

•自学之友•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201802006

www.dxhx.pku.edu.cn

分析化学有效数字教学中常见问题及分析

刘海燕*, 赵怡, 胡坪, 钱俊红, 张文清

华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237

摘要: 分析化学往往会涉及大量的实验数据, 能否对这些原始数据进行正确的记录及运算, 关系到实验结果的可靠性及准确度。本文从有效数字的重要性出发, 针对教学过程中发现的与有效数字有关的常见问题, 进行了深入分析, 指出了解决方法, 力图帮助学生学习和掌握有效数字的概念、数值修约、运算规则和数据处理能力。

关键词: 有效数字; 数据记录; 数值修约; 数据处理

中图分类号: G64; G420; O6

Frequently Encountered Problems and Analysis of Significant Figures Teaching in Analytical Chemistry

LIU Haiyan *, ZHAO Yi, HU Ping, QIAN Junhong, ZHANG Wenqing

School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China.

Abstract: Analytical chemistry often involves a large amount of experimental data, and the reliability and accuracy of the experimental results are related to whether the original data can be properly recorded and calculated. In this paper, starting from the importance of significant figures, analyzing the frequently encountered problems related to the significant figures in teaching process, and giving some solutions, we try to help students to learn and master the concept of significant figures, rounding off numerical values, rule of operation and data processing.

Key Words: Significant figures; Data recording; Rounding; Data processing

在分析化学教学与实践, 分析结果所表达的不仅仅是试样中待测组分的含量, 同时还反映了测量的准确程度。在实验数据记录和结果的报告中, 保留几位数字不是任意的, 要以测量仪器、分析方法可能达到的准确度为依据来确定有效数字的位数和取舍^[1,2]。只要涉及到测量及与测量有关的运算都会涉及到有效数字的取舍问题, 在计算过程中有效数字的取舍会直接影响到结果的准确度。

很多学生在实验数据记录及数据处理过程中, 随意保留有效数字的位数, 对有效数字从概念、数值修约到运算规则的理解还存在欠缺。甚至在科研论文中, 数据表达不规范的情况也时有发生^[3]。尽管讨论有效数字的论文已经有很多^[4-11], 但是在实践中这个问题还是没有引起足够重视, 以至于很多科技期刊一再刊出与有效数字有关的投稿说明^[12-14]。这些问题的出现不得不使我们对有效数字的基础教育进行反思, 正确地进行有效数字的记录、取舍和运算是每个分析化学工作者必须具备的基本能力。

本文针对分析化学理论及实验教学过程中发现的与有效数字相关的常见问题, 进行深入分析, 希望对学习掌握有效数字有关知识、提高将其应用于实际工作中的能力有所帮助。

收稿: 2018-02-04; 录用: 2018-04-09; 网络发表: 2018-04-23

*通讯作者, Email: hylu@ecust.edu.cn

基金资助: 华东理工大学基础课程教学团队建设项目(YJ0126123); 谱学导论上海市重点课程; 华东理工大学专业核心课程项目

1 有效数字概论

1.1 有效数字基本概念

用来表示量的多少，同时反映测量准确程度的各数字称为有效数字。

在有效数字教学中我们把数字分为两类，其中一类是一些常数(如 π 、 e 、得失电子数、方程式系数、稀释倍数等)，系非测定值，他们的有效数字位数可以看作无限多位，按计算式中需要而定。另一类是测量值或与测量值有关的计算值，它的位数多少，反映测量的准确程度，也可以理解为最高数字不为零的实际能测量的数字。通常，有效数字的最后一位数字的值是不确定的，称为可疑数字，有正负一个单位的误差。

在确定有效数字位数时，要特别注意数字“0”在数据中具有双重作用：若作为普通数字使用，是有效数字，如 3.180 是 4 位有效数字。若只起定位作用，不是有效数字，这种情况下采用科学计数法更规范，可以避免有效数字位数的误导，如 0.0318 是 3 位有效数字，可以记作 3.18×10^{-2} 。同样称取样品 0.0250 克，若以微克作单位，不能记为 25000 μg ，而应该记为： $2.50 \times 10^4 \mu\text{g}$ 。

pH、pM 等有效数字位数为小数点后数字的位数，其首数其实是真数的指数大小的反映，故不能作为有效数字。如溶液 $[\text{H}^+] = 2.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $\text{pH} = 2.68$ ，其有效数字位数是 2 位。即对数表示时，有效数字位数由小数部分决定，首数(整数部分)只起定位作用。

1.2 有效数字的修约规则

分析结果的有效数字位数必须能正确表达测量的准确程度。为了避免不必要的繁琐计算，运算过程及最终结果都需要对数据进行修约。当多余尾数 ≤ 4 时舍去，尾数 ≥ 6 时进位。若尾数正好是 5 时分两种情况：若 5 后数字不为 0，一律进位，如 0.1067534 保留 4 位有效数字，应该记为 0.1068；若 5 后无数或为 0，则分为两种情况，5 前是奇数则将 5 进位，5 前是偶数则把 5 舍弃，称为“奇进偶舍”规则。如将下列数字修约到 4 位有效数字： $15.0150 \rightarrow 15.02$ ， $15.025 \rightarrow 15.02$ 。

1.3 有效数字的运算规则

在加减法运算中，结果以绝对误差最大的数为准，即以小数点后位数最少的数为准，确定有效数字中小数点后的位数。而在乘除运算中，有效数字的位数取决于相对误差最大的数据，即有效数字的位数与有效数字位数最少的数据相同。运算中，首位数字 ≥ 8 的数据，其有效数字的位数可以多记一位。

2 有效数字应用中的常见问题及原因分析

2.1 有效数字记录的常见问题

容量器皿的绝对校正经常采用称量法，即准确称量容量器皿容纳或放出纯水的质量，并根据该温度下水的密度，计算出该容量器皿在标准温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 时的实际容积，并得到一个校正值^[15]。

实验中用分析天平进行称量，本可以称准至 0.0001 g。实际操作中质量数据只需要记录至小数点后第二位，为什么呢？

表 1 是滴定管校正的一组数据。

表 1 滴定管体积校正的一组数据记录*

滴定管读数/mL	容积/mL	瓶与水的质量/g	水的质量/g	实际容积/mL	校正值/mL	累计校正值/mL
0.03		29.20(空瓶)				
10.13	10.10	39.28	10.08	10.12	+0.02	+0.02

*水的温度：25 $^{\circ}\text{C}$ ；水的密度：0.9961 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

按照滴定管计量的准确度, 表观容积只能读到小数点后第二位, 这末位数已经是估读值, 也就是可疑数字。因此实际容积与表观容积比较时, 其绝对校正值的小数点后面也只需要保留 2 位有效数字。表观容积的读数共有 4 位有效数字, 而从第一次称量开始, 每次称量的水的质量都在 10 g 左右, 所以称量的数据只需要记录至小数点后第二位已经满足 4 位有效数字的要求。

由此可见, 根据有效数字记录及其运算规则, 称量时采用精度达到 0.01 g 的天平即可。如果采用分析天平, 称量的数据根据有效数字的修约规则保留至小数点后第二位即能满足有效数字运算的要求。

另外, 也可以从误差的角度来理解这个问题。用称量法进行容量器皿校正时, 如实验中的校正对象为 50 mL 滴定管, 一般选用 50 mL 容量瓶盛接从滴定管里放出来的去离子水。由于容量瓶的空瓶质量已经大于 20 g, 这样, 只要绝对误差小于 ± 0.01 g, 即能保证称量的相对误差小于 $\pm 0.1\%$, 符合分析化学实验对准确度的要求。所以, 质量数据只需要读取、记录至小数点后第二位即可。

2.2 “有效数字修约”过程中的常见问题

曾经有过这样一道考试题目, 按照有效数字运算规则计算两个平行测定值的平均值 $(25.03 + 25.06) \div 2$, 出现了比较典型的 3 种答案: 25.04、25.05 及 3×10^1 。

按照有效数字修约规则, 25.05 显然是错误的。这种错误正好说明没有掌握好有效数字修约过程中“四舍六入五留双”这一规则。另外有部分学生给出的答案是 3×10^1 , 究其原因是未将公式中的 2 作为非测量值, 而是记作 1 位有效数字所致。

事实上, 在物质含量计算公式中出现的整数, 一种可能是测定次数(计算平行测定的平均值)或溶液稀释倍数, 另外就是方程式中的系数, 它们都可以归结到倍数、分数这一类数字, 属于非测定值, 其有效数字位数可以看作无限多位。而分析化学实验中的测量值, 无论是体积、质量还是其他物理量, 通常都有 3 位以上的有效数字, 否则的话就不能满足分析化学实验对准确度的要求。

2.3 有效数字运算规则应用中的常见问题

例 1 $0.123 + 4.5 \times 10^{-4} = ?$

课堂练习中, 答案各式各样: 0.12, 0.123, 0.1234, 0.12345。

如能正确理解加减法中有效数字的运算规则并灵活运用, 问题即可迎刃而解。

$$0.123 + 4.5 \times 10^{-4} = 0.123 + 0.00045 = 0.123$$

注意: 在加减运算时如遇到科学计数法的情况, 一定要将其还原为小数形式, 这样可以直观方便地确认小数点后面的位数, 不至于因为误判小数点后有效数字的位数导致结果错误。

例 2 关于如下计算:

$$\frac{(0.05000 \times 20.00 - 0.02500 \times 24.81) \times 32.06}{0.3000 \times 1000} \times 100\% = ?$$

公式中的测量值都是 4 位有效数字, 很多学生给出的答案是 4.058%, 保留了 4 位有效数字。但是, 正确的结果应该是 4.06%, 只能保留 3 位有效数字。为什么呢? 下面按照有效数字运算规则进行详细分析。

公式的括号里边的计算过程如下:

$$1.000 - 0.62025 = 0.380$$

按照有效数字加减运算规则, 括号里边的计算结果只能保留 3 位有效数字, 后续计算属于乘除运算, 结果也只能保留 3 位有效数字, 如果想当然地保留 4 位, 那么就包含了 2 位可疑数字, 显然不符合有效数字的运算规则, 就是错误的。

例 3 将例 2 改动如下:

$$\frac{0.05000 \times (20.00 - 19.81) \times 32.06}{0.5200 \times 1000} \times 100\% = 0.059\%$$

由于括号里边的计算结果 0.19 只剩下 2 位有效数字, 因此最终的计算结果也只能保留 2 位有效

数字。

这样,就不难理解:对于表达某物质含量的惯例要求是,高含量(>10%)组分的测定,一般要求4位有效数字;含量在1%~10%的一般要求3位有效数字;含量小于1%的组分一般只要求2位有效数字即可。其理论依据就是有效数字及其运算规则。

当然这只是一般的惯例,实际计算结果有效数字位数的保留还是要考虑具体情况,按照有效数字运算规则进行,而不必受此限制。比如如下的计算式:

$$\frac{0.1992 \times (27.15 - 21.76) \times 10^{-3} \times 84.01}{0.6524} \times 100\% = 13.8\%$$

由于括号里边计算的结果只剩下3位有效数字,因此尽管是含量大于10%的情况,但结果也只能报告3位有效数字,小数点后只有1位数字而且是可疑数字。

再比如:

$$\frac{\frac{5}{2} \times 0.02400 \times \frac{36.82}{1000} \times 34.02}{10.00 \times 1.010} \times 100\% = 0.7441\%$$

尽管百分含量低于1%,但是按照有效数字的运算规则,结果也必须给出4位有效数字,否则不足以表达测量结果的准确程度。

另外,分析化学中各类相对误差和相对偏差通常取1位有效数字,这是因为一般情况下绝对误差和绝对偏差有效数字的位数至多1~2位。定量分析化学实验的相对偏差理论上可以达到0.1%,实际操作一般要求学生平行测定数据的相对偏差要 $\leq \pm 0.2\%$ 。例如,标定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液的浓度,按照滴定精密度的要求,相对偏差要在 $\pm 0.2\%$ 范围之内。要想达到这样的要求,测定值和平均值的绝对偏差在 ± 0.0002 左右,所以绝对偏差只有1位有效数字,那么由于相对偏差是绝对偏差除以平均值,因此也只能有1位有效数字。如果绝对偏差出现2位有效数字,其相对偏差必然大于 $\pm 0.2\%$,精密度自然不能满足实验要求。在实验教学过程中,有相当一部分学生对于相对偏差的结果会写出4位有效数字,这显然是没有必要的,也是错误的。

3 有效数字应用中常见问题总结及注意事项

纵观分析化学有效数字教学中的常见问题,归纳下来主要是:在实际工作中,对有效数字的重要性不够重视;对有效数字的概念理解不清,不能正确记录及修约实验数据;对有效数字的运算规则掌握不好,不能正确报告实验结果。在有效数字的运用中特别需要注意如下几点:

(1) 实验中得到的数据,其有效数字的位数由测量中所用仪器的精度、实验方法的准确度及计算过程所决定。常数等非测定值(π 、 e 、得失电子数、方程式系数、稀释倍数等)有效数字位数可以看作无限多位,按计算式中需要而定。

(2) 加减法运算结果以绝对误差最大的数为准,即以小数点后位数最少的数为准来确定结果小数点后的位数,继而确定其有效数字的位数。如遇到科学计数法的情况,一定要先将其还原为小数形式,然后再计算。

(3) 乘除法计算结果的有效数字位数同有效数字位数最少者。

(4) 综合计算时先乘除、后加减,但括号优先。首位数字为8或9,有效数字可以根据需要多记一位。计算结果的多余位数依据“四舍六入五留双”的规则一次修约到位。总之,数据记录及结果报告必须且只能保留一位可疑值。

4 结语

本文首先对有效数字基本概念、修约规则及运算规则进行了简明扼要的梳理,然后深入剖析了

分析化学教学过程中发现的与有效数字有关的常见问题,通过具体实例,分析了问题产生的原因,指出了解决方法,最后对常见问题及注意事项进行了总结。希望可以帮助学生学习和掌握有效数字的概念、数值修约、运算规则和数据处理,并对分析化学理论及实验课教学提供一点借鉴参考意见。

参 考 文 献

- [1] Agut, C.; Segalini, A.; Bauer, M.; Boccardi, G. *J. Pharmaceut. Biomed.* **2006**, *41*, 442.
- [2] Ruiz-Bevia, F.; Fernandez-Torres, M. J. *Talanta* **2010**, *82*, 864.
- [3] Liu, H. W.; Liu, Y. T.; Wu, B. Z.; Nian, H. C.; Chen, H. J.; Chiu, K. H.; Lo, J. L. *Talanta* **2009**, *80*, 903.
- [4] 戴可, 梁华. 大学化学, **2016**, *31* (5), 19.
- [5] 任聚杰, 郭子成. 实验室科学, **2013**, *16* (1), 196.
- [6] 汪浩. 扬州职业大学学报, **2008**, *12* (3), 57.
- [7] 张俊玲. 大学物理实验, **2006**, *19* (4), 55.
- [8] 卢彦, 张冬梅, 杨荣武. 生物学杂志, **2014**, *31* (1), 97.
- [9] 王欢. 广东化工, **2012**, *39* (17), 150.
- [10] 施玲, 郭晓稚. 科教文汇(上旬刊), **2012**, No. 12, 103.
- [11] 潘锋. 中国药品标准, **2006**, No. 4, 55.
- [12] 化学教育编辑部. 化学教育, **2010**, *31* (6), 97.
- [13] 中国新药与临床杂志编辑部. 中国新药与临床杂志, **2010**, *30* (5), 400.
- [14] 药学报编辑部. 药学报, **2001**, *36* (7), 559.
- [15] 王燕, 张敏, 徐志珍, 赵怡. 大学基础化学实验(I). 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2016: 131-134.