

 名校考研试题精选系列

分析化学

学习与考研指津

樊行雪 © 主编

第二版



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

名 / 校 / 考 / 研 / 试 / 题 / 精 / 选 / 系 / 列

分析化学学习与考研指津

(第二版)

主编 樊行雪



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

分析化学学习与考研指津 / 樊行雪主编. — 2 版.
— 上海: 华东理工大学出版社, 2010. 4
ISBN 978-7-5628-2776-4

I. ①分… II. ①樊… III. ①分析化学—研究生—入
学考试—自学参考资料 IV. ①065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 051290 号

名校考研试题精选系列

分析化学学习与考研指津

主 编 / 樊行雪

责任编辑 / 周永斌

封面设计 / 陆丽君

责任校对 / 张 波

出版发行 / 华东理工大学出版社

地址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电话: (021)64250306(营销部) 64252253(编辑部)

传真: (021)64252707

网址: press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 19.25

字 数 / 571 千字

版 次 / 2006 年 3 月第 1 版 2010 年 3 月第 2 版

印 次 / 2010 年 4 月第 1 次

印 数 / 7 071—10 070 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2776-4/O·224

定 价 / 38.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

第二版前 PREFACE 言

在我国大力提倡科技创新的今天,社会对高层次人才的需求有增无减。同时,全国重点大学都在努力建设成为研究型大学,也进一步提高了对研究生人才培养的规模。《分析化学学习与考研指津》第一版一经问世就受到莘莘学子的关注,部分学生使用后纷纷来电来信提出自己的建议与意见,间或有新学或备考学生询问改版计划。

为了适应新的形势与考试内容,满足各位学生复习“分析化学”的需要,我们决定对原书进行结构调整与内容更新,主要举措如下:

(1) 将原来的结构按照“总结、提高、训练、备考”的思路调整为四部分,即将结构调整“基本内容概述”、“本章重点与难点分析”、“复习备考实战训练”、“历年考研真题精析”。

(2) 在保留经典考题的基础上,用近年来的新考题替换原有考题。

(3) 增加全真模拟机会,设置了五套备考冲刺模拟试卷并附参考答案供备考者练习。

本次改版由樊行雪担任主编并负责统稿,苏克曼、王燕与章建康参与其中。我们一如既往地感谢兄弟院校设计考题的同行们。限于水平,不当与不足之处,恳请读者指出(cbsch@ecust.edu.cn)。

编者
2010年3月

前 --- PREFACE 言

随着社会的进步和科学技术的迅猛发展,社会对高层次人才的需求量也大大地增加。为了满足大学毕业生和在职人员在报考化学、化工、生物、材料、环境等化学化工类专业硕士研究生时,复习“分析化学”的需要;同时,也基于帮助在读本科生解决学习“分析化学”课程时所遇到的困难与疑问,我们特地编写了《分析化学学习与考研指津》辅导一书。

本书收集了浙江大学、大连理工大学、华东理工大学等国内近 19 所在化学化工方面较强的院校近几年来报考硕士生“分析化学”方面的试题。本书精选了 1 300 余道试题,按知识结构内容安排编写成 12 个章节。其中,每章均由“基本内容概述”、“历年考研试题精选”、“本章重点与难点回顾”、“习题”和“习题参考答案”五个部分组成。“基本内容概述”部分是根据“分析化学”专业教学大纲的基本要求,并结合各学校多年来所出试题的内容,将各章的主要内容及基本知识点进行了简要的概述,同时也归纳了每章中主要的计算公式,供读者在复习本章内容时参考。“历年考研试题精选”部分是从国内近 19 所在化学化工方面较强的高等院校近几年的考研试题中,精选了部分试题,按选择题、填空题、计算题、问答题、是非题、名词解释题和解析题等题型排列,每题都给出了答案,并作了简要的说明,使读者对各校历年来的考研试题有一初步的了解。“本章重点与难点回顾”部分是本书的重点和特色所在。根据第二部分各校历年考研出题的情况,并结合自己多年来的教学经验,把本章中的主要试题类型及重点与难点作了分析归纳,分成若干个部分加以叙述。配合每个部分的内容,都列出了一定数量的典型例题,而每个例题都先编写了“解题分析”,指出了解题的思路,并在此基础上给出了该题详细的解答过程。通过对本部分的学习,读者能较好地掌握本章的重点和难点,并从中熟悉解题的技巧,同时能起到举一反三的效果。“习题”部分收集了一定数量的试题,供读者在学习了前面三部分内容后,能做一次练习测试。希望读者在练习的基础上,进一步巩固所学的理论知识,同时也能强化读者分析问题和解决实际问题的能力。为了帮助读者自我检查,我们编写了“习题参考答案”。此外,在全书的最后部分,安排了三套模拟试题及华东理工大学 2005—2006 年硕士研究生入学考试有关“分析化学”方面的试题(均附有参考答案),供读者练习之用。

本书由樊行雪主编,参加编写工作的还有苏克曼、王燕和章建康。其中化学分析部分由樊行雪和王燕编写,仪器分析部分由苏克曼和章建康编写。全书由樊行雪负责统稿。王琬、王蕾、陈伊蕾、桂斌、杨耀东、施敬文等同志也参加了部分工作。

本书在编写过程中得到了华东理工大学教务处、校教材建设委员会和华东理工大学出版社的大力支持和鼓励,在此一并致谢。同时,本书中大部分的例题与习题参考了近 19 所院校的考研试题,在此,对这些院校及相关的教师表示衷心的感谢。

限于作者的水平,书中难免有错误或不妥当之处,恳请读者见谅,并请批评和指正。

编 者
2006 年 2 月

本书的主要符号及说明

a	活度; 滴定分数; 吸收系数
A	吸光度; 色谱峰的面积
AAS	原子吸收分光光度法
$A_r(B)$	B 的相对原子质量
AR	分析纯
b	光栅常数; 自吸常数; 吸收池厚度
$[B]$	物质 B 的平衡浓度
B_0	外磁场强度
c	光速
$c(B)$	物质 B 的分析浓度
d	平均偏差; 直径
$dI/d\lambda$	线色散率
D	分配比; 扩散系数; 线色散率的倒数, 检出限
ep	终点
E	误差; 电池电动势; 萃取率; 吸光系数; 电子能级, 电磁辐射的能量
E^θ	标准电池电动势
E_p	峰电位
ECD	电子俘获检测器
f	自由度; 活度系数; 投影物镜的焦距; 振子强度, 振动自由度
F	换算因数; 荧光强度; 法拉第常数
FID	氢火焰离子化检测器
GC	气相色谱法
GR	优级纯
H	理论塔板高度; 磁场强度; 磁偏转质量分析器的磁场强度; 曝光量
HPLC	高效液相色谱法
i	电解电流
i_p	峰电流
i_d	扩散电流
I	离子强度; 光强度; 扩散电流常数; 自旋量子数
IEC	离子交换色谱法
In	指示剂
ISE	离子选择性电极
J	耦合常数
K	平衡常数, 化学键力常数
K_a	酸离解常数
K_b	碱离解常数
K_t	滴定常数
K_w	水的质子自递常数

K_0	吸收系数
$K_{\text{稳}}$ (或 K_{MY})	配合物的稳定常数
K'_{MY}	配合物的条件稳定常数
$K_{i,j}$	电位选择性系数
L	吸收层厚度
m	电子质量;光谱级数
$m(\text{B})$	物质 B 的质量
m/z	质荷比
$M(\text{B})$	物质 B 的摩尔质量
$M_r(\text{B})$	物质 B 的相对分子质量
MS	质谱
n	反应电子数;理论塔板数
$n(\text{B})$	物质 B 的物质的量
N	光栅总刻度数,检测器噪声
N_0, N_j	单位体积内基态、激发态的原子数
NMS	核磁共振
Ox	氧化型
P	置信水平;配合物的配位数
P_0, P_j	基态、激发态能级的统计权重
R	分离度;光谱仪的分辨率;原子发射光谱内标法定量时谱线相对强度;磁偏转质量分析器的轨道半径
Red	还原型
RSD	相对标准偏差
s	标准偏差;溶解度
S	桑德尔灵敏度;能斯特响应值;黑度;狭缝宽度
sp	化学计量点
t	t 分布;电解时间;汞滴周期
t_R	保留时间
T	透射比;透光率
TCD	热导池检测器
TE	滴定终点误差
TLC	薄层色谱法
u	线速度,不饱和度
V	电磁辐射的频率
UV-vis	紫外-可见分光光度法
V	加速电位
W	峰宽;通带宽度
$W_{1/2}$	半峰宽
$\bar{x}$	平均值
$Y_{1/2}$	半峰宽度
Y	峰底宽度
α	显著性水平;副反应系数
$\alpha_{\text{Y}[\text{H}]}$	酸效应系数

$\alpha_{\text{y[N]}}$	共存离子效应系数
$\alpha_{\text{M[OH]}}$	水解效应系数
$\alpha_{\text{M[L]}}$	配合效应系数
α_{M}	金属离子效应系数
β	累积稳定常数, 流动相和固定相的体积之比(相比)
γ	相关系数; 活度系数; 磁旋比; 光栅的衍射角; 感光板的反衬度
δ	分布系数; 总体平均偏差; 化学位移值(化学位移常数)
ϵ	摩尔吸光系数
ϵ_{max}	最大摩尔吸光系数
η	超电位
λ	波长
λ_{max}	最大吸收波长
μ	总体平均值, 折合质量
$\Delta\mu$	振动时偶极距的变化
ν	共振频率
σ	总体标准偏差; 屏蔽常数
ν	谱线的频率
τ_{f}	荧光寿命
φ	电极电位(或电势)
φ^{θ}	标准电极电位(或电势)
$\varphi^{\theta'}$	条件电极电位(或电势)
$\varphi_{1/2}$	半波电位
φ_{sp}	化学计量点时的电位(或电势)

目 CONTENTS 录

1 误差及分析数据的处理

- 1.1 基本内容概述 / 1
 - 1.1.1 准确度和精密度 / 1
 - 1.1.2 系统误差和偶然误差 / 1
 - 1.1.3 有效数字及运算规则 / 1
 - 1.1.4 分析数据的数理统计处理 / 2
 - 1.1.5 有关的计算公式 / 3
- 1.2 本章重点与难点分析 / 4
 - 1.2.1 有效数字及其运算规则 / 4
 - 1.2.2 准确度和精密度 / 5
 - 1.2.3 置信度、置信区间及显著性检验 / 6
- 1.3 复习备考实战训练 / 9
- 1.4 历年考研真题精析 / 13

2 滴定分析法

- 2.1 基本内容概述 / 17
 - 2.1.1 基本内容概述 / 17
 - 2.1.2 有关的计算公式 / 18
- 2.2 本章重点与难点分析 / 19
 - 2.2.1 基本术语和概念 / 19
 - 2.2.2 仪器和操作 / 20
 - 2.2.3 有关计算 / 21
 - 2.2.4 综合性方法选择 / 21
- 2.3 复习备考实战训练 / 23

2.4 历年考研真题精析 / 26

3 酸碱滴定法

- 3.1 基本内容概述 / 29
 - 3.1.1 基本内容概述 / 29
 - 3.1.2 有关的计算公式 / 36
- 3.2 本章重点与难点分析 / 38
 - 3.2.1 酸碱质子理论和溶剂效应 / 38
 - 3.2.2 质子条件式和 pH 值计算 / 39
 - 3.2.3 缓冲溶液及有关的计算 / 45
 - 3.2.4 基准物和标准溶液 / 48
 - 3.2.5 酸碱指示剂 / 49
 - 3.2.6 滴定条件及滴定方式 / 53
 - 3.2.7 其他有关问题 / 54
 - 3.2.8 分析结果计算及综合题 / 57
- 3.3 复习备考实战训练 / 60
- 3.4 历年考研真题精析 / 70

4 配合滴定法

- 4.1 基本内容概述 / 84
 - 4.1.1 基本内容概述 / 84
 - 4.1.2 有关的计算公式 / 88
- 4.2 本章重点与难点分析 / 88
 - 4.2.1 EDTA 的存在形式和溶液中各级配合物的存在形式 / 89

- 4.2.2 副反应系数及有关计算 / 89
- 4.2.3 条件稳定常数的有关计算及滴定条件的判断 / 90
- 4.2.4 化学计量点的有关计算 / 90
- 4.2.5 终点误差的计算 / 91
- 4.2.6 混合离子的分别滴定 / 91
- 4.2.7 滴定允许的最低酸度 / 92
- 4.2.8 配合滴定分析结果的计算 / 93
- 4.3 复习备考实战训练 / 94
- 4.4 历年考研真题精析 / 100

5 氧化还原滴定法

- 5.1 基本内容概述 / 108
 - 5.1.1 基本内容概述 / 108
 - 5.1.2 有关的计算公式 / 109
- 5.2 本章重点与难点分析 / 110
 - 5.2.1 反应完全程度的有关计算 / 110
 - 5.2.2 条件电位的有关计算 / 110
 - 5.2.3 化学计量点时电位的计算 / 111
 - 5.2.4 指示剂的选择 / 112
 - 5.2.5 高锰酸钾法 / 112
 - 5.2.6 重铬酸钾法 / 113
 - 5.2.7 碘量法 / 114
- 5.3 复习备考实战训练 / 115
- 5.4 历年考研真题精析 / 120

6 沉淀滴定法和重量分析法

- 6.1 基本内容概述 / 128
 - 6.1.1 沉淀滴定法 / 128
 - 6.1.2 重量分析法 / 129
 - 6.1.3 有关的计算公式 / 130
- 6.2 本章重点与难点分析 / 131
 - 6.2.1 溶解度和溶度积规律的相关概念 / 131
 - 6.2.2 莫尔法的原理及滴定条件 / 132
 - 6.2.3 佛尔哈德法的原理及滴定条件 / 133
 - 6.2.4 法扬司法的原理及滴定条件 / 133
 - 6.2.5 银量法测定结果的计算 / 134

- 6.2.6 重量分析法 / 134
- 6.3 复习备考实战训练 / 139
- 6.4 历年考研真题精析 / 144

7 电化学分析

- 7.1 基本内容概述 / 150
 - 7.1.1 电化学分析导论 / 150
 - 7.1.2 电位分析法 / 150
 - 7.1.3 伏安分析法 / 152
 - 7.1.4 电解和库仑分析法 / 153
 - 7.1.5 有关的计算公式 / 154
- 7.2 本章重点与难点分析 / 155
 - 7.2.1 电位分析基本原理及离子选择性电极 / 156
 - 7.2.2 直接电位法 / 157
 - 7.2.3 电位滴定法 / 158
 - 7.2.4 极谱波的形成及极谱波方程式 / 159
 - 7.2.5 扩散电流方程式及半波电位 / 159
 - 7.2.6 干扰电流及其消除 / 161
 - 7.2.7 其他极谱法 / 161
 - 7.2.8 法拉第电解定律及分解电位 / 162
 - 7.2.9 控制电位电解分析和恒电流电解分析 / 162
 - 7.2.10 恒电流库仑分析(库仑滴定) / 163
- 7.3 复习备考实战训练 / 163
- 7.4 历年考研真题精析 / 168

8 色谱分析法

- 8.1 基本内容概述 / 173
 - 8.1.1 色谱分析基本理论 / 173
 - 8.1.2 气相色谱分析法 / 175
 - 8.1.3 高效液相色谱法 / 177
 - 8.1.4 有关的计算公式 / 177
- 8.2 本章重点与难点分析 / 179
 - 8.2.1 色谱分离原理和基本理论 / 179
 - 8.2.2 色谱定性定量分析方法 / 180
 - 8.2.3 气相色谱仪 / 181
 - 8.2.4 气相色谱分离条件的选择 / 181
 - 8.2.5 毛细管色谱法 / 183

- 8.2.6 高效液相色谱法 / 184
- 8.2.7 色谱分析中的计算 / 185
- 8.3 复习备考实战训练 / 188
- 8.4 历年考研真题精析 / 194

9 分光光度法

- 9.1 基本内容概述 / 202
 - 9.1.1 基本原理 / 202
 - 9.1.2 仪器 / 203
 - 9.1.3 分析条件的选择 / 203
 - 9.1.4 分光光度法的应用 / 204
 - 9.1.5 有关的计算公式 / 205
- 9.2 本章重点与难点分析 / 205
 - 9.2.1 基本概念和计算 / 205
 - 9.2.2 定量分析条件的选择 / 206
 - 9.2.3 分光光度法的应用 / 207
- 9.3 复习备考实战训练 / 210
- 9.4 历年考研真题精析 / 218

10 原子光谱分析

- 10.1 基本内容概述 / 226
 - 10.1.1 原子发射光谱分析 / 226
 - 10.1.2 原子吸收光谱分析 / 227
 - 10.1.3 有关的计算公式 / 229
- 10.2 本章重点与难点分析 / 230
 - 10.2.1 原子发射光谱基本原理 / 230
 - 10.2.2 光谱仪器 / 231
 - 10.2.3 光谱定性和定量分析 / 232
 - 10.2.4 原子吸收光谱基本原理 / 232
 - 10.2.5 原子吸收光谱仪器 / 233
 - 10.2.6 干扰及其抑制 / 234
 - 10.2.7 原子吸收光谱定量分析 / 234
 - 10.2.8 原子荧光光谱法 / 235
- 10.3 复习备考实战训练 / 236
- 10.4 历年考研真题精析 / 238

11 紫外光谱法和红外光谱法

- 11.1 基本内容概述 / 243
 - 11.1.1 分子吸收光谱的产生 / 243
 - 11.1.2 紫外吸收光谱的基本原理 / 243
 - 11.1.3 红外光谱的基本原理 / 244
 - 11.1.4 紫外和红外光谱仪器 / 246
 - 11.1.5 有关的计算公式 / 246
- 11.2 本章重点与难点分析 / 246
 - 11.2.1 紫外光谱部分 / 246
 - 11.2.2 红外光谱部分 / 248
- 11.3 复习备考实战训练 / 249
- 11.4 历年考研真题精析 / 253

12 核磁共振波谱和质谱分析

- 12.1 基本内容概述 / 258
 - 12.1.1 核磁共振波谱 / 258
 - 12.1.2 有机质谱 / 259
 - 12.1.3 有机物结构的波谱综合解析 / 260
 - 12.1.4 有关的计算公式 / 260
- 12.2 本章重点与难点分析 / 260
 - 12.2.1 核磁共振波谱 / 260
 - 12.2.2 质谱 / 262
 - 12.2.3 有机物结构的波谱综合解析 / 263
- 12.3 复习备考实战训练 / 265
- 12.4 历年考研真题精析 / 269

备考冲刺模拟试卷

- 模拟试卷一 / 272
- 模拟试卷二 / 274
- 模拟试卷三 / 277
- 模拟试卷四 / 280
- 模拟试卷五 / 282
- 模拟试卷参考答案 / 285

1

误差及分析数据的处理

1.1 基本内容概述

1.1.1 准确度和精密度

(1) 准确度

准确度是指测定结果(x)与真实值(μ)的接近程度。它表示了分析结果的准确性。两者越接近,则分析结果的准确度越高。准确度一般用误差表示。误差常用绝对误差(δ)和相对误差($\%$)表示。绝对误差是指测量值与真实值之差,而相对误差是表示绝对误差在真实值中所占的比例。

(2) 精密度

精密度是指一组平行测定结果间的相互接近程度(或离散程度)。它表示了测量结果的重复性和再现性。通常可用偏差表示。偏差是指测量值与多次测量平均值的接近程度。偏差有绝对偏差、相对偏差、绝对平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差等。

(3) 准确度和精密度的关系

精密度是保证准确度的先决条件,分析结果精密度高,并不说明结果的准确度也高;只有准确度和精密度均高的测量结果,才是可取的。

1.1.2 系统误差和偶然误差

(1) 系统误差(又称可定误差)

它是由测量过程中某些确定的原因所造成的误差。在相同的条件下,当重复测定时,会重复地出现,并有一定的正负方向和大小。它对分析结果的影响是恒定的。按其产生的原因不同,可分为方法误差、仪器误差、试剂误差和操作误差。一般可通过选择合适的分析方案,校正仪器设备,做空白试验、对照试验、回收试验或规范操作等方法予以减免。它的存在可反映在测定结果的准确度上。所以只有在消除了系统误差后,精密度高的分析结果,才是既精密又准确的分析结果。

(2) 偶然误差(又称不可定误差)

偶然误差是由某些偶然因素造成的误差。在少次测定中似无规律,但在多次测定中,服从统计规律。它的特征是:在多次测定中,大小相近的正负误差出现概率相等;小误差出现的概率大,大误差出现的概率小;真值出现的概率最大。可用适当增加平行测定次数的方法予以减免。常用取平均值的方式表示分析测定的结果。它的存在和大小,可由精密度的高低来反映。

1.1.3 有效数字及运算规则

为了使记录和计算的实验数据不仅能表达数值的大小,而且能准确地反映测量的精确程度,提出了有效数字的概念和有效数字的运算规则。

(1) 有效数字

在分析工作中,实际能测量到的数字称为有效数字(只允许末位保留一位可疑值)。

① 在确定有效数字的位数时,应注意数字“0”的含义。数字前面的“0”,只起定位作用,不属于有效数字;只有在实数以后出现的“0”,才属于有效数字。例:0.001 只有一位有效数字;0.100 0 有四位有效数字。

② 当用科学计数法表达一个数字时,有效数字的位数计算只考虑乘号之前的数字。例: 7.65×10^3 , 则应算有三位有效数字。

③ 用负对数表示的数字,如: pH、pM、pK 等,有效数字的位数只取决于小数点以后的位数。例: pH=3.84, 指有两位有效数字。

④ 误差等数据,一般只保留 1~2 位有效数字。

(2) 有效数字的运算规则

① 加或减的运算规则

几个数据进行相加或相减运算时,和或差的有效数字保留的位数,应与小数点后位数最少的数据相一致。即与绝对误差最大的数据相一致。

② 乘或除的运算规则

几个数据进行相乘或相除运算时,积或商的有效数字保留的位数,应与有效数字位数最少的数据相一致。即与相对误差最大的数据的位数相一致。

(3) 有效数字的修约规则

四舍六入五取双。

1.1.4 分析数据的数理统计处理

(1) 置信度和平均值的置信区间

① 置信度

分析结果在某一误差范围内出现的概率,称为置信度(又称为置信水平或概率水平)。

② 置信区间

在选定置信度下,真值(μ)(即总体平均值)在以测量平均值($\bar{x}$)为中心的某可信范围内出现,该范围称为平均值的置信区间。

若在同一置信度下,置信区间越小,表示平均值的可靠性越高。增大置信度,需要扩大置信区间。但当在相同的置信度下,增加实验次数(n),可缩小置信区间。

(2) 分析数据的数理统计处理——显著性检验

① t 检验

用于判断某一分析方法或实验过程中是否存在显著的系统误差。此法用于检验分析结果的准确度有无显著性差异。具体的方法有两种: a) 样本与标准值的 t 检验; b) 两样本之间均值的 t 检验。

该法是先根据实验数据计算平均值($\bar{x}$)、标准偏差(s)及 n ,再代入 $t_{\alpha, f}$ 计算公式,计算出 $t_{\text{实验}}$,并在 t 检验临界值表中与指定置信度下查得的 $t_{\alpha, f}$ 值进行比较,若 $t_{\text{实验}} > t_{\alpha, f}$, 则说明 $\bar{x}$ 与 μ 之间(或两组数据的平均值之间)存在显著性差异。反之,无显著性差异。($t_{\alpha, f}$ 式中的 α 称为显著性水平, $\alpha = 1 - \text{置信度}$, 如: 置信度取 95%, 则 $\alpha = 1 - 0.95 = 0.05$ 。一般分析中 α 常取 0.05。而式中的 f 称为自由度, $f = n - 1$ 。)

② F 检验

用于判断两组数据间存在的偶然误差是否有显著性差异。即此法用于检验分析结果的精密度有无显著性差异。一般常用于对同一样本的精密度检验或不同人用同一方法测定同一样本的精密度的检验。

F 检验先根据两组实验数据的标准偏差 s_1 和 s_2 , 代入 F 检验公式,计算出 $F_{\text{实验}}$,并在 F 检验临界值表中,在指定置信度下查得的 F_{α, f_1, f_2} 值进行比较。若 $F_{\text{实验}} > F_{\alpha, f_1, f_2}$, 则说明存在显著性差

异;反之,无显著性差异(F_{α, f_1, f_2} 中 f_1 和 f_2 分别指大方差的自由度和小方差的自由度)。

③ Q 检验

用于检验在一组平行测定数据中,出现的某个个别的极端的数据(称为可疑值或极端值)。此法用于检验分析数据中的可疑值。

具体方法:先将实验数据依次递增排列,计算出量距(最大值—最小值),找出可疑值,求出可疑值与相邻值之差,将其作为分子,而以量距为分母,计算出 $Q_{\text{实验}}$ 值,并将 $Q_{\text{实验}}$ 值与一定置信度下的 Q 表中的 $Q_{n, \alpha}$ 值比较。若 $Q_{\text{实验}}$ 值 $> Q_{n, \alpha}$ 值,则说明该可疑值应舍弃;反之,应保留。

④ G 检验

此法也用于对实验数据中的可疑值的鉴定。

具体方法:先将实验数据依次递增排列,根据 n 及 α ,代入公式计算出 $G_{\text{实验}}$ 值,并在 G 检验临界值表中与指定置信度下查得的 $G_{n, \alpha}$ 值进行比较。若 $G_{\text{实验}}$ 值 $\geq G_{n, \alpha}$ 值,则说明该可疑值应舍弃;反之,应保留。

注意:数据处理的一般顺序,先进行可疑值数据的取舍,然后进行 F 检验,当 F 检验无显著性差异后,最后再进行 t 检验。

1.1.5 有关的计算公式

(1) 绝对误差 $\delta = x - \mu$

(2) 相对误差 相对误差 $\% = \frac{\delta}{\mu} \times 100\%$

(3) 绝对偏差 $d = x_i - \bar{x}$

(4) 相对偏差 相对偏差 $\% = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\%$

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

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

(7) 标准偏差 $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ (有限次测定); $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$ (无限次测定)

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

(9) 总体平均值(μ)与测定平均值($\bar{x}$)之间的关系

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{\alpha, f} \cdot s}{\sqrt{n}}$$

(10) t 检验的公式

① 样本与标准值的 t 检验公式

$$t_{\text{实验}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n}$$

② 两样本之间均值的 t 检验公式

$$t_{\text{实验}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_R} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (\text{式中 } \bar{x}_1 \text{ 和 } \bar{x}_2 \text{ 分别为两样本的平均值})$$

$$s_R = \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}} = \sqrt{\frac{\sum (x_1 - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_2 - \bar{x}_2)^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}}$$

式中

$$(11) F \text{ 检验的公式 } F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

$$(12) Q \text{ 检验的公式 } Q = \frac{x_{\text{可疑}} - x_{\text{相邻}}}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}$$

式中 $x_{\text{可疑}}$, $x_{\text{相邻}}$, x_{max} , x_{min} 分别指数据中某一可疑值,与可疑值最相邻的测量值,数据中的最大值和数据中的最小值; n 指平行实验的次数。

$$(13) G \text{ 检验的公式}$$

$$G_{\text{实验}} = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{s} \quad (\text{式中 } s \text{ 为标准偏差})$$

1.2 本章重点与难点分析

误差及数据处理章节涉及的内容较多,常见的试题有以下几个方面。

1.2.1 有效数字及其运算规则

在解答这部分题目时,尤其要注意以下几点。

(1) 混合运算时,计算结果的有效数字位数表示问题。

(2) 当进行加减乘除混合运算时,应当注意按题意的运算步骤,分步考虑,而每步运算结果所保留的有效数字位数,均应遵循相应的运算规则。尤其注意一些分数或足够有效的数,不应计入有效数字位数之中。这样才能获得既能表达数值大小,又能体现测量精确程度的计算结果。

例 1 根据有效数字保留原则,下面计算式的正确结果是()。

$$\frac{(0.050\,000 \times 20.00 - 0.050\,32 \times 5.55) \times 52.00}{1.000 \times 3\,000} \times 100\%$$

A. 1.25%

B. 1.2%

C. 1.249%

D. 1.2492%

(青岛科技大学 2004 年试题)

解题分析 本题运算中既有乘除运算,又有加减运算,按先乘除后加减的原则进行运算。在乘除运算中其结果的位数应与乘数或除数中相对误差最大的数据一致,故括号中两项乘积应分别保留 4 位和 3 位有效数字。而当上述两项乘积相减时,又应按加减运算的规则其结果的位数应与其中绝对误差最大的数据相一致。故上式运算过程为

$$\begin{aligned} &= \frac{(1.000 - 0.279) \times 52.00}{1.000 \times 3\,000} \times 100\% \\ &= \frac{0.721 \times 52.00}{1.000 \times 3\,000} \times 100\% \\ &= \frac{37.5}{1.000 \times 3\,000} \times 100\% \\ &= 1.25\% \end{aligned}$$

解答 A

注意:当用对数形式表示某数值时,有效数字的位数由小数部分的位数决定,小数点前的数字仅表示方次数。而当用 $\times 10^{-n}$ 形式表示某数值时,有效数字的位数只取决于乘号之前的数,而不包括 10 及方次数(n)。

例 2 按有效数字的运算规则,下式计算式的结果应包括几位有效数字

(1) $pK_a=12.35$, 其 K_a 值()。

A. 4

B. 2

(2) $pH=0.03$, 其 H^+ 的浓度()。

C. 3

D. 1

(中山大学 2003 年试题)

[解题分析] 题中 pK_a , pH 均是以负对数形式表示的数值, 故其有效数字的位数均为 2 位。当将其换算成相应的 K_a 、 H^+ 浓度时, 也应用 2 位有效数字表示。

[解答] B B

[例 3] 溶液中 $[H^+] = 9.60 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 按有效数字运算规则, 溶液中的 pH 值应为

(华中科技大学 2003 年试题)

[解题分析] 题中 H^+ 是以 9.60×10^{-12} 形式表示其浓度, 故其有效数字为 3 位。当换算成相应的对数值时, 也应保留 3 位有效数字。而 pH 值的有效数字位数是由其小数部分决定的, 故结果表示成小数点后 3 位。

[解答] 11.018

1.2.2 准确度和精密度

有关准确度和精密度的概念, 涉及到分析测试过程中产生的误差问题。结合这部分内容的考题归纳为以下几类。

(1) 有关误差的分类、产生原因、特征及减免方法。

要求考生了解有关系统误差和偶然误差的相关概念, 并会分析具体实验中可能出现的误差类型, 从而设法尽量减免这些误差, 提高分析结果的精密度和准确度。

[例 1] 下列论述中错误的是()。

A. 方法误差属于系统误差

B. 系统误差又称可测误差

C. 系统误差具有单向性

D. 系统误差呈正态分布 (青岛科技大学 2004 年试题)

[解题分析] 系统误差是由测定过程中, 某些经常性的原因所造成的误差, 它对分析结果的影响比较恒定, 并在同一条件下重复测定时, 会重复地显示。因而是具单向性的可测误差。常因方法误差而造成, 但不呈正态分布。

[解答] D

[例 2] 下列有关随机误差的论述中, 不正确的是()。

A. 随机误差在分析中不可避免

B. 随机误差出现正误差和负误差的机会相等

C. 随机误差具有单向性

D. 随机误差由一些不确定的偶然因素造成

(四川大学 2003 年试题)

[解题分析] 偶然误差(即随机误差)是由偶然因素引起的, 在测量次数很多时, 服从正态分布, 不具单向性。

[解答] C

[例 3] 在分析过程中, 下列情况各造成何种误差

(1) 称量过程中天平零点略有变动()。 (2) 砝码腐蚀()。

(3) 重量分析中, 沉淀溶解损失()。

(4) 读取滴定管读数时, 最后一位数值估计测不准()。

A. 系统误差

B. 偶然误差

C. 过失误差

D. 不产生误差

(中山大学 2003 年试题)

[解题分析] (1) 在称量过程中, 天平零点发生了变动, 会使称量值变动, 产生偶然误差。

(2) 砝码若出现腐蚀, 应当不能继续使用, 现仍在用, 肯定会使称量值不准确, 严格讲应属于过失误差。

(3) 重量分析中, 出现了沉淀溶解现象, 说明选择形成沉淀的方法不妥, 会造成方法误差, 属系统误差。

(4) 滴定管最后一位读数估计不准, 属于偶然因素造成, 故属偶然误差。

[解答] B C A B

例 4 莫尔法中指示剂 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 理论用量为 $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 实际滴定时 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 须加入稍过量的 AgNO_3 溶液才能显示终点, 由此引起的误差属于系统误差(填“对”、“错”)()。(上海交通大学 2003 年试题)

解题分析 由于每次滴定时均须加入稍过量的 AgNO_3 溶液, 故对结果产生的影响相同, 为系统误差。但因此产生的终点误差小于 0.1%, 故可认为对分析结果准确度不影响。

解答 对

(2) 要求按题意, 作出一些相关的计算。

这类计算多数可按相对误差的计算式, 求解其中某一项数值。

例 5 用高碘酸钾光度法测定低含量锰的方法误差约为 2.0%, 使用称量误差为 $\pm 0.002 \text{ g}$ 的天平称取 MnSO_4 , 若要配制成每毫升含 0.2 mg MnSO_4 的标准溶液, 至少要配制的体积为()。

A. 50 mL

B. 250 mL

C. 100 mL

D. 500 mL

(四川大学 2003 年试题)

解题分析 按题意该法的相对误差为 2.0%, 而使用的天平称量绝对误差为 $\pm 0.002 \text{ g}$ 。现设至少要配制 $x \text{ mL}$ 的标准溶液, 按相对误差的计算式: $\frac{0.002 \times 10^3}{0.2x} \times 100\% = 2.0\%$

$$\therefore x = \frac{0.002 \times 10^3}{0.2 \times 2.0\%} \times 100\% = 500(\text{mL})$$

解答 D

例 6 50 mL 滴定管的最小分度值是 _____ mL, 如放出约 5 mL 溶液时, 记录数据为 _____ 位有效数字, 相对误差为 _____。若使误差小于 0.1%, 则滴定体积至少为 _____。

(华东理工大学 2002 年试题)

解题分析 50 mL 滴定管的最小刻度为 0.1 mL, 放出 5 mL 溶液时, 能读准 0.1 mL, 再包括一位估计值, 因而有效数字应当 3 位。故,

$$\text{相对误差} \% = \frac{0.02}{5.00} \times 100\% = 0.4\%。$$

要使误差小于 0.1%, 设滴定体积至少为 $a \text{ mL}$,

$$\frac{0.02}{a} \times 100\% = 0.1\% \quad \therefore a = \frac{0.02}{0.1\%} \times 100\% = 20(\text{mL})$$

解答 0.1 3 0.4% 20 mL

例 7 电子天平读数的可疑值为 0.000 2 g, 滴定时称取基准物质的质量不少于 _____ g 时, 才能保证称量误差不大于 0.1%。(上海交通大学 2003 年试题)

解题分析 按题意电子天平的绝对误差为 0.000 2 g, 又要保证称量的相对误差小于 0.1%, 则也可按相对误差的计算公式, 算出基准物质的最少称量值。现设滴定时称取基准物质的质量为 $m \text{ g}$,

$$\therefore \text{相对误差} \% = \frac{\text{绝对误差}}{m} \times 100\%$$

$$\therefore m = \frac{0.0002}{0.1\%} \times 100\% = 0.2(\text{g})$$

解答 0.2

1.2.3 置信度、置信区间及显著性检验

这部分内容的试题大致有以下两类:

(1) 有关置信度、置信区间的基本概念及其相关的运算