高校经典教材同步辅导丛书

配套高教版·华东理工大学分析化学教研组、四川大学工科化学基础课程教学基地编

分析化学

（第六版）

同步辅导及习题全解

主　编　苏志平

- 知识点窍 · 逻辑推理 · 习题全解
- 全真考题 · 名师执笔 · 题型归类

新版

中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内容提要

本书是与高等教育出版社出版的、华东理工大学分析化学教研组、四川大学工科化学基础课程教学基地编写的《分析化学》（第六版）一书配套的同步辅导和习题解答参考书。

本书共有十四章，分别介绍绪论、误差及分析数据的统计处理、滴定分析、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、重量分析法和沉淀滴定法、电位分析法、吸光光度法、原子吸收光谱法、气相色谱法和高效液相色谱法、波谱分析法简介、分析化学中的分离与富集法、定量分析的一般步骤。本书按教材内容安排全书结构，各章均包括知识点归纳、典型例题与解题技巧、历年考研真题评析、课后习题全解四部分内容，并针对各章节习题给出详细解答，思路清晰、逻辑性强，循序渐进地帮助读者分析并解决问题，内容详尽、简明易懂。

本书可作为高等院校学生学习分析化学课程的辅导教材，也可作为考研人员复习备考的辅导教材，同时可供教师备课命题作为参考资料。

图书在版编目（CIP）数据

分析化学（第六版）同步辅导及习题全解 / 苏志平主编. -- 北京 : 中国水利水电出版社, 2012.8
（高校经典教材同步辅导丛书）
ISBN 978-7-5170-0058-7

Ⅰ. ①分… Ⅱ. ①苏… Ⅲ. ①分析化学－高等学校－教学参考资料 Ⅳ. ①065

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第189861号

策划编辑：杨庆川　　责任编辑　张玉玲　　封面设计　李　佳

书　名	高校经典教材同步辅导丛书 分析化学（第六版）同步辅导及习题全解
作　者	主　编　苏志平
出版发行	中国水利水电出版社（北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座　100038） 网址　www.waterpub.com.cn E-mail：mchannel@263.net（万水） sales@waterpub.com.cn 电话：（010）68367658（发行部）、82562819（万水）
经　售	北京科水图书销售中心（零售） 电话：（010）88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排　版	北京万水电子信息有限公司
印　刷	北京正合鼎业印刷技术有限公司
规　格	170mm×227mm　16 开本　12.25 印张　300 千字
版　次	2012 年 8 月第 1 版　2012 年 8 月第 1 次印刷
印　数	0001—7000 册
定　价	18.80 元

前　言

POSTSCRIPT

分析化学是化学及其相关专业重要的基础课之一，也是报考该类专业硕士研究生考试的必考科目。华东理工大学分析化学教研组、四川大学工科化学基础课程教学基地编写的《分析化学》（第六版）以体系完整、结构严谨、层次清晰、深入浅出的特点成为这门课程的经典教材，被全国许多院校采用。

为了帮助读者更好地学习这门课程，掌握更多的知识，我们根据多年的教学经验编写了这本与此教材配套的《分析化学（第六版）同步辅导及习题全解》。本书旨在帮助广大读者理解基本概念，掌握基本知识，学会基本解题方法与解题技巧，进而提高应试能力。

本书作为一种辅助性的教材，具有较强的针对性、启发性、指导性和补充性。考虑到分析化学这门课程的特点，我们在内容上作了以下安排：

1. 知识点归纳。对每章知识点做了简练概括，梳理了各知识点之间的脉络联系，使读者在各章学习过程中目标明确，有的放矢。

2. 典型例题与解题技巧。该部分选取了一些具有启发性或综合性较强的经典例题，先进行分析，再给出详细解答，意在抛砖引玉。

3. 历年考研真题评析。精选历年研究生入学考试中具有代表性的试题进行详细的解答，开拓解题思路，帮助读者更好地掌握该课程的基本内容和解题方法。

4. 课后习题全解。教材中课后习题丰富、层次多样，许多基础性问题从多个角度帮助学生理解基本概念和基本理论，促其掌握基本解题方法。我们对教材的全部课后习题给出了详细的解答。

由于时间仓促及编者水平有限，书中难免有疏漏之处，敬请各位同行和读者批评指正。

编者

2012 年 7 月

目录

contents

目录
contents

目录
contents

第一章
绪　论

知识点归纳

分析化学的任务和作用

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学，它所要解决的问题是物质中含有哪些组分、各组分的含量是多少，以及这些组分是以怎样的状态构成物质的。

分析方法的分类

分析方法一般分为两大类，即化学分析法与仪器分析法。

1. 化学分析法

(1) 重量分析法：通过化学反应及一系列操作步骤使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物，再称量该化合物的重量，从而计算出待测组分的含量或质量分数，这样的分析方法称为重量分析法。

(2) 滴定分析法：将已知浓度的试剂溶液滴加到待测物质溶液中，使其与待测组分发生反应，而加入的试剂量恰好为完成反应所必需的，根据试剂的浓度和加入的准确体积计算出待测组分的含量，这样的分析方法称为滴定分析法，又称容量分析法。根据不同的反应类型，滴定分析法又可以分为酸碱滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法、氧化还原滴定法。

2. 仪器分析法

常用的仪器分析法有吸光光度分析法、红外吸收光谱和紫外吸收光谱法、发射光谱法、原子吸收光谱法、荧光分析法、色谱法、电位分析法等。

分析化学的进展简况

分析化学除了应用于传统的工农业生产和经济部门外，还与许多边缘科学如环境科学、生命科学、材料科学、宇航和宇宙科学等有联系。今后分析化学将主要在生物、环境、能源等前沿领域，继续沿着高灵敏度（达原子级、分子级水平）、高选择性（复杂体系）、快速、简便、经济、分析仪器自动化、数字化、计算机化和信息化的纵深方向发展，以解决更多、更新、更复杂的课题。

第二章

误差及分析数据的统计处理

知识点归纳

定量分析中的误差

1. 误差的概念

误差是指测定值(x_i)与真值(μ)之差。

误差的大小可用绝对误差 E 和相对误差(E_r)表示,即:

$$E = x_i - \mu$$

$$E_r = \frac{x_i - \mu}{\mu} \times 100\%$$

2. 真值的概念

真值是指在一定的时间和空间条件下被测量的物质的客观存在值,它是可趋近而不可达到的哲学概念。

3. 准确度的概念

准确度是指测定平均值与真值的符合程度,准确度高低用误差大小来表示。误差大,准确度低,误差小,准确度高。

4. 偏差的概念

偏差是指个别测定结果 x_i 与几次测定结果的平均值 $\bar{x}$ 之间的差别。偏差有绝对偏差 d_x 和相对偏差 d_r 之分。

$$d_i = x^i - \bar{x}$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} |x_i - \bar{x}|}{n}$$

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^{n} |x_i - \bar{x}| / n}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

各偏差的绝对值的平均值称为单次测定的平均偏差 $\bar{d}$，又称算术平均偏差。

单次测定的平均偏差 $\bar{d}$ 在平均值中所占百分率或千分率为相对平均偏差 $\bar{d}_r$。

标准偏差又称均方根偏差 s，当测定次数趋于无限多时，称为总体标准偏差 σ；当测定次数有限时，称为样本标准偏差 s。

5. 精密度的概念

在确定的条件下，将测试方法实施多次，所得结果之间的一致程度即精密度。

精密度的大小常用偏差表示。精密度的高低还常用重复性和再现性表示。

6. 精密度与准确度之间的关系

高的精密度是准确度高的前提和保证，但精密度高不一定准确度高。

7. 误差的分类及减免误差的方法

根据误差产生的原因及其性质的不同将其分为两类：系统误差或称可测误差、随机误差或称偶然误差。

(1) 系统误差

① 产生的原因

a. 方法不完善造成的方法误差；

b. 试剂或蒸馏水的纯度不够，带入微量待测组分，干扰测定；

c. 仪器本身缺陷造成的仪器误差；

d. 操作人员操作不当或操作偏见造成的人为误差。

② 系统误差的性质：重复性、单向性、恒定性。

③ 系统误差的校正方法：对照试验、空白试验。

a. 对照试验：选择一种标准方法与所采用的方法作对照试验或选择与试样组成接近的标准试样作对照试验。

b. 空白试验：指除了不加试样外，其他步骤与试验步骤完全一样的试验，所得结果称为空白值。

④ 是否存在系统误差，常通过回收试验加以检验。

a. 回收试验是在测定试样某组分含量的基础上(x_1)，加入已知量的该组分(x_2)，再次测定其组分含量(x_3)。

b. 回收率 $= (x_3 - x_1)/x_2 \times 100\%$。

(2) 随机误差

① 概念：随机误差是由某些无法控制的不确定因素所引起的，但从多次测量结果的误差来看，仍然是符合一定规律的。理论上讲，当测定次数较多时，随机误差的分布服从正态分布，有限次测定中

随机误差服从 t 分布。

② 随机误差的性质:对称性、单峰性、有界性、抵偿性。

③ 置信度与置信区间的关系:置信度越高,置信区间越宽;置信度越低,置信区间越窄。

8. 公差

"公差"是生产部门对于分析结果允许误差的一种表示方法,如果分析结果超出允许的公差范围,称为"超差",该项分析工作应该重做。

分析结果的数据处理

1. 可疑数据的取舍

常用的统计检验方法有 Grubbs 检验法和 Q 值检验法,这些方法都是建立在随机误差服从一定的分布规律基础上的。

Grubbs 检验法:将测定值由小到大排列为 $x_1 < x_2 < \cdots < x_n$,计算

$$G_{计算} = \frac{\bar{x} - x_1}{s}(判断 x_1)$$

$$G_{计算} = \frac{x_n - \bar{x}}{s}(判断 x_2)$$

若 $G_{计算} > G_{表}$,则应舍去 x_1(或 x_n);若 $G_{计算} \leqslant G_{表}$,则应保留 x_1(或 x_n)。

Q 值检验法:将测定值由小到大排列为 $x_1 < x_2 < \cdots < x_n$,计算

$$Q_{计算} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}(判断 x_1)$$

$$Q_{计算} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}(判断 x_n)$$

若 $Q_{计算} > Q_{表}$,则舍去可疑值;若 $Q_{计算} \leqslant Q_{表}$,则保留可疑值。

2. 平均值与标准值的比较(检查方法的准确度)

为了检验一个分析方法是否可靠,是否有足够的准确度,常用已知含量的标准试样进行试验,用 t 检验法将测定的平均值与已知值(标样值)比较,按 $t = \frac{|x - \mu|}{s}\sqrt{n}$ 计算 t 值。

若 $t_{计算} > t_{表}$,则 $\bar{x}$ 与已知值有显著差别,表明被检验的方法存在系统误差;若 $t_{计算} \leqslant t_{表}$,则 x 与已知值之间的差异可认为是偶然误差引起的正常差异。

3. 两个平均值的比较

判断两个平均值是否有显著性差异时,首先要求这两个平均值的精密度没有大的差别,可采用 F 检验法对此进行判断。

F 检验:
$$F_{计算} = \frac{s_{大}^2}{s_{小}^2}$$

式中,$s_{大}$ 和 $s_{小}$ 分别代表两组数据的标准偏差中大的数值和小的数值。若 $F_{计算} > F_{表}$,则两组数据的精密度有显著性差异;若 $F_{计算} \leqslant F_{表}$,则两组数据的精密度无显著性差异,可继续用 t 检验法判断两

个平均值是否有显著性差异。

t 检验：
$$t_{计算} = \frac{x_1 - x_2}{s_{合}}\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$s_{合} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

若 $t_{计算} > t_{表}$，则两个平均值之间有显著性差异；若 $t_{计算} \leq t_{表}$，则两个平均值之间无显著性差异。

■ 误差的传递

1. 系统误差的传递公式

对于加减运算，$(\Delta r)_{max} = \Delta A + \Delta B + \Delta C$

对于乘除运算，$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{max} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B} + \frac{\Delta C}{C}$

2. 随机误差的传递公式

对于加减运算，$s_R^2 = s_A^3 + s_B^2 + s_C^2$，式中 s 为标准偏差。

对于乘除运算，$\left(\frac{s_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{s_C}{C}\right)^2$

关于误差的传递，有时不需要严格运算，只要估计一下过程中可能出现的最大误差，并加以控制，常用极值误差表示，即假设每一步产生的误差都是最大的，而且相互积累。

■ 有效数字及其运算规则

1. 有效数字

有效数字是指在分析工作中实际上能测量到的数字（包括 1 位欠准数字）。

（1）"0" 是不是有效数字，应视具体情况而定。如在 0.07630g 这个数据中，3 后边一个 0 为有效数字，而 7 前边有两个 0 则仅起到定位作用，不是有效数字。

（2）在变换单位时，有效数字的位数不能改变。

（3）很大或很小的数，用科学计数法书写。例如，0.007030 可写为 7.030×10^{-3}。又如，2500L，若要求 3 位有效数字，则可写为 2.50×10^3L。

（4）pH、pK_a、pK_b 等对数值，有效数字取决于小数点后边的位数。例如，pH = 9.04，其有效数字为 2 位。

2. 运算规则及数字的修约规则

（1）当有效数字确定后，按"四舍六入五留双"的规则进行取舍。应该说明的是，当"5" 后边还有数字时，在进行修约时，5 应进位。

例如，将测定值 2.315、2.325、2.3253 修约为 3 位数，则 2.315 修约为 2.32，2.325 修约为 2.32，而 2.3253 则修约为 2.33。

（2）加减运算时，其和与差的有效数字的保留应以小数点后位数最少的数据为依据。例如，5.1 +

$1.45 + 0.5812 = 7.1$。

(3) 乘除运算时,积和商的有效数字保留的位数应以有效数字最少的那个测量值为准。例如,$0.0325 \times 5.1030 \times 60.06 \div 139.8 = 0.0713$。

(4) 表示精密度时,多数情况只取 1 位有效数字即可,最多取 2 位有效数字。

■ 标准曲线的回归分析

相关系数:衡量两个变量间相关性的参数。

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}}$$

相关系数 γ 是一个介于 0 和 ± 1 之间的数值。当 $\gamma = +1$ 或 -1 时,表示测定值 (x_1, y_1), $(x_2, y_2)\cdots$ 处于一条直线上;当 $\gamma = 0$ 时,测定值呈杂乱无章的非线性关系。$\gamma > 0$,正相关;$\gamma < 0$,负相关。

回归分析:用最小二乘法求出回归系数 a 与 b 如下:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i - b\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \qquad b = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2}$$

则回归方程为

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

通常在回归分析中,$0.90 < \gamma < 0.95$ 表示一条平滑的直线;$0.95 < \gamma < 0.99$ 表示一条良好的直线;$y > 0.99$ 表示线性关系很好。

典型例题与解题技巧

例 1 对某试样中的 Cu 含量进行了四次平行测定,结果为 20.03%、20.05%、20.02%、20.01%。计算其平均偏差、标准偏差。

【逻辑推理】 要计算平均偏差和标准偏差,先要算出平均值,再根据单个值与平均值的差来计算。

【解题过程】 平均值为

$$\bar{x} = (20.03\% + 20.05\% + 20.02\% + 20.01\%)/4 = 20.03\%$$

各次测量偏差分别是

$$d_1 = 0 \quad d_2 = 0.02\% \quad d_3 = -0.01\% \quad d_4 = -0.02\%$$

平均偏差为

$$\bar{d}\frac{\sum_{i=1}^{n}|d|}{n} = \left(\frac{0 + 0.02 + 0.01 + 0.02}{4}\right)\% = 0.13\%$$

标准偏差为

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0 + (0.02)^2 + (0.01)^2 + (0.02)^2}{4-1}}\% = 0.17\%$$

例 2 用一种新的快速法测定钢铁中的硫含量，某标准试样中含硫量为 0.123%，用该方法测定 4 次的结果为 0.112%、0.118%、0.115%、0.119%。判断在置信度为 95% 时，新方法是否存在系统误差？如果置信度为 99% 又如何？

【逻辑推理】 此题采用 t 检验法，若检出有显著性差异，则新方法存在系统误差，反之则无。

【解题过程】 四次测定结果的平均值及标准偏差为

$$\bar{x} = \frac{0.112\% + 0.118\% + 0.115\% + 0.119\%}{4} = 0.116\%$$

$$s = \sqrt{\frac{0.004^2 + 0.002^2 + 0.001^2 + 0.003^2}{3}} \times 100\% = 0.0032\%$$

已知 $\mu = 0.123\%$，故 $t = \frac{|x - \mu|}{s}\sqrt{n} = \frac{0.116\% - 0.123\%}{0.0032\%} \times \sqrt{4} = 4.38$

查 t 值表，置信度为 95%，测定次数为 4 时，$t_{0.95} = 3.18$，$t_{计} > t_{0.95}$，故认为此时有显著性差异，新方法存在系统误差。

置信度为 99% 时，对同样的测量结果进行判断：查 t 表，$t_{0.99,4} = 5.84$，此时，$t_{计} < t_{表}$，不存在显著性差异，在该置信度下，可认为新方法不存在系统误差。

例 3 对某铁矿的含铁量进行 10 次测定，得到以下结果：15.48%、15.51%、15.52%、15.52%、15.53%、15.53%、15.54%、15.56%、15.56%、15.58%，试用 Q 检验法判断有无异常值需要弃去（置信度为 90%）？

【逻辑推理】 此题需要先找出最大值与最小值，用 Q 检验法求出它们的 Q 值，比较后检验是否应弃去。

【解题过程】 10 次测定由小到大的顺序为：15.48%、15.51%、15.52%、15.52%、15.53%、15.53%、15.54%、15.56%、15.56%、15.68%。

首先检验最高值 15.68% 是否应弃去。已知分析结果的极差 $R = 15.68\% - 15.48\% = 0.20\%$，故

$$Q_1 = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{15.68\% - 15.56\%}{15.68\% - 15.48\%} = 0.60$$

查 Q 表，置信度为 90%，$n = 10$ 时，$Q_{表} = 0.41$，$Q_1 > Q_{表}$，故 15.68% 必须弃去。

同样的方法进行最低值的检验，$Q_2 = \frac{15.51\% - 15.48\%}{15.56\% - 15.48\%} = 0.38$，查 Q 表，$Q_{表} = 0.44$，此时，$Q_2 < Q_{表}$，故 15.48% 值应保留。

例 4 根据有效数字保留原则，下面计算式的正确结果是（ ）。

$$\frac{(0.050000 \times 20.00 - 0.05032 \times 5.55) \times 52.00}{1.000 \times 3000} \times 100\%$$

A. 1.25%　　B. 1.2%　　C. 1.249%　　D. 1.2492%

【逻辑推理】 本题在乘除运算时,其结果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。

【解题过程】 原式 $= \dfrac{(1.000 - 0.279) \times 52.00}{1.000 \times 3000} \times 100\%$

$= \dfrac{0.721 \times 52.00}{1.000 \times 3000} \times 100\%$

$= \dfrac{37.5}{1.000 \times 3000} \times 100\%$

$= 1.25\%$

历年考研真题评析

题1 (2007年,中国科技大学)测定$BaCl_2$试样中Ba的质量分数,四次测定得置信度90%时平均值的置信区间为$(62.85 \pm 0.09)\%$,对此区间有四种理解,其中理解全部错误的是( )。

(1) 总体平均值μ落在此区间的概率为90%

(2) 有90%的把握此区间包含总体平均值在内

(3) 再做一次测定结果落入此区间的概率为90%

(4) 有90%的测量值落入此区间

A. 1,2,3 B. 1,2,4 C. 1,3,4 D. 2,3,4

【逻辑推理】 置信度是估计总体平均值可能存在的区间$(62.85 + 0.09)\%$,是指有90%的把握认为$BaCl_2$试样中Ba的质量分数在62.76% ~ 62.94%之间。

【解题过程】 应选C

题2 (2004年,浙江工业大学)以加热驱除水分法测定$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$中结晶水的含量时,称取试样0.20008,已知天平称量误差为±0.1mg,分析结果的有效数字位数应为($CaSO_4$:136.14;H_2O:18.02)( )。

A. 一位 B. 两位 C. 三位 D. 四位

【逻辑推理】 本题要进行有效数字的乘除运算,结果应保留与相对误差最大的数值(即有效数字位数最少的数字)一致。

【解题过程】 应选D

题3 (2001年,浙江大学)某实验室以一新方法测定某样品中CuO的百分含量(%),结果为30.52、30.62、30.38、30.59、30.54、30.56,而以其他多种方法测得的标准值是30.48,问此实验数据是否全部可靠?新方法是否存在系统误差?(P = 0.95)

f	4	5	6
t	2.78	2.57	2.45
T	1.46	1.67	1.82

【逻辑推理】 此题采用t检验法,通过比较实测的t值与t统计检验表中的t值来判断是否存在系统误差。

【解题过程】 $\bar{x} = \frac{30.52 + 30.62 + 30.38 + 30.59 + 30.54 + 30.56}{6}\% = 30.54\%$

$$s = \sqrt{\frac{(30.52 - 30.54)^2 + (30.62 + 30.54)^2 + (30.38 - 30.54)^2 + (30.59 - 30.54)^2 + (30.54 - 30.54)^2 + (30.56 - 30.54)^2}{6-1}}\%$$

$$= \sqrt{\frac{4\times10^{-4} + 6.4\times10^{-3} + 0.0256 + 2.5\times10^{-3} + 0 + 4\times10^{-4}}{5}}$$

$$= \sqrt{\frac{0.0353}{5}} = 0.084$$

所以$t_{实测} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s}\sqrt{n} = \frac{30.54 - 30.48}{0.084}\sqrt{6} = 1.75$

$n = 6, t_{查表} = 2.45$

所以 $t_{查表} > t_{实测}$,因此新方法不存在系统误差。

课后习题全解

1. 已知分析天平能称准至±0.1mg,要使试样的称量误差不大于±0.1%,则至少要称取试样多少克?

【解题过程】 $m \geqslant (\pm 0.1\text{mg} \times 2)/0.1\%$;$m \geqslant 0.2\text{g}$,至少要称取试样0.2g。

2. 某试样经分析测得含锰质量分数(%)为:41.24、41.27、41.23、41.26。求分析结果的平均偏差、标准偏差和变异系数。

【解题过程】 分析结果的平均值为

$$\bar{x} = \left(\frac{41.24 + 41.27 + 41.23 + 41.26}{4}\right)\% = 41.25\%$$

$$\bar{d} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|d_i| = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|x_i - \bar{x}|$$

$$= \frac{|41.24 - 41.25| + |41.27 - 41.25| + |41.23 - 41.25| + |41.26 - 41.25|}{4}\%$$

$= 0.015\%$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{(41.24-41.25)^2+(41.27-41.25)^2+(41.23-41.25)^2+(41.26-41.25)^2}{3}}\%$$

$= 0.018\%$

变异系数为

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.018}{41.25} \times 100\% = 0.044\%$$

3. 某矿石中钨的质量分数(%)测定结果为:20.39、20.41、20.43。计算标准偏差 s 及置信度为95%时的置信区间。

【解题过程】 分析结果的平均值为

$$\bar{x} = \left(\frac{20.39+20.41+20.43}{3}\right)\% = 20.41\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{(20.39-20.41)^2+(20.41-20.41)^2+(20.43-20.41)^2\%}{2}}$$

$= 0.02\%$

$n = 3$,置信度为95%时,$t = 4.303$,有

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{tx}{\sqrt{n}} = \left(20.41 \pm \frac{4.303 \times 0.02}{\sqrt{3}}\right)\%$$

$$= (20.41 \pm 0.05)\%$$

4. 水中 Cl^- 含量经6次测定,求得其平均值为 $35.2mg \cdot L^{-1}$,$s = 0.7mg \cdot L^{-1}$,计算置信度为90%时平均值的置信区间。

【解题过程】 置信度为90%时,测定6次的 $t = 2.015$

$$\mu = 35.2 \pm \frac{2.015 \times 0.7}{\sqrt{6}} = 35.2 \pm 0.6mg \cdot L^{-1}$$

5. 用 Q 检验法判断下列数据中有无应舍弃的?置信度选择90%。

(1)24.26,24.50,24.73,24.63;

(2)6.400,6.416,6.222,6,408;

(3)31.50,31.68,31.54,31.82。

【解题过程】 (1) 排序:24.26,24.50,24.63,24.73

$$24.26\text{可疑},Q_{计算} = \frac{24.50-24.26}{24.73-24.26} = 0.51$$

查表，$n=4, Q_{0.90}=0.76$，故24.26可保留。

24.73可疑，$Q_{计算}=\frac{24.73-24.63}{24.73-24.26}=0.21$

与表中 Q 相比，24.73可保留。

（2）排序：6.222，6.400，6.408，6.416

6.222可疑，$Q_{计算}=\frac{6.400-6.222}{6.416-6.222}=0.92$

查表，$n=4, Q_{0.90}=0.76$，故6.222应舍去。

6.416可疑，$Q_{计算}=\frac{6.416-6.408}{6.416-6.222}=0.04$

6.416可保留。

（3）排序：31.50，31.54，31.68，31.82

31.82可疑，$Q_{计算}=\frac{31.82-31.68}{31.82-31.50}=0.44$

查表，$n=4, Q_{0.90}=0.76$，故31.82应保留。

6. 测定试样中 P_2O_5 的质量分数(%)，数据如下：

8.44，8.32，8.45，8.52，8.69，8.38

用 Grubbs 法及 Q 检验法对可疑数据决定取舍，求平均值、平均偏差 $\bar{d}$、标准偏差 s 和置信度选90%及99%的平均值的置信范围。

【解题过程】 数据从小到大排列为：8.32，8.38，8.44，8.45，8.52，8.69

$\bar{x}=\frac{\sum n_i}{n}, \bar{d}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|x_i-\bar{x}|$，代入数据可得

$n=6, \bar{x}=8.47\%, s=0.13\%, \bar{d}=0.09\%$

按 Grubbs 检验法，查表得 $G_{(0.95,6)}=1.82$

$$G_{计算}=\frac{x_n-\bar{x}}{s}=\frac{8.69-8.47}{0.13}=1.69<G_{(0.95,6)}$$

因为 $G_{计算}<G_{(0.95,6)}$，所以数据全部保留。

按 Q 检验法，查表得 $Q_{(0.95,6)}=0.56$

$$Q_{计算}=\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_1}=\frac{8.69-8.52}{8.69-8.32}=0.46<Q_{(0.95,6)}$$

因为 $Q_{计算}<Q_{(0.95,6)}$，所以无舍弃数据。

$n=6$，置信度为90%时，$t=2.015$，有

$$\mu=\bar{x}\pm\frac{tx}{\sqrt{n}}=\left(8.47\pm\frac{2.015\times0.13}{\sqrt{6}}\right)\%$$

$$=(8.47\pm0.11)\%$$

$n=6$，置信度为99%时，$t=4.032$，有

$$\mu=\bar{x}\pm\frac{ts}{\sqrt{n}}=\left(8.47\pm\frac{4.032\times0.13}{\sqrt{6}}\right)\%$$

$$=(8.47\pm0.21)\%$$