



高等学校教材

实验化学原理与方法

华东理工大学 张济新 邹文樵 等编

化学工业出版社

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

实验化学原理与方法/张济新 邹文樵等编. —北京: 化学工业出版社, 1999. 3
高等学校教材
ISBN 7-5025-2324-3

I. 实… II. 张… III. 化学实验 IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 00196 号

高等学校教材

实验化学原理与方法

华东理工大学 张济新 邹文樵 等编

责任编辑: 梁虹 刘俊之

责任校对: 蒋宇

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 13 $\frac{1}{4}$ 字数 325 千字

1999 年 3 月第 1 版 1999 年 3 月北京第 1 次印刷

印数: 1—4000

ISBN 7-5025-2324-3/G · 628

定价: 15.50 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

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的教学,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、金稻芬、陈大勇、李梅君、萧繁花、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,编者深感到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

内 容 提 要

本书为原国家教委批准立项的“面向 21 世纪工科化学课程系列改革与实践”课题所组建新课“实验化学”的教材——《实验化学原理与方法》、《实验化学(I)》和《实验化学(II)》三册中的一册。

本书将传统的无机化学、分析化学、有机化学、物理化学和生物化学基础实验课的教学要求和实验原理归纳为：测量误差与实验数据处理、实验室的一般知识、基本物理量的测量原理和技术、物质分离原理与操作、化学合成、物质组分分析、常见离子的分离和鉴定及实验方法概述等 8 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。力求提高学生的化学实验理论思维水平，系统掌握化学实验方法与技术的共性，提高实验教学的质量。

本书适用于化工、材料、环境、纺织和冶金等专业的学生，对于从事有关化学研究和工矿中心实验室人员也有实用的参考价值。

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	3
四、测定结果的数据处理	5
五、实验数据的整理与表达	8
六、误差传递及其应用	12
习题	13
第二章 实验室一般知识	15
第一节 常用玻璃器皿介绍	15
一、玻璃仪器的洗涤	15
二、玻璃仪器的干燥	19
第二节 容量器皿的使用	19
一、量筒、量杯	19
二、移液管、吸量管	19
三、容量瓶	20
四、滴定管	21
第三节 试剂知识	24
一、试剂的规格	24
二、试剂的取用	24
三、试剂的保管	25
四、试剂的配制	25
第四节 加热装置和加热方法	25
一、加热装置	25
二、加热方法	27
第五节 天平和称量	28
一、托盘天平 (台秤)	28
二、电光天平	29
三、电子分析天平	32
第六节 试纸的使用	32
第七节 玻璃管 (棒) 和塞子的加工	33
第八节 固、液分离及沉淀的洗涤	35
一、倾析法	36
二、过滤法	36
三、离心分离	37

第九节 实验室常用气体钢瓶的标识和使用	38
第十节 实验室安全防护	40
第三章 基本物理量的测量原理与技术	42
第一节 温度的测量及其控制	42
一、温标	42
二、玻璃液体温度计	43
三、热电偶	46
四、电阻温度计	49
五、饱和蒸气温度计	51
六、恒温槽及其控温原理	52
第二节 压力的测量与控制	55
一、压力单位	55
二、U形液柱压力计	55
三、气压计使用与读数校正	57
四、电测压力计的原理	58
五、恒压控制	59
六、真空的获得与测量	60
第三节 光性测量	64
一、折射率与阿贝 (Abbe) 折射仪	64
二、旋光角与旋光仪	66
三、光的吸收与分光光度计	68
第四节 电化学测量	71
一、电导、电导率及其测定	71
二、抵消法测定原电池电动势	72
三、参比电极与盐桥	75
四、电极的预处理	76
五、离子选择性电极	76
六、pH 值及其测定	77
第四章 物质分离原理与操作	80
第一节 试样的预处理	80
第二节 沉淀分离法和共沉淀分离法	80
一、无机与有机沉淀剂	80
二、无机与有机共沉淀剂	82
第三节 结晶和重结晶	83
第四节 蒸馏、萃取、升华的原理与操作	84
第五节 离子交换分离	89
一、离子交换树脂	89
二、离子交换的基本原理	90
三、离子交换分离的操作技术	91
第六节 凝胶层析与区带电泳	92

第五章 化学合成	94
第一节 无机合成	94
一、复分解反应法	94
二、分子间化合物的制备	95
三、无水化合物的制备	95
四、由矿石、废渣(液)制取化合物	96
第二节 有机合成	100
一、简单有机物的合成	100
二、八种特殊的有机合成反应	107
第三节 生物合成	111
第六章 物质组分分析	113
第一节 化学滴定分析	113
一、概述	113
二、标准溶液	114
三、酸碱滴定法	114
四、络合滴定法(又称配位滴定法)	123
五、氧化还原滴定法	129
第二节 气相色谱分析	135
一、概述	135
二、固定相	137
三、气相色谱分析的理论基础	139
四、操作条件的选择	143
五、检测器	145
六、定性鉴定与定量测定	148
第三节 紫外、红外吸收光谱分析	150
一、紫外吸收光谱分析的原理与应用	150
二、红外吸收光谱的原理与应用	153
第四节 高效液相色谱简介	155
第七章 常见离子的分离与鉴定	157
第一节 离子鉴定	157
一、离子鉴定的要求与鉴定反应的条件	157
二、空白试验与对照试验	158
三、常见阳、阴离子的鉴定反应	159
第二节 离子分离	163
第八章 实验方法概述	169
第一节 化合物的性质及其研究方法	169
一、酸碱性	169
二、氧化还原性	169
三、稳定性	171
四、配合性	173

五、溶解性.....	174
第二节 物质成分分析的一般步骤.....	175
一、采集试样的方法.....	175
二、分析测定方法的选择.....	176
第三节 相平衡与化学动力学实验的若干问题.....	177
一、气液两相平衡实验.....	177
二、化学反应动力学实验.....	180
第四节 有机合成和有机分析的一般研究方法.....	183
一、有机合成路线的设计.....	183
二、有机分析的基本步骤.....	186
第五节 生物物质分离分析与分离制备的一般原理.....	187
附录.....	191
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	191
二、我国选定的非国际单位制单位.....	192
三、弱电解质的解离常数 (298K)	192
四、难溶电解质的溶度积常数 (298K)	192
五、常用酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度.....	193
六、常用的缓冲溶液.....	194
七、配离子的不稳定常数.....	196
八、常用的恒沸混合物.....	197
九、标准电极电势 (位) (298K)	197
十、条件电极电势 (位)	198
十一、常见离子和化合物颜色.....	199
十二、不同温度下, 水的密度、表面张力、粘度、蒸气压.....	201
十三、国际相对原子质量表 (1997 年)	202
十四、主要参考书目.....	202

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, 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。

我国对于“单位”有明确的法定计量单位的规定, 是在国民经济、科学技术、文化教育等一切领域必须执行的强制性国家标准。我国的法定计量单位等效采用国际标准。它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 (见附录一); 可与 SI 并用的我国法定计量单位 (见附录二)。

国际单位制是在米制基础上发展起来的国际通用单位制, 经过几届国际计量大会的修改, 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, 形成有机联系、科学性强、命名方法简单、使用方便的体系, 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。至于 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 (1/299 792 458) 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 9 192 631 770 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 2×10^{-7} 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元数与 0.012kg 的碳-12 的原子数目相等。在使用摩尔时, 基本单元应予指明, 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 540×10^{12} Hz 的单色辐射, 且在此方向上的辐射强度为 (1/683) 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, 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 $1/K$, $1/s$ 。

(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 $1m52$ 。

(5) 不得使用重叠的冠词。如 nm (纳米)、 Mg (兆克), 不可写作 $m\mu m$ (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。如比热单位是 $J/kg \cdot K$, 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

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。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 $(0.5120 \pm 0.0001)g$ 范围内的某一数值。此时称量的绝对误差为 $\pm 0.0001g$; 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 $(0.512 \pm 0.001)g$ 范围内的某一数值, 即称量的绝对误差为 $\pm 0.001g$, 相对误差也将变为 $\pm 0.2\%$ 。可见在记录测量结果时, 于小数点后末尾多写或少写一位“0”数字, 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”。

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 1.40×10^4mg , 不会引起有效数字位数的误解, 若写成 $14000mg$, 就易误解为五位有效数字。

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。过去人们采用“四舍五入”的数字修约规则。现在根据我国国家标准 (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 $14.2432 \rightarrow 14.2$ 。

(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 $26.4843 \rightarrow 26.5$ 。

(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 $1.0501 \rightarrow 1.1$ 。

(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

的末位数字若为奇数则进一，若为偶数（包括“0”），则不进。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，往往需经过几个不同的测量环节，然后再依计算式求算结果，在运算过程中，要注意按照下列规则合理取舍各数据的有效数字位数。

(1) 加减运算中，结果的有效数字的位数应与绝对误差最大的一个数据相同，如：

$$7.85 + 26.1364 - 18.64738 = 15.34$$

(2) 乘除运算中，结果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，如：

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

(3) 若一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，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，可以认为其有效数字的位数是无限的，不影响其他数字的修约。

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

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，减免误差的措施，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

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。准确度的高低，可用绝对误差和相对误差表示：

$$\text{绝对误差} = x - \mu$$

$$\text{相对误差} = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%$$

相对误差表示误差在真实值中所占的百分率。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。

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。

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。用偏差表示个别测定值 x_i 与几次测定平均值 $\bar{x}$ 之间的差，亦有绝对偏差和相对偏差之分。

$$\text{绝对偏差 } d = x_i - \bar{x}$$

$$\text{相对偏差} = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\%$$

精密度表示测定结果的重现性。

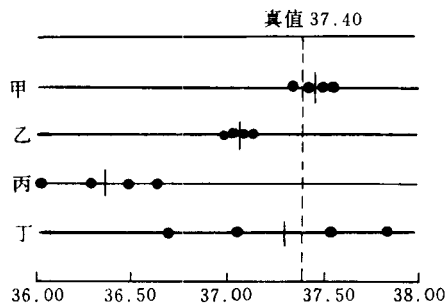


图 1-1 不同工作者分析同一试样的结果

(• 表示个别测定, | 表示平均值)

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(或称可测误差)和偶然误差(或称随机误差、未定误差)。

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,仪表零位未调好,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)不合规格,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。

偶然误差 是由于测定过程中各种因素的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。偶然误差的大小、方向都不固定，在操作中不能完全避免。

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. 减免误差的方法

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。

对照试验——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。对照试验是检查测定过程中有无系统误差的最有效方法。

空白试验——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，就可消除由试剂、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。

仪器校正——实验前对所使用的砝码、容量器皿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：

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

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 的讨论见下节）；

μ ——正态分布的总体平均值，在消除了系统误差后，即为真值。

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

在对所需的物理量进行测量之后，一般应校正系统误差和剔除错误的测定结果，然后计算出结果可能达到的准确范围。首先要将数据加以整理，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

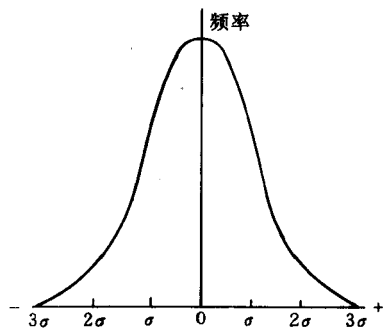


图 1-2 偶然误差的正态分布曲线

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. 平均偏差（亦称算术平均偏差）

通常用来表示一组数据的分散程度，即结果的精密度，计算式为：

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}$$

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。

相对平均偏差为： $\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$

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：

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

2. 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：

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

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，只作有限次数的测定，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：

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

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. 置信度与平均值的置信区间

以上讨论的 $\bar{d}$ 、 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。

图 1-2 中曲线上各点的横坐标是 $x_i - \mu$ ，其中 x_i 为每次测定的数值， μ 为总体平均值（真值）。曲线上各点的纵坐标表示某个误差出现的频率，曲线与横坐标从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 之间所包围的面积代表具有各种大小误差的测定值出现几率的总和（100%），由计算可知，对于无限次数测定而言，在 $\mu - \sigma$ 到 $\mu + \sigma$ 区间内，曲线所包围的面积为 68.3%，即真值落在 $\mu \pm \sigma$ 区间内的几率（亦称为置信度）为 68.3%。还可算出落在 $\mu \pm 2\sigma$ 和 $\mu \pm 3\sigma$ 区间的几率分别为 95.5% 和 99.7%。

对于有限次数的测定，真值 μ 与平均值 $\bar{x}$ 之间的关系为：

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

式中 s 为标准偏差； n 为测定次数； t 为在选定的某一置信度下的几率系数，可根据测定次数从表 1-2 中查得。从表 1-2 可知， t 值随 n 的增加而减少，也随置信度的提高而增大。

表 1-2 对于不同测定次数及不同置信度的几率系数 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	2.292	4.303	9.925	14.089
4	0.765	2.353	3.182	5.841	7.453
5	0.741	2.132	2.276	4.604	5.598
6	0.727	2.015	2.571	4.032	4.773
7	0.718	1.943	2.447	3.707	4.317
8	0.711	1.895	2.365	3.500	4.029
9	0.706	1.860	2.306	3.355	3.832
10	0.703	1.833	2.262	3.250	3.690
11	0.700	1.812	2.228	3.169	3.581
21	0.687	1.725	2.086	2.845	3.153
∞	0.674	1.645	1.960	2.576	2.807

利用上式可以估算出，在选定的置信度下，总体平均值在以测定平均值 $\bar{x}$ 为中心的多大范围内出现，这个范围称为平均值的置信区间。

【例】测定试样中 SiO_2 的质量分数，经校正系统误差后，得到下列数据：0.2862, 0.2859, 0.2851, 0.2848, 0.2852, 0.2863。求平均值、标准偏差、置信度分别为 90% 和 95% 时的平均值的置信区间。

$$\text{解：}\bar{x} = \frac{0.2862 + 0.2859 + 0.2851 + 0.2848 + 0.2852 + 0.2863}{6} = 0.2856$$

$$s = \sqrt{\frac{0.0006^2 + 0.0003^2 + 0.0005^2 + 0.0008^2 + 0.0004^2 + 0.0007^2}{6-1}} = 0.0006$$

查表 1-2，置信度为 90%， $n=6$ 时， $t=2.015$

$$\mu = 0.2856 \pm \frac{2.015 \times 0.0006}{\sqrt{6}} = 0.2856 \pm 0.0005$$

同理，对于置信度为 95%，可得：

$$\mu = 0.2856 \pm \frac{2.571 \times 0.0006}{\sqrt{6}} = 0.2856 \pm 0.0007$$

计算结果，置信度为 90% 时， $\mu = 0.2856 \pm 0.0005$ ，即说明 SiO_2 含量的平均值为 28.56%，而且有 90% 的把握认为 SiO_2 的真值 μ 在 28.51%~28.61% 之间。把两种置信度下的平均值置信区间相比较可知，如果真值出现的几率为 95%，则平均值的置信区间将扩大为 28.49%~28.63%。

从表 1-2 还可看出，在一定测定次数范围内、适当增加测定次数，可使 t 值减小，因而求得的置信区间的范围越窄，即测定平均值与总体平均值 μ 越接近。

4. 可疑数据的取舍

在实际工作中，常常会遇到一组平行测定中有个别数据远离其他数据，在计算前必须对这种可疑值进行合理的取舍，若可疑值不是由明显的过失造成的，就要根据偶然误差分布规律决定取舍。现介绍一种确定可疑数据取舍的方法——Q 检验法。

当测定次数在 3~10 次时, 根据所要求的置信度按照下列步骤, 对可疑值进行检验, 再决定取舍。

- (1) 将各数据按递增的顺序排列: $x_1, x_2, \dots, x_n$, 其中 x_1 或 (和) x_n 为可疑值;
- (2) 求出

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad \text{或} \quad Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$

- (3) 根据测定次数 n 和要求的置信度 (如 90%) 查表 1-3 得出 $Q_{0.90}$;
- (4) 将 Q 与 $Q_{0.90}$ 相比, 若 $Q > Q_{0.90}$ 则弃去可疑值, 否则应予保留。

在 3 个以上数据中, 需要对一个以上的可疑数据用 Q 检验决定取舍时, 首先检验相差较大的值。

表 1-3 不同置信度下, 舍弃可疑数据的 Q 值表

测定次数 n	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$	$Q_{0.99}$	测定次数 n	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$	$Q_{0.99}$
3	0.94	0.98	0.99	7	0.51	0.59	0.68
4	0.76	0.85	0.93	8	0.47	0.54	0.63
5	0.64	0.73	0.82	9	0.44	0.51	0.60
6	0.56	0.64	0.74	10	0.41	0.48	0.57

五、实验数据的整理与表达

取得实验数据后, 应进行整理、归纳, 并以简明的方法表达实验结果, 通常有列表法、图解法和数学方程表示法三种, 可根据具体情况选择使用。现将三种表示法分别介绍于后。

1. 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。制表时需注意以下事项。

(1) 每一表格应有序号及完整而又简明的表名。在表名不足以说明表中数据含义时, 则在表名或表格下方再附加说明, 如有关实验条件、数据来源等。

(2) 表格中每一横行或纵行应标明名称和单位。在不加说明即可了解的情况下, 应尽可能用符号表示, 如 V/mL , p/MPa , T/K 等, 斜线后表示单位。

(3) 自变量的数值常取整数或其他方便的值, 其间距最好均匀, 并按递增或递减的顺序排列。

(4) 表中所列数值的有效数字位数应取舍适当; 同一纵行中的小数点应上下对齐, 以便相互比较; 数值为零时应记作“0”, 数值空缺时应记一横划“—”。

(5) 直接测量的数值可与处理的结果并列在一张表上, 必要时在表的下方注明数据的处理方法或计算公式。

列表法简单易行, 不需要特殊图纸 (如方格纸) 和仪器, 形式紧凑, 又便于参考比较, 在同一表格内, 可以同时表示几个变量间的变化情况。实验的原始数据一般采用列表法记录。

2. 图解法

将实验数据按自变量与因变量的对应关系标绘成图形, 能够把变量间的变化趋向, 如极大、极小、转折点、变化速率以及周期性等重要特征直观地显示出来, 便于进行分析研究, 是整理实验数据的重要方法。

为了能把实验数据正确地用图形表示出来, 需注意以下一些作图要点。

- (1) 图纸的选择 通常多用直角坐标纸, 有时也用半对数坐标纸或对数坐标纸, 在表达

三组分体系相图时，则选用三角坐标纸。

(2) 坐标轴及分度 习惯上以 x 轴代表自变量， y 轴代表因变量，每个坐标轴应注明名称和单位，如 $c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， λ/nm ， T/K 等，斜线后表示单位。坐标分度应便于从图上读出任一点的坐标值，而且其精度应与测量的精度一致。对于主线间分为十等分的直角坐标，每格所代表的变量值以 1，2，4，5 等数量为最方便，不宜采用 3，6，7，9 等数量；通常可不必拘泥于以坐标原点作为分度的零点。曲线若系直线或近乎直线，则应使图形位于坐标纸的中央位置或对角线附近。

比例尺的选择对于正确表达实验数据及其变化规律也很重要。图 1-3 为根据同一组苯甲酸的紫外吸收光谱的实验数据所绘制的图形，其中 (a) 为正确图形，各点数值的精度与实验测量的精度相当，曲线显出吸收峰的情况；(b) 的波长坐标轴比例太大，其精度超过实际情况；(c) 的波长坐标轴比例太大，而吸光度轴比例又太小，精度与实际情况都不相符，未能充分显示出吸收峰的规律。

(3) 作图点的标绘 把数据标点在坐标纸上时，可用点圆符号 ($\odot$)，圆心小点表示测得数据的正确值，圆的大小粗略表示该点的误差范围。若需在一张纸上表示几组不同的测量值时，则各组数据应分别选用不同形式的符号，以示区别，如用 $\square$ 、 $\square$ 、 $\times$ 、 $+$ 、 $\otimes$ 、 $\triangle$ 等符号，并在图上注明不同的符号各代表何种情况。

(4) 绘制曲线 如各实验点成直线关系，用铅笔和直尺依各点的趋向，在点群之间划一直线，注意应使直线两侧点数近乎相等，或者更确切地说，应使各点与曲线距离的平方和为最小。

对于曲线，一般在其平缓变化部分，测量点可取得少些，但在关键点，如滴定终点、极大、极小以及转折等变化较大的区间，应适当增加测量点的密度，以保证曲线所表示的规律是可靠的。

描绘曲线时，一般不必通过图上所有的点及两端的点，但力求使各点均匀地分布在曲线两侧邻近。对于个别远离曲线的点，应检查测量和计算中是否有误，最好重新测量，如原测量确属无误，就应引起重视，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。

作图时先用硬铅笔 (2H) 沿各点的变化趋势轻轻描绘，再以曲线板逐段拟合手描线的曲率，绘出光滑曲线。为使各段连接处光滑连续，不要将曲线板上的曲线与手描线所有重合部分一次描完，每次只描 $\frac{1}{2} \sim \frac{2}{3}$ 段为宜。

若 $x \sim y$ 之间呈曲线关系，如图 1-4 所示。要求曲线上 A 点的斜率，可采用如下方法：

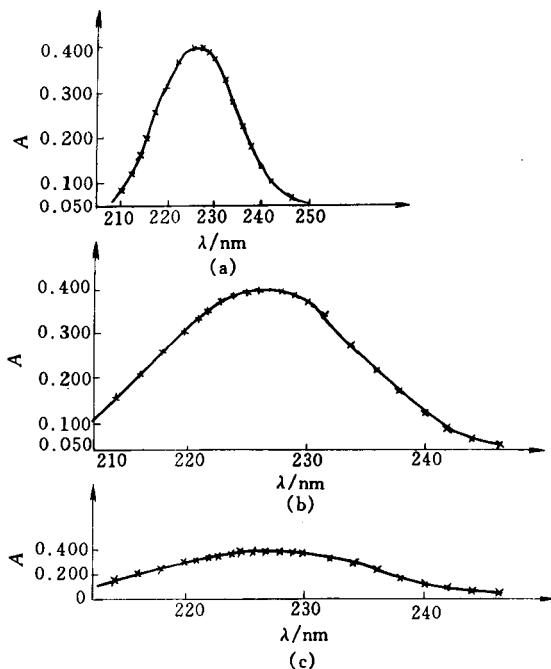


图 1-3 苯甲酸的紫外吸收光谱
(a) 正确图形；(b) 波长坐标比例太大；
(c) 纵、横坐标比例都不妥当