

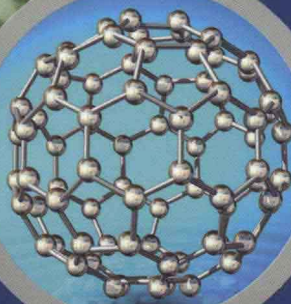
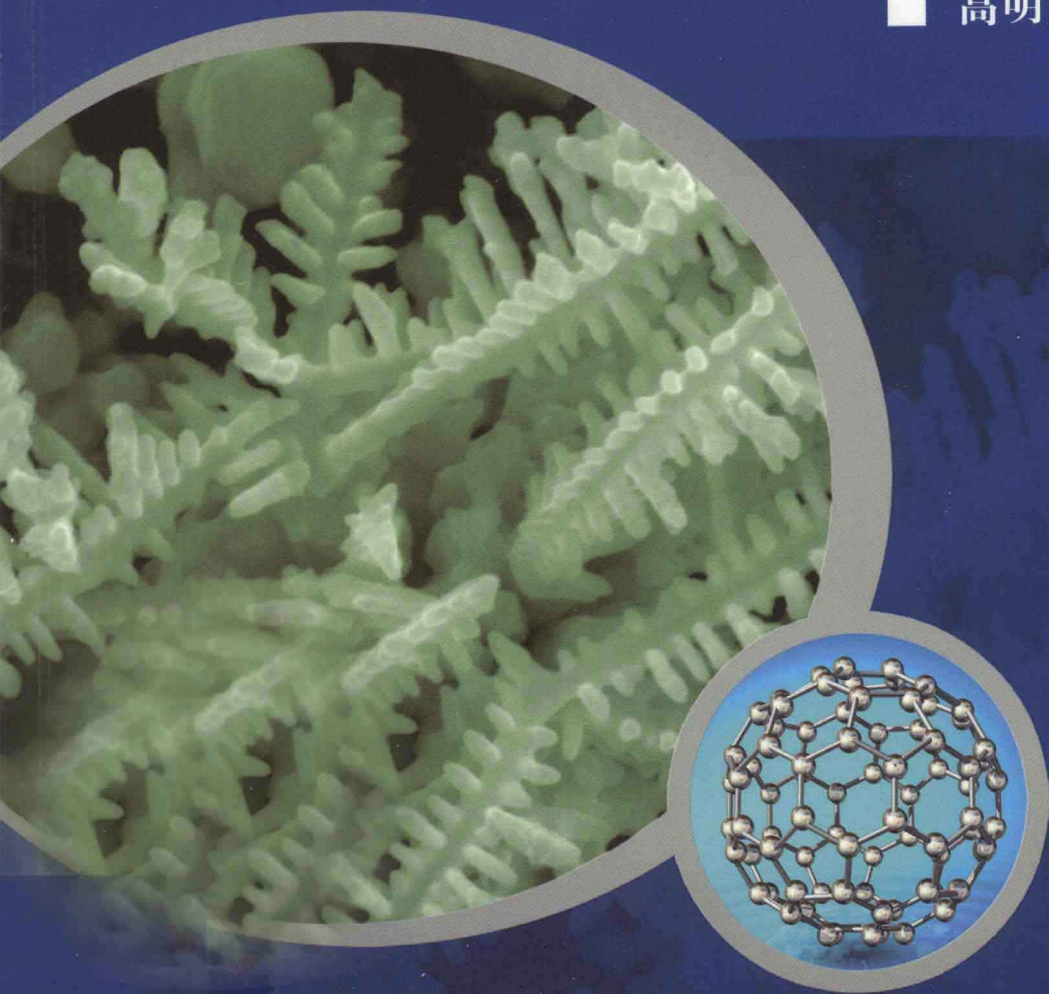


高等学校基础化学实验
精品教材系列丛书

无机化学实验

*Inorganic Chemistry
Experiments*

■ 高明慧 编著



中国科学技术大学出版社

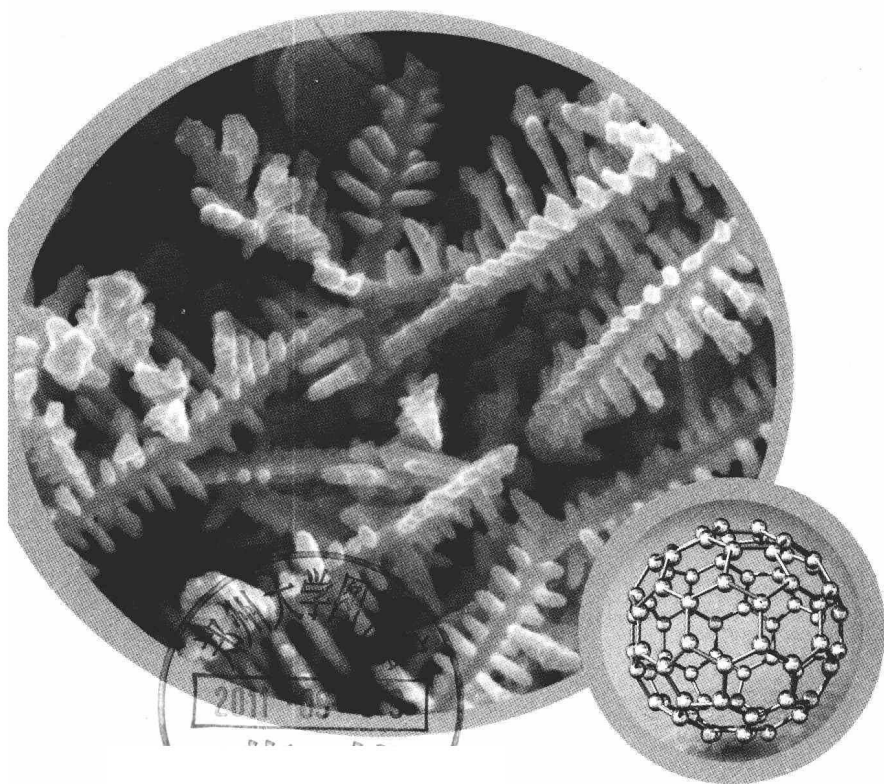


高等学校基础化学实验
精品教材系列丛书

无机化学实验

*Inorganic Chemistry
Experiments*

■ 高明慧 编著



中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书是作者多年从事无机化学实验教学与研究的经验总结和成果体现,既保留了一些相对比较成熟、经典的实验内容,又增加了微型绿色化学实验和环境监测等前沿实验内容,意在开拓学生的视野和扩大学生的知识面,更有助于提高学生综合分析问题、解决问题和创新思维的能力。本书具有四大特点:其一,力求具有代表性,既加强无机化学基本理论和实验技能的训练,又调动学生的学习兴趣;其二,力求少一些“验证式”、“注入式”,多一些“讨论式”和“研究式”,以调动学生的主观能动性;其三,启迪思维,克服“照方抓药”的弊病,加强实验能力的培养,把实验课作为实践尝试和探索知识的平台;其四,常用仪器的使用方法穿插在相应的实验中,便于学生更好地掌握仪器的操作。

本书可作为高等院校化学、化工、材料、轻工、食品、冶金、环境和生物工程等专业的无机化学实验教材,也可供相关教师和实验人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学实验/高明慧编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2011.2
ISBN 978-7-312-02773-4

I. 无… II. 高… III. 无机化学—化学实验—高等学校—教材 IV. O61-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 019712 号

中国科学技术大学出版社出版发行

安徽省合肥市金寨路 96 号,230026

<http://press.ustc.edu.cn>

合肥义兴印务有限责任公司印刷

全国新华书店经销

开本:787×1092 1/16 印张:10.75 字数:275 千

2011 年 2 月第 1 版 2011 年 2 月第 1 次印刷

定价:19.80 元

前 言

全书以无机化学理论课程的要求为依据,由 6 章正文 28 个精选实验和 7 个附录组成。实验内容的选取都紧紧围绕并配合无机化学理论课程,充分体现了应用化学专业的特点。6 章正文按照绪论、基本化学原理及常数的测定、基础无机化学实验、元素及其化合物的性质、无机化合物的制备、综合型与设计型实验的顺序编写。第一章绪论,简单介绍了无机化学实验的目的、学习方法和实验室的基本知识,重点阐述了实验数据处理和实验基本操作的方法,内容不多,但全部都是精华。第二章至第六章精选了 28 个实验,通过这些实验的训练,可以加深学生对无机化学的基本理论和基本概念的理解,培养他们实事求是、科学严谨的态度。附录一至附录七分别为元素的相对原子质量、常用酸碱试剂的浓度和密度、酸与碱的解离常数、化合物的溶度积常数、配合物稳定常数、标准电极电势和特种试剂的配制,附录中的数据准确全面,能满足学生的需求。

编写本书的理念来自于教学实验改革,富有特色、富有创意、富有成效是本书的宗旨。本书层次分明,语言流畅,条理清楚,注重素质教育,具有启发性。教材凝聚了作者多年从事无机化学实验教学的经验和成果,对精选的 28 个实验,作者从配试剂开始都进行了认认真真的试做,并写出了实验报告,所以每个实验从原理、步骤、现象、结果到最后的注意事项,甚至添加每种药品的用量都是作者多年的实践经验总结,尤其是对学生易混淆、不清楚的地方和常犯的错误都作了交待。本书旨在帮助学生进行预习和开展实验,启迪思维,从而养成良好的实验习惯和体味实验的关键所在,为今后的学习、工作及从事科学研究打下坚实的基础。

本书每个实验的设计都有很多创新,每个实验都有特色,很有新意。

感谢南京航空航天大学王开福教授对本书出版给予的支持和帮助。

由于作者水平有限和编写时间仓促,不周及不当之处在所难免,恳请同行批评指正。

作者

2011 年 1 月

于南京航空航天大学

目 录

前言	(I)
第一章 绪论	(1)
第一节 无机化学实验的目的和学习方法	(1)
第二节 实验室基本知识	(2)
第三节 实验数据处理	(5)
第四节 实验基本操作	(11)
第二章 基本化学原理及常数的测定	(21)
实验一 摩尔气体常数 R 的测定	(21)
实验二 固体氯化铵标准摩尔生成焓的测定	(26)
实验三 化学反应速率与活化能的测定	(29)
实验四 醋酸标准溶液浓度标定及解离常数的测定	(34)
实验五 分光光度法测定碘化铅溶度积常数	(43)
实验六 银氨配离子配位数及稳定常数的测定	(47)
第三章 基础无机化学实验	(50)
实验七 酸碱平衡	(50)
实验八 配位化合物性质和沉淀溶解平衡	(52)
实验九 电化学基础——氧化还原反应	(56)
第四章 元素及其化合物的性质	(60)
实验十 s 区元素(碱金属和碱土金属)	(60)
实验十一 p 区元素 I (卤素和氧族元素)	(62)
实验十二 p 区元素 II (硼族和碳族元素)	(66)
实验十三 主族金属元素(锡、铅、铋、铊)	(70)
实验十四 d 区元素 I (铬、锰、铁、钴、镍)	(73)
实验十五 d 区元素 II (铜、银、锌、镉、汞)	(77)
第五章 无机化合物的制备	(81)
实验十六 粗盐的提纯和检验	(81)
实验十七 微型实验 I (工业硫酸铜的提纯)	(83)
实验十八 微型实验 II (硫酸亚铁铵的制备)	(86)

实验十九 微型实验Ⅲ(过氧化钙的制备和含量的测定)	(90)
第六章 综合型与设计型实验	(93)
实验二十 纸色谱法分离和鉴定无机离子	(93)
实验二十一 混合阴离子未知溶液的定性鉴定	(96)
实验二十二 混合阳离子未知溶液的定性鉴定	(100)
实验二十三 液体洗衣剂的配制	(106)
实验二十四 水泥熟料中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 和 MgO 含量的测定	(109)
实验二十五 洗衣粉中聚磷酸盐含量的测定(酸碱滴定法)	(115)
实验二十六 高锰酸盐指数的测定	(118)
实验二十七 挥发酚的测定(4-氨基安替比林萃取分光光度法)	(121)
实验二十八 甲醛的测定(乙酰丙酮分光光度法)	(124)
附录	(130)
附录一 元素的相对原子质量	(130)
附录二 常用酸碱试剂的浓度和密度	(132)
附录三 酸、碱的解离常数	(133)
附录四 化合物的溶度积常数	(140)
附录五 配合物稳定常数	(142)
附录六 标准电极电势表	(154)
附录七 特种试剂的配制	(163)
参考文献	(165)

第一章 绪 论

第一节 无机化学实验的目的和学习方法

无机化学实验是无机化学课程的重要组成部分,也是无机化学学习中的一个重要环节。通过实验获得感性认识,可以加深并巩固学生对无机化学基本概念和基本理论的理解,使学生正确掌握无机化学实验的基本操作技能,学会观察实验现象和正确地使用一些常用仪器测量实验数据,正确地处理所得数据和表达实验结果,掌握一些无机物的制备、提纯和检验方法,培养学生独立思考、分析问题、解决问题和创新能力,培养学生实事求是、严谨认真的科学态度和良好的实验素质,为后续课程的学习和今后从事科研工作打下坚实的基础。

无机化学实验由学生独立完成,因此实验效果与正确的学习态度和学习方法密切相关。无机化学实验的学习方法,应抓住下面 3 个环节。

一、预习

预习是实验前必须完成的准备工作,是做好实验的前提,但是这个环节往往没有引起学生的足够重视,甚至不预习就进实验室。对实验的目的、原理和内容不清楚,结果浪费时间和药品。为了确保实验质量,实验前任课教师要检查每个学生的预习情况,对没有预习或预习不合格者,任课教师有权不让参加本次实验,学生应听从教师的安排。预习应达到下面 6 点要求:

1. 认真阅读实验教材和有关参考资料。
2. 明确实验目的,了解实验原理,熟悉实验内容和步骤。
3. 预习有关的基本实验操作、仪器使用和实验注意事项。
4. 估计实验中可能发生的现象和预期结果。
5. 掌握实验数据的处理方法和计算公式。
6. 写出预习报告。预习报告是进行实验的依据,因此预习报告应简明扼要,包括简要的原理、实验步骤(用框图或箭头表示)、需要记录的实验现象和测量数据的表格。

二、实验

实验是培养学生独立工作和思维能力的重要环节,必须认真、独立地完成。应做到以下 3 点:

1. 按照实验教材上规定的方法、步骤、试剂用量和加入顺序,认真操作,仔细观察,耐心等待,一丝不苟,如实地将实验现象、实验数据记录在预习报告中,这是养成良好科学习惯的必备素质。

2. 在实验中如遇到实验现象与理论不相符,力求自己解决。首先应认真分析操作过程,检查试剂是否正确,试剂浓度是否正确,是否严格按照书上的操作顺序。自己实在解决不了,为了正确说明问题,应在教师指导下重做或补充进行某些实验,养成自觉探究、解决问题的习惯。

3. 养成良好的科学习惯,遵守实验室工作规则。实验过程中应始终保持桌面布局合理、环境整齐和清洁。实验结束后,每个人首先清洗自己用过的玻璃仪器,摆放好试剂架上的试剂瓶和其他物品,整理并擦干净台面上仪器,最后清洁桌面、地面和水槽,经指导教师检查合格后再离开实验室。

三、实验报告

实验报告是每次实验的记录、概括和总结,它反映了学生的学习态度、知识水平和实验操作能力,必须及时、独立和严肃认真地如实填写。合格的实验报告包括以下 5 部分内容:

1. 实验目的和简要的实验基本原理。

2. 实验内容或步骤要求简明扼要,采用表格、框图、符号等形式来清晰明确地表示,千万不能全盘抄书。

3. 实验现象和数据记录。实验现象要表达正确,数据记录要根据所用仪器的精密度,保留正确的有效数字。绝不允许主观臆造或抄袭别人的作业,若经发现,本次实验按不及格处理。

4. 给予简明的解释、结论和数据处理。化学现象的解释最好写出主要反应方程式,另加文字简要叙述;结论要精炼、完整和表达清晰。若数据处理使用图表,图表要规范合理,最后数据计算结果要准确。

5. 问题讨论。对实验中遇到的问题提出自己的看法,或分析产生误差的原因,或对实验方法、实验内容等提出意见。此项内容作为实验附加分的依据。

第二节 实验室基本知识

一、化学实验室安全守则

在无机化学实验中,常常会使用一些易燃、易爆、有腐蚀性和有毒的化学药品,所以必须十分重视实验安全,决不能麻痹大意。实验前一定要预习,充分了解每次实验中所用到的化学药品的性能以及可能存在的危险。实验过程中要集中精力,严格遵守以下操作规程和安全守则:

1. 实验室内严禁吸烟、饮食和打闹。
2. 实验室所有药品、仪器不得带出室外。
3. 洗液、浓酸、浓碱具有强腐蚀性,应避免溅落在皮肤、衣服和书本上,更应防止溅入眼睛里。
4. 能产生有刺激性或有毒气体(如 H_2S 、 Cl_2 、 SO_2 等)的实验应在通风橱内进行。有机溶剂(如苯、丙酮、乙醚等)易燃,使用时要远离火源,最好在通风橱内进行操作。
5. 加热、浓缩液体时要十分小心。加热试管时,不要将试管口对着自己或别人,也不要俯视正在加热的液体,以免液体溅出。浓缩液体时,特别是有晶体出现之后,要不停地搅拌,不能离开。
6. 当需要借助于嗅觉判别气体时,决不能用鼻子直接对着试剂瓶口或试管口嗅闻气体,应用手轻拂气体,把少量气体扇向自己再闻。
7. 有毒试剂(如氰化钾、汞盐、铅盐、钡盐、重铬酸钾等)不得入口或接触伤口,也不能随便倒入下水道,应统一回收处理。在不了解化学药品性质时,禁止任意混合各种试剂药品,以免发生意外事故。
8. 实验完毕,应将实验室整理干净,检查水、电、气等是否关闭,洗净双手后才能离开实验室。
9. 灭火常识。物质燃烧需要空气和一定的温度,所以通过降温或者将燃烧的物质与空气隔绝,能达到灭火的目的。可采取:①停止加热和切断电源,防止火势蔓延;②用湿布、石棉布或沙子灭火;③使用灭火器等措施灭火。
10. 实验室中一般伤害的简单救护。
 - (1) 割伤:首先挑出伤口异物,然后涂上红药水或紫药水,再用纱布包扎,必要时送医院诊治。
 - (2) 烫伤:切忌用水冲洗,可在烫伤处涂抹烫伤药(如红花油),不要把烫伤的水泡挑破,严重者送医院治疗。
 - (3) 酸伤:先用大量水冲洗,然后用饱和碳酸氢钠溶液或稀氨水冲洗,最后再用水冲洗。
 - (4) 碱伤:先用大量水冲洗,再用 3%~5% 醋酸溶液或 3% 硼酸溶液冲洗,最后再用水冲洗。
 - (5) 吸入溴蒸气、氯气、氯化氢、硫化氢、一氧化碳等有毒气体后,应立即离开实验室,转移到空气新鲜的地方。
 - (6) 触电:迅速切断电源,如不能切断电源,要用木棍挑开电线或戴上绝缘橡皮手套,使触电者脱离电源,切不可用手去拉触电者。把触电者转移到空气新鲜的地方,解开衣服,使其全身舒展,必要时进行人工呼吸等急救措施。
 - (7) 中毒:误吞毒物,最常用的急救方法是给中毒者先服催吐剂如:肥皂水,或给予面粉和水、鸡蛋白、牛奶、食用油等缓和刺激,然后用手指伸入喉部以促使呕吐,立即送医院治疗。若有毒物质溅入眼睛或皮肤上,要用大量水冲洗。

二、实验室三废的处理

实验室实际上是一个典型的小型污染源,尤其是城区和居民区附近的实验室对环境危害

特别大。因为很多实验室的下水道与居民的下水道相通,污染物通过下水道形成交叉污染,最后流入河中或者渗入地下,其危害不可估量,所以实验室的三废处理工作是实验室的重要组成部分。实验室的污染物种类复杂、毒害大,应根据具体情况,分别制订处理方案。污染物的一般处理原则是:分类收集、存放,分别集中处理。尽可能采用废物回收或固化、焚烧处理。在实际工作中选择合适的方法进行检测,尽可能减少废物量、减少污染。最终废弃物排放应符合国家有关环境排放标准。

(一) 废气的处理

产生少量有毒气体的实验应在通风橱内进行,通过排风设备排到室外,避免污染室内空气。通风橱排气口应以保证对外排气不影响附近居民的身心健康为原则,排气口朝向应避开居民点并有一定的高度,使之易于扩散。产生毒气量大的实验必须备有吸收或处理装置,如二氧化碳、氧化氮、二氧化硫、氯气、硫化氢、氟化氢等可用导管通入碱液中,使其大部分被吸收后再排出,一氧化碳可点燃转成二氧化碳,可燃性有机废液可在燃烧炉中通入氧气使之完全燃烧。

(二) 废液的处理

1. 低浓度含酚废液加次氯酸钠或漂白粉使酚氧化为二氧化碳和水。高浓度含酚废液用乙酸丁酯萃取,重新蒸馏回收酚。

2. 含氰化物的废液,先用氢氧化钠溶液调节 pH 值在 10 以上,再加入 3% 的高锰酸钾使氰化物氧化分解。氰化物含量高的废液用碱性氧化法处理,即 pH 值在 10 以上再加入次氯酸钠使氰化物氧化分解。

3. 含汞盐的废液先调节 $\text{pH} = 8 \sim 10$, 加入过量硫化钠,使其生成硫化汞沉淀,再加入共沉淀剂硫酸亚铁,硫化亚铁将水中的悬浮物硫化汞微粒吸附而共沉淀,排除清液,残渣再制成汞盐或深埋。但需注意的是该操作一定要在通风橱内进行。

4. 铬酸洗液失效,浓缩冷却后加入高锰酸钾粉末氧化,用砂心漏斗滤去二氧化锰后即可重新使用。废洗液用废铁屑还原残留的 Cr^{6+} 为 Cr^{3+} , 再将废液中和成低毒的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。

5. 含砷废液,加入氧化钙,调节 pH 值为 8,生成砷酸钙和亚砷酸钙沉淀,或调节 pH 值在 10 以上,加入硫化钠与砷反应,生成难溶、低毒的硫化物沉淀。

6. 含铅、镉的废液,用消石灰调节 $\text{pH} = 8 \sim 10$,使 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀,再加入硫酸亚铁作为共沉淀剂,产生的残渣深埋于地下。

7. 有机溶剂的回收。废乙醚溶液置于分液漏斗中,先用水洗一次,中和后用 0.5% 高锰酸钾溶液洗至紫色不褪,再用水洗。接着用 0.5%~1% 硫酸亚铁溶液洗涤,除去过氧化物,再用水洗,用氯化钙干燥、过滤、分馏、收集 $33.5^\circ\text{C} \sim 34.5^\circ\text{C}$ 馏分。其他废液如:氯仿、乙醇、四氯化碳等都可以通过水洗后再用试剂处理,最后通过蒸馏收集沸点附近的馏分,得到可再用的溶剂。

(三) 固体废物的处理

实验中出现的固体废弃物不能随便乱扔,以免发生事故。能放出有毒气体或能自燃的危险废物不能丢进废品箱内或排入下水管道中。不溶于水的固体废弃物不能直接倒入垃圾桶,必须将其在适当的地方烧掉或用化学方法处理成无害物。碎玻璃和其他有棱角的锐利废料,

不能丢进废纸篓内,应收集于特殊废品箱内处理。

(四) 实验室污染治理的现状

有些国家有专门的实验室废弃物处理站来集中收集处理废弃物,实验室废弃物集中处理站的管理严格、规范,安全环保意识极强。专门地点集中,专门房间、专门容器存放、专门人员管理,严格分区、分类、集中送特殊废品处理场处理。各种废弃物由各实验室分类上交后,处理站要对上交来的废弃物称重后将信息存入计算机,再分类放到规定地方。例如,报废放射源、废机油、废化学试剂、化学合成“三废物”、化学品废弃容器等都分类存放。废弃物集中处理站设施完备、先进,安全可靠。为防止集中后的地下渗漏二次污染,设计时将处理站地下全部用水泥整体浇注。危险化学品、放射源存放在专门房间,有安全监控、排风系统。废弃物集中处理站的费用由政府每年的经费预算中列支。另一方面,可回收废品被收购后所得资金则用于废弃物集中处理站的进一步发展。

第三节 实验数据处理

一、误差

(一) 真值

在某一时刻、某一位置或状态下,某量的效应体现出的客观值或实际值称为真值。真值包括理论真值、约定真值和相对真值。

1. 理论真值:如三角形内角之和等于 180° 。
2. 约定真值:由国际计量大会定义的单位值。
3. 相对真值:标准器(包括标准物质)给出的数值。

(二) 误差

由于被测量的数值形式通常不能以有限位数表示,又由于认识能力的不足和科学水平的限制,测量值与其真值并不完全一致,表现在数值上的这种差异即为误差。误差按其产生的原因和性质分为系统误差、随机误差和过失误差。

1. 系统误差

系统误差又称为恒定误差、可测误差或偏移。指在多次测量同一量时,其测量值与真实值之间误差的绝对值和符号保持恒定,或在改变测量条件时,测量值常表现出按某一确定规律变化的误差。

实验或测量条件一经确定,系统误差就获得一个客观上的恒定值,多次测量的平均值也不能减弱它的影响。

产生的原因:方法误差、仪器误差、试剂误差、操作误差和环境误差。

消减的方法:仪器校准、空白实验、标准物质对比分析和回收率实验。

2. 随机误差

随机误差又称为偶然误差或不可测误差。是由测量过程中各种随机因素的共同作用造

成的。在实际测量条件下,多次测量同一量时,误差的绝对值和符号的变化,时大时小,时正时负,以不可测定的方式变化。

随机误差遵从正态分布,特点为:有界性、单峰性、对称性和抵偿性。

产生的原因:由能够影响测量结果的许多不可控制或未加控制的因素的微小波动引起的。它可视为大量随机因素导致的误差的叠加。

减小的方法:严格控制实验条件,正确地执行操作规程和增加测量次数。

3. 过失误差

过失误差也叫粗差,它是分析者在测量过程中发生的不应有的错误而造成的。它无一定的规律可循。

含有过失误差的测量数据,经常表现为离群数据,可按照离群数据的统计检验方法将其剔除。

过失误差一经发现必须及时纠正。消除过失误差的关键是提高分析人员的业务素质和工作责任感,不断提高其理论和技术水平。

(三) 误差的表示方法

1. 绝对误差

为测量值(单一测量值或多次测量值的均值)与真值之差。测量结果大于真值时,误差为正,反之为负。

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

2. 相对误差

为绝对误差与真值的比值,常以百分数表示。

$$\text{相对误差} = \text{绝对误差} \div \text{真值}$$

3. 绝对偏差

为某一测量值(x_i)与多次测量值的均值($\bar{x}$)之差,以 d_i 表示。

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

4. 相对偏差

为绝对偏差与均值的比值,常以百分数表示。

$$\text{相对偏差} = d_i \div \bar{x}$$

5. 平均偏差

为绝对偏差的绝对值之和的平均值,以 $\bar{d}$ 表示。

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{1}{n} (|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|)$$

6. 相对平均偏差

为平均偏差与测量均值的比值,常以百分数表示。

$$\text{相对平均偏差} = \bar{d} \div \bar{x}$$

7. 极差

为一组测量值内的最大值与最小值之差,又称为范围误差或全距,以 R 表示。

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

8. 差方和

又称为离均差平方和或平方和,指绝对偏差的平方之和,以 S 表示。

$$S = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n d_i^2$$

9. 方差

以 s^2 或 V 表示。

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n-1} S$$

10. 标准偏差

也称为标准差,以 s 或 SD 表示。

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} S}$$

11. 相对标准偏差

又称为变异系数,是标准偏差与其均值的比值,常用百分数表示,前者记为 RSD ,后者记为 CV 。

$$RSD(CV) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

二、名词解释

1. 准确度

准确度常用以度量一个特定分析程序所获得的分析结果(单次测定值或重复测定值的均值)与假定的或公认的真值之间的符合程度。一个分析方法或分析系统的准确度是反映该方法或该测量系统存在的系统误差和随机误差的综合指标,它决定着这个分析结果的可靠性。

准确度用绝对误差或相对误差表示。

准确度的评价方法:标准物质分析、回收率测定和不同方法的比较。

2. 精密度

精密度是使用特定的分析程序在受控条件下重复分析均一样品所得测定值之间的一致程度。它反映了分析方法或测量系统存在的随机误差的大小。测量结果的随机误差越小,测量的精密度越高。

精密度常用极差、平均偏差和相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差表示。标准偏差在数理统计中属于无偏估计量而常被采用。

为满足某些特殊需要,常用平行性、重复性和再现性作为精密度的专用术语。

3. 灵敏度

灵敏度指某方法对单位浓度或单位量待测物质变化所致的响应量的变化程度。它可以用仪器的响应量或其他指示量与对应的待测物质的浓度或量之比来描述。如分光光度法常以标准曲线的斜率来度量灵敏度。一个分析方法的灵敏度可因实验条件的变化而改变,在一定的实验条件下,灵敏度具有相对的稳定性。

分光光度法中常用的摩尔吸光系数 ϵ ,是指当测量光程为 1 cm,待测物质浓度为

1 mol/L, 相应于待测物质的吸光系数。 ϵ 越大, 方法的灵敏度越高。

4. 空白实验

空白实验指除用水代替样品外, 其他所加试剂和操作步骤均与样品测定完全相同的操作过程。空白实验应与样品测定同时进行。

样品分析的响应值如吸光度和峰高等, 通常不仅是样品中待测物质的响应值, 还包括其他所有因素, 如试剂中的杂质、器皿、环境以及操作过程中污染等的响应值。由于影响空白值的各种因素大小经常变化, 为了解这些因素的综合影响, 在分析样品的同时, 每次均应作空白实验。空白实验所得的结果称为空白实验值。

实验用水应符合要求, 其中待测物质的浓度应低于所用方法的检出限。否则将增大空白实验值及其标准偏差而影响实验结果的精密度和准确度。

5. 标准曲线

标准曲线是描述待测物质浓度或量与相应的测量仪器响应量或其他指示量之间的定量关系的曲线。标准曲线包括“工作曲线”(标准溶液的分析步骤与样品分析步骤完全相同)和“标准曲线”(标准溶液的分析步骤与样品分析步骤相比有所省略, 如省略样品的前处理)。

某方法标准曲线的直线部分所对应的待测物质浓度或量的变化范围, 称为该方法的线性范围。

标准曲线的绘制如下:

- (1) 配制在测量范围内的一系列已知浓度的标准溶液。
- (2) 按照与样品测定完全相同的分析步骤测定各浓度标准溶液的响应值。
- (3) 选择适当的坐标纸, 以响应值为纵坐标, 浓度或量为横坐标, 将测量数据标在坐标纸上植点。
- (4) 通过各点绘制一条合理的曲线。在样品分析中, 通常选用它的直线部分。
- (5) 标准曲线的点阵符合要求时, 亦可用最小二乘法的原理计算回归方程。

6. 检出限

检出限为某特定分析方法在给定的置信度内可从样品中检出待测物质的最小浓度或最小量。所谓“检出”是指定性检出, 即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。

7. 方法的适用范围

方法的适用范围为某特定方法具有可获得响应的浓度范围。在此范围内可用于定性或定量的目的。

8. 测定限

测定限为定量范围的两端, 分别为测定上限和测定下限。

测定上限指在限定误差能满足预定要求的前提下, 用特定方法能够准确地定量测定待测物质的最大浓度或量。对没有或消除了系统误差的特定分析方法的精密度要求不同, 测定上限也有所不同。

测定下限指在测定误差能满足预定要求的前提下, 用特定方法能够准确地定量测定待测物质的最小浓度或量。在没有或消除了系统误差的前提下, 它受精密度要求的限制。通常分析方法的精密度要求越高, 测定下限高于检出限越多。常以 3.3 倍检出限浓度作为测定下限。

9. 最佳测定范围

最佳测定范围亦称为有效测定范围,指在限定误差能够满足预定要求的前提下,特定方法的测定下限至测定上限之间的浓度范围。在此范围内能够准确地定量地测定待测物质的浓度或量。最佳测定范围应小于方法的适用范围。测量结果的精密度越高,相应的最佳测定范围就越小。

三、有效数字和数值计算

(一) 有效数字

有效数字由全部确定数字和一位不确定数字构成。

有效数字构成的数值如测定值与通常数学上的数值在概念上是不同的。如:21.5、21.50和21.500在数学上都视为同一数值,但如用于表示测定值,它所反映的测定结果的准确程度是不相同的。

有效数字用于表示测量结果,指测量中实际能测得的数字,即表示数字的有效意义。一个由有效数字构成的数值,其倒数第二位以上的数字应该是可靠的或确定的,只有末位数字是可疑的或不确定的。

有效数字构成的测定值必然是近似值,所以测定值的运算应按照近似计算规则进行。

数字“0”,当它用于表示小数点的位置,而与测定的准确程度无关时,不是有效数字;当它用于表示与测定的准确程度有关的数值大小时,就是有效数字。这与“0”在数值中的位置有关。

1. 第一个非零数字前的“0”不是有效数字,如:

0.0489 三位有效数字

0.0009 一位有效数字

2. 非零数字中的“0”是有效数字,如:

2.0076 五位有效数字

4202 四位有效数字

3. 小数中最后一个非零数字后的“0”是有效数字,如:

2.3200 五位有效数字

0.870% 三位有效数字

4. 以“0”结尾的整数,有效数字的位数难以判断,如:48900可能是三位、四位或五位有效数字。在此情况下,应根据测定值的准确程度改写成指数形式,如:

4.89×10^4 三位有效数字

4.890×10^4 四位有效数字

4.8900×10^4 五位有效数字

(二) 数值的进舍修约规则

1. 拟舍弃数字的最左一位数字小于5时,则舍去,即保留的各位数字不变。如:

将12.3289修约到一位小数,得12.3

将12.3289修约成两位有效数字,得12

2. 拟舍弃数字的最左一位数字大于5或虽等于5而其后并非全部为0的数字时,则进

1,即保留的末位数字加1。如:

将 1268 修约到“百”位数,得 13×10^2

将 1268 修约成三位有效数字,得 127×10

将 20.504 修约到“个”位数,得 21

3. 拟舍弃数字的最左一位数字是 5,右边无数字或皆为 0 时,若所保留的末位数字为奇数则进 1,为偶数则舍弃。如:

将 0.075 修约成一位有效数字,得 0.08

将 2.050 修约成两位有效数字,得 2.0

4. 负数修约时,先将它的绝对值按上述规则进行修约,然后在修约值前面加上负号。如:

将 -485 修约成两位有效数字,得 -48×10

5. 拟修约数字应在确定修约位数后一次修约获得结果,而不应多次按上述规则连续修约。如:

将 25.4546 修约成两位有效数字,得 25

不应将 $25.4546 \rightarrow 25.455 \rightarrow 25.46 \rightarrow 25.5 \rightarrow 26$,得 26

(三) 记数规则

1. 记录测量数据时,只保留一位可疑,即不确定的数字。

2. 表示精密度通常只取一位有效数字。测定次数很多时,方可取两位有效数字,而且最多只取两位有效数字。

3. 在数值计算中,当有效数字位数确定后,其余数字一律按修约规则舍去。

4. 在数值计算中,某些倍数、分数、不连续物理量的数目,以及不经测量而完全根据理论计算或定义得到的数值,其有效数字的位数可视为无限。这类数值在计算中需要几位就写几位有效数字。

5. 测量结果的有效数字所能达到的位数不能低于方法检出限的有效数字所能达到的位数。

(四) 近似计算规则

1. 加法和减法:进行加法和减法运算时,其和或差的有效数字决定于绝对误差最大的数值,即最后结果的有效数字与各个加、减数中的小数点后位数最少者相同。如:

$$508.4 - 438.63 + 13.046 - 6.0548 = 76.7$$

2. 乘法和除法:进行乘法和除法运算时,其积或商的有效数字决定于相对误差最大的数值,即最后结果的有效数字与各数中有效数字位数最少的数相同,而与小数点后的位数无关。如:

$$2.35 \times 3.642 \times 3.3576 = 28.7$$

3. 乘方和开方:进行乘方和开方运算时,最后结果的有效数字与原数相同,即原数有几位有效数字,计算结果就可以保留几位有效数字。如:

$$6.54^2 = 42.8$$

$$\sqrt{7.39} = 2.72$$

4. 对数和反对数:进行对数运算时,所取对数的尾数应与真数有效数字位数相同。反

之,尾数有几位,真数就取几位。如:

$$\text{pH} = 4.74, \text{则 } c(\text{H}^+) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

5. 平均值:求四个或四个以上准确度接近的近似值的平均值时,其有效数字可增加一位。如:

$$\frac{3.77 + 3.70 + 3.79 + 3.80 + 3.72}{5} = 3.756$$

第四节 实验基本操作

一、常见玻璃仪器的使用

(一) 量筒

量筒是实验室中常用的度量液体体积的容量仪器。读取容积时,注意使视线与仪器内液体的弯月面的最低处保持同一水平。弯月面最低点与刻度线水平相切的刻度为液体体积的读数,如图 1-1 所示。它不能用作精确测量,只能用来测量液体的大致体积。

(二) 移液管

移液管用来准确地移取一定体积的溶液。常用的移液管中间有一膨胀部分的玻璃管,管颈上部刻有一圈标线。在一定温度下,管颈上端标线至下端出口间的容积是一定的,如 50 mL、25 mL 等不同规格。

使用移液管时,通常要先依次分别用铬酸洗液、自来水和去离子水洗净,并且用少量要移取的溶液润洗 2~3 次,以保证所移溶液的浓度不变。一般洗涤移液管用小烧杯盛放洗涤液,用吸耳球使移液管从小烧杯中吸入少量洗涤液,用双手把移液管端平,并水平转动移液管,使管内洗涤液润洗移液管内壁,然后把洗过的洗涤液从移液管下端出口放出。

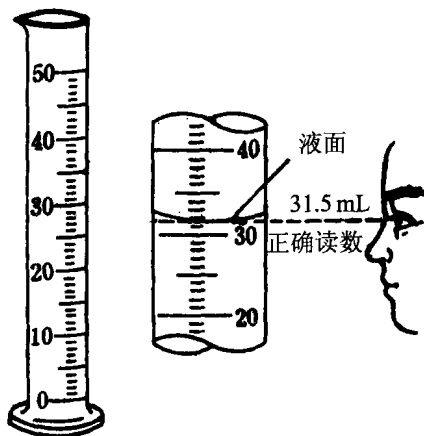


图 1-1 量筒及其读数法

使用移液管移取溶液时,一般是用右手大拇指和中指拿住移液管管颈上端,把移液管下