



定量分析化学概论

9.2 分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、测定原理、操作方法和具体要求不同，分析方法的分类很多。

1. 按任务分类：定性分析、定量分析、结构分析

定性分析的任务： 鉴定物质所含的组分

(元素、离子基团、化合物)

定量分析的任务： 测定各组分的相对含量。

结构分析的任务： 研究物质的分子结构或晶体结构

化学的发展逐步由**定性**  **定量**。

2. 按研究的对象分类：无机分析和有机分析

无机分析（元素、化合物、离子基团）

有机分析（官能团、结构分析）

3. 按测定原理分类：化学分析和仪器分析

化学分析：以物质的化学反应为基础的分析方法，其中主要有**滴定分析和重量分析法**。

仪器分析：根据被测物质的**物理或物理化学性质**（比重、折光率、沸点、凝固点、熔点、旋光度、颜色等）与组分的关系的测定方法，称其为**物理化学分析法**，由于需要用到比较特殊的仪器，一般又叫做**仪器分析法**。

仪器分析法

a. 光学分析法：根据物质的光学性质建立的。

可见和紫外吸光光度法、红外光谱法、发射光谱分析法、原子吸收光谱分析法、分子荧光和磷光分析法、激光拉曼光谱法、光声光谱法、化学发光分析法。

b. 电化学分析法：根据物质的电化学性质建立的。

电导分析法、电位分析法、电解分析法、库仑分析法、伏安法、极谱分析法。

c. 色谱分析法：

气相色谱法、高效液相色谱法。

d. 热分析法：根据测量体系的物理性质间的动力学关系建立的。

热重法、差示热分析法、差示扫描量热法。

4. 按用量及操作方法分类：常量、半微量和微量

各种分析方法的试样用量

分类名称	所需试样的质量 m/mg	所需试样的体积 V/mL
常量分析	100~1000	>10
半微量分析	10~100	1~10
微量分析	0.1~10	0.01~1
超微量分析	<0.1	<0.01

注意：试样用量并不表示被测组分的含量。

各种分析方法的试样相对含量

分类名称	质量分数
常量组分分析	>1%
微量组分分析	0.01~1%
痕量组分分析	<0.01%

5. 按具体要求分类：常规分析和裁判分析

9.3 定量分析过程和分析结果的表示

9.3.1 定量分析过程

1. 取样：分析对象不同，取样方法不同。

采集的样品必须能代表全部分析对象的组成，必须具有代表性与均匀性。

2. 试样的分解：常用的有溶解法和熔融法。

3. 分离和测定：

根据待测组分的性质、含量和对分析结果准确度的要求，选择合适的分析方法。

4. 分析结果的计算：

根据有关化学反应的计量关系及分析测定所得数据，计算待测组分的含量。

9.3.2 定量分析结果的表示

1. 待测组分的化学表示形式

- ① 通常以实际存在形式的含量表示；
- ② 实际存在形式不清楚的用氧化物或元素形式的含量表示；
- ③ 工业分析中，有时用所需组分的含量表示；
- ④ 电解质溶液常用离子的含量表示。

2. 待测组分分析含量的表示方法

(1) 固体试样

$$w_B = \frac{m_B(\text{g})}{m_s(\text{g})}$$

w_B → 质量分数

m_B → 待测组分B的质量

m_s → 试样的质量

(2) 液体试样

物质的量浓度、质量摩尔浓度、质量分数、体积分分数、摩尔分数、质量浓度

(3) 气体试样 体积分数

9.4 定量分析误差

测定数据与真实值并不一致，这种在数值上的差别就是**误差**。

分析过程中的误差是**客观存在的**。

误差可控制得越来越小，但不能使误差降低为零。

9.4.1 准确度与精密度

1. 准确度

准确度表示**测量值** (x) 与**真值** (x_T) 之间符合的程度。

即表示测量结果的**准确性**。体现一个（一组）数据的准确性，以**真值**为参考。

准确度的表示——**绝对误差**

绝对误差：测量值 (X) 与真值 (X_T) 之差，

用E表示：

$$E = X - X_T$$

2. 精密度

精密度是指在相同的条件下多次重复（平行）测定值之间的吻合程度（个别测定值与平均值之间的吻合程度），表示测定结果的再现性。

精密度用“**偏差**”表示。偏差越小精密度越高，所以偏差的大小是衡量精密度高低的尺度。

精密度是保证准确度的**前提**，精密度低说明所测结果不可靠，当然准确度也就不高。

9.4.2 误差与偏差

误差是测定结果(X)和真实值(X_T)之间的差值($E=X-X_T$)。**误差越小，准确度越高，反之则越低。**

误差有**绝对误差和相对误差**之分：绝对误差表示测量值与真实值之间的差值，相对误差表示绝对误差在真实值中所占的千分率（‰）。

误差**有正有负**，为**正**时表示分析结果**偏高**，为**负**时表示分析结果**偏低**。

例：用分析天平称取两物体的重量分别为2.1750克和0.2175克，假定二者的真实重量各为2.1751克和0.2176克，则两者的绝对误差分别为：

$$E_1 = X_1 - X_T = 2.1750 - 2.1751 = -0.0001 \quad (\text{克})$$

$$E_2 = X_2 - X_T = 0.2175 - 0.2176 = -0.0001 \quad (\text{克})$$

相对误差为：

$$\begin{aligned} RE_1 &= E_1/X_{T1} \times 1000\% \\ &= -0.0001/2.1751 \times 1000\% = -0.05\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RE_2 &= E_2/X_{T2} \times 1000\% \\ &= -0.0001/0.2176 \times 1000\% = -0.5\% \end{aligned}$$

偏差 (d) 是测定值 (X) 与一组平行测定值的平均值 (\bar{X}) 之间的差, 是衡量精密度高低的尺度, **偏差小表示精密度高, 偏差大表示精密度低。**

$$d = X - \bar{X}$$

某一试样平行测量 n 次, 测定值为 X_1, X_2, \dots, X_n , 则:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$$

1. 平均偏差 (\bar{d})

各次测量值与平均值的差值为**绝对偏差**。

偏差有正有负，其和为零，所以，为了说明分析结果的精密度，通常采用**平均偏差** (\bar{d})。

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n}$$

平均偏差没有负值。

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 1000 \text{ ‰}$$

2. 标准偏差 (S)

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

$f = n - 1$ **自由度**，表示独立变化的偏差数目。

相对标准偏差（变异数 v ）：

$$v = \frac{S}{\bar{X}} \times 1000 \text{ ‰}$$

3. 平均值的标准偏差 ($S_{\bar{x}}$)

对于有限次的测定值而言，平均值的标准偏差与测定次数的平方根成反比。

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

例：用基准 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液的准确浓度

(mol/L) 所得数据为：0.2041，0.2049，0.2039，0.2043，计算分析结果的平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、变异系数和平均值的标准偏差。

解: (1)

$$\begin{aligned}\bar{X} &= \frac{\sum_{i=1}^4 X_i}{4} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4}{4} \\ &= \frac{0.2041 + 0.2049 + 0.2039 + 0.2043}{4} = 0.2043\end{aligned}$$

$$(2) \quad d_1 = -0.0002 \quad d_2 = +0.0006$$

$$d_3 = -0.0004 \quad d_4 = 0.0000$$

$$\begin{aligned}\bar{d} &= \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + |d_4|}{4} \\ &= \frac{0.0002 + 0.0006 + 0.0004 + 0.0000}{4} = 0.0003\end{aligned}$$

$$(3) \quad \text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 1000\text{‰} = \frac{0.0003}{0.2043} \times 1000\text{‰} = 1.47\text{‰}$$

(4) 标准偏差:

$$S = \sqrt{\frac{(0.0002)^2 + (0.0006)^2 + (0.0004)^2 + 0}{4-1}} = 0.0004$$

(5) 变异系数:

$$v = \frac{S}{\bar{X}} \times 1000\text{‰} = \frac{0.0004}{0.2043} \times 1000\text{‰} = 2\text{‰}$$

(6) 平均值的标准偏差:

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0.0004}{\sqrt{4}} = 0.0002$$

9.4.3 误差产生的原因

1. 系统误差

又称为**可测误差**，在分析过程中，由某些确定的、经常的原因造成。

特点：

- ① 系统误差的数值（大小）对分析结果的影响比较**固定**；
- ② 具有**重现性**：在相同条件下重复测定时，总是重复出现；
- ③ 确定系统有误差，系统误差具有**单向性**。
- ④ 可用**一定的方法消除**。

(1) 方法误差

(比较严重的) 原因: 分析方法本身造成的。**例:** 重量分析中的沉淀的溶解或吸附杂质。在滴定分析中反应不完全, 副反应等。

消除方法: 作对照试验, 用已知组分的标准试样进行多次测定。通过校正系数校正试样的分析结果。

$$\text{校正系数} = \frac{\text{标准试样标准值}}{\text{标准试样测定值}}$$

$$\text{分析结果} = \text{试样测定值} \times \text{校正系数}$$

(2) 仪器误差

由于仪器本身不够精确引起的误差。可以通过校正仪器消除。

(3) 试剂误差

由于试剂不纯，含有被测物质或干扰离子引起的误差。可以通过空白试验来检查和扣除。

(4) 操作误差

由操作人员的主观原因造成的误差。

例：习惯性的试样分解不完全、沉淀洗涤不完全或洗涤过分；观察终点颜色偏深或偏浅。

消除方法：安排不同的分析人员互相进行对照试验，此法称为“**内检**”。也可将部分试样送交其他单位进行对照分析，此法称为“**外检**”。

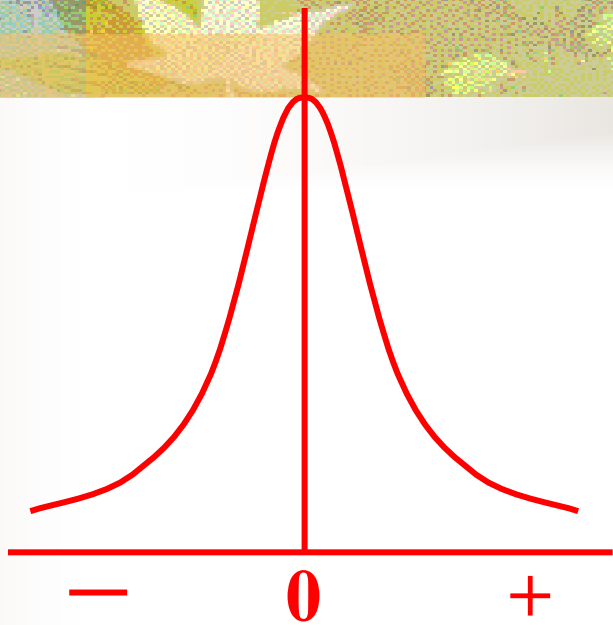
”



2. 偶然误差（随机误差）

原因：由难以控制、无法避免的因素（环境的温度，湿度，气压的微小波动，仪器性能的微小变化）所引起的。故又称不可测误差。

特点：其大小、正负具有随机性，所以称为不可测误差。但多次重复测定时，它符合正态分布规律。可用正态分布曲线来表示：



纵坐标：测定次数
横坐标：误差

由图可看出其规律性：

1.对称性：正负误差出现的几率相等。

2.单峰性：小误差出现的机率大，大误差出现的机率小。

3.抵偿性：平行测定次数 $n \rightarrow \infty$ 时，偶然误差的算术平均值 $E \rightarrow 0$ 。

曲线**表明**：分析结果偶然误差的大小是随着测定次数的增加而减少。

通常平行测定**3~4次**。要求高时，测定**10次**左右。

9.5 有效数字及计算规则

在定量分析中，为了获得准确的分析结果，还必须注意正确合理的记录和计算。因此需要了解有效数字及其运算规则。

实验数据应包含两个内容：

- 1. 反映所测定的量是多少；**
- 2. 反映数据的准确度。**

9.5.1 有效数字及其位数

数据中能够正确反映一定量（物理量和化学量）的数字叫**有效数字**。包括**所有的确定数字**和**最后一位不确定性的数字**。

例如：滴定管读数，甲读为23.43mL，
乙读为23.42mL，丙读为23.44mL

前三位数字是准确的，第四位是不确定的数值，
有 ± 0.01 的误差。有效数字中只**允许保留一位不确
定的数字**。

有关有效数字的位数可以用下列几个数据说明：

1.2104 25.315 五位有效数字

0.1000 24.13 四位有效数字

0.0120 1.65×10^{-6} 三位有效数字

0.0030 5.0 两位有效数字

0.001 0.3 一位有效数字

pH=4.75 两位有效数字

分析化学中常遇到倍数或分数的关系，他们
为非测量所得，可视为有无限多位有效数字。

数据中的“0”有以下规定：

1. 有效数字中间的“0”是有效数字。
2. 有效数字前面的“0”不是有效数字。

（起定位作用）

3. 有效数字后面的“0”是有效数字。当需要
改变单位并不改变有效数字的位数。当需要
在数的末尾加“0”作定位时，最好采用指数形
式表示，否则有效数字的位数含混不清。

9.5.2 计算规则

1. 加减法

几个数字相加或相减时，它们的和或差的有效数字的保留应**以小数点后位数最少（即绝对误差最大）的数为准**，将多余的数字修约后再进行加减运算。

例如： 0.0121， 25.64， 1.05782二数相加

不正确的计算

$$\begin{array}{r} 0.0121 \\ 25.64 \\ + 1.05782 \\ \hline 26.70992 \end{array}$$

正确的计算

$$\begin{array}{r} 0.01 \\ 25.64 \\ + 1.06 \\ \hline 26.71 \end{array}$$

上面相加的三个数据中，25.64的小数点

后位数最少，绝对误差最大。因此应以25.64为准，保留有效数字位数到小数点后第二位，所以，左面的计算是不正确的，右面的计算是正确的。

2. 乘除法

几个数相乘或相除时，它们的积或商的有效数字的保留应**以有效数字位数最少（相对误差最大）的数为准**，将多余的数字修约后再进行乘除。

例如：0.0121，25.64，1.05782三数相乘。

三个数的相对误差分别为：

$$\frac{\pm 0.0001}{0.0121} \times 100\% = \pm 0.8\%$$

$$\frac{\pm 0.01}{25.64} \times 100\% = \pm 0.04\%$$

$$\frac{\pm 0.00001}{1.05782} \times 100\% = \pm 0.0009\%$$

可见，0.0121的有效数字位数最少（三位）相对误差最大，故应以此数为准，将其它各数修约为三位（**指的是三位有效数字**），然后相乘得：

$$0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$$

3. 表示准确度和精密度时一般只取一位有效数字，最多取两位有效数字。

9.5.3 在定量分析中数据的记录和计算的基本规则

1. 记录测量结果时，只应保留末尾一位可疑数字。

2. 在运算中舍弃多余数字时，按“四舍六入五成双”的规则处理。例如：将下列数据取为四位有效数字：

$$0.87657 \longrightarrow 0.8766; \quad 2.3456 \longrightarrow 2.346;$$

$$12.3450 \longrightarrow 12.34; \quad 12.3350 \longrightarrow 12.34;$$

$$12.3452 \longrightarrow 12.34;$$

3. 几个数相加减时，保留有效数字的位数决定于绝对误差最大的数；几个数相乘除时，以有效数字位数最小的为标准，弃去过多的位数，可暂时多保留一位，进行乘除运算，得到的结果再舍弃多余的数字。

4. 对于高含量组分（例如 $>10\%$ ）的测定，一般要求四位有效数字；中含量组分（ $1\% \sim 10\%$ ）要求三位有效数字；微量组分（ $<1\%$ ）要求两位有效数字。

5. 在分析化学计算中，当涉及各种常数时，一般视为是准确的，不考虑其有效数字的位数。对于各种化学平衡的计算，一般保留两位或三位有效数字。

9.6 分析数据的统计处理

9.6.1 基本概念

统计学中，把所考察的对象的全体称为**总体**（或**母体**），从总体中随机抽出的一组测量值称为**样本**（或**子样**），样本中所含测量值的数目称为**样本大小**（或**容量**）。

数据处理的任务是通过对有限次测量数据合理的分析，对总体作出科学的论断，其中包括对总体平均值的估计和对它的统计检验。

定量分析中测量值一般遵从**正态分布**，正态分布曲线的数学表达式为：

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

其中： y 表示概率密度， x 表示测量值， μ 表示总体平均值（对应于正态曲线上最高点的横坐标）， σ 表示总体的标准偏差。

$x - \mu$ 表示随机误差，当 $x = \mu$ 时， y 取**最大值**，即曲线的**最高点**。此时：

μ 反映测量值分布的**集中趋势**， σ 反映测量值分布的**分散程度**，是正态分布的两个基本参数，所以将此种正态分布记作 **$N(\mu, \sigma^2)$** 。

如果样本容量是 n ，则：
$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/015240042112011321>