

第一篇 分析化学导论

第一章 分析化学绪言

第一节 分析化学概述

一、分析化学的任务和作用

分析化学是“化学表征和测量的科学”，是研究物质的化学组成的分析方法及有关理论的一门学科。根据分析任务不同，分析化学又分为定性分析、定量分析和结构分析。定性分析的任务是确定物质是由哪些组分（元素、离子、基团或化合物）所组成；定量分析的任务是测定各组分的含量，结构分析是研究物质的分子结构。近年来，随着现代科学技术的发展，以计算机应用为主要标志的信息时代，对分析化学的要求已不仅局限于确定化学组成及其含量的范围了，而且要求提供更多更全面的信息。包括对物质形态（价态、化合态、晶态）、结构（空间分布）、微区（如集成电路组件、活体组织、细胞、材料等）、表面（如物体单电子层的组成和分布）及活性等的分析。因此，分析化学吸取了当代科学技术的最新成就，利用物质一切可以利用的性质，建立表征测量的新技术、新方法、新理论。尤其是计算机在分析化学中的广泛应用，开拓了分析化学的新领域。利用计算机进行快速大量的信息处理、传递，使分析化学发展成为一门新兴学科——即分析化学信息学。所以分析化学现在定义为“分析化学是研究物质组成、含量、结构及其他多种信息的一门科学”。

分析化学在科学研究和国民经济发展中都起着重要作用。

在科学研究中，化学学科本身的发展离不开分析化学。如化学

史上的化学反应质量关系定律（质量守恒定律、定比定律、倍比定律）的发现，原子论、分子论的创立，原子量的测定等，都离不开分析化学。在许多其他学科领域中也起着重要作用。如用各种分析手段对于糖类、蛋白质、脱氧核糖核酸、酶、维生素、各种抗原抗体的组成、结构、生物活性及免疫功能等方面的研究，这对揭示生命起源、生命过程、疾病及基因奥秘等起着重要作用。在医学科学研究中，如药物成分分析、药物作用机制、代谢与分解、药物动力学、疾病诊断等方面，均离不开分析化学。在新材料科学研究中，杂质含量的测定及其形态与结构的表征已成为发展新材料的关键。另外在环境科学、能源科学、空间科学、天文学、考古学等领域都要应用分析化学的手段，进行本学科的研究，以促进本学科的发展。现在，分析化学已成为“从事科学研究的科学”。自然科学是研究物质及其变化的科学，分析化学作为研究物质及其变化的重要方法和手段而被运用到各学科领域中。

在国民经济发展的各领域，分析化学也起着重要的作用。在农业方面，土壤、水质的研究和改良、化肥、农药的制造等；在工业方面，能源、资源的探测开发、工业原料的选定、工艺流程的控制、工业产品的检验及三废（废水、废气、废渣）的处理和利用；环境保护方面，对空气和水质的连续监测等；尖端科学和国防建设中，像人造卫星、核武器研制、原子能材料、半导体材料、超纯物质的分析等都广泛地应用分析化学。

二、工业分析的任务和作用

工业分析是分析化学在工业生产上的应用，是分析化学的重要组成部分。它的任务是研究工业生产中的原料、辅助材料、中间产品、最终产品、副产品的分析方法及工业制造中产生的三废的分析检验。从而最合理的使用原料、正确地控制和指导生产，同时保护环境，消除污染。所以分析检验部门是工业生产中不可缺少的重要组成部分。一般分析化验室的主要任务：

(1) 原料分析 生产前对原料进行抽样分析，以确定其中有效成分，是否符合生产要求，从而经济合理地利用原料。由于每批原

料来源可能不同，质量有所差异，所以使用前必须进行分析。

(2) 中间控制分析 中间控制分析是生产过程中对于中间产品及副产品进行的分析。其目的是随时了解反应进行情况，及时发现存在的问题，采取措施，适当调整配料比、温度、压力等，以保证生产的正常运转，从而确保获得合格产品。

(3) 安全分析 对于易燃易爆气体的分析，对于生产中的三废分析和处理，不仅保证了生产安全，减少了污染，而且也可使废物利用，变废为宝。

(4) 产品分析 产品分析是为了检验产品质量，确定产品级别。

(5) 其他 主要为新资源和新产品的开发、新技术和新工艺的探索提供可靠依据。

由此可见，工业分析在控制管理生产，保证和监督质量起着重要的作用。因此，工业分析常被称为工业的“眼睛”。

综上所述，分析化学在科学研究和国民经济各领域发挥着越来越重要的作用。

三、分析化学方法的分类

分析化学中分析方法种类繁多，为了便于应用和研究，有必要将这些方法给以分类。通常根据分析任务、分析对象、测定原理、操作方法和具体要求等分类原则，对分析方法进行分类。

(一) 结构分析、定性分析和定量分析

按分析任务不同，分析方法可分为结构分析、定性分析和定量分析。结构分析的任务是研究物质的分子结构；定性分析的任务是鉴定物质由哪些组分所组成；定量分析的任务是测定物质中有关组分的含量。由于实际工作中绝大部分是进行定量分析，因此本书只讲定量分析。

(二) 无机分析和有机分析

按分析对象的不同，分析方法可分为无机分析和有机分析。分析的对象是无机物则称为无机分析；分析的对象是有机物则称为有机分析。

(三) 常量、半微量、微量和超微量分析

根据试样用量和操作方法不同, 分析方法可分为常量、半微量、微量和超微量分析, 如表 1-1 所示。

表 1-1 各种分析方法的试样用量

方 法	试样质量	试样体积	方 法	试样质量	试样体积
常量分析	> 0.1g	> 10ml	微量分析	0.1 ~ 10mg	0.01 ~ 1ml
半微量分析	0.01 ~ 0.1g	1 ~ 10ml	超微量分析	< 0.1mg	< 0.01ml

本书所讲述的是定量分析中的常量分析。

(四) 化学分析和仪器分析

根据分析方法的基本原理和测量所使用的仪器不同, 分析方法可分为化学分析和仪器分析。

化学分析法: 以化学反应为基础的分析方法。化学分析法是最早发展起来的方法, 它是分析化学的基础。化学分析法主要有称量分析法(重量分析法)和滴定分析法, 这是本书主要的讲授内容。

仪器分析法: 以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法。由于它们都需要借助仪器进行测量, 所以称为仪器分析。近年来仪器分析发展很快, 方法很多。有根据光学性质建立起来的光学分析法, 如原子光谱有原子发射光谱、原子吸收光谱法等; 分子光谱有紫外和可见吸光光度、红外光谱、分子荧光、化学发光、生物发光法等。有根据电化学性质建立起来的电分析法, 如电位分析、电导分析、电解分析法等。另外还有高效分离分析的色谱法、质谱法、核磁共振波谱法等, 种类繁多, 且新方法不断涌现。仪器分析的优点是操作简便而快速, 适用于生产过程中的控制分析, 尤其当组分含量较低时, 适合用仪器分析。

化学分析法和仪器分析法两者是相辅相成的, 而化学分析法是仪器分析法的基础。本书只介绍化学分析法, 它是最常用的分析方法, 也是学习分析化学的基础。

第二节 定量化学分析法概述

定量化学分析法主要包括称量分析法（重量分析法）和滴定分析法。

一、称量分析法

称量分析法是根据反应产物的质量来确定被测组分在试样中的含量。例如测定试样中 Ba^{2+} 含量，先称一定量试样，溶解后，加 H_2SO_4 ，使之生成 BaSO_4 沉淀，经过滤、洗涤、灼烧后称其质量，则得到 Ba 的含量。称量分析是直接用分析天平进行称量而获得分析结果，不需标准试样或基准物质进行比较，准确度较高。在科学研究和某些要求精确的分析工作中，常以称量分析作为标准，用以确定基准物质或标准试样的组成，并用来校对其他分析结果的准确度。称量分析的缺点是操作繁琐、费时较长，灵敏度不高，不适用于微量组分的测定。但目前仍然是一种不可缺少的分析方法。另外，称量分析所涉及的一些理论和基本操作也是分析工作者应掌握的基础知识和基本技能。因此，称量分析仍然是定量分析的基本内容之一。

二、滴定分析法

滴定分析法是化学分析法中最重要的分析方法，应用极为广泛。因此，这一部分是本书的主要内容。

（一）滴定分析法及其特点

滴定分析是将一种已知准确浓度的试剂溶液，通过滴定管逐滴加到被测物质的溶液中，直到所加的试剂与被测物质按化学计量关系定量反应完全为止，然后根据试剂溶液的浓度和用量，计算被测物质含量。若被测物质为 A ，与所加的试剂 B ，发生如下的反应



所加试剂 B 为已知准确浓度的试剂，通常称为滴定剂或称标准溶液。将标准溶液从滴定管中逐滴加入到被测溶液中去的操作过程称为滴定。滴定分析即由此得名。滴加的标准溶液与待测物质恰好反应完全这一点称为化学计量点或称理论终点。在化学计量点

时，往往没有任何外部特征被觉察，常常借助于一种辅助试剂颜色转变显示化学计量点，这种试剂称为指示剂。指示剂正好发生颜色变化的转变点称为滴定终点。由于指示剂并不一定正好在反应的计量点时变色，因此，实际工作中，滴定终点和反应的化学计量点不一定相符，由此造成的分析误差称为滴定误差。为了减小滴定误差，就需要选择合适的指示剂，使滴定终点尽可能接近化学计量点。

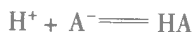
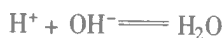
滴定分析的特点是简便、快速、准确，因此应用十分广泛，在生产和科研中都具有很大的实用价值。

(二) 滴定分析法的分类

滴定分析法是以化学反应为基础的分析法，所以根据化学反应类型的不同，滴定分析法可分为四类。

1. 酸碱滴定法

酸碱滴定法是以质子传递反应为基础的一种滴定分析方法。反应实质可用下面简式表示



2. 络合滴定法（配位滴定法）

络合滴定法是以络合反应为基础的一种滴定分析方法。如用 EDTA 作络合剂，能与许多金属离子形成稳定的络合物。若以 M 代表金属离子，以 Y 代表 EDTA，反应简式为



3. 氧化还原滴定法

氧化还原滴定法是以氧化还原反应（即电子转移反应）为基础的一种滴定分析法。反应式



式中， Ox_1 、 Ox_2 为氧化态； Red_2 、 Red_1 为还原态。

例如， KMnO_4 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应



4. 沉淀滴定法

沉淀滴定法是以沉淀反应为基础的一种滴定分析法。如银量法，其反应为



以上四种类型的滴定分析方法，将分别在后面各章中讲述。

(三) 滴定分析对化学反应的要求

滴定分析基于化学反应，但不是所有化学反应都可以用来做滴定分析。适用于滴定分析的化学反应必须同时满足以下几个要求：

① 反应必须定量完成。反应按一定的化学方程式定量进行。无副反应，而且实际进行完全（通常要求达 99.9% 以上），这是定量计算的基础。

② 反应速度要快。滴定反应要求在瞬间完成。对于速度较慢的反应，可采取适当简便措施，如加热或加催化剂等办法，以提高其反应速度。

③ 必须有适当的方法指示终点。如有可选用的指示剂。或其他物理化学方法，如用电位滴定法确定酸碱滴定、氧化还原滴定等各类滴定反应的终点。

(四) 滴定方式

根据物质性质不同，可以采取不同的方式滴定，通常有以下几种。

1. 直接滴定法

直接滴定法是利用标准溶液直接滴定被测物质。这是滴定分析中最常用的最重要的滴定方法。如用 HCl 滴定 NaOH ；用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} 等。

2. 间接滴定法

当不能用直接滴定法时，可选用下列间接法

(1) 返滴法 当一些化学反应速度较慢或没有合适的指示剂时，可用返滴法。返滴法是先加入第一种过量的标准溶液，由于反应物浓度加大，加速反应进行，待反应完成后，再用第二种标准溶液滴定剩余的第一种标准溶液。根据反应所消耗的两种标准溶液的

用量,就可以计算出被测组分含量。这种滴定方法称为返滴法或称为回滴法或称为剩余量滴定法。例如,用 HCl 滴定 CaCO_3 ,不能直接滴定,因为在接近化学计量点时 CaCO_3 溶解很慢。因此,先加入过量的 HCl 标准溶液,并在加热下与 CaCO_3 反应,很快完成,再用 NaOH 标准溶液滴定剩余的 HCl 。

(2) 中间物滴定法 对于一些不能直接与滴定剂反应或不按一定反应式定量进行或伴有副反应的以及空气影响严重的物质,都可用中间物滴定法。中间物滴定法是先通过一个适当试剂与被测物质反应生成一个中间产物,用标准溶液直接滴定中间产物,或中间产物再经处理后再滴定。例如,测定 Ag^+ 时, Ag^+ 不能用 EDTA 直接滴定,但若将 Ag^+ 与 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 反应置换出中间物 Ni^{2+} ,再用 EDTA 滴定 Ni^{2+} ,即可求得 Ag^+ 的量。由于 Ni^{2+} 为置换产物,故又称为置换滴定法。不论置换反应或取代反应都是生成另一个中间物,才能滴定,故称为中间物滴定法或称滴定中间物法。

有的反应生成的中间产物,不能直接滴定,需经过一定处理后,方可进行滴定。例如,用氧化还原法测定 Ca^{2+} ,由于 Ca^{2+} 不能进行氧化还原反应,必须使其生成一个中间物后,才能采用氧化还原滴定。通常是将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 ,再用 H_2SO_4 将沉淀溶解后,释放出等量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,然后用 KMnO_4 标准溶液滴定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,间接求出 Ca^{2+} 的含量。

由于采用了间接法,大大扩展了滴定分析的应用范围。

第二章 分析化学的基础知识

学习分析化学应掌握一些基本知识，才能有利于以后的学习。为此本章首先讲述关于误差和有效数字的一些基本知识，使读者对分析误差有一个正确的认识，对分析结果有一正确的判断，并能正确运用测量数据，准确运算和正确表达。另外对化学平衡的一些概念作一简要介绍，为后面的平衡理论奠定初步基础。最后重点讲述法定计量单位在分析化学中的应用，使读者能准确理解，并能熟练正确地运用到计算中。

第一节 分析化学中误差的基本概念

定量分析的目的是准确测定试样中的组分含量。只有分析结果准确才能对生产和科学研究起指导作用。如果分析结果不准确，在生产上会导致产品报废、资源浪费、停工停产等严重后果。在科学研究中会得出错误结论。因此，要求分析工作者报出的分析结果应当准确可靠。但是，世界上没有绝对准确的分析结果，因为在分析测定中所使用的仪器、药品、测量方法以及操作技术等都不可能达到绝对准确和完美无缺，因此测得的结果也不可能是绝对准确的。即使让技术很熟练的人，用当时最先进的仪器、最纯的药品、选择最好的方法作同一实验，进行多次平行测定，也不可能得到完全相同的结果。这就是说，在测量过程中误差是不可避免的，是客观存在的。因此，在测量时，必须对分析结果进行评价、判断其准确性。同时检查误差的原因，采取减小误差的措施，从而提高分析结果的可靠程度。

一、系统误差和随机误差

在分析过程中，产生误差的原因是复杂的，例如有称量误差、滴定误差、试剂和蒸馏水中杂质引起的误差等，还有各种因素导致

的误差，为了能寻找其规律，通常根据误差性质与产生的原因，将误差分为两大类，即系统误差和随机误差。

(一)系统误差

系统误差又称为可测误差，它是由于在分析过程中某些比较固定的原因造成的，对分析结果的影响比较固定。它的最重要的性质是在条件不变的情况下，重复测定时会重复出现，误差具有单向性，即所有测定结果或者都偏高或者都偏低，其大小、方向有规律，可以测定出来，因而可以校正和设法减小。

在分析化学中，根据系统误差的性质和产生的原因，分为以下四种：

1. 方法误差

方法误差是由分析方法本身造成的误差。如在称量分析中，沉淀的溶解、或吸附杂质、灼烧沉淀时分解或挥发等；在滴定分析中，如反应进行不完全或有副反应，或有干扰离子存在，化学计量点与滴定终点不符合等，都会系统地影响测定结果偏高或偏低。

2. 仪器误差

由于仪器本身不够精密或未经校准而引起的误差。例如天平砝码质量不准，容量瓶和滴定管刻度不准等。

3. 试剂误差

由于试剂不纯和蒸馏水含有微量杂质所引起的误差。

4. 主观误差

由于操作者本身主观因素造成的误差。如分析人员对终点指示剂颜色变化不甚敏感，对颜色判断偏深或偏浅。在读取滴定管时，最后一位估计数值偏高或偏低。有时由于分析人员的个人不良习惯，操作不当引起的误差。例如称样时未注意防止试样吸湿，洗涤沉淀不充分或过分，称量沉淀时未完全冷却等等。

(二)随机误差

随机误差又称偶然误差，它是由于一些偶然因素引起的误差，无法控制，一时也难以觉察。如在测定中环境湿度，气压等微小波动，仪器性能的微小变化，试样处理条件的微小差异等，这些不可

避免的偶然因素所引起的误差是不固定的可变的，有时大，有时小，有时正，有时负，所以随机误差又称为不可测误差，因此无法校正。表面看来，随机误差似乎难以掌握，但是，人们经过大量实践发现，当系统误差消除后，测量次数很多时，随机误差完全服从统计规律。其规律为

- ①大小相等的正负误差出现的概率相等；
- ②小误差出现的概率大，而大误差出现的概率小；
- ③在平均值附近的测量值出现概率最大。

上述特征是由于测定中存在许多未能充分控制的因素产生的，这些因素中的每一个所造成的误差都不大，而且时隐时现。在一次测量中，各种因素同时产生正误差或负误差的机会很小，所以由它们迭加起来形成大误差的机会很少，主要还是以小的正负误差出现。

由于随机误差属随机变量，因此它服从统计规律，可以用概率统计方法进行处理，这是“数理统计学”研究的内容，不属分析化学范畴。如有必要，可参考有关专门书籍。本书在第十章中将运用数理统计公式进行一些计算。

二、准确度和误差

准确度表示测量值与真实值彼此相接近的程度。测量值与真实值之间的差叫误差。通常以误差大小来衡量分析结果的准确度。测量值与“真实值”越接近，测量误差越小，测量的准确度越高。测量值与“真实值”相差越大，测量误差越大，测量的准确度越低。

误差表示方法有两种——绝对误差和相对误差。

绝对误差是测量值与“真实值”之差。数学表达式为

$$E = x - \mu \quad (2-1)$$

式中 E 为个别测定的绝对误差； x 为个别测定值； μ 为真实值。

实际工作中，通常进行多次平行测定，所以用多次测定结果的平均值 $\bar{x}$ 表示测量结果，因此，绝对误差为

$$E = \bar{x} - \mu \quad (2-2)$$

式中 E 为平均值的绝对误差， $\bar{x}$ 为全部个别测定的算术平均值。

相对误差：绝对误差在“真实值”中所占的百分率，数学表达式

$$RE = \frac{E}{\mu} \times 100\% \quad (2-3)$$

式中 RE (relative error) 为相对误差。相对误差更适于比较测定结果的准确度。

例 1 称样品 A 的质量为 1.4567g，该样品的真实值为 1.4566g；称样品 B 的质量为 0.1432g，该样品的真实值为 0.1431g，试比较哪一个准确度高？

【解】先比较绝对误差

A 样品绝对误差为

$$E_A = x - \mu = 1.4567g - 1.4566g = 0.0001g$$

B 样品绝对误差为

$$E_B = x - \mu = 0.1432g - 0.1431g = 0.0001g$$

两个样品质量相差 10 倍，但测定的绝对误差都为 0.0001g，比较不出哪一个准确度高。

比较 A、B 两个样品的相对误差

$$RE_A = \frac{0.0001}{1.4566} \times 100\% = 0.007\%$$

$$RE_B = \frac{0.0001}{0.1431} \times 100\% = 0.07\%$$

A 样的相对误差比 B 样相对误差小，所以 A 样准确度高。故在分析测定中，多用相对误差表示分析结果的准确度。

由上看出无论计算绝对误差还是相对误差都涉及到“真实值” μ 。在实际工作中，“真实值”是无法知道的，那么如何计算误差呢？在分析化学中通常将以下值当作真值处理：

①理论真值 通常对纯物质或基准物，把它们的含量当作 100%，按化学式计算所得理论值作为真值。

②计量学约定的真值 国际计量大会公认的值，如相对原子质量、相对分子质量及一些常数等，都可作为真值使用。

③相对真值 将由有经验的人用可靠方法多次测量的结果的平均值作为真值。如标准局提供的标样，其分析数据是经过许多有经验的分析工作者精细地重复多次地实验所得平均值。

由此即可把测量值与公认的真值之差作为定量分析的误差，用来进行误差计算，以衡量分析结果的准确度，判断所选用的分析方法是否合适，检验分析人员的操作优劣。

误差有正负之分，当测量值大于真实值时误差为正，表示分析结果偏高；当测量值小于真实值，误差为负，表示分析结果偏低。

例 2 用沉淀滴定法测纯 NaCl 中 Cl^- 含量。测得结果如下：59.28%、60.06%、60.46%、59.86%、60.24% 计算平均值，绝对误差及相对误差。

【解】求算术平均值

$$\bar{x} = 1/5 (59.28 + 60.06 + 60.46 + 59.86 + 60.24) \% = 59.98\%$$

真实值：纯 NaCl 中 Cl 的理论含量，应为

$$\mu = \frac{A_r(\text{Cl})}{M_r(\text{NaCl})} \times 100\% = \frac{35.45}{58.44} \times 100\% = 60.66\%$$

绝对误差

$$E = \bar{x} - \mu = 59.98\% - 60.66\% = -0.68\%$$

相对误差

$$RE = \frac{E}{\mu} \times 100\% = \frac{-0.68}{60.66} \times 100\% = -1.12\%$$

例 3 测定某铜合金中铜含量，已知标准含量为 80.13%，测量的平均值为 80.18%，求其绝对误差和相对误差。

【解】根据公式计算

绝对误差

$$E = x - \mu = 80.18\% - 80.13\% = +0.05\%$$

相对误差

$$RE = \frac{E}{\mu} \times 100\% = \frac{+0.05}{80.13} \times 100\% = +0.06\%$$

例 4 第一试样真实值为 2.17%，实验员甲分析结果平均值为 2.18%；第二试样真实值为 21.73%，实验员乙分析结果的平均值为 21.74%，试比较两个实验员的测定结果哪一个准确度高？

【解】分别计算他们的绝对误差

甲测量的绝对误差

$$E_{\text{甲}} = x - \mu = 2.18\% - 2.17\% = 0.01\%$$

乙测量的绝对误差

$$E_{\text{乙}} = x - \mu = 21.74\% - 21.73\% = 0.01\%$$

两者绝对误差相同，比较不出哪一个准确度高，故需用相对误差比较。
分别计算他们的相对误差

$$RE_{\text{甲}} = \frac{0.01}{2.17} \times 100\% = 0.5\%$$

$$RE_{\text{乙}} = \frac{0.01}{21.73} \times 100\% = 0.05\%$$

显然，乙的相对误差比甲小，说明乙的准确度高。由此看出，用相对误差衡量和比较准确度，更具有实际意义。

三、精密度和偏差

精密度是指在相同条件下，多次平行测定结果彼此相符合的程度。

精密度用偏差来量度。偏差大，表示测定结果的精密度低；偏差小，表示测定结果的精密度高。

偏差也分为绝对偏差和相对偏差。

绝对偏差是个别测量值（或称单次测量值）与平均值之差。数学表达式

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (2-4)$$

式中 d_i 为单次测量值的绝对偏差； x_i 为个别测量值； $\bar{x}$ 为平均值。

相对偏差是单次测量值的绝对偏差在平均值中所占的百分数。
数学表达式

$$d_r = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-5)$$

绝对偏差和相对偏差只能表示相应的单次测量值与平均值偏离程度，不能表示一组测量值中各测量值之间的分散程度，即不能表示精密度。

为了度量测量结果的精密度，通常用平均偏差表示。

平均偏差：表示各测量值对平均值的偏差的绝对值的平均。以 d 表示。

各次测量值对平均值的偏差为

$$d_1 = x_1 - \bar{x}$$

$$d_2 = x_2 - \bar{x}$$

$$\vdots$$

$$d_n = x_n - \bar{x}$$

对 $d_1, d_2 \cdots d_n$ 的绝对值的算术平均值即为平均偏差, 以 $\bar{d}$ 表示, 即

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad (2-6)$$

相对平均偏差: 平均偏差在测量平均值中所占的百分数, 以 $\bar{d}_r$ 表示之, 数学表达式为

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-7)$$

平均偏差是以算术平均值的方式统计了各测量值的偏差, 因此, 在一定程度上反映了一组测量值的精密度。

例 5 测定铜合金中铜含量, 五次测得数据为 72.32%、72.30%、72.25%、72.22%、72.21%, 求其平均偏差及相对平均偏差。

【解】将计算过程数据列表如下

测得值/%	72.32	72.30	72.25	72.22	72.21
平均值 $\bar{x}/\%$	72.26				
绝对偏差 $d_i/\%$	+0.06	+0.04	-0.01	-0.04	-0.05

平均偏差

$$\bar{d} = 1/5 (0.06 + 0.04 + 0.01 + 0.04 + 0.05)\% = 0.04\%$$

相对平均偏差

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.04}{72.26} \times 100\% = 0.06\%$$

四、精密度和准确度的关系

精密度是指多次测量值之间相互符合的程度, 它是由随机误差所决定的; 准确度是指测量值与真值之间相互符合的程度, 它由系统误差所决定。两者含义不同, 不可混淆, 但相互有一定的关系。现以打靶为例说明之 (图 2-1)。

由图看出: 甲的准确度高, 精密度也高; 乙的精密度很高, 但准确度较差, 存在系统误差; 丙的准确度差, 精密度也差。

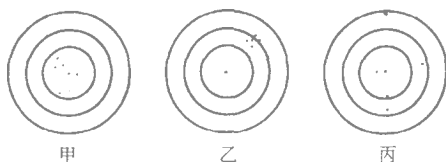


图 2-1 精密度和准确度关系示意图

由此得出结论：

①准确度高一定要精密度高，精密度不好就不可能有良好的准确度。精密度是保证准确度的先决条件。但有时精密度不好，准确度可能较高，对于这样的结果只能认为巧合，不能信赖。

②精密度高不等于准确度高，因为可能存在系统误差。

③对于一个好的分析结果，既要求精密度高又要求准确度好。

例6 同一样品，由甲、乙、丙、丁四位化验员进行测定，各测四次，所得结果如下：

甲 20.30% . 20.31% . 20.28% . 20.27% ；

乙 20.40% . 20.30% . 20.25% . 20.23% ；

丙 20.36% . 20.35% . 20.35% . 20.34% ；

丁 20.48% . 20.45% . 20.35% . 20.20% .

真实值为 20.36% ，试将四人的分析结果进行评价。

【解】将上述结果用图 2-2 表示

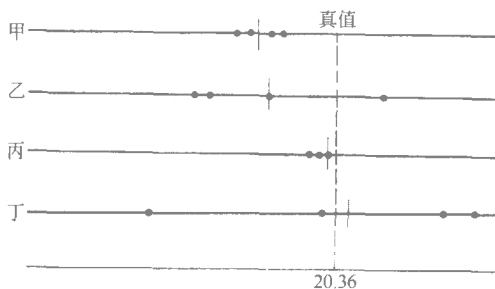


图 2-2 结果比较

●表示个别测量值；|表示平均值

由图 2-2可见：

①甲的测量结果精密度很高,但准确度不高,说明存在系统误差。

②乙的测量结果精密度和准确度都不高,说明存在系统误差和随机误差。

③丙的测量结果精密度和准确度都高,说明系统误差和随机误差都小,结果最好。

④丁的测量结果精密度很差,虽然平均值接近真实值,这是由于正负误差相互抵消的结果,是一种巧合,不能信赖。

由此看出,对一个好的分析结果,既要求精密度好又要求准确度高。

五、提高分析结果准确度的方法

要想提高分析结果的准确度,必须消除系统误差和减小随机误差。

(一) 消除系统误差

根据系统误差产生的原因,可以采取一些措施,对测定数据进行校正,使系统误差尽量消除。消除系统误差的常用方法有对照试验、空白试验、仪器校准、分析结果校正等等。

1. 对照试验

标准对照:将被测试样和已知含量的标准试样在相同条件下进行测定,根据标准样的测定结果进行对照,即可判断是否存在系统误差。

标准方法对照:标准方法一般指国家标准局颁布的标准方法或公认的经典分析方法。标准方法对照是对同一试样分别用待检验方法和标准方法进行测定,根据结果即可判断是否存在系统误差。

内检外检对照:对于同一试样用同样分析方法由不同的分析人员进行测定,相互对照结果,这种方法称为“内检”。有时将同一试样交其他单位实验室进行分析,相互对照结果,这种方法称为“外检”。它们也能判断是否存在系统误差。

2. 空白试验

空白试验主要是检查试剂,蒸馏水是否有杂质,所用器皿是否被玷污等所引起的误差。空白试验是不加被测组分,在与测定完全