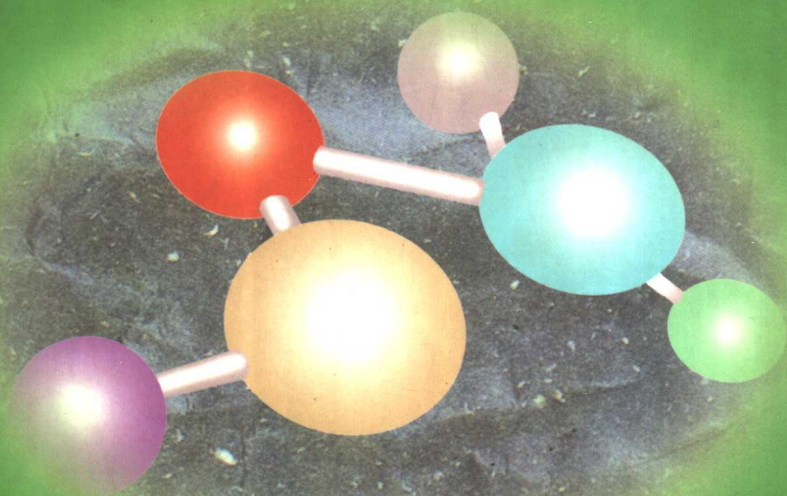


面向 21 世纪 课 程 教 材

Textbook Series for 21st Century

定量分析简明教程

赵士铎 主编



中国农业大学出版社

面向 21 世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

定量分析简明教程

赵士铎 主编

中国农业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

定量分析简明教程/赵士铎主编. —北京:中国农业大学出版社,2001.4

ISBN 7-81066-333-X/O · 11

I. 定… II. 赵… III. 定量分析-教材 IV. 0655

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 06924 号

出版 中国农业大学出版社
发行 中国农业大学出版社
经销 新华书店
印刷 涿州市星河印刷厂
版次 2001年4月第1版
印次 2001年4月第1次印刷
开本 16 16.75 印张 299 千字
规格 787×980
印数 1~5 050
定价 21.00 元

主 编 赵士铎

副 主 编 杨桂梧 马春花

编 者 赵 慈 孙 英 蔡亚岐

主 审 吴金绥

责任编辑 董夫才

封面设计 郑 川

前 言

分析化学是一门实验性极强的科学。分析化学中建立的多种分析方法,广泛地应用于生物、农林科技领域。所以,“定量分析”是农林院校中一门重要的基础课程,更是一门以实践为主的工具课程。根据教育部《面向 21 世纪高等农林院校本科生化学系列课程体系改革的研究与实践》项目制定的《化学系列课程基本要求》,我们编写了这本适于农林院校使用的《定量分析简明教程》教材,该书是高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系,改革项目(04-8)研究成果。为此,我们做了如下处理:

(1)化学分析和仪器分析,仅是适用范围不同的两种分析方法,无所谓孰优孰劣。发达国家的有识之士已在惊叹化学分析人材的匮乏给经济发展带来的巨大损失。考虑到化学分析法在农林生产中的广泛应用以及国内农林院校中“仪器分析”单独设课的现状,本书主要讨论化学分析法,仪器分析部分只讨论分光光度法、电势分析法以及线性滴定法。

(2)精简理论部分,力图做到够用即可。凡在普通化学课中已讲授的内容,一般不重复;尽量避免复杂的数学演绎,而代之以简明的定性说明。

(3)影响各类滴定分析终点误差的因素,统一根据反应的完全程度来说明。

(4)考虑到学时限制和学生的化学基础,本书强调定量分析的基本理论、基本知识及基本技能。如由于农业样品的多样性和复杂性,样品的前处理、分离方法均留专业课讨论;实验部分安排的大多为基本实验,但一般不详述原理,并要求学生事先估算各种试剂用量等,旨在锻炼学生基本的实验技能。

(5)本书提供“分析化学”计算机软件一套,该软件界面友好、使用简单,包含本书中涉及的各类复杂、烦琐的计算,如数据处理、酸度计算、EDTA 酸效应系数计算、电势分析结果计算等。计算机技术的使用,不但大大提高了工作效率和计算质量,还将大大减轻机械记忆的负担。

(6)积极贯彻《量和单位的国家标准》(1993),物理量之间的关系,除个别使用数字方程外,一般均用量方程表示。

本书适用于农林院校各专业使用,理论部分约需 30 学时,实验部分应安排 50 学时左右。

参加本书编写工作的有:赵士铎(绪论、第1、3、8章)、杨桂梧(第6、7章)、马春花(第5章)、赵慈(第2、9、10章)、孙英(计算机软件制作和使用说明)、蔡亚岐(第4章)。全书由主编修改、统稿完成。

由于编者水平有限,书中不当之处,恳请同行专家和使用本书的同学指正。

编 者
2001年元月

目 录

绪论	(1)
1 定量分析的误差和数据处理	(6)
1.1 准确度与精密度	(6)
1.2 误差的来源和分类	(10)
1.3 随机误差分布规律和有限数据的统计处理	(11)
1.4 系统误差的检验	(15)
1.5 提高测定准确度的措施	(18)
1.6 有效数字及运算规则	(19)
2 滴定分析法概述	(24)
2.1 滴定分析法对滴定反应的要求和滴定方式	(25)
2.2 滴定分析的标准溶液	(26)
2.3 滴定分析法的计算	(31)
3 酸碱滴定法	(40)
3.1 酸碱平衡定量处理方法	(40)
3.2 酸碱指示剂	(47)
3.3 酸碱滴定法原理	(52)
3.4 酸碱滴定法的应用	(66)
4 沉淀滴定法	(74)
4.1 银量法的滴定曲线	(74)
4.2 莫尔(Mohr)法	(76)
4.3 佛尔哈德(Volhard)法	(77)
4.4 法扬司(Fajans)法	(78)
4.5 银量法的应用	(79)
5 配位滴定法	(82)
5.1 概述	(82)
5.2 EDTA 的分析特性	(84)
5.3 副反应对 EDTA 配合物稳定性的影响	(87)
5.4 配位滴定法基本原理	(92)

5.5	金属指示剂	(98)
5.6	混合离子滴定简介	(105)
5.7	配位滴定法的应用	(108)
6	氧化还原滴定法	(114)
6.1	氧化还原反应基本知识	(114)
6.2	氧化还原滴定基本原理	(121)
6.3	重要的氧化还原滴定法及应用	(126)
7	吸光光度法	(139)
7.1	吸光光度法基本原理	(139)
7.2	分光光度计	(142)
7.3	吸光度的测定	(145)
7.4	显色反应	(148)
7.5	吸光光度法的应用	(152)
8	电势分析法与线性滴定法	(160)
8.1	电势分析法基本原理	(160)
8.2	直接电势法	(163)
8.3	电势滴定法	(170)
8.4	线性滴定法简介	(172)
9	定量分析实验基本知识	(178)
9.1	定量分析实验概述	(178)
9.2	分析天平	(181)
9.3	滴定分析中的量器	(188)
10	定量分析实验	(199)
10.1	实验一 分析天平使用练习	(199)
10.2	实验二 滴定分析基本操作练习	(201)
10.3	实验三 酸碱溶液的标定	(203)
10.4	实验四 食醋总酸量的测定	(205)
10.5	实验五 氨水中 NH_3 含量的测定	(206)
10.6	实验六 纯碱的测定	(206)
10.7	实验七 硫酸铵肥料中含氮量的测定(甲醛法)	(208)
10.8	实验八 蛋壳中碳酸钙含量的测定	(209)
10.9	实验九 氯化物中氯的测定	(209)
10.10	实验十 水的总硬度测定	(211)

10.11	实验十一	重铬酸钾法测铁	(213)
10.12	实验十二	化学耗氧量(COD)测定(重铬酸钾法)	(214)
10.13	实验十三	高锰酸钾法测定 H_2O_2 含量	(216)
10.14	实验十四	胆矾中铜的测定	(218)
10.15	实验十五	碘量法测葡萄糖含量	(219)
10.16	实验十六	含碘食盐中含碘量的测定	(220)
10.17	实验十七	分光光度法测铁	(221)
10.18	实验十八	磷钼蓝分光光度法测磷	(225)
10.19	实验十九	紫外分光光度法测定饮料中的防腐剂	(227)
10.20	实验二十	pH 的电势测定和电势滴定	(230)
10.21	实验二十一	离子选择电极测定氟和氯	(233)
10.22	实验二十二	自行设计实验	(236)
11	“分析化学 2000”计算机应用软件使用说明		(237)
11.1	背景和目的		(237)
11.2	分析化学中的数值计算方法		(238)
11.3	软件说明		(239)
11.4	其他		(241)
附录			(242)
I	相对原子质量		(242)
II	常见化合物摩尔质量		(243)
III	常用的酸碱溶液的相对密度和浓度		(245)
IV	常用弱酸及弱碱的离解常数表		(246)
V	难溶化合物的溶度积常数表		(248)
VI	一些配合物的形成常数表		(250)
VII	氨羧配位剂类配合物的形成常数表		(251)
VIII	标准电极电势表(25℃)		(253)
IX	部分氧化还原电对的条件电极电势表		(255)
参考文献			(257)

绪 论

分析化学是研究物质的化学组成的科学。构成宇宙的万物,究竟由哪些成分组成(元素、离子、原子团或化合物)?各组分含量如何?物质内部结构如何?这些都是分析化学要解决的问题:前两者,属组分分析中的定性、定量分析的任务;后者,属结构分析的任务。

分析化学是一门既古老又充满活力的科学,它从一门技术发展为一门科学,得益于化学和其他科学技术的进步,同时又对人类科学技术的发展起了任何学科都不可替代的重要作用。古代,人们在生产实践中接触了大量化学反应,关心的往往仅是能得到什么产物及伴随化学反应发生的现象,因此积累了很多定性分析的手段。至18世纪,由于冶金工业的发展,迫切需要准确测定矿石中各组分的含量,加之当时的工业技术水平已可制造出精密的天平(拉瓦锡已使用可测准0.0001g的天平)等测量仪器,促进了定量分析技术得以大大发展,化学家们精确测定了各种矿物的组成。这些工作不仅促进了冶金工业的进步,还在测得的大量数据的基础上,建立了现代化学的三大基础定律:质量守恒定律、定组成定律和倍比定律。因此,现代化学是在分析化学发展的基础上建立起来的。20世纪初,分析化学经历了第一次大变革:由于化学热力学理论的发展,溶液中四大平衡理论的建立,为化学分析提供了坚实的理论基础,使之从一门技术发展为一门科学。“二战”前后,发生了分析化学的第二次大变革:当时物理学和电子学的新成就,促进了分析化学中物理方法(仪器分析方法)的发展,使测定的灵敏度大大提高,实现了超纯物质中痕量杂质测定,反过来,分析化学的进步又对半导体材料、原子能工业等的发展起了决定性的作用。

现代社会,分析化学已渗透到工业、农业、医药、国防、公安、体育以及科学技术各个领域,成为衡量国家科技水平的重要标志之一。农业生产和研究中,土壤肥力测定、肥料、饲料、农产品品质的评价、水、大气、土壤污染情况的监测等,无一离得开不断进步的分析化学理论和方法,如在震惊世界的比利时食品中强致癌物质四氯二恶英污染事件中,分析化学就充分发挥了人类健康保护神的积极作用:四氯二恶英的22种异构体中,毒性最大的2,3,7,8-TCDD在食品中的质量分数仅为 $4/10^{12}$ 。现代生物学已进入分子水平,对分析化学提出了更高的要求,如超微量生物活性物质及活体分析、在单个细胞内检测痕量元素及其结合形

式(检出限为 10^{-15} g)等。现代分析化学,面临种种挑战,正在发生第三次大的变革,它吸收了现代科学技术的最新成果(化学、物理、计算机、数学、生物学等),利用物质一切可利用的性质,建立了大批新方法、新技术,已成为现代科学中最有活力的学科之一。

定量分析的基本原理、方法和技术,是现代农业、生物学工作者知识结构的重要组成,因此“定量分析化学”是农业院校中一门重要的基础课程。分析化学是一门实验性极强的科学,学习者除需掌握各种基本原理和操作技能外,还应着力培养观察、思考、推理、判断、表达及应变能力;分析化学是老老实实的科学,来不得半点虚假,学习者必须严肃认真,实事求是,并养成细心、整洁、爱护仪器、珍惜药品的良好素质。

一、分析化学的分类

分析化学,除可按任务不同分为定性分析、定量分析及结构分析,按被测物种类分为无机分析与有机分析,还可按试样用量多少、被测组分含量高低等分为不同类型。

按组分含量,可分为常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析等(见表 I)。

表 I 分析化学的分类

	常量组分分析	微量组分分析	痕量组分分析
组分质量分数 $w/\%$	>1	$0.01\sim 1$	<0.01

按试样用量,可分为常量、半微量、微量分析等(见表 II)。

表 II 分析化学的分类

	固体试样用量/g	液体试样用量/mL
常量分析	>0.1	>10
半微量分析	$0.01\sim 0.1$	$1\sim 10$
微量分析	<0.01	<1

二、分析化学的方法

分析化学的方法,按原理不同,可分为化学分析和仪器分析:

(一)化学分析

化学分析是利用物质发生的化学反应而进行的分析方法。其中定量化学分析又可分为:

1. 气体分析法 气体分析法是利用化学反应前后气体体积的变化进行定量测量的方法,其理论基础是气体定律。如将 NH_4HCO_3 样品与 CaC_2 混合,样品中的水分与 CaC_2 发生反应,定量生成 C_2H_2 气体: $2\text{H}_2\text{O} + \text{CaC}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$,通过测量生成 C_2H_2 的体积即可知样品含水量。由于实际气体偏离理想气体方程,此法准确度不很高。

2. 重量分析法 令被测物与试剂反应,使生成有固定组成的沉淀,经过滤、洗涤、干燥或灼烧后,称量所得沉淀的质量,即可算得组分含量。如 Na_2SO_4 样品,溶解后加入过量 BaCl_2 ,再通过称量所得 BaSO_4 质量即可知样品中硫酸根含量。此法可获得十分准确的结果,但操作麻烦,耗费时间,故现很少用于例行分析,而常用之校准其他方法。

3. 滴定分析法 滴定分析法是将一种已知准确浓度的试剂溶液,用滴定管逐滴加入被测试液中,直至两者按化学计量关系恰好完全反应为止,根据两溶液的体积和试剂溶液浓度,即可算得被测组分含量。此法简便、快速、准确,应用面广,是最常用的定量化学分析方法。其理论基础为溶液中四大平衡原理。

(二)仪器分析

仪器分析是以物质的物理性质或物理化学性质为依据的分析方法。这类方法都要求使用特殊的仪器设备。

依测定原理之不同,仪器分析法可分为光学分析法(如发射光谱法、吸收光谱法等)、电化学分析法(如电势分析法、电导分析法、极谱法等)、色谱分析法(如气相色谱、液相色谱、离子色谱)及质谱分析法等。随着科学技术的进步,各种新的仪器分析方法还在不断出现。仪器分析法快速、灵敏,适用于微量、痕量组分的测定,在农业及其他各行业中已大量使用。

仪器分析的出现,是分析化学的一大变革,但化学分析法并非是应退出历史舞台的落后方法,据统计,当前实际工作中使用最多的仍是化学分析法。主要原因是:

1. 两种方法适用范围不同 化学分析法准确度高,灵敏度低,仪器分析法灵敏度高,但相对误差较大。如用滴定分析法测定 As_2O_3 样品中砷的质量分数 [$w(\text{As}) \approx 75\%$],按相对误差 $\pm 0.2\%$ 计,测定结果在 $74.85\% \sim 75.15\%$ 范围,而若用分光光度法,相对误差约 $\pm 5\%$,测定结果将在 $71.25\% \sim 78.75\%$ 范围,显然仪器分析结果很差,但测定土壤中砷含量 [$w(\text{As}) \approx 1 \times 10^{-6}$],滴定法根本无法进行,采用分光光度法,结果在 $9.50 \times 10^{-7} \sim 1.05 \times 10^{-6}$ 范围,绝对误差很小,可满足要求。

2. 仪器分析法离不开化学分析法的原理和技术 这不仅指测定前样品的处

理、标准溶液的配制和标定、测定过程对干扰的掩蔽等,很多仪器分析本身就离不开对化学反应的研究和利用。如吸光光度法中对显色反应的研究、研制离子选择性电极时对电化学界面机理和结构的探讨等。所以难怪 20 世纪 60 年代初,人们曾怀疑化学分析法是否仍有必要存在,提出“不管你喜欢不喜欢,化学正在走出分析化学。”而今,人们充分认识到化学分析法的重要,又在惊呼“信不信由你,化学正在回到分析化学”。化学分析法和仪器分析法各有特点,两者相辅相成,共同构成分析科学。实际工作中,要根据被测物的性质、含量和对分析结果准确度的要求选择适宜的方法。化学分析法是分析化学的基础,本书重点讨论化学分析法,并对农业研究中常用的吸光光度法、电势分析法作简单介绍。

三、定量分析的程序

定量分析工作过程一般包括以下步骤:

(一)采样

从大量的分析对象中抽取一小部分作为分析材料的过程称为采样,所得分析材料称为试样或样品。试样必须能代表全部分析对象,故其必须具有代表性。采样是分析程序中极重要的一环,采样不正确,测定再准确也徒劳。

采样方法,依分析对象的性质、均匀程度、粒度大小、数量多少及分析项目的不同而异,总的原则是多点采集原始材料,采样量依原料总量、区域大小、均匀程度而确定。采得的原始样,应打碎并充分混匀,堆成圆锥,再压成圆饼形,通过中心划十字均分四等份,弃去任一对对角的两份,将之缩分为原量的一半。再按上法依次缩分,至分析测定所需量为止。以上缩分方法称四分法。

农业样品的采集比较复杂,待有关专业课详细介绍。

(二)样品制备

采得的样品在分析前一般需风干粉碎以增加其均匀性,并要求全部通过一定大小的筛孔,使之达到一定粒度,最后装瓶,贴好标签,注明名称、采集地点、时间等,备分析用。

(三)试样分解

试样在分析前一般必须分解制备成溶液。按所用试剂不同,分解方法可分为以下两种:

1. 湿法分解 用水、稀酸、浓酸、混酸(如王水、硫酸与硝酸、硝酸与高氯酸及氢氟酸)等消化分解试样。

2. 干法分解 使样品与 Na_2CO_3 、 KHSO_4 、 NaNO_3 等熔剂混合,加热熔融,然后用湿法处理。

实际工作中,要依试样性质和测定项目选择分解方法,以使被测组分能全部转入溶液中。各种农业样品分解方法留专业课介绍。

(四)测定

根据分析对象的组成、被测组分的含量以及对测定准确度的要求,选择适宜的分析方法进行测定。

(五)数据处理和结果的表示

对测定所得数据,应利用统计学方法进行合理取舍和归纳,结果报告中,应对其可靠性和精密度进行正确表述。

固体试样中组分含量常用物质的质量分数 w_B 表示:

$$w_B = \frac{m_B}{m}$$

质量分数的单位为 1。如某试样中铜的质量分数 $w(\text{Cu}) = 1 \times 10^{-2}$,也可以表示为 $w(\text{Cu}) = 1\%$ 。

溶液中被测组分含量常用质量浓度 ρ_B 或物质的量浓度 c_B 表示。物质 B 的质量浓度定义为:

$$\rho_B = \frac{m_B}{V}$$

即物质 B 的质量除以混合物的体积。其常用单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。

1 定量分析的误差和数据处理

定量分析化学的目的是准确测定样品中组分的含量。但实际上由于种种因素的影响,人们永远不可能得到绝对准确的测定结果:即使由最优秀的分析工作者采用最可靠的方法、使用最先进最精密的仪器进行测定,所得结果也不可能绝对准确;同一人对同一样品在相同条件下进行多次测定(平行测定),所得结果也不可能完全相同。测定结果的这两个特征,说明定量分析中误差是不可避免的,定量分析的结果只能是真值的近似值。因此,分析工作者必须能根据生产、科研等工作的要求,采取措施减少误差对测定结果的影响,并对结果的可靠性做出正确评价。

1.1 准确度与精密度

为了表述测定结果所具两特征,引入了准确度和精密度概念。

1.1.1 准确度及其表示——误差

准确度系指测定结果与真值的接近程度。准确度高低用误差来说明:误差表示测定结果(x)与真值(T)的差异,可用绝对误差(E)和相对误差(RE)两种方式表达。

$$\text{绝对误差 } E = x - T \quad (1.1)$$

$$\text{相对误差 } RE = \frac{E}{T} \quad (1.2)$$

相对误差常用百分数形式表示。一般人们总要对同一样品进行多次重复测定,并用各次测定结果的平均值 \bar{x} 表示样品的测定结果,因此实际工作用 $\bar{x} - T$ 表示绝对误差。由于真值 T 永不能准确得知,实际工作中常用所谓标准值代替:标准值系由经验丰富的多名分析人员,在不同实验室采用多种可靠方法对试样反复分析,并对全部个别测定结果进行统计处理后得出的较准确的结果。纯物质中元素的理论含量也可作真值使用。

误差越小,表示测定结果与真值越接近,准确度越高。误差有正负之分,正误差表示测定结果偏高,负误差表示结果偏低。通常用相对误差来衡量测定的准确

度,原因是可反映测定值与真值之差在测定结果中所占份数,能更合理地反映测定准确度。

【例 1.1】用万分之一分析天平称量两试样,测得质量分别为 0.005 1 g 和 5.125 1 g。两试样真实质量分别为 0.005 3 g 和 5.125 3 g。计算两测定结果的绝对误差和相对误差。

解:

$$E_1 = x_1 - T_1 = 0.005\ 1 - 0.005\ 3 = -0.000\ 2\ \text{g}$$

$$E_2 = x_2 - T_2 = 5.125\ 1 - 5.125\ 3 = -0.000\ 2\ \text{g}$$

$$RE_1 = \frac{E_1}{T_1} = \frac{-0.000\ 2\ \text{g}}{0.005\ 3\ \text{g}} = -4\%$$

$$RE_2 = \frac{E_2}{T_2} = \frac{-0.000\ 2\ \text{g}}{5.125\ 3\ \text{g}} = -0.004\%$$

同为 $-0.000\ 2\ \text{g}$ 的绝对误差,由于第一个试样质量较小,故对其测定结果的准确度影响必然较大。 RE_1 与 RE_2 之差异合理地反映了这一点。

1.1.2 精密度及其表示——偏差

精密度系指对同一样品在相同条件下所做多次平行测定的各个结果间的接近程度,表现了测定结果的重复性。精密度高低常用偏差衡量:偏差越小,精密度越高,表示平行测定结果接近程度较好。偏差常用下列方法表示:

1. 绝对偏差和相对偏差 绝对偏差 d 为某单次测定结果(x_i)与平行测定各单次测定结果的平均值 \bar{x} 之差;相对偏差 dr 为绝对偏差与平均值之比,常用百分数形式表示。

$$d = x_i - \bar{x} \quad (1.3)$$

$$dr = \frac{d}{\bar{x}} \quad (1.4)$$

一组平行测定,各单次测定结果偏差的代数和为 0。某次测定结果的偏差,只能反映该结果偏离平均值的程度,不能反映一组平行测定的精密度。

2. 平均偏差与相对平均偏差 为表示一组平行测定结果间接近程度或离散程度,引入平均偏差和相对平均偏差概念。平均偏差指各单次测定结果偏差绝对值的平均值:

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad (1.5)$$

相对平均偏差为平均偏差与平均值之比,常以百分数形式表示:

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \quad (1.6)$$

一般分析工作中,精密度常用相对平均偏差表示。

【例 1.2】 下列数据为两组平行测定中各次结果的绝对偏差,据此计算两组测定结果的绝对平均偏差。

I: +0.1, +0.4, 0.0, -0.3, +0.2, -0.3, +0.2, -0.2, -0.4, +0.3;

II: -0.1, -0.2, +0.9, 0.0, +0.1, +0.1, 0.0, +0.1, -0.7, -0.2。

解:

$$\bar{d}_1 = \frac{1}{10}(0.1+0.4+0.0+0.3+0.2+0.3+0.2+0.2+0.4+0.3) = 0.2$$

$$\bar{d}_2 = \frac{1}{10}(0.1+0.2+0.9+0.0+0.1+0.1+0.0+0.1+0.7+0.2) = 0.2$$

虽然 $\bar{d}_1 = \bar{d}_2$,但在第 II 组中出现了+0.9和-0.7两个较大偏差,精密度明显较差,其原因是一组平行测定结果偏差较小的总占多数,偏差很大的总占少数,故将偏差取平均值后,有时大的偏差得不到应有的反映。可见用平均偏差表示精密度时,对极值反映不灵敏。

3. 标准偏差与相对标准偏差(变异系数) 标准偏差又称均方根偏差。当平行测定次数趋于无穷大时,标准偏差定义为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (1.7)$$

式中, μ 为无限多次平行测定结果的平均值,称为总体平均值。

一般分析工作中,仅做有限次平行测定,此时标准偏差用 s 表示,定义为:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (1.8)$$

手工计算时,依 1.8' 式较方便,其与 1.8 式恒等:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2/n}{n-1}} \quad (1.8')$$