

化学实验技术讲座

1

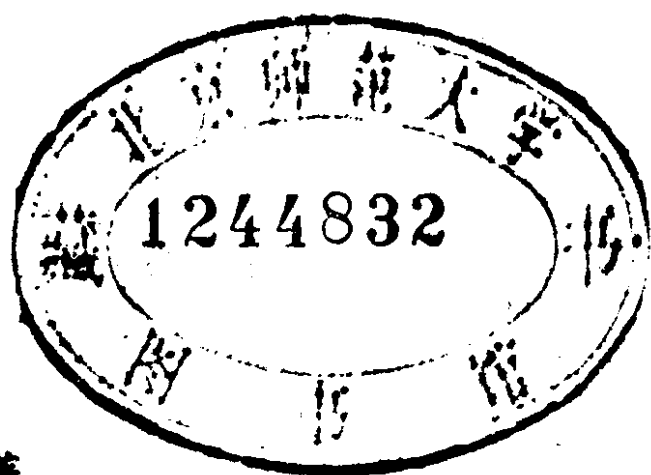
化学实验与数据处理导论

XSYJSJZ

化学实验技术讲座

第1分册 化学实验与数据处理导论

JY1/74/02



顾庆超 编著

江苏科学技术出版社

一九八四年 · 南京

化 学 实 验 技 术 讲 座

第 1 分册 化学实验与数据处理导论

顾 庆 超 编 著

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：南京人民印刷厂

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 13.125 字数 290,000

1984 年 8 月第 1 版 1984 年 8 月第 1 次印刷

印数 1—5,100 册

书号 13196·160 定价 1.60 元

责任编辑 赵所生

《化学实验技术讲座》丛书简介

实验是科学研究和教学工作的重要内容。而科学技术的迅速进步，又推动实验手段和方法日新月异地发展。对于化学工作者来说，不仅刚踏入化学门槛的大学生要学做实验，即使是搞了几十年科研的同志，也要不断进行实验知识的更新。然而，近十几年来，国内专门讲述实验技术的新书却不多见，能系统、深入地介绍的更为寥寥。故此，我社组织作者编写了这套《化学实验技术讲座》丛书，以满足读者之急需。

丛书计划包括八个分册：

第1分册 化学实验与数据处理导论

第2分册 普通仪器及其操作

第3分册 光电仪器及其操作

第4分册 试剂及其配制

第5分册 温度的测试与控制

第6分册 基本物理量的测定

第7分册 分离与提纯

第8分册 反应实验技术

这八个分册争取在两年内出齐。

丛书各分册既有联系，又互相独立，都围绕各自的主题全面系统地介绍实验技术；既讲基本理论，又提供具体方法和资料，兼有教材和工具书双重特点；既适当反映近年来的新内容，又注重适用，把着重点放在帮助读者解决实验中可能遇到的各种实际问题。

丛书适合大专院校化学系学生、研究生和工厂、科研部门中从事化学实验工作的同志阅读。

序

化学是一门实验科学。它的建立和发展，皆起源于实验。化学基础知识和基本理论的学习和应用，也必须从实验开始。实验就是对所研究的体系在控制的条件下进行观测。因此，化学专业学生和化学工作者，皆应具有正确安排实验，善于使用仪器和试剂，灵活控制温度、压力、真空度、时间等的实验技能，掌握熟练的操作技术。可是，“十年动乱”造成的思想混乱以及前几年化学界出现的片面强调理论的倾向，使不少青年学生和化学工作者至今对化学实验不够重视。另一方面，在我国，论述化学各科（无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学……）的实验的书籍尚不多见，专门介绍上述基本功的书籍则尤感缺乏。江苏科学技术出版社组织编写、出版这一套中级《化学实验技术讲座》丛书，为青年学生和化学工作者提供了适合于他们学习和参考的资料，很有

现实意义。因此相信，这套丛书的出版，将对从事“四化”建设的化学工作者的专业工作和化学人才的培养，起很好的作用。故乐为之序。

戴安邦

前 言

三年多前，江苏科学技术出版社的编辑同志就约我写这样一本书。由于深感自己在实验技能、实验设计与控制、误差与数据处理等方面经验不足，所以一直没有动笔。现在，在编辑同志以及其他有关同志的多次鼓励和催促下，终于勉力成篇。

作为一本书，大凡总得有一定的系统性。除了自己的点滴心得外，必然要大量引用他人的著述，笔者仅在此向这些著述的作者表示谢意。由于本书涉及的面较广，加之笔者水平较低，书中差错在所难免，恳请读者指正。对本书编者来说，“读者皆吾师”之语是信而有征的。

本书以在校化学专业大专学生为主要阅读对象，但愿刚参加工作的大学毕业生也能从字里行间找到感兴趣的资料。至于一般的读者，完全可以根据自己的需要，越过介绍理论证明与推导的个别章节阅读下去。笔者介绍这些内容的主要目的，不在于得出有关结论本身，而在于加深读者对概念与结论的理解，并为进一步学习作一些理论准备。笔者认为，化学系学生学习实验统计学知识的重点不应放在数学公式的推导论证上，而在于其解释，并弄清其使用条件。

本书初稿完成后，承我的老师傅献彩教授详加审阅，并提

出许多宝贵的意见。戴安邦老师热情关心和鼓励本书的写作，并于百忙中为这套丛书作序。笔者谨在此致以深切的谢忱。老师们期许甚深，勉励极挚，惟愧学生力不从心，虽有愚勤，所书仍难免贻笑大方，实多负老师们之厚望。赵亢生等同志亦曾提出宝贵意见，并复核部分例题，谨此一并致谢。

顾庆超

1982年夏

目 录

第一章 实验导论

- 1-1 为什么要进行实验 1
- 1-2 实验工作的一般注意事项 3
- 1-3 文献的查阅 8
- 1-4 仪器的恰当选择 19
- 1-5 实验记录和实验报告 25

第二章 误差与可靠性的基本概念

- 2-1 量的测定 30
- 2-2 测量中的误差 32
- 2-3 误差表示法 39
- 2-4 观测结果的精密度和精确度 53
- 2-5 仪器的精确度与测量误差 56
- 2-6 怎样获得精确的测量结果 69

第三章 有效数字与计算规则

- 3-1 数据的位数 77
- 3-2 有效数字 79
- 3-3 数字修约规则 83
- 3-4 有效数字运算规则及注意事项 85
- 3-5 算术平均值的简便算法 91
- 3-6 平均值及其误差的计算校核 94

第四章 概率分布与误差

4-1 频率与概率	96
4-2 排列与组合	101
4-3 频数分布与概率分布	106
4-4 正态分布	110
4-5 二项分布	132
4-6 泊松分布	137
4-7 坏值及其剔除	142

第五章 间接测量中误差的传递

5-1 间接测量误差的基本问题	154
5-2 误差传递的一般公式	155
5-3 误差传递公式在基本运算中的应用	159
5-4 间接测量最终结果的可靠程度	163
5-5 误差传递公式在间接测量中的应用	167
5-6 测量的最有利条件的确定	177

第六章 最小二乘法

6-1 最小二乘法的基本概念	182
6-2 最小二乘法的运算	187
6-3 回归与相关	193
6-4 一元线性回归	196
6-5 线性参数的最小二乘估计	197
6-6 一元线性回归的方差分析	209
6-7 回归直线的不同求法	234
6-8 两条回归直线的问题	239
6-9 相关系数	243
6-10 一元非线性回归	252
6-11 相关指数	269
6-12 二元回归分析	272

第七章 观测试验结果的加权处理

7-1 观测试验结果的权295

7-2 广义算术平均值299

7-3 测量值函数的权和单位权化303

7-4 广义算术平均值的均方差305

7-5 加权回归311

第八章 实验数据的表达方法

8-1 概述315

8-2 列表法315

8-3 图解法319

8-4 数学方程式法332

第九章 试验设计

9-1 试验设计的意义336

9-2 正交设计339

9-3 正交试验结果的直观分析349

9-4 正交试验结果的方差分析353

9-5 考虑交互作用的正交试验359

9-6 有重复试验的方差分析364

9-7 拟水平法和组合因子法370

附表 1 t分布的双侧分位数(t_ξ)表 (372)

附表 2 标准正态分布的分布函数 $N(x;0,1)$ 数值表 (374)

附表 3 相关系数检验表 (376)

附表 4 常用正交表 (377)

附表 5 F分布表 (390)

附 图 几种函数在系数数值不同时的图形 (397)

主要参考文献 (408)

第一章 实验导论

1-1 为什么要进行实验

德国杰出的理论物理学家、量子论的创始人普朗克(M. Planck),在他的《从近代物理学来看宇宙》一书中指出:物理定律“不可能单纯依靠思维来获得;唯一可能的途径就是致力于对自然的观察,尽可能搜集最大量的各种经验事实,并把这些事实加以比较,然后以最简单最全面的命题总结出来。”同时,他还讲到,“物理知识的进步显然和物理仪器的准确度,以及使用量度的技术有密切的关系。”事实也正是如此。一门科学如果没有事实作为根据,岂不成为空谈!没有量度,也就不可能有自然科学的进步和精密化。

物理学是这样,其他科学也是这样。研究任何科学,都必须先搜集事实,而后才能总结出规律,建立假说和理论。科学的力量在于立足于事实,而科学的事实乃是可靠的观察和实验等等的结果。

人们用来搜集事实的方法,不外乎仔细地、反复地观察在自然条件下发生的各种现象,以及利用人工再现所研究的现象并加以观察、分析、研究。任何自然现象都是在一定的条件下发生的。有的现象发生较快,如雷鸣电闪、冰雪融化;有的

现象则需较长的时间才能发生,如金属之锈蚀、生物之消长等等。再则,影响自然现象的因素通常是错综复杂的。因此,要研究自然现象,从而找出它的规律性,就不能单靠上面所说的第一种方法来收集事实,也就是说我们不应该等待自然现象的再现,而必须用人为的力量创设类似于自然条件的条件,使这些现象能随时在我们的实验室里再现,以便我们随时可以观察、研究,这种工作就是实验。实验的优点在于,能使现象在已知条件下发生,尽量消除外界无关的影响,从而使我们能够进行密切的观察,并易于揭示现象之间的内在联系。

法国血统的美国微生物学家、病理学家杜博斯(R. J. Dubos)说过:“实验有两个目的,彼此往往互不相干:观察迄今未知或未加释明的新事实;以及判断为某一理论提出的假说是否符合大量可观察到的事实。”至于学校内所进行的一般实验,其目的主要是利用实验方法,使学生掌握必要的实验技能,并培养学生的能动性和独立观测、独立思考、独立判断的能力,当然也可用来使学生能更巩固、更确切、更深入而且也更全面地掌握一门学科的基本概念和定律。

国内虽然已经广泛地开展了关于“实践是检验真理的唯一标准”的讨论,但是仍然有一些理论研究者,不自觉地、过分地强调理论的重要性,甚至认为科学实验应该让位给理论,只要通过推导、计算就可以发现新理论,或者认为数学加物理可以代替化学。因此,至今仍有一些学生还不完全清楚实验课是他们的教学计划中的不可缺少的重要组成部分,也有不少青年科技工作者和教师,认为搞实验,尤其是搞化学实验,跟“瓶瓶罐罐”打交道,不如去搞理论工作,或者觉得做实验费时而进步慢,不如读书进步快,以为只要天天看书看资料,就会很快地成为一个科学家。一位老科学家说过这样一段话

——我们要问：看书能代替实验吗？不做实验的人，书看得懂吗？不能，看书不能代替实验。不做实验只看书，书也看不懂。举一个很简单的例子，你把美国化学会会志上所载文献中的实验重复一下，常常做不出来。文献写错了吗？不是，是自己做实验的经验不够。实验失败之后，再去看文献，就会对文献有新的理解。有人想用看书来代替做实验，那是大错特错了——这些话是很中肯的，也是发人深省的。化学是一门实验科学；从根本上说，化学知识是从实验得来的。我们需要理论的指导，但如果只依靠理论，再好的设想也是空想，没有实验作基础的、经不起实验检验的理论是无用的。每一个化学工作者都应当对实验给予足够的重视，理论化学工作者也不例外。由于缺乏对实验结果固有误差作出估计的能力，因而妨碍了理论工作的例子，在科学史上是屡见不鲜的。例如，因为月球加速度的测量值和理想值相差1%左右，牛顿(I. Newton)推迟了20年才发表他的引力理论。牛顿显然没有想到，在他的计算中所用的地球半径的实验误差会达到如此程度。一个出色的理论工作者，到一定时候有可能领导一批实验人员，这时他自己的实践经验将帮助他判断助手们的实验结果，以及判明助手们对更高级仪器的要求是否合理。也许有人会强调，伟大的天才凭他的头脑就可以创造出奇迹，例如爱因斯坦(A. Einstein)。然而事实上，如果没有比热、光电现象等方面的基本实验数据和对于一系列天文现象的观测，爱因斯坦理论的产生与完善同样是不可想象的。

1-2 实验工作的一般注意事项

在谈论一般注意事项之前，让我们先来看一看实验在研

究工作中的地位。这对于理解一般注意事项是会有好处的。

一个孤立的实验通常不过是研究一个问题中的一步，任何完整的调查研究一般包含各种各样的努力。就典型的情况而言，研究工作可分为下列步骤：

(1)问题的提出和目的：这一步应回答这样一类问题，例如研究的问题是什么？这个研究为什么是必需的？我们希望证明什么？研究成果将用在何处？关于这个问题过去已经做过什么？还存在什么问题？

(2)问题的初步分析：在这一步，应构想出也许能用来解决问题的某种途径或建立某种数学的模型。人们为了了解周围世界，总是把自己的观察及思想组织成一系列的概念，或模型。数学模型在逻辑上是首尾一贯的，其他模型可能没有这么严格，但它们的用处也并不因此更小一些。这时，要引入新的思想、概念，并将它们与原来的想法加以权衡和综合。

(3)问题的实验分析：精密科学中的模型的合理性是通过实验和逻辑来检验的。所以，应设计并进行实验，以证实或否定第(2)步中提出的模型是否正确。在这一步，我们总是尽可能首先进行一项“判断性(或称关键性、试探性)实验”，以判断所考虑的主要假说是否成立。如果判断性实验的结果符合预期的要求，就可以制订比较详细的实验计划；如果判断性实验失败，就应当重新制订研究计划。

(4)根据实验检验模型：实验结果若是严格按科学方法得到的，它将确证或修改模型。第(2)、(3)、(4)步通常反复进行，直到预言与所得实验结果之间令人满意地相符为止。

实验是所有研究工作的基础。实验工作应从明确实验任务着手，找出影响研究对象的各种因素，尽可能消除那些降低试验精确度的因素的影响，排除那些无关紧要的因素。在确定

实验方法时，应选择可以保证实验结果最为可靠和准确的方法和技术手段(当然，同时应考虑现有的设备条件)，而且还要考虑到所需的时间、劳动和材料。要论证对实验准确程度的要求(确定允许的误差值)，并根据这一论证来估计可变因素的变化范围。以所有这些资料为基础，就可以制订出实验计划。但是，实验计划确定后并不是一劳永逸的，而要在实验过程中不断修改、补充。

接着，研究者要为进行试验创造必要的条件。例如，选择并准备具体的实验对象；掌握必需的仪器设备，以保证试验的质量和试验的可比性；检查仪器仪表的准确性、可靠性和效率等等。值得指出的是，有些从事化学实验的青年，常常对化学药品的质量等级提出过高的要求，或者忽视实验工作对药品纯度的要求。获得实验材料和设备，常常有很多困难，克服它们通常要化费不少时间，但这常常是不可避免的，而且也许是必要的，因为这能训练自己克服与解决困难的能力。

在正式开始研究性实验之前，重复前人的工作也是应当重视的。有些人常常不愿重复别人的工作，认为这样做没有意思或者会妨碍研究工作的进度，这实在是一种要不得的看法。重复前人已被确认的实验数据，使测出的数据和前人的文献报告一致，甚至更准确、更精密，这样可以保证实验设备的可靠性和实验结果的可靠性；合成已知的产物，可以检验自己是否已经掌握有关的实验技术，这样可以避免由于自己的实验技术不行而否定正确的合成路线甚至整个研究计划。

然后，进行若干次判断性(尝试性)试验。如果试验成功，则可着手进行一系列基本试验；如果试验失败，则应改变试验条件，直到获得所需的结果为止；如果改变条件后试验仍然失败，就应重新制订计划。尝试性试验通常还可以帮助试验人

员估计完成试验的复杂程度，了解妨碍捕捉观察过程规律的各种因素。

实验开始前，应检查材料规格是否符合要求，仪器是否完整无损，装置是否正确，对可能发生危险的实验，应采取预防事故的措施。还要安排好工作顺序，以便尽可能有效地利用工作时间，提高工作效率。

凡是尚未亲自实践过的实验，对进行(如反应)情况还不很熟悉的实验，以及合成未知化合物的实验等等，均应先以小规模进行，待熟悉和掌握情况后，再扩大试验规模。

实验过程中，要随时注意实验方法、实验技巧、测量的准确度及安全措施。实验不仅是记取数据和获得产品，更重要的是要注意观察和分析现象。实验人员应使自己处在专心致志于实验的精神状态中，否则你就会记录不到对于研究工作来说非常重要的、偏离常态的情况。对实验工作的全部细节应尽可能作详尽的记录，因为研究工作中经常需要回过头来参看以前的某个实验细节，而某些细节所具有的意义，在进行该实验时常常还意识不到。记录应清楚明确，数据可以适当多取一些，虽然有些数据暂时看来无用，将来也许用得上，到需要时没有就悔之晚矣。

进行大量同一试验时，研究者可以将其委托给专职的实验人员进行。但是，即使在具有经验丰富的实验人员的情况下，一批试验的开头几次(更不用说判断性试验或尝试性试验)仍应由研究者本人进行，这样他可以发现原来未曾考虑到的因素和情况，从而可以去修正试验的方法和技术。遗憾的是，在我们周围研究者本人只用脑不动手的现象并不很少，甚至有的青年研究人员也把实验工作全权委托给培训人员、进修生去做。