

第 1 章 绪 论

一、分析化学的性质和任务

分析化学是研究和进行物质化学成分鉴定、组分含量测定的有关原理及技术的科学，近几年越来越多地涉及到物质化学结构的确定与表征，是化学领域中一个重要的分支。它是人们认识物质、了解自然不可缺少的工具。分析化学由两个部分组成。对于物质化学成分的鉴定，称为定性分析；对于物质化学成分含量的测定，称为定量分析。在对物质进行分析时，通常是先定性分析，在此基础上再定量分析。

分析化学对国民经济各部门起着极其重要的作用，现以化学工业生产为例说明如下：首先要了解原料的组成、含量是否符合工业生产的要求，并根据其含量确定原料的用量及生产的工艺过程；在生产过程中，要经常根据工艺过程的“中控”分析，来掌握生产设备内化学反应的变化，以便适时地进行调节操作；生产出的产品需要进行质量检验，确定是否合格和决定其质量等级；除此之外，生产工艺的技术革新、生产事故和人身安全的防范、生产过程中的三废（废气、废水、废渣）处理和综合利用等，都需要有分析配合。如果没有分析化学，上述各项工作就无法进行。其他许多工业和分析化学的关系也都是如此密切，要保证工业生产能稳定进行和提高产品的质量，就不能不借助于分析化学。所以，人们常将分析化学比作为生产中的“眼睛”。

分析化学不仅对化学的各个分支，而且对许多其他学科，如生物学、物理学、地质学、冶金学、海洋学、药理学以及医疗卫生等的发展，都有密切的关系。当前人们非常重视环境科学，需要了解大气和自然水体中有害物质存在的状况、各种物质随时间和地域推移发生的演变及迁移的规律、对生态平衡及人类健康的影响及环境的评价、公害的治理等，这些都需要分析化学提供大量的信息。

近代科学技术的发展对原材料的纯度提出了更高的要求，工业生产过程日益自动化给分析化学提出很多新的课题，它正促使分析化学以更大的步伐前进，这样才能适应科学技术和工业生产的需要。

由以上所述可以看出，分析化学的应用十分广泛，可以说凡是涉及到物质的化学组成、化学变化的研究和生产，无一不需要分析化学，其重要性显而易见。

二、分析方法的分类

分析化学在相当长的一个时期中主要是化学分析，即通过物质的化学性质和化学反应，以湿法的方式进行物质的分析，包括重量分析和滴定分析。随着科学技术的飞速发展，各学科的相互渗透，建立在众多学科基础上的各种仪器分析方法，最近几十年来相继出现，组成了近代分析，使得分析化学有了重大的进展。由于近代分析使用的都是精密仪器，所以称之为仪器分析。

近代分析具有快速、简便、灵敏等特点，但它所给出的是许多非化学性质的信息，还需要化学分析予以标定。近代分析和化学分析之间不是取代和排斥，而是互为补充和相互配合

的关系，它们的结合使分析化学在鉴定和测定中更为完善，更加有效。由此可以看到，化学分析仍是不可缺少的，而且仍然广泛地在被应用。

分析方法很多，按原理的不同大致分为下述几类别。

1. 重量分析法

重量分析法是分析中最经典的方法，通常根据反应产物的质量来确定被测组分的含量。反应产物通常为被测组分与无机或有机沉淀剂生成的沉淀物。

2. 滴定分析法

滴定分析法是常用的常量分析方法，应用此法可根据标准溶液的用量确定被测物质的含量。滴定分析法可分为

- (1) 酸碱滴定；
- (2) 络合滴定；
- (3) 氧化还原滴定；
- (4) 沉淀滴定。

3. 光学光谱分析法

这类方法是根据物质对特定波长的辐射能的吸收和发射，以及光的偏振辐射，来进行官能团的鉴定、分子结构的确定、晶体结构的分析及物质含量的测定。可利用的电磁辐射，波长范围非常宽广，从 X 射线到无线电波，即从 X 射线光谱到核磁共振波谱等。这类方法可分为

- (1) 原子吸收光谱；
- (2) 可见光分光光度（比色法）；
- (3) 紫外吸收光谱；
- (4) 红外吸收光谱；
- (5) 核磁共振波谱；
- (6) X 射线衍射；
- (7) X 射线荧光光谱；
- (8) 原子发射光谱；
- (9) 火焰光度；
- (10) 旋光测定，等等。

4. 电化学分析法

电化学分析法是仪器分析中应用较普遍的一类方法，常用于常规分析，特别适宜于现场监测、流程在线分析等，可作为生产自动化中分析的有力工具。电化学分析法可分为

- (1) 电位分析；
- (2) 极谱和伏安分析；
- (3) 电解和库仑分析；
- (4) 电导分析。

5. 色谱分析法

这种分析最大的特点是集分离和测定于一体，是对多组分物质高效、快速、灵敏的分析方法，它的应用很广泛，发展很迅速。色谱分析法可分为

- (1) 气相色谱；

- (2) 高效液相色谱；
- (3) 离子色谱，等等。

6. 其他

- (1) 质谱分析；
- (2) 热分析；
- (3) 放射活化分析，等等。

上面列举的只是通用的较典型的方法，不是分析化学的全部。在分析化学的进行中，还涉及到分析物质的分离、测定误差及数据的处理，电子计算机和分析仪器的联用等重要内容。

三、分析化学提供的信息

分析的对象是无机化合物和有机化合物，这两类物质在性质上有很大的差异。无机化合物原子间的结合多数是离子键和强极性键，溶于水呈离子状态。大多数情况下，无机分析是在水溶液中离子间进行的，但光谱法可直接对固体试样进行元素分析。有机化合物中原子间的结合多是共价键和弱极性键，往往难溶于水而能溶于适当的有机溶剂中，以分子形式存在。有机分析包括元素分析和功能团分析。

无机定性分析和有机定性分析有不同的特点，提供的信息有所不同。无机定性分析包括阳离子鉴定和阴离子鉴定。有机定性分析包括元素定性和功能团鉴定。

1. 阳离子鉴定

对于阳离子，一般只要知道是什么元素就可以。原子发射光谱是元素分析最有力的手段，它灵敏、快速、简便，最适宜于分析金属元素和准金属元素，但不能用于分析非金属元素。

2. 阴离子鉴定

构成阴离子的元素大都是非金属，同一种元素能形成多种形态的阴离子。同一物质中共存的阴离子不像阳离子那么多，很少有多种阴离子在一起。因此，阴离子的鉴定，干扰就较少，可采用分别分析的方法进行，必要时可适当地分组。

3. 元素定性分析

有机化合物都含有碳、氢、氧三种元素，对此不必鉴定。元素定性分析主要是鉴定未知物中是否存有氮、硫、卤素及磷、汞、砷、硼等元素，必要时还需作金属离子的鉴定。

4. 功能团鉴定

有机化合物的一些物理性质和化学性质是由功能团的结构决定的。通过物理常数测定、元素定性分析和溶解度实验后，选择有关功能团的特征反应来鉴定含有的功能团。

红外吸收光谱是鉴定功能团常用的方法，它很容易区别脂肪烃和芳烃化合物，有时还能给出功能团彼此相对的位置。

核磁共振谱在鉴定中能指出氢和碳在有机分子中的类型，而且能说明功能团在分子中的相对位置。

紫外吸收光谱特别适用于鉴定含有不饱和键（ π 电子）的发色团及分子的共轭结构。

这几种方法的联合，为有机化合物的结构分析提供了丰富可靠的信息。

四、分析工作的一般步骤

要完成一项定量分析工作，首先要明确其目的和要求，如分析项目内容、被测组分含量的大致范围、对准确度和完成速度的要求等，并以此出发设计整个分析工作程序。一个分析工作过程通常包括以下几个步骤。

1. 试样的采取

试样的采取必须保证所取试样具有代表性，即试样的组成能代表被测物料的平均组成。否则，即使测定结果再准确也是毫无意义的，甚至可能导致错误的结论，给科学研究或生产造成巨大的损失，因此正确的取样方法十分重要。

2. 试样的预处理

1) 试样的分解

在一般分析工作中，除少数是干法分析（如光谱分析、差热分析）外，大多数都用湿法分析，即先将试样分解制成溶液再进行分析。正确的分解试样方法应使试样分解完全；分解过程中待测组分不应挥发损失；应尽量避免引入干扰组分。

常用的分解方法有溶解和熔融两种。溶解是将试样溶解在水、酸或其他溶剂中；熔融是将试样和固体熔剂混合，在高温下加热，使待测组分转变为可溶于水或酸的化合物。有关取样和试样分解的具体方法可参阅其他分析化学教材或专著。

2) 干扰的消除

试样中往往有多种组分共存，如果测定其中某一组分时，共存的其他组分可能对测定产生干扰，尤其是复杂物质的分析，相互干扰更为严重。必须采用适当的方法消除干扰。采用掩蔽方法消除干扰简便有效，但并非对任何干扰都能消除。在许多情况下，需要选用适当的分离方法使待测组分与干扰组分分离。常用的分离方法有沉淀分离、萃取分离、离子交换分离和层析分离等，详见第 4 章。

3. 分析方法的选择

采样、制备并溶解试样后，应根据试样的种类、性质和测定要求选择适当的分析方法。一般来说，对标准物和成品的分析，准确度要求高，应选用国家标准、部颁标准等标准分析方法；对生产过程的中间控制分析则要求快速简便，宜采用在线分析；对常量组分的测定，常采用化学分析（滴定分析或重量分析）法；而对于微量组分的测定则应选择灵敏度高的仪器分析法。选择测定方法时，必须同时考虑共存组分对测定的影响。总之，选择适宜的分析方法、确定最佳分析方案，要根据实验室的具体条件，在能满足测试要求的前提下，尽量采用较简便的方法，能较快地提供可信赖的定量测定结果，还要考虑操作安全 and 环境污染等问题。各种分析方法将在以后各章介绍。

4. 分析结果的计算和数据评价

根据试样称取量、测量所得数据以及相应的化学计量关系，即可利用有关的计算式计算有关组分的含量和正确表达分析结果，并对数据的可靠性作出正确的评价。

五、本课程的任务和要求

本课程是高等学校化工、材料类各专业的一门化学基础课。课程的基本任务是要求是

(1) 掌握基本的分析方法及其原理，理解有机分子结构解析的基本知识。

(2) 掌握各种分析方法的有关计算，能够正确表达分析结果，并初步具备数据评价的能力。

(3) 初步具备查阅一般分析化学书刊、选择分析方法和拟定实验方案及操作步骤的能力。

(4) 掌握分析化学实验的基本操作和技能，树立明确的量的概念，培养学生严格、认真、实事求是的科学作风和科学技术工作者应具备的素质。

(5) 培养学生观察、分析和解决实际问题的能力以及独立工作能力，为学习后继课程和今后参加社会主义建设打下良好的基础。

第 2 章 定量分析中的误差和数据处理

定量分析的任务是准确测定组分在试样中的含量。同其他测量方法一样，测量结果不可避免地会产生误差。因此，有必要探讨产生误差的原因和误差出现的规律，以便尽量减少误差对测量结果的影响；同时也要学会对实验数据进行处理，判断最佳估计值及其可靠性。数理统计方法是处理数据的一种科学方法，计算机的广泛应用为处理大量数据提供了极大的方便。由化学、数学和计算机科学相结合而产生的新学科“化学计量学”得到了迅速发展，极大地改变了分析化学的面貌，使分析化学真正成为一门提供化学组成和结构信息的科学。本章主要讨论少量实验数据的统计处理。

2-1 分析测试的误差和偏差

一、误差和准确度

误差是指测定结果与真实值之间的差值。误差越小，分析结果的准确度越高。通常用准确度表示分析结果与真实值接近的程度。误差的大小可用绝对误差和相对误差来表示。

绝对误差(E)表示测定值(X)与真实值(X_T)之差：

$$E = X - X_T \quad (2-1)$$

例如，称得某样品 A 的质量为 1.730 8 g，而该样品的真实质量为 1.730 7 g，则

$$E_A = 1.730\ 8\ \text{g} - 1.730\ 7\ \text{g} = 0.000\ 1\ \text{g}$$

若称得样品 B 的质量为 0.173 2 g，其真实质量为 0.173 1 g，则

$$E_B = 0.173\ 2\ \text{g} - 0.173\ 1\ \text{g} = 0.000\ 1\ \text{g}$$

两个样品的质量相差 10 倍，但测定的绝对误差都为 0.000 1 g，误差在测定结果中所占的比例未能反映出来。

相对误差(RE)是绝对误差在真实值中所占的百分率，即

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

在上例中，A、B 两样品的相对误差分别为

$$RE_A = \frac{0.000\ 1}{1.730\ 7} \times 100\% = 0.006\%$$

$$RE_B = \frac{0.000\ 1}{0.173\ 1} \times 100\% = 0.06\%$$

从相对误差的计算可以看出，在绝对误差相同的情况下，当被测定的量较大时，相对误差较小，测定的准确度就比较高。

实际上，客观存在的真实值不可能精确地知道，因此，准确度和误差也就无法求得。但是，人们可以通过准确度高的测量，获得最接近真值的近似值，即“相对真值”。标准参考物质（标样）给出的标准值就是“相对真值”。标准物质由公认的权威机构发售，可直接作为

参考标准用于校准测量仪器、评价测量方法。我国的一级标准物质由中国测试学会标准物质专业委员会技术鉴定，国家计量局批准颁布，编入国家标准目录。二级标准物质是一般科研单位与生产部门为了满足自身和本行业的需要而研制的工作标准，在日常质量管理中使用。

二、偏差和精密度

偏差是指在几次测量中单次测定结果与几次测定结果的平均值之间的差值。偏差越小，分析结果的精密度就越高。精密度表示几次平行测定结果相互接近的程度。偏差也有绝对偏差和相对偏差之分。测定结果与平均值之差为绝对偏差。绝对偏差在平均值中所占的百分率为相对偏差。

精密度是保证准确度的先决条件。精密度差表明测定结果的重现性差，所得结果不可靠；但是精密度高却不一定准确度高。因为测量结果中有可能包含需要进行校正的系统误差。只有精密度高、准确度也高的测定数据才是可信的。因此，应从准确度与精密度两个方面来衡量测定结果的好坏。

首先要求做到精密度达到规定的标准。图 2-1 表示甲、乙、丙、丁四人测定同一试样所得结果相对于真值 (X_T) 的位置。由图可见，甲所得结果的精密度和准确度都好，结果可靠；乙测定的精密度高，但准确度低，说明存在系统误差；丙的精密度和准确度都很差；丁的精密度很差，虽然平均值

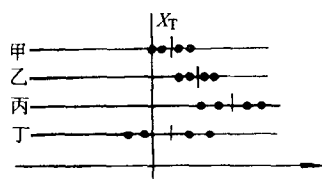


图 2-1 不同实验者分析同一试样的结果

(•表示单次测定, |表示平均值)

由于正负误差相互抵消而接近真值，但不能说明其测定的准确度高，因为对分散的测定结果求平均值时，受测定次数的影响很大，所以丁的结果是偶然的巧合，并不真正可靠。

2-2 误差产生的原因及其减免方法

误差按其性质可以分为系统误差和随机误差两大类。

一、系统误差

系统误差是指在一定条件下，由于某些固定的原因所引起的误差。它对分析结果的影响比较固定，使测定结果系统地偏高或偏低；当重复测定时，它会重复出现，其大小也有一定规律；产生系统误差的具体原因是可以找到的，因此也就能设法测定和校正，从而消除它对测定结果的影响，所以系统误差又称为可测误差。应当指出，增加测定次数是不能减小系统误差的。

根据系统误差产生的具体原因，可将其分为以下几类。

1. 方法误差

方法误差是由于分析方法本身不够完善或有缺陷而造成的。例如，重量分析中由于沉淀的溶解损失或吸附某些杂质而产生的误差；滴定分析中由于指示剂的选择不够恰当，使指示剂的变色点与化学计量点不相符而造成的误差，等等，这些都系统地影响测定结果，使之偏高或偏低。

2. 仪器误差

仪器误差是由于所用仪器本身不够精确而造成的。例如，天平砝码、容量仪器刻度和仪表刻度不准确等。

3. 试剂误差

试剂误差是由于实验时所使用的试剂或蒸馏水不纯而造成的。例如，试剂和蒸馏水中含有被测物质或干扰物质等。

4. 操作误差

操作误差是由于操作人员主观原因造成的。例如，分析人员在辨别终点颜色时偏深或偏浅；读取刻度值时偏高或偏低等。

以上各类误差可以采用对照实验、空白实验、校准仪器等方法加以校正，以提高分析结果的准确度。

1) 对照实验

用已知准确含量的标准试样，按所选用的测定方法进行分析，检验测试结果与标准值是否一致，如果有差异，找出校正数据。对照实验也可以用不同的分析方法，或者由不同的分析人员测试同一试样，互相对照。对照实验是检查分析过程中有无系统误差的最有效方法。

2) 空白实验

在不加试样的情况下，按照试样的分析步骤和条件进行分析实验，所得结果称为空白值。从试样的分析结果中扣除此空白值，就可消除由试剂、蒸馏水及器皿引入的杂质所造成的误差。

3) 校准仪器

在准确度要求较高的分析中，对所用的仪器如天平砝码、滴定管、移液管、容量瓶等必须进行校准，求出校正值，并在计算结果时采用。

二、随机误差

随机误差是指测定值受各种因素的随机变动而引起的误差，它出现的概率通常遵循正态分布规律。例如，测量时环境温度、湿度和气压的微小波动，仪器性能的微小变化等，都将使分析结果在一定范围内波动，从而造成误差。由于随机误差的产生取决于测定过程中一系列随机因素，其大小和方向都不固定，因此无法测量，也不可能校正，所以随机误差又称为不可测误差。随机误差难以察觉，也难以控制，是客观存在的，也是不可避免的。

从表面上看，随机误差的出现似乎很不规律，但是消除系统误差后，在同样条件下进行多次测定，则可发现随机误差的分布也是有规律的，一般可按正态分布规律进行处理。

正态分布就是高斯分布，其规律如下：

(1) 绝对值相等的正误差和负误差出现的概率相同，因而大量等精度测量中各个误差的代数和有趋于零的趋势；

(2) 绝对值小的误差出现的概率大，绝对值大的误差出现的概率小，绝对值很大的误差出现的概率非常小，亦即误差有一定的实际极限。

在统计学中，将随机变量 x 取值的全体称为总体，从总体中随机抽取一组测量值 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 称为样本。 μ 称为正态分布的总体平均值，在消除了系统误差的条件下就是真值。它表示样本值的集中趋势。 σ 是正态分布的总体标准偏差，它表示样本的离散程度。因此，

正态分布函数可以用两个基本参数来表示，记为 $N(\mu, \sigma^2)$ 正态分布函数，即

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2-3)$$

根据上式所述关系，图 2-2 绘出不同精密度测量值的正态分布曲线。 σ 越小，数据分布越集中，测量的精密度越好；反之， σ 越大，数据分布越分散，测量的精密度越差。

数学上将 $\mu = 0$ 、 $\sigma = 1$ 的正态分布称为标准正态分布，记为 $N(0, 1)$ 。对于标准正态分布函数，测量值 x 出现在某区间 $(\pm b\sigma)$ 的概率可根据下式求出，即

$$P = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^b \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx \quad (2-4)$$

根据上式可以算出，分析结果落在 $\mu \pm \sigma$ 的概率为 68.3%；落在 $\mu \pm 2\sigma$ 的概率为 95.5%，落在 $\mu \pm 3\sigma$ 的概率为 99.7%。误差超过 $\pm 3\sigma$ 的分析结果出现的概率为 0.3%。

随机误差不能完全消除，但通过多次测定，取平均值的方法可以减少随机误差对测量结果的影响。

除了系统误差和随机误差外，在分析中还会遇到由于过失或差错造成的“过失误差”。例如，加错试剂、试液溅失、读错刻度、记录错误等等，这些都属于不应有的过失，只要我们加强责任感，工作中认真细致、一丝不苟、严格遵守操作规程，过失是完全可以避免的。一旦出现很大的误差，经分析确定是由于过失引起的，则在计算平均值时应舍弃。

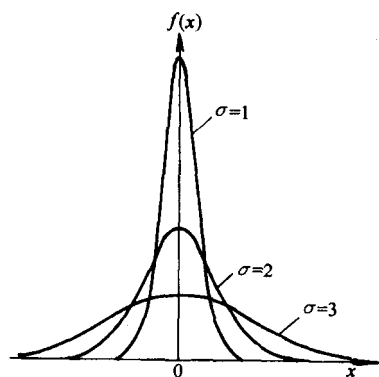


图 2-2 不同精密度测量值的正态分布曲线

2-3 分析结果的数据处理

在分析工作处理测量数据时应先校正系统误差，然后对数据进行统计处理：剔除可疑值、计算数据的平均值、求出平均偏差与标准偏差，最后按照要求的置信度求出平均值的置信区间。

一、数据集中趋势的表示方法

根据有限次测定数据估计真值，通常采用算术平均值或中位数来表示数据分布的集中趋势。

1. 算术平均值 $\bar{x}$

对某试样进行 n 次平行测定，测定数据为 $x_1, x_2, \dots, x_n$ ，则

$$\bar{x} = (1/n)(x_1 + x_2 + \dots + x_n) = (1/n) \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-5)$$

根据随机误差的分布特性，绝对值相等的正、负误差出现的概率相等，所以算术平均值 $\bar{x}$ 是真值的最佳估计值。当测定次数无限增多时，所得的平均值即为总体平均值 μ ，即

$$\mu = \lim_{n \rightarrow \infty} (1/n) \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)$$

2. 中位数

中位数是指一组平行测定值按由小到大的顺序排列时的中间值。当测定次数 n 为奇数时，位于序列正中间的那个数值就是中位数；当测定次数 n 为偶数时，中位数为正中间相邻的两个测定值的平均值。

中位数不受离群值大小的影响，但用以表示集中趋势不如平均值好，通常只有当平行测定次数较少而又有离群较远的可疑值时，才用中位数代表分析结果。

二、数据分散程度的表示方法

随机误差的存在影响测量的精密度，通常采用平均偏差或标准偏差来表示数据的分散程度。

1. 平均偏差 $\bar{d}$

计算平均偏差 $\bar{d}$ 时，先计算各次测定对于平均值的偏差：

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

然后求其绝对值之和的平均值：

$$\bar{d} = (1/n) \sum_{i=1}^n |d_i| = (1/n) \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (2-6)$$

相对平均偏差则是

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

2. 标准偏差

标准偏差又称均方根偏差。当测定次数趋于无穷大时，总体标准偏差 σ 表达式为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (2-8)$$

式中 μ 为总体平均值，在校正系统误差的情况下 μ 即为真值。

在一般的分析工作中，有限测定次数 n 时的标准偏差 s 表达式为

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2-9)$$

s 为实验标准偏差

相对标准偏差也称变异系数 (CV)，其计算式为

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-10)$$

用标准偏差表示精密度比用算术平均偏差更合理，因为将单次测定值的偏差平方之后，较大的偏差能显著地反映出来，故能更好地反映数据的分散程度。例如有甲、乙两组数据，其各次测定的偏差分别为

甲组：+0.11、-0.73*、+0.24、+0.51*、-0.14、0.00、+0.30、-0.21

$$n_1 = 8 \quad d_1 = 0.28 \quad s_1 = 0.38$$

乙组：+0.18、+0.26、-0.25、-0.37、+0.32、-0.28、+0.31、-0.27

$$n_2 = 8 \quad d_2 = 0.28 \quad s_2 = 0.29$$

甲、乙两组数据的平均偏差相同，但可以明显地看出甲组数据较为分散，因其中有两个

较大的偏差（标有 * 号者），因此用平均偏差反映不出这两组数据的好坏。但是，如果用标准偏差表示时，甲组数据的标准偏差明显偏大，因而精密度较低。

例 1 分析铁矿中铁的含量（%），得如下数据：37.45, 37.20, 37.50, 37.30, 37.25 计算该组数据的平均值、平均偏差、标准偏差和变异系数。

解

$$\bar{x} = (1/5) (37.45 + 37.20 + 37.50 + 37.30 + 37.25) = 37.34 (\%)$$

各次测量值的偏差分别是

$$d_1 = 0.11, d_2 = -0.14, d_3 = -0.04, d_4 = +0.16, d_5 = -0.09$$

$$\bar{d} = (1/n) \sum_{i=1}^n |d_i| = (1/5) (0.11 + 0.14 + 0.04 + 0.16 + 0.09) = 0.11 (\%)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.11^2 + 0.14^2 + 0.04^2 + 0.16^2 + 0.09^2}{5-1}} = 0.13 (\%)$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.13}{37.34} \times 100\% = 0.35\%$$

3. 平均值的标准偏差

一系列测定（每次作 n 个平行测定）的平均值 $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n$ ，其波动情况也遵从正态分布，这时应用平均值的标准偏差来表示平均值的精密度。统计学已证明，对有限次测定，其平均值的标准偏差 s_x 为

$$s_x = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2-11)$$

上式表明，平均值的标准偏差与测定次数的平方根成反比，增加测定次数可以提高测定的精密度，但实际上增加测定次数所取得的效果是有限的。当 $n > 10$ 时，变化已很小，实际工作中测定次数无需过多，通常 4~6 次已足够了。

三、置信度与平均值的置信区间

前已述及，在随机误差服从正态分布和总体平均值 μ 、标准偏差 σ 已知的情况下，可以求出测定值以 μ 为中心的某一区间的概率。但实际工作中的分析测试都是小样本试验，由小样本试验不能求出总体平均值 μ 和标准偏差 σ ，而只能以有限样本的平均值 $\bar{x}$ 和标准偏差 s 来估计之。这种估计的可靠性随测定次数减少而降低。正态分布的概率密度函数是描述大样本测定的误差分布，不能直接用于处理小样本试验。

为了处理小样本试验数据，需要应用类似于正态分布的 t 分布。 t 分布是由英国统计学家、化学家 Gosset 于 1908 年以“Student”，为笔名发表的。 t 值被定义为

$$\pm t = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (2-12)$$

t 分布曲线（见图 2-3）与正态分布曲线相似，只是 t 分布曲线随测定次数减少而呈重尾分布，当 n 趋近 ∞ 时， t 分布曲线就趋近正态分布曲线。 t 分布曲线下面一定范围内的面积就是某测定值出现的概率，但一定 t 值时的概率随测定次数 n 不同而不同。因此 t 分布的概率与 t 值及测定次数有关，表 2

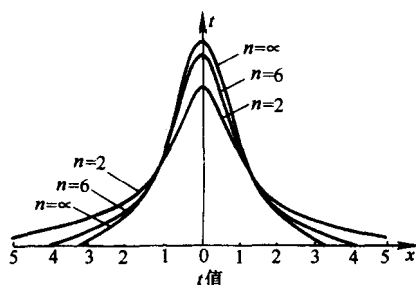


图 2-3 t 分布曲线

- 1 列出了不同测定次数及不同概率（置信度）的 t 值，称为 t 值表。

表 2-1 t 值表

n	t	置 信 度 P		
		0.90	0.95	0.99
2		6.31	12.71	63.66
3		2.92	4.30	9.92
4		2.35	3.18	5.84
5		2.13	2.78	4.60
6		2.02	2.57	4.03
7		1.94	2.45	3.71
8		1.90	2.36	3.50
9		1.86	2.31	3.36
10		1.83	2.26	3.25
11		1.81	2.23	3.17
21		1.72	2.09	2.84
∞		1.64	1.96	2.58

在实际分析工作中，最核心的问题就是如何通过测量来求得真值。但由于随机误差的不可避免，测定值的平均值与真值往往不一致（ $\bar{x} \neq \mu$ ）。因此，在有限次测量中，合理地得到真值的方法应该是估计出测定的平均值与真值的接近程度，即在平均值附近估计出真值可能存在的范围。统计学上给出了置信度和平均值的置信区间的概念。

置信度就是人们对所作判断的可靠把握程度，亦称为置信概率。根据 t 值的定义式可以得到

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (2-13)$$

上式具有明确的概率意义，可以估算出在选定的置信度下，总体平均值 μ 在以测定平均值 $\bar{x}$ 为中心的多么大范围（ $\frac{ts}{\sqrt{n}}$ ）内出现。这个范围就是平均值的置信区间。

显然，置信区间的大小受到所定置信度的影响。由 t 值表可知，相同的测定次数，置信度 P 越大，置信系数 t 值越大，则同一体系的置信区间就越宽；反之，置信度 P 越小， t 值越小，则同一体系的置信区间就越窄。从统计意义上的推断，通常都不把置信度定为 100%。例如推断某铁矿石的含铁量在 0~100% 之间，该判断本身完全正确，置信度为 100%，但这样的判断因置信区间过宽，毫无实用价值。较好的判断应将置信度的高低定得合适，使得置信区间的宽度足够小而置信度又很高。在日常生活中，人们的判断若有 90% 或 95% 的把握性，就认为这种判断基本上是正确的。在分析化学中作统计推断时，通常取 95% 的置信度。它表示在许多次测定结果中，约有 95% 的测定值落在规定的范围内，约有

5%的测定值是在规定的范围之外。有时根据情况也采用90%，99%等置信度。落在此范围之外的概率 $(1-P)$ ，称为显著性水准，用 α 表示。

比较两个测定结果的精确程度，应在相同的置信度下进行。对于同一置信度，置信区间小的测定较精确。表2-2列出几种样本的重复测定值及根据式2-13求出的每个样本的置信区间（95%）。由表可见，测定的每种样本都有各自的置信区间，图2-4表示了各样本的置信区间。由图可见，每一置信区间都集中到样本的平均值上。而每一个区间的宽度与样本的标准偏差和样本容量有关。其中样本D的置信区间（95%），仅仅根据两个测定值求得，这种估计的不确定性因 t 值（12.71）很大而使置信区间范围变大。适当增加测定次数，可使置信区间显著缩小，即可使测定的平均值 $\bar{x}$ 与总体平均值 μ 更接近。

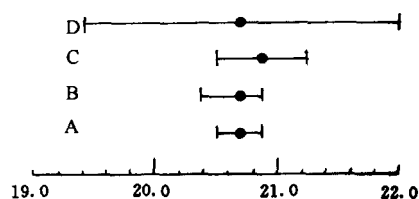


图 2-4 几种样本的置信区间（95%）

表 2-2 几种样本的置信区间(95 %)

样本	测 定 值	n	$\bar{x}$	s	t	置信区间
A	20.6, 20.5, 20.7, 20.6, 20.8, 21.0	6	20.7	0.18	2.57	20.7 ± 0.2
B	20.0, 20.5, 20.5, 20.0, 20.2, 20.8	6	20.6	0.28	2.57	20.6 ± 0.3
C	20.6, 20.9, 21.1, 21.0	4	20.9	0.22	3.18	20.9 ± 0.4
D	20.8, 20.6	2	20.7	0.14	12.71	20.7 ± 1.3

分析结果的正确表达可以使人们更好地了解分析结果的可靠性，还可以增加分析结果的可比性。在用式 2-13 报出分析结果时，还应说明样本容量、置信度及剔除离群值的个数。

四、离群值的检验

在一组平行测定中，常常有个别数据与平均值的差值较大，我们将这种明显偏离平均值的测定值称为离群值或可疑值。离群值有两种可能：一种可能是测定值随机波动的极度表现，虽然离群较远，但仍然处于统计学所允许的合理误差范围之内，与其余测定值属于同一总体；另一种可能是与其余测定值不属于同一总体的异常值。

对于离群值，首先应查明其产生原因。如果查明确实由于过失引起的，就应舍弃，而不必进行统计检验。当无法查明原因时，就必须对其进行统计检验，以便从统计上判断离群值是否为异常值，以决定取舍。如果统计检验它确为异常值，则应从这组测定值中将其舍弃，否则就应将其保留。

下面介绍两种常用的检验离群值的统计方法。

1. Q 检验法

该法为适用于 3~10 次测定的比较简便的方法，其步骤为

- (1) 将各数据按递增的顺序排列： $x_1, x_2, \dots, x_n$ ；
- (2) 确定检验端：首先算出两端相邻值之差 $x_2 - x_1$ 及 $x_n - x_{n-1}$ 值，然后比较两个差

值的大小，差值大的一端先检验；

(3) 计算舍弃商 $Q_{\text{计}}$ ：

$$Q_{\text{计}} = \frac{|x_{\text{可疑}} - x_{\text{相邻}}|}{x_{\text{最大}} - x_{\text{最小}}} \quad (2-14)$$

(4) 根据测定次数和指定的置信度（如 90%）查 Q 值表（表 2-3），可得相应的 $Q_{0.90}$ 值。

表 2-3 Q 值表（置信度 90% 和 95%）

测定次数 n	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
$Q_{0.95}$	0.98	0.85	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.48

(5) 将 $Q_{\text{计}}$ 与 $Q_{0.90}$ 相比较，若 $Q_{\text{计}} \geq Q_{0.90}$ ，则应将可疑值舍弃，否则应予保留。

(6) 舍弃一个可疑值后，应对其余数据继续进行 Q 检验，直至无可疑值为止。

例 2 某学生测得 NaOH 溶液的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 0.114 1、0.114 0、0.114 8 和 0.114 2，问其中 0.114 8 应否保留（置信度为 90%），若第五次测得结果为 0.114 2，此时 0.114 8 又如何处置？

解 将数据排列为：0.114 0、0.114 1、0.114 2、0.114 8。

$$Q_{\text{计}} = \frac{0.1148 - 0.1142}{0.1148 - 0.1140} = \frac{0.0006}{0.0008} = 0.75$$

查表 2-3，当 $n=4$ 时， $Q_{0.90}=0.76$ ，因 $Q_{\text{计}} < Q_{0.90}$ ，故 0.114 8 应保留。

又增加一次测定值为 0.114 2， $Q_{\text{计}}$ 仍为 0.75。当 $n=5$ 时， $Q_{0.90}=0.64$ 。

因 $Q_{\text{计}} > Q_{0.90}$ ，故 0.114 8 可以舍弃。

由此可见，较多的实验数据可以提供较合理的检验结果。

2. 格鲁布斯 (Grubbs) 检验法

采用格鲁布斯检验法判断可疑值时，要将样本的平均值 $\bar{x}$ 和实验标准偏差 s 引入算式，由于利用了所有的测量数据作为判断依据，故判断的准确性要比 Q 检验法高，但计算量较大。其方法步骤如下：

(1) 将数据从小到大排列为 $x_1, x_2, \dots, x_n$ ；

(2) 计算该组数据的平均值 $\bar{x}$ （包括可疑值在内）及标准偏差 s ；

(3) 确定检验端：首先算出两端值与平均值之差 $\bar{x} - x_1$ 及 $x_n - \bar{x}$ 值，然后比较两个差值的大小，差值大的一端先检验；

(4) 计算统计量：

$$G_{\text{计}} = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{s} \quad (2-15)$$

(5) 根据测定次数和指定的置信度（如 95%）查 G 值表（表 2-4）。若 $G_{\text{计}} \geq G_{0.95}$ ，则应将可疑值舍弃，否则应予保留。

(6) 舍弃一个可疑值后，应继续检验，直至无可疑值为止。

表 2-4 G 值表

G n	置信度 P		G n	置信度 P	
	95 %	99 %		95 %	99 %
3	1.15	1.15	12	2.29	2.55
4	1.46	1.49	13	2.33	2.61
5	1.67	1.75	14	2.37	2.66
6	1.82	1.94	15	2.41	2.71
7	1.94	2.10	16	2.44	2.75
8	2.03	2.22	17	2.47	2.79
9	2.11	2.32	18	2.50	2.82
10	2.18	2.41	19	2.53	2.85
11	2.23	2.48	20	2.56	2.88

例 3 测定某样品中钙的含量（%），六次平行测定所得数据为：40.02、40.15、40.20、40.12、40.18、40.35，试用格鲁布斯法检验这组数据（置信度为 95%）的可疑值。

解 将数据排列为 40.02、40.12、40.15、40.18、40.20、40.35

$$\bar{x} = (1/n) \sum_{i=1}^n x_i = (1/6)(40.02 + 40.12 + 40.15 + 40.18 + 40.20 + 40.35) \\ = 40.17 (\%)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.11 (\%)$$

因 $(40.35 - 40.17) > (40.17 - 40.02)$ ，故检验 40.35。

$$G_{\text{计}} = \frac{40.35 - 40.17}{0.11} = 1.64$$

查表 2-4，当 $n=6$ 时 $G_{0.95}=1.82$ ， $G_{\text{计}} < G_{0.95}$ ，故 40.35 应保留。

五、定量分析结果的表示

1. 待测组分的化学表示形式

分析结果通常以待测组分在试样中实际存在型体的含量表示。例如测得试样中氮的含量，根据实际情况，可以 NH_3 、 NO_3^- 、 NO_2^- 或 N_2O_3 等形式的含量表示分析结果；水质分析中常以所存在的离子形式（如 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 F^- 等）的含量表示。如果待测组分的实际存在型体不清楚，则分析结果最好以氧化物或元素形式的含量表示。例如，在矿石分析中常以氧化物形式（如 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 FeO 、 Fe_2O_3 和 SiO_2 等）的含量表示；在金属材料 and 有机分析中常以元素形式（如 Fe、Al、W 和 C、H、O、N、S 等）的含量表示；在工业分析中常根据特殊需要来规定某项技术指标，例如，含氯消毒剂以有效氯含量作为重要的质量指标。

2. 待测组分含量的表示方法

固体试样中待测组分的含量，通常以相对含量表示。试样中含待测物质 B 的质量 m_B 与

该试样的质量 m_S 之比,称为质量分数 W_B 。质量分数通常以百分数表示,即

$$W_B = \frac{m_B}{m_S} \times 100\% \quad (2-16)$$

当待测组分含量非常低时,可采用 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 表示。

对于液体试样中待测组分的含量,根据含量的多少,通常以 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 等表示。

气体试样中常量或微量组分的含量,通常以体积分数表示。

正确表达带有测试误差的分析结果十分重要,只有在消除系统误差之后,才能对实验数据进行统计处理。在用式(2-13)报出分析结果时,应该指明置信度、测定次数及剔除可疑值的情况,这样才能更好地了解分析结果的可靠性。

例 4 测定某一热交换器中水垢的 SiO_2 的含量(% ,已校正系统误差)为 11.50、11.51、11.68、11.20、11.63、11.72(%),根据 Q 检验对可疑值决定取舍,然后求出平均值在 90% 置信度时的置信区间。

解 将测试数据从小至大排列为: 11.20、11.50、11.51、11.63、11.68、11.72。

因 $(11.50 - 11.20) > (11.72 - 11.68)$, 故先检验 11.20。

$$Q_{\text{计}} = \frac{11.50 - 11.20}{11.72 - 11.20} = \frac{0.30}{0.52} = 0.58$$

当 $n = 6$ 时, $Q_{0.90} = 0.56$, $Q_{\text{计}} > Q_{0.90}$, 故 11.20 应舍弃。

继续检验其余数据: 11.50、11.51、11.63、11.68、11.72。

因 $(11.72 - 11.68) > (11.51 - 11.50)$, 所以再检验 11.72。

$$Q_{\text{计}} = \frac{11.72 - 11.68}{11.72 - 11.50} = \frac{0.04}{0.22} = 0.18$$

当 $n = 5$ 时, $Q_{0.90} = 0.64$, $Q_{\text{计}} < Q_{0.90}$, 故 11.72 应保留。

$$\bar{x} = 1/5 (11.50 + 11.51 + 11.63 + 11.68 + 11.72) = 11.61$$

$$d = 1/5 (0.11 + 0.10 + 0.02 + 0.07 + 0.11) = 0.08$$

$$s = \sqrt{\frac{0.11^2 + 0.10^2 + 0.02^2 + 0.07^2 + 0.11^2}{5 - 1}} = 0.10$$

当 $n = 5$ 时, $t_{0.90} = 2.13$ 。

所以
$$\mu = 11.61 \pm \frac{2.13 \times 0.10}{\sqrt{5}} = 11.61 \pm 0.10\%$$

2-4 分析测试结果准确度的评价

一、分析结果准确度的评价

一个分析方法的准确度是反映该方法系统误差的重要指标,它决定着分析结果的可靠性。准确度的评价方法通常有三种。

1. 用标准物质评价分析结果的准确度

选择浓度水平、准确度水平、化学组成与物理形态合适的标准物质,然后用与分析实际

样品相同的方法测定标准物质。将标准物质与样品做平行测定，如果标准物质的分析结果与证书上所给保证值一致，则表明分析测定方法不存在明显的系统误差，样品的分析结果是可靠的。

如果有条件，可在分析方法的量限范围内选用三种不同浓度水平的标准物质，用以核对、检验分析方法是否存在系统误差，从而评价分析结果的准确度，这是最佳的方案。

2. 用标准方法评价分析结果的准确度

设 A 代表所用的分析方法， B 代表标准方法；并用 Y 、 X 分别表示两种方法的测定值。在两种方法的量限范围内，分别用两种方法同时测定几个不同浓度水平的相同样品。测定结果应符合线性关系，即 $Y = a + bX$ 。用最小二乘法算出 a 和 b 值，若 a 的置信区间包含 0， b 的置信区间包含 1，表明两种方法间不存在系统误差，方法 A 测得的分析结果是准确的；若 a 的置信区间不包含 0， b 的置信区间不包含 1 时，则表明两种方法存在系统误差。

3. 通过测定回收率评价分析结果的准确度

在样品中加入标准物质，测定分析方法的回收率，可按下式计算：

$$\text{回收率} = \frac{\text{加入标准物质后的试样测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

用回收率评价准确度时需注意几点

(1) 标准物质的加入量以与待测物质浓度水平接近为宜。若待测物质浓度较高，则加标后的总浓度不宜超过方法线性范围上限的 90%，加标量在任何情况下都不得大于样品中待测物含量的三倍。

(2) 若加入的标准物质是一种简单的离子或化合物，它与样品中被测组分的形态往往不一致，这时测得的回收率并不能反映样品的实际回收率。因此，最好能采用与被测样品组成相似、形态一致的标准物质来测定回收率。

(3) 样品中某些干扰物质对待测物质产生的干扰，有时不能被回收率实验所发现。例如，用银量法测定水中氯化物时，由于受到水体中其他卤化物的干扰，致使测定的回收率不能说明这种干扰的影响。

二、显著性检验

在分析工作中常进行对照试验来评价测定结果的可靠性。例如，某分析工作者建立了一个新的分析方法，为了检验这个方法的可靠性，可以用这种新方法去测定一个标准样品。在最理想的情况下，测定的平均值 $\bar{x}$ 应该与标准值 μ 完全一致。但实际上由于误差的存在， $\bar{x}$ 与 μ 往往并不一致。如果这种不一致是由随机误差引起的，这种差异必然很小，则可认为测定结果及分析方法是可靠的。但如果这种不一致是由系统误差引起的，这种差异必然很显著，说明测定结果及分析方法不可靠。由此可见， $\bar{x}$ 与 μ 之间的差异是否显著，是对照试验的关键问题。数理统计方法中的 t 检验法可用来判断这类数据间的差异是否属于显著性差异，其目的是检验测量中是否存在系统误差，从而正确评价测量结果的可靠性。当用标准方法检验某一分析方法的可靠性时，首先要用 F 检验法检验两种方法的精密度有无显著性差异，如果两种方法的精密度没有显著性差异，再用 t 检验法确定两种方法的准确度有无显著