

WULIHUAXUESHIYAN

物理化学实验

郑传明 吕桂琴 编



北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

物理化学实验

郑传明 吕桂琴 编



北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/郑传明,吕桂琴编. —北京:北京理工大学出版社,
2005.8

ISBN 7-5640-0540-8

I. 物… II. ①郑…②吕… III. 物理化学-化学实验-高等学校-教材 IV. 064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 047593 号

出版发行 / 北京理工大学出版社

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010)68914775(办公室) 68944990(发行部)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

电子邮箱 / chiefedit@bitpress.com.cn

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 北京国马印刷厂

开 本 / 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张 / 12.25

字 数 / 288 千字

版 次 / 2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月第 1 次印刷

印 数 / 1 ~ 3000 册

定 价 / 18.00 元

责任校对 / 张 宏

责任印制 / 王 军

图书出现印装质量问题,本社负责调换

前 言

本书作为化学、应用化学、化学工程、环境工程、材料科学与工程和生物工程等专业学生的物理化学实验教材。全书分为：绪论，实验技术与仪器，实验和附录四部分。

近年来，在物理化学实验教学中，随着教学改革的不深入进行，教学内容和教学方法发生了很大的变化，在实验中增加了许多电子化、智能化、数字化和无公害的仪器设备，普遍使用微机处理实验数据和表达实验结果。编者在编写本书时，重视基本知识与基本实验技术，介绍了经典的仪器设备，同时特别注意引入先进的实验方法和实验技术以及介绍处理实验数据和表达实验结果的新方法，介绍部分高档先进仪器设备，力争融入前沿，反映现代。在编写实验教材时，注重理论与实践相结合，深入浅出，重视培养学生的动手能力和分析问题、解决问题的能力，培养学生科学思维、勇于创新的素质。

本书主要参考北京理工大学物理化学教研室历年编写使用的讲义和教材，也参考了其他院校编写出版的实验教材，在此表示感谢！

北京师范大学戚慧心教授审阅了本书初稿，提出了许多建设性的意见和建议，作者对此表示深深的谢意。

本书由郑传明、吕桂琴编写，其中 A5，C11，C17，C27，C28 部分由吕桂琴编写，郑传明编写其余部分并负责最后统稿。由于编者水平有限、时间仓促，疏漏之处在所难免，恳请读者不吝指正。

编 者
2005.03

目 录

A 绪 论

A1 物理化学实验的目的和要求	(1)
1 物理化学实验的目的	(1)
2 物理化学实验各环节的基本要求	(1)
A2 实验室安全知识	(2)
1 实验室安全用电	(2)
2 高压和真空容器	(2)
3 辐射	(2)
4 化学试剂	(3)
5 个人防护	(3)
A3 实验中的误差与数据表达	(3)
1 量的测量及测量中的误差	(4)
2 误差的计算及应用	(4)
3 测量结果的记录及有效数字	(10)
4 间接测量中误差的计算	(11)
5 实验数据的表达方法	(15)
A4 用微机处理实验数据和表达实验结果	(18)
1 用 Excel 列表处理数据	(18)
2 用 Excel 作图	(20)
3 用 Origin 作图	(20)
4 用 Origin 作微分曲线	(21)
5 用 Word 撰写实验报告	(23)
A5 物理化学实验中的量和单位	(24)
1 物理量 (简称量)	(24)
2 量的量制与法定计量单位	(24)
3 量与量纲	(25)
4 量的数值和单位	(25)
5 量纲一的量的 SI 单位	(26)
6 量和方程式	(26)
7 物理量名称中所用术语的规则	(28)

B 实验技术与仪器

B1 温度测量与控制	(29)
1 温标与温度测量	(29)
2 水银温度计	(30)
3 数字式温度计	(31)
4 贝克曼温度计	(32)
5 精密电子温差仪	(32)
6 温度控制	(33)
7 控温仪	(33)
8 恒温槽	(34)
B2 气体压力测量与控制	(39)
1 福廷式气压计	(40)
2 数字式气压计	(40)
3 液柱差压计	(41)
4 数字式差压计	(42)
5 高压气瓶及减压阀	(43)
6 真空泵	(44)
B3 电化学测量	(45)
1 电池电动势测量	(45)
2 UJ-21 型高阻直流电位差计	(46)
3 数字电位差计	(47)
4 pH 测量	(48)
5 pH 计	(48)
6 电导率测量	(50)
7 电导率仪	(51)
8 常用电极	(53)
9 盐桥	(56)
10 电化学综合分析仪	(56)
B4 吸光度测量	(62)
1 722 型分光光度计	(62)
2 TU-1901 型紫外可见分光光度计	(65)
B5 折光率测量	(69)
1 阿贝折光仪	(70)
2 数字式折光仪	(71)
B6 旋光度测量	(73)
1 WXG-4 型旋光仪	(73)
2 数字式旋光仪	(75)

B7 黏度测量	(76)
1 乌式黏度计、奥式黏度计	(77)
2 旋转黏度计	(77)
B8 密度测量	(82)
1 密度管、密度瓶、密度计	(82)
2 固体密度的测定	(83)
B9 综合热分析仪	(83)
B10 磁天平	(89)
B11 精密电容测定仪	(92)
B12 稳流电源	(92)
1 HY1791 - 10S 型稳定电源	(93)
2 YP - 2B 型精密稳流电源	(93)
B13 电子天平	(94)

C 实 验

C1 恒温槽性能测试和温度计示值校正	(96)
C2 硫酸铜水合焓测定	(98)
C3 燃烧热测定	(101)
C4 溶解热测定	(104)
C5 综合热分析	(109)
C6 凝固点降低法测定摩尔质量	(111)
C7 二元体系沸点 - 组成图测绘	(114)
C8 液体饱和蒸气压测定	(118)
C9 偏摩尔体积测定	(121)
C10 配合物组成和稳定常数测定	(124)
C11 紫外光谱法测定盐对萘在水中溶解度的影响	(127)
C12 电池电动势的测量及应用	(129)
C13 电动势法测定化学反应的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$	(131)
C14 电势 - pH 曲线测量	(133)
C15 铁的极化和钝化曲线测量	(137)
C16 希托夫法测量离子的迁移数	(139)
C17 可逆体系的循环伏安研究	(143)
C18 蔗糖转化反应动力学	(147)
C19 乙酸乙酯皂化反应动力学	(150)
C20 催化剂对过氧化氢分解速率的影响	(153)
C21 BZ 振荡反应	(155)
C22 溶液表面吸附的测量	(160)
C23 溶液吸附法测量固体物质的比表面	(163)

C24 电泳 (166)

C25 黏度法测量高聚物摩尔质量 (168)

C26 流体流变曲线的测绘 (172)

C27 磁化率的测定 (174)

C28 偶极矩的测定 (178)

D 附 录

D1 常用数据表 (182)

主要参考文献..... (188)

A 绪 论

A1 物理化学实验的目的和要求

1 物理化学实验的目的

实验是化学研究的基本手段。通过观察实验现象、测量实验数据,进行综合和分析,掌握物质的组成、结构、性质及发生变化遵循的基本规律。通过化学实验课程,使学生受到化学实验及初步化学研究的训练,掌握化学实验基本的技能及研究方法,培养学生的科学素质和创新能力。

物理化学实验是一门独立设课的化学实验课程,其特点是利用物理方法研究化学系统的变化规律,通过实验加深对物理化学基本原理的理解,学习基本的物理化学实验方法和测量技术,学习使用先进的仪器进行科学实验,提高应用理论知识解决实际问题 and 进一步创新的能力。

通过实验课程,培养学生查阅文献,测定、观察、处理数据,表达实验结果的能力,培养互相协作的优良品德和实事求是的科学态度。

2 物理化学实验各环节的基本要求

1) 预习

准备一个记录本。认真阅读教材及有关资料,明确实验目的,掌握实验所依据的基本原理、实验方法及所使用仪器的原理和功能,在实验记录本上写出预习报告。预习报告包括:实验名称、简要原理、操作要点、注意事项及数据记录格式,在实验前交指导教师检查。

2) 实验操作

进入实验室必须遵守实验室各项规章制度。经教师检查提问,认为达到预习要求后才能进行实验操作。实验中仔细观察,客观记录数据,不能用铅笔或红笔记录,不能记在纸片上,原始数据不能涂覆,按规定修改记错写错的数据。实验结束,经教师检查后,拆卸实验装置。将原始数据登记在实验室指定的记录本上,记录实验时的室温、气压、天气等数据,及实验日期、时间、实验合作者、指导教师等资料,整理、清洁仪器及实验台,然后离开实验室。

3) 撰写实验报告

完成实验后要独立写出实验报告,内容包括:目的、简要原理、仪器装置及试剂、操作步骤(操作要点)、数据处理和讨论。

目的、原理及操作要点要用自己的语言简要叙述,操作要点中要注意实验条件。

数据处理:列出原始数据、文献数据、计算公式,仔细进行运算、作图、列表等,得出实验结果,提倡使用微机进行数据处理和表达实验结果。注意有效数字及量和单位的国家标准。

讨论:对实验现象、结果进行分析和讨论,包括误差来源分析、数据及结果的可靠程度、对

实验方法进行评价等方面。

A2 实验室安全知识

化学是一门实验科学,实验室的安全非常重要,进入化学实验室必须严格遵守实验室的各项规章制度。有关实验室安全知识在先行的化学实验课中已作介绍,在物理化学实验室中,要特别注意以下几个方面:

1 实验室安全用电

物理化学实验的特点之一是使用的仪器设备比较多,使用交流电源比较频繁。人体若通过 50 Hz 25 mA 以上的交流电时会发生呼吸困难,50 mA 以上则会致死。因此,安全用电非常重要,这里介绍交流电源的基本常识。

电源:在实验室中,经常使用 220 V 50 Hz 的单相交流电,有时也用到三相电(380 V)。每间实验室一般设有总电源控制开关,装有过载断电保护装置。实验台上配置有接线板,设有开关和过载断电保护装置。将仪器电源插头插入电源插座时,仪器上的电源开关应置于“关 OFF”的位置。插头与插座要匹配,接触可靠不漏电。三脚单相插头不能用两脚单相插头代替,以保障仪器设备可靠接地,正常使用。不允许将电源线直接插入插座孔,不要用普通试电笔测试高压线路。对有特殊要求的仪器设备,应使用稳压电源。

保险丝:从外电路引入电能到仪器时,必须先经过能耐一定电流的适当型号的保险丝。仪器设备上一般都安装有保险丝,当发生意外情况,保险丝熔断后,应更换相同规格的保险丝。

在实验室用电过程中必须严格遵守以下操作规程:负荷大的电器应接较粗的电线;必须先接好线路再插上电源。实验结束时,必须先切断电源再拆线路;不能用潮湿的手接触电器;如遇人触电,应切断电源后再行处理;如遇电线着火,切勿用水或导电的酸碱泡沫灭火器灭火,应立即切断电源,用沙或二氧化碳灭火器灭火。

2 高压和真空容器

物理化学实验室有时需要使用高压气瓶,在使用高压气瓶时,要根据气瓶的颜色及标签确认所用的气体及压力。气瓶应被妥善放置,有些气瓶应放置在室外,有些气瓶不能同室放置。使用高压气瓶中的气体时要使用与之匹配的减压阀,各种减压阀不得混用。注意气瓶开关和减压阀上开关的开关顺序。在移动气瓶时应拆除减压阀,装上瓶帽。使用氧气瓶时,严禁气瓶接触油脂,实验者的手、衣服、工具上也不得沾有油脂,因为高压氧气遇油脂会燃烧。

在有条件的情况下,应尽量使用各种气体发生器,避免使用高压气瓶。

在高压和真空系统中,应避免使用玻璃制的容器、阀门等,如必须使用时,在严格遵守耐压限度的情况下,还应加上防护罩,避免玻璃容器破裂时玻璃飞出。

3 辐射

在一般的物理化学实验室中,有时要使用 X 射线、 γ 射线、带电粒子束等电离辐射,可能存在高频电磁波辐射,这些辐射都对人体有害,会造成人体组织的损伤,引起一系列复杂的组织机能变化。在进行产生辐射的实验时,一定要做好防护工作,在使用可能产生辐射的仪器设备

之前,一定要首先掌握仪器的操作规程,熟悉安全防护措施,使用防护用具。

对电离辐射的基本防护措施有:设置屏蔽,减弱辐射强度;尽量减少接触辐射源的时间;增大与辐射源的距离;减少辐射源的用量。 X 射线、 γ 射线有一定的出射方向,实验者不要正对出射方向站立,应站在侧边进行操作。对于辐射源,一定要有妥善的屏蔽措施,并将辐射源存放在安全的地方。

防止高频电磁波辐射的基本措施是减小辐射源的泄露,使辐射局限在特定的范围内。可以使用屏蔽设施,实验者佩戴防护用具,如特制的防护眼镜。电磁辐射难以完全消除,实验室应根据辐射强度相应地减少实验者的工作时间。

实验室常使用的紫外线、红外线对人的眼睛有害,注意一定不要让它们直接照射眼睛。

4 化学试剂

绝大部分化学实验室离不开化学试剂,在取用化学试剂之前,应了解熟悉所用化学试剂的性质,特别是腐蚀性、毒性、爆炸性。领用某些特殊试剂时要按规定进行登记。在使用化学试剂时,不得随意加大试剂用量,必须在规定的位置(如通风橱、密封操作箱)进行相关实验操作。不得往普通下水道倾倒化学废液。

化学实验室在许多场合要使用汞(水银),例如测量压力的变化、使用水银温度计等。汞有毒,汞蒸气被人体吸入后不易排出,慢慢积累造成中毒,对人体造成不可逆转的伤害。在实验室条件许可时,尽量使用无汞的仪器,避免使用汞。在必须使用汞时,要特别小心,汞密度较大,要使用结实的容器装汞,要设置应急装置,例如在盛汞的容器下面放置托盘,在万一容器破裂汞撒出时用于接盛汞。不能让汞直接暴露于空气中,可以用少量水覆盖在汞面上。

万一水银温度计破裂,或其他汞容器破裂,汞撒出,要立即收集撒出的汞。细小的汞粒可以使用吸汞器(或洗耳球、注射器)收集,然后在汞撒落地方撒上硫磺粉。

5 个人防护

实验者在进入化学实验室时,应了解实验室及建筑的布局,熟悉电源总开关、灭火器的位置,熟悉紧急洗眼器、紧急淋浴器的位置及使用方法,熟悉逃生门、逃生楼梯的位置。在进行实验操作时应穿工作服,有特殊要求的应穿特制工作服,戴防护面罩。在进行化学实验操作时应佩戴防护眼镜。

A3 实验中的误差与数据表达

实践证明,在实验测量时,由于实验方法、所用仪器设备、条件控制、实验者观察局限等因素的影响,所测量的量都存在误差。在实验中,应该选择适当精度的仪器设备、实验方法和条件控制,对仪器精度的过低或过高要求都是不恰当的。对于被测的物理量,若不说明其测量的可靠性,该数据的价值是不大的。一个实验工作者,不仅要能精细地从事实验工作,而且还要能正确地判断和表达实验结果。

1 量的测量及测量中的误差

1) 直接测量与间接测量

实验中的测量方法很多,一般分为直接测量与间接测量两类。可以直接读出所需结果的测量称为直接测量,如用尺子测量长度、用秒表测量时间、用温度计测量温度、用天平称量物质的质量、用电位差计测量电池的电动势等等。若所求的结果由数个测量值以公式计算而得,则称为间接测量,如凝固点降低法测定物质的摩尔质量、用电导法测量乙酸乙酯皂化反应的速率常数等等。物理化学实验中的测量大都属于间接测量。

2) 系统误差

系统误差是由于测量方法中的某些原因所致,或是因仪器精度、设计方法、试剂纯度、标准量偏差、实验者的操作等因素造成的误差。它的特点是在同一条件下多次测量某一物理量,其误差的符号和绝对值大小基本恒定不变,属于系统误差。

系统误差不具抵偿性,不能用增多测量次数来消除,只能通过对仪器、方法的校准或通过不同人用不同方法、仪器进行测量,彼此核对,找出原因,取得合理结果。

3) 过失误差

过失误差主要是由于实验者粗心大意、操作不规范所致。此类误差无规律可循,只要细心、规范操作就可以避免,或者通过判断、剔除坏值来消除过失误差。

4) 偶然误差

在系统误差、过失误差消除的情况下测定某物理量时,以不可预知方式变化的测量误差称随机误差或偶然误差。该类误差不能消除,但它服从统计规律,误差值的大小及正、负的出现由概率决定。结果的可靠性与测量次数有关,随测量次数的无限增多,误差的算术平均值将趋于零,使测量结果的算术平均值接近真值。偶然误差是数据统计处理研究的主要对象。

2 误差的计算及应用

1) 真值、平均值、标准值

根据误差理论,在消除了系统误差和过失误差的情况下,由于偶然误差分布的对称性,进行无限次测量所得值的算术平均值即为真值,即:

$$x_{\text{真}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{A3.1})$$

然而在大多数情况下,我们只能做有限次的测量,故将有限次测量的算术平均值作为可靠值,即:

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{A3.2})$$

标准值 $x_{\text{标}}$ 是指用更为可靠的方法测出的值,或载之文献上被大家公认的值。在难以获得真值的情况下,可以近似地用标准值代替真值进行误差计算。

2) 误差与相对误差

在测量物理量时,偶然误差总是存在的,测量值 x 与真值 $x_{\text{真}}$ 之间总有着一定的偏差 Δx , 这个偏差称为绝对误差,也可称为误差,即:

$$\Delta x = x - x_{\text{真}} \quad (\text{A3.3})$$

由于在大多数情况下,只能做有限次的测量难以得到真值,只能得到算术平均值。因此将各次测量值与算术平均值的差作为各次测量的误差,即:

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x}_i \quad (\text{A3.4})$$

各次测量的误差可正可负,对于整个测量来说需引入平均误差:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta x} &= \frac{|\Delta x_1| + |\Delta x_2| + \cdots + |\Delta x_n|}{n} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}_i|}{n} \end{aligned} \quad (\text{A3.5})$$

还可以用标准误差和或然误差来表示误差。标准误差为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}{n-1}} \quad (\text{A3.6})$$

标准误差对一组测量中较大或较小误差感觉比较灵敏,且意义明确,它是表示精确度的较好方法,在现代科学中广为采用。测量结果表示为 $x \pm \sigma$ 。或然误差为:

$$p = 0.6745\sigma \quad (\text{A3.7})$$

或然误差 p 的意义是,在一组测量中若不计正负号,误差大于 p 的测量值与误差小于 p 的测量值,各占测量次数的一半。即误差落在 $+p$ 与 $-p$ 之间的测量次数,占总测量次数的一半。

绝对误差和真值之比,称为相对误差,即:

$$\text{相对误差} = \frac{\text{误差}}{\text{真值}} = \frac{\Delta x}{x_{\text{真}}} \quad (\text{A3.8})$$

相对平均误差为:

$$\frac{\overline{\Delta x}}{\bar{x}_i} = \frac{|\Delta x_1| + |\Delta x_2| + \cdots + |\Delta x_n|}{n \bar{x}_i} \quad (\text{A3.9})$$

例如一组测量数据为:55.5,55.9,55.3,55.1,54.8,56.0。那么这组测量数据的平均值、平均误差、标准误差、相对误差分别为:

$$\text{平均值} \quad \bar{x}_i = \frac{55.5 + 55.9 + 55.3 + 55.1 + 54.8 + 56.0}{6} = 55.4$$

$$\text{平均误差} \quad \overline{\Delta x} = \frac{|0.1| + |0.5| + |-0.1| + |-0.3| + |0.4| + |0.6|}{6} = 0.4$$

$$\text{标准误差} \quad \sigma = \sqrt{\frac{0.1^2 \times 2 + 0.3^2 + 0.4^2 + 0.5^2 + 0.6^2}{5}} = 0.5$$

$$\text{相对平均误差} = \frac{0.4}{55.4} \times 100\% = 0.7\% \quad \text{相对标准误差} = \frac{0.5}{55.4} = 0.9\%$$

绝对误差的单位与被测量值的单位相同,绝对误差的大小与被测量值的大小无关。为了

能合理地说明测量的准确度,常采用相对误差,相对误差量纲为 1,其大小与绝对误差及被测量值的大小都有关。相对误差可用以比较各种测量的精度、评价测量结果的质量,也是实验中选择匹配仪器的依据,相匹配仪器的相对误差应相同。

3) 标准误差的估算

在实验测量中经常需要计算标准误差,但很多情况下测量次数较少甚至只有一次。有一种由最大误差估算标准误差的方法,虽其精度较差,但对测量次数很少的情况(如条件限定只能测量一次)是一种有价值的估算方法。依下式计算标准误差:

$$\sigma = c_n |(\Delta x)_{\max}| \quad (\text{A3.10})$$

式中, $|(\Delta x)_{\max}|$ 为最大误差的绝对值, c_n 为与测量次数有关的系数,其值由表 A3.1 查得。

表 A3.1 测量次数与 c_n 值

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c_n	1.25	0.88	0.75	0.68	0.64	0.61	0.58	0.56	0.55	0.53

例如用分析天平称量 1 次, $m = 0.1472 \text{ g}$, 已知该天平 $\Delta m = \pm 0.0003 \text{ g}$, 则估算标准误差为 $\sigma = 1.25 \times 0.0003 = 0.0004$ 。

4) 准确度与精密度

准确度:表示测量值与真值的符合程度,即测量的正确性或可靠性。误差越小,准确度越高。测量的准确度定义为:

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{真}}| \quad (\text{A3.11})$$

但是在大多数物理化学实验中,真值 $x_{\text{真}}$ 是要测量的结果,且真值难以获得,因此用标准值 $x_{\text{标}}$ 代替真值 $x_{\text{真}}$ 近似地计算准确度:

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - x_{\text{标}}| \quad (\text{A3.12})$$

精密度:表示测量值与平均值的偏离程度,偶然误差越小,精密度越高。

精密度一般有三种表示方法:平均误差 $\overline{\Delta x}$ 、标准误差 σ 、或然误差 p 。这三种方法都可以用来表示测量的精密度,但在数值上略有不同,它们之间的关系式为:

$$p : \overline{\Delta x} : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00$$

在物理化学实验中通常使用平均误差或标准误差来表示测量的精密度,平均误差的优点是计算方便,但容易掩盖一些质量不高的测量数据。因此现在多采用标准误差。

有时也采用相对精密度来表示精密度 $\frac{\sigma}{x} \times 100\%$ 。

测量结果的精密度高,准确度并不一定高。因此考察一个实验方法的好坏,更重要的是要看准确度;而考察一个实验操作的好坏,主要看精密度。

5) 可疑值的取舍

在一组测量数据中,常有某值偏差很大,一些同学常认为是坏数据,随意舍弃这些值,以获

得结果的一致性,这是不科学的。只有充分证明这些数据是过失误差时(如意外错误操作或读错数据)才可以舍弃,否则只有对可疑值作出科学判断,才能决定取舍。根据概率和数理统计理论,评价可疑值的方法很多,下面介绍几种:

(1) 3σ 规则:在测量次数很多的情况下,根据误差理论可知,误差在 $\pm 2\sigma$ 范围的概率为 95.5%,故一般以 $\pm 2\sigma$ 作为最大允许误差。误差在 $\pm 3\sigma$ 范围的概率为 99.7%,大于 $|3\sigma|$ 的误差出现的机会是极小的,如果出现这类误差,可认为是过失误差,可以作为可疑值而舍弃。

(2) 极差检验法:在实际实验测量中,测量次数有限,在测量次数 $n < 10$ 时,极差检验法是一种简便方法,步骤如下:

- ① 计算包括可疑值 x_e 在内的所有数据的平均值 $\bar{x}$;
- ② 计算极差 R (一组测量值中最大值与最小值之差);
- ③ 计算可疑值 x_e 与平均值之差的绝对值与极差之比, $t_1 = \frac{|x_e - \bar{x}|}{R}$
- ④ 根据测量次数 n 从表 A3.2 查得 t_1 的临界值,并将计算值与临界值进行比较,如 $t_{1(\text{算})} > t_{1(\text{表})}$,则可疑值应舍弃;反之,应保留。

表 A3.2 极差检验法舍弃无效测量值的 t_1 的临界值

测量次数	3	4	5	6	7	8	9	10
临界值	1.53	1.05	0.86	0.76	0.69	0.64	0.60	0.58
测量次数	11	12	13	14	15	20		
临界值	0.56	0.54	0.52	0.51	0.50	0.46		
说明:此表数据所置信水平为 95%。								

(3) Q 检验法:是一种简便且具直观性的方法,步骤如下:

- ① 将数据从小到大按序排列出来,如 $x_1 < x_2 < x_3 < \cdots < x_n$,其中 x_1, x_n 为可疑值;
- ② 分别计算可疑值与它的临近值之差和极差 R ,并由下式求检验商 Q :

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

③ 从表 A3.3 查出 Q 的临界值,并比较 $Q_{\text{算}}$ 与 $Q_{\text{表}}$ 。若 $Q_{\text{算}} \geq Q_{\text{表}}$ 应舍弃可疑值;若 $Q_{\text{算}} < Q_{\text{表}}$ 应保留可疑值。

表 A3.3 90%置信水平的 Q 临界值表

测量次数	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

(4) 格拉布斯(Grubbs)检验法:是一种合理又普遍适用的方法,它适用于一个、两个或两个以上可疑值的情况。下面介绍只有一个可疑值的情况,检验步骤如下:

- ① 将所测数据按大小排列: $x_1 < x_2 < x_3 < \cdots < x_n$,其中 x_1 或 x_n 为可疑值。
- ② 计算检验商 G :

$$G_{1,算} = \frac{\bar{x} - x_1}{\sigma} \quad \text{或} \quad G_{n,算} = \frac{x_n - \bar{x}}{\sigma}$$

式中, $\bar{x}$ 为平均值; σ 为标准误差。

③ 从表 A3.4 查出 G 的临界值, 并比较 $G_{算}$ 和 $G_{表}$ 。如 $G_{1,算} \geq G_{表}$, x_1 为坏值应舍弃, 如 $G_{n,算} \geq G_{表}$, x_n 为坏值应舍弃; 反之, 应保留。 G 临界值是由测量次数 n 和置信水平两个因素决定的。

表 A3.4 格拉布斯(Grubbs)检验法 G 的临界值表

测量次数	G 的临界值		测量次数	G 的临界值	
	95% 置信水平	99% 置信水平		95% 置信水平	99% 置信水平
3	1.15	1.15	15	2.55	2.81
4	1.48	1.50	16	2.59	2.85
5	1.71	1.76	17	2.62	2.89
6	1.89	1.97	18	2.65	2.93
7	2.02	2.14	19	2.68	2.87
8	2.13	2.27	20	2.71	3.00
9	2.21	2.39	21	2.74	3.03
10	2.23	2.48	22	2.76	3.06
11	2.36	2.56	23	2.78	3.09
12	2.41	2.64	24	2.80	3.11
13	2.46	2.70	25	2.82	3.14
14	2.51	2.76			

(5) 简单判定法: 在次数不多的测量中, 首先不计入可疑值计算平均值和平均误差, 然后再将可疑值与平均值进行比较, 如果可疑值与平均值之差比平均误差大 4 倍以上, 则将可疑值舍弃。但是, 每五个数据最多只能舍弃一个, 且不能舍弃那些有两个或两个以上相互一致的数据。

例如: 重复六次测量, 得到以下数据: 93.30, 93.30, 93.40, 93.40, 93.30, 93.55, 最后一个数据 93.55 是否应舍弃? 下面用几种方法进行判断:

① 极差检验法:

a. 求全部数据的平均值

$$\bar{x} = \frac{93.30 + 93.30 + 93.40 + 93.40 + 93.30 + 93.55}{6} = 93.38$$

b. 求极差 $R = 93.55 - 93.30 = 0.25$

c. 求 t_1 (可疑值为 93.55), $t_1 = \frac{93.55 - 93.38}{0.25} = 0.68$

d. $n = 6$, 由表查得 $t_{1表} = 0.76$, $t_{1算} < t_{1表}$, 若置信水平为 95%, 可疑值 93.55 应保留。

② Q 检验法:

a. 排列数据: 93.30, 93.30, 93.30, 93.40, 93.40, 93.55。

b. 93.55 为可疑值, 计算 Q 值: $Q_{\text{算}} = \frac{93.55 - 93.40}{0.25} = 0.60$

c. 查表, $n = 6$ 时, $Q_{\text{表}} = 0.56, 0.60 > 0.56$, 即 $Q_{\text{算}} > Q_{\text{表}}$, 故置信水平为 90% 时, 可疑值 93.55 应舍弃。

③ 格拉布斯检验法:

a. $\bar{x} = \frac{93.30 + 93.30 + 93.40 + 93.40 + 93.30 + 93.55}{6} = 93.38$

b. $\sigma = \sqrt{\frac{(93.30 - 93.38)^2 \times 3 + (93.30 - 93.38)^2 \times 2 + (93.55 - 93.38)^2}{6 - 1}} = 0.0989$

c. $G_{n, \text{算}} = \frac{x_n - \bar{x}}{\sigma} = \frac{93.55 - 93.38}{0.0989} = 1.72$

d. 查表, 置信水平为 95%, $n = 6, G_{\text{表}} = 1.89, 1.72 < 1.89$, 即 $G_{\text{算}} < G_{\text{表}}$, 故 93.55 不是坏值应保留。

④ 简单判定法:

a. 93.55 为可疑值, 计算平均值 $\bar{x} = \frac{93.30 + 93.30 + 93.40 + 93.40 + 93.30}{5} = 93.34$

b. 计算平均误差 $\overline{\Delta x} = \frac{|93.30 - 93.34| \times 3 + |93.40 - 93.34| \times 2}{5} = 0.05$

c. $93.55 - 93.34 = 0.21, 0.21 > 0.05 \times 4$, 可疑值 93.55 应舍弃。

从此例可知: 要求置信水平越高, 置信限(真值按一定概率落在的范围)也越宽。此例中①、③法其置信水平为 95%, ②法为 90%, 故①、③法决定保留 93.55, ②法决定舍弃它; 如果用同一种方法检验的结果是勉强保留(或舍弃), 即计算值与表中临界值接近, 最好再补作几次实验, 多得几个数据再作处理, 如此例中 Q 检验法。

6) 仪器精密度

在实验测量中, 仪器的精度不能低于实验要求的精度; 但也不必过分高于实验要求的精度, 否则造成资源的浪费。表 A3.5 列出物理化学实验中常用仪器的估计精度:

电子仪表一般分为 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 5.0 七个等级, 每个级数表示该仪表的最大百分相对误差。以 s 表示级数, $x_{\text{满}}$ 表示仪表的满度值, $x_{\text{测}}$ 表示测量值, 有 $s\% \geq \frac{\Delta x}{x_{\text{满}}}$ 即 $\Delta x \leq s\% \cdot x_{\text{满}}$ 则相对误差 $= \frac{\Delta x}{x_{\text{测}}} \leq \frac{s\% \cdot x_{\text{满}}}{x_{\text{测}}}$ 。在选用仪表的量程时, 测量值越接近仪器满刻度值, 精密密度越高。

注意: 电表的精度不可误认为等于其最小分度的 1/5 或 1/10。由于仪器新旧程度不同, 其测量精度也不同, 最好在使用前先进行标定。

用同一台分析天平分别称量 A, B 2 个物体, 如表 A3.6 所示。