

高校经典教材配套**考研**辅导

分析化学

题解精粹

徐文嘉 主编

- ◆ 名师积累
- ◆ 科学归纳
- ◆ 经典题库
- ◆ 详实解答
- ◆ 思路引导
- ◆ 考点点津

中国科学技术大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学题解精粹/徐文嘉主编. —合肥:中国科学技术大学出版社, 2005. 11

ISBN 7-312-01856-4

I. 分… II. 徐… III. 分析化学—研究生—入学考试—解题 IV. O65-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 120286 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号, 230026)

合肥现代印务有限公司印刷

全国新华书店经销

开本: 850×1168/32 印张: 11.625 字数: 291 千

2005 年 11 月第 1 版 2005 年 12 月第 2 次印刷

定价: 16.80 元

前 言

分析化学是化学、化工专业的一门重要基础课程。本书是特别针对分析化学的重点、难点而编写的。近年来硕士研究生的考试难度加大,而课时却相对较少,不少学生在解题时感到困难。为此我们参考全国众多高等院校和科研院所近年来硕士研究生入学考试试题,分析了分析化学硕士研究生入学考试重点(考点综述),并从重点院校的考研试题中筛选了大量具有代表性的试题进行详细解析(经典题解)。此外,书后附有综合练习题(含答案)。

本书特点:

1. 考点综述提纲挈领。对每章的基本考点进行了分析,便于考生全面掌握和记忆。

2. 经典题解独具特色。权威院校的经典试题解析,利于考生把握重点。

3. 综合练习题。题型对路,难度适中,覆盖面广。

参与本书编写的有:何飞(第一章)、徐文嘉(第二章、综合练习)、钮淦襄(第三、第四章)、刘亚丽(第五章)、秦慧玉(第六章)、赵静(第七章),主编负责编写体例、统稿和核校工作。

由于编者水平所限,错误、疏漏在所难免,敬请各位专家和读者批评指正。

本书可供化学、化工等相关专业的本科生学习使用以及研究生入学考试使用,也可供教师教学参考。

编 者

2005 年夏

I

目 录

第一章 概论及数值计算与处理	(1)
1.1 考点综述	(1)
1.2 经典题解	(5)
1.3 题型练习	(18)
第二章 酸碱平衡和酸碱滴定法	(56)
2.1 考点综述	(56)
2.2 经典题例	(59)
2.3 题型练习	(63)
第三章 络合滴定法	(118)
3.1 考点综述	(118)
3.2 题型练习	(122)
第四章 氧化还原滴定法	(171)
4.1 考点综述	(171)
4.2 题型练习	(174)
第五章 沉淀分离和重量分析法	(226)
5.1 考点综述	(226)
5.2 经典题例	(228)
5.3 题型练习	(232)
第六章 吸光光度法	(267)
6.1 考点综述	(267)
6.2 经典题解	(272)

6.3 题型练习	(280)
第七章 分离与富集	(303)
7.1 考点综述	(303)
7.2 经典题解	(305)
7.3 题型练习	(311)
第八章 综合实验题	(336)
附录 A 综合练习题	(340)
附录 B 参考答案	(345)

第一章 概论及数值计算与处理

1.1 考点综述

1.1.1 基本概念

系统误差、随机误差、准确度、精密度、总体平均值、绝对误差、相对误差、绝对偏差、相对偏差、标准偏差、相对标准偏差(变异系数)、平均偏差、相对平均偏差、极差、总体标准偏差、有效数字、置信度、置信区间、可疑值、显著性检验

1.1.2 定量分析的一般程序

定量分析过程通常包括以下程序:试样的采集、制备、预处理、测定、计算分析结果。定量分析的关键是选择合适的分析方法,进行准确测定。

1.1.3 系统误差、随机误差

1. 系统误差,又称可测误差,是指在分析过程中由于某种固定因素引起的误差。特点是单向性和重现性。系统误差的大小、正负,在理论上说是可以测定的,如果采取适当的措施可以减小甚至消除系统误差。

产生系统误差的原因:方法误差、仪器和试剂误差、操作误差、主观误差。

系统误差减免或校正措施:①选择合适的分析方法;②做对照实验及回收实验;③做空白试验;④校正仪器;⑤减小测量误差,试样称取量至少为 0.2 g,试剂的体积至少为 20 mL。

2. 随机误差,又称偶然误差,是指在分析过程中由于一些无法控制的、随机的因素引起的误差。其特点是可大可小、可正可

负、很难分析其产生原因,无法测量。随机误差符合正态分布,具有单峰性、有限性、对称性。

减小随机误差措施:增加平行测定次数。

1.1.4 精密度与准确度,以及两者的关系

精密度用偏差来衡量,精密度越高则结果的重复性和再现性越好。准确度用误差衡量。精密度高不一定准确度高,因为这时可能存在较大的系统误差。

1.1.5 误差的传递

通过几个直接测量的数据,按照一定的公式算出分析结果,因而在第一步中引入的测量误差,都会影响分析结果的准确度。即个别测定步骤中的误差将传递到最后的結果中,此称误差的传递。根据误差的类型可分为系统误差和随机误差两种传递规律。

① 系统误差的传递

加减法运算: $R = A + B - C$

分析结果 R 的误差 E_R 为 $E_R = E_A + E_B - E_C$

乘除法运算: $R = A \cdot \frac{B}{C}$

分析结果 R 的相对误差 $\frac{E_R}{R}$ 为 $\frac{E_R}{R} = \frac{E_A}{A} + \frac{E_B}{B} - \frac{E_C}{C}$

② 偶然误差的传递规律

加减法运算: $R = A + B - C$

分析结果的方差: $S_R^2 = s_A^2 + s_B^2 + s_C^2$

∴ 运算时应以小数点后位数最少,即绝对误差最大的数据为依据。

乘除法运算: $R = A \cdot \frac{B}{C}$

分析结果相对偏差的平方为:

$$\left(\frac{S_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{S_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{S_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{S_C}{C}\right)^2$$

∴ 运算时应以相对误差最大的那个数,即有效位数最少的那个数为依据。

1.1.6 有效数字运算规则

要根据分析方法和测量仪器的精度来决定数据的有效数字的位数。数据只有最后一位是估测的、可疑的。pH、pK 等对数表示的数据,只有小数点后面的数字才是有效数字,前面的只起定位作用。含有“0”的小数,有效数字从左边第一个非零数字算起。

数据运算时,对数据要先修约再计算,规则为“四舍六入五成双”(如果修约位为“5”时,且后面还有数字,则一律进“1”。“0”以偶数计)。加减法运算中,以小数点后位数最少的那个数为根据;乘除法运算中,以有效数字位数最少的那个数为根据。

在分析化学中,经常遇到一些分数,比例次数,实验次数,如 $n(\text{C}) = \frac{1}{2}n(\text{O}_2)$,这些数字可视为足够有效,即可根据计算的需要确定有效数字。

注意:进行数字修约时,只能一次修约到指定的位数,不能数次修约,否则会得出错误的结果。

大多数情况下,表示误差时,取一位有效数字即已足够,最多取两位。

若某一数据第一位有效数字大于或等于 8,则有效数字的位数可多算一位,如 8.37 虽只 3 位,但可看做 4 位有效数字。

1.1.7 置信区间(可信范围)

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{\alpha, f} s}{\sqrt{n}}, \text{ 其中 } t \text{ 为校正系数,与置信度和自由度有关;自}$$

由度 $f = n - 1$ 。

1.1.8 可疑值的取舍方法

在多次平行测量中,如果有个别数据与同组数据偏离较大,则称其为可疑值(离群值、逸出值),此时需用数学统计方法进行检验

以决定其取舍,常用的有 Q 检验法和 G 检验法(格布鲁斯法)。

① $4\bar{d}$ 法. 计算除异常值 x_i 外的其余数据的平均值 $\bar{x}$ 和平均偏差 $\bar{d}$, 如果 $|x_i - \bar{x}| > 4\bar{d}$, 舍去此异常值。

此方法的最大优点即比较简便, 但不够准确, 必要时可用其余两种方法验证。

② Q 检验法. 将数据从小到大排列, 按下列公式计算舍弃商 $Q_{\text{计}}$:

$$Q_{\text{计}} = \frac{|x_{\text{可疑值}} - x_{\text{相邻值}}|}{x_n - x_1}, \text{若 } Q_{\text{计}} > Q_{\text{表}}, \text{则此可疑值应舍去}$$

Q 检验法适用于小于 10 次测定数据的处理。

③ G 检验法。

$$G_{\text{计}} = \frac{|x_{\text{可疑值}} - \bar{x}|}{s}, \text{若 } G_{\text{计}} > G_{\text{表}}, \text{则此可疑值应舍去}$$

G 检验法适用于 3 ~ 25 次测定数据的处理。

1.1.9 显著性检验

通过数学统计方法可以得出数据间是否存在显著性差异, 进而得出测量过程中是否存在系统误差。其通常用于新方法的检验。常用的检验法有 t 检验法和 F 检验法。

t 检验法

① 总体均值的检验: $t = \frac{|\mu - \bar{x}|\sqrt{n}}{s}$, 若 $t_{\text{计}} > t_{\text{表}}$, 则存在显著性差异, 否则不存在显著性差异。其中, $t_{\text{计}}$ 与置信度、自由度有关, 这里自由度为 $n - 1$ 。

② 两组平均值的比较: $t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$, 判断方法同上。这里自由度为 $n_1 + n_2 - 2$ 。

F 检验法

$F_{\text{计}} = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2}$, 根据置信度和自由度 $f_{(\text{大}, \text{小})}$ 查表, 若 $F_{\text{计}} > F_{\text{表}}$, 则

两组数据有显著性差异,即精密度差,不必继续检验,否则说明两组数据的标准偏差没有显著性差异,进一步用 t 检验法检验 x_1 与 x_2 之间有无显著性差异. $s = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}}$,再转用 t 检验法.

1.1.10 回归分析

分析化学中常用回归分析法来研究测量值 y 和组分含量 x 之间的关系. 一元线性回归方程表示为: $y = a + bx$

其中回归系数 a 和 b 分别用下式计算:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} = \bar{y} - b\bar{x}, \quad b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

测量值 y 和组分含量 x 之间的相关程度用相关系数表示,相关系数为:

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

a. 当所有的 y_i 值都在回归线上时, $r = 1$.

b. 当 y 与 x 之间完全不存在线性关系时, $r = 0$.

c. 当 r 值在 0 至 1 之间时,表示 y 与 x 之间存在相关关系. r 值愈接近 1,线性关系就愈好. 但是以相关系数判断线性关系的好坏时,应考虑测量的次数及置信水平.

1.2 经典题解

1. 下列情况引起什么误差?若为系统误差,如何减免或消除?

① 天平砝码被腐蚀;

- ② 称量试样时吸收了水分;
- ③ 以失去部分结晶水的硼砂为基准物, 标定盐酸溶液的浓度;
- ④ 试剂中含有微量待测组分;
- ⑤ 重量法测 SiO_2 时, 试样中硅酸沉淀不完全;
- ⑥ 称量开始时天平零点未调;
- ⑦ 滴定管读数时, 最后一位估计不准;
- ⑧ 用 NaOH 滴定 HAc , 选酚酞为指示剂确定终点颜色时稍有出入;
- ⑨ 配制标准溶液时, 溶解基准物时溶液溅失;
- ⑩ 高锰酸钾法测钙, 过滤时沉淀穿滤。

考点 熟练掌握系统误差、偶然误差、过失误差之间的区别及产生的具体原因。

解 ① 天平砝码被腐蚀, 会因仪器不准确而产生系统误差, 应更换同规格的完好砝码。

② 试样吸收水分会产生正误差, 属系统误差。通常情况下应干燥后称量。

③ 同等情况下硼砂用量将会减小, 造成负误差。属系统误差。应更换为物质组成与化学式完全相符的硼砂, 并保存在 60% 的恒湿器中。

④ 试剂用量将会增加, 产生系统正误差。可通过空白试验或对试剂进行提纯来加以校正。

⑤ 由方法误差而引起系统负误差。需要对方法加以改进。

⑥ 产生系统误差。分析天平应实验前、后校正, 以保证称量的准确性。

⑦ 产生随机误差。滴定管读数的最后一位是估读的。

⑧ 对于指示剂的变色点各人会有不同的观点, 属于可正可负的随机误差。

⑨ 属于粗心大意产生的过失误差。在实验中应严格避免。

⑩ 一般情况下过滤时穿滤是不可能发生的,一定是有违反操作规程的误操作。属于过失误差。

思路与技巧

对误差的分类及其产生原因应熟悉,并了解其特点:偶然误差的可正可负、不可测、不能避免、总体正态分布;系统误差的单向性和重现性。

2. 下列数据中包含几位有效数字?

- ①0.0458 ②0.3170 ③ 1.000×10^4 ④11.23%
⑤71 ⑥5 000 ⑦pH = 11.20 ⑧ $\pi = 3.14$

考点 常见的有效数字的判断,包括小数点后的有效数字的判断。

解 ①三位;②四位;③四位;④四位;⑤二位;⑥较含糊,一般看成四位;⑦二位(小数点前面的数字只起定位作用);⑧不能确定(圆周率的有效数字不能确定,一般认为有无限位)

思路与技巧 正确区分不同数据中“0”的作用,如小数中前面的“0”只是起定位作用的,后面的数字才是有效数字;pH、pK中小数点前面的数字只起定位作用; $\times 10^4$ 也是起定位作用的,不算有效数字。

3. 将下列数据修约成两位有效数字:

- ①0.637 ②9.34 ③95.5 ④46.52 ⑤66.5

考点 加深对“数据修约”规则(四舍六入五成双)的理解。

解 ①0.64 ②9.3 ③96 ④47 ⑤66

思路与技巧 重点理解“五成双”的条件,即当修约位为“5”时,且后面还有数字,则一律进“1”;否则根据成双的原则选择性的进“1”。

4. $0.213 + 31.24 + 3.06162 = ?$

$0.0223 \times 21.78 \times 2.05631 = ?$

考点 有效数字的运算规则**解**

$$0.213 + 31.24 + 3.06162 = 0.21 + 31.24 + 3.06 = 34.51$$

$$0.0223 \times 21.78 \times 2.05631 = 0.0223 \times 21.8 \times 2.06 = 1.00$$

思路与技巧 第一个加法计算中应以小数点后位数最少的 31.24 为根据,将其他各数修约到小数点后保留两位有效数字;第二个乘法计算中应以有效数字最少的 0.0223 为根据,将其他各数修约到 3 位有效数字。

5. 为测定铸铁中碳的含量[已知 $W(C) \approx 2\%$],将 0.500 0 g 的试样通入氧气中燃烧,生成的 CO_2 用碱石棉吸收,根据其重量计算出 $W(C)$,若用称量误差为 ± 0.2 mg 的天平称重,则测定值的有效数字位数应为几位?

考点 有效数字的运算

解 依题意,试样中的碳的重量为: $(500.0 \times 2\%) \text{ mg} = 10.0$ mg,天平的称量误差为 ± 0.2 mg,故小数点后只能保留 1 位有效数字,此称量结果的有效数字也只能有 3 位。

思路与技巧 称量精度一般为小数点后保留多少位有效数字,如万分之一的分析天平就是保留小数点后 4 位。计算结果一定要向此看齐。如果超出了精度范围则数据没有实际意义,因为多出来的数字都不准确。

6. 某位同学测定食盐中氯的含量时,实验记录如下:在万分之一分析天平上称取 0.021085 g 样品,用沉淀滴定法的莫尔法滴定,用去 $0.0973 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 标准溶液 3.5735 mL。请指出其中错误,如何才能提高测定的准确度?

考点 了解常用实验仪器的精度范围及相对误差的运算。

解 有 4 处错误:

① 万分之一分析天平的称量误差为 ± 0.0001 g,则该同学的称量记录应写为 0.0211 g。

② 常用的滴定管的最小刻度为 0.1 mL, 小数点后第二位可估读, 故则该同学的滴定记录应写为 3.57 mL.

③ 用分析天平称量一份试样时要称量两次, 则绝对误差为 $\pm 0.0002 \text{ g}$, 若保证分析结果的相对误差小于 $\pm 0.1\%$, 则至少得称量 $\frac{\pm 0.0002 \text{ g}}{\pm 0.1\%} = 0.2 \text{ g}$, 故该同学称得太少, 无法保证分析结果的准确度. 若想提高准确, 至少称量 0.2 g.

④ 滴定管在读取一个体积值所产生的误差为 $\pm 0.02 \text{ mL}$, 若使滴定管读数的相对误差小于 $\pm 0.1\%$, 则至少得滴定 $\frac{\pm 0.02 \text{ mL}}{\pm 0.1\%} = 20 \text{ mL}$, 故该同学实验中滴定量太少, 无法保证分析结果的准确度. 若想提高准确度, 应增加待测试样的量, 从而增加滴定剂的用量.

思路与技巧 常见的比较精密度较好的分析天平都是万分之一的, 小数点后有 4 位. 量取体积一般小数点后有两位. 在常量分析中, 一般情况下称量应大于 0.2 g, 试液用量应大于 20 mL. 衡量或量取一般取用差量法, 要读数两次, 故其产生的误差为最小误差的两倍, 通过相对误差公式可计算出最少用量.

7. 某年级进行数学期末考试, 5 个班的及格率分别为 67.48%、67.47%、67.37%、67.43%、67.40%, 计算及格率的平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、变异系数.

考点 偏差、误差的概念及各自的计算方法. 应明确偏差可以用来表示精密度, 误差表示准确度. 标准偏差较平均偏差更能较好地反映一组数据的离散程度.

解 平均值 $\bar{x} =$

$$\begin{aligned}\sum \frac{x_i}{n} &= \frac{(67.48 + 67.37 + 67.47 + 67.43 + 67.40)\%}{5} \\ &= 67.43\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{平均偏差 } d &= \sum \frac{d_i}{n} \\ &= \frac{[(67.48-67.43)+(67.43-67.37)+(67.47-67.43)+(67.43-67.43)+(67.43-67.40)]\%}{5} \\ &= 0.036\%\end{aligned}$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.036}{67.43} \times 100\% = 0.05\%$$

$$\text{标准偏差 } S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0086}{4}} = 0.047\%$$

$$\text{变异系数 } c_v = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.047}{67.43} \times 100\% = 0.07\%$$

思路与技巧 熟记相关公式,直接套用即可。

8. 欲配制 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液,称取 4.9033 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于水后,在 1 dm^3 容量瓶中稀释到刻度,若天平的误差为 $+0.5 \text{ mg}$,容量瓶体积的测量误差为 $+0.2 \text{ cm}^3$,计算此标准浓度的相对误差和绝对误差。

考点 相对误差的计算和计算中系统误差的传递

解 求标准溶液浓度的计算式为

$$c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V}$$

设其浓度的相对误差、称量的相对误差、体积测量的相对误差分别为 $\frac{E_c}{c}$, $\frac{E_m}{m}$, $\frac{E_V}{V}$, 则有:

$$\frac{E_c}{c} = \frac{E_m}{m} - \frac{E_V}{V} = \frac{+0.5}{4903.3} - \frac{+0.2}{1000} = -0.01\%$$

$$\begin{aligned}\text{绝对误差: } E_c &= [0.1000 \times (-0.01\%)] \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= -0.00001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\end{aligned}$$

思路与技巧 熟练掌握系统误差传递的计算,记住加减法运

算中的误差是绝对误差的累积(减法时误差也作减法运算);乘除法运算中的误差是相对误差的累积(除法时相对误差也作减法运算)。

9. 用重量法测定试样中氯的含量,称取试样 0.200 0 g,最后得到 AgCl 沉淀 0.250 0 g,考虑天平称量标准偏差 $s = 0.10$ mg,计算分析结果的标准偏差 s_x 。

考点 偶然误差的传递及其运算规律

解 设该试样中氯的质量分数 $W(\text{Cl})$ 为 x ,设试样的重量 m_s 为 G ,AgCl 沉淀的重量为 m ,

$$x = W(\text{Cl}) = \frac{m \times \frac{M(\text{Cl})}{M(\text{AgCl})}}{m_s} = \frac{0.2500 \times \frac{35.45}{143.32}}{0.2000} = 30.92\%$$

$$\text{根据误差传递公式: } \left(\frac{s_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{s_C}{C}\right)^2$$

$$\text{则有 } \left(\frac{s_x}{x}\right)^2 = \left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_G}{G}\right)^2$$

试样重量(G)一般采用差减法称量,故误差有两次称量,根据公式 $s_R^2 = s_A^2 + s_B^2 + s_C^2$,所以 $s_G = \sqrt{2}s$

沉淀重量的称量过程中,首先应保证容器的恒重,应称量两次。然后沉淀质量恒重,又需称量两次,故共需称量 4 次,

$$s_m = \sqrt{4}s = 2s$$

将 s_G, s_m 代入误差传递公式,

$$\begin{aligned} \left(\frac{s_x}{x}\right)^2 &= 4 \cdot \left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{s_G}{G}\right)^2 \\ &= 4 \cdot \left(\frac{0.00010}{0.25}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{0.00010}{0.20}\right)^2 \\ \frac{s_x}{x} &= 1.1\% \end{aligned}$$

所以 $s_x = 30.92 \times 0.0011 = 0.034\%$

思路与技巧 解答这类型的题目首先应列出反应式,找出误差的传递类型及其规律,分析测试手段中误差并进行综合考虑。要熟记偶然误差的运算,因为偶然误差都是随机的,所以在误差的传递中引入标准偏差。系统误差都是单向的,故有绝对误差和相对误差。

10. 测定某试样中 SiO_2 的质量分数得 $s = 0.05\%$ 。若测定的精密度保持不变,当 $P = 0.95$ 时,欲使置信区间的置信限 $t_{p,f} s_{\bar{x}} = \pm 0.05\%$, 问至少应对试样平行测定多少次?

考点 置信区间的概念及计算,校正系数 t 的含义

$$\text{解 } x - \mu = \pm \frac{t_{p,f} s_{\bar{x}}}{\sqrt{n}} = \pm 0.05\%$$

$$\text{已知 } s = 0.05\%, \text{ 故 } \frac{t}{\sqrt{n}} = \frac{0.05}{0.05} = 1$$

查表得,当 $f = 5$ 时, $t_{0.95,5} = 2.57$, 此时 $\frac{2.57}{\sqrt{6}} \approx 1$ 。故得至少测定 6 次。

思路与技巧 $\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{a,f} s}{\sqrt{n}}$, 将公式变形即可得置信限公式 $x - \mu = \pm \frac{t_{p,f} s_{\bar{x}}}{\sqrt{n}}$, 注意自由度 $f = n - 1$ 。

11. 测定某一标准钢样锰的质量百分数 $w(\text{Mn})/\%$, 结果为: 2.75, 2.78, 2.62, 2.70。计算 95% 置信度的平均值置信区间, 此区间是否包含真值在内? 若置信度定为 99%, 是否包含真值在内? 计算结果说明置信度与显著性检验有什么关系? [已知标准值 $w(\text{Mn}) = 2.85\%$]

f	2	3	4	5
$t_{0.05}$	4.30	3.18	2.78	2.57
$t_{0.01}$	9.92	5.84	4.60	4.03