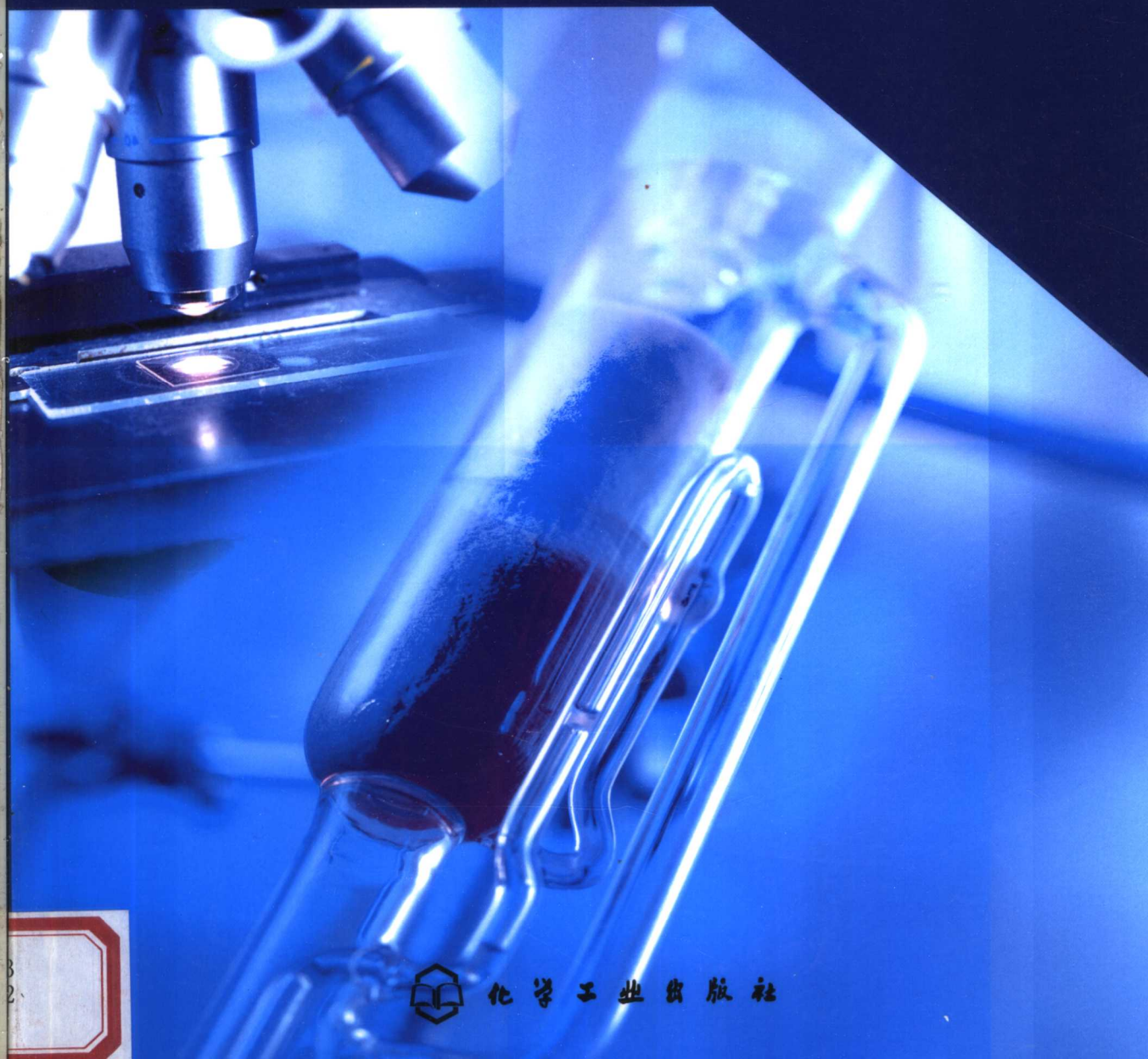


高等学校教材

实验化学原理与方法

第二版

刘洪来 仁玉杰 主编



化学工业出版社

高等学校教材

实验化学原理与方法

第二版

刘洪来 任玉杰 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

实验化学原理与方法/刘洪来, 任玉杰主编. —2 版.
北京: 化学工业出版社, 2007. 7
高等学校教材
ISBN 978-7-122-00672-1

I. 实… II. ①刘…②任… III. 化学实验-高等学校-教材 IV. O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 091131 号

责任编辑: 宋林青 刘俊之
责任校对: 王素芹

装帧设计: 张 辉

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 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15 字数 377 千字 2007 年 8 月北京第 2 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: 24.00 元

版权所有 违者必究

实验化学原理与方法

主 编：刘洪来 任玉杰

第一版编者（按姓氏笔画顺序排列）：

李梅君 肖繁花 邹文樵 张济新

陈大勇 欧 伶 金韬芬 薛晓莺

第二版编者（按姓氏笔画顺序排列）：

王 燕 任玉杰 刘海燕 吴海霞

陈启斌 陈娅如

第二版前言

本书是面向 21 世纪工科化学系列课程改革新体系模式中的第一套《实验化学》教材——《实验化学原理与方法》、《实验化学（I）》和《实验化学（II）》中的一册。在第一版的基础上，配合《实验化学（I）》（第二版）和《实验化学（II）》（第二版）进行了修订。

本书在第一版的基础上，将传统的无机化学、分析化学、有机化学、物理化学基础实验课的教学要求和实验原理归纳为：测量误差和实验数据处理；基本物理量的测量原理与技术；化合物的合成、分离原理与技术；常见离子和官能团的定性分离与鉴定；物质组成分析——滴定分析；物质组成分析——仪器分析；特殊实验技术等 7 章，构建成“实验化学”课程的框架，作为穿插在课程的不同阶段进行讲授的教材，以提高学生的化学实验理论水平，力求使学生能够系统地掌握化学实验方法与技术的共性，提高实验教学的质量。

本书第二版由刘洪来教授和任玉杰教授负责修订，其中第 1、2 章由陈启斌修订，第 3、4 章由陈娅如和吴海霞修订，第 5 章由王燕修订，第 6 章由刘海燕修订，第 7 章由吴海霞和任玉杰编写，附录部分由任玉杰补充和修订，全书由刘洪来教授和任玉杰教授统稿。

本书第二版得以顺利完成，离不开第一版编写人员的辛勤工作，在此向参加第一版编写的所有人员表示深深的谢意。同时感谢虞大红教授在本书第二版编写过程中给予的建议和关注。同时也对关心本书的专家、同行和读者表示衷心的感谢。

限于编者水平，不妥和疏漏之处在所难免，恳请有关专家和读者对本书提出宝贵意见和建议，并致诚挚谢忱。

编 者

2007 年 3 月于华东理工大学

第一版前言

值此世纪之交，化学教育工作者都在考虑应该把怎样的大学化学带入 21 世纪。我校开展了“面向 21 世纪工科化学系列课程改革与实践”的工作，其中组建《实验化学》课程是该系列改革的一个重要组成部分。

鉴于过去无机、分析、有机、物化四门实验分别独立设课的一些缺陷，经过反复研讨，考虑到 21 世纪我国高校在人才培养上，应该强调学科的综合、知识与能力的综合，必须在整体上对学生进行比较系统、完整的化学实验知识与多方位能力的综合培养，因此有必要对工科院校的几门化学实验课程通盘考虑，进行整体优化组合，提高基础实验的教学质量与层次，以满足新世纪对工程技术人才培养的需求。因此组建一门《实验化学》课，是较为理想的途径之一。

由于生物化学的重要性日益被人们重视，因此在组建《实验化学》新课程时，除了包括传统的四门化学实验外，还增加了基础生物化学的有关内容。

实验作为独立的、探索性的实践，有它自身的原理与方法。因此，《实验化学》课除了按物质性质、化学反应、物质分离与分析、物理量测量与有关参数的测求等板块编写《实验化学(I)》、《实验化学(II)》教材外，为提高实验课的理论水平，使学生系统地掌握化学实验方法与技术的共性，加强实验原理与方法的教學，开设了与实验内容配套的《实验化学原理与方法》课，将本教材穿插在不同实验板块中进行讲授。

参加本书编写的有张济新、邹文樵、金韬芬、陈大勇、李梅君、肖繁花、欧伶和薛晓莺等。全书由张济新、邹文樵、陈大勇统稿。

同济大学陈秉垠教授对本书初稿提出了审阅意见和宝贵建议，同时本书初稿曾在校内印成讲义供教学改革试点班级的学生使用。本书付梓前，根据陈秉垠教授的意见和建议，以及在教学中试用情况的反馈，对书稿作了修改。在此对关心本书的专家、同行和读者表示衷心的感谢。

《实验化学原理与方法》分为：测量误差与数据处理，实验室一般知识，基本物理量的测量原理与技术，物质分离原理与操作，化学合成，物质组分分析，常见离子与离子鉴定以及研究方法概述等八章。编者力求以此为框架概括基础化学实验原理与方法的共性。

在以此新框架编写教材过程中，编者深感在内容选取与安排上尚有不尽如人意之处，恳切希望读者对本书提出宝贵意见和建议，并致诚挚谢忱。

编 者

1998 年 8 月于华东理工大学

目 录

第一章 测量误差和实验数据处理	1
一、国际单位制 (SI) 和我国的法定计量单位	1
二、数据记录、有效数字及其运算规则	2
三、误差	4
四、测定结果的数据处理	7
五、误差传递及其应用	9
六、实验数据的整理与表达	12
第二章 基本物理量的测量原理与技术	20
第一节 温度的测量及其控制	20
一、温标	20
二、玻璃液体温度计	22
三、热电偶	26
四、电阻温度计	29
五、饱和蒸气温度计	31
六、恒温槽及其控温原理	32
第二节 压力的测量与控制	35
一、压力单位	35
二、U 形液柱压力计	35
三、气压计使用与读数校正	37
四、电测压力计的原理	39
五、恒压控制	40
六、真空的获得与测量	41
第三节 光学测量	45
一、折射率与阿贝 (Abbe) 折射仪	46
二、旋光角与旋光仪	48
三、光的吸收与分光光度计	49
第四节 电化学测量	52
一、电导、电导率及其测定	52
二、抵消法测定原电池电动势	55
三、参比电极与盐桥	58
四、电极的预处理	59
五、离子选择性电极	60
六、pH 值及其测定	61
第五节 表面测量技术	63
一、关于表面和界面的一些基本概念	63
二、界面分析与检测	65

第三章 化合物合成、分离原理与技术	81
第一节 化合物合成	81
一、无机合成	81
二、有机合成	88
第二节 化合物的分离	102
一、固液分离	103
二、液液分离	106
三、固固分离	111
四、色谱分离	111
五、离子交换分离	116
第四章 常见离子和官能团的定性分离与鉴定	119
第一节 无机物的定性分离和鉴定	119
一、元素及其化合物性质在离子分离鉴定中的应用	119
二、离子的分离	125
三、离子的鉴定	132
四、未知样品的分析	138
第二节 有机化合物的性质实验	140
一、芳烃的鉴定	141
二、卤代烃的鉴定	141
三、醇、醚的鉴定	141
四、醛和酮的鉴定	142
五、羧酸及其衍生物的鉴定	143
六、胺的鉴定	144
第五章 物质组成分析——滴定分析	146
第一节 滴定分析概述	146
一、滴定分析的特点和分类	146
二、滴定分析的方式	147
三、标准溶液	147
四、标准溶液浓度表示法	148
五、滴定分析结果的计算	149
第二节 酸碱滴定法	149
一、滴定曲线	149
二、终点指示方法	153
三、酸碱滴定法的应用	156
第三节 配位滴定法	157
一、EDTA 的性质	157
二、EDTA 与金属离子的配合物	158
三、金属指示剂及其他指示终点的方法	162
四、混合离子的分别滴定	164
第四节 氧化还原滴定法	166

一、条件电极电位	166
二、氧化还原反应的速率及其影响因素	167
三、氧化还原滴定指示剂	168
四、氧化还原滴定法的应用	169
第五节 物质组成分析的一般步骤	173
一、试样的采集和制备	173
二、试样的分解	173
第六章 物质组成分析——仪器分析	176
第一节 电化学分析法	176
一、电化学分析法概述	176
二、电位分析法原理	176
三、电位法测定溶液的 pH 值	177
四、pH 计——酸度计	177
五、电位滴定	178
第二节 分子光谱分析法	179
一、可见-紫外分光光度法	179
二、红外光谱分析法	182
第三节 色谱分析	184
一、气相色谱	185
二、高效液相色谱法	195
第四节 核磁共振波谱法简介	197
一、核磁共振基本原理	197
二、核磁共振波谱仪	198
三、核磁共振谱与有机化合物结构间的关系	198
四、核磁共振谱的应用	200
第五节 质谱分析概述	201
一、质谱仪	201
二、质谱中主要离子峰的类型	202
三、质谱法应用	203
第七章 特殊实验技术	206
第一节 高压反应	206
第二节 无水无氧反应	207
一、实验原理	207
二、实验方法	207
第三节 有机电化学合成反应	209
一、电化学合成原理	209
二、目前电化学的研究方向	209
三、实验方法	210
第四节 有机物的微波合成反应	210
一、微波作用原理	210

二、微波加热的特点	210
三、微波促进反应原理	211
四、微波在有机合成中的应用	211
第五节 有机物的超声合成反应	211
第六节 常用有机溶剂的处理技术	212

附录	218
一、SI 辅助单位、具有专门名称的导出单位与十进倍数的词头	218
二、我国选定的非国际单位制单位	219
三、弱电解质的解离常数 (298K)	219
四、难溶电解质的溶度积常数 (298K)	219
五、常用酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	220
六、常用的缓冲溶液	221
七、配离子的不稳定常数	223
八、常用的恒沸混合物	224
九、标准电极电势 (位) (298K)	224
十、条件电极电势 (位)	225
十一、常见离子和化合物颜色	226
十二、不同温度下, 水的密度、表面张力、黏度、蒸气压	228
十三、国际相对原子质量表 (1997 年)	229

主要参考文献	230
---------------------	-----

第一章 测量误差和实验数据处理

一、国际单位制 (SI) 和我国的法定计量单位

任何一个物理量都是用数值和单位的组合来表示的, 即:

$$\text{数值} \times \text{单位} = \text{量}$$

其中“数值”是将某一物理量与该物理量的标准量进行比较, 所得到的比值, 所以测得的物理量必须注明单位, 否则就没有意义。

我国有明确规定的法定计量单位, 等效采用国际标准, 包括: 国际单位制的基本单位、辅助单位、导出单位; 由以上单位构成的组合形式单位; 由词头和以上单位所构成的十进制倍数和分数单位 (见附录中一); 可与 SI 并用的我国法定计量单位 (见附录中二)。

国际单位制 (SI) 是在米制基础上发展起来的国际通用单位制, 目前已发展成为由七个基本单位、两个辅助单位和十九个具有专门名称的导出单位共同组成的单位制。所有的单位都有一个主单位, 利用十进制倍数和分数的二十个词头, 可组成十进制倍数单位和分数单位。SI 概括了各门科学技术领域的计量单位, 并使它们形成有机联系, 具有科学性强、命名方法简单、使用方便的特点, 现已被许多国家和国际性科学技术组织所采用。SI 的基本单位及其定义见表 1-1。关于 SI 的完整叙述和讨论, 可参阅有关书刊以及我国的国家标准 GB 3100—93, GB 3101—93, GB 3102.1—93~GB 3102.13—93 等文件。

表 1-1 SI 基本单位及其定义

量的名称	单位名称	单位符号	定 义
长度	米	m	光在真空中 $1/299792458$ s 时间间隔内所经路径的长度
质量	千克(公斤)	kg	等于国际千克原器的质量
时间	秒	s	铯-133 原子基态的两个超精细能级之间跃迁所对应的辐射的 9192631770 个周期的持续时间
电流	安[培]	A	在真空中, 截面积可忽略的两根相距 1m 的无限长平行圆直导线内通以等量恒定电流时, 若导线间相互作用力在每米长度上为 $2 \times 10^{-7}\text{N}$, 则每根导线中的电流为 1A
热力学温度	开[尔文]	K	水在三相点时热力学温度的 $1/273.16$
物质的量	摩[尔]	mol	是一系统的物质的量, 该系统中所包含的基本单位数与 0.012kg 的碳-12 的原子数目相等。在使用摩尔时, 基本单位应予指明, 可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子, 或是这些粒子的特定组合
发光强度	坎[德拉]	cd	一光源在给定方向上的发光强度, 该光源发出频率为 $540 \times 10^{12}\text{Hz}$ 的单色辐射, 且在此方向上的辐射强度为 $1/683\text{W/sr}$

在使用 SI 时, 应注意以下几点关于单位与数值的规定。

(1) 组合单位相乘时应用圆点或空格表示, 不用乘号。如密度单位可写成 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 kg m^{-3} 或 kg/m^3 , 不可写成 $\text{kg} \times \text{m}^{-3}$ 。

(2) 组合单位中不能用一条以上的斜线。如 $\text{J/K} \cdot \text{mol}$, 不可写成 J/K/mol 。

(3) 对于分子无量纲, 分母有量纲的组合单位, 一般用负幂形式表示。如 K^{-1} , s^{-1} , 不可写成 $1/\text{K}$, $1/\text{s}$ 。

(4) 任何物理量的单位符号应放在整个数值的后面。如 1.52m , 不可写作 $1\text{m}52$ 。

(5) 不得使用重叠的冠词。如 nm (纳米)、 Mg (兆克), 不可写作 $\text{m}\mu\text{m}$ (毫微米)、

kg (千千克)。

(6) 数值相乘时, 为避免与小数点相混, 应采用乘号不用圆点, 如 2.58×6.17 不可写作 $2.58 \cdot 6.17$ 。

(7) 组合单位中, 中文名称的写法与读法应与单位一致。如比热容单位是 $\text{J/kg} \cdot \text{K}$, 即“焦耳每千克开尔文”, 不应写或读为“每千克开尔文焦耳”。

二、数据记录、有效数字及其运算规则

1. 数据记录

在测量和数学运算中, 确定该用几位数字是非常重要的。初学者往往认为在一个数值中小数点后面位数越多, 这个数值就越准确; 或在计算结果中保留的位数越多, 准确度就越高。这两种认识都是错误的。正确的表示法是: 记录和计算测量结果都应与测量的误差相适应, 不应超过测量的精确程度。也即是说, 为了得到准确的实验结果, 不仅要准确地测量物理量, 而且还应正确地记录测得的数据和计算, 所记录的测量值的数字不仅是表示数量的大小, 而且要正确地反映测量的精确程度。

人们在进行客观测试工作中, 既要掌握各种测定方法, 又要对测量结果进行评价, 分析测量结果的准确性、误差的大小及其产生的原因, 以求不断提高测量结果的准确性。例如分析天平称得某份试样的质量为 0.5120g , 该数值中 0.512 是准确的, 最后一位数字“0”是可疑的, 可能有正负一个单位的误差, 即该试样实际质量是在 $(0.5120 \pm 0.0001)\text{g}$ 范围内的某一数值。此时称量的绝对误差为 $\pm 0.0001\text{g}$ (0.0001 也称为不确定度); 相对误差为:

$$\frac{\pm 0.0001}{0.5120} \times 100\% = \pm 0.02\%$$

若将上述称量结果写成 0.512g , 则意味着该份试样的实际质量将为 $(0.512 \pm 0.001)\text{g}$ 范围内的某一数值, 即称量的绝对误差为 $\pm 0.001\text{g}$, 相对误差也将变为 $\pm 0.2\%$ 。可见在记录测量结果时, 小数点后末尾多写或少写一位“0”, 从数学角度看, 关系不大, 但是所反映的测量精确程度无形中被夸大或缩小了 10 倍。除了末位数字是估计值外, 其余数字都是准确的, 这样的数字称为“有效数字”。有效数字就是实际能测量的数字, 其实质就是可靠数字和存疑数字的结合。它们正确而有效地表示了实验结果。任何一个物理量, 对它进行测量得到的结果总是有误差的, 测得值的位数不能任意取, 要由绝对误差来决定, 即测得值的末位数与绝对误差的末位数对齐。

数字“0”在数据中具有双重意义。它既可作为有效数字使用, 如上例的情况; 在另一种场合, 则仅起定位的作用, 如称得另一试样质量为 0.0769g , 此数据仅有三位有效数字, 数字前面的“0”只起定位作用。在改换单位时, 并不能改变有效数字的位数, 如滴定管读数 20.30mL , 两个“0”都属有效数字, 若换算成以升为单位, 则为 0.02030L , 这时前面的两个“0”则是定位用的, 不属有效数字。当需要在数的末尾加“0”作定位用时, 宜采用指数形式表示, 如质量为 14.0g , 若以毫克为单位, 应写成 $1.40 \times 10^4\text{mg}$, 不会引起有效数字位数的误解, 若写成 14000mg , 则其有效数字为五位。因此, 读者需要特别注意的是单位换算不能改变有效数字位数。

由此不难看出, 为了得到准确的实验结果, 不仅要准确地测量物理量, 而且还要正确地记录测量数据和进行计算; 所记录的测量值不仅表示数量的大小, 而且还要正确地反映测量的准确程度。有效数字保留的位数应根据分析方法和仪器的准确度决定, 应使数值中只有最后一位数字是可疑的。

2. 数字修约规则

实验中所测得的各个数据, 由于测量的准确程度不完全相同, 因而其有效数字的位数可能也不相同, 在计算时应弃去多余的数字进行修约。过去人们常采用“四舍五入”的数字修约规则。现根据我国国家标准 (GB), 应采用下列规则:

(1) 在拟舍弃的数字中, 若左边的第一个数字小于 5 (不包括 5) 时, 则舍去。例如, $14.2432 \rightarrow 14.2$ 。

(2) 在拟舍弃的数字中, 若左边的第一个数字大于 5 (不包括 5) 时, 则进一。例如, $26.4843 \rightarrow 26.5$ 。

(3) 在拟舍弃的数字中, 若左边的第一个数字等于 5, 其右边的数字并非全部为零时, 则进一。例如, $1.0501 \rightarrow 1.1$ 。

(4) 在拟舍弃的数字中, 若左边的第一个数字等于 5, 其右边的数字皆为零时, 所拟保留的末尾数字若为奇数则进一, 若为偶数 (包括“0”), 则不进, 即将保留的数字凑成偶数。例如:

$$\begin{array}{ll} 0.3500 \rightarrow 0.4 & 12.25 \rightarrow 12.2 \\ 0.4500 \rightarrow 0.4 & 12.35 \rightarrow 12.4 \\ 1.0500 \rightarrow 1.0 & 1225.0 \rightarrow 1220 \\ & 1235.0 \rightarrow 1240 \end{array}$$

(5) 所拟舍去的数字, 若为两位以上数字时, 不得连续进行多次修约, 例如, 需将 215.4546 修约成三位, 应一次修约为 215。

若 $215.4546 \rightarrow 215.455 \rightarrow 215.46 \rightarrow 215.5 \rightarrow 216$, 则是不正确的。

3. 有效数字运算规则

在实验过程中, 一方面由于测量的准确程度不完全相同, 因而所测得的各个数据有效数字的位数可能也不相同; 另一方面许多结果需要经过多个测量环节, 然后利用计算式进行计算。因此, 在计算时应弃去多余的数字进行修约。在此过程中, 要注意按下列规则合理取舍各数据的有效位数。

(1) 当几个数据相加、减时, 它们的和或差只能保留一位可疑数字, 结果的有效数字的位数应与绝对误差 (不确定度) 最大 (小数点后位数最少) 的一个数据相同, 例如:

$$7.85 + 26.1364 - 18.64738 = 15.34$$

(2) 当几个数据相乘、除时, 它们的积或商的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, 例如:

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

(3) 若数据的第一位有效数字为 8 或 9 时, 则有效数字的位数可多算一位, 例如 8.42 可看作四位有效数字。

(4) 计算式中用到的常数, 如 π 、 e 以及乘除因子 $\sqrt{3}$ 、 $1/2$ 等, 可认为其有效数字的位数是无限的, 不影响其他数字的修约。如, I_2 与 $Na_2S_2O_3$ 反应时, $n(I_2) = \frac{1}{2}n(Na_2S_2O_3)$, 这里的 $1/2$ 应视为足够有效, 不能根据它来确定有效数字的位数。

(5) 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 $[H^+] = 7.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\text{pH} = 4.10$ 。

(6) 大多数情况下, 表示误差时, 取一位有效数字即已足够, 最多取两位。

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

在取舍有效数字时, 还应注意:

(1) 计算过程中, 可暂时多保留一位数字, 得到最后结果时, 再根据前述的规则舍弃多余的数字。

(2) 有关化学平衡的计算, 可根据具体情况保留二位或三位有效数字。

(3) 对于高含量组分 (>0.1) 的测定, 分析结果一般要求有四位有效数字; 中等含量组分 ($0.01\sim0.1$) 的测定, 一般要求三位有效数字; 对微量组分 (<0.01) 的测量, 一般要求两位有效数字。

三、误差

在测量任何一个物理量时, 人们发现, 即使采用最可靠的方法, 使用最精密的仪器, 由技术很熟练的人员操作, 也不可能得到绝对准确的结果。同一个人在相同条件下, 对同一试样进行多次测定, 所得结果也不会完全相同。这表明, 误差是客观存在的。因此有必要了解误差产生的原因, 出现的规律, 减小误差的措施, 并且学会对所得数据进行归纳、取舍等一系列处理方法, 使测定结果尽量接近客观真实值。

1. 准确度和精密度

(1) 准确度

准确度是指测定值 x 与真实值 μ 的接近程度。两者差值越小, 测定结果的准确度越高。分析结果与真实值之间的差别即为误差。误差可分为绝对误差和相对误差。准确度的高低, 可以用绝对误差和相对误差表示:

$$\text{绝对误差} = x - \mu \quad (1-1)$$

$$\text{相对误差} = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (1-2)$$

相对误差表示误差在真实值中所占的百分率。相对误差越小, 表明测量结果的准确度越高; 反之, 准确度就越低。相对误差与真实值和绝对误差两者的大小有关, 用相对误差表示各种情况下的测定结果的准确度更为确切、合理。值得注意的是, 当相对误差 $<1.0\%$ 时取 1 位有效数字; 当相对误差 $\geq 1.0\%$ 时取 2 位有效数字。

绝对误差和相对误差都有正值和负值。正值表示测定结果偏高, 负值表示测定结果偏低。

在实际工作中, 真实值往往不知道, 无法说明准确度的高低, 因此有时用精密度说明测定结果的好坏。

(2) 精密度

精密度是指在确定条件下, 反复多次测量, 所得结果之间的一致程度, 即各测量值之间的相互接近程度。精密度表示测定结果的重现性。各测量值越接近, 精密度就越高; 反之, 精密度越低。

设有一组多次平行测量数据 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, 测定结果的精密度常用偏差, 平均偏差与标准偏差表示。

① 偏差

偏差是个别测定值 x_i 与几次测定平均值 $\bar{x}$ 之间的差, 通常用 d 表示。偏差亦有绝对偏差和相对偏差之分。

$$\text{平均值 } \bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-3)$$

$$\text{绝对偏差 } d = x_i - \bar{x} \quad (1-4)$$

$$\text{相对偏差} = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-5)$$

② 平均偏差 (亦称算术平均偏差)

通常用平均偏差来表示一组数据的分散程度, 即结果的精密度, 计算式为:

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1-6)$$

式中, $\bar{d}$ 为平均偏差; x_i 为各个测定值; $\bar{x}$ 为几次测定的平均值。

$$\text{相对平均偏差为: } \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-7)$$

用平均偏差表示精密度比较简单, 但有时数据中的大偏差得不到应有的反映。如下面两组 $x_i - \bar{x}$ 的数据:

	$x_i - \bar{x}$	$\bar{d}$
A 组	+0.26 -0.25 -0.37 +0.32 +0.40	0.32
B 组	-0.73 +0.22 +0.51 -0.14 0.00	0.32

两组测定结果的平均偏差虽然相同, 但 B 组中明显出现一个大的偏差, 其精密度不如 A 组好。

③ 标准偏差

当测定次数趋于无穷大时, 总体标准偏差 σ 计算式为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (1-8)$$

式中, μ 为无限多次测定的平均值, 称为总体平均值, 即: $\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = \mu$ 。显然, 经过校正系统误差后, μ 即为真值。

在实际的测定工作中, 只做有限次数的测定, 根据几率可以推导出在有限测定次数时的样本标准偏差 s 可计算如下:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-9)$$

上例中两组数据的样本标准偏差分别为: $s_A = 0.36$, $s_B = 0.46$ 。可见标准偏差比平均偏差能更灵敏地反映出大偏差的存在, 因而能较好地反映测定结果的精密度。

相对标准偏差亦称变异系数 (CV), 其计算式为:

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

(3) 准确度与精密度的关系

应该指出, 准确度和精密度是两个不同的概念, 图 1-1 可说明二者的关系, 甲、乙、丙、丁四人测定同一试样中的铁含量, 甲的准确度、精密度均好, 结果可靠; 乙的精密度高, 但准确度低; 丙的准确度和精密度均差; 丁的平均值虽然接近真值, 但由于精密度差, 其结果也不可靠。可见精密度是保证准确度的先决条件。精密度差, 所得结果不可靠, 但精密度高不一定保证其准确度也高。

2. 误差分类及产生原因

根据误差的来源和特点, 误差可分为系统误差(可测误差), 偶然误差(随机误差、未定误差)和过失误差。

(1) 系统误差

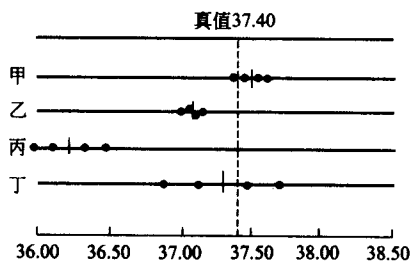


图 1-1 不同工作者分析同一试样的结果
(●表示个别测定, |表示平均值)

系统误差是由于测定过程中某些经常性的原因所造成的误差, 它对测量结果的影响比较恒定, 会在同一条件下的多次测定中重复地显示出来, 使测定结果系统地偏高或偏低。但是系统误差中也有的对测定结果的影响并不恒定, 甚至实验条件变化时, 误差的正负值也将改变, 例如标准溶液因测定温度变化而影响溶液的体积, 从而使其浓度变化, 这种影响属于不恒定的影响, 但如果掌握了溶液体积随温度变化的规律, 对测量结果作适当校正, 仍可使误差接近消除。

产生系统误差的具体原因有以下几种。

测定方法不当——测定方法本身不够完善, 如反应不完全, 指示剂选择不当; 或者由于计算公式不够严格, 公式中系数的近似性而引入的误差。

仪器本身缺陷——测定中用到的砝码、容量瓶、滴定管、温度计等未经校正, 仪器零位未调好、指示值不正确等仪器系统的因素造成的误差。

环境因素变化——测定过程中温度、湿度、气压等环境因素变化, 对仪器产生影响而引入误差。

试剂纯度不够——如试剂中含有微量杂质或干扰测定的物质, 所使用的去离子水(或蒸馏水)不合格, 也将引入误差。

操作者的主观因素——如有的人对某种颜色的辨别特别敏锐或迟钝; 记录某一信号的时间总是滞后; 读数时眼睛的位置习惯性偏高或偏低; 又如在滴定第二份试样时, 总希望与第一份试液的滴定结果相吻合, 因此在判断终点或读取滴定管读数时, 可能就受到“先入为主”的影响。

(2) 偶然误差

偶然误差是由于测定过程中各种因素不可控制的随机变动所引起的误差。如观测时温度、气压的偶然微小波动, 个人一时辨别的差异, 在估计最后一位数值时, 几次读数不一致。由于引起的原因具有偶然性, 偶然误差的大小、方向都不固定, 在操作中不能完全避免。

(3) 过失误差

除了上述两类误差之外, 往往可能由于工作上的粗枝大叶、不遵守操作规程, 以致丢失试液、加错试剂、看错读数、记录出错、计算错误等, 而引入过失误差, 这类“误差”实属操作错误, 无规律可循, 对测定结果有严重影响, 必须注意避免。对含有此类因素的测定值, 应予剔除, 不能参加计算平均值。

3. 提高测量结果准确度的方法

为了提高测量结果的准确度, 应尽量减小系统误差、偶然误差和过失误差。认真仔细地进行多次测量, 取其平均值作为测量结果。在消除过失误差的前提下, 这样可以减小偶然误差。根据不同类型的误差采取相应的措施减免误差。对于系统误差可采取下列方法。

(1) 对照实验

对照实验是选用公认的标准方法与所采用的测定方法对同一试样进行测定, 找出校正数

据,消除方法误差。或用已知含量的标准试样,用所选测定方法进行分析测定,求出校正数据。对照实验是检查测定过程中有无系统误差的最有效方法,其目的是判断试剂是否失效,反应条件是否控制得当,操作是否正确以及仪器是否正常等。

对照实验可以用不同的测定方法,或由不同单位不同人员对同一试样进行测定来相互对照,以说明所选方法的可靠性。

(2) 空白实验

空白实验是在不加试样的情况下,按照试样的测定步骤和条件进行测定,所得结果称为空白值。从试样的测定结果中扣除空白值,其目的就是消除由试剂、去离子水或蒸馏水及所用器皿引入杂质所造成的系统误差。

(3) 仪器校正

实验前对所使用的砝码、滴定管、移液管、容量器皿、温度计或其他仪器进行校正,求出校正值,提高测量准确度。

偶然误差虽然由偶然因素引起,但其出现规律可用正态分布曲线(图 1-2)表示。

由图可知偶然误差的规律是:

- ① 绝对值相等的正误差、负误差出现的几率几乎相等;
- ② 小误差出现几率大,大误差出现几率小;
- ③ 很大误差出现的几率近于零。

表征正态分布曲线的函数形式亦称为高斯方程:

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1-10)$$

式中 y ——偶然误差的几率;

x ——各个测定值;

σ ——测定的标准偏差(关于 σ 的讨论见上节);

μ ——正态分布的总体平均值,在消除了系统误差后,即为真值。

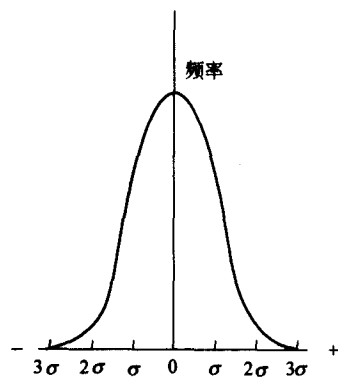


图 1-2 偶然误差的正态分布曲线

正态分布函数中有两个参数,真值 μ 表征数据的集中趋势,是曲线最高点所对应的横坐标。另一参数为标准偏差 σ ,表征测定数据的离散性,它取决于测定的精密度, σ 小,曲线峰形窄,数据较集中; σ 大,曲线峰形宽,数据分散。

从偶然误差的规律可知,在消除系统误差的情况下,平行测定的次数越多,测得值的平均值越接近真值,因此可适当增加测定次数,减少偶然误差。

四、测定结果的数据处理

测量的目的在于获得真值,在校正了系统误差之后,进行无限次测量,数据的平均值可视为真值。因此,有限次测量数据需要进行合理的处理,才能对真值的取值范围作出科学的判断。在对所需的物理量进行测量之后,首先要把数据加以整理,剔除由于明显的原因而与其他测定结果相差甚远的那些数据,对于一些精密度似乎不甚高的可疑数据,则按照本节所述的 Q 检验(或根据实验要求,按照其他规则)决定取舍,然后计算数据的平均值、各数据对平均值的偏差、平均偏差与标准偏差,最后按照要求的置信度求出平均值的置信区间。

1. 置信度与平均值的置信区间

前面讨论过 $\bar{d}$ 、 s 都是平行测定值与平均值之间的偏差问题,为了表示出测定结果与真实值间的误差情况,还应进一步了解平均值与真值之间的误差。

在实际工作中,不可能对某个样品作无限次的测量,那么怎样用有限次测量的结果来估