




全国高等农林院校“十二五”规划教材

# 分析化学 学习指导

吕海涛◎主编

 中国农业出版社

全国高等农林院校“十二五”规划教材

# 分析化学学习指导

吕海涛 主编

中国农业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学学习指导 / 吕海涛主编. —北京: 中国农业出版社, 2015. 1

全国高等农林院校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-109-19864-7

I. ①分… II. ①吕… III. ①分析化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 294472 号

中国农业出版社出版

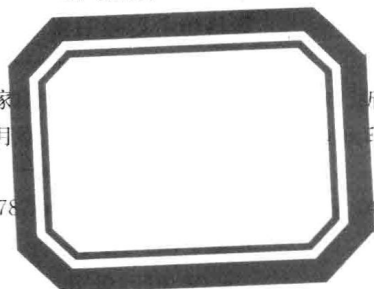
(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)

(邮政编码 100125)

北京通州皇家

2015 年 1 月

开本: 78



新发行

印刷

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

# 目录

## 前言

<b>1 绪论</b> .....	1
内容概要 .....	1
<b>2 定量分析的一般步骤</b> .....	2
学习要求 .....	2
内容概要 .....	2
思考题与习题解答 .....	3
单元测试题 .....	4
单元测试题答案 .....	5
<b>3 误差及分析数据处理</b> .....	6
学习要求 .....	6
内容概要 .....	6
思考题与习题解答 .....	9
单元测试题 .....	13
单元测试题答案 .....	16
<b>4 滴定分析概论</b> .....	19
学习要求 .....	19
内容概要 .....	19
思考题与习题解答 .....	20
单元测试题 .....	22
单元测试题答案 .....	23
<b>5 酸碱滴定法</b> .....	24
学习要求 .....	24
内容概要 .....	24
思考题与习题解答 .....	29
单元测试题 .....	37
单元测试题答案 .....	43

<b>6 配位滴定法</b> .....	48
学习要求 .....	48
内容概要 .....	48
思考题与习题解答 .....	52
单元测试题 .....	56
单元测试题答案 .....	60
<b>7 氧化还原滴定法</b> .....	63
学习要求 .....	63
内容概要 .....	63
思考题与习题解答 .....	65
单元测试题 .....	70
单元测试题答案 .....	72
<b>8 重量分析法</b> .....	74
学习要求 .....	74
内容概要 .....	74
思考题与习题解答 .....	76
单元测试题 .....	80
单元测试题答案 .....	82
<b>9 沉淀滴定法</b> .....	84
学习要求 .....	84
内容概要 .....	84
思考题与习题解答 .....	85
单元测试题 .....	90
单元测试题答案 .....	92
<b>10 电势分析法</b> .....	94
学习要求 .....	94
内容概要 .....	94
思考题与习题解答 .....	96
单元测试题 .....	97
单元测试题答案 .....	99
<b>11 吸光光度法</b> .....	100
学习要求 .....	100
内容概要 .....	100

思考题与习题解答 .....	103
单元测试题 .....	107
单元测试题答案 .....	109
<b>12 近代仪器分析方法简介 .....</b>	<b>110</b>
学习要求 .....	110
内容概要 .....	110
思考题与习题解答 .....	111
单元测试题 .....	113
单元测试题答案 .....	115
<b>13 分析化学中的分离与富集方法 .....</b>	<b>117</b>
学习要求 .....	117
内容概要 .....	117
思考题与习题解答 .....	119
单元测试题 .....	122
单元测试题答案 .....	124
<b>期末考试模拟试题 .....</b>	<b>126</b>
期末考试模拟试题 I .....	126
期末考试模拟试题 I 答案 .....	128
期末考试模拟试题 II .....	130
期末考试模拟试题 II 答案 .....	132
期末考试模拟试题 III .....	134
期末考试模拟试题 III 答案 .....	136
<b>全国硕士研究生入学统一考试农学门类联考 化学(普通化学与分析化学部分) .....</b>	<b>138</b>
2013 年全国硕士研究生入学统一考试农学门类联考 化学 (普通化学与分析化学部分) .....	138
2013 年全国硕士研究生入学统一考试农学门类联考 化学 (普通化学与分析化学部分) 参考答案 .....	140
2014 年全国硕士研究生入学统一考试农学门类联考 化学 (普通化学与分析化学部分) .....	142
2014 年全国硕士研究生入学统一考试农学门类联考 化学 (普通化学与分析化学部分) 参考答案 .....	144
<b>主要参考文献 .....</b>	<b>146</b>

# 1 绪 论

---

## ( Introduction )



### 内容概要

#### 1. 分析化学的任务和作用

分析化学是发展和应用各种理论、方法、仪器和策略以获得有关物质在相对时空内的组成和性质的一门科学，是一门相关于化学、物理学、数学、信息科学和生物学的交叉科学。

分析化学的主要任务是确定物质的化学组成、测定出各种物质的相对含量以及表征物质的化学结构。

#### 2. 分析化学的分类与选择

根据分析任务，分析化学可分为定性分析、定量分析和结构分析。

根据分析对象，分析化学可分为无机分析和有机分析。

根据试样用量，分析化学可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。

根据试样含量，分析化学可分为常量组分分析、微量组分分析、痕量组分分析和超痕量组分分析。

根据分析原理，分析化学可分为化学分析和仪器分析。

根据分析目的，分析化学可分为常规分析和仲裁分析。

#### 3. 分析化学的发展简史

分析化学的第一次变革在 19 世纪 20~30 年代，由于化学分析的溶液四大平衡理论的建立，分析化学由一门实验技术转变为科学；第二次变革在 19 世纪 40~60 年代，分析化学从经典分析化学(化学分析)转向现代分析化学(仪器分析为主)；第三次变革从 19 世纪 70 年代末至今，分析化学可提供物质组成、结构、含量、分布、形态等全面信息，成为当代最富活力的学科之一。

分析化学从常量、微量分析到微粒分析，从组成分析到形态分析(即从元素分析到价态、形态、能态分析)，从总体分析到微区表面分布及逐层分析，从宏观组成分析到微观结构分析，从静态分析到快速反应追踪分析，从破坏试样分析到无损分析，从离线分析到在线分析、原位分析和活体分析等，分析领域的前沿在于不断地提高方法的灵敏度以测定极微量甚至难以察觉的物质，分离非常复杂的混合物中的化学物质，以及评定组分的结构和组成。

#### 4. 分析化学的前沿

微型化、全分析和芯片实验室的发展；能够进行在线、实时和原位分析的仪器；多种分析技术联用的分析仪器；计算机技术、网络和信息技术的运用。

#### 5. 分析化学的发展趋势

智能自动性，功能联用性，灵敏精确性，微观无损性，学科渗透性。

## 2 定量分析的一般步骤

### ( General Process of Quantitative Analysis )



#### 学习要求

1. 掌握常见试样的采取方法；
2. 了解常见试样的制备方法和分解方法；
3. 了解常见试样干扰组分的分离方法和测定方法。



#### 内容概要

##### 1. 试样的采取与制备

从大量物料中取少量样本为原始试样的过程称为样品的采取。为保证测定结果准确度的要求，试样的采取要求具有高度的均一性和代表性，即采得的样品不仅要十分均匀，而且能够代表全部物料的平均组成。通常需要采取的试样有气体试样、液体试样、固体试样和生物试样。

矿石试样的采样数量与试样的均匀度、粒度、易破碎度有关，最简单的采样公式为  $Q \geq kd^a$ ， $Q$  为采取样品的最小质量(kg)， $d$  为样品中最大颗粒直径(mm)， $k$  为缩分系数， $a$  一般为 1.8~2.5。

试样的制备包括风干、破碎、过筛、混匀和缩分五个步骤。

##### 2. 试样的分解

常用的分解方法有溶解法、熔融法、烧结法(半融法)、干式灰化法、湿式灰化法和微波辅助消解法 6 种。分解试样必须考虑到试样中待测组分的性质，一般一个试样经分解后可测定其中多种组分，但有时同一试样中几种待测组分必须采用不同的分解方法，在实际工作中，各种分解方法经常是配合使用的，具体应视实际情况，考虑各种因素选择适当的方法。

##### 3. 干扰组分的分离

在实际分析工作中，遇到的样品往往含有多种组分，进行测定时彼此发生干扰，不仅影响分析结果的准确度，甚至无法进行测定。为了消除干扰，比较简单的方法是控制分析条件或采用适当的掩蔽剂。但在许多情况下，仅仅控制分析条件或加入掩蔽剂，不能消除干扰，还必须把被测元素与干扰组分分离以后才能进行测定。常用的分离方法有沉淀分离法、溶剂萃取分离法、层析法、离子交换分离法和其他分离法，如液膜法、浮选法和电泳法等。

##### 4. 测定方法的选择

考虑被测组分的性质，一般来说，分析方法都基于被测组分的某种性质；考虑被测组分



的含量,被测组分含量不同所选择的测定方法也不同,如用于测定常量组分的分析方法一般不适用于测定微量组分,用于测定微量组分的分析方法通常不宜测定常量组分;考虑测定的具体要求,根据分析的目的要求,选择适宜的分析方法;考虑共存组分的影响,尽量选择特效性好的分析方法,如果没有适宜的方法,应改变测定条件,加入掩蔽剂以消除干扰,或通过分离除去干扰组分之后,再进行测定;考虑实验室的实验条件,按现有条件尽可能地采用比较新的或先进的分析技术及方法,以求提高工作效率。

## 思考题与习题解答

### 1. 定量分析的一般步骤是什么?

答:定量分析过程一般包括试样的采取、制备、分解,试样中干扰物质的分离和测定试样分析方法的选择等步骤。

### 2. 使用高氯酸分解试样时应注意什么问题?

答:高氯酸沸点为  $203\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,高氯酸的冷溶液较稳定,强震动或与有机物接触或与还原剂或强脱水剂共存时会引起爆炸。为防止爆炸,可以在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  加热破坏有机物或先用硝酸加热破坏,然后用高氯酸或高氯酸与硝酸的混合酸进行分解。

### 3. 什么叫烧结法?用熔融法分解样品时应该注意什么?

答:烧结法也称半熔法,是将混合熔剂和试样在尚未熔融的高温下小心地进行烧结(半熔物收缩成整块而不是全熔),经一定时间使试样分解完全。同熔融法相比,烧结法要求温度较低,时间较长,对坩埚损坏少,常用瓷坩埚熔样。

用熔融法分解样品时,应该注意酸性试样采用碱性熔剂,碱性试样用酸性熔剂,氧化性试样采用还原性熔剂,还原性试样用氧化性熔剂。

### 4. 如何选择合适的测定方法?

答:对某种组分的测定往往有多种分析方法,应根据被测组分的性质、被测组分的含量、对测定的具体要求以及实验室的具体条件来选择合适的化学分析或仪器分析方法进行测定。①考虑被测组分的含量,被测组分含量不同所选择的测定方法也不同,如用于测定常量组分的分析方法一般不适用于测定微量组分,用于测定微量组分的分析方法通常不宜测定常量组分;②考虑测定的具体要求,根据分析的目的要求,选择适宜的分析方法;③考虑共存组分的影响,尽量选择特效性较好的分析方法,如果没有适宜的方法,应改变测定条件,加入掩蔽剂以消除干扰,或通过分离除去干扰组分之后,再进行测定;④考虑实验室的实验条件,按现有条件尽可能地采用比较新的或先进的分析技术及方法,提高工作效率。

5. 在农业试验中,某人采取土壤样品时,从试验田里挖了一小铲泥土试样送检,请问该分析结果是否有意义?应如何正确采样?

答:无意义。土壤试样的采取必须按照一定的采样路线和随机、多点混合的原则进行。一般选取  $20\sim 30$  个采样点,视土壤面积大小可适当增加或减少取样点数,采取小样后加以混合,应考虑到采样时间、采样周期、采样深度、采样点数量、采样方法等因素的影响。

### 6. 如何溶解以下试样:软锰矿 $\text{MnO}_2$ 、金币、银币、 $\text{HgS}$ 、纯铝、重晶石、硅酸盐。

答:软锰矿  $\text{MnO}_2$  可用  $\text{HCl}$  溶解;金币和  $\text{HgS}$  可用逆王水溶解,其中  $V(\text{盐酸}):V(\text{硝}$

酸) $=1:3$ ; 银币可用浓硝酸溶解; 重晶石( $\text{BaSO}_4$ )可用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{K}_2\text{CO}_3$  作熔剂来分解; 纯铝可以用盐酸和  $\text{Br}_2$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$  等氧化剂混合起来分解; 硅酸盐可以用氢氟酸来分解。

7. 湿式灰化法分解试样的原理是什么?

答: 湿式灰化法是将硝酸和硫酸混合起来与试样一起置于克氏烧瓶中, 在一定温度下进行煮解。在加热的条件下, 试样中的有机物被氧化成二氧化碳和水而除去, 金属元素转变为硝酸盐或硫酸盐, 非金属元素转变为相应的阴离子。

8. 微波辅助消解法有哪些优点?

答: 微波加热是一种直接的体加热的方式, 微波可以穿入试液的内部, 在试样的不同深度, 微波所到之处同时产生热效应, 使加热更快速、更均匀, 大大缩短了加热的时间, 比传统的加热方式快速、效率高。对密闭于溶样罐中的试剂能提供更高的温度, 有利于试样的消化。由于试剂与试样的极性分子都在  $2.450\text{ MHz}$  电磁场中快速地随着变化的电磁场变换取向, 分子间互相碰撞摩擦, 相当于试剂与试样的表面都在不断更新, 试样表面不断接触新的试剂, 促使试剂与试样的化学反应加速进行。交变的电磁场相当于高速搅拌器, 每秒钟搅拌  $2.45 \times 10^9$  次, 提高了化学反应的速率, 使得消化速度加快。由此综合, 微波加热快、均匀、过热、不断产生新的接触表面。

9. 有  $20\text{ kg}$  矿石试样, 已知粗粉碎后最大颗粒直径为  $6\text{ mm}$ ,  $k=0.2$ , 该试样需要缩分几次?

答: 最少试样量为  $Q \geq kd^2 = 0.2 \times 6^2 = 7.2\text{ kg}$ , 若缩分一次则试样质量为  $20 \times 0.5 = 10\text{ kg}$ , 大于最低试样量  $7.2\text{ kg}$ , 若再缩分一次则试样质量为  $10 \times 0.5 = 5\text{ kg}$ , 小于最低试样量  $7.2\text{ kg}$ , 所以该试样只能缩分一次。



## 单元测试题

### 一、选择题

- 分解铜合金, 应选择以下溶剂( )。
 

A. HCl	B. $\text{H}_2\text{SO}_4$	C. $\text{HClO}_4$	D. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$
--------	----------------------------	--------------------	--
- 如需测定铅丹( $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ )的含量, 可选择以下溶剂( )。
 

A. HCl	B. $\text{H}_2\text{SO}_4$	C. $\text{HNO}_3$	D. $\text{HClO}_4$
--------	----------------------------	-------------------	--------------------
- 以下( )金属可以在  $\text{HNO}_3$  中发生钝化现象。
 

A. Mg	B. Zn	C. Cu	D. Al
-------	-------	-------	-------
- 某试样中含有机物, 应选择以下( )溶剂进行去除。
 

A. HCl	B. $\text{H}_2\text{SO}_4$	C. $\text{HNO}_3$	D. $\text{HClO}_4$
--------	----------------------------	-------------------	--------------------
- 石英中 Ca 和 Mg 含量的测定, 一般选择的溶剂是( )。
 

A. HCl	B. $\text{H}_2\text{SO}_4$	C. $\text{HNO}_3$	D. $\text{HF} + \text{HClO}_4$
--------	----------------------------	-------------------	--------------------------------
- 铌钽矿含量的测定中, 常用的熔剂是( )。
 

A. NaOH	B. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	C. $\text{Na}_2\text{O}_2$	D. KOH
---------	-----------------------------	----------------------------	--------
- 钙长石的溶解一般选择以下( )熔剂。

- A. NaOH                      B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$                       C.  $\text{Na}_2\text{O}_2$                       D. KOH
8. 可以分解硅酸盐的熔剂有( )。
- A. NaOH                      B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$                       C.  $\text{Na}_2\text{O}_2$                       D.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$

## 二、填空题

1.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  属于\_\_\_\_\_熔剂, 可以分解\_\_\_\_\_氧化物。
2. 高氯酸若与有机物接触会引起爆炸。为防止爆炸, 可以加入\_\_\_\_\_对有机物进行破坏。
3. 氢氟酸常与硫酸和高氯酸等混合使用, 所用器皿一般为\_\_\_\_\_。
4. 王水的组成为\_\_\_\_\_。
5. 干法分解有两种: 一种是\_\_\_\_\_, 另一种是\_\_\_\_\_。

## 三、简答题

1. 常用熔剂可分为哪几类?
2. 消化法分解样品有哪些优缺点?



## 单元测试题答案

### 一、选择题

1. D    2. A    3. D    4. B    5. D    6. C    7. B    8. A

### 二、填空题

1. 酸性, 碱性或中性
2.  $\text{HNO}_3$
3. 铂坩埚或聚四氟乙烯器皿
4.  $V(\text{盐酸}) : V(\text{硝酸}) = 3 : 1$
5. 氧瓶燃烧法, 定温灰化法

### 三、简答题

1. 答: 分为四类: ①碱性熔剂: 如碱金属碳酸盐及其混合物、硼酸盐、氢氧化物等。②酸性熔剂: 包括酸式硫酸盐、焦硫酸盐、氟氢化物等。③氧化性熔剂: 如过氧化钠、碱金属碳酸盐与氧化剂混合物等。④还原性熔剂: 如氧化铝和含碳物质的混合物、碱金属和硫的混合物、碱金属硫化物和硫的混合物等。

2. 答: 优点是速度快; 缺点是因加入试剂从而引入新杂质。

## 3 误差及分析数据处理

### ( Error and Analytical Data Processing )

#### 学习要求

1. 掌握误差产生的原因，能准确判断误差的种类；
2. 熟练计算各种误差(绝对误差、相对误差)和偏差(绝对偏差、相对偏差、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、相对标准偏差)，理解准确度和精密度的关系；
3. 了解有效数字的意义，掌握有效数字的确定、修约和运算规则；
4. 了解随机误差的正态分布、有限次测量数据的统计处理对总体参数( $\mu$ ,  $\sigma^2$ )的估计以及利用  $t$  分布曲线确定总体平均值的置信区间，了解根据统计原理对数据进行的显著性检验( $t$  检验和  $F$  检验)；
5. 掌握测量数据中可疑值的取舍方法，如  $4\bar{d}$  法(四倍法)、 $Q$  检验法和格鲁布斯(Grubbs)法；
6. 从消除或减小误差的角度了解提高分析结果准确性的方法。

#### 内容概要

##### 1. 定量分析中的误差

(1) 误差的分类 定量分析中误差是客观存在的，可分为系统误差和随机误差两类。

系统误差是测定过程中某些确定的、经常性的、重复出现的原因所造成的误差，具有单向性、重现性和大小基本固定的特点，并且在理论上说是可以测定的，又称可测误差，具体包括方法误差、仪器误差、试剂误差、主观误差。应注意主观误差与操作过失的区别。

随机误差是分析中某些难以确定的、无法控制的、不可避免的偶然因素造成的误差，也称为偶然误差。随机误差有大、有小、有正、有负，没有确定的规律，难以预料，不可避免，又称不可测误差。当进行大量次数测定并用统计方法处理数据时，随机误差服从正态分布，具有单峰性、对称性、有界性的特征。大误差出现的概率小，小误差出现的概率大，绝对值相同的正、负误差出现的概率大致相等。增加平行测定次数取平均值，可使大部分随机误差相互抵消。

(2) 准确度和精密度 某一物理量本身所具有的客观存在的真实数值称为真值，也称理论值或定义值。分析测定时常计算多次测定的算术平均值以获得接近于真值的数值。

准确度是指测量值与真值之间的相互符合程度，用误差来衡量。误差越小，准确度越高，误差是衡量准确度高低的尺度。误差分为绝对误差与相对误差。

绝对误差:  $E_a = x - T$

相对误差:  $E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\% = \frac{x - T}{T} \times 100\%$

误差大小用误差的绝对值进行比较,说明测量值与真值距离的远近,距离越远,误差就越大。当测量值的绝对误差一定时,被测定的量越大,相对误差越小,测定准确度也就越高。用相对误差表示各种情况下测定结果的准确度更具有实际意义。

精密度是平行测定的各测量值之间相互符合的程度,体现了平行测量结果的重复性。精密度高低用偏差衡量,偏差小,表示各平行测定结果之间彼此接近,精密度高;反之,数据分散,则偏差大,精密度低。偏差有多种表示方法:绝对偏差  $d_i$ 、相对偏差  $d_r$ 、平均偏差  $\bar{d}$  和相对平均偏差  $\bar{d}_r$ 、标准偏差  $s$  和相对标准偏差  $s_r$ 。

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad \bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (n < 20)$$

准确度用误差来衡量,误差的大小与系统误差和随机误差都有关,它反映测定的正确性。精密度是一系列平行测定数据间相互符合的程度,与真值无关,用偏差衡量。偏差的大小仅与随机误差有关,与系统误差无关,它反映的只是测定的重现性。准确度高,精密度一定高;精密度高,准确度不一定高;在消除系统误差的前提下,精密度高,准确度也会高;精密度差,准确度不可能高,精密度是保证准确度的先决条件。

## 2. 有效数字及其运算规则

定量分析中,由于使用的测量工具精度不同,其准确度都是有一定限度的。有效数字是实际工作中所能测量到的、有实际意义的数字,它包括准确位和最后一位估计数字。确定有效数字要注意以下几点:

(1)非零数字 1~9 任何情况下均为有效数字;0 有双重意义,第一个非零数字之前的“0”只起定位作用,不是有效数字,在任何非零数字中间和后面的“0”都是有效数字。

(2)用科学计数法表示的数字,一般用小数点前保留一位非零数字表示,其有效数字只看  $10^r$  以前的数字;对于 pH、 $pK_a$ 、 $pK_b$ 、 $pM$  和  $\lg K_f$  等对数值,其有效数字位数仅取决于小数部分(尾数)的位数,整数部分只表示真数的方次,不是有效数字。

(3)常数  $R$ 、 $F$ 、 $h$ 、 $\pi$  等以及分数、倍数、整数、 $\sqrt{2}$ 、 $\ln 5$  等非测量值,其有效数字为无限多位;进行单位变换时,有效数字的位数应保持不变。

有效数字的修约一般采用“四舍六入五成双”的修约规则。被修约的数字等于 5 时,若 5 后没有数字或皆为零,则 5 前数字为偶数则舍弃尾数,5 前数字为奇数则进位;若 5 后还有任何不为零的数字,则无论 5 前是偶数还是奇数皆进位。数字修约要一次修约至所需位数,先修约后计算,运算过程中可先多保留一位有效数字,最后结果再修约至相应位数。

根据误差传递的规律,几个有效数字相加减时,有效数字位数要根据绝对误差最大(也就是小数点后位数最少)的数字的位数修约。乘除运算中,有效数字位数应与相对误差最大(也就是有效数字位数最少)的数字的位数相同。

乘除法运算中,遇到9以上的大数(即首位是9的数字),有效数字位数多算一位。数值的开方和乘方时,保留原来的有效数字的位数。

分析化学中记录数据及计算分析结果时,有效数字保留:高含量组分(>10%)4位;中含量组分(1%~10%)3位;微量组分(<1%)2位。化学分析有效数字位数保留4位,仪器分析只要求保留2~3位。各种误差、偏差的计算,一般只要求保留1~2位有效数字。

### 3. 分析结果的数据处理与评价

$t$ 分布曲线下某区间的面积表示随机误差在此区间的概率,称为置信度,置信度表示某一 $t$ 值时测定值落在 $\mu \pm ts$ 范围内的概率, $t$ 值随置信度和自由度 $f$ 变化。有限次测量数据,根据 $t$ 分布进行统计处理,采用平均值的置信区间表示测定结果: $\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} s_x = \bar{x} \pm \frac{t_{\alpha, f} s}{\sqrt{n}}$ 。

测量数据的显著性检验: $F$ 检验法(检验随机误差)通过两组数据方差平方之比来判断两组数据的精密度是否存在显著性差异,若无显著性差异,则用 $t$ 检验法进一步检验平均值之间有无显著性差异; $t$ 检验法(检验系统误差)包括平均值与标准值比较和两组数据平均值的比较两种方法。

在显著性检验前,应进行可疑值的取舍,包括 $4\bar{d}$ 法、 $Q$ 检验法和格鲁布斯(Grubbs)法。三种方法中格鲁布斯法准确度最高, $4\bar{d}$ 法准确度最低。

#### (1) $4\bar{d}$ 法

- ① 求出除可疑值之外的其余数据的平均值 $\bar{x}$ 和平均偏差 $\bar{d}$ 。
- ② 将可疑值和平均值之差的绝对值与 $4\bar{d}$ 进行比较,若 $|x_{\text{可疑}} - \bar{x}| \geq 4\bar{d}$ 则将可疑值舍弃,否则应予保留。

#### (2) $Q$ 检验法

- ① 将数据按递增的顺序排列: $x_1, x_2, \dots, x_n$ 。
- ② 求极差,即最大与最小数据之差 $x_n - x_1$ 。
- ③ 求邻差,即可疑数据和与其最邻近数据之差 $x_n - x_{n-1}$ 或 $x_2 - x_1$ 。
- ④ 计算舍弃商 $Q_{\text{计}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$ 或 $Q_{\text{计}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$ 。
- ⑤ 根据测定次数 $n$ 和要求的置信度(如90%),查表得出 $Q_{\text{表}}(Q_{0.90})$ 。
- ⑥ 若 $Q_{\text{计}} > Q_{\text{表}}$ ,弃去可疑值,否则应予保留。

#### (3) 格鲁布斯法

- ① 先将测定的所有数据按照从小到大的顺序排列: $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$ 。其中 $x_1$ 或 $x_n$ 可能是可疑值。

② 计算出该组数据的平均值 $\bar{x}$ 及标准偏差 $s$ 。

③ 计算统计量 $G_{\text{计}}$ :  $G_{\text{计}} = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{s}$

根据测定次数 $n$ 和所要求的置信度,查表。若 $G_{\text{计}} > G_{\text{表}}$ ,弃去可疑值,反之则保留。

### 4. 提高分析结果准确性的方法

(1)选择合适的分析方法,减小绝对误差 化学分析法准确度高,灵敏度低,适于常量组分的测定;仪器分析法灵敏度高,适于微(痕)量组分的测定。

(2)增大测量值,减小测量误差(相对误差) 在仪器精度确定的情况下,要提高准确度



只能通过增大测量值来减小相对误差。若称量误差是 $\pm 0.0001\text{ g}$ ，称量质量在 $0.2\text{ g}$ 以上，若滴定管读数误差是 $\pm 0.01\text{ mL}$ ，消耗滴定剂在 $20\text{ mL}$ 以上，才能保证测量的相对误差在 $\pm 0.1\%$ 以内，准确度在 $99.9\%$ 以上。

(3)减小随机误差 采取“增加平行测定次数，取平均”的方法来减小随机误差，一般平行测定 $3\sim 4$ 次，要求较高时，测定 $5\sim 9$ 次。

(4)消除系统误差 做对照试验(标准试样、标准方法、内检和外检、回收试验)、做空白试验、校准仪器等。



### 思考题与习题解答

1. 下列情况各引起什么性质的误差?

- (1)天平的两臂不等长;
- (2)试剂中有少量干扰测定的离子;
- (3)滴定管读数小数点后第2位不确定;
- (4)天平零点有微小变动;
- (5)移液管移液时，液面和刻线不完全重合;
- (6)NaOH 药品在保存过程中吸收水分;
- (7)标定 HCl 溶液时，NaOH 标准溶液中吸收了  $\text{CO}_2$ ;
- (8)重量分析过滤时使用了定性滤纸。

答：(1)系统误差(仪器误差) (2)系统误差(试剂误差) (3)随机误差  
 (4)随机误差 (5)随机误差 (6)系统误差(试剂误差)  
 (7)随机误差 (8)操作失误，应使用定量滤纸

2. 测定某铜矿试样，其中铜的质量分数为 $24.87\%$ 、 $24.93\%$ 和 $24.69\%$ ，真值为 $25.06\%$ ，计算：(1)测得结果的平均值；(2)绝对误差；(3)相对误差。

解：(1)测得结果的平均值为 $24.83\%$ ；(2)绝对误差  $E = \bar{x} - T = -0.23\%$ ；(3)相对误差  $E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\% = -0.92\%$ 。

3. 某人测定一个试样结果为 $30.68\%$ ，相对标准偏差为 $0.5\%$ 。后来发现计算公式的分子误乘以2，因此正确的结果应为 $15.34\%$ ，问正确的相对标准偏差应为多少?

解： $s_r = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (2x_i - 2\bar{x})^2}{n-1}}}{30.68} = \frac{2\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{2 \times 15.34} = 0.5\%$ ，所以正确的相对标准偏差仍为 $0.5\%$ 。

4. 用吸光光度法测定微量铁的质量分数，4次测定结果分别为 $0.21\%$ 、 $0.23\%$ 、 $0.24\%$ 和 $0.25\%$ ，试计算分析结果的平均值、测定值的平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。

解： $\bar{x} = 0.23\%$ ； $\bar{d} = 0.013\%$ ； $\bar{d}_r = 5.7\%$ ； $s = 0.017\%$ ； $s_r = 7.4\%$ 。

5. 测定某样品中氮的质量分数时，6次平行测定的结果分别是 $20.48\%$ 、 $20.55\%$ 、

20.58%、20.60%、20.53%、20.50%。(1)计算这组数据的平均值、平均偏差、标准偏差、相对标准偏差和平均值的标准差。(2)若此样品是标准样品,其中氮的质量分数为20.45%,计算以上测定结果的绝对误差和相对误差。

解: (1)  $\bar{x}=20.54\%$ ;  $\bar{d}=0.037\%$ ;  $s=0.046\%$ ;  $s_r=0.22\%$ ;  $s_{\bar{x}}=\frac{s}{\sqrt{n}}=0.019\%$

$$(2) E=\bar{x}-T=0.09\%; E_r=\frac{E}{T}\times 100\%=0.44\%$$

6. 某一标准溶液的4次标定值分别为( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ): 0.1014、0.1012、0.1025和0.1016,当置信度为90%时,分别用 $4\bar{d}$ 法、Q检验法和格鲁布斯法判断0.1025可否舍去。

解:  $4\bar{d}$ 法: 计算除可疑值之外数据的平均值和平均偏差:

$$\bar{x}=\frac{0.1014+0.1012+0.1016}{3}=0.1014$$

$$\bar{d}=\frac{|0.1014-0.1014|+|0.1012-0.1014|+|0.1016-0.1014|}{3}=0.00013$$

$|0.1025-0.1014|=0.0011>4\bar{d}=0.00052$ , 显然,可疑值0.1025应该舍去。

Q检验法: 数据按递增的顺序排列0.1012、0.1014、0.1016、0.1025

$$Q_{\text{计}}=\frac{0.1025-0.1016}{0.1025-0.1012}=0.6923<Q_{\text{表}}=0.76, \text{所以应保留 } 0.1025.$$

格鲁布斯法: 该组数据的平均值  $\bar{x}=0.1017$ , 标准偏差  $s=5.74\times 10^{-4}$ ,  $G_{\text{计}}=\frac{|x_{\text{可疑}}-\bar{x}|}{s}=\frac{|0.1025-0.1017|}{s}=1.39<G_{\text{表}}=1.42$ , 所以应保留0.1025。

7. 测定石灰中铁的质量分数,4次测定结果为1.59%、1.53%、1.54%和1.83%。(1)用 $4\bar{d}$ 法判断1.83%是否应舍去。(2)用Q检验法判断1.83%是否应舍去。(3)如第5次测定结果为1.65%,此时情况又如何?(置信度为0.90)

解: (1) $4\bar{d}$ 法: 计算除可疑值之外数据的平均值和平均偏差:

$$\bar{x}=1.55\%; \bar{d}=0.023\%$$

$|1.83-1.55|\%=0.28\%>4\bar{d}=0.092\%$ , 故可疑值1.83%应舍去。

(2)Q检验法: 数据按递增的顺序排列1.53%、1.54%、1.59%、1.83%

$$Q_{\text{计}}=\frac{1.83-1.59}{1.83-1.53}=0.8>Q_{\text{表}}=0.76, \text{所以应舍去 } 1.83\%.$$

(3)数据按递增的顺序排列1.53%、1.54%、1.59%、1.65%、1.83%

$$Q_{\text{计}}=\frac{1.83-1.65}{1.83-1.53}=0.6<Q_{\text{表}}=0.64, \text{所以应保留 } 1.83\%.$$

8. 测定试样中蛋白质的质量分数,5次测定的结果分别为34.92%、35.11%、35.01%、35.19%和34.98%。(1)经统计处理后的测定结果应如何表示?(报告 $n$ ,  $\bar{x}$ 和 $s$ ) (2)计算 $P=0.95$ 时平均值的置信区间。

解: (1) $n=5$ ;  $\bar{x}=35.04\%$ ;  $s=0.098\%$

$$(2)\mu=\bar{x}\pm t_{\alpha,f}s_{\bar{x}}=\bar{x}\pm\frac{t_{\alpha,f}s}{\sqrt{n}}; t_{0.05,4}=2.78$$

$$\mu=(35.04\pm\frac{2.78\times 0.098}{\sqrt{5}})\%=(35.04\pm 0.12)\%$$



9. 下列数据有几位有效数字?

(1)0.053 30                      (2)非测定值 10 和 1.20                      (3) $pK_a=4.74$ ,  $pH=12.03$

(4) $1.02 \times 10^{-3}$                       (5)40.02%, 2/3, 1/5

(6)普朗克常数  $h$ , 气体常数  $R$  8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>

答: (1)4 位                      (2)均是无限多位                      (3)均是 2 位

(4)3 位                      (5)4 位, 无限多位, 无限多位                      (6)无限多位, 4 位

10. 根据有效数字的运算规则进行计算:

(1)213.5+45.652-6.15

(2)7.993 6÷0.996 7-5.02

(3) $1.276 \times 4.17 + 1.7 \times 10^{-1} - 0.002\ 176\ 4 \times 0.012\ 1$

(4) $\frac{1.5 \times 10^{-5} \times 6.11 \times 10^{-8}}{3.3 \times 10^{-5}}$

(5) $pH=1.05$ ,  $[H^+]=$

解: (1) $213.5+45.652-6.15=213.5+45.7-6.2=253.0$

(2) $7.993\ 6 \div 0.996\ 7 - 5.02 = 8.020\ 1 - 5.02 = 8.02 - 5.02 = 3.00$

(3) $1.276 \times 4.17 + 1.7 \times 10^{-1} - 0.002\ 176\ 4 \times 0.012\ 1$

$$= 1.28 \times 4.17 + 1.7 \times 10^{-1} - 0.002\ 18 \times 0.012\ 1$$

$$= 5.34 + 1.7 \times 10^{-1} - 0.000\ 026\ 4$$

$$= 5.34 + 0.17 - 0.00 = 5.51$$

(4) $\frac{1.5 \times 10^{-5} \times 6.11 \times 10^{-8}}{3.3 \times 10^{-5}} = \frac{1.5 \times 10^{-5} \times 6.1 \times 10^{-8}}{3.3 \times 10^{-5}} = 2.8 \times 10^{-8}$

(5) $pH=1.05$ ,  $[H^+] = 10^{-1.05} = 10^{-0.05} \times 10^{-1} = 0.89 \times 10^{-1} = 8.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

11. 如果分析天平的称量误差为±0.1 mg, 现分别称取试样 0.1 g 和 1 g 左右, 称量的相对误差各为多少? 此结果说明了什么问题?

答: 用分析天平, 称量误差是±0.000 1 g, 称取一份试样质量至少读 2 次数, 所以引起的最大绝对误差为±0.000 2 g, 分别称取试样 0.1 g 和 1 g 左右, 称量的相对误差分别为  $\frac{\pm 0.000\ 2\ \text{g}}{0.1\ \text{g}} \times 100\% = \pm 0.2\%$  和  $\pm 0.02\%$ ; 结果说明在绝对误差相同的情况下, 增大测量值可减小相对误差, 从而提高测量准确度。

12. 滴定管的读数误差为±0.01 mL。如果滴定中用去标准溶液的体积分别为 2 mL 和 20 mL 左右, 读数的相对误差各是多少? 从相对误差的大小说明了什么问题?

答: 滴定管读数有±0.01 mL 的绝对误差, 完成一次滴定需两次读数, 可造成的最大绝对误差为±0.02 mL。滴定中用去标准溶液的体积分别为 2 mL 和 20 mL 左右, 读数的相对误差分别是±1%和±0.1%; 从相对误差的大小说明在绝对误差相同的情况下, 增大测量值可减小相对误差, 从而提高测量准确度。

13. 将 0.089 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 沉淀换算为 MgO 的质量, 问计算时在下列换算因数(2MgO/Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)中取哪个数值较为合适: 0.362 3, 0.362, 0.36? 计算结果应以几位有效数字报出?

答: 按照有效数字的修约和计算规则取 0.36 合适, 结果应以 2 位有效数字报出。

14. 现有一组平行测定值, 符合正态分布( $\mu=20.40$ ,  $\sigma=0.04$ )。计算: (1) $\bar{x}=20.30$