

国家工科化学教学基地 教材
世行贷款教学改革项目

基础化学实验

大连理工大学
辛剑 孟长功 主编



高等教育出版社

内容提要

本书是教育部世行贷款新世纪高等教育教学改革项目“化学实验课程体系和教学模式的创新与实践”的研究成果,也是国家工科化学教学基地(大连理工大学)的建设成果之一。

本书是一门全新体系的基础化学实验教材,渗透着实验课程体系和教学内容不断深化的改革,将原无机化学、分析化学、有机化学和物理化学实验课程整合成一门具有独立体系的基础化学实验课程,实验内容贯穿一条主线:物质的制备、提纯—性质及其参数测定—组分分析与结构表征。全书多以环境、生命、材料、工业生产与人类生活为素材,选编了75个实验,内含19个综合性、设计性及研究性实验,旨在强化培养学生的综合素质、创新意识和能力。

本书可作为高等学校化学、化工类及有关专业的基础化学实验课教材。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验 / 大连理工大学. —北京:高等教育出版社, 2004. 6

ISBN 7-04-013721-6

I. 基... II. 大... III. 化学实验—高等学校—教材 IV. O6-3

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第004879号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社 址	北京市西城区德外大街4号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-82028899		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷			
开 本	787×960 1/16	版 次	年 月第1版
印 张	27.5	印 次	年 月第 次印刷
字 数	510 000	定 价	28.60元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

参加本书编写人员

主 编 辛 剑 孟长功
副主编 高占先 程文堂 林青松 赵常志 牟文生
参加编写人员(以姓氏笔画顺序排列)
 于永鲜 王艳华 王慧龙 刘志广 牟文生
 任玉杰 辛 剑 辛 钢 陈宏博 肖 光
 许维波 林青松 赵常志 姜文凤 高占先
 崔丽钧 韩 梅 程文堂

前 言

本书是教育部世行贷款新世纪高等教育教学改革项目“化学实验课程体系和教学模式的创新与实践”的研究成果,也是国家工科化学教学基地(大连理工大学)的建设成果之一。

基础化学实验教学在培养学生的实践能力、科学思维与方法、创新意识与能力等各方面都有重要的意义,而为适应化学科学的迅速发展,满足培养新世纪人才的需要,急需改革高等教育化学实验的教学体系和教学内容。1996年至2003年间,大连理工大学化学系先后承担了教育部“面向21世纪工科(化工类)化学系列课程改革的研究与实践”项目,国家工科化学教学基地建设项目及“世行贷款新世纪高等教育教学改革项目”。改革之初,本校将四大化学实验课程整合成一门基础化学实验课程。广大教师齐心协力,按照新的实验课程体系实施实验内容的更新,保留并改造教学效果好的经典的实验内容,开发新的实验内容,并先编写成讲义,经过教师试做,三届学生试用,几经研讨修改,精选了75个实验,汇编成这本教材。

本教材的特点:

1. 突破原无机、有机、分析和物化实验课程依附理论课程教学的传统框架和原有实验体系,构筑了相对独立和完整的基础化学实验新体系。

2. 实验内容贯穿一条主线:物质的制备、提纯—性质及其参数测定—组分分析与结构表征。将原无机、有机、分析与物化的实验内容整合,将基本操作技术单列一章,同时又渗透穿插在各个实验项目之中,这样既便于学生纵观全貌,又利于学生得到基本技能的强化训练。

3. 教材选择了部分与工业生产、人类生活、环境保护、材料科学密切相关的内容,体现了应用性、趣味性,也反映了现代化学的新进展、新技术,如“乙酰水杨酸(阿司匹林)的制备与有效成分的测定”;“紫菜中碘的提取及其含量的测定”;“改性活性硅酸的制备及其水处理性能测定”,以及“水热法制备 SnO_2 纳米粉”等。体现化学在当今世界的重要地位,激发学生的兴趣与社会责任感。

4. 第五章“综合性、设计性和研究性实验”中,综合性实验有较为详细的操作步骤,使学生综合运用基础知识、实验技术和测试方法,培养分析和解决较复杂问题的能力;设计性实验对学生提出实验要求,提示实验关键和参考文献,要求学生独立设计方案,完成实验;研究性实验仅提供实验背景,提供关键词,让学生自行查阅文献,参照实验提示,根据实验要求进行相关实验研究,写出小论文,

这将有助于培养学生的创新意识和能力。这部分实验多是根据本校科研成果提炼而成。

5. 教材尽量引用先进的技术、仪器和方法,如电子天平、数字型压力计、微波辐射加热技术、计算机在线控制读数、绘图,以及大型现代分析仪器。但是,当前高校、企业尚用的仪器、方法也做了部分保留,以满足不同类学校的需求。

本教材的第一章由程文堂、任玉杰编写,第二章由牟文生、高占先、姜文凤、陈宏博、王艳华、许维波编写,第三章由林青松编写,第四章由赵常志、肖光、崔丽钧编写,第五章由辛剑、于永鲜、林青松、高占先、赵常志、韩梅、王慧龙、辛钢等编写,附录部分由刘志广、林青松、辛剑编写。辛剑、孟长功参加本教材的策划,最终由辛剑和孟长功完成统稿、定稿。杨敏霞、顾士芳、陈静、宋志玉、贾翠英、潘玉珍、杨丛贵、张雷、于丽梅也参加了部分工作。本教材是几十位甘为化学实验教学埋头苦干的教师们集体耕耘的结晶。

全书由袁履冰和傅玉普教授主审,二位教授提出了详实的修改意见。高等教育出版社化学室朱仁、岳延陆编审一直给予关注与指导,这里一并表示感谢。

为了便于基础化学实验的开放运行,刘志广等编制了与此书配套的“基础化学实验网络教学平台”,并配有多媒体光盘。

本教材内容涉及多学科的知识 and 各种较先进的实验技术,由于编者水平有限,不妥和错误之处在所难免,诚请有关专家及读者指正。

编 者

2003 年 7 月

目 录

第一章 化学实验基本知识与技术	1
1.1 实验室规则	1
1.2 实验室安全与事故处理	1
1.3 三废处理	2
1.4 实验室所用试剂的一般知识	3
1.5 实验预习、实验记录和实验报告	3
1.6 实验数据的读取与可疑数据的取舍	4
1.7 误差与数据处理	7
1.8 实验报告格式示例	11
1.9 煤气灯的使用	17
1.10 玻璃管(棒)的加工	18
1.11 物质的称量	21
1.12 滴定分析仪器及其使用	29
1.13 重量分析基本操作	37
1.14 合成实验常用仪器和装配	44
1.15 物料的加热和冷却	53
1.16 物质的分离和提纯	55
1.17 熔点的测定	79
1.18 沸点的测定	81
第二章 物质的制备、提纯和性质	83
实验1 氯化钠的提纯	83
实验2 硫酸铜的提纯(微型实验)	85
实验3 酸碱反应与缓冲溶液	87
实验4 配合物与沉淀-溶解平衡	90
实验5 氧化还原反应	93
实验6 p区非金属化合物的性质(一)(硼、碳、硅、氮、磷)	96
实验7 p区重要金属化合物的性质(锡、铅、铋、铊)	101
实验8 p区非金属化合物的性质(二)(氧、硫、氯、溴、碘)	104
实验9 d区元素化合物的性质(一)(铬、锰、铁、钴、镍)	108
实验10 d区元素化合物的性质(二)(铜、银、锌、镉、汞)	112

实验 11	无水乙醇的制备	116
实验 12	萘的精制	117
实验 13	环己烯的制备	118
实验 14	1-溴丁烷的制备	120
实验 15	乙酸异戊酯的制备	123
实验 16	乙酰苯胺的制备	125
实验 17	肉桂酸的制备	128
实验 18	3-丁酮酸乙酯的制备	129
实验 19	双酚 A 的制备	131
实验 20	β -萘乙醚的制备(微量合成)	133
实验 21	喹啉的制备	134
实验 22	扁桃酸(苦杏仁酸)的制备	137
实验 23	2,6-二叔丁基-4-甲苯酚的制备	139
实验 24	正丁基巴比妥酸的制备	140
第三章 物理化学量的测定		144
实验 25	燃烧热的测定	144
实验 26	丙三醇的粘度与温度关系的测定	150
实验 27	液体饱和蒸气压的测定	154
实验 28	醋酸解离常数的测定	156
实验 29	化学反应的平衡常数及热力学函数 ΔG 的测定 (氨基甲酸铵的热分解)	158
实验 30	二组分气-液平衡相图的测定	162
实验 31	二组分金属相图	165
实验 32	凝固点降低法测定非挥发性溶质的摩尔质量	167
实验 33	粘度法测定高聚物的粘均相对分子质量	171
实验 34	温度对液体表面张力的影响及液体临界温度的测定	175
实验 35	一级反应动力学—— H_2O_2 催化分解速率系数的测定	178
实验 36	乙酸乙酯皂化反应速率系数的测定	184
实验 37	原电池电动势及其温度系数的测定	189
实验 38	溶液表面张力及吸附分子横截面积的测定	193
实验 39	分子介电常数和偶极矩的测定	200
实验 40	差热分析	205
实验 41	溶液吸附法测定固体吸附剂的质量表面积	209
第四章 物质的定量分析与结构表征		214
实验 42	碱灰中总碱度的测定	214

实验 43	钙盐中钙的测定	219
实验 44	铁矿石的铁含量测定	223
实验 45	饮用水中微量氟的测定(离子选择电极法)	226
实验 46	I^- 和 Cl^- 的连续电势滴定	230
实验 47	钢材中锰含量的测定	233
实验 48	邻二氮菲分光光度法测定铁	235
实验 49	紫外分光光度法测定苯酚	239
实验 50	双波长分光光度法同时测定药物中的维生素 C 和 维生素 E	243
实验 51	生活用水中钙和镁的测定(原子吸收分光光度法)	245
实验 52	醇系物分析(气相色谱法)	248
实验 53	毛细管气相色谱法分析轻质重整石脑油中芳烃含量	255
实验 54	高效液相色谱法测定磺胺类药物	262
实验 55	儿茶素类化合物的分离与定量测定(高效液相色谱法)	264
实验 56	有机化合物红外光谱的测定和分析	267
第五章	综合性、设计性和研究性实验	272
综合性实验		272
实验 57	硫酸亚铁铵的制备及质量检验	272
实验 58	三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备、组成测定及表征	275
实验 59	铬(Ⅲ)配合物的制备和分裂能的测定(微型实验)	279
实验 60	紫菜中碘的提取及其含量的测定	282
实验 61	乙酰水杨酸(阿司匹林)的制备与有效成分的测定	284
实验 62	乙酰基二茂铁的制备	287
设计性实验		290
实验 63	常见阴离子未知液的定性分析	290
实验 64	常见阳离子未知液的定性分析	292
实验 65	微波辐射法制备 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	297
实验 66	从废定影液中回收银	299
实验 67	1,4-二苯基-1,3-丁二烯的制备	301
实验 68	水杨酸甲酯(冬青油)的制备	303
实验 69	香豆素的制备	305
实验 70	银电极在碱性介质中的循环伏安曲线的测定(微型绿色 实验)	306
研究性实验		311
实验 71	改性活性硅酸(PSA)的制备及其水处理性能的研究	311

实验 72	水热法制备 SnO_2 纳米粉	313
实验 73	镀镍液分析	316
实验 74	固体酸催化剂的制备及其在酯化反应中的应用	319
实验 75	镍在不同电解质中阳极极化曲线的测定(微型绿色实验)	320
附录 1	化学实验常用仪器、装置及使用	326
附录 1.1	酸度计	326
附录 1.2	温度计与恒温槽	331
附录 1.3	大气压力计	338
附录 1.4	磁天平	342
附录 1.5	表面张力测定仪	345
附录 1.6	旋转粘度计	349
附录 1.7	阿贝折光仪	352
附录 1.8	电位差计	355
附录 1.9	电导率仪	359
附录 1.10	分光光度计	364
附录 1.11	原子吸收分光光度仪	368
附录 1.12	气相色谱仪	371
附录 1.13	高效液相色谱仪	374
附录 1.14	红外光谱仪	379
附录 1.15	真空装置	380
附录 1.16	常用压缩气体钢瓶	385
附录 2	重要理化数据	387
附录 2.1	元素的相对原子质量(1997 年国际相对原子质量表)	387
附录 2.2	常用化合物的摩尔质量	388
附录 2.3	常用酸碱试剂浓度及密度	391
附录 2.4	常用指示剂	392
附录 2.5	常用缓冲溶液	394
附录 2.6	常用基准物及其干燥条件	396
附录 2.7	酸、碱的解离常数	397
附录 2.8	溶度积常数	399
附录 2.9	某些配离子的标准稳定常数(298.15 K)	401
附录 2.10	标准电极电势(298.15 K)	402
附录 2.11	水的物性数据	406
附录 2.12	几种常用液体的折射率	407
附录 2.13	常用物质的质量浓度(密度)	407

附录 2.14	几种液体的粘度.....	408
附录 2.15	某些化合物的基本物性参数.....	409
附录 2.16	常见基团和化学键的红外吸收特征频率.....	410
附录 3	常见阳离子的鉴定.....	413
附录 4	常见阴离子的鉴定.....	419
附录 5	常用化学信息网址资料.....	422
参考文献	423

第一章 化学实验基本知识与技术

1.1 实验室规则

化学实验室是进行科学实验及对学生进行科学训练的场所,进入实验室做实验的学生都应遵守以下规则:

- (1) 实验室要保持安静,不要大声喧哗。
- (2) 实验台面要保持清洁,台面及实验柜内的仪器要摆放整齐。实验完毕,应及时洗净所用仪器。
- (3) 保持水槽干净,切勿往水槽中乱抛杂物。火柴头、废纸片、碎玻璃应投入垃圾桶。废酸和废碱应小心倒入废液缸内。
- (4) 公共药品用后随时放回原处。所有配好的试剂都要贴上标签,注明名称、浓度及配制日期。注意节约药品、水、电和煤气。
- (5) 爱护仪器,使用精密仪器时,应严格遵守操作规程,不得任意拆装和搬动,用毕应登记。
- (6) 实验完毕,值日生要认真清扫地面,检查每个桌面是否整洁,最后检查水、电、煤气、窗户等是否关好。

1.2 实验室安全与事故处理

为了确保操作者、仪器设备及实验室的安全,每个进入实验室进行实验的学生,都应遵守有关规章制度,并对一般的安全常识有所了解。

- (1) 避免浓酸、浓碱等腐蚀性试剂溅在皮肤、衣服或鞋袜上。
- (2) 实验中使用性质不明的物料时,要先用极小的量预试,不得直接去嗅,以免发生意外危险。
- (3) 产生有毒气体、腐蚀性气体的实验,均应在通风橱中进行。操作时头部应在通风橱外面,以免中毒。
- (4) 使用有毒试剂时应当小心,应事先熟悉操作中的有关注意事项。氰化物、 As_2O_3 等剧毒试剂及汞盐都应特殊保管,不得随意放置。使用剧毒试剂的实验完毕后,应当及时妥善处理,避免自己或他人中毒。
- (5) 使用 CS_2 、乙醚、苯、酒精、汽油和丙酮等易燃物品时,附近不能有明火

或热源。

(6) 易燃或有毒的挥发性有机物用后都应收集于指定的密闭容器中。

(7) 防止煤气、氢气等可燃气体泄漏在室内,以免发生煤气中毒或引起爆炸。

(8) 特殊仪器及设备应在熟悉其性能及使用方法后方可使用,并严格按照说明书操作。当情况不明时,不得随便接通仪器电源或扳动旋钮。

(9) 普通的玻璃瓶和容量器皿均不可加热,也不可倒入热溶液以免引起破裂或使容量不准。

(10) 灼热的器皿应放在石棉网或石棉板上,不可和冷物体接触,以免破裂;也不要用手接触,以免烫伤;更不要立即放入柜内或桌面上,以免引起燃烧或烙坏桌面。

(11) 加热试管时,管口不能对着自己或他人。不要俯视正在加热的液体。

实验过程中如发生意外事故,可采取下列相应措施:

(1) 玻璃割伤:伤口内若有玻璃碎片或污物,应立即清除干净,然后涂红药水并包扎。

(2) 烫伤或烧伤:切勿用水冲洗。应在伤处抹上苦味酸溶液、万花油或烫伤膏。

(3) 酸碱伤眼:立即用水冲洗,然后用碳酸氢钠溶液或硼酸溶液冲洗,再用水冲洗。

(4) 起火:不要惊慌。小火用湿布、石棉布或沙子覆盖燃物;大火使用泡沫灭火器;电器设备发生火灾用1211灭火器灭火。

(5) 触电:立刻切断电源,救护伤员。

(6) 毒气侵入:吸入有毒气体(如煤气、氯气、硫化氢等)而感到不舒服时,应及时到窗口或室外呼吸新鲜空气。

1.3 三废处理

在化学实验中会产生各种有毒的废气、废液和废渣。为了减免对环境的污染,要对三废进行处理。

(1) 有毒气体的排放:做少量有毒气体产生的实验,应在通风橱中进行。通过排风设备把有毒废气排到室外,利用室外的大量空气来稀释有毒废气。如果实验产生大量有毒气体,应该安装气体吸收装置来吸收这些气体,例如,产生的二氧化硫气体可以用氢氧化钠水溶液吸收后排放。

(2) 有毒的废渣应埋在指定的地点,但是溶解于地下水的废渣必须经过处理后才能深埋。

(3) 有毒的废液的处理:

含六价铬化合物(致癌):加入还原剂(FeSO_4 , Na_2SO_3)使之还原为三价铬后,再加入碱(NaOH 或 Na_2CO_3),调 pH 至 6~8,使之形成氢氧化铬沉淀除去。

含氰化物的废液:方法有二,一是加入硫酸亚铁,使之变为氰化亚铁沉淀除去;二是加入次氯酸钠,使氰化物分解为二氧化碳和氮气而除去。

含汞化物的废液:加入 Na_2S 使之生成难溶的 HgS 沉淀而除去。

含砷化物的废液:加入 FeSO_4 并用 NaOH 调 pH 至 9,以便使砷化物生成亚硫酸钠或砷酸钠与氢氧化铁共沉淀而除去。

含铅等重金属的废液:加入 Na_2S ,使之生成硫化物沉淀而除去。

1.4 实验室所用试剂的一般知识

实验室所用的试剂,常按其纯度分为若干等级(见表 1-1)。在实验中应根据工作的具体要求,选择适当等级的试剂。

表 1-1 试剂的规格和适用范围

等级	名称	英文名称	符号	适用范围	标签标志
一级品	优级纯 (保证试剂)	guarantee reagent	G. R.	纯度很高,适用于精密分析工作	绿色
二级品	分析纯 (分析试剂)	analytical reagent	A. R.	纯度仅次于一级品,适用于多数分析工作	红色
三级品	化学纯	chemically pure	C. P.	纯度次于二级品,适用于一般化学实验	蓝色
四级品	实验试剂 医用	laboratorial reagent	L. R.	纯度较低,适用于作实验辅助试剂	棕色或其他颜色

除表中所列的之外,通常还有:

基准试剂,主要用于直接配制或标定标准溶液。

光谱纯试剂,主要用作光谱分析中的标准物质。

色谱纯试剂,主要用作色谱分析中的标准物质。

1.5 实验预习、实验记录和实验报告

实验课对培养学生独立从事科学研究工作的能力具有重要的作用。学生应该在实验过程中勤于动手,开动脑筋,钻研问题,做好每个实验。

1. 实验预习

实验前做好充分的准备工作是十分重要的。实验前学生必须仔细阅读有关

的教材,查阅手册或其他参考书。弄清实验目的和原理,仪器结构,使用方法和注意事项,药品与试剂的物化性质,实验装置,实验步骤,做到心中有数,并写出预习报告。实验步骤可以用框图或箭头等符号表示。

2. 实验记录

记录实验数据和现象必须诚实、准确。记录数据时,不能只拣“好”的数据记。不能随意涂抹数据。对可疑数据,如确知原因,可画上除去的记号,否则宜用统计学方法判断取舍,必要时应补做实验核实。

在实验过程中,实验者必须养成一边进行实验一边直接在记录本上做记录的习惯,不许事后凭记忆补写,或以零星纸条暂记再转抄。

实验记录要表格化,字迹要整齐清楚。

3. 实验报告

写实验报告是本课程的基本训练内容之一。它将使学生在实验数据处理、作图、误差分析、问题归纳等方面得到训练和提高。实验报告是概括和总结实验过程的文献性质资料。实验报告的质量,在较大程度上反映了学生的学习态度、实际水平和能力。

实验报告的格式基本包括:实验目的,实验原理,仪器和药品,实验装置,实验现象和观测数据,实验结果与讨论。学生应把重点放在对实验数据的处理和讨论上。实验报告的讨论可包括:对实验现象的分析和解释、对实验结果的误差分析、对实验的改进意见、心得体会和查阅文献情况等。一份好的实验报告应该是:实验目的明确、原理清楚、数据准确、做图合理、结果正确、讨论深入和字迹清楚等。重要的是学生要有意识地培养独立思考分析问题的习惯,为建立起创新思维打下基础。

1.6 实验数据的读取与可疑数据的取舍

化学实验现象及本质的分析与反映常常需要通过实验数据来体现,因此不仅需要准确地测量物理量,而且还应正确地记录测得的数据和计算。例如,用分析天平称得某试样的质量为 0.6730 g ,这个数据表明该称量 0.673 g 是准确的,最后一位数字“0”是估计值,可能有 $\pm 0.0001\text{ g}$ 的误差。若将此称量结果记录为 0.673 g ,则表明该称量 0.67 g 是准确的,最后一位数字“3”是估计值,可能有 $\pm 0.001\text{ g}$ 的误差。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,虽然两次记录结果的绝对值大小是一样的,但是所反映的称量精确度却相差10倍。

1. 有效数字

有效数字是由准确数字与一位可疑数字组成的测量值。有效数字的有效位

反映了测量的精度。有效位是指从数字最左边第一个不为零的数字起到最后一位数字止的数字个数。例如 20.57 g 0.020 57 kg 都是 4 位有效数字,最后一位数字是估计出来的,为可疑数字,但它不是臆造的,所以记录时必须保留。注意首位数字 ≥ 8 的数据,其有效数字的位数可多算一位,如 8.64 可作 4 位有效数字,而常数、系数等,有效数字的位数没有限制。

确定有效数字位数的运算规则:

(1) 加减运算 测量值相加减,所得结果有效数字的位数和参与运算的数据小数点后位数最少的那个数据相同。例如 21.35 21.346 及 21.643 5 三数相加,结果为 64.34。

(2) 乘除运算 测量值相乘时,所得结果的有效数字位数应和参与运算的数据中有效数字位数最少者相同,而与小数点的位置无关。例如 21.35 2.068 与 0.564 三个数相乘时,结果为 24.9。

(3) 对数运算(例如 pH 和 $\lg K$ 等) 有效数字的位数仅取决于小数部分数字的位数,整数部分决定数字的方次。例如 $c(\text{H}^+) = 5.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,它有两位有效数字,所以 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = 4.74$,尾数 74 是有效数字,与 $c(\text{H}^+)$ 的有效数字位数相同。

修约规则:

四舍六入五留双。例如将下列数字修约为 4 位有效数字:

76.384 76→76.38 76.387 29→76.39

*76.385 01→76.39 76.385 00→76.38

*末位数字后的第一位数为 5,且其后的数字不全为 0,则将末位数的数值加 1。

2. 数据读取

通常读取数据时,在最小准确量度单位后再估读一位。譬如,滴定分析中,滴定管最小刻度为 0.1 mL,读数时要读到小数点后第二位。若始读数为 0.0 mL,应记作 0.00 mL,若终读数在 24.3 mL 与 24.4 mL 之间,则要估读一位,例如读数为 24.32 mL,等等。

但是值得注意的是,在使用万分之一电光分析天平时,天平游标的最小分度值已经是不准确值,不必再估读一位了。如测量一物质质量在 0.534 8 g 至 0.534 9 g 之间,这时如果读数刻度线靠近游标的 4.8 mg 刻度,就记为 0.534 8 g,反之,记为 0.534 9 g。

3. 可疑值的取舍

在一组平行测量中,有时会出现个别测量值偏离较大的现象。这时,我们首先要检查一下是否在测量中出现了错误,若没有,则必须由统计规律来决定取舍,一般较简单的方法是 Q 检验法。

Q 检验法的基本步骤是：

- (1) 排序 将 n 个测量值按由小到大的顺序排列 x_1, x_2, \dots, x_n ;
 (2) 求 Q 值 若其中最大值 x_n 为可疑值 则按下式计算 Q 。

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

若其中最小值 x_1 为可疑值则按下式计算 Q ：

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$

(3) 比较判断 将计算的 Q 值与表 1-2 中查得的 Q 值比较。若 $Q_{\text{计算}} > Q_{\text{表}}$ 则应弃去此可疑值, 否则保留。

表 1-2 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

例题 5 次测定试样中 CaO 的质量分数 $w \times 100$ 分别为 46.00, 45.95, 46.08, 46.04 和 46.23。46.23 是否舍弃？

解 (1) 排序 45.95, 46.00, 46.04, 46.08, 46.23

(2) 计算 $Q_{\text{计算}} = \frac{46.23 - 46.08}{46.23 - 45.95} = \frac{0.15}{0.28} = 0.54$

(3) 比较 置信度为 90% 5 次测量由 Q 值表得 $Q_{0.90} = 0.64$; $Q_{\text{计算}} < Q_{0.90}$, 所以 46.23 可予保留。

4. 测量结果的表示

测量结果最常用的表示方法是均值、平均偏差和相对平均偏差。均值表征测试量的大小, 平均偏差和相对平均偏差表征测试的精密度, 也就是说平均测量值的彼此接近程度。

均值的表达式

$$\bar{x} = \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) / n$$

$$\text{平均偏差} \quad \bar{d} = \left(\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \right) / n$$

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

式中 x_i ——单次测量值；

n ——测量的次数。

例如,测试值 10.09, 10.11, 10.10, 10.09, 10.12, 则其平均值为

$$\bar{x} = \frac{10.09 + 10.11 + 10.09 + 10.10 + 10.12}{5} = 10.102$$

但测试值仅准确到小数点后面第一位,第二位已为可疑位,故平均值 \bar{x} 应表示为 10.10。平均偏差为

$$\begin{aligned} \bar{d} &= (|10.09 - 10.10| + |10.11 - 10.10| + |10.09 - 10.10| + \\ &\quad |10.10 - 10.10| + |10.12 - 10.10|) / 5 \\ &= 0.01 \end{aligned}$$

相对平均偏差为

$$\frac{0.01}{10.10} \times 100\% = 0.1\%$$

通常平均偏差与相对平均偏差只取一位有效数字。

1.7 误差与数据处理

1. 误差种类、起因和特点

在进行物理量的测量时,由于外界条件的影响,测量技术和实验者观察能力的限制,测量值都有误差。按产生误差的原因及特点可分为三类。

(1) 系统误差 系统误差又称恒定误差。这种误差使测量结果总是偏向某一方,使所测的数据恒偏大或恒偏小。引起系统误差的因素有:测量仪器未经校正或调节不当;实验方法不够完善;计算公式的近似性;化学试剂纯度不够;实验者操作上的不良习惯等。

这种误差不能依靠增加测量次数取平均值来消除。一般是采用不同的实验方法或选用不同仪器,测同一物理量看结果是否一样等方法,首先发现系统误差,而后通过对仪器的校正和精心调节、实验方法的改进、试剂的提纯、实验者不良习惯的改正等措施使之消除或减少到最小程度。

(2) 随机误差 随机误差又称偶然误差。这种误差是由于外界条件(如温度、湿度、压力、电压……)不可能绝对保持恒定,它们总是不时地发生着不规则的微小变化,以及实验者在估计仪器最小分度值以下数值时难免会有时略偏大