

| 高 | 等 | 院 | 校 | 规 | 划 | 教 | 材 |

现代分析 化学实验

周明达 主编

(第二版)

XIANDAI FENXI
HUAXUE SHIYAN



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

现代分析化学实验

(第二版)

主编 周明达
编委 向娟 邓飞跃 文莉
郭方道 宋鸽 钱频



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

图书在版编目(CIP)数据

现代分析化学实验/周明达主编. —长沙:中南大学出版社,
2014. 10

ISBN 978 - 7 - 5487 - 1199 - 5

I. 现... II. 周... III. 分析化学 - 化学实验 - 高等学校 -
教材 IV. 0652. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 222987 号

现代分析化学实验

周明达 主编

☐责任编辑 刘 辉

☐责任印制 易红卫

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙利君漾印刷厂

☐开 本 720 × 1000 B5 ☐印张 21.5 ☐字数 547 千字

☐版 次 2014 年 10 月第 1 版 ☐2014 年 10 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978 - 7 - 5487 - 1199 - 5

☐定 价 45.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

前 言

《现代分析化学实验》一本投入教学使用两年来,受到广大师生的欢迎,也发现一些问题。第二版作了如下修改:

(1)分析化学实验基础知识方面加大了分析数据处理的内容,删去了计量保证一节。

(2)根据基础分析化学实验的教学实际,取消了设计性实验项目和 X 射线荧光分析的内容。

(3)将毛细管电泳调整到色谱分析中,使学科体系更趋合理。

(4)调整了部分实验项目的实验内容,使各项目的实验量更趋均衡、饱满。

(5)实验项目沿袭了第一版的体例,但对各项内容都作了修订,更正了文字上的错误。

本书由周明达主编,具体编写分工是:周明达编写第 1 章、第 2 章中的基础知识部分以及附录,文莉、钱频编写第 2 章中的实验项目部分,宋鸽编写第 3 章中的分子光谱分析部分,邓飞跃编写第 3 章中的原子光谱分析部分,向娟编写第 4 章,郭方道编写第 5 章,唐爱东提供了第 5 章中“苯二酚异构体电迁移行为研究”实验项目。研究生王倩、张芳芳参加了校对。

本书的修订得到中南大学化学化工学院卢红梅副院长的支持,参考的大量教材、书籍均以参考文献列出,对其作者一并致谢。书中仍然存在的问题,欢迎使用者指正。

编 者
2014 年 8 月

目 录

第 1 章 分析化学实验基础知识	(1)
1.1 分析化学实验课的目的和要求	(1)
1.2 定量分析过程及分析结果的表示	(4)
1.3 实验室安全规则	(17)
1.4 分析实验室用水	(19)
1.5 化学试剂	(24)
1.6 标准物质和标准溶液	(30)
1.7 分析化学实验中玻璃仪器的洗涤	(36)
第 2 章 化学定量分析法	(38)
2.1 重量分析法	(38)
实验一 氯化钡中钡含量的测定	(71)
实验二 钢样中镍含量测定	(74)
2.2 滴定分析法	(77)
实验三 滴定分析基本操作练习	(97)
实验四 铵盐中含氮量的测定(甲醛法)	(100)
实验五 双指示剂法测定混合碱组分及其含量	(103)
实验六 水杨酸钠的含量测定	(107)
实验七 天然水的硬度测定	(110)
实验八 铅铋合金中铅和铋的连续滴定	(114)
实验九 胃舒平药片中铝和镁的测定	(117)
实验十 过氧化氢含量的测定	(120)
实验十一 维生素 C 含量测定	(123)
实验十二 间接碘量法测定胆矾中铜的含量	(126)
实验十三 氯化铵片剂中氯化铵含量测定	(129)

第3章 光谱分析法	(132)
3.1 紫外-可见分光光度法	(132)
实验十四 邻二氮菲分光光度法测定铁的含量	(141)
实验十五 甲基橙离解常数的测定	(145)
实验十六 苯酚的紫外吸收光谱绘制及含量测定	(148)
实验十七 紫外分光光度法测定蛋白质含量	(151)
3.2 荧光光度法	(153)
实验十八 荧光光度法测定多维葡萄糖粉中维生素 B ₂ 的含量	(156)
实验十九 荧光光度法测定邻-羟基苯甲酸和间-羟基苯甲酸	(159)
3.3 红外光谱法	(162)
实验二十 苯甲酸红外光谱的测定	(164)
实验二十一 青霉素钠和聚苯乙烯薄膜红外光谱的测定	(167)
实验二十二 红外光谱法测定包装薄膜中醋酸乙烯的含量	(169)
3.4 原子发射光谱法	(172)
实验二十三 铀精矿中主要元素的光谱定性及半定量分析	(179)
实验二十四 铀精矿中铜铅的发射光谱定量分析	(181)
实验二十五 ICP-OES 法测定铀矿中的杂质含量	(187)
实验二十六 ICP-OES 法测定地表水中多种微量元素	(190)
3.5 原子吸收光谱法	(192)
实验二十七 火焰原子吸收光谱法测定条件的选择和金属铬中铁含量测定(校准曲线法)	(198)
实验二十八 火焰原子吸收光谱法测定铝及铝合金中镁含量(标准加入法)	(201)
实验二十九 氢化物发生原子吸收光谱法测定食品中的砷含量	(203)
实验三十 冷原子吸收光谱法测定土壤中的痕量汞	(205)
3.7 原子荧光光谱法	(207)
实验三十一 原子荧光光度法测定水体中的砷	(210)
第4章 电化学分析法	(213)
4.1 电位分析法	(213)
实验三十二 离子选择性电极法测定天然水中 F ⁻ 含量	(220)

实验三十三 氯离子选择性电极性能测试	(223)
实验三十四 电位滴定法测定铜电解质溶液中的氯离子含量	(225)
4.2 电解分析法及库仑分析法	(228)
实验三十五 控制电位电解分离铜、铋和铅	(232)
实验三十六 库仑滴定法测定药片中维生素 C 的含量	(235)
4.3 伏安法及溶出伏安法	(239)
实验三十七 循环伏安法检测溶液中的铁离子	(241)
实验三十八 稳态伏安法测定半波电位和电极反应电子转移数 ...	(244)
实验三十九 平行催化法测定水中痕量钼	(247)
实验四十 溶出伏安法测定水中微量铅	(249)
4.4 电导分析法	(252)
实验四十一 电导法测定水质纯度及醋酸离解常数	(255)
第 5 章 色谱分析法	(258)
5.1 气相色谱法	(258)
实验四十二 色谱参数的测定及计算	(260)
实验四十三 气相色谱法测定混合烃含量(归一化法)	(264)
实验四十四 气相色谱法测定乙醇中甲醇的含量(外标法)	(267)
实验四十五 气相色谱法测定水中苯系物(内标法)	(270)
5.2 离子色谱法	(273)
实验四十六 离子色谱法测定生活饮用水中的阴离子	(276)
实验四十七 离子色谱法测定水果和饮料中 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 的含量	(279)
5.3 高效液相色谱法	(282)
实验四十八 HPLC 柱填充技术和柱性能考察	(284)
实验四十九 高效液相色谱定性定量分析芳香族化合物	(287)
实验五十 高效液相色谱法同时测定三种氨基酸	(290)
实验五十一 反相离子对色谱分离水溶性维生素	(292)
5.4 毛细管电泳法	(294)
实验五十二 毛细管电泳法分析未知溶液组成	(297)
实验五十三 苯二酚异构体电迁移行为研究	(300)

附录	(303)
附录 1 元素的相对原子质量	(303)
附录 2 常用化合物的相对分子质量	(305)
附录 3 常用基准物质的干燥条件及应用	(306)
附录 4 弱酸、弱碱在水中的解离常数	(307)
附录 5 金属配合物的稳定常数	(309)
附录 6 金属离子与氨羧配位剂形成的配合物稳定常数的对数值	(311)
附录 7 难容电解质的溶度积	(312)
附录 8 某些氧化还原电对的条件电极电势	(313)
附录 9 基准缓冲溶液的 pH	(315)
附录 10 常用 pH 缓冲溶液的配制	(316)
附录 11 常用指示剂	(317)
附录 12 常用参比电极在水溶液中的电极电势	(322)
附录 13 极谱半波电势表	(323)
附录 14 元素的原子吸收线	(325)
附录 15 主要基团的红外特征吸收峰	(327)
附录 16 气相色谱法用表	(332)
参考文献	(336)

第1章 分析化学实验基础知识

1.1 分析化学实验课的目的和要求

1.1.1 分析化学实验课的目的

分析化学实验是相关专业的重要基础课程之一,它与分析化学理论课教学紧密结合,相辅相成。由于分析化学实验涉及知识的综合性、实验内容的完整性、实验方案的周密性、对结果要求的准确性、操作技术的精密性等特点,在高素质专业人才的培养中起着不可替代的重要作用。

通过本课程的学习,可以加深对分析化学基础理论的理解,正确并熟练地掌握分析化学实验基本操作,学习分析化学实验的基本知识,提高观察、分析和解决问题的能力,培养实事求是的科学态度和认真细致的工作作风,为学习后续课程打下坚实的基础。

通过本课程的学习,可以深入地了解对同一试样化学组成的研究可以有多种不同的分析方法,同一分析方法可以研究不同试样中的同一成分,而相同的分析方法其条件不同时可以得到不同的现象和结果,因而可激发学生进行创造性的思维,从而培养创新精神,提高实践能力,为将来从事科学研究打下良好的基础。

学生学习分析化学实验课应达到以下目的:

(1)加深对分析化学基础理论的理解,加深“实践出真知”的认识,克服重理论轻实践的倾向。

(2)学习分析化学实验的基本知识,严格树立准确“量”的概念,养成良好的实验习惯、严谨的科学态度和实事求是的工作作风。

(3)正确熟练地掌握分析化学实验的基本操作,提高观察、分析和解决问题的实际动手能力。

(4)学会独立自主地利用前人的工作成果,设计新的实验方案,培养创新意识和独立工作能力。

1.1.2 分析化学实验课的要求

为达上述目的,要求学生做到:

(1)课前必须认真预习,理解实验方案(弄清各种试剂的作用是什么、加入量的依据是什么,加入顺序能否变动等问题),熟悉实验步骤和注意事项,查好有关数据。对于仪器分析实验,要登录《中南大学分析仪器仿真系统》(<http://chembase.csu.edu.cn:8080/yqfz/>),学习分析方法的基本原理、仪器结构及其主要部件的工作原理,熟悉仪器的操作方法和程序,完成相应的仿真实验。

(2)掌握基本操作是本课程的重要任务之一,也是课程考核的重要方面。要认真观看基本操作电视教学片(<http://chembase.its.csu.edu.cn/html/about/about-29.html>)和教师的操作示范,学会正确、规范、文明的操作技术,所谓文明的操作是指身体放松,动作协调,姿势优雅。实验过程中要着意训练,不断提高技能,达到熟练、自然的程度。

(3)保持实验室安静,保持实验台面清洁,仪器摆放整齐有序。爱护实验仪器,了解实验室安全常识。严格按照操作规程进行实验,仔细观察,及时如实地将实验现象和数据记录在《分析化学实验原始数据记录卡》上,并运用所学理论知识解释。仪器分析实验中,未经教师允许不得随意改变操作参数,更不得更换、拆卸仪器的零部件。

(4)实验结束时,要做好复原工作,即使仪器、实验台面和实验室恢复到原来的状态。仪器要罩好防尘罩,如发现仪器工作不正常,要做好记录并及时报告,由教师及实验人员进行处理。

(5)认真撰写实验报告,做到格式正确、叙述清楚、书写工整、页面整洁,对于实验中出现的问题进行深入讨论。

1.1.3 分析化学实验报告的撰写

实验报告应包含如下内容:标题、实验目的、方法原理、仪器和试剂、操作步骤、数据处理、问题讨论、思考题等。各项的具体撰写要求简述如下。

(1)标题:即实验项目的题目。

(2)实验目的:教材的实验项目中有此项内容,可以用自己的语言改写。

(3)方法原理:要求叙述既要完整,又要简练。要叙述清楚采用该方法测定的理由、方法的原理、条件控制的理由、结果计算公式等。要尽量使用化学语言。

(4)仪器和试剂:结合具体实验情况列出主要的仪器和试剂。

(5) 操作步骤: 写出具体的实际操作步骤。

(6) 数据处理: 表格或图形表达数据信息比文字更简洁明了, 因此数据处理要求表格化或图形化。化学分析实验一般采用表格的形式, 即以表格的形式给出测定数据、计算结果和对结果的评价三部分内容。表 1-1 给出一个以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液测定 HCl 样品溶液的数据处理示例。

表 1-1 HCl 溶液测定结果

序号	V_{HCl} (mL)	V_{NaOH} (mL)	c_{NaOH} ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	c_{HCl} ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\bar{c}_{\text{HCl}}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	s ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD (%)	μ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	25.00	22.32		0.1122				
2	25.00	22.30	0.1000	0.1121	0.1121	0.0001	0.09	0.1121 ± 0.0003
3	25.00	22.28		0.1120				

表格一定要有表号、表题。表号、表题在表的上方居中。

表头列出数据所属项目及其单位, 表内不能出现单位。各项目的先后顺序与用文字叙述的逻辑关系一致, 如表 1-1 中, 第一列是实验序号, 第二~四列是测定数据, 第五、六列是计算结果, 第七~九列是对结果的评价。

表格一律采用三线表, 隐去其余线条, 但填写数据时要注意上下左右对齐。

表格线条要画得均匀流畅, 不能有结点。因此一定要用尺子比着画表, 各列的宽度要适当。

有的仪器分析实验, 数据需用图的形式表达。图形表达的优点是简明, 直观, 可以将多条曲线同时描绘在同一图上, 便于比较。在绘图时, 坐标轴的分度要与仪器的精度一致, 以便于从图形上读取任一点的数据。通常横轴代表可严格控制或实验误差较小的自变量, 如标准溶液的浓度或含量; 纵轴代表因变量如仪器响应值。图要有图号和图名, 图号和图名在图的下方居中。

(7) 问题讨论: 问题讨论的内容和深度是考查学生实验收获的重要方面。讨论的内容可以是对实验方案的见解、对实验结果及原因的分析或者是本次实验的收获体会感想等。

(8) 思考题: 每个实验项目都给出了与该实验内容有关的思考题, 带教教师也可能结合学生实际给出新的思考题, 这些题目都是督促学生通过深入学习需要掌握的知识, 因此要求学生在实验报告上作答。

实验报告撰写的整体要求是: 工整、整洁。所谓工整, 就是字迹不能潦草, 无论你的书法水平如何, 都要认真工整地书写。所谓整洁, 是指整篇报告没有

污损、绉褶；没有严重的涂改痕迹；有合适的字距、行距、空格、空行。

1.2 定量分析过程及分析结果的表示

1.2.1 定量分析的过程

定量分析化学的任务是测定样品中某化学成分真实值的估计值。化学定量分析一般是间接测量，即被测量 Y 是由若干个其他量 X_i 按某给定的函数关系式 $Y=f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ 得出，其中 Y 称为输出量， X_i 称为输入量。它们的估计值 y 与 x_i 之间也同样有 $y=f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 。如用邻苯二甲酸氢钾 (KHP) 标准物质标定氢氧化钠的浓度，数学模型为：

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000m_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} V_{\text{NaOH}}}$$

通过测定 m_{KHP} ， M_{KHP} ， V_{NaOH} ，由上式计算得出 c_{NaOH} 。

定量分析的过程通常包括以下几个步骤：

(1) 取样。分析时必须从研究对象的总体中取出有代表性的样本。不同的物质、物质的不同状态其取样方法各不相同，一般是从总体中取出大量的试样，经过多次缩分获得少量的具有代表性的分析试样。若所取试样的组成没有代表性，则分析测定结果是毫无意义的。

(2) 试样的储存与制备。在处理和保存试样的过程中，应防止试样被污染、吸附、分解、变质等。要根据不同物质、物质的不同状态及理化特征等选择合适的处理方法和保存条件。对于固体试样，一般须处理成溶液后测定，因此，必须选择合适的试样分解方法，将欲测组分转化成溶液之后再进行测定。

(3) 消除干扰。试样中若有干扰被测组分测定的其他组分存在，通常先考虑用掩蔽的方法消除其干扰，如果达不到消除干扰的效果，则必须采用适当的分离方法将干扰组分除去。

(4) 选择分析方案和测定。根据被测组分的性质、含量和对分析结果准确度的要求及共存组分的情况，选择合适的分析方案和测定仪器，精心组织分析测定过程。

(5) 分析结果的表达。根据分析测定方案的测量模型，由测得的输入量的有效数据及试样量，计算试样中被测组分的含量，并进行适当的统计处理，对分析结果进行合理的评价。

1.2.2 待测组分含量的表示

试样的形态不同,其分析结果的表示方法不一样。

(1) 固体试样。最常用的表示方法是质量分数,即被测组分的质量 m_B 与试样质量 m_s 之比。通常情况下采用百分含量表示。

$$w_B \% = \frac{m_B}{m_s} \times 100$$

(2) 液体试样。因试样的密度通常是未知的,故液体试样的分析结果最常用的表示方法是质量浓度,即被测组分的质量 m_B 与试样体积 V_s 之比,通常情况下,被测组分的质量以 g 为单位,而试样体积以 L 为单位。

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_s}$$

(3) 气体试样。气体试样分析结果的表示方法与液体试样的表示方法基本相同,有所区分的是被测组分的质量以 g 为单位,而试样体积用 dm^3 为单位。

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_s}$$

在某些情况下,也用体积分数表示。

报告分析结果必须给出三个基本参数:平均值、标准偏差和测定次数。有了这三个参数,就可以对测量值进行溯源,估计测定值与真实值的近似程度和不确定度。分析测试的目的是要获得测量真值的近似值及估计近似的程度,为此应报告平均值的置信区间

$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, \nu} s_{\bar{x}}$$

如不声明,显著性水平取 0.05。

必须指出,“测量结果”的定义是由测量所得到的赋予被测量的值。作为测量结果的完整表述应包含不确定度。有关不确定度的评定与表示,实验教学不作要求。

1.2.3 有效数字

有效数字的位数表示了数据数值的大小,也表征了数据的准确度,比如,四位有效数字对应的相对误差为千分之一。因此,测定中数据的记录和运算过程中数字位数的保留,要特别重视有效数字位数,否则就改变了测定的准确度。记录测量数据时必须有一位、并且只能有一位估计值。运算中要按科学的规则对计算结果进行数值修约,得到合适位数的修约值。

国家标准《数值修约规则与极限值的表示和判定》(GB/T 8170—2008)规定的规则是:首先确定修约值的位数,再按“四舍六入五留双”的规则对数值进行进舍。对负数进行修约时,先将其绝对值按“四舍六入五留双”的规则进行修约,然后在所得修约值前面加上负号。对拟修约数值应在确定修约位数后一次性修约获得结果,不得多次按“四舍六入五留双”的规则进行连续修约。

加减运算的结果修约到参与运算的数据中小数位数最少的小数位数。

平均值应与测定值有相同的单位和小数位数。偏差是由测定值与平均值相减得到的,因此,偏差、平均偏差、标准偏差与平均值不仅有相同的单位,还应修约到相同的小数位数。平均值的置信区间是由平均值加减置信限得到的,置信限也要修约到与平均值有相同的小数位数,但对置信限进行数值修约时应采用只进不舍的原则。因为即使舍去的数值再小,都提高了估计的精度,显然是不合理的。

乘除运算的结果修约到与参与运算的数据中有效数字位数最少的数据相同位数。为避免过多的舍入误差,计算过程中可多保留一位有效数字进行运算,最后将结果修约到应该保留的位数。

相对误差、相对偏差、相对标准偏差是表征误差或偏差大小的指标,不必严格精确,因此,虽然它们是由乘除运算得到,但只保留一位最多两位有效数字,修约时也是只进不舍。

对于含有加减乘除的混合运算,运算顺序是先加减,后乘除,各步运算结果的有效数字位数按相应规则保留。

1.2.4 分析化学中的数据处理

1.2.4.1 化学分析中的数据处理

化学定量分析中的数据处理主要是对平行测定数据列的统计处理,数据处理通常包括下述四个步骤。

(1)将平行测定的数据按从小到大顺序进行排列,用合适的可疑值判定方法检验有无离群值,并将离群值舍弃。

离群值指样本中离其他观测值较远的一个或几个观测值,暗示它们可能来自不同的总体。国家标准《数据的统计处理和解释 正态样本离群值的判断和处理》(GB/T 4883—2008)规定:离群值按显著性的程度分为歧离值和统计离群值。歧离值是指在指定的检出水平下显著,而在指定的剔除水平下不显著的离群值,统计离群值是在剔除水平下统计检验为显著的离群值。除非根据本标准达成协议的各方另有协议约定,检出水平 α 值应为0.05,剔除水平 α^* 值应为0.01。在

未知总体标准差且限定检出离群值的个数不超过1,当 n 较小的情形下,使用格拉布斯(Grubbs)检验法和狄克逊(Dixon)检验法,可根据实际要求选定其中一种检验法^①。对于检出的离群值,处理方式有四种:①保留离群值并用于后续数据处理。②在找到实际原因时修正离群值,否则予以保留。③剔除离群值,不追加观测值。④剔除离群值,并追加新的观测值或用适宜的插补值代替。

格拉布斯检验法需要计算样本标准差,本教材为计算简单起见,采用狄克逊检验法判断离群值,并对检出的离群值采取第三种方式处理。

单侧狄克逊检验的统计量与临界值如表1-2。狄克逊检验法的步骤是:将测得的 n 个数据按从小到大的顺序排列;按表中公式计算出高端离群值的 D_n 和低端离群值的 D'_n ;与选定显著性水平下的临界值比较,若 $D_n < D_{\alpha, n}$ 或 $D'_n < D_{\alpha, n}$,判定为非离群值,若 $D_n > D_{\alpha, n}$ 或 $D'_n > D_{\alpha, n}$,则判定相应的数据为离群值。

表1-2 单侧狄克逊(Dixon)检验的统计量与临界值表

n	统计量	α			
		0.10	0.05	0.01	0.005
3	$\gamma_{10} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$ 或 $\gamma'_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$	0.885	0.941	0.988	0.994
4		0.679	0.765	0.889	0.920
5		0.557	0.642	0.782	0.823
6		0.484	0.562	0.698	0.744
7		0.434	0.507	0.637	0.680
8	$\gamma_{11} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$ 或 $\gamma'_{11} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	0.479	0.554	0.681	0.723
9		0.441	0.512	0.653	0.676
10		0.410	0.477	0.597	0.638
11	$\gamma_{21} = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_2}$ 或 $\gamma'_{21} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	0.517	0.575	0.674	0.707
12		0.490	0.546	0.642	0.675
13		0.467	0.521	0.617	0.649

① 在该标准的资料性附录B“选择离群值判断方法和处理规则的指南”中指出,在未知总体标准差且限定检出离群值的个数不超过1,当 n 较小的情形下,格拉布斯检验法具有判定离群值的功效最优性,而狄克逊检验法正确判定离群值的功效与格拉布斯检验法相差甚微,建议使用格拉布斯检验法。但限定要检出离群值个数大于1时,狄克逊检验法又优于格拉布斯检验法。

(2) 根据测定方法依据的数学模型, 用剔除离群值后的各平行测定数据分别计算出结果 x_i , 并求出被测量的估计值即算术平均值 $\bar{x}$:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n}$$

(3) 计算测定结果的标准偏差 s 和/或相对标准偏差 RSD :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad RSD\% = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

(4) 求出一定置信度下被测量的置信区间:

$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, \nu} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$t_{\alpha, \nu}$ 值由表 1-3 查得, 如不声明, 显著性水平 α 取 0.05。

表 1-3 t 值表(双边)

$\nu = n - 1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\alpha = 0.05$	12. 71	4. 30	3. 18	2. 78	2. 57	2. 45	2. 37	2. 31	2. 26	2. 23
$\alpha = 0.01$	63. 66	9. 93	5. 84	4. 60	4. 03	3. 71	3. 50	3. 36	3. 25	3. 17

1. 2. 4. 2 仪器分析中的数据处理

绝大多数仪器分析方法都是相对测量, 一般采用校准曲线法定量。如光度分析中, 先测定欲测组分系列浓度标准溶液的吸光度, 制作校准曲线, 再由测得的样品溶液的吸光度, 由校准曲线读出待测组分的浓度值。值得注意的是, 由于读图有随机误差, 因此, 要由同一样品溶液几次测定的吸光度分别读出浓度, 再计算浓度平均值, 而不能由几次测定的吸光度平均值读出浓度的平均值。

校准曲线的制作有手工绘图法和计算机软件作图法。

手工绘图时, 采用目测配线绘制校准曲线。作图要使用坐标纸, 坐标轴的分度要与使用的测量仪器的精度一致, 以便于从图形上读取任一点的数据为原则。 x 轴代表可严格控制的或实验误差较小的自变量如浓度或含量, y 轴代表因变量如仪器的响应值。先将各组数据在坐标纸上描点, 再进行配线。配线时要遵循两条原则: ①使所配线两边的点数分布尽可能相等; ②各点与所配直线纵坐标差值的绝对值和最小。此即最小二乘法原理。配线只能在试验数据区间

内,不能延长。

显然,目测配线法作出的校准曲线本身有误差,使测出的量值结果不准,并且不能估计测定结果的置信区间或不确定度。准确的方法是进行线性回归,得出仪器响应值 y 与被测量值 x 的回归方程 $y = a + bx$, 以此作出校准曲线(图 1-1), 再由测得的样品溶液的仪器响应值由回归方程反算被测量值, 或从回归曲线上读取被测量值。

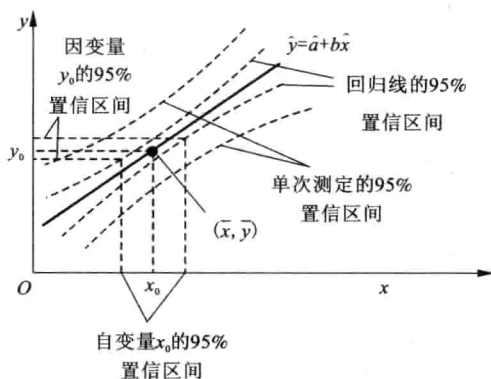


图 1-1 校准曲线及其置信区间

用回归分析法拟合回归方程的原理仍然是最小二乘法, 其斜率 b (又称回归系数) 和截距 a 的估计值分别由(1)、(2)式求出。

$$\hat{b} = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (1)$$

$$\hat{a} = \bar{y} - b\bar{x} \quad (2)$$

于是, 可求得回归方程

$$\hat{y} = \hat{a} + \hat{b}x$$

$\hat{y}$ 称 y 的回归值, $\hat{a}$ 为回归直线截距 a 的估计值, 与系统误差的大小有关, $\hat{b}$ 为回归直线斜率 b 的估计值, 与测定方法的灵敏度有关。

当 $x = \bar{x}$ 时, $\hat{y} = a + b\bar{x} = (\bar{y} - b\bar{x}) + b\bar{x} = \bar{y}$, 表明回归直线通过 $(\bar{x}, \bar{y})$ 点。所拟合的回归方程及建立的曲线在统计上是否有意义, 可用相关系数 r 进行检验。