

高等学校教材

# 仪器分析实验

(第二版)

苏克曼 张济新 主编



高等教育出版社

高等学校教材

内容提要

# 仪器分析实验

第二版

苏克曼 张济新 主编  
王氢 胡坪 章建康 等编

高等教育出版社

## 内容提要

本书是与朱明华编的面向 21 世纪课程教材《仪器分析》(第三版)配套的实验教材。

本书共分十三章,内容涉及色谱、电分析化学、光谱、核磁共振波谱和质谱等分析方法。在保持原教材的特点,即实用、适用、简便和先进的基础上,结合新世纪科学技术发展的趋势及仪器分析本学科的进展,对《仪器分析实验》(第一版)进行了修订,删除过于陈旧、落后的实验仪器,代之以较新的、有代表性且适合于教学用的仪器,适当增加了与生命科学、环境保护等有关的新实验内容。

本书可用作高等院校化工和应用化学专业仪器分析实验教材,也可供相关专业选用和参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/苏克曼,张济新主编. —2版. —北京:高等教育出版社,2005.5  
ISBN 7-04-016094-3

I. 仪... II. ①苏... ②张... III. 仪器分析-实验  
-高等学校-教材 IV. O657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 139888 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 周传红 封面设计 刘晓翔 责任绘图 尹莉  
版式设计 范晓红 责任校对 杨雪莲 责任印制 孔源

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街 4 号  
邮政编码 100011  
总 机 010-58581000

经 销 北京蓝色畅想图书发行有限公司  
印 刷 北京星月印刷厂

开 本 787×960 1/16  
印 张 16  
字 数 280 000

购书热线 010-58581118  
免费咨询 800-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landaco.com>  
<http://www.landaco.com.cn>

版 次 1994 年 5 月第 1 版  
2005 年 5 月第 2 版  
印 次 2005 年 5 月第 1 次印刷  
定 价 17.10 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 16094-00

## 第二版修订说明

本教材自1994年出版以来已有十年,在此期间科学技术的飞速进步大大促进了仪器分析方法、技术以及分析仪器的的发展,仪器分析理论课程的教学水平正在不断提高,实验教学理应跟上形势。根据兄弟院校在使用本教材中提出的意见以及编者们在自身教学实践过程中发现的问题深感有必要对本教材进行修订,以便于跟上仪器分析学科发展的步伐,使实验教学在培养学生综合素质和创新能力方面发挥应有的作用。

本次修订在保持原教材编写的指导思想和风格,即实用、适用、简便和先进的基础上,根据学科发展趋势和实验教学的特点,将各章中的“仪器部分”作为修订重点,而“实验部分”不作太大变动。具体的增、删内容如下:

1. 鉴于分析仪器更新换代速度较快,原书中许多型号的仪器已经淘汰,故修订时删除了过于陈旧、落后的仪器,代之以目前较新的、有代表性且又适合于教学实验用的仪器。如第二章删去GC 102G型气相色谱仪,新增GC-7890T型和GC-112A型气相色谱仪;第三章新增KLC 321型和HP 1100型高效液相色谱仪;第四章删去ZD-2型酸度计,新增pHS-3C型酸度计;第六章新增KLT-1型通用库仑仪;第八章以3200型原子吸收光谱仪替换原有的301型;第九章删去72型分光光度计;第十章删去751-G型紫外分光光度计,新增TU-1800PC型仪器;第十一章增加AVATAR 360型傅里叶变换红外光谱仪、第十三章以HP 5973 MSD气相色谱-质谱联用仪替代原有的M-80型质谱仪。

2. 目前同类分析仪器的规格、型号繁多,操作步骤不尽相同,为了增加本书的适用性,修订时将原书中部分针对某一具体型号仪器(主要是一些由计算机控制的大型分析仪器)的“操作步骤”改为指出同类仪器操作中共同点的“操作要领”。如第三章中的HP 1100型高效液相色谱仪、第十章中的TU-1800PC紫外分光光度计、第十一章的AVATAR 360型傅里叶变换红外光谱仪、第十三章的HP 5973 MSD气相色谱-质谱联用仪等。

3. 计算机技术的快速发展,使微机大量应用于分析仪器的控制和数据处理。修订时注意选择部分由计算机控制的比较先进的仪器,如GC-112A气相色谱仪、HP 1100型高效液相色谱仪、TU-1800PC紫外分光光度计、AVATAR 360型傅里叶变换红外光谱仪、HP 5973 MSD气相色谱-质谱联用仪等。并介绍了计算机进行数据处理的一般技术。如在第一章中增加了有关Microsoft Excel软件应用的基本知识,而删去“微处理器与袖珍计算机在分析化学中的应用

概述”一节;在第二章中介绍了色谱工作站;在第十三章中介绍了质谱工作站等。

4. 在实验内容方面适当增加了涉及新的分析技术的实验。新增实验有:第二章的“香水成分的毛细管气相色谱法分析”,第八章的“石墨炉原子吸收光谱法测定菜叶中铅的含量”,第十二章的“氢核磁共振谱法定量测定乙酰乙酸乙酯互变异构体”,第十三章的“气相色谱-质谱联用定性鉴定混合溶剂的成分”。在选用分析对象方面更多地考虑与环保、食品及药物有关的试样,如第三章的“高效液相色谱法测定饮料中的咖啡因”,第八章的“石墨炉原子吸收光谱法测定菜叶中铅的含量”,第九章的“洋葱皮中总黄酮的分析”等。

5. 在保持实验内容基本不变的情况下,用较为安全的试剂和试样替代一些毒性较大的试剂和试样。如在实验 2-2、2-4、2-5、2-7 用脂肪族化合物正己烷、正庚烷、丁酮等替代苯等芳香族化合物;在实验 10-3 中用乙醇替代甲醇为溶剂等,使实验过程更加安全并尽可能减少对环境的污染。

除此之外还对书中的内容细节、文字表述及附图、附表等作了全面修订。

参加修订工作的有张济新(第一章)、胡坪(第二和第三章)、王氢(第四~第六章)、章建康(第七和第八章)和苏克曼(第九~十三章)。全书由苏克曼和张济新统稿整理。

在本书修订过程中,得到了华东理工大学化学实验中心仪器分析实验室各位同事的支持;修订稿由《仪器分析》编者,华东理工大学朱明华教授审阅,并对书稿提出了宝贵的意见和建议,在此一并表示衷心的感谢。

修订者

于华东理工大学,上海

2004.9

# 第一版前言

我校在为应用化学等专业开设仪器分析课程的同时,十多年来陆续编写、修订和扩充《仪器分析实验讲义》,本教材就是在该讲义的基础上,汲取和参考兄弟院校的教学经验整理编写而成的。本教材可与朱明华编《仪器分析》(第二版)(高等教育出版社出版)教材配套使用。

随着科研和生产的发展,仪器分析方法在分析检测工作中的比重越来越大,因而仪器分析课程在化学、应用化学专业、化工类专业及其他有关专业教学计划中的地位日益显得重要。为适应这一需要,本书在编写过程中力图通过实验训练,使学生加深理解各种仪器分析方法的基本原理、初步熟悉各类典型仪器的基本构造并掌握其操作方法,以期达到对学生进行应有素质和技能的培养。

本书对实验内容的选择,主要依据以下几个原则:

1. 实用 除少数验证性实验外,对于涉及含量测定的实验尽量选用各实验室实际使用的常规的分析方法;
2. 适用 选择实验时考虑到多数院校实验室现有的设备条件,或采用易于自行装配的较为简单的设备,以便各校开出尽可能多的实验;
3. 简便 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;
4. 先进 考虑到科学技术的发展,适当安排一些使用较高档次的精密仪器进行实验,或可组织一些参观及示范实验,以利学生开阔眼界。

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,对实验内容有比较清晰的了解,以期取得良好的实验效果。

在处理实验数据时,本书特意介绍与安排一些用 BASIC 语言编制的计算程序,供有条件的实验室使用,以发挥计算机辅助教学的作用,促进教学手段的革新与提高。

本书第一、四、五、六、九章由张济新编写,第二、三、七、八、十、十一、十二、十三章由孙海霖编写,全书由朱明华、张济新统稿整理。在编写过程中编者曾得到华东化工学院分析化学教研组诸同事的支持。本书初稿承全国工科应用化学专业教材委员会委员王耀光教授和张世森教授审阅和该委员会中有关分析化学的委员的集体讨论,又经北京大学技术物理系和化学系部分专家的审阅,在审阅

过程中,各位专家提出了许多宝贵的意见和建议,对本书的质量起到很好的保证作用,对此一并表示诚挚的谢忱。

我们恳切希望读者对书中不妥之处,不吝提出批评和建议,以促进教材质量的不断提高,编者谨致谢意。

编者

于华东化工学院,上海

1992.1

# 目 录

第一章 绪论	1
1.1 仪器分析实验的目的和要求	1
1.2 误差	1
1.3 数据处理	2
1.3.1 有效数字及其运算规则	2
1.3.2 可疑数据的取舍	3
1.3.3 平均值的置信区间	5
1.3.4 实验数据的表示方法	7
参考资料	13
第二章 气相色谱分析	14
2.1 概述	14
2.2 实验部分	15
实验 2-1 填充色谱柱的制备	15
实验 2-2 填充色谱柱的柱效测定	19
实验 2-3 气相色谱中色谱柱的 $H-u$ 曲线的测绘	21
实验 2-4 气相色谱定性分析——纯物质对照法	23
实验 2-5 定量校正因子的测定	25
实验 2-6 丁烷混合气的气相色谱分析——归一化法定量	27
实验 2-7 乙酸正丁酯中杂质的气相色谱分析——内标法定量	29
实验 2-8 香水成分的毛细管气相色谱分析	33
2.3 仪器部分	34
2.3.1 气相色谱仪简介	34
2.3.2 主要部件	34
2.3.3 典型气相色谱仪的操作步骤	40
2.3.4 进样操作要点	45
2.3.5 色谱工作站	46
参考资料	47
第三章 高效液相色谱分析	48
3.1 概述	48
3.2 实验部分	49
实验 3-1 高效液相色谱柱效能的测定	49



实验 3-2 饮料中咖啡因的高效液相色谱分析——外标法定量 .....	51
实验 3-3 离子色谱法测定水样中 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 的含量 .....	53
3.3 仪器部分 .....	59
3.3.1 高效液相色谱仪简介 .....	59
3.3.2 主要部件 .....	59
3.3.3 典型仪器的操作方法 .....	65
参考资料 .....	69
<b>第四章 电位分析与离子选择性电极</b> .....	71
4.1 概述 .....	71
4.2 实验部分 .....	72
实验 4-1 乙酸的电位滴定分析及其解离常数的测定 .....	72
实验 4-2 $H_2SO_4$ 和 $H_3PO_4$ 混合酸的电位滴定 .....	75
实验 4-3 用氟离子选择性电极测定水中微量 $F^-$ ——标准曲线法 .....	78
实验 4-4 用氯离子选择性电极测定微量 $Cl^-$ ——标准加入法和 Gran 作图法 .....	80
实验 4-5 氯离子选择性电极选择性系数的测定 .....	85
4.3 仪器部分 .....	89
4.3.1 pH5-2 型酸度计 .....	89
4.3.2 pH5-3C 型酸度计 .....	91
参考资料 .....	92
<b>第五章 极谱分析与伏安分析法</b> .....	94
5.1 概述 .....	94
5.2 实验部分 .....	96
实验 5-1 极谱分析中的极大、氧波及其消除 .....	96
实验 5-2 水样中铜、镉、锌的极谱分析 .....	98
实验 5-3 微量钼的极谱催化波测定 .....	101
实验 5-4 双指示电极电流滴定法测定铜 .....	103
实验 5-5 阳极溶出伏安法测定水样中的铜、镉含量 .....	106
5.3 仪器部分 .....	109
5.3.1 电化学分析仪功能介绍 .....	109
5.3.2 883 型极谱仪简介、操作步骤及其维护 .....	109
5.3.3 汞的安全使用 .....	110
参考资料 .....	111
<b>第六章 库仑分析法</b> .....	112
6.1 概述 .....	112

6.2	实验部分	113
6.2.1	实验 6-1 库仑滴定法测定微量肼	113
6.2.2	实验 6-2 库仑滴定法标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度	116
6.3	仪器部分	119
6.3.1	自行组装的库仑滴定装置简介	119
6.3.2	KLT-1 型通用库仑仪简介及操作步骤	119
	参考资料	121
<b>第七章</b>	<b>原子发射光谱分析</b>	<b>122</b>
7.1	概述	122
7.2	实验部分	123
7.2.1	原子发射光谱定性分析及半定量分析	
7.2.1.1	——CaO 试样中杂质的检测及 Si 和 Mg 含量的测定	123
7.2.2	电感耦合等离子体发射光谱法	
7.2.2.1	——水样中镉、铬等重金属离子含量的测定	127
7.3	仪器部分	131
7.3.1	原子发射光谱分析仪简介及其操作步骤	131
7.3.2	显影液和定影液的配制及感光板的冲洗步骤	138
7.3.3	ICP-AES 仪的操作步骤	140
	参考资料	141
<b>第八章</b>	<b>原子吸收光谱分析</b>	<b>142</b>
8.1	概述	142
8.2	实验部分	143
8.2.1	原子吸收光谱法测定自来水中钙、镁的含量	
8.2.1.1	——标准曲线法	143
8.2.2	原子吸收光谱法测定黄酒中铜、镉的含量	
8.2.2.1	——标准加入法	146
8.2.3	石墨炉原子吸收光谱法测定菜叶中铅的含量	150
8.3	仪器部分	152
8.3.1	原子吸收分光光度计简介	152
8.3.2	主要部件	153
8.3.3	实验条件的选择	156
8.3.4	仪器操作步骤	157
	参考资料	162
<b>第九章</b>	<b>可见光分光光度法</b>	<b>163</b>
9.1	概述	163
9.2	实验部分	163

实验 9-1	邻二氮菲分光光度法测定微量铁的条件试验	163
实验 9-2	邻二氮菲分光光度法测定微量铁	166
实验 9-3	过硫酸铵氧化法光度测定黄铜中的微量锰	169
实验 9-4	铝的二元与三元络合物的某些性质及其比较	171
实验 9-5	洋葱皮中总黄酮的分析	175
9.3	仪器部分	177
9.3.1	721 型分光光度计简介	177
9.3.2	721 型分光光度计操作步骤	179
9.3.3	721 型分光光度计的维护	180
9.3.4	比色皿(吸收池)使用注意事项	180
	参考资料	180
第十章	紫外吸收光谱分析	181
10.1	概述	181
10.2	实验部分	182
实验 10-1	有机化合物的紫外吸收光谱及溶剂效应	182
实验 10-2	利用紫外吸收光谱检查物质的纯度	185
实验 10-3	紫外吸收光谱测定蒽醌粗品中蒽醌的含量和摩尔吸收系数 $\kappa$	189
10.3	仪器部分	191
10.3.1	紫外-可见光分光光度计简介	191
10.3.2	主要部件	191
10.3.3	典型仪器的结构和操作步骤	193
	参考资料	197
第十一章	红外吸收光谱分析	198
11.1	概述	198
11.2	实验部分	199
实验 11-1	聚乙烯和聚苯乙烯膜的红外吸收光谱测绘——薄膜法制样	199
实验 11-2	苯甲酸红外吸收光谱的测绘——KBr 压片法制样	201
实验 11-3	间、对二甲苯的红外吸收光谱定量分析——液膜法制样	204
11.3	仪器部分	207
11.3.1	色散型红外光谱仪	207
11.3.2	傅里叶变换红外光谱仪	211
11.4	萨特勒(Sadtler)红外标准光谱图的查阅方法	213
附表	红外光谱中一些常见基团的吸收频率区域	215
	参考资料	216
第十二章	核磁共振波谱分析	217

---

12.1 概述 .....	217
12.2 实验部分 .....	220
实验 12-1 混合标样和乙苯等试样的氢核磁共振谱测绘和谱峰归属 .....	220
实验 12-2 氢核磁共振波谱法定量测定乙酰乙酸乙酯互变异构体 .....	223
12.3 仪器部分 .....	225
12.3.1 核磁共振谱仪的简介 .....	225
12.3.2 主要部件 .....	226
12.3.3 仪器操作要领 .....	227
参考资料 .....	228
<b>第十三章 质谱分析</b> .....	<b>229</b>
13.1 概述 .....	229
13.2 实验部分 .....	230
实验 13-1 固体试样的质谱测定——直接进样法 .....	230
实验 13-2 气相色谱-质谱联用定性鉴定混合溶剂的成分 .....	235
13.3 仪器部分 .....	238
13.3.1 质谱仪器简介 .....	238
13.3.2 主要部件 .....	239
13.3.3 仪器操作要领 .....	242
参考资料 .....	242

# 第一章 绪 论

## 1.1 仪器分析实验的目的和要求

仪器分析作为现代的分析测试手段,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、结构以至微区内元素的空间分布状态等方面的信息,因而已成为高等学校中许多专业的重要课程之一。要学好仪器分析,必须认真做好仪器分析实验,“纸上得来终觉浅,绝知此事要躬行”。通过仪器分析实验,可以使学生加深理解有关仪器分析的基本原理,并掌握必要的实验基础知识和基本操作技能;同时学习实验数据的处理方法,正确地表达实验结果。这些都是化学工作者及有关科技人员应该具备的条件,通过实验也对学生进行应有素质的培养,因此必须充分重视仪器分析实验课的教学。

由于实验室不可能购置多套同类仪器设备,仪器分析实验教学,一般多采用轮转的方式,因而实验安排与讲课内容通常不能同步进行。在这种情况下,对实验前的预习就提出更高的要求。为此,本教材在每章开头,扼要介绍某类仪器分析的基本原理和特点,并且在每个实验之前,再进一步阐明该实验的要点以及数据处理方法,以便利读者自学,做到在实验之前就能对实验内容有较为清晰的了解,做好各项准备工作,心中有数地走进实验室。

学生在实验中应认真地观察实验现象,准确地记录实验数据与分析结果,积极思考,注意手脑并用,善于发现和解决实验过程中出现的问题,养成良好的实验习惯。

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,其内容虽无固定模式,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,失败的教训及自己的体会,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各个方面。以上内容学生可就其中体会较深者讨论一项或几项。

## 1.2 误差

在分析测试过程的各个环节中,有很多因素影响所得实验结果的准确程度,即人们不能得到绝对无误的真值,只能对测试对象作出相对准确的估计。因此

要求分析工作者必须有正确的误差概念,能够判断误差的种类,找出产生误差的原因,然后有针对性地采取措施,以提高测定的准确度。

鉴于在基础化学分析课程中已经详细阐述过分析测量误差的基本知识,因此在本教材中仅对有关内容作提纲挈领式的概述,以便读者复习和运用。

### 1. 误差分类

实验误差由系统误差与随机误差两部分所组成。

### 2. 误差的来源

(1) 由方法、仪器、试剂和个人等比较确定的、经常性的因素引起的系统误差;

(2) 由偶然的、无法控制的因素引起的随机误差。

### 3. 减免误差的措施

(1) 通过标准方法、标准试样、空白试验、对照试验和仪器校正等途径检出和减免系统误差;

(2) 通过在一定范围内,增加平行测定的次数,减少随机误差。

### 4. 准确度和精密度

(1) 准确度是指测定值  $x$  与真值  $\mu$  相符合的程度;

(2) 精密度是指单次测定值  $x_i$  与  $n$  次测定平均值  $\bar{x}$  的偏差程度。

通常用平均偏差  $d$  和标准偏差  $\sigma$ 、 $s$  表示测定的精密度,计算式为:

$$d = \frac{1}{n} \sum |x_i - \bar{x}| \quad (1-1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (x_i - \mu)^2} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (1-2)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (n \text{ 为有限次数}) \quad (1-3)$$

标准偏差能够比平均偏差更加灵敏地反映测定数据之间的彼此符合程度。

在一般的分析结果报告中,只需列出  $n$ (测定次数), $\bar{x}$ (测定平均值)及  $s$ (标准偏差)三项即可反映出测定数据的集中趋势(准确度)和各次测定数据的分散情况(精密度),而不必一一列出全部数据。

## 1.3 数据处理

### 1.3.1 有效数字及其运算规则

任何测量的准确度都是有限的,如上节所述,人们在实验中只能以一定的近似值表示该测量结果,因此在记录时既不可随意多写数字的位数,夸大测量的精度;也不可轻率少写数字的位数,降低测量的精度。如在酸度计上读取某试液的 pH 为 6.20,若记作 6.2 或 6.200 二者都未能正确如实地反映测量的精度。在小

数点后的“0”也不能任意增加或删除。在进行运算时,还须注意遵守下列规则:

(1) 在舍去多余数字进行修约时,过去多采用简单的“四舍五入”原则,根据我国的国家标准 GB 8187—1987,采用下列原则更为合理。

- ① 在拟舍弃的数字中,若左边的第一个数字 $\leq 4$ ,则舍去;
- ② 在拟舍弃的数字中,若左边的第一个数字 $\geq 6$ ,则进一;
- ③ 在拟舍弃的数字中,若左边的第一个数字为5,其右边的数字并非全部为0,则进一;
- ④ 在拟舍弃的数字中,若左边的第一个数字为5,其右边的数字皆为0,所拟保留的末位数字为奇数时,则进一,若为偶数(包括“0”)时,则不进;
- ⑤ 所拟舍弃的数字,若为两位以上数字时,不得连续进行多次修约,应一次修约到所需要的位数。

(2) 加减运算结果中,保留有效数字的位数应与绝对误差最大的一个数据相同,如

$$3.69 + 28.01348 - 18.9964 = 12.70708 \rightarrow 12.71$$

(3) 乘除运算结果中,保留有效数字的位数应以相对误差最大(即位数最少)的数据为准,如

$$\frac{0.07825 \times 12.0}{6.781} = 0.13848 \rightarrow 0.138$$

在乘、除、乘方、开方运算中,若第一位有效数字 $\geq 8$ 时,则有效数字可以多计一位,如8.25可看作四位有效数字。

(4) 对数计算中,对数小数点后的位数应与真数的有效数字位数相同,如 $[\text{H}^+] = 6.3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,则 $\text{pH} = 8.20$ 。

(5) 计算式中用到的常数如 $\pi$ 、 $e$ 以及乘除因子 $\sqrt{3}$ 、 $\frac{1}{2}$ 等,可以认为其有效数字的位数是无限的,不影响其他数据的修约。

(6) 实验中按照操作规程使用经校正过的容量瓶、移液管时,其体积如10 mL、250 mL,达刻度线时,其中所盛(或放出)溶液体积的精度一般可认为具有四位有效数字。

### 1.3.2 可疑数据的取舍

分析测定中常常有个别数据与其他数据相差较大,成为可疑数据(或称离群值、异常值)。对于有明显原因造成的可疑数据,应予舍去,但是对于找不出充分理由的可疑数据,则应慎重处理,既不可一概保留,也不可随意舍去,应根据数理统计的规律,判断这些可疑数据是否合理,再行取舍。

在3~10次的测定数据中,有一个可疑数据时,可采用 $Q$ 检验法决定取舍;若有两个或两个以上可疑数据时,宜采用Grubbs检验法。现分别介绍如下:

1.  $Q$  检验法

- (1) 将数据从小到大排列为  $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$ ;
- (2) 求出全组数据中最大值与最小值之差  $x_n - x_1$ ;
- (3) 计算可疑数据与其最邻近数据的差值  $(x_2 - x_1)$  或  $(x_n - x_{n-1})$ ;
- (4) 求  $Q$  值:

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (1-4a)$$

或

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (1-4b)$$

- (5) 根据测定次数, 从表 1-1 查得  $Q_{0.90}$ , 若  $Q > Q_{0.90}$  则舍去该可疑数据。 $Q_{0.90}$  的脚注“0.90”表示这样处理的可靠程度(即置信度)为 90%。

表 1-1 90% 置信度的  $Q$  值表

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

## 2. Grubbs 检验法

- (1) 将数据从小到大排列为  $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$ ;
- (2) 计算平均值  $\bar{x}$  及标准偏差  $s$ ;
- (3) 假设  $x_1$  为可疑数据, 则计算  $T_1$ :

$$T_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \quad (1-5a)$$

假设  $x_n$  为可疑数据, 则计算  $T_n$ :

$$T_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad (1-5b)$$

- (4) 根据测定次数  $n$  及对置信度的要求, 从表 1-2 查出临界值  $T$ , 若  $T_1$  (或  $T_n$ )  $> T$ , 则该可疑数据应予舍去。

使用 Grubbs 检验法时要注意:

(1) 如可疑数据有两个或两个以上, 而且都在平均值的同一侧, 假设为  $x_1$  和  $x_2$ , 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  $x_1$  自然也应舍去; 若检验结果表明  $x_2$  不应舍去, 则须进一步按测定次数为  $n$  检验  $x_1$ 。

(2) 如可疑数据有两个或两个以上, 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, 即离平均值偏差绝对值较小的一个, 此时测定次数按  $n-1$  次计算。若该数据经检验应予舍去, 则另一个离平均值较远的可疑数据自然也应舍去; 若检验表明, 离平均值较近的可疑数据并非应舍去的异常值, 则须



按测定次数为  $n$ , 进一步确定另一离平均值较远的可疑数据的取舍。

对于测定次数较少的实验, 可疑数据的取舍应取谨慎态度, 尤其在计算的与查得的临界值相接近时, 最好是增加一次或两次测定, 再行处理, 较为妥当。

表 1-2 Grubbs 检验法的临界值  $T$  表

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

### 1.3.3 平均值的置信区间

对于准确度要求比较高的分析工作, 经过几次平行测定, 除了报告测定的平均值以外, 还应在消除系统误差基础上, 估计出随机误差的影响, 即提出被测组分真值的可能存在范围, 同时说明作出这种估计的把握(即置信度)是多少。

对于  $n$  次测定的分析结果, 可以根据统计的原理, 计算出真值  $\mu$  可能存在的范围(即置信区间)为

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (1-6)$$

式中  $s$  为标准偏差,  $t$  是由测定次数  $n$  和要求的置信度所决定的校正系数, 可从表 1-3 中查得。

表 1-3 对于不同测定次数及不同置信度的  $t$  值

测定次数 $n$	置信度				
	50%	90%	95%	99%	99.5%
2	1.000	6.314	12.706	63.657	127.32
3	0.816	2.920	4.303	9.925	14.089