

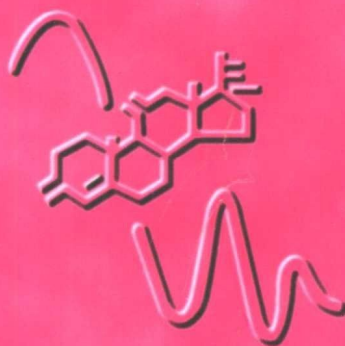
普通高等专科学校教育药学类规划教材

药物分析实验

(供药学专业用)

主编 苏薇薇

主审 蔡美芳



普通高等专科学校教育药学类规划教材

药 物 分 析 实 验

(供药学专业用)

主 编 苏薇薇 (广东药学院)

主 审 蔡美芳 (湖南医学高等专科学校)

参编人员 陈慕实 (福建卫生学校)

万绍晖 (开封医学高等专科学校)

于治国 (沈阳药科大学)

中国医药科技出版社

登记证号：(京) 075 号

内 容 提 要

全书分三部分，第一部分为基本知识，介绍药物分析实验基本要求及注意事项、药物分析实验误差及数据处理、药物分析实验常用仪器装置；第二部分为实验内容，编入 28 个各种类型具有代表性的实验；第三部分为附录。本书着重培养学生基本理论的应用及实际操作能力，力求充分体现专科特色，做到与理论教材相配套，与实际应用相结合。本书可作为药学专科教育、成人函授教育的教材，也可供医院、药厂、药检部门、科研单位的药学人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

药物分析实验/苏薇薇主编. - 北京：中国医药科技出版社，1998.7
普通高等专科学校教育药学类规划教材 供药学专业用

ISBN 7-5067-1786-7

I. 药… II. 苏… III. 药物化学 - 分析 (化学) - 化学实验 - 高等教育 - 教材 IV. R914.1 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 13210 号

中国医药科技出版社
(北京市海淀区文慧园北路甲 22 号)
(邮政编码 100088)
铁道部十八局印刷厂 印刷
全国各地新华书店 经销

*

开本 787 × 1092mm¹/₁₆ 印张 6³/₄

字数 161 千字 印数 1 - 5000

1998 年 7 月第 1 版 1998 年 7 月第 1 次印刷

定价：7.50 元

21744

普通高等专科学校教育药学类

规划教材建设委员会名单

主任委员 杨爱菊（开封医学高等专科学校）

副主任委员 何子琰（湖北药检高等专科学校）

赵增荣（海军医学高等专科学校）

委 员 苏怀德（国家医药管理局科技教育司）

张智德（中国医药科技出版社）

王桂生（新疆石河子医学院）

毛季琨（湖南医学高等专科学校）

陈建裕（广东药学院）

钟 淼（中国药科大学）

秘 书 张修淑（国家医药管理局科技教育司）

杨仲平（国家医药管理局培训中心）

序 言

我国药学高等专科学校教育历史悠久，建国后有了较大发展。但几十年来一直未能进行全国性的教材建设，在一定程度上影响了专科教育的质量和发展的。改革开放以来，专科教育面临更大的发展，对教材的需要也更为迫切。

国家医药管理局科技教育司根据国家教委（1991）25号文的要求负责组织、规划高等药学专科教材的编审出版工作。在国家教委的指导下，在对全国高等药学专科教育情况调查的基础上，普通高等专科学校教育药学类教材建设委员会于1993年底正式成立，并立即制订了“八五”教材编审出版规划。在全国20多所医药院校的支持下，成立了各门教材的编审专家组（共51人）和编写组（共86人），随即投入了紧张的编审、出版工作。经100多位专家组、编写组教师和中国医药科技出版社的团结协作、共同努力，建国以来第一套普通高等专科学校教育药学类规划教材终于面世了。

该套规划教材是国家教委“八五”教材建设的一个组成部分，编写原则是既要保证教材质量，又要反映专科的特色。同时，由于我们组织了全国设有药学专科教育的大多数院校和大批教师参加编审工作，既强调专家审稿把关的作用，也注意发挥中、青年教师的积极性，使该套规划教材能在较短时间内以较高质量出版，适应了当前高等药学专科教育发展的需求。在编写过程中，也充分注意目前高等专科学校教育中有全日制教育、函授教育、自学高考等多种办学形式，力求使该套规划教材具有通用性，以适应不同办学形式的教学要求。

高等药学专科教育的主要任务是为医药行业生产、流通、服务、管理第一线培养应用型技术人才。为此，在第一套普通高等专科学校教育药学类规划教材面世之后，我们又立即组织编审、出版了这套配套教材（实验指导、习题集），以加强对学生的实验教学，培养实际操作能力。从现实国情考虑，我们统筹规划、全面组织教材建设活动，是为了优化教材编审队伍，确保教材质量，规范教材规格。同时，为了照顾各地办学条件和实际需求的不同，在保证基本规格的前提下，提供了若干可供灵活选择的材料。今后，规划教材的使用情况将作为教学质量评估的基本依据之一。

配套教材出齐之后，我们将大力推动以上两套教材的使用，并组织修订及评优工作，竭诚欢迎广大读者对这两套教材的不足之处提出宝贵意见。

普通高等专科学校教育药学类规划教材建设委员会

1998年3月

前 言

本书为普通高等专科学校教育药学类“九五”规划教材。根据国家教委对高等专科学校培养面向基层高级应用性人才的要求,本书着重培养学生基本理论的应用及实际操作能力。在内容安排上做到与理论教材相配套,与实际应用相结合。

药物分析是一门实践性很强的应用学科,理论课与实验课教学时数比为1:1。通过药物分析实验,要求达到以下目的:明确全面控制药品质量的概念,获得完整的药品质量控制的方法;掌握药物分析中所用定性、定量分析方法及操作技能;掌握药物分析中所用仪器的使用、保养方法;熟练掌握药物中杂质检查基本程序、操作要点及限量计算;掌握药品质量标准中收载的典型药物及其制剂的鉴别、检查、含量测定方法,操作要领,结果及计算,检验报告的书写;掌握医院制剂快速分析的方法特点及基本操作;熟悉各类中药制剂质量分析方法、特点及基本操作;了解体内药物分析方法基本操作;了解生化药物分析的特点、方法、基本操作。

本书的内容注重科学性和实用性,全书分三部分。第一部分为基本知识,介绍药物分析实验基本要求及注意事项、药物分析实验误差及数据处理、药物分析实验常用仪器装置。第二部分为实验内容,编入28个各种类型具有代表性的实验;考虑到各校在实验设备、实验条件上的差异,各校可根据自身情况取舍。第三部分为附录。

按照分工,苏薇薇编写第一部分及第二部分的实验一、二十三、二十四、二十五、二十七,陈慕实编写第二部分的实验十一、十二、十四、十五、十六、十七、十八及第三部分,万绍晖编写第二部分的实验二、六、七、八、九、十、十三、二十八,于治国编写第二部分的实验三、四、五、十九、二十、二十一、二十二、二十六。全书由蔡美芳老师审稿。本书的编写,始终得到国家医药管理局、普通高等专科学校教育药学类规划教材建设委员会、中国医药科技出版社和有关院校领导的关怀和支持,在此一并表示衷心的感谢!由于编者水平有限,书中难免有不妥和错误之处,敬请批评指正。

编 者

1997年12月

目 录

第一部分 基 本 知 识

第一节 药物分析实验基本要求及注意事项	(1)
第二节 药物分析实验误差及数据处理	(2)
一、误差理论	(2)
二、实验数据的统计处理	(5)
三、有效数字的处理	(9)
四、可疑数据的取舍	(10)
五、相关与回归	(11)
第三节 药物分析实验常用仪器装置	(13)
一、旋光仪	(13)
二、紫外分光光度计	(15)
三、红外分光光度计	(19)
四、薄层色谱扫描仪	(23)
五、气相色谱仪	(26)
六、高效液相色谱仪	(29)
七、荧光光度计	(33)
八、电泳装置	(38)

第二部分 实 验 内 容

实验一 容量仪器的校正	(41)
实验二 葡萄糖的分析	(44)
实验三 药物中特殊杂质的检查	(48)
实验四 苯巴比妥片的分析	(50)
实验五 盐酸普鲁卡因注射液的分析	(51)
实验六 苯甲酸钠的分析	(53)
实验七 阿司匹林片的分析	(54)
实验八 硫酸阿托品注射液的分析	(56)
实验九 异烟肼的分析	(57)

实验十	干酵母片的含量测定	(60)
实验十一	维生素 AD 胶丸中维生素 A 的含量测定	(61)
实验十二	维生素 B ₁ 片的含量测定	(64)
实验十三	磷酸氯喹糖衣片的含量测定	(65)
实验十四	醋酸氢化可的松软膏中醋酸氢化可的松的含量测定	(66)
实验十五	头孢氨苄胶囊的含量测定	(67)
实验十六	安钠咖注射液的含量测定	(69)
实验十七	复方磺胺甲噁唑片中磺胺甲噁唑及甲氧苄啶的测定	(71)
实验十八	医院药房制剂快速检验	(73)
实验十九	尿中氨苄青霉素浓度的测定	(74)
实验二十	5-氟尿嘧啶血药浓度的测定	(75)
实验二十一	兔血清中茶碱浓度的测定	(77)
实验二十二	地塞米松磷酸钠中甲醇和丙酮的检查	(78)
实验二十三	牛黄解毒片的鉴别	(79)
实验二十四	牛黄解毒片中冰片的含量测定	(81)
实验二十五	六味地黄丸山茱萸中熊果酸的含量测定	(82)
实验二十六	三磷酸腺苷二钠片的含量测定	(83)
实验二十七	肌苷的分析	(85)
实验二十八	复方乙酰水杨酸模拟片中咖啡因的含量测定	(86)

第三部分 附 录

附录一	国际原子量表 ¹² C = 12.00	(87)
附录二	常用化合物相对分子质量表	(89)
附录三	标准溶液的配制和标定	(91)
附录四	原始记录及报告示例	(94)
主要参考书目		(96)

第一部分 基 本 知 识

第一节 药物分析实验基本要求及注意事项

药物分析实验是药物分析课程的一个重要组成部分。按教学大纲的规定，实验课教学应做到：通过实验，加深对本学科专业知识的理解；正确掌握实验教材中各类代表性药物的分析方法，熟练掌握各种分析方法和操作技术，培养独立开展药物分析工作的能力；全面了解药物分析工作的性质和任务，培养严肃认真、实事求是的科学态度和工作作风。为确保实验教学质量，每个参加实验者应认真做到如下几点：

1. 做好预习，明确每次实验的目的要求，熟悉原理和操作要点，预先安排好实验进程，估计实验中可能发生的问题及处理办法。每次实验课均应有准备地接受教师的提问。

2. 严格按实验规程操作，虚心接受教师的指导，认真掌握操作技术，细心观察实验现象。

3. 进入实验室要随带一本预先编好页码的实验记录本。实验过程中应尊重实验事实，及时做好完整而确切的原始记录。要用钢笔或圆珠笔书写，字体端正。应直接记于实验记录本上，绝不允许记于纸条上、手上或其他本子上再誊写，也不允许暂记在脑子里等下一个数据一起记录。

原始记录是实验报告的一部分，尊重原始记录是必要的科学作风。记录本不准撕页，如记录有误，只能将写错处用双线划去（但要求仍能看清原来写错的数值），在其旁写上正确数据，千万不得涂改，涂改的原始记录无效。

4. 为防止试剂、药品污染，取用时应仔细观察标签和取用工具上的标志，杜绝错盖瓶盖或不随手加盖的现象发生。当不慎发生试剂污染时，应及时报告任课教师。公用试剂、药品应在指定位置取用。此外，取出的试剂、药品不能再倒回原瓶。

5. 爱护仪器，小心使用，破损仪器应及时登记报损、补发。动用精密仪器，需经教师同意，用毕登记签名。

6. 实验时确保安全，时刻注意防火、防爆。发现事故苗头及时报告，不懂时不要擅自动手处理。

7. 清洁液一般只限于洗涤滴定管、吸量管、容量瓶等。使用时，应先用水冲洗仪器，沥至无滴水后，用清洁液浸洗；其他玻璃仪器一般用肥皂或去污粉刷洗。注意节约蒸馏水，清洗玻璃仪器应遵守少量多次的原则。

8. 爱护公物，节约水电、药品和试剂。可回收利用的废溶剂应回收至指定的容器

中, 不可任意弃去。腐蚀性残液应倒入废液缸中, 切勿倒进水槽。

9. 实验完毕应认真清理实验台, 仪器洗净后放回原处, 擦净台面, 晾好抹布、毛刷、放齐凳子、锁好柜子, 经教师同意后, 方可离开。值日生还应负责整理公用试剂台、打扫地面卫生、清除垃圾及废液缸中污物, 并检查水、电、门窗等安全事宜。

10. 认真总结实验结果, 按指定格式填写实验报告, 并按规定时间交出。

第二节 药物分析实验误差及数据处理

一、误差理论

任何测量都是根据被测组分的理化性质, 使用各种仪器和试剂, 对部分样品进行测量, 获得数据。因此, 客观上存在着难以避免的误差, 也就是说, 任何测量都不能绝对准确。在一定条件下, 测量结果只能接近真实值, 而不能达到真实值。所以我们在实际工作中必须对实验结果的可靠性作出合理的判断并予以正确表达。

(一) 测量误差

测量值和真实值之差称为测量误差, 它是衡量测量值不准确性的一个指标, 反映结果的准确性。误差越小, 准确性越高。测量误差用两种方法表示, 即绝对误差和相对误差。

1. 绝对误差 绝对误差是测量值与真实值之差。若以 x 代表测量值, μ 代表真实值, 则绝对误差 δ 为:

$$\delta = x - \mu$$

绝对误差以测量值的单位为单位, 可以是正值, 也可以是负值。测量值越接近真实值, 绝对误差越小。

2. 相对误差 相对误差以真实值的大小为基础表示误差值所占的比例, 以下式表示:

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}} \times 100\% = \frac{\delta}{\mu} \times 100\% = \frac{(x - \mu)}{\mu} \times 100\%$$

3. 真实值 真实值是个可以接近而不可达到的理论值。在实际工作中, 常把纯化学试剂的理论含量作为真实值, 而实际上并无绝对纯的试剂, 也就是说真实值本身也都有一定的误差。所谓的真实值, 实际上是把有经验的人用最可靠的方法对试样进行多次测定所得的平均值作为真实值。

4. 系统误差 误差可分为系统误差和偶然误差两大类。系统误差也叫可定误差, 它是由某种确定的原因引起的, 一般有固定的方向(正或负)和大小, 重复测定时重复出现。根据系统误差的来源, 可将其分为方法误差、试剂误差、仪器误差及操作误差等几种。

(1) 方法误差: 由于分析方法本身不完善或选用不当所造成的误差叫方法误差。如重量分析中的沉淀溶解、共沉淀或沉淀分解等因素造成的误差; 容量分析中的反应不完全、干扰离子的影响、指示剂不合适、等当点和滴定终点不相符, 以及其他副反应的发

生及标准溶液本身的误差等原因造成的误差。为了知道某分析方法的误差,可用标准品作对照试验,以求得方法误差的大小。对方法误差较大的分析方法必须寻找新的分析方法加以改正。

(2) 试剂误差:由于试剂不纯而造成的的误差称为试剂误差。可更换试剂加以克服,也可用空白试验来测量误差的大小加以校正。

(3) 仪器误差:由于仪器不够准确造成的误差叫仪器误差。例如:天平的灵敏度低,砝码本身质量不准,容量瓶、滴定管、移液管的刻度不准等都能带来误差,因此,可将这些仪器加以校正,并求出其校正值以克服这些误差。

(4) 操作误差:由于分析者操作不符合要求造成的误差叫操作误差。例如,分析者对滴定终点颜色改变的判断不当,习惯偏深或偏浅,便会产生这种误差。操作误差可以通过对照试验或有经验的分析人员校正而减免。

在操作误差中,有一部分是属于偶然误差的范畴。偶然误差也称不可定误差或随机误差,它是由偶然的因素引起的。例如,实验室的温度、湿度等的变化所造成的误差,其大小和正负都不固定。但如果多次测定就会发现绝对值大的误差出现的概率小,绝对值小的误差出现的概率大,正负偶然误差出现的概率大致相等,因此它们之间常能互相完全或部分抵消。通过增加平行测定的次数,便可减少测定结果中的偶然误差;也可通过统计方法估计出偶然误差值,并在测定结果中予以正确表达。

(二) 准确度与精密度

1. 准确度 准确度是指测量值与真实值接近的程度,它表示测量的准确性。测量值与真实值越接近,就越准确。准确度的大小用误差来表示。误差越大,准确度越低。例如,某一物质的真实质量是1.0001g,某人称成1.0008g,另一人称成1.0002g。前者的绝对误差为0.0007g,后者的绝对误差为0.0001g,后者的准确度比前者高。

2. 精密度 精密度是指一组测量值彼此符合的程度。它们越接近精密度就越高。由于真实值通常是未知的,故在实际工作中经常用多次分析结果的平均值作为衡量标准,与各次测得的数值进行比较,其间的差称为偏差。偏差表示分析测定的再现性。

(1) 偏差:偏差是指测量值与平均值之差。偏差越大,精密度越低。若令 $\bar{x}$ 代表一组平行测定值的均值,则单次测量值 x_i 的偏差 d 为: $d = x_i - \bar{x}$, d 值有正有负。

(2) 平均偏差:各单个偏差绝对值的平均值称为平均偏差($\bar{d}$)。 $\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|$,式中 n 表示测量次数。应当注意,平均偏差都是正值。

(3) 相对平均偏差:平均偏差与平均值之比称为相对平均偏差。

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \times 100\%$$

(4) 标准差:标准差(S)是反映一组供试品测定值离散程度的统计指标。

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

(5) 相对标准差:由于测量数值大小不同,只用标准差不足以说明测定的精密情

况, 可以用相对标准差 (RSD) 来说明精密度, 其计算公式如下: $RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$

3. 准确度与精密度的关系 一组测量值的精密度高, 其平均值的准确度不一定就高, 因为每个测量值中都可能包含一种恒定的系统误差, 使测量值总是偏高或偏低。精密度低的测量值, 其准确度常常较低, 即使它的平均值与真实值很接近也是出于偶然, 并不可取。只有精密度和准确度都高的测量值才最为可靠, 结果才准确。测量值的准确度表示测量的正确性, 测量值的精密度表示测量的重现性。精密度是保证准确度的先决条件; 只有在消除了系统误差后, 才可用精密度同时表达准确度。

(三) 提高分析准确度的方法

要想得到准确的分析结果, 必须设法避免在分析过程中出现各种误差。避免分析误差的主要方法有:

1. 选择合适的分析方法 各种分析方法的准确度和灵敏度是不同的。例如重量分析和容量分析, 灵敏度虽不算高, 但对于高含量组分的测定, 能获得比较准确的结果, 相对误差一般在千分之几的范围。例如用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定法测得铁的含量为 40.20%, 若方法的相对误差为 0.2%, 则铁的含量范围是 40.12% ~ 40.28%。这一试样如果用直接比色法测定, 由于方法的相对误差约 2%, 则测得铁的含量范围将在 39.4% ~ 41.0% 之间, 误差显然大得多。相反, 对于低含量组分的测定, 重量分析法和容量分析法的灵敏度一般较低, 而仪器分析法的灵敏度较高, 相对误差虽然仍较大, 但对于低含量组分的测定, 因允许有较大的相对误差, 这时用仪器分析法是比较合适的。在选择分析方法时, 除考虑方法的灵敏度外, 还要考虑共存组分或杂质的干扰问题。总之, 必须根据分析对象、样品情况及对分析结果的要求来选择合适的分析方法。

2. 减少测量误差 为了保证分析结果的准确度, 必须尽量减少各步骤的测量误差。在称量步骤中要设法减小称量误差。一般分析天平的称量误差为 $\pm 0.0001g$, 用减重法称量两次, 可能引入的最大误差是 $\pm 0.0002g$ 。为了使称量的相对误差小于 0.1%, 取样量就不能小于 0.2g。在滴定步骤中要设法减小滴定管读数误差。一般滴定管读数可有 $\pm 0.01ml$ 的误差, 一次滴定需要读两次数, 可能造成的最大误差是 $\pm 0.02ml$ 。为了使滴定的相对误差小于 0.1%, 消耗滴定液的量就必须在 20ml 以上。对测量准确度的要求, 要与方法准确度的要求相适应。假如对某比色法测定要求相对误差小于 2%, 则称取 0.5g 样品时, 称量的绝对误差不大于 $0.5g \times 0.2\% = 0.01g$ 即可, 不一定都要求称准到 0.0001g。

3. 增加平行测定次数 在消除系统误差的前提下, 增加平行测定次数可以减小偶然误差。

4. 消除测量过程中的系统误差

(1) 仪器校正: 仪器不准引起的系统误差可以通过仪器校正来克服。如对砝码、移液管和滴定管等进行校正。

(2) 对照试验: 对照试验是检查系统误差的有效方法, 把含量已知的标准试样或纯物质当作样品, 以所用方法进行定量分析, 由分析结果与其已知含量的差值, 便可得出分析的误差; 用此误差值可对测定结果加以校正。应当指出, 用纯物质作样品进行对照

试验不如用标准试样好, 因为纯物质中不存在样品中的非被测成分, 情况和实际不一致。

(3) 回收试验: 在没有标准试样又不宜用纯物质进行对照时, 可以往样品中加入已知量被测物质, 用同法进行分析。由分析结果中被测组分的增大值与加入量之差, 便能估计出分析的误差以评估方法的准确度, 必要时应改进方法。

(4) 空白试验: 在不加样品的情况下, 用与样品相同的方法、步骤进行分析, 把所得结果作为空白值从样品分析结果中减去。这样可以消除由于试剂不纯或容器不符合要求所产生的误差。

二、实验数据的统计处理

(一) t 分布

在实际工作中, 通常涉及的数据量有限, 都是进行有限次数的测量。因此只能求出样本平均值 $\bar{x}$ 与样本标准差 S , 而不知总体标准差 σ 。只好用 S 代替 σ 来估算测量数据的分散情况。用 S 代替 σ 时, 测量值或其偏差不符合正态分布, 若用正态分布处理可能得到错误的判断和估计。Gosset 提出一个能合理地处理有限量数据的方法— t 分布。

t 分布曲线与正态分布曲线相似, 只是由于测量次数少, 数据集中程度较小, 分散程度较大, 分布曲线的形状变得较矮、较钝。 t 分布曲线随自由度 f 而改变, 当 f 趋近 ∞ 时, t 分布就趋近正态分布。

标准正态分布曲线 $N(0, 1)$ 图的纵坐标为概率密度, 横坐标为 u 。

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

t 分布曲线 (图 1) 的纵坐标仍为概率密度, 但横坐标则为统计量 t 。对于少量测量数据, 采用 S 代替 σ 。

$$t = \frac{x - \mu}{S}$$

与正态分布曲线一样, t 分布曲线下面一定范围内的面积, 就是测定值在该范围内出现的概率。应该注意, 对于正态分布曲线, 只要 u 值一定, 相应的概率也就一定, 但对于 t 分布曲线, 当 t 值一定时, 由于 f 值的不同, 相应曲线所包括的面积, 即概率也就不同。不同 f 值及概率所相应的 t 值已由统计学家计算出来。表 1 列出最常用的部分 t 值。

表中置信水平 (或称置信度、置信水准、可信水平) 通常用 P 表示, 它表示在某一 t 值时, 测定值落在 $(\mu \pm tS)$ 范围内的概率。显然, 落在此范围之外的概率为 $(1 - P)$, 称为显著性水平 (置信系数、显著性水准), 用 α 表示。由于 t 值与自由度 (f) 及置信水平有关, 故引用时, 常加注脚说明, 一般表示为 $t_{\alpha, f}$ 。

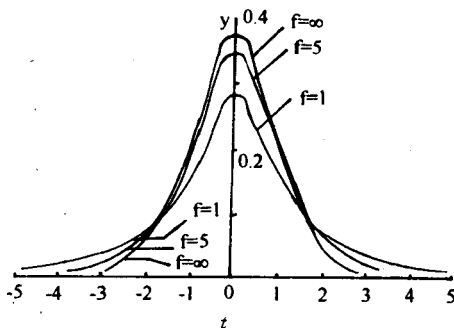


图 1 t 分布曲线

表 1 t 检验临界值 ($t_{\alpha, f}$)

f	双 侧 检 验 的 α 值			
	0.10	0.05	0.01	0.001
1	6.314	12.706	63.675	636.62
2	2.920	4.303	9.925	31.598
3	2.353	3.182	5.841	12.924
4	2.132	2.776	4.604	8.610
5	2.015	2.571	4.032	7.869
6	1.943	2.447	3.707	5.959
7	1.895	2.365	3.499	5.408
8	1.860	2.306	3.355	5.041
9	1.833	2.262	3.250	4.781
10	1.812	2.228	3.169	4.587
11	1.796	2.201	3.106	4.437
12	1.782	2.179	3.055	4.318
13	1.771	2.160	3.012	4.221
14	1.761	2.145	2.977	4.140
15	1.753	2.131	2.947	4.073
20	1.725	2.086	2.845	3.850
30	1.697	2.042	2.750	3.646
60	1.671	2.000	2.660	3.460
∞	1.645	1.960	2.576	3.291

从表 1 可以看出, t 值随 f 值的改变而改变。当 $f = \infty$, $t_{0.05}$ 时, $\alpha = 1.96$, 这与从正态分布曲线得到的相应 u 值相同。因为 $f = \infty$ 时, $S = \sigma$, 故 $t_{\alpha, f} = u$ 。 f 减小, t 增大, 当 $f = 1$ 时, 则 S 只从两次实验数据得来, 用 $\pm t_{0.05, f}$ 正确算出的置信限, 要比用 $\pm u_{0.05}$ ($t_{0.05, \infty}$) 算出的置信限大 6.5 倍。因此, 少量实验数据只能用 t 分布处理。

(二) 显著性检验

在定量分析中, 常常需要对两组分析结果或两种方法的分析结果的平均值与精密度是否存在显著性差异作出判断, 这属于统计检验的内容, 称为显著性检验。统计检验的方法很多, 在定量分析中最常用的是 t 检验与 F 检验, 分别用于检验两组或多组分析结果是否存在显著的系统误差与偶然误差等。

1. t 检验 t 检验主要用于下述几个方面: 两组有限量测量数据的平均值 (样本均值) 间是否存在着显著性差异; 样本均值与标准值的比较; 痕量分析结果的真实性与估计; 分析方法的检出限等。

(1) 样本均值与标准值的比较: 在实际工作中, 为了检查分析方法或操作过程是否存在较大的系统误差, 可对标准试样进行若干次分析, 再利用 t 检验法比较分析结果的均值与标准试样的标准值之间是否存在显著性差异, 做出判断。

用基准物、标准试剂或已知理论值来评价分析方法或分析结果, 就涉及样本均值与标准值的比较问题, 即已知真实值 (标准值) 的 t 检验。

在一定的置信度时, 平均值的置信区间为

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

若样本平均值 $\bar{x}$ 的置信区间 $(\bar{x} \pm tS/\sqrt{n})$ 能将标准值 μ 包括在此范围内, 即使 $\bar{x}$ 与 μ 不完全一致, 也只能做出 $\bar{x}$ 与 μ 之间不存在显著性差异的结论。因为按 t 分布规律, 这些差异应是偶然误差造成的, 而不属于系统误差。

进行 t 检验时, 通常并不要求计算其置信区间而是首先按下式算出 t 值:

$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}$, 然后与由表 1 查得的相应 $t_{\alpha, f}$ 值比较; 若 $t > t_{\alpha, f}$, 说明 $\bar{x}$ 与 μ 间存在着显著性差异, 若 $t < t_{\alpha, f}$, 说明两者不存在显著性差异。这样得出分析结果是否正确, 新分析方法是否可用的结论。

(2) 两个样本平均值的比较— t 检验: 两个样本平均值间的 t 检验是指一个样本由不同分析人员或同一分析人员采用不同方法、不同仪器或不同分析时间, 分析所得两组数据平均值间的差异显著性检验; 或二个试样含有同一成分, 用相同分析所测得两组数据平均值间的差异显著性检验。其目的是检验两个操作者、两种分析方法、两台仪器或两个实验室的分析结果是否存在显著性差异; 不同分析时间、样本是否存在显著性变化; 两个试样中某成分的含量是否存在显著性差异等。

根据公式 $t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}$, 将公式中的 μ 换成第二组数据的平均值 $\bar{x}_2$, 将一组数据平均值的标准偏差 $S/\sqrt{n}$ 换成两组数据间的标准误 S_R , 得公式

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

该式即可用于两组数据平均值的 t 检验, 这是两组数据平均值 t 检验最常用的公式。

其中两组数据间的标准误 S_R 是由误差传递公式导出的, n_1 、 n_2 为两组数据的测定次数, S 称为合并标准偏差或组合标准差, 可以用下式计算:

$$S_R = S \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_1 - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_2 - \bar{x}_2)^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}}$$

式中分母称为总自由度 $f = n_1 + n_2 - 2$

若已知两组数据的标准差 S_1 与 S_2 , 也可用下式计算合并标准差

$$S = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

由公式求出的 t 值与表 1 查得的临界值 $t_{\alpha, f}$ 比较。若 $t < t_{\alpha, f}$, 说明两组数据的平均值不存在显著性差异, 可以认为两个均值属于同一总体, 即 $\mu_1 = \mu_2$ 。若 $t \geq t_{\alpha, f}$, 结论则相反, 说明两组均值间存在着系统误差。

2. F 检验 F 检验是通过比较两组数据的均方偏差 (S), 以确定它们的精密度是否有显著性差异。

F 检验的步骤很简单。首先计算出两个样本的方差 S_1 与 S_2 , 然后计算方差比, 用 F 表示。

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (S_1 > S_2)$$

将 F 值与方差比的临界值 F_{α, f_1, f_2} (单侧) 比较: 若 $F < F_{\alpha, f_1, f_2}$, 说明两组数据的精密密度不存在显著性差异; 若 $F > F_{\alpha, f_1, f_2}$, 则有显著性差异。

表 2 是在 95% 置信度及不同自由度时的部分 F 值。 F 值与置信度及 S_1 和 S_2 的自由度 f_1 和 f_2 有关。使用该表时必须注意, f_1 为较大方差的自由度, f_2 为较小方差的自由度。

表 2 95% 置信度时的部分 F 值 ($\alpha = 0.05$ 的单侧 F 检验表)

f_2	f_1															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	60	∞	
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	246.0	248.0	252.2	254.3	
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.48	19.50	
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.57	8.53	
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.69	5.63	
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.43	4.36	
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.74	3.67	
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.30	3.23	
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.01	2.93	
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.79	2.71	
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.62	2.54	
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.38	2.30	
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.16	2.07	
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.49	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	1.95	1.84	
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.82	1.84	1.75	1.53	1.39	
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.32	1.00	

需要说明一点, 两组数据的显著性检验顺序是先进行 F 检验而后进行 t 检验。先由 F 检验确认两组数据的精密密度 (偶然误差) 无显著性差异后, 才能进行两组数据的均值是否存在系统误差的 t 检验。

3. 使用统计检验需要注意的问题

(1) 检验两组分析结果是否存在显著性差别, 用双侧检验; 若检验某分析结果是否明显高于 (或低于) 某值, 则用单侧检验。

F 分布曲线为非对称形, 虽然也分单侧与双侧检验的临界值, 但 F 检验多用单侧检验。因为 F 检验是检验一组数据的方差是否大于另一组数据, 因此用单侧检验为宜。

由于在同一显著性水平 α 时, 双侧检验与单侧检验的临界值并不相同, 两者的检验结论有时矛盾。虽然可根据题意选择, 但最好两种检验结论相同。若不相同, 最好再选另一种统计检验方法验证。

(2) t 与 F 的临界值随 α 的不同而不同, 因此 α 选择必须适当。过高, 即置信水平 $1 - \alpha$ 过小, 则降低差异要求的限度, 容易把本来有差异的情况判定为没有差异; 过低, 即 $1 - \alpha$ 过大, 则提高差异要求的限度, 容易把本来没有差异的情况判定为有差异。在

实际工作中,常以显著性水平 $\alpha = 0.05$ 或置信水平 $= 0.95$ 作为判断差异是否显著的标准,即在 95% 的置信水平上有差异,便是差异显著。

三、有效数字的处理

(一) 有效数字

任何一种测定,其准确度都有一定的限度。测量值的记录,必须与测量的准确度相符合。在分析工作中实际能测量到的数字我们称之为有效数字。记录有效数字时,规定只允许数的末位欠准,而且只能上下差 1。例如,用 50ml 量筒量取 25ml 溶液,应记成 25ml,取两位有效数字,因为末位上的 5 已可能有 ± 1 ml 的误差。使用 25ml 移液管量取 25ml 溶液,应记成 25.00ml,取四位有效数字,因为在小数点后第二位上的 0 才可能有 ± 1 ,即 ± 0.01 ml 的误差。在分析天平上称取 0.2022g,就是 $0.2022\text{g} \pm 0.0001\text{g}$ 。

记录测量值时,一般只保留一位可疑值。记录的位数超过恰当的有效数字的位数,不仅不能提高测量值的实际可靠性,反而给运算带来许多麻烦。

在 0 到 9 这十个数字中,只有 0 既可以是有效数字,也可以是只作定位用的无效数字。例如,在数据 0.05060g 中,5 后面的两个 0 都是有效数字,而 5 前面的两个 0 则都不是,它们只表明这个质量小于十分之一克,所以 0.05060g 是四位有效数字。

很小的数,用 0 定位不便,可以用 10 的方次表示。例如,0.05060g 可写成 $5.060 \times 10^{-2}\text{g}$,仍然是四位有效数字。习惯上小数点前只留一位整数,很大的数也采用这种表示方法。例如,2500l,若有三位有效数字则写成 $2.50 \times 10^3\text{l}$ 。

首位为 8 或 9 的数据,有效数字可多计一位。例如,86g 可以认为是三位有效数字。

pH、lgK 等对数数值,其有效数字的位数仅取决于小数部分数字的位数,因为整数部分只代表原值的方次。例如, $\text{pH} = 8.02$ 的有效数字应为两位。

(二) 数的修约规则

在数据处理过程中,各测量值的有效数字位数可能不同。在运算时,按一定规则舍弃多余的位数,不但可以节省时间,而且可以避免计算误差。按运算法则确定有效位数后,舍弃多余的位数,称为数的修约。其基本原则如下:

1. 四舍六入五留双 该规则规定:测量值中被修约的那个数等于或小于 4 时舍弃,等于或大于 6 时,进位。等于 5 时(5 后无数),若进位后测量值的末位数成偶数,则进位;成奇数,则舍弃。若 5 后还有数,说明修约数比 5 大,宜进位。

2. 只允许对原测量值一次修约至所需位数,不能分次修约。例如将 2.15491 修约为三位数,只能为 2.15,不能先修约成 2.155 再修约成 2.16。

3. 运算过程中,为了减少舍入误差,可多保留一位有效数字(不修约),在算出结果后,再按运算法则,将结果修约至应有的有效数字位数。特别在运算步骤长,涉及数据多的情况下,尤其需要。

4. 在修约标准偏差值或其他表示不确定度时,修约的结果应使准确度的估计值变得更差一些。例如 $S = 0.213$,若取两位有效数字,宜修约为 0.22,取一位为 0.3。

在进行统计检验时, S 值等应多留 1~2 位数字参加运算,计算所得的统计量可多保留 1 位数字与临界值比较,以避免因数字修约而造成错误。