



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



卫生部“十一五”规划教材


全国高等医药教材建设研究会规划教材

全国高等学校配套教材·供药学类专业用

分析化学 学习指导与习题集

第2版

主 编 李发美

 人民卫生出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
卫生部“十一五”规划教材
全国高等医药教材建设研究会规划教材
全国高等学校配套教材
供药学类专业用

分析化学 学习指导与习题集

第 2 版

主 编 李发美

编 者 (以姓氏笔画为序)

王 磊 (山东大学药学院)	赵怀清 (沈阳药科大学)
白小红 (山西医科大学)	袁 波 (沈阳药科大学)
李发美 (沈阳药科大学)	柴逸峰 (第二军医大学)
吴永江 (浙江大学药学院)	郭 琦 (西安交通大学医学院)
张 丹 (四川大学华西药学院)	黄庆华 (广东药学院)
郁韵秋 (复旦大学药学院)	彭 彦 (华中科技大学同济药学院)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学学习指导与习题集 / 李发美主编. —2 版. —北京: 人民卫生出版社, 2007. 6

ISBN 978-7-117-08764-3

I. 分... II. 李... III. 分析化学-医学院校-教学参考资料 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 077452 号

分析化学学习指导与习题集

第 2 版

主 编: 李发美

出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 010-67616688)

地 址: 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

邮 编: 100078

网 址: <http://www.pmph.com>

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-67605754 010-65264830

印 刷: 北京市文林印务有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 19.25

字 数: 436 千字

版 次: 2004 年 7 月第 1 版 2007 年 8 月第 2 版第 5 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-08764-3/R · 8765

定 价: 27.00 元

版权所有, 侵权必究, 打击盗版举报电话: 010-87613394

(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)

编写说明

《分析化学学习指导与习题集》第2版是《分析化学》第6版的配套教材之一，与《分析化学实验指导》第2版及《分析化学第6版配套光盘》组成系列教材。本系列教材是根据全国高等学校药学专业教材评审委员会第3届4次会议暨全国高等学校药学专业教材第6轮主编人会议精神，在全国近百所高等医药院校的药学及相关专业使用《分析化学》第5版及配套系列教材，实施了4年教学实践的基础上，进行修订编写而成的。本书是为了配合《分析化学》第6版教材使用，帮助学生理解、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。本书供全国高等医药院校药学专业使用，也可供制药、中药、化学等其他相关专业使用，还可用作研究生考试参考书。

《分析化学学习指导与习题集》第2版是在原《分析化学学习指导》的基础上修订而成的。全书分为21章和综合试题，每章与《分析化学》第6版的各章一一对应，除第一章外，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，后者分为掌握、熟悉、了解三个层次。第二节要点和难点，阐述该章的主要内容，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，修订后各章的例题更为精练。第四节练习和自测，提供为巩固该章知识而选择的习题，以便读者练习，所选习题尽可能覆盖该章基本内容。本版在原书的基础上适当增加了题型，包括问答题、填空题、选择题、判断题和计算题（或光谱解析题），以适应学生考研的需要。参考答案附于各章之末。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。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。本版删去了原书中的教学大纲，将其放入《分析化学第6版配套光盘》中。

本书各章均由《分析化学》第6版各章的编委编写，综合试题由沈阳药科大学袁波和广东药学院黄庆华编写。全书经全体编者集体讨论，分工编写，再经定稿会议讨论、副主编统稿、主编定稿而完成。

特别感谢赵怀清教授在本书统稿、定稿、清样审核过程中所做的大量工作。本书及其系列教材的编写工作得到了各编委所在院校的大力支持，尤其是沈阳药科大学和广东药学院圆满地承办了编写会议和定稿会议，在此一并致谢。本书使用了上一版中的部分图、表和资料，对未参加本次修订编写工作的原编者致以谢意。

书中存在的错误与不妥之处，恳请专家和读者批评指正。

编者

2007年3月

目 录

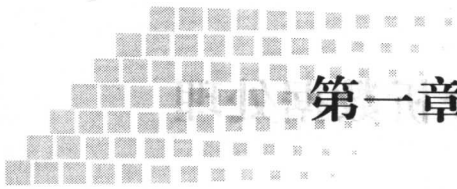
第一章 绪论	1
第一节 内容和要求.....	1
第二章 误差和分析数据处理	2
第一节 内容和要求.....	2
第二节 要点和难点.....	2
第三节 精选例题.....	6
第四节 练习和自测.....	10
参考答案.....	15
第三章 滴定分析法概论	17
第一节 内容和要求.....	17
第二节 要点和难点.....	17
第三节 精选例题.....	22
第四节 练习和自测.....	25
参考答案.....	28
第四章 酸碱滴定法	30
第一节 内容和要求.....	30
第二节 要点和难点.....	30
第三节 精选例题.....	38
第四节 练习和自测.....	46
参考答案.....	51
第五章 配位滴定法	52
第一节 内容和要求.....	52
第二节 要点和难点.....	52
第三节 精选例题.....	55
第四节 练习和自测.....	58
参考答案.....	63
第六章 氧化还原滴定法	64
第一节 内容和要求.....	64

第二节 要点和难点	64
第三节 精选例题	67
第四节 练习和自测	73
参考答案	75
第七章 沉淀滴定法和重量分析法	77
第一节 内容和要求	77
第二节 要点和难点	77
第三节 精选例题	79
第四节 练习和自测	83
参考答案	87
第八章 电位法和永停滴定法	88
第一节 内容和要求	88
第二节 要点和难点	88
第三节 精选例题	92
第四节 练习和自测	97
参考答案	99
第九章 光谱分析法概论	101
第一节 内容和要求	101
第二节 要点和难点	101
第三节 精选例题	103
第四节 练习和自测	103
参考答案	104
第十章 紫外-可见分光光度法	105
第一节 内容和要求	105
第二节 要点和难点	105
第三节 精选例题	110
第四节 练习和自测	113
参考答案	121
第十一章 荧光分析法	123
第一节 内容和要求	123
第二节 要点和难点	123
第三节 精选例题	125
第四节 练习和自测	126
参考答案	127

第十二章 红外吸收光谱法	128
第一节 内容和要求.....	128
第二节 要点和难点.....	128
第三节 精选例题.....	134
第四节 练习和自测.....	136
参考答案.....	140
第十三章 原子吸收分光光度法	141
第一节 内容和要求.....	141
第二节 要点和难点.....	141
第三节 精选例题.....	144
第四节 练习和自测.....	146
参考答案.....	149
第十四章 核磁共振波谱法	150
第一节 内容和要求.....	150
第二节 要点和难点.....	150
第三节 精选例题.....	152
第四节 练习和自测.....	157
参考答案.....	162
第十五章 质谱法	164
第一节 内容和要求.....	164
第二节 要点和难点.....	164
第三节 精选例题.....	168
第四节 练习和自测.....	174
参考答案.....	180
第十六章 色谱分析法概论	183
第一节 内容和要求.....	183
第二节 要点和难点.....	183
第三节 精选例题.....	188
第四节 练习和自测.....	191
参考答案.....	194
第十七章 气相色谱法	196
第一节 内容和要求.....	196
第二节 要点和难点.....	196

第三节 精选例题·····	200
第四节 练习和自测·····	202
参考答案·····	206
第十八章 高效液相色谱法·····	208
第一节 内容和要求·····	208
第二节 要点和难点·····	208
第三节 精选例题·····	212
第四节 练习和自测·····	214
参考答案·····	216
第十九章 平面色谱法·····	218
第一节 内容和要求·····	218
第二节 要点和难点·····	218
第三节 精选例题·····	220
第四节 练习和自测·····	221
参考答案·····	224
第二十章 毛细管电泳法·····	225
第一节 内容和要求·····	225
第二节 要点和难点·····	225
第三节 精选例题·····	227
第四节 练习和自测·····	228
参考答案·····	229
第二十一章 色谱联用分析法·····	230
第一节 内容和要求·····	230
第二节 要点和难点·····	230
第三节 精选例题·····	233
第四节 练习和自测·····	233
参考答案·····	235
综合试题·····	236
综合试题一 (化学分析)·····	236
综合试题二 (化学分析)·····	239
综合试题三 (化学分析)·····	243
综合试题四 (化学分析)·····	247
综合试题五 (仪器分析)·····	250
综合试题六 (仪器分析)·····	255

综合试题七 (仪器分析)	259
综合试题八 (仪器分析)	264
综合试题九 (考研模拟试题)	268
综合试题十 (考研模拟试题)	272
附录一 元素的相对原子质量 (2005)	277
附录二 常用化合物的相对分子质量	279
附录三 常用酸、碱在水中的离解常数 (25℃)	281
附录四 配位滴定有关常数	286
附录五 指数加减表	291
附录六 质子化学位移表	293



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及其作用、发展、方法分类(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);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及其任务和作用、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,用相关与回归分析处理变量间关系的方法。

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 2 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。

准确度与精密度的概念不同。当有真值(或标准值)作比较时,它们从不同侧面反映了分析结果的可靠性。准确度表示测量结果的正确性,精密度表示测量结果的重复性,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。只有在消除或校正了系统误差的前提下,精密度高的分析结果才是可取的,因为它最接近于真值(或标准值)。在这种情况下,用于衡量精密度的偏差也反映了测量结果的准确程度,此时,对“误差”和“偏差”可不加区别,而统称为“误差”。

2. 系统误差与偶然误差 为定量分析中的 2 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3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,即大误差出现的概率小,小误差出现的概率大,绝对值相同的正、负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。因此,适当地增加平行测定次数,取平均值表示测定结果,可以减小偶然误差。需要说明的是,由于测量次数的增加与可靠性的增加不成正比,因此,过多增加测量次数并不能使精密度显著提高,反而费时费力。

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(或标准值)。

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。了解误差传递的规律,在进行分析时,对各步测量所应达到的准确程度,可以做到心中有数。由于在一系列分析步骤中,大误差环节对结果准确度的影响有举足轻重的作用,因此,在分析测量中应尽量避免大误差环节,使各测定环节的误差(或偏差)接近一致或保持相同的数量级。

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。需要注意的是,在计算分析结果时,每个测量值的误差都要传递到分析结果中去,运算不应改变测量的准确度。因此,应根据误差传递规律进行有效数字的运算,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为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. 有限测量数据的统计处理与 t 分布 通常分析无法得到总体平均值 μ 和总体标

准差 σ , 仅能由有限测量数据的样本平均值 \bar{x} 和样本标准差 S 来估计测量数据的分散程度, 即需要对有限测量数据进行统计处理, 再用统计量去推断总体。由于 \bar{x} 和 S 均为随机变量, 因此这种估计必然会引进误差。特别是当测量次数较少时, 引入的误差更大, 为了补偿这种误差, 可采用 t 分布 (即少量数据平均值的概率误差分布) 对有限测量数据进行统计处理。

2. 置信水平与显著性水平 指在某一 t 值时, 测定值 x 落在 $\mu \pm tS$ 范围内的概率, 称为置信水平 (也称置信度或置信概率), 用 P 表示; 测定值 x 落在 $\mu \pm tS$ 范围之外的概率 $(1 - P)$, 称为显著性水平, 用 α 表示。 P 或 α 是显著性检验中据以进行判断、作出结论的准则。

3. 置信区间与置信限 系指在一定的置信水平时, 以测定结果 x 为中心, 包括总体平均值 μ 在内的可信范围, 即 $\mu = x \pm u\sigma$, 式中右侧为测定结果 x 的置信区间, 其上限值为 $x + u\sigma$, 下限值为 $x - u\sigma$; $u\sigma$ 为置信限。这种用置信区间和置信概率来表达分析结果称为区间估计, 区间估计是表达分析结果的较好方法。置信区间分为双侧置信区间与单侧置信区间 2 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。

4. 置信水平与置信区间的关系 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, 即提高置信水平需要扩大置信区间。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降低了估计精度, 实用价值不大。在相同的置信水平下, 适当增加测定次数 n , 可使置信区间显著缩小, 从而提高分析测定的准确度。

5. 显著性检验及注意问题 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, 包括样本均值与真值 (或标准值) 间的 t 检验和 2 个样本均值间的 t 检验。进行 t 检验时, 将求出的 t 值与相应 $t_{\alpha, f}$ 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 2 组数据的方差 S^2 , 用于判断 2 组数据间是否存在较大的偶然误差, 为精密度检验。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 2 组数据的精密度不存在显著性差异; 反之, 则说明 2 组数据的精密度存在着显著性差异。

需要注意的是: ①显著性检验须依据正确的顺序。即先由 F 检验确认 2 组数据的精密度无显著性差别后, 再进行 2 组数据的均值是否存在系统误差的 t 检验, 因为只有当 2 组数据的精密度或偶然误差接近时, 进行准确度或系统误差的检验才有意义, 否则会得出错误判断; ②检验 2 个分析结果间是否存在显著性差异时, 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; ③由于 t 与 F 等的临界值随 α 的不同而不同, 因此置信水平 P 或显著性水平 α 的选择必须适当, 也就是说, 显著性检验的结果判断取决于 P 或 α 的正确选择。否则可能将存在显著性差异的 2 个分析结果判为无显著性差异, 或者相反。

6. 可疑数据的取舍 在 1 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。首先应判断此可疑数据是由过失误差引起的,还是偶然误差波动性的极度表现?若为前者则应当舍弃,而后者需用统计检验方法,确定该可疑值与其他数据是否来源于同一总体,以决定取舍。

通常多用 G 检验法与舍弃商法(Q 检验法)检验可疑数据。将计算所得的 G 值(或 Q 值)与临界值进行比较,若计算所得的 G 值(或 Q 值)大于相应的临界值,则该可疑值应舍弃,否则应被保留。 G 检验法较 Q 检验法的适用范围广,且由于在检验过程中引入了 2 个样本统计量 \bar{x} 和 S ,因此准确度更高。

7. 数据统计处理的基本步骤 首先进行可疑数据的取舍(G 检验或 Q 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)。

8. 相关与回归分析 相关分析是考察 x 与 y 2 个变量间的相关性,相关系数 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。回归分析是要找出 x 与 y 2 个变量间的函数关系,若 x 与 y 之间呈线性函数关系,即可简化为线性回归。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

- 绝对误差 $\delta = x - \mu$
- 相对误差 相对误差(%) = $\frac{\delta}{\mu} \times 100\%$ 或 相对误差(%) = $\frac{\delta}{x} \times 100\%$
- 绝对偏差 $d = x_i - \bar{x}$
- 平均偏差 $\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$
- 相对平均偏差 相对偏差(%) = $\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|/n}{\bar{x}} \times 100\%$
- 标准偏差 $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ 或 $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n}(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n-1}}$
- 相对标准偏差 $RSD(\%) = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\%$
- 合并标准差 $S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_1 - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (x_2 - \bar{x}_2)^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}}$
- 置信区间 $\mu = \bar{x} \pm tS / \sqrt{n}$, $\mu = \bar{x} \pm u\sigma / \sqrt{n}$
- 样本平均值与标准值比较的 t 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

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

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

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 6 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 6 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:

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

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

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

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

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

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 2 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 2 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 2 种方法 (2 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 2 组数据的方差 S^2 , 以确定 2 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: $\bar{x}_2 = 0.1011$, $S_2 = 4.1 \times 10^{-4}$

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

查表得, $F_{0.05, 4, 3} = 9.12$, 即 $F < F_{0.05, 4, 3}$, 故 2 种方法的精密度无显著性差异。因此可进行 t 检验。

(2) 判断 2 种方法 (2 组数据) 的均值是否存在显著性差异, 应采用 t 检验。即通过 2 组数据均值的 t 检验, 以确定 2 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 :

$$\begin{aligned} S_R &= \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \\ &= \sqrt{\frac{(4 - 1) \times (2.6 \times 10^{-4})^2 + (5 - 1) \times (4.1 \times 10^{-4})^2}{4 + 5 - 2}} \\ &= 3.54 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

2) 进行 2 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 2 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。5 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。

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

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 1 次测定、5 次测定或 10 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 2 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 4 次,吸光度 A 为 0.342, 0.341, 0.337, 0.339; 用新仪器测定 3 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? 2 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:

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

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

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

查表得 $F_{0.05,2,3} = 9.55$, 即 $F < F_{0.05,2,3}$, 故 2 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 2 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 $\bar{x} \pm S$, 问至少应平行测定几次?

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

要使置信区间不超过 S , 则必须 $\frac{t_{\alpha, f}}{\sqrt{n}} \geq 1$, 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. 用分光光度法与 HPLC 法测定同一批银黄口服液中药黄芩苷, 测得结果如下: