



普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校规划教材

供中药学、药学与检验各专业使用

分析化学与仪器分析 习题集

张 丽 主编



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校规划教材

供中药学、药学与检验各专业使用

分析化学与仪器分析 习题集

张 丽 主 编



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为普通高等教育“十三五”规划教材之一，是本套《分析化学》《仪器分析》《波谱解析》理论教材的配套教学用书。全书分为化学分析篇、仪器分析篇、波谱解析篇和拓展及答案篇四部分，内容简明扼要，层次清晰，重点突出，理论联系实际，符合分析化学、仪器分析与波谱解析课程的学习规律和要求。

本书供全国高等中医药院校中药学、药学类和检验等专业使用，也适合化学、生物制药和食品工程类等相关专业使用，还可供有关科研单位或药品质量检验部门的科研、技术人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学与仪器分析习题集 / 张丽主编. —北京: 科学出版社, 2018.7

普通高等教育“十三五”规划教材 全国高等医药院校规划教材

ISBN 978-7-03-053982-3

I. ①分… II. ①张… III. ①分析化学-医学院校-习题集 ②仪器分析-医学院校-习题集 IV. ①O65-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 170898 号

责任编辑: 郭海燕 / 责任校对: 张凤琴

责任印制: 赵 博 / 封面设计: 陈 敬

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>

石家庄继文印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 7 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2018 年 7 月第一次印刷 印张: 21

字数: 511 000

定价: 59.80 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《分析化学与仪器分析习题集》编委会

主 编 张 丽

副主编 邓海山 李 斌 陈晓霞 黄荣增

编 者 (以姓氏笔画为序)

王玲玲 (辽宁中医药大学)

田 婧 (北京城市学院)

苏 超 (湖北中医药大学)

李 菀 (湖北中医药大学)

杨 敏 (湖北中医药大学)

宋成武 (湖北中医药大学)

张 祎 (天津中医药大学)

苗建伟 (湖北中医药大学)

单鸣秋 (南京中医药大学)

姚雪莲 (江西中医药大学)

唐尹萍 (湖北中医药大学)

黄荣增 (湖北中医药大学)

康 安 (南京中医药大学)

韩疏影 (南京中医药大学)

薛 璇 (安徽中医药大学)

邓海山 (南京中医药大学)

白 雪 (浙江中医药大学)

苏明武 (湖北中医药大学)

李 斌 (湖南中医药大学)

杨 琴 (湖北中医药大学)

张 丽 (南京中医药大学)

陈晓霞 (辽宁中医药大学)

周江煜 (广西中医药大学)

姚卫峰 (南京中医药大学)

夏林波 (辽宁中医药大学)

黄文瑜 (湖北中医药大学)

曹雨诞 (南京中医药大学)

彭晓霞 (甘肃中医药大学)

程芳芳 (南京中医药大学)

学术秘书 程芳芳 (南京中医药大学)



前 言

《分析化学与仪器分析习题集》是本套《分析化学》《仪器分析》《波谱解析》理论教材的配套教学用书。全书分为化学分析篇、仪器分析篇、波谱解析篇和拓展及答案篇四部分,内容涉及分析数据的误差和统计处理、重量分析法、酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、电位法和永停滴定法、紫外-可见分光光度法、荧光分析法、红外分光光度法、原子吸收分光光度法、经典液相色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、高效毛细管电泳法、质谱法、一维 ^1H 核磁共振波谱法、一维 ^{13}C 核磁共振波谱法、二维核磁共振波谱法、波谱综合解析等,所有习题均提供答案或解题过程。

鉴于各教材中绪论内容较少、一般不作考试要求的特点,本书中未出现相关章节内容,但为了与《分析化学》《仪器分析》和《波谱解析》教材相配套,方便学生学习和查阅,本书编排次序仍保留理论教材中的章序。

本书具有以下特点。

(1) 全体编写人员均为多年从事分析化学、仪器分析、波谱解析教学一线工作的资深和骨干教师,他们根据多年的教学体会,结合学生的专业特点,秉持以学生为中心的教学理念,针对教学中的重点、难点及学情特点等编写本习题集,贴近学生实际需要。

(2) 每章内容包括考试大纲要求、重点与难点、主要公式、例题详解和习题等(波谱解析篇各章内容根据教学特点略有调整),内容简明扼要,层次清晰,重点突出,理论联系实际,符合分析化学、仪器分析与波谱解析课程的学习规律和要求。

(3) 习题题型包括单项选择题、多项选择题、配伍题、填空题、名词与术语、判断题、简答题、计算题、波谱解析题等,内容丰富,形式多样。

(4) 编写力求做到语言简练、文字流畅、系统性强、便于阅读,避免冗长、重复的文字叙述。

本书经集体讨论、分工编写,在编写过程中得到各编委所在院校的大力支持,在此一并深表谢意!

由于时间关系,书中难免存在不妥和欠缺之处,恳请读者和同行不吝批评指正。

张 丽

2018年5月于南京中医药大学

目 录

前言

化学分析篇

第 2 章	分析数据的误差和统计处理	2
第 3 章	重量分析法	10
第 4 章	滴定分析概论	15
第 5 章	酸碱滴定法	20
第 6 章	沉淀滴定法	26
第 7 章	配位滴定法	30
第 8 章	氧化还原滴定法	42

仪器分析篇

第 2 章	电位法和永停滴定法	56
第 3 章	光谱分析法概论	63
第 4 章	紫外-可见分光光度法	66
第 5 章	荧光分析法	73
第 6 章	红外分光光度法	77
第 7 章	原子吸收分光光度法	91
第 8 章	色谱法概论	96
第 9 章	经典液相色谱法	100
第 10 章	气相色谱法	106
第 11 章	高效液相色谱法	113
第 12 章	高效毛细管电泳法	118

波谱解析篇

第 1 章	质谱法	122
第 2 章	一维 ^1H 核磁共振波谱法	137
第 3 章	一维 ^{13}C 核磁共振波谱法	146
第 4 章	二维核磁共振波谱法	158

第5章 波谱综合解析	206
------------	-----

拓展及答案篇

辽宁中医药大学研究生入学模拟试题一	234
辽宁中医药大学研究生入学模拟试题二	235
化学分析篇·答案	236
仪器分析篇·答案	259
波谱解析篇·答案	286
辽宁中医药大学研究生入学模拟试题一答案	327
辽宁中医药大学研究生入学模拟试题二答案	329

化学分析篇

第 2 章 | 分析数据的误差和统计处理*

一、考试大纲要求

1. 掌握误差的产生、特点、分类、表示方法及减免措施。
2. 掌握有效数字的意义、表示方法、修约规则及运算法则。
3. 熟悉随机误差的正态分布和 t 分布、置信区间的含义及表示方法、显著性检验的目的和方法、离群值的取舍检验、分析数据统计处理的基本步骤。
4. 了解误差的传递、相关与回归分析、测量不确定度。

二、重点与难点

(一) 重点

1. 系统误差、随机误差。
2. 准确度和精密度定义、表示方法，两者之间的关系，提高分析结果准确度的方法。
3. 有效数字定义、有效数字修约规则、运算法则及在分析化学中的应用。
4. t 检验、 F 检验。

(二) 难点

1. 随机误差的正态分布，系统误差的判断与评估。
2. t 分布，平均值的置信区间。
3. 相关与回归分析。
4. 测量不确定度。

三、主要公式

1. 离群值 Q 检验 $Q = \frac{|x_{\text{离群}} - x_{\text{相邻}}|}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}$
2. 离群值 G 检验 $G = \frac{|x_{\text{离群}} - \bar{x}|}{S}$

* 与配套理论教材章序一致，第 1 章绪论无习题及讲解，后同。

3. 样本平均值 $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$

4. 绝对误差 $E = \bar{x} - x_T$

5. 相对误差 $\frac{E}{x_T} \times 100\%$

6. 偏差 $d = x - \bar{x}$

7. 平均偏差 $\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|$

8. 相对平均偏差 $R_{\bar{d}} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$

9. 样本标准偏差 $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

10. 相对标准偏差 $RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$

11. 平均值的置信区间 $\mu = \bar{x} \pm tS_{\bar{x}} = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}$

12. 显著性 F 检验 $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$

13. 显著性 t 检验

样本平均值与标准值的 t 检验 $t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}$

两个样本均值的 t 检验 $S_R = \sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}}$$

14. 一元线性回归方程和相关系数 $y = a + bx$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} = b \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

四、例题详解

1. 甲、乙两人测定同一标准试样, 各得一组数据的偏差如下。甲: 0.3, -0.2, -0.4, 0.2, 0.1, 0.4, 0.0, -0.3, 0.2, -0.3; 乙: 0.1, 0.1, -0.6, 0.2, -0.1, -0.2, 0.5, -0.2, 0.3, -0.1。

(1) 求两组数据的平均偏差和标准偏差。

(2) 为什么两组数据计算出的平均偏差相等, 而标准偏差不等? 哪组数据的精密度较好?

解: (1) $\overline{d}_{\text{甲}} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{0.3 + 0.2 + 0.4 + 0.2 + 0.1 + 0.4 + 0.3 + 0.2 + 0.3}{10} = 0.24$

$$\overline{d}_{\text{乙}} = \frac{0.1 + 0.1 + 0.6 + 0.2 + 0.1 + 0.2 + 0.5 + 0.2 + 0.3 + 0.1}{10} = 0.24$$

$$S_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n_1 - 1}} = \sqrt{\frac{0.3^2 + 0.2^2 + 0.4^2 + 0.2^2 + 0.1^2 + 0.4^2 + 0.3^2 + 0.2^2 + 0.3^2}{10 - 1}} = 0.28$$

$$S_{\text{乙}} = \sqrt{\frac{0.1^2 + 0.1^2 + 0.6^2 + 0.2^2 + 0.1^2 + 0.2^2 + 0.5^2 + 0.2^2 + 0.3^2 + 0.1^2}{10 - 1}} = 0.31$$

(2) 两组数据的平均偏差相一致, 但标准偏差不同, 因为乙组数据有较大偏差(0.6), 标准偏差可突出较大偏差的影响。 $S_{\text{甲}} < S_{\text{乙}}$, 甲组数据的精密度较好。

2. 分析铁矿中的铁的质量分数, 得到如下数据: 37.45, 37.20, 37.50, 37.30, 37.25(%)。计算此结果的平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、相对标准偏差。

解: $\bar{x} = \frac{37.45 + 37.20 + 37.50 + 37.30 + 37.25}{5} \% = 37.34\%$

$$\begin{aligned} \bar{d} &= \frac{1}{n} \sum |d_i| = \frac{1}{n} \sum |x_i - \bar{x}| \\ &= \frac{1}{5} (0.11 + 0.14 + 0.04 + 0.16 + 0.09) \% = 0.11\% \end{aligned}$$

$$R_{\bar{d}} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = 0.11 / 37.34 \times 100\% = 0.29\%$$

$$\begin{aligned} S &= \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{(0.11)^2 + (0.14)^2 + (0.04)^2 + (0.16)^2 + (0.09)^2}{5-1}} \\ &= 0.13\% \end{aligned}$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} = \frac{0.13\%}{37.34\%} \times 100\% = 0.35\%$$

3. 测定石灰中铁的质量分数(%), 4次测定结果分别为 1.59, 1.53, 1.54 和 1.71。用 Q 检验法判断 1.71 是否应舍弃。 ($P=0.90$)

解: $Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{1.71 - 1.59}{1.71 - 1.53} = 0.67$

查表 $Q_{0.90,4}=0.76$, 因 $Q < Q_{0.90,4}$, 故 1.71 这一数据应保留。

4. 用 $K_2Cr_2O_7$ 基准试剂标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度(mol/L), 4 次结果分别为 0.1029, 0.1056, 0.1032 和 0.1034。用格鲁布斯检验法检验可疑值 0.1056 是否应舍弃。(P=0.95)

解:

$$\bar{x} = \frac{0.1029 + 0.1032 + 0.1034 + 0.1056}{4} = 0.1038$$
$$S = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0009^2 + 0.0006^2 + 0.0004^2 + 0.0018^2}{4-1}} = 0.0011$$
$$G_1 = \frac{0.1056 - 0.1038}{0.0011} = 1.64$$

查表 $G_{0.95,4}=1.46$, $G_1 > G_{0.95,4}$, 故 0.1056 这一数据应舍去。

5. 用巯基乙酸法进行亚铁离子的分光光度法测定。在波长 605nm 处测定铁标准溶液的吸光度(A), 所得数据如下所示。

$c(\mu\text{g/ml})$:	0	10	20	30	40	50
A :	0.009	0.035	0.061	0.083	0.109	0.133

- (1) 求吸光度-浓度(A-c)的回归方程。
- (2) 求相关系数。
- (3) 求试样溶液 $A=0.050$ 时, 试样溶液中亚铁离子的浓度。

解: (1)

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} = \frac{6 \times 15.07 - 150 \times 0.43}{6 \times 5500 - 150^2} = 0.00247$$
$$a = \frac{\sum y - b \sum x}{n} = \frac{0.43 - 0.00247 \times 150}{6} = 0.010$$

回归方程: $A=0.010+0.00247c$

(2)

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \times \sum (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{4.3201}{\sqrt{1750 \times 0.010669}} = 0.9997$$

(3) 把 $A=0.050$ 代入方程: $0.050=0.010+0.00247c$

$$c = \frac{0.050 - 0.010}{0.00247} = 16.2 \mu\text{g/ml}$$

6. 某分析人员提出了测定氯的新方法。用此法分析某标准样品(标准值为 16.62%), 4 次测定的平均值为 16.72%, 标准差为 0.08%。问此结果与标准值相比有无显著差异? (置信度为 95%)

解: $n=4$, $\bar{x}=16.72\%$, $S=0.08\%$, $\mu=16.62\%$

$$t_{\text{计算}} = \frac{\bar{x} - \mu}{S / \sqrt{n}} = \frac{16.72\% - 16.62\%}{0.08\% / \sqrt{4}} = 2.50$$

查表 $t_{0.05,3}=3.18 > t_{\text{计算}}$

说明测定结果与标准值无显著差异, 新方法准确可靠。

7. 用化学法和高效液相色谱法测定同一复方片剂中乙酰水杨酸的百分质量分数, 测定的标示量(%)如下所示。HPLC 法: 97.2%, 98.1%, 99.9%, 99.3%, 97.2%及 98.1%; 化学法:

97.8%, 97.7%, 98.1%, 96.7%及 97.3%。问在该项分析中 HPLC 法可否代替化学法?

解: HPLC 法: $\bar{x}_1 = \frac{97.2\% + 98.1\% + 99.9\% + 99.3\% + 97.2\% + 98.1\%}{6} = 98.3\%$

$$S_1 = \sqrt{\frac{(1.1\%)^2 + (0.2\%)^2 + (1.6\%)^2 + (1\%)^2 + (1.1\%)^2 + (0.2\%)^2}{6-1}} = 1.1\%$$

化学法: $\bar{x}_2 = \frac{97.8\% + 97.7\% + 98.1\% + 96.7\% + 97.3\%}{5} = 97.5\%$

$$S_2 = \sqrt{\frac{(0.3\%)^2 + (0.2\%)^2 + (0.6\%)^2 + (0.8\%)^2 + (0.2\%)^2}{5-1}} = 0.54\%$$

$$F = \frac{1.1^2}{0.54^2} = 4.15 \quad \text{查 } F_{0.05, 5, 4} = 6.26$$

$F < F_{0.05, 5, 4}$, 两种方法的精密度无显著差异。

$$S_R = \sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2-2}} = \sqrt{\frac{5 \times (1.1\%)^2 + 4 \times (0.54\%)^2}{6+5-2}} = 0.895\%$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \cdot \sqrt{\frac{n_1+n_2}{n_1+n_2}} = \frac{|98.3\% - 97.5\%|}{0.895\%} \times \sqrt{\frac{6 \times 5}{6+5}} = 1.48 \quad \text{查 } t_{0.05, 9} = 2.262$$

$t < t_{0.05, 9}$, 两种方法的平均值不存在显著性差异, HPLC 法可代替化学法。

8. 测定试样中蛋白质的质量分数(%), 5 次测定结果分别为 34.92%, 35.11%, 35.01%, 35.19%, 34.98%, 计算 $P=0.95$ 时的置信区间。

解: $\bar{x} = \frac{34.92\% + 35.11\% + 35.01\% + 35.19\% + 34.98\%}{5} = 35.04\%$

$$S = \sqrt{\frac{(-12\%)^2 + (0.07\%)^2 + (0.03\%)^2 + (0.15\%)^2 + (-0.06\%)^2}{5-1}} = 0.11\%$$

$$\mu = \bar{x} \pm t_{p,f} \frac{S}{\sqrt{n}} = 35.04\% \pm 2.78 \times \frac{0.11\%}{\sqrt{5}} = 35.04\% \pm 0.14\%$$

五、习题

(一) 选择题

1. 用 0.1000mol/L HCl 标准溶液滴定相同浓度的 NaOH 溶液时, 分别采用甲基橙和酚酞作指示剂, 比较两种方法的滴定误差()

- A. 甲基橙作指示剂, 滴定误差小 B. 酚酞作指示剂, 滴定误差小
C. 两种方法滴定误差没有区别 D. 无法判断

2. 两位分析人员对同一含 SO_4^{2-} 的试样用重量法进行分析, 得到两组数据, 要判断两人分析的精密度有无显著性差异, 应用哪一种方法()

- A. Q 检验法 B. F 检验法 C. G 检验法 D. t 检验法

3. 下列叙述错误的是()

- A. 误差是以真值为标准, 偏差是以平均值为标准
B. 对某项测定来说, 系统误差大小是不可测量的
C. 对随机误差来说, 大小相等的正负误差出现的机会相等

- D. 标准偏差可用来表示测定数据的离散程度
4. 可用于减少测量过程中的随机误差的方法是()
- A. 进行对照实验 B. 进行空白试验
C. 进行仪器校准 D. 增加平行测量次数取平均值
5. 下列有关平均值的置信区间的论述中, 正确的是()
- A. 平均值的置信区间就真值的确定范围
B. 其他条件不变时, 给定的置信度越高, 平均值的置信区间越窄
C. 平均值的数值越大, 置信区间就越宽
D. 当置信度与测定次数一定时, 一组测量值的精密度越高, 平均值的置信区间越小
6. 当置信度为 95% 时, 测得 Al_2O_3 含量的置信区间为 $35.21\% \pm 0.10\%$, 错误的理解是()
- A. 有 95% 的概率该区间包括真值 μ B. 真值 μ 有 95% 的概率落入该区间内
C. 真值 μ 落入该区间之外的概率为 5% D. 真值 μ 落入该区间之外的概率为 2.5%
7. 衡量样本平均值的离散程度时, 应采用()
- A. 标准偏差 B. 相对标准偏差 C. 极差 D. 平均值的标准偏差
8. 下列有关随机误差的叙述中, 不正确的是()
- A. 随机误差在分析中是不可避免的 B. 随机误差正负误差出现的机会相等
C. 随机误差具有单向性 D. 随机误差由一些不确定的偶然因素造成
9. 在以下各项措施中, 可以消除分析测试中的系统误差的是()
- A. 进行仪器校正 B. 增加平行测定次数
C. 增加称样量 D. 增大滴定消耗体积
10. 用 25ml 移液管移出的溶液体积应记录为()
- A. 25ml B. 25.0ml C. 25.00ml D. 25.000ml
11. 对某试样进行三次平行测定, 得 CaO 平均含量为 30.6%, 而真实含量为 30.3%, 则 $30.6\% - 30.3\% = 0.3\%$ 为()
- A. 相对误差 B. 相对偏差 C. 绝对误差 D. 绝对偏差
12. 滴定分析法要求相对误差为 $\pm 0.1\%$, 若称取试样的绝对误差为 0.0002g, 则一般至少称取试样()
- A. 0.1g B. 0.2g C. 0.3g D. 0.4g
13. 按 Q 检验法($n=4$ 时, $Q_{0.90} = 0.76$), 下列数据中有可疑值并应删除的是()
- A. 3.03 3.04 3.05 3.23 B. 97.58 97.53 97.61 97.55
C. 0.1042 0.1044 0.1045 0.1047 D. 0.2122 0.2126 0.2120 0.2124
14. 某标准溶液的浓度, 其三次平行测定的结果为 0.1048mol/L、0.1052mol/L 和 0.1055mol/L。相对平均偏差为()
- A. 0.23% B. 0.22% C. 0.2% D. 0.222%
15. 关于测量不确定度, 正确的叙述是()
- A. 测量不确定度越大, 测量误差就越大
B. 测量不确定度是表示测量结果的一个参数, 说明结果的分散性
C. 测量不确定度有正负之分
D. 测量不确定度主要受系统误差的影响

(二) 填空题

- 滴定管每次读数有 $\pm 0.01\text{ml}$ 的误差, 则滴定消耗体积的绝对误差最大为 _____ ml。常量滴定分析的相对误差一般要求应 $\leq 0.1\%$, 为此, 滴定时消耗标准溶液的体积必须控制在 _____ ml 以上。
- 滴定分析中, 终点误差属于系统误差中的 _____ 误差。
- 检验两个分析结果是否存在显著性差异时, 用 _____ 侧检验; 检验某分析结果是否明显大于或小于某值时, 用 _____ 侧检验。
- 两质量不同的物体称量的绝对误差相等, 它们的相对误差肯定 _____。
- 测定中的随机误差是由 _____ 引起的, 可采取 _____ 的方式来减小对测量结果的影响。

6. 在分析过程中, 下列情况各造成何种误差: ①称量过程中天平零点略有变动_____ ; ②分析试样中含有微量待测成分_____ ; ③读取滴定管读数时, 最后一位估测不准_____。
7. 在弃去多余数字的修约过程中, 所使用的法则规定为“_____”。
8. $\text{pH}=9.04$ 有_____位有效数字, 5.040×10^6 有_____位有效数字。
9. F 检验是通过比较两组数据的_____, 以确定它们的_____是否存在显著性差异。

(三) 名词与术语

- | | | |
|-----------|----------|------------|
| 1. 系统误差 | 2. 随机误差 | 3. 精密度 |
| 4. 准确度 | 5. 有效数字 | 6. F 检验 |
| 7. t 检验 | 8. 置信区间 | 9. 对照试验 |
| 10. 空白试验 | 11. 回收试验 | 12. 测量不确定度 |

(四) 判断题

1. 测量值与真实值之差称为相对误差。()
2. 系统误差影响结果的准确度, 随机误差影响结果的精密度。()
3. 做空白试验, 用空白值校正分析结果可以消除或减少由于试剂、蒸馏水等引起的系统误差。()
4. 将标准偏差 0.403 修约为一位有效数字是 0.4。()
5. 对有限测量数据进行统计处理应采用 t 分布。()
6. 离群值取舍检验的方法有多种, 在定量分析中常用 t 检验与 F 检验。()
7. 精密度差, 但准确度有可能高。()

(五) 简答题

1. 何为离群值? 如何处理?
2. 准确度与精密度有何区别与联系。
3. 指出下列各种情况产生的误差是系统误差还是偶然误差。如果是系统误差, 请区别方法误差、仪器和试剂误差或操作误差, 并给出减免方法。①砝码受腐蚀; ②天平的两臂不等长; ③容量瓶与移液管未经校准; ④在重量分析中, 试样的非被测组分被共沉淀; ⑤试剂含被测组分; ⑥滴定终点颜色习惯偏深; ⑦化学计量点不在指示剂的变色范围内; ⑧读取滴定管读数时, 最后一位数字估计不准; ⑨在分光光度法测定中, 波长指示器所示波长与实际波长不符; ⑩在 HPLC 测定中, 待测组分峰与相邻杂质峰部分重叠。
4. 统计检验的正确顺序是什么?
5. 如何判断定量分析过程中是否存在系统误差?
6. 平均偏差与标准偏差有何区别?

(六) 计算题

1. 如果分析天平的称量误差为 $\pm 0.2\text{mg}$, 拟分别称取试样 0.1g 和 1g 左右, 称量的相对误差各为多少? 这些结果说明了什么问题?
2. 滴定管的读数误差为 $\pm 0.02\text{ml}$ 。如果滴定中用去标准溶液的体积分别为 2ml 和 20ml 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?
3. 标定浓度约为 0.1mol/L 的 NaOH, 欲消耗 NaOH 溶液 20ml 左右, 应称取基准物质 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 多少克? 其称量的相对误差能否达到 0.1%? 若不能, 可以用什么方法予以改善? 若改用邻苯二甲酸氢钾为基准物, 结果又如何?
4. 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%。
 - (1) 计算测定结果的平均值。
 - (2) 计算绝对误差。
 - (3) 计算相对误差。
5. 测定铁矿石中铁的质量分数(以 $W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 表示), 5 次结果分别为 67.48%, 67.37%, 67.47%, 67.43% 和 67.40%。
 - (1) 计算平均偏差。

(2) 计算相对平均偏差。

(3) 计算标准偏差。

(4) 计算相对标准偏差。

6. 某铁矿石中铁的质量分数为 39.19%，若甲的测定结果(%)分别是 39.12, 39.15, 39.18；乙的测定结果(%)分别为 39.19, 39.24, 39.28。试比较甲乙两人测定结果的准确度和精密度(精密度以标准偏差和相对标准偏差表示)。

7. 6 次测定某钛矿中 TiO_2 的质量分数，平均值为 58.60%， $S=0.70\%$ 。

(1) 计算 μ 的置信区间。

(2) 若上述数据均为 3 次测定的结果， μ 的置信区间又为多少？比较两次计算结果可得出什么结论？(P 均为 0.95)

8. 测定石灰中铁的质量分数(%), 4 次测定结果分别为 1.59, 1.53, 1.54 和 1.83。

(1) 用 Q 检验法判断第 4 个结果应否弃去？

(2) 如第 5 次测定结果为 1.65，此时情况又如何？(Q 均为 0.90)

9. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准试剂标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度(mol/L), 4 次结果分别为 0.1029, 0.1056, 0.1032 和 0.1034。

(1) 用格鲁布斯检验法检验可疑值 0.1056 是否应舍弃($P=0.95$)？

(2) 比较置信度为 0.90 和 0.95 时 μ 的置信区间，计算结果说明了什么？

10. 已知某清洁剂有效成分的质量分数标准值为 54.46%，测定 4 次所得的平均值为 54.26%，标准偏差为 0.05%。问置信度为 0.95 时，平均值与标准值之间是否存在显著性差异？

11. 分别用硼砂和碳酸钠两种基准物标定某 HCl 溶液的浓度(mol/L)，结果如下。

用硼砂标定： $\bar{x}_1=0.1017$, $S_1=3.9\times 10^{-4}$, $n_1=4$

用碳酸钠标定： $\bar{x}_2=0.1020$, $S_2=2.4\times 10^{-4}$, $n_2=5$

当置信度为 0.90 时，这两种物质标定的 HCl 溶液浓度是否存在显著性差异？

12. 根据有效数字的运算规则进行以下计算。

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

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

(3) $(1.276 \times 4.17) + 1.7 \times 10^{-4} - (0.002\ 176\ 4 \times 0.0121) = ?$

(4) $\text{pH}=1.05$, $[\text{H}^+]=?$

13. 用电位滴定法测定铁精矿中铁的质量分数(%), 6 次测定结果分别为 60.72, 60.81, 60.70, 60.78, 60.56 和 60.84。

已知此标准试样中铁的真实含量为 60.75%，问上述测定方法是否准确可靠？

(苗建伟)



第3章 | 重量分析法

一、考试大纲要求

1. 掌握挥发重量法的原理、萃取重量法的原理、沉淀重量法中沉淀的溶解度及其影响因素。
2. 熟悉萃取法的相关计算、沉淀重量法的计算及其操作步骤。
3. 了解挥发重量法的分类、萃取重量法的应用及相关萃取体系、沉淀重量法中沉淀纯度的影响因素、沉淀类型与沉淀条件。

二、重点与难点

(一) 重点

1. 挥发法原理和操作：直接法、间接法、操作过程和应用。
2. 萃取法原理和操作：萃取化合物类型、操作过程和应用。
3. 沉淀法原理和操作：操作步骤、沉淀的溶解度及影响因素、沉淀的纯度及影响因素。

(二) 难点

1. 溶度积的概念及相关计算。
2. 沉淀的形成与沉淀条件。

三、主要公式

1. 分配系数： $K_D=[A]_{\text{有}}/[A]_{\text{水}}$
2. 分配比： $D=c_{\text{有}}/c_{\text{水}}$
3. 萃取效率：

$$E\% = \frac{D}{D + V_{\text{水}}/V_{\text{有}}} \times 100\%$$

当 $V_{\text{水}}=V_{\text{有}}$ 时，

$$E\% = \frac{D}{D+1} \times 100\%$$

4. 聚集速度与相对过饱和度的关系：

$$V = K \times \frac{(Q-S)}{S}$$