

全国高等医学院校配套教材

药学课程学习指导与强化训练

供药学、药剂学、临床药学、药品营销、中药学、
制药工程、制剂工程等专业用

分析化学学习指导

开丽曼·达吾提 常军民 主编



科学出版社
www.sciencepress.com

全国高等医学院校配套教材

药学课程学习指导与强化训练

供药学、药剂学、临床药学、药品营销、中药学、制药工程、制剂工程等专业用

分析化学学习指导

主 编 开丽曼·达吾提 常军民

副主编 孙 莲 李改茹

哈及尼沙·吾甫尔

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是根据药学类本科分析化学教学大纲基本要求、结合医学生教学培养特点编写的,是本科教材《分析化学》的配套教材。全书内容共分8章,分别是绪论、误差和分析数据处理、滴定分析法概论、酸碱滴定法等。另外,书后附有分析化学常用仪器英文词汇及分析化学汉英名词词库,以供参考。每章内容分复习要点、强化训练及参考答案三部分,目的是强化学习与复习。特点是内容全面、实用性强。

本书可供全国高等医学院校药学、药剂学、临床药学、药品营销、中药学、制药工程、制剂工程等专业本科学生使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学学习指导/开丽曼·达吾提,常军民主编. —北京:科学出版社, 2006

全国高等医学院校配套教材·药学课程学习指导与强化训练

ISBN 7-03-017923-4

I. 分… II. ①开…②常… 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(2006)第100872号

责任编辑:郭海燕 农 芳 夏 宇 / 责任校对:郑金红

责任印制:刘士平 / 封面设计:黄 超

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

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>

深 海 印 刷 有 限 责 任 公 司 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年8月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2006年8月第一次印刷 印张:8

印数:1—3 000 字数:179 000

定价:19.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈明辉〉)

前 言

分析化学的基本原理和方法不仅是分析科学的基础,也是从事生物、环境、医药、化学及其他相关分支学科药学教育等学习与研究的基础。分析化学与药学专业课程有着密切的联系,其研究方法 with 检测原理在于使学生建立起严格的“量”的概念,培养学生从事理论研究与实际工作的能力及严谨的科学作风具有重要的作用。

分析化学作为药学专业的一门主干基础课程之一,其教学的目的和要求在于:传授学生定量分析的基本化学原理和基本分析方法;分析测定中的误差来源分析、误差的表征、实验数据的统计处理的原理与方法,分析测试过程中的质量保证与有效测量系统;了解分析化学在医药保健、工业生产、国防建设、社会法制、环境保护、能源开发、生命科学等领域中的应用和发展,了解其他相关学科发展对分析化学的作用,了解分析化学发展的方向。本书的学习,培养学生掌握分析化学处理问题的方法和进一步获取知识的能力和思维创新的习惯。

教育改革的關鍵是转变教育思想、改革人才培养的模式,实现教学内容、课程体系、教学方法和教学手段的现代化。然而培养学生创新能力和逻辑思维能力的关键步骤之一是对所学知识的应用和实践,通过强化训练的演练,既可以考查对知识的理解运用又可达到培养学生各种能力的目的。

本书依据药学类本科分析化学教学大纲的基本要求,本着培养学生的思维方法和创新能力,既传授知识又开发智力,既统一要求又发展个性的目的,为帮助学生更好地学习分析化学课程而编写。

本书是药学专业本科《分析化学》配套教材,也可以作为高等院校药学相关专业的学习参考书。

由于编者水平有限和时间仓促,难免有错误和疏漏,敬请各位同仁和读者不吝赐教。

编 者

2006年7月

目 录

前言	
第一章 绪论	(1)
第二章 误差和分析数据处理	(6)
第三章 滴定分析法概论	(26)
第四章 酸碱滴定法	(34)
第五章 非水溶液中的酸碱滴定法	(58)
第六章 配位滴定法	(62)
第七章 氧化 - 还原滴定法	(78)
第八章 沉淀滴定法和重量分析法	(99)
附录 1 分析化学常用仪器英文词汇	(116)
附录 2 分析化学汉英名词词汇	(117)

第一章 绪论

复习要点

一、分析化学的任务和作用

1. 分析化学的定义 分析化学是研究测定物质组成的分析方法及其相关理论的科学。

其他定义: H. A. Laitinen 定义分析化学是化学表征与测量的科学。

欧洲化学会联合会 (FECS) 化学部 (DAC) 定义: “分析化学是发展和应用各种方法、仪器、策略以获得有关物质在空间和时间方面组成的信息的科学。”

2. 任务

(1) 鉴定物质的化学成分: 定性分析。

(2) 测定各组分的含量: 定量分析。

(3) 确定物质的结构: 结构分析。

3. 作用

(1) 21 世纪是生命和信息科学的世纪, 科学技术和社会生产发展的需要要求分析化学尽可能快速、全面和准确地提供丰富的信息和有用的数据。

(2) 现代分析化学正在把化学与数学、物理学、计算机科学、生物学、精密仪器制造科学等学科结合起来。

(3) 在工农业生产、科学技术、国防建设等方面起着重要作用。

(4) 在各学科的研究中所起的作用——科学技术的眼睛, 是进行科学研究的基础 (图 1-1)。

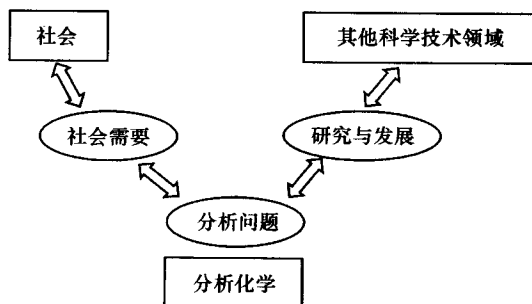


图 1-1 分析化学与其他学科的结合

分析化学应用领域见表 1-1:

表 1-1 分析化学的应用领域

环境分析	食品分析	生化分析	药物分析
临床分析	材料分析	毒物分析	法医分析
地质分析	星际分析	在线分析	表面分析

分析化学对在人们对环境问题的认识和对工业生产、人类健康领域和环境保护中的质量控制系统的建立做出了重大贡献。

环境分析:分析化学在更低浓度水平上和更复杂基质中检测和在分子水平上分析的能力,能够鉴别出环境样品中更多的组分,从而提供对即将发生的对人类和生物群的环境威胁或危害的早期预报。

二、分析化学发展简史

1. 人类有科学就有化学,化学从分析化学开始(表 1-2)。

表 1-2 分析化学发展史

时间	国家或人名	文章名或书名
1661	Boyle	<i>The Sceptical Chemist</i>
1841	Fresenius	《定性分析导论》、《定量分析导论》
1885/1886	Mohr	《化学分析滴定法专论》
1862	Fresenius	<i>Zeitschrift für analytische Chemie</i> (第一本分析化学杂志)
1874	英国	<i>Analyst</i>
1887	美国	<i>Analytical Chemistry</i> (第一本物理化学杂志问世)
1894	Ostward	“分析化学科学基础”奠定经典分析的科学基础

2. 三次重大变革

(1) 经典分析化学:19 世纪末至 20 世纪 30 年代,溶液中四大平衡理论,使分析化学从一门技术转变成一门独立的科学。

(2) 近代分析化学:20 世纪 30 ~ 70 年代,开创了仪器分析的新时代——物理方法大发展。

(3) 现代分析化学:20 世纪 70 年代至现在,以计算机应用为主要标志的信息时代的到来,促进了分析化学的发展,也提出了更多的课题和要求。

在确定物质组成和含量的基础上,提供物质更全面的信息。因此,一些新技术和新方法也就应运而生。

常量 - 微量及微粒分析

静态 - 快速反应追踪分析

组成 - 形态分析

破坏试样 - 无损分析

总体 - 微区表面分析及逐层分析

离线(脱线) - 在线过程分析

宏观组分 - 微观结构分析

三、分析方法的分类

1. 按任务分 结构分析,组成分析(定性分析、定量分析)。
2. 按研究对象分 无机分析、有机分析。
3. 按试样用量和操作方法分
常量分析: $>0.1\text{g}$, $>10\text{mL}$ 。
半微量分析: $0.01 \sim 0.1\text{g}$, $1 \sim 10\text{mL}$ 。
微量分析: $0.1 \sim 10\text{mg}$, $0.01 \sim 1\text{mL}$ 。
超微量分析: $<0.1\text{mg}$, $<0.01\text{mL}$ 。
4. 按方法原理分
化学分析法:重量分析法,滴定分析法(酸碱、络合、沉淀、氧化还原)。
仪器分析法:光学分析法、电化学分析法、热分析法、色谱分析法等。
5. 其他特殊命名的方法 仲裁分析、例行分析、微区分析、表面分析、在线分析等。

四、分析化学在环境科学中的作用

分析、检测环境污染物,为环境评估、决策提供依据。

美国科学院 350 多位专家综合出版的《化学中的机会》(*Opportunities in Chemistry*)一书中指出,分析化学在推动我们弄清环境中的化学问题起着关键作用,并认为在认识环境及保护环境的过程中,分析化学与反应动力学将起着“核心”作用。

强化训练

一、单选题

1. 试样用量为 $0.1 \sim 10\text{mg}$ 的分析称为()
A. 常量分析 B. 半微量分析 C. 微量分析
D. 痕量分析 E. 超微量分析
2. 试液体积在 $1 \sim 10\text{mL}$ 的分析称为()
A. 常量分析 B. 半微量分析 C. 微量分析
D. 痕量分析 E. 超微量分析
3. 下列属于光谱分析的是()
A. 色谱法 B. 电位法 C. 永停滴定法
D. 红外分光光度法 E. 配位滴定
4. 下列分析方法为经典分析法的是()
A. 光学分析 B. 滴定分析 C. 色谱分析
D. 红外分光光度法 E. 电化学分析

5. 不是仪器分析法的特点是()
- A. 准确 B. 快速 C. 灵敏
D. 适于常量分析 E. 适于微量成分分析
6. 鉴定物质的化学组成是属于()
- A. 定性分析 B. 定量分析 C. 结构分析
D. 化学分析 E. 仪器分析

二、配伍选择题

- A. 电位分析 B. 半微量分析 C. 微量分析
D. 常量分析 E. 超微量分析
1. 用酸碱滴定法测定醋酸的含量()
2. 用化学方法鉴别氯化钠样品的组成()
3. 测定溶液的 pH()
4. 测定 0.02mg 样品的含量()
5. 测定 0.8mL 样品溶液的含量()

三、填空题

常量分析与半微量分析的划分界限是:被测物质量分数高于_____ % 为常量分析;称取试样质量高于_____ g 为常量分析。

四、判断题

1. 分析化学的任务是测定物质中各组分的含量。()
2. 定量分析就是重量分析。()
3. 测定常量组分,必须采用滴定分析。()
4. 随着科学技术的发展,仪器分析将完全取代化学分析。()

五、简答题

1. 分析化学的研究对象是什么?
2. 简述学习分析化学的要求。
3. 试举出几例分析化学的应用实例。
4. 写出几种有关分析化学学科的国内外专业期刊。

参 考 答 案

一、单选题

1. C 2. B 3. D 4. B 5. D 6. A

二、配伍选择题

1. D 2. B 3. A 4. E 5. C

三、填空题

0. 1

四、判断题

1. × 2. × 3. × 4. ×

五、简答题

1. 答:分析化学分无机分析和有机分析,无机分析的研究对象是无机物,有机分析的研究对象是有机物。在无机分析中,组成无机物的元素种类较多,通常要求鉴定物质的组成和测定各成分的含量。有机分析中,组成有机物的元素种类不多,但结构相当复杂,分析的重点是官能团分析和结构分析。
2. 答:①掌握各种分析方法的基本原理,树立正确的“量”的概念。②正确地掌握基本实验操作。③初步具有分析和解决有关分析化学问题的能力:能够按药典方法或地方标准承担常规药物的分析检测任务;有科研能力,为今后进一步学习及将来的工作打基础。
3. 答案略。
4. 答案略。

(常军民)

第二章 误差和分析数据处理

复习要点

第一节 测量值的准确度和精密度

分析的核心是准确的量的概念,凡是测量就有误差,减少测量误差是分析工作的重点之一。

一、准确度和精密度

(一) 真值(x_r)

1. 纯物质的理论真值 如纯 NaCl 中 Cl 的含量,一般情况下真值是未知的。

2. 计量学真值 如国际计量大会确定的长度、质量、物质的量单位(如米、千克等);标准参考物质证书上给出的数值;有经验的人用可靠方法多次测定的平均值,确认消除系统误差。

3. 相对真值 认定精确度高一个数量级的测定值作为低一级测量值的真值,如标准试样(在仪器分析中常常用到)的含量。

(二) 平均值(\bar{x})

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n}$$

是对真值的最佳估计。

(三) 误差与偏差

1. 误差(error, E)

测定结果与真实值之间的差值: $E = x - x_r$

绝对误差(absolute error): $E_a = x - x_r$ 有大小、正负。

相对误差(relative error): $E_r = E_a/x_r \times 100\%$ 有大小、正负 (E_r 小,准确度高)。

建立误差概念的意义:为估计真值: $x_r = x - E$,分析天平的测量误差为 0.0001g ,则 $x_r = x \pm 0.0001\text{g}$ 。

2. 偏差(deviation) 测定结果与平均结果的差值

$$d = x - \bar{x}$$

平均偏差(\bar{d})

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n}$$

相对平均偏差 = $\bar{d}/\bar{x} \times 100\%$ 。

标准偏差

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

n 为测量次数。

相对标准偏差

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

S 是表示偏差的最好方法,数学严格性高,可靠性大,能显示出较大的偏差。

(四) 准确度与精密度(图 2-1)

1. 准确度 (accuracy) 它表示测定结果与真值的接近程度,用误差表示(用相对误差较好)。

2. 精密度 (precision) 各次分析结果相互接近的程度,用偏差表示。

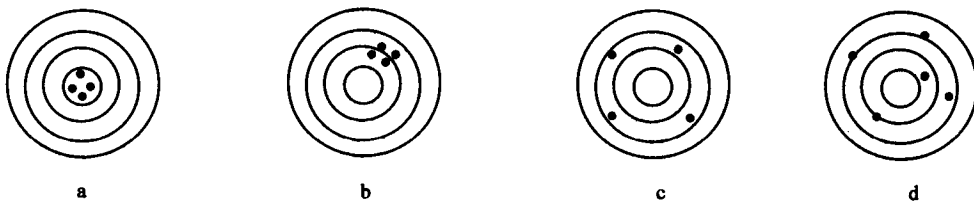


图 2-1 准确度与精密度

a. 准确且精密; b. 不准确但精密; c. 准确但不精密; d. 不准确且不精密

结论:精密度是保证准确度的前提。

(1) 精密度好,准确度不一定好,可能有系统误差存在。

(2) 精密度不好,衡量准确度无意义。

(3) 在确定消除了系统误差的前提下,精密度可表达准确度。

3. 常量分析要求误差小于 0.1% ~ 0.2%。

二、系统误差和随机误差

1. 系统误差 它是由某种固定原因造成,使测定结果系统地偏高或偏低。可用校正的方法加以消除。

特点:

- (1) 单向性: 要么偏高, 要么偏低, 即正负、大小有一定的规律性。
- (2) 重复性: 同一条件下, 重复测定中, 重复地出现。
- (3) 可测性: 误差大小基本不变。

来源: ①方法误差。②仪器、试剂误差。③操作误差。④主观误差。

2. 随机误差 它是由某些不固定偶然原因造成, 使测定结果在一定范围内波动, 大小、正负不定, 难以找到原因, 无法测量。

特点: ①不确定性; ②不可避免性。只能减小, 不能消除。每次测定结果无规律性, 多次测量符合统计规律。

3. 过失、错误。

三、误差的传递

分析结果通常是经过一系列测量步骤之后获得的, 其中每一步骤的测量误差都会反映到分析结果中去。设分析结果 Y 由测量值 A, B, C 计算获得, 测量值的系统误差分别为 D_A, D_B, D_C , 标准偏差分别为 S_A, S_B, S_C 。 k_i 为常数。

1. 系统误差的传递

(1) 加减法

$$Y = k + k_A A + k_B B + k_C C, \quad \Delta Y = k_A \Delta A + k_B \Delta B + k_C \Delta C$$

(2) 乘法

$$Y = m \frac{AB}{C}, \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B} - \frac{\Delta C}{C}$$

(3) 指数关系

$$Y = mA^n, \quad \frac{\Delta Y}{Y} = n \frac{\Delta A}{A}$$

(4) 对数关系

$$Y = m \lg A, \quad \Delta Y = 0.434n \frac{\Delta A}{A}$$

2. 随机误差的传递

(1) 加减法

$$Y = k + k_A A + k_B B - k_C C, \quad S_Y^2 = k_A^2 S_A^2 + k_B^2 S_B^2 + k_C^2 S_C^2$$

(2) 乘法

$$Y = m \frac{AB}{C}, \quad \frac{S_Y^2}{Y^2} = \frac{S_A^2}{A^2} + \frac{S_B^2}{B^2} + \frac{S_C^2}{C^2}$$

(3) 指数关系

$$Y = mA^n, \quad \frac{S_Y^2}{Y^2} = n^2 \frac{S_A^2}{A^2}$$

(4) 对数关系

$$Y = m \lg A, \quad S_Y = 0.434n \frac{S_A}{A}$$

四、提高分析准确度的方法

1. 选择合适的分析方法

化学分析:准确度高,常量组分。

仪器分析:灵敏度高,微量组分。

2. 减小测量误差称量 分析天平的称量误差为 $\pm 0.0002\text{g}$,为了使测量时的相对误差在 0.1% 以下,试样质量必须在 0.2g 以上。滴定管读数常有 $\pm 0.01\text{mL}$ 的误差,在一次滴定中,读数两次,可能造成 $\pm 0.02\text{mL}$ 的误差。为使测量时的相对误差小于 0.1%,消耗滴定剂的体积必须在 20mL 以上,最好使体积在 25mL 左右,一般在 20~30mL 之间。微量组分的光度测定中,可将称量的准确度提高约一个数量级。

3. 消除系统误差 由于系统误差是由某种固定的原因造成的,因而找出这一原因,就可以消除系统误差的来源。有下列几种方法:

(1) 对照试验(contrast test):与标准试样的标准结果进行对照;标准试样、管理样、合成样、加入回收法。与其他成熟的分析方法进行对照;国家标准分析方法或公认的经典分析方法。由不同分析人员,不同实验室来进行对照试验。

(2) 空白试验(blank test):在不加待测组分的情况下,按照试样分析同样的操作手续和条件进行实验,所测定的结果为空白值,从试样测定结果中扣除空白值,来校正分析结果。

消除由试剂、蒸馏水、实验器皿和环境带入的杂质引起的系统误差,但空白值不可太大。

(3) 校准仪器(calibration instrument):仪器不准确引起的系统误差,通过校准仪器来减小其影响。例如砝码、移液管和滴定管等,在精确的分析中,必须进行校准,并在计算结果时采用校正值。

(4) 分析结果的校正(correction result):校正分析过程的方法误差,例用重量法测定试样中高含量的 SiO_2 ,因硅酸盐沉淀不完全而使测定结果偏低,可用光度法测定滤液中少量的硅,而后将分析结果相加。

4. 减小随机误差 在消除系统误差的前提下,平行测定次数愈多,平均值愈接近真值。因此,增加测定次数,可以提高平均值精密密度。在化学分析中,对于同一试样,通常要求平行测定 3~4 次。

第二节 有效数字及其运算规则

一、有效数字

有效数字:实际上能测到的数字。

1. 确定有效数字的原则

(1) 最后结果只保留一位不确定的数字。

(2) 0~9 都是有效数字,但 0 作为定小数点位置时则不是。

例 0.0053(二位),0.5300(四位),0.0503(三位),0.5030(四位)。

(3) 首位数字是 8,9 时,可按多一位处理,如 9.83 按四位计。

例 1.000 8,43 181(五位); $0.038 2, 1.98 \times 10^{-10}$ (三位); $0.100 0$ (四位);3600,100 (有效位数不确定)。

2. 倍数、分数关系 无限多位有效数字。

3. pH, pM, lg c , lg K 等对数值,有效数字由尾数决定。

例 pM = 5.00 (二位) [M] = 1.0×10^{-5} ; pH = 10.34(二位); pH = 0.03(二位)。

二、数字的修约规则

(1) “四舍六入五成双”例:3.148→3.1, 0.736→0.74, 75.5→76。

(2) 当测量值中被修约的数字是 5, 而其还有数字时,进位。如:2.451→2.5。

(3) 一次修约。如:13.474 8→13.47。

三、计算规则

1. 加减法 以小数点后位数最少的数字为准。绝对误差最大的数。

例 $0.012 1 + 25.64 + 1.057 82 = 26.71$; $50.1 + 1.45 + 0.581 2 = 52.1$

2. 乘除法 以有效数字位数最少的为准。相对误差最大的数例如: $0.012 1 \times 25.64 \times 1.057 82 = 0.328$ 。可以先修约再计算,也可以计算后再修约(用计算器运算)。

第三节 有限量数据的统计处理

一、正态分布(无限次测量)

1. 正态分布曲线 如果以 $x-\mu$ (随机误差)为横坐标,曲线最高点横坐标为 0,这时表示的是随机误差的正态分布曲线。

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

记为: $N(\mu, \sigma^2)$, μ 决定曲线在 x 轴的位置, σ 决定曲线的形状, σ 小→曲线高、陡峭,精密度好; σ 大→曲线低、平坦,精密度差。

随机误差符合正态分布:

(1) 大误差出现的几率小,小误差出现的几率大。

(2) 绝对值相等的正负误差出现的几率相等。

(3) 误差为零的测量值出现的几率最大。

(4) $x = \mu$ 时的概率密度为

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

2. 标准正态分布 $N(0,1)$, 令

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma}, y = f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}} \Rightarrow y = \phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}}$$

3. 随机误差的区间概率 所有测量值出现的概率总和应为1,即

$$P(-\infty, +\infty) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{2\sigma^2}} dx = 1$$

求变量在某区间出现的概率

$$P(a, b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_a^b e^{-\frac{u^2}{2\sigma^2}} dx$$

注意:表中列出的是单侧概率,求 $\pm u$ 间的概率,需乘以2。

随机误差出现的区间	测量值出现的区间	概率
$u = \pm 1$	$x = \mu \pm 1\sigma$	$0.3413 \times 2 = 68.26\%$
$u = \pm 2$	$x = \mu \pm 2\sigma$	$0.4773 \times 2 = 95.46\%$
$u = \pm 3$	$x = \mu \pm 3\sigma$	$0.4987 \times 2 = 99.74\%$

结论

(1) 随机误差超过 3σ 的测量值出现的概率仅占0.3%。

(2) 在实际工作中,如果重复测量中,个别数据误差的绝对值大于 3σ ,则这些测量值可舍去。

例 已知某试样中 Fe 的标准值为 3.78%, $\sigma = 0.10$, 又已知测量时没有系统误差,求

1) 分析结果落在 $(3.78 \pm 0.20)\%$ 范围内的概率; 2) 分析结果大于 4.0% 的概率。

解 1) $|u| = \frac{|x - \mu|}{\sigma} = \frac{0.20}{0.10} = 2.0$ 查表,求得概率为 $2 \times 0.4773 = 0.9546 = 95.46\%$

2) 分析结果大于 4.0% 的概率, $|u| = \frac{|x - \mu|}{\sigma} = \frac{4.00 - 3.78}{0.10} = 2.2$, 查表求得分析结果落在 3.78% ~ 4.00% 以内的概率为 0.4861, 那么分析结果大于 4.00% 的概率为 $0.5000 - 0.4861 = 1.39\%$ 。

二、t 分布曲线(有限次测量中随机误差服从 t 分布)

t 分布曲线有限次测量,用 S 代替 σ , 用 t 代替 u

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{S_x} = \frac{\bar{x} - \mu}{S} \sqrt{n}$$

置信度(P): 表示的是测定值落在 $\mu \pm tS_x$ 范围内的概率, 当 $f \rightarrow \infty$, t 即为 u。

显著性水平(α) = $1 - P$: 表示测定值落在 $\mu \pm tS_x$ 范围之外的概率。

t 值与置信度及自由度有关,一般表示为 $t_{\alpha, f}$ 。

三、平均值的置信区间

1. 平均值的置信区间 $\mu = \bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}}$ 表示在一定的置信度下,以平均值为中心,包括总

体平均值 μ 的范围。

从公式可知只要选定置信度 P , 根据 P (或 α) 与 f 即可从表中查出 t_{α}, f 值, 从测定的 \bar{x} , S, n 值就可以求出相应的置信区间。

例 分析某固体废物中铁含量得如下结果: $\bar{x} = 15.78\%$, $S = 0.03\%$, $n = 4$, 求: 1) 置信度为 95% 时平均值的置信区间; 2) 置信度为 99% 时平均值的置信区间。

解 置信度为 95%, 查表得 $t_{0.05, 3} = 3.18$, 那么

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}} = 15.78 \pm 3.18 \times \frac{0.03}{\sqrt{4}} = 15.78 \pm 0.05\%$$

置信度为 99%, 查表得 $t_{0.01, 3} = 5.84$, 那么

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}} = 15.78 \pm 5.84 \times \frac{0.03}{\sqrt{4}} = 15.78 \pm 0.09\%$$

对上例结果的理解:

(1) 正确的理解: 在 $15.78 \pm 0.05\%$ 的区间内, 包括总体平均值的 μ 的概率为 95%。

(2) 错误的理解: ① 未来测定的实验平均值有 95% 落入 $15.78 \pm 0.05\%$ 区间内; ② 真值落在 $15.78 \pm 0.05\%$ 区间内的概率为 95%。

从该例可以看出, 置信度越高, 置信区间越大。

例 1 下列有关置信区间的定义中, 正确的是 (b)

- 以真值为中心的某一区间包括测定结果的平均值的几率
- 在一定置信度时, 以测量值的平均值为中心的包括总体平均值的范围
- 真值落在某一可靠区间的几率
- 在一定置信度时, 以真值为中心的可靠范围

例 2 某试样含 Cl^- 的质量分数的平均值的置信区间为 $36.45\% \pm 0.10\%$ (置信区间 90%), 对此结果应理解为 (d)

- 有 90% 的测量结果落在 $36.45\% \pm 0.10\%$ 范围内
- 总体平均值 μ 落在此区间的概率为 90%
- 若再作一次测定, 落在此区间的概率为 90%
- 在此区间内, 包括总体平均值 μ 的把握为 90%

四、显著性检验

显著性检验判断是否存在系统误差。

1. t 检验 不知道 σ , 检验 \bar{x} 与 μ , \bar{x}_1 与 \bar{x}_2 :

(1) 比较平均值与标准值, 统计量,

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n} (S = S_{小}), t > t_{表}$$

有显著差异, 否则无。

(2) 比较 \bar{x}_1 与 \bar{x}_2 : 统计量

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{S}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}, \quad \bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$