

全国高等医药院校配套教材

供药学类专业用

分析化学 习题集

孙毓庆 主编

人民卫生出版社

分析化学习题集

主 编: 孙 毓 庆

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: 三河市潮河印刷厂

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 26

字 数: 603 千字

版 次: 2000 年 10 月第 1 版 2001 年 4 月第 1 版第 2 次印刷

印 数: 3 001—7 000

标准书号: ISBN 7-117-03926-4/R·3927

定 价: 31.00 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)

分析化学习题集编写说明

分析化学是一门理论性与实践性很强的课程，为了配合药学类专业分析化学教学和培养学生的自学能力与动手能力的需要，而编写了本习题集与实验教材。《分析化学实验》（孙毓庆主编，人民卫生出版社，1994）已经出版，而分析化学习题集，一直未能正式出版。为配合学习第四版《分析化学》（孙毓庆主编，人民卫生出版社，1999）的需要而编写本习题集。

本习题集遵循培养学生的自学能力与启发独立思考能力，以及补充教材的某些不足等指导思想而编写。

本习题集包括化学定量分析法习题 7 章，仪器分析法习题 11 章、误差和分析数据处理习题 1 章，共 19 章。每章中首先介绍本章的基本概念、基本公式及例题，以便于解题时的参考与复习。习题类型包含思考题、选择题及计算题等。题量超过第四版《分析化学》中的习题量的一倍以上（虚线上为教材上的习题，虚线下为增加的习题），使学有余力的学生有题可做和药学专业以外的学生应用。在本习题集中增加了“综合光谱解析”一章。因为在第四版《分析化学》教材中，虽然介绍了紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、核磁共振波谱法及质谱法的内容，但受篇幅及教学要求所限，不能介绍综合光谱解析的内容，妨碍了融会贯通四大光谱在光谱解析中的联系与分工。因此，本习题集增加了综合光谱解析的内容。还由于 ^{13}C -NMR 的迅速发展和在光谱解析中的重要地位，本习题集也增加了这方面的例题与习题，以扩大学生的知识面。为了便于自学，多数习题答案包含较详细的题解。为了使本书能具有相对的独立性，附录中收录了与习题有关的附表。

本习题集汇集了中国药科大学、华西医科大学、第二军医大学、上海医科大学、北京医科大学及沈阳药科大学多年的分析化学习题积累，并汲取高文兰、孙毓庆主编，六院校人员参编的《分析化学习题集》（沈阳药学院，1993 印刷）的部分内容，并充实了大量的新内容而成。

本习题集由孙毓庆（主编）、胡育筑（副主编）、李章万、郁韵秋、刘荔荔、严拯宇、杜迎翔、米慕真、孙国祥及邸欣等同志共同编写而成。在编写中获得编写单位有关同志的大力支持，一并致谢。

由于本习题集包含了较多的新内容，错误与不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

孙毓庆

2000 年 2 月

内 容 简 介

本习题集包括化学定量分析法习题 7 章, 仪器分析法习题 11 章、误差和分析数据处理习题 1 章, 共 19 章。每章中含基本概念、基本公式、例题、思考题、选择题及计算题等内容。本书增加了“综合光谱解析”习题一章, 以利于融会贯通各种光谱在综合光谱解析中的联系。由于 ^{13}C -NMR 的迅速发展和在光谱解析中的重要地位, 本书也增加了这方面的例题与习题。本书多数习题具有较详细的题解, 以利于自学。为了使本书能具有相对的独立性, 附录中收录了与习题有关的附表。

题量大、题型多、题解详及涵盖面广是本书的特点。

本书适用于药学类专业、化学类专业及化工类专业师生分析化学教学、学习使用。

目 录

第一章 误差和分析数据处理	1
第一节 内容提要	1
一、基本概念	1
二、主要计算公式	1
三、提示	3
第二节 习题	5
一、例题	5
二、思考题	8
三、选择题	9
四、计算题	11
参考资料	13
第二章 滴定分析法概论	14
第一节 内容提要	14
一、基本概念	14
二、主要计算公式	14
三、提示	15
第二节 习题	16
一、例题	16
二、思考题	18
三、选择题	19
四、计算题	19
参考资料	21
第三章 酸碱滴定法	22
第一节 内容提要	22
一、基本概念	22
二、主要计算公式	22
三、提示	24
第二节 习题	25
一、例题	25
二、思考题	27
三、选择题	30
四、计算题	35
参考资料	40
第四章 非水滴定法	41
第一节 内容提要	41
一、基本概念	41

二、主要计算公式	41
三、提示	42
第二节 习题	42
一、例题	42
二、思考题	43
三、选择题	44
四、计算题	46
参考资料	48
第五章 配位滴定法	49
第一节 内容提要	49
一、基本概念	49
二、主要计算公式	49
三、提示	50
第二节 习题	51
一、例题	51
二、思考题	52
三、选择题	53
四、计算题	54
参考资料	56
第六章 氧化还原滴定法	58
第一节 内容提要	58
一、基本概念	58
二、主要计算公式	58
三、提示	59
第二节 习题	60
一、例题	60
二、思考题	62
三、选择题	64
四、计算题	67
参考资料	71
第七章 沉淀滴定法	72
第一节 内容提要	72
一、基本概念	72
二、主要计算公式	72
三、提示	73
第二节 习题	73
一、例题	73
二、思考题	75
三、选择题	76
四、计算题	76
参考资料	78

第八章 重量分析法	79
第一节 内容提要	79
一、基本概念	79
二、主要计算公式	80
三、提示	80
第二节 习题	81
一、例题	81
二、思考题	81
三、选择题	82
四、计算题	83
参考资料	84
第九章 电位法和永停滴定法	85
第一节 内容提要	85
一、基本概念	85
二、主要计算公式	86
三、提示	86
第二节 习题	87
一、例题	87
二、思考题	90
三、选择题	92
四、计算题	94
参考资料	99
第十章 紫外-可见分光光度法	100
第一节 内容提要	100
一、基本概念	100
二、主要计算公式	101
三、提示	103
第二节 习题	103
一、例题	103
二、思考题	106
三、选择题	106
四、计算题	108
第十一章 荧光分析法	113
第一节 内容提要	113
一、基本概念	113
二、主要计算公式	113
三、提示	114
第二节 习题	114
一、例题	114
二、思考题	114
三、选择题	115

四、计算题和设计题	117
参考资料	118
第十二章 红外分光光度法	119
第一节 内容提要	119
一、基本概念	119
二、主要计算公式	119
三、提示	120
第二节 习题	120
一、例题	120
二、思考题	125
三、选择题	128
四、解析题及计算题	130
参考资料	138
第十三章 原子吸收分光光度法	139
第一节 内容提要	139
一、基本概念	139
二、主要计算公式	140
三、提示	141
第二节 习题	141
一、例题	141
二、思考题	142
三、选择题	142
四、计算题	144
参考资料	145
第十四章 核磁共振波谱法	146
第一节 内容提要	146
一、基本概念	146
二、主要计算公式与计算用表	146
三、提示	149
第二节 习题	150
一、例题（典型光谱解析）	150
二、思考题	152
三、选择题	153
四、计算题及解析题	156
参考资料	161
第十五章 质谱法	162
第一节 内容提要	162
一、基本概念	162
二、主要计算公式与裂解方式	162
三、提示	163
第二节 习题	164

一、例题(典型质谱解析)	164
二、思考题	168
三、选择题	169
四、计算题及解析题	170
参考资料	174
第十六章 综合光谱解析法	176
第一节 内容提要	176
一、各种光谱在综合光谱解析中的作用	176
二、综合光谱解析的顺序与重点	178
第二节 综合光谱解析题	179
一、例题	179
二、习题	197
参考资料	215
第十七章 经典液相色谱法	216
第一节 内容提要	216
一、基本概念	216
二、主要计算公式	216
三、提示	218
第二节 习题	218
一、例题	218
二、思考题	219
三、选择题	221
四、计算题	222
参考资料	223
第十八章 气相色谱法	224
第一节 内容提要	224
一、基本概念	224
二、主要计算公式	225
三、提示	226
第二节 习题	227
一、例题	227
二、思考题	231
三、选择题	233
四、计算题	235
参考资料	239
第十九章 高效液相色谱法	241
第一节 内容提要	241
一、基本概念	241
二、主要计算公式	242
三、提示	243
第二节 习题	244

一、例题	244
二、思考题	248
三、选择题	250
四、计算题	252
参考资料	254
附 录	256
附录一 国际原子量表 (1995)	256
附录二 常用式量表	257
附录三 酸、碱在水中的电离常数	259
附录四 难溶化合物的溶度积 (K_{sp})	262
附录五 配位滴定有关常数	263
附录六 标准电极电位表 (25℃)	266
附录七 主要基团的红外特征吸收频率	272
附录八 各种质子的化学位移	278
附录九 质谱中常见中性碎片与碎片离子	281
附录十 气相色谱法常用相对重量校正因子 (f)	283
附录十一 液相色谱法用表	285
答 案	288
第一章 误差和分析数据处理习题答案	288
第二章 滴定分析法概论习题答案	295
第三章 酸碱滴定法习题答案	301
第四章 非水滴定法习题答案	312
第五章 配位滴定法习题答案	317
第六章 氧化还原滴定法习题答案	321
第七章 沉淀滴定法习题答案	330
第八章 重量分析法习题答案	332
第九章 电位法和永停滴定法习题答案	335
第十章 紫外-可见分光光度法习题答案	344
第十一章 荧光分析法习题答案	350
第十二章 红外分光光度法习题答案	351
第十三章 原子吸收分光光度法习题答案	360
第十四章 核磁共振波谱法习题答案	361
第十五章 质谱法习题答案	369
第十六章 综合光谱解析法习题答案	378
第十七章 经典液相色谱法习题答案	391
第十八章 气相色谱法习题答案	392
第十九章 高效液相色谱法习题答案	402

第一章 误差和分析数据处理

第一节 内 容 提 要

一、基 本 概 念

1. 绝对误差 (δ) 测量值与真实值之差。
2. 相对误差 ($\frac{\delta}{\mu}$) 以真实值的大小为基础表示的误差值。
3. 系统误差 也叫可定误差,是由某种确定的原因所引起的误差,一般有固定的方向(正和负)和大小,重复测定时重复出现。
4. 方法误差 由于不适当的实验设计或所选方法不恰当所引起的误差。
5. 仪器或试剂误差 由于仪器未经校准或试剂不合规格所引起的误差。
6. 操作误差 由于分析者操作不符合要求所造成的误差。
7. 恒定误差 在多次测定中绝对值保持不变,但相对值随被测组分含量的增大而减少,这种系统误差称为恒定误差。
8. 比例误差 在多次测定中,绝对值随样品量的增大而成比例的增大,但相对值保持不变,这种系统误差称为比例误差。
9. 偶然误差 也叫随机误差和不可定误差,是由一些偶然的原因所引起的误差,其大小和正负都不固定。
10. 准确度 分析结果与真实值接近的程度,其大小可用误差表示。
11. 精密度 平行测量的各测量值之间互相接近的程度,其大小可用偏差表示。
12. 偏差 测量值与平均值之差。
13. 置信区间 在一定置信水平时,以测量结果为中心,包括总体均值在内的可信范围。
14. 有效数字 实际上能测量到的数字。

二、主要计算公式

1. 绝对误差 $\delta = x - \mu$
2. 相对误差 相对误差 = $\frac{\delta}{\mu} \times 100\%$
3. 绝对偏差 $d = x_i - \bar{x}$
4. 绝对平均偏差 $\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$
5. 相对平均偏差 相对平均偏差 = $\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$

6. 标准偏差或称标准差
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum x_i)^2}{n-1}}$$

7. 相对标准偏差 (RSD) 或称变异系数 (CV)
$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

8. 系统误差传递的计算

(1) 和、差的绝对误差等于各测量值绝对误差的和、差。

$$\delta_R = \delta_x + \delta_y - \delta_z \quad (R = x + y - z)$$

(2) 积、商的相对误差等于各测量值相对误差的和、差。

$$\frac{\delta_R}{R} = \frac{\delta_x}{x} + \frac{\delta_y}{y} - \frac{\delta_z}{z} \quad (R = x \cdot y / z)$$

(3) 一般 $R = f(x, y, z, \dots)$ 的计算式。

$$\delta_R = \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right) \delta_x + \left(\frac{\partial R}{\partial y}\right) \delta_y + \left(\frac{\partial R}{\partial z}\right) \delta_z + \dots$$

9. 偶然误差传递的计算

(1) 和、差标准偏差的平方, 等于各测量值标准偏差的平方和。

$$S_R^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad (R = x + y - z)$$

(2) 和、商的相对标准偏差的平方, 等于各测量值相对标准偏差的平方和。

$$\left(\frac{S_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{S_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{S_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{S_z}{z}\right)^2 \quad (R = x \cdot y / z)$$

(3) 一般 $R = f(x, y, z, \dots)$ 的计算式。

$$S_R^2 = \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right)^2 S_x^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial y}\right)^2 S_y^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial z}\right)^2 S_z^2 + \dots$$

10. 偶然误差正态分布曲线的数学方程式

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

若令 $u = (x - \mu) / \sigma$, 则

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

11. 概率密度最大值 ($x = \mu$)
$$y(x=\mu) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}}$$

12. t 分布
$$t = \frac{x - \mu}{S}$$

13. 平均值的精密度
$$S_{\bar{x}} = S_x / \sqrt{n}$$

14. 平均值的置信区间 (1) 用多次测量样本平均值 $\bar{x}$, 估计 μ 的范围。

$$\mu = \bar{x} \pm u\sigma / \sqrt{n}$$

(2) 用少量测量值的平均值 $\bar{x}$, 估计 μ 的范围。

$$\mu = \bar{x} \pm tS / \sqrt{n}$$

15. t 检验

(1) 样本平均值与标准值比较

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}$$

(2) 两个样本平均值的 t 检验

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$S = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) S_1^2 + (n_2 - 1) S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{\sum (x_1 - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_2 - \bar{x}_2)^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}}$$

16. F 检验 $F = \frac{S_1^2}{S_2^2} (S_1 > S_2)$

17. 可疑值的取舍

(1) Q 检验法

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} (x_1 \text{ 为可疑值})$$

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} (x_n \text{ 为可疑值})$$

(2) G 检验法

$$G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S}$$

18. 相关系数

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \cdot [n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}}$$

19. 回归分析

$$\text{斜率 } b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$\text{截距 } a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n}$$

三、提 示

定量分析的任务是要准确地解决“量”的问题，因此作为分析工作者不仅要测定试样中各组分的相对含量，还应对测定结果作出评价，应用统计学原理，对有限量数据进行统计处理，判断其准确性和可靠程度，查出产生误差的原因，并采取有效措施减小误差，使所得结果尽可能准确地反映试样中待测组分的真实含量，具体要求如下：

1. 掌握绝对误差、相对误差、系统误差、偶然误差、精密度、准确度、有效数字及显著性检验等基本概念。

偶然误差的分布规律：正误差和负误差出现的概率相等；小误差出现的概率大，大误差出现的概率小，出现很大误差的概率极小。

2. 掌握误差的产生原因及其减免的方法。

(1) 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。

(2) 减免系统误差的方法：校准仪器；做对照试验；做回收试验；做空白试验。

(3) 减免偶然误差的方法：增加平行测定的次数。

3. 掌握准确度和精密度的表示方法及有关计算 准确度与精密度的关系：高的精密度不一定能保证高的准确度；精密度差，所测结果不可靠，就失去了衡量准确度的前提，精密度是保证准确度的先决条件；只有在已经消除了系统误差的前提下，才可用精密度同时表达准确度；精密度和准确度都好的测量值才是可靠的。

4. 掌握有效数字的修约规则及运算规则。

(1) 有效数字的修约规则：四要舍，六要入；五后有数要进位，五后没数看前方，前为奇数就进位，前为偶数全舍光；不论舍去多少位都要一次修停当。

(2) 有效数字的运算规则：做加减法运算时，应按照小数点后位数最少的那个数保留其它各数的位数，然后再相加减；做乘法除法运算时，应按照有效数字位数最少的那个数保留其它各数的位数，然后再相乘除。

5. 掌握显著性检验的目的和方法 两组数据的显著性检验顺序是先进行 F 检验而后再进行 t 检验。即先由 F 检验确认两组数据的精密度无显著性差异后，再进行两组数据的均值是否存在系统误差的 t 检验。

F 检验

此法是通过比较两组数据的均方偏差 (S)，以确定它们的精密度是否有显著性差异

方法如下：

(1) 首先计算出两个样本的标准偏差 S_1 与 S_2 ，然后计算统计值 F 值。

(2) 将 F 值与临界值 F_{α, f_1, f_2} (单侧) 比较，若 $F < F_{\alpha, f_1, f_2}$ ，说明两组数据的精密度无显著性差异，若 $F > F_{\alpha, f_1, f_2}$ 则表示两者有显著性差异。 F_{α, f_1, f_2} 可从 F 检验临界值表查得，使用该表时必须注意 f_1 为大方差的自由度， f_2 为小方差的自由度。

t 检验

t 检验主要用于下述几个方面：

样本平均值与标准值的比较

方法如下：

(1) 首先计算出样本的 $\bar{x}$ 、 S 及 n ，求出统计量 t 值。

(2) 查 t 检验临界表，若 $t \geq t_{\alpha, f}$ ，说明 $\bar{x}$ 与 μ 间存在显著性差异，若 $t < t_{\alpha, f}$ ，说明两者不存在显著性差异。

两个样本平均值的 t 检验

方法如下：

(1) 先求统计量 t 值。

(2) 查 t 检验临界值表，若 $t < t_{\alpha, f}$ ，说明两组数据的平均值不存在显著性差异；若 $t \geq t_{\alpha, f}$ ，说明两组均值间存在系统误差。

使用统计检验需注意的几个问题

(1) 单侧与双侧检验：检验两个分析结果是否存在显著性差别时，用双侧检验；若检验某分析结果是否明显高于（或小于）某值，则用单侧检验。

(2) 置信水平 P 或显著性水平 α 的选择： u 、 t 及 F 等的临界值随 α 的不同而不

同, 分析化学中常以 $\alpha = 0.05$ 即 $P = 0.95$ 作为判断差别是否显著的标准。

6. 掌握可疑数据的取舍方法。

可疑数据的取舍有以下两种方法:

Q 检验法

方法如下:

- (1) 将所有测定数据按递增的顺序排列: $x_1, x_2, x_3, \cdots x_n$, x_1 或 x_n 可能是可疑值
- (2) 计算统计量 Q 。
- (3) 选定显著性水平, 由 Q 值表中查出 $Q_{(n,\alpha)}$ 值, 若 $Q \geq Q_{(n,\alpha)}$, 则可疑值应弃去, 否则应予以保留。

G 检验法

在一组测定值中只有一个可疑值时, 可按下列方法进行判断:

- (1) 设有 n 个测定值, 其递增顺序为: $x_1, x_2, x_3, \cdots x_n$, 其中 x_1 或 x_n 可能是可疑值。
- (2) 选定显著性水平, 由 G 检验临界值表查出 $G_{(n,\alpha)}$ 值, 若 $G \geq G_{(n,\alpha)}$, 则可疑值应弃去, 否则应予以保留。

7. 掌握置信区间的含义及表示方法

8. 了解误差传递的规律

9. 了解处理变量之间关系的统计方法——相关与回归。

第二节 习 题

一、例 题

1. 用 KIO_3 作基准物质, 对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度进行标定, 共做了六次, 测得其浓度为 0.1029, 0.1060, 0.1036, 0.1032, 0.1018 和 0.1034 mol/L, 问上述六次测定值中, 0.1060 是否为可疑值 (用 Grubbs 法检验)? 它们的平均值, 标准偏差和置信度为 95% 时平均值的置信区间各为多少?

$$\text{解: (1) } \bar{x} = \frac{0.1018 + 0.1029 + 0.1032 + 0.1034 + 0.1036 + 0.1060}{6} = 0.1035 \text{ mol/L}$$

$$(2) S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{9.61 \times 10^{-6}}{6-1}} = 0.0014$$

$$(3) G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S} = \frac{|0.1060 - 0.1035|}{0.0014} = 1.79$$

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 不应舍去。

(4) 平均值的置信区间

$$\begin{aligned} \mu &= \bar{x} \pm t_{\alpha,f} \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.1035 \pm t_{0.05,5} \frac{0.0014}{\sqrt{6}} \\ &= 0.1035 \pm \frac{2.571 \times 0.0014}{\sqrt{6}} = 0.1035 \pm 0.0015 \end{aligned}$$

(查 t 分布表, $t_{0.05,5} = 2.571$)

2. 甲、乙两人分析同一试样, 结果如下:

甲: 95.6, 96.0, 94.9, 96.2, 95.1, 95.8, 96.3 (%)

乙: 93.3, 95.1, 94.1, 95.1, 95.6, 94.0 (%)

问甲、乙两人分析结果的精密度有无显著性差异 (95% 置信度)?

解: 分析结果报告如下:

$$\begin{array}{ll}\text{甲} & \text{乙} \\ \bar{x}_{\text{甲}} = 95.7\% & \bar{x}_{\text{乙}} = 94.5\% \\ S_{\text{甲}} = 0.535\% & S_{\text{乙}} = 0.869\% \\ n_{\text{甲}} = 7 & n_{\text{乙}} = 6 \\ F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{\text{乙}}^2}{S_{\text{甲}}^2} = \frac{0.755}{0.286} = 2.64\end{array}$$

查表得 $F_{0.05,5,6} = 4.39$, 即 $F < F_{0.05,5,6}$

故甲、乙两人分析结果的精密度没有显著性差异。

3. 为了鉴定一种分析方法, 取基准物 (含量为 100.0%) 进行了 10 次平行测定, 结果为 100.3, 99.2, 99.4, 100.0, 99.4, 99.9, 99.4, 100.1, 99.4, 99.6 (%). 试对此分析方法作出评价 (95% 置信度)

解: 分析结果报告为

$$\begin{aligned}\bar{x} &= 99.7\%, S = 0.4\%, n = 10 \\ t &= \frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{n}}{S} = \frac{|99.7\% - 100.0\%| \sqrt{10}}{0.4\%} = 2.37\end{aligned}$$

查表得, $f = 10 - 1 = 9$, 95% 置信度时, $t_{0.05,9} = 2.262$, 即 $t > t_{0.05,9}$, 说明平均值与公认值有显著性差异, 即此法有系统误差。

4. 某样品用标准方法测得三次结果为: (%) 8.89, 8.95, 9.01, 采用新方法测得四次结果为: (%) 8.99, 8.95, 9.10, 9.05, 已知两种方法的精密度无显著性差异, 问新方法是否引入系统误差? 求出新方法平均值的置信区间 (置信度 95%)。

解: $\bar{x}_{\text{标}} = 8.95$, $S_{\text{标}} = 0.060$, $f_{\text{标}} = 2$

$\bar{x}_{\text{新}} = 9.02$, $S_{\text{新}} = 0.066$, $f_{\text{新}} = 3$

$$\begin{aligned}t &= \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1) S_1^2 + (n_2 - 1) S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \\ &= \frac{|8.95 - 9.02|}{\sqrt{\frac{(3 - 1) \times 0.060^2 + (4 - 1) \times 0.066^2}{3 + 4 - 2}}} \times \sqrt{\frac{3 \times 4}{3 + 4}} = 1.44\end{aligned}$$

查 t 分布表, 当 $f = 3 + 4 - 2 = 5$, 置信度为 95% 时, $t_{0.05,5} = 2.57$, 即 $t < t_{0.05,5}$, 故新方法未引入系统误差。

平均值的置信区间为:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{0.05,3}}{\sqrt{n}} S = 9.02 \pm \frac{3.18 \times 0.066}{\sqrt{4}} = 9.02 \pm 0.10$$

附表 $t_{\alpha, f}$ 表值 (双侧) $P = 95\%$

f	2	3	4	5	6
$t_{\alpha, f}$	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45

5. 某人提出了一新的分析方法, 并用此方法测定了一个标准样品, 得下列数据 (%) (按由小至大排列): 40.00, 40.15, 40.16, 40.18, 40.20, 已知试样的标准值为 40.19% (置信水平 95%)。

(1) 用格鲁布斯 (Grubbs) 法, 检验极端值是否应该舍弃?

(2) 试用 t 检验法对新结果作出评价。

附表 ($\alpha = 0.05$)

n	$G(n, \alpha)$	f	$t_{\alpha, f}$ (双侧)
4	1.46	2	4.30
5	1.67	3	3.18
6	1.82	4	2.78

$$\text{解: (1) } \bar{x} = \frac{40.00 + 40.15 + 40.16 + 40.18 + 40.20}{5} = 40.14$$

$$S = 0.079$$

$$G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S} = \frac{|40.00 - 40.14|}{0.079} = 1.77$$

查 G 临界值表, $G_{5,0.05} = 1.67$, 即 $G > G_{5,0.05}$

故 40.00 应该舍弃。

$$(2) \bar{x} = \frac{40.15 + 40.16 + 40.18 + 40.20}{4} = 40.17$$

$$S = 0.022$$

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n} = \frac{|40.17 - 40.19|}{0.022} \times \sqrt{4} = 1.82$$

查表得, $t_{0.05,3} = 3.18$, 即 $t < t_{0.05,3}$

故新方法未引入系统误差。

6. 为提高分光光度法测定微量镓的灵敏度, 选用一种新显色剂。设同一被测试液用原显色剂测定 4 次, 吸光度为 0.112, 0.128, 0.120, 0.119; 用新显色剂测定 3 次, 吸光度为 0.190, 0.180, 0.200, 试判断新显色剂测定镓的灵敏度是否有明显提高? 两种方法的精密度有无显著性差异?

解: 首先用 F 检验判断使用新、旧显色剂时方法的精密度有无显著性差异:

用原显色剂: $\bar{x}_1 = 0.120$, $S_1 = 6.6 \times 10^{-3}$, $f_1 = 4 - 1 = 3$, $n_1 = 4$

用新显色剂: $\bar{x}_2 = 0.190$, $S_2 = 1.0 \times 10^{-2}$, $f_2 = 3 - 1 = 2$, $n_2 = 3$

$$F = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{(1.0 \times 10^{-2})^2}{(6.6 \times 10^{-3})^2} = 2.30$$

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差异。