



普通高等教育“十二五”规划教材

定量分析化学

学习指导

INGLIANGFENXIHUAXUE
XUEXIZHIDAO

■ 葛兴 石军 主编

中国林业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

定量分析化学学习指导

葛兴 石军 主编



中国林业出版社

内 容 简 介

本书为高等农林院校化学基础课教材《定量分析化学》的配套教材,是根据高等农林院校化学课程的基本要求、特点并考虑学生有效掌握课程内容的能力编写的,注重基本理论和基本概念总结,注重本科生的知识结构、创新能力的培养以及学生个性发展的需要。

全书分为 11 章,主要内容包括:定量分析中的误差及分析数据的处理,各类滴定分析法(酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法),紫外-可见分光光度法,电势分析法,色谱分析法,原子吸收光谱法以及模拟题等。力求将基础理论进行条理式的总结,便于学生的自学和自我检测。本书有与之配套的教材,《定量分析化学》将相关的原理、方法、内容进行了详尽的介绍。两书配套使用,能够达到较好的教学效果。

本书可作为高等农林院校分析化学课程的学习指导用书,也可作为科研、生产部门有关科技人员的工作参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

定量分析化学学习指导/葛兴,石军主编. —北京:中国林业出版社,2012.12
普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5038-6816-0

I. ①定… II. ①葛… ②石… III. ①定量分析-高等学校-教学参考资料
IV. ①O655

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 260471 号

中国林业出版社·教材出版中心

责任编辑:田苗

电 话 83228701

传 真 83220109

出版发行 中国林业出版社(100009 北京西城区德内大街刘海胡同7号)

E-mail: jiaocaipublic@163.com 电 话:(010) 83224477

http://lycb.forestry.gov.cn

经 销 新华书店

印 刷 北京市昌平百善印刷厂

版 次 2012 年 12 月第 1 版

印 次 2012 年 12 月第 1 次印刷

开 本 850mm×1168mm 1/16

印 张 16.25

字 数 356 千字

定 价 28.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有 侵权必究

《定量分析化学学习指导》编写人员

主 编 葛 兴 石 军

副主编 苑嗣纯 姜云鹏 郑燕英

编 者 葛 兴 石 军 苑嗣纯 姜云鹏 郑燕英

朱华玲 罗 蓓 卜路霞 李云乐 任守静

主 审 裴 坚

前 言

分析化学是高等农林院校本科学生的一门极其重要的基础课。高等农林院校分析化学教学体系和教学内容在新形势下有了一定的变化,在理论和应用等方面不断更新,给教学方法、考试内容诸方面带来了许多新课题。为了更好地贯彻教学大纲、满足教学需求,我们编写了《定量分析化学学习指导》。其目的是指导学生掌握分析化学课程的内容,培养学生分析问题、解决问题的能力,同时强调学生的自学能力,启迪学生的思维方法,使学生加深对分析化学基础理论的理解,为后继课程的学习打好基础。分析化学课程教学学时少,教学内容多且综合性强,给学生的学习带来较大难度。为了使学生有效地掌握课程教学内容,检验学习效果,提高解题能力,特编写此书。

本学习指导在编写过程中,力求突出以下特色:

1. 加强基础、培养能力的原则贯穿始终,每一章由重要概念和知识要点、例题解析、习题参考答案、自测题与自测题参考答案组成。归纳总结整章的教学内容,提供学习线索及代表性的各种类型习题,帮助学生深入了解与掌握各个知识点,强化基础训练。

2. 本书特别增加了模拟考试题及参考答案,其中部分模拟题出自高等农科院校分析化学试题库,能够帮助学生掌握解题方法与技巧,提高分析问题的能力。

3. 贯彻我国法定计量单位。

4. 《定量分析化学学习指导》的配套教材为《定量分析化学》一书,教学中两本书配套使用,能够起到同步训练的作用,实现了教与学的实用性统一。

参加本书编写的作者是长期从事分析化学教学和科研的一线教师,都具有丰富的教学实践经验和较高的学术水平。具体编写分工如下:北京农学院的罗蓓编写第2章,郑燕英编写第3章,苑嗣纯编写第4章,李云乐编写第6章,葛兴编写第9章、模拟题,任守静编写第10章;天津农学院的姜云鹏编写第1章,石军编写第5章、模拟题,朱华玲编写第7章,卜路霞编写第8章。全书由葛兴和石军负责统稿、修改和定稿,由裴坚教授主审。

本书在编写过程中,参考了国内外出版的一些优秀教材和专著,在此向有关作者表示衷心感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在错误和不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

2012年5月

目 录

前 言

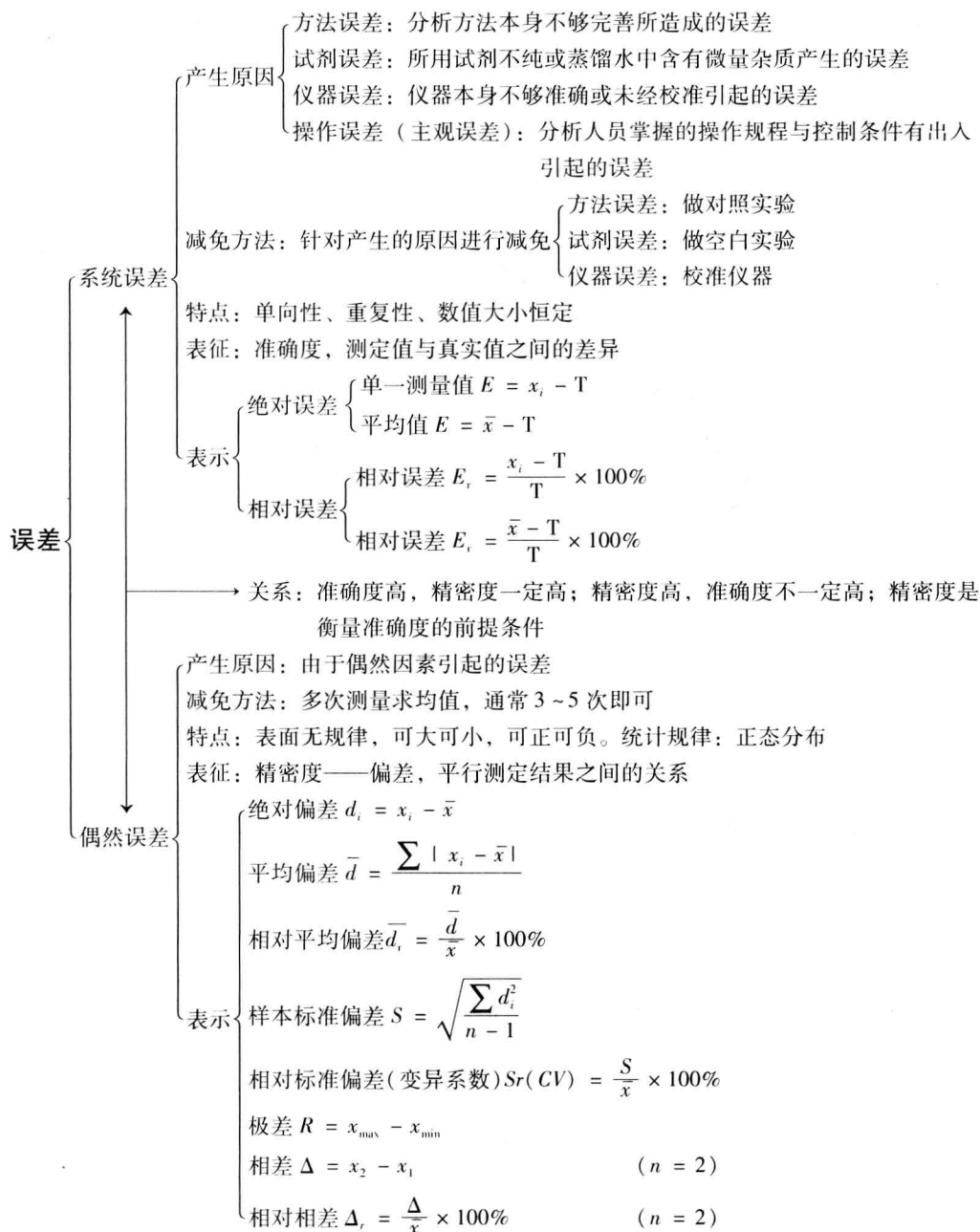
第 1 章 定量分析中的误差及分析数据的处理	1
1.1 重要概念和知识要点	1
1.2 例题解析	3
1.3 习题参考答案	7
1.4 自测题	13
1.5 自测题参考答案	20
第 2 章 滴定分析法概论	26
2.1 重要概念和知识要点	26
2.2 例题解析	28
2.3 习题参考答案	30
2.4 自测题	37
2.5 自测题参考答案	45
第 3 章 酸碱滴定法	49
3.1 重要概念和知识要点	49
3.2 例题解析	55
3.3 习题参考答案	59
3.4 自测题	64
3.5 自测题参考答案	69
第 4 章 配位滴定法	76
4.1 重要概念和知识要点	76
4.2 例题解析	78
4.3 习题参考答案	80
4.4 自测题	84
4.5 自测题参考答案	92
第 5 章 氧化还原滴定法	97
5.1 重要概念和知识要点	97

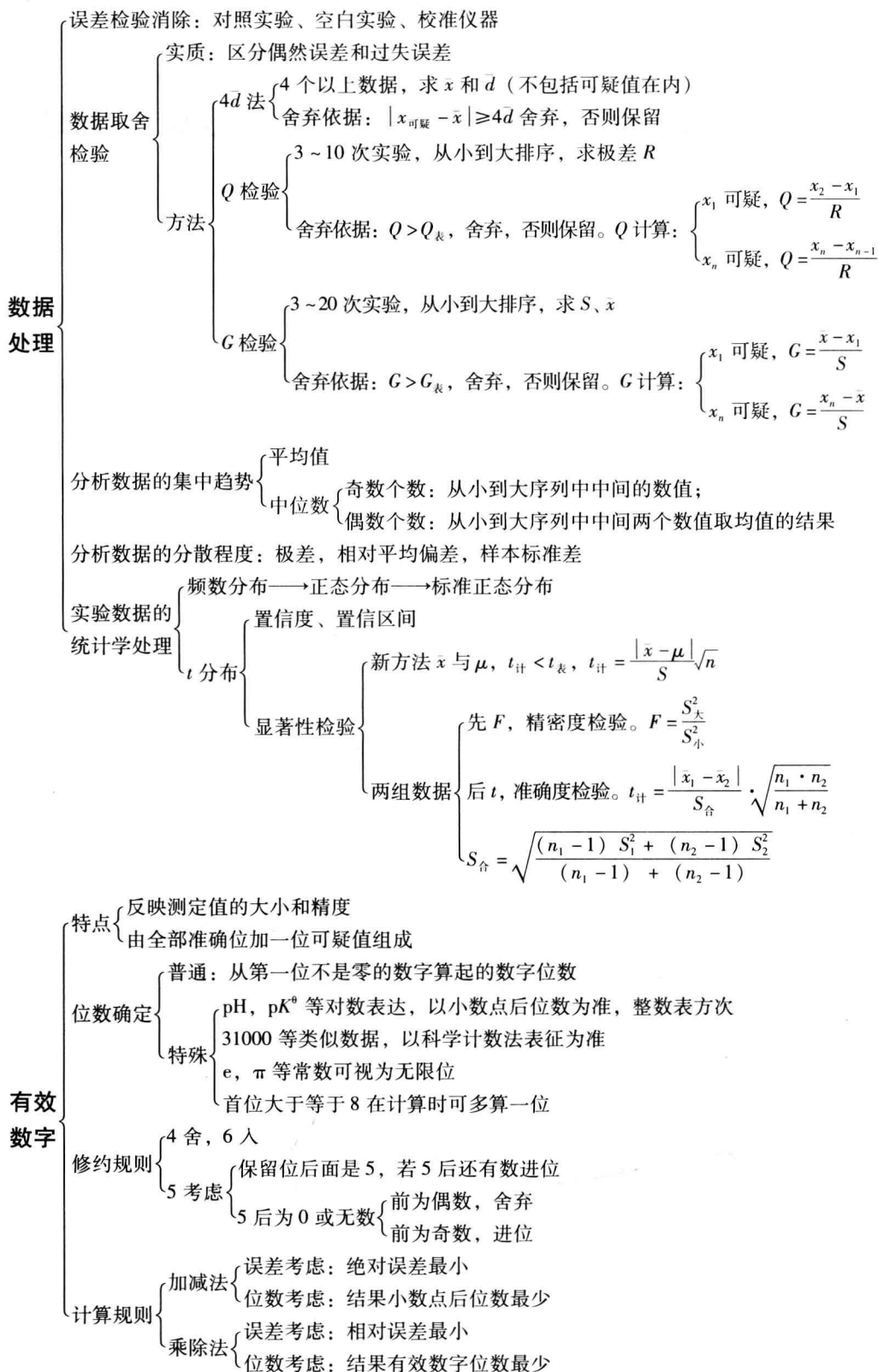
5.2 例题解析	101
5.3 习题参考答案	108
5.4 自测题	115
5.5 自测题参考答案	123
第6章 沉淀滴定法	128
6.1 重要概念和知识要点	128
6.2 例题解析	129
6.3 习题参考答案	133
6.4 自测题	136
6.5 自测题参考答案	139
第7章 紫外-可见分光光度法	141
7.1 重要概念和知识要点	141
7.2 例题解析	145
7.3 习题参考答案	149
7.4 自测题	155
7.5 自测题参考答案	161
第8章 电势分析法	166
8.1 重要概念和知识要点	166
8.2 例题解析	170
8.3 习题参考答案	173
8.4 自测题	176
8.5 自测题参考答案	179
第9章 色谱分析法	182
9.1 重要概念和知识要点	182
9.2 例题解析	183
9.3 习题参考答案	184
9.4 自测题	186
9.5 自测题参考答案	192
第10章 原子吸收光谱法	194
10.1 重要概念和知识要点	194
10.2 例题解析	195
10.3 习题参考答案	196

10.4 自测题	198
10.5 自测题参考答案	201
第 11 章 模拟题及参考答案	203
参考文献	247

第 1 章 定量分析中的误差及分析数据的处理

1.1 重要概念和知识要点





1.2 例题解析

【例 1-1】下列情况引起什么误差？如果是系统误差，如何消除？

- (1) 称量试样时吸收了水分；
- (2) 试样中含有微量被测组分；
- (3) 重量法测 SiO_2 时，试样中硅酸沉淀不完全；
- (4) 称量开始时天平零点未调；
- (5) 滴定管读数时，最后一位估计不准；
- (6) 用 NaOH 滴定 HAc ，选酚酞为指示剂确定滴定终点颜色时稍有出入。

解：(1) 试样吸收水分，称重时产生系统负误差。通常应在 110°C 左右干燥后再称重。

(2) 试样中含有微量被测组分时，测量结果产生系统正误差。可以通过扣除试剂空白或将试剂进一步提纯加以校正。

(3) 沉淀不完全产生系统负误差。可将沉淀不完全的微量 Si ，用其他方法（如比色法）测定后，将计算结果加入总量。

(4) 会产生系统误差。分析天平需要定期校正，以保证称量的准确性。

(5) 滴定管读数一般要读至小数点后第二位，最后一位是估读值，估读不准产生偶然误差。

(6) 目标指示剂变色点时总会出现正误差或负误差，因此是偶然误差。

【例 1-2】甲、乙二人测定同一样品，结果如下：

甲：0.19 0.19 0.20 0.21 0.21

乙：0.18 0.20 0.20 0.20 0.22

试比较二人测定结果的平均偏差和标准偏差，从中得出了什么结论？

解：二人测定结果的平均值分别为：

$$\bar{x}_{\text{甲}} = \frac{0.19 + 0.19 + 0.20 + 0.21 + 0.21}{5} = 0.20$$

$$\bar{x}_{\text{乙}} = \frac{0.18 + 0.20 + 0.20 + 0.20 + 0.22}{5} = 0.20$$

平均偏差分别为：

$$\bar{d}_{\text{甲}} = \frac{0.01 + 0.01 + 0.01 + 0.01}{5} = 0.008$$

$$\bar{d}_{\text{乙}} = \frac{0.02 + 0.02}{5} = 0.008$$

标准偏差为：

$$S_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_{\text{甲}})^2}{n_{\text{甲}} - 1}} = \sqrt{\frac{0.01^2 + 0.01^2 + 0.01^2 + 0.01^2}{5 - 1}} = 0.010$$

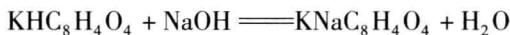
$$S_L = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_L)^2}{n_L - 1}} = \sqrt{\frac{0.02^2 + 0.02^2}{5 - 1}} = 0.014$$

从计算结果看,二人测定结果的平均偏差相同,看不出谁的精密度好些。但对比标准偏差则乙的比甲的大,从测量结果也可以看出,乙的精密度不如甲的高。因此,当测量次数较少时,用标准偏差表示精密度,能将较大偏差更显著地表现出来。

【例 1-3】用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液浓度时,下列哪一种情况会造成系统误差?

- (1) 用酚酞作指示剂;
- (2) NaOH 溶液吸收了空气中的 CO₂;
- (3) 每份邻苯二甲酸氢钾质量不同;
- (4) 每份加入的指示剂量略有不同。

解: 答案为 (2)。



(1) 邻苯二甲酸的 $\text{p}K_{\text{a}_1}^\theta = 2.95$, $\text{p}K_{\text{a}_2}^\theta = 5.41$, 所以, 邻苯二甲酸氢钾的 $\text{p}K_{\text{bi}}^\theta = 14 - 5.41 = 8.59$ 。滴定到化学计量点时 pH 值约为 9, 属碱性范围, 所以选酚酞作指示剂是正确的。

(2) NaOH 溶液吸收 CO₂ 生成了 Na₂CO₃, 用此 NaOH 溶液滴定邻苯二甲酸氢钾时, Na₂CO₃ 被滴定成 HCO₃⁻, 这样导致了系统误差, 相当于使 NaOH 的浓度减少了。将除去 CO₃²⁻ 的 NaOH 标准溶液保存在装有虹吸管及碱石棉管 [含 Ca(OH)₂] 的瓶中, 可防止吸收空气中的 CO₂。

(3) 称取邻苯二甲酸氢钾的质量不同, 消耗的 NaOH 的体积也会相应不同, 由计量关系 $c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)}{M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) \cdot V(\text{NaOH})}$ 可知, 不影响分析结果, 不会引起系统误差。

(4) 指示剂用量不能太多, 也不能太少。用量太少, 颜色太浅, 不易观察变色情况; 用量太多, 由于指示剂本身就是弱酸或弱碱, 会或多或少消耗标准溶液。本题所指的是在正常加量的情况下 (1~2 滴), 不会对分析结果有太大影响, 只是一种随机误差, 不会造成系统误差。

【例 1-4】某同学测定食盐中氯的含量时, 实验记录如下: 在万分之一精度的分析天平上称取 0.021085 g 样品, 用沉淀滴定法的莫尔法测定, 用去 0.09730 mol · L⁻¹ AgNO₃ 标准溶液 3.5735 mL。(1) 请指出其中的错误。(2) 怎样才能提高测定的准确度?(3) 若称样量扩大 10 倍, 请合理修约有效数字并运算, 求 ω(Cl)。

解: (1) 有 4 处错误:

① 万分之一精度的分析天平的称量误差为 ±0.0001 g, 则该同学称量值不可能为 0.021085 g, 应记录为 0.0211 g。

② 常用滴定管的最小刻度值为 0.1 mL, 可估计至小数点后第二位, 因此, 滴定

体积读数应记录为 3.57 mL。

③ 用分析天平称量一份试样需称两次，则称量的绝对误差为 ± 0.0002 g。若保证分析结果的相对误差小于 $\pm 0.1\%$ ，其称样量应大于 $0.2 \text{ g} \left(\frac{E}{E_r} = \frac{\pm 0.0002 \text{ g}}{\pm 0.1\%} = 0.2 \text{ g} \right)$ 。该同学的称样量太少，不能保证分析结果的相对误差小于 0.1% ，则无法达到较高的准确度。若要提高测定的准确度，至少称样量应扩大 10 倍。

④ 滴定管在读取一个体积值时所产生的读数误差为 ± 0.02 mL，若滴定管读数的相对误差小于 $\pm 0.1\%$ ，其滴定剂消耗的体积至少为 $20 \text{ mL} \left(\frac{E}{E_r} = \frac{\pm 0.02 \text{ mL}}{\pm 0.1\%} = 20 \text{ mL} \right)$ 。该同学因称样量太少，导致滴定剂消耗量小于 20 mL，同样无法达到较高的准确度。

(2) 若要提高测定的准确度，最好使滴定剂的消耗量在 20 ~ 30 mL 之间。若称样量扩大 10 倍（达 0.2 g 以上），在 AgNO_3 浓度不变的情况下，其消耗的体积也将扩大 10 倍（达 20 mL 以上），因而提高了分析结果的准确度。

(3) 在计算其 $\omega(\text{Cl})$ 时，应根据有效数字的定义、修约规则及运算规则进行计算：

$$\begin{aligned} \text{NaCl} + \text{AgNO}_3 &= \text{AgCl} + \text{NaNO}_3 \\ \omega(\text{Cl}) &= \frac{c(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3) M(\text{Cl})}{m} \\ &= \frac{0.09730 \times 35.74 \times 10^{-3} \times 35.45}{0.2108} \\ &= 0.5848 \end{aligned}$$

【例 1-5】 一种特殊的分析铜的方法得到的结果偏低 0.5 mg。(1) 若用此方法分析含铜约 4.8% 的矿石，且要求此损失造成的相对误差不大于 0.1%，那么称样量至少应为多少克？(2) 若要求相对误差不大于 0.5%，称样量至少应为多少克？

$$\text{解：(1)} \quad \frac{0.5 \times 10^{-3}}{(4.8\% \times m)} \times 100\% \leq 0.1\%$$

解得 $m \geq 10.4 \text{ g}$ ，因此称样量至少应为 10.4 g。

$$(2) \quad \frac{0.5 \times 10^{-3}}{(4.8\% \times m)} \times 100\% \leq 0.5\%$$

解得 $m \geq 2.1 \text{ g}$ ，因此称样量至少应为 2.1 g。

【例 1-6】 测定某样品含量 7 次，数据为 79.58%，79.45%，79.47%，79.50%，79.62%，79.38%，79.80%，求平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、相对标准偏差、极差和置信度为 90% 时的置信区间。

解：(1) 首先用 Q 检验法决定可疑值的取舍，将数据按从小到大的顺序排列：

79.38%，79.45%，79.47%，79.50%，79.58%，79.62%，79.80%

$$\text{对于 } 79.38\%: Q_{\text{计}} = \frac{\text{邻差}}{\text{极差}} = \frac{|79.38 - 79.45|}{|79.80 - 79.38|} = 0.17$$

$$\text{对于 } 79.80 \% : Q_{\text{计}} = \frac{\text{邻差}}{\text{极差}} = \frac{|79.80 - 79.62|}{|79.80 - 79.38|} = 0.43$$

查 Q 值表, 当 $p=90\%$, $n=7$ 时, $Q_{\text{表}}=0.51$, 两值的 $Q_{\text{计}}$ 均小于 $Q_{\text{表}}$, 所以均应予以保留。

(2) 计算 $\bar{x}, \bar{d}, \bar{d}_r, S, S_r$:

$$\bar{x} = \frac{1}{7}(79.38 + 79.45 + 79.47 + 79.50 + 79.58 + 79.62 + 79.80) \% = 79.54\%$$

$$\bar{d} = \frac{|-0.16| + |-0.09| + |-0.07| + |-0.04| + |0.04| + |0.08| + |0.26|}{7} \% = 0.11\%$$

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.11}{79.54} \times 100\% = 0.14\%$$

$$S = \sqrt{\frac{(-0.16)^2 + (0.09)^2 + (-0.07)^2 + (0.04)^2 + (0.04)^2 + (0.08)^2 + (0.26)^2}{7-1}} \% \\ = 0.14\%$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.14}{79.54} \times 100\% = 0.18\%$$

(3) 求置信区间:

查 t 分布值表, 当 $n=7$, 置信度为 90% 时, $t=1.94$ 。故:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}} = \left(79.54 \pm \frac{1.94 \times 0.14}{\sqrt{7}} \right) \% = (79.54 \pm 0.10) \%$$

即有 90% 的把握认为, 此样品含量在 $(79.54 \pm 0.10) \%$ 之间。

【例 1-7】 分析某铜矿样品, 所得分析结果用 $\text{Cu} \%$ 表示为 24.89, 24.93, 24.91, 24.92, 24.76。按 $4\bar{d}$ 法和 Q 检验法 (置信度为 90%) 判断 24.76 是否应舍弃? 样品中铜的质量分数应为多少?

解: (1) $4\bar{d}$ 法:

$$\bar{x} = \frac{24.89 + 24.93 + 24.91 + 24.92}{4} \% = 24.91\%$$

$$\bar{d} = \frac{|24.89 - 24.91| + |24.93 - 24.91| + |24.92 - 24.91|}{4} \% = 0.01\%$$

$$\frac{|24.76 - 24.91|}{0.01} = 15 > 4$$

因此, 24.76% 应舍弃。

(2) Q 检验法:

将数据由小到大顺序排列 ($\%$):

24.76, 24.89, 24.91, 24.92, 24.93

$$Q = \frac{24.89 - 24.76}{24.93 - 24.76} = 0.76, \text{查 } Q_{\text{表}(0.90)} = 0.64 < 0.76$$

因此 24.76% 应舍弃。样品中铜的质量分数应为 24.91%。

【例 1-8】 将下列数据修约为两位有效数字: 6.142, 3.552, 6.3612, 34.5245,

75.5, 44.5。

解: 6.142→6.1 (四舍), 3.552→3.6 (5后还有数字), 6.3612→6.4 (六入), 34.5245→35 (5后还有数字), 75.5→76 (五成双), 44.5→44 (五成双)

【例1-9】计算 (1) $0.213 + 31.24 + 3.06162$; (2) $0.0223 \times 21.78 \times 2.05631$ 。

解: (1) 加减法运算中: 按小数点后位数最少的为依据计算。在3个数中, 小数点后位数最少的是31.24, 以此为依据, 将其他各数先修约到小数点后保留两位, 然后再计算, 即 $0.21 + 31.24 + 3.06 = 34.51$ 。

(2) 乘、除法运算中: 以相对误差最大的 (有效数字最少) 为依据计算。在3个数中, 相对误差最大的是0.0223, 以它为依据, 将其他各数先修约到3位有效数字, 然后再计算, 即 $0.0223 \times 21.8 \times 2.06 = 1.00$ 。

【例1-10】确定下面数值的有效数字的位数。

(1) $\text{pH} = 9.49$; (2) $\text{HCl} \% = 95.80$; (3) $\frac{1}{2}$;

(4) 40000; (5) 0.0072040。

解: (1) 两位有效数字, 对于pH, pM, lgK等对数值, 有效数字的位数仅取决于小数部分 (尾数) (如 $\text{pH} = 9.49$ 换算成浓度, $c(\text{H}^+) = 3.2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 故其有效数字为两位。

(2) 4位有效数字, 后面的0表示测量的准确度。

(3) 像 $\frac{1}{2}$ 这类数值, 有效数字可认为是无限位。

(4) 这类数值, 有效数字位数比较模糊, 应根据实际情况写成指数形式, 如: 4.0×10^4 是两位有效数字; 4.00×10^4 是3位有效数字; 4.0000×10^4 则是5位有效数字。

(5) 5位有效数字, 前面的0不是有效数字。

1.3 习题参考答案

1. 用沉淀法测纯NaCl中 Cl^- 含量。测得结果如下: 59.28%, 60.06%, 60.04%, 59.86%, 60.24%, 计算平均值, 绝对误差及相对误差。

解: $x_1 = 59.28\%$, $x_2 = 60.06\%$, $x_3 = 60.04\%$, $x_4 = 59.86\%$, $x_5 = 60.24\%$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^5 x_i = \frac{1}{5} (59.28 + 60.06 + 60.04 + 59.86 + 60.24) \% = 59.90\%$$

$$T = \frac{M(\text{Cl})}{M(\text{NaCl})} \times 100\% = 60.66\%$$

$$E = \bar{x} - T = 59.90\% - 60.66\% = -0.76\%$$

$$E_r = \frac{E}{T} \times 100\% = -\frac{0.76}{60.66} \times 100\% = -1.3\%$$

2. 甲乙两化验员, 测定同一个样品中铁含量, 得到报告如下:

甲: 20.48%, 20.55%, 20.58%, 20.60%, 20.53%, 20.50%;

乙: 20.44%, 20.64%, 20.56%, 20.70%, 20.38%, 20.32%。

如果铁的含量标准值为 20.45%, 分别计算它们的绝对误差及相对误差。

解: 甲组: $\bar{x}_1 = \frac{1}{6}(20.48 + 20.55 + 20.58 + 20.60 + 20.53 + 20.50)\% = 20.54\%$

$$E = \bar{x} - T = (20.54 - 20.45)\% = +0.09\%$$

$$E_r = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{+0.09}{20.45} \times 100\% = +0.44\%$$

乙组: $\bar{x}_2 = \frac{1}{6}(20.44 + 20.64 + 20.56 + 20.70 + 20.38 + 20.32)\% = 20.51\%$

$$E = \bar{x} - T = (20.51 - 20.45)\% = +0.06\%$$

$$E_r = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{+0.06}{20.45} \times 100\% = +0.29\%$$

3. 如果天平读数误差为 0.1 mg, 分析结果要求准确度达 0.2%, 问至少应称取试样多少克? 若要求准确度为 1%, 问至少应称取试样多少克?

$$\text{解: } E_r = \frac{E}{m_s} \times 100\% \quad m_s = \frac{E}{E_r}$$

$$\text{当 } E_r = 0.2\%: \quad m_s = \frac{E}{E_r} = \frac{0.1 \times 10^{-3}}{0.2\%} = 0.5(\text{g})$$

$$\text{当 } E_r = 1\%: \quad m_s = \frac{E}{E_r} = \frac{0.1 \times 10^{-3}}{1\%} = 0.01(\text{g})$$

4. 钢中铬含量的 5 次测定结果是: 1.12%, 1.15%, 1.11%, 1.16% 和 1.12%。试计算其标准偏差和平均值的置信区间。如果要使平均值的置信区间为 ± 0.01 , 问至少应平行测定多少次才能满足这个要求?

$$\text{解: } \bar{x} = \frac{1}{5}(1.12 + 1.15 + 1.11 + 1.16 + 1.12)\% = 1.13\%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.01^2 + 0.02^2 + 0.02^2 + 0.03^2 + 0.01^2}{4}}\% = 0.02\%$$

当置信概率为 95% 时, 即 $1 - \alpha = 0.95$, $\alpha = 0.05$, $f = n - 1 = 4$, $t_\alpha(f) = 2.78$ 时, 平均值的置信区间为:

$$\left(\bar{x} - t_\alpha(f) \frac{S}{\sqrt{n}}, \bar{x} + t_\alpha(f) \frac{S}{\sqrt{n}} \right) = \left(1.13\% - 2.78 \times \frac{0.02\%}{\sqrt{5}}, 1.13\% + 2.78 \times \frac{0.02\%}{\sqrt{5}} \right) \\ = (1.11\%, 1.15\%)$$

若使平均值的置信区间为 $\pm 0.01\%$, 即: $2t_\alpha(f) \frac{S}{\sqrt{n}} \leq 0.02\%$

$$n \geq \left(\frac{2t_\alpha(f)S}{0.02\%} \right)^2 = \left(\frac{2 \times 2.78 \times 0.02\%}{0.02\%} \right)^2 = 31(\text{次})$$

5. 分析某铜矿样品, 所得含 Cu 的百分率为 24.87%, 24.93% 及 24.69%。若 Cu 的真实含量为 25.06%, 问分析结果的平均值是多少? 它的绝对误差是多少? 相对误差为多少?

$$\text{解: } \bar{x} = \frac{1}{3}(24.87 + 24.93 + 24.69)\% = 24.83\%$$

$$E = \bar{x} - T = (24.83 - 25.06)\% = -0.23\%$$

$$E_r = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{-0.23}{25.06} \times 100\% = -0.92\%$$

6. 某化验员分析一个样品, 其结果为 30.68%, 相对标准偏差为 5%。后来他发现计算公式的分子上误乘以 2, 因此, 正确的百分含量应为 15.34%, 问正确的相对标准偏差应为多少?

解: 根据 $S_{r1} = 5\%$, $\bar{x}_1 = 30.68\%$, 得:

$$5\% = \frac{2S}{30.68\%} \times 100\%$$

$$S = 0.767\%$$

当正确结果为 15.34% 时:

$$S_{r2} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.7670\%}{15.34\%} \times 100\% = 5.0\%$$

7. 经过多次分析 (假定已消除了系统误差), 测得某煤样中硫的百分含量为 0.99% μ_α , 已知其标准偏差 (α) 为 0.02%, 问测定值落入区间 0.95% ~ 1.03% 的概率为多少?

解: $\mu_\alpha = 0.99\%$, $\alpha = 0.02\%$

因为测定值的区间为 0.95% ~ 1.03%, 即 $(\mu_\alpha - 0.04\%, \mu_\alpha + 0.04\%)$, 故测定值落入区间 0.95% ~ 1.03% 的概率为 95.5%。

8. 测定某样品中氯的含量, 共做了 4 次, 其结果分别为 30.34%, 30.15%, 30.42% 和 30.38%。试用 $4\bar{d}$ 法判断数据 30.15% 是否应舍去?

解: 除去 30.15% (可疑值), 其他 3 组结果为 30.34%、30.42%、30.38%。

$$\bar{x} = \frac{1}{3}(30.34 + 30.42 + 30.38)\% = 30.38\%$$

$$\bar{d} = \frac{1}{3} \sum |d_i| = \frac{1}{3}(0.04 + 0.04 + 0.00)\% = 0.03\%$$

$$|30.15\% - 30.38\%| = 0.23\% \geq 4\bar{d} = 0.12\%$$

故 30.15% 应舍去。

9. 分析石灰石中铁含量, 4 次测得的结果分别为 1.61%, 1.53%, 1.54%, 1.83%。问上述各值中是否有应该舍去的可疑值。(用 Q 检验法进行判断, 设置信度为 90%)

解: 在 4 个测定结果中极小值为 1.53%, 极大值为 1.83%。

极差: $R = 1.83\% - 1.53\% = 0.30\%$

判断极小值保留的可能性:

$$Q_{\text{计算}} = \left| \frac{1.53\% - 1.54\%}{0.3\%} \right| = 0.03$$

置信度为 90%, $n = 4$ 时, $Q_{\text{表}} = 0.76$, $Q_{\text{计算}} < Q_{\text{表}}$, 故 1.53% 不是异常数, 应