



普通高等教育“十二五”规划教材

四川省“十二五”普通高等教育本科规划教材

无机及分析化学 学习指导 (第二版)

钟国清 主编



科学出版社

普通高等教育“十二五”规划教材
四川省“十二五”普通高等教育本科规划教材

无机及分析化学学习指导

(第二版)

钟国清 主编

科学出版社

内 容 简 介

本书是《无机及分析化学(第二版)》(钟国清主编,科学出版社,2014年)配套的教学辅助用书,章节顺序与该教材一致。内容包括各章的学习要求、内容要点、例题解析、习题解答、自测习题及答案。通过对精选的例题解析和教材后的习题解答,分析解题方法、技巧和过程,旨在引导学生审题和解题,巩固和掌握有关的基本原理和基本知识。此外,还有若干套模拟试题和硕士研究生入学试题。

本书可供工、农、林、水产、医、师范等高等院校材料类、环境类、生物类专业本科生学习无机及分析化学课程时参考使用,是相关专业考研的参考资料,同时也可供其他院校的学生和教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学学习指导/钟国清主编.—2版.—北京:科学出版社,2014.6

普通高等教育“十二五”规划教材 四川省“十二五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-03-041230-0

I. ①无… II. ①钟… III. ①无机化学-高等学校-教学参考资料②分析化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①061②065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 126416 号

责任编辑:郑祥志/责任校对:张怡君

责任印制:阎磊/封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市农林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



*

2007年7月第一版 开本:787×1092 1/16

2014年6月第二版 印张:21 1/2

2014年6月第一次印刷 字数:564 000

定价:49.80元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《无机及分析化学学习指导》(第二版)

编写委员会

主 编 钟国清

副主编 蒋琪英 方景毅 王崇臣 朱远平

编 委(按姓名汉语拼音排序)

陈 阳 方景毅 蒋琪英 焦 钰

沈 娟 王崇臣 王海荣 杨定明

张 欢 张廷红 张万明 郑 飞

钟国清 朱远平

第二版前言

本书和配套的《无机及分析化学(第二版)》、《无机及分析化学实验》为四川省“十二五”普通高等教育本科规划教材。

本书第一版自2007年出版以来,受到广大读者的喜爱和欢迎,启迪了学生的科学思维,起到了答疑解惑和提高学生独立学习与创新能力的作用。为适应新形势下无机及分析化学课程建设与教学改革的需要,编者联合有关高校对第一版进行了修订。

本书共14章,包括:绪论(误差与数据处理),气体、溶液和胶体,化学热力学初步,化学反应速率与化学平衡,物质结构基础,酸碱平衡与酸碱滴定法,沉淀溶解平衡与沉淀滴定法,氧化还原平衡与氧化还原滴定法,配位平衡与配位滴定法,吸光光度分析法,电势分析法,非金属元素化学,金属元素化学,定量分析中的分离方法等内容的学习要求、内容要点、例题解析、习题解答、自测习题及答案。本书与《无机及分析化学》教材的量和单位的体系、名称和符号以及所用物理常数均保持一致。模拟试题可使学生对本课程基本教学内容的掌握情况进行测试,是期末复习迎考的好参考。通过硕士研究生入学试题学生可以了解目前有关学校的试题类型及考试内容,以便有针对性地进行学习与复习。

参加本次修订的单位有:西南科技大学、西南石油大学、北京建筑大学、华北水利水电大学、西昌学院、嘉应学院。参加修订的人员有:陈阳(第1章),王海荣(第2、4章),方景毅(第3、5章),郑飞(第6章),张万明、焦钰(第7章),钟国清、沈娟(第8、9章),朱远平(第10章),张廷红(第11章),王崇臣(第12、14章),张欢(第13章),杨定明(模拟试题),蒋琪英(硕士研究生入学试题)。全书由主编、副主编统稿、修改,最后由钟国清通读、定稿。

由于编者的水平有限,加之时间仓促,书中难免存在疏漏之处,敬请读者批评指正。

编 者

2014年4月

第一版前言

无机及分析化学课程在材料、生物及环境学科有关专业的教学中占有举足轻重的地位,它为相应专业的后续课程的学习建立坚实的基础。长期以来我们在教学实践中体会到,无机及分析化学课程的内容多、课时相对较少、教学进度快,教师在课堂上难于列举一定数量的例题,教材因篇幅限制,例题数量有限。同时本课程一般在大学一年级的第一学期开设,学生预习、复习较吃力,学习这门课程时感到基本概念多、重点难于掌握、计算题解题困难等;特别是在许多专业的硕士研究生入学考试科目中安排有本课程,而这类参加考研的学生对本课程的学习已经是三年多前的事情了,其复习难度必然会加大。为适应上述两类学生对无机及分析化学课程学习的需要,启迪科学思维,培养学生的独立学习和创新能力,我们编写了《无机及分析化学学习指导》。

《无机及分析化学学习指导》主要解决学生在学习无机及分析化学时抓不住重点的问题,通过对教材后的习题解答,引导学生审题和解题,以掌握和巩固无机及分析化学的基本原理和基本知识;通过自测习题可检验学生的学习效果,提高学生的解题能力;模拟试题力求题目典型,覆盖面广,是学生期末考试和考研复习的好参考。

本书共 14 章,主要内容包括:误差与数据处理,气体、溶液和胶体,化学热力学初步,化学反应速率和化学平衡,物质结构基础,酸碱平衡与酸碱滴定法,沉淀溶解平衡及在定量分析中的应用,氧化还原平衡与氧化还原滴定法,配位平衡与配位滴定法,吸光光度分析法,电势分析法,定量分析中的分离方法,非金属元素化学,金属元素化学等内容的学习要求,内容要点,例题解析,习题解答,自测习题及答案。本书与《无机及分析化学》(钟国清、朱云云主编,科学出版社,2006 年)教材在量和单位的体系上、名称和符号上保持一致。学习要求:介绍该章应掌握、理解和了解的基本内容;内容要点:概括介绍该章的基本概念、有关原理、主要公式及应用;例题解析:选择一些经典的例题,分析解题的方法、技巧和过程;习题解答:对《无机及分析化学》教材课后的习题进行解答;自测习题:每章编有选择、判断、填空、简答、计算等类型的习题若干,用于检测该章主要知识的掌握情况。模拟试题可对本课程内容的全面掌握情况进行了了解,以便有针对性地学习与复习。

本书的编写人员均是长期从事无机及分析化学课程教学的第一线教师,他们对本课程的教学内容有较为全面的认识,非常熟悉学习本课程的学生们的需求和学生结业考试及研究生入学考试的情况。因此我们希望本书既能成为本科学生学习无机及分析化学课程的得力助手,又可以成为考研学生复习的参考书。

参加本书编写的单位有:西南科技大学、西南大学、石家庄学院、楚雄师范学院。本书由钟国清、朱云云任主编,张欢、陈朝晖、段书德、王波任副主编。参加编写的人员有:蒋琪英(第一章)、吴方琼(第二章)、阳泽平(第三章)、张欢(第四、八章)、钟国清(第六、十四章及试题)、杨定明(第五章)、王波(第七章)、陈朝晖(第九章)、段书德(第十章)、次立杰(第十一章)、张廷红(第十二章)、朱云云(第十三章)。全书由主编、副主编统稿、修改,最后由钟国清通读、定稿。

由于编者的水平有限,加之时间仓促,书中难免存在不完善和错漏之处,请读者批评指正。

编者

2007 年 4 月

目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1
第 2 章 气体、溶液和胶体	12
第 3 章 化学热力学初步	27
第 4 章 化学反应速率与化学平衡	49
第 5 章 物质结构基础	71
第 6 章 酸碱平衡与酸碱滴定法	93
第 7 章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定法	118
第 8 章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法	136
第 9 章 配位平衡与配位滴定法	166
第 10 章 吸光光度分析法	188
第 11 章 电势分析法	200
第 12 章 非金属元素化学	210
第 13 章 金属元素化学	232
第 14 章 定量分析中的分离方法	261
模拟试题(I)	270
模拟试题(II)	273
模拟试题(III)	277
模拟试题(IV)	280
模拟试题(V)	283
模拟试题(VI)	286
模拟试题(VII)	290
模拟试题(VIII)	294
硕士研究生入学试题(I)	298
硕士研究生入学试题(II)	303
硕士研究生入学试题(III)	308
硕士研究生入学试题(IV)	312
硕士研究生入学试题(V)	316
硕士研究生入学试题(VI)	320
模拟试题及硕士研究生入学试题参考答案	324

第 1 章 绪 论

1.1 学 习 要 求

- (1) 了解化学的基本概念及研究范围,懂得学习有关化学知识的重要意义。
- (2) 熟悉误差的来源并掌握误差的各种表示方法,熟悉提高分析结果准确度的方法。
- (3) 正确理解有效数字的意义,掌握有效数字的计算规则。
- (4) 掌握分析结果的处理与报告的方法。

1.2 内 容 要 点

1.2.1 无机及分析化学的内容和任务

化学是在原子和分子水平上研究物质的组成、结构、性质、变化以及变化过程中的能量关系的学科。传统化学分为无机化学、有机化学、分析化学和物理化学四大分支。无机化学是研究所有元素的单质和化合物(碳氢化合物及其衍生物除外)的组成、结构、性质和反应的学科;分析化学是研究物质成分及其含量的测定原理、测定方法和操作技术的学科。无机及分析化学介绍无机化学和分析化学等学科中的基础知识、基本原理和基本操作技术。

1.2.2 误差及数据处理

1. 误差的分类

误差分为系统误差和偶然误差。系统误差是由某些比较确定的原因所引起的,对分析结果的影响比较固定,又分为方法误差、仪器及试剂误差、操作误差;偶然误差是由一些偶然因素所导致的误差,这类误差对分析结果的影响不固定,有时大,有时小,有时正,有时负,符合正态分布规律。

2. 误差和偏差的表示方法

(1) 准确度与误差。测定值与真实值之间的接近程度称为准确度,用误差表示,误差越小,准确度越高。误差又分为绝对误差和相对误差。

绝对误差:

$$E = x - T$$

相对误差:

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

对多次测定结果则采用平均绝对误差和平均相对误差,即

$$\bar{E} = \bar{x} - T \quad \bar{E}_r = \frac{\bar{E}}{T} \times 100\%$$

(2) 精密度与偏差。对同一样品多次平行测定结果之间的符合程度称为精密度,用偏差表示。偏差越小,说明测定结果精密度越高。偏差有多种表示方法。

绝对偏差是指某一次测定值与平均值的差异,即

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

相对偏差是指某一次测定的绝对偏差占平均值的百分数,即

$$d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\%$$

平均偏差:

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n}$$

相对平均偏差:

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

标准偏差:

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

相对标准偏差(也称变异系数):

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

3. 提高分析结果准确度的方法

准确度表示测定的准确性,精密度表示测定的重现性。评价分析结果时,只有精密度和准确度都好的方法才可取。在同一条件下,对样品多次平行测定中,精密度高只表明偶然误差小,不能排除系统误差存在的可能性,即精密度高,准确度不一定高。只有在消除或减免系统误差的前提下,才能以精密度的高低来衡量准确度的高低。

为了获得准确的分析结果,必须减少分析过程中的误差,其方法有:

(1) 选择适当的分析方法。不同的分析方法有不同的准确度和灵敏度。

(2) 减小测定误差。为了提高分析结果的准确度,必须尽量减小各测定步骤的误差。

(3) 减小偶然误差。在消除或减小系统误差的前提下,通过增加平行测定的次数,可以减小偶然误差。一般平行测定 3~5 次,取算术平均值,便可得到较准确的分析结果。

(4) 消除系统误差。检验和消除系统误差对提高准确度非常重要,主要方法如下:

(i) 对照实验。它分为标准样品对照实验和标准方法对照实验等。标准样品对照实验是用已知准确含量的标准样品(或纯物质配成的合成试样)与待测样品按同样方法进行平行测定,找出校正系数以消除系统误差。标准方法对照实验是用可靠的分析方法与被检验的分析方法,对同一试样进行分析对照。若测定结果相同,则说明被检验的方法可靠,无系统误差。

(ii) 空白实验。在不加样品的情况下,按照与样品相同的分析方法和步骤进行分析,所得结果称为空白值。从样品分析结果中减去空白值,这样可消除或减小由蒸馏水及实验器皿带

入杂质引起的误差,得到更接近于真实值的分析结果。

(iii) 校准仪器。

(iv) 回收实验。用所选定的分析方法对已知组分的标准样品进行分析,或对人体配制的已知组分的试样进行分析,或在已分析的试样中加入一定量被测组分再进行分析,从分析结果观察已知量的检出状况,这种方法称为回收实验。

4. 置信度与置信区间

真实值所在的范围称为置信区间;真实值落在置信区间的概率称为置信度。

真值 μ 与平均值 $\bar{x}$ 之间的关系(平均值的置信区间)为

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

5. 可疑值的取舍

在一组数据中,若某一数值与其他值相差较大,这个数值称为可疑值或离群值。能否将其舍去,可用 Q 值检验法来判断。其方法是将测定数据按大小顺序排列,求出该可疑值与其邻近值之差,然后除以极差(最大值与最小值之差),所得舍弃商称为 Q 值,即

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

若 Q 大于或等于对应次数的舍弃商 Q 值,应予舍去;否则,应该保留。

6. 分析结果的数据处理与报告

例行分析通常一个试样只需平行测定两次,取它们的平均值报告分析结果;如果超过允许的误差,再做一份,取两份不超过允许误差的测定结果的平均值报告分析结果。

在非例行分析中,可用平均值 $\bar{x}$ 、标准偏差 s 和平均值的置信区间报告分析结果。

7. 有效数字及其运算规则

分析工作中实际能测定到的数字称为有效数字。“0”在数字之前起定位作用,不属于有效数字;在数字之间或之后属于有效数字。对数值有效数字的位数取决于小数部分的位数。有效数字的运算规则如下:

(1) 记录测定数值时,只保留一位可疑数字。

(2) 尾数的舍弃办法采取“四舍六入五留双”的规则。

(3) 几个数据相加或相减时,其和或差的有效数字的保留,应以小数点后位数最少(绝对误差最大)的数字为准。

(4) 乘除运算有效数字的保留,应以有效数字位数最少(相对误差最大)的为准。

(5) 对数计算中,所取对数的位数应与真数的有效数字位数相等。

(6) 非测定所得的数据可以视为有无限多位有效数字。

(7) 误差和偏差一般只取一位有效数字,最多取两位有效数字。

1.3 例题解析

例 1.1 根据有效数字运算规则计算下列各题。

$$(1) \frac{(0.3032 \times 25.89 - 0.5241 \times 5.55)}{1.000} \times \frac{52.00}{3000}$$

$$(2) \frac{0.09802 \times (21.12 - 13.40) \times 10^{-3}}{1.4193} \times \frac{162.21}{3}$$

$$(3) 1.187 \times 0.85 + 9.6 \times 10^{-3} - 0.0326 \times 0.00824 \div (2.1 \times 10^{-3})$$

$$\text{解} \quad (1) \text{原式} = \frac{(7.850 - 2.91)}{1.000} \times \frac{52.00}{3000} = \frac{4.94}{1.000} \times \frac{52.00}{3000} = 0.0856$$

$$(2) \text{原式} = \frac{0.09802 \times 7.72 \times 10^{-3}}{1.4193} \times \frac{162.21}{3} = 0.0288$$

$$(3) \text{原式} = 1.0 + 9.6 \times 10^{-3} - 0.13 = 0.9$$

例 1.2 某矿石含铁量为 39.16%，甲的分析结果为 39.12%、39.15%、39.18%，乙的分析结果为 39.19%、39.24%、39.28%。试比较甲、乙两人分析结果的准确度和精密度。

解 平均值

$$\bar{x}(\text{甲}) = \frac{39.12 + 39.15 + 39.18}{3} = 39.15(\%)$$

$$\bar{x}(\text{乙}) = \frac{39.19 + 39.24 + 39.28}{3} = 39.24(\%)$$

相对误差

$$\bar{E}_r(\text{甲}) = \frac{39.15 - 39.16}{39.16} \times 100\% = -0.026\%$$

$$\bar{E}_r(\text{乙}) = \frac{39.24 - 39.16}{39.16} \times 100\% = 0.20\%$$

相对平均偏差

$$\bar{d}_r(\text{甲}) = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{(0.03 + 0 + 0.03)/3}{39.15} \times 100\% = 0.051\%$$

$$\bar{d}_r(\text{乙}) = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{(0.05 + 0 + 0.04)/3}{39.24} \times 100\% = 0.076\%$$

甲的分析结果准确度和精密度都比乙的好。

例 1.3 测定某一试样中 NiO 的质量分数，共进行七次平行测定，在校正系统误差后其测定结果分别为 79.58%、79.45%、79.47%、79.50%、79.62%、79.38% 和 79.80%。根据 Q 值检验法对可疑数据决定取舍，然后求出平均值、平均偏差、标准偏差、相对标准偏差和置信度为 90% 和 99% 时平均值的置信区间。

解 $n=7$, $Q_{0.90}=0.51$, $Q_{0.99}=0.68$ ，分别对 79.38% 和 79.80% 进行检验。

置信度为 90% 时：

$$Q = \frac{79.80 - 79.62}{79.80 - 79.38} = 0.43 < Q_{0.90}, Q = \frac{79.38 - 79.45}{79.38 - 79.80} = 0.17 < Q_{0.90}$$

此时，79.38% 和 79.80% 均应保留。

同理，置信度为 99% 时，79.38% 和 79.80% 也应保留。

平均值

$$\bar{x} = \frac{79.58 + 79.45 + 79.47 + 79.50 + 79.62 + 79.38 + 79.80}{7} = 79.54(\%)$$

平均偏差

$$\bar{d} = \frac{0.04 + 0.09 + 0.07 + 0.04 + 0.08 + 0.16 + 0.26}{7} = 0.11(\%)$$

标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{0.04^2 + 0.09^2 + 0.07^2 + 0.04^2 + 0.08^2 + 0.16^2 + 0.26^2}{7-1}} = 0.14(\%)$$

相对标准偏差

$$s_r = \frac{0.14}{79.54} \times 100\% = 0.18\%$$

置信度为 90% 时平均值的置信区间(查表, $n=7, t=1.943$)

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 79.54 \pm \frac{1.943 \times 0.14}{\sqrt{7}} = (79.54 \pm 0.10)(\%)$$

置信度为 99% 时平均值的置信区间(查表, $n=7, t=3.707$)

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 79.54 \pm \frac{3.707 \times 0.14}{\sqrt{7}} = (79.54 \pm 0.20)(\%)$$

1.4 习题解答

1. 下列各测定数据或计算结果分别有几位有效数字(只判断不计算)。

pH = 8.32 _____, 3.7×10^3 _____, 18.07% _____, 0.0820 _____,
 $\frac{0.1000 \times (18.54 - 13.24)}{0.8328} \times 100\%$ _____。

答 2 位; 2 位; 4 位; 3 位; 3 位。

2. 修约下列数字为 3 位有效数字:

0.566 690 0 _____, 6.230 00 _____, 1.2451 _____, 7.125 00 _____。

答 0.567; 6.23; 1.25; 7.12

3. 下列情况分别引起什么误差? 如果是系统误差, 应如何消除?

(1) 砝码被腐蚀; (2) 天平两臂不等长; (3) 天平称量时有一位读数估计不准; (4) 试剂中含有少量被测组分; (5) 容量瓶和吸管不配套; (6) 滴定终点与计量点不符; (7) 试样未经充分混匀; (8) 在称量时样品吸收了少量水分。

答 (1) 系统误差(更换砝码); (2) 系统误差(校正仪器); (3) 偶然误差; (4) 系统误差(空白实验); (5) 系统误差(更换吸管); (6) 系统误差(对照实验); (7) 系统误差(对照实验); (8) 系统误差(对照实验)。

4. 解释下列名词。

误差, 偏差, 相对平均偏差, 标准偏差, 置信度, 对照实验, 空白实验, 有效数字。

答 误差: 实验测得的数值与真实值之间的差值, 分为绝对误差和相对误差。

偏差: 多次测定时某次测定值与算术平均值之差。

相对平均偏差: 平均偏差占平均值的百分数。

标准偏差: 用来衡量字段或包含字段的表达式的值偏离平均值的程度。标准偏差 s 越小,

这些值偏离平均值就减少, $s = \sqrt{\sum_{i=1}^n d_i^2 / (n-1)}$ 。

置信度:人们对所做判断有把握的程度,置信度越高,置信区间范围就越宽,相应判断失误的机会就越小。

对照实验:分标准样品对照实验和标准方法对照实验等,标准样品对照实验是用已知准确含量的标准样品(或纯物质配成的合成试样)与待测样品按同样的方法进行平行测定,找出校正系数以消除系统误差;标准方法对照实验是用可靠的分析方法与被检验的分析方法,对同一试样进行分析对照,若测定结果相同,则说明被检验的方法可靠,无系统误差。

空白实验:用溶剂代替试液,用同样的方法进行实验,称为空白实验。

有效数字:分析工作中实际能测定到的数字,包括一位估计数。

5. 判断题。

- (1) 偶然误差是由某些难以控制的偶然因素所造成的,因此无规律可循。 (×)
- (2) 精密度高的一组数据,其准确度一定高。 (×)
- (3) 绝对误差等于某次测定值与多次测定结果平均值之差。 (×)
- (4) pH=11.21 的有效数字为四位。 (×)
- (5) 偏差与误差一样有正、负之分,但平均偏差恒为正值。 (√)
- (6) 因使用未经校正的仪器而引起的误差属于偶然误差。 (×)

6. 选择题。

- (1) 测定结果的精密度很高,说明(D)。
A. 系统误差大 B. 系统误差小 C. 偶然误差大 D. 偶然误差小
- (2) 0.0008g 的准确度比 8.0g 的准确度(B)。
A. 大 B. 小 C. 相等 D. 难以确定
- (3) 减少随机误差常用的方法是(C)。
A. 空白实验 B. 对照实验 C. 多次平行实验 D. 校准仪器
- (4) 下列说法正确的是(C)。
A. 准确度越高则精密度越好 B. 精密度越好则准确度越高
C. 只有消除系统误差后,精密度越好准确度才越高
D. 只有消除系统误差后,精密度才越好
- (5) 甲乙两人同时分析一试剂中的含硫量,每次采用试样 3.5g,分析结果的报告为:甲 0.042%,乙 0.041 99%,则下面叙述正确的是(C)。
A. 甲的报告准确度高 B. 乙的报告准确度高
C. 甲的报告比较合理 D. 乙的报告比较合理
- (6) 下列数据中,有效数字是 4 位的是(C)。
A. 0.132 B. 1.0×10^3 C. 6.023×10^{23} D. 0.0150

7. 用碳酸钠作基准物质对盐酸溶液进行标定,共做了 6 次实验,测得盐酸溶液的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)分别为:0.5050、0.5042、0.5086、0.5063、0.5051、0.5064,则上述 6 个数据,哪一个是可疑值?该值是否应舍弃?

解 0.5086 是可疑值。

$$\text{舍弃商} \quad Q = \frac{0.5086 - 0.5064}{0.5086 - 0.5042} = 0.5 < Q_{0.90} = 0.56$$

故该值不应舍弃。

8. 提高分析结果准确度可采取哪些方法? 所采取的方法中哪些是消除系统误差的? 哪些是减少偶然误差的?

答 提高分析结果准确度可采取对照实验、空白实验、校正仪器、回收实验、平行实验等。对照实验、空白实验、校正仪器、回收实验是消除系统误差的; 平行实验是减少偶然误差的。

9. 某分析天平的称量误差为 0.0001g , 如果称取样品 0.05g , 相对误差是多少? 如果称取样品 1g , 相对误差又是多少? 说明了什么问题?

解 称取样品 0.05g , 相对误差为

$$\frac{\pm 0.0002}{0.05} \times 100\% = \pm 0.4\%$$

称取样品 1g , 相对误差为

$$\frac{\pm 0.0002}{1} \times 100\% = \pm 0.02\%$$

在天平的称量范围内, 称取样品的质量越大, 称量的相对误差越小。

10. 滴定管的读数误差为 0.01mL , 如果滴定时用去滴定剂 2.50mL , 相对误差是多少? 如果滴定时用去滴定剂 25.00mL , 相对误差又是多少? 说明了什么问题?

解 用去滴定剂 2.50mL 时, 相对误差为

$$\frac{\pm 0.02}{2.50} \times 100\% = \pm 0.8\%$$

用去滴定剂 25.00mL 时, 相对误差为

$$\frac{\pm 0.02}{25.00} \times 100\% = \pm 0.08\%$$

在滴定管的读数范围内, 用去滴定剂的体积越大, 则读数的相对误差越小。

11. 某学生称取 0.4240g 的苏打石灰样品, 该样品含有 50.00% 的 Na_2CO_3 , 用 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液滴定时用去 40.10mL , 计算绝对误差和相对误差。已知: Na_2CO_3 的摩尔质量为 $106.00\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 测定结果为

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0.1000 \times 40.10 \times 10^{-3} \times 1/2 \times 106.00}{0.4240} \times 100\% = 50.12\%$$

绝对误差

$$E = 50.12\% - 50.00\% = 0.12\%$$

相对误差

$$E_r = \frac{0.12}{50.00} \times 100\% = 0.24\%$$

12. 按合同订购了有效成分为 24.00% 的某种肥料产品, 对已收到的一批产品测定 5 次的结果为 23.72% 、 24.09% 、 23.95% 、 23.99% 及 24.11% , 求 $P=95\%$ 时平均值的置信区间, 产品质量是否符合要求?

解 平均值

$$\bar{x} = \frac{23.72 + 24.09 + 23.95 + 23.99 + 24.11}{5} = 23.97(\%)$$

标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{(-0.25)^2 + (0.12)^2 + (-0.02)^2 + (0.02)^2 + (0.14)^2}{5-1}} = 0.16(\%)$$

$P=95\%$ 时平均值的置信区间为

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 23.97 \pm \frac{2.776 \times 0.16}{\sqrt{5}} = (23.97 \pm 0.20)(\%)$$

即置信区间为 $23.77\% \sim 24.17\%$, 订购的有效成分为 24.00% 的肥料产品质量符合要求。

13. 甲乙两人测同一试样得到两组数据, 绝对偏差分别为: 甲 $+0.4, +0.2, 0.0, -0.1, -0.3$; 乙 $+0.5, +0.3, -0.2, -0.1, -0.3$ 。这两组数据中哪组的精密度较高?

解 $s_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{(0.4)^2 + (0.2)^2 + (0.0)^2 + (-0.1)^2 + (-0.3)^2}{5-1}} = 0.27(\%)$

$$s_{\text{乙}} = \sqrt{\frac{(0.5)^2 + (0.3)^2 + (-0.2)^2 + (-0.1)^2 + (-0.3)^2}{5-1}} = 0.35(\%)$$

因此, 甲的精密度较乙的高。

14. 测定某样品的含氮量, 6 次平行测定结果为: $20.48\%, 20.55\%, 20.58\%, 20.60\%, 20.53\%, 20.50\%$ 。

(1) 计算测定结果的平均值、平均偏差、标准偏差、相对标准偏差。

(2) 若此样品含氮量为 20.45% , 求测定结果的绝对误差和相对误差。

解 (1) $\bar{x} = \frac{20.48 + 20.55 + 20.58 + 20.60 + 20.53 + 20.50}{6} = 20.54(\%)$

$$\bar{d} = \frac{0.06 + 0.01 + 0.04 + 0.06 + 0.01 + 0.04}{6} = 0.037(\%)$$

$$s = \sqrt{\frac{0.06^2 + 0.01^2 + 0.04^2 + 0.06^2 + 0.01^2 + 0.04^2}{6-1}} = 0.046(\%)$$

$$s_r = \frac{0.046}{20.54} \times 100\% = 0.22\%$$

(2) $\bar{E} = 20.54\% - 20.45\% = 0.09\%$

$$\bar{E}_r = \frac{0.09}{20.45} \times 100\% = 0.44\%$$

1.5 自测习题

(一) 填空题

1. 根据误差的性质和产生的原因, 可将误差分为_____和_____。

2. 系统误差的正负、大小一定, 具有_____向性的, 主要来源有_____, _____。

3. 消除系统误差的方法有三种, 分别为_____, _____, _____。

4. 随机误差是_____向性的, 它符合_____规律, 可以用_____方法来减小。

5. 相对误差是指_____在_____中所占的百分数。
6. 衡量一组数据的精密性, 可以用_____, 也可以用_____, 用_____更准确。
7. 准确度是表示_____ ; 而精密性是表示_____, 即数据之间的离散程度。
8. 有效数字的可疑值是其____; 某同学用万分之一天平称量时可疑值为小数点后第_____位。
9. 滴定分析中, 化学计量点与滴定终点之间的误差称为_____, 它属于_____误差。
10. 根据误差的来源, 判断下列情况产生何种误差?
天平的零点突然变动_____ ; 吸光光度分析法测磷时电压变动_____ ; 重量法测定 SiO_2 时, 硅酸沉淀不完全_____。
11. 定量分析中, 影响测定结果准确度的的是_____误差, 影响测定结果精确度的是_____误差。
12. 置信度一定时, 增加测定次数 n , 置信区间变_____ ; n 不变时, 置信度提高, 置信区间变_____。
13. 测定某样品的质量分数时, 6 次测定的平均值为 27.34% , 标准偏差为 0.06% 。已知置信度为 90% , $n=6$ 时, $t=2.015$, 则平均值的置信区间可表示为_____ ; 若置信度提高, 平均值的置信区间将_____。

(二) 判断题(正确的请在括号内打√,错误的打×)

14. 系统误差出现有规律,而随机误差的出现没有规律。 ()
15. 精密度高是准确度高的必要条件。 ()
16. Q 值检验法进行数据处理时,若 $Q_{\text{计}} < Q_{0.90}$ 时,该可疑值应保留。 ()
17. 标定某溶液的浓度(单位 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)得以下数据:0.019 06、0.019 10,其相对偏差为 0.2096%。 ()
18. 为了提高测定结果的精密度,每完成一次滴定,都应将标准溶液加至零刻度附近。 ()

(三) 选择题(下列各题只有一个正确答案,请将正确答案填在括号内)

19. 读取滴定管读数时,最后一位数字估计不准属于()。
- A. 系统误差 B. 偶然误差
- C. 过失误差 D. 非误差范畴
20. 测定结果的准确度低,说明()。
- A. 误差大 B. 偏差大
- C. 标准偏差大 D. 平均偏差大
21. 从精密度好就可判断分析结果可靠的前提是()。
- A. 偶然误差小 B. 系统误差小
- C. 相对标准偏差小 D. 平均偏差小
22. 消除或减小试剂中微量杂质引起的误差常用的方法是()。
- A. 空白实验 B. 对照实验

C. 平行实验

D. 校准仪器

23. 下列叙述错误的是()。

A. 方法误差属于系统误差

B. 系统误差具有单向性

C. 系统误差又称可测误差

D. 系统误差呈正态分布

24. $2/5$ 含有有效数字的位数是()。

A. 0

B. 1

C. 2

D. 无限多

25. 已知 $\frac{4.178 \times 0.0037}{0.04} = 0.386465$, 按有效数字运算规则, 正确的答案应该是()。

A. 0.3865

B. 0.4

C. 0.386

D. 0.39

26. 某小于 1 的数精确到万分之一位, 此有效数字的位数是()。

A. 1

B. 2

C. 4

D. 无法确定

27. $\text{pH}=2.56$ 的溶液中 H^+ 的浓度为() $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。A. 3×10^{-3} B. 2.7×10^{-3} C. 2.8×10^{-3} D. 2.75×10^{-3}

28. 在分析化学实验中要求称量准确度为 0.1% 时, 用千分之一天平进行差减法称量至少要称取()g 药品。

A. 1

B. 2

C. 10

D. 0.1

29. 定量分析要求测定结果的误差()。

A. 越小越好

B. $=0$

C. 略大于允许误差

D. 在允许的误差范围内

30. $x = 0.3123 \times 48.32 \times (121.25 - 112.10) / 0.2845$ 的计算结果应取()位有效数字。

A. 1

B. 2

C. 3

D. 4

31. 标定某溶液浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 三次平行测定结果为 0.1056、0.1044、0.1053, 要使测定结果不为 Q 值检验法所舍弃 ($n=4, Q_{0.90}=0.76$), 最低值应为()。

A. 0.1017

B. 0.1012

C. 0.1008

D. 0.1006

32. 用千分之一的天平称取 0.3g 左右的样品, 下列记录正确的是()。

A. 0.3047g

B. 0.305g

C. 0.30g

D. 0.3g

33. 滴定管读数误差为 $\pm 0.02\text{mL}$, 甲滴定时用去标准溶液 0.20mL, 乙用去 25.00mL, 则()。

A. 甲的相对误差更大

B. 乙的相对误差更大

C. 甲、乙具有相同的相对误差

D. 不能确定

34. 按 Q 值检验法 ($n=4$ 时, $Q_{0.90}=0.76$), 下列哪组数据中有该舍弃的可疑值? ()

A. 0.5050, 0.5063, 0.5042, 0.5067

B. 0.1018, 0.1024, 0.1015, 0.1040

C. 12.85, 12.82, 12.79, 12.54

D. 35.62, 35.55, 35.57, 35.36

(四) 计算题

35. 某学生测定一样品中 N 的质量分数, 得到以下数据: 20.48%、20.55%、20.60%、20.53%、20.50%。