



教育部高职高专规划教材

定量化学分析

例题与习题

第三版

● 季剑波 凌昌都 主编



化学工业出版社

DINGLIANGHUAXUE FENXI LITI YU XITI



教育部高职高专规划教材

定量化学分析

例题与习题



● 季剑波 凌昌都 主编

DINGLIANGHUAXUE FENXI LITI YU XITI



化学工业出版社

· 北京 ·

本书与黄一石和乔子荣主编的《定量化学分析》教材配套使用。本书为第三版，在第一版、第二版的基础上对部分内容进行了适当调整，重新演算了所有的例题和习题。

全书共分 10 章，内容包括分析数据处理、滴定分析法、重量分析法、定量分析中常用的分离方法等。每章由“本章内容提要”“例题解析”“自测试题”等部分组成。“本章内容提要”将本章的知识点及主要内容进行概括与梳理，作为读者复习总结教材内容的参考。“例题解析”中列举了一些具有代表性的例题，并进行了详细讲解，有利于学生举一反三，更全面地掌握教材内容。“自测试题”采用多种题型，难度适中，便于学生检验学习效果。最后一章提供了 6 套综合测试题，有助于学生进行实战训练。

本教材适用于高职高专工业分析及相关专业学生使用，也可作为相关专业教师的教学参考书，还可用作从事分析测试工作的其他科技人员的业务培训和参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

定量化学分析例题与习题/季剑波, 凌昌都主编. —3 版. —北京: 化学工业出版社, 2017. 11

ISBN 978-7-122-30659-3

I. ①定… II. ①季…②凌… III. ①定量分析 IV. ①O655

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 232046 号

责任编辑: 蔡洪伟 陈有华
责任校对: 王素芹

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市瞰发装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 332 千字 2018 年 1 月北京第 3 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书自第一版 2004 年与第二版 2008 年出版发行以来，受到了广大分析工作者的欢迎，同时也受到同类职业院校的关注和肯定，作为“十二五”职业教育国家规划教材《定量化学分析》的配套用书，在教学过程中发挥了一定的积极作用。

在教学及使用过程中，本书体现了如下特色：

1. 选题精练，内容翔实，针对性强，具有明显的高等职业教育特征。
2. 教材中应用的理论正确，引用的参考资料及数据真实可靠，在同类教材中具有一定的领先性。
3. 教材中集中了各类测试的题型，可以满足不同层次的需要，特别是在职业技能鉴定、标准化考试中具有很强的参考性。

本次修订在保持第二版体系和特色的基础上，对部分内容进行了修正，对每章中的内容进行了校订，删除了部分过于复杂的理论计算题，使之更具有实用性。

本书可作为工业分析、环境工程技术、食品营养与检测、药品生产技术等专业的教材和相关专业技术人员的自学辅导教材。

本书第一版由徐州工业职业技术学院季剑波、凌昌都任主编，四川化工职业技术学院张华君、广西工业职业技术学院钟彤参编。第一版编写分工为：季剑波编写第一、第二、第四、第十章和附录，凌昌都编写第三、第五、第六章，张华君编写第七、第八章，钟彤编写第九章，全书由季剑波统稿。本书第一版由常州工程职业技术学院黄一石主审。本书第二版、第三版的修订工作由季剑波负责。在修订过程中部分教师、学生和企业分析工作者提出了不少宝贵意见，在此深表谢意。

由于编者水平有限，书中难免有疏漏与不足之处，敬请专家和读者批评指正。

编 者

2017 年 7 月

目 录

第一章 定量分析概论	1
一、本章内容提要	1
(一) 定量分析概述	1
(二) 定量分析中的误差	2
(三) 有效数字及其运算规则	2
(四) 分析数据的统计处理	3
(五) 提高分析结果准确度的方法	4
二、例题解析	4
三、自测试题	7
第二章 滴定分析概论	15
一、本章内容提要	15
(一) 滴定分析概述	15
(二) 标准溶液和基准物质	16
(三) 滴定分析的计算	17
二、例题解析	17
三、自测试题	24
第三章 酸碱滴定法	32
一、本章内容提要	32
(一) 酸碱质子理论	32
(二) 水溶液中 H^+ 浓度的计算	32
(三) 缓冲溶液	33
(四) 酸碱滴定	33
(五) 酸碱滴定的可行性	33
(六) 酸碱滴定终点的控制	34
(七) 酸碱标准滴定溶液的制备	34
二、例题解析	35
三、自测试题	45
第四章 配位滴定法	59
一、本章内容提要	59
(一) 配位滴定法概述	59
(二) 金属指示剂	60
(三) 提高配位滴定选择性的方法	61

(四) 滴定分析的应用	62
二、例题解析	62
三、自测试题	67
第五章 氧化还原滴定法	77
一、本章内容提要	77
(一) 氧化还原平衡	77
(二) 氧化还原反应的特点	77
(三) 氧化还原滴定曲线	77
(四) 氧化还原滴定法	78
(五) 氧化还原滴定法中的计算	78
二、例题解析	78
三、自测试题	92
第六章 沉淀滴定法	105
一、本章内容提要	105
(一) 沉淀滴定法对反应的要求	105
(二) 银量法确定理论终点的方法	105
(三) 沉淀滴定法标准滴定溶液的制备	106
(四) 三种银量法的特点比较	106
二、例题解析	106
三、自测试题	109
第七章 重量分析法	115
一、本章内容提要	115
(一) 重量分析法概述	115
(二) 影响沉淀溶解度的因素	116
(三) 影响沉淀纯度的因素	116
(四) 沉淀的条件和称量形的获得	117
(五) 有机沉淀剂	118
(六) 重量分析结果计算	118
二、例题解析	119
三、自测试题	126
第八章 定量化学分析中常用的分离和富集方法	132
一、本章内容提要	132
(一) 概述	132
(二) 沉淀分离法	132
(三) 溶剂萃取分离法	133
(四) 离子交换分离法	135
(五) 色谱分离法	137
(六) 挥发和蒸馏分离法	138
二、例题解析	138
三、自测试题	144
第九章 复杂物质分析	152
一、本章内容提要	152

(一) 分析试样的准备·····	152
(二) 试样的分解·····	152
(三) 测定方法的选择·····	153
(四) 复杂试样分析实例——水泥熟料的分析·····	154
二、例题解析·····	155
三、自测试题·····	157
第十章 综合测试题 ·····	160
综合测试题 (一) ·····	160
综合测试题 (二) ·····	162
综合测试题 (三) ·····	164
综合测试题 (四) ·····	167
综合测试题 (五) ·····	169
综合测试题 (六) ·····	172
参考答案 ·····	175
附录 ·····	187
附录一 弱酸在水中的离解常数 (25°C , $I=0$) ·····	187
附录二 弱碱在水中的离解常数 (25°C , $I=0$) ·····	189
附录三 金属配合物的稳定常数·····	189
附录四 金属离子与氨羧配位剂配合物的稳定常数·····	191
附录五 标准电极电位 (25°C) ·····	191
附录六 部分氧化还原电对的条件电极电位 (25°C) ·····	192
附录七 难溶化合物的活度积 ($K_{\text{sp}}^{\ominus}$) 和溶度积 (K_{sp} , 25°C) ·····	193
附录八 相对原子质量 (A_r) ·····	195
附录九 化合物的摩尔质量 (M) ·····	196
参考文献 ·····	198

第一章 定量分析概论

一、本章内容提要

(一) 定量分析概述

1. 分析化学的任务和作用

分析化学是对物质进行表征和测量的一门科学,即研究物质化学组成、含量、结构的分析方法及有关理论的一门科学,它分为定性分析和定量分析两个部分。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素或离子所组成,对于有机物质还需要确定其官能团及分子结构;定量分析的任务是测定物质各组成部分的含量。

分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一,任何科学研究只要涉及化学现象,分析化学就会作为一种手段被运用到其研究工作中去。因而分析化学在地质学、海洋学、矿物学、考古学、生物学、医药学、农业科学、材料科学、能源科学、环境科学等学科的研究中,都能提供大量的信息。在国民经济建设中,分析化学 also 具有重要的地位和作用,它是生产、科研的“眼睛”,在实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化的宏伟目标中具有重要的作用。

2. 定量分析过程

定量分析的任务是测定物质中有关组分的含量。通常分为六个步骤。

(1) 取样 取有代表性的样品,保证分析结果的准确性。所得大量的样品经过多次粉碎、过筛、混匀、缩分,以制得适量的分析试样。

(2) 试样的干燥 根据样品的性质采用在不同温度烘干的方法除去湿存水,保证试样与原样品含水量一致,再进行分析测定。

(3) 试样的分解 定量分析一般采用湿法分析,即将试样分解后转入溶液中,然后进行分析。最常用的是酸溶法,也可采用碱溶法或熔融法。

(4) 消除干扰 复杂物质中常含有多种组分,在测定其中某一组分时,共存的其他组分常产生干扰,应当消除。常用加入掩蔽剂消除干扰,用分离的方法将被测组分与干扰组分分开。

(5) 测定 根据被测组分的性质、含量和对分析结果准确度的要求,选择合适的分析方法进行测定。

(6) 计算分析结果 根据试样质量、测量所得数据和分析过程中有关反应的计量关系,计算试样中有关组分的含量。

3. 定量分析方法

(1) 方法分类 定量分析方法的分类可根据分析对象、测定原理、试样用量、被测组分含量多少和生产部门的要求分为无机分析和有机分析,化学分析和仪器分析,常量分析、半微量分析和微量分析,例行分析、快速分析和仲裁分析。

(2) 化学分析 化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法,主要有重量分析法和滴定分析法。重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。滴定分析

法是将一种已知准确浓度的试剂溶液（标准溶液），用滴定管滴加到被测物质的溶液中，直到化学反应完成为止，通过测量所消耗已知浓度的试剂的体积，依据试剂与被测物间的化学计量关系，求得被测组分的含量。

(3) 仪器分析 以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法称为仪器分析法。主要的仪器分析方法有光学分析法、电化学分析法、色谱法和其他分析法。

4. 定量分析结果的表示

(1) 按被测组分的化学表示形式表示 以实际存在形体表示（如 Ca^{2+} 等形式）；以元素形式表示（如 S、P 等形式）；以氧化物形式表示（如 Fe_2O_3 等形式）；以化合物形式表示（如 KCl 等形式）。

(2) 按被测组分的含量表示

① 固体试样：被测组分的含量通常以质量分数表示。

② 液体试样：被测组分的含量通常用体积分数或质量浓度表示。

③ 气体试样：被测组分的含量均以体积分数表示。

(二) 定量分析中的误差

1. 准确度、精密度及两者的关系

(1) 准确度 指分析结果与真实值相近的程度，它们之间的差值越小，分析结果的准确度越高。

(2) 精密度 几次平行测定结果相互接近的程度。

(3) 准确度、精密度两者的关系 精密度是保证准确度的先决条件；高的精密度不一定保证高的准确度。找出精密而不准确的原因，加以校正，使测定结果既精密又准确。

2. 误差的表示

(1) 误差 准确度的高低用误差来衡量，误差表示测定结果与真实值的差异。

$$\text{绝对误差} \quad E_a = x_i - x_T \quad (1-1)$$

$$\text{相对误差} \quad E_r = \frac{E_a}{x_T} \times 100\% \quad (1-2)$$

(2) 偏差 各次测定值与平均值之差称为偏差。精密度的高低用偏差表示，偏差越小说明测定值的精密度越高。

$$\text{绝对偏差} \quad d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-3)$$

$$\text{相对偏差} \quad Rd_i = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-4)$$

(3) 极差 一组测量数据中最大值与最小值之差称为极差，用字母 R 表示。

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

3. 误差的分类

(1) 系统误差 由某种固定原因造成的误差称为系统误差。它具有单向性，即大小、正负都有一定的规律性。产生系统误差的主要原因是方法误差、仪器误差、试剂误差、操作误差。

(2) 随机误差 也称偶然误差，是由一些偶然和意外的原因产生的。其大小、正负不定，是非单向性的。

(三) 有效数字及其运算规则

1. 有效数字的定义

在分析工作中实际能测量得到的数字称为有效数字。

2. 有效数字的修约规则

我国的国家标准对数字修约有如下规定：“四舍六入五成双”，即若被修约的那个数字小于5（不包括5）时，则舍去；若被修约的那个数字大于5（不包括5）时则进一；若被修约的那个数字等于5，其右边的数字并非全部为零时，则进一；若被修约的那个数字等于5，其右边的数字皆为零时，所拟保留的末位数字若为奇数则进一，若为偶数（包括“0”），则不进。

3. 有效数字的运算规则

① 当几个数据相加或相减时，它们的和或差只能保留一位可疑数字，以小数点后位数最少（即绝对误差最大）的数据为依据。

② 几个数据相乘除时，积或商的有效数字位数的保留，以其中相对误差最大的那个数据，即有效数字位数最少的那个数据为依据。

③ 在计算和取舍有效数字位数时应注意如下几个问题：

a. 在某一数字中第一位有效数字大于或等于8，则有效数字的位数可多算一位。

b. 在分析化学计算中，如遇到倍数、分数，数字可视为足够准确，不考虑其有效数字位数。

c. 平衡常数的计算，一般保留两位或三位有效数字，pH 通常取两位有效数字。

d. 定量分析的结果，对于高含量组分（ $\geq 10\%$ ），分析结果为四位有效数字；对于中含量（ $1\% \sim 10\%$ ）范围内，要求有三位有效数字；对于微量组分（ $< 1\%$ ），一般只要求两位有效数字。

（四）分析数据的统计处理

1. 测量值的集中趋势和分散程度

（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

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

（2）中位数 中位数是指一组平行测定数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。

2. 数据分散程度的表示

（1）平均偏差

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

（2）相对平均偏差

$$R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-7)$$

（3）标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-8)$$

3. 正态分布

分析数据的分布形状一般都近似接近于正态分布。正态分布曲线清楚地反映出随机误差的规律性：

（1）正误差和负误差出现的机会相等；

(2) 小误差出现的概率大于大误差出现的概率;

(3) 特别大的误差出现的概率小。

4. 分析数据的可靠性检验

(1) t 检验法

① 平均值与标准值的比较: 在分析工作中为了检查某一分析方法或过程是否存在较大的系统误差, 可用标准试样作 n 次测定, 然后利用 t 检验法检验测定结果的平均值 ($\bar{x}$) 与标准试样的标准值 (μ) 之间是否存在显著性差异。

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \times \sqrt{n} \quad (1-9)$$

用上式计算出 t 值, 再根据置信度 (通常是取 95%) 和自由度 f , 查出 t 值进行比较。如果 $t_{\text{计}} > t_{\text{表}}$, 说明 $\bar{x}$ 与 μ 有显著性差异, 表示有系统误差存在; 如果 $t_{\text{计}} < t_{\text{表}}$, 说明 $\bar{x}$ 与 μ 没有显著性差异, 表示该方法没有系统误差存在。

② 两组平均值的比较: 在化学分析的试验中, 往往要对两种分析方法、两个不同实验室或两个分析人员的分析结果进行比较。对同一试样各作若干次平行测定, 得到两组数据, 用 t 检验法比较它们的平均值, 从而判断它们之间是否存在显著性差异。

(2) Q 检验法 当测定次数 $n=3\sim 10$ 时, 根据所要求的置信度, 按下列步骤, 检验可疑值是否可以弃去。

① 将所有测定数据按递增的顺序排列: $x_1, x_2, \dots, x_n$ 。 x_1 或 x_n 可能是可疑值。

② 计算统计值 Q : 若 x_1 为可疑值, 则其统计值 Q 的计算式为:

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (1-10)$$

若 x_n 为可疑值, 则其统计值 Q 的计算式为:

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (1-11)$$

③ 选定置信度 P , 由 Q 值表中查出 $Q_{P,n}$ 值。若 $Q_{\text{计}} \geq Q_P$, 可疑值即应弃去, 否则应予以保留。

(五) 提高分析结果准确度的方法

1. 消除系统误差

消除系统误差的方法有:

(1) 对照试验 用已知准确含量的标准试样 (或标准溶液), 按同样方法进行分析测定以资对照。

(2) 空白试验 在不加试样的情况下, 按照试样的分析步骤和条件而进行的测定叫做空白试验。

(3) 校准仪器 对所用的仪器如滴定管、移液管、容量瓶、天平砝码等进行校准, 求出校正值, 以消除由仪器带来的误差。

(4) 方法校正 用其他方法对某些分析方法带来的系统误差进行校正。

2. 减少随机误差

通过进行多次平行测定减少随机误差。

二、例题解析

【例 1-1】 用加热挥发法测定 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的含量时, 称样 0.5000g, 已知分

析天平的称量误差为±0.1mg，问分析结果应以几位有效数字报出？

解 因为通常报告分析结果的要求是：对于高含量组分（例如>10%）的测定，一般要求分析结果有四位有效数字，而 BaCl₂ · 2H₂O 中结晶水的含量大于 10%，所以分析结果应以四位有效数字报出。

【例 1-2】 根据有效数字的运算规则，计算下列结果：

- (1) 7.9936÷0.9967-5.02=?
- (2) 0.0325×5.103×60.06÷139.8=?
- (3) 0.414÷(31.3×0.0530)=?
- (4) 1.276×4.17+1.7×10⁻⁴-0.0021764×0.0121=?
- (5) 213.64+4.4+0.3244=?
- (6) pH=1.05, c(H⁺)=?

- 解**
- (1) 原式=8.02-5.02=3.00
 - (2) 原式=0.0325×5.10×60.1÷140=0.07115=0.0712
 - (3) 原式=0.414÷1.66=0.249
 - (4) 原式=1.28×4.17+1.7×10⁻⁴-0.00218×0.0121=5.34+0.00017+0.000026=5.34
 - (5) 原式=213.6+4.4+0.3=218.3
 - (6) pH=-lgc(H⁺)=1.05, c(H⁺)=10^{-1.05}=10^{0.95}×10⁻²=8.9×10⁻²

【例 1-3】 分析某铜矿样品，所得三次测定结果为：24.87%，24.93%和 24.69%。若铜的真实含量为 25.06%，问分析结果的平均值是多少？它的绝对误差为多少？

解 平均值 $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{(24.87 + 24.93 + 24.69)\%}{3} = 24.83\%$

绝对误差 $E_a = \bar{x} - x_T = 24.83\% - 25.06\% = -0.23\%$

【例 1-4】 甲乙两人用光度法测定铝合金中微量锌的含量，结果如下。

- 甲：0.19%，0.19%，0.20%，0.21%，0.21%
- 乙：0.18%，0.20%，0.20%，0.20%，0.22%

比较两人测得值的精密度，分别以平均偏差和标准偏差表示。

解 由题意可得下表

甲的测定结果			乙的测定结果		
$x_i/\%$	$ x_i - \bar{x} /\%$	$(x_i - \bar{x})^2/(\times 10^{-4})$	$x_i/\%$	$ x_i - \bar{x} /\%$	$(x_i - \bar{x})^2/(\times 10^{-4})$
0.19	0.01	0.0001	0.18	0.02	0.0004
0.19	0.01	0.0001	0.20	0.0	0.0
0.20	0.0	0.0	0.20	0.0	0.0
0.21	0.01	0.0001	0.20	0.0	0.0
0.21	0.01	0.0001	0.22	0.02	0.0004
$\bar{x}=0.20$	$\Sigma=0.04$	$\Sigma=0.0004$	$\bar{x}=0.20$	$\Sigma=0.04$	$\Sigma=0.0008$

根据式(1-6) 和式(1-8) 得

$$d_{\text{甲}} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{0.04}{5} = 0.008$$
$$d_{\text{乙}} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{0.04}{5} = 0.008$$

$$s_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0004}{4}} = 0.010$$
$$s_{\text{乙}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0008}{4}} = 0.014$$

结果表明,二人测定结果的平均偏差相同,比较不出谁的精密度好些。但对比标准偏差则乙比甲大,说明甲的精密度比乙好。因此当测定次数较多时,用标准偏差来表示精密度,能将较大偏差更显著地表现出来。

【例 1-5】 标定某溶液浓度的四次结果是: 0.2041mol/L、0.2049mol/L、0.2039mol/L、0.2043mol/L。计算其测定结果的算术平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。

$$\begin{aligned}\text{解 平均值 } \bar{x} &= \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} \\ &= \frac{0.2041 + 0.2049 + 0.2039 + 0.2043}{4} \\ &= 0.2043(\text{mol/L})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{平均偏差 } \bar{d} &= \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} \\ &= \frac{|0.0002| + |0.0006| + |0.0004| + |0.0000|}{4} \\ &= 0.0003(\text{mol/L})\end{aligned}$$

$$\text{相对平均偏差 } R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} = \frac{0.0003}{0.2043} \times 100\% = 0.15\%$$

$$\begin{aligned}\text{标准偏差 } s &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{(0.0002)^2 + (0.0006)^2 + (0.0004)^2 + (0.0000)^2}{4-1}} \\ &= 0.0004(\text{mol/L})\end{aligned}$$

$$\text{相对标准偏差 } CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.0004}{0.2043} \times 100\% = 0.20\%$$

【例 1-6】 分析铁矿中铁的含量,得到如下数据: 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(相对标准偏差)。

解

$$\begin{aligned}\text{平均值 } \bar{x} &= \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} \\ &= \frac{(37.45 + 37.20 + 37.50 + 37.30 + 37.25)\%}{5} \\ &= 37.34\%\end{aligned}$$

各次测量值的偏差分别是:

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

$$\begin{aligned}\text{平均偏差 } \bar{d} &= \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} \\ &= \frac{(0.11 + 0.14 + 0.16 + 0.04 + 0.09)\%}{5} \\ &= 0.11\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{标准偏差 } s &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \\
 &= \sqrt{\frac{(0.11\%)^2 + (0.14\%)^2 + (0.16\%)^2 + (0.04\%)^2 + (0.09\%)^2}{5-1}} \\
 &= 0.13\%
 \end{aligned}$$

$$\text{变异系数 (相对标准偏差)} \quad CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.13\%}{37.34\%} \times 100\% = 0.35\%$$

【例 1-7】 对轴承合金中铟量进行了十次测定, 得到下列结果: 15.48%、15.51%、15.52%、15.53%、15.52%、15.56%、15.53%、15.54%、15.68%、15.56%, 试用 Q 检验法判断有无可疑值需弃去 (置信度为 95%)?

解 首先将各数按递增顺序排列: 15.48%、15.51%、15.52%、15.52%、15.53%、15.53%、15.54%、15.56%、15.56%、15.68%。

求出最大值与最小值之差:

$$x_n - x_1 = 15.68\% - 15.48\% = 0.20\%$$

求出可疑数据与最邻近数据之差:

$$x_n - x_{n-1} = 15.68\% - 15.56\% = 0.12\%$$

计算 Q 值:

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{0.12\%}{0.20\%} = 0.60$$

查相关数据, 当 $n=10$ 时, $Q_{0.95}=0.477$, $Q > Q_{\text{表}}$, 所以最高值 15.68% 必须弃去。此时分析结果的范围为 15.48%~15.56%, $n=9$ 。

同时, 可以检查最低值 15.48%:

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} = \frac{15.51\% - 15.48\%}{15.56\% - 15.48\%} = 0.38$$

当 $n=9$ 时, $Q_{0.95}=0.512$, $Q < Q_{\text{表}}$, 故最低值 15.48% 应予保留。

三、自测试题

(一) 名词解释

1. 绝对偏差与相对偏差。
2. 准确度与精密度。
3. 平均偏差与相对平均偏差。
4. 标准偏差、相对标准偏差。
5. 有效数字。
6. 平均值、中位数。
7. 对照试验与空白试验。

(二) 是非题 (正确的打“√”, 错误的打“×”)

1. 在分析数据中, 所有的“0”均为有效数字。

()

2. 误差是指测定值与真实值之差, 误差的大小说明分析结果准确度的高低。 ()
3. 随机误差影响测定结果的精密度。 ()
4. $\text{pH}=3.05$ 的有效数字是三位。 ()
5. 精密度是指在相同条件下, 多次测定值间相互接近的程度。 ()
6. 欲配制 $1\text{L } 0.02000\text{mol/L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (摩尔质量为 294.2g/mol) 溶液, 所用分析天平的准确度为 $\pm 0.1\text{mg}$, 若相对误差要求为 $\pm 0.2\%$, 则称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 时应称准到 0.001g 。 ()
7. 在没有系统误差的前提下, 总体平均值就是真实值。 ()
8. 一般来说, 精密度高, 准确度一定高。 ()
9. 移液管转移溶液后, 残留在其中的溶液量不同是偶然误差。 ()
10. 滴定分析的误差通常都比仪器分析误差小。 ()
11. 确定两组分析数据的精密度是否存在显著性差异, 常用 t 检验法检验。 ()
12. 分析者每次都读错数据属于系统误差。 ()
13. 容量分析要求越准确越好, 所以记录测量值的有效数字位数越多越好。 ()
14. 实验中发现个别数据相差较远, 为提高测定的准确度和精密度, 应将其舍去。 ()
15. 系统误差总是出现, 偶然误差偶然出现。 ()

(三) 填空题

1. 按照有效数字的运算规则, 下列计算式的结果各应包括几位有效数字?
 - (1) $213.64 + 4.402 + 0.3244$ 是_____位。
 - (2) $\text{pH}=0.03$, 求 H^+ 浓度是_____位。
 - (3) $\frac{0.1000 \times (25.00 - 1.52) \times 264.47}{1.000 \times 1000}$ 是_____位。
 - (4) 4.80×10^{-2} 是_____位。
2. 有效数字的修约规则是_____。
3. 在分析过程中, 下列情况各造成何种误差 (系统、随机)?
 - (1) 称量过程中天平零点略有变动, 是_____误差。
 - (2) 分析用试剂中含有微量待测组分, 是_____误差。
 - (3) 重量分析中, 沉淀溶解损失, 是_____误差。
 - (4) 读取滴定管读数时, 最后一位数值估测不准, 是_____误差。
4. 用氧化还原滴定法测得 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中铁的含量为 20.01% 、 20.03% 、 20.04% 、 20.05% 。则这组测量值的平均值为_____, 中位数为_____, 相对平均偏差为_____。
5. 定量分析中_____误差影响测定结果的准确度, _____误差影响测定结果的精密度。
6. _____误差是定量分析中误差的主要来源, 它影响分析结果的_____。
7. 随机误差出现的规律是: 小误差出现的概率_____, 大误差出现的概率_____, 特别大的误差出现的概率_____, 绝对值相等的正负误差出现的概率大致一样。
8. 在 $3 \sim 10$ 次的分析测定中, 离群值的取舍常用_____法。
9. 试剂中含微量的被测成分会引起_____误差。
10. 称量时, 天平零点稍有变动会引起_____误差。
11. 根据化学反应的分类, 滴定分析法可分为_____滴定法、_____滴定法、_____滴定法、_____滴定法四种。
12. 平均值的标准差与测量次数的平方根成_____。

13. 检验并消除系统误差的常用方法是_____、_____、_____和_____。
14. 现有两组分析数据, 欲比较它们的精密度间有无显著性差异, 则应用_____检验法。
15. 某学生测定铁矿中铁的百分含量, 得到如下数据: 33.64%、33.83%、33.40%、33.50%。经计算得出结果的平均值为_____, 平均偏差为_____, 标准偏差为_____, 变异系数为_____。
16. 在未作系统误差校正的情况下, 某分析人员多次测定结果的重现性很好, 则他的分析准确度_____。
17. 多次分析结果的重现性愈_____, 则分析的精密度_____。
18. 在测定次数有限时标准偏差的表达式为_____, 相对标准偏差也称_____, 表达式为_____。
19. 可疑数据取舍的方法很多, 从统计观点来考虑, 比较严格而使用又方便的是_____法, 它适用于测定次数为_____。如要求的置信度为90%, 则决定取舍的原则是 Q 与 $Q_{0.90}$ 比较, 若_____, 则弃去可疑值, 否则应予保留。

(四) 选择题

1. 试液取样量为1~10mL的分析方法称为()。
- A. 微量分析 B. 常量分析 C. 半微量分析
D. 超微量分析 E. 痕量分析
2. 下列论述中, 正确的是()。
- A. 准确度高, 一定需要精密度高 B. 进行分析时, 过失误差是不可避免的
C. 精密度高, 准确度一定高 D. 精密度高, 系统误差一定高
E. 分析工作中, 要求分析误差为零
3. 下列论述中错误的是()。
- A. 方法误差属于系统误差 B. 系统误差包括操作误差
C. 系统误差又称可测误差 D. 系统误差呈正态分布
E. 系统误差具有单向性
4. 准确度、精密度、系统误差、偶然误差之间的关系是()。
- A. 准确度高, 精密度一定高 B. 准确度高, 系统误差、偶然误差一定小
C. 精密度高, 不一定能保证准确度高 D. 系统误差小, 准确度一定高
E. 偶然误差小, 准确度一定高
5. 用EDTA法测定石灰石中CaO的含量, 经四次平行测定, 得CaO平均含量为27.50%, 若真实含量为27.30%, 则 $27.50\% - 27.30\% = 0.20\%$ 为()。
- A. 绝对偏差 B. 相对偏差 C. 绝对误差
D. 相对误差 E. 标准偏差
6. 以下哪些是系统误差的特点()。
- A. 误差可以估计其大小
B. 误差是可以测定的
C. 在同一条件下重复测定中, 正负误差出现的机会相等
D. 它对分析结果影响比较恒定
E. 通过多次测定可以减少系统误差
7. 滴定分析中要求测定结果的误差应()。
- A. 等于0 B. 没有要求 C. 略大于允许误差

- D. 等于公差 E. 小于允许误差
8. 可用下述哪种方法减少测定过程中的偶然误差 ()。
- A. 进行对照试验 B. 进行空白试验
C. 进行仪器校准 D. 进行分析结果校正
E. 增加平行试验的次数
9. 测定中出现下列情况, 属于偶然误差的是 ()。
- A. 滴定时所加试剂中含有微量的被测物质
B. 某分析人员几次读取同一滴定管的读数不能取得一致
C. 某分析人员读取滴定管读数时总是偏高或偏低
D. 甲乙两人用同样的方法测定, 但结果总不能一致
E. 滴定时发现有少量溶液溅出
10. 分析测试中, 偶然误差的特点是 ()。
- A. 大小误差出现的概率相等 B. 正负误差出现的概率相等
C. 正误差出现的概率大于负误差 D. 负误差出现的概率大于正误差
E. 误差数值固定不变
11. 引起偶然误差的原因是 ()。
- A. 试剂不纯 B. 偶然原因 C. 固定的原因
D. 有时固定有时不固定 E. 个人操作失误引起的
12. 下列有关偶然误差的论述中不正确的是 ()。
- A. 偶然误差具有随机性
B. 偶然误差的数值大小、正负出现的机会是均等的
C. 偶然误差具有单向性
D. 偶然误差在分析中是无法避免的
E. 偶然误差是由一些不确定的偶然因素造成的
13. 下述情况中引起偶然误差的是 ()。
- A. 重量法测定二氧化硅时, 试液中硅酸沉淀不完全
B. 读取滴定管读数时, 最后一位数字估测不准
C. 使用腐蚀了的砝码进行称量
D. 使用试剂中含有被测组分
E. 标定 EDTA 时, 所用金属锌不纯
14. 下述情况所引起的误差中, 不属于系统误差的是 ()。
- A. 移液管转移溶液之后残留量稍有不同
B. 称量时使用的砝码锈蚀
C. 滴定管刻度未经校正
D. 以失去部分结晶水的硼砂作为基准物质标定盐酸
E. 天平的两臂不等长
15. 下述情况中, 使结果产生正误差的是 ()。
- A. 以硫酸钡重量法测定钡时, 沉淀剂硫酸加入量不足
B. 以失去结晶水的硼砂为基准物质标定盐酸溶液的浓度
C. 测定某石料中钙镁含量时, 试样在称量时吸潮了
D. 以重铬酸钾滴定亚铁时, 酸式滴定管没有用重铬酸钾标准溶液荡洗
E. 标定氢氧化钠溶液的邻苯二甲酸氢钾中含有少量邻苯二甲酸