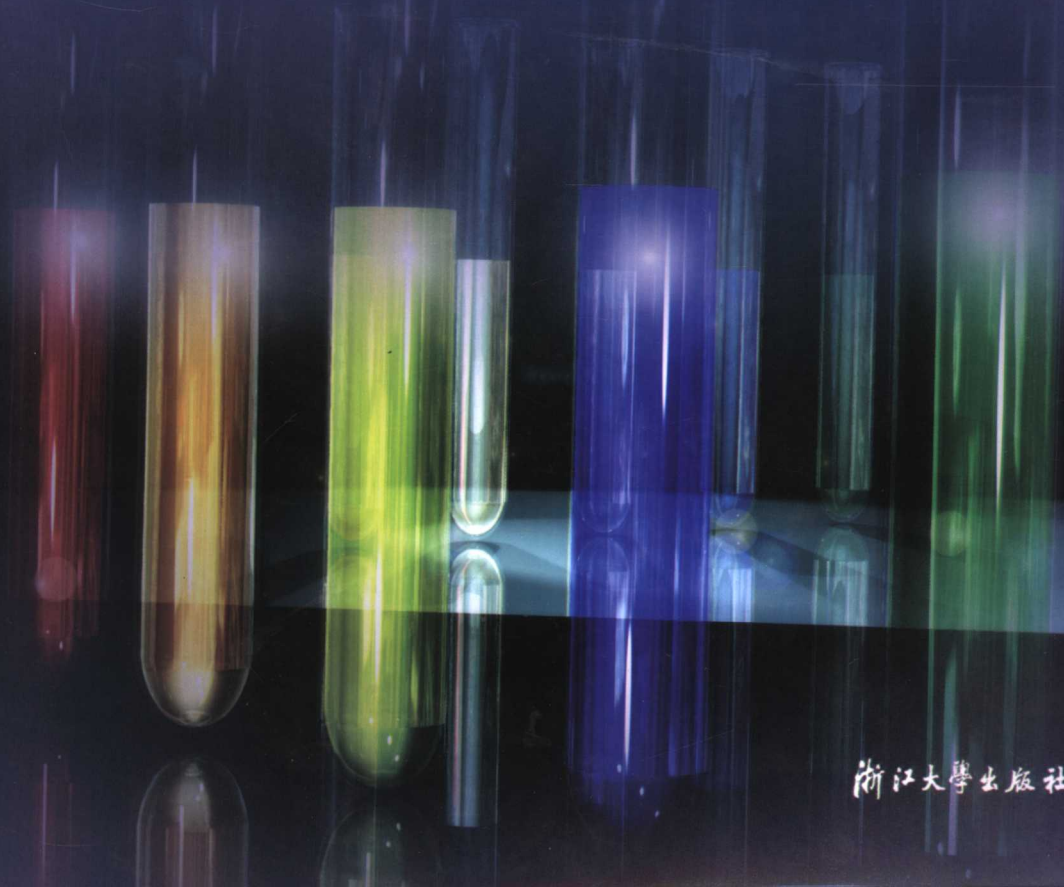




高职高专规划教材

奚立民 编著

无机及分析化学



浙江大学出版社

内 容 提 要

本书是通过实质性的优化重组,将无机化学和分析化学合二为一后的新教材。

本教材根据高职高专“基础理论教学要以应用为目的,以必需、够用为度”的教学原则,对传统的无机化学和分析化学教学内容进行了合理、大胆的取舍,在章节编排上打破无机化学和分析化学原有各自为政的格局,建立了系统、完整、可操作的新课程体系。在编写顺序上,首先介绍误差理论和分析数据的处理,进而介绍物质变化(聚集状态、能量关系)和物质结构(原子、分子、晶体)的基本知识。重点论述四大平衡与四大滴定(酸碱平衡与酸碱滴定法、沉淀平衡与沉淀滴定法、配位平衡与配位滴定法、氧化还原平衡与氧化还原滴定法)的原理和应用,并对 p 区、s 区、ds 区、d 区元素及其重要化合物的主要性质作了介绍。最后简述了最常用的几种仪器分析方法。

本书可作为高职高专化学类专业无机及分析化学课程教材,也可供相关专业人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学 / 奚立民编著. — 杭州: 浙江大学出版社, 2005.9

ISBN 7-308-04491-2

I. 无... II. 奚... III. ①无机化学 - 高等学校 - 教材 ②分析化学 - 高等学校 - 教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 110092 号

责任编辑 樊晓燕

出版发行 浙江大学出版社

(杭州天目山路 148 号 邮政编码 310028)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

(E-mail: zupress@mail.hz.zj.cn)

排 版 浙江大学出版社电脑排版中心

印 刷 浙江省良渚印刷厂

开 本 787mm×960mm 1/16

印 张 19.75

字 数 398 千

版 次 2005 年 9 月第 1 版 2006 年 6 月第 2 次印刷

印 数 3001—5000

书 号 ISBN 7-308-04491-2/O·334

定 价 28.00 元

前 言

现有的高职无机化学、分析化学教材,存在三个主要问题:一是这两门课在内容上有较多的交叉与重叠,有些还与后续课程内容重复;二是在学时要求上所占的比例均偏多,与“以必需、够用为度”的高职教育指导思想不甚相符;三是在概念解析及计算处理时仍沿用上一世纪传统的方法,缺乏现代教学技术的引进。为此,将无机化学与分析化学整合成一门课程,合称为无机及分析化学,使整合后的课程更加适合高职教学的特点,就显得非常的必要和迫切。

较之整合前的无机化学和分析化学,我们力求在以下几个方面体现出无机及分析化学新课程的特点:

(1)满足学科综合化的发展趋势。化学学科与其他学科日益交叉、渗透、融合,学科领域不断扩展。从内容看,实用化和综合化趋势日益明显,尤其是分析化学与无机化学已无明显界限。只有对传统教学内容进行全面、彻底的整合,才能跟上形势的变化。

(2)提高授课效率。高职院校教学要求与教学时数之间的矛盾突出,其中教学内容重复、课程设置过多是主要原因之一。整合后,精炼的教学内容可以有效提高授课效率,减缓缩课时与增内容之间的矛盾。

(3)易于教学双方接受。无机化学和分析化学合二为一后的新课程,内容紧凑、合理、连贯,执教时教师更容易加深理解,学生学起来也感到更容易接受。

根据高职人才培养模式和人才素质要求,我们在整合原有课程内容,建立新课程体系时,注重本质性的变化,形成自身的特色:

(1)改变传统观念,彻底打破原有的无机化学和分析化学课程体系,将其完全互融为一体,并建立起一个新的无机及分析化学课程体系。

(2)四大滴定融入四大平衡。将无机化学和分析化学两门课程中联系最紧密、同时也是互相重叠最多的酸碱、沉淀、配位、氧化还原四大平衡和滴定互融为一体,平衡部分作为原理讨论,滴定部分作为溶液平衡原理的应用讨论。以原理说明应用,以应用支持原理,使原理与应用融会贯通,有机结合。

(3)延伸概念,合并内容。通过合理地延伸概念的应用范围,有效地、实质性地达到精减之目的。例如,延伸酸碱质子平衡的概念来分析盐类水解,合并缓冲溶液和滴定曲

线的计算, 配位平衡与配位滴定副反应的合并等。

(4) 精减化学分析, 增加仪器分析。原分析化学主要由与无机化学关系密切的化学分析和独立性较强的仪器分析两大部分组成, 考虑到目前化学分析地位的下降已成趋势, 而随着经济的发展和科学技术的进步, 仪器分析却得到了广泛使用。为此, 精简化学分析的内容, 为增加仪器分析的学时、强化仪器分析教学创造条件。

本教材采用国家标准(GB 3102.8—93)所规定的符号和单位。书中每章后布置有类型多样、数量较大的练习题, 以加深读者对书中基本概念、原理的理解和综合应用。部分练习题附有答案。

限于编者水平, 书中必有诸多错误与缺点, 恳请读者和专家批评指正。

奚立民

2005年8月

目 录

第 1 章 误差和分析数据的处理	1
1.1 定量分析的误差	1
1.2 有效数字及其运算规则	6
1.3 定量分析结果的数据处理	7
第 1 章练习题	10
第 2 章 物质及其变化	12
2.1 物质的聚集状态	12
2.2 化学反应中的能量关系	20
第 2 章练习题	21
第 3 章 化学反应速率和化学平衡	23
3.1 化学反应速率	23
3.2 影响反应速率的因素	24
3.3 化学平衡	26
第 3 章练习题	31
第 4 章 原子结构与元素周期律	35
4.1 原子核外电子运动状态	35
4.2 原子中电子的排布	29
4.3 原子核外电子排布与元素周期律	41
4.4 元素性质的周期性	44
第 4 章练习题	47
第 5 章 分子结构与晶体结构	50
5.1 共价键理论	50
5.2 杂化轨道理论与分子几何构型	52
5.3 分子间力与分子晶体	54

5.4 离子键与离子晶体	57
5.5 离子极化	58
第5章练习题	60
第6章 酸碱质子理论与缓冲溶液	62
6.1 水的离解与溶液的 pH	62
6.2 酸碱质子理论	63
6.3 缓冲溶液	67
第6章练习题	74
第7章 酸碱平衡与酸碱滴定法	76
7.1 溶液中酸碱平衡的处理方法	76
7.2 弱酸、弱碱的离解平衡	78
7.3 水溶液中酸碱组分不同型体的分布	83
7.4 酸碱指示剂	86
7.5 一元酸碱的滴定	89
7.6 多元酸碱的滴定	94
7.7 酸碱滴定法结果计算示例	97
第7章练习题	100
第8章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定法	103
8.1 沉淀和溶解平衡	103
8.2 沉淀滴定法	105
第8章练习题	109
第9章 氧化还原平衡和氧化还原滴定法	111
9.1 氧化还原反应的基本概念	111
9.2 氧化还原反应与原电池	116
9.3 电极电势	117
9.4 电极电势的应用	119
9.5 氧化还原滴定法	122
第9章练习题	125
第10章 配位平衡与配位滴定法	129
10.1 配位化合物的基本概念	129
10.2 配位化合物的结构	132
10.3 螯合物与 EDTA	137

10.4 配位化合物在水溶液中的状况	139
10.5 配位滴定法	146
第10章练习题	147
第11章 p区元素及其重要化合物	151
11.1 卤族元素	151
11.2 氧、硫	158
11.3 氮族元素	167
11.4 碳族元素	175
11.5 硼、铝	181
第11章练习题	184
第12章 s区元素及其重要化合物	187
12.1 碱金属、碱土金属单质	187
12.2 碱金属、碱土金属氧化物	191
12.3 碱金属、碱土金属氢氧化物	194
12.4 碱金属、碱土金属的盐类	196
12.5 锂、铍的特殊性与对角线规则	200
第12章练习题	202
第13章 ds区和d区元素及其重要化合物	204
13.1 过渡元素通性	204
13.2 ds区元素	206
13.3 d区元素	216
第13章练习题	233
第14章 吸光光度法	236
14.1 吸光光度法的基本原理	237
14.2 目视比色法和光度计的基本部件	240
14.3 显色反应及显色条件的选择	243
14.4 吸光度测量条件的选择	245
14.5 吸光光度法的应用	247
第14章练习题	251
第15章 原子吸收分光光度法	253
15.1 基本原理	253
15.2 原子吸收分光光度计	255

15.3 定量分析方法	257
15.4 干扰及抑制	258
第15章练习题	259
第16章 电位分析法	261
16.1 参比电极	261
16.2 指示电极	263
16.3 直接电位法	264
16.4 电位滴定法	266
第16章练习题	269
第17章 气相色谱法	271
17.1 概述	271
17.2 气相色谱固定相及其选择原则	272
17.3 气相色谱法理论基础	275
17.4 气相色谱分离条件的选择	279
17.5 气相色谱分析方法	280
第17章练习题	283
附表1 化合物的相对分子质量	286
附表2 难溶化合物的溶度积	287
附表3 酸、碱在水中的离解常数	290
附表4 常见配合物的稳定常数	294
附表5 标准电极电势	295
练习题参考答案	301
主要参考书目	307
元素周期表	308

第 1 章

误差和分析数据的处理

在定量分析中,由于受分析方法、测量仪器、所用试剂和分析人员主观条件等各方面的限制,所得结果不可能绝对准确,总伴有一定的误差。即使由技术很熟练的分析人员用最可靠的分析方法和最精密的仪器,对同一试样进行多次测定,其结果也不尽相同。这说明误差是客观存在的。因此,人们在进行定量分析时,不仅要测得组分含量,而且还需评价分析结果,采用相应的措施把误差减小到最小程度,从而不断提高分析结果的准确度。

1.1 定量分析的误差

1.1.1 准确度与精密度

准确度是指分析结果与真实值相接近的程度,通常用误差来衡量。误差越小表示分析结果的准确度越高;相反,误差越大,准确度越低。

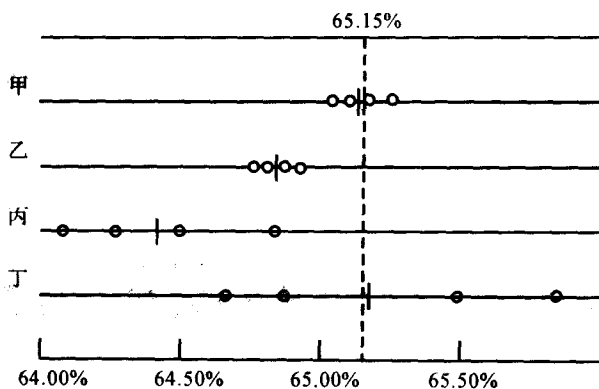
精密度是指几次平行测定结果相互吻合的程度,通常用偏差来衡量。偏差越小表示分析结果的精密度越高;相反,偏差越大,精密度越低。

那么准确度与精密度有何关系,以及如何用准确度与精密度来评价分析结果呢?通过分析甲、乙、丙、丁四人测定同一试样某一组分含量的结果示意图(图 1-1)能说明这一问题。

由图 1-1 可以对四人的分析结果作出如下评价:甲的准确度与精密度均好;乙的准确度差而精密度好;丙的准确度与精密度均差;丁的准确度好而精密度差。

准确度与精密度的关系是:精密度是保证准确度的先决条件;高的精密度不一定能保证高的准确度。

在实际分析过程中,尽管准确度是定量分析追求的最终目标,但首先要重视测量数据的精密度,精密度低说明所测结果不可靠,在这种情况下,自然失去了衡量准确度的



(○表示个别测定值, | 表示平均值, 虚线 | 处的 65.15% 表示真实值)

图 1-1 不同人员分析同一试样的结果

前提。虽然高的精密性保证不了高的准确度,但可以找出影响准确度的原因,校正后使测定结果既精密又准确。

1.1.2 误差的表示

1. 误差

误差一般用绝对误差和相对误差来表示。绝对误差 E 是测定值 x_i 与真实值 μ 之差,即

$$\text{绝对误差 } E = x_i - \mu$$

相对误差 RE 是绝对误差占真实值的百分率,即

$$\text{相对误差 } RE = \frac{E}{\mu} \times 100\%$$

绝对误差和相对误差都有正值和负值,分别表示分析结果偏高或偏低。

例 1-1 测定硫酸铵中氮含量为 20.84%, 已知真实值为 20.82%, 求其绝对误差和相对误差。

$$\text{解 } E = 20.84\% - 20.82\% = +0.02\%$$

$$RE = \frac{+0.02\%}{20.82} \times 100\% = +0.1\%$$

2. 偏差

偏差也分为绝对偏差和相对偏差。绝对偏差 d_i 是第 i 次测定值 x_i 与平均值 $\bar{x}$ 之差,即

$$\text{绝对偏差 } d_i = x_i - \bar{x}$$

相对偏差 Rd_i 是绝对偏差占平均值的百分率,即

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

绝对偏差和相对偏差亦用正、负之分来表示偏高或偏低。但是, d_i 与 Rd_i 都表示单次测量结果的偏差。为了说明总体分析结果的精密度, 常用平均偏差 $\bar{d}$ 或标准偏差 S 来表示, $\bar{d}$ 或 S 分别定义为

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

$$S = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

由于在计算平均偏差和标准偏差时, 取的是每次测量偏差的绝对值或进行了平方处理, 所以平均偏差和标准偏差均无正、负之分。用标准偏差表示精密度比用平均偏差好, 因为将单次测量的偏差平方之后, 较大的偏差能更显著地反映出来, 这样便能更好地说明数据的分散程度。

同样, 平均偏差和标准偏差都有其对应的相对平均偏差和相对标准偏差, 即

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

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

相对标准偏差又称为变异系数 CV 。

例 1-2 有甲、乙两位同学分别测定同一份浓度为 0.1000 的溶液, 甲同学三次平行测定的结果为 0.1004, 0.0997, 0.1008; 乙同学三次平行测定的结果为 0.0983, 0.1016, 0.1004。试比较甲、乙两位同学分析结果的准确度和精密度。

解 甲同学 $\bar{x} = \frac{1}{3}(0.1004 + 0.0997 + 0.1008) = 0.1003$

$$E = \bar{x} - \mu = 0.1003 - 0.1000 = 0.0003$$

$$\bar{d} = \frac{1}{3}(|0.0001| + |-0.0006| + |0.0005|) = 0.0004$$

$$\text{乙同学 } \bar{x} = \frac{1}{3}(0.0983 + 0.1016 + 0.1004) = 0.1001$$

$$E = \bar{x} - \mu = 0.1001 - 0.1000 = 0.0001$$

$$\bar{d} = \frac{1}{3}(|-0.0018| + |0.0015| + |0.0003|) = 0.0012$$

可见, 虽然甲同学测定的准确度较低, 但是精密度较高; 而乙同学测定的准确度较高, 但是精密度却较低。相对而言, 甲同学测定的结果更为可信。

例 1-3 分析铁矿中铁的含量, 得如下数据: 10.48%, 10.37%, 10.47%, 10.43%, 10.40%, 计算这组数据的平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和变异系数。

解 将数据列表计算如下:

%	$ d_i $	d_i^2
10.48	0.05	0.0025
10.37	0.06	0.0036
10.47	0.04	0.0016
10.43	0.00	0.0000
10.40	0.03	0.0009
平均 10.43	$\Sigma 0.18$	$\Sigma 0.0086$

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{\sum |d_i|}{n} = \frac{0.18}{5} = 0.036(\%)$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.036}{10.43} \times 100\% = 0.35\%$$

$$\text{标准偏差 } S = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0086}{5-1}} = 0.047(\%)$$

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.047}{10.43} \times 100\% = 0.45\%$$

1.1.3 产生误差的原因及其减免方法

产生误差的原因很多,一般分为系统误差和偶然误差两类。

1. 系统误差

系统误差是由某种固定的原因所造成的,当重复进行测量时,它会重复出现。系统误差的大小、正负是可以测定的。若能找出原因,就可以减免系统误差。

(1) 系统误差产生的主要原因

① 方法误差 由于分析方法本身所造成。例如在测定分析中,反应进行不完全,干扰离子的影响以及副反应的发生等,这些原因会系统地造成测定结果偏高或偏低。

② 仪器误差 来源于仪器本身不够精确。例如天平砝码重量、容量器皿刻度不准等。

③ 试剂误差 来源于试剂或蒸馏水不纯。

④ 操作误差 由于操作人员的主观原因造成。例如对滴定终点颜色变化辨别不清、读数偏高或偏低等。

(2) 检验和减免系统误差的主要方法

① 对照试验 常用已知准确含量的标准试样,按同样方法进行分析测定以资对照,也可以用不同的分析方法,或者由不同部门的人员分析同一试样来互相对照。

进行对照试验时,应尽量选择与试样组成相近的标准试样进行对照分析。根据标

准试样的分析结果与已知含量的差值,即可判断该测量方法有无系统误差,并可用此误差对实际试样的结果进行校正。

②空白试验 在不加试样的情况下,按照试样分析同样的步骤、条件进行的分析方法,得到的结果称为“空白值”。另在同样条件下测得试样的测定结果,再从这一测定结果中扣除空白值即得最后的分析结果。空白试验可以消除或减少由于试剂、蒸馏水、器皿和环境等带入的杂质所引起的系统误差。

③校准仪器 仪器不准确引起的系统误差,可以通过校准仪器加以消除。例如天平、容量瓶、温度计和滴定管等。在准确度要求较高的分析中,必须校准仪器,并在计算结果时采用校正值。

④回收试验 对于试样的组成不完全清楚或分析反应不完全引起的系统误差,可以采用回收试验进行校正。回收试验是向试样中或标准试样中加入已知含量的被测组分的纯净物质,然后用同一方法进行测定,由测得的增加值与加入量之差,估算系统误差,并对结果进行校正。

2. 偶然误差

偶然误差是由一些难以控制的偶然和意外原因产生的,如环境温度、湿度、气压的微小波动,仪器性能的微小变化,分析人员操作时的微小差别等,都可能带来偶然误差。

偶然误差难以找出确定的原因,似乎没有规律性,但是如果进行很多次测量,便会发现测量数据符合正态分布规律。偶然误差的这种规律性可用图 1-2 的正态分布曲线表示。

图 1-2 中横坐标代表误差的大小,以总体标准差 σ 为单位,纵坐标代表误差发生的频率。 σ 的定义为

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

假定图中曲线下总面积等于 100%, 则某一频率范围内对应的曲线下的面积就等于某测定值在该范围内出现的几率。例如,误差在 $\pm \sigma$ 内的分析结果占全部分析结果的 68.3%, 在 $\pm 2\sigma$ 内的占 95.4%, 在 $\pm 3\sigma$ 内的占 99.7%。从图 1-2 中可看出,偶然误差有两条明显规律:

①正误差和负误差出现的概率相等,即曲线是对称的。

②小误差出现的频率较高,而大误差出现的频率较低。

根据这两条规律推知,测量次数越多,分析结果的算术平均值越接近于真实值。也就是说,采用“多次测定,取平均值”的方法,可以有效地减小偶然误差。虽然测量次数越多越有利于减免偶然误差,但是实际上不可能尽量多地做平行测定,而是要根据具体测量对准确度的要求,选择合适的测量次数。若准确度要求高,就多做几次平行测定;若准确度要求不高,就少做几次平行测定。当然,仅做一两次平行测定一般都是不够的。

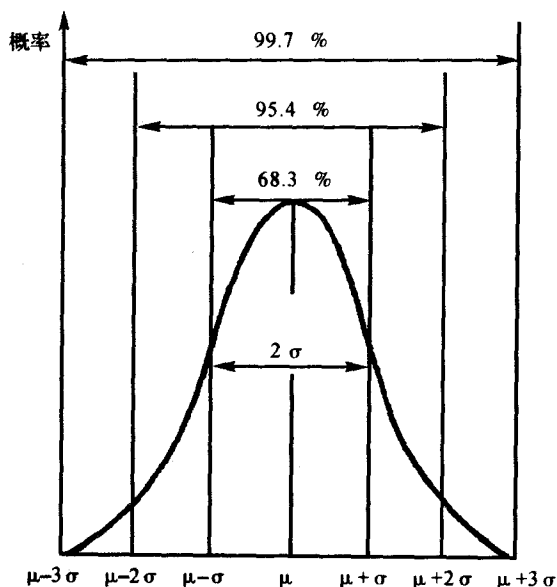


图 1-2 偶然误差的正态分布曲线

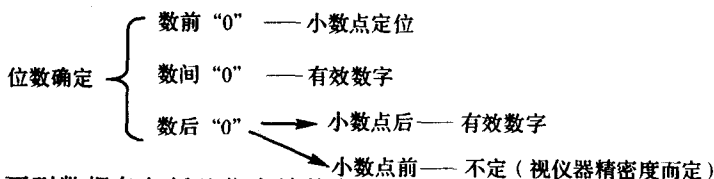
例 1-4 试剂不纯引起的误差属于哪一类误差？可采用什么方法予以减免？

答 这种误差属于系统误差，采用空白试验的方法可以减免。

1.2 有效数字及其运算规则

1.2.1 有效数字及位数

有效数字：实际能测到的数字，其最末一位是估计的。



例 1-5 下列数据各包括几位有效数字？

- (1) 62.300; (2) 0.1000; (3) 43001; (4) 0.0040;
 (5) 10.98%; (6) 4.20×10^{-6} (7) 1000; (8) pH = 3.07

答 (1) 5 位; (2) 4 位; (3) 5 位; (4) 2 位; (5) 4 位; (6) 3 位;

(7) 不定。视具体情况可写成确定的位数，如 1×10^3 , 1.0×10^3 , 1.00×10^3 ,

$1.000 \times 10^3, \dots$, 等;

(8) 2 位。pH, pM, pK 等值的有效数字位数决定于数值的小数部分的位数, 因为整数部分只说明 10 的方次。

1.2.2 有效数字运算规则

在进行加减运算时, 结果的有效数字位数以小数点后位数最少的数据为依据。
例如:

$$0.0121 + 25.64 + 1.05782 = 26.71 \text{ (若计算结果为 } 26.70992 \text{ 则错误。)}$$

在进行乘除运算时, 结果的有效数字位数以有效数字位数最少的数据为依据。
例如:

$$0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = 0.328 \text{ (若计算结果为 } 0.32818230808 \text{ 则错误。)}$$

数字修约规则: 四舍六入五留双。

$$\text{尾数} = 5 \begin{cases} 5 \text{ 后非全“0”——进} \\ 5 \text{ 后全“0”} \begin{cases} \text{进后得双则进} \\ \text{弃后得双则弃} \end{cases} \end{cases}$$

例 1-6 将下列数据均修约成有效数字三位。

- (1) 2.604; (2) 2.605; (3) 2.615; (4) 2.6549; (5) 2.666;
(6) 2.605001。

解 (1) 2.60; (2) 2.60; (3) 2.62; (4) 2.65; (5) 2.67; (6) 2.61。

1.3 定量分析结果的数据处理

1.3.1 置信度与平均值的置信区间

由统计学可以推导出有限次数测定的平均值 $\bar{x}$ 和总体平均值(真值) μ 的关系:

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

其中: n 为有限测定次数; t 为在选定的某一置信度下的概率系数, 其可根据 n 从表 1-1 中查得。

表 1-1 对于不同测定次数及不同置信度的 t 值

测定次数 n	置 信 度				
	50 %	90 %	95 %	99 %	99.5 %
2	1.000	6.314	12.706	63.657	127.32
3	0.816	2.920	4.303	9.925	14.089
4	0.765	2.353	3.182	5.841	7.453
5	0.741	2.132	2.776	4.604	5.598
6	0.727	2.015	2.571	4.032	4.773
7	0.718	1.943	2.447	3.707	4.317
8	0.711	1.895	2.365	3.500	4.029
9	0.706	1.860	2.306	3.355	3.832
10	0.703	1.833	2.262	3.250	3.690
11	0.700	1.812	2.228	3.169	3.581
21	0.687	1.725	2.086	2.845	3.153
∞	0.674	1.645	1.960	2.576	2.807

例 1-7 测定某一物料中 SiO_2 的质量分数,得到下列数据:28.62%, 28.59%, 28.51%, 28.48%, 28.52%, 28.63%。求平均值、标准偏差和置信度分别为 90% 和 95% 时的平均值的置信区间。

$$\text{解 } \bar{x} = \frac{(28.62 + 28.59 + 28.51 + 28.48 + 28.52 + 28.63)}{6} = 28.56(\%)$$

$$s = \sqrt{\frac{(0.06^2 + 0.03^2 + 0.05^2 + 0.08^2 + 0.04^2 + 0.07^2)(\%)^2}{6-1}} = 0.06(\%)$$

当 $n=6$, 置信度为 90% 时, 查表 1-1 得 $t=2.015$, 则

$$\mu = 28.56\% \pm \frac{2.015 \times 0.06\%}{\sqrt{6}} = 28.56 \pm 0.05(\%)$$

当 $n=6$, 置信度为 95% 时, 查表 1-1 得 $t=2.571$, 则

$$\mu = 28.56\% \pm \frac{2.571 \times 0.06\%}{\sqrt{6}} = 28.56 \pm 0.07(\%)$$

意义: 若置信区间取 $(28.56 \pm 0.05)\%$, 则真值在此区间出现的置信度为 90%。直言之, 真值在 28.51% ~ 28.61% 范围内出现的概率为 90%。

从本例计算可知: 真值出现的概率(即置信度)随置信区间扩大而提高, 换言之, 置信区间随置信度的提高而扩大。

1.3.2 可疑数据的取舍

1. Q 检验法

Q 检验法较为严格, 适用于 $3 \leq n \leq 10$, 其检验步骤为

- ①确定可疑值(最大或最小的离群值);
- ②计算出统计量 $Q, Q = \frac{|\text{可疑值} - \text{邻近值}|}{\text{最大值} - \text{最小值}}$;
- ③查 $Q_{\text{表}}$ 值(见表 1-2);
- ④可疑值取舍:若 $Q > Q_{\text{表}}$, 则可疑值舍去;若 $Q \leq Q_{\text{表}}$, 则可疑值保留。

表 1-2 舍弃可疑数据的 Q 值(置信度 90% 和 95%)

测定次数	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
$Q_{0.95}$	1.53	1.05	0.86	0.76	0.69	0.64	0.60	0.58

例 1-8 对轴承合金中铋量进行了 10 次测定, 得到下列结果: 15.48%, 15.51%, 15.52%, 15.53%, 15.52%, 15.56%, 15.53%, 15.54%, 15.68%, 15.56%, 试用 Q 检验法判断有无可疑值需弃去(置信度为 90%)?

解 ①可疑值确定为 15.68%。

$$\textcircled{2} Q = \frac{15.68\% - 15.56\%}{15.68\% - 15.48\%} = \frac{0.12\%}{0.20\%} = 0.60$$

③当 $n=10$, 置信度为 90% 时, 查表 1-2 得 $Q_{\text{表}}=0.41$ 。

④因为 $Q > Q_{\text{表}}$, 所以可疑值 15.68% 应舍去。

此时 $n=9$, 分析结果的范围为 15.48% ~ 15.56%。若再定 15.48% 为可疑值, 同法可知 15.48% 应予保留。

2. $4\bar{d}$ 检验法

相对于 Q 检验法而言, $4\bar{d}$ 检验法要求较为宽松。其检验步骤为

- ①确定可疑值(最大或最小的离群值);
- ②求出剔除可疑值后的平均值 $\bar{x}$ 和平均偏差 $\bar{d}$;
- ③可疑值取舍: 若 $|\text{可疑值} - \bar{x}| > 4\bar{d}$, 则可疑值舍去; 若 $|\text{可疑值} - \bar{x}| \leq 4\bar{d}$, 则可疑值保留。

例 1-9 用 EDTA 标准溶液滴定某试液中的 Zn, 进行四次平行测定, 消耗 EDTA 标准溶液的体积(mL)分别为 26.32, 26.40, 26.44, 26.42, 试问 26.32 这个数据是否保留?

解 ①可疑值确定为 26.32。

$$\textcircled{2} \text{求得 } \bar{x} = 26.42, \bar{d} = 0.01。$$

③因为 $|26.32 - 26.42| = 0.10 > 4\bar{d} = 0.04$, 所以可疑值 26.32 应舍去。