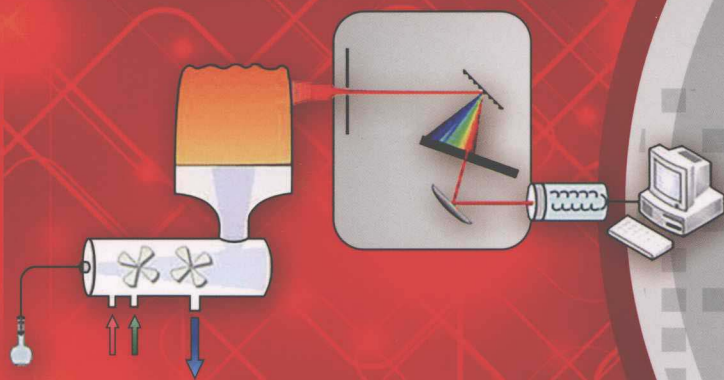
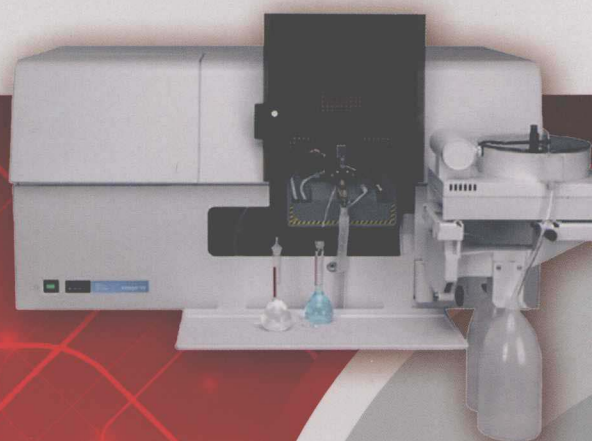


高等学校“十三五”规划教材

现代仪器分析实验

XIANDAI
YIQI FENXI SHIYAN

干宁 沈昊宇 贾志舰 林建原 主编



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

现代仪器分析实验

干宁 沈昊宇 贾志舰 林建原 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《现代仪器分析实验》共计 60 个实验,是《现代仪器分析》的配套教材,分为基本知识、实验(基础实验和综合实验)两章。其中,基础实验包括紫外-可见分光光度法、红外光谱法、原子吸收光谱法、分子荧光光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、电位分析法、伏安分析法等部分需开设的实验,综合实验则主要为一些大型应用型仪器实验项目,着眼于综合运用多种实验技能解决一个完整科学问题。本书所编实验与生产实际结合紧密,可提高学生的学习兴趣 and 为日后工作打下良好基础。

《现代仪器分析实验》可作为高等理工、师范院校,特别是地方综合性大学的化学化工类专业以及材料、生物、医学、环境等近化学类专业的化学实验教材,也可供相关专业科研人员参考。

现代仪器分析实验

宋林青 刘志茹 关飞 编

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析实验/干宁等主编. —北京:化学工业出版社, 2019. 2

高等学校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-33403-9

I. ①现… II. ①干… III. ①仪器分析-实验-高等学校-教材 IV. ①O657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 283179 号

责任编辑:宋林青

责任校对:宋 夏

文字编辑:刘志茹

装帧设计:关 飞

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:三河市航远印刷有限公司

装 订:三河市瞰发装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 262 千字 2019 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 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:25.00 元

版权所有 违者必究

前言

仪器分析是化学化工类专业学生必修的专业课程，也是环境检测、食品安全与检测、生物技术、临床检验等专业的基础课程。仪器分析方法已广泛地用于工业生产、科研等诸多领域，是一门实践性和实用性很强的学科。而仪器分析实验对于培养学生打好专业基础，日后从事科研工作具有十分重要的作用。本教材共计 60 个实验，是干宁、沈昊宇、贾志舰、林建原主编的《现代仪器分析》的配套实验教材，内容涵盖电化学、色谱分析、分子光谱、原子光谱、核磁共振、质谱和 X 光谱分析等内容，分为实验基础、电分析、分子光谱、原子光谱、色谱、能谱和综合实验等几个部分。其中仪器分析实验基础、电化学、分子光谱和能谱实验主要由宁波大学干宁，浙江医药高等专科学校李士敏，浙江万里学院王海丽、陈亮编写；色谱实验由浙江大学宁波理工学院沈昊宇、应丽艳，浙江万里学院张慧恩、蔡艳，宁波工程学院贾志舰、胡敏杰和宁波大学干宁编写；原子光谱实验由沈昊宇、周赛春和干宁编写；综合实验主要由干宁和浙江万里学院林建原、王海丽、陈亮老师编写，大多综合实验直接来源于本编写组的科研成果。

本书可作为高等理工、师范院校，特别是地方综合性大学化学化工类专业以及材料、生物、医学、环境等近化学类专业的实验教材，也可供相关专业科研人员参考。

由于编者水平有限，疏漏之处在所难免，敬请读者不吝赐教！

干宁

2018 年 8 月于宁波大学

目 录

第一章 现代仪器分析实验基本知识 / 1

第一节 现代仪器分析实验基本要求	1
第二节 实验数据的记录和处理	3
第三节 样品采集和保存	10
第四节 样品前处理技术	12

第二章 实验内容 / 17

I 电分析化学实验	17
实验 1 电位滴定分析乙酸含量和解离常数的测定	17
实验 2 离子选择性电极测定自来水中的氟	19
实验 3 银丝汞膜电极法测定营养品中的微量元素 Zn	23
实验 4 库仑滴定法测定电镀液中的铬(Ⅵ)	24
实验 5 循环伏安法测定铁氰化钾的电化学扩散系数	26
实验 6 聚苯胺的电化学法制备及降解特性研究	29
II 分子光谱实验	31
实验 7 紫外分光光度法测定芳香族化合物	31
实验 8 紫外分光光度法测定废水中苯酚含量	33
实验 9 氨基酸类物质的紫外光谱分析和定量测定	35
实验 10 紫外-可见分光光度法测定鸡蛋中蛋白质的含量	37
实验 11 红外光谱法测定几种有机物的结构	39
实验 12 红外吸收光谱测定 8-羟基喹啉结构	43
实验 13 荧光分光光度法测定维生素 C	45
实验 14 荧光素的最大激发波长和最大发射波长的测定	48
实验 15 氨基酸类物质的荧光光谱分析	50
实验 16 化学发光法测定水中铬(Ⅲ)	51

III 原子光谱实验	53
实验 17 火焰原子吸收光谱法测定头发中的钙	53
实验 18 石墨炉原子吸收光谱法测定奶粉中的铬	56
实验 19 原子吸收法测定可乐中钙、镁、锌、铁的含量	59
实验 20 电感耦合等离子发射光谱法测定水中痕量元素	62
IV 色谱实验	70
实验 21 气相色谱法分析空气中的氧气、氮气含量	70
实验 22 气相色谱法测定苯、甲苯和乙醇的含量	72
实验 23 气相色谱法测定食用酒中乙醇含量	75
实验 24 气相色谱定性定量分析乙酸乙酯中乙醇含量	78
实验 25 气相色谱 (FID) 法测定药物中有机溶剂残留量	81
实验 26 气相色谱 (ECD) 法测定水中的六六六、滴滴涕	84
实验 27 高效液相色谱仪的基本操作与色谱参数测定	87
实验 28 高效液相色谱柱性能测定方法	90
实验 29 高效液相色谱法测定黄体酮注射液中黄体酮的含量	94
实验 30 高效液相色谱法测定六味地黄丸中丹皮酚的含量	96
实验 31 高效液相色谱法测定食品添加剂苯甲酸(钠)	99
实验 32 高效毛细管电泳法测定阿司匹林片中的水杨酸	101
实验 33 毛细管电泳仪分离测定运动型饮料中苯甲酸钠	104
V 能谱实验	105
实验 34 核磁共振氢谱测定化合物的结构	105
实验 35 根据 ¹ H NMR 推测有机化合物 C ₉ H ₁₀ O ₂ 的分子结构	108
实验 36 利用 ¹³ C NMR 鉴定邻苯二甲酸二乙酯	111
实验 37 质谱法测定化合物的结构	115
实验 38 X 射线衍射对物质结构分析	116
实验 39 X 射线荧光光谱法分析水泥中的化学成分	119
实验 40 高效液相色谱法测定胶水中苯、甲苯、萘、联苯的含量	122
实验 41 差热与热重分析研究 CuSO ₄ ·5H ₂ O 的脱水过程	124
实验 42 热重法测定草酸盐混合物中的金属离子含量	128
实验 43 差示扫描量热法测量聚合物的热性能	129
VI 综合实验	132
实验 44 生化样品中微量元素的测定	132
实验 45 氨基酸的薄层色谱分离和鉴定	134
实验 46 巯基丁二酸配合物修饰金电极测定 H ₂ O ₂ 研究	136
实验 47 酱油中氯化钠的测定	137
实验 48 普通电镀液中主要成分的分析——化学镀镍溶液的成分分析	138

实验 49 蔬菜、水果中的维生素 B₂ 测定 140

实验 50 血液中雌激素的测定 142

实验 51 人尿液中尿酸的测定 145

实验 52 硅酸盐水泥成分的测定 147

实验 53 化妆品中山梨酸和脱氢乙酸的检测方法 150

实验 54 氢化物-原子荧光法测定水样中砷含量 152

实验 55 鉴定未知纯组分的结构 154

实验 56 K₂Cr₂O₇ 和 KMnO₄ 混合物含量的测定 155

实验 57 红外光谱法对果糖和淀粉的定性分析 156

实验 58 荧光分光光度法测定多维葡萄糖粉中维生素 B₂ 的含量 159

实验 59 液相色谱法测定水果中果糖、葡萄糖、蔗糖的含量 161

实验 60 高效液相色谱法测定碳酸饮料中的苯甲酸 162

参考文献 / 164

第一章

现代仪器分析实验基本知识

第一节 现代仪器分析实验基本要求

仪器分析实验是仪器分析课程的重要内容。仪器分析实验是培养学生独立操作、观察记录、分析归纳、撰写报告等多方面能力的重要环节，主要目的如下：

- ① 使课堂教授的重要理论和概念得到验证、巩固、充实和提高，并适当地扩大知识面；
- ② 培养学生正确地掌握主要分析测试仪器（电化学、光谱、色谱、波谱等）实验操作技能；
- ③ 培养学生独立思考和工作能力、创新意识和能力；
- ④ 培养学生科学的工作态度和习惯。

为达到教学要求，学生必须有正确的学习态度和良好的学习方法，做到实验前认真预习，实验中认真操作和实验后认真撰写实验报告。

一、实验前的预习

学生进入实验室前，必须做好预习。实验前的预习，归纳起来是看、查、写三个字。

看：仔细阅读与本次实验有关的全部内容（实验指导书、理论教学课本）。

查：通过查阅书后附录、有关手册以及与本次实验相关的教程内容，了解实验中要用到的或可能出现的基本原理、化学物质的性质和有关理化常数。

写：在看和查的基础上认真写好预习报告。预习报告的具体内容及要求如下。

① 实验目的和要求，实验原理和反应方程式，需用的仪器和装置的名称及性能，溶液的浓度及配制方法，主要的试剂和产物的理化常数，主要试剂的规格用量都要一一写明。

② 根据实验内容用自己的语言正确地写出简明的实验步骤（不要照抄！），关键之处应加以注明，步骤中的内容可用符号简化。例如，化合物只写分子式，加热用“ Δ ”，加用“+”，沉淀用“ $\downarrow$ ”，气体逸出用“ $\uparrow$ ”等符号表示，仪器以示意图代之。这样在实验前已

形成了一个工作提纲,实验时按此提纲进行。

③ 制备实验和提纯实验应列出制备或纯化过程和原理。

④ 对于实验中可能出现的问题(包括安全问题和导致实验失败的因素)要写出防范措施和解决办法。预习的内容包括:仔细阅读仪器分析实验教材和教科书中的相关内容,必要时参阅有关资料;明确实验的目的和要求,透彻理解实验的基本原理;明确实验的内容及操作步骤、实验时应注意的事项;认真思考实验前应准备的问题,并能从理论上加以解决;查阅有关教材、参考书、网络、手册,获得该实验所需的有关化学反应方程式、常数等;通过自己对本实验的理解,在记录本上简要地写好实验预习报告,预习报告的格式可以自己拟定,并在实践中不断加以改进。

二、仪器分析实验要求

① 实验开始前先清点仪器设备,如发现缺损,应立即报告教师(或实验室工作人员),并按规定手续向实验员补领。实验中如有仪器破损,应及时报告并按规定手续向实验员换取新仪器。对于大型贵重仪器,必须严格遵守相关规定,在教师指导和监控下进行操作。

② 实验时应保持实验室和桌面的整洁。实验中的废弃物应倒入废液缸中,严禁投入或倒入水槽中,以防水槽和下水管堵塞或腐蚀。

③ 实验时要爱护国家财产,注意节约水、电、试剂。按照化学实验基本操作规定的方法取用试剂。必须严格按照操作规程使用精密仪器,如发现仪器有故障,应立即停止使用,并及时报告指导教师。

④ 实验时应保持肃静,集中精力,认真操作,仔细观察实验现象,如实记录实验结果,及时地将观察到的实验现象及测得的各种数据如实地记录在专门的记录本上,记录必须做到简明、扼要、字迹整洁;积极思考问题,并运用所学理论解释实验现象,研究实验中的问题。如果发现实验现象和理论不符合,应认真检查原因,遇到疑难问题而自己难以解释时,可请教师解答,必要时重做实验。

⑤ 实验完毕,将玻璃仪器洗涤干净,放回原处。整理桌面,打扫水槽和地面卫生。

⑥ 实验室内的一切物品(仪器、试剂和产品)均不得带出实验室。

⑦ 实验完毕,将实验记录交教师审阅。

⑧ 在实验过程中,要认真学习有关分析方法的基本技术;要细心观察实验现象,仔细记录实验条件和分析测试的原始数据;要学会选择最佳实验条件;要积极思考、勤于动手,培养良好的实验习惯和科学作风。

⑨ 爱护实验仪器设备。实验中如发现仪器工作不正常,应及时报告,由教师处理。每次实验结束,应将所用仪器复原,清洗好用过的器皿,整理好实验室,请指导教师检查认可后方可离开实验室。

三、实验报告要求

做完实验后,应及时完成实验报告,交指导教师批阅。实验报告应该写得简明扼要。实验报告一般包括下列几个部分。

① 目的要求。

② 原理:尽量用自己的语言表达。

③ 主要仪器与试剂:常见的仪器装置要求画图。

④ 实验步骤和实验现象：尽量用简图、表格，或以化学式、符号等表示。

⑤ 数据记录和数据处理：以原始记录为依据。

⑥ 结果和讨论：根据实验的现象或数据进行分析、解释，得出正确的结论，并进行相关的讨论，或将计算结果与理论值比较，分析误差的原因。查阅有关原料和产物的物理常数，明确实验目的和要求，了解实验步骤、方法、注意事项和基本原理，做到心中有数，有条不紊地做好实验。

第二节 实验数据的记录和处理

一、误差

计量或测定中的误差是指测定结果与真实结果之间的差值，是客观存在的。在化学中，所用的数据、常数大多来自实验，通过计量或测定得到，即使用最可靠的分析方法，使用最精密的仪器，由很熟练的分析人员进行测定，也不可能得到绝对准确的结果。同一个人对同一样品进行多次测定，所得结果也不尽相同。在化学的计算中还常会有许多近似处理，这种近似处理所求得的结果与精确计算所得的结果之间也存在一定的误差。另外，化学计量的最终结果不仅表示了具体数值的大小，而且还表示了计量本身的精确程度。因此，有必要了解实验过程中，特别是物质组成的定量测定过程中误差产生的原因及其出现的规律，学会采取相应措施减小误差，以使测定结果接近客观真实值。

1. 误差的分类

根据产生的原因与性质，误差可以分为系统误差、偶然误差及过失误差三类。

(1) 系统误差 系统误差是指在一定的实验条件下，由于某个或某些经常性的因素按某些确定的规律起作用而形成的误差。系统误差的大小、正负在同一实验中是固定的，会使测定结果系统偏高或系统偏低，其大小、正负往往可以测定出来。产生系统误差的主要原因是：①方法误差；②仪器误差；③试剂误差；④主观误差。系统误差又称为可测误差。

(2) 偶然误差 亦称随机误差，是由于在测定过程中一系列有关因素微小的随机波动而形成的具有相互抵偿性的误差。其大小及正负在同一实验中不是恒定的，并很难找到产生的确切原因，故又称为不定误差。产生偶然误差的原因有许多，在操作中难以觉察、难以控制、无法校正，因此不能完全避免。偶然误差符合正态分布规律。

(3) 过失误差 在测定过程中，由于操作者粗心大意或不按操作规程办事而造成的测定过程中溶液的溅失、加错试剂、看错刻度、记录错误，以及仪器测量参数设置错误等不应有的失误。

2. 误差的表示方法

(1) 误差与准确度 误差可以用来衡量测定结果准确度的高低。准确度是指在一定条件下，多次测定的平均值与真实值的接近程度。误差越小，说明测定的准确度越高。误差可以用绝对误差和相对误差来表示：

绝对误差

$$E = \bar{x} - x_T$$

相对误差 $RE = E/x_T$

式中, $\bar{x}$ 为多次测定的算术平均值; x_T 为真实值。为了避免与物质的质量分数相混淆, 相对误差一般常用千分率 (‰) 表示。

(2) 偏差与精密度 偏差又称为表观误差, 是指各次测定值与测定的算术平均值之差。偏差可以用来衡量测定结果精密度的高低。精密度是指在同一条件下, 对同一样品进行多次重复测定时各测定值相互接近的程度。偏差越小, 说明测定的精密度越高。偏差同样可以用绝对偏差和相对偏差来表示。

偏差 $d_i = x_i - \bar{x}$

相对偏差 $Rd_i = \frac{d_i}{\bar{x}}$

平均偏差 $\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$

相对平均偏差 $R\bar{d}_i = \frac{\bar{d}}{\bar{x}}$

(3) 准确度与精密度的关系 系统误差是主要的误差来源, 它决定了测定结果的准确度; 而偶然误差则决定了测定结果的精密度。评价一项分析结果的优劣, 应该从测定结果的准确度和精密度两个方面入手。如果测定过程中没有消除系统误差, 那么测定结果的精密度即使再高, 也不能说明测定结果是准确的, 只有消除了测定过程中的系统误差之后, 精密度高测定结果才是可靠的。

3. 误差的减免

系统误差可以采用一些校正的办法或制定标准规程的办法加以校正, 使之减免或消除。采取适当增加测定次数, 取其平均值的办法减小偶然误差。

二、有效数字

有效数字是指实际能够测量到的数字。也就是说, 在一个数据中, 除了最后一位是不确定的或是可疑的外, 其他各位数字都是确定的。

有效数字的位数应与测量仪器的精度相对应。

必须运用有效数字的修约规则进行修约, 做到合理取舍, 既不无原则地保留过多位数使计算复杂化, 也不随意舍弃任何尾数而使结果的准确度受到影响。目前所遵循的数字修约规则多采用“四舍六入五成双”规则。

有效数字的运算规则是: 当测定结果是几个测量数据相加或相减时, 所保留的有效数字的位数取决于小数点后位数最少的那个, 即绝对误差最大的那个数据。当测定结果是几个测量数据相乘或相除时, 所保留的有效数字的位数取决于有效数字位数最少的那个, 即相对误差最大的那个数据。

三、实验数据的处理

分析化学中广泛地采用统计学的方法来处理各种分析数据, 以便更科学地反映研究对象

的客观实在。在统计学中,人们把所要分析研究的对象的全体称为总体或母体。从总体中随机抽取一部分样品进行平行测定所得到的一组测定值称为样本或子样。每个测定值称为个体。样本中所含个体的数目则称为样本容量或样本大小。

一般在表示测定结果之前,首先要对所测得的一组数据进行整理,排除有明显过失的测定值,再对有怀疑但又没有确凿证据的与大多数测定值差距较大的测定值,采取数理统计的方法决定取舍,最后进行统计处理,计算数据的平均值、各数据对平均值的偏差、平均偏差和标准偏差,最后按照要求的置信度求出平均值的置信区间,计算出结果可能达到的准确范围。

1. 测定结果的表示

通常报告分析测定结果应包括测定的次数、数据的集中趋势以及数据的分散程度等几个部分。

(1) 数据集中趋势的表示 对于无限次测定,可以用总体平均值 μ 来衡量数据的集中趋势。对于有限次测定,一般有两种表示方法。

① 算术平均值
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

② 中位数 将数据按大小顺序排列,位于正中的数据称为中位数。当 n 为奇数时,居中者即是;而当 n 为偶数时,正中两个数的平均值为中位数。

一般情况下,数据的集中趋势以第一种方法表示较好。只有在测定次数较少,又有大误差出现或是数据的取舍难以确定时,才以中位数表示。

(2) 数据分散程度的表示

① 样本标准差

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

② 变异系数 单次测量结果的相对标准差称为变异系数。

$$CV \text{ (相对标准偏差)} = \frac{S}{\bar{x}}$$

③ 极差与相对极差

$$\text{极差 } R = x_{\max} - x_{\min}$$

$$\text{相对极差} = R / \bar{x}$$

④ 平均偏差 $\bar{d}$ 与相对平均偏差 $\frac{\bar{d}}{\bar{x}}$ 。

报告分析结果时,要体现出数据的集中趋势和分散情况,一般只需报告下列三项数值,就可进一步对总体平均值可能存在的区间作出估计:测定次数 n ; 平均值 $\bar{x}$, 表示集中趋势(衡量准确度); 标准偏差 S , 表示分散性(衡量精密度)。

2. 置信度与平均值的置信区间

由有限的测定数据所得到的算术平均值总带有一定的不确定性,因此,在实际工作中估计算术平均值与总体平均值的近似程度是很有意义的。测定值在一定范围内出现的概率就称为置信度或置信概率,以 P 表示;把测定值落在一定误差范围以外的概率 $(1-P)$ 称为显

著性水准, 以 α 表示。

对于有限次测定, 置信区间是指在一定置信度下, 以平均值 $\bar{x}$ 为中心、包括总体平均值 μ 在内的范围, 即

$$\mu = \bar{x} \pm t_{a,f} S = \bar{x} \pm \frac{t_{a,f} S}{\sqrt{n}}$$

此式表明真值与平均值的关系, 说明平均值的可靠性。式中, S 为标准偏差; n 为测定次数; $t_{a,f}$ 为在选定的某一置信度下的概率系数。 $t_{a,f}$ 可查表得到, 一般是取 $P=95\%$ 时的 t 值, 当然有时也可采用 $P=90\%$ 或 $P=99\%$ 时的 t 值。 $t_{a,f} S$ 称为误差限或估计精度, 这个范围 $\left(\pm \frac{t_{a,f} S}{\sqrt{n}}\right)$ 就是平均值的置信区间。

3. 显著性检验

从随机误差的分布规律可知, 误差通常较小, 小误差出现的概率大。当测量值与真值之间存在较大的即显著的差异时, 就可以认为可能存在明显的系统误差。有没有系统误差就需要进行显著性检验。常用的显著性检验法是 t 检验法和 F 检验法。

(1) t 检验 不知道 σ , 检验 $\bar{x}$ 与 μ , $\bar{x}_1$ 与 $\bar{x}_2$

① 比较平均值与标准值, 统计量 $t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}$

② 比较 $\bar{x}_1$ 与 $\bar{x}_2$, 统计量 $t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{S}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$, $\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$,

$t > t_{\text{表}}$, 有显著差异, 否则无。

(2) F 检验 比较精密度, 即方差 S_1 和 S_2 , 统计量 $F = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2}$ 。 $F > F_{\text{表}}$, 有显著差异,

否则无。

4. 异常值的取舍

一组平行测定的数据中, 个别数据与其他数据相差较大, 离群较远, 是舍弃还是保留, 必须严谨慎重。如果是过失造成的, 舍弃。不知原因不能任意取舍。异常值的取舍对最后结果的平均值影响很大, 故必须按科学的统计方法来解决取舍。

(1) $4\bar{d}$ 法 (简单, 但误差大) 求出平均偏差 $\bar{d}$ 。 $|x - \bar{x}| > 4\bar{d}$, 则测定值 x 可以舍去。

(2) 格鲁布斯 (Grubbs) 法

步骤: a. 数据由小到大排列, $x_1, x_2, \dots, x_n$, 并求出 $\bar{x}$ 与 S 。

b. 统计量 T $T = \frac{|\bar{x} - x|}{S}$ (x 为可疑值)

c. 将 T 与表值 $T_{a,n}$ 比较, $T > T_{a,n}$, 舍去。

(3) Q 检验法

步骤: a. 数据由小到大排列。

b. 计算统计量 $Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$ (x_n 为可疑值), $Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$ (x_1 为可疑值)

$(Q = \frac{|x_{\text{可疑}} - x_{\text{邻近}}|}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}})$

c. 比较 Q 和 $Q_{表}$, 若 $Q > Q_{表}$, 舍去, 反之保留。

5. 常用数据处理与记录

实验数据处理, 就是以测量为手段, 以研究对象的概念、状态为基础, 以数学运算为工具, 推断出某量值的真值, 并导出某些具有规律性结论的整个过程。因此, 对实验数据进行处理, 可使人们清楚地观察到各变量之间的定量关系, 以便进一步分析实验现象, 得出规律, 指导生产与设计。数据处理的常用方法有三种: 列表法、图示法和回归分析法。

(1) 列表法 将实验数据按自变量和因变量的关系, 以一定的顺序列出数据表, 即为列表法。列表法有许多优点, 如为了不遗漏数据, 原始数据记录表会给数据处理带来方便; 列出数据使数据易比较; 形式紧凑; 同一表格内可以表示几个变量间的关系等。列表通常是整理数据的第一步, 为标绘曲线图或整理成数学公式打下基础。设计实验数据表应注意的事项如下。

① 表格设计要力求简明扼要, 一目了然, 便于阅读和使用。记录、计算项目要满足实验需要, 如原始数据记录表格上方要列出实验的有关常数项。

② 表头列出物理量的名称、符号和计算单位。符号与计量单位之间用斜线 “/” 隔开。斜线不能重叠使用。计量单位不宜混在数字之中, 造成分辨不清。

③ 注意有效数字位数, 即记录的数字应与测量仪表的准确度相匹配, 不可过多或过少。

④ 物理量的数值较大或较小时, 要用科学记数法表示。以 “物理量的符号 $\times 10^{\pm n}$ / 计量单位” 的形式记入表头。注意: 表头中的 $10^{\pm n}$ 与表中的数据应服从下式: 物理量的实际值 $\times 10^{\pm n} =$ 表中数据。

⑤ 为便于引用, 每一个数据表都应在表的上方写明表号和表题 (表名)。表号应按出现的顺序编写并在正文中有所交代。同一个表尽量不跨页, 必须跨页时, 在跨页的表上须注 “续表 $\times \times \times$ ”。

⑥ 数据书写要清楚整齐。修改时宜用单线将错误的划掉, 将正确的写在下面。各种实验条件及作记录者的姓名可作为 “表注”, 写在表的下方。

(2) 图示法 实验数据图示法就是将整理得到的实验数据或结果标绘成描述因变量和自变量的依从关系的曲线图。该法的优点是直观清晰, 便于比较, 容易看出数据中的极值点、转折点、周期性、变化率以及其他特性, 准确的图形还可以在不知数学表达式的情况下进行微积分运算, 因此得到广泛的应用。实验曲线的标绘是实验数据整理的第二步, 为得到与实验点位置偏差最小而光滑的曲线图形, 正确作图必须遵循如下基本原则:

① 坐标系的恰当选择 常用的坐标系为直角坐标系、单对数坐标系和对数坐标系。

② 坐标纸的恰当选择 常用的坐标纸为直角坐标纸、单对数坐标纸和对数坐标纸。

③ 坐标分度的恰当选择 即选择适当的坐标比例尺。

具体作图时应注意的事项如下。

① 对于两个变量的系统, 习惯上选横轴为自变量, 纵轴为因变量。在两轴侧要标明变量名称、符号和单位。尤其是单位, 初学者往往因受纯数学的影响而容易忽略。

② 坐标分度要适当, 使变量的函数关系表现清楚。

③ 实验数据的标绘。若在同一张坐标纸上同时标绘几组测量值, 则各组要用不同符号 (如: $\circ$ 、 $\triangle$ 、 $\times$ 等) 以示区别。若 n 组不同函数同绘在一张坐标纸上, 则在曲线上要标明函数关系的名称。

④ 图必须有图号和图题 (图名), 图号应按出现的顺序编写, 并在正文中有所交代。必

要时还应有图注。

⑤ 图线应光滑。利用曲线板等工具将各离散点连接成光滑曲线,并使曲线尽可能通过较多的实验点,或者使曲线以外的点尽可能位于曲线附近,并使曲线两侧的点大致相等。

(3) 回归分析法 目前,在寻求实验数据各变量关系间的数学模型时,应用最广泛的一种数学方法即回归分析法。用这种数学方法可以从大量观测的散点数据中找到能反映事物内部的一些统计规律,并可以用数学模型形式表达出来。回归分析法与计算机相结合,已成为确定经验公式最有效的手段之一。回归也称拟合。对具有相关关系的两个变量,若用一条直线描述,则称一元线性回归,用一条曲线描述,则称一元非线性回归。对具有相关关系的三个变量,其中一个因变量、两个自变量,若用平面描述,则称二元线性回归,用曲面描述,则称二元非线性回归。以此类推,可以延伸到 n 维空间进行回归,则称多元线性回归或多元非线性回归。处理实验问题时,往往将非线性问题转化为线性来处理。建立线性回归方程的最有效方法为线性最小二乘法,以下主要讨论用最小二乘法回归一元线性方程。

在科学实验的数据统计方法中,通常要从获得的实验数据 $(x_i, y_i, i=1, 2, \dots, n)$ 中,寻找其自变量 x_i 与因变量 y_i 之间的函数关系 $y=f(x)$ 。由于实验测定数据一般都存在误差,因此,不能要求所有的实验点均在 $y=f(x)$ 所表示的曲线上,只需满足实验点 (x_i, y_i) 与 $f(x_i)$ 的残差 $d_i=y_i-f(x_i)$ 小于给定的误差即可。此类寻求实验数据关系近似函数表达式 $y=f(x)$ 的问题称为曲线拟合。曲线拟合首先应针对实验数据的特点,选择适宜的函数形式,确定拟合时的目标函数。例如在取得两个变量的实验数据之后,若在普通直角坐标纸上标出各个数据点,如果各点的分布近似于一条直线,则可考虑采用线性回归求其表达式。

设给定 n 个实验点 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$, 可以利用一条直线来代表它们之间的关系:

$$y'=a+bx$$

式中 y' ——由回归式算出的值,称回归值;

a, b ——回归系数。

其中

$$b = \frac{\sum(x_i y_i) - n \bar{x} \bar{y}}{\sum x_i^2 - n(\bar{x})^2}$$

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

引入相关系数 r 对回归效果进行检验,相关系数 r 是说明两个变量线性关系密切程度的一个数量性指标。若回归所得线性方程为: $y'=a+bx$, 则相关系数 r 的计算式为:

$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}}$$

r 的变化范围为 $-1 \leq r \leq 1$, 其正、负号取决于 $\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$, 与回归直线方程的斜率 b 一致。当 $r = \pm 1$ 时, 即 n 组实验值 (x_i, y_i) , 全部落在直线 $y=a+bx$ 上, 此时

称完全相关。当 $0 < |r| < 1$ 时, 代表绝大多数的情况, 这时 x 与 y 存在着一定线性关系。当 $r > 0$ 时, y 随 x 增加而增加, 此时称 x 与 y 正相关。当 $r < 0$ 时, y 随 x 增加而减少, 此时称 x 与 y 负相关。 $|r|$ 越小, 散点离回归线越远, 越分散。当 $|r|$ 越接近 1 时, 即 n 组实验值 (x_i, y_i) 越靠近 $y = a + bx$, 变量与 x 之间的关系越接近于线性关系。当 $r = 0$ 时, 变量之间就完全没有线性关系。没有线性关系, 并不等于不存在其他函数关系。

(4) 实验数据的记录

① 实验数据的记录应有专门的、预先编有页码的实验记录本。记录实验数据时, 本着实事求是和严谨的科学态度, 对各种测量数据及有关现象, 认真并及时准确地记录下来。切忌夹杂主观因素随意拼凑或伪造数据。绝不能将数据记录在单片纸或记在书上、手掌上等。

② 实验开始之前, 应首先记录实验名称、实验日期、实验室气候条件 (包括温度、湿度和天气状况等)、仪器型号、测试条件及同组人员姓名等。

③ 实验过程中测量数据时, 应根据所用仪器的精密度的正确记录有效数字的位数。用万分之一分析天平称量时, 要求记录至 0.0001g ; 移液管及吸量管的读数应记录至 0.01mL ; 用分光光度计测量溶液的吸光度时, 如吸光度在 0.6 以下, 读数记录至 0.001, 大于 0.6 时, 读数记录至 0.01。

④ 实验过程中的每一个数据都是测量结果, 重复测量时, 即使数据完全相同, 也应认真记录下来。

⑤ 记录过程中, 对文字记录, 应整齐清洁; 对数据记录, 应采用一定表格形式, 当发现数据算错、测错或读错需要改动时, 可将该数据用双斜线划去, 在其上方书写正确的数字, 并由更改人在数据旁签字。

⑥ 实验完毕, 将完整实验数据记录交给实验指导教师检查并签字。

(5) 实验数据的处理和结果表达 实验数据的处理是将测量的数据经科学的数学运算, 推断出某量值的真值或导出某些具有规律性结论的整个过程。通常包括实验数据的表达、数据的统计学计算和结果表达。

(6) 实验数据的表达 数据表达可用列表法、图解法和数学方程式表示法显示实验数据间的相互关系、变化趋势等相关信息, 清楚地反映出各变量之间的定量关系, 以便进一步分析实验现象, 得出规律性结论。

① 列表法 列表法是将有关数据及计算按一定形式列成表格, 具有简单明了、便于比较等优点。实验的原始数据一般用列表法记录。

② 图解法 图解法是将实验数据各变量之间的变化规律绘制成图, 能够把变量间的变化趋向, 如极大、极小、转折点、周期性以及变化速率等重要特性直观地显示出来, 便于进行分析研究。该法现在主要通过计算机相关处理软件进行绘图。

③ 数学方程式表示法 仪器分析实验数据的自变量与因变量之间多呈直线关系, 或是经过适当变换后, 使之呈现直线关系, 通过计算机相关处理软件处理后便得到相应的数学方程式 (也叫回归方程)。许多分析方法利用这一特性由数学方程式计算出待测组分的含量。

(7) 数据的统计学处理 在仪器分析实验中主要涉及的统计学处理有可疑值的取舍、平均值、标准偏差和相对标准偏差等, 有关计算方法参阅相关教材内容。对于分析结果, 当含量大于 1% 且小于 10% 时, 用 3 位有效数字表示; 当含量大于 10% 时, 则用 4 位有效数字表示。

根据测量仪器的精密度和计算过程的误差传递规律, 正确地表达分析结果, 必要时还要

表达其置信区间。对于方法的正确性，要从精密度和准确度两个方面进行评价。精密度可以用重复性实验进行评价，即在一个相当短的时间内，用选用的方法对同一份样品进行多次（一般最多 20 次）重复测定，要求其变异系数（相对标准偏差）小于 5%；准确度可用回收实验进行评价，即将被测物的标准溶液加入待测试样中作为回收样品，原待测试样中加入等量的无被测物的溶剂作为基础样品，然后同时用选用方法对两试样进行测定，通过以下公式计算出回收率：

$$\text{回收率} = \frac{\text{回收浓度}}{\text{加入浓度}} \times 100\%$$

要求回收率应为 95%~105%。

第三节 样品采集和保存

任何仪器分析操作都不可能一次把待分析对象全部进行测定，一般是通过对全部样品中一部分有代表性物质的分析测定，来推断被分析对象总体的性质。分析对象的全体称为总体，它是一类属性完全相同的物质。构成总体的每一个单位称为个体。从总体中抽出部分个体，作为总体的代表性物质进行分析，这部分个体的集合体称为样品。从总体中抽取样品的操作过程称为采样。

一、样品采集的原则

采集样品的原则可概括为代表性、典型性和适时性。

(1) 代表性 采集的样品必须能充分代表被分析总体的性质。如仓库中粮食样品的采集，需按不同方向、不同高度采集，即按三层（上、中、下）五点（四周及中心）法分别采集，将其混合均匀后再按四分法进行缩分，得到分析所需的样品。植物油、牛奶、酱油、饮料等液体样品，应充分混匀后再采集。

(2) 典型性 对有些样品的采集，应根据检测目的，采集能充分说明此目的的典型样品。例如对掺假食品的检测，应仔细挑选可疑部分作为样品，而不能随机采样。

(3) 适时性 某些样品的采集要有严格的时间概念。如发生食物中毒时，应立即赴现场采集引起食物中毒的可疑样品。对于污染源的监测，应根据检测目的，选择不同时间采集样品。

样品采集时要避免样品的污染和被测组分的损失，因此要选择合适的采样器具和采样方法。采样时要详细记录采样时间、地点、位置、温度和气压等。采样量应能满足检测项目对样品量的需要，至少采集两份样品，一份作为保存样品，以备复检或仲裁之用。

二、各类样品的采集方法

样品的采集方法与样品的种类、分析项目、被测组分浓度等因素有关。仪器分析实验涉及的样品种类主要有气体样品、液体样品、一般固体样品、食品和生物材料等几种。

1. 气体样品的采集

① 常压下，取样用一般吸气装置，如吸筒、抽气泵，使盛气瓶产生真空，自由吸入气