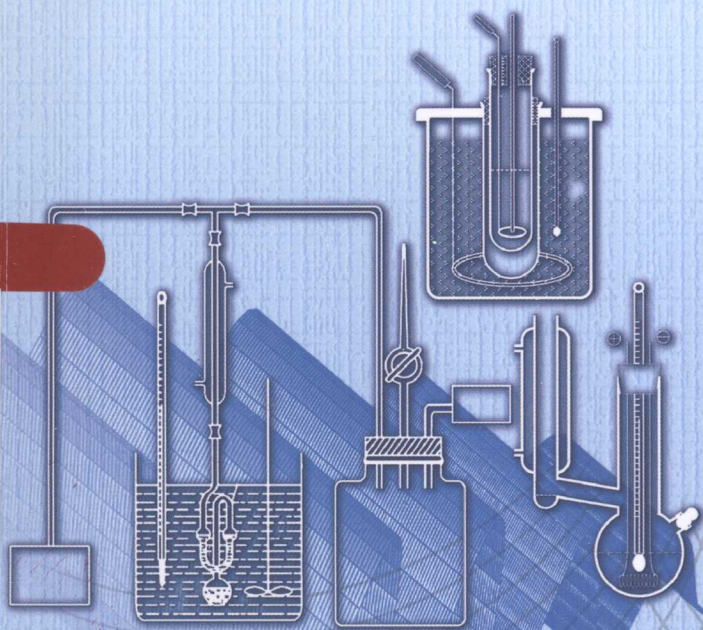




西安交通大学 本科“十二五”规划教材
“985”工程三期重点建设实验系列教材

物理化学实验

主编 王明德 王 耿 吴 勇



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

014005135

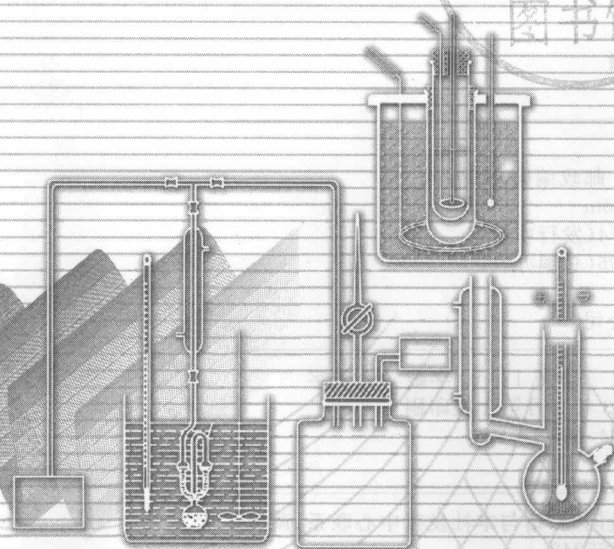
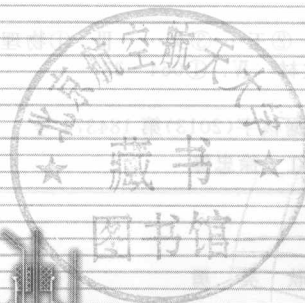


西安交通大学 本科 “十
“985” 工程三

064-43
60

物理化学实验

主编 王明德 王 耿 吴 勇



064-43
60



北航

C1692318



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书包括三部分内容,即绪论、实验及实验技术与仪器。在绪论部分,结合科学技术发展现状,编写了采用计算机软件进行曲线拟合的数据处理方法;实验部分涉及化学热力学、化学平衡、相平衡、化学动力学、电化学、表面现象、胶体以及结构化学等内容,共计三十七个实验,并全部采用 SI 单位;在实验技术与仪器部分,除了分别对涉及热学测量、电学测量、光学测量的基本原理做了必要的叙述外,也对物理化学实验中常用仪器设备的使用方法做了必要的介绍。

本书可作为应用化学、化学工程、材料科学与工程、环境科学与工程、生物工程、制药工程等专业的物理化学实验教材,也可供以上专业的教学和科研工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/王明德,王耿,吴勇主编. —西安:
西安交通大学出版社,2013.9
ISBN 978-7-5605-5494-5

I. ①物… II. ①王… ②王… ③吴… III. ①物理化
学-化学实验-高等学校-教材 IV. ①064-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 184374 号

策 划 程光旭 成永红 徐忠锋

书 名 物理化学实验
主 编 王明德 王耿 吴勇
责任编辑 张梁

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路 10 号 邮政编码 710049)

网 址 <http://www.xjtupress.com>
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)
(029)82668315 82669096(总编办)

传 真 (029)82668280
印 刷 西安建科印务有限责任公司

开 本 727mm×960mm 1/16 印张 17 字数 308 千字
版次印次 2013 年 9 月第 1 版 2013 年 9 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5605-5494-5/O·436
定 价 32.00 元

读者购书、书店添货、如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。

订购热线:(029)82665248 (029)82665249

投稿热线:(029)82664954

读者信箱:jdlgy@yahoo.cn

版权所有 侵权必究

编审委员会

主 任 冯博琴

委 员 （按姓氏笔画排序）

邓建国 何茂刚 张建保 陈雪峰

罗先觉 郑智平 徐忠锋 黄 辰

Proface 序

教育部《关于全面提高高等教育质量的若干意见》(教高〔2012〕4号)第八条“强化实践育人环节”指出,要制定加强高校实践育人工作的办法。《意见》要求高校分类制订实践教学标准;增加实践教学比重,确保各类专业实践教学必要的学分(学时);组织编写一批优秀实验教材;重点建设一批国家级实验教学示范中心、国家大学生校外实践教育基地……。这一被我们习惯称之为“质量30条”的文件,“实践育人”被专门列了一条,意义深远。

目前,我国正处在努力建设人才资源强国的关键时期,高等学校更需具备战略性眼光,从造就强国之才的长远观点出发,重新审视实验教学的定位。事实上,精心设计的实验教学更适合承担起培养多学科综合素质人才的重任,为培养复合型创新人才服务。

早在1995年,西安交通大学就率先提出创建基础教学实验中心的构想,通过实验中心的建立和完善,将基本知识、基本技能、实验能力训练融为一炉,实现教师资源、设备资源和管理人员一体化管理,突破以课程或专业设置实验室的传统管理模式,向根据学科群组建基础实验和跨学科专业基础实验大平台的模式转变。以此为起点,学校以高素质创新人才培养为核心,相继建成8个国家级、6个省级实验教学示范中心和16个校级实验教学中心,形成了重点学科有布局的国家、省、校三级实验教学中心体系。2012年7月,学校从“985工程”三期重点建设经费中专门划拨经费资助立项系列实验教材,并纳入到“西安交通大学本科‘十二五’规划教材”系列,反映了学校对实验教学的重视。从教材的立项到建设,教师们热情相当高,经过近一年的努力,这批教材已见端倪。

我很高兴地看到这次立项教材有几个优点:一是覆盖面较宽,能确实解决实验教学中的一问题,系列实验教材涉及全校12个学院和一批重要的课程;二是质

量有保证,90%的教材都是在多年使用的讲义的基础上编写而成的,教材的作者大多是具有丰富教学经验的一线教师,新教材贴近教学实际;三是按西安交大《2010版本科培养方案》编写,紧密结合学校当前教学方案,符合西安交大人才培养规格和学科特色。

最后,我要向这些作者表示感谢,对他们的奉献表示敬意,并期望这些书能受到学生欢迎,同时希望作者不断改版,形成精品,为中国的高等教育做出贡献。

西安交通大学教授

国家级教学名师

2013年6月1日

Foreword 前言

物理化学实验是一门综合性的基础化学实验。物理化学实验与化学基本理论联系比较紧密,它不仅是验证和巩固化学基本理论知识的重要一环,也是后续各化学专业实验和研究工作的一种基本训练。

本书是由长期从事物理化学及物理化学实验教学人员编写的,其内容是在长期教学实践中一点一滴积淀而成的,是长期实验教学工作经验的总结。本书包括三大部分内容,即绪论、实验及实验技术与仪器。在绪论部分,编写了用计算机软件进行曲线拟合的数据处理方法。在许多物理化学实验中,由于待测结果都是间接测量值而非直接测量值,在实验数据处理过程中,遇到的突出问题是不仅测量数据较少,而且涉及的函数关系往往也无法进行线性转换。在这种情况下,用手工作图法误差较大,不能准确描绘出实验数据的规律性,无法得到较准确的实验结果。如在表面张力的测定实验中,借助吉布斯表面吸附公式,根据表面张力与浓度的关系推导表面吸附量与浓度的关系时,这种情况表现得尤为突出。但是对于同一组表面张力测定实验数据,如果用 Origin 软件进行非线性拟合,就会得到很好的结果,是一种效率很高、效果很好的数据处理方法。本书的实验部分涉及化学热力学、化学平衡、相平衡、化学动力学、电化学、表面现象、胶体以及结构化学等内容,共计三十七个实验。本书的实验内容与物理化学基础知识密切相关。结合多年来我校物理化学实验教学改革与实践,其实验内容尽量避免涉及毒性较大的化学试剂。在实验技术与仪器部分,除了介绍涉及热力学测量、电学测量、光学测量的基本原理外,也介绍了一些物理化学实验常用仪器的使用方法。随着科学技术的迅速发展和仪器设备的不断更新,数控仪器设备的使用范围越来越广泛,如温度测控、压力测控、电导率测控等。在实验用仪器设备方面,密切联系实际,尽量采用国内较先进的仪器设备,通过实验教学环节使学生能迅速了解和掌握先进的实验测定方法和技术手段,以便能迅速融入与化学相关的学习、科研和实践中去。

本书编写人员的具体分工如下:王耿编写了绪论部分,实验技术与仪器部分,实验八、十二和十六;吴勇编写了实验十三、十九、二十五、二十六和三十六;李骁勇

编写了实验三和四；王栋东编写了实验十四和三十七；王明德编写了其余实验。全书由吴勇负责审查校对，最终由王明德审查定稿。本书是在西安交通大学化学教学实验中心的大力支持下完成的，在编写过程中幕慧教授给予了很大的帮助，在此对他们一并表示衷心感谢。

由于我们水平有限且时间仓促，书中不当之处在所难免，真诚希望广大读者批评指正。

编者

2013年6月

本书是基础化学实验教材，主要介绍基础化学实验的基本操作、基本实验、综合实验、设计实验、研究性实验等。全书共分五章，第一章介绍基础化学实验的基本操作，包括玻璃仪器的洗涤、干燥、装配、拆卸、加热、冷却、称量、滴定、过滤、萃取、蒸馏、分馏、升华、重结晶、色谱、电泳、光谱、色谱、电泳、光谱等。第二章介绍基础化学实验的基本实验，包括无机化学实验、有机化学实验、物理化学实验、生物化学实验、环境化学实验等。第三章介绍基础化学实验的综合实验，包括无机化学实验、有机化学实验、物理化学实验、生物化学实验、环境化学实验等。第四章介绍基础化学实验的设计实验，包括无机化学实验、有机化学实验、物理化学实验、生物化学实验、环境化学实验等。第五章介绍基础化学实验的研究性实验，包括无机化学实验、有机化学实验、物理化学实验、生物化学实验、环境化学实验等。

Contents 目录

第一部分 绪 论

第 1 章 误差分析	(001)
1.1 误差的意义及分类	(001)
1.2 间接测量值的误差计算	(008)
1.3 有效数字规则	(010)
第 2 章 实验数据处理方法	(012)
2.1 列表法	(012)
2.2 绘图法	(012)
2.3 数学方程式法	(014)
第 3 章 利用计算机软件拟合实验数据	(015)
3.1 线性拟合	(015)
3.2 非线性拟合	(018)

第二部分 实 验

实验一 极限密度法测定气体的分子量	(027)
实验二 固体和液体密度的测定	(030)
实验三 燃烧热的测定	(033)
实验四 溶解热的测定	(038)
实验五 偏摩尔体积的测定	(041)
实验六 凝固点降低法测定相对分子量	(046)
实验七 差热分析	(051)
实验八 液体饱和蒸气压的测定	(056)
实验九 二元合金相图的绘制	(060)

实验十 双液系气液平衡相图的绘制	(065)
实验十一 三液系(部分互溶)相图的绘制	(071)
实验十二 分配系数和化学反应平衡常数的测定	(077)
实验十三 电导法测定乙酸的解离平衡常数	(082)
实验十四 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	(085)
实验十五 配合物组成及稳定常数的测定	(090)
实验十六 过氧化氢催化分解反应速率常数的测定	(097)
实验十七 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	(102)
实验十八 蔗糖水解速率常数的测量	(106)
实验十九 流动法测定 ZnO 的催化活性	(112)
实验二十 界面移动法测定离子的迁移数	(116)
实验二十一 电池电动势的测定及其应用	(120)
实验二十二 氯离子选择性电极的测定及应用	(126)
实验二十三 组装浓差电池并测其电动势	(132)
实验二十四 分解电压的测定	(135)
实验二十五 氢超电势的测定	(139)
实验二十六 镍在硫酸溶液中的阳极钝化行为	(142)
实验二十七 液体表面张力的测定及应用	(147)
实验二十八 溶液吸附法测定固体的比表面	(153)
实验二十九 粘度法测定高聚物的分子量	(158)
实验三十 凝胶的制备及性质	(164)
实验三十一 胶体的制备及性质	(167)
实验三十二 电泳和电渗	(172)
实验三十三 沉降分析	(178)
实验三十四 偶极矩的测定	(184)
实验三十五 磁化率的测定	(192)
实验三十六 HCl 分子结构参数的测定	(198)
实验三十七 X 射线衍射法测定晶胞常数	(202)

第三部分 实验技术与仪器

第 4 章 温度计及测控温技术	(209)
4.1 温度和温标	(209)

4.2	国际实用温标	(210)
4.3	温度计的分类	(211)
4.4	露茎校正及水银贝克曼温度计	(212)
4.5	热电偶测温	(214)
4.6	热电阻测温	(216)
4.7	温度控制	(219)
第5章	气体压力测量技术及仪器	(223)
5.1	福廷式气压计	(223)
5.2	DP-A 数字式气压计	(226)
5.3	真空泵	(227)
5.4	气体钢瓶常识	(230)
第6章	热化学测量技术及仪器	(233)
6.1	SHR-15 燃烧热实验装置	(233)
6.2	ZCR 差热实验装置	(235)
6.3	KWL-Ⅲ金属相图实验装置	(238)
第7章	电化学测量技术及仪器	(241)
7.1	数显式 DDS-11A 电导率仪	(241)
7.2	电池电动势测定	(242)
第8章	光学测量技术及仪器	(245)
8.1	722S 可见分光光度计	(245)
8.2	阿贝折射仪	(246)
8.3	旋光度的测定和旋光仪	(249)
第9章	结构化学相关仪器	(255)
9.1	PGM-Ⅱ介电常数实验装置	(255)
9.2	古埃磁天平	(256)
参考文献		(259)

第一部分 绪 论

第 1 章 误差分析

根据获得测量结果的不同途径,物理化学实验中的测量可分为直接测量和间接测量两种。直接测量是使用仪器设备或标准量具直接显示测量数值的测量方式,如用秒表测量时间,用电导率仪测定溶液电导率等。间接测量是指由直接测量值通过一定的函数关系计算出待测结果的测量方式,如用黏度法测定高聚物黏均分子量等。在物理化学实验中由于仪器设备、操作方法、理论依据、观察能力以及环境条件等因素的影响,使得各类物理量的测量值与其真实值之间必定存在着一定差值,通常称之为测量误差。

测量误差是普遍存在的。在实验中我们总是希望尽可能减少测量误差,提高测量精度,得到更准确的实验结果。误差分析正是有助于达成上述期望的常见数据分析方法的总称,通常包括选择适当的测量方法和估计所测结果的可靠程度两方面内容。物理化学实验中误差分析的主要目的如下:在一定的条件下得到更接近于真实值的最佳测量结果;确定实验结果的误差;依据实验预期选择合理的实验仪器、实验条件和方法,以降低实验成本和缩短实验时间等。

1.1 误差的意义及分类

1.1.1 约定真值

研究误差,有必要首先明确真值的含义和约定。任何被测物理量在一定条件下都具有客观存在的确定的真实量值,称为该物理量的真值,以 μ 表示。在实际测量中,由于测量误差的普遍存在,真值一般是无法测得的。通常,真值有如下约定:

- (1) 由国际计量会议约定(公认)的值可以作为近似真值。
- (2) 由高一级标准仪器校验过的计量标准器的量值可作为近似真值。
- (3) 由理论计算得到的量值称为理论真值,如圆周率 π 等。

(4) 足够多次测量的算术平均值可作为近似真值。

1.1.2 误差的定义

误差是指物理量的测量值 x 与其真值 μ 之间的偏差, 记做 Δx 。它表示测量值与真值之间的偏离大小和方向, 即

$$\Delta x = x - \mu$$

把误差 Δx 与真值之比称为相对误差, 并将其用 E 表示, 即

$$E = \frac{\Delta x}{\mu} \times 100\%$$

显而易见, 若不考虑测量值本身的大小, 仅以误差 Δx 的大小还不能客观评价测量结果的准确程度; 而相对误差 E 既考虑了误差 Δx , 也考虑了测量值本身的大小, 因此以它来评价测量结果的准确程度更合理一些。

1.1.3 误差的分类

设在相同的实验条件下, 对某一物理量进行第 i 次测量得到的测量值为 x_i , 共计 n 次测量值的算术平均值为

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

当测量次数 n 趋于无穷大时, $\bar{x}$ 的数学期望为

$$x_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

第 i 次测量的误差为

$$\Delta x_i = x_i - \mu$$

根据来源和服从规律的不同可将测量误差 Δx_i 分为两类: 系统误差 ϵ 和偶然误差 δ_i 。

1. 系统误差 ϵ

在相同条件下, 对某一物理量进行多次测量时, 若测量误差的绝对值和符号都保持恒定, 或测量误差按一定规律以似乎约定的方式变化, 我们把这种测量误差称为系统误差。可以把系统误差用数学式表示为

$$\epsilon = x_{\infty} - \mu$$

系统误差 ϵ 是衡量测量值的数学期望与真值的偏离程度的。在国标 GB/T 2379.1—2004 中把这种偏离程度定义为正确度, 将其大小用偏倚来表示。产生系

统误差的主要原因有以下几种。

(1)仪器误差:由于仪器设备本身的缺陷引起的误差,如温度计、滴定管刻度不准,仪器设备零刻度线不准,气压计真空度不高等。

(2)测量方法:由测量方法不科学引起的误差,如指示剂选择不当,计算公式有某些假定及近似,测量方法所依据的理论不完善等。

(3)个人误差:如习惯性的读数偏高(或偏低),计时常常太早(或太迟)等。

(4)环境误差:由实验环境参数如温度、气压、湿度、电磁场等定向改变引起的误差。

(5)试剂误差:由试剂纯度不符合要求引起的误差。

系统误差无法通过多次测量取平均值的方法减小。关于如何减少并消除系统误差,并没有一个通用的办法,往往是依靠不断尝试,校正仪器刻度、更换仪器设备、改进实验方法、提高药品纯度、修正计算公式等措施来减少系统误差。要求较高的测量场合通常是用几种实验方法或改变实验条件、更换实验者来进行对比测量,以确定引起系统误差的主要来源,再针对具体来源制定减少和消除系统误差的措施,必要时可分析其对测量结果的影响并直接加以修正。

2. 偶然误差 δ_i

在相同实验条件下多次测量某一物理量时,由于环境的细微变化和各种不确定因素的干扰,每次测量结果都会不同,它们围绕着某一数值无规则地变动,误差绝对值和符号变化不定,具有偶然性,故称这种误差为偶然误差,其定义式为

$$\delta_i = x_i - x_\infty$$

由此可见,偶然误差 δ_i 反映了各测量值与测量值的数学期望的离散程度,即测量结果的精密度。产生偶然误差的原因主要如下。

(1)操作者的感官分辨能力每次不可能完全一致,对仪器设备最小分度值以下的估读、对颜色和声音等的判断有一定随机性。

(2)环境和实验条件的无规则变化,如温度和湿度的变化、气流扰动、电源电压的微小波动等实验条件的偶然变化。

偶然误差在测量时不可能消除,也无法估计。对每次测量来说,其变化是无规律的,但对于很多次测量而言,它的大小和符号服从正态分布,如图 1.1.1 所示。

正态分布也叫高斯分布或误差定律,它是一种误差几率密度分布函数。该函数在 x 处的值代表在单位误差间隔内偶然误差 x 出现的几率。可以看出,正态分布具有如下特点:

(1)单峰性:绝对值小的误差出现的几率比绝对值大的误差出现的几率大。

(2)对称性:绝对值相等的正负误差出现的几率相同。

(3)有界性:在一定测量条件下,误差的绝对值不超过一定限度。

(4) 抵偿性:偶然误差的算术平均值随着测定次数的增加而越来越趋向于零,即

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\delta} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i = 0$$

正态分布有一个重要的参数 σ ,它决定了分布曲线的形状,并且恰好表示了分布曲线拐点的位置,通常把 σ 称为标准误差。标准误差的定义式如下:

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

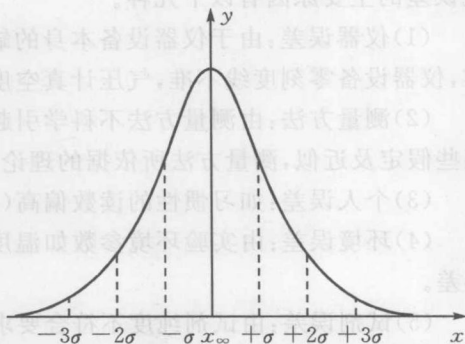


图 1.1.1 正态分布曲线

由统计学知识可知:在置信区间 $(-\sigma, +\sigma)$ 出现误差的置信概率为 68.3%,在置信区间 $(-2\sigma, +2\sigma)$ 出现误差的置信概率为 95.5%,在置信区间 $(-3\sigma, +3\sigma)$ 区间出现误差的置信概率为 99.7%。由此可见,标准误差 σ 可以用来较为合理地估算测量数据的离散程度和测量结果的可靠性。

由于不正确操作、读数失误或由于实验条件发生明显变化而未引起重视等粗心大意所引起的误差称为过失误差。过失误差不属于测量误差范畴,也无规律可循。只要端正实验态度、规范操作就可以避免过失误差。

应该指出,虽然系统误差有时候是可变的,但它依然和偶然误差有明确的区别,两者不应混淆。系统误差的特点是具有特定规律性,可以预期,可以消除或补偿。而偶然误差完全无规律可循,可用算术平均的办法减少偶然误差。过失误差不允许发生,系统误差可以消除或补偿,而偶然误差却是不可避免的。因此一个理想的测量过程应只含偶然误差。

1.1.4 离群值的剔除

在整理实验数据过程中,有时会发现个别测量值相对其他测量值偏离较远,这类测量值通常被称为离群值。碰到离群值时,应先通过观察、回忆、对比实验和查看实验记录等方式来判断在测量过程中是否存在过失误差,如确定存在,相应离群值应予以剔除;如不能判断过失误差是否存在,应通过一定的统计学检验准则来判断剔除与否。物理化学实验中重复测量次数一般都不多,剔除离群值的数目应不超过 2 个,否则应增加测量次数并从实验条件突变和实验态度方面查找原因。

利用统计学准则剔除离群值是一个谨慎而烦琐的过程。用于离群值检验的统

计学准则很多,应用较广的有 Райта(拉依达)准则(3σ 准则)、Chauvenet(肖维纳)准则、Dixon(狄克逊)准则、Grubbs(格拉布斯)准则、Nair(耐尔)准则及 t 检验等。这些准则各有其特点,判定过程的计算量也各不相同,但基本思路都是一样的,就是以一定的置信概率确定一个置信区间。凡是位于置信区间外的数据就认为测量时存在过失误差,应予以剔除。国家标准 GB/T 4883—2008 中规定,如已知测量值标准误差 σ ,可用 Nair 准则判定离群值剔除与否;如未知测量值标准误差 σ ,可使用 Grubbs 准则或 Dixon 准则进行判定。其中 Dixon 准则还可用于判定剔除多个离群值的场合。Grubbs 准则的优点是引入了误差理论中两个最重要的参数,即算术平均值 $\bar{x}$ 和标准偏差 s_x ,所以判定准确度较高。尤其当测量次数 n 较小时,Grubbs 准则公认具有判定功效最优性,应用十分广泛。但使用 Grubbs 准则时计算量较大。实验中常用的 Q 检验就是简化的 Dixon 准则,优点是计算量小,可以快速判定是否剔除离群值。以下简要介绍用 Q 检验、Dixon 准则和 Grubbs 准则判定剔除离群值的过程。

1. Q 检验

Q 检验只用于实验中的快速判断,此法比较粗略,剔除测量值后应及时补测。

Q 检验具体如下:

(1)将测量值(包括离群值)从小到大排序,并依次将它们记为 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 。

(2)计算统计值: $Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$; $Q' = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$ 。

(3)先根据测量要求确定置信概率 P ,然后结合测量次数 n ,从表 1.1.1 查找对应的临界值 $Q_P(n)$ 。一般选择 $P=0.90$ 即可。

(4)如果 $Q > Q_P(n)$,则 x_n 应剔除;如果 $Q' > Q_P(n)$,则 x_1 应剔除。

表 1.1.1 Q 检验临界值 $Q_P(n)$

n	3	4	5	6	7	8	9	10
$P=0.90$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
$P=0.95$	1.53	1.05	0.86	0.76	0.69	0.64	0.60	0.58

2. Dixon 准则

(1)将测量值(包括离群值)从小到大排序,并依次将它们记为 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 。

如果根据测量实际和经验判断离群值为 x_1 (或 x_n),那么就把判定低端离群值 x_1 (或高端离群值 x_n)是否该剔除的 Dixon 准则相应地称为下侧(或上侧)检测 Dixon 准则。两者也可统一称为单侧检测 Dixon 准则。如果无法判断离群值到底是 x_1

还是 x_n , 两者都有可能, 那么就把相应的 Dixon 准则称为双侧检测 Dixon 准则。

(2) 单侧检测 Dixon 准则: 根据置信度 P 与测量次数 n , 在表 1.1.2 中查出单侧临界值 $D_P(n)$, 一般判定剔除与否置信度应选 0.99。检测高端值 x_n 时, 按表 1.1.2 所示公式计算统计值 D_n , 若 $D_n > D_P(n)$, 则高端离群值 x_n 应被剔除, 否则判定 x_n 应保留。检测低端值 x_1 时, 计算统计值 D'_n , 若 $D'_n > D_P(n)$, 则低端离群值 x_1 应被剔除, 否则判定 x_1 应保留。

(3) 双侧检测 Dixon 准则: 按表 1.1.2 所示计算出统计值 D_n 与 D'_n , 确定置信度 P , 在表 1.1.2 中查出相应临界值 $\tilde{D}_P(n)$ 。当 $D_n > D'_n, D_n > \tilde{D}_P(n)$ 时, 判定 x_n 应被剔除。当 $D'_n > D_n, D'_n > \tilde{D}_P(n)$ 时, 判定 x_1 应被剔除; 其他情况判定为 x_1 和 x_n 都应保留。

(4) 剔除一个离群值后可按上述步骤再次操作以确定是否存在另外的离群值应被剔除。

表 1.1.2 Dixon 准则临界值

n	统计值		临界值 $D_P(n), \tilde{D}_P(n)$			
	D_n	D'_n	$P=0.95$		$P=0.99$	
			单侧	双侧	单侧	双侧
3	$\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$	$\frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$	0.941	0.970	0.988	0.994
4			0.765	0.829	0.889	0.926
5			0.642	0.710	0.782	0.821
6			0.562	0.628	0.698	0.740
7			0.507	0.569	0.637	0.680
8	$\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$	$\frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	0.554	0.608	0.681	0.717
9			0.512	0.564	0.635	0.672
10			0.477	0.530	0.579	0.635
11			0.575	0.619	0.674	0.709
12			0.546	0.583	0.642	0.660
13	$\frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_2}$	$\frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	0.521	0.557	0.617	0.638

3. Grubbs 准则

(1) 将测量值(包括离群值)从小到大排序, 并依次将它们记为 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 。同时定义统计量