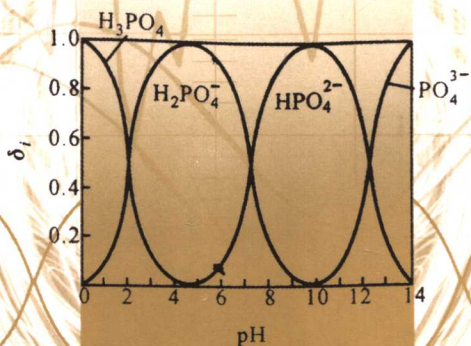




高等学校辅导教材

分析化学学习指导

杜江燕 主编



FENXI HUAXUE XUEXI ZHIDAO

南京师范大学出版社



高等学校辅导教材

南京师范大学出版资助金资助出版

分析化学学习指导

主 编

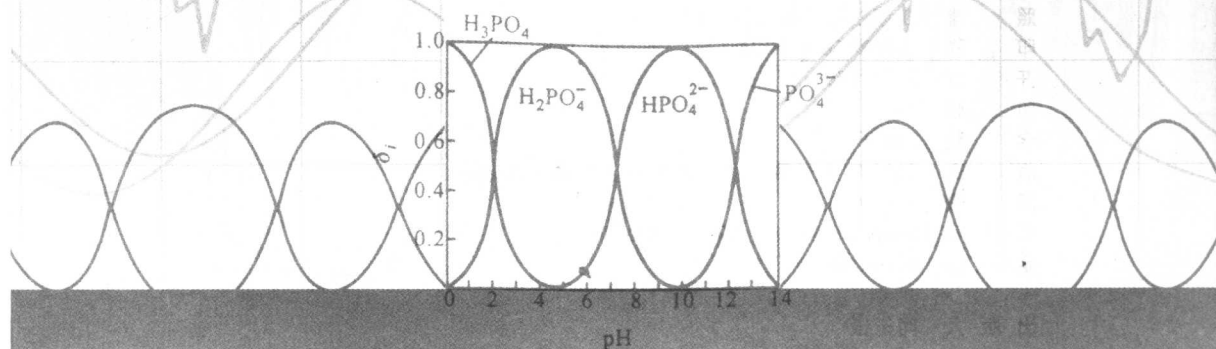
杜江燕

副主编

李来发

编 委

杨小弟 蔡称心



南京师范大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学学习指导 / 杜江燕主编. —南京: 南京师范大学出版社, 2006. 6

(优秀教材)

ISBN 7-81101-171-9/O · 26

I. 分... II. 杜... III. 分析化学—高等学校—教学参考资料 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 035275 号

书 名 分析化学学习指导
主 编 杜江燕
责任编辑 王 瑾
出版发行 南京师范大学出版社
地 址 江苏省南京市宁海路 122 号(邮编:210097)
电 话 (025)83598077(传真) 83598412(营销部) 83598297(邮购部)
网 址 <http://press.njnu.edu.cn>
E-mail nspzbb@njnu.edu.cn
照 排 江苏兰斯印务发展有限公司
印 刷 无锡市江溪书刊印刷厂
开 本 787×960 1/16
印 张 14
字 数 236 千
版 次 2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月第 1 次印刷
印 数 1—3 600 册
书 号 ISBN 7—81101—171—9/O · 26
定 价 22.00 元

出 版 人 闻玉银

南京师大版图书若有印装问题请与销售商调换

版权所有 侵犯必究

前 言

分析化学作为化学领域的重要分支之一,在化学、生物以及医药等专业的教学中占有十分重要的地位。要想学好分析化学,课外练习是必不可少的重要环节。通过这个环节,不仅能加深对书本知识的理解,还有利于培养科学的思维方法以及灵活运用所学知识解决实际问题的能力。

本书是为化学、生物以及医药等专业学生学习分析化学课程而编写的学习指导书,可与《分析化学》(上册,第三版,华中师大、东北师大、陕西师大、北京师大编,高等教育出版社,2001年)及《分析化学》(第五版,华东理工大学、四川大学编,高等教育出版社,2003年)两本教材配套使用,对教材中的习题部分配有详细的解答。

本书内容包括误差和分析数据的处理、滴定分析法、酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法及分光光度法,共八章。每章分为基本内容、重点难点、综合练习及综合练习解答四个部分。综合练习所选的习题具有典型性、代表性、实用性。综合练习解答中突出思维方法的训练,以求能“举一反三”,使学生较好地掌握本学科的特点和研究方法。附录给出了两套分析化学考试模拟试题及参考答案,以利于检验学习效果,提高解题能力。

为了给有志于报考研究生的考生提供更有效的帮助,本书在每章的基本内容及重点难点介绍中,力求做到内容精炼、突出重点,使考生在较短的时间内对每章的重点及难点内容一目了然。附录列出了部分学校近三年来研究生入学考试分析化学部分试题(含仪器分析),可帮助考生有针对性地复习。

本书的编写得到了众多兄弟院校的热情帮助,综合练习选用了上述教材的部分习题,附录中收录了南京大学、南京理工大学、华东师范大学及厦门大学近三年来研究生入学考试试题,在此一并表示感谢。南京师范大学化学与环境科学学院的部分研究生及本科生参与了本书的录入工作。

限于编者水平以及编写时间仓促,难免存在错误和疏漏之处,敬请读者赐教指正。

编 者

2006年5月于随园

目 录

第一章 误差和分析数据的处理

- 一、基本内容····· (1)
- 二、重点难点····· (3)
- 三、综合练习····· (3)
- 四、综合练习解答····· (7)

第二章 滴定分析法

- 一、基本内容····· (14)
- 二、重点难点····· (16)
- 三、综合练习····· (16)
- 四、综合练习解答····· (21)

第三章 酸碱滴定法

- 一、基本内容····· (27)
- 二、重点难点····· (31)
- 三、综合练习····· (32)
- 四、综合练习解答····· (41)

第四章 络合滴定法

- 一、基本内容····· (62)
- 二、重点难点····· (65)
- 三、综合练习····· (65)
- 四、综合练习解答····· (72)

第五章 氧化还原滴定法

- 一、基本内容····· (88)
- 二、重点难点····· (89)
- 三、综合练习····· (90)
- 四、综合练习解答····· (98)

第六章 沉淀滴定法

- 一、基本内容 (109)
- 二、重点难点 (109)
- 三、综合练习 (111)
- 四、综合练习解答 (116)

第七章 重量分析法

- 一、基本内容 (122)
- 二、重点难点 (125)
- 三、综合练习 (126)
- 四、综合练习解答 (132)

第八章 分光光度法

- 一、基本内容 (143)
- 二、重点难点 (144)
- 三、综合练习 (145)
- 四、综合练习解答 (150)

附录一 模拟试题

- 一、分析化学期末考试模拟试题一及参考答案 (155)
- 二、分析化学期末考试模拟试题二及参考答案 (160)

附录二 研究生入学考试试题

- 一、南京大学招收攻读硕士学位研究生入学考试试题(2003—2005年)
..... (165)
- 二、南京理工大学招收攻读硕士学位研究生入学考试试题(2003—2005年)
..... (173)
- 三、华东师范大学招收攻读硕士学位研究生入学考试试题(2003—2005年)
..... (188)
- 四、厦门大学招收攻读硕士学位研究生入学考试试题(2003—2005年)
..... (209)

- 参考文献 (218)

第一章 误差和分析数据的处理

一、基本内容

1. 误差的分类及其产生的原因

2. 误差和偏差的计算

(1) 绝对误差和相对误差。

绝对误差: $E_a = \bar{x} - T$

相对误差: $E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\%$

(2) 绝对偏差、平均偏差和相对平均偏差。

绝对偏差: $d_i = x_i - \bar{x} (i=1, 2, \dots, n)$

平均偏差: $\bar{d} = \frac{1}{n} \sum |d_i|$

相对平均偏差: $\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$

(3) 标准偏差和相对标准偏差。

总体标准偏差: $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \mu)^2}{n}}$

样本标准偏差: $s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$

样本的相对标准偏差(变异系数): $s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$

(4) 平均值的标准偏差。

总体平均值的标准偏差: $\sigma_x = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} (n \rightarrow \infty)$

样本平均值的标准偏差: $s_x = \frac{s}{\sqrt{n}}$

3. 测定结果的准确度和精密度

4. 随机误差的正态分布

随机误差的大小符合正态分布规律。正态分布方程(高斯方程)的数学表达式为

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

通常用 $N(\mu, \sigma^2)$ 表示正态分布。

令 $u = \frac{x-\mu}{\sigma}$, 则得到标准正态分布函数

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}}$$

通常用 $N(0, 1)$ 表示标准正态分布。

5. 有限测定数据的统计处理

(1) 置信度与 μ 的置信区间。

$$\mu \text{ 的置信区间: } \mu = \bar{x} \pm u \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

置信区间将 μ 包含在内的概率称为置信度, 常以符号 P 表示。

(2) t 分布及有限次测量中 μ 的置信区间。

$$\text{统计量 } t \text{ 定义为: } t_{P,f} = \frac{\bar{x} - \mu}{s}$$

t 分布是有限测量数据及其随机误差的分布规律。 t 分布曲线形状与测定次数有关。

$$\text{有限次测量中 } \mu \text{ 的置信区间: } \mu = \bar{x} \pm t_{P,f} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

(3) 可疑测定值的取舍(Q 检验法和格鲁布斯法)。

(4) 显著性检验(t 检验法)。

$$t = \frac{|\bar{x} - T|}{s} \cdot \sqrt{n}$$

在一定置信度下将计算的 t 值与 t 值表中的 $t_{P,f}$ 值进行比较, 如果计算值大于表值, 则存在显著性差异, 否则不存在显著性差异。

6. 有效数字及其运算规则

(1) 数字修约规则。

数字修约遵循的规则简称为“四舍六入五留双”。即当尾数 ≤ 4 时将其舍去; 尾数 ≥ 6 时就进一位; 如果尾数为 5 而后面的数为零时则看前方: 前为奇数就进位, 前为偶数则舍去, “0”作偶数论; 当“5”后面有不是零的任何数时, 都需向前进一位, 不论前方是奇数还是偶数。进行数字修约时要注意

修约一次完成,不能分步完成。

(2)有效数字运算规则。

①加减法运算:计算结果保留的有效数字位数应以参加运算各数据中小数点后位数最少的数为依据。

②乘除法运算:计算结果保留的有效数字位数应以参加运算各数据中有效数字位数最少的数为依据。

二、重点难点

1. 误差和偏差的表示方法以及与准确度和精密度的关系。

2. 随机误差的正态分布规律以及区间概率,掌握由正态分布概率积分表(u 值表)计算测定值出现在不同区间的概率,例如,当 $u = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ 时,测定值出现的概率分别为 0.682 6, 0.954 6, 0.997 4。

3. 对有限测定数据进行统计处理的基本方法:置信度、置信区间及 t 分布的含义以及 μ 的置信区间计算;用 t 检验法检验样本平均值与标准值之间是否存在显著性差异,从而判断测定结果或分析方法的可靠性(注意不要采用计算置信区间的方法来判断);用 Q 检验法和格鲁布斯法判断可疑测定值的取舍。

4. 有效数字的概念及运算规则。

三、综合练习

(一)选择题

1. 下列数据中包括三位有效数字的是 ()

A. 0.033 0 B. 0.010 20 C. 6.7×10^{-5} D. $pK_a = 4.74$

2. 将 0.089 g $Mg_2 P_2 O_7$ 沉淀换算为 MgO 的质量,计算下列换算因数 ($2M_{MgO}/M_{Mg_2 P_2 O_7}$) 时取哪个数值较为合适 ()

A. 0.342 3 B. 0.342 C. 0.34 D. 0.3

3. 用返滴定法测定软锰矿中 MnO_2 的质量分数,其结果按下式进行计算:

$$\omega_{MnO_2} = \frac{\left(\frac{0.8000}{126.07} - 8.00 \times 0.1000 \times 10^{-3} \times \frac{5}{2} \right) \times 86.94}{0.5000} \times 100\%$$

测定结果应以几位有效数字报出 ()

A. 5 位 B. 4 位 C. 3 位 D. 2 位

4. 用加热挥发法测定 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 中结晶水的质量分数时,使用万分之一

- 的分析天平,称样 0.5020 g,测定结果应以几位有效数字报出 ()
- A. 4 位 B. 3 位 C. 2 位 D. 1 位
5. 当置信度为 0.95 时,测得 Al_2O_3 μ 的置信区间为 $(35.21 \pm 0.10)\%$,其意义是 ()
- A. 在所测定的数据中有 95% 在此区间内
 B. 若再进行测定,将有 95% 的数据落入此区间内
 C. 总体平均值 μ 落入此区间的概率为 95%
 D. 在此区间内包含 μ 值的概率为 95%
6. 衡量样本平均值的离散程度时,应采用 ()
- A. 标准偏差 B. 相对标准偏差
 C. 极差 D. 平均值的标准偏差
7. 分析测定中随机误差的特点是 ()
- A. 数据有一定范围 B. 数据无规律可循
 C. 大小误差出现的概率相同 D. 正负误差出现的概率相同
8. 下列论述中,最能说明随机误差小的是 ()
- A. 高精密度
 B. 标准偏差大
 C. 仔细校正所有砝码和容量仪器
 D. 与已知含量的试样多次分析结果的平均值一致
9. 下列结果应有多少位有效数字? ()
- $$\frac{0.1010 \times (25.00 - 24.80)}{0.1000}$$
- A. 5 位 B. 4 位 C. 3 位 D. 2 位
10. 从误差的正态分布曲线表明:标准偏差在 $\pm 2\sigma$ 外的分析结果,占全部分析结果的 ()
- A. 68.3% B. 95.5% C. 99.7% D. 31.7%
 E. 4.5% F. 0.3%

(二) 填空题

1. 指出在下列情况下,各会引起哪种误差。如果是系统误差,应该采用什么方法减免?
- (1) 砝码被腐蚀: _____。
- (2) 天平的两臂不等长: _____。
- (3) 容量瓶和移液管不配套: _____。

- (4)试剂中含有微量的被测组分:_____。
- (5)天平的零点有微小变动:_____。
- (6)读取滴定体积时最后一位数字估计不准:_____。
- (7)滴定时不慎从锥形瓶中溅出一滴溶液:_____。
- (8)标定 HCl 溶液用的 NaOH 标准溶液中吸收了 CO_2 :_____。
2. 如果分析天平的称量误差为 $\pm 0.2 \text{ mg}$, 拟分别称取试样 0.1 g 和 1 g 左右, 称量的相对误差分别为_____和_____。
3. 滴定管的读数误差为 $\pm 0.02 \text{ mL}$ 。如果滴定中用去标准溶液的体积分别为 2 mL 和 20 mL 左右, 读数的相对误差分别为_____和_____。
4. 两位分析者同时测定某一试样中硫的质量分数, 称取试样均为 3.5 g , 分别报告结果如下:
甲: 0.042% , 0.041% ; 乙: 0.04099% , 0.04201% 。
合理的报告是_____。
5. 标定浓度约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH, 欲消耗 NaOH 溶液 20 mL 左右, 应称取基准物质 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ _____ g 。称量相对误差为_____。
若改用邻苯二甲酸氢钾, 应称取_____ g 。称量相对误差为_____。
6. 某人测定一个试样结果为 30.68% , 相对标准偏差为 0.5% 。后来发现计算公式的分子误乘以 2, 因此正确的结果应为 15.34% , 正确的相对标准偏差应为_____。

(三) 计算题

1. 测定某铜矿试样中铜的质量分数, 测量三次的结果为 24.87% 、 24.93% 和 24.69% 。真值为 25.06% , 计算: (1) 测定结果的平均值; (2) 中位数; (3) 绝对误差; (4) 相对误差。
2. 测定铁矿石中铁的质量分数 (以 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 表示), 测量五次的结果分别为 67.48% 、 67.37% 、 67.47% 、 67.43% 和 67.40% 。计算: (1) 平均偏差; (2) 相对平均偏差; (3) 标准偏差; (4) 相对标准偏差; (5) 极差。
3. 某铁矿石中铁的质量分数为 39.19% , 若甲的测定结果 (%) 是 39.12 , 39.15 , 39.18 ; 乙的测定结果 (%) 为 39.19 , 39.24 , 39.28 。试比较甲乙两人测定结果的准确度和精密度 (精密度以标准偏差和相对标准偏差表示之)。
4. 现有一组平行测定值, 符合正态分布 ($\mu = 20.40$, $\sigma^2 = 0.04^2$)。计算: (1) $x = 20.30$ 和 $x = 20.46$ 时的 u 值; (2) 测定值在 $20.30 \sim 20.46$ 区间出现的概率。

5. 已知某金矿中金含量的标准值为 $12.2 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, $\sigma=0.2$, 求测定结果大于 $11.6 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 的概率。
6. 对某标样中铜的质量分数(%)进行了 150 次测定, 已知测定结果符合正态分布 $N(43.15, 0.23^2)$ 。求测定结果大于 43.59% 时可能出现的次数。
7. 测定钢中铬的质量分数, 5 次测定结果的平均值为 1.13%, 标准偏差为 0.022%。计算: (1) 平均值的标准偏差; (2) μ 的置信区间; (3) 如使 μ 的置信区间为 $1.13\% \pm 0.01\%$, 问至少应平行测定多少次? (置信度均为 0.95)
8. 测定试样中蛋白质的质量分数(%), 5 次测定结果为: 34.92、35.11、35.01、35.19 和 34.98。(1) 经统计处理后的测定结果应如何表示(报告 n, \bar{x} 和 s)? (2) 计算 $P=0.95$ 时 μ 的置信区间。
9. 6 次测定某钛矿中 TiO_2 的质量分数, 平均值为 58.60%, $s=0.70\%$, 计算: (1) μ 的置信区间。(2) 若上述数据均为 3 次测定的结果, μ 的置信区间又为多少? 比较两次计算结果可得出什么结论(P 均为 0.95)?
10. 测定石灰中铁的质量分数(%), 4 次测定结果为: 1.59、1.53、1.54 和 1.83。(1) 用 Q 检验法判断第四个结果应否弃去? (2) 如第 5 次测定结果为 1.65, 此时情况又如何(P 均为 0.90)?
11. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准试剂标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 4 次结果为: 0.1029、0.1056、0.1032 和 0.1034。(1) 用格鲁布斯法检验上述测定值中有无可疑值($P=0.95$); (2) 比较置信度为 0.90 和 0.95 时 μ 的置信区间, 计算结果说明了什么?
12. 已知某清洁剂有效成分的质量分数标准值为 54.46%, 测定 4 次所得的平均值为 54.26%, 标准偏差为 0.05%。问置信度为 0.95 时, 平均值与标准值之间是否存在显著性差异?
13. 某药厂生产铁剂, 要求每克药剂中含铁 48.00 mg。对一批药品测定 5 次, 结果为($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$): 47.44、48.15、47.90、47.93 和 48.03。问这批产品含铁量是否合格($P=0.95$)?
14. 分别用硼砂和碳酸钠两种基准物标定某 HCl 溶液的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 结果如下:
 用硼砂标定 $\bar{x}_1=0.1017, s_1=3.9 \times 10^{-4}, n_1=4$;
 用碳酸钠标定 $\bar{x}_2=0.1020, s_2=2.4 \times 10^{-4}, n_2=5$ 。
 当置信度为 0.90 时, 这两种物质标定的 HCl 溶液浓度是否存在显著性差异?

15. 根据有效数字的运算规则进行计算:

(1) $7.9936 \div 0.9967 - 5.02$;

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

(3) $(1.276 \times 4.17) + 1.7 \times 10^{-4} - (0.0021764 \times 0.0121)$;

(4) pH=1.05 时, $[H^+]$ 的值。

16. 用电位滴定法测定铁精矿中铁的质量分数(%), 6次测定结果如下:

60.72 60.81 60.70 60.78 60.56 60.84

(1) 用格鲁布斯法检验有无应舍去的测定值 ($P=0.95$);

(2) 已知此标准试样中铁的真实含量为 60.75%, 问上述测定方法是否准确可靠 ($P=0.95$)?

四、综合练习解答

(一) 选择题

1. A 2. B 3. B 4. A 5. D 6. D 7. D 8. A 9. D 10. E

(二) 填空题

1. (1) 系统误差中的仪器误差, 校准仪器或更换仪器

(2) 系统误差中的仪器误差, 校准仪器或更换仪器

(3) 系统误差中的仪器误差, 校准仪器或更换仪器

(4) 系统误差中的试剂误差, 做空白实验

(5) 随机误差

(6) 随机误差

(7) 过失误差

(8) 系统误差中的试剂误差, 做空白实验

2. $E_r = \frac{\pm 0.0002 \text{ g}}{0.1000 \text{ g}} \times 100\% = \pm 0.2\%$

$E_r = \frac{\pm 0.0002 \text{ g}}{1.0000 \text{ g}} \times 100\% = \pm 0.02\%$

3. $E_r = \frac{\pm 0.02 \text{ mL}}{2 \text{ mL}} \times 100\% = \pm 1\%$

$E_r = \frac{\pm 0.02 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \times 100\% = \pm 0.1\%$

4. 甲

5. 需 $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 的质量为: $m_1 = \frac{0.1 \times 0.020}{2} \times 126.07 = 0.13(\text{g})$

$$\text{相对误差为 } E_r = \frac{0.0002}{0.13} \times 100\% = 0.15\%$$

则相对误差大于 0.1%，不能用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 标定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH。

需 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的质量为： $m_2 = 0.1 \times 0.020 \times 204.22 = 0.41(\text{g})$

$$E_r = \frac{0.0002}{0.41} \times 100\% = 0.049\%$$

相对误差小于 0.1%，可以用于标定 NaOH。

6. 0.5%

(三) 计算题

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

(2) 24.87%

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

(4) $E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\% = -0.92\%$

2. 解：(1) $\bar{x} = \frac{67.48\% + 67.37\% + 67.47\% + 67.43\% + 67.40\%}{5} = 67.43\%$

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum |d_i| = \frac{0.05\% + 0.06\% + 0.04\% + 0.03\%}{5} = 0.04\%$$

(2) $\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.04\%}{67.43\%} \times 100\% = 0.06\%$

$$(3) s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.05\%)^2 + (0.06\%)^2 + (0.04\%)^2 + (0.03\%)^2}{5-1}} = 0.05\%$$

(4) $s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.05\%}{67.43\%} \times 100\% = 0.07\%$

(5) $x_m = x_{\text{大}} - x_{\text{小}} = 67.48\% - 67.37\% = 0.11\%$

3. 解：甲： $\bar{x}_1 = \frac{\sum x}{n} = \frac{39.12\% + 39.15\% + 39.18\%}{3} = 39.15\%$

$E_{a_1} = \bar{x}_1 - T = 39.15\% - 39.19\% = -0.04\%$

$$s_1 = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.03\%)^2 + (0.03\%)^2}{3-1}} = 0.03\%$$

$s_{r_1} = \frac{s_1}{\bar{x}_1} \times 100\% = \frac{0.03\%}{39.15\%} \times 100\% = 0.08\%$

$$\text{乙: } \bar{x}_2 = \frac{39.19\% + 39.24\% + 39.28\%}{3} = 39.24\%$$

$$E_{a_2} = \bar{x}_2 - T = 39.24\% - 39.19\% = 0.05\%$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.05\%)^2 + (0.04\%)^2}{3-1}} = 0.05\%$$

$$s_{r_2} = \frac{s_2}{\bar{x}_2} \times 100\% = \frac{0.05\%}{39.24\%} \times 100\% = 0.13\%$$

由上面 $|E_{a_1}| < |E_{a_2}|$ 可知甲的准确度比乙高。再由 $s_1 < s_2, s_{r_1} < s_{r_2}$ 可知甲的精密度比乙高。

综上所述,甲测定结果的准确度和精密度均比乙高。

4. 解:(1) 根据 $u = \frac{x - \mu}{\sigma}$ 得

$$u_1 = \frac{20.30 - 20.40}{0.04} = -2.5, \quad u_2 = \frac{20.46 - 20.40}{0.04} = 1.5$$

(2) $u_1 = -2.5, u_2 = 1.5$ 。相应的概率为 0.493 8, 0.433 2

$$\text{则 } P(20.30 \leq x \leq 20.46) = 0.493 8 + 0.433 2 = 0.927 0$$

5. 解: $|u| = \frac{|x - \mu|}{\sigma} = \frac{|11.6 - 12.2|}{0.2} = 3$

$P = 0.498 7$, 故测定结果大于 $11.6 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 的概率为:

$$0.498 7 + 0.500 0 = 0.998 7$$

6. 解: $|u| = \frac{|x - \mu|}{\sigma} = \frac{|43.59 - 43.15|}{0.23} \approx 1.9$

$P = 0.471 3$, 故在 150 次测定中大于 43.59% 出现的概率为:

$$0.500 0 - 0.471 3 = 0.028 7$$

因此可能出现的次数为 $150 \times 0.028 7 \approx 4$ (次)

7. 解:(1) $s_x = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.022\%}{\sqrt{5}} \approx 0.01\%$

(2) 已知 $P = 0.95, f = 4$ 时, $t_{0.95, 4} = 2.78$, 根据 $\mu = \bar{x} \pm t_{P, f} \frac{s}{\sqrt{n}}$

$$\text{得 } \mu = 1.13\% \pm 2.78 \times \frac{0.022\%}{\sqrt{5}} = 1.13\% \pm 0.03\%$$

钢中铬的质量分数的置信区间为 $1.13\% \pm 0.03\%$

(3) 根据 $\mu = \bar{x} \pm t_{P, f} s_x = \bar{x} \pm t_{P, f} \frac{s}{\sqrt{n}}$

$$\text{得 } \bar{x} - \mu = \pm t_{p,f} \frac{s}{\sqrt{n}} = \pm 0.01\%$$

$$\text{已知 } s = 0.022\%, \text{ 故 } \frac{t}{\sqrt{n}} = \frac{0.01\%}{0.022\%} = 0.5$$

$$\text{当 } f = n - 1 = 20 \text{ 时, } t_{0.95,20} = 2.09, \text{ 此时 } \frac{2.09}{\sqrt{21}} \approx 0.5$$

即至少应平行测定 21 次, 才能满足题中的要求。

8. 解: (1) $n = 5$

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \sum \frac{x}{n} = \frac{34.92\% + 35.11\% + 35.01\% + 35.19\% + 34.98\%}{5} \\ &= 35.04\% \end{aligned}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.12^2 + 0.07^2 + 0.03^2 + 0.15^2 + 0.06^2}{5-1}} = 0.11\%$$

经统计处理后的测定结果应表示为: $n = 5, \bar{x} = 35.04\%, s = 0.11\%$

$$(2) \bar{x} = 35.04\%, s = 0.11\%, \text{ 查表 } t_{0.95,4} = 2.78$$

$$\begin{aligned} \text{因此 } \mu &= \bar{x} \pm t_{p,f} \frac{s}{\sqrt{n}} = 35.04\% \pm 2.78 \times \frac{0.11\%}{\sqrt{5}} \\ &= 35.04\% \pm 0.14\% \end{aligned}$$

9. 解: (1) $\bar{x} = 58.60\%, s = 0.70\%, t_{0.95,5} = 2.57$

$$\begin{aligned} \text{因此 } \mu &= \bar{x} \pm t_{p,f} \frac{s}{\sqrt{n}} = 58.60\% \pm 2.57 \times \frac{0.70\%}{\sqrt{6}} \\ &= 58.60\% \pm 0.73\% \end{aligned}$$

$$(2) \bar{x} = 58.60\%, s = 0.70\%, t_{0.95,2} = 4.30$$

$$\begin{aligned} \text{因此 } \mu &= \bar{x} \pm t_{p,f} \frac{s}{\sqrt{n}} = 58.60\% \pm 4.30 \times \frac{0.70\%}{\sqrt{3}} \\ &= 58.60\% \pm 1.74\% \end{aligned}$$

由上面两次计算结果可知: 将置信度固定, 当测定次数越多时, 置信区间越小, 表明 \bar{x} 越接近真值, 即测定的准确度越高。

$$10. \text{ 解: (1) } Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{1.83 - 1.59}{1.83 - 1.53} = 0.8$$

$Q_{0.90,4} = 0.76$, 因 $Q > Q_{0.90,4}$, 故 1.83 这一数据应舍去。

$$(2) Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{1.83 - 1.65}{1.83 - 1.53} = 0.6$$

$Q_{0.90,5} = 0.64$, 因 $Q < Q_{0.90,5}$, 故 1.83 这一数据应保留。

11. 解: (1) $\bar{x} = \frac{0.1029 + 0.1032 + 0.1034 + 0.1056}{4} = 0.1038$

$$s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0009^2 + 0.0006^2 + 0.0004^2 + 0.0018^2}{4-1}}$$

$$= 0.0012$$

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s} = \frac{0.1038 - 0.1029}{0.0012} = 0.75$$

$$G_2 = \frac{x_4 - \bar{x}}{s} = \frac{0.1056 - 0.1038}{0.0012} = 1.5$$

$G_{0.95,4} = 1.46, G_1 < G_{0.95,4}, G_2 > G_{0.95,4}$, 故 0.1056 这一数据应舍去。

(2) $\bar{x} = \frac{0.1029 + 0.1032 + 0.1034}{3} = 0.1032$

$$s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0003^2 + 0.0002^2}{3-1}} = 0.00025$$

当 $P = 0.90$ 时, $t_{0.90,2} = 2.92$, 因此

$$\mu_1 = \bar{x} \pm t_{P,f} \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.1032 \pm 2.92 \times \frac{0.00025}{\sqrt{3}} = 0.1032 \pm 0.0004$$

当 $P = 0.95$ 时, $t_{0.95,2} = 4.30$, 因此

$$\mu_2 = \bar{x} \pm t_{P,f} \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.1032 \pm 4.30 \times \frac{0.00025}{\sqrt{3}} = 0.1032 \pm 0.0006$$

由两次置信度高低可知, 置信度越高, 置信区间越大。

12. 解: 根据 $t = \frac{|\bar{x} - T|}{s} = \frac{|54.26\% - 54.46\%|}{0.05\%} \times \sqrt{4} = 8$

$t_{0.95,3} = 3.18$, 因 $t > t_{0.95,3}$, 说明平均值与标准值之间存在显著性差异。

13. 解: $\bar{x} = \sum \frac{x}{n} = \frac{47.44 + 48.15 + 47.90 + 47.93 + 48.03}{5} = 47.89$

$$s = \sqrt{\frac{(0.45)^2 + (0.26)^2 + (0.01)^2 + (0.04)^2 + (0.14)^2}{5-1}} = 0.27$$

$$t = \frac{|\bar{x} - T|}{s} \times \sqrt{n} = \frac{|47.89 - 48.00|}{0.27} \times \sqrt{5} = 0.91$$

$t_{0.95,4} = 2.78, t < t_{0.95,4}$, 说明这批产品含铁量合格。

14. 解: $n_1 = 4, \bar{x}_1 = 0.1017, s_1 = 3.9 \times 10^{-4}$

$n_2 = 5, \bar{x}_2 = 0.1020, s_2 = 2.4 \times 10^{-4}$