

中等职业学校规划教材

仪器分析实验

段科欣 主编

姜淑敏 主审



化学工业出版社

中等职业学校规划教材

仪器分析实验

段科欣 主编

姜淑敏 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书针对目前仪器分析方法的应用状况,结合化工、医药、食品、冶金、机械及环境保护等行业的需求,共编了九章,其内容为:绪论、紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、电位分析法、库仑分析法、原子发射光谱法。选编了48个仪器分析实验,介绍了8种仪器分析的方法。

本书结合职业学校的特点及全国石油与化工职业院校学生化学检验工技能大赛的要求,注重学生技能的培养,实验内容多、项目全,通俗易懂,方便教学过程中进行选取;并在每个实验后都配有本实验的操作指南及注意事项,以方便在教学过程中更好地完成实验操作。本书可作为中等职业学校工业分析专业的教材,也可作为相关专业的教材或实验参考书。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/段科欣主编. —北京:化学工业出版社,
2008.12

中等职业学校规划教材

ISBN 978-7-122-03866-1

I. 仪… II. 段… III. 仪器分析-实验-专业学校-教材 IV. O657-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第160071号

责任编辑:陈有华

文字编辑:刘志茹

责任校对:战河红

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张18 $\frac{3}{4}$ 字数488千字 2009年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价(含考核标准及实验报告):29.00元

版权所有 违者必究

前 言

仪器分析作为现代的分析测试手段,正日益广泛地为许多领域内的科研和生产提供大量的物质组成和结构等方面的信息,因而仪器分析是化工类专业以及相关专业的课程之一。本书是为配合《仪器分析》教材而编写的一本实验教材,“仪器分析”是一门以实验为主的课程,实验课在“仪器分析”教学中占有非常重要的位置,通过实验课的教学使学生具备一定的用仪器分析方法从事实际分析工作的能力,因此,本书主要介绍了分析仪器的操作、维护保养和“实验”两方面的内容。对分析仪器的介绍,着重于目前工厂常用的分析仪器;所选定的实验内容,对于可达到同一要求的内容相近的实验,我们尽量选取其中比较简便而易于准备的实验。本教材的针对性较强,对于同一个实验有不同的分析方法,我们都做了详细的介绍。

本书共九章,其主要内容包括:紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、电位分析法、库仑分析法和原子发射光谱法。

鉴于仪器分析实验与该课的课堂讲授进度往往不能同步,本书在编写时,于各章开头扼要介绍某类分析方法的基本原理和特点,并于每一实验前再阐明有关实验的要领和具体细节,以便读者通过预习,对实验内容有更清晰的了解,以期取得良好的实验效果。

本书主要针对中职院校的学生,结合全国石油与化工职业院校学生化学检验工技能大赛的要求,注重学生技能的培养,实验内容多、项目全,方便教学过程中进行选取。与教材配套编写的实验报告册对每一种分析方法的实验训练之后,都安排了详细考核标准及规范的实验报告,其目的在于给仪器分析检测技术的教与学提供一个细分、明确、具体的目标并对技能培训结果做一个客观、量化的评价,并有利于提高学生正确、规范书写实验报告的能力。

全书采用国家标准及法定计量单位,使用 GB/T 14666—93 推荐的分析化学术语和符号。例如,按照“等物质的反应规则”进行滴定分析的计算;定量分析结果以质量分数、体积分数或质量浓度表示等。

本教材由段科欣主编,姜淑敏主审。其中第一、四、六、七章由段科欣编写,第九章由韩利义编写,第三、八章由闫盛编写,第二章由李娜编写,第五章由黄琦编写。

但仪器分析毕竟是一门实践性较强的课程,可能还有很多地方不尽人意,在教学过程中也许会出现一些疏漏之处,希望广大师生在使用本书时能提出宝贵意见,以促进教材质量的不断提高,编者谨致谢意。

编者

2008年8月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 分析仪器设备使用规则	1
第二节 化学试剂及分析用水	1
一、化学试剂	1
二、分析用纯水	3
第三节 实验预习	4
第四节 实验数据处理及记录	4
一、有效数字运算规则	4
二、可疑数据的取舍	5
三、平均值的置信区间	7
四、实验数据的记录及表示方法	7
第二章 紫外-可见分光光度法	12
第一节 概述	12
第二节 实验内容	13
实验 2-1 工业盐酸中铁的测定 (硫氰酸铵目视比色法)	13
实验 2-2 波长读数的校正	14
实验 2-3 邻菲罗啉分光光度法测定微量铁	16
实验 2-4 尿素中缩二脲含量的测定 (硫酸铜法)	18
实验 2-5 混合液中重铬酸钾和高锰酸钾的测定	19
实验 2-6 邻菲罗啉分光光度法测铁条件试验	22
实验 2-7 紫外分光光度法测定水中硝酸盐氮	25
实验 2-8 紫外分光光度法测定苯甲酸含量	26
实验 2-9 紫外分光光度法测定水杨酸含量	27
附录 2-1 比色皿的使用	29
附录 2-2 常用紫外-可见分光光度计的使用	29
附录 2-3 分光光度计的检验与维护保养	33
第三章 红外分光光度法	36
第一节 概述	36
一、红外光的发现	36
二、物质对红外光的选择性吸收	36
三、红外吸收光谱的产生	36
四、红外吸收光谱的表示法	37
五、红外光谱法的特点	37
第二节 实验内容	38
实验 3-1 苯甲酸的红外吸收光谱测定 (压片法)	38

实验 3-2	正丁醇-环己烷溶液中正丁醇含量的测定	39
实验 3-3	薄膜法制样红外吸收光谱测定聚乙烯膜和聚苯乙烯膜	41
实验 3-4	有机化合物红外光谱的测绘及结构分析	43
实验 3-5	傅里叶变换红外光谱仪的使用及未知物的测定	44
附录 3-1	红外光谱仪原理及结构	45
附录 3-2	常用红外光谱仪的使用及日常维护	51
第四章	原子吸收光谱法	53
第一节	概述	53
第二节	实验内容	53
实验 4-1	火焰原子吸收光谱法测定水样中的镁	53
实验 4-2	火焰原子吸收光谱法测定水样中的铜	55
实验 4-3	原子吸收最佳测定条件的选择	57
实验 4-4	石墨炉原子吸收光谱法测定水样中的痕量镉	59
实验 4-5	原子吸收光谱法测定自来水中钙和镁的含量	61
实验 4-6	火焰原子吸收法测定钙时磷酸根的干扰及其消除	63
附录 4-1	AA320 型火焰原子吸收分光光度计使用方法	66
附录 4-2	仪器的维护保养	67
附录 4-3	使用原子吸收分光光度计的安全防护	68
附录 4-4	高压钢瓶的使用	69
第五章	气相色谱法	71
第一节	基本原理	71
第二节	实验内容	72
实验 5-1	乙醇中少量水分的测定(外标法)	72
实验 5-2	苯、甲苯、乙苯混合物的分析(归一化法)	73
实验 5-3	填充柱的制备	75
实验 5-4	热导检测器灵敏度的测定	78
实验 5-5	载气流速及柱温变化对分离度的影响	82
实验 5-6	乙醇中微量水分的测定	84
实验 5-7	酒中甲醇含量的测定	86
附录 5-1	注射器及六通阀的结构与使用	88
附录 5-2	GCD-300B 型全自动氢气发生器的使用	90
附录 5-3	GC7890T 型气相色谱仪的使用	90
附录 5-4	气相色谱仪各部分的日常维护	91
第六章	高效液相色谱法	95
第一节	概述	95
第二节	实验内容	96
实验 6-1	高效液相色谱柱效能的测定	96
实验 6-2	维生素 E 胶丸中 α -V _E 的定量测定	98
实验 6-3	果汁(苹果汁)中有机酸的分离分析	100
实验 6-4	烃类混合物的分离分析	102
实验 6-5	高效液相色谱法测定饮料中咖啡因的含量	104
实验 6-6	多环芳烃混合物的 HPLC 分离分析	106

附录 6-1	高效液相色谱仪的结构和使用	108
附录 6-2	高效液相色谱操作技术	111
附录 6-3	高效液相色谱分析方法的建立	112
第七章	电位分析法	115
第一节	概述	115
第二节	实验内容	115
实验 7-1	直接电位法测定溶液的 pH	115
实验 7-2	氟离子选择性电极测定水中的氟含量	118
实验 7-3	电位滴定法测定醋酸的含量	122
实验 7-4	电位滴定法测定绿矾的含量	124
实验 7-5	混合液中 Cl^- 和 I^- 的连续电位滴定	126
实验 7-6	自动电位滴定法测定乙酸含量	128
实验 7-7	自动电位滴定法测定 I^- 和 Cl^- 的含量	131
附录 7-1	常用电极的使用及维护	133
附录 7-2	不同温度时标准缓冲溶液的 pH 及配制	136
附录 7-3	pHS-2 型酸度计的使用	137
附录 7-4	pXD-2 型通用离子计的使用	139
第八章	库仑分析法	143
第一节	概述	143
第二节	实验内容	143
实验 8-1	库仑滴定法测定硫代硫酸钠的浓度	143
实验 8-2	库仑滴定法测定 8-羟基喹啉的浓度	145
实验 8-3	库仑滴定法测定微量砷	146
实验 8-4	库仑滴定法测定电解液中的微量胂	148
附录 8-1	库仑分析仪器的结构和使用	149
第九章	原子发射光谱法	155
第一节	概述	155
第二节	实验内容	155
实验 9-1	原子发射光谱定性分析黄铜中的杂质	155
实验 9-2	电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP) 测定水样中 Cd^{2+} 的含量	158
实验 9-3	火花源原子发射光谱测定碳素钢	159
实验 9-4	原子发射光谱半定量分析试样中 Pb 的含量	161
附录 9-1	WPG-100 型 (或 WP ₁ 型) 平面光栅摄谱仪	163
附录 9-2	8WWTY 型光谱投影仪使用说明	164
附录 9-3	显影液、定影液配方	164
附录 9-4	9W 测微光度计的使用	164
附录 9-5	常见元素光谱波长	165
参考文献		166

第一章 绪 论

第一节 分析仪器设备使用规则

1. 分析仪器设备应有严格的日常管理制度及仪器使用操作规程。
2. 仪器设备要建立原始档案、使用（记录）档案、维护（维修）档案等；要设立仪器设备卡，标明仪器使用状况。
3. 仪器设备应按仪器使用说明书的要求进行安装设置，附近应无振动源，无能干扰仪器仪表正常工作的强磁场或电场，必要时还要有通风设施，以保证安全。
4. 分析仪器设备一般应由专职实验技术人员负责日常管理、使用维护。管理人员应具备一定的专业知识，热爱本职工作、熟悉仪器的基本情况，掌握该仪器的基本性能。
5. 分析仪器设备使用前，应首先做好安全工作，用电仪器要有良好的接地线，有些仪器还需使用稳压电源，确保安全使用仪器；认真阅读仪器说明书，充分了解仪器设备的结构及性能。严格按照操作规程进行操作，切忌野蛮操作。
6. 严禁不懂仪器使用方法的人随意测试，使仪器性能受到损害。实验过程中不得擅自离岗。有些仪器需要使用易燃易爆气体，要注意通风和安全使用。
7. 对分析仪器设备要做到定期检查、维护保养，并做好记录。出现故障应及时修复，确保分析仪器设备处于正常状态。
8. 严禁私自拆装仪器设备，仪器使用过程中出现问题应由实验室专业管理人员负责处理和解决；严禁随意移动仪器设备。
9. 仪器使用完毕，使用者应按规定对仪器加以清洁，并将仪器恢复到初始状态，确保仪器的安全；应做好仪器室的清洁工作，填好相关使用记录方可离开实验室。

第二节 化学试剂及分析用水

一、化学试剂

（一）化学试剂的级别

化学试剂的纯度高低对分析结果准确度的影响很大，在仪器分析实验中所要求的试剂级别也不尽相同。根据国家标准（GB）及部颁标准，常见的化学试剂按其纯度及杂质含量的高低分为4个等级，其规格及适用范围见表1-1。

除上述级别外，化学试剂还有基准试剂（杂质含量略低于优级纯或与优级纯相当，用于定量分析中的基准物质）、光谱纯试剂（试剂中的杂质低于光谱分析法的检测限或杂质含量低于优级纯，用于光谱分析中的标准物质）、色谱纯试剂（试剂在最高灵敏度时以 10^{-10} g下无杂质峰来表示，用于色谱分析中的标准物质）、生化试剂（纯度的表示与一般化学试剂不同，如酶是以每单位时间能酶解多少物质来表示其纯度，即它是以活力来表示的；用于各种

表 1-1 化学试剂的规格及适用范围

级别	名称	符号	标签颜色	使用范围
一级品	优级纯	G. R.	绿色	纯度很高,用于精密的分析和科学研究工作
二级品	分析纯	A. R.	红色	纯度略低于一级品,用于一般的科学研究和定量工作
三级品	化学纯	C. P.	蓝色	纯度较二级品差,用于一般的定性分析和分析化学的教学工作
四级品	实验试剂	L. R.	棕色或其他颜色	纯度较低,但比工业品纯度高,用于要求不高的普通实验或在分析工作中做辅助试剂使用

生物化学实验的特殊试剂)以及专用试剂等。

应根据分析工作的不同要求合理地选用不同级别的试剂,因为试剂的价格与其纯度和级别有很大的关系,一般在满足分析要求的前提下,选用试剂的级别就低不就高。

仪器分析实验中一般使用优级纯、分析纯或专用试剂;测定痕量成分时应选用光谱纯试剂、色谱纯试剂或优级纯等超纯试剂,以降低空白值和避免杂质干扰;对分析准确度要求较高的工作,如仲裁分析、进出口商品检验等,可选择优级纯、分析纯试剂;工厂生产控制分析,可选择分析纯、化学纯试剂。表 1-2 收集了我国国家标准中提到的部分仪器分析方法要使用的试剂规格,供选用试剂时参考。

表 1-2 部分仪器分析方法应选用的试剂规格

分析方法	试剂规格	引用标准
气相色谱法	标准样品主体含量不得低于 99.9%	GB 9722—88
紫外-可见分光光度法	规定了有机溶剂在使用波长下的吸光度	GB 9721—88
无火焰(石墨炉)原子吸收光谱法	用亚沸蒸馏法纯化分析纯盐酸、硝酸	GB 910724—89
电感耦合高频等离子体原子发射光谱法	用亚沸蒸馏法纯化分析纯盐酸、硝酸	GB 10725—89
阳极溶出伏安法	汞及用量较大的试剂使用高纯试剂	GB 3914—83

指示剂纯度往往不太明确,除少数标明“分析纯”、“试剂四级”外,经常只写明“化学试剂”、“企业标准”、“部颁暂行标准”等。常用的有机溶剂也常等级不明,一般只可作“化学纯”试剂使用,必要时进行提纯。

化学试剂虽然都按国家标准检验,但不同产地不同制造厂的化学试剂在性能上有时会表现出某种差异。有时因原料来源不同,生产工艺不同,某些非控制项目的杂质会对实验造成干扰或使实验出现某种异常现象,特别是在仪器分析实验中,因其主要是用做微量成分的分析,其影响尤为突出,故在做科学实验时应注明产品厂家。另外,在产品标签上都印有“批号”,同一厂家(或不同厂家)不同批号的试剂因其制备条件不同,性能也有不同,在某些对结果准确度要求较高的检测工作中,不同批号的试剂应作对照试验。在选用紫外光谱用溶剂、液相色谱流动相、色谱载体、吸附剂、有机显色剂及试纸时应注意试剂的生产厂和批号并作好记录,必要时应做专项检验和对照试验。

(二) 试剂的配制、保管及使用

1. 配制试剂溶液时应根据浓度和准确度的要求,标准溶液应准确配制(以基准物质或优级纯试剂配制),间接法配制的标准溶液还需用基准物质进行标定;一般性试剂则可大致到位即可。对见光易分解和易挥发的试剂,所配溶液应存放在棕色试剂瓶中,并避光保存。对玻璃有腐蚀性的溶液,应存放在聚乙烯塑料瓶中,以免引入杂质,影响测定结果。

2. 应熟知最常用的试剂的性质,如市售酸碱的浓度,试剂在水中的溶解性,溶解时的吸、放热情况,有机溶剂的沸点,试剂的毒性及化学性质等,易燃易爆危险品,毒品、强腐

蚀性试剂要格外小心。

3. 分装或配制试剂后的试剂瓶上,应贴上写明溶液名称、浓度、配制日期及配制者姓名的标签,标签外应涂蜡或贴透明胶带加以保护。标签最好用碳素墨水工整书写,以便字迹保存长久,标签的四周要整齐,并贴在试剂瓶高度的 $2/3$ 处。绝不可在瓶中装上不是标签指明的物质。无标签的试剂可取小样检定,不能用的要慎重处理,不应乱倒。绝对不可使用无标签的试剂溶液,以免发生危险。

4. 使用前要认明标签,取用时不可将瓶盖任意乱放,应将盖子反放在干净的地方。为保证试剂不受沾污,应当用清洁的牛角勺取出固体试剂,决不可用手抓取,如试剂结块可用洁净的粗玻璃棒或瓷药,将其捣碎后取出。倾倒溶液时,标签要对手心,以免试液污染或腐蚀标签。一般性试剂溶液只需用量筒量取即可;标准溶液量取前,首先要充分摇匀试液,然后用校正过的并已用标准溶液润洗后的吸量管或移液管准确定量量取。取出的试剂不可倒回原瓶,取完试剂随手将瓶盖盖好,切不可“张冠李戴”,以防沾污。

5. 使用标准溶液前,应把试剂充分摇匀,确保浓度均匀一致。

6. 打开易挥发试剂瓶塞时,不可把瓶口对准自己或他人脸部。在夏季由于气温高试剂瓶中很容易冲出气液,最好把瓶子在冷水中浸一段时间再打开瓶塞。取完试剂后要盖紧瓶塞。放出有毒、有味气体的瓶子还应该用蜡封口。

7. 剧毒试剂如氰化物、三氧化二砷、二氯化汞等,必须特别妥善保管和安全使用。

二、分析用纯水

在仪器分析实验中,溶解、稀释和配制溶液均应采用一定级别的实验用纯水。我国国家标准 GB 6682—92《分析实验室用水规格和实验方法》将适用于化学分析和无机痕量分析等实验用水分为 3 个级别:一级水、二级水和三级水。表 1-3 列出了各级分析用纯水的规格。

表 1-3 分析用纯水的规格

项 目	一级水	二级水	三级水
外观(目视观察)	无色透明液体		
pH 范围(25℃)	— ^①	— ^①	5.0~7.5
电导率(25℃)/(mS/m)	0.01 ^②	0.10 ^②	0.50
可氧化物质(以 O 计)/(mg/L)	— ^③	0.08	0.4
吸光度(254nm,1cm 光程)	0.001	0.01	—
蒸发残渣(105℃±2℃)/(mg/L)	— ^③	1.0	2.0
可溶性硅(以 SiO ₂ 计)/(mg/L)	0.01	0.02	—

① 一级水、二级水纯度较高,其真实 pH 难以准确测定,不作规定。

② 一级水、二级水的电导率需用新配制的水测定。

③ 一级水纯度较高,难以测定可氧化物和蒸发残渣其限量,不作规定。

一级水可用二级水经过石英设备蒸馏或离子交换混合床处理后,再经 $0.2\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤制取。不可储存,使用前制备。使用时可放在石英或聚乙烯塑料容器中。适用于有严格要求的分析实验,包括对颗粒有要求的试验,如高压液相色谱分析用水。

二级水可用多次蒸馏或离子交换等方法制取。储存于密闭的、专用聚乙烯容器中。适用于无机痕量分析等实验,如原子吸收光谱分析用水。

三级水可用蒸馏或离子交换等方法制取。储存于密闭的、专用聚乙烯容器中,也可使用密闭的专用玻璃容器储存。适用于一般化学分析实验。

储存水的新容器在使用前需用盐酸溶液(20%)浸泡 2~3 天,再用待储存的水反复冲洗,然后注满,浸泡 6h 以上方可使用。

实验室使用的蒸馏水,为保持纯净,蒸馏水瓶要随时加塞,专业虹吸管内外均应保持干净。蒸馏水瓶附近不要存放 HCl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等易挥发试剂,以防污染。用洗瓶取水时,不要取出其塞子和吸管,也不要将蒸馏水瓶上的虹吸管插入洗瓶内。

目前市场上出售的作为饮用水的“纯净水”、“蒸馏水”能否作为化验室分析用水,主要看其经过检验,是否达到国家标准规定的分析实验室用水规格,达到标准规定的水方可用于化验工作。一般化验工作用的纯水可用测定电导率和化学方法检验。而分析实验室用水并不控制细菌等指标,因此不能作为饮用水。

仪器分析实验用水根据实验要求主要为二级水或一级水。

第三节 实验预习

仪器分析实验相对来说难度较大,实验步骤多,实验仪器操作复杂,实验前必须对实验内容进行认真、充分的学习,做好预习,以避免在实验中出现差错而影响实验的进行,主要从以下几个方面做好预习。

1. 认真阅读教材,明确实验的基本原理和方法。
2. 了解实验的基本内容、实验步骤及注意事项。
3. 了解本次实验所使用的仪器,进而熟悉它的结构、原理和使用方法。
4. 对实验过程中的步骤要熟练掌握,合理安排,以免互相影响而造成分析误差。
5. 对实验中的试剂要了解其作用及其配制方法,有些试剂的加入顺序不可颠倒,要引起足够的重视。
6. 仪器使用过程中的关键过程要熟记于心,以免发生意外事故,造成不必要的损失。使用电器设备时,应特别小心,切不可用湿的手去开启电闸和电器开关。凡是漏电的仪器不要使用,以免触电。
7. 明确本次实验的目的、要求及其实验要点,以便能达到预期的效果。
8. 预习报告应简单明了,不要生搬硬套,照抄书本;实验中有些数据及常数要事先写好,并设计好本次实验的原始实验数据的记录表格。

教师实验前要检查预习报告,并帮助学生写好预习报告。并根据实验的基本原理和方法,实验前向学生提出简单的问题,检查学生的预习情况,符合要求后方可进行实验。

写好实验报告是完成实验的一个必不可少的重要环节。实验报告应包括以下项目:实验名称、实验日期、简明实验原理、实验仪器类型与型号、主要实验步骤或主要实验条件、实验数据及其处理以及结果、讨论等。对实验结果的分析与讨论是实验报告的重要部分,其内容无固定模式,但是可涉及诸如对实验原理的进一步深化理解,做好实验的关键及自己的体会,实验现象的分析和解释,结果的误差分析以及对该实验的改进意见等方面。以上内容学生都可就其中体会较深者讨论一项或几项。

第四节 实验数据处理及记录

一、有效数字运算规则

有效数字是指在分析工作中实际能测量到的数字。它包括所有的有效数字和最后一位可疑数字。有效数字不仅表明数值的大小,也反映出测量的准确程度。记录测量数据和计算结

果时, 不仅都必须有效数字, 而且保留的位数也应与测量方法和使用仪器的精度相适应。

(一) 有效数字的修约规则

在分析测定过程中, 往往包括几个测量环节, 然后根据测量所得数据进行计算并求得分析结果。当测量数据的有效数字位数不同时, 计算中就要考虑对多余的数字进行修约。修约数字时应按“四舍六入五留双”的原则, 即当尾数 ≥ 6 时, 进入; 尾数 ≤ 4 时, 舍去; 当尾数恰好为 5 而后面数为“0”时, 若 5 的前一位是奇数则入, 是偶数(包括 0)则舍; 若 5 后面还有不是 0 的任何数皆入。注意: 数字修约时只能对原始数据进行一次修约到需要的位数, 不能逐级修约。单位换算时要特别注意写清有效数字位数。

(二) 加减法运算

几个数字相加减时, 应以各数字中小数点后位数最少(绝对误差最大)的数字为依据, 决定结果的有效数字位数。

(三) 乘除法运算

几个数字相乘除时, 应以各数字中有效数字位数最少(相对误差最大)的数字为依据决定结果的有效位数。若某个有效数字的第一位有效数字 ≥ 8 时, 则有效数字的位数应多算一位(相对误差接近)。如标准溶液的浓度为 0.0980mol/L , 已接近 0.1000mol/L , 因此可粗略地认为它是 4 位有效数字。

(四) 常数的有效位数

计算中遇到常数, 如阿伏伽德罗常数、气体常数、 π 、 e 等公式中的准确数以及倍数、幂次数等自然数, 可视为无限多位有效数字, 因此其位数多少不影响最后的取值。即在计算中需要几位, 可以取几位。如 π 取两位数时为 3.1, 取三位数时为 3.14 等。

(五) 分析结果的数据应与技术要求量值的有效位数一致

对于高含量组分($>10\%$), 一般要求以四位有效数字报出结果; 对于中等含量的组分($1\% \sim 10\%$), 一般要求以三位有效数字报出结果; 对于微量组分($<1\%$), 一般只以二位有效数字报出结果。测定杂质含量时, 若实际测得值低于技术指标一个或几个数量级, 可用“小于”该技术指标来报结果。

用计算器进行运算, 在读取最后结果时, 必须按照上述规则决定取舍, 保证适当位数的有效数字。

二、可疑数据的取舍

在分析工作中, 以正常和正确的操作为前提, 通过一系列平行测定所得到的数据中, 有时会出现某一数据与其他数据相差较大的现象, 这样的数据是值得怀疑的, 称为可疑值。对于有明显原因造成的可疑值, 应予舍去, 而对于找不出充分理由的可疑值, 则应慎重处理, 既不能一概保留, 也不能随意舍弃, 应根据数理统计的规律, 判断这些可疑值是否合理, 再行取舍。

在 3~10 次的测定数据中, 有一可疑值时, 可采用 Q 检验法决定取舍; 若有两个或两个以上可疑值时, 宜采用格鲁布斯法决定取舍。

(一) Q 检验法

1. 将测定数据按大小顺序排列, 即 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ 。

2. 计算可疑值与最邻近数据之差, 除以最大值与最小值之差, 所得商为 Q 值。由于测得值是按顺序排列, 所以可疑值可能出现在首项或末项。

若可疑值出现在首项, 则

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (\text{检验 } x_1)$$

若可疑值出现在末项, 则

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (\text{检验 } x_n)$$

3. 查表 1-4, 求得 $Q_{0.90}$, 若 $Q_{\text{计算}} > Q_{0.90}$ 则舍去该可疑值, 否则保留。表中“ $Q_{0.90}$ ”表示这样处理的可靠程度 (即置信度) 为 90%。

表 1-4 90%置信度的 Q 值

测定次数(n)	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41

(二) 格鲁布斯法

1. 将测定数据按大小顺序排列, 即 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ 。

2. 计算平均值 $\bar{x}$ 及标准偏差 S 。

3. 由于测得值是按顺序排列, 所以可疑值可能出现在首项或末项。

若可疑值出现在首项, 则

$$T_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{S} \quad (\text{检验 } x_1)$$

若可疑值出现在末项, 则

$$T_n = \frac{x_n - \bar{x}}{S} \quad (\text{检验 } x_n)$$

4. 根据测定次数 n 及置信度的要求, 查表 1-5 得临界值 T , 若 T_1 (或 $T_n > T$), 则舍去该可疑值, 否则保留。

表 1-5 格鲁布斯法检验中的临界值

测定次数(n)	置信度		测定次数(n)	置信度	
	95%	99%		95%	99%
3	1.15	1.15	12	2.41	2.54
4	1.48	1.50	13	2.46	2.70
5	1.71	1.76	14	2.51	2.76
6	1.89	1.97	15	2.55	2.81
7	2.02	2.14	16	2.59	2.85
8	2.13	2.27	17	2.62	2.89
9	2.21	2.39	18	2.65	2.93
10	2.23	2.48	19	2.68	2.97
11	2.36	2.56	20	2.71	3.00

使用格鲁布斯法应注意如下事项。

1. 如可疑值有两个或两个以上, 而且都在平均值的同侧, 设为 x_1, x_2 , 则首先检验 x_2 , 此时测定次数应取 $n-1$, 若 x_2 属应舍去的数据, 那么 x_1 自然也应予舍去。若检验结果表明 x_2 不应舍去, 则再进一步按测定次数为 n 检验 x_1 。

2. 如可疑值有两个或两个以上, 而且分布在平均值的两侧, 应先检验其中离平均值较近的一个, 即离平均值绝对值较小的一个, 此时测定次数应取 $n-1$ 。若该数据经检验属应舍去的数据, 那么离平均值较远的可疑值自然也应予舍去。若检验结果表明离平均值绝对值较小的一个不应舍去, 则再进一步按测定次数为 n , 检验离平均值较远的可疑值的取舍。

对于测定次数较少的实验, 可疑值的取舍应采取谨慎的态度, 尤其在计算值与查得的临界值接近时, 最好增加 1~2 次平行测定, 然后再决定可疑值取舍。

三、平均值的置信区间

在完成一次分析测定后，一般是把测定数据的平均值作为结果报出。但在要求准确度较高的分析试验中，仅给出测定结果的平均值是不够的，还应给出测定结果的可靠性和可信度，用以说明总体平均值（ μ ）所在的范围（置信区间）和落在此范围内的概率（置信度）。

置信区间是指在一定的置信度下，以测定平均值（ $\bar{x}$ ）为中心，包括总体平均值 μ 在内的可靠性范围。在消除了系统误差的前提下，对于有限次的测定，平均值的置信区间为

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

式中 $\bar{x}$ ——有限次数测定的平均值；

S ——标准偏差；

n ——测定次数；

t ——置信因数，随测定次数与置信度而定，见表 1-6；

$\pm t \frac{S}{\sqrt{n}}$ ——围绕平均值的置信区间。

表 1-6 不同置信度和不同测定次数的 t 值

测定次数(n)	置信度				测定次数(n)	置信度			
	90%	95%	99%	99.5%		90%	95%	99%	99.5%
2	6.314	12.706	63.657	127.32	8	1.895	2.365	3.500	4.029
3	2.920	4.303	9.925	14.089	9	1.860	2.306	3.355	3.832
4	2.353	3.182	5.841	7.453	10	1.833	2.262	3.250	3.690
5	2.132	2.776	4.604	5.598	11	1.812	2.228	3.169	3.581
6	2.015	2.571	4.032	4.773	12	1.725	2.086	2.845	3.153
7	1.943	2.447	3.707	4.317	∞	1.645	1.960	2.576	2.807

置信度是指以测定结果的平均值为中心，包括总体平均值落在 $\mu = \bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}}$ 区间的概率，置信度的高低说明估计的把握程度大小。

如查表 1-6， $n=4$ ，置信度为 95% 时， $t=3.182$ ，当 $\bar{x}=9.55\%$ ， $S=0.12\%$ 时，则

$$\mu = 9.55\% \pm 3.182 \times \frac{0.12\%}{\sqrt{4}} = (9.55 \pm 0.19)\%$$

即置信度为 95% 时置信区间为 $(9.55 \pm 0.19)\%$ ，说明组分含量在 $(9.55 \pm 0.19)\%$ 范围内的可能性为 95%。

四、实验数据的记录及表示方法

记录的原始数据不得随意涂改，如需废弃某些记录的数据，应以“—”划掉重记。不允许为了追求分析结果的一致性而抄袭和拼凑数据。取得实验数据后应以适当的方法表示出来，通常有列表法、图解法和数学方程表示法等三种方法，可根据具体情况选择其中一种表示方法。

下面分别介绍三种方法。

(一) 列表法

将一组实验数据中的自变量和因变量的数值按一定形式和顺序一一对应列成表格。列表时要注意以下问题。

1. 每一表格应有完全而又简明的表名，在表名不足以说明表中数据含义时，则在表名或表格下面再附加说明，以使表格更完整。

2. 表格中每一横行和纵行要有名称和单位，如不加说明即可了解的情况下，应尽可能

用符号表示,符号后面要用国标的单位表示。

3. 如需绘制工作曲线时,自变量的数值常取整数或其他方便的值,其间距最好均匀,按递增或递减的顺序排列。其他数据的记录应按实验的要求,如实准确记录,并可将某些计算结果在实验结束后也记录在表格中,如实验偏差、计算结果的平均值等。

4. 表中所列数值的有效数字位数应取舍得当,应按仪表的刻度或显示,记录所示的全部有效数字,即要求记录至最小分度值的后一位(末一位是最小分度值内的估计值)。数值为零时应记为“0”,数值空缺时应记为“—”。

列表法简便易行,表达清晰,一目了然,可同时表示几个变量之间的变化情况。实验的原始数据一般用列表法记录。

(二) 图解法

将实验数据按自变量与因变量的对应关系绘制成图形,能够把变量间的变化趋势,如极大值、极小值、转折点、周期性以及变化速率等重要特性直观地显示出来,便于进行分析。

1. 曲线的绘制

为了能够把实验数据正确地绘制成图形,应注意以下几点。

(1) 将自变量与因变量首先绘制成表格,并标出其对应的单位。

(2) 选择合适的图纸,通常多用直角毫米坐标纸,有时也用半对数坐标纸或对数坐标纸。

(3) 通常以 X 轴代表自变量, Y 轴代表因变量,每个坐标轴需注明名称和单位。对于直角毫米坐标纸,每格所代表的变量值以 1、2、4、5 等数量最为方便,避免采用 3、6、7、9 等数量。选取的数值应与实验数据的精度相适应。

(4) 把数据画在坐标纸上时,可用圆点“·”表示横坐标与纵坐标的交点,“·”的大小粗略表示该点的误差范围。取点实验时,可根据具体情况,在重要的位置可多取几个点,如化学计量点附近、吸收曲线的最大吸收峰波长附近等;而在非重点位置可少取几个,只要能代表曲线的发展趋势即可。若在一张图纸上表示几组不同的测量值时,则各组数据应选择不同的符号,以示区别。但一张图纸上最好不要画更多的图形。

(5) 绘制直线(或曲线)时,要求不在直线(或曲线)上的点尽量分布在直线(或曲线)的两侧,准确度最高。对于个别远离直线(或曲线)的点,应检查测量和计算中是否有误,最好重新复测验证;如原测量确属无误,应引起重视,并在该区间内重复进行更仔细的测量以及适当增加该点两侧测量点的密度。

(6) 绘制时根据实践情况,直线要尽量画直;曲线要尽量圆滑,为使曲线各点连接处光滑,可以使用曲线板,但每次只能描 $1/3 \sim 2/3$ 段为宜。

(7) 实验数据绘图,每图应有简明的标题,并注明取得数据的主要实验条件,作者姓名以及实验日期等,便于进行查找。

2. 图解法的应用

(1) 通过变量之间的定量关系,求未知物含量。如仪器分析中的标准曲线法即属此类,由标准曲线上查得的数据,从而计算出待测组分的含量。

(2) 求函数的极值或拐点。如紫外-可见分光光度法中,由吸收曲线可求出最大吸收峰波长,由电位滴定的拐点求滴定终点。

(3) 求某些常数值。如紫外-可见分光光度法中,由标准工作曲线的斜率可求出其吸光系数,从而判断显色反应的灵敏度;电位滴定中弱酸的滴定曲线可求弱酸的离解常数。

(4) 用曲线外推法求值。原子吸收光谱法中为消除基体效应的影响,利用标准加入法进行定量分析时,就是由标准加入法的工作曲线外推,求出待测组分的含量。

在利用外推法时要注意：外推的范围及其邻近变量之间应呈线性关系或近似线性关系；外推部分应以虚线表示，且其范围与实际测量范围不能相距太远，外推坐标轴上的坐标及单位，应与绘制曲线时的坐标及单位完全相同。

(三) 数学方程表示法

仪器分析的实验数据自变量与因变量之间多呈直线关系，或是经过适当变换后，表现出直线关系。许多分析方法都是利用这一特性由工作曲线查得待测组分的含量，进行定量分析。但实际上由于测量误差是不可避免的，所有的实验点都在同一直线上的情况较少，特别是在测量误差较大，实验点比较分散时，仅凭眼睛观察各实验点的分布趋势和走向，绘制合理的直线较困难，即使勉强绘制出直线，其测定误差也较大。这时可对数据进行回归分析，以数学方程的表示方法，描述自变量与因变量之间的关系，较为妥当。

对于自变量只有一个的回归分析称为一元线性回归分析，也是仪器分析方法中使用较多的。实际分析中可采用两种方法进行一元线性回归分析：平均值法和最小二乘法。

(1) 平均值法 根据在一组测量中，正负偏差出现概率相等的原理，在最佳的直线上，偏差的代数和为零。设实验数据可归纳为直线方程：

$$y = ax + b$$

式中， x 为自变量； y 为因变量； a 与 b 是两个待定的常数。将 n 对实验数据依次代入上式，可得 n 个方程。由于每个方程都含有 a 和 b 两个常数，将 n 个方程分成两组，各组方程的数目相等或接近相等，再将两组方程相加，则得两个新的方程：

$$\sum_{i=1}^k y_i = a \sum_{i=1}^k x_i + kb$$

$$\sum_{i=k+1}^n y_i = a \sum_{i=k+1}^n x_i + (n-k)b$$

联立并解上述方程，即可求得常数 a 和 b 。

【例 1-1】 根据下列数据

x	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00
y	0.500	1.010	1.525	2.120	2.536	3.350	3.610	4.231

求回归直线方程。

解 将数据依次代入 $y = ax + b$ 方程，并将其分为两组得：

$$\begin{array}{rcl} 0.500 & = & 1.00a + b \\ 1.010 & = & 2.00a + b \\ 1.525 & = & 3.00a + b \\ +) & 2.120 & = 4.00a + b \\ \hline 5.155 & = & 10.00a + 4b \end{array} \quad \begin{array}{rcl} 2.536 & = & 5.00a + b \\ 3.350 & = & 6.00a + b \\ 3.610 & = & 7.00a + b \\ +) & 4.231 & = 8.00a + b \\ \hline 13.727 & = & 26.00a + 4b \end{array}$$

联立得两个方程：

$$\begin{array}{l} 5.155 = 10.00a + 4b \quad \text{①} \\ 13.727 = 26.00a + 4b \quad \text{②} \end{array}$$

解方程得： $a = 0.536$ ， $b = -0.051$

所以回归直线方程为 $y = 0.536x - 0.051$

(2) 最小二乘法 在一组测量中，各实验点与回归直线间都存在或正或负的偏差，但是偏差的平方和均为正值。如果各点对某一直线的偏差平方和最小，则该直线为最佳的回归直线。基于这一原理，对于方程

$$y = ax + b$$

其常数 a 和 b 可推导出:

$$a = \frac{\sum xy - \frac{1}{n} \sum x \sum y}{\sum x^2 - \frac{1}{n} (\sum x)^2}$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

回归方程的数字运算中, 由于数据较多, 而且手续较繁, 容易出错, 最好在得出回归方程后进行验算, 其方法之一是检验下式是否成立;

$$\sum y = a \sum x + nb$$

【例 1-2】 根据例 1-1 数据, 用最小二乘法求回归直线方程。

解 根据例 1-1 数据列表计算

x	y	xy	x^2
1.00	0.500	1.00	0.500
2.00	1.010	4.00	2.020
3.00	1.525	9.00	4.575
4.00	2.120	16.00	8.480
5.00	2.536	25.00	12.680
6.00	3.350	36.00	20.100
7.00	3.610	49.00	25.270
8.00	4.231	64.00	33.848
$\sum x = 36.00$	$\sum y = 18.882$	$\sum xy = 107.473$	$\sum x^2 = 204.00$

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} = \frac{36.00}{8} = 4.50 \quad \bar{y} = \frac{\sum y}{n} = \frac{18.882}{8} = 2.360$$

$$(\sum x)^2 = 36.00^2 = 1296$$

$$a = \frac{\sum xy - \frac{1}{n} \sum x \sum y}{\sum x^2 - \frac{1}{n} (\sum x)^2} = \frac{107.473 - \frac{1}{8} \times 36.00 \times 18.882}{204.00 - \frac{1}{8} \times 1296} = 0.536$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x} = 2.360 - 0.536 \times 4.50 = -0.052$$

直线回归方程为: $y = 0.536x - 0.052$

验算: $\sum y = 18.882$, $a \sum x + nb = 0.536 \times 36.00 + 8 \times (-0.052) = 18.880$, 经验算, 计算无误。

例 1-1 和例 1-2 结果非常接近, 说明两种方法都可以求出一元线性回归方程, 最小二乘法虽然麻烦, 但其结果更为准确, 且更具统计意义。

使用最小二乘法时应注意如下事项。

(1) 计算过程中, 不可过早地修约数字, 应等获得 a 和 b 的具体数值时, 才进行合理的数字修约。

(2) a 的有效数字位数应与自变量 x 的有效数字位数相等或最多比 x 多保留一位有效数字; b 的最后一位数, 则和因变量 y 数值的最后一位数取齐或最多比 y 多保留一位有效数字。

在实验报告或论文中, 如果用回归分析得出回归方程, 往往还要计算出相关系数 r , 因为在有些实验中, 两个变量之间并不呈十分严密的线性关系, 数据的偏差较大, 这时即使采