

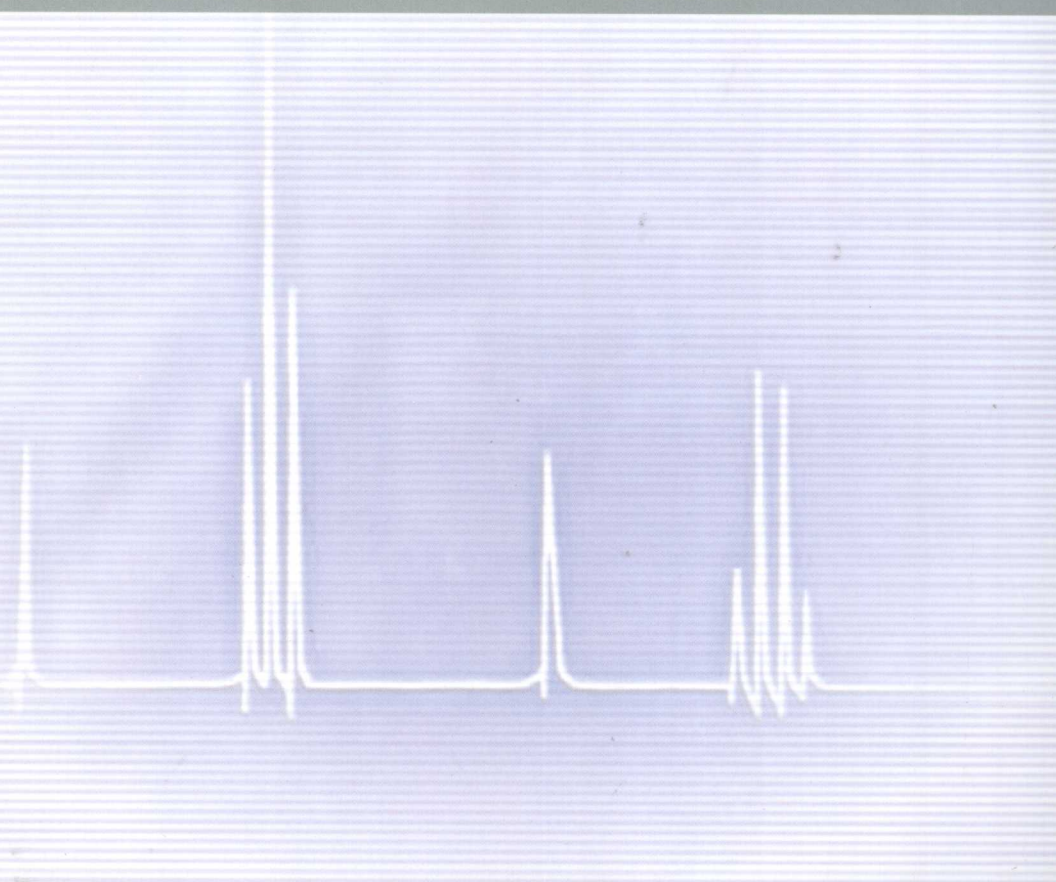
■ 普通高等教育“十一五”国家级规划教材 辅导丛书
■ 全国高等农林院校“十一五”规划教材

分析化学

FENXI HUAXUE XUEXI ZHIDAO

学习指导

石 军 主编



南开大学出版社

要對容內

分析化学学习指导

石军 主编

南开大学出版社

天津

内容提要

本书是葛兴、石军主编的高等院校基础课教材《分析化学》(第一版,中国林业出版社,2008年)的配套参考书,书中的系统、章节顺序、习题与教材相同。书中包括各章的内容提要、例题解析、习题解答,另外还适当选择了一些自测题和模拟试题。

本书可作为相关专业本科、高职学生学习分析化学课程及考研复习的指导用书,也可作为教师教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学学习指导 / 石军主编. —天津:南开大学出版社, 2009. 6

ISBN 978-7-310-03149-8

I. 分… II. 石… III. 分析化学—高等学校—教学参考资料 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 069432 号

版权所有 侵权必究

南开大学出版社出版发行

出版人:肖占鹏

地址:天津市南开区卫津路 94 号 邮政编码:300071

营销部电话:(022)23508339 23500755

营销部传真:(022)23508542 邮购部电话:(022)23502200

*

天津泰宇印务有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

2009 年 6 月第 1 版 2009 年 6 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 16 开本 14.625 印张 365 千字

定价:28.00 元

如遇图书印装质量问题,请与本社营销部联系调换,电话:(022)23507125

前 言

分析化学作为四大基础化学之一，是学习农业科学的一门重要基础课，许多专业基础课和专业课都要用到分析化学的原理和方法。在专业科学研究中，分析技术也是不可缺少的手段。通过对本课程的学习，同学们应在普通化学四大平衡理论基础上进一步掌握这些原理在分析化学中的应用；掌握各类分析方法的原理、特点及有关计算；了解分析化学中各类误差的来源及其规律，建立准确的“量”的概念；同时还要掌握基本的实验操作技能，培养严谨的科学态度和分析问题、解决问题的能力，为后继课程的学习及以后的工作、科研打下基础。

应该说，分析化学并不是化学类课程中最难学的课程，但许多同学仍感到学习中有许多困难，其原因是本课程的教学学时少、内容多，课堂信息量大，课程内容的综合性强，以分析方法进行内容的划分方式也会使学生感到一些不适应。因此学生在课堂学习之余，希望能有一本与教材配套的、系统的学习指导书，以便能有效地掌握课程的主要内容、自检学习效果、提高解题能力。为此，我们编写出版了这本《分析化学学习指导》，作为中国林业出版社高等院校基础课教材《分析化学》的配套学习指导书，同时也为报考农学类专业硕士研究生的考生提供一本系统的分析化学的复习参考资料。

本书每章开始都有教学基本要求和内容提要，列出各章的重点、难点和需要掌握的知识点，注意解决学生上课来不及记笔记、抓不住重点的问题。随后每章给出一定数量的精解例题，收集、选择与重点、难点、知识点有关的各种代表性的典型例题，让学生能举一反三、深入了解和掌握教学内容；之后，各章对教材上的习题进行解答，它与每章的章节自测一起，可使学生能够逐章自检学习效果，提高解题能力。书中还编写了部分综合练习题，可帮助学生全面复习、自检和提高。本书题型多样，包括填空、选择、判断和计算等，内容编排由浅入深，重点突出，便于学生快速掌握课程内容，引导学生灵活应用基础知识，达到融会贯通的目的。

书中提供网络资源信息，可使学生拓展知识面，使学生在可能的情况下多了解一些分析化学学科前沿的知识。

参加本书编写的有姜云鹏（第一章、第二章、第七章），石军（第三章、第六章、第十一章、综合练习），朱华玲（第四章、第九章），卜路霞（第五章），刘萍、于丰洋（第十章），田琳、尉震（第八章），李颖、张欣（第十二章），全书由石军统稿并定稿。

本书在编写出版过程中得到天津农学院教材科和南开大学出版社的大力支持和帮助，在此深表谢意。

本书是在编者多年教学实践基础上编写而成的，编写时也吸取了众多兄弟院校的宝贵经验，在此表示诚恳谢意。限于编者的业务水平和教学经验以及成书时间仓促，书中难免有缺点、错误及不妥之处，恳请读者批评指正。

编 者

2008年12月

目 录

第一章 绪论	1
教学基本要求	1
重点内容提要	1
第二章 误差和分析数据的处理	4
教学基本要求	4
重点内容提要	4
例题解析	9
习题参考答案	14
章节自测	20
章节自测参考答案	23
第三章 滴定分析概论	25
教学基本要求	25
重点内容提要	25
例题解析	28
习题参考答案	35
章节自测	40
章节自测参考答案	43
第四章 酸碱滴定分析法	46
教学基本要求	46
重点内容提要	46
例题解析	52
习题参考答案	57
章节自测	64
章节自测参考答案	67
第五章 配位滴定分析法	70
教学基本要求	70
重点内容提要	70
例题解析	75
习题参考答案	79
章节自测	83

章节自测参考答案	86
第六章 氧化还原滴定分析法	88
教学基本要求	88
重点内容提要	88
例题解析	96
习题参考答案	104
章节自测	111
章节自测参考答案	114
第七章 沉淀滴定分析法	116
教学基本要求	116
重点内容提要	116
例题解析	119
习题参考答案	123
章节自测	124
章节自测参考答案	127
第八章 分析化学中的样品处理	129
教学基本要求	129
重点内容提要	129
第九章 吸光光度分析法	133
教学基本要求	133
重点内容提要	133
例题解析	138
习题参考答案	141
章节自测	145
章节自测参考答案	148
第十章 电势分析法	150
教学基本要求	150
重点内容提要	150
例题解析	155
习题参考答案	159
章节自测	161
章节自测参考答案	163
第十一章 几种现代仪器分析方法简介	165
教学基本要求	165

重点内容提要	165
例题解析	174
章节练习	177
章节练习参考答案	179
章节自测	183
章节自测参考答案	188
第十二章 计算机在分析化学中的应用	192
教学基本要求	192
重点内容提要	192
习题	201
习题参考答案	201
综合练习一	203
综合练习二	207
综合练习三	211
综合练习四	214
综合练习参考答案	218
参考文献	222
附录 Internet 上的化学化工资源	223

第一章 绪论

◆教学基本要求

1. 掌握分析化学的性质和任务。
2. 明确分析方法的分类和定量分析的一般过程。
3. 了解分析化学的作用和发展趋势。

◆重点内容提要

一、分析化学的任务和作用

1. 分析化学的定义

分析化学是一门历史悠久的科学，其传统定义是研究物质的分离、鉴定与测定原理和方法的一门学科，研究的对象是物质的化学组成和结构，研究的方法使用化学分析的方法。

近来，由于生产与现代自然科学技术，尤其是生命科学、环境科学与材料科学的发展，对分析化学提出了一系列新的要求；另一方面，以系统论、信息论、控制论为代表的系统科学的发展与成熟，以及与之相关的计算机等技术学科的发展，使得人们对分析化学本质的认识有了新的发展。因此，现代分析化学的定义是利用自然科学的方法，获得有关物质系统的信息，并且对其解释、研究和应用的一门学科。

2. 分析化学的任务

定性分析——鉴定物质的化学组成（由哪些元素、离子、官能团或化合物组成）、结构分析——确定物质中原子间结合方式（化学结构、晶体结构、空间分布等）、定量分析——测定各成分的含量。

二、分析方法的分类

1. 依据分析任务分类

- (1) 定性分析：鉴定物质由哪些元素、离子、官能团或化合物组成。
- (2) 定量分析：测定物质中有关组分的含量。
- (3) 结构分析：研究物质的分子结构和晶体结构。

2. 依据分析对象分类

(1) 无机分析：以无机物为分析对象，进行定性和定量分析，有时也要进行晶体结构分析。

(2) 有机分析：以有机物为研究对象，进行官能团的鉴定，元素或化合物的定性和定量分析以及分子结构分析。

3. 依据分析原理分类

(1) 化学分析：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（容量分析法）等。

①重量分析法：根据反应产物（一般是沉淀）的质量来确定被测组分在试样中的含量。该方法适用于常量组分测定，可以获得很准确的分析结果，但其操作较为麻烦，耗时较多。

②滴定分析法：是将已知准确浓度的试剂溶液，由滴定管滴加到物质的溶液中，直到按计量关系的化学反应完全为止。根据试剂与被测物质之间的化学计量关系，通过测量所消耗试剂溶液（标准溶液）的体积，从而求出被测组分的含量。

滴定分析法适用于常量组分、半微量组分的测定，较重量分析法简便、快速、准确，因此应用比较广泛。根据化学反应类型的不同，可分为酸碱滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法和氧化还原滴定法。

(2) 仪器分析：是以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法，包括：

①光学分析法：是根据物质的光学性质所建立的分析方法，主要包括：

A. 分子光谱法。例如紫外和可见吸光光度法、红外光谱法、分子荧光及磷光分析法。

B. 原子光谱法。例如原子发射光谱法、原子吸收光谱法。

C. 其他。例如激光拉曼光谱法、光声光谱法、化学发光分析法等。

②电化学分析法：根据被分析溶液的各种电化学性质来确定其组成及含量的分析方法。主要有电势分析法、电解分析法、伏安分析法和极谱分析法等。

③色谱分析法：不同的物质在不同的两相（即固定相和流动相）中具有不同的分配系数，当这些物质随流动相流动时，在两相间反复多次分配，从而使各物质得到完全的分离，这种技术称为色谱法，将这种技术应用于分析测定，就是色谱分析法。主要有液相色谱法、气相色谱法以及离子色谱法。

近年发展起来的质谱法、核磁共振、X射线衍射、电子显微镜以及毛细管电泳等大型分析仪器的分离分析方法使得分析手段更为强大。

4. 依据试样用量分类

可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析方法（表 1-1）。

表 1-1 依据试样用量分类

方法名称	试样质量/mg	试样体积/mL
常量分析	>100	>10
半微量分析	10~100	1~10
微量分析	0.1~10	0.01~1
超微量分析	<0.1	<0.01

5. 依据组分含量分类

可分为常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析（表 1-2）。

表 1-2 依据组分含量分类

方法名称	相对含量
常量组分分析	>1
微量组分分析	$0.01\sim 1$
痕量组分分析	<0.01

6. 依据工作性质分类

可分为常规分析（例行分析）、快速分析（控制分析）、仲裁分析（裁判分析）

常规分析是指一般化验室进行的日常生产分析，又叫例行分析。快速分析是指在很短时间内获得准确测定结果的分析。仲裁分析又称为裁判分析，往往是指不同单位对某一产品的分析结果产生争议时，要求权威部门采用公认标准的方法进行准确的分析。

三、定量分析的一般程序

采样→试样的分解→测定→分析结果的计算、处理及评价。

第二章 误差和分析数据的处理

◆教学基本要求

1. 掌握误差的种类、来源及减小方法。
2. 理解准确度和精密度的概念。
3. 掌握误差的表示方法、简单的数据处理方法。
4. 熟练掌握有效数字的计算规则。

◆重点内容提要

一、误差的种类、来源及减小

1. 系统误差（可测误差）

系统误差是指在分析过程中由于某种固定的、经常的因素引起的误差。其特点是具有单向性和重复性，即平行测试结果偏高或偏低，同一条件下重复测定时会重复出现。

系统误差产生的主要原因有：方法误差、仪器误差、试剂误差、操作误差。

系统误差可通过下列措施减小或校正：

①方法误差：可通过做对照实验来减小。

(i) 用标准试样进行对照实验。(ii) 用标准方法进行对照实验。(iii) 用回收实验进行对照实验。

②试剂误差：可通过做空白实验来减小。

③仪器误差：可通过校正仪器来减小。

④操作误差：可通过加强技术训练来减小。

⑤减小测量误差：如在滴定分析中，分析天平和滴定管的最后一位读数的不确定性所造成的误差，属于随机误差，但是最大可能误差的绝对值是固定的，是由仪器本身的精度决定的，不可改变。不过可以设法控制称样质量和体积的大小而使由此引起的相对误差在所要求的范围内。若要求相对误差小于 0.1%，则试样称取量至少为 0.2 g，滴定剂的体积至少为 20 mL。

2. 随机误差（偶然误差）

随机误差是指分析过程中有某些偶然的、无法控制的不确定因素的影响而造成的误差。其特点是可大可小、可正可负，具有可变性，很难找到原因，无法测量。

随机误差符合正态分布规律，具有单峰性、有限性、对称性的特点。增加平行测定次数可减小随机误差，并采用系统的方法对测定结果作出正确的表述。

二、定量分析中误差的表示方法

1. 准确度与误差

分析结果的准确度表示测量结果 (X) 与真实值 (T) 之间的符合程度，准确度的高低用误差来衡量。

$$\text{绝对误差: } E = X - T$$

$$\text{相对误差: } E_r = \frac{E}{T} \times 100\%$$

误差越小，表示测定结果越接近真实值，准确度越高；反之，误差越大，准确度越低。从误差的计算公式不难看出，二者均有正、负之分。误差为正时，表示测定结果偏高；误差为负时，表示测定结果偏低。

实际上，往往不知道 T ，因此用误差的大小来评价分析结果的好坏，就有一定的局限性，为此人们又引入了偏差与精密度的概念。

2. 精密度与偏差

精密度是指多次重复测定同一样品时所得各个测定值之间的相互接近程度。精密度的高低用偏差来衡量。精密度常用以下几种方式表示。

(1) 偏差

绝对偏差 (d_i): 某次测定结果与各次测定结果的算术平均值之差。

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

相对偏差 (d_r): 绝对偏差占算术平均值的百分数。

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

(2) 平均偏差 (均差)

绝对平均偏差 (\bar{d}): 表示分析结果之间的离散程度。

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

相对平均偏差: $\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$

(3) 标准偏差

绝对标准偏差 (均方根偏差或均方差): $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$ ($n < 20$)

相对标准偏差 (变动系数 RSD): $S_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$

$$\text{总体标准偏差: } \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

式中 μ 为测定次数 n 趋于无穷大时的总体平均值。

(4) 相对相差: 只做两次平行测定时, 可用相对相差。

$$\text{相对相差} = \left| \frac{x_2 - x_1}{\bar{x}} \right| \times 100\%$$

三、准确度与精密度的关系

准确度表示测定结果与真实值之间的符合程度, 而精密度表示各平行测定结果之间的吻合程度, 与真实值无关。评价定量分析结果的优劣, 应从精密度和准确度两个方面衡量, 精密度是保证准确度的先决条件。精密度低, 所得结果不可靠, 准确度不可能高; 精密度高, 准确度才有可能高。但在有系统误差存在时, 精密度高, 准确度也不一定高, 只有在消除了系统误差之后, 精密度越高, 准确度才越高, 分析结果才是可信的。

四、定量分析对准确度和精密度的要求

1. 对精密度的要求

当方法直接、操作简单时, 一般要求相对平均偏差在 0.1%~0.2% 左右。

2. 对准确度的要求

不同组分含量允许相对误差范围见表 2-1。

表 2-1 不同组分含量允许的相对误差范围

组分质量百分数 (%)	~100	~10	~1	~0.1	0.01~0.0001
相对误差 (%)	0.1~0.3	~1	1~2	~5	~10

五、分析结果的置信概率 (置信度) 和置信区间

在要求准确度的分析工作中, 分析结果应同时指出试样含量的真实值所在的范围 (置信区间), 以及试样含量落在此范围内的概率 (置信概率), 以此说明分析结果的可靠程度。

1. 置信区间 (可信范围)

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}, \left[\mu = \bar{x} + \frac{tS}{\sqrt{n}}, \bar{x} - \frac{tS}{\sqrt{n}} \right]$$

式中 t 为校正系数, 可由统计学计算或查表获得。此即落在 \bar{x} 附近的置信区间。

置信区间的大小反映测定值的精密度。测定次数越多、精密度越高, 置信区间就越小, \bar{x} 与 μ 就越接近, 可靠性就越大。

2. 置信概率 p (置信度、置信水平)

置信概率是测定值在置信区间范围内出现的概率。

置信概率的高低说明分析结果的可靠程度。置信概率并非越高越好, 通常在一般分析测试中采用 95% 的置信概率, 即有 95% 的把握判定真实值 T 在所求置信区间内。

注意：要比较多个测定结果的准确程度，应在同一置信概率下进行。

六、可疑值取舍的方法

在多次平行测定的一组数据中，常会有个别数据与同组数据偏离较大，这个数据称为可疑值（群离值或极端值）。如果可疑值是由“过失”所致，则应舍去，否则，要用统计学方法确定其取舍，常用的方法有以下几种：

1. $4\bar{d}$ 法

$4\bar{d}$ 法又称四倍法，其具体步骤如下：

- ① 计算除可疑值以外的其他数据的平均值 \bar{x} 和绝对平均偏差 \bar{d} ；
- ② 将可疑值和平均值之差的绝对值与 $4\bar{d}$ 比较，若 $|\text{可疑值} - \bar{x}| \geq 4\bar{d}$ ，则将此可疑值舍去，否则应保留。

$4\bar{d}$ 法比较简单，但判断结果不够准确。适用于 4~8 次测定时可疑值的取舍。

2. Q 检验法

Q 检验法的步骤如下：

- ① 将一组数据按由小到大顺序排列 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ (x_1 或 x_n 是可疑值)；
- ② 先求 Q 值（舍弃商），再决定其取舍；

$$Q_{\text{计}} = \frac{\text{邻差}}{\text{极差}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad \left(\text{或 } Q_{\text{计}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \right)$$

- ③ 根据测定次数和指定的置信概率，查 Q 值表，若 $Q_{\text{计}} \geq Q_{\text{表}}$ 时，可疑值应舍去，否则应保留。

Q 检验法适用于小于 10 次的测定数据的处理。

3. 格鲁布斯检验法 (G 检验法)

格鲁布斯法的步骤如下：

- ① 将一组数据按由小到大顺序排列 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ ；
- ② 求出这组数据的平均值 \bar{x} 和绝对标准偏差 S (\bar{x} 和 S 均包括可疑值在内)；
- ③ 求出 G 值 (格鲁布斯值)：

$$\text{当 } x_1 \text{ 为可疑值时, } G = \frac{\bar{x} - x_1}{S};$$

$$\text{当 } x_n \text{ 为可疑值时, } G = \frac{x_n - \bar{x}}{S}.$$

根据测定次数和指定的置信度，查 G 值表，若计算出的 G 值大于或等于表中的 G 值，即 $G_{\text{计}} \geq G_{\text{表}}$ 时，可疑值应舍去，否则应保留。

G 检验法适用于 3~25 次测定数据的处理。

七、显著性检验

显著性检验是利用统计法检验被处理的数据间是否存在显著性差异，目的是检验测定过程中是否存在系统误差，进而评定测量结果的可靠性。通常用于新方法的评价，如果数据间

有显著性差异, 则说明新方法存在系统误差, 可靠性差。

常用的显著性检验法有 t 检验法和 F 检验法。

1. t 检验法 (平均值 \bar{x} 与标准值的比较)

在一定的置信度下, 平均值的置信区间为:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}, \quad t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}$$

根据置信度和自由度 f ($f = n - 1$), 由 t 分布表查出 $t_{\text{表}}$ 值。若 $t_{\text{计}} \geq t_{\text{表}}$, 说明 \bar{x} 与 μ 之间有显著性差异, 新方法存在较大系统误差, 测定值不可靠, 否则, 可认为新方法可靠。

2. F 检验法 (两组平均值 \bar{x}_1 和 \bar{x}_2 间的比较)

F 检验法是通过计算两组数据的方差 (S^2) 之比来检验两组数据的精密度是否存在显著性差异。

$$F = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2}$$

根据置信度和自由度 f 查 F 值表。若 $F_{\text{计}} \geq F_{\text{表}}$, 说明两组数据有显著性差异, 即精密度差, 不必继续检验; 若 $F_{\text{计}} < F_{\text{表}}$, 说明两组数据无明显差异, 再进一步用 t 检验法检验 \bar{x}_1 和 \bar{x}_2 之间有无显著差异。

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

式中 S 可由下式求得:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}}$$

S 称为合并标准偏差。根据总自由度 ($f = n_1 + n_2 - 2$) 和置信度, 由 t 分布表查出 $t_{\text{表}}$ 值。若 $t_{\text{计}} < t_{\text{表}}$, 说明 \bar{x}_1 与 \bar{x}_2 无显著差异; 若 $t_{\text{计}} \geq t_{\text{表}}$, 说明 \bar{x}_1 和 \bar{x}_2 有显著差异, 新方法不可靠, 不能使用。

八、有效数字及其运算规则

1. 有效数字

(1) 有效数字位数的概念

实验过程中常遇到两类数字: ①数目: 如测定次数、倍数、系数、分数; ②测量值或计算值。数据的位数与测定准确度有关。记录的数字不仅表示数量的大小, 而且要正确地反映测量的准确程度。

有效数字是指分析工作中实际能测量到的数字, 除最后一位可疑外, 其余均准确。

有效数字不仅反映了所测数据“量”的多少, 而且反映了所用测量仪器的准确程度。

(2) 有效数字位数的确定

①所有非零数字都是有效数字。

②对“0”来讲,在所有非零数字前面:不是有效数字,只起定位作用。在非零数字中间、后面的均是有效数字。

③对于pH、lgK等对数值,有效数字位数取决于小数点后数字(尾数)的位数。

④分数、倍数、常数(如 $\sqrt{2}$ 、 π)及计算百分率乘以100%时有效数字位数可视为无限多位。⑤用科学记数法($A \times 10^{\pm n}$)表示一个很大或很小的数时,只看 $10^{\pm n}$ 以前的数字。例: 1.0005、0.5000、31.05%、 6.023×10^2 、0.05040、0.040%

(5) (4) (4) (4) (4) (2)

2. 有效数字的运算规则

(1) 数字修约规则:分析数据计算时,要根据分析方法和测量仪器的精度来决定数据的有效数字位数。涉及各测量值的有效数字位数可能不同,因此需按照某个标准确定各测量值有效数字的位数。这一过程为修约。位数标准确定后,修约按“四舍六入五留双”进行:

尾数=5,若后面无其他数或为“0”时,则偶舍奇入;若后面有其他任何非“0”数时,则进一位。

(2) 加减运算:按绝对误差最大的数据(即小数点后位数最少的数)为准进行修约。

如: $0.0121 + 25.64 + 1.05782 = 0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$

(3) 乘除运算:按相对误差最大的数据(即有效数字位数最少的数)为准进行修约。

如: $0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = 0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$

(4) 注意事项:

①数字修约时,应一步完成,如:

 $13.4565 \rightarrow 13.456 \rightarrow 13.46 \rightarrow 13.5 \rightarrow 14$ (错误) $13.4565 \rightarrow 13$ (正确)

②在乘除法运算中,如遇首位为“9”的大数时,其有效数字位数可多保留一位。

例: $0.0973 \times 35.74 \times 35.453 = 0.0973 \times 35.74 \times 35.45 = 123.3$ ③计算: $5844 \div 4.7 = ?$ 时, $5844 \div 4.7 = 5.8 \times 10^3 \div 4.7 = 1.2 \times 10^3$

④计算中涉及到各种常数时,一般不考虑其有效数字位数。

⑤分析结果一般要求:4位有效数字(高含量 $>10\%$);3位有效数字(中含量 $1\sim10\%$);2位有效数字(低含量 $<1\%$)。对于各种误差、偏差的计算一般要求为1~2有效数字。

◆ 例题解析

例1 下列情况引起什么误差,如果是系统误差,如何减小?

- (1) 称量试样时吸收了水分;
- (2) 试样中含有微量被测组分;
- (3) 重量法测 SiO_2 时,试样中硅酸沉淀不完全;
- (4) 称量开始时天平零点未调;

(5) 滴定管读数时, 最后一位估计不准;

(6) 用 NaOH 滴定 HAc, 选酚酞为指示剂确定滴定终点颜色时稍有出入。

解: (1) 试样吸收水分, 称重时产生系统正误差。通常应在 110°C 左右干燥后再称重。

(2) 试样中含有微量被测组分时, 使测量结果产生系统正误差。可以通过扣除试剂空白或将试剂进一步提纯加以校正。

(3) 沉淀不完全产生系统负误差。可将沉淀不完全的微量 Si, 用其他方法 (如比色法) 测定后, 将计算结果加入总量。

(4) 会产生系统误差。分析天平需要定期校正, 以保证称量的准确性。

(5) 滴定管读数一般要读至小数点后第二位, 最后一位是估读值, 因而估读不准会产生偶然误差。

(6) 目标指示剂变色点时总会出现正或负的误差, 因而是偶然误差。

例 2 有甲、乙二人测定同一样品, 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

试比较二人测定结果的平均偏差和标准偏差, 从中你得出了什么结论?

解: 二人测定结果的平均值分别为:

$$\bar{x}_{\text{甲}} = \frac{0.19 + 0.19 + 0.20 + 0.21 + 0.21}{5} = 0.20$$

$$\bar{x}_{\text{乙}} = \frac{0.18 + 0.20 + 0.20 + 0.20 + 0.22}{5} = 0.20$$

平均偏差分别为:

$$\bar{d}_{\text{甲}} = \frac{0.01 + 0.01 + 0.01 + 0.01}{5} = 0.008$$

$$\bar{d}_{\text{乙}} = \frac{0.02 + 0.02}{5} = 0.008$$

标准偏差为:

$$S_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_{\text{甲}})^2}{n_{\text{甲}} - 1}} = \sqrt{\frac{0.01^2 + 0.01^2 + 0.01^2 + 0.01^2}{5 - 1}} = 0.010$$

$$S_{\text{乙}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_{\text{乙}})^2}{n_{\text{乙}} - 1}} = \sqrt{\frac{0.02^2 + 0.02^2}{5 - 1}} = 0.014$$

从计算结果看, 二人测定结果的平均偏差相同, 看不出谁的精密度好些, 但对比标准偏差, 则乙的比甲的大。从测量结果也可以看出, 乙的精密度不如甲的好。因此, 当测量次数较少时, 用标准偏差表示精密度, 能将偏差更显著地表现出来。

例 3 用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液浓度时, 下列哪一种情况会造成系统误差?

(1) 用酚酞作指示剂;

(2) NaOH 溶液吸收了空气的 CO₂;

(3) 每份邻苯二甲酸氢钾质量不同;