

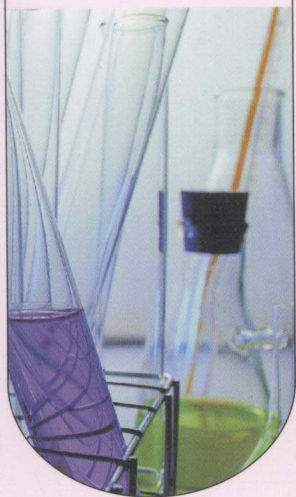
大学化学

基础实验

主 编 管 棣

副主编 盛草樱 方 伊

DAXUE HUAXUE
JICHU SHIYAN



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

大学化学基础实验

主 编 管 棣

副主编 盛草樱 方 伊

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

内 容 提 要

全书由化学实验基础知识、基本仪器和基本操作技术、无机化学实验、分析化学实验、仪器分析实验、物理化学实验以及综合型实验、附录等八个部分组成。全书共编写了52个实验,其中无机化学实验12个,分析化学实验14个,仪器分析实验12个,物理化学实验8个,综合型实验6个。内容包括:化学实验基础知识,基本仪器和基本操作技术,常见元素及化合物的性质测定及化合物的制备、提纯,用化学分析法和仪器分析法测定大气、水体、各种化合物中的成分,化学物理量的测定,化学及其技术在科学研究、废水处理、环境监测、食品检验和日常生活中的应用等。

本书可作为非化学、化工类各专业的学生学习各类化学课程的实验教材,也可供化学、化工工作者在进行教学、科研和实际工作时参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学基础实验 / 管棣主编. —成都: 西南交通大学出版社, 2008.9

ISBN 978-7-5643-0060-9

I. 大... II. 管... III. 化学实验—高等学校—教材
IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 135714 号

大学化学基础实验

主 编 管 棣

*

责任编辑 李 涛

特邀编辑 刘 恒

封面设计 本格设计

西南交通大学出版社出版发行

(成都二环路北一段111号 邮政编码: 610031 发行部电话: 028-87600564)

<http://press.swjtu.edu.cn>

成都蓉军广告印务有限责任公司印刷

*

成品尺寸: 185 mm × 260 mm 印张: 15.25

字数: 370 千字 印数: 1—3 000 册

2008年9月第1版 2008年9月第1次印刷

ISBN 978-7-5643-0060-9

定价: 25.00 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

大学化学实验是大学化学教学的重要内容，通过大学化学实验的学习，培养学生理论联系实际，掌握基本实验技能和初步进行科学实验的能力。

《大学化学基础实验》是在原《基础化学实验》的基础上改编而成的。在多年的使用过程中，收到了比较好的效果，得到广大师生的肯定，也得到了很宝贵的意见和建议。为了更好地适应形势发展的要求，特对原《基础化学实验》进行了改编，增加了综合型实验等内容。《大学化学基础实验》将面向各大学生命科学与工程学院、生物工程学院、土木工程学院、环境科学与工程学院以及材料科学与工程学院等非化学、化工类相关专业本科生，有更宽的适用面。

本书分化学实验基础知识、基本仪器和基本操作技术、无机化学实验、分析化学实验、仪器分析实验、物理化学实验、综合型实验以及附录八个部分，共 52 个实验，其中无机化学实验 12 个，分析化学实验 14 个，仪器分析实验 12 个，物理化学实验 8 个，综合型实验 6 个。不同专业可根据需要选择自己所侧重的内容。

参加本书编写人员有管棣（分析化学实验、仪器分析实验以及部分综合型实验），盛草樱（化学实验基础知识、基本仪器和基本操作技术、部分综合型实验及附录），方伊（部分物理化学实验、部分综合型实验），冷长秀（无机化学实验），郭婷（部分物理化学实验），全书由管棣统稿。

《大学化学基础实验》在编写过程中得到了化学教研室和化学实验室全体教师的帮助和支持，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，书中难免有错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

编 者
2008 年 8 月

目 录

第一章 化学实验基础知识	1
一、化学实验安全操作	1
二、实验要求	2
三、实验误差与数据处理	5
第二章 基本仪器和基本操作技术	16
一、实验常用仪器	16
二、化学实验基本操作	20
三、试剂知识	32
四、加热装置和加热方法	34
五、结晶和重结晶	35
六、固液分离技术	37
七、重量分析法操作技术	40
八、分光光度计	43
九、酸度计	45
十、电导的测定和 DDS-307 型电导率仪	46
十一、气体体积和压力的测定	49
十二、温度的测定和控制	56
十三、液体折光率的测定	62
十四、旋光度的测定	66
十五、液体黏度的测定	70
十六、液体表面张力的测定	72
第三章 无机化学实验	75
实验一 氯化钠的提纯	75
实验二 硫酸亚铁铵的制备	77
实验三 滴定操作练习	78
实验四 纯水的制备	81
实验五 醋酸电离常数和电离度的测定	84
实验六 化学反应焓变的测定	87
实验七 氧化还原反应与电化学	89

实验八 水溶液中的电离平衡与溶解平衡	92
实验九 配位化合物的生成和性质	95
实验十 过氧化氢及硫的化合物	98
实验十一 铬、锰、铁、钴、镍的性质	101
实验十二 碳、硅、硼、氮、磷的性质	105
第四章 分析化学实验	109
实验一 分析天平的称量练习	109
实验二 酸碱溶液浓度的标定	110
实验三 碱灰中总碱度的测定	112
实验四 混合碱中碳酸钠和碳酸氢钠含量的测定	113
实验五 铵盐中氮含量的测定	114
实验六 EDTA 标准溶液的配制与标定	116
实验七 水的硬度测定	118
实验八 生理盐水中氯化钠含量的测定	120
实验九 高锰酸钾标准溶液的配制和标定	121
实验十 化学需氧量 (COD) 的测定	123
实验十一 过氧化氢含量的测定	125
实验十二 碘和硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定	126
实验十三 葡萄糖含量的测定	129
实验十四 氯化钡中钡含量的测定	130
第五章 仪器分析实验	133
实验一 废水中微量苯酚含量的测定	133
实验二 邻二氮菲分光光度法测定铁含量	135
实验三 铁(III)-磺基水杨酸配合物的组成及其稳定常数的测定	139
实验四 水中 F^- 含量的测定	142
实验五 碱灰的 pH 滴定	144
实验六 水中 I^- 和 Cl^- 的连续滴定	145
实验七 原子吸收光谱法测定自来水中钙含量	149
实验八 肉制品中痕量亚硝酸盐含量的测定	151
实验九 同步荧光法同时测定色氨酸、酪氨酸和苯丙氨酸含量	153
实验十 大气中总烃及非甲烷烃含量的测定	156
实验十一 红外吸收光谱分析有机化合物的结构	159
实验十二 傅里叶变换红外光谱仪测试实验	161

第六章 物理化学实验	167
实验一 燃烧热的测定	167
实验二 低沸点二元体系相图的绘制	171
实验三 原电池电动势温度系数的测定	174
实验四 蔗糖水解反应速率常数的测定	180
实验五 乙酸乙酯皂化反应活化能的测定	183
实验六 液体表面张力等温线的测绘	186
实验七 临界胶束浓度的测定	190
实验八 黏度法测定高分子化合物的相对分子质量	192
第七章 综合型实验	196
实验一 食品抗氧化剂 BHT 的合成及其抗氧化性能测试	196
实验二 工业“废水”中铬、铅、镉、铜、锌含量的连续检测	198
实验三 含铬工业废水的处理和铬含量测定	201
实验四 从海带中提取碘	203
实验五 补锌口服液葡萄糖酸锌的综合实验	204
实验六 铁的极化和钝化曲线的测定	207
附 录	211
参考文献	236

第一章 化学实验基础知识

一、化学实验安全操作

(一) 化学实验室安全守则

在进行化学实验时,需经常使用水、电、煤气,并常碰到一些有毒、有腐蚀性或者易燃、易爆的物质。不正确和不经心的操作以及忽视操作中必须注意的事项都能够造成火灾、爆炸和其他事故发生。发生事故不仅危害个人,还会危害周围同学,使国家财产受到损失,影响工作的正常进行。因此,重视安全操作,熟悉一般的安全知识是非常必要的。我们必须从思想上重视安全,决不要麻痹大意,但也不能盲目害怕而缩手缩脚,不敢大胆做实验。

为了保证实验的顺利进行,必须熟悉和注意以下安全措施:

- (1) 必须熟悉实验室及其周围环境和水、电、煤气、灭火器的位置。
- (2) 使用电器时,要谨防触电,不要用湿的手、物去接触电源,实验完毕后及时拔下插头,切断电源。
- (3) 一切有毒的、恶臭气体的实验,都应在通风橱内进行。氰化物、砷盐、铋盐、可溶性汞盐、铬的化合物、镉的化合物等都有毒,不得进入口内或接触伤口。
- (4) 为了防止药品腐蚀皮肤和进入体内,不能用手直接拿取物品,要用药勺或指定的容器取用。取用一些强腐蚀性的药品,如氢氟酸,溴水等,必须戴上橡皮手套。决不允许用舌头尝药品的味道。实验完毕后须将手洗净。严禁在实验室内饮食,严禁将食品及餐具等带入实验室内。
- (5) 不允许将各种化学药品混合,以免引起意外事故,自选设计的实验务必与教师讨论并征得同意后方可进行。
- (6) 使用易燃物(如酒精、丙酮、乙醚),易爆物(如氯酸钾)时,要远离火源,用完后应及时将易燃、易爆物加盖存放阴凉的地方。
- (7) 酸碱是实验室常用试剂,浓酸碱具有强烈腐蚀性,应小心取用,不要把它洒在衣服或皮肤上。实验用过的废酸应倒入指定的废酸缸中。
- (8) 用完煤气后或遇临时煤气中断供应时,应立即关闭开关。如遇煤气泄漏时,应停止实验,进行检查。
- (9) 实验完毕后,将仪器洗净,把实验桌面整理好。洗净手后,离开实验室。
- (10) 值日生和最后离开实验室的人员应负责检查门、窗、水、煤气是否关好,电闸是否拉开。
- (11) 实验室内所有药品不得携出室外,用剩的有毒药品应还给教师。

(二) 实验室中一般伤害的救护

- (1) 割伤：先挑出伤口的异物，然后用红药水、紫药水或消炎粉处理。
- (2) 烫伤：涂抹烫伤药（如万花油），不要把烫的水泡挑破。
- (3) 酸烧伤：先用大量水冲洗，再用饱和碳酸氢钠溶液或稀氨水冲洗，最后再用水冲洗。
- (4) 碱烧伤：先用大量水冲洗，再用醋酸溶液（ $20\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）或硼酸溶液冲洗，最后用水冲洗。
- (5) 吸入溴蒸气、氯气、氯化氢气体后，可吸入少量酒精和乙醚混合蒸气。

(三) 灭火常识

物质燃烧需要空气和一定的温度，所以通过降温或者将燃烧的物质与空气隔绝，便能达到灭火的目的。可采取以下措施：

- (1) 停止加热和切断电源，避免引燃电线，把易燃、易爆的物质移至远处。
- (2) 用湿布、石棉布、沙土灭火。

小火用湿布、石棉布覆盖在着火的物体上便可方便地扑灭火焰，对钠、钾等金属着火，通常用干燥的细沙覆盖，严禁使用某些灭火器，如 CCl_4 灭火器，因 CCl_4 和钾、钠等发生剧烈反应，会强烈分解，甚至爆炸。

(3) 使用灭火器

不同的灭火器有不同的应用范围，不能随便使用。表 1.1 所示为常用灭火器及其应用范围。

表 1.1 灭火器种类及其应用范围

灭火器名称	应用范围
泡沫灭火器	用于油类着火。这种灭火器由 NaHCO_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液作用产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 CO_2 泡沫，泡沫把燃烧物质包住，与空气隔绝而灭火。因泡沫能导电，因此不能用于扑灭电器着火
二氧化碳灭火器	内装液态 CO_2 ，用于扑灭电器设备失火和小范围油类及忌水的化学品着火
1211 灭火器	内装 CF_2ClBr 液化气。适用于油类、有机溶剂、精密仪器、高压电器设备
干粉灭火器	这种灭火器内装 NaHCO_3 等盐类物质与适量的润滑剂和防潮剂，用于油类、可燃气体、电器设备、精密仪器、图书文件等起火后不能用水扑灭的火焰
四氯化碳灭火器	内装液态 CCl_4 ，用于电器设备和小范围的汽油、丙酮等的着火

二、实验要求

(一) 预习

为了确保实验顺利并达到预期效果，实验前必须认真地进行预习。并要求：

- (1) 阅读实验教材、教科书和参考文献的有关内容。
- (2) 明确实验目的，了解实验的内容、原理、操作方法、步骤以及安全注意事项。
- (3) 对于设计实验，应反复认真思考，预先拟订出合理的实验方案。

(4) 在认真预习的基础上, 写出实验预习报告(包括实验步骤、操作要领、注意事项及对问题的思考等), 作为进行实验的依据。

(二) 实验

根据实验教材(或自己的设计方案)所拟订的方法、步骤和试剂用量进行操作。要求做到:

(1) 认真操作, 细心观察, 及时地、如实地、详细地记录实验现象。学生每人必须有一个实验记录本, 不得用散纸。进行实验时做到操作认真, 观察仔细, 并随时将测得的数据或观察到的实验现象记在记录本上, 养成边实验边记录的好习惯, 记录必须忠实详尽, 不能虚假。

(2) 若发现异常实验现象时应主动进行分析, 找出原因, 解决问题, 必要时重做实验。逐步培养自己独立思考和解决实际问题的能力。

(3) 发现疑难问题, 可提请教师帮助, 共同研究、解决。

(4) 实验过程中应保持肃静, 严格遵守实验室的工作守则和安全守则。

(5) 遵守实验室的各项制度。爱护仪器, 节约药品、水、电。

(6) 实验完毕, 做好实验室的整理工作。及时完成实验报告。

(三) 实验报告

实验报告要求简明扼要, 标题明显, 文理通顺, 字迹清楚, 整齐洁净。实验报告要求包括以下内容:

(1) 实验名称。

(2) 实验目的。扼要地简述实验的目的。

(3) 实验原理。测定实验或制备实验应扼要叙述其原理。

(4) 实验步骤。尽量用简图、表格、化学式或化学符号表示。

(5) 实验现象和数据的记录。清晰地描述实验现象, 如实记录每一实验数据, 做到严谨、认真、实事求是。

(6) 现象解释与数据处理。根据实验的现象进行分析、解释, 并得出结论, 写出有关的反应方程式, 或根据记录的数据进行计算或作图。

(7) 问题讨论。针对实验遇到的异常或特别的现象或疑难问题提出自己的见解; 或总结实验中某方面的收获或教训, 对定量实验应分析产生误差的原因, 对教学方法、实验内容、实验方法都可提出自己的意见。

下面列举出不同类型的实验报告形式, 以供参考。

类型 1 无机物制备或提纯实验

实验名称 _____ 室温 _____

班级 _____ 姓名 _____ 日期 _____

实验目的

简述原理

主要现象记录

产品纯度检验（根据实验要求进行）

产品外观

产 量

产 率

问题和讨论

附录

类型 2 测定实验

实验名称

室温

气压

日期

班级

姓名

实验目的

简述测定原理

数据记录和结果处理

问题和讨论

附录

类型 3 性质实验

实验名称

室温

日期

班级

姓名

表 1.2

实验内容与步骤	实验现象	解释、反应方程式和结论

小结

问题和讨论

附 录

三、实验误差与数据处理

(一) 误差

化学是一门实验科学，常常要进行许多定量测定，然后由实验测得的数据经过计算得到分析结果。结果的准确与否是一个很重要的问题，不准确的分析结果往往导致错误的结论。在任何一种测量中，无论所用仪器多么精密，测量方法多么完善，测量过程多么精细，但测量结果总是不可避免地带有误差。测量过程中，即使是技术非常娴熟的人，用同一种方法，对同一试样进行多次测量，也不可能得到完全一致的结果。这就是说，绝对准确是没有的，误差是客观存在的。实验时应根据实际情况正确测量、记录并处理实验数据，使分析结果达到一定的准确度。

在实验测定中，会因各种原因导致误差的产生。根据其性质的不同，可以分为系统误差和偶然误差两大类。

1. 系统误差

由某种固定原因所造成的，有重复、单向的特点。系统误差的大小、正负，在理论上说是可以测定的，故又称为可测误差。

根据系统误差的性质和产生原因，可分为以下几类：

(1) 方法误差。由实验方法本身的缺陷造成。如滴定中，反应进行不完全、干扰离子的影响、滴定终点与化学计量点的不相符等。

(2) 仪器和试剂误差。由仪器、试剂等原因带来的误差。如仪器刻度不够精确，试剂纯度不高等。

(3) 操作误差和主观误差。由操作者的主观原因造成。如对终点颜色的深浅把握不好，平行滴定时，估读滴定管最后一位数字时，常想使第二份滴定结果与前一份滴定结果相吻合，有种“先入为主”的主观因素存在等。

(4) 仪器不准确，未经校正。

对于系统误差可采取下列措施减免：

对照实验——用公认的标准方法与采用的测定方法对同一试样进行测定，或用已知含量的标准试样和待测样。同时用同一方法进行分析测定，求出校正因子，消除方法误差，对照试验是消除系统误差的最有效方法。

空白实验——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，就可消除由实际差异，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。

2. 偶然误差

由某些难以控制的偶然原因（如测定时环境温度、湿度、气压等外界条件的微小变化、仪器性能的微小波动等）造成的，又称为随机误差。这种误差在实验中无法避免，时大时小，时正时负，故又称不可测误差。偶然误差是不可能避免的，它的产生是由一些偶然因素造成的。

除了上述两类误差之外,还有过失误差。如丢损试液、加错试剂、看错读数、记录出错、计算错误等。这类“误差”实属操作错误,必须注意避免,对此类测定值应予以剔除,不能参加平均值计算。

偶然误差虽然由偶然因素引起。但其出现规律可用高斯方程表示。

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

式中, y 为偶然误差的几率; x 为各个测定值; σ 为测定的标准偏差 (关于 σ 的讨论见后文); μ 为正态分布的总体平均值。在消除了系统误差后,即为真值。

函数用正态分布曲线 (见图 1.1) 表示。由图可知偶然误差的规律:

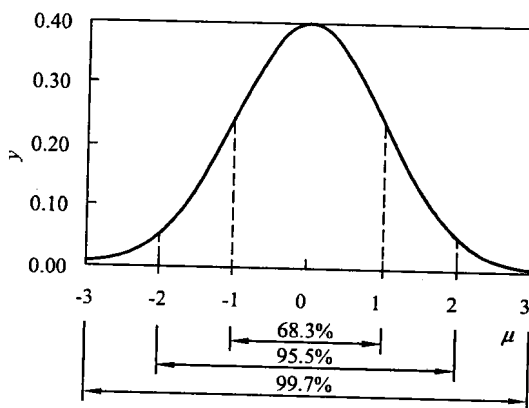


图 1.1 偶然误差的正态分布曲线

(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。出现真值的几率最大。

为了减少偶然误差。可适当增加测定次数。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。

3. 误差表示

(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。准确度的高低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。用相对误差表示测定结果的准确度更为确切、合理。

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

精密度是指在相同条件下,反复多次测量同一试样,所得结果之间的一致程度。精密度常用偏差表示,偏差小说明精密度好。

偏差可用下列几种方式表示:

$$\text{绝对偏差 } d_i = x_i - \bar{x}$$

$$\text{相对偏差} = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n}$$

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

(3) 标准偏差 标准偏差又称方根偏差, 当测定次数趋于无穷大时, 总体标准偏差 σ 计算式为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \mu)^2}{n}}$$

式中, μ 为无限多次测定的平均值, 称为总体平均值。经过校正系统误差后, μ 即为真值。

在实际的测定工作中, 只可能作有限次数的测定。根据几率可以推导出在有限测定次数时的标准偏差 s :

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

从计算式分析可知, 用标准偏差表示精密度比用平均偏差更准确, 因为它将单次测定的偏差 $(x_i - \bar{x})$ 平方后, 较大的偏差更显著地反映出来了, 更好地说明了数据的分散程度。

应该指出, 准确度和精密度是两个不同的概念。图 1.2 说明了二者的关系, 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准确度也高, 因此需要将实验数据进一步验证。

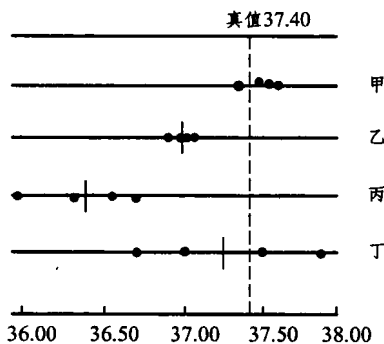


图 1.2 准确度和精密度关系

(二) 测定结果的数据处理

在保证测定数据与测定精度一致后, 一般应校正系统误差和剔除错误的测定结果。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, 可按照 Q 检验法 (或根据实验要求的其他方法) 决定取舍, 然后计算数据的平均值、绝对偏差、平均偏差与标准偏差, 最后按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

绝对偏差 d 和标准偏差 s 都是讨论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。

正态分布曲线（见图 1.1）中，曲线上各点的横坐标 x_i 是每次测定的数值， 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几率，曲线与横坐标从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 之间所包围的面积表示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（称为置信度）为 68.3%，还可算出落在 $\mu\pm2\sigma$ 和 $\mu\pm3\sigma$ 区间的几率分别为 95.5% 和 99.7%。

对于有限次数的测定，只计算平均值是不够的，还应该指出真值 μ 与平均值 $\bar{x}$ 之间的关系。

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

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 1.3 查得。

表 1.3 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	63.66	127.32
3	0.816	2.920	4.303	9.925	14.089
4	0.765	2.353	3.182	5.841	7.453
5	0.741	2.132	2.776	4.604	5.598
6	0.727	2.015	2.571	4.032	4.7873
7	0.718	1.943	2.447	3.707	4.317
8	0.711	1.895	2.365	3.500	4.029
10	0.703	1.833	2.263	3.250	3.690
11	0.703	1.812	2.23	3.169	3.581
21	0.689	1.725	2.086	2.845	3.153
∞	0.674	1.645	1.960	2.576	2.807

利用上式可以计算出，在选定的置信度下，总体平均值（即真值）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。

从表 1.3 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。

【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：0.286 5、0.286 2、0.285 4、0.285 1、0.285 5、0.286 6。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。

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{0.286\ 5 + 0.286\ 2 + 0.285\ 4 + 0.285\ 1 + 0.285\ 5 + 0.286\ 6}{6} = 0.285\ 9 \\ s &= \sqrt{\frac{0.000\ 6^2 + 0.000\ 3^2 + 0.000\ 5^2 + 0.000\ 8^2 + 0.000\ 4^2 + 0.000\ 7^2}{6-1}} = 0.000\ 6\end{aligned}$$

查表 1.2, 置信区间为 90%, $n=6$ 时, $t=2.015$

$$\mu = 0.285\ 9 \pm \frac{2.015 \times 0.000\ 6}{\sqrt{6}} = 0.285\ 9 \pm 0.000\ 5$$

同理, 对于置信区间为 95%, $n=6$ 时, $t=2.571$

$$\mu = 0.285\ 9 \pm \frac{2.571 \times 0.000\ 6}{\sqrt{6}} = 0.285\ 9 \pm 0.000\ 6$$

计算结果, 置信度为 90% 时, $\mu = 0.285\ 9 \pm 0.000\ 5$, 即说明 SiO_2 含量的平均值为 28.59%, 而且有 90% 的把握认为 SiO_2 的真值 μ 在 28.54%~28.64% 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 28.53%~28.65%。

2. 可疑数据的取舍

在实际工作中, 常常会遇到一组平行测定值中有个别数据可疑, 在计算前必须对这种可疑值进行合理的取舍, 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: $x_1, x_2, \dots, x_n$ 。假设 x_i 为可疑值。

(2) 计算 Q 值

$$Q = \frac{x_i - x_{i-1}}{x_n - x_1} \quad \text{或} \quad Q = \frac{x_{i+1} - x_i}{x_n - x_1}$$

(3) 根据测定次数 n 和要求的置信度 (如 90%) 查表 1.4 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。

表 1.4 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

【例】某试样 5 次分析结果 W 为 35.40%、37.20%、37.30%、37.40%、37.50%, 在 90% 置信水平下, 计算测定结果的平均值, 写出相应置信区间。

解 分析测定数据, 35.40% 是可疑值

$$Q = \frac{37.20 - 35.40}{37.50 - 35.40} = 0.86$$

由表 1.2 查得, 当 $n=5$ 时, $Q_{0.90}=0.64$, 因 $Q > Q_{0.90}$, 应弃去 35.40%, 此时测定结果的平均值和标准偏差计算结果如下:

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{37.20\% + 37.30\% + 37.40\% + 37.50\%}{4} = 37.35\% \\ s &= \sqrt{\frac{(37.35\% - 37.20\%)^2 + (37.35\% - 37.30\%)^2 + (37.40\% - 37.35\%)^2 + (37.50\% - 37.35\%)^2}{4-1}} \\ &= 0.129\%\end{aligned}$$

对于置信区间 90%, $n=4$, 查得 $t=2.353$

$$\mu = 37.35\% \pm \frac{2.353 \times 0.129\%}{\sqrt{4}} = 37.35\% \pm 0.15\%$$

计算结果表明, 测定结果的平均值为 37.35%, 而且有 90% 的把握认为真值在 37.20%~37.50% 之间。

(三) 有效数字

1. 有效数字的概念

有效数字是指在科学实验中实际能测量到的数字。在这个数字中, 除最后一位数是“可疑数字”(也是有效的), 其余各位数都是准确的。

有效数字与数学上的数字含义不同。它不仅表示量的大小, 还表示测量结果的可靠程度, 反映所用仪器和实验方法的准确度。如需称取“ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 8.4 g”, 有效数字为两位, 这不仅说明了 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 质量为 8.4 g, 而且表明用精度为 0.1 g 的台秤称量就可以了。若需称取“ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 8.400 0 g”则表明须在精度为 0.000 1 g 的分析天平上称量, 有效数字是 5 位。所以, 记录数据时不能随便写, 任何超越或低于仪器准确限度的有效数字的数值都是不恰当的。

“0”在数字中的位置不同, 其含义是不同的, 有时算作有效数字, 有时则不算。

(1) “0”在数字前, 仅起定位作用, 本身不算有效数字。如 0.001 24, 数字“1”前面的三个“0”都不算有效数字, 该数是三位有效数字。

(2) “0”在数字中间, 算有效数字。如 4.006 中的两个“0”都是有效数字, 该数是四位有效数字。

(3) “0”在数字后, 也算有效数字。如 0.035 0 中, “5”后面的“0”是有效数字, 该数是三位有效数字。

(4) 以“0”结尾的正整数, 有效数字位数不定。如 2 500, 其有效数字位数可能是两位、三位甚至是四位。这种情况应根据实际改写成 2.5×10^3 (两位), 或 2.50×10^3 (三位) 等。

(5) pH, lgK 等对数的有效数字的位数取决于小数部分(尾数)数字的位数。如 $\text{pH}=10.20$, 其有效数字位数为两位, 这是因为由 $c(\text{H}^+)=6.3 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 得来。