

分析化学主要计算公式总结

第二章 误差和分析数据处理

(1) 误差

绝对误差 $\delta = x - \mu$ 相对误差 = $\delta / \mu * 100\%$

(2) 绝对平均偏差:

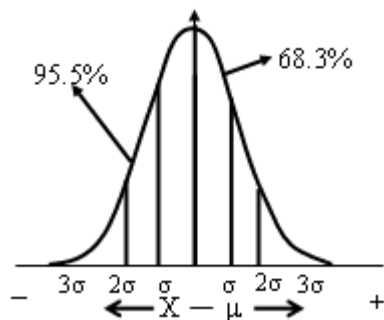
$\Delta = (|\Delta_1| + |\Delta_2| + \dots + |\Delta_n|) / n$ (Δ 为平均绝对误差; Δ_1 、 Δ_2 、 \dots 、 Δ_n 为各次测量的平均绝对误差)。

(3) 标准偏差

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

相对标准偏差 (RSD) 或称变异系数 (CV) $RSD = S / \bar{X} * 100\%$

(4) 平均值的置信区间:



* 真值落在 $\mu \pm 1\sigma$ 区间的几率即置信度为 68.3%

* 置信度——可靠程度

* 一定置信度下的置信区间—— $\mu \pm 1\sigma$

对于有限次数测定真值 μ 与平均值 \bar{x} 之间有如下关系：

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

s : 为标准偏差

n : 为测定次数

t : 为选定的某一置信度下的几率系数(统计因子)

(5) 单个样本的 t 检验

目的：比较样本均数 所代表的未知总体均数 μ 和已知总体均数 μ_0 。

计算公式：

t 统计量：
$$t = \frac{\bar{X} - \mu_0}{s/\sqrt{n}}$$

自由度： $v = n - 1$

适用条件：

- (1) 已知一个总体均数；
- (2) 可得到一个样本均数及该样本标准误；
- (3) 样本来自正态或近似正态总体。

例 1 难产儿出生体重 $n=35$, $\bar{X}=3.42$, $S =0.40$,

一般婴儿出生体重 $\mu_0=3.30$ （大规模调查获得），问相同否？

解：1. 建立假设、确定检验水准 α

$H_0: \mu = \mu_0$ （无效假设, null hypothesis）

$H_1: \mu \neq \mu_0$ （备择假设, alternative hypothesis,）

双侧检验，检验水准： $\alpha=0.05$

2. 计算检验统计量

$$t = \frac{\bar{X} - \mu_0}{S/\sqrt{n}} = \frac{3.42 - 3.30}{0.40/\sqrt{35}} = 1.77, \quad v=n-1=35-1=34$$

3. 查相应界值表，确定 P 值，下结论

查附表 1， $t_{0.05/2, 34} = 2.032$ ， $t < t_{0.05/2, 34}$ ， $P > 0.05$ ，按 $\alpha=0.05$ 水准，不拒绝 H_0 ，两者的差别无统计学意义

(6) F 检验法是英国统计学家 Fisher 提出的，主要通过比较两组数据的方差 S^2 ，以确定他们的精密度是否有显著性差异。至于两组数据之间是否存在系统误差，则在进行 F 检验并确定它们的精密度没有显著性差异之后，再进行 t 检验。样本标准偏差的平方，即（“ 2 ”是表示平方）：

$$S^2 = \sum (X - \bar{X})^2 / (n-1)$$

两组数据就能得到两个 S^2 值, $S_{大}^2$ 和 $S_{小}^2$
 $F = S_{大}^2 / S_{小}^2$

由表中 $f_{大}$ 和 $f_{小}$ (f 为自由度 $n-1$), 查得 F 表,
 然后计算的 F 值与查表得到的 F 表值比较, 如果
 $F < F_{表}$ 表明两组数据没有显著差异;

$F \geq F_{表}$ 表明两组数据存在显著差异

(7) 可疑问值的取舍: G 检验法 $G = \frac{|x - \bar{x}|}{S}$

第三章 滴定分析法概论

主要化学公式

(1) 物质的量浓度

$$c_B = n_B / V_B$$

(2) 物质的量与质量的关系

$$n_B = m_B / M_B$$

(3) 滴定剂与待测物质相互作用的计算

$$c_A V_A = a / t c_T V_T$$

$$c_T V_T = t / a (1000 m_A / M_A)$$

(4) 滴定度与滴定剂浓度之间的关系

$$T_{T/A} = a / t c_T M_A / 1000$$

(5) 待测组分质量分数的计算

$$\omega_A = (T_{T/A} V_T) / S * 100\% = \frac{\frac{a}{t} c_T V_T M_A / 1000}{S} * 100\%$$

第4章 酸碱滴定法

(1) 共轭酸碱对 K_a 与 K_b 间的关系: $K_a K_b = K_w$

(2) 酸碱型体平衡浓度 ($[]$), 分析浓度 (c) 和分布系数 (δ_a) 之间的关系

(3) 一元强酸溶液的 pH 的计算

$$[H^+] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2} \quad \text{精确式}$$

$$pH = -\lg c \quad \text{近似式}$$

(4) 一元弱酸溶液 pH 的计算

$$[H^+] = \sqrt{[HA]K_a + K_w} \quad \text{精}$$

确式 (5-11)

(

关于 $[H^+]$ 的一元三次方程)

$$\text{其中} \quad [HA] = c[H^+] / ([H^+] + K_a)$$

• 若 $[A^-] > 20[OH^-]$ (即 $cK_a > 20K_w$), 可以忽略因水解离产生的 H^+

$$\text{PBE 简化为} \quad [H^+] \approx [A^-]$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{[HA]K_a} = \sqrt{(c - [H^+])K_a}$$

(5-12)

• 若不但 $cK_a > 20K_w$, 而且 $c/K_a > 400$ (即 $c > 20[A^-]$ 或 c

$>20[\text{H}^+]$), 也就是弱酸的解离度 $[\text{A}^-]/c < 0.05$, 就可以忽略因解离对弱酸浓度的影响, 于是

$$[\text{HA}] \approx c$$

\therefore

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a}$$

最简式

• 若 $cK_a > 20K_w$, $c/K_a < 400$, 由式 (5-12) 可得

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a}}{2} \quad \text{近似式}$$

(1)

• 若 $cK_a < 20K_w$, $c/K_a > 400$ (适用于酸极弱、且浓度极小的情况, 此时 $[\text{HA}] \approx c$), 由式 (5-11) 可得

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a + K_w}$$

近似式 (2)

(5) 多元酸溶液 pH 的计算

$$\therefore [\text{H}_2\text{A}] \approx c \quad \therefore [\text{H}^+] = \sqrt{cK_{a_1}} \quad \text{最简式}$$

(6) 两性物质 (NaHA) 溶液 pH 的计算

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} \quad \text{最简式}$$

(7) 缓冲溶液 pH 值的计算

最简式: $[\text{H}^+] = c_a/c_b \cdot K_a$

第五章 络合滴定法

(1) 酸效应系数:

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [HY] + [H_2Y] + \cdots + [H_6Y]}{[Y]}$$

$$= 1/\delta_Y$$

在副反应中分布分数 δ_Y 与 $\alpha_{Y(H)}$ 互为倒数

(1)

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[H^+]^{6+} + K_{a_1}[H^+]^5 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+]^4 + \cdots + K_{a_1}K_{a_2}\cdots K_{a_6}}{K_{a_1}K_{a_2}\cdots K_{a_6}}$$

$$= 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_6}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_5}K_{a_6}} + \frac{[H^+]}{K_{a_4}}$$

$$+ \frac{[H^+]^4}{K_{a_3}K_{a_5}\cdots K_{a_6}} + \frac{[H^+]^4}{K_{a_3}K_{a_5}\cdots K_{a_6}}$$

$$+ \frac{[H^+]^4}{K_{a_3}K_{a_5}\cdots K_{a_6}}$$

(2) 共存离子效应系数 $\alpha_{Y(N)}$

$$\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y] + [NY]}{[Y]}$$

因为 $[NY] = K_{NY}[N][Y]$

$$\text{故: } \alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY}[N]$$

(3) EDTA 与 H^+ 及 N 同时发生副反应的总的副反应系数 α_Y ,

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1$$

(4) 被测金属离子 M 的副反应系数 α_M :

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]}{[M]}$$

$$= 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n$$

若有 P 个络合物与金属发生副反应，则：

$$\alpha_{Y(N)} = \alpha_{Y(N_1)} + \alpha_{Y(N_2)} + \cdots + \alpha_{Y(N_n)} - (n-1)$$

化学计量点 pM' 的计算

$$pM' = 1/2 [p_{cM(sp)} + \lg K'_{MY}]$$

(7) 金属离子指示剂颜色转变点（变色点） pM_t 值的计算

$$pM_t = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)}$$

(8) 滴定终点误差

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{C_{M,SP} K'_{MY}}} \times 100\%$$

(9) 直接准确滴定金属离子的可行性判据：

$$\lg C_{M,sp} K'_{MY} \geq 6$$

第六章 氧化还原滴定法

(1) 氧化还原电对的电极电位——Nernst 方程式

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

(2) 以浓度替代活度，且考虑到副反应的影响，则电对在 25C 时的条件电位

$$E^{\theta'} = E^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_O \alpha_R}{\gamma_R \alpha_O}$$

(3) 氧化还原反应的条件平衡常数 K' (25C 时)

$$\lg K' = \frac{(E^{\circ'}_1 - E^{\circ'}_2)n}{0.059}$$

(4) 氧化还原滴定化学计量点时的电位值 ϕ_{sp}

$$E_{sp} = \frac{n_1 E^{\circ'}_1 + n_2 E^{\circ'}_2}{n_1 + n_2}$$

(5) 氧化还原滴定突跃范围计算式

$$\phi_2' + 0.59 \cdot 3/n_2 (V) - \phi_1' + 0.59 \cdot 3/n_1 (V)$$

(6) 氧化还原指示剂变色的电位范围

$$\phi' \pm 0.059/n (V)$$

第 7 章 沉淀滴定法和重量滴定法

主要计算公式

(1) 沉淀溶解积 $pK_{sp} = pAg + pX$

(2) 化学计量点 $pAg = pX + 1/2 pK_{sp}$

(3) 质量分数计算

$$\omega = (CV \cdot M / 1000) / m_s \cdot 100\%$$

(4) 1:1 型的 MA 沉淀溶解度的计算

$$S = \sqrt{K_{sp}'} = \sqrt{K_{sp} a_M a_A}$$

(4) 化学因数（或称换算因数）F

$m' = mF$ （m 为称量形式的质量，m' 为被测成分的质量）

(6) 被测成分的质量分数 ω

$$\omega = mF / m_e \times 100\%$$

第八章 电位分析法及永停分析法

主要计算公式

(1) 电池电动势： $E_{\text{电池}} = \phi_{(+)} - \phi_{(-)}$

(2) 直接电位法测定溶液 pH

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + (E_x - E_s) / 0.059 \quad (25^\circ\text{C})$$

(3) 离子选择电极的电位 ϕ

$$\phi = K \pm 2.303RT/F \cdot \lg a_i = K' \pm 2.303RT/F \cdot \lg c_i$$

$$K' = K \pm 2.303RT/nF \cdot \lg (f_i / a_i)$$

(4) 干扰响应离子存在时离子选择电极的电位值

$$\phi_M = K \pm \frac{0.059}{n_i} \lg(a_i + K_{i,j} \cdot a_j^{z_i/z_j})$$

(5) 离子选择电极两次测量法计算待测溶液中离子的浓度

$$E_x - E_s = \pm 2.303RT/nF \cdot (\lg c_x - \lg c_s)$$

(6) 标准加入法计算待测溶液的离子浓度

$$\Rightarrow C_X = \frac{C_S V_S}{(V_X + V_S) \cdot 10^{\Delta E/S} \cdot V_X}$$

$$(2)\text{式} - (1)\text{式}, \text{ 且令 } S = \frac{2.303RT}{nF}$$

(7) 直接电位法测量误差的计算式

$$\Delta c/c = nF/RT * \Delta E \approx 39n \Delta E$$

第 9 章 光学分析法概论

主要计算公式

(1) 光的波动性用波长 λ ，波数 σ 和频率 ν 作为表征 λ 是在波的传播路线上具有相同振动相位的相邻两点之间的线性距离，常用 nm 作为单位。 σ 是每厘米长度中波的数目，单位 cm^{-1} 。 ν 是每秒内的波动次数，单位 Hz。在真空中波长，波数和频率的关系为： $\nu = c/\lambda$ $\sigma = 1/\lambda = \nu/c$

(2) 光的微粒性用每个光子具有的能量 E 作为表征 光子的能量与频率成正比，与波长成反比。它与频率、波长的关系为

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\sigma$$

第 10 章 紫外-可见分光光度法

(1) Lamber-Beer 定律

$$A = -\lg T = \epsilon c l$$

(2) 摩尔吸光定律 ϵ

$$\epsilon = E \frac{1\%}{1\text{cm}} * \frac{M}{10}$$

(3) 双波长法计算公式

$$\Delta A = A_2 - A_1 = A_{2a} - A_{1a} = (\epsilon_{2a} - \epsilon_{1a}) c_a l$$

第 11 章 荧光分析法

(1) 荧光效率

Φ_f = 发射荧光的光子数 / 吸收激发光的光子数

(2) 荧光强度 F 与荧光物质浓度 c 的关系 ($E_c \leq 0.05$)

$$F = 2.3 K'_{I_0} E_c I$$

(3) 比例法:

$$(F_s - F_0) / (F_x - F_0) = c_s / c_x$$

$$C_x = (F_x - F_0) / (F_s - F_0) * c_s$$

第 12 章 原子吸收分光光度法

主要计算公式

(1) 波尔兹曼分布律

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} \exp\left(-\frac{E_j - E_0}{KT}\right)$$

(2) 吸收线的总半宽度

$$\Delta \nu_T = [\Delta \nu_D + (\Delta \nu_L + \Delta \nu_R + \Delta \nu_N)^2]^{1/2}$$

(3) 当使用被测原子的共振发射线作为光源，且试样中被测组分的浓度不太高时，吸收度与浓度呈线性关系。

$$A = K' c$$

第 13 章 红外分光光度法

主要计算公式

(1) 照射频率与基团振动频率的关系

$$\nu_L = \nu \Delta V \text{ 或 } \sigma_L = \sigma \Delta V$$

(2) 振动自由度

线性分子: $f=3N-5$

非线性分子: $f=3N-6$

(3) 基频峰峰位计算

$$\sigma = 1302 \sqrt{\frac{K}{u'}} \quad (\text{cm}^{-1})$$

(4) 不饱和度计算公式

$$U = (2 + 2n_4 - n_3 - n_1) / 2$$

第 14 章 核磁共振波谱法

主要计算公式

(1) 化学位移

$$\delta \text{ (ppm)} = (\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准}}) / \nu_{\text{标准}} * 10^6 = (H_{\text{标准}} - H_{\text{样品}}) / H_{\text{标准}} * 10^6$$

(2) 甲基氢、亚甲基氢与次甲基氢化学位移的计算

$$\delta = B + \sum Si$$

式中: B——基准值, 甲基为 0.87ppm, 亚甲基为 1.20ppm, 次甲基为 1.55ppm

(3) S_i =取代基对化学位移的计算

$$\delta_{\text{C=C-H}} = 5.28 + Z_{\text{同}} + Z_{\text{顺}} + Z_{\text{反}}$$

(4) 苯环芳香烃化学位移的计算

$$\delta_{\text{Ph-H}} = 7.27 - \sum Si$$

(5) 自旋系统(一级与二级图谱)的判别式

$\Delta v/J > 10$ (或 6) 为一级图谱

$\Delta v/J < 10$ (或 6) 为二级图谱

第 15 章 质谱法

主要计算公式

(1) 质谱方程式

$$m/z = \frac{H^2 R^2}{2V}$$

$$\text{或 } R = \sqrt{\frac{2V}{H^2} \frac{m}{Z}}$$

(2) 质谱仪的分辨率 $R = M/\Delta M$

(3) 亚稳离子峰质量与母离子和子离子的关系:

$$M_{m^*} = \frac{M_{m2}^2}{M_{m1}}$$

第 17 章 色谱分析法概率

3、主要计算公式

$$(1) \text{分配系数 } K = \frac{c_s}{c_m} = k \frac{V_m}{V_s}$$

(2) 容量因子

$$k = \frac{c_s V_s}{c_m V_m} = k \frac{V_s}{V_m} = \frac{t^{R'}}{t_0}$$

$$(3) \text{分配系数比: } \alpha = K_2/K_1 = k_2/k_1 = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{V'_{R2}}{V'_{R1}}$$

$$(4) \text{调整保留时间 } t_{R'} = t_R - t_0$$

$$(5) \text{调整保留体积 } V_{R'} = V_R - V_0 = t_{R'} F_c$$

$$(6) \text{保留指数 } I = 100Z + 100[\log t'_{R(x)} - \log t'_{R(z)}] / [\log t'_{R(z+1)} - \log t'_{R(z)}] \quad (\text{恒温分析})$$

式中： t'_{R} 为校正保留时间；

Z 和 $Z+1$ 分别为目标化合物（X）流出前后的正构烷烃所含碳原子的数目；

(7) 理论塔板数和有效理论塔板数

$$n = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R}{\sigma_{\frac{1}{2}}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t_R}{\sigma_{\frac{1}{2}}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

$$(8) \text{塔板高度 } H = L/n$$

$$(9) \text{分离度 } R_s = \frac{2(t_R - t_{R1})}{W_2 + W_1}$$

$$(10) \text{分离方程式 } R_s = \frac{\sqrt{n}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k_2}{1 + k_2} \right) \quad (\text{设 } n_1 = n_2 = n, W_1 \approx W_2)$$

$$(12) \frac{R_{s1}}{R_{s2}} = \sqrt{\frac{L_1}{L_2}}$$

第 18 章 经典液相色谱法

$$(1) \text{分配系数 (广义): } K = \frac{c_s}{c_m}$$

(2)、在吸附色谱法中， K 称为吸附平衡常数，即

$K_s = \frac{c_s}{c_m}$; c_a (mol/cm²) 单位吸附剂表面积所吸附溶质的物质的

量, 在离子交换色谱中, 称为选择性系数。

$$K_a = \frac{[RX^+]}{[X^+]}$$

RX^+ 为交换到树脂 (R) 上的阳离子 (X^+); 在空间排阻色谱法中, 称为渗透系数

$$K_p = \frac{[X_s]}{[X_m]}$$

(3) 容量因子 $k = \frac{W_s}{W_m} = \frac{c_s v_s}{c_m v_m} = K \frac{V_s}{V_m}$

(4) 保留比 (柱色谱) $R' = \frac{t_0}{t_R}$

(5) 比移值

$$R_t = \frac{L}{L_0} = t_0 \frac{1}{1 + K \frac{V_s}{V_m}} = \frac{1}{1 + k}$$

(6) 相对比移值 $R_t = \frac{R_{f(a)}}{R_{f(s)}} = \frac{l_a}{l_s}$

(7) 保留时间与分配系数的关系 $t_R = t_0 (1 + K \frac{V_s}{V_m}) = t_0 (1 + k)$

(8) 分离度 $R = \frac{2d}{(W_1 + W_2)} = \frac{2l_0(R_{f2} - R_{f1})}{(W_1 + W_2)}$

式中; d —两斑点质量重心间的距离 (薄层扫描所得的峰间距)

W —斑点的直径 (薄层扫描所得的峰宽)

(9) 分离数

$$SN = \frac{l_0}{b_0 + b_1} - 1$$

式中: b_0, b_1 —— R_f 等于 0 和 R_f 等于 1 的斑点数用薄层扫描所得的半峰宽

(10) 外标一点法定量

$$\frac{A_{\text{样}}}{A_{\text{标}}} = \frac{m_{\text{样}}}{m_{\text{标}}}$$

式中: $m_{\text{样}}, m_{\text{标}}$ ——样品及标准品(对照品)的量

$A_{\text{样}}, A_{\text{标}}$ ——薄层扫描获得的样品与标准品(对照品)斑点的峰面积

第 19 章

(1) 灵敏度

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta Q}$$

浓度型检测器 如果 Q 的单位为 mg/mL (组分/载气), 则 S_c 的单位为 $(\text{mV}\cdot\text{mL})/\text{mg}$

质量型检测器 如果 Q 的单位为 g/s (每秒进入检测器的克数), 则 S_m 单位为 $(\text{mV} \cdot \text{s})/\text{g}$

(2) 相对质量校正因子

$$f_m = \frac{f'_{m(i)} \cdot \frac{m_s}{A_i}}{f'_{m(s)} \cdot \frac{m_s}{A_s}}$$

(3) 面积归一化法

$$\omega(\%) = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n} * 100\% = \frac{m_i}{\sum m_i} * 100\%$$

(4) 不加校正因子的面积归一化法

$$\omega_i\% = \frac{A_i}{\sum A_i} * 100\%$$

(5) 外标单点法或直接对照法

$$C_{\text{样}} = \frac{A_{\text{样}}}{A_{\text{标}}} * C_{\text{标}}$$

(5) 内标法

$$\omega(\%) = \frac{A_i f'_i}{A_{is} f'_{is}} * \frac{m_{is}}{m} * 100\%$$

第 20 章 高效液相色谱法

主要计算公式

1) van Deemter 方程式，用于 HPLC: $H=A+C_u; C=C_m+C_{sm}$ 。 C_m 及 C_{sm} 分别为流动相及静态流动相的传质阻力系数。

2) 分离方程式

$$R = \frac{\sqrt{n}}{4} \frac{a-1}{a} \frac{k_2}{1+k_2}$$

在 HPLC 中，主要受溶剂种类的影响了，在溶剂的组成确定后， k 主要由溶剂的配比所左右。 N 决定胖瘦， k 决定保留时间， α 决定峰间距。

3) 混合溶剂的记性参数 P' 及溶剂的强度因子 S

正相色谱 $P'_{ab} \cdots = P'_{a\phi_a} + P'_{b\phi_a}$

反相色谱 $S_{ab} \cdots = S_{a\phi_a} + S_{b\phi_a}$

第二十一章 毛细管电泳法

主要计算公式

$$\mu_{app} = \mu_{ep} + \mu_{eo}$$

$$\mu_{app} = LdLt/tV \quad n = \mu_{app} * V / 2D \quad R = \frac{\sqrt{n}}{4} \frac{\Delta\mu}{4\mu}$$

————By 一切随缘