

普通高等教育“十五”国家级规划教材配套教材

分析化学教程 习题解析

李克安 主编



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

《分析化学教程》习题解析

主编：李克安

编委：廖一平 李克安 李美仙 李 娜
李元宗 刘 锋 刘虎威 叶宪曾
张新祥 赵凤林 赵美萍



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

《分析化学教程》习题解析/李克安主编. —北京:北京大学出版社, 2006. 11

ISBN 7-301-10878-8

I. 分… II. 李… III. 分析化学-高等学校-解题 IV. 065-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 077851 号

书 名:《分析化学教程》习题解析

著作责任者:李克安 主编

责任编辑:段晓青 郑月娥

标准书号:ISBN 7-301-10878-8/O·0703

出版发行:北京大学出版社

地 址:北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址:<http://www.pup.cn> 电子邮箱:zye@pup.pku.edu.cn

电 话:邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021 出版部 62754962

印 刷 者:北京大学印刷厂

经 销 者:新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 14.5 印张 360 千字

2006 年 11 月第 1 版 2006 年 11 月第 1 次印刷

定 价:24.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话:010-62752024 电子邮箱:fd@pup.pku.edu.cn

前 言

自从《分析化学教程》(北京大学出版社,2005年5月)出版发行以来,我们收到了分析化学界的许多著名人士和同仁的来信,对这本教科书的出版表示祝贺,对其内容和编排方式表示肯定,使我们受到了很大的鼓舞。我们衷心感谢所有关心、支持和帮助过我们的老师、学生和其他读者们。他们中有的人来信希望出版一本与之配套的教学辅导书,以便读者更好地使用《分析化学教程》作为教材和自学读物。在广大读者的鼓励下和北京大学教材建设委员会教材立项的支持下,我们编写了这本教学辅导书。

一本很适用的教学辅导书,一定会在教师的教学和学生的学习中起到很好的作用。但是,编写出一本高水平的教学辅导书,实在不是一件容易的事情。对于教学辅导书的编写,从内容到编排方式上,历来有不同意见。我们对此进行了讨论,采取以下编排方式:在每章开始,对《分析化学教程》对应章节的内容要点进行介绍,然后对章后的思考题和习题进行解答。这是一种被很多教学辅导书采用的编排方式。由于教程各章的内容和写法不同,所以各章的内容提要的写法有很大的差别;对习题和思考题的解答,则根据题型和题意,采取“答”、“解”、“提示”、“答题要点”、“解析”等解答方式。对注明“参阅”和“略”的问题,则希望读者阅读教程的相关部分以获得答案。

教师采用《分析化学教程》作为教科书,要获得良好的教学效果,除认真研读这本教材外,还要博览群书,并结合自己的专业研究和教学体会,教出特色;学生在学习中,要坚持课前预习、课堂听讲和积极参加教师组织的讨论,并在课后复习和答疑,独立完成作业。大学生要特别注重自学能力的提高,学会提出问题和独立解决问题。李政道先生曾经讲过“求学问,需学问,只学答,非学问”,即尖锐地提出了自学和学会提问题的重要性。少数学生想走捷径,作业中照抄书本和答案,甚至抄袭别人的作业,这实在是十分错误的。在此,我们强调,教学辅导书充其量只是一本辅助资料,不可以过分倚赖它。

参加本书编写的人员和分工如下:李克安(前言,第1,28,29章),叶宪曾(第2,9,11,14,15,25章),赵凤林(第3,4,23章),刘锋(第5,6,10章),李娜(第7,12章),刘虎威(第8章),廖一平(第13章),张新祥(第16,22,24章),李美仙(第17~21章),李元宗(第26章),赵美萍(第27章)。叶宪曾、赵凤林、刘锋等对部分内容进行了仔细的阅读,并提出修改意见,李克安通读了全书并进行了统稿。

在本书出版之际,再次对帮助和支持我们的所有人员表示发自内心的感谢。对北京大学出版社的责任编辑段晓青编审、郑月娥编辑付出的辛勤劳动表示感谢。

欢迎读者对本书的缺点和不足之处提出批评意见。

编 者

2006年3月于北京大学

目 录

第 1 章 绪论	(1)
内容提要	(1)
1.1 分析化学概述	(1)
1.2 分析测定的过程	(1)
1.3 分析化学分类	(2)
1.4 标准物质和标准溶液	(2)
思考题与习题解析	(3)
第 2 章 分析数据处理及分析测试的质量保证	(4)
内容提要	(4)
2.1 误差的表征	(4)
2.2 分析数据的统计处理	(5)
2.3 分析测试的质量保证	(6)
2.4 有效数字及其运算规则	(7)
思考题与习题解析	(7)
第 3 章 酸碱平衡与酸碱滴定法	(15)
内容提要	(15)
3.1 酸碱反应及其平衡常数	(15)
3.2 酸度对弱酸(碱)形态分布的影响	(16)
3.3 酸碱溶液的 H^+ 浓度计算	(17)
3.4 氨基酸与蛋白质的酸碱平衡	(18)
3.5 酸碱缓冲溶液	(18)
3.6 滴定分析法概述	(19)
3.7 酸碱滴定曲线及终点的确定	(20)
3.8 酸碱滴定法的应用	(22)
3.9 非水溶剂中的酸碱滴定	(23)
思考题与习题解析	(24)
第 4 章 络合滴定法	(39)
内容提要	(39)
4.1 络合平衡及其平衡常数	(39)
4.2 金属指示剂	(40)
4.3 滴定曲线与终点误差	(41)
4.4 混合离子的选择性滴定	(42)
4.5 络合滴定法的应用	(42)
思考题与习题解析	(43)

第5章 氧化还原滴定法	(53)
内容提要	(53)
5.1 氧化还原反应的条件电位及其影响因素	(53)
5.2 氧化还原反应进行的程度及速率	(53)
5.3 氧化还原滴定基本原理	(53)
5.4 常用的氧化还原滴定方法	(54)
思考题与习题解析	(55)
第6章 沉淀重量法与沉淀滴定法	(63)
内容提要	(63)
6.1 沉淀的溶解度及其影响因素	(63)
6.2 沉淀重量法	(64)
6.3 沉淀滴定法	(65)
思考题与习题解析	(66)
第7章 分析测定中的样品制备与分离方法	(72)
内容提要	(72)
7.1 样品的采集和制备	(72)
7.2 回收率和分离因数	(72)
7.3 分离方法	(73)
思考题与习题解析	(74)
第8章 色谱与毛细管电泳法	(77)
内容提要	(77)
8.1 概述	(77)
8.2 柱层析和平面色谱法	(78)
8.3 现代色谱法的基本理论	(78)
8.4 气相色谱法	(83)
8.5 高效液相色谱法	(85)
8.6 色谱分析样品处理和数据处理	(89)
8.7 超临界流体色谱法	(91)
8.8 毛细管电泳法	(92)
思考题与习题解析	(97)
第9章 光学分析法引论	(108)
内容提要	(108)
9.1 光学分析法及其分类	(108)
9.2 电磁辐射的性质	(108)
9.3 光谱法仪器	(109)
思考题与习题解析	(110)
第10章 紫外-可见分光光度法	(113)
内容提要	(113)
10.1 紫外-可见吸收光谱	(113)

10.2 朗伯-比尔定律	(114)
10.3 紫外-可见分光光度计	(115)
10.4 紫外-可见分光光度法的灵敏度与准确度	(115)
10.5 分析条件的选择	(116)
10.6 紫外-可见分光光度法的应用	(116)
思考题与习题解析	(118)
第 11 章 红外光谱法	(125)
内容提要	(125)
11.1 基本原理	(125)
11.2 Fourier 变换红外光谱仪 (FTIR)	(126)
11.3 红外谱图的解析	(126)
11.4 激光 Raman 光谱法简介	(126)
思考题与习题解析	(127)
第 12 章 分子发光分析法	(133)
内容提要	(133)
12.1 荧光(磷光)的产生机理以及激发态分子去活化途径	(133)
12.2 荧光光谱特征	(133)
12.3 荧光效率	(133)
12.4 荧光(磷光)光谱仪	(134)
12.5 定量依据以及灵敏度	(134)
12.6 现代荧光技术	(134)
12.7 化学发光	(134)
思考题与习题解析	(134)
第 13 章 原子光谱法	(136)
内容提要	(136)
13.1 概述	(136)
13.2 原子光谱基本原理	(136)
13.3 原子发射光谱法	(137)
13.4 原子吸收光谱法	(137)
13.5 原子荧光光谱法	(138)
13.6 原子质谱	(138)
13.7 元素的形态分析	(139)
思考题与习题解析	(139)
第 14 章 X 射线荧光光谱法	(143)
内容提要	(143)
14.1 X 射线和 X 射线谱	(143)
14.2 X 射线荧光分析	(144)
14.3 X 射线荧光光谱仪	(144)
14.4 X 射线荧光光谱法的应用	(145)

思考题与习题解析	(145)
第 15 章 表面分析	(147)
内容提要	(147)
15.1 概述	(147)
15.2 光电子能谱法的基本原理	(147)
15.3 X 射线光电子能谱法	(147)
15.4 紫外光电子能谱法	(148)
15.5 Auger 电子能谱法	(149)
15.6 电子能谱仪	(150)
15.7 二次离子质谱	(150)
15.8 扫描隧道显微镜	(150)
15.9 应用	(150)
思考题与习题解析	(150)
第 16 章 核磁共振波谱法	(153)
内容提要	(153)
16.1 基本概念	(153)
16.2 基本仪器	(154)
16.3 基本应用	(154)
16.4 其他核的 NMR	(154)
思考题与习题解析	(154)
第 17 章 电分析化学引论	(157)
内容提要	(157)
17.1 原电池与电解池	(157)
17.2 液接电位	(157)
17.3 电极反应速率	(157)
17.4 Nernst 方程式	(157)
17.5 电极电位	(158)
17.6 电极表面传质过程及扩散电流	(158)
17.7 电分析化学方法简介	(159)
思考题与习题解析	(159)
第 18 章 电位分析法	(163)
内容提要	(163)
18.1 指示电极与参比电极	(163)
18.2 离子选择性电极和膜电位	(163)
18.3 离子选择性电极的性能参数	(164)
18.4 直接电位法	(165)
18.5 电位滴定法	(165)
思考题与习题解析	(165)

第 19 章 电解和库仑分析法	(169)
内容提要	(169)
19.1 电解分析的基本原理	(169)
19.2 控制电位电解分析	(169)
19.3 恒电流电解法	(169)
19.4 汞阴极电解法	(170)
19.5 库仑分析基本原理和 Faraday 定律	(170)
19.6 恒电位库仑分析	(170)
19.7 恒电流库仑分析(库仑滴定)	(170)
思考题与习题解析	(170)
第 20 章 伏安法	(173)
内容提要	(173)
20.1 电极系统	(173)
20.2 一般电极反应过程	(173)
20.3 极谱法	(173)
20.4 伏安法及有关技术	(175)
思考题与习题解析	(177)
第 21 章 电分析化学新方法和新技术	(181)
内容提要	(181)
21.1 化学修饰电极	(181)
21.2 超微电极	(181)
21.3 光谱电化学	(181)
21.4 扫描隧道电化学显微技术	(182)
21.5 电化学石英晶体振荡微天平	(182)
21.6 色谱电化学	(182)
思考题与习题解析	(182)
第 22 章 质谱法	(185)
内容提要	(185)
22.1 基本原理	(185)
22.2 基本仪器	(185)
22.3 基本应用	(185)
思考题与习题解析	(186)
第 23 章 流动注射分析	(190)
内容提要	(190)
23.1 流动注射分析的基本原理	(190)
23.2 流动注射分析仪的基本组成	(190)
23.3 FIA 技术及应用	(191)
思考题与习题解析	(192)

第 24 章 热分析与有机元素分析	(195)
内容提要	(195)
24.1 热重分析	(195)
24.2 量热分析	(195)
24.3 有机元素分析	(195)
思考题与习题解析	(195)
第 25 章 放射化学分析	(196)
内容提要	(196)
25.1 放射性及其测量	(196)
25.2 亚化学计量放射性同位素稀释分析	(198)
25.3 中子活化分析	(199)
思考题与习题解析	(200)
第 26 章 生化分析	(203)
内容提要	(203)
26.1 酶法分析	(203)
26.2 免疫分析	(204)
26.3 核酸分析	(205)
26.4 蛋白质分析	(205)
思考题与习题解析	(206)
第 27 章 环境分析化学	(208)
内容提要	(208)
27.1 环境分析的意义和特点	(208)
27.2 环境分析的取样	(208)
27.3 环境标准	(210)
27.4 环境污染物监测示例	(210)
27.5 环境分析化学的发展	(211)
思考题与习题解析	(211)
第 28 章 电路和测量技术基础	(213)
内容提要	(213)
28.1 简单电路在测量中的应用	(213)
28.2 运算放大器与测量	(213)
28.3 应用举例	(213)
思考题与习题解析	(213)
第 29 章 计算机在分析化学中的应用	(214)
内容提要	(214)
29.1 微型电子计算机简介	(214)
29.2 数值方法在分析化学中的应用	(214)
29.3 微机与分析仪器	(214)
29.4 微机与分析数据	(215)
思考题与习题解析	(215)

第1章 绪 论

内 容 提 要

1.1 分析化学概述

1. 分析化学的定义

分析化学是一个发展变化着的概念。一般说来,它可以称为“获得物质的化学组成和结构信息的科学”。欧洲化学协会联合会把分析化学称为“是一个发展和应用各种方法、仪器和策略,以获得物质在特定时间和空间有关组成和性质信息的科学分支”。分析化学通过各种测定方法来确定物质是由什么组成的(有什么——定性分析)、各组成成分的含量(有多少——定量分析)和各组成成分的结合方式(结构和性能——结构分析)。

2. 化学分析和仪器分析

以化学反应为基础的分析方法叫化学分析,它包括酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法和重量法。化学分析法的主要任务是对常量样品或样品中的常量组分进行测定,属于常量分析。

使用精密仪器的分析方法统称仪器分析法,它以化学、物理学、电子学和生物学等学科的知识和技术为基础,包括光学分析法(光谱法和非光谱法)、电化学分析法、色谱法、热分析法和放射化学分析法等。这类方法有很高的灵敏度,能对微量(痕量)样品或样品中的微量(痕量)组分进行测定,属于微量分析。仪器分析发展很快,许多更加灵敏快速的分析方法在不断建立。

1.2 分析测定的过程

1. 分析测定的一般流程

取样→制样→溶样→消除干扰→测定→结果分析
(掩蔽、分离)

取样:从大量分析对象中取出有代表性的样品,或针对不同形态(固态、液态和气态)的被测对象取得供分析测定的样品,这是分析工作取得成功的基础。《分析化学教程》(以下简称“教程”)中对地质样品、生物样品和食品样品的取样技术进行了简单介绍。

制样:取得的固体样品还要经过磨碎、研磨、过筛、混匀、缩分等过程,目的是得到用于实验的代表被分析对象平均组成的少量样品。

溶样:将样品转入溶液以进行湿法分析。根据样品的性质选择水溶法、酸溶法、碱溶法、熔融法和干式灰化法。

消除干扰:样品中的某些共存组分可能干扰被测组分的测定。为消除这些干扰组分对测定的不利影响,最简便的方法是加入掩蔽剂,使得干扰组分转化成不干扰测定的形式,此谓掩蔽法。但很多情况下,很难选择到合适的掩蔽剂,这时要考虑使用分离方法。常用的分离方法有沉淀法、萃取法、离子交换法、色谱法等。其目的是分离除去干扰组分或将被测组分分离出

来。由于有些组分含量极低,应在测定以前进行预富集,才能进行测定。实际上在许多分离过程中,被测组分同时得到富集。

测定:根据样品的来源、样品量的大小和被测组分的含量以及对测定结果的要求,选择合适的测定方法,设计测定条件和实验步骤,在实验室进行实验。各种分析方法的原理、特点、实验方法和适用性等是“教程”的主要内容。通过对“教程”的学习,学生可以自主选择测定方法和设计实验步骤,并对测定中出现的问题提出解决办法。

结果分析:实验总是带有误差的(系统误差和随机误差),如何消除或减少误差,需要对测定数据进行误差分析,恰如其分地报告结果。“教程”的第2章有详细的介绍。

2. 分析测定结果的表示

(1) 一般以质量分数表示:

$$w_B = m_B/m_S$$

式中 m_B 为被测组分的质量, m_S 为样品的质量。一般以百分数表示:

$$w_B = (m_B/m_S) \times 100\%$$

(2) 对液体样品,常用体积分数表示:

$$\varphi_B = V_B/V_S$$

式中 V_B 为被测组分的体积, V_S 为样品的体积。

(3) 有时结果以质量浓度表示:

$$\rho_B = m_B/V_S$$

式中 m_B 为被测组分的质量, V_S 为样品的体积。也经常用 $\rho_B = (m_B/V_S) \times 100\%$ 表示 100 mL 试液中所含组分 B 的质量(g)。

(4) 对溶液,常用物质的量浓度表示:

$$c_B = n_B/V_S$$

式中 n_B 为物质的量(mol), V_S 为溶液的体积(L)。

1.3 分析化学分类

按分析原理:化学分析、仪器分析。

按分析对象:无机(物)分析、有机(物)分析、生化分析。

按分析测定的领域:药物分析、环境分析、食品分析、临床检验、毒品分析等。

按样品的状态:固体分析、液体分析、气体分析。

按样品用量:常量样品分析、微量(痕量)样品分析。

按组分含量:常量组分分析、微量(痕量)组分分析。

按分析要求:例行分析、仲裁分析。

还有一些专门的分析方法,如形态分析、遥控分析、表面分析、元素分析等。

1.4 标准物质和标准溶液

1. 标准物质

是一种“已确定其一种或几种特性,用于校准测量器具、评价测量方法或确定材料特性量值的物质”。

2. 标准物质的基本特性

材质均匀,定值准确、可靠,性能稳定,具有标准物质证书。

3. 标准物质的分类

化学成分标准物质、物理特性与物理化学特性标准物质、工程技术特性标准物质。

标准物质按其特性可分为一级标准物质和二级标准物质,请参阅“教程”第 21 页表 1.7。
常用标准物质请见“教程”第 20 页表 1.6。

4. 标准滴定溶液

为在滴定分析中用来测量样品溶液浓度的标准溶液。它可用一级标准物质或二级标准物质直接配制;也可用间接法(标定法)配制,即用分析纯以上的试剂配制或接近所需浓度的溶液,再用标准物质测定其准确浓度。

5. 仪器分析用标准溶液

为用于仪器校准或制作工作曲线的标准溶液。用标准物质直接配制或准确浓度的溶液(储备液,一般为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 或 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$),使用时稀释到所需的低浓度系列(标准系列溶液)。

6. pH 测量用标准溶液

为用来校准 pH 计的标准溶液。最常用的标准溶液有:

$0.0500 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾(pH 4.003, 25°C);

$0.0250 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 磷酸二氢钾- $0.0250 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 磷酸氢二钠(pH 6.864, 25°C);

$0.0100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 硼砂(pH 9.182, 25°C)。

7. 常用计量单位、符号

现在实行的是国家标准,又叫法定计量单位。参阅“教程”第 24 页表 1.9。

思考题与习题解析

(略)

第 2 章 分析数据处理及分析测试的质量保证

内 容 提 要

2.1 误差的表征

1. 准确度

分析结果的准确度表示测定值(常以多次测定的平均值 $\bar{x}$ 表示)与真值 T 的接近程度。测定值与真值之间的差别越小,分析结果的准确度越高。准确度的高低用误差来衡量。

(1) 绝对误差

$$E_a = \bar{x} - T$$

(2) 相对误差

$$E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\%$$

2. 精密度

分析结果的精密度反映多次平行测定值相互接近的程度,一般可用偏差来表示。偏差小,表明测定的精密度高。常用以下几种方式表示:

(1) 极差 R (或称全距)

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

(2) 相对极差 RR

$$RR = \frac{R}{\bar{x}} \times 100\%$$

(3) 绝对偏差 d_i

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

(4) 相对偏差 Rd_i

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

(5) 平均偏差 $\bar{d}$

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|$$

(6) 相对平均偏差 $R\bar{d}$

$$R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

(7) 样本标准差 s

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

(8) 相对标准差 RSD(也称变异系数 CV)

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

(9) 总体标准差 σ

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

式中 μ 为无限次测定的平均值, 或称总体均值。

分析结果一般只需列出 $n, \bar{x}$ 和 s 或 RSD。

2.2 分析数据的统计处理

1. 随机误差的分布

随机误差分布的规律给分析数据处理提供了理论基础。随机误差用个别测定值与总体均值之差 $(x - \mu)$ 表示。分析测定的测量值大多服从或近似服从正态分布, 若随机误差用 $u = \frac{x - \mu}{\sigma}$ 表示, 则称为标准正态分布。不同的 u 所对应的正态分布曲线下的面积表示随机误差在某一区间内出现的概率。

2. 总体均值的置信区间

在一定的置信度下, 由有限次测量的平均值 $\bar{x}$ 对总体均值 μ (真值) 可能存在的区间做出估计。

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s / \sqrt{n}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s_{\bar{x}}}$$

或

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$$

t 为在选定的置信度下的分布系数。置信度 (p) 或置信水平是表示分析结果在某一范围内出现的概率。在选定置信度下, 真值在以平均值 $\bar{x}$ 为中心的 $\pm ts_{\bar{x}}$ 的范围内出现, 该范围即是总体均值的置信区间。因此, 对于有限次测定, 求得样本标准差 s 和样本平均值的标准差 $s_{\bar{x}}$ (即 $s/\sqrt{n}$), μ 的置信区间为 $(\bar{x} - ts_{\bar{x}}, \bar{x} + ts_{\bar{x}})$ 。 t 表中的 α 为显著水平, $\alpha = 1 - p$ 。

总体均值的置信区间与 s, f, p 有关, 当 s, f 一定时, 置信度越高, 置信区间也就越大。

3. 显著性检验

(1) 总体均值的检验—— u 检验法 (σ 已知)

当常规分析测定的 σ 已知时, 总体均值用 u 检验法, 其步骤是:

① 假设 $\mu = \mu_0$ (真值)。

② 给定显著水平 α 。

③ 计算 $u_{\text{计算}} = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{\sigma / \sqrt{n}}$ 。

④ 如果选择 $\alpha = 0.05$, 则 $u_{\text{计算}} > |u_{\alpha}| = 1.96$ 时, 存在显著性差异, 拒绝假设; 如果选择 $\alpha = 0.01$, 则 $u_{\text{计算}} > 2.58$ 时拒绝假设。

(2) 总体均值的检验—— t 检验法(σ 未知)

当 σ 未知时, 总体均值用 t 检验法, 其步骤是:

- ① 假设 $\mu = \mu_0$;
- ② 给定显著水平 α ;
- ③ 计算 $t_{\text{计算}} = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{s/\sqrt{n}}$;
- ④ 从 t 分布值表查得 $t_{\alpha}(f)$, 若 $t_{\text{计算}} > t_{\alpha}(f)$, 拒绝假设。

(3) 两组测量结果的显著性检验

先用 F 检验法检验两组测量结果的总体标准差 σ_1 和 σ_2 是否相等, 即将大的 s^2 作为分子, 小的 s^2 作为分母, 计算

$$F_{\text{计算}} = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2}$$

从 F 分布值表中查 $F_{\alpha/2}(n_{\text{大}}-1, n_{\text{小}}-1)$ 。若 $F_{\text{计算}} < F_{\alpha/2}$, 表明 σ_1 和 σ_2 无显著差异, 再用 t 检验法检验两组平均值之间有无显著差异。

假设 $\mu_1 = \mu_2$,

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

式中 s_p 为合并标准差。

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

若 $t_{\text{计算}} > t_{\alpha}(f_1 + f_2)$, 说明 μ_1 和 μ_2 存在显著差异; 反之, 则接受假设, $\mu_1 = \mu_2$ 。

(4) 异常值的检验

常用 Q 检验法, 其步骤如下:

- ① 测定值按大小顺序排列;
- ② 计算测定值的极差 R ;
- ③ 计算可疑值与其相邻值之差的绝对值 d ;
- ④ 按下式计算 Q :

$$Q_{\text{计算}} = \frac{d}{R}$$

根据测定次数和置信度查 Q 值表, 若 $Q_{\text{计算}} > Q_{\text{表}}$, 则该可疑值为异常值, 应予舍弃, 否则应予保留。

2.3 分析测试的质量保证

1. 分析测试质量保证的任务是要把测定误差减小到预期的水平。一方面, 需要采取一系列减小误差的措施, 对整个分析过程进行质量控制; 另一方面, 需要用数理统计的方法, 对分析结果进行质量评价, 及时发现分析过程中的问题, 确保分析结果的可靠性。

2. 分析测试的质量保证分为取样的质量保证和分析检测系统的质量保证两大方面。

3. 分析检测过程的质量控制

(1) 回收率:

$$\text{加标回收率} = \frac{\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

$$\text{方法回收率} = \frac{\text{测定的平均值}}{\text{标准物质的保证值}} \times 100\%$$

(2) 分析空白的控制与校正。

(3) 选用合适的分析方法,必要时需对其进行校准。尽可能选用标准方法。

4. 分析测试的质量评价

分为“实验室内”的质量评价和“实验室间”的质量评价,常用的方法有:

(1) 质量控制图。最常用的是平均值控制图,此外还有极差控制图 and 标准差控制图等。

(2) 对照分析。

(3) 双样品分析。

(4) 熟练实验。

(5) 实验室认证。

2.4 有效数字及其运算规则

1. 有效数字

有效数字是实际能测到的数字,其保留的位数应根据分析方法和仪器的准确度来决定,使数值中只有最后一位是可疑的。

数字“0”具有双重意义。若作为普通数字使用,它是有效数字;若作为定位用,则不是有效数字。

2. 运算规则

(1) 加减法:是各个数值绝对误差的传递,结果的绝对误差应与各数中绝对误差最大的那个数相适应。即按小数点后位数最少的那个数来保留结果的位数。

(2) 乘法:是各个数值相对误差的传递,结果的相对误差应与各数中相对误差最大的那个数相适应。即按有效数字位数最少的那个数来保留结果的位数。

思考题与习题解析

2.1 分析过程中出现下面的情况,试回答它造成什么性质的误差,如何改进?

(1) 过滤时使用了定性滤纸,最后灰分加大;

(2) 滴定管读数时,最后一位估计不准;

(3) 试剂中含有少量被测组分。

答题要点 (1) 因使用了定性滤纸使灰分加大,重量分析的结果偏高,导致过失。可改用无灰滤纸或定量滤纸来克服。

(2) 产生随机误差,使测定的偏差忽正忽负,忽大忽小。应学会正确的读数方法,且多次测量取平均值。

(3) 产生正误差,为系统误差。应采用更高纯度的试剂,或通过空白溶液加以校正。

2.2 概率、置信度和置信区间各是什么含义?

答题要点 概率是指对某一样品进行无限多次分析测定时,测量值或随机误差处于某一