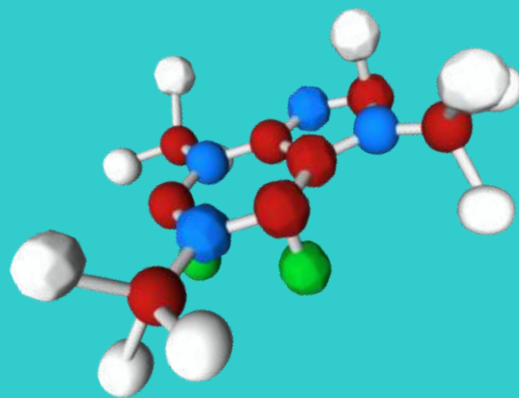
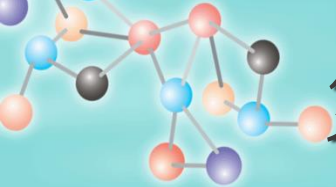


# 模块一基础知识和基本理论

化学





## 第四章 定量分析基础



知识目标

能力目标

第一节 定量分析的一般程序

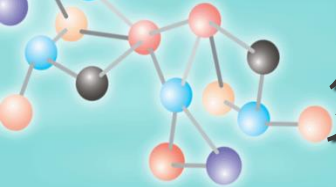
第二节 定量分析中的误差

第三节 分析数据的处理

第四节 滴定分析概述

第五节 滴定分析计算





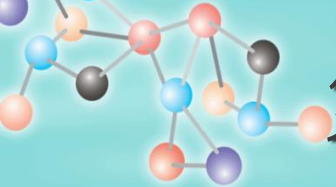
## 第四章 定量分析基础



### 知识目标

- ④了解定量分析的一般程序；
- ④掌握误差、偏差、准确度和精密度的概念以及误差的分类、来源和减免方法；
- ④了解有效数字的定义、有效数字的修约及运算规则；
- ④了解滴定分析的基本内容、滴定反应具备的条件及滴定方式。





## 第四章 定量分析基础

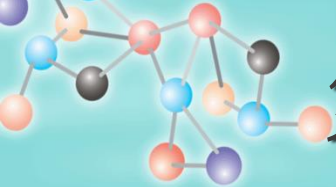


### 能力目标

- ④ 能在实际分析中，应用误差和偏差判断分析结果的准确度和精密度，分析产生误差的原因及误差的正确减免方法；
- ④ 在分析实践中应用有效数字的修约及运算规则，正确记录、处理实验数据；
- ④ 掌握一定置信度下，平均值的置信区间的计算和含义以及异常值的检验与取舍；
- ④ 能正确配制和标定标准溶液及熟练进行有关滴定分析的计算。







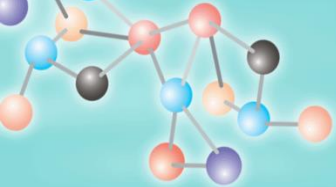
## 第四章 定量分析基础



### 第一节 定量分析的一般程序

- 一、试样的采集与制备
- 1. 试样的采集
- 试样（也叫样品）是指在分析过程中被用来作为分析的物质体系，可以是气体、液体或固体。试样的采集就是从大批物料中采取少量样本作为原始试样，所采试样应具有高度的代表性，采取的试样的组成能代表全部物料的平均组成。
- 2. 试样的制备
- 试样的制备就是将采样所得到的原始试样，处理成待测性质既能代表总体物料特性，数量又能满足检测需要的最佳量的最终样品的过程。一般需要经过破碎、过筛、混匀和缩分等步骤。





## • 二、试样的分解

- 在分析工作中，一般先将试样分解，制成溶液或将组成复杂的试样处理成简单、便于分离和测定的形式，再进行分析测定。

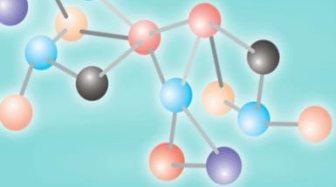
### • 1. 试样分解应遵循的原则

- (1) 分解完全，使被测组分全部转入试液；
- (2) 分解过程中，待测组分不能损失；
- (3) 不能引入待测组分，尽可能避免引入干扰物质；
- (4) 所用仪器、试剂纯度要与测定要求相符；
- (5) 操作要简单，有利于后续步骤的进行。

### • 2. 常用的分解方法

- 常用的分解试样的方法有湿法分解和干法分解两种。

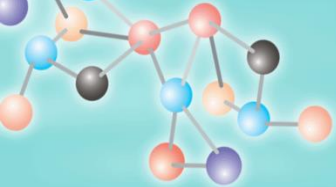




### • 3. 试样分解方法的选择

- 在试样分解过程中，不同的样品以及测定对象的不同，需要选择不同的分解方法。一般选择的原则如下：
- （1）试样的分解方法应与测定方法相适应。有时测定同一组分，检测方法的不同，选择试样的分解方法也不同。
- （2）所选溶（熔）剂能将试样中待测组分全部转变为适宜于测定的组分，同时要求不能在试样分解时引入待测组分。
- （3）避免引入有碍分析的组分。
- （4）尽可能与后续的分离、富集及测定方法结合起来。
- （5）分析成本要低，对环境没有污染。



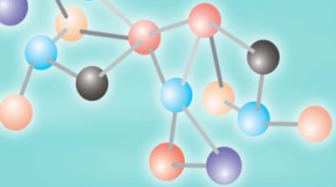


### • 三、试样的预处理

- 在滴定前，将全部待测组分转变为适宜滴定形态的处理过程，称为试样的预处理。
- 试样的预处理应遵循以下原则：
  - （1）反应速率要快，使待测组分全部转变为适宜滴定的形态，并且反应要定量地进行完全。
  - （2）过量的试剂应该容易除去，并且对待测组分的测定不产生影响。
  - （3）为了防止其他共存组分的干扰，反应必须具有很好的选择性。



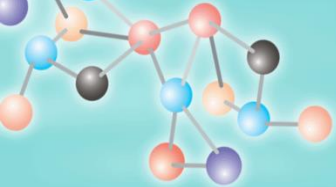




## • 四、测定

- 根据分析的要求和试样的性质，选择合适的方法进行测定。最终选择哪种方法，一般可从以下几个方面来进行选择。
- 1. 测定的具体要求
- 2. 待测组分的性质
- 3. 待测组分的含量
- 4. 共存干扰组分的影响
- 5. 实验室的条件

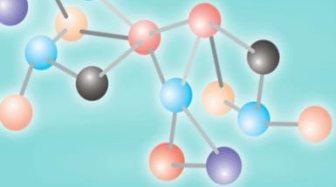




## • 五、数据处理与检验报告

- 分析检验原始记录是检验人员对其检验工作的全面记载，是试样信息的主要来源，因此一定要保持它的正确性、严密性、全面性和可靠性。在分析检验过程中，分析检验记录应采用规定表格在现场填写，原始数据应完整真实、字迹清晰；不得随意涂改，事后补填，若需要修改时，应按相关规定进行。
- 根据测定的有关数据，对数据进行取舍，计算出待测组分的含量，并对分析结果的可靠性进行分析评价，最后得出测定结论。检测报告单应采用规定表格，以原始检验记录为准，如实填写，内容完整，打印清晰，结论确切，全部数据单位均采用法定计量单位。





## 第二节 定量分析中的误差

### •一、真实值、平均值和中位数

#### •1. 真实值

•物质中各组分的实际含量称为真实值 ( $\mu$ )，它是客观存在的，但不可能准确知道。

#### •2. 平均值

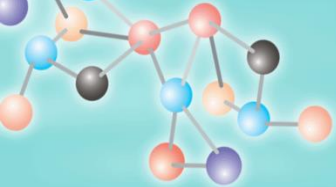
##### • (1) 总体与样本

•总体（或母体）是指随机变量 $x_i$ 的全体。

•样本（或子样）是指从总体中随机抽出的一组数据。

##### • (2) 总体平均值与样本平均值





- 在日常分析工作中，总是对某试样平行测定数次，取其算术平均值作为分析结果，若以 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 代表各次的测定值， $n$ 代表平行测定的次数，代表样本平均值，则

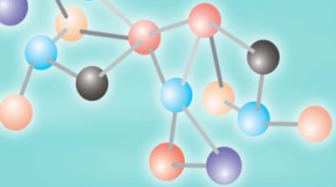
$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

- 样本平均值不是真实值，只能说是真实值的最佳估计值，只有在消除系统误差之后并且测定次数趋于无穷大时，所得总体平均值（ $\mu$ ）才能代表真实值。

$$\mu = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$



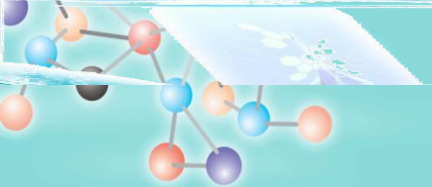




### • 3. 中位数

- 一组平行测定的数值按由小到大的顺序排列，中间一个数值即为中位数 $x_m$ 。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。
- 它的优点是能简便地说明测量数据的结果，不受两端具有过大误差数据的影响。缺点是不能充分利用数据。





## • 二、准确度和误差

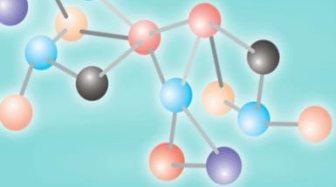
- 准确度是指测定结果与真实值相接近的程度。它们之间的差值越小，则测定结果的准确度越高。
- 准确度的高低用误差来衡量。误差表示测定结果与真实值之间的差值。
- 绝对误差 ( $E$ ) 表示测定结果 ( $x_i$ ) 与真实值 ( $\mu$ ) 之差。即

$$E = x_i - \mu$$

- 相对误差 ( $E_r$ ) 是指绝对误差在真实值中所占的百分率。即

$$E_r = \frac{E}{\mu} \times 100\%$$





### • 三、精密度和偏差

- 精密度是指在相同的条件下，一组平行测定结果之间相互接近的程度。精密度的高低常用偏差来表示。

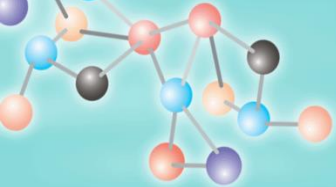
#### • 1. 偏差

- 在实际分析工作中，通常真实值并不知道，一般是取多次平行测定结果的算术平均值 ( $\bar{x}$ ) 来表示分析结果。单次测定值  $x_i$  与多次测定结果的算术平均值之差称为偏差。

- 绝对偏差：
$$d_i = x_i - \bar{x}$$

- 相对偏差：
$$d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\%$$





## • 2. 平均偏差

- 平均偏差是指单次测定值与平均值的偏差（取绝对值）之和，除以测定次数。即

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

- 相对平均偏差 ( $\bar{d}_r$ ) 是平均偏差在平均值中所占的百分率。

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

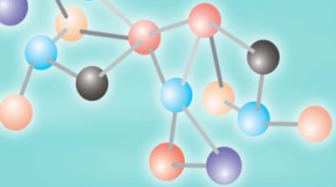
## • 3. 标准偏差

- 标准偏差又称均方根偏差。当测定次数趋于无穷大时，用总体标准偏差来表达测定结果的分散程度，其数学表达式为

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







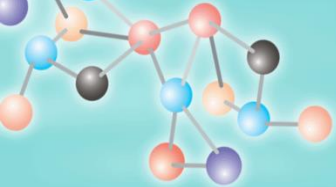
- 在一般分析工作中，测定次数是有限的， $\mu$ 值是不知道的，只能用样本标准偏差来表示精密度，其数学表达式（贝塞尔公式）为

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

- 相对标准偏差也称变异系数（**CV**）其计算式为

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

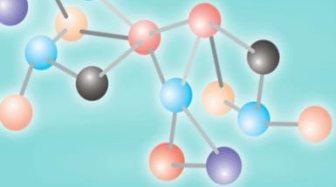




## • 四、准确度和精密度的关系

- 准确度和精密度是两个不同的概念，但它们之间有一定的关系。
- （1）好的精密度是保证良好准确度的先决条件。精密度差，所测结果不可靠，也就失去了衡量准确度的前提。对于教学实验来说，首先要重视测量数据的精密度。
- （2）高的精密度不一定能保证高的准确度，但可以找出精密而不准确的原因，而后加以校正，就可以使测定结果既精密又准确。





## • 五、误差的分类与减免

• 根据误差产生的原因和性质，误差可分为系统误差和随机误差两类。

### • 1. 系统误差

• 系统误差是由于分析过程中某种固定原因造成的。它具有单向性，其正负、大小具有一定的规律性，即在多次平行测定中系统误差会重复出现，使测定结果总是系统的偏高或偏低。若能找出其产生的原因，并设法加以校正，系统误差就可以消除，故系统误差也称可测误差。

• 系统误差产生的主要原因是：

• （1）方法误差

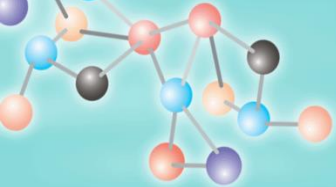
• （2）仪器误差

• （3）试剂误差

• （4）操作误差

• 系统误差可通过对照试验、空白试验、校准仪器、方法校正等方法来减免。

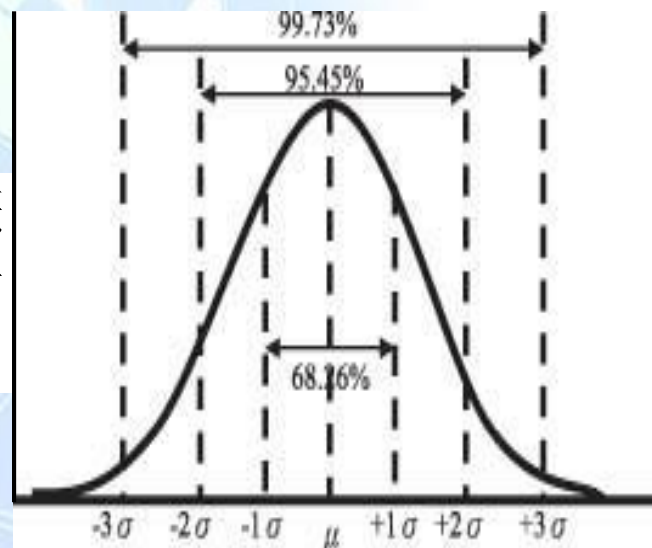




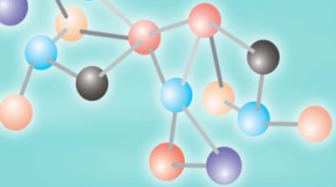
## • 2. 随机误差

- 随机误差也称偶然误差。是指测定值受各种因素的随机变动而引起的误差。
- 随机误差的形成取决于测定过程中一系列随机因素，其大小和方向都是不固定的。因此，无法测量，也不可能校正，所以随机误差又称不可测误差，它是客观存在的，不可避免的。
- 实践和理论证明，大量的随机误差服从正态分布规律，正态分布曲线（高斯曲线）如图所示
  - 单峰性 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
  - 对称性 绝对值相等的正误差和负误差出现的概率相等
  - 有界性 在一定的测量条件下，绝对值很大的误差出现的概率趋于零
  - 抵偿性 随机误差的算术平均值随着测量次数的增加而越来越趋于零。

概率







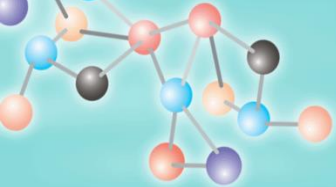
## 第三节 分析数据的处理

- 一、有效数字及其运算规则

- 1. 有效数字

- 在分析工作中，为了得到准确的分析结果，不仅要准确地进行测量，而且还要正确的记录和计算。当用数据表述测定结果时，所记录的数据的位数不仅表示数量的大小，也反映了测量的准确程度。所谓有效数字，是指分析仪器能够实际测量到的数字。在有效数字中，只有最末一位数字是估计的，是可疑的。

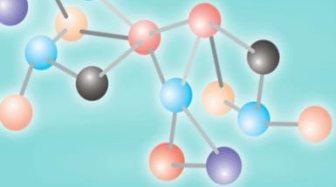




## • 2. 数字修约规则

- 在分析测定过程中，通常包括几个测量环节，然后根据测量所得数据进行计算，最后求出分析结果。但是各个测量环节的测量精度不一定完全一致，因而几个测量数据的有效数字位数也可能不同，在计算中要对多余的数字进行修约。在生产和科技工作中，应按照中华人民共和国标准GB8170-1987《数字修约规则》进行，通常称为“四舍六入五成双”法规。

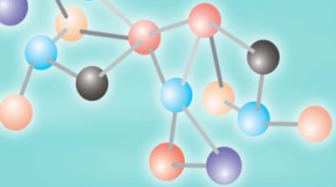




- (1) 拟舍弃数字的最左一位数字小于5时，则舍去，即保留的各位数字不变。
- 将12.1498修约到一位小数，得12.1；
- 将12.1498修约成两位有效数字，得12。
- (2) 拟舍弃数字的最左一位数字大于5时，则进一，即保留的末位数字加1。
- 将1268修约到“百”数位，得 $13 \times 10^2$ （特定时可写为1300）；
- 将1268修约成三位有效数字，得 $127 \times 10$ （特定时可写为1270）。
- (3) 拟舍弃数字的最左一位数字为5时，而其后跟有并非全部为0的数字时，则进一。
- 将10.502修约到个数位，得11；
- 将10.2567修约成三位有效数字，得10.3。
- (4) 拟舍弃数字的最左一位数字为5时，而其右面无数字或皆为0时，若保留的末位数字为奇数则进一，为偶数（包括“0”），则舍弃。
- 将0.0325修约成两位有效数字，得0.032；
- 将1.050修约到一位小数，得1.0。







### • 3. 有效数字的运算规则

- 在分析计算中，有效数字的保留也很重要。当一些准确度不同的数据进行运算时，需遵守一定的规则，以保证运算结果能真正反映实际测量的准确度。下面仅就加减法和乘除法的运算规则加以讨论。

#### • (1) 加减法

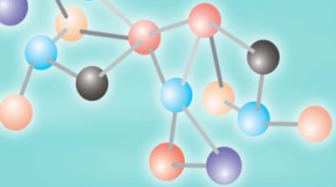
- 在加减运算中，计算结果有效数字位数的保留，以小数点后位数最少的数据为准，即以绝对误差最大的数据为准。

#### • (2) 乘除法

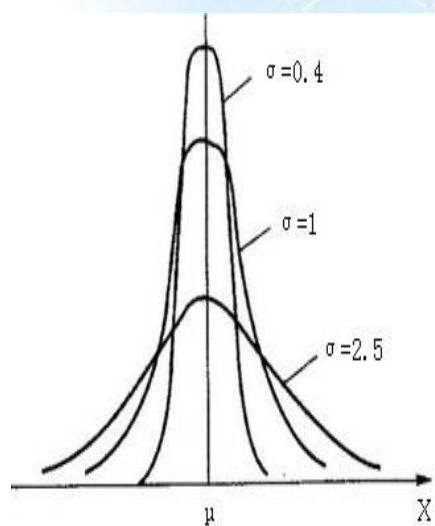
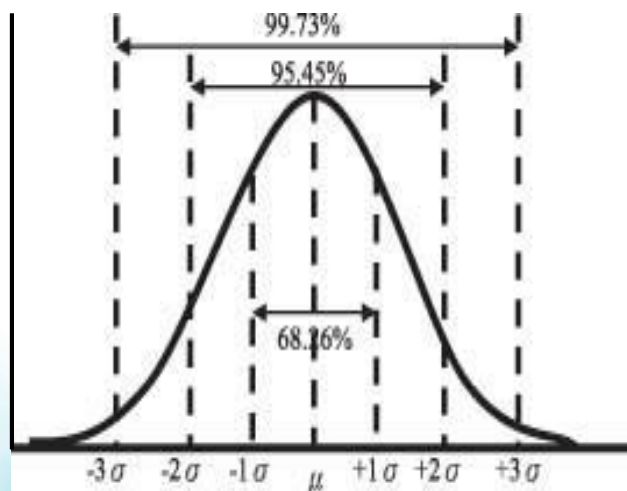
- 乘除法运算中，计算结果有效数字位数的保留，应以各数据中有效数字位数最少的数据为准，即以相对误差最大的数据为准。





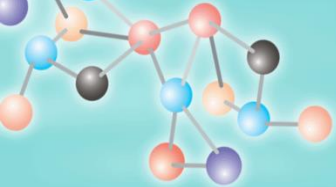


- 在实际分析工作中，测定次数是有限的，由有限次实验求的是样本平均值和标准偏差 $s$ ，不能求出总体平均值 $\mu$ 和总体标准偏差 $\sigma$ 。
- 对于不含系统误差的无数个测定数据，其误差分布可用正态分布曲线来表征。曲线的形状受总体标准偏差 $\sigma$ 控制， $\sigma$ 越小，曲线又高又窄，表明数据精密度好。



分析结果在某一范围内出现的几率称为置信度（也称置信水平），用 $P$ 表示。



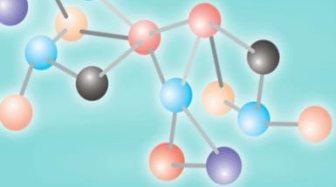


- 由统计学可以推导出有限次测量的平均值与总体平均值 $\mu$ 的关系。

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$

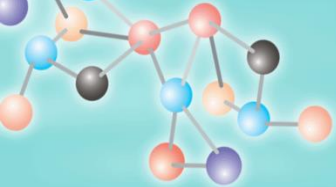
- 式中  $s$ ——标准偏差；
- $n$ ——测定次数；
- $t$ ——在选定某一置信度下的概率系数，可根据测定次数和置信度从表中查得。
- 这样可以通过有限次测量，在选定的置信度下，合理的估计出测定的平均值与真值的接近程度，即总体平均值在以测定平均值为中心的多大范围内出现，这个范围就是平均值的置信区间。





- 三、可疑数据的取舍
- 在实际工作中，常常遇到一组平行测定的分析数据中有个别数据与其他数据相差较远，应注意，不可为了单纯追求实验结果的“一致性”而把这些数据随便舍弃。如果不是由在操作过程中明显过失造成的，就要根据随机误差分布规律决定取舍。取舍的方法有很多，下面介绍两种常用的检验法。



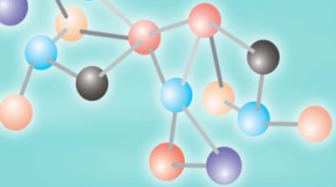


## • 1. Q检验法

- 当测定次数 $3 \leq n \leq 10$ 时,根据所要求的置信度,按照下列步骤,检验可疑数据是否应舍弃。
- (1) 将各数据从小到大排列:  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ;
- (2) 求出最大值与最小值之差 $x_n - x_1$ ;
- (3) 求出可疑数据 $x_n$ 或 $x_1$ 与其邻近数据之差 $x_n - x_{n-1}$  或 $x_2 - x_1$ ;
- (4) 求出  $Q$  或;
- (5) 根据测定次数 $n$ 和要求的置信度, 查表得 $Q_{\text{表}}$  ;
- (6) 将 $Q$ 与 $Q_{\text{表}}$  比较, 若 $Q > Q_{\text{表}}$  ,则相应的可疑值应舍去, 否则应予以保留。

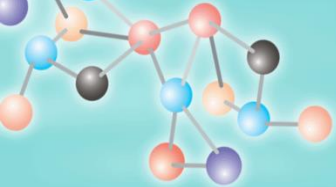






- **2.  $4\bar{d}$  检验法**
- $4\bar{d}$  检验法即4倍平均偏差法，检验方法如下：
- （1）求出除可疑值外的其余数据的平均值  $\bar{x}$  和平均偏差  $\bar{d}$  ；
- （2）求出可疑值与平均值之差的绝对值  $|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|$  ；
- （3）将该绝对值  $|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|$  与  $4\bar{d}$  比较，若  $|x_{\text{可疑}} - \bar{x}| \geq 4\bar{d}$  ，则可疑值舍弃，否则保留。



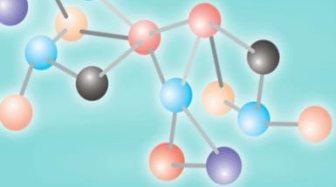


## • 二、滴定反应的条件与滴定方式

### • 1. 滴定反应的条件

- (1) 反应定量完成。即被测组分与标准溶液之间的反应按一定的化学方程式进行完全 ( $>99.9\%$ )，无副反应的发生，这是定量计算的基础。
- (2) 反应速率要快。滴定反应要求在瞬间完成，对于速率慢的反应，应采取适当措施（如加热、加催化剂等）提高其反应速率。
- (3) 能用比较简便的方法确定滴定终点。

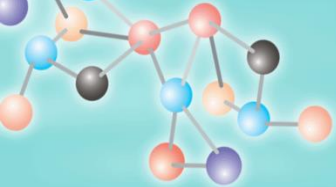




## • 2. 滴定方式

- (1) 直接滴定法 凡是滴定剂与被测组分的反应满足上述滴定反应的条件，就可以用标准溶液直接滴定被测的物质，这种滴定方式称为直接滴定法。
- (2) 返滴定法 当反应速率较慢、待测物难溶于水或没有合适的指示剂时，可在待测物中先加入适当过量的标准溶液，使之充分反应。待反应完成后，再用另一种标准溶液滴定剩余的第三种标准溶液，从而求出待测组分的含量，这种滴定方式称为返滴定法。
- (3) 置换滴定法 对于没有定量关系或伴有副反应的反应，可以先用适当的试剂与待测物反应，置换出可被准确滴定的物质，然后再用适当的标准溶液进行滴定，这种滴定方式称为置换滴定法。
- (4) 间接滴定法 对于不能与滴定剂直接反应的物质，可以通过另外的化学反应间接进行滴定。





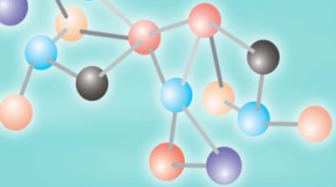
### • 三、基准物质与标准溶液

#### • 1. 基准物质

- 基准物质是用于直接配制或标定标准溶液的物质，也称标准物质。基准物质必须符合以下要求：
- （1）物质的组成和化学式应完全符合。若含结晶水，如草酸  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  等，其结晶水的含量也应与化学式完全相符。
- （2）物质必须具有足够的纯度，即主要成分含量在99.9%以上，所含杂质不影响滴定反应的准确度。
- （3）试剂性质稳定。
- （4）基准物质最好具有较大摩尔质量，以减小称量误差。







## • 2. 标准溶液的配制

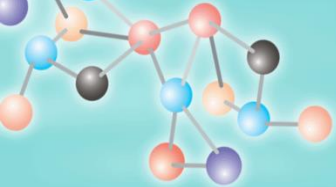
### • (1) 直接法

- 准确称取一定量的基准物质，用适当溶剂溶解后，定量转移至容量瓶中，稀释至刻度，根据称取的物质的质量和溶液的体积，计算出该标准溶液的浓度，这种方法称为直接配制法。只有基准物质才能用直接法配制其标准溶液。例如，称取4.9030g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  基准物质，置于烧杯中，用水溶解后，转移到1L容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，即得0.016 67mol/L  $\text{KCrO}_7$  标准溶液。

### • (2) 间接法（也称标定法）

- 实际分析中用来配制标准溶液的物质大多不是基准物质，如酸碱滴定中所用的HCl、NaOH，氧化还原滴定中使用的 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等试剂，都不能直接配制成标准溶液，需采用间接法。即先将其配制成接近于所需浓度的溶液，用基准物质或另一种标准溶液来确定它的准确浓度，这种确定浓度的操作称为标定。





## • 四、标准溶液浓度表示方法

### • 1. 物质的量浓度

- 是指单位体积溶液中所含溶质的物质的量 ( $n$ )。如B物质的量浓度以符号  $c(B)$  表示, 即

$$c(B) = \frac{n(B)}{V(B)}$$

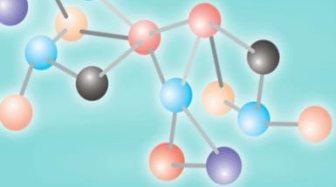
$$n(B) = \frac{m(B)}{M(B)}$$

### • 2. 滴定度

- 滴定度是指与每毫升标准溶液相当的被测组分的质量, 用

$T_{\text{待测物/滴定剂}}$  表示。滴定度的单位为g/mL。





- 若被测物是固体，其质量为 $m(A)$ ，摩尔质量为 $M(A)$ ，到达化学计量点时用去浓度为 $c(B)$ 的滴定剂的体积为 $V(B)$ ，则

$$c(B) \cdot V(B) = \frac{b}{a} \cdot \frac{m(A)}{M(A)}$$

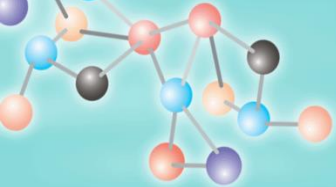
- 若被测物是溶液，其体积为 $V(A)$ ，浓度为 $c(A)$ ，到达化学计量点时用去浓度为 $c(B)$ 的滴定剂的体积为 $V(B)$ ，则

$$c(A) V(A) = \frac{a}{b} c(B) V(B)$$

- 2. 物质的量浓度 $c$ 与滴定度 $T$ 之间的关系

$$T_{A/B} = \frac{a}{b} \cdot \frac{c(B)M(A)}{1000}$$





- **3. 被测组分质量分数的计算**

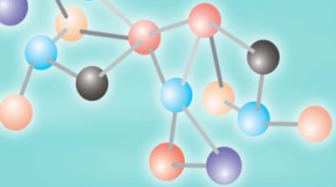
- 在滴定分析中，若准确称取试样的质量为 $m_s$ ，测得被测组分的质量为 $m$ ，则被测组分在试样中的质量分数 $\omega(A)$ 为

$$\omega(A) = \frac{m}{m_s} \times 100\%$$

$$\omega(A) = \frac{\frac{a}{b} \cdot c(B) \cdot V(B) \cdot M(A)}{m_s} \times 100\%$$



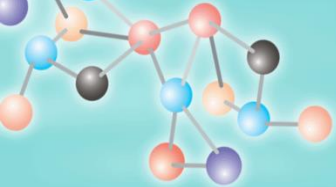




## • 二、基本单元法

- 基本单元可以理解为参加化学反应的最小单位。基本单元可以是电子、离子、原子、分子等基本粒子，也可以是这些粒子的集合体。对于化学分析，不同的反应类型，基本单元的选择依据有所区别。
- 对于酸碱反应，根据反应中转移的质子数来确定酸碱的基本单元，即以转移一个质子的特定组合作为反应物的基本单元。
- 对于氧化还原反应，其反应物基础单元的选取应根据反应中转移的电子数。
- 对配位滴定和沉淀滴定这两种反应类型，由于化学反应相对简单，运用比例法计算较容易。





- 运用基本单元法计算应遵循“等物质的量”原则，即在选取基本单元的前提下，凡参加反应的物质的量相等，可表示为

$$n(A) = n(B)$$

- 式中  $n(A)$ ——A物质的物质的量，mol；
- $n(B)$ ——B物质的物质的量，mol。
- 计算时应注意：物质的质量和体积与所选取的基本单元无关；与基本单元有关的是物质的量、摩尔质量及浓度。

