

新题型
更权威

药学专业考试强化训练丛书

分析化学

FENXI HUAXUE

● 主 编 赵怀清



编者阵容强大，来自多家一流院校教学一线，经验丰富

贴近教材，系统梳理全部知识点，总结精炼

题型丰富，最高效提升读者应试能力

书末附三套全真模拟试卷，全面测评考点掌握水平

药学专业考试强化训练丛书

分析化学

FENXI HUAXUE

主 编 赵怀清

编 者 (以姓氏笔画为序)

王 磊 山东大学药学院

白小红 山西医科大学药学院

赵怀清 沈阳药科大学

袁 波 沈阳药科大学

高金波 佳木斯医科大学药学院

郭 琦 西安交通大学理学院

黄庆华 广东药学院

彭 彦 华中科技大学同济医学院同济药学院

 人民軍醫出版社

PEOPLE'S MILITARY MEDICAL PRESS

北 京

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/赵怀清主编. —北京:人民军医出版社,2008.4
(药学专业考试强化训练丛书)
ISBN 978-7-5091-1599-2

I. 分… II. 赵… III. 分析化学—医学院校—教学参考资料 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 025017 号

策划编辑:焦健姿 文字编辑:黄维佳 刘新瑞 责任审读:余满松

出版人:齐学进

出版发行:人民军医出版社 经销:新华书店

通信地址:北京市 100036 信箱 188 分箱 邮编:100036

质量反馈电话:(010)51927270;(010)51927283

邮购电话:(010)51927252

策划编辑电话:(010)51927271

网址:www.pmmp.com.cn

印刷:京南印刷厂 装订:桃园装订有限公司

开本:787mm×1092mm 1/16

印张:18.25 字数:446 千字

版、印次:2008 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

印数:0001~3000

定价:39.00 元

版权所有 侵权必究

购买本社图书,凡有缺、倒、脱页者,本社负责调换

内 容 提 要

本书为药学专业必修课考试强化训练系列丛书之一。该分册(《分析化学》)是根据分析化学教学过程中的知识体系及学生吸收接纳的特点编写的。本书先以教材的章节结构为基本单元,根据教学大纲要求,按照掌握(★★★)、熟悉(★)和了解(★)三个层次对知识要点进行了提炼概括,重点归纳;再以涵盖多种考试的题型,覆盖分析化学全部内容的模拟试题,帮助读者对整体学习情况进行自我检查,力求帮助读者更好地将所学的知识应用于各类考试中。本书内容丰富,针对性强,是药学、化工类专业分析化学备考人员的必备用书,适合研究生应试人员及执业药师报考人员阅读参考。

前　　言

为了配合药学类专业分析化学教学,提高学生对课堂理论的理解和运用能力,培养科学的思维方法和解题能力;同时,为了满足报考药学专业研究生的应试需求,以及参加执业药师资格考试的药学工作者的需要,我们编写了这本综合性的分析化学学习指导书。

本书内容包括:绪论、误差和分析数据处理 2 章,化学定量分析 5 章,仪器分析 14 章,共 21 章,还配有模拟试题 4 套。

每章分为两部分,第一部分是学习要点详解,按照掌握、熟悉和了解三个层次介绍;第二部分是真题模拟与解析,内容包括:A型题(最佳选择题)、B型题(配伍选择题)、X型题(多项选择题)、判断题、填空题、问答题和计算或光谱解析题。各种类型题都有详解。对难度较大的习题在给出答案的同时还对解题的思路进行了具体的阐述。

为了便于自学,本书还配有 4 套模拟试题,覆盖了化学分析、仪器分析的全部内容。这些试题精选于各编写单位的本科考试题和研究生入学考试题以及执业药师试题。

本书由沈阳药科大学赵怀清主编。参加编写的有:沈阳药科大学赵怀清、袁波,山东大学药学院王磊,山西医科大学药学院白小红,华中科技大学同济医学院同济药学院彭彦,西安交通大学理学院郭琦,佳木斯医科大学药学院高金波,广东药学院黄庆华。模拟试题由各编写单位提供。由赵怀清负责统稿、修改和定稿。参编者都是长期从事分析化学教学工作的教师,具有丰富的教学经验,相信本书能够为广大在校本科生、参加硕士研究生入学考试的考生及参加执业药师资格考试的药学工作者提供很好的帮助。

由于编者水平有限和时间仓促,对书中存在的错误和疏漏,恳请专家和读者批评指正。

编　　者

目 录

第 1 章 绪论	(1)
第 2 章 误差和分析数据处理	(3)
第 3 章 滴定分析法概论	(18)
第 4 章 酸碱滴定法和非水滴定法	(28)
第 5 章 配位滴定法	(47)
第 6 章 氧化还原滴定法	(64)
第 7 章 沉淀滴定法和重量分析法	(76)
第 8 章 电位法和永停滴定法	(86)
第 9 章 光谱分析法概论	(100)
第 10 章 紫外-可见分光光度法	(106)
第 11 章 荧光分析法	(124)
第 12 章 红外吸收光谱法	(129)
第 13 章 原子吸收分光光度法	(141)
第 14 章 核磁共振波谱法	(152)
第 15 章 质谱法	(172)
第 16 章 色谱分析法概论	(201)
第 17 章 气相色谱法	(214)
第 18 章 平面色谱法	(227)
第 19 章 高效液相色谱法	(237)
第 20 章 毛细管电泳法	(248)
第 21 章 色谱联用技术	(254)
模拟试卷一(化学分析)	(258)
模拟试卷二(仪器分析)	(264)
模拟试卷三(综合)	(271)
模拟试卷四(综合)	(279)

第1章 絮 论

学习要点详解

一、分析化学的任务和作用★

分析化学是研究物质组成、含量、结构和形态及其他多种信息的一门科学。分析化学是化学的一个重要分支。分析化学的任务是：鉴定物质的化学组成、测定各组分的含量及确定物质的化学结构。

分析化学在科学的研究和国民经济发展中都起着重要的作用。

科学研究 化学学科本身的发展离不开分析化学。许多定理、理论都是用分析化学的方法确证的。在环境科学、能源科学、空间科学、天文学、考古学等领域都要应用分析化学的手段，进行本学科的研究。现在，分析化学已经成为“从事科学的研究的科学”。自然科学是研究物质及其变化的科学，分析化学作为研究物质及其变化的重要方法和手段而被运用到各学科领域中。

经济建设 在经济建设中，分析化学起着重要的作用。在农业生产中，土壤的成分和性质的测定，化肥、农药的分析及农作物生长过程的研究，都必须应用分析化学的方法。在工业生产中，资源的勘探，油田、煤矿、钢铁基地的选定，工业原料的选择，工业流程的控制，成品的检验以及“三废”处理和综合利用，都有赖于分析化学提供信息。

医药卫生 临床检验、疾病诊断、病因调查、新药研制、药品质量的全面控制、中草药有效成分的分离和测定、药物代谢和药动学研究、药物制剂的稳定性、生物利用度和生物等效性研究等都离不开分析化学。

药学教育 在药学专业教育中，分析化学是一门重要的专业基础课，其理论知识和实验技能在药物分析学、药物化学、天然药物化学、调剂学、药理学和中药学等各个学科都有广泛应用。

二、分析化学方法的分类★

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，分析方法可分为许多种类。简要说明如下：

1. 按照分析任务分类

定性分析 确定物质是由哪些元素、离子、基团或化合物组成的；

定量分析 测定试样中某一或某些组分的含量；

结构分析 研究物质的分子结构或晶体结构；

形态分析 研究物质的价态、晶态、结合态等性质。

分析化学

2. 按照分析对象分类

无机分析 分析的对象是无机物；
有机分析 分析的对象是有机物。

3. 按照分析方法的测定原理分类

化学分析 化学分析法(chemical analysis)是以物质的化学反应为基础的分析方法。化学分析法历史悠久,是分析化学的基础,又称为经典分析法。

根据分析化学反应的现象和特征鉴定物质的化学成分,称为化学定性分析;根据分析化学反应中试样和试剂的用量,测定物质中各组分的相对含量,称为化学定量分析。化学定量分析又分为重量分析与滴定分析或容量分析,只适用于常量组分的分析。

仪器分析 仪器分析是以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法。由于它们都借助于仪器进行测量,所以称为仪器分析。

根据光学性质建立起来的光学分析法,如原子光谱有原子发射光谱、原子吸收光谱法等,分子光谱有紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱法、分子荧光法、化学发光法和生物发光法等;根据电化学性质建立起来的电分析法,如电位分析法、电导分析法、电解分析法等;还有分离分析方法,如高效液相色谱法、气相色谱法等。另外,还有质谱法、核磁共振波谱法等。

仪器分析的特点是检测灵敏、快速、准确,适用于生产过程中的控制分析,尤其适用于微量组分测定。

4. 按照试样用量的多少分类

常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析 常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析所需试样量列于表 1-1。

表 1-1 各种分析方法的试样用量

分析方法	试样质量(mg)	试液体积(ml)
常量分析法	>100	>10
半微量分析法	100~10	10~1
微量分析法	10~0.1	1~0.01
超微量分析法	<0.1	<0.01

5. 按照分析方法所起的作用分类

例行分析 是指一般实验室在日常生产或工作中的分析,又称为常规分析。例如,药厂质检室的日常分析工作即是例行分析。

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。

(赵怀清)

第2章 误差和分析数据处理

学习要点详解

一、观测值的准确度和精密度★★★

1. 准确度(accuracy)与误差(error)

准确度是指观测值与真实值接近的程度(在不知真实值的情况下,常以多次测定结果的平均值来代替真实值)。其大小用绝对误差和相对误差表示。

(1) 绝对误差: 绝对误差是指观测值 x 与真值 μ 之差, 即: $\delta = x - \mu$ 。

注意: ①有正负之分; ②有单位; ③进行多次测量时: $\delta = \bar{x} - \mu$ 。

(2) 相对误差: 相对误差是指绝对误差在真值中所占的比例。

$$\delta_r = \frac{\delta}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%.$$

注意: ①有正负之分; ②无单位。

2. 精密度(precision)与偏差(deviation)

精密度是指平行测量的各观测值(实验值)之间相互接近的程度。其大小用偏差等表示, 包括: 绝对偏差、相对偏差、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、相对标准偏差等。

(1) 绝对偏差和相对偏差: 各单次测得值(x_i)与多次测量结果的平均值(\bar{x})之差称为绝对偏差(d_i)。

$$d_i = x_i - \bar{x}.$$

注意: ①有正负; ②有单位; ③各次偏差的代数和为零。

绝对偏差(d_i)与平均值的比值, 用百分数表示, 称为相对偏差。

$$\text{相对偏差} = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\%.$$

(2) 平均偏差和相对平均偏差: 单次测定的算术平均偏差(\bar{d})可按下式计算:

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|. \text{ 注意: 均为正值。}$$

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

(3) 标准偏差和相对标准偏差: 在测定次数不多($n < 30$)时, 标准偏差(s)可由下式定义和表示:

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

分析化学

当测量次数无限增多时总体标准偏差(σ)可由下式定义和表示:

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

相对标准偏差 $RSD(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$ 。

3. 准确度与精密度的关系

- (1) 精密度是保证准确度的前提;
- (2) 精密度好,不一定准确度高;
- (3) 只有精密度高准确度也高的数据才是一组好数据。

二、系统误差(systematic error)和偶然误差(accidental error)★★

1. 系统误差

(1) 定义和性质:系统误差是由某些比较确定的原因引起的,具有恒定性和单项性,增加测定次数不能使其减小,其大小方向可以测定。也称可定误差(determinate error)、可测误差及恒定误差。

(2) 产生原因:方法不完善,仪器不准确,试剂不纯,操作不严格等。

(3) 减免方法:改进实验方法,校正仪器,采用合适的方法测定出相应误差的大小,再从结果中扣除。合适的方法有:

① 空白试验:空白试验是指用溶剂代替试样,按照与测定试样相同的条件进行的平行试验。通过空白试验可得到空白值,从试样分析结果中扣除空白值,以减免试剂、蒸馏水和容器中含有被测组分或干扰杂质的影响,从而提高分析结果的准确度。

② 对照试验:对照试验是指用纯品或标准试样代替试样,按照与测定试样相同的条件进行的平行试验。很多系统误差都可用该试验进行校正,它是检验系统误差的有效方法。

③ 回收试验:是取两份相同质量的试样,用相同的方法进行处理,于一份试样中加入含有已知量的被测组分的纯物质,然后平行测定这两份试样,两份测定结果的差值即为加入纯物质的质量,最后计算加入的纯物质的量是否定量回收,从而判断分析过程是否存在系统误差。

2. 偶然误差

(1) 定义和性质:偶然误差是由于一些难以控制的偶然因素所引起的误差。这种误差的值时大时小,时正时负,是可变的,是难以测定的,但服从正态分布规律。也称随机误差、不可测误差。

(2) 产生原因:随机误差的来源很多,如温度、气压、湿度或电压的微小波动,天平刀口与刀承的接触情况稍有变动,砝码在天平盘中的位置两次不一致,滴定管读数估计不够准确及仪器的稳定性稍差等。

随机误差的出现表面上似乎没有规律,但经过大量的实践发现,随机误差仍有规律可循。此规律服从正态分布:

① 绝对值小的误差出现的几率大,绝对值大的误差出现的几率小,特大的误差出现的几率最小。

② 大小相近的正误差和负误差出现的几率大致相等。

③减免方法：增加测定次数，求平均值。

三、误差的传递★

1. 系统误差的传递规律

(1) 和、差的绝对误差等于各测量值绝对误差的和、差；

(2) 积、商的相对误差等于各测量值相对误差的和、差。

2. 偶然误差的传递规律——极值误差法

(1) 和、差的最大绝对误差等于各测量值绝对误差绝对值的和、差；

(2) 积、商的最大相对误差等于各测量值相对误差绝对值的和、差。

3. 偶然误差的传递规律——标准偏差法

(1) 和、差结果的标准偏差的平方等于各测量值标准偏差的平方和；

(2) 积、商的相对标准偏差的平方等于各测量值相对标准偏差的平方和。

注意：标准偏差法只是处理偶然误差的传递问题，在处理时须先将系统误差消除。

四、有效数字(significant figure)及其运算规则★★★

1. 有效数字的定义

有效数字是指在分析工作中实际能够测量得到的数字(包括1位欠准数字)。

2. 有效数字的位数确定

(1) 在1~9的数字中，每个数字都是一位有效数字。0既可以是有效数字，也可以只起定位作用，应视具体情况而定。如，在数字0.005 080g中，数据5和8中间的0和数字8后面的0都是有效数字，而数字5前面的两个0则不是有效数字。

(2) 在变换单位时，有效数字的位数不能改变。

(3) 当一个数字很大或很小时，用科学计数法书写。如0.000 204可写为 2.04×10^{-4} ；又如26 000，若要求3位有效数字，则可写为 2.60×10^4 。

(4) 遇到倍数、分数或常数时，它们的有效数字的位数可以认为是无穷多位。

(5) 对数值的有效数字的位数，如pH、pK、pM、lgc、lgK等，其有效数字的位数只取决于小数(尾数)部分的位数。例如pH=4.36，其有效数字的位数为二位，而不是三位，因为其 $[H^+]=4.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 为二位有效数字。

3. 修约规则

有效数字的修约规则是“四舍六入，五留双”。应说明的是当5后面还有数字时，在进行修约时，应向前进1；5后面无数字或都为0时，视前面的数字而定。前面为奇数时，进1使之成为偶数；前面已为偶数时，5则舍弃。

例：将观测值2.315 0, 2.325 0, 2.325 3修约为3位有效数字。则2.315 0修约为2.32, 2.325 0修约为2.32, 2.325 3修约为2.33。

4. 运算规则

(1) 加减法：当几个数相加减时，和(或)差的有效数字位数的保留，应以小数点后有效数字位数最少的那个数据为依据，即绝对误差最大的那个数据。如： $3.20 + 16.145 + 0.258 = 19.60$ 。

(2) 乘除法：当几个数据相乘除时，积或商的有效数字位数的保留，取决于相对误差最大的

分析化学

那个数据,即以有效数位数最少的那个数据为依据进行修约。如: $0.023\ 58 \times 8.23 \times 10.28 \div 128.16 = 0.015\ 6$ 。

注意:在计算过程中,加减运算时,首数为 8 或 9 的数字要多看一位;乘除运算时,可以多留一位数字,得出结果后再按规则留取相应的位数。

五、有限量测量数据的统计处理★★

1. 置信度与置信区间

(1) 置信度(置信水平):真值在置信区间出现的几率(用 P 表示)。

(2) 置信区间:在某一置信水平时,以测定结果为中心,包括总体均值在内的可信范围(即真值出现的范围)。

(3) 置信度与置信区间的关系:置信度不变时,增加测定次数(n),置信区间变小; n 不变时,置信度提高,置信区间变大。

(4) 置信度与置信区间的计算:统计学证明,平均值的标准偏差为 $S_{\bar{x}} = S/\sqrt{n}$, 平均值的置信区间可表示为 $\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$, 其中 $t = (x - \mu)/s$ (可查表确定 t 值)。当测定次数 n 小于 5 时, $s_{\bar{x}}$ 随测定次数的增加而迅速变小,但在 $n > 5$ 后变化趋缓,而当 $n > 10$ 后,变化甚微。测定 20 次的 t 值与测定无限次的 t 值非常接近,因此过多增加测定次数对减小偶然误差已失去实际意义。所以一般分析 3~5 次,要求较高的分析一般为 5~9 次即可满足要求。

2. 显著性检验

显著性检验主要用于系统误差、偶然误差判断,在分析化学中常用 t 检验法、 F 检验法。

(1) t 检验法:准确度的显著性检验(即检测有无系统误差存在)。

① 样本与标准值的 t 检验:样本平均值与标准值的 t 检验可由下式计算 t 值。

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s} \cdot \sqrt{n}$$

求出 t 值后查 t 分布表得相应的 $t_{a,f}$ 值,若 $t \geq t_{a,f}$,说明 \bar{x} 与 μ 存在显著性差异;若 $t < t_{a,f}$,说明 \bar{x} 与 μ 无显著性差异。

② 两样本间均值的 t 检验:计算公式如下,

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

$$\text{式中 } S_R = \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

若 $t \geq t_{a,f}$,则两个均值存在显著性差异(即两组均值间存在系统误差);若 $t < t_{a,f}$,说明两个均值间无显著性差异。

(2) F 检验法:精密度的差别检验。常用于两种方法测定同一样本精密度的检验和不同人用同一方法测定同一样本精密度的检验。其检验步骤如下:

① 计算 F 值: $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$ ($S_1 > S_2$);

② 查 F 值表得 F_{a,f_1, f_2} 值;

③ 比较:当 $F \geq F_{a,f_1, f_2}$ 时,说明两组数据的精密度存在显著性差异;若 $F < F_{a,f_1, f_2}$,则不存

在显著性的差异。

(3) Q 检验法和 G 检验法: 用来检验可疑观测值是否可以舍弃。

① Q 检验法: 舍弃商法, 按照下列步骤进行。

- 将分析数据由小到大进行排列: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$;
- 算出分析数据的极差: $x_n - x_1$;
- 算出可疑值 x_1 或 x_n 与其紧邻值之差: $x_2 - x_1$ 或 $x_n - x_{n-1}$;
- 用极差除邻差, 得舍弃商(Q):

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \text{ 或 } Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1};$$

e. 比较舍弃商: 如果计算的舍弃商(Q)大于或等于表中的舍弃商($Q_{\text{表}}$), 该可疑值就应舍弃, 否则应保留。

② G 检验法的检验步骤如下:

- 算出包括可疑值在内的平均值;
- 算出可疑值 x_1 或 x_n 与平均值之差;
- 算出包括可疑值在内的标准偏差;
- 用标准偏差除可疑值与平均值之差, 得统计量 G 值:

$$G = \frac{\bar{x} - x_1}{S} \text{ 或 } G = \frac{x_n - \bar{x}}{S};$$

e. 比较: 如果计算的统计量(G)大于或等于表中的统计量($G_{\text{表}}$), 就应将该可疑值舍弃, 否则应该保留。

总之, 在实际处理数据的过程中, 应先用 Q 检验或 G 检验判断可疑值是否可以舍弃, 然后再进行 F 检验, 当检验无显著性差异时, 最后进行 t 检验。

六、相关分析和回归分析★

1. 相关系数——衡量两个变量间相关性的参数

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

相关系数 γ 是一个介于 0 和 ±1 之间的数值。当 $\gamma = \pm 1$ 时, 表示观测值 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), (x_3, y_3) \dots$ 处于一条直线上; 当 $\gamma = 0$ 时, 观测值呈杂乱无章的非线性关系。 $\gamma > 0$ 正相关, $\gamma < 0$ 负相关。

2. 回归分析

用最小二乘法求出回归系数 a 与 b , 则回归方程为: $\bar{y} = a + bx$ 。

$$\text{其中, } a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} \text{ 及 } b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}.$$

通常在回归分析中, $0.90 < \gamma \leq 0.95$ 表示一条平滑的直线; $0.95 < \gamma \leq 0.99$ 表示一条良好的直线; $\gamma > 0.99$ 表示线性关系很好。

真题模拟与解析

一、A型题(最佳选择题)

1. 某人对试样分析共测定 5 次,求得的各次观测值的偏差分别为: +0.04, -0.02, +0.01, +0.06, -0.02。问此偏差计算结果是
A. 正确的
B. 不正确
C. 说明测定误差小
D. 说明测定误差大
2. 如果要求分析结果达到 0.1% 的准确度, 使用滴定管测量标准溶液的体积时, 至少应消耗
A. 10 ml B. 15 ml
C. 20 ml D. 30 ml
3. 从精密度好就可判断分析结果准确度的前提是
A. 偶然误差小 B. 系统误差小
C. 操作误差不存在 D. 相对偏差小
4. 对某试样进行多次平行测定, 获得其中硫的平均含量为 3.25%, 则其中某个观测值(如 3.15%)与此平均值之差为该次测定结果的
A. 绝对误差 B. 相对误差
C. 绝对偏差 D. 相对偏差
5. 下列叙述正确的是
A. 精密度指多次测定结果之间的一致程度
B. 准确度指观测值与平均值接近的程度
C. 精密度高是准确度高的先决条件
D. 精密度高,系统误差一定小
6. 在滴定分析中,导致系统误差出现的是
A. 试样未经充分混匀
B. 滴定管的读数读错
C. 滴定时有液滴溅出
- D. 砝码未经校正
7. 关于提高分析准确度的方法,以下描述正确的是
A. 增加平行实验次数,可以减小系统误差
B. 做空白实验可以估算出试剂不纯等因素带来的误差
C. 回收实验可以判断分析过程是否存在偶然误差
D. 通过对仪器进行校正减免偶然误差
8. 公式 $\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$ 可用于估计
A. 标准偏差的大小
B. 置信度的大小
C. 指定置信度下置信区间的大小
D. 相对误差的大小
9. 根据分析结果求得置信度为 95% 时, 平均值的置信区间是 $(28.05 \pm 0.13)\%$, 意指
A. 在 (28.05 ± 0.13) 区间内包括总体平均值 μ 的把握有 95%
B. 未来测定的实验平均值 \bar{x} , 有 95% 落入 (28.05 ± 0.13) 区间中
C. 有 95% 的把握, 总体平均值 μ 落入 (28.05 ± 0.13) 区间中
D. 已测定数据中, 有 95% 落入 (28.05 ± 0.13) 区间中
10. 下列叙述正确的是
A. 溶液 pH 为 11.32, 读数有四位有效数字
B. 0.015 0g 试样的质量有 4 位有效数字
C. 测量数据的最后一位数字不是准确值
D. 从 50ml 滴定管中, 可以准确放出 5.000ml 标准溶液
11. 测定矿石试样中铁的百分含量,结果为: 11.53%, 11.51% 及 11.55%。如果第 4

- 个测定结果不被 Q 检验(置信度为 90%)所舍弃其最高值和最低值应是(已知 $n=4$, $Q_{0.90}=0.76$)
- 11.53%, 11.51%
 - 11.51%, 11.55%
 - 11.67%, 11.38%
 - 11.76%, 11.44%
12. 测定次数一定时, 置信度越高, 则平均值的置信区间
- 越宽
 - 越窄
 - 不变
 - 不一定
13. 两组数据进行显著性检验的基本步骤是
- 可疑数据的取舍 → 精密度检验 → 准确度检验
 - 可疑数据的取舍 → 准确度检验 → 精密度检验
 - 精密度检验 → 可疑数据的取舍 → 准确度检验
 - 精密度检验 → 准确度检验 → 可疑数据的取舍
14. 某分析方法按 $R=6X+4Y$ 的关系计算结果。设 X 的标准偏差为 0.1, 结果 R 的标准偏差为 1.0, 则 Y 的标准偏差为
- 0.1
 - 0.01
 - 0.2
 - 0.5

二、B 型题(配伍选择题)

[1-6] 判断下列情况可产生

- 正误差
 - 负误差
 - 无影响
 - 不确定
- 以标准溶液滴定某样品。因滴定管未洗净, 滴定时管内壁挂有液滴
 - 以 $K_2Cr_2O_7$ 为基准物, 用碘量法标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度时, 滴定速度过快, 并过早读出滴定管读数
 - 标定标准溶液的基准物, 在称量时吸潮了(直接法标定)

- 配制标准溶液时, 溶液未摇匀
- 基准物硼砂中的部分结晶水失去, 用此标定盐酸溶液的浓度时
- 在用基准物质标定标准溶液时, 锥形瓶没有烘干

[7-11] 请指出下列情况可产生

- 方法误差
 - 仪器误差
 - 试剂误差
 - 操作误差
 - 偶然误差
- 砝码受到腐蚀
 - 试剂中含有被测定的离子, 指示剂的变色点与计量点不一致
 - 读取滴定管的读数时, 最后一位数字估计不准
 - 某人在观察酚酞指示剂时, 总是颜色偏重
 - 容量瓶与移液管不配套

[12-17] 下列各数据有效数字的位数

- 一位
 - 二位
 - 三位
 - 四位
 - 五位
 - 六位
 - 不确定
- $\pi=3.141\ 59$
 - $pH=12.08$
 - 1.01×10^{-8}
 - $V_{NaOH}=25.70ml$
 - $x=2.070\ 0$
 - 1 000

[18-20] 请选择用哪种检验方法进行检验是正确的

- Q 或 G 检验法

分析化学

- B. t 检验法
 - C. μ 检验法
 - D. F 检验法
18. 有一组测量值, 其总体标准偏差 σ 为未知, 要判断得到这组数据的分析方法是否可靠
19. 有一组平行测定所得的分析数据, 要判断其中是否有异常值, 应采用
20. 要判断两人分析得到的两组数据间精密度有无显著性差异
- 三、X型题(多项选择题)**
1. 下列有关随机误差的论述中正确的是
 - A. 随机误差具有单向性
 - B. 随机误差是由一些不确定的偶然因素造成的
 - C. 随机误差在分析中是不可避免的
 - D. 绝对值等同的正、负随机误差出现的概率均等
 2. 在下述方法中, 减免分析测定中系统误差的是
 - A. 进行对照试验
 - B. 增加测定次数
 - C. 做空白试验
 - D. 校准仪器
 3. 下列定义中正确的是
 - A. 绝对误差是观测值与真实值之间的差
 - B. 相对误差是绝对误差在真实中所占百分比的分数
 - C. 偏差是指观测值与各次测量结果的平均值之差
 - D. 总体平均值就是真值
 4. 在分析测定中下列哪些是错误的
 - A. 用 50ml 量筒, 可以准确量出 15.00ml
 - B. 从 50ml 滴定管中, 可以准确放出 15.00ml 标准溶液
 - C. 在测量中, 测量数据的最后一一位数字不是准确值
 - D. 感量为 $\pm 0.1\text{mg}$ 的分析天平, 称量的质量总是四位有效数字
 5. 关于准确度和精密度关系不正确的是
 - A. 精密度高, 准确度一定也高
 - B. 准确度高, 要求精密度也高
 - C. 精密度高, 是保证准确度高的先决条件
 - D. 两者没有关系
6. 下列表述中正确的是
- A. 置信水平越高, 测定的可靠性越高
 - B. 置信水平越高, 置信区间越宽
 - C. 置信区间的大小与测定次数的平方根成反比
 - D. 置信区间的位置取决于测定的平均值
7. 系统误差是有固定原因引起的, 主要包括
- A. 仪器误差
 - B. 方法误差
 - C. 试剂误差
 - D. 操作误差
- 四、判断题**
1. 增加测定次数可以提高分析结果的准确度。 ()
 2. 溶解试样的水中含有干扰组分所引起的误差为系统误差。 ()
 3. 相对平均偏差越小, 分析结果的准确度越高。 ()
 4. 基准物质不纯所引起的试剂误差, 一般用对照试验进行校正。 ()
 5. 误差是以真值为标准, 偏差是以平均值为标准。 实际工作中真值无法准确知道, 所得的只是相对正确的平均值, 故获得的所谓“误差”, 实质上仍是偏差。 ()
 6. 滴定管读数的最后一位估计不准确, 属于随机误差。 ()
 7. 数据 0.065 48 修约成两位有效数字后, 应为 0.07。 ()
 8. 等臂分析天平两臂不等长时属于系统误差。 ()
 9. 甲乙两人同时分析血清中含氯量时, 每次取样 1.00ml, 分析结果的报告为: 甲为 105mmol/L; 乙为 105.30mmol/L。 乙的报告比甲正确。 ()
 10. 精密度高, 准确度一定好。 ()
 11. 精密度高, 偶然误差一定小。 ()

12. 准确度的高低用标准偏差来表示。()

五、填空题

1. 常用的分析天平可以称准到_____mg,一般化学分析要求相对误差小于_____%,故用减量法称取试样时,至少应称取_____g。

2. 准确度是表示观测值与_____之间符合的程度,它表示测定结果的_____性;用_____表示。

3. 系统误差是由_____引起的,主要包括_____、_____、_____和_____等四个方面的误差,系统误差主要的特点是_____、_____、_____.消除系统误差的方法是_____。

4. 偶然误差是由_____引起的,服从_____规律,该规律是(1)_____,(2)_____,(3)_____.因此可采取_____的措施减免偶然误差。

5. 空白试验是指在与测定试样完全相同的条件下,以_____代替试样所进行的平行试验;对照试验是指在与测定试样完全相同的条件下,以_____代替试样所进行的平行试验。

6. 下列算式中,若每一个测得数据的最末一位均有±1的绝对误差,则数据0.2028在计算结果中引入的相对误差_____。

$$x = \frac{0.6070 \times 30.25 \times 45.82}{2 \times 0.2082 \times 1000}$$

7. 置信度一定时,增加测定次数n,置信区间变_____;n不变时,置信度提高,置信区间变_____。

8. 现有两组分析数据,欲比较它们精密度间有无显著性差异,则应当用_____;欲比较它们的平均值是否有无显著性差异则应当用_____。

9. 用相同的方法对同一个试样平行测定多次,得到的n次测定结果相互接近的程度,称为_____.观测值与真值之间接近

的程度,称为_____.精密度的好坏,可用各类_____来衡量。

10. 某次测量结果的平均值的置信区间表示

为 $x \pm t_{0.05,8} \frac{s}{\sqrt{n}} = 10.59\% \pm 0.03$,它表示置信度为_____,测量次数为_____,测量结果的最低值是_____,测量结果的最高值是_____。

六、问答题

1. 计算下列各式的结果

$$(1) 7.9936 + 8.56 - 3.258$$

$$(2) 0.2358 \times 25.86 \times 105.996 \div 35.45$$

$$(3) \frac{7.63 + 0.247 \times 25.39 - 8.45 \times 1.7506 \times 10^{-4}}{35.451 + 58.47}$$

$$(4) \text{pH} = 4.06, \text{换算成} [\text{H}^+] = ?$$

2. 在置信度为95%时,欲使平均值的置信区间不超过±s,问至少要平行测定几次?

(已知n=4时, $t_{0.05,3}=3.18$;n=5时, $t_{0.05,4}=2.78$;n=6时, $t_{0.05,5}=2.57$;n=7时, $t_{0.05,6}=2.45$)

3. 某标准溶液的浓度,其三次平行测定的结果为0.1023 mol/L,0.1020 mol/L和0.1024 mol/L。如果第四次测定结果不为Q检验法(n=4时, $Q_{0.90}=0.76$)所弃去,其最高值应为多少?(单位:mol/L)

4. 甲、乙两人同时分析血清中的磷时,每次取样0.25ml,分析结果分别报告为:甲0.63 mmol/L,乙0.6278 mmol/L。试问哪一份报告是合理的?为什么?

5. 为何标准偏差能更好地衡量一组数据的精密度?

6. 在置信度相同的条件下,置信区间是大一点好还是小一点好?为什么?

七、计算题

1. 用移液管移取NaOH溶液25.00ml,用0.1000 mol/L HCl标准溶液滴定,用去30.00ml,已知移液管移取溶液时的标准