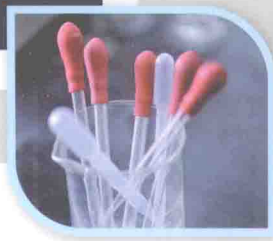


化学实验项目化课程系列教材 Ⅱ

化学基本操作 技术实验

化学实验教材编写组 编



HUAXUE JIBEN CAOZUO
JISHU SHIYAN



化学工业出版社

化学实验项目化课程系列教材 ①

化学基本操作 技术实验

化学实验教材编写组 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是适应化学实验教学改革的发展需要,构建“基本操作—物质合成—化学测量及表征—综合与设计实验”为主线的项目化实验教学体系,将大学化学实验课程体系、实验内容等整合为化学基本操作技术实验、化学合成技术实验、化学测量及表征技术实验、化学综合与设计实验等4门项目化实验课程;打破化学学科实验的边界,反映了化学实验内容层次性,让学生直观理解化学实验的全部概貌。《化学基本操作技术实验》共51个基本操作技术实验,涉及无机化学、分析化学、有机化学等三个部分基本操作技术内容。

本书适用于化学、应用化学、化学工程与工艺、制药工程、环境工程、生物工程、药学、高分子材料与工程、轻化工程、临床医学、护理等专业一年级本科生作为实验教材。

图书在版编目(CIP)数据

化学基本操作技术实验/化学实验教材编写组编. —北京:
化学工业出版社, 2014. 10

化学实验项目化课程系列教材 I

ISBN 978-7-122-21689-2

I. ①化… II. ①化 III. ①化学实验-教材 IV. ①O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 200308 号

责任编辑: 卢萌萌 陆雄鹰

装帧设计: 关 飞

责任校对: 吴 静

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 13 字数 333 千字 2014 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

《化学基本操作技术实验》编写人员

主 编：李 蕾

副 主 编：马红霞 曹 红 王一菲 宗乾收

编写人员：程 琼 吕春欣 朱连文 钟 伟 曾延波 刘海清

尹争志 刘立春 余 菁 李俊峰 姜秀娟 杨义文

曾祥华 汪剑波 张 洋 宋熙熙 刘国强

前言

科学技术日新月异的发展,促进了各学科之间的相互渗透,学科间的边界变得越来越模糊。化学学科应该实现与化工、材料、环境、生命、医学、药物、能源、农业、信息等学科领域的交叉和渗透,发挥化学基础学科对相关学科的支撑和促进作用。因此,应用型本科院校如何培养学生运用化学学科的理论知识和实验技能来解决实际问题的能力,显得尤为重要。

大学化学实验是培养学生实践能力和创新能力的重要途径之一。大学化学实验面向化学、化工与制药、环境科学与工程、生物工程、材料、轻工、纺织、药学、医学类等各本科专业单独开设实验课程,主要有无机化学实验、无机及分析化学实验、分析化学实验、有机化学实验、物理化学实验、仪器分析实验、化学综合实验等实验课程。如何以提升学生实践能力和创新能力为核心,构建“基本操作—物质合成—化学测量及表征—综合与设计实验”为主线的实验教学体系,我们将大学化学实验课程体系、实验内容进行改革,整合为化学基本操作技术实验、化学合成技术实验、化学测量及表征技术实验、化学综合与设计实验等4门项目化实验课程,供各专业选择组合开设;打破化学学科实验的边界,反映了基础化学实验内容层次性,让学生直观理解化学实验的全部概貌。

本书所选内容具有广泛性和普适性,主要涉及化学实验基础知识、化学实验基本操作技术、无机化学基本操作技术实验、化学分析基本操作技术实验、有机化学基本操作技术实验等内容;同时,考虑各个专业普适性的需求,在教材中选择了不同类型和对象的实验内容。

参加本教材编写的人员有:无机化学操作技术部分有马红霞博士、王一菲博士、吕春欣博士、朱连文博士、钟伟博士等;分析化学操作技术部分有曹红博士、曾延波博士、刘海清博士、尹争志博士、程琼教授、刘立春博士、余菁副教授、李俊峰老师、刘国强博士、杨鑫骥博士、黄雄博士等;有机化学操作技术部分有宗乾收博士、姜秀娟博士、杨义文博士、曾祥华博士、汪剑波博士、张洋老师、宋熙熙老师等。

全书由李蕾教授、马红霞副教授、曹红副教授、王一菲副教授、宗乾收副教授等经多次讨论修改后定稿。

在本教材编写过程中,得到了刘小明教授、曹雪波教授、吴建一教授、谢景力教授等同志的关心与支持,同时也得到了化学工业出版社的鼎力相助。相关实验内容参考了国内有关高等院校编写的实验教材,在此一并表示衷心感谢。同时,本教材中涉及许多相关知识和多种实验技术,由于编者水平有限,书中的不足和疏漏之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编者

2014年5月

目 录

第 1 章 绪论 / 1

1.1 化学基本操作技术实验的意义、目的和要求	1
1.2 化学实验室的安全和环保规则	2
1.2.1 化学实验室安全守则	2
1.2.2 化学实验室消防和意外事故处理规则	2
1.2.3 实验室环保(三废处理)规则	3
1.3 实验数据处理方法	3
1.3.1 实验的误差与来源	3
1.3.2 可疑数据的取舍	6
1.3.3 实验数据的记录及有效数字	7
1.4 实验报告的撰写要求	9
1.4.1 撰写实验报告的意义	9
1.4.2 实验报告的一般格式要求	9
1.4.3 实验报告示例	10

第 2 章 化学实验基础知识 / 15

2.1 化学试剂与化学药品	15
2.1.1 化学试剂的储存	15
2.1.2 化学试剂的取用	16
2.1.3 化学试剂溶液配制的一般方法	17
2.2 各类试纸、指示剂和滤纸	17
2.2.1 试纸	17
2.2.2 指示剂	18
2.2.3 滤纸	19
2.3 常用溶剂与溶液	20
2.3.1 最常用的溶剂——水	20
2.3.2 有机溶剂	21
2.4 常用玻璃仪器	22
2.4.1 化学实验常用玻璃仪器介绍	22
2.4.2 仪器的洗涤与干燥	27
2.5 实验室常用气体	28

2.5.1	常见气体的种类和性质	28
2.5.2	气体钢瓶的标识及使用	30
2.5.3	减压阀的工作原理及使用方法	31
2.5.4	气体钢瓶的使用规则	32
2.5.5	少量常见气体的实验室制法	32
2.6	常用基础化学实验仪器及使用方法	33
2.6.1	酸度计	33
2.6.2	电子天平	36
2.6.3	可见分光光度计	38
2.6.4	X-6 显微熔点测定仪	40
2.6.5	圆盘型旋光仪	41
2.6.6	全自动旋光仪	43

第3章 化学实验基本操作技术 / 47

3.1	简单玻璃加工方法	47
3.1.1	玻璃管(棒)的清洗和干燥	47
3.1.2	玻璃管(棒)的截断与熔光	47
3.1.3	玻璃管的弯曲	48
3.1.4	熔点管制备	48
3.2	玻璃量器及其使用	49
3.2.1	滴定管及其使用	49
3.2.2	移液管及其使用	51
3.2.3	容量瓶及其使用	52
3.2.4	量器的校准	54
3.3	样品采集、预处理方法	55
3.3.1	物质的干燥	55
3.3.2	分析样品的采集和预处理	56
3.3.3	标准溶液的配制	59
3.4	物质的分离与纯化技术	60
3.4.1	重结晶	60
3.4.2	常压蒸馏	62
3.4.3	减压蒸馏	63
3.4.4	水蒸气蒸馏	66
3.4.5	分馏	68
3.4.6	萃取	69
3.4.7	升华	71
3.4.8	层析技术及色谱法	72
3.4.9	旋光度的测定	76
3.5	化学反应操作技术	77
3.5.1	加热方法	77
3.5.2	制冷方法	78

3.5.3 干燥方法	79
3.5.4 有机实验常用装置	80

第4章 化学基本操作技术实验 / 85

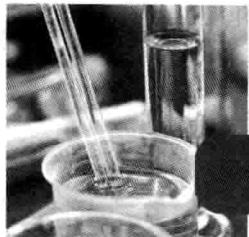
4.1 无机化学基本技术	85
4.1.1 固液分离操作技术	85
> 实验1 氯化钠的提纯	85
> 实验2 硝酸钾的制备(转化法)	87
4.1.2 酸度与常数测定操作技术	88
> 实验3 弱酸标准解离常数和解离度的测定(pH法)	88
> 实验4 缓冲溶液的配制及性质	90
> 实验5 难溶化合物溶度积的测定(电位法)	93
> 实验6 化学反应速率与活化能的测定	94
4.1.3 物质基本性质鉴定技术	97
> 实验7 氧化还原反应和氧化还原平衡	97
> 实验8 常见阳离子的分离与鉴定	100
> 实验9 常见非金属阴离子的分离与鉴定	105
4.2 化学分析基本技术	109
4.2.1 滴定操作技术训练	109
> 实验10 分析天平称量练习及滴定操作练习	109
> 实验11 酸碱标准溶液的配制与标定	112
4.2.2 酸碱滴定操作技术	114
> 实验12 食用醋总酸度和工业草酸含量的测定	114
> 实验13 铵盐中氮含量的测定	116
> 实验14 阿司匹林药片中乙酰水杨酸含量的测定	117
> 实验15 混合碱总碱度及碳酸钠和碳酸氢钠含量测定	119
> 实验16 非水滴定法测定硫酸阿托品原料药含量	121
4.2.3 配位滴定操作技术	123
> 实验17 EDTA标准溶液的配制、标定与自来水硬度的测定	123
> 实验18 混合溶液中 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 含量的连续测定	127
> 实验19 铝合金中铝含量的测定	129
> 实验20 胃舒平药片中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 MgO 含量的测定	130
4.2.4 氧化还原滴定操作技术	132
> 实验21 KMnO_4 溶液的配制、标定与 H_2O_2 含量的测定	132
> 实验22 补钙制剂中钙含量的测定(高锰酸钾间接滴定法)	135
> 实验23 化学需氧量的测定	137
> 实验24 铁矿石中全铁含量的测定(重铬酸钾法)	139
> 实验25 碘量法测定维生素C和葡萄糖的含量	140
> 实验26 铜合金中铜含量的测定	141
> 实验27 溴酸钾法测定苯酚	143
> 实验28 铈量法测硝苯地平原料药含量	144

4.2.5 沉淀滴定和重量分析操作技术	146
> 实验 29 可溶性氯化物中氯含量的测定 (莫尔法和佛尔哈德法)	146
> 实验 30 可溶性钡盐中钡含量的测定	148
> 实验 31 植物或肥料中钾含量的测定	149
4.2.6 可见分光光度法操作技术	152
> 实验 32 邻二氮菲分光光度法测定微量铁	152
> 实验 33 磷钼蓝法测定生钢铁中磷的含量	153
> 实验 34 维生素 B ₁₂ 注射液的含量测定	155
> 实验 35 洋葱皮中总黄酮含量分析	156
4.2.7 化学分析操作技术综合实验	158
> 实验 36 硅酸盐水泥中 SiO ₂ 、Fe ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃ 、CaO 和 MgO 含量的测定	158
> 实验 37 露天水体的水质分析	161
> 实验 38 钴、镍的离子交换分离及络合滴定法测定	163
4.3 有机化学基本技术	164
4.3.1 蒸馏操作技术	164
> 实验 39 乙醇/甲苯的蒸馏及沸点测定	164
4.3.2 分馏操作技术	166
> 实验 40 甲醇/乙醇和水的分馏	166
4.3.3 水蒸气蒸馏操作技术	167
> 实验 41 从橙皮中提取柠檬烯	167
> 实验 42 从徐长卿中提取丹皮酚	168
4.3.4 减压蒸馏操作技术	169
> 实验 43 呋喃甲醛的精制	169
> 实验 44 苯甲酸乙酯的减压蒸馏	170
4.3.5 萃取操作技术	171
> 实验 45 碘水中单质碘的萃取	171
4.3.6 升华操作技术	172
> 实验 46 从茶叶中提取生物碱	172
> 实验 47 单质碘的升华	173
4.3.7 重结晶操作技术	174
> 实验 48 工业苯甲酸/乙酰苯胺的精制及熔点测定	174
4.3.8 色谱法操作技术	176
> 实验 49 菠菜叶色素的分离	176
> 实验 50 甲基橙和荧光黄的色谱分离	178
4.3.9 旋光度测定操作技术	179
> 实验 51 葡萄糖、果糖旋光度的测定	179

附录 / 181

附录 1 相对原子质量表 (1995 年国际相对原子质量)	181
附录 2 常见化合物的相对分子质量 (分子量) 表	182
附录 3 实验室常用酸碱的密度和浓度	184

附录 4	常见弱酸、弱碱的解离平衡常数 (25°C 、 $I=0$)	185
附录 5	常用缓冲溶液的配制方法	186
附录 6	纯水的饱和蒸汽压的关系与温度	190
附录 7	溶剂与水共沸物的沸点	191
附录 8	常压下共沸物的组成和沸点	191
附录 9	常见溶剂的折射率 (25°C)	192
附录 10	常用指示剂的配制及变色范围	192
附录 11	实验室常用溶剂物性简表	194



第1章

绪 论

1.1 化学基本操作技术实验的意义、目的和要求

化学是以实验为基础的科学,许多化学理论和规律都是从实验中总结出来的,同时,对任何化学理论的应用和评价,也都要依据实验的探索和检验。所以在培养化学或其相关的各类专业人才中,实验课是非常重要的教学环节。

化学现象的发生和发展是很复杂的,用文字叙述往往不易透彻地讲清和理解这些复杂变化的实质。而通过对一些实验现象的观察、分析,有助于认识变化的实质,借以加深对教学内容的理解,达到提高教学质量的目的。

《化学基本操作技术实验》以全新的视角,从化学实验的基本操作入手,旨在培养学生掌握化学实验的基本技能,提高学生分析问题、解决问题的综合能力。此外,通过化学实验基本操作的学习和训练,可以使学生掌握从事科学实验的各项基本技能和方法,启发和引导学生应用已有的化学知识有目的地去考察、发现客观事物,学会运用科学实验的方法验证和探索化学变化的规律,启示学生了解和体会怎样才能成为一名合格的化学工作者。

因此,在教学过程中,必须加强对学生化学实验的技能和能力的培养,使他们能正确地掌握化学实验的基本操作方法和技能;必须注意理论与实际的结合,培养学生实事求是的学风、严肃认真的科学态度以及探讨问题的科学方法。

化学基本操作技术实验教学总的目的和要求如下。

(1) 教会学生正确地掌握实验的基本方法和基本技能。

(2) 增强学生化学计算和绘制图表的能力。

(3) 培养学生的观察能力、分析和解决问题的能力以及思维能力。

(4) 帮助学生形成化学基本概念、理解化学定律和化学原理。

(5) 引导学生掌握物质知识和联系生产实际。

本书内容主要包括化学实验室的安全常识,化学实验常用玻璃器皿的洗涤、玻璃仪器的干燥,加热器的种类与用法、物质的干燥方法,玻璃工操作技术,溶解和搅拌、蒸发和结晶、过滤和洗涤等技术,在此基础上进一步学习化学定量分析基本操作。其中,包括天平的使用,滴定管和吸量管的选择以及实验室测量仪器的使用等,对每一项操作都进行严格、规范的基本训练,混合物的提纯与分离、基本有机合成、物理常数测定、试样的采集与制备和纯水制备技术,理论和实践达到有机结合,使学生能很快掌握所学习的技能。

通过实验训练进一步提高学生分析问题和解决问题的能力,培养学生的创新意识、创新

精神和创新能力，为学生今后从事化学以及相关领域的科学研究和技术开发工作打下扎实的基础。

1.2 化学实验室的安全和环保规则

1.2.1 化学实验室安全守则

- (1) 实验前一定要做好预习和实验准备工作，检查实验所需要的药品、仪器是否齐全。
- (2) 不要用湿的手、物接触电源，水、电、煤气一经使用完毕，就立即关闭水龙头、电闸、开关。点燃的火柴用后立即熄灭，不得乱扔。
- (3) 严禁在实验室内饮食，或把食具带进实验室。实验完毕，必须洗净双手。
- (4) 绝对不允许随意混合各种化学药品，以免发生意外事故。
- (5) 应配备必要的防护眼镜。倾注药剂或加热液体时，不要俯视容器，以防溅出。尤其是浓酸、浓碱具有强腐蚀性，切勿使其溅在皮肤或衣服上，眼睛更应注意防护。稀释它们时（特别是浓硫酸），应将它们慢慢倒入水中，而不能相反进行，以避免迸溅。试管加热时，切记不要使试管口向着自己或别人。
- (6) 不要俯向容器去嗅放出的气味。面部应远离容器，用手把离开容器的气流慢慢地扇向自己的鼻孔。
- (7) 有毒药品（如重铬酸钾、钡盐、铅盐、砷的化合物、汞的化合物，特别是氰化物）不得入口或接触伤口，剩余的废液也不能随便倒入下水道。
- (8) 未经许可，绝不允许将几种试剂或药品随意研磨或混合，以免发生爆炸、灼伤等意外事故。
- (9) 实验室所有的药品不得携出室外，用剩的有毒药品应交还给教师。
- (10) 凡有危险性的实验，指导教师应事先讲明操作规程、安全事项，再进行实验，不得随便让学生操作。
- (11) 每次实验后由学生轮流执勤，负责打扫和整理实验室，并关闭电源、水源、气源及门窗，并对实验室再次进行安全检查，方能离开。

1.2.2 化学实验室消防和意外事故处理规则

化学实验室存在许多易燃、易爆、毒害或有腐蚀性的化学危险品，实验仪器又大都是容易破碎的玻璃仪器，而在实验过程中有时还要进行加热，因此，稍不注意就可能发生意外事故，教师和学生都必须树立牢固的安全操作的概念，用严肃认真的态度对待化学实验。

教师和学生要熟悉所用仪器和试剂的性质，严格遵守安全守则和实验操作规则，防止事故的发生，如一旦出现意外事故要清楚应采取的措施。

- (1) 学生实验时，指导教师应向学生宣讲安全知识，包括实验楼与实验室的消防设施和灭火器使用方法等有关知识。
- (2) 充分熟悉安全用具，如灭火器、急救箱的存放位置和使用方法，并加以爱护，安全用具、急救药品不准移作他用。
- (3) 使用电器时，应严格按照安全用电规定，不使用不合格的电器，以免发生触电事故。一旦发生触电事故，应先切断电源再救治。
- (4) 实验开始前，检查仪器是否完整无损，装置是否正确稳妥。

(5) 使用易燃、易爆物品时, 严禁明火, 严格按照操作步骤进行。一旦发生火灾事故, 应先切断电源, 并用灭火器扑救。

(6) 实验室事故一般处理办法如下。

① 若因乙醚、乙醇、苯等有机物引起着火, 应立即用湿布、细砂或泡沫灭火器等扑灭, 严禁用水扑此类火灾。若遇电器设备着火, 必须先切断电源, 再用二氧化碳灭火器灭火, 不能使用泡沫灭火器。

② 遇烫伤事故, 不要用冷水洗涤伤处。伤处皮肤未破时, 可涂擦饱和碳酸氢钠溶液或用碳酸氢钠粉末调成糊状敷于伤处, 也可涂抹烫伤膏; 如果伤处皮肤已破, 可涂些紫药水或1%高锰酸钾溶液。

③ 若在眼睛内或皮肤上溅上强酸或强碱, 切勿用手搓揉, 应立即用大量清水冲洗, 然后再用碳酸氢钠溶液或硼酸溶液冲洗。

④ 若吸入氯气、氯化氢等气体, 可立即吸入少量的乙醇和乙醚的混合蒸汽。若吸入硫化氢气体而感到不适或头晕时, 应立即到室外呼吸新鲜空气。

⑤ 若有毒物质进入口内, 把大约10%的稀硫酸铜溶液加入一杯温水中, 内服后, 用手指深入咽喉部, 促使呕吐, 然后立即送医院抢救。

⑥ 被玻璃割伤时, 伤口内若有玻璃碎片, 必须把碎片挑出。然后涂抹酒精、红药水并包扎伤口。严重时应先在实验室内做简单处理, 然后送医院急救。

⑦ 遇到触电事故时, 应立即切断电源, 严重时立即进行人工呼吸。

⑧ 若皮肤被烧伤、烫伤时用烫伤油膏敷涂。

1.2.3 实验室环保(三废处理)规则

实验室三废指在化学实验过程中产生的废气、废液、废渣等有害物质。为了保证实验的安全进行, 并努力减少对城市环境造成的污染, 应对实验中产生的三废经过处理后, 才能排放。

(1) 进行一般实验, 产生较少有害气体的, 应开启排风扇或打开窗户, 使室内空气得到及时更新, 以免影响实验操作人员的身体健康。对可能产生强烈刺激性或毒性很大气体的实验, 必须在通风橱中进行, 并保证通风良好。

(2) 实验过程中产生的各种废液不得直接倒入下水道, 必须按照无机废液、重金属离子废液、有机废液等分类倒入废液桶, 并做好登记。

(3) 废液桶上应有危险品、分类等相应标识。

(4) 实验过程中产生的废渣、空瓶等固体废弃物不得随意丢弃, 应存放在指定地点, 由专业环保机构统一回收。

1.3 实验数据处理方法

1.3.1 实验的误差与来源

1.3.1.1 准确度与误差

准确度是指测定值与真实值接近的程度, 它反映了测定结果的可靠性。准确度的高低可以用误差来衡量, 误差有两种表示方法: 绝对误差和相对误差。绝对误差是测定值(x)与真实值(μ)之差; 相对误差是绝对误差在真实值中所占的百分率。即:

$$\text{绝对误差} = x - \mu \quad (1-1)$$

$$\text{相对误差} = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (1-2)$$

相对误差与真实值和绝对误差两者的大小有关,用相对误差来比较各种情况下测定结果的准确度更为确切些。误差越小,分析结果的准确度就越高。

1.3.1.2 精密度与偏差

精密度是指在相同条件下对同一样品多次重复测定(称为平行测定)所得各测定结果之间相互接近的程度,它反映了测定结果的再现性。精密度的高低常用偏差来衡量。偏差是指单次测定结果(x_i)与 n 次测定结果的算术平均值($\bar{x}$)的差值。偏差越小,分析结果的精密度就越高。

偏差有以下几种表示方法:绝对偏差和相对偏差、平均偏差、标准偏差。

(1) 绝对偏差和相对偏差

设 n 次平行测定的数据分别为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$,其算术平均值为:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-3)$$

则单次测定值的绝对偏差和相对偏差为:

$$\text{绝对偏差:} \quad d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-4)$$

$$\text{相对偏差:} \quad d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \quad (1-5)$$

单次测定值的精密度常用绝对偏差或相对偏差表示。

(2) 平均偏差($\bar{d}$)

衡量一组平行数据的精密度,可用平均偏差和相对平均偏差表示。

平均偏差是指单次测定值偏差绝对值的平均值。即:

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad (1-6)$$

式中 n ——测定次数;

d_i ——单次测定的偏差。

测定结果的相对平均偏差为:

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

由此可以看出,单次测定值的偏差指某次测定结果偏离平均值的情况,它有正负之分。平均偏差反映了一组(n 次)测定结果相互之间的符合程度,即重复性的好坏,它没有正负之分。

用平均偏差表示精密度比较简单,但当一批数据的分散程度较大时,仅以平均偏差不能说明精密度的高低时,需要采用标准偏差来衡量。

(3) 标准偏差

标准偏差又叫均方根差。当测定次数 n 趋于无限多次时,标准偏差以 σ 表示。

$$\sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i^2} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2} \quad (1-7)$$

式中 μ ——无限多次测定结果的平均值,在数理统计中称为总体平均值。

即:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = \mu$$

总体平均值 μ 即为真实值, 此时标准偏差即为误差。

在一般分析工作中, 仅进行有限次的测定 ($n < 20$)。测定次数 n 不多时, 标准偏差以 s 表示。

$$s = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n d_i^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (1-8)$$

标准偏差是把单次测定值对平均值的偏差先平方再总和, 充分引用每个数据的信息, 所以它比平均偏差能更灵敏地反映出较大偏差的存在, 故能更好地反映测定数据的精密度。

实际工作中常用相对标准偏差来表示精密度, 相对标准偏差用 RSD 表示。

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-9)$$

1.3.1.3 准确度与精密度的关系

精密度表示分析结果的再现性, 而准确度则表示分析结果的可靠性。定量分析的最终要求是得到准确可靠的结果, 但由于被测组分的真实值是未知的, 所以分析结果准确与否常常是根据测定结果的精密度来衡量的。事实证明, 精密度高不一定准确度高, 而准确度高, 必然需要精密度也高。精密度是保证准确度的先决条件, 精密度低, 说明测定结果不可靠, 也就失去了衡量准确度的前提。所以, 首先应该使分析结果具有较高的精密度, 才有可能获得准确可靠的结果。

1.3.1.4 误差的来源与分类

根据性质的不同可以将定量分析中的误差分为系统误差和随机误差两类。

(1) 系统误差

系统误差也叫可测误差。它是由分析过程中某些确定的原因造成的, 对分析结果的影响比较固定, 在同一条件下重复测定时, 它会重复出现, 使测定的结果系统地偏高或系统地偏低。因此, 这类误差有一定的规律性, 其大小、正负是可以测定的, 只要弄清来源, 可以设法减小或校正。

产生系统误差的主要原因如下:

① 方法误差。由于分析方法本身不够完善而引入的误差。例如, 反应进行不完全, 副反应的发生, 指示剂选择不当等。

② 试剂误差。由于试剂或蒸馏水、去离子水不纯, 含有微量被测物质或含有对被测物质有干扰的杂质等所产生的误差。

③ 仪器误差。由于仪器本身不够精密或有缺陷而造成的误差。如天平的两臂不等长、砝码质量未校正或被腐蚀; 容量瓶、滴定管刻度不准确等, 在使用过程中都会引入误差。

④ 主观误差。由操作人员的主观因素造成的误差。例如, 在洗涤沉淀时次数过多或洗涤不充分; 在滴定分析中, 对滴定终点颜色的分辨因人而异, 有人偏深或有人偏浅, 在读取滴定管读数时偏高或偏低; 或者在进行平行测定时, 总想使第二份滴定结果与前一份的滴定结果相吻合, 在判断终点或读取滴定管读数时就不自觉地受到这种“先入为主”的影响, 从而产生主观误差。其数值可能因人而异, 但对一个操作者来说基本是恒定的。

(2) 随机误差

随机误差也叫不定误差, 是由一些随机的难以控制的偶然因素所造成的误差。随机误差没有一定的规律性, 即便操作者仔细操作, 外界条件也尽量保持一致, 但测得的一系列数据

仍有差别。产生这类误差的原因常常难于察觉,如室内气压和温度的微小波动,仪器性能的微小变化,个人辨别的差异,在估计最后一位数值时,几次读数不一致。这些不可避免的偶然原因,都使得测定结果在一定范围内波动而引起随机误差。随机误差的大小、方向都不固定,但大量实践发现,在同样条件下进行多次测定,随机误差符合正态分布。

1.3.1.5 提高分析结果准确度的方法

从误差产生的原因来看,只有尽可能地减小系统误差和随机误差,才能提高测定结果的准确度。

(1) 消除系统误差

系统误差是影响分析结果准确度的主要因素。造成系统误差的原因是多方面的,应根据具体情况采用不同的方法检验和消除系统误差。

① 对照实验。对照实验是检验分析方法和分析过程有无系统误差的有效方法。选用公认的标准方法与所采用的方法对同一试样进行测定,找出校正数据,消除方法误差。或用已知准确含量的标准物质(或纯物质配成的溶液)和被测试样以相同的方法进行分析,即所谓的“带标测定”,求出校正值。此外,也可以用不同的分析方法或者由不同单位的实验人员对同一试样进行分析来互相对比。

② 空白试验。由试剂、去离子水、实验器皿和环境带入的杂质所引起的系统误差,可通过空白实验来消除或减小。空白实验是在不加试样溶液的情况下,按照试样溶液的分析步骤和条件进行分析的实验。所得结果称为“空白值”,从测定结果中扣除空白值,即可消除此类误差。

③ 校正仪器。由仪器不准确引起的系统误差可以通过校正仪器来消除。如配套使用的容量瓶、移液管、滴定管等容量器皿应进行校准;分析天平、砝码等应由国家计量部门定期检定。

至于因工作人员操作不当引起的误差,只有通过严格的训练,提高操作水平予以避免。

(2) 增加平行测定次数减小随机误差

在消除系统误差的前提下,增加平行测定次数可减小测定过程中的随机误差。在化学分析工作中,一般平行测定 3~5 次。

1.3.2 可疑数据的取舍

在平行测定的一组数据中,有时会出现其中某一数据和其他数据相比相差很远,这一数据称为可疑值,又称极端值或离群值。可疑值的取舍,从原则上说,在无限次测量中,任何一个测量值,不论其偏差有多大,都不能舍弃。但是在少量数据的处理中,可疑值的取舍就会在一定程度上影响平均值的可靠性。可疑值的取舍问题,实质上是区分偶然误差和过失误差的问题。实验中,确定由错误操作引起数据异常,此时应将该次测定结果舍弃,否则,必须根据误差规律,进行合理的舍弃,才能得到正确的分析结果。

可疑值的取舍方法很多,现简单介绍在统计学上所使用的 Q 检验法。Q 检验法的步骤如下:

- ① 将数据按大小顺序排列。
- ② 计算最大值与最小值之差(极差) R 。
- ③ 计算离群值与其相邻值之差(应取绝对值) d 。
- ④ 计算舍弃商 Q 。

$$Q = \frac{d}{R}$$

- ⑤ 根据测定次数和要求的置信度,查舍弃商 Q 值表(见表 1-1),得到 $Q_{表}$ 。

⑥ 将 $Q_{\text{计算}}$ 与 $Q_{\text{表}}$ 比较, 若 $Q_{\text{计算}} > Q_{\text{表}}$, 则弃去离群值, 否则应予保留。

表 1-1 舍弃商 Q 值表

测定次数 n	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
$Q_{0.95}$	0.97	0.84	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.49

应该指出, 离群值的取舍是一项十分重要的工作。在实验过程中得到一组数据后, 如果不能确定个别离群值确系由于“过失”引起的, 则不能轻易地舍弃这些数据, 而要用上述统计检验方法进行判断之后, 才能确定其取舍。如果测定次数比较少, 如 $n=3$, 而且 $Q_{\text{计算}}$ 与 $Q_{\text{表}}$ 值相近, 这时为了慎重起见, 最好再补做一两个数据, 然后确定离群值的取舍。在这一步工作完成后, 就可以计算该组数据的平均值、标准偏差及其他有关的数理统计工作。

1.3.3 实验数据的记录及有效数字

在化学实验中, 不仅要准确测量物理量, 而且应正确地记录所测定的数据, 并进行合理地运算。测定结果不仅能表示其数值的大小, 而且还反映了测定的精密度。

例如, 用电子称称量某试样 1g 与用万分之一的分析天平称量 1g 的准确度是不同的。电子称盘天平只能称准确至 $\pm 0.1\text{g}$, 而万分之一的分析天平可以称准确至 $\pm 0.0001\text{g}$ 。记录称量结果时, 前者应记为 1.0g , 而后者应记为 1.0000g , 后者较前者准确 1000 倍。同理, 在数据运算过程中也有类似的问题。所以, 在记录实验数据和计算结果时应保留几位数字是很重要的。

1.3.3.1 有效数字

有效数字是指在分析工作中实际能测量到的数字。在有效数字的构成中, 除最末一位允许是可疑和不确定的外, 其余所有的数字都必须是可靠和准确的。

所谓可疑数字, 除特殊说明外, 一般可理解为数字的最末位有 ± 1 单位的误差。例如, 用分析天平称量一坩埚的质量为 19.0546g , 可理解为该坩埚的真实质量为 $(19.0546 \pm 0.0001)\text{g}$, 即在 $19.0545 \sim 19.0547\text{g}$ 之间, 因为万分之一的分析天平能够准确地称量至 $\pm 0.0001\text{g}$ 。

为了正确判别和写出测量数值的有效数字, 首先必须明确以下几点。

(1) 1~9 (非零数字) 都是有效数字。

(2) “0” 在数值中是不是有效数字应具体分析。

① 位于数值中间的“0”均为有效数字。如 1.008 、 10.98% 、 100.08 、 6.5004 数值中所有的零, 都是有效数字, 因为它代表了该位数值的大小。

② 位于数值前的“0”不是有效数字, 因为它仅起到定位作用。如 0.0041 、 0.0562 中的零。

③ 位于数值后面的“0”需根据情况区别对待。“0”在小数点后则是有效数字, 如 0.5000 中 5 后面的三个 0 和 0.0040 中 4 后面的 0 都是有效数字; “0”在整数的尾部算不算有效数字, 则比较含糊。如 3600 若为四位有效数字, 则后面两个 0 都有效; 若为三位有效数字, 则后一个 0 无效; 若为两位有效数字, 则后面两个 0 都无效。较为准确的写法应分别为 3.600×10^3 (四位)、 3.60×10^3 (三位)、 3.6×10^3 (二位)。

(3) 若数值的首位等于或大于 8, 其有效位数一般可多取一位。如 0.813 (三位) 可视为四位有效数字, 85.75 (四位) 可视为五位有效数字。

(4) 对于 pH、pK、pM、lgK 等对数值的有效位数, 只由小数点后面的位数决定。整数部分是 10 的幂数, 与有效位数无关。如 $\text{pH}=10.28$ 换算为 H^+ 浓度时, 应为 $[\text{H}^+]=$