



全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材

配套教学用书



全国高等中医药院校规划教材(第九版)

分析化学

习题集

主编 王淑美 黄建梅

全国百佳图书出版单位

中国中医药出版社

全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材
全国高等中医药院校规划教材(第九版) 配套教学用书

分析化学习题集

主 审 梁生旺 (广东药学院)
万 丽 (成都中医药大学)
主 编 王淑美 (广东药学院)
黄建梅 (北京中医药大学)
副主编 尹 华 (浙江中医药大学)
张 梅 (成都中医药大学)
李 锦 (天津中医药大学)
翟海云 (广东药学院)
冯素香 (河南中医学院)
彭晓霞 (甘肃中医学院)

中国中医药出版社
· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学习题集/王淑美, 黄建梅主编. —北京: 中国中医药出版社, 2015. 4
全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材配套教学用书
ISBN 978-7-5132-2436-9

I. ①分… II. ①王… ②黄… III. ①分析化学-高等学校-习题集 IV. ①065-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 048660 号

中国中医药出版社出版
北京市朝阳区北三环东路 28 号易亨大厦 16 层
邮政编码 100013
传真 010 64405750
北京时代华都印刷有限公司印刷
各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 10.5 字数 232 千字
2015 年 4 月第 1 版 2015 年 4 月第 1 次印刷
书号 ISBN 978-7-5132-2436-9

*

定价 23.00 元
网址 www.cptcm.com

如有印装质量问题请与本社出版部调换

版权专有 侵权必究

社长热线 010 64405720

购书热线 010 64065415 010 64065413

微信服务号 zgzyycbs

书店网址 csln.net/qksd/

官方微博 <http://e.weibo.com/cptcm>

淘宝天猫网址 <http://zgzyycbs.tmall.com>

全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材 配套教学用书
全国高等中医药院校规划教材(第九版)

《分析化学习题集》编委会

- 主 审 梁生旺 (广东药学院)
万 丽 (成都中医药大学)
- 主 编 王淑美 (广东药学院)
黄建梅 (北京中医药大学)
- 副主编 尹 华 (浙江中医药大学)
张 梅 (成都中医药大学)
李 锦 (天津中医药大学)
翟海云 (广东药学院)
冯素香 (河南中医学院)
彭晓霞 (甘肃中医学院)
- 编 委 (以姓氏笔画为序)
王 瑞 (山西中医学院)
王 巍 (辽宁中医药大学)
王新宏 (上海中医药大学)
邓海山 (南京中医药大学)
任 波 (成都中医药大学)
吴 萍 (湖南中医药大学)
何翠微 (广西中医药大学)
张明昶 (贵阳中医学院)
陈 丽 (福建中医药大学)
范卓文 (黑龙江中医药大学)
贺少堂 (陕西中医学院)
贺吉香 (山东中医药大学)
徐可进 (长春中医药大学)
唐尹萍 (湖北中医药大学)
曹秀莲 (河北中医学院)
蒋 亚 (西南交通大学)
谢一辉 (江西中医药大学)
谢晓梅 (安徽中医药大学)

前 言

为了全面贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要（2010-2020年）》、《教育部关于“十二五”普通高等教育本科教材建设的若干意见》和《中医药事业发展“十二五”规划》，依据中医药行业人才培养需求和全国各高等中医药院校教育教学改革新发展，在国家中医药管理局人事教育司的主持下，由国家中医药管理局教材办公室、全国中医药高等教育学会教材建设研究会组织编写的“全国中医药行业高等教育‘十二五’规划教材”（即“全国高等中医药院校规划教材”第九版）出版后，我们组织原教材编委会编写了与上述规划教材配套的教学用书——习题集，目的是使学生对已学过的知识，以习题形式进行复习、巩固和强化，也为学生自我测试学习效果、参加考试提供便利。

习题集所命习题范围与现行全国高等中医药院校本科教学大纲一致，与各规划教材内容一致。习题覆盖教材的全部知识点，对必须熟悉、掌握的“三基”知识和重点内容以变换题型的方法予以强化。内容编排与相应教材的章、节一致，方便学生同步练习，也便于与教师配套复习。题型与各院校各学科现行考试题型一致，同时注意涵盖国家职业中医师、中西医结合医师资格考试题型。命题要求科学、严谨、规范，注意提高学生分析问题、解决问题的能力，临床课程更重视临床能力的培养。为方便学生全面测试学习效果，每章节后均附有参考答案。

本套习题集供高等中医药院校本科生、成人教育学生、执业医师资格考试人员及其他学习中医药人员与教材配套学习和应考复习使用。学习者通过对上述教材的学习和本套习题集的习题练习，可全面掌握各学科的知识技能，顺利通过课程考试和执业医师资格考试，为从事中医药工作打下坚实的基础。

由于考试命题是一项科学性、规范化要求很高的工作，随着教材和教学内容的不断更新与发展，恳请各高等中医药院校师生在使用本套习题集时，不断总结经验，提出宝贵的修改意见，以使本套习题集不断修订提高，更好地适应本科教学和各种考试的需要。

编写说明

本书是全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材《分析化学》(梁生旺、万丽主编)的配套学习参考书,由全国多所中医药院校的教师共同编写,编者均为从事本课程教学工作的一线骨干教师。编写过程中,对教材内容中的重点、难点问题进行了反复梳理和学习,编写了本习题集,供同学们在学习时使用。全书共八章,与教材同步,包括绪论、误差和分析数据的处理、重量分析法、滴定分析概论、酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法。为突出实用性,每章包括内容提要、例题、习题及习题参考答案四部分。内容提要部分列出本章节的知识点及重点内容;例题部分对典型例题进行了详解;习题部分有单选题、多选题、名词解释、简答题、计算题等多种题型;习题参考答案对大部分习题进行了较为详细的解答,为其他小部分习题提供解题思路。

本书可作为全国高等院校中药类各专业及相关专业学生学习和硕士研究生入学考试备考的参考用书。

书中难免存在错误和不足之处,恳请广大师生和读者提出宝贵意见,以便再版修订时改正。

《分析化学习题集》编委会

2015年2月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 内容提要	1
第二节 习题	1
第三节 习题参考答案	4
第二章 误差和分析数据的处理	6
第一节 内容提要	6
第二节 例题	7
第三节 习题	10
第四节 习题参考答案	19
第三章 重量分析法	27
第一节 内容提要	27
第二节 例题	28
第三节 习题	29
第四节 习题参考答案	39
第四章 滴定分析概论	49
第一节 内容提要	49
第二节 例题	50
第三节 习题	51
第四节 习题参考答案	56
第五章 酸碱滴定法	62
第一节 内容提要	62
第二节 例题	63
第三节 习题	65
第四节 习题参考答案	85
第六章 沉淀滴定法	100
第一节 内容提要	100
第二节 例题	100
第三节 习题	101
第四节 习题参考答案	105
第七章 配位滴定法	109
第一节 内容提要	109
第二节 例题	111

第三节 习题	112
第四节 习题参考答案	124
第八章 氧化还原滴定法	135
第一节 内容提要	135
第二节 例题	136
第三节 习题	138
第四节 习题参考答案	150
主要参考书目	158

第一章 绪 论

第一节 内容提要

分析化学是发展和应用各种方法、仪器和策略以获得有关物质在空间和时间方面组成和性质的信息的一门科学，又被称为分析科学。其主要任务是鉴定物质的化学组成、测定含量、确定结构和形态，解决有关物质体系构成及其性质。其主要内容包括定性分析、定量分析、结构分析和形态分析。

分析化学根据分析任务、分析对象、测定原理、分析试样用量及分析的要求不同，分析方法可分为多种不同的类别。诸如定性分析、定量分析、结构分析和形态分析；无机分析和有机分析；化学分析和仪器分析；常量、半微量、微量与超微量分析；例行分析与仲裁分析等。试样分析程序通常包括取样、试样的制备、分析方法的选择与分析测定、分析结果的计算与评价等步骤。

分析化学从早期的研究物质的化学成分的定性鉴定和定量测定的方法，发展到以提高分析方法或仪器的灵敏度、准确度、选择性、自动化、智能化等为目标，采用各种化学及物理、生物、数学等非化学的方法原理、技术，来对物质作尽可能的纵深分析的综合性现代分析化学。

第二节 习 题

一、选择题

(一) 单项选择题

1. 无机定性分析一般采用()
A. 常量分析 B. 半微量分析 C. 微量分析 D. 痕量分析
2. 试样用量为 0.2g 的分析方法称为()
A. 常量分析 B. 半微量分析 C. 微量分析 D. 超微量分析
3. 试液体积取样量为 1~10mL 的分析方法称为()
A. 常量分析 B. 半微量分析 C. 微量分析 D. 超微量分析
4. 试样取样量为 0.1~10mg 的分析方法称为()

- A. 常量分析 B. 半微量分析 C. 微量分析 D. 超微量分析
5. 试样取样量为 $10\mu\text{g}$ 的分析方法称为()
A. 常量分析 B. 半微量分析 C. 微量分析 D. 超微量分析
6. 定性分析反应的条件与()无关
A. 溶液的酸度 B. 试样的准确称量 C. 反应物的浓度 D. 溶剂
7. 分析反应的选择性是指()
A. 一种试剂只与一种组分起反应 B. 一种试剂与大多数组分起反应
C. 已知浓度的试液与被测物的反应 D. 一种试剂与为数不多的离子起反应
8. 通常仪器分析的相对误差为()
A. 5%~10% B. 3%~5% C. <1% D. 0.2%~1%
9. 有机的低级醇、多元醇、糖类和无机盐等宜采用的溶剂是()
A. 水 B. HCl C. NaOH D. 乙醇
10. 铝合金和某些酸性氧化物常采用()溶剂溶解
A. KOH B. HCl
C. 20%~30%NaOH D. NH_3
11. 碱性试样采用酸溶法分解时, 常采用的酸性溶剂是()
A. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ B. HCl C. KHSO_3 D. HNO_3
12. 某待测组分的百分含量为 2%~4%, 可采用的分析方法是()
A. 微量组分分析 B. 痕量组分分析
C. 常量组分分析 D. 半微量组分分析
13. 某待测组分的百分含量为 0.01%~1%, 可采用的分析方法是()
A. 常量组分分析 B. 痕量组分分析
C. 微量组分分析 D. 半微量组分分析

(二) 多项选择题

1. 下列分析方法中属于仪器分析的有()
A. 光学分析 B. 电化学分析 C. 质谱法
D. 原子吸收分光光度法 E. 重量分析
2. 下列分析方法中属于波谱分析的有()
A. 紫外-可见分光光度法 B. 红外分光光度法
C. 荧光分光光度法 D. 折光分析法
E. 原子吸收分光光度法
3. 下列分析方法中属于化学分析的有()
A. 滴定分析 B. 旋光分析 C. 电导分析
D. 电位分析 E. 重量分析
4. 分析反应灵敏度的高低, 常用的表示方法有()
A. 溶液的浓度 B. 检测物的含量 C. 检出限量

- D. 检测极限 E. 最低浓度
5. 在定性分析中所用检定反应的灵敏度不得大于()
- A. $15\mu\text{g}$ B. $50\mu\text{g}$ C. 100ppm
- D. 1000ppm E. 10000ppm
6. 分析反应应具备的特点是()
- A. 应准确称量反应物的量 B. 应有一定的反应温度
- C. 须有明显的外部特征 D. 必须消除干扰物质的影响
- E. 分析反应必须在短时间内完成
7. 碱熔法常用的碱性熔剂有()
- A. 碳酸钾 B. 碳酸钠 C. 氢氧化钾
- D. 氢氧化钠 E. 过氧化钠
8. 试样的分析程序通常包括()
- A. 取样 B. 试样的制备 C. 分析方法的选择
- D. 分析测定 E. 分析结果的计算与评价
9. 痕量组分含量常用什么表示()
- A. ppm B. ppb C. %
- D. ppt E. mg
10. 仪器分析中的色谱分析主要包括()
- A. 极谱分析 B. 气相色谱 C. 液相色谱
- D. 薄层色谱 E. 原子发射光谱

二、填空题

1. 分析化学是发展和应用_____以获得_____的信息的一门科学，又被称为分析科学。
2. 分析化学的主要任务是_____，解决_____。
3. 分析化学的主要内容包括_____、_____、_____和_____。
4. 定性分析的任务是鉴定_____。
5. 定量分析的任务是测定_____。
6. 化学分析是以_____和_____为基础的分析方法，包括_____和_____。
7. 仪器分析是借助于_____，包括以_____为基础的_____和以_____为基础的_____，主要有_____、_____、_____、_____、_____等方法。
8. 色谱分析是一种_____分析方法。
9. 仪器分析具有_____、_____、_____、_____的特点，主要用于_____的分析。
10. 试样的制备包括_____、_____、_____、_____、_____、_____、_____、_____、_____、_____。

和_____等步骤。

11. 当前分析化学的各个领域都是以提高分析方法或仪器的_____、_____、_____、_____、_____等为目标而迅速发展。

三、名词解释

1. 检出限量
2. 反应灵敏度
3. 反应选择性
4. 空白试验
5. 对照试验
6. 专属反应

四、简答题

1. 空白试验与对照试验在分析实验中的意义?
2. 分析反应进行的主要条件有哪些?
3. 分析反应应具备哪些外部特征?
4. 正确的分析结果的获得,为什么要先创造有利于反应物生成的反应条件?

第三节 习题参考答案

一、选择题

(一) 单项选择题

1. B 2. A 3. B 4. C 5. D 6. B 7. D 8. B 9. A 10. C
11. A 12. A 13. C

(二) 多项选择题

1. ABCD 2. ABCE 3. AE 4. CDE 5. BD
6. CE 7. ABCDE 8. ABCDE 9. ABD 10. BC

二、填空题

1. 各种方法、仪器和策略 有关物质在空间和时间方面组成和性质
2. 鉴定物质的化学组成、测定含量、确定结构和形态 有关物质体系构成及其性质
3. 定性分析 定量分析 结构分析 形态分析
4. 物质由哪些化学组分(元素、离子、基团或化合物)组成

5. 物质各组分的含量，当被测成分已知时，可以直接进行定量分析
6. 物质的化学性质 化学反应 定性化学分析 定量化学分析
7. 仪器对试样进行定性、定量的分析方法 物质的物理性质（如光学性质） 物理分析 物质的物理化学性质（如电化学性质） 物理化学分析 光学分析 电化学分析 质谱分析 色谱分析 放射化学分析
8. 分离、分析多组分混合物极有效的物理或物理化学分离
9. 操作简便而快速 灵敏度高 发展快 应用广泛 低含量组分
10. 干燥 粉碎 研磨 分解 提取 分离 富集
11. 灵敏度 准确度 选择性 自动化 智能化

三、名词解释

1. 检出限量：在一定条件下，用某种反应能检出某离子的最小量。常用 μg 表示。
2. 反应灵敏度：定性检出待测组分最小浓度或质量差异的本领。
3. 反应选择性：定性检出辨别待测组分与其他可能存在组分的能力。
4. 空白试验：在不加试样的情况下，按照试样分析同样的操作步骤和条件所进行的试验。
5. 对照试验：用标准物质或已知离子试液代替试液，在相同实验条件下所做的试验。
6. 专属反应：某种试剂只与一种组分起反应的反应。

四、简答题

1. 答：在定性分析中，为了防止“过检”或“漏检”，从而保证分析结果的可靠性，应进行空白试验和对照试验。空白试验主要检查试剂、溶剂、器皿中是否含有被检组分或具有相似反应的其他组分，而对照试验则主要检查试剂是否失效，反应条件的控制是否正确，以及测定方法是否可靠。因此，空白试验和对照试验对于提高分析结果的可靠性具有重要意义。
2. 答：主要有溶液的 pH、反应物的浓度、溶液的温度、溶剂、催化剂以及干扰物质的影响等条件。
3. 答：通常具备溶液颜色的变化、沉淀的生成或溶解、气体的放出等外部特征。
4. 答：因为化学反应都必须在一定的反应条件下才能进行，否则反应不能发生，或者反应不能得到预期结果。

第二章 误差和分析数据的处理

第一节 内容提要

定量分析要求分析结果具有一定的准确度。但在分析过程中,由于测量方法、环境条件、使用仪器和试剂以及分析工作者主观条件的限制,使得任何分析都不可能获得绝对准确的结果,即分析过程中的“误差”是不可避免的。根据误差性质和产生的原因可将定量分析中的误差分为两类,即系统误差和偶然误差。

系统误差是由确定的原因所引起,其特点是单向性,包括方法误差、仪器和试剂误差及操作误差。系统误差对分析结果的作用有两种表现形式:恒定误差和比例误差。系统误差可通过对照试验、回收试验、空白试验及校准仪器等进行检验和消除。偶然误差是由某些不确定的偶然因素造成的,其误差值的大小和正负均不固定。当测量次数很多时,就可发现它符合一定的统计规律。消除偶然误差最有效的方法是增加平行测定次数。

分析结果的准确度是指测定值与真实值间相接近的程度,其高低用误差值来量度。误差是指测定值与真实值之间的差值,误差一般有绝对误差和相对误差两种表示方式。精密度是指一组测量值之间相互接近的程度,它反映了测量结果的重复性。精密度的高低用偏差来衡量。偏差可用绝对偏差、相对偏差、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差来表示。准确度和精密度在概念上有严格的区别,但相互之间有密切的联系。测量结果的准确度高一定需要精密度高,精密度是保证准确度的先决条件,但精密度高准确度不一定高,因为这时可能存在系统误差。

有效数字是指在分析过程中实际能测量到的数字,它反映了测量的准确度,其记录和计算必须遵循相应的规则。处理分析数据时,根据偶然误差的分布规律,首先采用统计方法对实验数据进行取舍(Q 检验法、 G 检验法等),去除可疑值后,再计算分析结果。

分析中常用的差别检验方法主要有 t 检验和 F 检验。 t 检验用于判断某一分析方法或操作过程中是否存在显著的系统误差,而 F 检验则用于判断两组数据间存在的偶然误差是否有显著不同。相关与回归是研究变量间关系的统计方法,通常用相关系数 r 来判断两个变量是否呈线性关系,由回归直线方程计算试样中被测组分的浓度。

第二节 例题

1. 按照有效数字的运算规则计算下列各式:

$$(1) 6.9847 \div 0.8957 - 5.01$$

$$(2) 5.6 \times 10^{-5} \times \frac{0.1000 - 2 \times 10^{-4}}{0.1040 + 2 \times 10^{-4}}$$

$$(3) (1.267 \times 4.18) + 1.6 \times 10^{-4} - (0.0022674 \times 0.0131)$$

解: 按照有效数字的运算规则: 几个数相加减时, 其和或差的有效数字的保留, 应以各数中小数点后位数最少的数字为准; 几个数相乘除时, 所得的积或商, 其有效数字的保留, 应以各数中含有效数字位数最少者为准。

$$(1) 6.9847 \div 0.8957 - 5.01 \quad \leftarrow \text{先乘除, 后加减}$$

$$= 7.798 - 5.01 \quad \leftarrow \text{乘除时, 计算结果以有效数字位数最少者为准}$$

$$= 2.79 \quad \leftarrow \text{加减时, 计算结果以小数点后位数最少的数字为准}$$

$$(2) 5.6 \times 10^{-5} \times \frac{0.1000 - 2 \times 10^{-4}}{0.1040 + 2 \times 10^{-4}}$$

$$= 5.6 \times 10^{-5} \times \frac{0.0998}{0.1042} \quad \leftarrow \text{先计算分式}$$

$$= 5.4 \times 10^{-5}$$

$$(3) (1.267 \times 4.18) + 1.6 \times 10^{-4} - (0.0022674 \times 0.0131)$$

$$= 5.30 + 1.6 \times 10^{-4} - 0.297 \times 10^{-4} \quad \leftarrow \text{先计算括号内算式}$$

$$= 5.30$$

2. 测定食盐中氯的含量, 得到以下两组实验数据:

A 组 (%): 50.25, 50.20, 50.18, 50.24, 50.21, 50.25, 50.22, 50.19, 50.24, 50.20

B 组 (%): 50.22, 50.23, 50.16, 50.24, 50.21, 50.20, 50.27, 50.20, 50.25, 50.23

试分别计算这两组数据的平均偏差、标准偏差和相对标准偏差, 并比较两组测量值精密度的优劣。

解: 首先计算两组数据的平均值, 然后根据公式 $\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$, $s =$

$$\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad RSD(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad \text{计算其平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。}$$

$$\text{A 组: } \bar{x} = 50.22, \quad \bar{d} = 0.022, \quad s = 0.026, \quad RSD = 0.052\%$$

$$\text{B 组: } \bar{x} = 50.22, \quad \bar{d} = 0.023, \quad s = 0.031, \quad RSD = 0.062\%$$

由计算结果可知, A 组测量值的相对标准偏差比 B 组测量值小, 所以 A 组精密度好

于 B 组的精密度。

3. 配制重铬酸钾标准溶液 ($C_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7} = 0.1000 \text{ mol/L}$)，称取 4.9083g $K_2Cr_2O_7$ 定量溶解于 1L 容量瓶中，稀释至刻度。已知分析天平的称量误差为 +0.5mg，容量瓶的真实容积为 1000.20mL，计算此标准溶液浓度的相对误差和绝对误差。

解： $K_2Cr_2O_7$ 的浓度按下式计算：

$$C_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7} = \frac{W}{M_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7} \times V}$$

因上式属乘除法运算，则标准溶液浓度的相对误差为：

$$\frac{\delta C_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7}}{C_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7}} = \frac{\delta W_{K_2Cr_2O_7}}{W_{K_2Cr_2O_7}} - \frac{\delta_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7}}{M_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7}} - \frac{\delta V}{V}$$

因为摩尔质量 $M_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7}$ 为约定真值，可以认为 $\delta_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7} = 0$ ，于是有

$$\frac{\delta C_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7}}{C_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7}} = \frac{\delta W_{K_2Cr_2O_7}}{W_{K_2Cr_2O_7}} - \frac{\delta V}{V} = \frac{+0.5}{4903.3} - \frac{+0.2}{1000} = -0.01\%$$

绝对误差为 $0.1000 \times (-0.01\%) = -0.00001 \text{ mol/L}$ 。

4. 某药厂生产的铁剂要求每克药剂中含铁 48.00mg。现抽取一批药品进行测定，得到 5 个测定结果 (mg/g)：47.44，48.16，47.90，47.93，48.03。问这批药品含铁量是否合格 ($P=95\%$)？

解：判断这批药品含铁量是否合格，需了解这批药品含铁量测定值与要求的标准值之间是否有显著性差异，即需进行 t 检验。

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{47.44 + 48.16 + 47.90 + 47.93 + 48.03}{5} = 47.89$$

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

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

查表得， $t_{0.05,4} = 2.78 > t$ ，故 \bar{x} 与 μ 不存在显著性差异，说明这批药品含铁量合格。

5. 分别用硼砂和碳酸钠两种基准物质标定某盐酸溶液的浓度 (mol/L)，标定结果如下：

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 95% 时，这两种物质标定盐酸溶液的浓度是否存在显著性差异？

解：判断采用两种基准物质标定同一盐酸溶液浓度所得到的测定结果之间是否有显著性差异，即需判断两组测量值的平均值之间是否有显著性差异，可采用 t 检验中的两组平均值的比较。

$$\bar{x}_1 = 0.1017, s_1 = 3.9 \times 10^{-4}, n_1 = 4, f_1 = 3$$

$$\bar{x}_2 = 0.1020, s_2 = 2.4 \times 10^{-4}, n_2 = 5, f_2 = 4$$

$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = 2.64$, 查表得, $F_{\text{表}} = 6.59$ (双边检验, $P = 0.9$)

$F < F_{\text{表}}$, 说明两组测量值的精密度没有显著性差异。

求得合并标准差:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}} = 3.1 \times 10^{-4},$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = 1.44$$

当 $P = 95\%$, $f = n_1 + n_2 - 2 = 7$, 查表得 $t_{0.05,7} = 2.36$, $t < t_{0.05,7}$, 故这两种物质标定盐酸溶液的浓度不存在显著性差异。

6. 某次测定铁精矿中铁的质量分数 (%), 6 次测定结果如下: 60.72, 60.82, 60.70, 60.78, 60.56, 60.84。

(1) 用 Grubbs 法检验有无可疑值应舍去 ($P = 95\%$)?

(2) 已知标准试样中铁的真实含量为 60.75%, 上述测定方法是否可靠?

解: (1) 将各数据按递增顺序排列: 60.56, 60.70, 60.72, 60.78, 60.82, 60.84, 计算其 \bar{x} 和 s :

$$\bar{x} = \frac{60.72 + 60.82 + 60.70 + 60.78 + 60.56 + 60.84}{6} = 60.74$$

$$s = \sqrt{\frac{0.02^2 + 0.08^2 + 0.04^2 + 0.04^2 + 0.18^2 + 0.10^2}{6-1}} = 0.10$$

对离群最远的数据 60.56 采用 Grubbs 法检验其是否应该舍弃:

$$G = \frac{|x_1 - \bar{x}|}{s} = \frac{|60.56 - 60.74|}{0.10} = 1.8$$

查表得, $G_{0.05,6} = 1.89$, $G < G_{0.05,6}$, 故没有应舍去的测定值。

(2) 判断该测定方法是否可靠, 需考察测定值与真实值之间是否有显著性差异, 可采用 t 检验:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n} = \frac{|60.74 - 60.75|}{0.10} \times \sqrt{6} = 0.24$$

当 $P = 95\%$, 查表得 $t_{0.05,5} = 2.57$, $t < t_{0.05,5}$, 说明测定值与真实值之间没有显著性差异, 上述测定方法可靠。