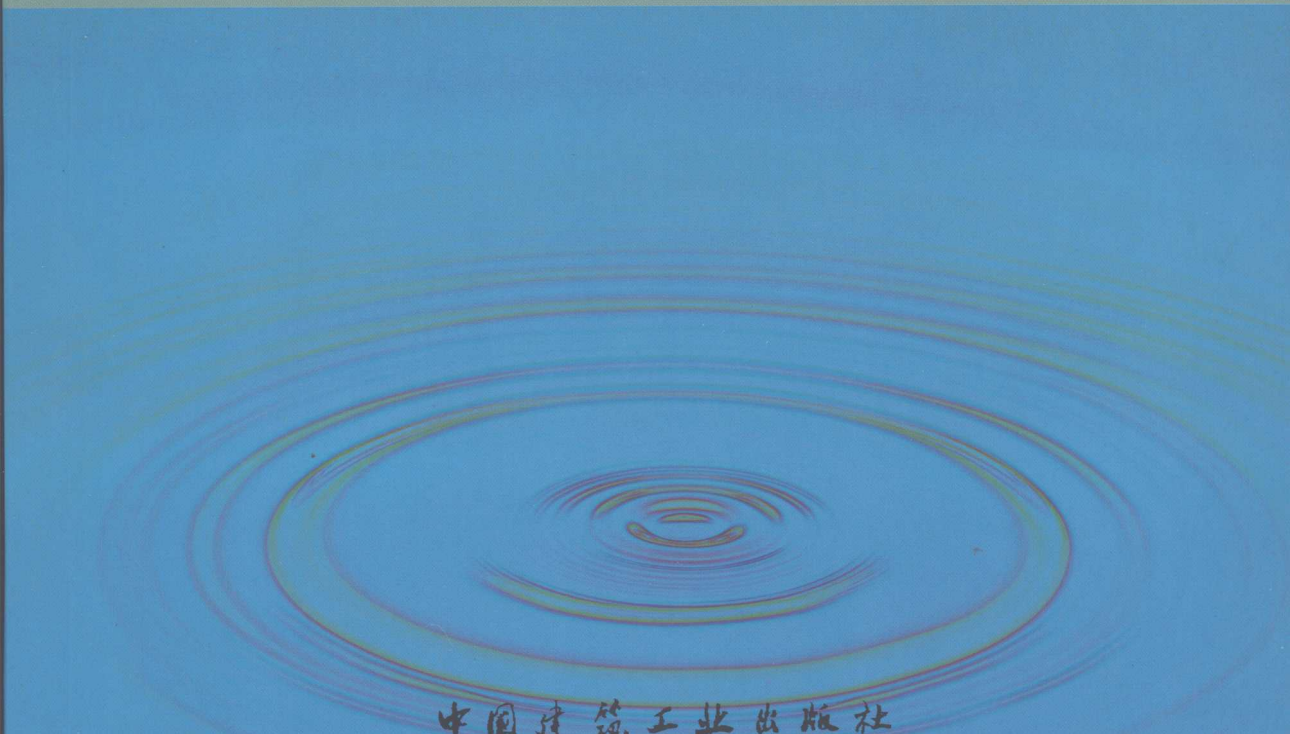


高等学校学习辅导与习题精解丛书

水分析化学学习辅导与习题精解

廖 慧 高云霞 编



中国建筑工业出版社

CHINA ARCHITECTURE & BUILDING PRESS

高等学校学习辅导与习题精解丛书

水分析化学学习辅导 与习题精解

廖 慧 高云霞 编

中国建筑工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

水分析化学学习辅导与习题精解/廖慧、高云霞编. —北京:
中国建筑工业出版社, 2007

(高等学校学习辅导与习题精解丛书)

ISBN 978-7-112-08917-8

I. 水… II. ①廖…②高… III. 水质分析-分析化学-
高等学校-教学参考资料 IV. 0661.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 041486 号

高等学校学习辅导与习题精解丛书
水分析化学学习辅导与习题精解·

廖 慧 高云霞 编

*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京西郊百万庄)

各地新华书店、建筑书店经销

北京华艺制版公司制版

北京市书林印刷有限公司印刷

*

开本: 787×960 毫米 1/16 印张: 11½ 字数: 278 千字

2007 年 7 月第一版 2007 年 7 月第一次印刷

印数: 1—3000 册 定价: 16.00 元

ISBN 978-7-112-08917-8
(15581)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

本书是高等学校《水分析化学》课程的教学参考书。

全书对绪论、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原法、沉淀滴定法、吸收光谱法、电位分析法、气相色谱法和原子吸收光谱法等八章内容作了内容提要,对各章编选的习题作了解答,对典型的有一定难度的习题作了解析。本书精选了两套试题并作了参考答案。

本书可供高等学校给水排水工程、环境工程和建筑材料工程等专业的本科生、考研究生使用,也可供电大、远程教学及自学考试人员参考,还可作为青年教师的教学参考书。

* * *

责任编辑:王美玲 齐庆梅

责任设计:董建平

责任校对:王雪竹 陈晶晶

前 言

本书是高等学校《水分析化学》课程的教学参考书。

全书包括四部分内容：

一、内容提要——简单阐述了各章内容要点。

二、习题解析——对各章中编选的习题作出解答，对一些典型的、有一定难度的习题作了解题思路的阐述，以引导学生深入思考，提高分析问题和解决问题的能力。

三、测试题及答案——每章编写一套测试题，以检验每章的学习效果。

四、模拟试题——精心编选了二套试题，每份试题均给出了参考答案。

本书由廖慧编写一、二、三、八章、模拟试题一及参考答案，高云霞编写四、五、六、七章、模拟试题二及参考答案。

本书出版过程中得到了中国建筑工业出版社教材中心的大力支持，编者特表示谢意。

在编写过程中，参考了许多文献，引用了其中的文字，特此向原书作者表示感谢。

本书编写过程中，丁美丽和马楠担任了部分缮写工作，在此一并表示感谢。

限于编者水平，疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

目 录

第一章 绪论	1
内容提要	1
习题解析	8
测试题及答案	14
第二章 酸碱滴定法	18
内容提要	18
习题解析	29
测试题及答案	42
第三章 配位滴定法	45
内容提要	45
习题解析	58
测试题及答案	70
第四章 沉淀滴定法	73
内容提要	73
习题解析	75
测试题及答案	82
第五章 氧化还原滴定法	89
内容提要	89
习题解析	94
测试题及答案	100
第六章 吸收光谱法	107
内容提要	107
习题解析	110
测试题及答案	113
第七章 电位分析法	121
内容提要	121
习题解析	123

测试题及答案	129
第八章 气相色谱法和原子吸收光谱法	136
内容提要	136
习题解析	149
测试题及答案	160
模拟试题（一）	163
模拟试题（一） 参考答案	167
模拟试题（二）	172
模拟试题（二） 参考答案	175
参考文献	177

第一章 绪 论

内 容 提 要

一、分析化学的分类

- 定性分析, 定量分析, 结论分析
- 无机分析, 有机分析
- 化学分析, 仪器分析
- 常量分析, 半微量分析, 微量分析, 超微量分析
- 例行分析, 仲裁分析

化学分析是以化学反应为基础的分析方法。化学分析方法主要有: 重量分析法和滴定分析法 (容量分析法)。

仪器分析方法是通过对仪器测定水样中被分析成分的物理性质和物理化学性质, 来确定水样中组成和含量的方法。仪器分析方法可分为: 光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法。

二、水质指标

水质: 水及水中杂质共同表现出的综合性质。

水质指标: 水中杂质的具体衡量尺度。各种水质指标表示出了水中杂质的种类和数量。

水质指标分为物理指标、化学指标和微生物指标。

三、水质标准 (Water Quality Standard)

水质标准是各种用途的水中污染物质的最高允许浓度或限量阈值的限制和要求。

1. 水质标准分为: 生活饮用水卫生标准 (Sanitary Standard for Drinking Water)
2. 工业用水水质要求 (Water Quality Requirement for Industrial Water)
3. 农业用水与渔业用水水质要求 (Water Quality Requirement for Agricultural Water and Fisheries Water)
4. 水体污染控制标准 (Control Standard for Water Body Pollution)

四、分析结果的误差及表示方法

(一) 分析化学中的误差

误差可分为: 系统误差、随机误差和过失误差。

1. 系统误差 (Systematic Error)

系统误差 (可测误差) 是由于某些固定的原因造成的, 它决定测定结果的准

确度。它具有重复性、单向性。

系统误差产生的主要原因有：方法误差、仪器误差和试剂误差、操作误差。系统误差可通过下列措施减少或校正：

方法误差可通过标准试样对照试验，标准方法对照试验和回收试验进行对照实验。

试剂误差：通过作空白试验来减少。

仪器误差：通过校正仪器来减少。

操作误差：通过加强技术训练来减少。

减少测量误差：重量分析和滴定分析中，分析天平的称量，误差为 0.0002g，滴定管读数误差为 0.01mL，相对误差均要求 $<0.1\%$ 。

2. 随机误差 (Random Error)

随机误差 (不可测误差) 又称偶然误差，是由一些随机的偶然原因而形成的误差，它具有相互抵偿性，它决定测定结果的精密度，随机误差是无法避免的，可以设法将其减小，但无法完全消除。

随机误差符合正态分布规律，具有单调性、有限性、对称性，增加平行测定次数可减少随机误差，并采用系统的方法对测定结果作出正确的表述。

3. 过失误差 (Mistake Error)

过失误差是工作中的误差，是由于分析人员粗心大意或不按操作规程等原因造成的误差。过失误差是可避免的，若发现错误的测定结果，则应剔除，不能用于计算。

(二) 准确度与精密度

1. 概念

(1) 真值 (x_T)：某一物理量客观存在的真实数值，真值是未知的；有理论真值、计算学约定真值、相对真值几种。

(2) 平均值 ($\bar{x}$)： n 次测量数据的算术平均值。

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + \cdots + x_n) / n$$

(3) 中位数 (x_m)：按大小顺序排列的一组测量数据中中间的一个数据。若测量数据为偶数时，则中间相邻两个测量数据的平均值即为中位数。

2. 准确度与误差

准确度 (Accuracy)：测定结果与真实值的接近程度。

误差 (Error)：分析结果与真实值之间的差值。

绝对误差 (E)：测量值 (x) 与真实值 (x_T) 的差值。

$$E = x - x_T$$

相对误差 (RE)：绝对误差占真实值的百分率。

$$RE = \frac{E}{x_T} \times 100\% = \frac{x - x_T}{x_T} \times 100\%$$

分析方法的准确度由系统误差和随机误差决定。可用绝对误差或相对误差表示。误差越小，分析结果的准确度越高。方法的准确度实践中可用回收率来表示。

$$\text{回收率} = \frac{\text{加入标准物水样的测定值} - \text{水样测定值}}{\text{加入标准物的量}} \times 100\%$$

回收率越大，方法的准确度越高。

3. 精密度与偏差

精密度：各次分析结果相互接近程度，分析方法的精密度由随机误差决定。偏差越小，精密度越高，否则相反。

分析结果的精密度由于情况不同，可用平行性、重复性和再现性表示。

平行性：两个或两个以上平行样品分析结果的符合程度，平行测定结果的精密度用相对标准偏差表示。

重复性：同人同条件所得分析结果的精密度。

再现性：不同人或不同实验室之间在各自条件下所得分析结果的精密度。

- | | | |
|------------------|---|--|
| (1) 偏差 | { | 绝对偏差 (d): 测定值 (x_i) 与平均值 ($\bar{x}$) 之差。 |
| | | $d = x_i - \bar{x}$ |
| (2) 平均偏差
(均差) | { | 相对偏差 (d_r): 绝对偏差 (d) 占算术平均值 $\bar{x}$ 的百分数。 |
| | | $d_r = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\%$ |
| (3) 标准偏差 | { | 绝对平均偏差 ($\bar{d}$): 分析结果之间的离散程度。 |
| | | $\bar{d} = (d_1 + d_2 + \dots + d_n) / n, \text{ 或 } \bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i $ |
| | | 相对平均偏差 ($\bar{d}_r$): 平均偏差占算术平均值的百分数。 |
| | | $\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$ |
| (3) 标准偏差 | { | 绝对标准偏差 (均方差, S): $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$ ($n < 20$) |
| | | 式中 ($n-1$) —— 自由度, 独立偏差的个数。 |
| | | 相对标准偏差 (S_r): 标准偏差 (S) 占平均值 ($\bar{x}$) 的百分数, 又称变异系数。 |
| | | $S_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$ |
| (3) 标准偏差 | { | 总体标准偏差 (σ): $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n d_i^2}$ |
| | | |

式中 σ —— 测定次数 n 趋于无穷大时的总体平均值。

(4) 相对相差：只作两次平行试验时，用相对相差。

$$\text{相对相差} = \left| \frac{x_2 - x_1}{x} \right| \times 100\%$$

极差 (R)，一组测量数据中，最大值 ($x_{\max}$) 与最小值 ($x_{\min}$) 之差。也是精密度表示的一种方法：

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

4. 准确度与精密度的关系

准确度是测定结果与真实之间的符合程度，准确度由系统误差和随机误差决定。精密度是各平行测定结果之间的吻合程度，它由随机误差决定。用精密度和准确度来评价分析结果的好坏，精密度低，准确度低；精密度高，准确度不一定高；准确度高，精密密度高的分析结果才可信。

五、分析结果的数据处理

(一) 分析结果的置信概率 (置信度) 和置信区间

分析工作中准确度要求较高的真实值，分析结果应指出试样含量置信区间——试样含量的真实值所在范围和置信概率，以说明分析结果的可靠程度。

1. 置信区间 (可信范围)

$$\begin{aligned} \mu &= \bar{x} \pm t_{\text{表}} S_{\bar{x}} \\ &= \bar{x} \pm t_{\text{表}} \frac{S}{\sqrt{n}} \end{aligned}$$

式中 x 、 $\bar{x}$ ——测定值和多次测量结果的平均值；

μ ——真值；

$t_{\text{表}}$ ——自由度 ($f=n-1$) 与概率 P (置信度) 相对应的 t 值 (由 t 表查出)；

$S_{\bar{x}}$ ——平均值的标准偏差，即标准偏差与测量次数的平方根的比值，表示测量结果的分散程度；

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

n ——测量次数。

置信区间的大小反映测量值的精密度。测定次数越多，精密度越高，置信区间越小， $\bar{x}$ 与 μ 就越接近，可靠性越大。

2. 置信概率 P (置信度、置信水平)

置信概率是测定值在置信区间范围内出现的概率。

置信概率的高低说明分析结果的可靠程度。通常在一般分析测试中采用 95% 的置信概率。

在同一置信概率下，比较多个测定结果的准确程度。

(二) 可疑值的取舍

多次平行测定的数据中, 个别数据偏离同组其他几个数据较大, 这个数据被称为可疑值 (极端值或离群值或逸出值)。若可疑值因“过失”所致, 则应舍之; 否则应用统计学方法确定其取舍, 常用方法如下:

1. $4\bar{d}$ 检验法

(1) 计算其他数据 (可疑值除外) 的平均值 $\bar{x}$ 和平均偏差 $\bar{d}$;

(2) 若 $|\text{可疑值} - \bar{x}| \geq 4\bar{d}$, 则将可疑值舍去, 否则保留。

$4\bar{d}$ 法适用于 4~8 次平行测量时可疑值的取舍, $4\bar{d}$ 法较简单, 但判断不够准确。

2. Q 检验法

(1) 将一组数据按由小到大顺序排列 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ (x_1 或 x_n 是可疑值)。

(2) 求 Q 值:

$$Q_{\text{计}} = \frac{\text{邻差}}{\text{极差}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \text{ 或 } Q_{\text{计}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$

(3) 查 Q 值表决定取舍: 根据测定次数和指定的置信概率, 查 Q 值表, 若 $Q_{\text{计}} \geq Q_{\text{表}}$, 则舍去可疑值, 否则保留。

Q 检验法适于小于 10 次的测定值的取舍。

3. G 检验法 (格鲁布斯检验法)

(1) 将一组数据按从小到大顺序排列 $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$;

(2) 计算这组数据的平均值 $\bar{x}$ 和标准偏差 S (包括可疑值在内);

(3) 求 G 值。

若 x_1 为可疑值, 则 $G = \frac{\bar{x} - x_1}{S}$;

若 x_n 为可疑值, 则 $G = \frac{x_n - \bar{x}}{S}$

根据测定次数和指定的置信度, 查 G 值表, 若 $G_{\text{计}} \geq G_{\text{表}}$, 则将可疑值舍之, 否则保留。

G 检验法适用于 3~25 次平行测定数据的处理。

(三) 显著性检验

显著性检验应用统计法检验测定结果的平均值 $\bar{x}$ 与真值 μ 是否存在显著性差异, 检验测定过程中有无系统误差存在, 对测定结果的可靠性进行评定。常用于新方法的评价, 若 $\bar{x}$ 与 μ 有显著性差异, 则说明新方法存在系统误差, 说明测定结果和分析方法不可靠。其检验方法有:

1. t 检验法

$$t_{\text{计}} = \frac{\bar{x} - \mu}{S} \cdot \sqrt{n}$$

式中 $\bar{x}$ ——测定平均值;

μ ——标准值;

S ——标准偏差;

n ——测定次数。

根据自由度 ($f=n-1$) 和测定所要求的置信度 P , 由 t 值表查出相应的 t 表值。

若 $|t_{\text{计}}| \leq t_{\text{表}}$, 则 $\bar{x}$ 与 μ 无显著差异;

若 $|t_{\text{计}}| > t_{\text{表}}$, 则 $\bar{x}$ 与 μ 有显著差异。

2. F 检验法

F 检验法: 比较两组数据方差 S^2 , 检验两组数据的精密度是否存在显著性差异。

$$F_{\text{计}} = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2}$$

根据置信度和自由度 f 查 $F_{\text{表}}$ 值。

若 $F_{\text{计}} > F_{\text{表}}$, S_1 与 S_2 有显著性差异, 精密度差, 不必继续检验。

若 $F_{\text{计}} < F_{\text{表}}$, S_1 与 S_2 无显著性差异, 再用 t 检验法检验 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{x}_2$ 有无显著差异, 以确定有无系统误差存在。

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_{\text{合}}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$S_{\text{合}} = \sqrt{\frac{\sum (n_1 - 1) S_1^2 + \sum (n_2 - 1) S_2^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}} \quad (\text{合并标准偏差})$$

根据总自由度 $f_{\text{总}} = n_1 + n_2 - 2$ 和置信度 P 在 t 分布表中查出相应的 t 表值。

若 $t_{\text{计}} < t_{\text{表}}$, 则 $\bar{x}_1$ 与 $\bar{x}_2$ 无显著差异;

若 $t_{\text{计}} > t_{\text{表}}$, 则 $\bar{x}_1$ 与 $\bar{x}_2$ 有显著差异, 方法不可靠。

(四) 回归分析法 (最小二乘法)

回归分析是研究变量之间相互关系的统计方法。

回归分析法 (最小二乘法): 把两个变量之间的线性关系配成直线的方法。

一元线性回归直线方程:

$$y = ax + b$$

式中 y ——试样中某物质的浓度或含量;

x ——该物质的响应值;

a ——回归系数, 回归直线的斜率;

b ——回归直线的截距。

假设能准确测量 x 值, 当 x 取值 x_i , 那么

$$y_{\text{估算}} = ax_i + b$$

$$S = \sum_{i=1}^n (y_{i\text{实测}} - y_{i\text{估算}})^2 = \sum_{i=1}^n [y_{i\text{实测}} - (ax_i + b)]^2 = \text{最小值}$$

用求极值的方法求得：

$$a = \frac{S(xy)}{S(xx)}; \quad b = \bar{y} + a\bar{x}$$

$$\text{式中 } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i; \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

$$S_{(xx)} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2; \quad S_{(xy)} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

回归分析是对准确测量的一个补充，它不能代替准确测量。

相关系数 (r)：两个变量之间的接近程度。 r 越接近 1，线性关系就越好。

$$r = \frac{S_{(xy)}}{\sqrt{S_{(xx)} \cdot S_{(yy)}}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (0 \leq |r| \leq 1)$$

根据测定次数和置信度，查相关系数 $r_{\text{表}}$ 。若 $r > r_{\text{表}}$ ，这种线性关系才有意义。

剩余标准差 S_y 表示回归方程的精密度：

$$S_y = \sqrt{\frac{S_{(yy)} - aS_{(xy)}}{n-2}} = \sqrt{\frac{(1-r)^2 \cdot S_{(yy)}}{n-2}}$$

对于测量范围内的每一个 x 值，有 95.4% 的 y 值落在两条平行直线 $y = ax + b \pm 2S$ 之间；有 99.7% 的 y 值落在两条平行直线 $y = ax + b \pm 3S$ 之间。

六、有效数字及计算规则

1. 有效数字

有效数字是由可靠数字加 1 位可疑数字组成。必须用有效数字表示分析测量结果，它既反映了测量结果数的大小，又反映了测量仪器的精确程度。

有效数字位数的确定：

数据中数字 (1~9) 前面的“0”起定位作用，后面“0”表示测量精度，是有效数字。

pH、pM、pK 等对数表示的数据，整数部分起定位作用，有效数字取决于小数部分数字的位数。

遇到分数、倍数时，可视为无限多位有效数字。

2. 有效数字的运算规则

(1) 数据记录根据分析方法和测量仪器的精度，记录 (测量的) 有效数字。

(2) 数据修约根据“四舍六入五留双”的数字修约规则，对数据进行修约。

(3) 数据的运算：

加减法的和或差的有效数字位数，与参与运行的数据中小数点后位数最少的

数据相同。

乘除法的积或商的有效数字位数，与运算的数字中有效数字位数最少的数据相同。

七、标准溶液的表示方法

1. 物质的量浓度 (c_A)

单位体积溶液中所含溶质的物质的量，单位 mol/L 与 mmol/L。

$$c_A = \frac{n_A}{V_A}$$

2. 滴定度 ($T_{x/s}$)

1mL 标准溶液相当于被测组分的质量。

八、水分析结果的表示方法

1. 质量浓度

单位体积中某种物质的质量。单位 mg/L 或 ppm (即百万分之几) 表示； $\mu\text{g/L}$ 或 ppb (十亿分之几) 表示；ng/L 或 ppt (即万亿分之几) 表示。

2. 质量百分比

$d=1.0000$ 时，1 毫克/L = 1mg/L = 1ppm；

1 微克/L = 1 $\mu\text{g/L}$ = 1ppb；1 纳克/L = 1ng/L = 1ppt

$d>1.0000$ 的水样，按下式修正：

$$\text{ppm (按质量)} = \frac{\text{mg/L}}{\text{相对密度}}$$

$$\% (\text{按质量}) = \frac{\text{mg/L}}{10000 \times \text{相对密度}}$$

习题解析

1. 常量滴定管的读数误差为 $\pm 0.01\text{mL}$ ，滴定分析一般要求相对误差为 $0.1\% \sim 0.2\%$ ，那么滴定时至少消耗多少毫升标准溶液？这说明了什么？

解：若相对误差为 0.1% ，则

$$\frac{E}{x_T} \times 100\% = 0.1\%$$

$$x_T = \frac{E}{0.1\%}$$

$$x_T = \frac{\pm 0.01}{0.1\%}$$

$$x_T = 10\text{mL}$$

若相对误差为 2% ，则

$$\frac{E}{x_T} \times 100\% = 0.2\%$$

$$x_T = \frac{\pm 0.01 \times 100}{0.2} = 5\text{mL}$$

滴定测量要求的相对误差越小，消耗的标准溶液的体积越大；

滴定测量要求的相对误差越大，消耗的标准溶液的体积越小。

点评：本题考查绝对误差、相对误差的概念。

2. 用准确称至 $\pm 0.0001\text{g}$ 的万分之一的分析天平，分别称取 20.0mg 和 10.0mg 的试剂，相对误差是多少？滴定时至少消耗多少毫升的标准溶液？

解：称量一般称两次，所以其最大

$$E = |0.0001| + |0.0001| = 0.0002\text{g}$$

$$RE = \frac{E}{x_T} \times 100\% = \frac{\pm 0.0002 \times 1000\text{mg}}{20.0\text{mg}} \times 100\% = 1.0\%$$

$$RE = \frac{E}{x_T} \times 100\% = \frac{\pm 0.0002 \times 1000\text{mg}}{10.0\text{mg}} \times 100\% = 2.0\%$$

滴定管的读数误差为 $\pm 0.01\text{mL}$ ，相对误差分别为 1.0% 、 2.0% ，滴定时至少消耗的标准溶液为

$$RE = \frac{E}{x_T} \times 100\%$$

$$x_T = \frac{E}{RE} \times 100\% = \frac{0.01\text{mL}}{1.0\%} \times 100\% = 1.00\text{mL}$$

$$x_T = \frac{E}{RE} \times 100\% = \frac{0.01\text{mL}}{2.0\%} \times 100\% = 0.50\text{mL}$$

点评：本题考查绝对误差、相对误差的概念。

3. 用基准物 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液的准确浓度 (mol/L)，五次测量数据为 0.2039 、 0.2047 、 0.2037 、 0.2041 、 0.2042 ，计算分析结果的 (1) 平均值 ($\bar{x}$)；(2) 平均偏差 ($\bar{d}$)；(3) 相对平均偏差；(4) 中位数。

解：(1) 5 次平行测定的平均值 ($\bar{x}$)

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5) / 5$$

$$= (0.2039 + 0.2047 + 0.2037 + 0.2041 + 0.2042) / 5$$

$$= 0.2041\text{mol/L}$$

(2) 平均偏差

$$\bar{d} = \sum_{i=1}^5 |x_i - \bar{x}| / n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^5 |d_i|$$

$$= (0.0002 + 0.0006 + 0.0004 + 0.0000 + 0.0001) / 5$$

$$= 0.0003$$

(3) 相对平均偏差

$$d_r = \bar{d}/\bar{x} \times 100\% \\ = 0.0003/0.2041 \times 100\% = 0.15\%$$

(4) 中位数: 将测量数据从大到小排列成序: 0.2047、0.2042、0.2041、0.2039、0.2037, 共有五个数据, 第三个数据为中位数。

$$x_M = 0.2041$$

点评: 本题考查: 平均值、平均偏差、相对平均偏差、中位数的概念。常量分析中以相对平均偏差来衡量, 平行测定的精密度一般要求小于 0.2%。

4. 测定某样品含量, 共测量了 7 次, 其数据分别为 79.54%、79.41%、79.43%、79.46%、79.58%、79.34%、79.76%, 计算平均值, 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) 用 Q 检验法对可疑值进行取舍, 将数据从小到大排列成序: 79.34%、79.41%、79.43%、79.46%、79.54%、79.58%、79.76%。

$$\text{极差: } 79.76\% - 79.34\% = 0.42\%$$

由 Q 检验法决定最大值 79.76, 最小值 79.34 的取舍。

查 Q 值表, 当 $p=90\%$, $n=7$ 时, $Q_{表}=0.51$ 。

$$\text{对于 } 79.76\%: Q_{计} = \frac{\text{邻差}}{\text{极差}} = \frac{|79.76 - 79.58|}{0.42} = 0.43 < Q_{表} = 0.51, \text{ 保留此数据}$$

$$\text{对于 } 79.34\%: Q_{计} = \frac{\text{邻差}}{\text{极差}} = \frac{|79.34 - 79.41|}{0.42} = 0.17 < Q_{表}, \text{ 保留此数据}$$

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

$$\bar{x} = \frac{1}{7} (79.34 + 79.41 + 79.43 + 79.46 + 79.54 + 79.58 + 79.76)$$

$$= 79.50 (\%)$$

$$\bar{d} = \frac{1}{7} \sum_{i=1}^7 |x_i - \bar{x}|$$

$$= \frac{1}{7} (|-0.16| + |-0.09| + |-0.07| + |-0.04| + |0.04| + |0.08| + |0.26|)$$

$$= 0.11 (\%)$$

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.11}{79.50} \times 100\% = 0.14 (\%)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

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

$$= 0.14 (\%)$$