



卫生部“十一五”规划教材

全国高等医药教材建设研究会规划教材

全国高等学校医学成人学历教育(专科)配套教材

供药学专业用

分析化学 学习指导与习题集

主 编 蒋 晔



人民卫生出版社

卫生部“十一五”规划教材
全国高等医药教材建设研究会规划教材
全国高等学校医学成人学历教育(专科)配套教材
供药学专业用

分析化学 学习指导与习题集

主 编 蒋 晔

编 者 (以姓氏笔画为序)

李贵荣 (南华大学)
严拯宇 (中国药科大学)
沈懋法 (浙江医学高等专科学校)
邱细敏 (湖南师范大学)
朗爱东 (山东大学药学院)
蒋 晔 (河北医科大学)
熊志立 (沈阳药科大学)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学学习指导与习题集/蒋晔主编. —北京: 人民
卫生出版社, 2007.9

ISBN 978-7-117-09052-0

I. 分… II. 蒋… III. 分析化学-成人教育: 高等
教育-教学参考资料 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 113402 号

分析化学学习指导与习题集

主 编: 蒋 晔

出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 010-67616688)

地 址: 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

邮 编: 100078

网 址: <http://www.pmph.com>

E-mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-67605754 010-65264830

印 刷: 三河市富华印刷包装有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 12.25

字 数: 283 千字

版 次: 2007 年 9 月第 1 版 2007 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-09052-0/R·9053

定 价: 18.00 元

版权所有, 侵权必究, 打击盗版举报电话: 010-87613394

(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)

前 言

《分析化学学习指导与习题集》是全国高等学校医学成人学历教育(专科)教材《分析化学》第2版的配套教材,是为了配合该教材的使用,帮助学生_{学习、理解、掌握教材内容,提高学生分析问题、解决问题的能力而编写的。}

为适应成人教育的特点,本书每章均列出了各章的学习要求和各章的重点内容,对教材中的重点、难点均用简练的语言进行了概括和总结。书中的例题解析部分选择了有代表性的习题,附有较详细的解题过程,适合于自学。本书习题部分所选的习题题型均为近年来各类成人教育自学考试中常用的题型,目的是通过习题练习加深对理论知识的理解和升华。为了便于自学学习,各章均给出了所有习题的参考答案,对于少数较难的习题,答案中还给出了一些关键的解题步骤。因此,本书除作为成人学历教育药学专业《分析化学》的配套教材外,也同样适合作为其他专业《分析化学》学习的参考书。

作为《分析化学》第2版的配套教材,本书的各章节由主干教材各编者编写。由于编者水平及经验有限,书中错漏疏忽之处,敬请读者批评指正。

编 者

2007年5月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 误差及分析数据处理	3
第三章 重量分析法	11
第四章 滴定分析概述	17
第五章 酸碱滴定法	24
第六章 沉淀滴定法	40
第七章 配位滴定法	49
第八章 氧化还原滴定法	56
第九章 电位法和永停滴定法	65
第十章 紫外-可见分光光度法	74
第十一章 分子荧光分析法	83
第十二章 原子吸收分光光度法	90
第十三章 红外吸收光谱法	97
第十四章 核磁共振波谱法	117
第十五章 质谱法	135
第十六章 经典液相色谱法	153
第十七章 现代色谱基础理论	159
第十八章 气相色谱法	169
第十九章 高效液相色谱法	183
主要参考文献	189

第一章

绪论

【学习要求】

掌握分析化学方法的分类,明确定性、定量、结构分析的概念;明确化学分析和仪器分析的特点;掌握例行分析和仲裁分析、常量、半微量、微量与超微量分析的定义与区别。

熟悉分析化学的性质与任务。

了解分析化学的发展趋势以及在药学专业中的地位和作用。

【重点内容】

根据分析任务(目的)、分析对象、测定原理、操作方法和试样用量的不同,分析化学可分为许多种类。简要说明如下:

1. 定性、定量、结构分析 定性分析的任务是鉴定试样由哪些元素、离子、基团或化合物组成。定量分析的任务是测定试样中某组分的含量。结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构。

在试样的成分已知时,可以直接进行定量分析。否则,需先进行定性分析,弄清试样主要成分是什么,而后进行定量分析。对于新发现的化合物,需首先进行结构分析,以确定分子结构。

2. 化学分析和仪器分析 化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法。仪器分析是使用较特殊仪器的分析方法,是以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法。

3. 例行分析和仲裁分析 这是根据分析方法所起的作用进行的分类。例行分析是指一般化验室在日常生产或工作中的分析,又称常规分析。例如,药厂化验室的日常分析工作。仲裁分析是指不同单位对分析结果有争议时,要求某仲裁单位(如一定级别的药检所、法定检验单位等)用法定方法,进行裁判的分析。

4. 常量、半微量、微量与超微量分析 这是根据试样用量的多少进行的分类。各种方法所需试样量列于表 1-1。

在无机定性分析中,多采用半微量分析方法;在化学定量分析中,一般采用常量分析方法。进行微量分析及超微量分析时,多需采用仪器分析方法。

表 1-1 各种分析方法的试样用量

分析方法	试样质量	试液体积
常量分析法	>0.1g	>10ml
半微量分析法	0.01~0.1g	1~10ml
微量分析法	0.1~10mg	0.01~1ml
超微量分析法	<0.1mg	<0.01ml

(蒋 晔)

【主要区别】

根据试样用量的不同，可将分析方法分为常量、半微量、微量和超微量分析。常量分析是指试样用量在 0.1g 以上，试液体积在 10ml 以上的分析；半微量分析是指试样用量在 0.01g~0.1g，试液体积在 1~10ml 的分析；微量分析是指试样用量在 0.1~10mg，试液体积在 0.01~1ml 的分析；超微量分析是指试样用量在 0.1mg 以下，试液体积在 0.01ml 以下的分析。

各种分析方法的选择应根据试样的性质、含量、分析目的等因素综合考虑。

本书在编写过程中参考了国内外有关文献和教材，力求做到概念清晰、重点突出、循序渐进、由浅入深、循序渐进、循序渐进。

【内容简介】

本书共分 10 章，主要介绍分析化学的基本概念、基本理论、基本方法和基本操作。第一章介绍分析化学的发展概况、任务和作用；第二章介绍分析化学的组成及各分支学科；第三章介绍分析化学的定量分析方法；第四章介绍分析化学的定性分析方法；第五章介绍分析化学的仪器分析方法；第六章介绍分析化学的误差分析；第七章介绍分析化学的滴定分析；第八章介绍分析化学的氧化还原分析；第九章介绍分析化学的络合分析；第十章介绍分析化学的沉淀分析。本书可作为高等院校化学专业及相关专业的基础课程教材，也可供从事分析化学工作的工程技术人员参考。

本书在编写过程中参考了国内外有关文献和教材，力求做到概念清晰、重点突出、循序渐进、由浅入深、循序渐进、循序渐进。

本书共分 10 章，主要介绍分析化学的基本概念、基本理论、基本方法和基本操作。第一章介绍分析化学的发展概况、任务和作用；第二章介绍分析化学的组成及各分支学科；第三章介绍分析化学的定量分析方法；第四章介绍分析化学的定性分析方法；第五章介绍分析化学的仪器分析方法；第六章介绍分析化学的误差分析；第七章介绍分析化学的滴定分析；第八章介绍分析化学的氧化还原分析；第九章介绍分析化学的络合分析；第十章介绍分析化学的沉淀分析。本书可作为高等院校化学专业及相关专业的基础课程教材，也可供从事分析化学工作的工程技术人员参考。

本书在编写过程中参考了国内外有关文献和教材，力求做到概念清晰、重点突出、循序渐进、由浅入深、循序渐进、循序渐进。

第二章

误差及分析数据处理

【学习要求】

掌握定量分析中误差的类型、产生的原因、规律和特点;掌握准确度和精密度的表示方法及二者之间的关系;掌握有效数字的正确记录、处理及其运算规则;掌握平均值的置信区间的含义及分析结果的正确表示。

熟悉随机误差的正态分布和 t 分布及其特点;熟悉可疑数据的取舍方法,分析数据的统计学分析方法及其基本步骤,消除或减小系统误差和随机误差的方法;熟悉用相关分析及回归分析处理变量间的关系。

了解误差的传递规律及对分析结果的影响。

【重点内容】

一、基本概念

1. 系统误差与随机误差 定量分析测定中的误差分为系统误差和随机误差。

系统误差:由某些确定因素引起的误差。系统误差包括方法误差、仪器误差、试剂误差及操作误差。系统误差以固定的大小和方向出现,并具有重复性。针对系统误差产生的原因,采用校准仪器、对照试验、空白试验等方法可减小或消除系统误差。

偶然误差:由分析过程中各种不稳定因素引起的误差。偶然误差没有固定方向,正负、大小变化不定。但无限次测定时偶然误差符合正态分布规律,有限次数的测定数据符合 t 分布规律。采用增加平行测定次数的方法可减小随机误差。

2. 准确度与精密度 分析结果的质量常用准确度与精密度来评价。

准确度是表示测量值与真值之间相接近的程度。用绝对误差和相对误差来表示。评价准确度的方法有:用标准物质评价准确度;测定加标回收率评价准确度;标准方法对照评价准确度。

精密度是表示多次平行测量值之间的接近程度。根据需要可用偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差来表示。

精密度反映分析方法或测定系统存在的偶然误差的大小。准确度是反映分析方法或测定系统存在的系统误差和偶然误差的综合指标。精密度是保证准确度的先决条件,只有在消除了系统误差的情况下,精密度高的分析结果才可能获得高准确度。

3. 误差的传递 每一步测量中所引入的误差都会或多或少地影响分析结果的准确度,即个别测量步骤中的误差将传递到最终结果中。

系统误差的传递规律是:和或差的绝对误差等于各测量值的绝对误差的和或差;积或商的相对误差等于各测量值的相对误差的和或差。随机误差的传递规律是:和或差的标准偏差的平方等于各测量值的标准偏差的平方和;积或商的相对标准偏差的平方等于各测量值的相对标准偏差平方的和。

4. 有效数字及其运算规则 有效数字是指分析过程中实际能观察到的数字。有效数字中包括全部准确数字和一位可疑数。有效数字的位数与测量方法及所用仪器的准确度有关,它不仅反映了测量值的大小,也反映出测量的准确程度。

对有效数字进行运算之前需进行必要的修约,修约的基本规则是“四舍六入五成双”。有效数字的运算应按照相应的规则进行,即和或差的有效数字的保留应以小数点后位数最少(绝对误差最大)的数据为依据;积或商的有效数字的保留应以参加运算的数据中有效数字位数最少(相对误差最大)的数据为依据。

5. 平均值的置信区间 根据样本测量结果的平均值来估计总体平均值所在的范围。是指在一定置信水平时,以测量平均值 \bar{x} 为中心,包括总体平均值在内的可信范围。置信区间分为双侧和单侧两种,双侧表示为

$$\mu = \bar{x} \pm ts/\sqrt{n} \quad (2-1)$$

单侧表示为

$$\mu = \bar{x} + ts/\sqrt{n} \text{ 或 } \mu = \bar{x} - ts/\sqrt{n} \quad (2-2)$$

平均值的置信区间与所要求的置信水平有关,欲增加置信水平,提高所作估计的可靠程度,就得放宽所估计的范围,这也随之降低了估计的精度。但在相同的置信水平下增加测量次数 n 可缩小置信区间。

6. 分析数据的显著性检验 显著性检验是用统计方法推断测定数据间的差异是由偶然误差引起的,还是因为存在系统误差所引起。如果两组分析数据之间存在明显的系统误差,就认为他们之间有显著性差异;否则就认为二者没有显著性差异。常用的显著性检验方法有 t 检验和 F 检验。

t 检验是计算出 t 值与相应 $t_{\alpha,f}$ 值(临界值)相比较,若 $t \geq t_{\alpha,f}$,说明样本均值 \bar{x} 与标准值 μ 间(或两组数据均值 \bar{x}_1 、 \bar{x}_2 间)存在显著差异,反之说明二者间不存在显著性差异。 F 检验是通过比较两组数据的方差(标准偏差的平方),判断两组数据间存在的随机误差是否显著不同。 F 检验是将求出的 F 值与方差比的单侧临界值(F_{α,f_1,f_2})进行比较,若 $F \geq F_{\alpha,f_1,f_2}$ 说明两组数据精密度存在显著差异,反之说明二者间不存在显著性差异。

7. 可疑值的取舍 当一组平行测定值中出现离群值时,应对其进行统计学检验,以决定其取舍。最常用的方法有 Q 检验法。

Q 检验法通过计算 Q 值,将计算的 Q 值与查表得到的 Q 值进行比较,若计算值大于查表值,则可疑值应该舍去,否则予以保留。

8. 数据统计处理的基本步骤 首先进行可疑数据的取舍(即 Q 检验),再进行精密度检验(F 检验),最后进行确定度检验(t 检验)。

9. 相关和回归 根据相关系数 r 的大小了解两个变量 (x 和 y) 之间相关的密切程度。 r 的绝对值越接近 1, 二者的相关性越好, 实验误差越小, 测量准确度越高。

回归分析就是要找出因变量的平均值 \bar{y} 与自变量 x 之间的关系。如果知道 \bar{y} 与 x 之间呈线性函数关系, 就可以得出线性回归方程

$$\bar{y} = a + bx$$

使用具有线性回归功能的计算器, 可求出 a 、 b 和 r 。

二、基本公式

1. 准确度 准确度用误差表示

绝对误差:
$$\delta = x - \mu \quad (2-3)$$

相对误差:
$$\text{相对误差} = \frac{\delta}{\mu} \times 100\% \quad (2-4)$$

2. 精密度 精密度用偏差表示

平均偏差:
$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (2-5)$$

相对平均偏差:
$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-6)$$

标准偏差:
$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2-7)$$

相对标准偏差:
$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-8)$$

3. 可疑值的取舍

Q 检验法:
$$Q = \frac{|x_{\text{可疑}} - x_{\text{紧邻}}|}{x_{\text{最大}} - x_{\text{最小}}} \quad (2-9)$$

4. 平均值的置信区间

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2-10)$$

5. 分析数据的显著性检验

① 测量平均值与标准值之间的显著性检验

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n} \quad (2-11)$$

对于给定的显著性水平 α , 如果计算的 t 值小于查表值, 表示测量平均值与标准值之间无显著性差异。

② 两组测量平均值之间的显著性检验

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (\text{注: } S_1 > S_2) \quad (2-12)$$

对于给定的显著性水平 α , 如果计算的 F 值小于查表值 F_α , 表明两组数据的精密度无显著性差异, 可进一步进行准确度的 t 检验

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_c} \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}} \quad (2-13)$$

$$\text{合并标准偏差: } S_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (2-14)$$

如果计算的 t 值小于查表值 t_α , 表示两组测量平均值之间无显著性差异。

【例题解析】

例 2-1 按照有效数字运算规则完成下列计算

(1) $1.236 \times 4.32 + 1.6 \times 10^{-4} - 0.0020178 \times 0.212$

(2) $\frac{0.0235 \times 5.230 \times 60.18}{138.6}$

解: (1) $1.24 \times 4.32 + 1.6 \times 10^{-4} - 0.00202 \times 0.212$
 $= 5.36 + 0.00 - 0.000428 = 5.36 + 0.00 = 5.36$

(2) $\frac{0.0235 \times 5.230 \times 60.18}{138.6} = \frac{0.0235 \times 5.23 \times 60.2}{139} = 0.05322 = 0.0532$

例 2-2 实验测得某样品中磷的百分含量如下: 11.62%, 11.64%, 11.61%, 11.60%, 11.63%, 11.56%, 试问数据 11.56% 是否保留? 然后计算它们的平均值、标准偏差和置信度为 95% 和 99% 时平均值的置信区间。

解: (1) $Q = \frac{11.60\% - 11.56\%}{11.64\% - 11.56\%} = 0.5$

$Q_{0.9,6} = 0.56,$

因 $Q < Q_{0.9,6}$, 故 11.56% 应保留 ($P = 90\%$)

(2) $\bar{x} = \frac{11.62\% + 11.64\% + 11.61\% + 11.60\% + 11.63\% + 11.56\%}{6} = 11.61\%$

(3) $S = \sqrt{\frac{1}{6-1} \sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2} = 0.028\%$

(4) $P = 95\%, f = 6 - 1: t_{0.05,5} = 2.571$

$$\mu = 11.61\% \pm \frac{2.571 \times 0.028\%}{\sqrt{6}} = 11.61\% \pm 0.03\%$$

(5) $P = 99\%, f = 6 - 1: t_{0.01,5} = 4.032$

$$\mu = 11.61\% \pm \frac{4.032 \times 0.028\%}{\sqrt{6}} = 11.61\% \pm 0.05\%$$

例 2-3 新建立一种气相色谱法用于测定丹参片中冰片含量。用标准试样(已知冰片含量为 4.22mg/片)对此新方法进行检验。对标准试样平行五次测定, 所得数据为: 4.53、4.30、4.51、4.26、4.12mg/片, 试对该新建的方法作出评价。

解: 计算得: $\bar{x} = 4.34 \quad S = 0.17$

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n} = \frac{|4.34 - 4.22|}{0.17} \sqrt{5} = 1.58$$

分析化学常用 95% 的置信度, 查表得: $t_{0.05,4} = 2.78$, 故 $t < t_{0.05,4}$ 。表明新方法测定结果与标准试样已知含量无显著性差异, 可用于测定丹参片中冰片含量。

例 2-4 A、B 两实验室分别测定某药品中苯的含量, 测定结果如下:

A(mg/L): 1.15 1.17 1.20 1.14 1.19 1.18

B(mg/L): 1.10 1.15 1.13 1.20 1.14 1.17

试比较两个实验室测定值是否存在显著性差异?

解: A 实验室: $\bar{x}_1 = 1.17$ $S_1 = 0.023$

B 实验室: $\bar{x}_2 = 1.15$ $S_2 = 0.034$

(1) 判断两实验室的精密度是否存在显著性差异

$$F = \frac{0.034^2}{0.023^2} = 2.18$$

查表得: $F_{0.05,5,5} = 5.05$, 故 $F < F_{0.05,5,5}$, 两实验室的精密度无显著性差异。

(2) 判断两实验室的准确度是否存在显著性差异

$$S_c = \sqrt{\frac{(6-1) \times 0.023^2 + (6-1) \times 0.034^2}{6+6-2}} = 0.029$$

$$t = \frac{|1.15 - 1.17|}{0.029} \sqrt{\frac{6 \times 6}{6+6}} = 1.19$$

查表得: $t_{0.05,10} = 1.812$, 故 $t < t_{0.05,10}$, 两实验室的平均值无显著性差异。

【习题】

一、选择题

- 下面实验数据中,有效数字为4位的是()
A. $\text{CaO}\% = 25.30$ B. $\text{pH} = 11.30$ C. $\lg K_s = 24.70$ D. 1 000
- 下面有关准确度和精密度的论述中,正确的是()
A. 精密度高,准确度一定高
B. 准确度高,一定要求精密度高
C. 精密度高,系统误差一定小
D. 精密度表示分析结果间相互接近的程度
- 下面论述错误的是()
A. 方法误差属于系统误差 B. 系统误差包括操作误差
C. 系统误差具有单向性 D. 系统误差呈正态分布
- 某学生通过滴定分析法测定 0.1000mol/L HCl 溶液的浓度为 0.0998mol/L , 其相对误差为()
A. -0.2% B. 0.2% C. -0.0002% D. 0.0002%
- 下列有关偶然误差的论述中不正确的是()
A. 具有随机性 B. 数值大小、正负出现机会均等
C. 具有单向性 D. 由一些不确定因素造成的
- 对可疑数据进行取舍,应当采用()
A. F 检验 B. t 检验 C. Q 检验 D. u 检验
- 根据有效数字计算规则, $(213.64 + 4.4 + 0.3244)$ 的有效数字位数是()
A. 1 位 B. 2 位 C. 3 位
D. 4 位 E. 5 位

8. 下列误差中,属于随机误差的是()
- A. 砝码腐蚀 B. 容量瓶与移液管不配套
- C. 分光光度法中的读数误差 D. 试剂中含有少量组分
9. 减少偶然误差对测定结果的影响的方法是()
- A. 计算时多保留一位有效数字 B. 对测定结果进行数据处理及统计检验
- C. 做空白试验对照 D. 多次重复测定取平均值
10. 检验两组测量值的平均值是否有显著性差异,应用()
- A. u 检验 B. t 检验 C. F 检验 D. F 检验和 t 检验
11. 对同一样品多个平行样测定结果非常接近,说明()
- A. 准确度好 B. 精密度好 C. 结果准确可靠
- D. 不存在系统误差 E. 不存在过失误差
12. 比色分析中,两比色杯不匹配带来的误差为()
- A. 系统误差 B. 偶然误差 C. 过失误差 D. 以上均不是
13. 分析方法和分析测量系统的准确度取决于()
- A. 系统误差大小 B. 随机误差大小
- C. 过失误差大小 D. 系统误差和随机误差大小
14. 数据 3.50×10^2 的有效数字为()
- A. 三位 B. 四位 C. 二位 D. 五位

二、判断题

1. 离群值都是由于过失引起,所以应一律舍去。()
2. 分析结果的准确度由系统误差决定,而与随机误差无关。()
3. 对某项测定来说,它的系统误差大小是可以测量的。()
4. 在定量分析中精密度高,准确度不一定高。()
5. 某测定的精密度越好,则测定结果的准确度越高。()
6. 分析结果的准确度是反映系统误差和随机误差大小的综合指标。()
7. 欲配制 500ml 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,约需称取 12.5g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (摩尔质量为 248.0g/mol)。()
8. $\text{pH}=2.15$, $\lg K_a = -9.33$ 两者的有效数字都是三位。()
9. 仪器分析的灵敏度比化学分析高,准确度也比化学分析好。()
10. 在测定过程中,增加平行测定次数可以减小偶然误差。()
11. 实验数据应是由有效数字构成的,它只有最后一位是可疑的。()
12. 仪器未经校准,由此产生的误差叫做随机误差。()
13. 试剂浓度低,其中的杂质对测定结果带来的误差叫做系统误差。()
14. 测定结果的准确度取决于测量过程中的系统误差的大小。()
15. 测定结果的精密度反映了分析方法或测量系统的随机误差大小。()

三、填空题

1. 分度值为 0.1mg 的分析天平,欲称取 0.2000g 试样,要求称量的相对误差 $\leq 0.2\%$,

则称量的绝对误差是_____mg。

2. 减少偶然误差最常用的方法是_____。

3. 判定两组数据之间是否存在系统误差,首先必须确定两组数据的_____有无显著差异,若没有显著性差异,才进而用_____检验检验平均值之间有无显著性差异。

4. 试剂中含有微量干扰物质,会给分析结果带来_____误差,测定时可通过_____来消除干扰物质的影响。

5. 少量实验数据的平均值的置信区间是_____。

6. 随机误差是_____,它产生的原因有_____,称量时被测试样是吸湿的,属于_____误差。

7. 说明下列误差属于什么误差

(a) 试剂中含有少量被测物质_____;

(b) 滴定管读数错误_____。

(c) 容量瓶与移液管不配套_____。

(d) 滴定的等当点不在指示剂变色范围内_____。

8. 在定量分析中,分析结果的准确度是指_____,常用_____表示;精密度是指_____,常用_____表示。

9. pH=12.30 为_____位有效数字,0.015% 为_____位有效数字, $2.364 \times 3.1 \times 0.06$ 计算结果应取_____位有效数字。

四、计算题

1. 对某样品含维生素 C 量进行了 9 次测定,测定结果的平均值为 59.15,标准偏差 $S=0.065$ 。求置信度为 90% 时,平均结果的置信区间为多少? 当测定值在 59.10 至 59.20 之间的概率又为多少? (已知 $t_{0.10,8}=1.86, t_{0.05,8}=2.31$)

2. 应用有效数字的运算规则计算下列各题。

(1) $341.6 - 51.342 + 0.724 =$

(2) $10.73 \times 5.0 \div 1000 =$

(3) $0.12 + 2.576 + 0.008 + 0.034 =$

3. 某学生测得一样品中氯的百分含量如下:21.64%, 21.62%, 21.66%, 21.53% (正确的含量应为 21.42%)。试计算该学生测定结果的平均值、绝对误差、相对平均偏差、标准偏差。

4. 用两种方法测定同一尿样中 δ -ALA 含量,测定结果为:

A 法 $x_1 = 10.64\text{mg/L}, S_1 = 0.12\text{mg/L}, n_1 = 10$

B 法 $x_2 = 10.56\text{mg/L}, S_2 = 0.10\text{mg/L}, n_2 = 10$

试检验两种方法测定结果是否有显著性差异。

5. 比色法测定样品中硝酸盐氮,七次平行样测定结果为 30.05、30.73、30.85、30.93、30.95、30.96、32.17mg/L,试用 Q 检验判断 30.05 和 32.17mg/L 是否应舍弃? ($Q_{0.90,7}=0.51$)

6. 荧光法测定鼠肺中的铍含量,标准曲线测定结果为

Be 含量($\mu\text{g/ml}$): 0.00 0.005 0.010 0.030 0.040 0.050

荧光强度(F): 9.0 16.2 23.0 50.2 65.0 80.7

样品测定结果为(F): 45.7, 46.5, 45.9。求出标准曲线的回归直线方程和相关系数 r ,并计算样品测定结果。

7. 用气相色谱法测定某水样中五氯酚的含量, A、B 两实验室测定结果如下:

A($\mu\text{g/L}$): 11.5 11.7 12.0 11.4 11.9 11.8

B($\mu\text{g/L}$): 11.0 11.5 11.3 12.0 11.4 11.7

(1) 分别计算两实验室测定结果的平均值, 标准偏差和相对标准偏差;

(2) 试比较哪个实验室测定的精密度好些?

【参考答案】

一、选择题

1. A 2. B 3. D 4. A 5. C 6. C 7. D 8. C
9. D 10. D 11. B 12. A 13. D 14. A

二、判断题

1. \times 2. \times 3. \checkmark 4. \checkmark 5. \times 6. \checkmark 7. \checkmark 8. \times
9. \times 10. \checkmark 11. \checkmark 12. \times 13. \checkmark 14. \times 15. \checkmark

三、填空题

1. ± 0.2 2. 多次重复测定取平均值 3. 精密度 t
4. 试剂 对照试验 5. $\mu = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}$
6. 不定误差 是不固定的 随机误差
7. 方法误差 过失误差 仪器误差 方法误差
8. 测定值与真值的符合程度 误差 多次测定结果之间相互吻合的程度 (偏差)
9. 2 2 1

四、计算题

1. 59.15 ± 0.04 ; 95%
2. (1) $= 341.6 - 51.3 + 0.7 = 291.0$; (2) $= 11 \times 5.0 \div 1000 = 0.055$; (3) $= 0.12 + 2.58 + 0.01 + 0.03 = 2.74$
3. 21.61%; 0.19%; 0.2%; 0.057%
4. 因 $t = 1.26 < 2.23$; 无显著性差异
5. $Q = 0.32 < 0.51$ 保留; $Q = 0.57 > 0.51$ 舍弃
6. $F = 8.78 + 1418c$; $r = 0.9997$; $0.027 \mu\text{g/ml}$
7. (1) A: 11.7, 0.23, 0.02%; B: 11.5, 0.34, 0.03%; (2) 精密度 A 好于 B

(李贵荣)

第三章

重量分析法

【学习要求】

掌握影响沉淀溶解度的主要因素(同离子效应、盐效应、酸效应和配位效应);掌握沉淀重量分析的结果计算。

熟悉沉淀重量法对沉淀形式和称量形式的要求,晶形沉淀和无定形沉淀的沉淀条件。

了解沉淀的形态和形成过程及影响沉淀纯度的因素(共沉淀、后沉淀);了解沉淀的滤过、洗涤、干燥与灼烧;了解挥发重量法。

【重点内容】

一、沉淀重量法概述

1. 沉淀重量法 是利用沉淀反应将被测组分以难溶化合物的形式从溶液中分离出来,然后经过滤、干燥、烘干或灼烧后,得到有固定组成的称量形式,称重后计算其含量的方法。

2. 沉淀形式和称量形式 沉淀的化学组成称为沉淀形式。沉淀经干燥或灼烧处理后,供最后称量的化学形式称为称量形式。

二、沉淀完全的程度与影响因素

1. 利用沉淀反应进行重量分析时,误差的主要来源是沉淀的溶解损失,所以要求沉淀反应尽可能地进行完全。沉淀是否完全,取决于沉淀的溶解度的大小。溶解度越小,沉淀越完全;溶解度越大,沉淀进行的越不完全。沉淀重量法要求沉淀的溶解损失应不超过分析天平的称量绝对误差($< \pm 0.2 \text{ mg}$)。

2. 影响沉淀溶解度的因素

(1) 同离子效应:当沉淀反应达到平衡后,如果向溶液中加入含有某一构晶离子试剂或溶液,可降低沉淀的溶解度。

(2) 盐效应:当溶液中存在大量强电解质时,沉淀的溶解度会增大,这种现象称为盐效应。

(3) 酸效应:沉淀溶液的酸度对沉淀溶解度的影响称为酸效应。

(4) 配位效应:当溶液中存在能与沉淀的构晶离子形成配合物的配位剂时,则沉

淀平衡向沉淀溶解的方向移动,使沉淀的溶解度增大。这种现象称为配位效应。

(5) 其他影响因素:温度、溶剂、颗粒大小与结构。

三、沉淀的纯净

1. 影响沉淀纯净的因素

(1) 共沉淀:当沉淀从溶液中析出时,溶液中其他的可溶性组分被夹杂着一一起沉淀下来,使沉淀不纯。产生共沉淀的原因主要有表面吸附、形成混晶和吸留。

(2) 后沉淀:沉淀析出后,在与母液一起放置的过程中,溶液中的杂质离子会慢慢的在沉淀表面上沉积的现象。

2. 提高沉淀纯度的措施 为减少因共沉淀和后沉淀造成的沾污,可以采取以下措施:

(1) 选择适当的沉淀步骤。

(2) 降低易被吸附的杂质离子的浓度。必要时预先分离、除去或掩蔽。

(3) 选择适当的沉淀剂。

(4) 再沉淀。

四、沉淀条件

1. 晶形沉淀的沉淀条件 对于晶形沉淀,主要考虑如何得到较大的沉淀颗粒,以使沉淀纯净并易于过滤、洗涤。一般采用的沉淀条件是:

(1) 沉淀反应应在适当稀的溶液中进行;

(2) 在热溶液中进行沉淀;

(3) 在不断搅拌下缓慢滴加沉淀剂;

(4) 陈化。

2. 无定形沉淀的沉淀条件 对无定形沉淀,主要考虑如何加快沉淀微粒的凝聚,使沉淀紧密,减少对杂质的吸附。采用的沉淀条件是:

(1) 沉淀反应应在比较浓的溶液中进行,在不断搅拌下较快地加入沉淀剂;

(2) 在热溶液中进行沉淀;

(3) 加入大量的电解质;

(4) 不需要陈化。

五、沉淀重量法的结果计算

当沉淀的称量形式与被测组分的表示形式相同时

$$w(\%) = \frac{m}{m_s} \times 100\% \quad (3-1)$$

当沉淀的称量形式与被测组分的表示形式不相同

$$w(\%) = \frac{F \times m}{m_s} \times 100\% \quad (3-2)$$

其中: F 为换算因数, m 和 m_s 分别为称量形式的质量和样品的质量

【例题解析】

例 3-1 测定 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 Ba 的含量。称取试样 0.5g,用 1.0mol/L 的 H_2SO_4