



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



分析化学习题集

(第三版)

主 编 胡育筑

副主编 季一兵 孙国祥 蒋 晔



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

分析化学习题集

(第三版)

主 编 胡育筑

副主编 季一兵 孙国祥 蒋 晔

科学出版社

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,也是“十二五”江苏省高等学校重点教材(编号:2013-1-039)。

本书内容包括:误差和分析数据处理习题 1 章,化学定量分析法习题 6 章,仪器分析法习题 15 章及模拟试卷 12 套。各章中含本章要求、内容提要、例题、习题、参考答案等内容。模拟试卷包括化学分析试卷、仪器分析试卷及综合试卷各 4 套。为了使本书具有相对的独立性,附录中收录了与习题有关的附表。

本书具有题目数量大、代表性强、涵盖面广及题解详细的特点。绝大多数习题有详细的题解,有利于自学。本书适合作为高等学校药学类、化学类及化工类各专业分析化学课程的教学参考书,也可供相关专业师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学习题集 / 胡育筑主编. —3 版. —北京:科学出版社,2014. 6

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03-040964-5

I. 分… II. ①胡… III. ①分析化学-高等学校-习题集 IV. ①O65-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 121921 号

责任编辑:赵晓霞 / 责任校对:钟 洋

责任印制:阎 磊 / 封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004 年 8 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2009 年 3 月第 二 版 印张:31

2014 年 6 月第 三 版 字数:780 000

2014 年 6 月第十二次印刷

定价:59.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



《分析化学习题集(第三版)》

编写委员会

主 编 胡育筑

副主编 季一兵 孙国祥 蒋 晔

编 委 (以姓名汉语拼音为序)

陈 蓉 (中国药科大学)

杜迎翔 (中国药科大学)

范国荣 (第二军医大学)

郭怀忠 (河北大学)

郝小燕 (贵阳医学院)

何 华 (中国药科大学)

胡育筑 (中国药科大学)

季一兵 (中国药科大学)

蒋 晔 (河北医科大学)

梁 妍 (贵阳医学院)

孙国祥 (沈阳药科大学)

孙秀燕 (烟台大学)

汪学昭 (第二军医大学)

闻 俊 (第二军医大学)

许丽晓 (烟台大学)

严拯宇 (中国药科大学)

第三版前言

分析化学是一门理论性与实践性很强的课程。在学习过程中,演算习题有助于促进学生独立思考,理解和运用分析化学的基本理论和教学要求,培养科学的思维能力和解决实际问题的能力。《分析化学习题集》一书自2004年以来,已先后出版两版,经10余次印刷,成为高等学校药学类、化学类及化工类专业分析化学课程有影响的的教学参考书之一,受到普遍欢迎。

为了紧跟学科发展,配合《分析化学(第三版)》(科学出版社,2011年6月)和《分析化学简明教程(第三版)》(科学出版社,2012年)的使用,进一步完善提高教材质量,我们组织修订和编写了《分析化学习题集(第三版)》。《分析化学习题集(第三版)》延续第一版和第二版的编写宗旨,定位于药学类各专业分析化学课程的教学参考书。除配套上述教材使用外,本书面向所有学习分析化学课程的医药类、化学化工类、环境科学类各专业的教学需求,也可供相关专业学生和分析测试工作者自学分析化学及考研复习时参考和使用。

本书对第二版各章习题进行了整理和修订,继续保持并强化原书题量大、题解详细、难度有层次、涵盖面广、适应面宽等特点,删除少数有瑕疵或质量不高的习题,适当补充有关分析仪器新技术、医药品检验及分析方法验证的新内容,注重帮助学生掌握分析化学的基本概念、基本理论和基本技能,培养学生的科学思维方法,提高学生的自学与思考能力。习题答案部分根据第二版用书情况的反馈,增加了部分思考题的答题提示,以满足学生的学习需求。

本书内容包括:误差与分析数据处理习题1章,化学定量分析法习题6章,仪器分析法习题15章及模拟试卷12套。各章中含本章要求、内容提要、例题、习题、参考答案等内容。模拟试卷包括化学分析试卷、仪器分析试卷及综合试卷各4套。思考题补充答案的重点放在有一定难度,或教材中未能直接给予答案的题目。所有答案都直接放在各章后面,以方便使用。为了使本书具有相对的独立性,方便使用,附录中收录了与习题有关的附表。

本书由来自第二军医大学、烟台大学、贵阳医学院、河北医科大学、河北大学、沈阳药科大学和中国药科大学的十五位老师共同编写而成。第一版、第二版主编孙毓庆教授由于年事已高,未直接参加本书的编写,而是担任主审职责,自始至终热情指导和支持编委会的工作,为本书的出版做出了不可磨灭的贡献。在编写中我们还得到编委所在各校有关领导及科学出版社杨向萍、赵晓霞等诸多同志的大力支持,在此一并致谢。

由于水平有限,本书疏漏与不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

胡育筑

2013年12月于南京

第二版前言

《分析化学习题集(第二版)》是《分析化学(第二版)》(孙毓庆、胡育筑,科学出版社,2006)的配套教材,为“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”之一。分析化学系列教材由《分析化学(第二版)》、《分析化学习题集(第二版)》、《分析化学实验》、《仪器分析选论》及《分析化学简明教程(第二版)》等组成。

分析化学是一门理论性与实践性很强的课程。为了配合药学及化学类专业分析化学教学要求,培养学生的自学与独立思考的能力,补充原教材的某些不足,我们在2004年编写出版了《分析化学习题集》,该书印刷5次,在全国医药院校药学各专业及相关专业的教学中发挥了积极作用。

为了配合《分析化学(第二版)》的教学,我们以《分析化学习题集》为基础,充分研究了使用过程中反映出的经验和瑕疵,予以修改、完善和补充,完成了本书的编写工作。

本书内容包括:误差和分析数据处理习题1章,化学定量分析法习题5章,仪器分析法习题15章及模拟试题14套,新增加的内容有光学分析法概论、原子吸收分光光度法、毛细管电泳法、色谱联用技术4章以及模拟试题2套。

其中新增的4章均系《分析化学(第二版)》中已刊载内容。为了进一步提高教学水平,促进学生综合素质的提高,我们补充更新了部分习题,特别是增加了一些综合性较强以及结合药理学研究的习题。由于包括 ^{13}C -NMR在内的光谱综合解析已成为药物结构分析必不可少的工具;色谱联用技术近年来发展迅速,在复杂体系分离分析中发挥了重要作用,因此本书增加了这些方面的例题与习题。

为了便于自学,本书收集模拟试题14套,包含化学分析模拟试题4套、仪器分析模拟试题4套及综合模拟试题6套。这些试题精选自各编写单位的试卷,保留了各校教学的特点,题型、题量和内容要求有所不同。

各章安排分掌握、熟悉与了解三个层次,提出基本要求;在内容提要部分,简明扼要地总结基本概念、基本公式及要点与难点,在例题部分,精选典型例题,提供详细题解,启发解题思路,以便帮助学生巩固必要的知识点。习题类型包括思考题、选择题及计算题,思考题中包括设计题;全书共有3000余道习题,题量超过《分析化学(第二版)》习题量的2倍。所有选择题和计算题在书后都附有答案,计算题答案包含较详细的题解过程。为了使本书具有相对的独立性,方便使用,附录中刊载了与习题有关的附表。

本书由孙毓庆(主编)、胡育筑(主编)、付春梅、孙璐、孙国祥、孙秀燕、汪学昭、杜迎翔、邸欣、何华、严拯宇、范国荣、郝小燕、赵怀清等同志共同编写而成。在编写中获得了编写单位有关同志的大力支持,一并致谢。

本书包含内容较多,错误与不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2008年12月

第一版前言

《普通高等教育“十五”国家级规划教材》之《分析化学习题集》是《分析化学》(孙毓庆, 2004, 科学出版社)的配套教材。分析化学系列教材由《分析化学》、《仪器分析选论》、《分析化学简明教程》、《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》等组成。

分析化学是一门理论性与实践性很强的课程,为配合药学及化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,作者编写了本书。

本书是为了培养学生的自学能力与启发独立思考能力及补充教材的某些不足而编写的。

本书内容包括:误差与分析数据处理习题 1 章、化学定量分析法习题 5 章、仪器分析法习题 11 章及模拟试题 12 套。

每章首先介绍本章需要掌握、熟悉与了解的内容;基本概念、主要计算公式、要点与难点及例题,作为复习分析化学及解题时参考。习题类型包含思考题、选择题及计算题等。题量超过《分析化学》中的习题量 1 倍以上,使学有余力的学生有题可做。除例题有详细的题解外,各习题的答案都包含较详细的解题过程。

本书增加了“综合光谱解析”一章。这是因为在《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,妨碍了四大光谱融会贯通在光谱解析中的联系与作用。因此,本书增加了综合光谱解析的内容。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,以扩大学生的知识面。

为了便于自学,本书还增加了模拟试题 12 套,包含化学分析模拟试题 4 套、仪器分析模拟试题 4 套及综合模拟试题 4 套。这些试题精选于各编写单位期末或年终的考试题目。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。

本书汇集了中国药科大学、四川大学华西药学院、第二军医大学、哈尔滨医科大学、贵州医科大学及沈阳药科大学多年的分析化学的教学经验,并在孙毓庆主编的原《分析化学习题集》的基础上改编及充实新内容而成。

本书由孙毓庆(主编)、胡育筑(副主编)、李章万(副主编)、付春梅、孙国祥、杜迎翔、邸欣、何华、汪学昭、严拯宇、郝小燕、赵怀清、徐春祥等同志共同编写而成。在编写过程中获得了编写单位有关同志的大力支持,一并致谢。

由于本书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

2004 年 6 月

目 录

第三版前言

第二版前言

第一版前言

第 1 章 误差和分析数据处理	1
第 2 章 重量分析法	21
第 3 章 滴定分析法概论	30
第 4 章 酸碱滴定法	44
第 5 章 络合滴定法	74
第 6 章 氧化还原滴定法	96
第 7 章 沉淀滴定法	118
第 8 章 电位分析法及永停滴定法	125
第 9 章 光学分析法概论	147
第 10 章 紫外-可见分光光度法	153
第 11 章 分子发光分析法	175
第 12 章 红外分光光度法	187
第 13 章 核磁共振波谱法	214
第 14 章 质谱法	246
第 15 章 综合光谱解析法	272
第 16 章 原子吸收分光光度法	314
第 17 章 色谱分析法概论	325
第 18 章 气相色谱法	340
第 19 章 高效液相色谱法	352
第 20 章 平面色谱法	370
第 21 章 毛细管电泳法	376
第 22 章 色谱联用技术	384
模拟试卷	391
模拟试卷 I (化学分析)	391
模拟试卷 II (化学分析)	396
模拟试卷 III (化学分析)	400
模拟试卷 IV (化学分析)	407
模拟试卷 V (仪器分析)	413
模拟试卷 VI (仪器分析)	419
模拟试卷 VII (仪器分析)	426
模拟试卷 VIII (仪器分析)	433
模拟试卷 IX (综合)	440

模拟试题 X (综合)·····	446
模拟试卷 XI (综合)·····	453
模拟试卷 XII (综合)·····	459
主要参考文献·····	465
附录·····	466
附录 I 国际相对原子质量表·····	466
附录 II 常用相对分子质量表·····	467
附录 III 常用统计检验表·····	469
附录 IV 难溶化合物的溶度积·····	471
附录 V 酸、碱在水中的电离常数·····	472
附录 VI 络合滴定有关常数·····	474
附录 VII 标准电极电位及条件电位表·····	478
附录 VIII 主要基团的红外特征吸收·····	482
附录 IX 质子化学位移简表·····	486
附录 X 质谱中常见的中性碎片与碎片离子·····	487

第 1 章 误差和分析数据处理

本章要求

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;误差的产生原因及减免方法;准确度和精密度的表示方法及有关计算;有效数字的修约规则及运算规则;置信区间的含义及表示方法;准确度和精密度显著性检验的目的和方法;可疑数据的取舍方法。
2. 熟悉 误差传递的规律;正态分布和 t 分布的特点和应用;处理变量之间关系的相关与回归的作用和算法。
3. 了解 提高分析准确度的方法以及分析方法的质量保证。

一、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 也称可定误差,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。主要有方法误差、仪器或试剂误差以及操作误差。方法误差是由于不适当的实验设计或所选方法不恰当所引起的误差;仪器或试剂误差是由于仪器未经校准或试剂不合规格所引起的误差;操作误差是由于分析者操作不符合要求所造成的误差。
4. 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。
5. 比例误差 在多次测定中,绝对值随样品量的增大而成比例地增大,但相对值保持不变,这种系统误差称为比例误差。
6. 偶然误差 也称随机误差和不可定误差,是由某些偶然的原因所引起的误差,其大小和正负都不固定。
7. 准确度 表示分析结果与真实值接近的程度,其大小用误差表示。
8. 精密度 表示平行测量的各测量值之间互相接近的程度,其大小用偏差表示。
9. 偏差 测量值与平均值之差。
10. 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。
11. 有效数字 实际能测量到的数字,主要取决于所用方法和仪器,按照实际能够测准的数字记录、计算和处理。
12. 公差 对分析结果允许误差制定的质量指标,与产品要求、试样组成及含量等因素有关。
13. 分析方法的验证 为了保证分析测试结果的可靠性和准确性,必须要有分析方法的

标准化。对新建立的分析方法应按照一定的程序和要求证实其可靠性和可行性。

(二) 主要计算公式

1. 绝对误差

$$\delta = x - \mu$$

2. 相对误差

$$\text{相对误差} = \frac{\delta}{\mu} \times 100\%$$

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(RAD)

$$\text{RAD} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

6. 标准偏差或标准差

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

7. 相对标准偏差(RSD)或变异系数(CV)

$$\text{RSD} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

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) 通式 $R = f(x, y, z, \dots)$ 系统误差传递对计算结果的影响

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

9. 偶然误差传递的计算

(1) 和、差的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) 积、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) 通式 $R = f(x, y, z, \dots)$ 偶然误差传递对计算结果的影响

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

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

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

概率密度最大值 ($x = \mu$)

$$y_{(x=\mu)} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}}$$

11. t 分布

$$t = \left| \frac{\bar{x} - \mu}{S} \right|$$

12. 平均值的精密度

$$S_{\bar{x}} = S_x / \sqrt{n}$$

13. 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

$$\mu = \bar{x} \pm u\sigma / \sqrt{n} \quad (n > 30)$$

(2) 用少量测量值的平均值 $\bar{x}$, 估计 μ 的范围

$$\mu = \bar{x} \pm tS / \sqrt{n} \quad (n < 30)$$

14. 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

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

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

15. F 检验

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (S_1 > S_2)$$

16. 可疑值的取舍

(1) Q 检验法

$$Q = \frac{|x_{\text{可疑}} - x_{\text{紧邻}}|}{R} \quad \text{极差 } R = x_{\text{最大}} - x_{\text{最小}}$$

(2) G 检验法

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

17. 一元回归分析相关系数的计算

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

18. 一元回归分析回归系数的计算

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

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

(三) 要点与难点

1. 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。增加平行测定的次数可减免偶然误差。

2. 系统误差根据其来源的不同分为方法误差、仪器或试剂误差及操作误差三种。减免系统误差的方法:校准仪器、空白实验、对照实验和回收实验。

3. 准确度与精密度的关系:好的精密度不一定能保证好的准确度;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. 有效数字的修约规则如下:

(1) 按照国家标准采用“四舍六入五留双”的规则,即当多余尾数 ≤ 4 时舍去, ≥ 6 时进位。若多余尾数=5,则5后数字不为零,进位;5后数字为零,则取决于5前数字的奇偶:奇数则进,偶数则弃,称为“奇进偶舍”。

(2) 只允许对数据一次修约至所需位数,不能分次修约。

(3) 为防止误差累积,对参加运算的所有数据可先多保留一位有效数字,运算后再将结果修约成和测量准确度相符合的位数。

5. 有效数字的运算规则如下:

(1) 加减法运算所得和或差的误差是各个数值绝对误差的传递结果。几个数据相加或相减的和或差的有效数字的保留,应以小数点后位数最少,即绝对误差最大的数据为依据。

(2) 乘除法的积或商的误差是各个数据相对误差的传递结果。几个数据相乘或相除时积或商的有效数字位数,应以参加运算的数据中相对误差最大的数据为依据。

6. 两组数据显著性检验的顺序是,先进行 F 检验,后进行 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,再进行两组数据的均值是否存在系统误差的 t 检验。

7. F 检验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 ,然后计算统计量 F 。

(2) 将 F 与附录Ⅲ-3 F_{α, f_1, f_2} 临界值(单侧)比较,若 $F < F_{0.05, f_1, f_2}$,说明两组数据的精密度无显著性差异;若 $F > F_{0.05, f_1, f_2}$,则表示两者有显著性差异。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。

8. t 检验主要用于下述几个方面:

(1) 样本平均值与标准值的比较。①计算出样本的 $\bar{x}$ 、 S 及 n , 求出统计量 t 值; ②查附录 III-1 t 分布临界值表, 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。

(2) 两个样本平均值的比较。①求统计量 t 值; ②查附录 III-1 t 分布临界值表, 若 $t < t_{\alpha, f}$, 说明两组数据的平均值不存在显著性差异; 若 $t \geq t_{\alpha, f}$, 说明两组数据的均值间存在系统误差。

使用统计检验需注意的两个问题。

(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。

9. 可疑数据的取舍有以下两种方法。

(1) Q 检验法: ①将所有测定数据按递增的顺序排列: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, 其中 x_1 或 x_n 可能是可疑值; ②按公式计算统计量 Q ; ③选定显著性水平 α ($\alpha=1-P$), 由附录 III-4 Q 检验临界值表中查出 $Q_{\alpha, n}$, 若 $Q \geq Q_{\alpha, n}$, 则可疑值应弃去, 否则应予以保留。

(2) G 检验法: ①设有 n 个测定值, 其递增顺序为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, 其中 x_1 或 x_n 可能是可疑值; ②计算统计量 G ; ③选定显著性水平 α ($\alpha=1-P$), 由附录 III-5 G 检验临界值表查出 $G_{\alpha, n}$, 若 $G \geq G_{\alpha, n}$, 则可疑值应弃去, 否则应予以保留。

10. 分析方法的验证内容: 根据 2010 年版《中华人民共和国药典》的规定, 验证内容有准确度、精密度(包括重复性、中间精密度和重现性)、专属性、检测限、定量限、线性、范围和耐用性。对于定量分析方法, 最重要的验证内容是准确度和精密度。

二、例 题

【例 1.1】 测定碳的相对原子质量所得数据: 12.0080、12.0095、12.0099、12.0101、12.0102、12.0106、12.0111、12.0113、12.0118 及 12.0120。求算: (1) 平均偏差、标准偏差和平均值的标准偏差; (2) 相对平均偏差和相对标准偏差; (3) 平均值在 99% 和 95% 置信水平的置信区间, 并说明其意义。

解 (1) 根据实验数据及 $n=10$ 计算平均值 $\bar{x}$

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \\ &= \frac{12.0080 + 12.0095 + 12.0099 + 12.0101 + 12.0102 + 12.0106 + 12.0111 + 12.0113 + 12.0118 + 12.0120}{10} \\ &= 12.0104\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{d} &= \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \\ &= \frac{0.0024 + 0.0009 + 0.0005 + 0.0003 + 0.0002 + 0.0002 + 0.0007 + 0.0009 + 0.0014 + 0.0016}{10} \\ &= 0.0009\end{aligned}$$

在实验次数较少($n < 5$)的情况下,一般用相对平均偏差 RAD 表示实验结果的精密性;但本例 $n = 10$, 用相对标准偏差显然更为合理。

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

$$= \sqrt{\frac{0.0024^2 + 0.0009^2 + 0.0005^2 + 0.0003^2 + 0.0002^2 + 0.0002^2 + 0.0007^2 + 0.0009^2 + 0.0014^2 + 0.0016^2}{10-1}}$$

$$= 0.0012$$

平均值的标准偏差

$$S_x = S_x / \sqrt{n} = \frac{0.0012}{\sqrt{10}} = 0.00038$$

该值反映平均值的精密性。

$$(2) \quad \text{RAD} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.0009}{12.0104} \times 100\% = 0.007\%$$

$$\text{RSD} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.0012}{12.0104} \times 100\% = 0.01\%$$

标准偏差的计算用偏差平方和取代平均偏差中的偏差绝对值,用自由度($n-1$)取代实验次数(n),可突出较大偏差对测量结果的影响。

(3) 平均值的置信区间计算式为

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

$f = 10 - 1 = 9$, $P = 95\%$, 则 $\alpha = 0.05$; $P = 99\%$ $\alpha = 0.01$, 查附录 III-1 得 $t_{0.05, 9} = 2.262$, $t_{0.01, 9} = 3.250$, 则有

$$P = 95\% \quad \mu = 12.0104 \pm 2.262 \times \frac{0.0012}{\sqrt{10}} = 12.0104 \pm 0.0008$$

$$P = 99\% \quad \mu = 12.0104 \pm 3.250 \times \frac{0.0012}{\sqrt{10}} = 12.0104 \pm 0.0012$$

说明总体平均值(真实值)在 $12.0096 \sim 12.0112$ 的概率为 95% ; 在 $12.0092 \sim 12.0116$ 的概率为 99% , 即分别有 95% 及 99% 的可能, 总体平均值在上述两区间内。由此可见增加置信水平则扩大了置信区间。

【例 1.2】 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 6 次, 测得其浓度为 0.1029mol/L 、 0.1060mol/L 、 0.1036mol/L 、 0.1032mol/L 、 0.1018mol/L 和 0.1034mol/L , 则上述 6 次测定值中, 0.1060 是否为可疑值[用格鲁布斯(Grubbs)法检验]? 它们的平均值、标准偏差和平均值的置信区间各为多少?(设置信水平 $P = 95\%$)

解 计算平均值和标准偏差

$$\bar{x} = \frac{0.1018 + 0.1029 + 0.1032 + 0.1034 + 0.1036 + 0.1060}{6}$$

$$= 0.1035(\text{mol/L})$$

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

对可疑值的取舍

$$G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S} = \frac{|0.1060 - 0.1035|}{0.0014} = 1.8$$

查附录Ⅲ-5, 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。

计算平均值的置信区间

$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.1035 \pm t_{0.05, 5} \frac{0.0014}{\sqrt{6}}$$

查附录Ⅲ-1, $t_{0.05, 5} = 2.571$, 则

$$\mu = 0.1035 \pm \frac{2.571 \times 0.0014}{\sqrt{6}} = 0.1035 \pm 0.0015$$

【例 1.3】 为了鉴定一种分析方法, 取基准物(质量分数为 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%。试对此分析方法做出评价(95%置信度)。

解 分析结果数据处理得

$$\bar{x} = 99.7\%, S = 0.4\%, n = 10$$

根据 $\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} \frac{S}{\sqrt{n}}$, 计算统计量

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{n}}{S} = \frac{|99.7\% - 100.0\%| \times \sqrt{10}}{0.4\%} = 2.4$$

查附录Ⅲ-1, $t_{0.05, 9} = 2.262$, 即 $t > t_{0.05, 9}$, 说明平均值与标准值有显著性差异, 即此法有系统误差。

【例 1.4】 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%

甲、乙两人分析结果的精密度和准确度有无显著性差异(95%置信度)?

解 分析结果报告如下:

甲	乙
$\bar{x}_{\text{甲}} = 95.7\%$	$\bar{x}_{\text{乙}} = 94.5\%$
$S_{\text{甲}} = 0.535\%$	$S_{\text{乙}} = 0.869\%$
$n_{\text{甲}} = 7$	$n_{\text{乙}} = 6$

因为 $S_{\text{乙}} > S_{\text{甲}}$, 则有

$$F = \frac{S_{\text{乙}}^2}{S_{\text{甲}}^2} = \frac{0.755}{0.286} = 2.64$$

查附录Ⅲ-3, 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; 可以用一般 t 检验考察两组数据的准确度是否有选择性差异。

计算统计量

$$t = \frac{|\bar{x}_{\text{甲}} - \bar{x}_{\text{乙}}|}{S_R} \sqrt{\frac{n_{\text{甲}} n_{\text{乙}}}{n_{\text{甲}} + n_{\text{乙}}}}$$

这里, 合并标准偏差 S_R 计算如下:

$$S_R = \sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2-2}} = \sqrt{\frac{(6-1) \times 0.755 + (7-1) \times 0.286}{6+7-2}} = 0.707$$

$$t = \frac{95.7 - 94.5}{0.707} \sqrt{\frac{7 \times 6}{7+6}} = 3.051$$

查附录Ⅲ-1, 得 $t_{0.05,11} = 2.201$, 即 $t > t_{0.05,11}$, 故甲、乙两人分析结果存在显著性差异。

【例 1.5】 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 Grubbs 法检验极端值是否应该舍弃?

(2) 试用 t 检验法对新结果做出评价。

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

$$S = 0.079\%$$

$$G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S} = \frac{|40.00\% - 40.14\%|}{0.079\%} = 1.8$$

查附录Ⅲ-5, $G_{5,0.05} = 1.67$, 即 $G > G_{5,0.05}$, 故 40.00% 应该舍弃。

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

$$S = 0.022\%$$

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n} = \frac{|40.17\% - 40.19\%|}{0.022\%} \times \sqrt{4} = 1.8$$

查附录Ⅲ-1, $t_{0.05,3} = 3.18$, 即 $t < t_{0.05,3}$, 故新方法未引入系统误差。

【例 1.6】 如果滴定管最初读数 3.51mL, 最后读数 15.67mL, 标准差为 0.02mL, 求结果的误差。

解 实际滴定的体积应为 $15.67 - 3.51 = 12.16(\text{mL})$; 按照加减法计算随机误差的传递, 求得结果的误差

$$S_R^2 = S_1^2 + S_2^2$$

$$S_R = \sqrt{(0.02)^2 + (0.02)^2} = 0.028(\text{mL})$$

可见结果的误差大于单次测量的误差。

【例 1.7】 以邻二氮菲比色法测定水样中的含铁量, 配制一系列亚铁离子标准溶液, 以溶剂为空白, 在波长 510nm 下测定溶液的吸光度 A , 所得数据如下:

$c/(\text{mg}/50\text{mL})$	0.050	0.100	0.150	0.200	0.250
A	0.096	0.191	0.275	0.376	0.474

试求: (1) 吸光度-浓度 ($A-c$) 的回归方程式; (2) 相关系数; (3) $A=0.231$ 时, 样品溶液中亚铁离子的浓度。

解 (1) 根据最小二乘法原理计算吸光度-浓度 ($A-c$) 的回归方程式, 可直接用一元线性回归公式计算, 也可用 EXCEL 数据分析工具或其他统计软件计算得

$$A = 0.0001 + 1.882c$$

(2) 相关系数: 用相关系数公式或软件计算得到 $r = 0.9996$, 可说明以上回归方程式中 A