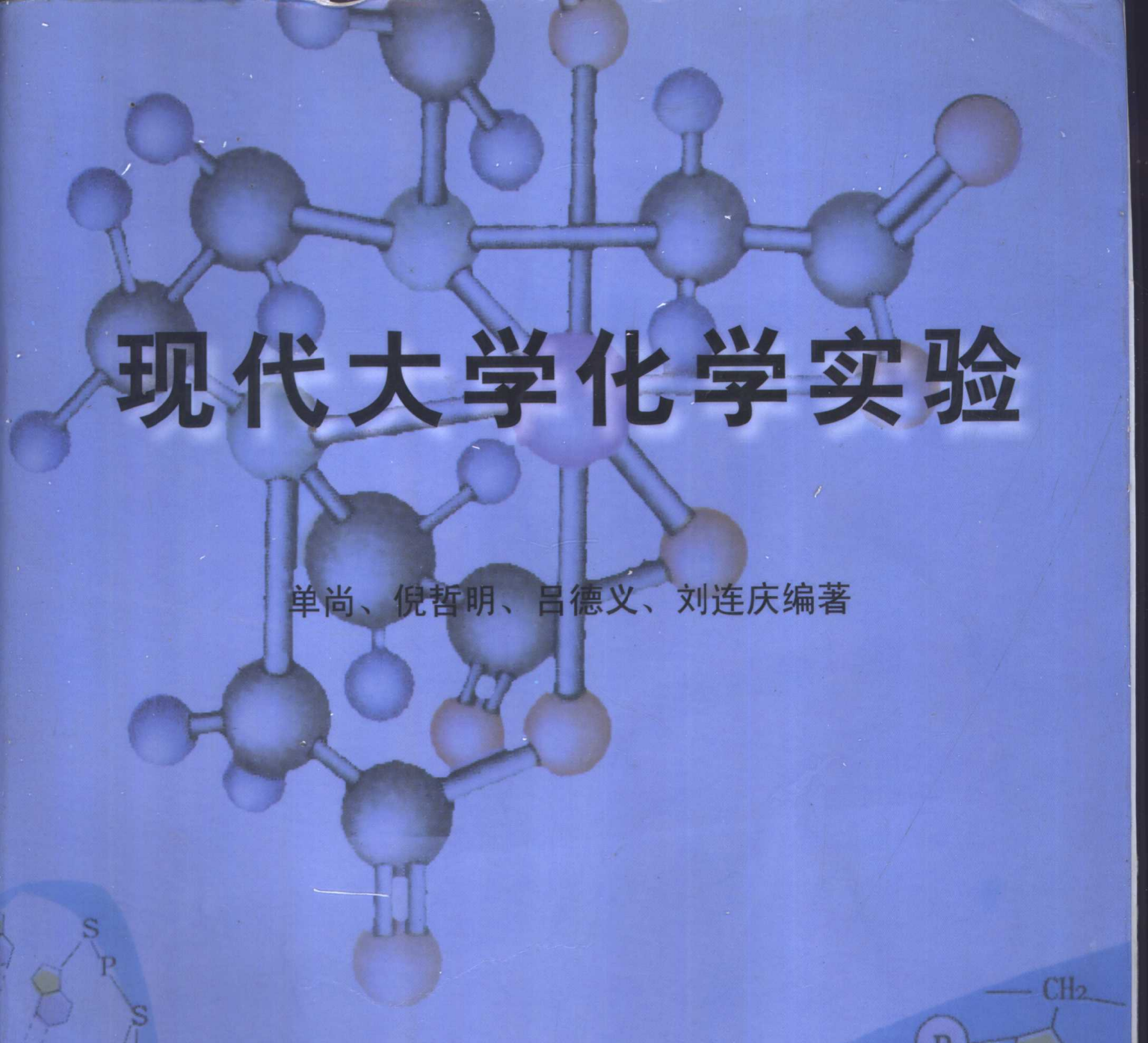
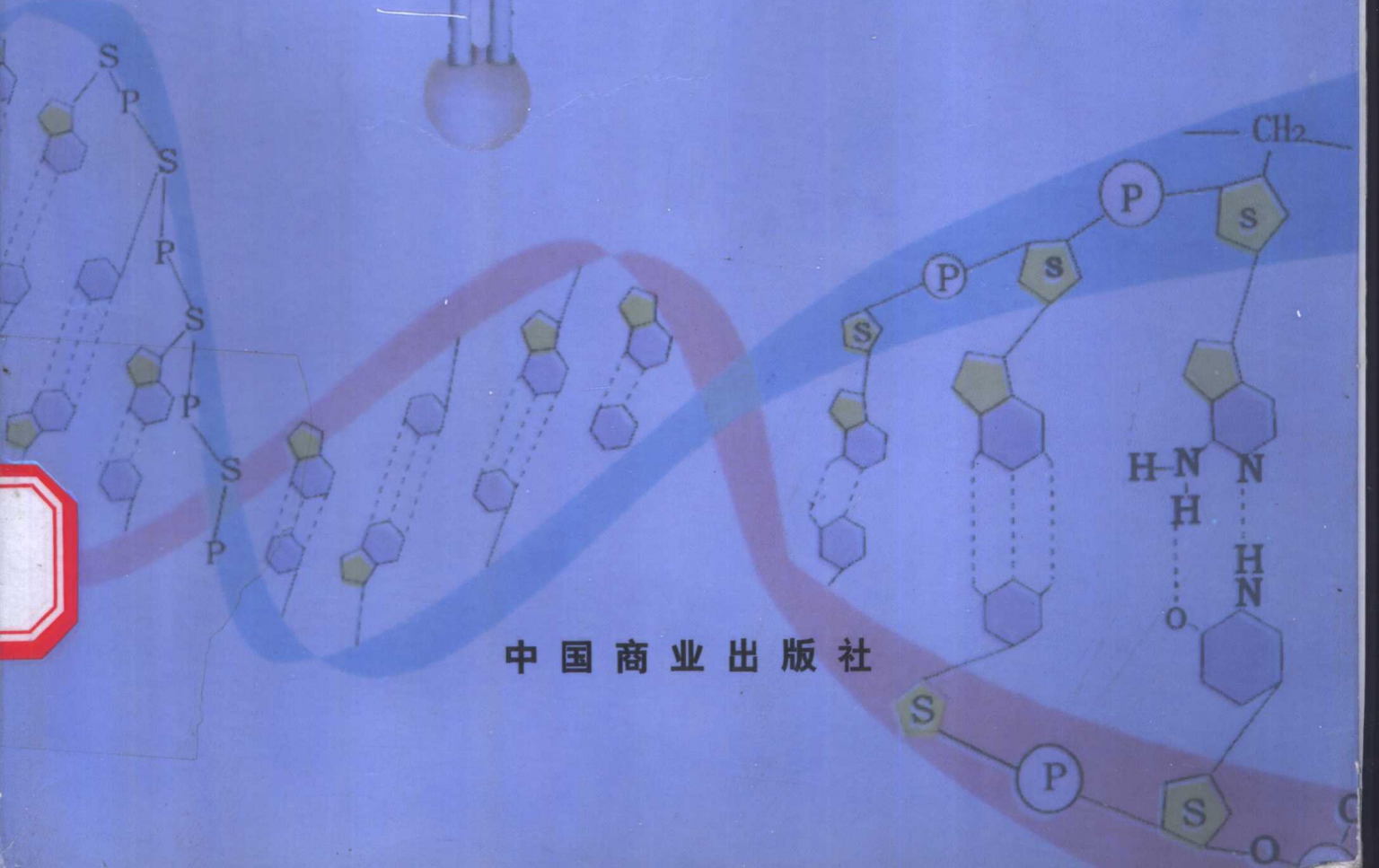




现代大学化学实验

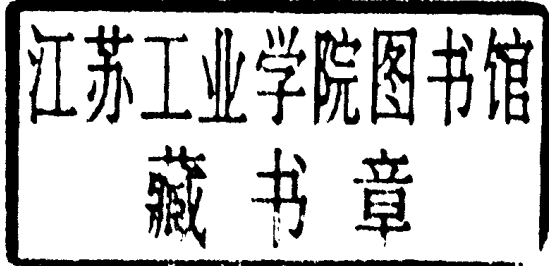
单尚、倪哲明、吕德义、刘连庆编著



中国商业出版社

现代大学化学实验

单 尚 倪哲明 吕德义 刘连庆 编著



中国商业出版社

图书在版编目(CIP)数据

现代大学化学实验/单尚等编著. —北京: 中国商业出版社, 2002. 6

ISBN 7 - 5044 - 4649 - 1

I. 现… II. 单… 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(2002)第 041492 号

责任编辑: 唐伟荣

中国商业出版社出版发行
(100053 北京广安门内报国寺1号)
新华书店总店北京发行所经销
杭州电子工业学院印刷厂印刷

*

787 × 1092 毫米 16 开 21.25 印张 533 千字
2002 年 7 月第 1 版 2002 年 7 月第 1 次印刷
定价: 32.00 元

* * * *

(如有印装质量问题可更换)

前 言

化学是一门实验科学。化学实验教学在高校化学、化工类各专业的教学中占有极大的比重和地位。化学实验教学一方面是为了让学生更好地理解理论教学内容,更重要的是为了培养学生的各种能力,包括观察能力、动手能力、科学研究与创新能力、使用现代仪器设备的能力、发现问题并解决问题的能力以及正确表达实验结果的能力。通过实验还有利于培养学生勤勉敬业、实事求是、一丝不苟、团结协作的精神。因此化学实验教学是培养和造就高素质化学、化工人才的重要环节。

本书是在浙江工业大学原有的《大学化学实验基础》和《物理化学实验》的基础上编写而成。将无机化学、有机化学、分析化学、物理化学等四大块实验去粗取精,去旧补新,根据它们内在的规律和联系,进行重组和整合,建立起一个新的基础化学实验体系。改变了原有各门实验课内容划分过细,彼此自成体系,实验资源分散的状况,使有限的资源得到最大的利用。打破学科间的界限,体现出各学科之间相互交叉渗透的特点,为全面提高学生素质奠定基础。

本书主要有以下特点:(1)加强四大化学之间的融合。使教学实验更接近于科研和生产实际,与学科发展的客观现状相适应。(2)尽可能体现绿色化学的内容。新编了一些绿色合成实验,通过实验向学生渗透绿色化学的概念。(3)实验的选取采取少而精原则。全书包含76个实验,覆盖了四大化学中的基本操作实验、测定实验、定性分析实验、定量分析实验、制备与综合实验。这些实验都是经过精心挑选的,非常实用。既能保证学生得到充分的基本知识、基本操作、基本技能的训练,又做到简明扼要。

限于编者水平及成书时间仓促,错误与不当之处在所难免,作为实验教学改革的一次尝试,抛砖引玉,期盼专家和读者不吝指教。

编写《现代大学化学实验》得到了浙江工业大学化工学院的大力支持。基础化学部每位教师都参与了编写工作,不再一一列名。本书是这些教师多年实验教学经验的归纳与总结,是集体智慧的结晶。在编写过程中还参考了国内外许多实验教材,并得到化学界许多同行、专家和学者的鼓励与指导,在此深表感谢。

编 者

2002 年 4 月

内 容 提 要

本书是将四大化学（无机化学，有机化学，分析化学，物理化学）实验按照其内在规律和联系进行重组和整合而成，力求使实验教学与学科发展的客观现状相适应。本书注重四大化学实验之间的交叉与融合，尽可能体现绿色化学内容，在保证基本知识、基本操作、基本技能需求的前提下，力求少而精，突出重点。

本书共分七章，76 个实验，包括实验基础与方法，基本操作实验，测定实验，定性分析实验，定量分析实验，制备与综合实验和基本测量技术。

本书可作为高等学校化学、化工类本科，大专及相关各专业的教材，也可供从事化学、化工教学与科研的人员参考。

目 录

第一章 实验基础与方法	1
1. 1 测量误差与实验数据处理	1
1. 1. 1 国际单位制(SI)和我国的法定计量单位	1
1. 1. 2 数据记录、有效数字及其运算规则	2
1. 1. 3 误差	3
1. 1. 4 测定结果的数据处理	6
1. 1. 5 实验数据的整理与表达	9
1. 2 实验室一般知识	12
1. 2. 1 实验室安全防护	12
1. 2. 2 常用玻璃器皿介绍	13
1. 2. 3 容量器皿的使用	17
1. 2. 4 试剂知识	23
1. 2. 5 加热装置和加热方法	25
1. 2. 6 天平和称量	28
1. 2. 7 试纸的使用	35
1. 2. 8 固、液分离及沉淀的洗涤	35
1. 2. 9 常用有机化学实验装置	38
1. 2. 10 液体产品的萃取与洗涤	39
1. 2. 11 干燥和干燥剂	40
1. 2. 12 高压钢瓶的使用	41
第二章 基本操作实验	43
2. 1 实验 1 化学实验仪器准备	43
2. 2 实验 2 氯化钠的提纯	45
2. 3 实验 3 玻璃管的加工	47
2. 4 实验 4 蒸馏牙口分馏	48
2. 5 实验 5 薄层色谱	52
2. 6 实验 6 减压蒸馏	56
2. 7 实验 7 重结晶与熔点测定	60
2. 8 实验 8 分析天平称量练习	66
2. 9 实验 9 容量器皿的校正	67
2. 10 实验 10 酸碱标准溶液的配制和比较	69
2. 11 实验 11 酸碱标准溶液的标定	71
2. 12 实验 12 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定	73
2. 13 实验 13 溶液 pH 的电位测定	75
2. 14 实验 14 苯、甲苯、对二甲苯、邻二甲苯的气相色谱分	77
2. 15 实验 15 气相色谱法测定试剂丙酮中的微量水	79
2. 16 实验 16 红外光谱	80

2. 17 实验 17 恒温槽的控制与使用	83
第三章 测定实验	90
3. 1 实验 18 置换法测定摩尔气体常数 R	90
3. 2 实验 19 化学反应速率、反应级数和活化能的测定	92
3. 3 实验 20 弱电解质电离常数的测定	95
3. 4 实验 21 $I_3^- = I_2 + I^-$ 体系平衡常数的测定	97
3. 5 实验 22 含铬废水的测定	99
3. 6 实验 23 分光光度法测定 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 的分裂能	102
3. 7 实验 24 硫酸钙溶度积的测定(离子交换法)	104
3. 8 实验 25 过氧化氢分解速率常数和活化能的测定	107
3. 9 实验 26 液体粘度的测定	109
3. 10 实验 27 燃烧热的测定	113
3. 11 实验 28 单元系汽—液平衡测定	118
3. 12 实验 29 斜式沸点计法测定二元互溶系汽液平衡相图	123
3. 13 实验 30 组分合金体系相图的绘制	127
3. 14 实验 31 氨基甲酸铵分解压的测定	131
3. 15 实验 32 电动势的测定及其应用	135
3. 16 实验 33 溶液表面吸附的测定	142
3. 17 实验 34 蔗糖水解速率常数的测定	149
3. 18 实验 35 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	155
3. 19 实验 36 电动势法研究甲酸溴氧化动力学	160
第四章 定性分析实验	165
4. 1 实验 37 锡、铅	165
4. 2 实验 38 氮、磷	168
4. 3 实验 39 砷、锑、铋	171
4. 4 实验 40 氧、硫	175
4. 5 实验 41 铬、锰	179
4. 6 实验 42 铁、钴、镍	183
4. 7 实验 43 铜、银	187
4. 8 实验 44 锌、镉、汞	191
第五章 定量分析实验	194
5. 1 实验 45 工业硫酸含量的测定(酸碱滴定法)	194
5. 2 实验 46 有机酸式量的测定	196
5. 3 实验 47 液碱中 NaOH、Na ₂ CO ₃ 含量的测定(双指示剂法)	197
5. 4 实验 48 磷酸的测定曲线及含量的测定(电位滴定法)	199
5. 5 实验 49 铁、铝混合液中铁、铝的连续测定(络合滴定法)	201
5. 6 实验 50 铅、铋混合液中铅、铋含量的连续测定(络合滴定法)	203
5. 7 实验 51 铁矿中全铁的测定(无汞测铁法)	205
5. 8 实验 52 黄铜中铜含量的测定(碘量法)	207
5. 9 实验 53 硫化钠试液中总还原台旨力的测定	209

5. 10 实验 54	过氧化氢含量的测定(KMnO_4 法)	211
5. 11 实验 55	氯化钡中钡的测定(BaSO_4 重量法)	212
5. 12 实验 56	食盐溶液中氯离子含量的测定	214
5. 13 实验 57	钛的测定(目视比色法)	216
5. 14 实验 58	邻二氮菲分光光度法测定铁(基本条件试验和络合物组成的测定)	217
5. 15 实验 59	低合金钢中钒的测定(钽试剂萃取吸光度法)	220
5. 16 实验 60	硫酸铜中铜含量的测定	222
5. 17 实验 61	氟离子选择电极测定饮用水中 F^- 含量	224
5. 18 实验 62	硫酸铜电解液中氯离子含量的测定	227
5. 19 实验 63	EDTA 标准溶液的配制与标定	229
5. 20 实验 64	水中钙镁的测定(配位滴定法)	231
5. 21 实验 65	葡萄糖含量的钼测定(碘量法)	233
第六章	制备与综合实验	235
6. 1 实验 66	1-溴丁烷的制备	235
6. 2 实验 67	乙酸正丁酯的制备	240
6. 3 实验 68	环己烯的制备	244
6. 4 实验 69	苯甲酸的制备	247
6. 5 实验 70	2-甲基-2-丁醇的制备	250
6. 6 实验 71	乙酰苯胺的制备	253
6. 7 实验 72	肉桂酸的制备	256
6. 8 实验 73	苯甲醇和苯甲酸的制备	262
6. 9 实验 74	二苯基羟乙酮的制备	266
6. 10 实验 75	硫代硫酸钠的制备	268
6. 11 实验 76	三草酸合铁(III)酸钾的制备	271
6. 12	合成实验选题	274
第七章	基本测量技术	276
7. 1	温度测量技术	276
7. 2	气体压力的测量和控制	285
7. 3	电学测量技术	291
7. 4	光学测量技术	298
附录一	常用有机化合物的物理常数	307
附录二	不同温度饱和水蒸气的压力(Pa)	308
附录三	常见难溶电解质的溶度积(K_{sp})	309
附录四	弱酸、弱碱在水溶液中的电离平衡常数 K	310
附录五	部分配离子稳定常数和不稳定常数	311
附录六	常见离子和化合物的颜色	312
附录七	特殊试剂的配制	314
附录八	部分物理化学常数及换算因子	316
附录九	部分物理化学常用数据表	318

第一章 实验基础与方法

1.1 测量误差与实验数据处理

1.1.1 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:

$$\text{量} = \text{数值} \times \text{单位}$$

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。

我国有明确的法定计量单位的规定,这些规定是在国民经济、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;可与SI并用的我国法定计量单位。

国际单位制(SI)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,已发展成为有7个基本单位、2个辅助单位和19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20个词头,可组成十进制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,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。关于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GB3100-93, GB3101-93, GB3102.1-93~GB3102.13-93等文件。

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 J/Kmol ,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 $1/\text{K}$, $1/\text{s}$ 。

(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 $1\text{m}52$ 。

(5) 不得使用重叠的冠词。如 nm (纳米)、 Mg (兆克),不可写作 $\text{m}\mu\text{m}$ (毫微米)、 kgkg (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 $2.586.17$ 。

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 $\text{J/kg} \cdot \text{K}$,即“焦耳每千克开尔文”,不应写成或读为“每千克开尔文焦耳”。

表 1-1 SI 基本单位及其定义

量的单位	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	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 9192631770 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	水三相点热力学温度的 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	一光源在一给定方向上的发光强度, 该光源发射频率为 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

1.1.2 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, 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 ± 0.0001 g 范围内的某一数值。此时称量的绝对误差为 ± 0.0001 g, 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 ± 0.001 g 范围内的某一数值, 即称量的绝对误差为 ± 0.001 g, 相对误差为 $\pm 0.2\%$ 。可见在记录测量结果时, 在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 20.30 cm^3 , 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, 不属于有效数字。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 $1.40 \times 10^4 \text{mg}$, 这样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:

$$0.3500 \rightarrow 0.4 \quad 12.25 \rightarrow 12.2 \quad 1225.0 \rightarrow 1220$$

$$0.4500 \rightarrow 0.4 \quad 12.35 \rightarrow 12.4 \quad 1235.0 \rightarrow 1240$$

- (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。

- (6) 计算式中用的常数, 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 $[\text{H}^+] = 7.9 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 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 250cm^3 、 10cm^3 , 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。

1.1.3 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。

$$\begin{aligned}\text{绝对误差} &= x - \mu \\ \text{相对误差} &= \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%\end{aligned}$$

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与几次测定平均值之间的差，亦有绝对偏差和相对偏差之分。

$$\begin{aligned}\text{绝对偏差 } d &= x_i - \bar{x} \\ \text{相对偏差} &= \frac{d}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\%\end{aligned}$$

精密度表示测定结果的重现性。

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。

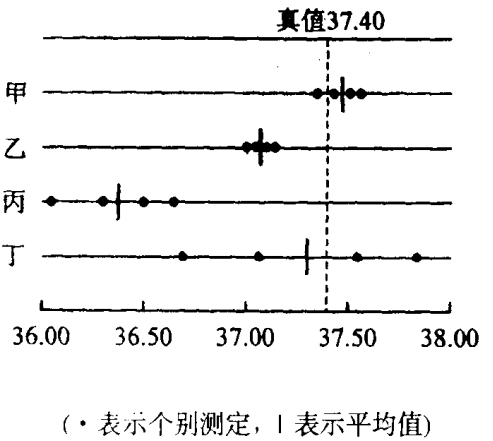


图 1-1 不同工作者分析同一试样的结果

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，甚至当实验条件变化时，误差的正负值也将改变，但如果掌握了这种变

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：

(1) 测定方法不当，即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。

(2) 仪器本身缺陷，即测定中用到的砝码、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。

(3) 环境因素变化，即测定过程中温度、湿度、气压等环境因素变化，会对仪器产生影响而引入误差。

(4) 试剂纯度不够，即如果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）不合格，也将引入误差。

(5) 操作者的主观因素，比如有的人对某种颜色的辨别不敏锐；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，因此在判别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粗枝大叶、不遵守操作规程以致丢损试液、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：

(1) 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。

(2) 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、蒸馏水及所用器皿引入杂质所造成的系统误差。

(3) 仪器校正。实验前对所使用砝码、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。

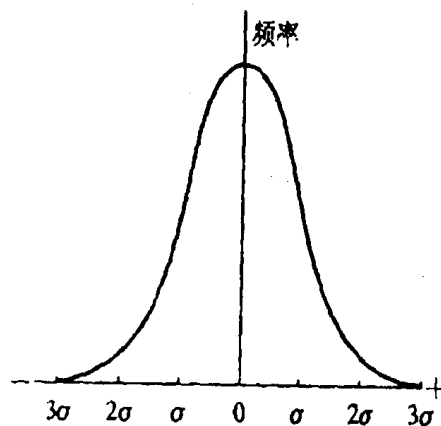


图 1-2 偶然误差的正态分布曲线

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 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 的讨论见下节); 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。

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。

1.1.4 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。例如, 表 1-2 中的两组 $x_i - \bar{x}$ 数据, 两组测定结果的平均偏差 $\bar{d}$ 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

表 1-2 相同平均偏差的两组偏差数据的比较

序 号	$x_i - \bar{x}$	
	A	B
1	+0.26	-0.73
2	-0.25	+0.22
3	-0.37	+0.51
4	+0.32	-0.14
5	+0.40	0.00
$\bar{d}$	+0.32	0.32

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 计算公式如下:

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

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 $\bar{d}$ 、 s 的都是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 1-3 中查得。从表 1-3 可知, t 值随 n 的增加而减少, 也随置信度的提高而增大。

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。

表 1-3 对于不同测定次数及不同置信度的 t 值

测定次数	置 信 度				
n	50%	90%	95%	99%	99.5%
2	1.000	6.314	12.706	63.657	127.32
3	0.816	2.922	4.303	9.925	14.089
4	0.765	2.353	3.182	5.841	7.453
5	0.741	2.132	2.783	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
12	0.687	1.725	2.086	2.845	3.153
∞	0.674	1.645	1.960	2.576	2.807

例题 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。

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 1-3, 置信度为 90% 时, $n=6$ 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

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

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 28.50%~28.62%。

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。

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 值：

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

(3) 根据测定次数 n 和要求的置信度（如 90%）查表 1-4 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，否则应保留。

在三个以上数据中，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 1-4 在不同置信度下，舍弃可疑数据的 Q 值表

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

1.1.1.5 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。下面分别介绍前二种方法。

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——对应列成表格。制表时需注意以下事项：