

Fenxihuaxue 分析化学

疑难解析

Yinan Jiexi

李政一 编著

匹配考试大纲，提炼课程要点，总结解题思路，提升学习能力

【要点与难点】——将教科书由厚变薄，轻松加强记忆

【习题解答与分析】——逐一解题，掌握解题思路 and 技巧

【扩充与提高】——内容进阶，为考研做知识储备

【检测试题】——考题演练，积累实战技能

【检测试题答案】——对照答案，总结经验教训



化学工业出版社

分析化学疑难解析



李政一 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学疑难解析/李政一编著. —北京: 化学工业出版社, 2008.1

ISBN 978-7-5025-6078-2

I. 分… II. 李… III. 分析化学 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 204221 号

责任编辑: 孟 嘉 傅四周

装帧设计: 关 飞

责任校对: 周梦华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 16 字数 578 千字 2008 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

分析化学广泛应用于科学技术和国民经济的各个领域并在其中发挥着重要的作用。分析化学在高等院校有关专业中占有重要的地位,是化学、化工类各专业必修的基础课。随着经济和科学技术的发展,教育改革不断深化,新课程不断增多,各门课程的学时数不断压缩,而教学内容又较多,课堂上只能将最主要的内容进行讲解。此外,要求报考研究生的人数逐年增加。为此学生们普遍要求能有一本适合的分析化学参考书,以便对其中的基本概念、基本理论和基本计算得以更深刻的理解,对疑难问题有明确解答,并可以通过更多的练习得到提高。为满足学生和教学的要求,笔者将多年教学工作中积累的学习分析化学的疑难问题汇总,编写了《分析化学疑难解析》这本书。本书包括绪论、误差及分析数据的统计处理、滴定分析、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、电位分析法、吸光光度法、气相色谱法,以及分析化学中常用的分离和富集方法以及定量分析的一般步骤等共十一章。本书的特点是,每一章都提出了要点和难点,对每一章要点和难点所涉及的基本概念、基本理论和基本计算进行了简明叙述,对难理解的问题做出了相应的解释。在本书中还精解了分析化学教学中的各类习题和部分较难解答和较难理解的思考题,对测试题中的选择题、填空题、问答题和计算题给出了答案,以便读者自学和自检。

《分析化学疑难解析》既适于本科学生也适于报考研究生的读者选用,另外还可作为相关教师和科技人员的参考书。

要感谢化学工业出版社领导的大力支持,特别要感谢本书的责任编辑,正是他们的精心加工、认真核对,为本书增光不少。

由于编者学识水平所限,书中难免存在遗漏和不足,敬请各位专家和读者提出宝贵意见。

编 者
2007 年 12 月

目 录

第1章 绪论	1	3.5.2 在间接滴定法中的计算	26
1.1 分析化学的任务和作用	1	3.5.3 被测组分质量分数的计算	26
1.2 分析方法的分类	1	3.6 习题解答与分析	27
1.2.1 化学分析方法	1	3.6.1 思考题	27
1.2.2 仪器分析方法	1	3.6.2 习题	28
1.3 分析化学的进展简况	2	3.7 扩充与提高	31
第2章 误差及分析数据的统计处理	3	3.8 检测试题	32
2.1 要点与难点	3	3.8.1 选择题	32
2.2 绝对误差与相对误差	3	3.8.2 填空题	33
2.3 绝对偏差与相对偏差	3	3.8.3 问答题	34
2.4 准确度与精密度的关系	3	3.8.4 计算题	34
2.5 系统误差与随机误差	4	3.8.5 检测试题答案	35
2.5.1 系统误差及其产生的原因	4	第4章 酸碱滴定法	41
2.5.2 随机误差及其产生的原因	4	4.1 要点与难点 I	41
2.6 随机误差的正态分布	4	4.2 酸碱质子理论	41
2.7 t 分布与平均值的置信区间	5	4.3 多元酸碱 K_a 与 K_b 的对应关系	41
2.8 有效数字及其运算规则	6	4.4 分布曲线及应注意的问题	42
2.8.1 有效数字的运算规则	6	4.5 酸碱溶液 pH 的计算	43
2.8.2 数字修约规则	6	4.5.1 质子条件	43
2.9 标准曲线的回归分析	7	4.5.2 质子条件选择步骤	43
2.9.1 一元线性回归方程	7	4.6 习题解答与分析 I	43
2.9.2 相关系数	7	4.6.1 思考题 I	43
2.10 习题解答与分析	7	4.6.2 习题 I	45
2.10.1 思考题	7	4.7 扩充与提高 I	51
2.10.2 习题	9	4.7.1 强酸(强碱)溶液 pH 的计算	51
2.11 扩充与提高	12	4.7.2 多元酸(碱)溶液 pH 的计算	52
2.11.1 标准偏差	13	4.7.3 弱酸混合溶液	53
2.11.2 显著性检验	14	4.8 要点与难点 II	53
2.11.3 误差的传递	15	4.9 酸碱滴定法的基本原理	53
2.12 检测试题	16	4.9.1 强酸强碱滴定的滴定曲线	53
2.12.1 选择题	16	4.9.2 一元弱酸(碱)滴定的滴定曲线	54
2.12.2 填空题	17	4.9.3 多元酸(碱)的滴定	54
2.12.3 问答题	17	4.9.4 混合酸的滴定	54
2.12.4 计算题	18	4.10 习题解答与分析 II	54
2.12.5 检测试题答案	19	4.10.1 思考题 II	54
第3章 滴定分析	24	4.10.2 习题 II	58
3.1 要点与难点	24	4.11 扩充与提高 II	60
3.2 间接法配制标准溶液	24	4.11.1 火碱、纯碱或者混合碱的分析与鉴别	60
3.3 物质的量浓度	25	4.11.2 终点误差	60
3.4 滴定度	25	4.12 要点与难点 III	61
3.5 滴定分析结果的计算	25	4.13 典型酸碱滴定法应用示例分析	61
3.5.1 在直接滴定法中的计算	25		

4.14 习题的解答与分析	62
4.14.1 思考题Ⅲ	62
4.14.2 习题Ⅲ	64
4.15 扩充与提高Ⅲ	71
4.15.1 溶剂的分类和性质	71
4.15.2 碱的滴定	71
4.15.3 酸的滴定	72
4.16 检测试题	73
4.16.1 选择题	73
4.16.2 填空题	74
4.16.3 问答题与分析方案设计	75
4.16.4 计算题	75
4.16.5 检测试题答案	77
第5章 配位滴定法	86
5.1 要点与难点	86
5.2 外界条件对 EDTA 与金属离子的配合物稳定性的影响	86
5.2.1 EDTA 的酸效应与酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$	87
5.2.2 金属离子的配位效应及其副反应系数 α_M	87
5.2.3 混合配位效应	87
5.2.4 条件稳定常数	87
5.2.5 配位滴定中 pH 条件的控制	87
5.3 滴定曲线	88
5.4 使用金属指示剂应注意的问题	88
5.4.1 金属指示剂及其作用原理	88
5.4.2 封闭与僵化现象	89
5.4.3 不同滴定方式的终点颜色变化特点	89
5.5 混合离子分别滴定	89
5.5.1 用控制溶液酸度的方法分别滴定时应注意的问题及示例	89
5.5.2 用掩蔽和解蔽的方法分别滴定时应注意的问题及示例	89
5.5.3 用其他配位剂滴定的示例	90
5.6 配位滴定方式及其应用	90
5.7 习题解答与分析	91
5.7.1 思考题	91
5.7.2 习题	93
5.8 扩充与提高	97
5.8.1 终点误差	97
5.8.2 准确滴定判别式	98
5.8.3 分别滴定判别式	98
5.9 检测试题	98
5.9.1 选择题	98
5.9.2 填空题	100
5.9.3 问答题以及分析方案设计	101
5.9.4 计算题	101
5.9.5 检测试题答案	103

第6章 氧化还原滴定法	116
6.1 要点与难点	116
6.2 条件电极电位与外界条件的影响	116
6.2.1 电极电位的应用	116
6.2.2 条件电极电位	116
6.2.3 外界条件对电极电位的影响	117
6.3 氧化还原反应进行的程度	117
6.4 氧化还原反应的速率与影响因素	117
6.5 氧化还原滴定曲线及终点的确定	118
6.5.1 氧化还原滴定曲线	118
6.5.2 氧化还原指示剂与滴定终点的确定	118
6.6 氧化还原滴定法的预处理	118
6.7 氧化还原滴定法	119
6.8 高锰酸钾法中应注意的问题	119
6.9 重铬酸钾法中应注意的问题	119
6.10 碘量法中应注意的问题	119
6.11 习题解答与分析	120
6.11.1 思考题	120
6.11.2 习题	121
6.12 扩充与提高	131
6.13 检测试题	132
6.13.1 选择题	132
6.13.2 填空题	133
6.13.3 问答题	134
6.13.4 计算题	135
6.13.5 检测试题答案	136
第7章 电位分析法	141
7.1 要点与难点	141
7.2 参比电极与指示电极	141
7.2.1 参比电极	141
7.2.2 常用的指示电极	141
7.3 电位测定法	142
7.3.1 电池的表达式	142
7.3.2 电位测定法——pH 的电位测定	142
7.3.3 离子活(浓)度的测定	142
7.3.4 影响测定准确度的因素	142
7.3.5 电位分析法计算示例	143
7.4 电位滴定法	144
7.4.1 电位滴定法的基本原理	144
7.4.2 电位滴定终点的确定方法	144
7.4.3 各类电极在滴定中的应用	145
7.4.4 H_3PO_4 电位滴定	145
7.5 习题解答与分析	145
7.5.1 思考题	145
7.5.2 习题	147
7.6 扩充与提高	157
7.7 检测试题	157
7.7.1 选择题	157

7.7.2 填空题	158	9.2.2 固定液的选择	189
7.7.3 问答题	159	9.2.3 担体	190
7.7.4 计算题	159	9.3 气相色谱分析理论基础及应关注的 问题	190
7.7.5 检测试题答案	160	9.3.1 分配系数与分配比	190
第8章 吸光光度法	164	9.3.2 气相色谱流出曲线的有关术语	190
8.1 要点与难点	164	9.3.3 塔板理论	191
8.2 物质对光的选择性吸收	164	9.3.4 速率理论——范·第姆特 (Van Deemter) 方程	191
8.2.1 光的选择性吸收	164	9.4 分离度	191
8.2.2 吸光度的加和性	164	9.5 气相色谱分离主要操作条件的 选择	192
8.3 朗伯-比尔定律与吸光光度法中几个 重要的术语及其关系	164	9.5.1 载气	192
8.3.1 光吸收基本定律——朗伯-比尔 定律	164	9.5.2 柱温	192
8.3.2 吸收系数与摩尔吸收系数	165	9.5.3 程序升温	192
8.3.3 透光度与吸光度	165	9.5.4 其他条件的选择	192
8.4 偏离朗伯-比尔定律的原因及减少的 办法	165	9.6 常用气相色谱检测器	192
8.5 显色反应及影响显色反应的因素	165	9.6.1 浓度型	192
8.5.1 显色反应	165	9.6.2 质量型	192
8.5.2 显色条件的选择	165	9.6.3 检测器性能指标	193
8.6 吸收定律使用的条件和吸光度测定条 件的选择	166	9.7 气相色谱定性鉴定法及应用示例	193
8.6.1 吸收定律使用的条件	166	9.7.1 利用纯物质对照的定性鉴定	193
8.6.2 吸光度测定条件的选择	166	9.7.2 与质谱、红外光谱联用的定性 鉴定	193
8.6.3 吸光度读数范围的选择及对测定浓 度误差的影响	166	9.8 气相色谱定量测定方法	193
8.7 吸收光度法的应用示例	166	9.8.1 峰面积的测量	193
8.7.1 多组分分析	166	9.8.2 定量校正因子	193
8.7.2 示差法	166	9.8.3 定量方法	193
8.7.3 光度滴定	167	9.9 习题解答与分析	194
8.7.4 双波长吸光光度法	167	9.9.1 思考题	194
8.8 习题解答与分析	167	9.9.2 习题	196
8.8.1 思考题	167	9.10 扩充与提高	200
8.8.2 习题	167	9.10.1 填充柱的制备方法	200
8.9 扩充与提高	174	9.10.2 毛细管柱的质量评价	201
8.9.1 示差吸光光度法	174	9.11 检测试题	203
8.9.2 表观摩尔吸收系数的精确求法	175	9.11.1 选择题	203
8.10 检测试题	175	9.11.2 填空题	206
8.10.1 选择题	175	9.11.3 问答题	206
8.10.2 判断题	177	9.11.4 计算题	207
8.10.3 填空题	177	9.11.5 检测试题答案	209
8.10.4 问答题	177	第10章 分析化学中常用的分离和富集 方法	219
8.10.5 计算题	178	10.1 要点与难点	219
8.10.6 检测试题答案	179	10.2 沉淀分离法中应注意的问题	219
第9章 气相色谱分析法	189	10.2.1 无机沉淀剂沉淀分离法	219
9.1 要点与难点	189	10.2.2 有机沉淀剂沉淀分离法	219
9.2 固定相的选择与示例	189	10.2.3 共沉淀分离法	220
9.2.1 常见固定液和固定液的常见 种类	189	10.3 溶剂萃取分离法	220
		10.3.1 溶剂萃取的基本原理及有关	

计算	220
10.3.2 萃取体系的分类、萃取条件的选择及有关操作	221
10.4 色谱法	221
10.4.1 纸色谱	221
10.4.2 薄层色谱分离法	221
10.5 离子交换分离法及其应用	221
10.5.1 分离原理	221
10.5.2 离子交换剂的种类	221
10.5.3 离子交换亲和力	222
10.5.4 离子交换法的应用	222
10.6 现代分离技术的发展	222
10.6.1 固相萃取	222
10.6.2 液膜萃取分离法	222
10.6.3 超临界流体萃取	223
10.7 习题解答与分析	223
10.7.1 思考题	223
10.7.2 习题	225
10.8 扩充与提高	229

10.8.1 毛细管电泳分离法	229
10.8.2 微波萃取分离法	229
10.9 检测试题	229
10.9.1 选择题	229
10.9.2 填空题	230
10.9.3 问答题和分析方案的拟定	230
10.9.4 计算题	231
10.9.5 检测试题答案	232

第 11 章 定量分析的一般步骤

11.1 要点与难点	242
11.2 试样的采取和制备	242
11.2.1 取样的基本原则	242
11.2.2 试样的分解与分析试液的制备	242
11.3 最适测定方法的选择	243
11.4 分析结果准确度的保证和评价	243
11.5 思考题解答与分析	243
11.6 扩充与提高	246

第1章 绪论

1.1 分析化学的任务和作用

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学,它所要解决的问题是物质中含有哪些组分,各个组分的含量是多少,以及这些组分是以怎样的状态构成物质的。要解决这些问题,就要依据反映物质运动、变化的理论,创建有关的实验技术,研制仪器设备,制订分析方法,因此分析化学是化学研究中最基础、最根本的领域之一。

人类赖以生存的环境(大气、水质和土壤)需要监测;对三废(废气、废液、废渣)需要治理,并加以综合利用;工业生产中工艺条件的选择、生产过程的质量控制是保证产品质量的关键;了解食品的营养价值、农药残留和污染状况,是攸关人们生活和生存的大事;在人类与疾病的斗争中,临床诊断、病理研究、药物筛选,以至于进一步研究基因缺陷;登陆月球后的岩样分析,火星、土星的临近探测……所有这些人类活动的每一步都离不开分析化学。

据统计,在已经颁发的所有诺贝尔物理、化学奖中,有四分之一的项目和分析化学直接有关。20世纪90年代以来,世界上几个科技强国纷纷把人类基因组研究列为国家重大研究项目,这将对人类的生命和生存产生重要而深远的影响,其中作为基础研究的大规模脱氧核糖核酸(DNA)测序、定位工作,近年来取得很大进展,并于2000年提前完成“人类基因组工作草图”的绘制,这在很大程度上得益于分析化学中阵列毛细管电泳技术的突破。总之,在化学学科本身的发展上,以及相当广泛的学科门类的研究领域中,分析化学都起着显著的作用。

在化工与制药、纺织、食品、生物工程、材料、资源与环境等专业的课程设置中,分析化学是一门基础课,由于学时数及原有知识水平的限制,本课程目前仍以成分分析为基本内容,同时兼顾有关结构分析的一些入门知识。成分分析主要可以分为定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素和离子所组成,对于有机物质还需确定其官能团及分子结构;定量分析的任务是测定物质各组成部分的含量。

通过本课程的学习和实验基本技能的训练,还能培养学生严格、认真和实事求是的科学态度,观察实验现象、分析和判断问题的能力,精密、细致地进行科学实验的技能,使学生具有科学技术工作者应具备的素质。为此在教学中应注意理论联系实际,引导学生深入理解所学的理论知识,培养分析问题和解决问题的能力,为他们学习后继课程和以后投身祖国的社会主义建设打下良好的基础。

1.2 分析方法的分类

分析方法一般分为两大类,即化学分析方法和仪器分析方法。

1.2.1 化学分析方法

以化学反应为基础的分析方法,称为化学分析法,如重量分析法和滴定分析法。

通过化学反应及一系列操作步骤使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物,再称取该化合物的质量,从而计算出待测组分的含量或质量分数,这样的分析方法称为重量分析法。

将已知浓度的试剂溶液,滴加到待测物质溶液中,使其与待测组分发生反应,而加入的试剂量恰好为完成反应所必需的,根据试剂的浓度和加入的准确体积,计算出待测组分的含量,这样的分析方法称为滴定分析法(旧称容量分析法)。依据不同的反应类型,滴定分析法又可分为酸碱滴定法(又称中和法)、沉淀滴定法(又称容量沉淀法)、配位滴定法(又称络合滴定法)和氧化还原滴定法。

重量分析法和滴定分析法通常用于高含量或中含量组分的测定,即待测组分的质量分数在1%以上。重量分析的准确度比较高,至今还有一些组分的测定是以重量分析法为标准方法,但其分析速度较慢,耗时较多。滴定分析法方法臻于成熟,操作简便,省时快速,测定结果的准确度也较高(在一般情况下相对误差为0.1%~0.2%),所用仪器设备又很简单,是重要的例行测试手段之一,因此在当前仪器分析快速发展的情况下,滴定分析法在生产实践和科学实验上仍具有很大的实用价值。

1.2.2 仪器分析方法

这是一类借助光电仪器测量待测试样的光学性质(如吸光度或谱线强度)、电学性质(如电流、电位、电导)等物理或物理化学性质来求出待测组分含量的方法,也称物理或物理化学分析方法。

有的物质,其吸光度与浓度有关。例如 KMnO_4 的溶液越浓,其颜色越深,吸光度越大,利用这一性质可作锰的吸光度法测定。

用红外线或紫外线照射不同的有机化合物,可得到不同的光谱图,根据图谱能够测定有机物质的结构及含量,这类方法称为红外吸收光谱分析法和紫外吸收光谱分析法。不同的元素可以产生不同的光谱是元素的特性。通过检查元素光谱中几根灵敏而且较强的谱线可进行定性分析,这是最灵敏的定性方法之一。此外,还可根据谱线的强度进行定量测定,这种方法称为发射光谱分析法。

利用不同元素的原子可以吸收不同波长的光的性质,可进行原子吸收光谱分析测定。

某些物质在紫外线照射时可产生荧光,在一定条件下,荧光的强度与该物质的浓度成正比,利用这一性质所建立的测定方法称为荧光分析法。

上述的吸光度法、红外吸收光谱分析法、紫外吸收光谱分析法、发射光谱分析法、原子吸收光谱分析法和荧光分析法等都是利用物质的光学性质,可归纳为光学分析法。另外,还有一类仪器分析法是利用物质的电学及电化学性质测定物质组分的含量,称为电化学分析法。

最简单的电化学分析法是电重量分析法,它是使待测组分借电解作用,以单质或氧化物形式在已知质量的电极上析出,通过称量,求出待测组分的含量。

电容量分析法的原理与一般滴定分析法相同,但它是借助溶液电导、电流或电位的变化来确定滴定终点,如电导滴定、电流滴定和电位滴定。如通过测量电量的方法确定终点,则称为库仑滴定法。

电位分析法是电化学分析法的重要分支,它的实质是通过在零电流条件下测量两电极间的电位差来进行分析测定。在测量电位差时使用离子选择性电极,可使测定更简便、快速。

极谱分析法也属于电化学分析法,它是利用对试液进行电解时,在极谱仪上得到的电流-电压曲线(极谱图)来确定待测组分及其含量。

色谱法又名色层法(主要有气相色谱法、液相色谱法等),是一类用以分离、分析多组分混合物的极有效的物理及物理化学分析方法,具有高效、快速、灵敏和应用范围广等特点。毛细管气相色谱法与高效薄层色谱法已经得到普遍应用。

近年来还发展了一些新的分析方法,如质谱法、核磁共振波谱法、免疫分析、生物传感器、电子探针和离子探针微区分析方法等。

仪器分析方法的优点是操作简便而快速,最适合生产过程中的控制分析,尤其在组分含量很低时,更加需要用仪器分析法。但有的仪器价格较高,平时的维修比较困难;一般来说,越是复杂、精密的仪器,维护要求(如恒温、恒湿、防震)也越高。此外,在进行仪器分析之前,时常要用化学方法对试样进行预处理(如除去干扰杂质、富集等);在建立测定方法过程中,要把未知物的分析结果和已知的标准作比较,而该标准则常需以化学法测定,所以化学分析方法与仪器分析方法是互为补充的,而且前者又是后者的基础。

1.3 分析化学的进展简况

过去的分析化学课题可以归纳为“有什么?”和“有多少?”两类,但是随着生产的发展、科技的进步和人类探索领域的不断延伸,给分析化学提出了越来越多的新课题,除了传统的工农业生产和经济部门提出的任务外,许多交叉科学如环境科学、生命科学、材料科学、宇航和宇宙科学等都提出大量更为复杂的课题,而且要求也更高:不仅要测知物质的成分,还需了解其价态、状态和结构;不仅能测定常量(组分的质量分数 $>1\%$)、微量(质量分数 $0.01\%\sim 1\%$),还要求能测定痕量(质量分数 $<0.01\%$);不仅作静态分析,还要求作动态分析,对快速反应作连续自动分析;除了破坏性取样作离线(off line)的实验室分析外,还要求作在线(on line)、实时(real time)甚至是活体内(in vivo)原位分析。

在提出上述分析任务的同时,生物学、信息科学、计算机技术、激光、纳米技术、光导纤维、功能材料、等离子体、化学计量学等新技术、新材料和新方法同分析化学相结合,更促进了分析化学的进一步发展,因此分析化学已不再是单纯提供信息的科学,它已经发展成一门以多学科为基础的综合性科学,而分析化学工作者也应成为新课题的决策者和解决问题的参与者。近年来我国在毛细管电泳、生物传感器、化学计量学、流动注射分析及分子发光光谱分析等许多方面研究都取得了长足的进展。

今后分析化学将主要在生物、环境、能源等前沿领域,继续沿着高灵敏度(达原子级、分子级水平)、高选择性(复杂体系)、快速、简便、经济、分析仪器自动化、数字化、计算机化和信息化的纵深方向发展,以解决更多、更新、更复杂的课题。

第2章 误差及分析数据的统计处理

当对物质组分含量测定时“准确”两个字是相当重要的,但是绝对准确的测定结果是不存在的,所谓“准确”是指测定的误差小,因此测定结果的误差愈小就愈“准确”。所以这一章的重点与难点就表现在与“准确”二字相关的误差和分析数据的统计处理上。

2.1 要点与难点

■ 要点 ■

误差、偏差;误差与准确度、偏差与精密度;误差与偏差的联系、准确度与精密度的关系;分析中误差产生的原因、出现的规律和减少的措施,重点理解和掌握系统误差和随机误差,要深入掌握这两种误差产生的原因、误差的性质和校正的办法;随机误差分布服从正态分布;有限次测定中随机误差服从 t 分布;置信度与置信区间;分析结果的数据处理方面,可疑数据的取舍;平均值与标准值的比较和两个平均值的比较;其中可疑数据的取舍包括 Grubbs 检验法和 Q 检验法 (Q -test) 两个方法;有效数字及其运算规则;标准曲线的回归分析。

■ 难点 ■

绝对误差与绝对偏差的概念;精密度与准确度的关系;系统误差和随机误差产生的原因、误差的性质和校正的办法;有效数字及其运算。

2.2 绝对误差与相对误差

绝对误差表示测定值与真实值之差。误差的概念与绝对误差的概念是一致的,绝对误差并不意味着误差的绝对值,而是既有正值,又有负值,也就是说当测定结果大于真实值时,绝对误差为正值,表示测定结果偏高;反之绝对误差为负值,表示测定结果偏低。这一点学生经常出错,主要原因是简单地把绝对误差中的“绝对”二字误认为是绝对值。

相对误差是指误差在真实值中所占的比例($\%$),因此相对误差也有正负。因为相对误差能反映误差在真实结果中所占的比例,因此用相对误差来表示各种情况下测定结果的准确度更为确切些。

2.3 绝对偏差与相对偏差

误差反映的是测定结果与真值接近的程度,而偏差反映的是与多次平行测定分析结果的算术平均值接近的程度,也就是偏差表示测定结果与平均结果之间的差值。

绝对偏差与绝对误差的区别是,前者反映的是测定结果与多次平行测定分析结果的算术平均值接近的程度,后者反映的是测定结果与真实值接近的程度。绝对偏差和绝对误差其中的“绝对”二字都没有绝对值的意思,所以其结果既有正值、又有负值,还有一些可能为零,也就是说绝对偏差表示测定结果与多次平行测定分析结果的算术平均值之差,而不是测定结果与多次平行测定分析结果的算术平均值之差的绝对值。以上这一概念学生经常出错,应倍加注意。

相对偏差是指偏差在多次平行测定分析结果的算术平均值中所占的比例($\%$)。

2.4 准确度与精密度的关系

一般对于准确度与精密度的关系理解起来有些困难,但是实际上这个问题很简单。要想把它们之间的关系分析清楚,需要从两个方面透彻理解,其一是准确度与精密度的基本概念,其二是反映准确度与精密度之间的关系的两句话。

准确度是指多次平行测定分析结果的平均值与真值接近的程度,准确度的高低用误差表示,即误差小,则准确度高。精密度是指各次分析结果相互接近的程度,也就是在确定条件下,将测试方法实施多次,求出所得结果之间的一致程度。精密度的好坏用偏差表示,即偏差小,则精密度好。

精密度的高低还常用重复性和再现性表示。

重复性:同一操作者,在相同条件下,获得一系列结果之间的一致程度。

再现性:不同的操作者,在不同条件下,用相同方法获得的单个结果之间的一致程度。

反映准确度与精密度之间的关系,有两句话必须记住,一是精密度高不一定准确度高,二是准确度高一

定需要精密度高。把这两句话理解透彻了,就会认识清楚准确度与精密度之间的关系。为什么精密度高不一定准确度高呢?原因是存在系统误差,当系统误差消除以后精密度的测定结果准确度才能高。

对实验结果的数据处理偏差的表示中,用标准偏差更合理,原因是将单次测定值的偏差平方后,能将较大的偏差显著地表现出来。

2.5 系统误差与随机误差

关于系统误差与随机误差的问题,首先应该理解它们产生的原因、性质和校正方法。在这一节中,学生认识不清和理解不够深入的地方往往是其产生的原因和随机误差的分布规律,随机误差的分布规律将在下一节中介绍,本节主要分析系统误差和随机误差产生的原因。

2.5.1 系统误差及其产生的原因

系统误差是由某种固定的原因所造成的,具有重复性和单向性,系统误差的大小、正负,在理论上是可以测定的,所以又称可测误差。

根据系统误差的性质和产生的原因,可从以下几方面加以鉴别。

(1) 方法误差 这种误差是由方法本身造成的。例如,在重量分析中沉淀的溶解、共沉淀、沉淀的洗涤,灼烧时沉淀的分解或挥发等;在滴定分析中,反应不完全、干扰成分的影响、指示剂选择不当、化学计量点和滴定终点不符合以及发生副反应等,使分析结果系统地偏高或偏低。

(2) 仪器误差 由于仪器本身的缺陷或者仪器本身不够精确引起的,如砝码的质量、容量器皿刻度和仪表刻度不准确等,电子仪器“噪声”过大等。

(3) 试剂误差 试剂误差来源于试剂不纯或蒸馏水纯度不够。例如试剂或蒸馏水中含有被测物质或干扰物质,使分析结果系统偏高或偏低。

(4) 操作误差 操作误差是由于分析人员所掌握的分析操作与正确的分析操作有差异所引起的或是操作者存在操作偏见造成的人为误差。例如在读测定数据时,有的人第二次读数总是想与第一次重复造成的误差。

总之,系统误差是可测的,原因是固定的,至少从理论上是可以找出其原因加以克服的。

校正系统误差的办法包括选择标准方法、进行试剂提纯、进行仪器校正,通过对照试验、空白试验以及回收试验加以检验和校正。为此需要学会以上几项方法和技术,同时搞清其概念和原理。

2.5.2 随机误差及其产生的原因

随机误差又称偶然误差,它是由一些随机的偶然的原因造成的,这些因素是无法控制和不确定性的,例如环境温度、湿度和气压的微小波动,仪器不可控的微小变化,分析人员在实验过程中不确定操作上的或是试样处理上的微小差别,以及其他一些不确定的因素,不可避免的偶然原因,都将使分析结果在一定范围内波动,引起随机误差。这类误差值有时大、有时小,有时正、有时负,所以随机误差又称不定误差。这种误差难以找到具体原因,更无法测量它的值,随机误差在测量中是无法避免的。一个很有经验的分析工作者完全规范的操作,对同一试验进行数次分析,其分析结果却不能完全一致,但是继续进行很多次就会发现,仍然符合一定规律。这种规律是“概率统计学”中研究的重要的统计规律。

2.6 随机误差的正态分布

在分析化学中,随机误差是由一些偶然因素造成的误差,它的大小和正负有随机性,但如果用统计学方法处理,就会发现,如果测定次数较多,在系统误差已经排除的情况下随机误差也有一定的规律性,即随机误差分布服从正态分布。正态分布就是通常所说的高斯分布,其数学表达式为:

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2-1)$$

式中, σ 为标准偏差; μ 为总体平均值; x 为测量值。

若将横坐标用 μ 为单位表示,则可将分布曲线标准化,标准正态分布以 $N(0,1)$ 表示, μ 定义为:

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (2-2)$$

代入式(2-1)得

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}} \quad (2-3)$$

由式(2-2)

$$du = \frac{dx}{\sigma}$$

则

$$f(x) \cdot dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}} \cdot du = \varphi(u) du$$

故

$$y = \varphi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}} \tag{2-4}$$

正态分布曲线与横坐标 $-\infty$ 到 $+\infty$ 之间所夹的面积，代表所有数据出现概率的总和，其值为1，即概率为：

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(u) \cdot du = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}} du \tag{2-5}$$

随机误差在某一区间出现的概率，可以取不同的 u 值对式(2-5)进行定积分，得正态分布概率积分图 2-1 和表 2-1。

$$\begin{aligned} \text{概率} &= \text{面积} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u e^{-\frac{u^2}{2}} du \\ |u| &= \frac{|x - \mu|}{\sigma} \end{aligned}$$

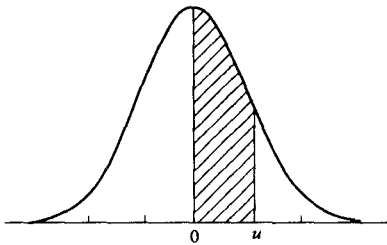


图 2-1 正态分布概率积分图

表 2-1 正态分布概率积分表

u	面积	u	面积	u	面积
0.0	0.0000	1.0	0.3413	2.0	0.4773
0.1	0.0398	1.1	0.3643	2.1	0.4821
0.2	0.0793	1.2	0.3849	2.2	0.4861
0.3	0.1179	1.3	0.4032	2.3	0.4893
0.4	0.1554	1.4	0.4192	2.4	0.4918
0.5	0.1915	1.5	0.4332	2.5	0.4938
0.6	0.2258	1.6	0.4452	2.6	0.4953
0.7	0.2580	1.7	0.4554	2.7	0.4965
0.8	0.2881	1.8	0.4641	2.8	0.4974
0.9	0.3159	1.9	0.4713	3.0	0.4987

由表 2-1 可得以下几个典型随机误差出现的区间（以 σ 为单位）与出现的概率的关系。

随机误差出现的区间(以 σ 为单位)	测量值出现的区间	概率
$u = \pm 1$	$x = \mu \pm 1\sigma$	68.3%
$u = \pm 1.96$	$x = \mu \pm 1.96\sigma$	95.0%
$u = \pm 2$	$x = \mu \pm 2\sigma$	95.5%
$u = \pm 2.58$	$x = \mu \pm 2.58\sigma$	99.0%
$u = \pm 3$	$x = \mu \pm 3\sigma$	99.7%

随机误差分布具有以下性质。

- (1) 对称性 大小相近的正误差和负误差出现的概率相等，误差分布曲线是对称的。
- (2) 单峰性 小误差出现的概率大，大误差出现的概率小，很大误差出现的概率非常小。误差分布曲线只有一个峰值。误差有明显的集中趋势。
- (3) 有界性 仅仅由于偶然误差造成的误差不可能很大，即大误差出现的概率很小。误差很大的测定值，往往是过失误差造成的。对这种数据应作适当的处理。
- (4) 抵偿性 随机误差的算术平均值的极限为零。

2.7 t 分布与平均值的置信区间

测定值或随机误差出现的概率称为置信度或置信水平，68.3%、95.0%、95.5%、99.0%、99.7%即为置信度，其意义可以理解为一范围的测定值或随机误差值出现的概率。 $\mu \pm 1\sigma$ 、 $\mu \pm 1.96\sigma$ 、 $\mu \pm 2\sigma$ 、 $\mu \pm 2.58\sigma$ 、 $\mu \pm 3\sigma$ 等称为置信区间，其意义为真实值在指定概率下，包括在某一区间。显然置信度选得高，

置信区间就宽。

有限次测定的随机误差并不完全服从正态分布,而是服从英国统计学家和化学家 W. S. Gosset 提出的 t 分布,其纵坐标仍为概率密度,但横坐标则为统计量 t 。 t 的定义为:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}} \quad (2-6)$$

t 分布曲线与正态分布曲线相似, t 分布曲线随自由度 $f(f=n-1)$ 而改变,当 $f \rightarrow \infty$ 时, t 分布趋于正态分布,当 $f \geq 20$ 时, t 值与 u 值很接近。

已知置信度和测定值的次数,可从 t 值表中查到相应的 t 值。

由 t 的定义式(2-6)可得

$$\mu = \bar{x} \pm t s_x = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (2-7)$$

式(2-7)表示在一定置信度下,以平均值 $\bar{x}$ 为中心,包括总体平均值 μ 的范围。称为平均值的置信区间。对于置信区间的概念必须正确理解。

置信区间的宽窄与置信度,测定值的精密度和测定次数有关,当测定值精密度愈高(s 值愈小),测定次数愈多(n 值愈大)时,置信区间愈窄,即平均值愈接近真值,平均值愈可靠。当测定值精密度愈低,测定次数愈少时会怎样?请读者思考。

2.8 有效数字及其运算规则

对有效数字的理解、辨认和计算经常出现错误,这些错误主要有两点,一是对有效数字的基本概念理解不清楚,二是经常把小数点的位数和有效数字的位数混淆。

什么是有效数字呢?有效数字是最高数字不为零的而且通常保留的最后一位数字是不确定的,也就是说其他各位都是确定的,而最后一位不确定的数字称为可疑数字。一个有效数字只有最后一位数字是可疑的,因而有效数字位数的多少,反映的是测量的精确度。

例如称量某物质为 0.0875g,0.0875 为三位有效数字,保留到小数点后面第四位,并不是四位有效数字,这一点不能混淆。由此也可以将有效数字理解为最高数字不为零的实际能测量的数字。

2.8.1 有效数字的运算规则

(1) 加减法 运算结果的有效数字位数取决于这些数据中绝对误差最大者。

(2) 乘除法 运算结果的有效数字位数取决于这些数据中相对误差最大者。

在学习有效数字及其运算规则时还应特别注意以下几点:

① 一般有效数字的最后一位数字有 ± 1 个单位的误差。

② 运算中,首位数字 ≥ 8 时,有效数字可多记一位。

③ 改换单位不能改变有效数字的位数。例如 2.0g 是两位有效数字,不能改写为 2000mg,应写成 2.0×10^3 mg,仍然为两位有效数字。

④ pH、pM、lgK 等有效数字位数,按照“对数的位数与真数的有效数字位数相等,对数的首数相当于真数的指数”的原则来定,例如 $[\text{H}^+] = 6.3 \times 10^{-11}$,两位有效数字,所以 $\text{pH} = 10.20$,不能写成 $\text{pH} = 10.2$ 或者写成 $\text{pH} = 10$,所以 pH 的小数部分才为有效数字。pM、lgK 也是如此。

⑤ 在表示分析结果时,组分含量 $\geq 10\%$ 时,用四位有效数字,含量为 $1\% \sim 10\%$ 时用三位有效数字,表示误差大小时有效数字常取一位,最多取两位。

2.8.2 数字修约规则

按照“四舍六入五留双”规则,当测量值中被修约的那个数 ≤ 4 时舍去尾数, ≥ 6 时进位;当测量值中被修约的那个数 $= 5$ 时,若 5 后数字不为 0,一律进位,5 后无数或为 0,5 前是奇数则将 5 进位,5 前是偶数则将 5 舍去,简称“奇进偶舍”。例如将下列有效数字修约为三位有效数字时,结果为:

$$13.148 \rightarrow 13.1$$

$$17.3976 \rightarrow 17.4$$

$$0.2736 \rightarrow 0.274$$

$$175.5 \rightarrow 176$$

$$176.5 \rightarrow 176$$

$$22.451 \rightarrow 22.5$$

$$183.5 \rightarrow 184$$

2.9 标准曲线的回归分析

2.9.1 一元线性回归方程

假设 x (例如浓度) 为具有足够精密度的自变量, 所有的随机误差都来源于因变量 y (y 为测量值)。对于具有 n 个实验点 (x_i, y_i) ($i=1, 2, \dots, n$) 的校正曲线为

$$y_i = a + bx_i + e_i$$

式中, e_i 为残差。在分析校正时, 可取不同的 x_i 值测量 y_i , 用最小二乘法估计 a 与 b 值, 其目的在于使残差平方和 Q 达到最小:

$$Q = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2 \quad (2-8)$$

式中, $\hat{y}$ 为任意给定 x 值下响应值 y 的预测值。欲使 Q 达到最小, 需对式(2-8) 分别求 a 和 b 的偏微商, 使 a 、 b 满足下列方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial a} &= -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i) = 0 \\ \frac{\partial Q}{\partial b} &= -2 \sum_{i=1}^n x_i (y_i - a - bx_i) = 0 \\ i &= 1, 2, \dots, n \end{aligned}$$

由上两式求得

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} = \bar{y} - b\bar{x} \quad (2-9)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2-10)$$

2.9.2 相关系数

利用相关系数 r 可以判断变量 x 与 y 之间是否存在线性关系以及线性关系的优劣。

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} = b \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2-11)$$

相关系数的物理意义是:

- ① 当所有的 y_i 值都在回归线上时, $r=1$;
- ② 当 y 与 x 之间不存在线性关系时, $r=0$;
- ③ 当 r 值在 $0 \sim 1$ 时, 表示 y 与 x 之间存在相关关系。 r 值愈接近 1 线性相关愈好。但是以 r 值判断线性关系好否, 还应考虑测量的次数与置信水平, 表 2-2 列出了不同置信水平及自由度的相关系数。若计算出的 r 值大于表中相应的数值, 就可以认为这种线性关系是有意义的。

表 2-2 检验相关系数的临界值表

$f=n-2$		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
置 信 度	90%	0.988	0.900	0.805	0.729	0.669	0.622	0.582	0.549	0.521	0.497
	95%	0.997	0.950	0.878	0.811	0.755	0.707	0.666	0.632	0.602	0.576
	99%	0.9988	0.990	0.959	0.917	0.875	0.834	0.798	0.765	0.735	0.708
	99.9%	0.99999	0.999	0.991	0.974	0.951	0.925	0.898	0.872	0.847	0.823

2.10 习题解答与分析

2.10.1 思考题

- (1) 下列情况分别引起哪种类型的误差 (系统误差、随机误差或者过失误差)? 如果是系统误差, 应如

何消除？

- ① 天平两臂长度略有不等；
- ② 天平称量开始时未调零点；
- ③ 天平称量时，零点稍有变动；
- ④ 砝码被腐蚀；
- ⑤ 天平称量时最后一位读数估计不准；
- ⑥ 硼砂失去了部分结晶水，以此作为基准物标定 HCl 溶液的浓度；
- ⑦ 试剂中含有微量被测组分；
- ⑧ 容量瓶和吸管不配套；
- ⑨ 读取滴定管读数时，最后一位估计不准；
- ⑩ 重量分析中杂质被共沉淀；
- ⑪ 移液管转移溶液后残留量稍有不同；
- ⑫ 以含量为 99% 的邻苯二甲酸氢钾作基准物标定碱溶液；
- ⑬ 标准溶液配制时，基准物在溶解过程中略有溅失。

解：① 天平两臂不等长，会产生系统误差，应调整天平。

② 为保证称量的准确性，分析天平必须定期校正。每次称量前仍应先调节天平零点，否则会产生系统误差（减量法称量时除外）。

③ 天平称量时，零点变动具有随机性，因此会产生随机误差。

④ 砝码被腐蚀，砝码的质量就会发生变化，实际上已和砝码的示值不符，使用它进行称量，则会使称量结果产生系统误差。应更换砝码。

⑤ 天平称量时最后一位读数估计不准，如果不存在人为地“先入为主”的习惯，一般情况下，是由于随机的偶然原因造成的仪器的微小波动，应属偶然误差。

⑥ 硼砂失去了部分结晶水，以此作为基准物标定 HCl 溶液的浓度时，在称量基准物时会使称量值不能准确地反映硼砂的实际质量，会使标定结果产生系统负误差，应更换为包含结晶水的硼砂，使物质组成与化学式完全相等，并保存在 60% 的恒湿器中。

⑦ 试剂中含有微量被测组分，产生系统误差，使结果系统偏高，应更换高纯试剂。

⑧ 容量瓶和吸管不配套，说明这两种仪器至少有一种仪器刻度不合规格，会产生系统误差，应预校正或者选用准确的仪器。

⑨ 读取滴定管读数时最后一位读数估计不准，如果不存在人为地“先入为主”的习惯，一般情况下，是由于随机的偶然原因造成的，应属偶然误差。

⑩ 重量分析中杂质被共沉淀，必定产生系统误差，应改进方法或者注意规范的操作。

⑪ 移液管转移溶液后残留量稍有不同，如果不存在操作错误，转移体积的微小变化有随机性，应属偶然误差。

⑫ 以含量为 99% 的邻苯二甲酸氢钾作基准物标定碱溶液，使用不够纯净的物质作基准物，会产生系统误差，应更换符合基准物要求的纯物质（含量 $\geq 99.9\%$ 的邻苯二甲酸氢钾）作基准物。

⑬ 标准溶液配制时，基准物在溶解过程中略有溅失，应属粗心大意产生的错误，为过失，必须避免。

（2）当表示测定结果时，为什么说用标准偏差比算术平均偏差更合理？

解：标准偏差比算术平均偏差表示结果更合理。可用下面的例子加以说明。

测定某碳酸钙试样中钙的含量，得到两组实验数据，结果如下。分别计算两组数据的平均偏差、标准偏差和变异系数，可用数据来说明两组测量值精密度的优劣。

第一组（%）：39.25, 39.20, 39.18, 39.24, 39.23, 39.25, 39.22, 39.19, 39.24, 39.20

第二组（%）：39.22, 39.23, 39.15, 39.24, 39.21, 39.20, 39.27, 39.20, 39.25, 39.23

$$\text{第一组 } \bar{x} = 39.22\% \quad d = 0.024\% \quad s = 0.026\% \quad \frac{s}{\bar{x}} = 6.6 \times 10^{-4}$$

$$\text{第二组 } \bar{x} = 39.22\% \quad d = 0.024\% \quad s = 0.033\% \quad \frac{s}{\bar{x}} = 8.4 \times 10^{-4}$$

分析：用 d 表示精密度，两组数据相同，从测定结果看，很明显第二组数据更为分散，其中有两个偏差较大的数据。但是用 s 表示精密度，这种分散性得以充分的反映，故现在文献常用 s 或变异系数 CV（也称相对标准偏差）来表示测定的精密度。

（3）某铜矿石中含铜 30.16%，若甲分析得结果为 30.12%、30.15% 和 30.18%，乙分析得 30.19%、

30.24%和30.28%。试比较甲、乙两人分析结果的准确度和精密度。

解:

$$\bar{x}_{\text{甲}} = \frac{30.12\% + 30.15\% + 30.18\%}{3} = 30.15\%$$

$$\bar{x}_{\text{乙}} = \frac{30.19\% + 30.24\% + 30.28\%}{3} = 30.29\%$$

$$d_{\text{甲}} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{0.03\% + 0.00\% + 0.03\%}{3} = 0.02\%$$

$$d_{\text{乙}} = \frac{0.10\% + 0.05\% + 0.01\%}{3} = 0.05\%$$

$$s_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0009 + 0.0009}{2}} = 0.03\%$$

$$s_{\text{乙}} = \sqrt{\frac{0.01 + 0.0025 + 0.0001}{2}} = 0.25\%$$

分析: 甲的分析结果, 从平均偏差和标准偏差看都较小, 而且甲的算术平均值也最接近铜矿石中的含铜量, 所以甲的精密度与准确度都比乙高。

(4) 甲、乙两人同时分析一种建筑钢材中的含磷量。每次取样 1.5g, 分析结果分别报告为

甲: 0.019%, 0.018%

乙: 0.01899%, 0.01901%

哪一份报告是合理的? 为什么?

解: 每次取样 1.5g, 从取样看有效数字的位数仅两位, 因而分析结果报告为四位有效数字是不合理的, 所以分析结果应报告为 3 位有效数字, 甲的报告合理。

2.10.2 习题

(1) 已知分析天平能称准至 $\pm 0.0001\text{g}$, 要使试样的称量误差 $\leq 0.1\%$, 应至少称取试样多少克? 若使试样的称量误差 $\leq 0.2\%$ 又应至少称取试样多少克?

解: 称取试样时, 无论是差减法称量, 或者是将试样置于适当的称样容器中进行称量, 都需要至少称量两次, 读取两次平衡点。试样质量 m 是两次称量所得质量 m_1 与 m_2 之差值, 即

$$m = m_1 - m_2 \text{ 或 } m = m_2 - m_1$$

读取称量 m_1 与 m_2 时平衡点的绝对误差, 要反映到 m 中去。因此天平称量的绝对误差按误差传递规律有:

$$E = E_1 + E_2 = |\pm 0.0001| + |\pm 0.0001| = 0.0002(\text{g})$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{试样质量}} \times 100\%$$

当称量误差 $\leq 0.1\%$ 时

$$\text{试样质量} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{相对误差}} = \frac{0.0002}{0.1\%} = 0.2(\text{g})(\text{以上})$$

当称量误差 $\leq 0.2\%$ 时

$$\text{试样质量} = \frac{0.0002}{0.2\%} = 0.1(\text{g})(\text{以上})$$

(2) 某铁矿石试样经分析测得含铁质量分数 (%) 为: 39.24、39.27、39.23 和 39.26。求分析结果的平均偏差、标准偏差和变异系数。

解:

$$\bar{x} = \frac{39.24\% + 39.27\% + 39.23\% + 39.26\%}{4} = 39.25\%$$

$$d = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) = 0.015\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.018\%$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{0.018\%}{39.25\%} \times 100\% = 0.046\%$$