

· 全国高等学校配套教材
· 供药学类专业用


分析化学 学习指导

供药学类专业师生用

供药学类专业用

供药学类专业用

主 编 李发美
副主编 张延岭
倪坤仪

 人民卫生出版社

全国高等学校配套教材

供药学类专业用

分析化学学习指导

主 编 李发美

副主编 张延岭 倪坤仪

编 者 (以姓氏笔画为序)

李发美 (沈阳药科大学药学院)

张 丹 (四川大学华西药学院)

张延岭 (山东大学药学院)

张阿慧 (西安交通大学理学院)

郁韵秋 (复旦大学药学院)

赵怀清 (沈阳药科大学药学院)

倪坤仪 (中国药科大学基础部)

柴逸峰 (第二军医大学药学院)

彭 彦 (华中科技大学同济医学院
同济药学院)

袁 波 (沈阳药科大学药学院)

黄庆华 (广东药学院)

人民卫生出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学学习指导/李发美主编. —北京:
人民卫生出版社, 2004. 6
ISBN 7-117-06181-2

I. 分… II. 李… III. 分析化学-高等学校-教学
参考资料 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 042947 号

分析化学学习指导

主 编: 李 发 美
出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 67616688)
地 址: (100078) 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼
网 址: <http://www.pmph.com>
E - mail: pmph@pmph.com
印 刷: 北京智力达印刷有限公司 (万通)
经 销: 新华书店
开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 18.5
字 数: 430 千字
版 次: 2004 年 7 月第 1 版 2005 年 5 月第 1 版第 2 次印刷
标准书号: ISBN 7-117-06181-2/R · 6182
定 价: 24.00 元

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究
(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

前 言

《分析化学学习指导》是全国高等医药教材建设研究会规划教材《分析化学》第5版的配套教材之一，是为了配合该教材使用，帮助学生学习、理解、掌握教材的内容，培养学生的科学思维方法和提高学生的理解能力而编写的。本书可作为全国高等学校药学专业及制药、中药和化学等相关专业的参考书，也可作为报考上述专业研究生的考生的参考用书。

《分析化学学习指导》共分3部分，1~22章为第一部分，与《分析化学》第5版的各章一一对应。除第1章外，每章分为四节。第一节内容和要求，简明扼要地列出本章的基本内容，提出学习要求。第二节要点和难点，阐述各章的主要内容，教材中需要掌握的内容基本都包括在这一节中，同时还包括对某类问题的综合概括，也有对某些知识点的深入理解、分析。第三节精选例题，选择有代表性的例题，给出详细解题过程，必要的解题思路，以及多种解题方法的比较，以提高读者的解题能力。第四节练习和自测，提供为巩固本章知识而选择的习题，以便读者练习。所选习题尽可能覆盖本章基本内容。参考答案附于本节末尾。第二部分为《分析化学》第5版教学大纲，大纲将全书的知识点分成了掌握、熟悉、了解三个层次，并标出了每章的建议理论学时数。第三部分为综合试题，包括4套化学分析试题、4套仪器分析试题和2套综合性试题（相当于研究生入学考试试题）。这些试题主要由沈阳药科大学及上述参编大学提供，经过编者选择、整理、核对答案后编写而成。为读者查阅方便，将部分分析化学常用数据作为附录放于书后。

本书各章均由《分析化学》第5版对应各章的编者编写，综合试题由沈阳药科大学袁波和广东药学院黄庆华编写。此外第二军医大学汪学昭和中国药科大学于清峰参与了有关章节的编写。沈阳药科大学金洁为本书绘图，研究生刘镛等在统稿过程中帮助打印和校对。

特别感谢山东大学药学院和张延岭教授安排组织了《分析化学》第5版教学研讨会暨配套教材定稿会。

书中存在的错误与不妥之处，恳请读者批评指正。

李发美

2004年3月

目 录

第一章	绪论	1
第二章	误差和分析数据处理	2
第三章	滴定分析法概论	14
第四章	酸碱滴定法	26
第五章	非水溶液中的酸碱滴定法	41
第六章	配位滴定法	46
第七章	氧化还原滴定法	57
第八章	沉淀滴定法和重量分析法	71
第九章	电位法和永停滴定法	81
第十章	光谱分析法概论	95
第十一章	紫外-可见分光光度法	99
第十二章	荧光分析法	117
第十三章	红外吸收光谱法	121
第十四章	原子吸收分光光度法	135
第十五章	核磁共振波谱法	143
第十六章	质谱法	155
第十七章	色谱分析法概论	173
第十八章	平面色谱法	186
第十九章	气相色谱法	193
第二十章	高效液相色谱法	206
第二十一章	毛细管电泳法	215
第二十二章	色谱联用技术	219
	《分析化学》第5版教学大纲	224
	综合试题	232
	综合试题一	232
	综合试题二	235
	综合试题三	238
	综合试题四	243

综合试题五	246
综合试题六	251
综合试题七	255
综合试题八	260
综合试题九	264
综合试题十	268
附录	273
附录一 元素的原子量(1999)	273
附录二 常用酸、碱在水中的离解常数(25℃)	275
附录三 配位滴定有关常数	279
附录四 主要基团的红外特征吸收峰	283

第一章 绪论

第一节 内容和要求

1. 基本内容 本章内容包括分析化学的任务和作用;分析化学的发展;分析方法的分类(定性分析、定量分析、结构分析和形态分析;无机分析和有机分析;化学分析和仪器分析;常量、半微量、微量和超微量分析;常量组分、微量组分和痕量组分分析;例行分析和仲裁分析);分析过程和步骤(明确任务、制订计划、取样、试样制备、分析测定、结果计算和表达);分析化学的学习方法。
2. 基本要求 本章要求了解分析化学的性质和任务、发展趋势以及在药学中的作用;分析方法的分类及分析过程和步骤。

重点难点

重点难点 (一)

本章主要介绍分析化学的任务和作用、分析化学的发展、分析方法的分类、分析过程和步骤、分析化学的学习方法。本章要求了解分析化学的性质和任务、发展趋势以及在药学中的作用;分析方法的分类及分析过程和步骤。

本章重点介绍分析化学的任务和作用、分析化学的发展、分析方法的分类、分析过程和步骤、分析化学的学习方法。本章要求了解分析化学的性质和任务、发展趋势以及在药学中的作用;分析方法的分类及分析过程和步骤。

本章主要介绍分析化学的任务和作用、分析化学的发展、分析方法的分类、分析过程和步骤、分析化学的学习方法。本章要求了解分析化学的性质和任务、发展趋势以及在药学中的作用;分析方法的分类及分析过程和步骤。

本章重点介绍分析化学的任务和作用、分析化学的发展、分析方法的分类、分析过程和步骤、分析化学的学习方法。本章要求了解分析化学的性质和任务、发展趋势以及在药学中的作用;分析方法的分类及分析过程和步骤。

第二章 误差和分析数据处理

第一节 内容和要求

1. 基本内容 本章内容包括与误差有关的基本概念:准确度与误差,精密度与偏差,系统误差与偶然误差;误差的传递和提高分析结果准确度的方法;有效数字及其运算法则;基本统计概念:偶然误差的正态分布和 t 分布,平均值的精密度和置信区间,显著性检验,可疑数据的取舍;相关与回归。

2. 基本要求 本章要求掌握准确度与精密度的表示方法及二者之间的关系,误差产生的原因及减免方法,有效数字的表示方法及运算法则;误差传递及其对分析结果的影响。熟悉偶然误差的正态分布和 t 分布,置信区间的含义及表示方法,显著性检验的目的和方法,可疑数据的取舍方法,分析数据统计处理的基本步骤。了解用相关与回归分析处理变量间的关系。

第二节 要点和难点

(一) 测量值的准确度和精密度

1. 准确度与精密度 准确度是指测量值与真实值接近的程度,测量值与真实值越接近,测量的准确度越高。误差是衡量测量准确度高低的尺度,有绝对误差和相对误差两种表示方法。精密度是指各平行测量值之间互相接近的程度,各测量值间越接近,测量的精密度越高。精密度的高低用偏差来衡量,有偏差、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差及相对标准偏差等几种表示方法。准确度与精密度从不同侧面反映了分析结果的可靠性,应避免混淆。二者的关系是,精密度是保证准确度的必要条件,但并非充分条件,精密度高并不说明准确度也高,因为可能存在系统误差。只有在消除系统误差的前提下,精密度的分析结果才是可取的。

2. 系统误差与偶然误差 为定量分析中的两类主要误差。系统误差也称为可定误差,是由某种确定的原因造成的误差。一般它有固定的方向(正或负)和大小,重复测定时重复出现。根据系统误差的来源,可分为方法误差、仪器或试剂误差及操作误差三种。由于系统误差是以固定的方向和大小出现,并具有重复性,故可通过与经典方法进行比较、校准仪器、进行对照试验、空白试验及回收试验等方法,检查及减免系统误差。

偶然误差也称为随机误差,是由偶然因素引起的。偶然误差的方向(正或负)和大小都是不固定的,因此,不能用加校正值的方法减免。偶然误差的出现服从统计规律,即大偶然误差出现的概率小,小偶然误差出现的概率大,绝对值相同的正、负偶然误差出现的

概率大体相等,因此它们之间常能部分或完全抵消。由于偶然误差的影响,测量结果也呈正态分布。所以,在消除系统误差的前提下,平行测量的次数越多,则测量值的算术平均值越接近于真值。

学习中应了解系统误差与偶然误差的性质、来源、减免方法及相互关系。二者的关系是,在消除系统误差的前提下,平行测定次数越多,偶然误差就越小,其平均值越接近于真值。

3. 误差的传递 每一测量步骤中所引入的误差都会或多或少地影响分析结果的准确度,即个别测量步骤中的误差将传递到最终结果中。

系统误差的传递规律为: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。偶然误差的传递规律为:①和、差的标准偏差的平方等于各测量值的标准偏差的平方和;②积、商的相对标准偏差的平方等于各测量值的相对标准偏差的平方和。

4. 有效数字 是指在分析工作中实际上能测量到的数字,通常包括全部准确值和最末一位欠准值(有 ± 1 个单位的误差)。保留有效数字位数的原则是:在记录测量数据时,只允许保留一位可疑数(欠准数),即只有数据的最末一位数欠准。有效数字位数与测量方法及所用仪器的准确度有关,它不仅反映了测量值的大小,也反映出测量的准确程度(可信程度),绝不能随意增加或减少。

在计算一组准确度不等(有效数字位数不等)的数据前,应采用“四舍六入五留双”的规则将多余数字修约后,再按照有效数字运算法则进行相关运算。即和或差的有效数字的保留应以小数点后位数最少(绝对误差最大)的数据为依据;积或商有效数字的保留应以参加运算的数据中相对误差最大(有效数字位数最少)的数据为准。

常量分析结果一般要求保留四位有效数字,以表明分析结果的准确度是1%。使用计算器计算时,应特别要注意最后结果中有效数字的位数。若多保留有效数字位数,则会导致分析结果的准确度看起来很高,但与实际并不相符。

(二) 有限量测量数据的统计处理

1. 置信区间 指在一定置信水平时,以测量结果(\bar{x})为中心,包括总体平均值在内的可信范围。置信区间分为双侧置信区间与单侧置信区间两种。双侧置信区间是指同时存在大于和小于总体平均值的置信范围,即在一定置信水平下, μ 存在于 X_L 至 X_U 范围内, $X_L < \mu < X_U$ 。单侧置信区间是指 $\mu < X_U$ 或 $\mu > X_L$ 的范围。除了指明求算在一定置信水平时总体平均值大于或小于某值外,一般都是求算双侧置信区间。

增加置信水平需要扩大置信区间,即欲提高所作估计的可靠程度,只有放宽所估计的范围,这势必降低估计的精度,但在相同的置信水平下,增加测量次数 n 可缩小置信区间。要想既提高置信水平又不扩大置信区间,只有提高测定的精密度(减小标准偏差 S)。

置信水平越低,置信区间就越窄;置信水平越高,置信区间就越宽。但是置信水平定得过高,判断失误的可能性虽然很小,却往往因置信区间过宽而实用价值不大。分析化学中通常取95%的置信水平,有时根据情况也采用90%、99%等置信水平。

2. 显著性检验 包括 t 检验和 F 检验。 t 检验用于判断某一分析方法或操作过程中是否存在较大的系统误差,为准确度检验。在进行 t 检验时,将求出的 t 值与由相应 $t_{\alpha, f}$ 值(临界值)相比较,若算出的 $t \geq t_{\alpha, f}$,说明样本均值 \bar{x} 与标准值 μ 间(或两组数据均值

\bar{x}_1, \bar{x}_2 间)存在着显著性差异;反之则说明二者间不存在显著性差异。 F 检验是通过比较两组数据的方差 S^2 (标准偏差的平方), 判断两组数据间存在的偶然误差是否有显著不同。在进行 F 检验时, 将求出的 F 值与方差比的单侧临界值 (F_{α, f_1, f_2}) 进行比较, 若 $F < F_{\alpha, f_1, f_2}$, 说明两组数据的精密度不存在显著性差异; 反之, 则说明两组数据的精密度存在着显著性差异。

两组数据的显著性检验顺序是, 先由 F 检验确认两组数据的精密度无显著性差别后, 再进行两组数据的均值是否存在系统误差的 t 检验, 因为只有两组数据的精密度或偶然误差接近, 准确度或系统误差的检验才有意义, 否则会得出错误判断。检验两个分析结果间是否存在着显著性差异时, 用双侧检验; 若检验某分析结果是否明显高于(或低于)某值, 则用单侧检验。 t 分布曲线为对称形, 双侧检验与单侧检验临界值都常见。可根据要求选择, 但多用双侧检验。 F 分布曲线为非对称形, 虽然也分单侧与双侧检验的临界值, 但 F 检验多用单侧检验, 很少用双侧检验。

3. 显著性水平 α 是显著性检验中据以进行判断、作出结论的准则, 即显著性检验判断的结果取决于显著性水平。由于 t 与 F 等的临界值随 α 的不同而不同, 因此 α 的选择必须适当。在分析化学工作中, 一般选取显著性水平 $\alpha = 0.05$ 。显著性水平取得过大, 就有可能把本来没有显著性差异的两组数据, 误判为有显著性差异。反之, 显著性水平取得过小(如 $\alpha = 0.01$ 或更小), 则会将本来有显著性差异的作出相反的判断。

4. 可疑数据的取舍 在一组平行测量值中常常出现某一两个测量值比其余值明显地偏高或偏低, 即为可疑数据。需用统计检验的方法确定该可疑值与其它数据是否来源于同一总体, 以决定取舍。

通常多用舍弃商法(Q 检验法)与 G 检验法检验可疑数据。将计算所得的 Q 值(或 G 值)与临界值进行比较, 若计算所得的 Q 值(或 G 值)大于相应的临界值, 则该可疑值应舍弃, 否则应被保留。

5. 数据统计处理的基本步骤 首先进行可疑数据的取舍(Q 检验或 G 检验), 而后进行精密度检验(F 检验), 最后进行准确度检验(t 检验)。

6. 相关与回归 相关系数 r 的大小反映了 x 与 y 两个变量间相关的密切程度, r 越接近于 ± 1 , 二者的相关性越好, 实验误差越小, 测量的准确度越高。

回归分析就是要找出因变量 y 的平均值 \bar{y} 与自变量 x 之间的关系。如果知道 \bar{y} 与 x 之间呈线性函数关系, 就可以简化为线性回归。线性回归方程式为:

$$\bar{y} = a + bx$$

采用具有线性回归功能的计算器, 将各实验数据对输入, 可很快得出回归系数 a (截距)、 b (斜率) 与相关系数 r 。

(三) 主要计算公式

(1) 绝对误差: $\delta = x - \mu$

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

(3) 绝对偏差: $d = x_i - \bar{x}$

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

$$(5) \text{ 相对平均偏差: 相对偏差 \%} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100 = \frac{\sum_{i=1}^n (|x_i - \bar{x}|) / n}{\bar{x}} \times 100$$

$$(6) \text{ 标准偏差: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \text{ 或 } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n-1}}$$

$$(7) \text{ 相对标准偏差: } RSD\% = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100$$

$$(8) \text{ 合并标准差: } S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}}$$

$$(9) \text{ 置信区间: } \mu = \bar{x} \pm tS/\sqrt{n}, \mu = \bar{x} \pm u\sigma/\sqrt{n}$$

$$(10) \text{ 样本平均值与标准值比较的 } t \text{ 检验: } t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}$$

$$(11) \text{ 两个样本平均值的 } t \text{ 检验: } t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$(12) F \text{ 检验: } F = \frac{S_1^2}{S_2^2} (S_1 > S_2)$$

$$(13) G \text{ 检验: } G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S}$$

$$(14) Q \text{ 检验: } Q = \frac{x_{\text{可疑}} - x_{\text{邻近}}}{x_{\text{最大}} - x_{\text{最小}}}$$

第三节 精选例题

1. 按照有效数字运算法则计算下列结果。

$$(1) 1.276 \times 4.17 + 1.7 \times 10^{-4} - 0.0021764 \times 0.0121$$

$$(2) 0.0325 \times 5.103 \times 60.06 \div 139.8$$

$$\text{解: (1) } 1.28 \times 4.17 + 1.7 \times 10^{-4} - 0.00218 \times 0.0121 = 5.34 + 0.00017 + 0.000026 = 5.34$$

$$(2) 0.0325 \times 5.10 \times 60.1 \div 140 = 0.07115 = 0.0712$$

2. 用基准 $K_2Cr_2O_7$ 对 $Na_2S_2O_3$ 溶液浓度进行标定, 平行测定六次, 测得其浓度为 0.1033、0.1060、0.1035、0.1031、0.1022 和 0.1037 mol/L, 问上述六次测定值中, 0.1060 是否应舍弃? 它们的平均值、标准偏差、置信度为 95% 和 99% 时的置信限及置信区间各为多少?

$$\text{解: (1) } \bar{x} = \frac{0.1033 + 0.1060 + 0.1035 + 0.1031 + 0.1022 + 0.1037}{6} = 0.1036 \text{ (mol/L)}$$

$$(2) S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{7.97 \times 10^{-6}}{6-1}} = 0.0013$$

$$(3) G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S} = \frac{|0.1060 - 0.1036|}{0.0013} = 1.85$$

查 G 临界值表, 当 $n=6$ 和置信度为 95% 时, $G_{6,0.05} = 1.89$, 即 $G < G_{6,0.05}$, 故 0.1060 不应舍弃。

(4) 求平均值的置信限及置信区间。根据题意, 此题应求双侧置信区间, 即查 t 检验临界值表中双侧检验的 α 对应的 t 值:

$$\textcircled{1} P=0.95: \alpha=1-P=0.05; f=6-1=5; t_{0.05,5}=2.571, \text{ 则}$$

$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.1036 \pm t_{0.05,5} \frac{0.0013}{\sqrt{6}} = 0.1036 \pm \frac{2.571 \times 0.0013}{\sqrt{6}} = 0.1036 \pm 0.0014$$

置信度为 95% 时的置信限为 ± 0.0014 , 置信区间为 0.1036 ± 0.0014 。

$$\textcircled{2} P=0.99: \alpha=1-P=0.01; f=6-1=5; t_{0.01,5}=4.032, \text{ 则}$$

$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.1036 \pm t_{0.01,5} \frac{0.0013}{\sqrt{6}} = 0.1036 \pm \frac{4.032 \times 0.0013}{\sqrt{6}} = 0.1036 \pm 0.0021$$

置信度为 99% 时的置信限为 ± 0.0021 , 置信区间为 0.1036 ± 0.0021 。

由此题可见, 置信水平越高, 置信区间越宽。

3. 用无水碳酸钠和硼砂两种基准物质标定某盐酸溶液的浓度, 测定结果如下:

用无水碳酸钠标定: 0.1005、0.1007、0.1003、0.1009 (mol/L)

用硼砂标定: 0.1008、0.1007、0.1010、0.1013、0.1017 (mol/L)

当置信度为 95% 时, 用这两种基准物标定 HCl 溶液浓度的精密度和平均值是否存在显著性差异?

解: (1) 判断两种方法 (两组数据) 的精密度是否存在显著性差异, 应采用 F 检验。即通过比较两组数据的方差 S^2 , 以确定两组方法间的偶然误差是否有显著不同。

无水碳酸钠: $\bar{x}_1 = 0.1006$, $S_1 = 2.6 \times 10^{-4}$ 硼砂: $\bar{x}_2 = 0.1011$, $S_2 = 4.1 \times 10^{-4}$

$$F = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{(4.1 \times 10^{-4})^2}{(2.6 \times 10^{-4})^2} = 2.49$$

查表得, $F_{0.05,4,3} = 9.12$, 即 $F < F_{0.05,4,3}$, 故两种方法的精密度无显著性差异。因此可进行 t 检验。

(2) 判断两种方法 (两组数据) 的均值是否存在显著性差异, 应采用 t 检验。即通过两组数据均值的 t 检验, 以确定两种方法间的系统误差是否有显著不同。

1) 先求出合并标准偏差 S_R :

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

$$= \sqrt{\frac{(4-1) \times (2.6 \times 10^{-4})^2 + (5-1) \times (4.1 \times 10^{-4})^2}{4+5-2}}$$

$$= 3.54 \times 10^{-4}$$

2) 进行两组数据均值的 t 检验:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|0.1006 - 0.1011|}{3.54 \times 10^{-4}} \sqrt{\frac{4 \times 5}{4 + 5}} = 2.10$$

查表得, $t_{0.05,7} = 2.365$, 即 $t < t_{0.05,7}$, 故两种方法的均值无显著性差异。

4. 采用一新建的 GC 法测定同一批复方丹参片中冰片含量。用标准试样(已知冰片含量为 4.22mg/片)对此新方法进行检验。五次测定所得数据为: 4.52、4.29、4.50、4.26 及 4.13mg/片, 试对此新方法作出评价。

解: 根据题意, 此题为新方法所测的样本均值 \bar{x} 与标准值(相对真值) μ 的比较, 应采用 t 检验。即求出 t 值与相应 $t_{\alpha, f}$ 值(临界值)相比较, 若 $t \geq t_{\alpha, f}$, 说明 \bar{x} 与 μ 间存在着显著性差异, 说明新方法存在系统误差; 反之则说明二者间不存在显著性差异。

$$\bar{x} = 4.34, \quad S = 0.17 \quad \text{则 } t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n} = \frac{|4.34 - 4.22|}{0.17} \times \sqrt{5} = 1.58$$

查表得 $t_{0.05,4} = 2.78$, 即 $t < t_{0.05,4}$, 说明新方法测定结果与标准试样已知含量无显著性差异, 该法可用于测定复方丹参片中冰片含量。

5. 已知某方法测定铁的标准偏差 $\sigma = 0.15$, 用此法测得某样品中铁的含量为 12.87%, 假设该结果分别是一次测定、五次测定或十次测定而得到的, 分别计算 95% 置信度时平均值的置信区间, 并对计算结果作出说明(已知置信度为 95% 时, $u = 1.96$)。

解: 由 $\mu = \bar{x} \pm u\sigma/\sqrt{n}$ 得

$$\text{当 } n = 1 \text{ 时, } \mu = 12.87 \pm 1.96 \times \frac{0.15}{\sqrt{1}} = 12.87 \pm 0.29$$

$$n = 5 \text{ 时, } \mu = 12.87 \pm 1.96 \times \frac{0.15}{\sqrt{5}} = 12.87 \pm 0.13$$

$$n = 10 \text{ 时, } \mu = 12.87 \pm 1.96 \times \frac{0.15}{\sqrt{10}} = 12.87 \pm 0.09$$

上述计算结果说明, 在相同的置信度下, 增加 n 可缩小置信区间。即多次测定平均值的置信区间比单次测定要小, 说明测定次数越多, 所估计出的真值范围越小, 其平均值越接近于真值。

6. 采用新、旧两台分光光度计测定同一浓度合金钢样品溶液的含镍量。用旧仪器测定四次, 吸光度 A 为 0.342, 0.341, 0.337, 0.339; 用新仪器测定三次, 吸光度 A 为 0.389, 0.384, 0.391, 试判断新仪器测定镍的灵敏度是否有明显提高? 两种仪器测定镍的精密度有无显著性差异?

解: (1) 先用 F 检验判断使用新、旧仪器时方法的精密度有无显著性差异:

$$\text{用旧仪器: } \bar{x}_1 = 0.340, S_1 = 2.26 \times 10^{-3}, f_1 = 4 - 1 = 3, n = 4$$

$$\text{用新仪器: } \bar{x}_2 = 0.388, S_2 = 3.61 \times 10^{-3}, f_2 = 3 - 1 = 2, n = 3$$

$$F = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{(3.6 \times 10^{-3})^2}{(2.3 \times 10^{-3})^2} = 2.45$$

查表得 $F_{0.05,2,3} = 9.55$, 即 $F < F_{0.05,2,3}$, 故两种方法的精密度无显著性差异。

(2) 欲知使用新仪器时方法的灵敏度是否有明显提高, 可通过两组数据均值的 t 检验

(单侧),判断使用新、旧仪器时方法的灵敏度有无显著性差异:

$$S_R = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{3 \times (2.3 \times 10^{-3})^2 + 2 \times (3.6 \times 10^{-3})^2}{4 + 3 - 2}}$$

$$= 2.89 \times 10^{-3}$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|0.340 - 0.388|}{2.87 \times 10^{-3}} \sqrt{\frac{4 \times 3}{4 + 3}} = 21.90$$

查 t 检验表(单侧), $t_{0.05,5} = 2.015$, 即 $t > t_{0.05,5}$, 故二者有显著性差异,说明使用新仪器测定镍的灵敏度有明显提高。

7. 要使在置信度为 95% 时测量值的置信区间不超过 $\pm S$, 问至少应平行测定几次?

$$\text{解: } \mu = \bar{x} \pm \frac{t_{\alpha, f} S}{\sqrt{n}}$$

要使置信区间不超过 S , 则必须 $\frac{t_{\alpha, f}}{\sqrt{n}} \leq 1$, 即 $\sqrt{n} \geq t_{\alpha, f}$, 亦即 $n \geq (t_{\alpha, f})^2$ 。查 t 检验表: 当 $n = 6$ 时, $f = 5$, $t^2 = (2.57)^2 = 6.60$, 不满足上述条件, 当 $n = 7$ 时, $f = 6$, $t^2 = (2.45)^2 = 6.00$, 满足上述条件, 故至少应平行测定 7 次。

8. 用分光法与 HPLC 法测定同一批银黄口服液中药芩苷, 测得结果如下:

HPLC 法: 22.2, 21.4, 22.4, 23.0, 22.7, 22.3 (mg/ml)

分光光度法: 20.4, 21.9, 22.5, 22.8, 22.1, 22.4 (mg/ml)

问: ①数据中有无可疑值? ②两种方法分析结果的精密度与平均值是否存在显著性差别? ③在该项分析中 HPLC 法可否替代分光光度法?

解: (1) 用 Grubbs 检验法检查数据中有无可疑数据:

$$\text{①HPLC 法: } \bar{x} = 22.3, S_1 = 0.54, G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S_1} = \frac{|21.4 - 22.3|}{0.54} = 1.67$$

查 G 临界值表, 当 $n = 6$ 和置信度为 95% 时, $G_{0.05,6} = 1.89$, 即 $G < G_{0.05,6}$, 故 21.4 不应舍弃。

$$\text{②分光光度法: } \bar{x} = 22.0, S_2 = 0.85, G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S_2} = \frac{|20.4 - 22.0|}{0.85} = 1.88$$

$G < G_{0.05,6}$, 故 20.4 不应舍弃。

(2) 用 F 检验判断两种方法分析结果的精密度有无显著性差异:

$$F = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2} = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{(0.85)^2}{(0.54)^2} = 2.48$$

查表得, $F_{0.05,5,5} = 5.05$, 即 $F < F_{0.05,5,5}$, 故两种方法的精密度无显著性差异, 可进行 t 检验。

(3) 用 t 检验判断两种方法分析结果的平均值有无显著性差异:

$$S_R = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{(6 - 1) \times (0.54)^2 + (6 - 1) \times (0.85)^2}{6 + 6 - 2}} = 0.71$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|22.3 - 22.0|}{0.71} \sqrt{\frac{6 \times 6}{6 + 6}} = 0.73$$

查表得, $t_{0.05,10} = 2.228$, 即 $t < t_{0.05,10}$, 故两种分析结果的均值无显著性差异。由上述检验

说明两种方法的精密度相当,而且也不存在系统误差,因此 HPLC 法可以替代分光光度法用于该项分析。

第四节 练习和自测

(一) 问答题

1. 指出下列各种误差是系统误差还是偶然误差?如果是系统误差,请区别方法误差、仪器和试剂误差或操作误差,并给出它们的减免办法。

①砝码受腐蚀;②天平的两臂不等长;③容量瓶与移液管未经校准;④在重量分析中,样品的非被测组分被共沉淀;⑤试剂含被测组分;⑥试样在称量过程中吸湿;⑦化学计量点不在指示剂的变色范围内;⑧读取滴定管读数时,最后一位数字估计不准;⑨在分光光度法测定中,波长指示器所示波长与实际波长不符。

2. 表示样本精密度的统计量有哪些?与平均偏差相比,标准偏差能更好地表示一组数据的离散程度,为什么?

3. 说明误差与偏差、准确度与精密度的区别和联系。为什么说精密度是保证准确度的必要条件,但并非充分条件?

4. 如何衡量分析方法的准确性?提高分析结果准确度的方法有哪些?

5. 什么叫误差传递?系统误差与偶然误差各有何传递规律?为什么在测量过程中要尽量避免大误差环节?

6. 什么叫有效数字?它的运算规则在实际分析工作中有何作用?

7. 何谓 t 分布?它与正态分布有何关系?

8. 在进行有限量实验数据的统计检验时,如何正确选择置信水平?为什么说既要提高置信水平又不扩大置信区间,提高测定的精密度是一个有效途径?

9. 简述数据统计处理的基本步骤。为何进行统计检验时须遵循一定的顺序?

10. 说明双侧检验与单侧检验的区别及其适用情况。

11. 怎样说明两个变量间的相关性?何谓线性回归?

(二) 填空题

1. 0.05020 是_____位有效数字, 2.30×10^{-4} 是_____位有效数字。

2. 正态分布曲线反映出_____误差的规律性。

3. 定量分析中,_____误差影响测定结果的准确度,_____误差影响测定结果的精密度。

4. 在一次滴定中,常量滴定管读数常有_____ ml 的误差,如果要求分析结果达到 0.1% 的准确度,滴定时消耗滴定剂的体积应控制在_____ ml 以上。

5. 具有_____的物质称为标准参考物质。标准参考物质必须具有良好的_____与_____。

6. 由于系统误差是以固定的_____和_____出现,并具有_____ ,故可用_____的方法予以消除,但不能用_____的方法减免。

7. 在_____的前提下,平行测量的次数越多,则测量值的算术平均值越接近于真值。

8. 由于在实际测量中的测量次数是有限的,故其偶然误差的分布服从_____。

9. F 检验是通过比较两组数据的_____,以确定它们的_____是否存在显著性差异。

10. 检验两个分析结果间是否存在着显著性差异时,用_____检验;若检验某分析结果是否明显高于(或低于)某值,则用_____检验。

11. 进行数据统计处理的基本步骤是,首先进行_____,而后进行_____,最后进行_____。

(三) 选择题

- 在定量分析中,精密度与准确度之间的关系是()
 - 精密度高,准确度必然高
 - 准确度高,精密度必然高
 - 精密度是保证准确度的前提
 - 准确度是保证精密度的前提
- 从精密度好即可推断分析结果可靠的前提是()
 - 偶然误差小
 - 系统误差小
 - 标准偏差小
 - 平均偏差小
- 下列叙述中正确的是()
 - 系统误差影响分析结果的精密度
 - 方法误差属于系统误差
 - 精密度是保证准确度的前提
 - 准确度是保证精密度的前提
- 下列叙述中错误的是()
 - 偶然误差影响分析结果的准确度
 - 偶然误差的数值大小具有单向性
 - 偶然误差在分析中是无法避免的
 - 绝对值相同的正、负偶然误差出现的机会均等
- 下列情况所引起的误差中,不属于系统误差的是()
 - 称量时使用的砝码锈蚀
 - 移液管转移溶液之后残留量稍有不同
 - 滴定管刻度未经校正
 - 读取滴定管读数时,最后一位数字估计不准
- 下列各措施中,可以减小偶然误差的是()
 - 进行量器的校准
 - 增加平行测定次数
 - 进行对照试验
 - 进行空白试验
- 如果要求分析结果达到0.1%的准确度,使用一般电光天平称取试样时至少应称取的重量为()
 - 0.05g
 - 0.1g
 - 0.2g
 - 1.0g
- 对置信区间的正确理解是()
 - 一定置信度下以总体平均值为中心包括测定结果在内的可信范围
 - 一定置信度下以测定结果为中心包括总体平均值在内的可信范围
 - 真值落在某一可靠区间的几率
 - 一定置信度下以真值为中心的可信范围

9. 下列表述中错误的是()
- 置信水平越高,测定的可靠性越高
 - 置信水平越高,置信区间越宽
 - 置信区间的大小与测定次数的平方根成反比
 - 置信区间的位置取决于测定的平均值
10. 有两组分析数据,要比较它们的精密度有无显著性差异,应采用()
- F 检验
 - t 检验
 - Q 检验
 - G 检验
11. 有两组分析数据,要判断它们的均值间是否存在系统误差,应采用()
- F 检验
 - t 检验
 - F 检验 + t 检验
 - G 检验
12. 测定试样中 CaO 的百分质量分数,称取试样 0.9080g ,滴定消耗 EDTA 标准溶液 20.50ml ,以下结果表示正确的是()
- 10%
 - 10.1%
 - 10.08%
 - 10.077%
13. 下述情况中,导致分析结果产生正误差的是()
- 以失去部分结晶水的硼砂为基准物质标定盐酸溶液的浓度
 - 以重铬酸钾滴定亚铁时滴定管未用重铬酸钾标准溶液润洗
 - 标定氢氧化钠溶液的邻苯二甲酸氢钾中含有少量邻苯二甲酸
 - 以硫酸钡重量法测定钡时,沉淀剂硫酸加入量不足

(四) 计算题

1. 进行下述运算,并给出适当位数的有效数字。
- $13.5312 \times 0.018 \times 4700$
 - $213.84 + 4.4 + 0.3244$
 - $\frac{4.52 \times 2.10 \times 15.04}{6.15 \times 104}$
 - $5.8 \times 10^{-6} \times \frac{0.1000 - 2 \times 10^{-4}}{0.1044 + 2 \times 10^{-4}}$
 - $\frac{-1.75 \times 10^{-5} + \sqrt{(1.75 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1.75 \times 10^{-9}}}{2.000}$
 - $\text{pH} = 12.68$, 求 $[\text{H}^+]$
2. 甲、乙两人测定同一样品中某成分的百分含量,各得一组数据如下:
- 甲: $20.48, 20.55, 20.58, 20.60, 20.53, 20.50$ (%) ;
- 乙: $20.44, 20.64, 20.56, 20.70, 20.38, 20.52$ (%)。
- 计算各组数据的平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差及相对标准偏差,并说明甲、乙两人分析结果的精密度有无显著性差异(95%置信度)。
3. 用邻苯二甲酸氢钾和草酸两种基准物质标定某氢氧化钠溶液的浓度,测定结果如下:
- 用邻苯二甲酸氢钾标定: $0.1009, 0.1001, 0.1010, 0.1013, 0.1014$ (mol/L);
- 用草酸标定: $0.1016, 0.1013, 0.1015, 0.1017$ (mol/L)
- 当置信度为 95% 时,用这两种基准物标定氢氧化钠溶液浓度的精密度和平均值是否存在显著性差异?