

借

高等医药院校基础医学实验教学系列教材

医用化学实验

余瑜 尚京川 主编



科学出版社

www.sciencepress.com

高等医药院校基础医学实验教学系列教材

医用化学实验

主 编 余 瑜 尚京川
副主编 罗美明 赵先英 贾云宏
编 委 (按姓氏笔画排序)

于明安(重庆医科大学)	陈文斌(长治医学院)
王 驰(重庆医科大学)	陈志琼(重庆医科大学)
尹计秋(大连医科大学)	尚京川(重庆医科大学)
母昭德(重庆医科大学)	罗美明(四川大学)
孙立力(重庆医科大学)	周 卿(遵义医学院)
闫福林(新乡医学院)	周丽平(重庆医科大学)
苏 宇(川北医学院)	赵先英(第三军医大学)
李 伟(重庆医科大学)	赵旭东(重庆医科大学)
李雪华(广西医科大学)	胡雪原(重庆医科大学)
杨晓兰(重庆医科大学)	贾云宏(辽宁医学院)
何 丹(重庆医科大学)	徐 红(贵阳医学院)
余 瑜(重庆医科大学)	董 丽(新乡医学院)
张淑蓉(重庆医科大学)	曾 里(重庆医科大学)
陆 巍(重庆医科大学)	

科学出版社

北 京

内 容 简 介

医用化学实验是医药院校一门重要并且实践性很强的基础操作技能实验课,对于培养学生基本的科研能力、严谨的科学作风和创新思维能力具有重要的作用。

本书将传统的无机化学、分析化学、有机化学等实验内容进行有机整合,并增设创新性实验,注意与医药的内在联系,突出创新性、系统性和适用性。共有 56 个实验,其中经典性实验 24 个(占 43%)、综合性实验 21 个(占 37%)和创新性实验 11 个(占 20%),每个实验都主要介绍了实验的目的、原理、步骤等。实验内容主要涉及溶液配制、药物合成、动植物有效成分提取、分离和纯化、鉴定以及含量测定等。另外,还提供了常用的试剂配制、缓冲溶液、常见毒性危险性化学药品以及常见具有致癌性化学物质等数据资料,以供查阅。

本书可供临床、预防、基础、口腔、麻醉、影像、药学、检验、护理、法医、生物医学工程、卫生管理、医学信息及中药学等专业使用,亦可供相近专业的学生选用,并可供教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

医用化学实验 / 余瑜,尚京川主编. —北京:科学出版社,2008

(高等医药院校基础医学实验教学系列教材)

ISBN 978-7-03-021942-8

I. 医… II. ①余…②尚… III. 医用化学-化学实验-医学院校-教材

IV. R313-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 068010 号

策划编辑:李国红 / 责任编辑:邹梦娜 李国红 / 责任校对:张怡君

责任印制:刘士平 / 封面设计:黄 超

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 5 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2008 年 5 月第一次印刷 印张:10 1/4

印数:1—5 000 字数:231 000

定价:19.80 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《高等医药院校基础医学实验教学 系列教材》编写指导委员会

主 任 雷 寒(重庆医科大学)
副主任 董 志(重庆医科大学)
张绍祥(第三军医大学)
委 员 王亚平(重庆医科大学)
李 和(华中科技大学同济医学院)
侯一平(四川大学华西基础医学与法医学院)
文 斌(川北医学院)
梁文妹(贵阳医学院)
李著华(泸州医学院)
范奇元(遵义医学院)
王燕蓉(宁夏医学院)
罗殿中(广西医科大学)

系列教材总策划 徐 晨(重庆医科大学)

总 序

医学是一门实践性极强的科学,医学实验教学在整个医学教育中占有极为重要的地位,因此,提高医学实验教学的质量将有助于提高整体医学教育水平。改革传统的以教研室为单位的教学实验室模式,整合完善现代医学实验室功能和管理是提高医学实验教学质量的重要环节。传统医学实验教学的主要任务是让学生验证理论知识、增加感性认识,但缺乏对学生创新能力的培养,因而实验难度不高,实验条件比较简单。随着现代生命科学及其各种实验技术的飞速发展,必将对现代医学实验教学提出更高的要求,大量先进医学实验进入实验教学课程体系将成为必然的趋势,要全面推进现代医学实验教学的发展,必须加大对实验项目、实验条件、实验教学体系改革力度,这对培养适应 21 世纪医学卫生事业发展的高素质医学人才有重要意义。近年来,国内很多医科院校对传统医学教学实验建设模式进行较大力度的改革,积累了不少经验,很多经验值得借鉴。

围绕跨世纪医学生的培养目标,转变旧的传统观念,打破现行课程框架,重新构建新型基础医学实验教学体系的改革势在必行。现代高等医药院校实验教学强调培养学生的探索精神、科学思维、实践能力和创新能力。这就要求从根本上改变实验教学依附于理论教学的传统观念,充分认识并落实实验教学在学校人才培养和教学工作中的地位,形成理论教学与实验教学统筹协调的理念和氛围。要从人才培养体系的整体出发,建立以能力培养为主线,分层次、多模块、相互衔接的科学实验教学体系,使实验教学与理论教学既有机结合又相对独立。要把学生从二级学科狭隘的“项目”实验教学提高到基于一级学科平台的“方法”实验教学,最大限度地拓展学生的专业视野。要实现以上目标,除了对实验室进行整合外,其核心内容就是实验教学教材。为了能够编写出一套适合中西部地区高等医药院校医学教育现状的实验教学教材,在科学出版社的大力支持下,《高等医药院校基础医学实验教学系列教材》编委会以重庆医科大学为主体,协同全国 26 所高等医药院相关专业的专家教授共同编写了这套实验教学系列教材。全套共十本,包括《人体大体形态学实验》、《人体显微形态学实验》、《人体机能学实验》、《病原生物学实验》、《免疫学实验》、《生物化学与分子生物学实验》、《医用化学实验》、《医学物理学实验》、《法医学实验》和《核医学实验》。

本系列实验教材的编写理念是将实验教学按照建设国家实验教学示范中心要求的实验教学模式,借鉴国外同类实验教材的编写模式,力求做到体系创新、理念创新及编写精美。内容上将基础医学实验教学按照基础医学实验体系进行重组和有机融合,按照基础医学实验教学逻辑和规律,将实验内容分为基本实验操作及常用仪器使用、经典验证性实验、综合性实验和创新性实验等板块进行编写。

本系列教材编写对象以本科、专科临床医学专业为主,兼顾预防、基础、口腔、麻醉、影

像、药学、检验、护理、法医、生物医学工程、卫生管理、医学信息等专业需求,涵盖全部医学生的基础医学实验教学。各层次学生可按照本专业培养特点和要求,通过对不同板块的必选实验项目和自选实验项目相结合修选实验课程学分。

由于基础医学实验教学模式尚存在地区和校际间的差异,加上我们的认识深度和编写水平有限,本系列教材在编写过程中可能存在偏颇之处,请广大医学教育专家谅解,欢迎同行们提出宝贵意见。

《高等医药院校基础医学实验教学系列教材》编委会

2008年3月

前 言

《医用化学实验》作为《高等医药院校基础医学实验教学系列教材》之一,是医药院校学生必修的一门基础实验课,其实践性强。随着医学科学的发展和医药学教学模式的转变,特别是近年来医药学教育改革的实践,根据教育部教高 2005 年 8 号文件精神,力求突出和贯彻执行教育部提出的“三基”、“五性”和注重实用性为特点,结合现代医药学教育发展趋势和要求,针对实验教学建设的特点,为了使學生建立一套完整的医用化学实验研究体系,本教材在实验教材建设方面力求突出医用化学实验的特点,以理念创新和体系创新为原则,坚持以学生能力为核心,以学生知识、能力和素质协调发展为指导,建立以经典性实验、综合性实验和创新性实验等多层次的实验教学体系,设计安排了合成、提取、分离、纯化、鉴定、含量测定等实验,以巩固学生的基础知识和基本理论,加强学生的基本操作技能训练,使理论教学与实验教学相结合,激发学生学习兴趣,提高实验能力,启迪学生的科学思维和创新意识,为今后的学习和工作奠定基础。本教材在参阅了国内外新近出版的相关实验教材,同时结合多年的医用化学实验教学经验,并在调研多个院校教学实验建设情况的基础上,编写而成。

本教材是将传统的无机化学、分析化学、有机化学等实验内容有机整合而成的一门实验课程,并增设创新性实验,注意与医药的内在联系,加强与医药的联系点,突出创新性、系统性和适用性。本教材共有 56 个实验,其中经典性实验 24 个(占 43%)、综合性实验 21 个(占 37%)和创新性实验 11 个(占 20%)。经典性实验,主要是使学生能理解医学各学科理论体系并能很好起辅助作用的基础性实验。综合性实验,主要是使学生在对各专科相关实验知识和方法有初步认识的基础上向多学科知识交叉融合、实验技术涉及面较广的综合性递进实验。创新性实验,主要是培养学生创新思维以及动手能力的实验。本教材内容包括溶液配制、药物合成、动植物有效成分提取、分离和纯化、鉴定以及含量测定等实验,另有医用化学实验规则、基本操作等化学实验基本常识。希望通过实验,提高学生发现问题、分析问题和解决问题的能力,以培养学生基本的医学科研能力、严谨的科学作风和创新思维能力。

本教材计量单位一律采用法定计量单位,有机化合物的名称也遵循我国有机化合物命名原则,在附录中摘编了常用的试剂配制、缓冲溶液、常见毒性危险性化学药品以及常见具有致癌性化学物质等数据资料,以供查阅。

本教材编写对象以本科、专科临床医学专业为主,兼顾预防、基础、口腔、麻醉、影像、药、检验、护理、法医、生物医学工程、卫生管理、医学信息等专业需求。涵盖医学学生的基础医学实验教学,满足学生按照本专业培养特点和要求,通过对不同板块的必选实验项目和自选实验项目相结合选修实验课程。可供医药院校各专业师生及实验室人员使用和参考。

在本教材编写过程中,得到科学出版社的大力支持。重庆医科大学杨晓兰、孙立力、胡雪原和周丽平 4 位教师精心编排了全书的格式、化学公式、有机化合物结构式、插图和附录。同时也得到重庆医科大学、四川大学、第三军医大学、广西医科大学、大连医科大学、辽宁医学院、川北医学院、贵阳医学院、遵义医学院、新乡医学院、长治医学院等单位的领导和有关同志给予的大力支持。在此,敬致衷心谢意!

本教材的编写,力求做到尽善尽美,但难免有疏漏和不妥之处,敬请广大师生指正。

余 瑜 尚京川

2008 年 1 月

目 录

第1章 医用化学实验规则及其基本知识	(1)
一、学生实验守则	(1)
二、化学实验室规则	(1)
三、化学药品、试剂的存储及其使用事项	(1)
四、实验室安全守则及其事故处理	(2)
五、有效数字与误差	(3)
六、医用化学常用仪器及装置简介	(6)
第2章 医用化学实验的基本操作	(19)
一、仪器的清洗与干燥	(19)
二、移液管、吸量管和容量瓶的使用方法	(20)
三、滴定	(22)
四、蒸馏及减压蒸馏	(24)
五、简单分馏	(26)
六、过滤	(26)
七、重结晶	(28)
八、萃取与洗涤	(30)
第3章 无机化学实验	(32)
第一节 经典性实验	(32)
实验一 氯化钠的制备及鉴定	(32)
实验二 硫酸亚铁铵的制备及鉴定	(34)
实验三 酸碱标准溶液的标定和比较	(35)
实验四 Na_2CO_3 含量的测定	(37)
实验五 阿司匹林片中乙酰水杨酸含量的测定	(38)
实验六 双氧水中 H_2O_2 含量的测定	(40)
实验七 水硬度的测定	(42)
实验八 弱酸电离常数和电离度的测定	(43)
实验九 缓冲溶液的配制和性质	(45)
实验十 化学反应速率的测定	(47)
实验十一 配位化合物的制备和性质	(50)
实验十二 氧化还原与电化学	(52)
实验十三 分光光度法测定铁的含量	(54)
实验十四 紫外分光光度法测定苯酚的含量	(56)
实验十五 胶体溶液	(57)
第二节 综合性实验	(59)
实验十六 葡萄糖酸锌的制备	(59)
实验十七 离子交换法测定 PbCl_2 的溶度积常数	(60)
实验十八 电位滴定法在酸碱滴定中的应用	(62)
实验十九 离子选择电极法测定水样中氟的含量	(63)
实验二十 分光光度法测定邻菲咯啉铁配合物的组成	(65)

实验二十一	人血清总胆固醇含量的测定	(67)
实验二十二	磺基水杨酸与 Fe^{3+} 离子配合物稳定常数的测定	(68)
实验二十三	荧光分析法测定硫酸奎尼丁的含量	(70)
实验二十四	HPLC 法测定咖啡因的含量	(71)
实验二十五	兔血清中茶碱浓度的测定	(72)

第4章 有机化学实验 (75)

第一节 经典性实验 (75)

实验一	熔点测定	(75)
实验二	沸点测定	(76)
实验三	烃的化学性质	(78)
实验四	醇、酚的化学性质	(79)
实验五	醛、酮、羧酸及其衍生物的性质	(81)
实验六	蛋白质的化学性质与核蛋白的组成鉴定	(82)
实验七	糖类的化学性质	(84)
实验八	有机化合物的元素定性分析	(85)
实验九	有机化合物的鉴别实验	(88)

第二节 综合性实验 (90)

实验十	甲基橙的制备	(90)
实验十一	乙酰水杨酸的制备	(91)
实验十二	对氨基苯甲酸的制备	(92)
实验十三	乙酰乙酸乙酯的制备及鉴定	(94)
实验十四	氨基酸的纸色谱	(97)
实验十五	偶氮苯及其衍生物的分离及鉴定	(99)
实验十六	血清蛋白醋酸纤维薄膜电泳	(102)
实验十七	葡萄糖旋光度的测定	(103)
实验十八	茶叶中咖啡碱的提取及鉴定	(105)
实验十九	蛋黄中卵磷脂的提取及鉴定	(107)
实验二十	大黄中蒽醌类化合物的提取及鉴定	(108)

第5章 创新性实验 (111)

实验一	黄连中黄连素的提取	(111)
实验二	黄连素的紫外光谱分析	(112)
实验三	青蒿药材中青蒿素的快速检测	(113)
实验四	双波长分光光度法同时测定药物中维生素C和维生素E	(115)
实验五	安息香的合成	(117)
实验六	酯化平衡常数的测定	(119)
实验七	丁香油中丁香酚的提取及鉴定	(120)
实验八	外消旋苦杏仁酸的制备及其拆分	(121)
实验九	分光光度法测定脂质体中磷脂的含量	(124)
实验十	1,6-二磷酸果糖的制备及鉴定	(126)
实验十一	设计实验	(127)

附录 (129)

附录一	常用元素的原子量表	(129)
-----	-----------	-------

附录二	水的蒸汽压力表	(129)
附录三	常用酸、碱溶液的相对密度、含量和浓度	(130)
附录四	常用弱酸和弱碱的电离常数	(130)
附录五	常用的标准溶液	(132)
附录六	H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 组成的缓冲溶液	(132)
附录七	“Tris”和“Tris · HCl”组成的缓冲溶液	(132)
附录八	常用的指示剂	(133)
附录九	常用难溶化合物的溶度积	(134)
附录十	常用电极的标准电极电势	(135)
附录十一	常用基准物质的干燥条件和应用	(136)
附录十二	常用有机溶剂的沸点和密度	(137)
附录十三	常用试剂的配制	(137)
附录十四	常见毒性危险性化学药品	(140)
附录十五	常见具有致癌性的化学物质	(143)
附录十六	化学文献和实验常用中英文及其缩写或简称对照表	(147)
参考文献		(152)

第1章 医用化学实验规则及其基本知识

一、学生实验守则

1. 实验前,须认真预习,明确实验目的和要求,弄清实验有关基本原理、操作步骤、方法以及安全注意事项,基本上做到心中有数,有计划地进行实验。
2. 进入实验室必须穿工作服。
3. 以严谨、科学的态度,在教师指导下,按医用化学实验教学大纲要求进行实验。
4. 实验中,爱护实验仪器设备,节约使用试剂和药品。遵守实验操作规程,做到认真操作,积极思考,细致观察实验现象,作好实验数据记录和报告。使用危险品应严格按照规程操作并注意安全。
5. 实验后,应将所用仪器洗净并整齐地放回实验台上。由实验老师检查后,方可离开实验室。如有仪器损坏,必须及时登记补领。
6. 写报告时,应根据原始记录,联系理论知识,认真处理数据,分析问题,写出实验报告,并按时交指导老师批阅。
7. 值日学生应进行安全检查,做好室内清洁,关好门、窗、水、电。
8. 实验指导教师可根据具体实验情况增加本守则以外的必要条款。

二、化学实验室规则

1. 进入实验室,应了解实验室的各种规章制度,熟悉实验室的环境、布置和设施,清点仪器、试剂和材料。
2. 保持实验室室内的安静和整洁,实验台上的仪器应整齐地放在指定的位置,并不得将废纸、火柴梗、破损玻璃仪器等丢入水槽,以免堵塞。
3. 爱护国家财产,小心使用仪器和设备,注意节约试剂、药品、水和电。
4. 使用精密仪器时,必须严格按照操作规程进行操作。如发现仪器有异常,应立即停止使用并报告实验老师,及时排除故障。
5. 每次实验后,由学生轮流值日,负责打扫和整理实验室,并检查水、电开关,以及门、窗是否关好,以保证实验室的整洁和安全。

三、化学药品、试剂的存储及其使用事项

(一) 化学药品的存储

一般化学药品都应储藏在带磨口塞(最好是标准磨口塞)的玻璃瓶内,高黏度的液体放

在广口瓶内,一般性液体存放在细颈瓶内。

一些特殊化学药品按下述要求储藏:

1. 氢氧化钠和氢氧化钾及其溶液保存在带橡皮塞或塑料塞的瓶子内;碱金属存放在煤油中。
2. 能与玻璃发生反应的化合物(如氢氟酸),使用塑料或金属容器。
3. 黄磷以水覆盖。
4. 对光敏感的物质(包括醚)应储藏在棕色玻璃瓶内。
5. 对潮湿气体和空气敏感的物质常密封储藏在玻璃瓶中。
6. 对产生毒性或腐蚀性蒸气的物质(如溴、发烟盐酸、硫酸、氢氟酸)应放在通风橱内。
7. 某些剧毒性化学药品(如氰化物、砷及其化合物等)应按有关部门的规定进行储存。

(二) 化学药品使用中的注意事项

易燃性和有毒性是有机溶剂使用中较突出的两个特点。

1. 由于有机溶剂蒸气一般都较空气的密度大,会沿着桌面或地面漂移至较远处,或沉积在低洼处。为此,在实验室里用剩的火柴梗切勿乱扔,以免引起火灾。也不要将易燃有机溶剂倒入废物缸中,更不要用开口容器盛放易燃有机溶剂。

2. 由于有机溶剂大多对人体有毒害,操作有毒试剂和物质时,实验室应充分通风,操作者必须戴橡皮手套或一次性塑料手套,操作后立即洗手。为此,在使用过程中应最大限度地减少与有机溶剂的直接接触,并注意切勿让有毒性化学药品触及五官或伤口。

四、实验室安全守则及其事故处理

由于化学实验经常接触的化学药品是易燃、易爆、有毒、有腐蚀性的,有的化学反应还具有危险性,并且经常使用水、电和各种加热用具(如酒精灯、酒精喷灯和煤气灯等),必须在思想上充分重视安全问题。为此,实验前应充分了解有关安全注意事项,实验过程中严格遵守操作规程,以避免或减少事故发生。

(一) 安全守则

1. 实验前应检查仪器是否无损,装置是否正确,在征求指导教师同意后,方可进行实验。

2. 实验时,不得离开岗位;注意反应进行的情况;检查装置有无泄漏、破裂等现象。

3. 加热试管时,不能将管口朝向自己或他人;也不能俯视正在加热的液体,以防液体溅出伤人。

4. 不允许用手直接取用固体药品。嗅闻气体时,鼻子不能直接对着瓶口或试管口,而应用手轻轻将少量气体扇向自己的鼻孔。

5. 使用酒精灯,应随用随点,不用时盖上灯罩。严禁用燃着的酒精灯点燃其他酒精灯,以免酒精流出而失火。

6. 使用易燃、易爆药品,应严格遵守操作规程,远离明火。绝对不允许擅自随意混合各种化学药品,以免发生意外事故。

7. 凡产生刺激性的、有恶臭的、有毒的气体(如 Cl_2 、 Br_2 、 HF 、 H_2S 、 SO_2 、 NO_2 等)的实验,应在通风橱内(或通风处)进行。

8. 浓酸浓碱具有强腐蚀性,使用时要小心,切勿溅在衣服、皮肤及眼睛上。稀释浓硫酸时,应将浓硫酸慢慢倒入水中并搅拌,而不能将水倒入浓硫酸中。

9. 有剧毒药品(如重铬酸钾、铅盐、砷的化合物、汞的化合物,特别是氰化物)不能进入口内或接触伤口,也不能将其随便倒入下水道,应按要求倒入指定容器内。

10. 实验室内严禁吸烟、饮食。实验结束,应立即关闭水、电,洗净双手,方可离开实验室。

(二) 事故处理

如果在实验过程中发生了以下事故,可采取相应的救护措施:

1. 浓酸、浓碱洒在衣服或皮肤上时,应立即用大量水冲洗,再分别用 2% 碳酸氢钠溶液或 2% 醋酸擦洗,用水冲洗后,外敷氧化锌软膏或硼酸软膏。

2. 当眼睛溅入腐蚀性药品时,应立即用大量水冲洗,但注意水压不应太大,待药物充分洗净后再就医。当眼睛里进入碎玻璃或其他固体异物时,应闭上眼睛不要转动,立即到医务室就医。

3. 不慎吸入煤气、溴蒸汽、氯气、氯化氢、硫化氢等气体时,应立即到室外做深呼吸,呼吸新鲜空气。

4. 当烫伤时,在烫伤处抹上黄色的苦味酸溶液或烫伤膏,切勿用水冲洗。

5. 毒物误入口内,可取 5~10mL 稀硫酸铜溶液,加入一杯温水中,内服后用食指伸入咽喉,促使呕吐,然后立即送医院治疗。

6. 人体触电时,应立即切断电源,或用非导体将电线从触电者身上移开。如有休克现象,应将触电者移到有新鲜空气处立即进行人工呼吸,并请医生到现场抢救。

7. 实验过程中万一发生着火,应根据起火原因采取相应的方法。一般的小火可用湿布、石棉布覆盖燃烧物灭火。火势大时可使用泡沫灭火器。但电器设备引起的火灾,只能用四氯化碳灭火器灭火。衣服着火时,切勿乱跑,应赶快脱下衣服,用石棉布覆盖着火处,或者就地卧倒打滚,也可起到灭火的作用。火势较大,应立即报火警。

五、有效数字与误差

(一) 有效数字

1. 有效数字位数的确定 分析测试中,在记录测定数据时,测定值所表示的准确程度应与测试时所用的测量仪器及测试方法的精度相一致。通常测定时,一般可估计到测量仪器最小刻度的十分位,在记录测定数据时,只应保留一位不确定数字,其余数字都应是准确的,通常称此时所记录的数字为有效数字。记录和报告的测定结果只应包含有效数字,对有效数字的位数不能任意增删。

化学实验中常用仪器的精度与实测数据有效数字位数的关系列于表 1-1 中。

表 1-1 常用仪器的精度与实测值有效数字位数

仪器名称	仪器精度	真实值	有效数字	错误举例
托盘天平	0.1g	12.3g	3	12.30g
电光天平	0.0001g	12.3456g	6	12.345g
10mL 量筒	0.1mL	7.2mL	2	7mL
100mL 量筒	1mL	72mL	2	72.5mL
移液管	0.01mL	25.00mL	4	25mL
容量瓶	0.01mL	50.00mL	4	50mL
滴定管	0.01mL	23.00mL	4	23.0mL

任意超出或低于仪器精度的数字都是不恰当的。例如,电光天平的读数为 12.3456g,既不能读作 12.345g,也不能读作 12.34567g,因为前者降低了实验的精确度,后者则夸大了实验的精确度。

关于有效数字位数的确定,还应注意以下几点:

(1) 数字“0”在数据中具有双重意义。若作为普通数字使用,它就是有效数字;若它只起定位作用,就不是有效数字。例如在分析天平上称得重铬酸钾的质量为 0.0758g,此数据具有三位有效数字,数字前面的“0”只起定位作用,不是有效数字。又如某盐酸溶液的浓度($0.2100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)准确到小数点第三位,第四位可能有 ± 1 的误差,所以这两个“0”是有效数字,数据 0.2100 具有四位有效数字。

(2) 改变单位并不改变有效数字的位数,如滴定管读数 12.34mL,若该读数改用升为单位,则是 0.01234L,这时前面的两个“0”只起定位作用,不是有效数字,0.01234L 与 12.34mL 一样都是四位有效数字。当需要在数的末尾加“0”作定位作用时,最好采用指数形式表示,否则有效数字的位数含混不清。例如,质量为 25.0g,若以毫克为单位,则可表示为 $2.50 \times 10^4\text{mg}$;若表示为 25000mg,就易误解为五位有效数字。

(3) 对数值有效数字位数,仅由小数部分的位数决定,首数(整数部分)只起定位作用,不是有效数字。因此对数运算时,对数小数部分的有效数字位数应与相应的真数的有效数字位数相同。例如: $\text{pH}=2.38$, $[\text{H}^+]=4.2 \times 10^{-3}$ 的有效数字为二位,而不是三位。

2. 有效数字的运算规则

在滴定分析过程中,往往需要经过几个不同的环节。例如,先用减量法称取试样,经过溶液配制,再取样滴定。在此过程中最少要取四次数据,但这四个数据的有效数字位数不一定完全相等,在运算时,应按照下列计算规则,合理地取舍各数字的有效数字的位数,确保运算结果正确。

(1) 记录数据时,只保留一位有效数字。当拟舍弃的数字大于等于 6 时进位,而当尾数恰为 5 时,则看保留的末位数是奇数还是偶数,是奇数时就将 5 进位,是偶数时,则将 5 舍弃。总之,使保留下来的末位数是偶数,即“四舍六入五留双”。根据此原则,如将 4.175 和 4.165 处理成三位数,则分别为 4.18 和 4.16。

(2) 进行数值加减时,最后结果所保留小数点后的位数应与参与运算的各数中小数点后位数最少者相同。例如, $1.2379+12.46=13.6979$,应取 13.70。

(3) 进行数值乘除时,最后结果的有效数字应以参与运算的各数中有效数字位数最少者为准,而与小数点的位数无关。例如, $1.23 \times 0.012 = 0.01476$,应取 0.015。进行数值乘方和开方时,保留原来的有效数字位数。

(4) 在对数计算中,所取对数的小数点后的位数,应与真数的有效数字位数相同。

(5) 测定平均值的精度应优于个别测定值,在计算不少于四个测定值的平均值时,平均值的有效数字的位数可以比单次测定值的有效数字增加一位。

(6) 在所有计算式中,常数以及乘除因子的有效数字的位数可认为是足够的,应根据需要取定有效数字的位数。

(7) 表示分析方法的精密度和准确度时,大多数取 1~2 位有效数字。

(二) 误差

1. 测量中的误差 任何测量中都包含有误差。按性质的不同,可将其分为系统误差、偶然误差和过失误差三类。

(1) 系统误差:也称可测误差,是由测量过程中某些比较确定的原因所致。它对测量结果的影响比较固定,其大小有一定规律性,在重复测量时,会重复出现。产生系统误差的主要原因有:实验方法不完善;所用的仪器准确度差;药品不纯以及操作不当等。系统误差可以用改善方法、校正仪器、纯化药品、做空白试验、对照试验的方法来减少。有时也可在找出误差原因后,算出误差的大小而加以修正。

(2) 偶然误差:也称随机误差或难测误差,是由测量过程中某些难以预料的偶然因素所致。它对实验结果的影响不固定。由于偶然误差的原因难以确定,似乎无规律性可寻,但如果多次测量,可以发现偶然误差遵从正态分布,即大小相近的正负误差出现机会相等,小误差出现的概率大,大误差出现的概率很小。因此,通过多次测量取平均值的方法可以减少偶然误差对测量结果的影响。

(3) 过失误差:这是一种与事实明显不符的误差,是由测量过程中的器皿不洁、加错试剂、错用样品、试样损失、仪器出现异常未被发现、读错数据、计算错误等不应有的错误造成。过失误差无规律可循,但只要加强责任心,工作认真细致即可避免。

2. 准确度与误差 准确度系指在特定的条件下获得的分析结果与真实值之间的符合程度。准确度由分析的偶然误差和系统误差决定,它能反映分析结果的可靠性。要想提高分析结果的准确度,不仅需要改善分析的精密度,同时要消除系统误差。

准确度用绝对误差或相对误差表示。绝对误差是指实验测得的数值与真实值之间的差值;相对误差指绝对误差与真实值的百分比。即

$$\text{绝对误差} = \text{测定值} - \text{真实值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}} \times 100\%$$

绝对误差与被测量的大小无关,而相对误差却与被测量的大小有关。一般来说,若被测量的量越大,相对误差越小。一般用相对误差来反映测定值与真实值之间的偏离程度比用绝对误差更为合理。

3. 精密度与偏差 精密度系指在一定条件下重复分析同一样品所得测定值的一致程度,即测量结果的再现性,由分析的偶然误差决定。

通常被测量的真实值很难准确知道,因此,一般只能用多次重复测量结果的平均值代替真实值。这时单次测量结果与平均值之间的偏离就称为偏差。与误差一样,偏差也有相对偏差与绝对偏差。

绝对偏差 = 单次测定值 - 平均值

相对偏差 = $\frac{\text{绝对偏差}}{\text{平均值}} \times 100\%$

$$\bar{d} = \frac{\sum |\bar{x} - x_i|}{n}, R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% (\bar{d} \text{ 为平均偏差}, R\bar{d} \text{ 为相对平均偏差})$$

从相对偏差的大小可以反映出测量结果再现性的好坏,即测量的精密度。相对偏差小,则视为再现性好,即精密度高。在一般的化学实验中,一般可以用平均偏差或相对平均偏差表示。

4. 提高准确度的方法 为了提高测量结果的准确度。应尽量减少系统误差、偶然误差和过失误差。认真仔细地进行多次测量,取其平均值作为测量结果,这样可以减少系统误差。减少系统误差的方法一般有:校正测量仪器与测量方法、空白试验与对照试验。

六、医用化学常用仪器及装置简介

(一) 天平

在定量分析中,精确称取基准物质标定标准溶液,或称取分析样品,都必须使用分析天平。分析天平的构造精巧,灵敏度高,必须正确操作。称量正确与否,将直接影响实验结果的准确性。下面介绍两种常用的分析天平。

1. 电光天平

(1) 天平的构造和功能:电光天平的构造如图 1-1 所示。电光天平是根据杠杆原理设计的,电光天平应放在水平及坚固的水泥台上,要避免靠近热源或阳光照射。为了防止潮湿、灰尘浸入和空气流冲击,分析天平装于玻璃匣内,并在匣内放硅胶或其他干燥剂。天平匣下面有三个足,旋动前面二足,根据水平仪调整天平,使其处于水平位置。

电光天平可准确称量至万分之一克(0.0001g)。最高载重量一般为 200g。它的中央为天平柱,柱的顶端有一块由玛瑙制成磨光的平板。在天平梁的中央,嵌有棱角向下的三棱体(支点刀)。这三棱体在称量工作状态时才放在平板上。天平梁两端的三棱体则棱角朝上,各悬一个蹬形架,天平盘即挂于蹬形架上。在关上升降枢纽时,天平梁及天平盘就被托起,三棱体与平板脱离,整个天平就被架起。当顺时针方向启动升降枢纽时,天平梁就会摆动或倾斜。天平的灵敏度,主要靠三棱体的尖锐程度。为了保护天平,减少棱角磨损,只有在看指针摆动时才启动升降枢纽,其余所有时间都应把升降枢纽关上,使天平架起。

为了便于观察天平盘中哪一边较重,天平梁向哪一边倾斜,在天平梁中间装有指针,若右边较重,天平梁向右倾斜,指针则向左,指针恒指向轻的一侧。天平梁两端装有两个带螺旋的小轴,来回转动螺丝,可消除二臂不等重的误差,调节天平的零点。较小的零点调节,可由底座下部微动调节杆来调节。

电光天平在天平支柱两旁固定两个有底无盖的金属圆筒,在两个蹬钩上各挂一个有盖

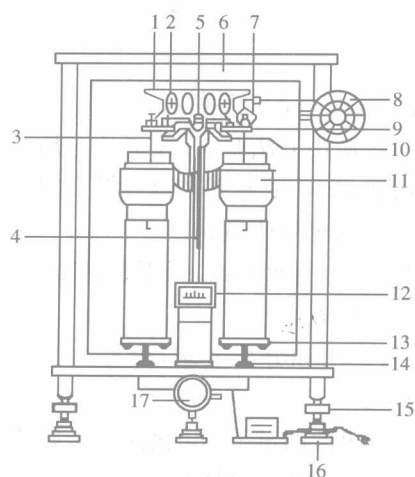


图 1-1 电光分析天平示意图

- 注:1. 横梁 2. 天平螺丝 3. 蹬型架 4. 指针 5. 支点刀
6. 框罩 7. 环码 8. 指数盘 9. 天平柱 10. 托叶(即梁托)
11. 阻尼筒 12. 投影屏 13. 称盘 14. 盘托 15. 螺旋脚
16. 脚垫 17. 升降枢纽

无底的金属圆筒。挂着的圆筒恰好悬在固定的圆筒里面而互不相碰,构成阻尼盒。当天平摆动时,由于盒内空气的阻力,促使天平很快停止摆动,使称量进程加快。

大砝码(1g 以上)用镊子夹取。几百毫克到 10mg 的砝码都做成环码。环码是利用一个特殊装置的旋转器(指数盘)加在右边蹬形架上的骑放环码的横杆上。指数盘上刻有数字,可以直接读出所加环码的重量,如图 1-2 所示的读数 230mg。10mg 以下,可由投影屏上直接读出。在指针下端固定一个透明的小标尺,标有 0~10 的刻度,每个大格相当于 1mg,每大格又分十小格,每小格相当于 0.1mg。如图 1-3 所示的读数为 1.2mg。

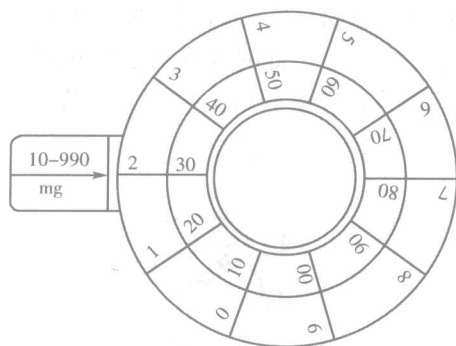


图 1-2 旋转器上的指数盘

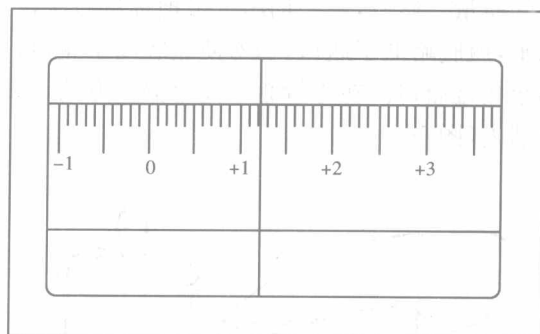


图 1-3 投影屏上的读数

(2) 分析天平使用规则

1) 称量物置左盘中央,砝码置右盘中央,整齐排列。只有在架稳天平时,才能取放重物,加减砝码或环码。

2) 启动升降枢纽用左手。看过指针摆动后立即关上,将天平架起。