



教育部高职高专规划教材

CHEMICAL INDUSTRY PRESS

定量化学分析 例题与习题

● 季剑波 凌昌都 主编



化学工业出版社
教材出版中心

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



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

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.
北京: 化学工业出版社, 2004. 6
教育部高职高专规划教材
ISBN 7-5025-3058-4

I. 定… II. ①季…②凌… III. 定量分析-高等
学校: 技术学院-习题 IV. O655-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 053270 号

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

责任编辑: 陈有华

文字编辑: 蔡洪伟

责任校对: 李 林

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印刷
三河市海波装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 14 字数 338 千字

2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3058-4/G·781

定 价: 22.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版说明

高职高专教材建设工作是整个高职高专教学工作中的重要组成部分,改革开放以来,在各级教育行政部门、有关学校和出版社的共同努力下,各地先后出版了一些高职高专教育教材。但从整体上看,具有高职高专教育特色的教材极其匮乏,不少院校尚在借用本科或中专教材,教材建设落后于高职高专教育的发展需要。为此,1999年教育部组织制定了《高职高专教育专门课程基本要求》(以下简称《基本要求》)和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》(以下简称《培养规格》),通过推荐、招标及遴选,组织了一批学术水平高、教学经验丰富、实践能力强的教师,成立了“教育部高职高专规划教材”编写队伍,并在有关出版社的积极配合下,推出一批“教育部高职高专规划教材”。

“教育部高职高专规划教材”计划出版500种,用5年左右时间完成。这500种教材中,专门课(专业基础课、专业理论与专业能力课)教材将占很高的比例。专门课教材建设在很大程度上影响着高职高专教学质量。专门课教材是按照《培养规格》的要求,在对有关专业的人才培养模式和教学内容体系改革进行充分调查研究和论证的基础上,充分吸取高职、高专和成人高等学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验和教学成果编写而成的。这套教材充分体现了高等职业教育的应用特色和能力本位,调整了新世纪人才必须具备的文化基础和技术基础,突出了人才的创新素质和创新能力的培养。在有关课程开发委员会组织下,专门课教材建设得到了举办高职高专教育的广大院校的积极支持。我们计划先用2~3年的时间,在继承原有高职高专和成人高等学校教材建设成果的基础上,充分汲取近几年来各类学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验,解决新形势下高职高专教育教材的有无问题;然后再用2~3年的时间,在《新世纪高职高专教育人才培养模式和教学内容体系改革与建设项目计划》立项研究的基础上,通过研究、改革和建设,推出一大批教育部高职高专规划教材,从而形成优化配套的高职高专教育教材体系。

本套教材适用于各级各类举办高职高专教育的院校使用。希望各用书学校积极选用这批经过系统论证、严格审查、正式出版的规划教材,并组织本校教师以对事业的责任感对教材教学开展研究工作,不断推动规划教材建设工作的发展与提高。

教育部高等教育司

2001年4月3日

前 言

本书是按照高职高专工业分析专业国家规划教材《定量化学分析》的内容编写而成的一本配套教材。

本书共分为十章，每章由“本章要求”、“本章内容提要”、“例题解析”、“自测试题”等部分组成。“本章要求”是根据工业分析专业教学大纲的要求，按照《定量化学分析》各章的知识点拟定的。它是对学生学习本章的具体要求，是课堂教与学的准则。“本章内容提要”是将本章的知识点及主要内容进行概括，作为读者复习总结本章内容的参考。“例题解析”则有针对性地选择涵盖各知识点的题型，并进行分析，起到举一反三的作用。“自测试题”是供学生课堂或课后练习用的检测试题，与每章教学同步。试题分为客观性试题、是非题和计算题三种类型，学生通过试题的训练，能准确掌握和巩固所学的《定量化学分析》的理论知识，同时还能加强学生分析问题、解决问题的能力。在本书书末附有综合测试题六套，是针对全书内容编写的，可作为学生期末考试前的模拟考试试题使用。对“思考题”、“习题”进行了精心选择，帮助学生进行针对练习，达到完成课程总体目标的要求。

本书可作为工业分析专业学生、环境保护与监测、食品检测技术、药物分析技术等专业的学生和相关专业技术人员自学辅导教材。

本书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。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、凌昌都统稿。本书由常州工程职业技术学院黄一石主审。在本书编写过程中，得到了相关院校领导、专家的大力支持，在此表示感谢。

由于我们的编写水平有限，编写时间仓促，书中难免有缺点与错误，敬请专家和读者提出宝贵意见。

编者

2004年5月

目 录

第一章 定量分析概论	1
一、本章要求	1
二、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	3
(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
三、例题解析	5
四、自测试题	7
第二章 滴定分析概论	16
一、本章要求	16
二、本章内容提要	16
(一) 滴定分析概述	16
(二) 标准溶液和基准物质	17
(三) 滴定分析的计算	18
三、例题解析	19
四、自测试题	26
第三章 酸碱滴定法	35
一、本章要求	35
二、本章内容提要	35
(一) 酸碱质子理论	35
(二) 水溶液中 H^+ 离子浓度的计算	35
(三) 缓冲溶液	36
(四) 酸碱滴定	36
(五) 酸碱滴定的可行性	37
(六) 酸碱滴定终点的控制	37
(七) 酸碱标准滴定溶液的制备	38
三、例题解析	38
四、自测试题	48

第四章 配位滴定法	63
一、本章要求	63
二、本章内容提要	63
(一) 配位滴定法概述	63
(二) 金属指示剂	65
(三) 提高配位滴定选择性的方法	66
(四) 滴定分析的应用	66
三、例题解析	67
四、自测试题	72
第五章 氧化还原滴定法	82
一、本章要求	82
二、本章内容提要	82
(一) 氧化还原平衡	82
(二) 氧化还原反应的特点	83
(三) 氧化还原滴定曲线	83
(四) 氧化还原滴定法	83
(五) 氧化还原滴定法中的计算	84
三、例题解析	84
四、自测试题	97
第六章 沉淀滴定法	111
一、本章要求	111
二、本章内容提要	111
(一) 沉淀滴定法对反应的要求	111
(二) 银量法确定理论终点的方法	111
(三) 沉淀滴定法标准滴定溶液的制备	112
(四) 三种银量法的特点比较如表 6-1	112
三、例题解析	112
四、自测试题	115
第七章 重量分析法	121
一、本章要求	121
二、本章内容提要	121
(一) 重量分析法概述	121
(二) 影响沉淀溶解度的因素	122
(三) 影响沉淀纯度的因素	123
(四) 沉淀的条件和称量形的获得	124
(五) 有机沉淀剂	124
(六) 重量分析结果计算	125
三、例题解析	125
四、自测试题	132
第八章 定量化学分析中常见的分离和富集方法	139

一、本章要求	139
二、本章内容提要	139
(一) 概述	139
(二) 沉淀分离法	139
(三) 溶剂萃取分离法	141
(四) 离子交换分离法	143
(五) 色谱分离法	144
(六) 挥发和蒸馏分离法	145
三、例题解析	146
四、自测试题	152
第九章 复杂物质分析	160
一、本章要求	160
二、本章内容提要	160
(一) 分析试样的准备	160
(二) 试样的分解	160
(三) 测定方法的选择	161
(四) 复杂试样分析示例——水泥熟料的分析	162
三、例题解析	163
四、自测试题	165
第十章 综合测试题	169
综合测试题 (一)	169
综合测试题 (二)	171
综合测试题 (三)	173
综合测试题 (四)	176
综合测试题 (五)	179
综合测试题 (六)	181
参考答案	185
附录	199
参考文献	210

第一章 定量分析概论

一、本章要求

概论部分扼要地介绍了分析化学的任务和作用、分析方法的分类、定量分析中的误差表示及计算、有效数字及运算规则、分析数据的统计处理和提高分析结果准确度的方法。针对不同内容要求学生在充分理解的基础上具有一定的运用能力。

1. 掌握 分析化学的任务和作用、分析方法的分类、定量分析中的误差表示及计算、有效数字及其运算规则。
2. 理解 定量分析的过程、分析数据的统计处理。
3. 了解 提高分析结果准确度的方法、分析化学的发展趋势。

二、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，分析化学常作为一种手段而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，分析化学也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，以制得少量的分析试样。

(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和用分离的方法将被测组分与干扰组分分离。

(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。这也是定量化学分析的主要内容。

(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, 称为物理化学分析法, 也称为仪器分析法。主要的仪器分析方法有光学分析法、电分析法、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 以实际存在型体表示 (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) 按被测组分含量表示

① 固体试样: 被测组分的含量, 通常以质量百分含量表示。

② 液体试样: 用体积百分含量或体积质量百分含量表示。

③ 气体试样: 均以体积百分含量表示。

(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。

绝对误差
$$E_a = x_i - x_T \quad (1-1)$$

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

(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, 偏差小说明测定值的精密度越高。

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

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

(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: “四舍六入五留双”, 即若左边的第一个数字小于 5 (不包括 5) 时, 则舍去; 若左边的第一个数字大于 5 (不包括 5) 时则进一; 若左边的第一个数字等于 5, 其右边的数字并非全部为零时, 则进一; 若左边的第一个数字等于 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) 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

(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) 中位值 中位值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

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

(2) 相对平均偏差

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

(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。

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

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 $t_{\text{计}}$ 大于 $t_{\text{表}}$ ，说明 $\bar{x}$ 与 μ 有显著差异，表示有系统误差存在。如果 $t_{\text{计}}$ 小于 $t_{\text{表}}$ ，说明 $\bar{x}$ 与 μ 没有显著差异，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： $x_1, x_2, \cdots, x_n$ ； x_1 或 x_n 可能是可疑值。

② 计算统计值 Q ：若 x_1 为可疑值时，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 为可疑值时，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 $Q_{\text{计}} \geq Q_P$ 时，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。

三、例题解析

【例 1-1】 用加热挥发法测定 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的百分含量时,称样 0.500 0g,已知分析天平的称量误差为 $\pm 0.1\text{mg}$,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 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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】 根据有效数字保留规则,计算下列结果。

(1) $7.9936 \div 0.9967 - 5.02 = ?$

(2) $0.0325 \times 5.103 \times 60.06 \div 139.8 = ?$

(3) $0.414 \div (31.3 \times 0.0530) = ?$

(4) $1.276 \times 4.17 + 1.7 \times 10^{-4} - 0.0021764 \times 0.0121 = ?$

(5) $213.64 + 4.4 + 0.3244 = ?$

(6) $\text{pH} = 1.05, c(\text{H}^+) = ?$

解 (1) 原式 $= 8.02 - 5.02 = 3.00$

(2) 原式 $= 0.0325 \times 5.10 \times 60.1 \div 140 = 0.07115 = 0.0712$

(3) 原式 $= 0.414 \div 1.66 = 0.249$

(4) 原式 $= 1.28 \times 4.17 + 1.7 \times 10^{-4} - 0.00218 \times 0.0121 = 5.34 + 0.00017 + 0.000026 = 5.34$

(5) 原式 $= 213.6 + 4.4 + 0.3 = 218.3$

(6) $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = 1.05, c(\text{H}^+) = 10^{-1.05} = 10^{0.95} \times 10^{-2} = 8.9 \times 10^{-2}$

【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为多少?它的绝对误差为多少?

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

绝对误差 $E_a = x_i - x_T = 24.87\% - 25.06\% = -0.23\%$

【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性,分别以平均偏差和标准偏差表示。

解 计算两组平均偏差和标准偏差的过程:

根据式 (1-6) 和式 (1-8) 得

甲的测定结果			乙的测定结果		
Zn%	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$	Zn%	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
0.19	0.01	0.000 1	0.18	0.02	0.000 4
0.19	0.01	0.000 1	0.20	0.0	0.0
0.20	0.0	0.0	0.20	0.0	0.0
0.21	0.01	0.000 1	0.20	0.0	0.0
0.21	0.01	0.000 1	0.22	0.02	0.000 4
$\bar{x}=0.20$	$\Sigma 0.04$	$\Sigma 0.000 4$	$\bar{x}=0.20$	$\Sigma 0.04$	$\Sigma 0.000 8$

$$d_{\text{甲}} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{0.04}{5} = 0.008 \quad S_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.000 4}{4}} = 0.010$$

$$d_{\text{乙}} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{0.04}{5} = 0.008 \quad S_{\text{乙}} = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.000 8}{4}} = 0.014$$

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: 0.204 1mol/L, 0.204 9mol/L, 0.203 9mol/L, 0.204 3mol/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。

$$\begin{aligned} \text{解 平均值 } \bar{x} &= \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} \\ &= \frac{(0.204 1 + 0.204 9 + 0.203 9 + 0.204 3)}{4} (\text{mol/L}) \\ &= 0.204 3 (\text{mol/L}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{平均偏差 } \bar{d} &= \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} \\ &= \frac{|0.000 2| + |0.000 6| + |0.000 4| + |0.000 0|}{4} (\text{mol/L}) \\ &= 0.000 3 (\text{mol/L}) \end{aligned}$$

$$\text{相对平均偏差 } \frac{\bar{d}}{\bar{x}} = \frac{0.000 3}{0.204 3} \times 100\% = 0.15\%$$

$$\begin{aligned} \text{标准偏差 } S &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{(0.000 2)^2 + (0.000 6)^2 + (0.000 4)^2 + (0.000 0)^2}{4-1}} (\text{mol/L}) \\ &= 0.000 4 (\text{mol/L}) \end{aligned}$$

$$\text{相对标准偏差 } CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.000 4}{0.204 3} \times 100\% = 0.20\%$$

【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。

解 明确各值的定义然后进行计算

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

各次测量值的偏差分别是：

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

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

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

$$\text{变异系数 } CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.13\%}{37.34\%} \times 100\% = 0.35\%$$

【例 1-7】 对轴承合金中铋量进行了十次测定，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 90%）？

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， $Q_{0.90}=0.41$ ， $Q > Q_{表}$ ，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 $n=10$ 时， $Q_{0.90}=0.44$ ， $Q < Q_{表}$ ，故最低值 15.48% 应予保留。

四、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、中位值。
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, 多次测定值间的相互接近的程度。 ()
6. 欲配制 1L 0.020 00mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (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是比仪器分析误差小。 ()
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) $213.64 + 4.402 + 0.324$ 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_____, 中位值_____, 相对平均偏差_____。

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 3~10 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_____, _____、_____, _____四种滴定法。
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