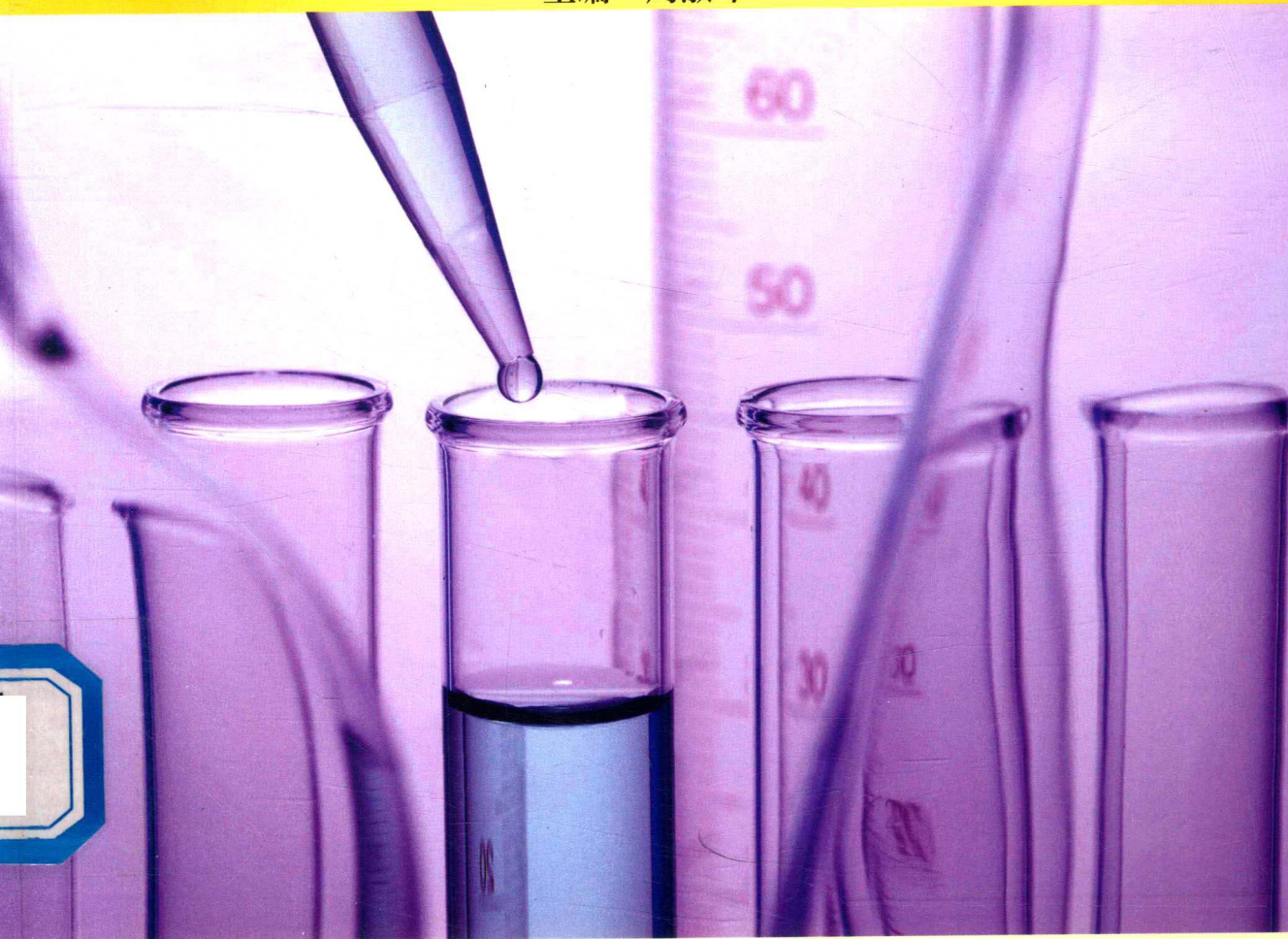


药用基础化学实训指导

YAOYONG JICHU HUAXUE SHIXUN ZHIDAO

主编 周淑琴



 复旦大学出版社

药用基础化学实训指导

YAOYONG JICHU HUAXUE SHIXUN ZHIDAO

主 编 周淑琴

编 者 (按姓氏汉语拼音排序)

陈群力 杜文炜 李 瑾 刘晓睿
陆 叶 唐 浩 熊野娟 姚 虹
张宜凡 张一芳 赵 梅 周淑琴

图书在版编目(CIP)数据

药用基础化学实训指导/周淑琴主编. —上海:复旦大学出版社,2014.8
ISBN 978-7-309-10880-4

I. 药… II. 周… III. 药物化学-高等职业教育-教学参考资料 IV. R914

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 166130 号

药用基础化学实训指导

周淑琴 主编

责任编辑/魏 岚

复旦大学出版社有限公司出版发行

上海市国权路 579 号 邮编:200433

网址:fupnet@fudanpress.com <http://www.fudanpress.com>

门市零售:86-21-65642857 团体订购:86-21-65118853

外埠邮购:86-21-65109143

上海春秋印刷厂

开本 787×1092 1/16 印张 9.5 字数 220 千

2014 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

ISBN 978-7-309-10880-4/R·1405

定价:28.00 元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社有限公司发行部调换。

版权所有 侵权必究

根据教育部《关于加强高职高专教育教材建设的若干意见》和《上海高等教育内涵建设“085”工程实施方案》的文件精神,编写组在药学专业指导委员会的指导下,以充分体现“就业为导向、能力为本位”的职业教育理念,体现以应用为目的,以必需、够用为度,以讲清概念、强化应用为教学重点,培养知识型、发展型的药学技能人才为目的,依据药学专业的人才培养方案及无机化学、分析化学和药用有机化学课程标准编写了本教材。

编写工作从对药物制剂企业、医药营销公司、医院药房等企事业单位的药物制剂、药物检测、药品销售、药物调剂和临床用药等职业岗位的分析入手,梳理出岗位所需要的工作任务,提炼出岗位所需的知识、技能和素养的要求,并对接职业资格证书四级的医药商品购销员、药物分析工、药物制剂工的鉴定。

本教材共计7个模块,分别是实训安全知识、实验数据处理、实训基础操作、滴定液的配制和标定、药物制备和提取、理化性质的鉴别和药物的含量测定。每个模块都选择典型的、与职业岗位密切相关的工作任务作为实训任务,每个实训任务都列有工作目标、工作前准备、工作依据、工作步骤、工作记录 and 数据处理及工作后思考,并要求学生在实训前和实训中两个阶段完成。书后附有针对不同实训内容的实训报告格式,以供参考。

在本教材的编写过程中,我们得到了上海医药集团股份有限公司中央研究院、药物分析工考评员丁桂英老师给予了大力支持并审稿。在此,我们致以深切的谢意!

由于编者水平有限,编写时间有限,书中难免仍有不足,恳请读者和教育界同仁予以批评指正。

编者

2014年8月

模块一 实训安全知识	1
------------------	---

模块二 实验数据处理	5
------------------	---

任务一 检验误差	5
任务二 有效数字及运算	8
任务三 工作记录和实训报告	12

模块三 实训基础操作	15
------------------	----

任务一 玻璃仪器的洗涤、干燥和保管	15
任务二 称取试样	20
任务三 塞子钻孔和简单玻璃工操作	21
任务四 滴定分析仪器的使用 and 校准	24
任务五 滴定操作	34
任务六 配制和稀释溶液	36

模块四 滴定液的配制和标定	40
---------------------	----

任务一 配制和标定的操作要点	40
任务二 配制和标定氢氧化钠滴定液	45
任务三 配制和标定盐酸滴定液	48
任务四 配制和标定高氯酸滴定液	50
任务五 配制和标定硝酸银滴定液	52
任务六 配制和标定 EDTA 滴定液	54
任务七 配制和标定硫代硫酸钠滴定液	57
任务八 配制和标定碘滴定液	59
任务九 配制和标定高锰酸钾滴定液	62

模块五 药物制备和提取	65
-------------------	----

任务一 常压蒸馏法分离工业乙醇	65
任务二 水蒸气蒸馏法提纯药物	67

任务三	减压蒸馏法提纯乙酰乙酸乙酯	69
任务四	液-液萃取法提纯化合物	72
任务五	重结晶法精制药品	74
任务六	乙酸乙酯的制备	76
任务七	咖啡因的提取	79

模块六 理化性质的鉴别 81

任务一	测定药物的熔点	81
任务二	测定药品的比旋度	85
任务三	测定液态药品的折射率	88
任务四	考察电解质溶液的性质	91
任务五	验证烃的化学性质	95
任务六	验证醇、酚、醚的化学性质	98
任务七	验证醛和酮的化学性质	100
任务八	验证羧酸的化学性质	102
任务九	验证羧酸衍生物和取代羧酸的化学性质	104
任务十	验证糖类的化学性质	105
任务十一	验证胺和尿素的化学性质	107
任务十二	验证氨基酸及蛋白质的化学性质	109

模块七 药物的含量测定 112

任务一	含量测定的流程和计算	112
任务二	测定消毒防腐药苯甲酸的含量	116
任务三	测定消毒防腐药硼砂的含量	118
任务四	测定降糖药甲苯磺丁脲片的含量	120
任务五	测定抗酸药碳酸氢钠片的含量	122
任务六	测定氨茶碱注射液的含量	123
任务七	测定抗凝血药枸橼酸钠的含量	125
任务八	测定电解质补充药氯化钠注射液的含量	127
任务九	测定补钙药葡萄糖酸钙片的含量	129
任务十	测定维生素 C 注射液的含量	130
任务十一	测定解热镇痛药安乃近片的含量	132

附录 135

附录 1	药物检测类实训报告	135
附录 2	药物制备提取类实训报告	137
附录 3	药物鉴别类实训报告	140

参考文献 143

实训安全知识

药·用·基·础·化·学·实·训·指·导

药用基础化学是培养药学专业学生基础技能的一门课程。学生通过实训,可在基本操作方面获得较全面的训练;验证、巩固、充实重要理论和概念,并积极扩大应用范围和寻找新的方法。通过平时训练、实训报告、操作技能考核等综合考评,学生可更好地适应职业岗位的需要;并具备从事药学工作的基本技能及观察、分析和解决问题的能力;培养理论联系实际、实事求是的工作作风,以及良好的工作习惯和严谨的科学态度。

为培养严谨的科学作风和科学态度,养成良好的工作习惯,掌握实训方法,并能有效地维护人身和实训室的安全,确保实训的顺利进行,教师和学生进入实训室或进行操作时,必须严格遵守实训室规则。

一、实训室工作守则

实训室工作者应该具有严肃认真的工作态度,科学严谨、精密细致、实事求是的工作作风,整齐、清洁的良好实训习惯。为此应做到以下几点。

(1) 应保持整洁、安静和良好的实训秩序,进入实训室应穿白工作服,严禁大声喧哗,严禁在实训室吸烟、吃零食或将食品、餐具带进实训室。

(2) 实训前,必须认真预习,明确实训目的、要求,掌握操作步骤、基本原理及注意事项,写好实训预习报告。指导教师应随时抽查学生预习情况,对没有做预习的学生,教师有权停止其实训,令其完成预习后再做。

(3) 实训开始时,应先检查仪器、药品是否齐全,如有缺损应及时向教师报告,予以调整补齐。实训时要认真操作,仔细观察各种现象,做好实训记录。做完实训后,应将实训原始记录交指导教师审阅后,方可离开实训室。

(4) 使用药品、试剂时,不允许挪动试剂的位置,防止张冠李戴、试剂相互污染。不能用手直接取用药品和试剂,不得入口,取用有毒药品更要小心,不得接触伤口。取出但未用完的药品和试剂不能放回原试剂瓶中,应倾倒在教师指定的容器中。实训时所产生的有毒或腐蚀性废物、污水等要妥善排出或集中深埋,严格按环保部门规定处理,严禁随地抛弃。

(5) 天平室内应保持安静,不许大声喧哗。尽量不要在天平室来回走动。进、出天平室时,脚步和动作要轻。与称量无关的物品不能带入天平室。

(6) 实训应严格按照操作规范进行。使用强酸、强碱、强氧化腐蚀性及有毒物质时,应注意自身和周围其他人的安全。应爱护公物,小心使用仪器和设备,注意节约用水和用电。

(7) 实训台面要保持整洁,仪器放置有条理。公用仪器、试剂不准随意挪动位置,使用

后放回原位。

(8) 实训完毕后,要认真清点、整理好仪器、药品及其他设备,玻璃仪器要刷洗干净,摆放整齐并记录仪器使用情况。实训室内的物品未经指导教师许可不准带出实训室。

(9) 熟悉灭火器材、沙箱及药箱等的放置地点和使用方法,安全用具要妥善保管,不准移作他用。

(10) 严格值日生制度。值日生应认真打扫卫生,检查水、电。经实训教师检查合格后,值日生方可离开实训室。

二、实训室的安全知识

(一) 实训室的安全及突发事件的预防

实训所用原料、试剂种类繁多,经常要使用易燃、易爆、有毒和强腐蚀性的化学药品,若使用不当,就有可能引发火灾、爆炸、中毒、烧伤等事故。同时,实训中大部分使用的是玻璃仪器,还经常使用电器设备、煤气等,因其自身性质也增加了实训中一些潜在的危险性。若实训者使用不当,也会发生事故。为了对各类突发事件和事件做出及时的响应和处理,有效地控制事态的发展,尽可能地减少伴随的灾害损失和伤害,将发生事故造成的损失降低到最低限度。实训者必须熟练地处理现场触电、现场火灾和化学品烧伤等事故的方法。

1. 现场触电应急处理预案 首先要使触电者迅速脱离电源,越快越好。触电者未脱离电源前,救护人员不准用手直接接触及伤员。

使触电者脱离电源方法:①切断电源开关;②若电源开关较远,可用干燥的木棒、竹竿等挑开触电者身上的电线或带电设备;③可用几层干燥的棉布将手包住,或者站在干燥的木板上,拉触电者的衣服,使其脱离电源。

触电者脱离电源后,应视其神志是否清醒,采用不同的方法。神志清醒者,应使其就地躺平,严密观察,暂时不要站立或走动;神志不清者,应就地仰面平躺,且确保气道通畅,并用5 s时间,呼叫伤员或轻拍其肩膀,判定伤员是否意识丧失。禁止摇动伤员头部呼叫伤员。抢救人员应立即就地坚持用人工心肺复苏法正确抢救伤员,并设法联系医务部门紧急救治。

2. 现场火灾应急处理预案 发现火灾事故时,要及时向实训中心管理员及公安消防部门“119”电话报警,并立即切断电源。报警时,讲明发生火灾或爆炸的地点,燃烧物质的种类和数量,火势情况,报警人姓名、电话等详细情况。根据火灾类型,应采用不同的灭火器材进行灭火。化学类实训室发生的火灾一般为易燃可燃液体、易燃气体和油脂类等化学品的火灾和带电电气设备火灾。

(1) 化学药品火灾扑救方法:立即切断可燃液体的来源,同时将燃烧区容器内可燃液体排至安全地区,并用水冷却燃烧区可燃液体的容器壁,减慢蒸发速度;及时使用大剂量泡沫灭火器、干粉灭火器将液体火灾扑灭。对于可燃气体应关闭可燃气管阀门,防止可燃气体发生爆炸,然后选用干粉、卤代烷、二氧化碳灭火器灭火。

(2) 带电电气设备火灾扑救方法:应切断电源后再灭火。因现场情况及其他原因,不能断电,需要带电灭火时,应使用沙子或干粉灭火器,不能使用泡沫灭火器或水。

(3) 烧伤急救处理:①烧伤发生时,伤员用冷水冲洗,或伤员自己浸入附近水池浸泡,防止烧伤面积进一步扩大。②衣服着火时,应立即脱去并用水浇灭或就地躺下,滚压灭火。冬



天身穿棉衣时,有时明火熄灭,暗火仍燃,衣服如有冒烟现象应立即脱下或剪去以免继续烧伤。身上起火不可惊慌奔跑,以免风助火旺;也不要站立呼叫,免得造成呼吸道烧伤。③烧伤经过初步处理后,要及时将伤员送往就近医院进一步治疗。

3. 化学品烧伤事故应急处理预案 实训过程中若不慎将酸、碱或其他腐蚀性药品溅在身上,应立即用大量的水进行冲洗,冲洗后相应地用苏打(针对酸性物质)或硼酸(针对碱性物质)进行中和。并及时向指导老师报告,指导老师应视情况将其送入医院就医。

(二) 实训室“三废”的处理

实训室“三废”的处理是指对从实训中产生的废气、废液、废渣的处理。如果对其不加处理而任意排放,不仅污染周围空气、水源和环境,造成公害,而且“三废”中的有用或贵重成分未能回收,在经济上也是损失,因而,必须进行回收和综合利用。

1. 废气 实训中产生少量有毒有害气体的实验,可以在通风橱中进行,有毒有害气体通过排风设备被排至室外,被大量的空气稀释,确保室内空气不被污染;产生大量的有毒有害气体的实验,必须有吸收或处理的措施。例如, Cl_2 , H_2S , SO_2 等酸性气体用碱液吸收后排放; NH_3 用硫酸溶液吸收后再排放。

2. 废液 实验中产生的废酸和废碱,分别倒入废酸桶和废碱桶,然后分别用含碱的废液和含酸的废液中和,剩余的酸或碱可用 NaOH 或 H_2SO_4 中和,用 pH 试纸调至 pH 值为 6~8 后倒入废液桶,再集中处理。对可以回收利用的溶剂应及时回收。

3. 废渣 实训时产生的玻璃碎片、夹带滤渣的滤纸、碎瓷片、火柴棒等,可以作为一般的生活垃圾处理。用过的空试剂瓶、污桶等交学校有关部门统一处理。

三、化学试剂的级别、选择、使用和保管

化学试剂有一定的级别和规格,不同级别和规格的化学试剂纯度不同,用途各异。化学试剂的纯度对分析结果准确度的影响很大,不同的分析工作对试剂纯度的要求也不同。因此,必须了解化学试剂的性质、类别、用途等方面的知识,以便合理选择、正确使用、妥善管理。

(一) 化学试剂的级别

化学试剂的级别是以其中所含杂质多少来划分的,常用的有 3 个等级。其级别和适用范围如表 1-1 所示。

表 1-1 化学试剂的等级标志及适用范围

等 级	中文标志	符 号	标签颜色	适用范围
一级品	色谱纯	G. R	绿色	纯度很高,适用于精密分析工作和科研工作
二级品	分析纯	A. R	红色	纯度较高,适用于一般的分析工作和科研工作
三级品	化学纯	C. P	蓝色	纯度较低,适用于一般化学试验

此外,还有基准试剂、光谱纯试剂、色谱纯试剂等。基准试剂的纯度相当于或高于优级纯试剂,主要用作滴定分析中的基准试剂,也可用于直接配制滴定液。光谱纯试剂的杂质低于光谱分析法的检测限,主要用作光谱分析中的标准物质。色谱纯试剂的杂质低于色谱分

析法的检测限,主要用作色谱分析中的标准物质。

(二) 化学试剂的选用

化学试剂的纯度越高,价格越贵。因此,应根据分析任务、分析方法和对分析结果准确度的要求等,选用不同等级的化学试剂,既不要超级别而造成不必要的浪费,也不要随意降低级别而影响分析结果的准确度。例如,滴定分析中常用的滴定液,一般应选用分析纯试剂配制,再用基准试剂进行标定。滴定分析所用的其他试剂一般为分析纯试剂。

(三) 化学试剂的使用和保管

化学试剂使用不当或保管不善,极易发生变质或被污染,将会影响分析结果的准确度,甚至造成实训的失败。因此,必须按要求使用和保管化学试剂。

(1) 使用试剂前要认清标签,取用时不可将瓶盖随意乱放,应将瓶盖倒放在干净的地方,取用后应立即盖好,以防试剂被其他物质污染。

(2) 固体试剂应用洁净干燥的药勺取用,液体试剂应用干净的量筒或烧杯量取,量取时试剂瓶标签朝上。多余的试剂不准放回原试剂瓶中,以防污染试剂。

(3) 易氧化(如氯化亚锡、亚铁盐等)、风化或潮解的试剂(如 AlCl_3 , NaOH 等),使用后应重新用石蜡密封瓶口;易受光分解的试剂(如 KMnO_4 , AgNO_3 等),应保存在暗处;易受热分解的试剂和易挥发的试剂应保存在阴凉处。

(4) 受光、热、空气、水或撞击等外界因素的影响,可能引起燃烧、爆炸的(如金属钠、乙醇等)试剂,或具有强腐蚀性(如 H_2SO_4 等)、剧毒性的试剂(如 NaCN , As_2O_3 , HgCl_2 等)必须按有关规定,安全使用,妥善保管。

实验数据处理

药·用·基·础·化·学·实·训·指·导

任务一 检验误差

在定量分析过程中,由于受到很多确定的或不确定的因素影响,使得测量结果偏离真实值,因此,测量误差是客观存在的。为了获得尽可能准确可靠的分析结果,必须分析产生误差的原因,估计误差的大小,用统计学方法处理实验数据,并采取适当的方法减少各种误差,提高分析结果的准确性。

一、误差和误差的分类

误差是指测定值与真实值之差。根据误差的性质和产生因素,可将其分为系统误差和偶然误差。

1. 系统误差 系统误差又称为可测误差,是由于某些确定因素所造成的。例如,仪器不够精确、试剂不纯、分析方法不完善、操作者的因素等引起误差。这些因素使得测定结果经常偏高或偏低。因此,系统误差有固定的大小、正误差和负误差出现的机会相等,是可测的,也是可以消除的。

根据系统误差的性质和产生的原因,可将其分为以下几类。

(1) 方法误差:由于分析方法本身不完善所造成的误差。例如,在滴定分析中,反应不完全、干扰离子影响、滴定终点与化学计量点不符等;在重量分析中,沉淀的溶解损失、共沉淀和后沉淀、灼烧时沉淀的分解或挥发等。

(2) 仪器和试剂误差:由于仪器本身不够精确、试剂不纯、蒸馏水含有被测物质或干扰物质所造成的误差。例如,砝码质量、容量仪器未经校正;试剂或基准物质纯度不够等。

(3) 操作误差:由于分析人员操作引起的误差。例如,称样时未注意样品吸湿,在洗涤沉淀时用水过多,滴定终点判断不当等。

(4) 主观误差:由于分析人员本身的主观因素所造成的误差。例如,滴定终点颜色判断,有人偏深,有人偏浅;滴定管读数,有时偏高,有时偏低;对同一试样多次重复测定,为了使测定结果重现性好些,在读数时有时带有主观倾向性等。

2. 偶然误差 偶然误差又称为不可测误差,是由测定过程中一些偶然因素引起的。如操作环境偶然变化、仪器性能的微小波动等。偶然误差不能修正,也不能完全消除。在检验

过程中,按照操作规程正确操作,严格控制实验条件,对同一试样进行多次(一般 3~5 次)重复测定,取平均值作为分析结果,可以减小偶然误差。

3. 过失误差 过失误差是由于分析人员的差错引起的。例如,加错试剂、溶液溅失、读错数字、写错数据等。这些由于分析人员粗心大意、错误操作引起的失误,不属于误差之列,由此得到的实验数据必须剔除。也可以通过加强操作者的工作责任心加以避免。

二、误差的表示

在药物检验工作中常用的误差表示方法有下列几种。

1. 绝对偏差(d) 绝对偏差是个别测定值(X_i)与平均值($\bar{X}$)的差值,即:

$$d = \text{测得值} - \text{平均值} = X_i - \bar{X}$$

2. 平均绝对偏差($\bar{d}$) 是各次测定绝对偏差绝对值的平均值,即:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n}$$

3. 相对平均偏差($R\bar{d}$) 是平均偏差占平均值的百分率,即:

$$R\bar{d} = \frac{\text{平均绝对偏差}}{\text{平均值}} \times 100\% = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\%$$

4. 标准偏差(S)和相对标准偏差(RSD) 用统计方法处理数据时,常用标准偏差(S)和相对标准偏差(RSD),更能反映个别偏差较大的数据对测定结果重现性的影响。

(1) 标准偏差(S):标准偏差反映一组测定数据的离散程度,即:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

式中: n 为一组数的个数; X_i 为一组数的第几个数值; $\bar{X}$ 为一组数的平均值。

(2) 相对标准偏差(RSD):是标准偏差占平均值的比值,即:

$$RSD = \frac{\text{标准偏差}}{\text{平均值}} \times 100\% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$$

【实例分析】 标定 NaOH 溶液浓度,4 次平行测定结果为:0.104 1 mol/L, 0.104 3 mol/L, 0.103 9 mol/L, 0.104 4 mol/L, 计算 NaOH 溶液平均浓度、绝对偏差 d 、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差 S 和相对标准偏差 RSD 。

解:

$$\text{NaOH 溶液平均浓度 } \bar{X} = \frac{0.104\ 1 + 0.104\ 3 + 0.103\ 9 + 0.104\ 4}{4} = 0.104\ 2 \text{ mol/L}$$

$$\text{绝对偏差 } d_1 = 0.104\ 1 - 0.104\ 2 = -0.000\ 1 \text{ mol/L}$$



绝对偏差 $d_2 = 0.1043 - 0.1042 = 0.0001 \text{ mol/L}$

绝对偏差 $d_3 = 0.1039 - 0.1042 = -0.0003 \text{ mol/L}$

绝对偏差 $d_4 = 0.1044 - 0.1042 = 0.0002 \text{ mol/L}$

$$\begin{aligned}\text{平均偏差 } \bar{d} &= \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n} \\ &= \frac{|-0.0001| + |0.0001| + |-0.0003| + |0.0002|}{4} \\ &= 0.0002 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

$$\text{相对平均偏差 } R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.0002}{0.1042} \times 100\% = 0.2\%$$

$$\begin{aligned}\text{标准偏差 } S &= \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(-0.0001)^2 + (0.0001)^2 + (-0.0003)^2 + (0.0002)^2}{4-1}} \\ &= 0.00023 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

$$\text{相对标准偏差 } RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.00023}{0.1042} \times 100\% = 0.22\%$$

在表示相对平均偏差和相对标准偏差时,一般保留 1 位有效数字,最多取 2 位有效数字,一般采用只进不舍,即将偏差看大一些。

在容量分析中,对误差要求小些,容量分析法相对偏差 $\leq 0.2\%$,重量法 $\leq 0.5\%$,滴定液的标定与复标 $\leq 0.1\%$ 。

三、准确度与精密度的关系

准确度是指测量值与真实值接近的程度。它表示测定结果的正确性,准确度的高低用误差值的大小来衡量,误差值越小,准确度越高;反之,准确度越低。

精密度是指一组平行测量的各测量值之间互相接近的程度。它表示测量值的重复性和再现性。精密度的高低用偏差的大小来衡量,偏差愈小,精密度愈高。

例如,甲、乙、丙、丁 4 人同时测定阿司匹林的含量(真实值为 90.36%),分别进行 4 次平行实验,测定结果如图 2-1 所示。

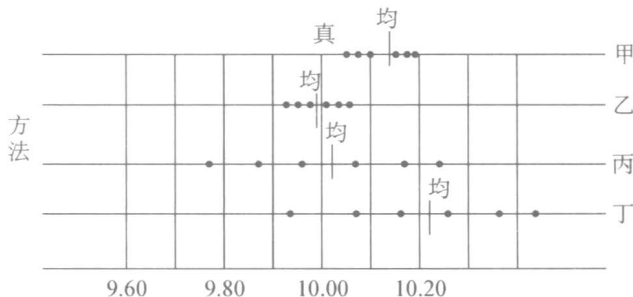


图 2-1 不同分析人员测定结果分布图



由 4 人的测定结果可见,甲测定的精密度很高,但准确度并不高;乙测定的精密和准确度都很高,结果可靠;丙测定的精密度很差,虽然平均值接近真值,但这是由于正负误差抵消,属于偶然巧合,是不可靠的;丁测定的精密和准确度都很差。

从上例分析可知,高精密度是获得高准确度的前提条件;但精密度好,准确度不一定高。只有在消除系统误差的前提下,精密度好,准确度才高。

四、提高分析结果准确度的方法

准确度表示测定结果的正确性。要获得正确的分析结果,必须尽可能减少测定过程中的误差。减少误差的主要方法有以下几种。

1. 选择适当的分析方法 不同的分析方法,有不同的灵敏度和准确度。一般来说,常量组分的测定选择化学分析法;微量组分或痕量组分的测定则选择仪器分析法。

2. 减少测量误差 天平称量的绝对误差和容量仪器刻度的误差都是一定的,要使称量和体积测量的相对误差小,称取试样量和量取体积不能太小。

3. 减少系统误差

(1) 对照试验:是指用已知含量的标准品代替待测试样,在完全相同的条件下进行实验来对照,是检查系统误差的有效方法。

(2) 空白试验:是指在不加供试品或以等量溶剂替代供试液的情况下,按同法操作所得的结果。例如,含量测定中的“并将滴定的结果用空白试验校正”,是指按供试品所耗滴定液的量($V_{\text{供}}$)与空白试验中所耗滴定液的量($V_{\text{空}}$)之差($V_{\text{供}} - V_{\text{空}}$)进行计算。这样可以消除试剂、纯化水或器皿等带入的误差。

(3) 校准仪器:仪器不准确产生的误差可通过校准仪器来减小。例如,砝码、滴定管、移液管和容量瓶等,在定量分析中,都必须进行校正,并在计算结果中采用校正值。

4. 减少偶然误差 增加重复测定次数,取测量值的算术平均值作为测定结果,可以减少偶然误差。

任务二 有效数字及运算

在定量分析中,实验数据的记录和运算结果要保留多少位数不是任意的,应根据测量仪器、分析方法的准确程度来确定。

一、有效数字的定义

1. 有效数字 有效数字是指在分析工作中实际能测量得到的、有实际意义的数值,包括所有准确测量的数字和最后 1 位不确定的数字。不确定的数字(或称可疑数字)是根据测量仪器的准确度来估计,在记录数据时,不确定的数字只能保留 1 位。

例如,万分之一的分析天平称得某药品质量为 0.130 5 g,在这些数字中,0.130 是准确无误的,但最后一位“5”是不准确的,可能有 ± 0.1 mg 的误差,即其实际质量是在(0.130 5 $\pm$



0.000 1)g 范围内的某一数值。

又如:使用 10 ml 移液管量取 10 ml 溶液时,应写成 10.00 ml,即 4 位有效数字。

再如:甲、乙、丙、丁 4 人读取滴定管上的刻度数据分别为:甲 23.43 ml、乙 23.42 ml、丙 23.44 ml、丁 23.43 ml。“23.4”是从滴定管刻度准确无误读取的,但 0.03 ml、0.02 ml、0.04 ml、0.03 ml 是根据滴定管刻度误差 ± 0.01 ml,在滴定管最小刻度之间估计的。

2. 有效位数 有效位数是指确定不确定的数字的位置。这个位置确定后,其后面的数字均为无效数字。确定有效位数应注意以下几点。

(1) 在数字(1~9)中间或之后的“0”是有效数字,如 20.10 ml 中 2 个“0”均为有效数字,有效数字为 4 位;在数字(1~9)之前的“0”不是有效数字,如 0.000 23 前面 4 个“0”都不是有效数字,只起定位作用,有效数字为 2 位,可写成 2.3×10^{-4} 。

(2) 有效数字的首位数字为 8 或 9 时,其有效位数可以多计 1 位。例如,95% 与 115%, 都可以看成是 3 位有效位数;99.0% 与 101.0% 都可以看成是 4 位有效数字。

(3) 对数有效数字的位数只取决于小数点后面数字的位数;整数部分只相当原数值的方次,不是有效数字。例如, $\lg(1.6 \times 10^3) = 0.204 12 + 3 = 3.204 12$, 3 相当 $\lg 10^3$, 不是有效数字;1.6 是 2 位有效数字, $\lg 1.6$ 的结果也应取 2 位有效数字 0.20, 所以 $\lg(1.6 \times 10^3)$ 结果应是 3.20。

(4) 在分析化学中常遇到 pH, pM, $\lg K$ 等对数值,其有效数字位数取决于小数部分数字的位数(整数部分只代表该数的方次),如 $\text{pH} = 10.28$, 换算为 H^+ 浓度时,应为 $[\text{H}^+] = 5.2 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ (是 2 位,而不是 4 位)。又如 $\text{pH} = 12.68$, $\text{pK}_a = 10.75$, 有效数字均为 2 位,而不是 4 位。

(5) 不能因为变换单位而改变有效数字的位数。例如,0.034 5 g 是 3 位有效数字,用毫克表示应为 34.5 mg,用微克表示则为 $3.45 \times 10^4 \mu\text{g}$,而不能写成 34 500 μg 。

3. 有效数字中“0”的意义 “0”在有效数字中可有数字定位或有效数字双重作用(表 2-1)。

表 2-1 “0”在有效数字中的作用

数 字	有效数字的位数	说 明
1.000 8, 318.10	5 位	数字之间和小数点后末尾的“0”是有效数字
0.100 0, 10.98%	4 位	
54, 0.004 0	2 位	
0.038 2, 1.98×10^{-10} , 4.50×10^3	3 位	数字前面所有的“0”只起定位作用
0.05, 2×10^5	1 位	
3 600, 100	不明	以“0”结尾的正整数,有效数字位数不清
自然数 e, π	无限	非测量所得是自然数,其有效位数为无限

二、有效数字修约规则

有效数字修约遵循“四舍六入五留双”原则,该原则规定如下。

(1) 被修约数字首位小于或等于 4 时,舍去;等于或大于 6 时,则进位。例如,1.354 8 和 12.801 修约为 3 位有效数字,分别应写成 1.35 和 12.8。



(2) 被修约数字首位等于 5 时,若 5 后还有不全为 0 的数字,则进位。5 后无数字或全为 0,则看 5 前一位是奇数还是偶数,若为奇数,则进位;若为偶数则舍去。例如,1.355 01 修约为 3 位有效数字应写成 1.36;1.355 0 和 12.85 修约为 3 位有效数字应写成 1.36 和 12.8。

(3) 修约要一次完成,不能分多次修约。例如,1.354 8 修约为 3 位有效数字,不能先修约为 1.355,再修约为 1.36。

三、有效数字计算规则

在计算分析结果时,每个测量值的有效数字位数可能不同,每个测量值的误差都会传递到分析结果。为了确保分析结果数字的准确性,要遵守有效数字的运算规则。

1. 加减运算 几个测量值相加或相减结果以小数后位数最少的数据为准。

例如, $0.012\ 1 + 25.64 + 1.057\ 82 = 0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$,有效数字位数取决于小数点后位数最少的数据“25.64”的位数。

2. 乘除运算 几个测量值相乘或相除结果是以有效数字最少的数据为准。

例如, $0.012\ 1 \times 25.64 \times 1.057\ 82 = 0.012\ 1 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$,有效数字位数取决于位数最少的数据“0.012 1”的位数。

$$\pm \frac{1}{121} \times 100\% = \pm 0.8\%, \text{有效数字位数取决于位数最少的数字的位数。}$$

$$\pm \frac{1}{2\ 564} \times 100\% = \pm 0.4\%, \text{有效数字位数取决于位数最少的数字的位数。}$$

$$\pm \frac{1}{105\ 782} \times 100\% = \pm 0.009\%, \text{有效数字位数取决于位数最少的数字的位数。}$$

注意:

(1) 在乘除运算中,如果遇到 9 以上的大数(9.00, 9.86 等),它们的相对误差绝对值约为 0.1%,与 10.06, 12.08 这些 4 位数有效数字的数值的相对误差绝对值接近,故通常将这些 9 以上的大数当做 4 位有效数字的数值处理。

(2) 如果没有误差数字参与计算,就不按此规则运算。例如,每个称量瓶 9.3 g,5 个称量瓶总质量为 $5 \times 9.3 = 46.5\ \text{g}$,因为 5 是无误差数字。

(3) 在计算过程中,为提高计算结果的可靠性,可暂时多保留 1 位数字,而在得到最后结果时,则应舍弃多余的数字。

(4) 在实际测定中,当被测组分含量大于 10% 时,一般要求结果有 4 位有效数字;在 1% ~ 10% 时,结果要 3 位有效数字;小于 1% 时,结果只要 2 位有效数。

【练习】

一、单项选择题(在 A, B, C, D 4 个选项中,选择最合适的)

1. 某样品分析结果的准确度不好,但精密度好,可能是()

A. 操作失误 B. 记录有差错 C. 使用试剂不纯 D. 测定次数太少

2. 在滴定分析中,若试剂含少量待测组分,消除误差的方法是()

A. 校准仪器 B. 空白试验 C. 对照试验 D. 鉴别试验



3. 在不加试样的情况下,按测定试样待测组分相同的测定方法、条件和步骤进行的试验,称为()
A. 对照试验 B. 空白试验 C. 平行试验 D. 预试验
4. NaOH 滴定液的浓度为 0.1010 mol/L,它的有效数字为()
A. 1 位 B. 2 位 C. 3 位 D. 4 位
5. 0.030 50 修约为 2 位有效数字应写成()
A. 0.03 B. 0.030 C. 0.031 D. 0.030 5
6. 4 人分别测定某样品的含量,试样称取 2.135 g,下列 4 份报告结果合理的是()
A. 4.163 4% B. 0.163% C. 4.16% D. 4.2%
7. $213.64 + 4.4 + 0.324 4$ 的计算结果有效数字应取()
A. 1 位 B. 2 位 C. 3 位 D. 4 位
8. $(2.236 \times 1.158\ 139\ 7)/(1.040 \times 0.200)$ 的结果应为()
A. 12 B. 12.4 C. 12.5 D. 12.45
9. 增加重复测定次数,取其平均值作为测定结果,可以减少()
A. 系统误差 B. 仪器误差 C. 方法误差 D. 偶然误差
10. 分析工作中实际能够测量得到的数字称为()
A. 精密数字 B. 准确数字 C. 有效数字 D. 可靠数字

二、计算下列各组数据的平均值、平均偏差和相对平均偏差

1. 99.54%, 99.36%, 99.44%, 99.53%, 99.48%
2. 0.103 3 mol/ml, 0.105 5 mol/ml, 0.104 6 mol/ml, 0.105 2 mol/ml, 0.104 7 mol/ml

三、计算下列各式的结果

1. $\frac{3.51 \times 3.25 \times 23.42}{4.32 \times 104}$
2. $\frac{5.247\ 5 \times 3.98 + 3.05 - 3.572\ 0 \times 4.60 \times 10^{-3}}{4.275\ 2}$

四、某分析人员 5 次平行测定维生素 C 的含量,结果分别为 99.12%, 99.11%, 99.16%, 99.14% 和 99.15%, 计算维生素 C 的含量的平均值、绝对偏差 d 、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差 S 和相对标准偏差 RSD 。

五、由甲、乙、丙 3 人的实验数据分析结果如下表所示,标准值为 0.31,画图并说明甲、乙、丙 3 人实验数据的准确度和精密度。

实验员	1	2	3	4	平均值
甲	0.20	0.20	0.18	0.17	0.19
乙	0.40	0.30	0.25	0.23	0.30
丙	0.36	0.35	0.34	0.33	0.35