

全国高等医药院校药理学类规划教材 **配套教材**

# 分析化学 学习指导

FENXI HUAXUE XUEXI ZHIDAO

主编 郭兴杰



中国医药科技出版社

全国高等医药院校药学类规划教材 配套教材

# 分析化学学习指导

(供药学类专业使用)

主 编 郭兴杰

副主编 白小红

编 者 (以姓氏笔画为序)

王新宏 (上海中医药大学)

白小红 (山西医科大学)

朱开梅 (桂林医学院)

孙 璐 (沈阳药科大学)

邱细敏 (湖南师范大学)

高金波 (佳木斯大学)

郭兴杰 (沈阳药科大学)

温金莲 (广东药学院)



中国医药科技出版社

## 内 容 提 要

本书是全国高等医药院校药学类规划教材配套教材之一。分析化学是药学专业的重要基础课程之一。本书从药学发展的角度考虑,在内容、习题的选择上重点突出,难易适当,紧密联系药学实际而编写。本书共十九章。每章分为五部分:学习要求、要点精讲、习题解答、补充习题和补充习题详解。

本书可作为普通高等院校药学专业分析化学课程的参考资料,还可作为研究生入学考试的复习参考资料。

### 图书在版编目(CIP)数据

分析化学学习指导/郭兴杰主编. —北京:中国医药科技出版社,2010.1

全国高等医药院校药学类规划教材配套教材

ISBN 978 - 7 - 5067 - 4355 - 6

I. 分… II. 郭… III. 分析化学—医学院校—教学参考资料 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 169828 号

美术编辑 陈君杞

版式设计 郭小平

出版 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲 22 号

邮编 100082

电话 发行:010-62227427 邮购:010-62236938

网址 [www.cmstp.com](http://www.cmstp.com)

规格 787×1092mm  $\frac{1}{16}$

印张 20 $\frac{1}{2}$

字数 433 千字

版次 2010 年 1 月第 1 版

印次 2010 年 1 月第 1 次印刷

印刷 北京地泰德印刷有限责任公司

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978 - 7 - 5067 - 4355 - 6

定价 39.00 元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

# 全国高等医药院校药理学类规划教材常务编委会

名誉主任委员 吴阶平 蒋正华 卢嘉锡  
名誉副主任委员 邵明立 林蕙青  
主任委员 吴晓明 (中国药科大学)  
副主任委员 吴春福 (沈阳药科大学)  
姚文兵 (中国药科大学)  
吴少楨 (中国医药科技出版社)  
刘俊义 (北京大学药学院)  
朱依淳 (复旦大学药学院)  
张志荣 (四川大学华西药学院)  
朱家勇 (广东药学院)

## 委员 (按姓氏笔画排列)

王应泉 (中国医药科技出版社)  
叶德泳 (复旦大学药学院)  
刘红宁 (江西中医学院)  
毕开顺 (沈阳药科大学)  
吴 勇 (四川大学华西药学院)  
李元建 (中南大学药学院)  
李 高 (华中科技大学同济药学院)  
杨世民 (西安交通大学药学院)  
陈思东 (广东药学院)  
姜远英 (第二军医大学药学院)  
娄红祥 (山东大学药学院)  
曾 苏 (浙江大学药学院)  
程牛亮 (山西医科大学)

## 秘书

罗向红 (沈阳药科大学)  
徐晓媛 (中国药科大学)  
浩云涛 (中国医药科技出版社)  
高鹏来 (中国医药科技出版社)

# 前 言

随着近年来医药事业迅猛发展以及药学教育的改革，药学学科对分析化学课程的教学改革和教材编写提出了新的要求。本书作为教育部普通高等教育“十一五”国家级规划教材、全国高等医药院校药学类规划教材《分析化学》的配套教材，是依据药学专业本科教育的培养和药学类本科《分析化学教学大纲》的基本要求，以培养和提高学生的思维能力和创新能力，拓宽解题思路，帮助学生学好分析化学课程为目标编写而成。

本书经全体参编人员多次集体研究，分工编写，精心修改后由主编负责统稿审定完成。在编写过程中，我们充分调研、总结了近年来各校在分析化学课程体系、教学内容和实验教学方面所取得的成果，吸取了国内外化学和药学相关教材编写的经验；从药学发展的角度考虑，在内容、习题的选择方面重点突出，难易适当，紧密联系药学实际。

本书共十九章。每章大多分为五部分：学习要求、要点精讲、习题解答、补充习题和补充习题详解。要点精讲对各个章节中的学习要点进行了详细的介绍。习题解答主要针对各章后面的习题给出了完整的解题过程。补充习题分为选择题、填空题、是非题、名词解释、问答题、计算题或图谱解析题。所选习题具有典型性、代表性和实用性，考察了同学们运用基本概念和知识要点解决问题的能力。习题答案与解析是本书的精华部分，不但给出试题的答案，而且有答案解释，有利于帮助学生加深对知识的理解和掌握。本书可作为普通高等院校药学专业分析化学课程的参考资料，还可作为研究生入学考试的复习参考资料。

本书编写分工如下：王新宏（第十一、十九章，综合练习题五），白小红（第八、九、十章，综合练习题六），朱开梅（第五、十二章，综合练习题七），孙璐（第七、十四章，综合练习题八），邱细敏（第二、三章，综合练习题一），高金波（第十五、十六、十七、十八章，综合练习题三），郭兴杰（第四、十三章，综合练习题二），温金莲（第一、六章，综合练习题四）。

由于编者的水平和时间有限，书中难免会有错误和疏漏，敬请各位读者海涵，同时欢迎各位同仁和读者批评、指正。

编 者  
2009年12月

# 出版说明

全国高等医药院校药学类专业规划教材是目前国内体系最完整、专业覆盖最全面、作者队伍最权威的药学类教材。随着我国药学教育事业的快速发展,药学及相关专业办学规模和水平的不断扩大和提高,课程设置的不断更新,对药学类教材的质量提出了更高的要求。

全国高等医药院校药学类规划教材编写委员会在调查和总结上轮药学类规划教材质量和使用情况的基础上,经过审议和规划,组织中国药科大学、沈阳药科大学、广东药学院、北京大学药学院、复旦大学药学院、四川大学华西药学院、北京中医药大学、西安交通大学药学院、山东大学药学院、山西医科大学药学院、第二军医大学药学院、山东中医药大学、上海中医药大学和江西中医学院等数十所院校的教师共同进行药学类第三轮规划教材的编写修订工作。

药学类第三轮规划教材的编写修订,坚持紧扣药学类专业本科教育培养目标,参考执业药师资格准入标准,强调药学特色鲜明,体现现代医药科技水平,进一步提高教材水平和质量。同时,针对学生自学、复习、考试等需要,紧扣主干教材内容,新编了相应的学习指导与习题集等配套教材。

本套教材由中国医药科技出版社出版,供全国高等医药院校药学类及相关专业使用。其中包括理论课教材 82 种,实验课教材 38 种,配套教材 10 种,其中有 45 种入选普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

全国高等医药院校药学类规划教材

编写委员会

2009 年 8 月 1 日

<b>第一章 误差和分析数据统计处理</b> .....	1
一、学习要求 .....	1
二、要点精讲 .....	1
三、习题解答 .....	4
四、补充习题 .....	8
五、补充习题详解 .....	10
<b>第二章 滴定分析法概论</b> .....	14
一、学习要求 .....	14
二、要点精讲 .....	14
三、习题解答 .....	16
四、补充习题 .....	18
五、补充习题详解 .....	20
<b>第三章 酸碱滴定法</b> .....	22
一、学习要求 .....	22
二、要点精讲 .....	22
三、习题解答 .....	24
四、补充习题 .....	27
五、补充习题详解 .....	32
<b>第四章 配位滴定法</b> .....	38
一、学习要求 .....	38
二、要点精讲 .....	38
三、习题解答 .....	40
四、补充习题 .....	43
五、补充习题详解 .....	49



<b>第五章 氧化还原滴定法</b> .....	56
一、学习要求 .....	56
二、要点精讲 .....	56
三、习题解答 .....	59
四、补充习题 .....	61
五、补充习题详解 .....	66
<b>第六章 沉淀滴定法和重量分析法</b> .....	73
一、学习要求 .....	73
二、要点精讲 .....	73
三、习题解答 .....	77
四、补充习题 .....	80
五、补充习题详解 .....	83
<b>第七章 电位分析法和永停滴定法</b> .....	87
一、学习要求 .....	87
二、要点精讲 .....	87
三、习题解答 .....	91
四、补充习题 .....	94
五、补充习题详解 .....	98
<b>第八章 光谱分析法概论</b> .....	102
一、学习要求 .....	102
二、要点精讲 .....	102
三、补充习题 .....	104
四、补充习题详解 .....	105
<b>第九章 紫外-可见分光光度法</b> .....	107
一、学习要求 .....	107
二、要点精讲 .....	107
三、习题解答 .....	111
四、补充习题 .....	113
五、补充习题详解 .....	117
<b>第十章 红外吸收光谱法</b> .....	126
一、学习要求 .....	126
二、要点精讲 .....	126
三、习题解答 .....	129





四、补充习题 .....	135
五、补充习题详解 .....	140
<b>第十一章 原子吸收分光光度法</b> .....	<b>149</b>
一、学习要求 .....	149
二、要点精讲 .....	149
三、习题解答 .....	151
四、补充习题 .....	152
五、补充习题详解 .....	155
<b>第十二章 发光分析法</b> .....	<b>159</b>
一、学习要求 .....	159
二、要点精讲 .....	159
三、习题解答 .....	162
四、补充习题 .....	162
五、补充习题详解 .....	165
<b>第十三章 核磁共振波谱法</b> .....	<b>169</b>
一、学习要求 .....	169
二、要点精讲 .....	169
三、习题解答 .....	172
四、补充习题 .....	173
五、补充习题详解 .....	183
<b>第十四章 质谱法</b> .....	<b>193</b>
一、学习要求 .....	193
二、要点精讲 .....	193
三、习题解答 .....	196
四、补充习题 .....	202
五、补充习题详解 .....	209
<b>第十五章 色谱法概述</b> .....	<b>217</b>
一、学习要求 .....	217
二、要点精讲 .....	217
三、习题解答 .....	219
四、补充习题 .....	222
五、补充习题详解 .....	224
<b>第十六章 经典液相色谱法</b> .....	<b>229</b>
一、学习要求 .....	229



二、要点精讲 .....	229
三、习题解答 .....	231
四、补充习题 .....	232
五、补充习题详解 .....	235
<b>第十七章 气相色谱法 .....</b>	<b>239</b>
一、学习要求 .....	239
二、要点精讲 .....	239
三、习题解答 .....	242
四、补充习题 .....	244
五、补充习题详解 .....	249
<b>第十八章 高效液相色谱法 .....</b>	<b>254</b>
一、学习要求 .....	254
二、要点精讲 .....	254
三、习题解答 .....	256
四、补充习题 .....	258
五、补充习题详解 .....	261
<b>第十九章 毛细管电泳法 .....</b>	<b>265</b>
一、学习要求 .....	265
二、要点精讲 .....	265
三、习题解答 .....	266
四、补充习题 .....	267
五、补充习题详解 .....	269
<b>综合练习题与解答 .....</b>	<b>273</b>
综合练习题 (一) .....	273
综合练习题 (二) .....	279
综合练习题 (三) .....	284
综合练习题 (四) .....	289
综合练习题 (五) .....	294
综合练习题 (六) .....	300
综合练习题 (七) .....	306
综合练习题 (八) .....	311
<b>参考文献 .....</b>	<b>317</b>



# 误差和分析数据 统计处理

## 一、学习要求

1. 掌握误差产生的原因及减免方法, 准确度与精密度的含义、表示方法及二者之间的关系, 有效数字的表示方法及运算法则, 误差传递对分析结果的影响。
2. 熟悉随机误差的正态分布和  $t$  分布, 置信区间的含义及表示方法, 分析化学中常用的显著性检验的目的和方法, 可疑数据的取舍方法。
3. 了解相关与回归分析方法。

## 二、要点精讲

### (一) 测量值的准确度和精密度

#### 1. 系统误差和随机误差

(1) 系统误差 系统误差也叫可定误差, 是由某种确定的原因引起的误差。它有固定的大小和方向 (正或负), 重复测定时重复出现, 可以校正或消除。

根据误差产生的来源, 系统误差可分为方法误差、仪器误差、试剂误差及操作误差四种。

①方法误差 是由于选择的实验方法不恰当或实验设计不正确引起的。与经典方法进行比较可判断新方法的可行性。做对照试验是检查分析方法过程中有无系统误差的有效方法, 可验证所选方法的正确性。回收试验可衡量评价一个分析方法的准确度。

对照试验: 是用含量已知的标准试样或纯物质, 以测定样品的同一方法对其进行定量分析, 由分析结果与已知含量比值, 求出分析方法的校正值, 实验结果用校正值校正。

回收试验: 是向几份 ( $n \geq 5$ ) 相同量的样品中加入一定量的被测组分纯品, 在相同条件下, 用所建立的方法进行测定, 按下式计算回收率:

$$\text{回收率}\% = \frac{\text{加入纯品后的测得量} - \text{加入纯品前的测得量}}{\text{纯品加入量}} \times 100\%$$

回收率越接近 100%, 方法越准确。回收率偏高或偏低说明方法存在系统误差。由样品加入纯品后的测得值与加入前的测得值之差, 可校正分析结果。



②仪器误差 是由于仪器不符合要求引起的。校准仪器可消除仪器误差。

③试剂误差 是由于试剂不符合要求引起的。做空白试验可消除由试剂、溶剂或容器等引起的误差。

空白试验 是在不加样品的情况下,用测定样品相同的方法、步骤,对空白样品进行定量分析。把所得结果称为空白值,应从样品中扣除空白值。

④操作误差 是由于分析工作者在实验过程的主观原因引起的。

上述四种误差在一个测定过程中可能同时存在。在多次测量中,系统误差绝对值大小不随试样量的改变而保持一致的称为恒定系统误差,如果系统误差的绝对值随被测物质的量增大而成比例增大,相对值不变,则称为可变系统误差。

(2) 随机误差 随机误差又称偶然误差、不可定误差,是由于试验过程中各种不确定的因素引起的误差。随机误差的大小和方向(正或负)都不固定,不能用加校正值方法来消除,但可通过增加平行测定的次数来减免。因为随机误差经多次平行测定后,符合统计学规律:①大误差出现的概率小,小误差出现的概率大;②绝对值相同的正负误差出现的概率大致相等。

## 2. 准确度和精密度

(1) 准确度和误差 准确度表示分析结果与真实值的接近程度。准确度的高低用误差大小来衡量。误差越小,准确度越高;反之,则准确度越低。误差用绝对误差和相对误差来表示。

①绝对误差  $\delta = x - \mu$

②相对误差 相对误差(%)  $= \frac{\delta}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%$

(2) 精密度与偏差 精密度是指在规定的测试条件下,同一个均匀样品经多次平行测定所得结果之间的接近程度。精密度高低用偏差大小来衡量,偏差越小,精密度越高,反之,则精密度越低。偏差一般用绝对偏差、相对平均偏差、标准偏差与相对标准偏差表示。

(3) 准确度与精密度的关系 精密度是保证准确度的前提,没有高的精密度就没有高的准确度,但精密度高,准确度未必高,因为可能存在系统误差。只有在消除了系统误差的前提下,精密度高的测量结果才可取。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或再现性。

(4) 提高分析结果准确度的方法 ①选择恰当的分析方法。②减小测量误差。③增加平行测定次数减小偶然误差。④检验和消除测量中的系统误差。

3. 误差的传递 各测量步骤的误差都将传递到最终结果中,影响分析结果的准确度,其中大误差环节对结果准确度影响起决定性作用。了解误差传递规律,在分析过程中,对每步测量误差大小做到心中有数,同时尽量避免大误差环节,使各测量环节的误差(或偏差)保持同一数量级或接近一致。

(1) 系统误差的传递 系统误差的传递规律概括为:①和、差分析结果的绝对误差等于各测量值绝对误差的和、差;②积、商分析结果的相对误差等于各测量值相对误差的和、差。

(2) 随机误差的传递 随机误差的传递对结果的影响用极值法或标准偏差法进行估算。极值误差法认为一个测量结果各步骤的误差既是最大的,又是叠加的。极值误差法概括为:①和、差分析结果的绝对偏差等于各测量值的绝对偏差的绝对值之和;②积、商分



析结果的相对偏差等于各测量值相对偏差的绝对值之和。标准偏差法概括为：①和、差分结果的标准偏差的平方等于各测量值的标准偏差的平方的总和；②积、商分析结果的相对标准偏差的平方是各测量值相对标准偏差的平方的总和。

## (二) 有效数字及其运算规则

1. **有效数字** 有效数字是指在科学记数中记录的和数据准确度一致的最小数字，也就是能测量到的数字。有效数字位数由第一个不为零的数字算起，最后一位是可疑数（欠准数），其误差是末位数的 $\pm 1$ 个单位。保留有效数字位数原则是：①在记录测量数据时，应与所使用的方法及仪器的准确度相一致，只允许保留一位可疑数；②变换单位时，有效数字位数不变；③首位为8或9的数字有效位数可多计一位；④对于pH、pK<sub>a</sub>等对数值，其有效数字位数与其小数位数相同；⑤在分析化学中遇到的倍数或分数，可看作无误差数字，可认为其有效数字位数为无限位。

2. **运算规则** 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，运算结果的准确度要与测量值的准确度相当。

(1) **加减运算** 和、差结果的有效位数应以各数据中小数位数最少（即绝对误差最大）的数据来保留。即和、差结果的小数位数与各数据中小数位数最少数据的小数位数相同。

(2) **乘除运算** 积、商结果的有效位数应以数据中有效位数最少（即相对误差最大）的数据来保留，即积、商结果的有效位数与数据中有效位数最少数据的有效位数相同。

3. **修约规则** 有效数字的修约规则是四舍六入五成双。

## (三) 有限量测量数据的统计处理

1. **随机误差的正态分布和  $t$  分布** 对于无限多次平行测量值的随机误差服从正态分布规律。其数学模型用下列方程式表示：
$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$
。 $\mu$  和  $\sigma$  是正态分布曲线的两个基本参数。 $\mu$  是无限多次测量值的平均值，称总体平均值。当消除了系统误差后， $\mu$  就是真值，它表示数据的集中趋势。 $\sigma$  是总体标准差，表示数据的分散程度。

将正态分布方程作变量变换，即令  $u = (x - \mu) / \sigma$ 。将该式代入上式则得标准正态分布的数学模型：
$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}u^2}$$
。由正态分布曲线可知，绝对值大的误差出现的概率小，反之出现的概率大；绝对值相等的正负误差出现的概率相等； $x = \mu$  的测量值出现的概率最大；标准偏差小时数据较集中，反之较分散。

对于有限次数测量，随机误差则符合  $t$  分布。用  $t$  值代替  $u$  值，样本标准差  $S$  代替  $\sigma$ ，即  $t = (x - \mu) / S$ 。 $t$  分布与正态分布不同之处是与自由度  $f (n - 1)$  有关， $t$  值大小与置信水平 ( $P$ ) 或显著性水平  $\alpha$  大小有关，常表示为  $t_{\alpha, f}$ 。

置信水平 ( $P$ ) 是指在某  $t$  值时，测量值落在  $(\mu \pm tS)$  范围内的概率。显著性水平 ( $\alpha$ ) 是指在某  $t$  值时，测量值落在  $(\mu \pm tS)$  范围外的概率， $\alpha = 1 - P$ 。

### 2. 平均值的精密度和置信区间

(1) 平均值的精密度  $S_x = S / \sqrt{n}$

(2) 平均值的置信区间 置信区间指在一定置信水平时，以测定结果为中心，包括总体平均值在内的可信范围。对于有限次测量，样本平均值的置信区间为：
$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} S / \sqrt{n}$$
。



#### (四) 分析化学中常用的显著性检验

1.  $t$  检验  $t$  检验为准确度检验, 可检验两个分析结果是否存在显著的系统误差。

(1) 样本平均值与标准值的比较 用基准物、标准试剂或已知理论值来评价分析结果。检验步骤: ①计算  $t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}$ ; ②与相应临界值  $t_{\alpha, f}$  比较, 若  $t < t_{\alpha, f}$ , 说明  $\bar{x}$  与  $\mu$  之间不存在显著性差别, 若  $t \geq t_{\alpha, f}$ , 说明  $\bar{x}$  与  $\mu$  之间存在显著性差别。

(2) 两个样本平均值之间的  $t$  检验 检验两个分析结果之间是否存在显著性系统误差。检验步骤: ①计算两组数据的标准偏差  $S_1, S_2$ ; ②计算合并标准差 (或组合标准差),

$$S_R = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) S_1^2 + (n_2 - 1) S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}; \text{ ③计算 } t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}}; \text{ ④与相应临界值 } t_{\alpha, f}$$

(注: 此时  $f = n_1 + n_2 - 1$ ) 比较, 若  $t < t_{\alpha, f}$ , 说明两组数据之间不存在显著性差别, 若  $t \geq t_{\alpha, f}$ , 说明两组数据之间存在显著性差别。

2.  $F$  检验  $F$  检验是精密度差别的检验, 可确定两组数据的精密度是否存在显著性差别。 $F$  检验步骤: ①计算两组数据的标准偏差  $S_1^2, S_2^2$ ; ②计算  $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$  ( $S_1 > S_2$ ); ③与相应单侧临界值 ( $F_{\alpha, f_1, f_2}$ ) 比较, 若  $F < F_{\alpha, f_1, f_2}$ , 说明两组数据的精密度无明显差别; 若  $F > F_{\alpha, f_1, f_2}$ , 说明两组数据的精密度有明显差别。

#### 3. 显著性检验的几点注意事项

(1) 两组数据显著性检验的顺序 先进行  $F$  检验, 确认两组数据的精密度无显著性差别后, 才能进行  $t$  检验。

(2) 单侧与双侧检验 检验两个分析结果是否存在显著性差别时, 用双侧检验 ( $t$  多用双侧)。若检验某分析结果是否明显高于 (或小于) 某值, 则用单侧检验 ( $F$  多用单侧)。

(3) 置信水平  $P$  或显著性水平  $\alpha$  的选择必须适当 分析化学一般用  $P = 95\%$ , 即  $\alpha = 0.05$  的概率作为判断差别是否显著的标准。 $P$  太大, 置信区间太宽, 估计精度降低, 易把本来有差别的情况判定为无差别。 $P$  太小, 置信区间太窄, 估计精度提高, 易把本来无差别的情况判定为有差别。

#### (五) 可疑数据的取舍

可疑数据也称逸出值, 它是指在同一组测量数据中, 个别特别大或特别小的数据。对于可疑数据不能任意取舍, 首先应查找原因, 若有明显过失, 应舍弃可疑数据。否则, 应用统计检验方法, 确定该可疑数据与其他数据是否来源于同一总体, 才决定取舍。检验可疑数据通常多用舍弃商法 ( $Q$  检验法) 或  $G$  检验法。

两组数据统计处理的顺序是先进行可疑数据的取舍 ( $Q$  检验或  $G$  检验), 而后进行精密度检验 ( $F$  检验), 如果两组数据的精密度无统计意义上的差别, 最后才可进行准确度检验 ( $t$  检验)。

### 三、习题解答

1. 进行下述运算, 并给出适当位数的有效数字。



$$(1) \frac{2.52 \times 4.10 \times 15.14}{6.16 \times 10^4} \quad (2) \frac{2.2856 \times 2.51 + 5.42 - 1.8940 \times 7.50 \times 10^{-2}}{3.5462}$$

$$(3) \frac{0.0324 \times 8.1 \times 2.12 \times 10^2}{1.050} \quad (4) \text{pH} = 2.10, \text{求} [\text{H}^+]$$

解：(1) 此式只有乘除运算，式中数据最少是三位有效位数，运算结果也应有三位有效位数。结果为  $\frac{2.52 \times 4.10 \times 15.14}{6.16 \times 10^4} = 2.54 \times 10^{-3}$ 。

$$(2) \frac{2.2856 \times 2.51 + 5.42 - 1.8940 \times 7.50 \times 10^{-2}}{3.5462} \quad (\text{此式分子先算乘除后算加减}) = \frac{5.74 + 5.42 - 0.142}{3.5462} = \frac{11.16 - 0.14}{3.5462} = \frac{11.02}{3.546} = 3.108$$

(3) 此式中的数据 8.1，因其首数为 8，在运算过程中有效位数可记多一位，故是三位有效位数，式子运算结果也应有三位有效位数。结果为  $\frac{0.0324 \times 8.1 \times 2.12 \times 10^2}{1.050} = 53.0$ 。

(4)  $\text{pH} = 2.10$ ，只有两位有效位数。故  $[\text{H}^+] = 7.9 \times 10^{-3}$ 。

2. 用铜试剂比色法测定合金样品中的铜含量，得到下列结果：10.48%，10.37%，10.37%，10.43%，10.40%，计算单次测量的平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。

$$\text{解：} \bar{x} = \frac{10.48 + 10.37 + 10.37 + 10.43 + 10.40}{5} = 10.41(\%)$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{|0.07| + |-0.04| + |-0.04| + |0.02| + |-0.01|}{5} = 0.036(\%)$$

$$\text{相对平均偏差}(\%) = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.036}{10.41} \times 100\% = 0.35\%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.07^2 + (-0.04)^2 + (-0.04)^2 + 0.02^2 + (-0.01)^2}{5-1}} = 0.046(\%)$$

$$\text{RSD}(\%) = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.046}{10.41} \times 100\% = 0.44\%$$

3. 分析某氯化物试样中氯的质量分数，共测定 5 次，其平均值  $\bar{x} = 32.30\%$ ， $S = 0.13\%$ ，求：(1) 置信度为 95%；(2) 置信度为 99% 时，平均值的置信区间。（已知：双侧  $t_{0.05,4} = 2.776$ ， $t_{0.01,4} = 4.604$ ）

解：应求双侧置信区间，查  $t$  值表得  $P = 95\%$  时， $\alpha = 1 - P = 0.05$ ， $f = 5 - 1 = 4$ ， $t_{0.05,4} = 2.776$ 。

$$\mu = \bar{x} \pm t_{0.05,4} S / \sqrt{n} = 32.30 \pm 2.776 \times 0.13 / \sqrt{5} = 32.30 \pm 0.16(\%)$$

查  $t$  值表得  $P = 99\%$  时， $\alpha = 1 - P = 0.01$ ， $f = 5 - 1 = 4$ ， $t_{0.01,4} = 4.604$

$$\mu = \bar{x} \pm t_{0.01,4} S / \sqrt{n} = 32.30 \pm 4.604 \times 0.13 / \sqrt{5} = 32.30 \pm 0.27(\%)$$

4. 用重量法测定样品中 Fe 含量时，6 次测定结果的平均值为 46.20%；用容量法 4 次测定结果的平均值为 46.02%；两者的标准偏差都是 0.08%。问这两种方法所得的结果有



显著性差别吗? (已知  $t_{0.05,8} = 2.306$ )

解: 检验两种方法所得的结果有无显著性差别应用  $t$  检验。因  $S_1 = S_2 = 0.08\%$ , 两方法精密度相当, 无显著性差异, 可进行  $t$  检验。

$$S_R = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{(6 - 1) \times 0.08^2 + (4 - 1) \times 0.08^2}{6 + 4 - 2}} = 0.08\%$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|46.20 - 46.02|}{0.08} \times \sqrt{\frac{6 \times 4}{6 + 4}} = 3.486$$

$f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 4 - 2 = 8$ , 当  $P = 0.95$  时,  $\alpha = 0.05$ , 查  $t$  值表得  $t_{0.05,8} = 2.306$ , 因为  $t > t_{0.05,8}$ , 所以两种方法所得结果有显著性差别。

5. 在测定样品时, 若样本标准偏差为  $S$ , 要求结果平均值的置信区间不超过  $\pm S$ , 问至少应平行测定几次?

解: 要求  $\mu \pm t_{0.05,f} S / \sqrt{n} \leq \bar{x} \pm S$ , 则  $t_{0.05,f} / \sqrt{n} \leq 1$

当  $n = 6$  时, 查表得  $t_{0.05,5} = 2.571$ ,  $t_{0.05,5} / \sqrt{n} = 1.049 > 1$

当  $n = 7$  时, 查表得  $t_{0.05,6} = 2.447$ ,  $t_{0.05,6} / \sqrt{n} = 0.925 < 1$

测量次数越多,  $t_{0.05,f} / \sqrt{n}$  越小, 要使  $t_{0.05,f} / \sqrt{n} \leq 1$ , 则  $n \geq 7$ , 故至少应平行测定 7 次。

6. 甲、乙两人同时用同一方法测定同一试样 AR 级乙酸的含量 (%)。分析结果如下:

甲 (%): 36.40、36.42、36.40、36.41、36.42 及 36.40。

乙 (%): 36.44、36.47、36.43、36.46、36.44、36.43、36.47 及 36.41。

问: (1) 是否有逸出值; (2) 谁的精密度好? (3) 乙测得的平均值, 是否高于甲?

解: 甲:  $\bar{x}_1 = 36.41\%$ ,  $S_1 = 0.01\%$ ,  $RSD_1 = 0.03\%$ ,  $n_1 = 6$

乙:  $\bar{x}_2 = 36.44\%$ ,  $S_2 = 0.022\%$ ,  $RSD_2 = 0.060\%$ ,  $n_2 = 8$

(1)  $G$  检验 对于甲者结果, 数据的偏差都一样, 无可疑值。对于乙者结果, 可疑值为 36.47 和 36.41。

$$G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S} = \frac{|36.47 - 36.44|}{0.022} = 1.36$$

查  $G$  临界值表得  $G_{0.05,8} = 2.13$ ,  $G < G_{0.05,8}$ , 故 36.47 应保留。同理 36.41 也应保留。两结果均无逸出值。

$$(2) F \text{ 检验 } F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0.022^2}{0.01^2} = 4.84$$

查  $F$  值表得:  $\alpha = 0.05$ ,  $f_1 = 8 - 1 = 7$ ,  $f_2 = 6 - 1 = 5$  时,  $F_{0.05,7,5} = 4.88$ 。  $F < F_{0.05,7,5}$ , 说明两种方法的精密度无显著差异。由于  $RSD_1 < RSD_2$ , 所以甲的精密度优于乙。

(3)  $t$  检验 检验乙测得平均值是否高于甲? 属单侧检验。

$$S_R = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{(6 - 1) \times 0.01^2 + (8 - 1) \times 0.022^2}{6 + 8 - 2}} = 0.018(\%)$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|36.41 - 36.44|}{0.018} \times \sqrt{\frac{6 \times 8}{6 + 8}} = 3.086$$

查  $t$  值表(单侧检验),  $\alpha = 0.05$ ,  $f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 8 - 2 = 12$ ,  $t_{0.05,12} = 1.782$ 。  $t > t_{0.05,12}$ , 说明乙测得平均值高于甲。

7. 用化学法与高效液相色谱法 (HPLC), 测定同一样品——复方乙酰水杨酸 (APC)





片剂中乙酰水杨酸的含量，测得的标示量如下：

HPLC (3次进样的均值)：97.2%、98.1%、99.9%、99.3%、97.2%及98.1%。

化学法：97.8%、97.7%、98.1%、96.7%及97.3%。

问：(1) 数据中是否有逸出值；(2) 两种方法分析结果的精密度与平均值是否存在显著性差别？(3) 在该项分析中 HPLC 法可否替代化学法？

解：HPLC 法： $\bar{x}_1 = 98.3\%$ ， $S_1 = 1.1\%$ ， $n_1 = 6$

化学法： $\bar{x}_2 = 97.5\%$ ， $S_2 = 0.54\%$ ， $n_2 = 5$

(1) G 检验 对 HPLC 法，99.9 为可疑值。

$$G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S} = \frac{|99.9 - 98.3|}{1.1} = 1.45$$

查 G 临界值得表得  $G_{0.05,6} = 1.89$ ， $G < G_{0.05,6}$ ，故 99.9 保留。因为  $S_2 < S_1$ ，显然化学法也无逸出值。

(2) F 检验  $F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{1.1^2}{0.54^2} = 4.15$

查 F 值表  $\alpha = 0.05$ ， $f_1 = 6 - 1 = 5$ ， $f_2 = 5 - 1 = 4$ ， $F_{0.05,5,4} = 6.26$ 。 $F < F_{0.05,5,4}$ ，说明两种方法的精密度无显著差异。

(3) t 检验 检验 HPLC 法可否代替化学法，属双侧检验问题。

$$S_R = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{(6 - 1) \times 1.1^2 + (5 - 1) \times 0.54^2}{6 + 5 - 2}} = 0.90\%$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|98.3 - 97.5|}{0.90} \times \sqrt{\frac{6 \times 5}{6 + 5}} = 1.47$$

查 t 值表(双侧检验)， $\alpha = 0.05$ ， $f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 5 - 2 = 9$ ， $t_{0.05,9} = 2.262$ 。 $t < t_{0.05,9}$ ，说明两种方法的平均值不存在显著性差异，HPLC 法可替代化学法。

8. 用邻二氮菲比色法测定水样中的含铁量，配制一系列亚铁离子标准溶液，以溶剂为空白，在波长 510nm 测定溶液的吸光度 A，所得数据如下：

c (mg, Fe/50ml)	0.050	0.100	0.150	0.200	0.250
A	0.096	0.191	0.275	0.376	0.474

试求：(1) 吸光度 - 浓度 (A - c) 的回归方程式；(2) 相关系数；(3) A = 0.231 时，样品溶液中亚铁离子的浓度。

解：(1)  $\sum_{i=1}^n x_i = 0.750$ ， $\sum_{i=1}^n y_i = 1.412$ ， $\sum_{i=1}^n x_i y_i = 0.2588$ ， $\sum_{i=1}^n x_i^2 = 0.1375$

$$\bar{x}_i = \frac{0.750}{5} = 0.150, \quad \bar{y}_i = \frac{1.412}{5} = 0.2824$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = \frac{5 \times 0.2588 - 0.750 \times 1.412}{5 \times 0.1375 - (0.750)^2} = 1.88$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{1.412 - 1.88 \times 0.750}{5} = 4.00 \times 10^{-4}$$

吸光度 - 浓度 (A - c) 的回归方程式： $A = 4.00 \times 10^{-4} + 1.88c$

(2)  $\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = 0.04705$ ， $\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = 0.0250$ ， $\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = 0.08862$

