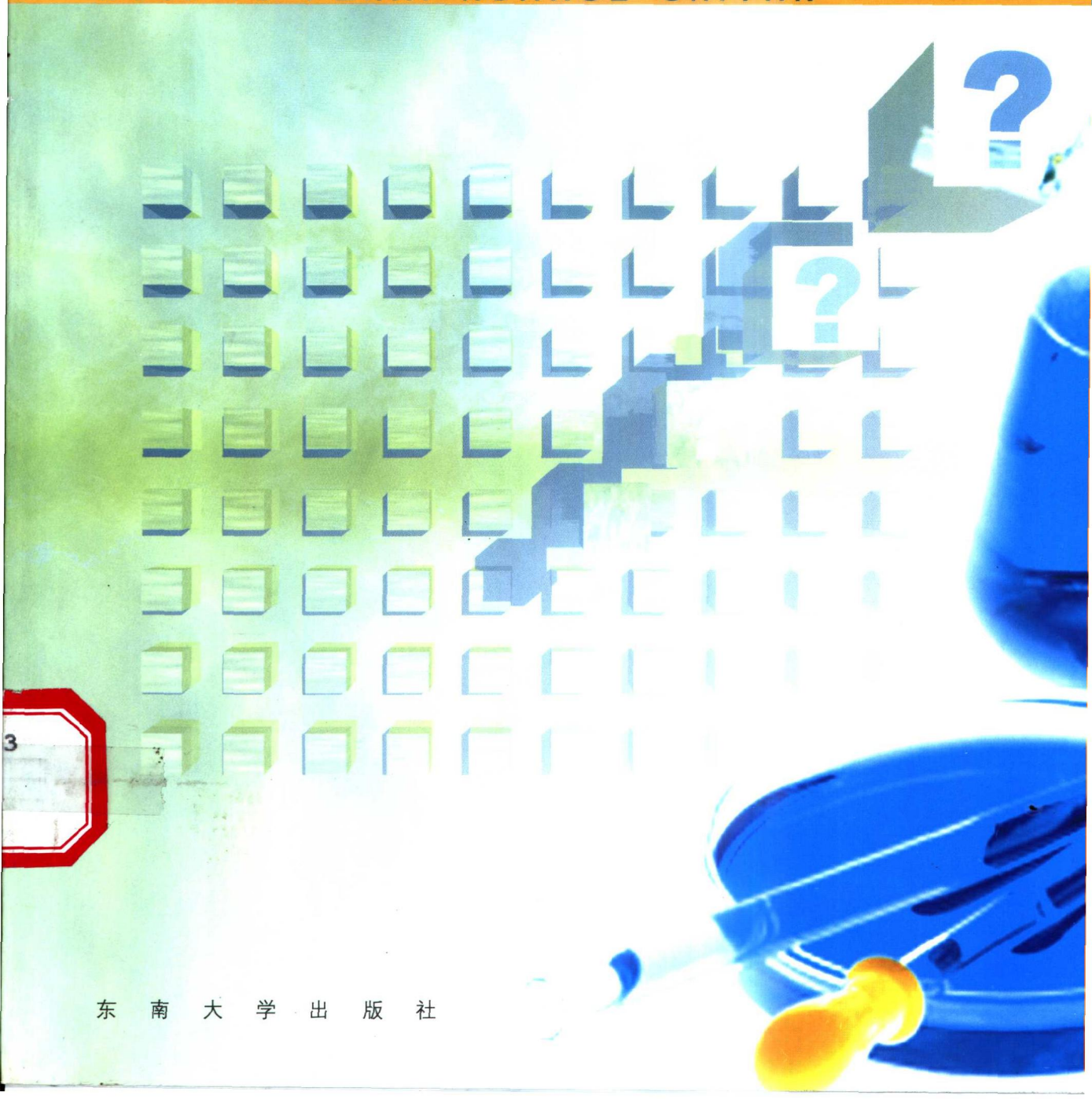


无机与分析化学 实验

李方实 俞斌 主编

WUJI YU FENXI HUAXUE SHIYAN



东南大学出版社

无机与分析化学实验

李方实 俞 斌 主编

东南大学出版社
·南京·

内 容 提 要

全书共分四个部分:化学实验基本知识、实验常用仪器和使用方法、实验部分和附录。本书共选编 60 个实验,在使用本教材时,可以根据教学时数和专业特点选取不同实验内容。

本书可作为高等理工和师范院校化学、应用化学、化工、材料、生物、环境、医药、卫生等专业的无机化学和分析化学实验教材,也可供相关科研和技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学实验 / 李方实,俞斌主编. —南京:东南大学出版社,2002.10

ISBN 7-81089-042-5

I. 无… II. ①李…②俞… III. ①无机化学-化学实验 高等学校-教材②分析化学 化学实验 高等学校-教材 IV. O6-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 073868 号

东南大学出版社出版发行

(南京四牌楼 2 号 邮编 210096)

出版人:宋增民

江苏省新华书店经销 南京雄洲印刷有限公司印刷

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:14.25 字数:356 千字

2002 年 10 月第 1 版 2002 年 10 月第 1 次印刷

印数:1-6500 定价:21.50 元

(凡因印装质量问题,可直接向发行科调换 联系电话:025-3795802)

编写说明

本书是根据教学需要,配合俞斌教授主编的《无机与分析化学教程》一书,按无机化学和分析化学教学大纲的要求编写的。在内容编排上,考虑了实验教学内容、实验技术的更新和改进,同时还结合了教师的科学研究和参考了许多相关教材。随着教学改革的深入,《无机与分析化学实验》已单独设课。因此,本书在编写时,既注意与《无机与分析化学教程》教材的配合与互补,同时又尽量地注意实验课程和教材自身的系统性与相对独立性。

实验课程不仅是为了巩固和加深学生对所学理论的理解以及训练基本实验技能,更重要的是逐步培养学生运用化学知识的能力。为此在本书编写过程中,对实验内容的选择除了保证必要的基本理论和基本训练外,力求联系实际,联系工科专业特点,扩大知识面,提高学习兴趣,突破“验证”的框框,以解决实际问题为主,从应用中巩固和提高实验能力。

本书共编入实验 60 个,在使用本教材时,可以根据教学时数和专业特点选取不同实验内容。

本书由李方实教授和俞斌教授主编。参加编写的人员有:李方实(第 1 章,第 2 章中的 2.2、2.3、2.5、2.7、2.9、2.10 节和第 3 章中的实验 9、19、20、21、25、27、29、30、31、37、47、51、54、56、57、60)、俞斌(实验 18、26、35、36、43、55)、姚成(第 2 章中的 2.12 节和实验 58、59)、范玉葆(第 2 章中的 2.1 节和实验 6、11)、周志航(实验 23、52)、周祝敏(实验 33、41)、陈国松(第 2 章中的 2.8 节和实验 49、50)、田丹碧(实验 13、16、17、22、39、40、45、46)、于文涛(实验 2 和附录)、汪效祖(实验 14、15、34、38)、张红漫(第 2 章中的 2.4、2.6、2.11 节和实验 10、32、42、48)、卜洪忠(实验 24、28)、吴文源(实验 4、5)、翟立新(实验 1、3)、高旭昇(实验 7、12)、钱惠芬(实验 8)。全书由李方实统稿,俞斌审定。

本书编写过程中借鉴了书末所引用的部分兄弟院校及本校的教材或讲义中许多有益的内容。南京工业大学理学院无机和分析化学教研室和实验中心全体同志对该书给予了大力支持和帮助,在此一并致谢。

由于编者经验和水平有限,书中疏漏以至错误之处在所难免,敬请有关专家和读者批评指正。

编 者

2002 年 10 月

目 录

第 1 章 化学实验基本知识	(1)
1.1 学生实验守则	(1)
1.2 实验室安全规则	(1)
1.3 实验室中意外事故的处理	(2)
1.4 气体钢瓶的使用及注意事项	(2)
1.5 化学试剂和实验用水	(3)
1.6 实验误差和数据处理	(4)
第 2 章 实验常用仪器和使用方法	(9)
2.1 酸度计	(9)
2.2 DDS-11A 型电导率仪	(14)
2.3 阿贝折光仪	(15)
2.4 分光光度计	(18)
2.5 ZD-3 型自动电位滴定仪	(21)
2.6 JPY 微机极谱仪	(25)
2.7 JP-2 型示波极谱仪	(26)
2.8 WFX-110 型原子吸收分光光度计	(29)
2.9 AFS-1201 型原子荧光光度计	(30)
2.10 SP-6800 型气相色谱仪	(33)
2.11 HP-1100 型高效液相色谱仪	(40)
2.12 WFD-14 型红外分光光度计	(44)
第 3 章 实验部分	(46)
实验 1 化学实验基本操作	(46)
实验 2 滴定分析基本操作和容量器皿的校正	(55)
实验 3 硫酸铜的提纯	(62)
实验 4 硫酸亚铁铵的制备	(66)
实验 5 离子交换法制备去离子水	(69)
实验 6 醋酸电离常数的测定	(74)
实验 7 由钛铁矿制备二氧化钛	(82)
实验 8 配位化合物的性质	(85)
实验 9 分光光度法测定 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子的分裂能	(90)
实验 10 分光光度法测定配合物的组成及其稳定常数	(91)
实验 11 缓冲溶液的配制和性质	(93)
实验 12 氧化还原与电化学实验	(96)
实验 13 铁、钴、镍的性质	(101)

实验 14	钛、铬、锰的性质	(103)
实验 15	铜、银、锌、镉、汞的性质	(106)
实验 16	混合离子的分离与鉴定	(109)
实验 17	沉淀反应	(112)
实验 18	四碘化锡的制备	(114)
实验 19	二氧化碳的制备和相对分子质量的测定	(115)
实验 20	折光法测定硅酸镁的组成	(118)
实验 21	化学反应焓变的测定	(120)
实验 22	从废定影液中回收金属银	(122)
实验 23	酸碱标准溶液的配制、比较和标定	(123)
实验 24	混合碱液中各组分含量的测定	(126)
实验 25	弱酸弱碱的自动电位滴定	(127)
实验 26	氟硅酸盐法测定硅酸钠的模数	(128)
实验 27	沉淀重量法测定氯化钡中的钡含量	(129)
实验 28	磷肥中水溶性磷的测定	(131)
实验 29	硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定	(132)
实验 30	碘量法测定水中溶解氧	(134)
实验 31	高锰酸钾法测定石灰石中钙的含量	(139)
实验 32	高锰酸钾法测定过氧化氢的含量	(140)
实验 33	溴酸盐间接碘法测定苯酚的含量	(141)
实验 34	EDTA 标准溶液的配制和标定	(143)
实验 35	聚合偏磷酸钠平均聚合度的测定	(146)
实验 36	EDTA 滴定法测定磷酸盐	(148)
实验 37	铋铅混合液中 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 离子的连续测定	(149)
实验 38	水的硬度测定	(151)
实验 39	佛尔哈德法测定水中氯离子	(154)
实验 40	莫尔法测定水中的氯含量	(157)
实验 41	水泥熟料中二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化铁和氧化铝的测定	(158)
实验 42	邻菲罗啉分光光度法测定铁	(165)
实验 43	导数分光光度法测定盐酸氯丙嗪注射液	(167)
实验 44	荧光分光光度法测定肾上腺素	(169)
实验 45	离子选择性电极法测定自来水中的氟	(170)
实验 46	电位滴定法测定水的碱度	(172)
实验 47	示波极谱法测定鸡蛋中的微量元素硒	(175)
实验 48	微分脉冲极谱法测定 Cd^{2+} 、 In^{3+} 离子混合液中的 Cd^{2+} 离子	(176)
实验 49	原子吸收法测定环境水样中的痕量钙和镁	(180)
实验 50	锅炉垢样的发射光谱定性全分析	(183)
实验 51	氢化物发生原子荧光法测定水中的砷	(185)
实验 52	气相色谱法测定乙醇中少量水分	(187)
实验 53	气相色谱法分析苯系物	(189)

目 录

实验 54	高效液相色谱柱效能的测定	(192)
实验 55	离子对高效液相色谱法测定对氨基水杨酸钠中痕量间氨基酚	(195)
实验 56	离子色谱法测定水中无机阴离子的含量	(196)
实验 57	纸色谱法分离鉴定无机离子	(200)
实验 58	红外光谱法分析塑料材质	(201)
实验 59	红外光谱法区分顺、反丁烯二酸	(203)
实验 60	用 Excel 软件建立仪器分析校正曲线和计算结果	(204)
附录		(205)
附表 1	元素的相对原子质量	(205)
附表 2	常用化合物的相对分子质量	(207)
附表 3	实验室常用酸、碱溶液的浓度	(210)
附表 4	酸碱指示剂	(210)
附表 5	氧化还原指示剂	(211)
附表 6	金属离子指示剂	(212)
附表 7	实验室中一些试剂的配制方法	(213)
附表 8	常用缓冲溶液的 pH 范围	(215)
附表 9	微溶化合物的溶度积	(215)
附表 10	弱酸、弱碱在水中的解离常数	(217)
附表 11	金属离子-氨羧配合剂配合物的稳定常数	(219)
参考文献		(220)

第 1 章 化学实验基本知识

1.1 学生实验守则

(1) 实验前必须进行充分预习。了解所做实验的实验目的、实验原理及实验的主要内容,了解实验所用仪器的正确操作方法及注意事项。在预习基础上写出预习报告。报告内容包括实验目的、简单原理和步骤、数据记录的表格等。进入实验室后交教师检查,无预习报告者不得进行实验。

(2) 到实验室后首先熟悉实验室环境、布置和各种设施的位置,清点仪器。在指定位置进行实验。实验过程中应独立操作,细心观察,认真和实事求是地记录实验现象和测量数据,独立完成规定的实验内容。

(3) 注意安全操作,遵守安全守则。

(4) 爱护仪器设备,节约水、电、煤气和化学药品。损坏玻璃仪器要报告教师,根据情况适当赔偿。使用精密仪器时,若发现异常情况或出了故障,应立即停止使用,报告教师,排除故障。

(5) 实验后需经教师当场审阅实验数据及记录方可离开实验室。实验报告应按期完成并交教师批阅。

(6) 轮流值日。值日生负责清扫实验室,关闭水、电和煤气总阀,经教师同意后方可离开实验室。

1.2 实验室安全规则

(1) 实验室内禁止吸烟、饮食和打闹。

(2) 对于性质不明的化学试剂严禁任意混合,以免发生意外事故。

(3) 使用易燃的有机溶剂(酒精、乙醚、丙酮、苯等)时,应远离火源。

(4) 使用浓酸、浓碱、溴、洗液等具有强腐蚀性试剂时,切莫溅在皮肤和衣服上,以免灼伤。

(5) 产生有毒和有刺激性气体的实验,应在有通风设备的地方进行。

(6) 加热试管中的液体时,不能将试管口对着别人和自己,也不能俯视正在加热的液体,以免液体溅出受到伤害。

(7) 有刺激性或有毒气体的实验,应在通风橱内进行。嗅闻气体时,不要用鼻直接对准气体逸出的瓶口或试管口,应该用手将少量气体轻轻扇向自己。

(8) 使用有毒试剂,如汞盐、铅盐、砷盐、氰化物、氟化物和铬酸盐等,不要接触皮肤和洒

落在桌面上。用后的废液不能随意倾入水槽,应回收统一处理。

(9) 实验后的残渣、金属片、滤纸等不能倒入水槽,以防管道堵塞和腐蚀,应由值日生最后做统一清理。

(10) 实验完毕,应将实验台面整理干净,洗净双手,并关闭水、电、气等阀门后再离开实验室。

1.3 实验室中意外事故的处理

(1) 轻度烫伤可在伤处涂敷烫伤药膏。

(2) 酸(或碱)液洒到皮肤上时,应先用大量水冲洗,然后用饱和 NaHCO_3 溶液(或用 2% HAc 溶液)冲洗,在用水冲洗后,外敷 ZnO (或硼酸)软膏。当酸(或碱)伤眼时,应立即用水冲洗,再用 2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液(或用 3% H_3BO_3 溶液)洗眼,最后用蒸馏水冲洗。

(3) 轻微的割伤,可在伤口处涂上红药水。伤口内若有玻璃碎片或污物,应先取出。洗净伤口,并用 3% H_2O_2 消毒,然后涂上红药水,洒上消炎粉并用纱布包扎。伤口较深、出血过多时,可用云南白药止血或扎止血带,并立即送医院救治。

(4) 若吸入有害气体应立即到室外呼吸新鲜空气。

(5) 不慎起火时,不必惊慌,应根据不同着火情况,采用不同的灭火措施。有机试剂引起着火时,应立即用湿布、石棉布或砂子等扑灭,也可用四氯化碳灭火器或二氧化碳泡沫灭火器,但不可用水扑救。如遇电器设备着火,应首先拉下电源,并用四氯化碳灭火器灭火,也可用干粉灭火器或 1211 灭火器灭火。

(6) 遇有触电事故,应首先切断电源,必要时进行人工呼吸。对伤势较重者,应立即送医院救治。

1.4 气体钢瓶的使用及注意事项

气体钢瓶是贮存气体、液化气体的特制耐压钢瓶。钢瓶内压力通常很大,可高达 15.2 MPa。在使用气体时,应通过减压器降低和稳定气体的压力。使用易燃、易爆或有毒气体时,一定要小心操作,注意安全。

钢瓶应放在阴凉、干燥、远离热源的地方。可燃气体应与气瓶分开存放。钢瓶内气体绝对不允许全部用尽,一定要保持 0.2~0.5 MPa 以上的残余气压。

为了避免用错气体,造成重大事故,通常在气瓶外涂以特定的颜色以示区别,瓶上还应写明气体名称。表 1.1 列出我国气瓶常用标记。

表 1.1 气体钢瓶常用标记

气体名称	字 样	钢瓶外壳颜色	字样颜色	钢瓶内气体状态
氮气	氮	黑	黄	压缩气体
氧气	氧	天蓝	黑	压缩气体
氢气	氢	深绿	红	压缩气体
氨气	氨	黄	黑	液态
氯气	氯	草绿	白	液态
二氧化碳	二氧化碳	黑	黄	压缩气体
压缩空气	压缩空气	黑	白	压缩气体
乙炔	乙炔	白	红	乙炔溶解在活性丙酮中
氦气	氦	棕	白	压缩气体
其他可燃气体	(具体气体名称)	红	白	液态
其他不可燃气体	(具体气体名称)	黑	黄	压缩气体

1.5 化学试剂和实验用水

实验室里常用的试剂,分为四级,其规格和适用范围见表 1.2。

表 1.2 一般试剂规格及用途

级 别	中文名称	英文标志	标签颜色	主要用途
一 级	优级纯	G.R.	绿	精密分析实验
二 级	分析纯	A.R.	红	一般分析实验
三 级	化学纯	C.P.	蓝	一般化学实验
生物化学 试剂	生化试剂 生物染色剂	B.R.	咖啡色(染色 剂:酒红色)	生物化学及医化学实验

指示剂也属于一般试剂。此外,还有标准试剂、高纯试剂、专用试剂等。

按规定,试剂瓶口的标签上应标示试剂名称、化学式、摩尔质量、级别、技术规格、产品标准号、生产许可证号(部分常用试剂)、生产批号、厂名等。危险品和毒品还应给出相应的标志。

化学实验对水的质量有一定的要求。纯水是最常用的纯净溶剂和洗涤剂,应根据实验的要求选用不同规格的水。实验室用水分为三级如表 1.3 所示。

表 1.3 实验室用水的级别及主要指标

指标名称	一 级	二 级	三 级
pH 值范围(25℃)	—	—	5.0~7.5
电导率(25℃), $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	≤ 0.1	≤ 1.0	≤ 5.0
吸光度(254 nm, 1 cm 光程)	≤ 0.001	≤ 0.01	—
二氧化硅($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.02	0.05	—

一级水主要用于有严格要求的分析实验,包括对微粒有要求的实验,如高效液相色谱分析用水。一级水可用二级水经过石英设备蒸馏或离子交换混合床处理后,再经 $0.2\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜来制取。

二级水主要用于无机痕量分析实验,如原子吸收光谱分析、电化学分析实验等。二级水可用离子交换或多次蒸馏等方法制取。

三级水用于一般化学分析实验。三级水可用蒸馏、去离子(离子交换及电渗析法)或反渗透等方法制取。

1.6 实验误差和数据处理

1.6.1 误差的基本概念

化学实验中采用直接测量(用某种仪器直接测量出某物理量的结果)或间接测量(一些物理量的获取要经过一系列直接测量后再依据化学原理、计算公式或图表处理后才能得出的结果)的方法可获得试样的各种物理量。然而,在测量过程中,其结果受着仪器、化学试剂、测量条件的变化及测定者本身等各种因素的影响,使得测量值和真实值之间总会存在一些误差。即使是同一个人在相同条件下,对同一试样进行多次测定,所得结果也不完全相同,这说明误差是客观存在的。为使结果尽量接近客观真实值,操作者必须对误差产生的原因进行分析,学会减免误差的措施,借助一些数理知识对所得数据进行处理。

1. 误差的分类和避免

按其性质的不同,误差可分为三类,即系统误差、偶然误差和过失误差。

(1) 系统误差也称可测误差,是由某些比较确定的原因引起的,它对测量结果的影响比较固定,其大小有一定规律性。在重复测定时,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、提纯药品、做空白试验、对照试验等方法来减少。有时也可以在找出误差原因后,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,由某些难以预料的偶然因素引起,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少。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) 过失误差是一种与事实明显不符的误差,由分析过程中的器皿不洁、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

准确度是指单次测定值与真实值的符合程度。绝对误差和相对误差用来表示准确度的高低。

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

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

绝对误差越小,说明准确度越高。相对误差是绝对误差在真实值中所占的百分率。因为相对误差与真实值和绝对误差的大小有关,故能更准确地反映准确度。

若真实值不知道,就无法知道其准确度。在这种情况下,应采用精密度来描述测定结果的好坏。

3. 精密度与偏差

精密度是指在一定条件下,重复分析同一样品所得测定值的一致程度,即测量结果的重现性,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。绝对偏差和相对偏差可表示为

$$\text{绝对偏差} = \text{单次测定值} - \text{平均值}$$

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

显然,精密度越好,说明测定结果的重现性越好。但应指出,精密度高不一定准确度就高;但每次测定的准确度高,则精密度一定高。

(1) 平均偏差

平均偏差($\bar{d}$)用来表示一组数的分散程度。

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}$$

式中: x_i ——单次测量值;

$\bar{x}$ —— n 次测定的平均值;

n ——测定次数。

相对平均偏差指平均偏差在 n 次测定平均值中所占的比例。相对平均偏差可表示为

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

(2) 标准偏差

测定次数为无限次时,总体标准偏差(σ)为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}}$$

式中: μ 为 $n \rightarrow \infty$ 时的平均值,即真实值。有限次数实验测定时标准偏差定义为

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

相对标准偏差(CV)为

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

(3) 置信度与平均值的置信区间

对于准确度要求比较高的分析工作,经过几次平行测定,除了报告测定的平均值之外,还应在消除系统误差基础上,估计出随机误差的影响,即提出被测组分真实值可能存在的范

围,同时说明作出这种估计的把握(即置信度)是多少。

对于 n 次测定的分析结果,可以根据统计的原理,计算出真实值 μ 可能存在的范围(即置信区间)为

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

式中: s ——标准偏差;

t ——选定某一置信度下的概率系数,可由表 1.4 查得。

表 1.4 对于不同测定次数及不同置信度的 t 值

测定次数 n	置 信 度				
	50%	90%	95%	99%	99.5%
2	1.000	5.314	12.706	63.657	127.32
3	0.816	2.292	4.303	9.925	14.089
4	0.765	2.353	3.182	5.841	7.453
5	0.741	2.132	2.276	4.604	5.598
6	0.727	2.015	2.571	4.032	4.773
7	0.718	1.943	2.447	3.707	4.317
8	0.711	1.895	2.365	3.500	4.029
9	0.706	1.860	2.306	3.355	3.832
10	0.703	1.833	2.262	3.250	3.690
11	0.700	1.812	2.228	3.169	3.581
21	0.687	1.725	2.086	2.845	3.153
∞	0.674	1.645	1.960	2.576	2.807

1.6.2 数据处理

对物理量进行测定后,应校正系统误差和剔除可疑数据,再计算实验结果可能达到的准确范围。首先,按统计学规则对可疑数据进行取舍,然后计算数据的平均值和标准偏差,最后按要求的置信度求出平均值的置信区间。

在 3~10 次的测定数据中,有一可疑数据时,可采用 Q 检验法决定取舍;若有两个或两个以上可疑数据时,宜采用 Grubbs 检验法。

(1) Q 检验法

第一步:将各数据从小到大排列为: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ 。

第二步:求 $Q_{\text{计}}$:

$$Q_{\text{计}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \text{ 或 } Q_{\text{计}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$

第三步:根据测定次数 n 和要求的置信度由表 1.5 查出 Q 值。

第四步:比较 $Q_{\text{计}}$ 和 Q ,若 $Q_{\text{计}} > Q$,则舍弃可疑值,否则应予保留。

表 1.5 不同置信度下舍弃可疑数据的 Q 值

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

(2) Grubbs 检验法

第一步:将各数据从小到大排列为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ 。

第二步:计算平均值 $\bar{x}$ 和标准偏差 s 。

第三步:设 x_1 为可疑数据,则计算 T_1 :

$$T_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s}$$

设 x_n 为可疑数据,则计算 T_n :

$$T_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s}$$

第四步:根据测定次数 n 和要求的置信度,从表 1.6 中查出临界值 T 。若 T_1 (或 T_n) $> T$,则舍弃可疑值,否则应保留。

表 1.6 Grubbs 检验法的临界值表

测定次数 n	置 信 度		
	95 %	97 %	99 %
3	1.15	1.15	1.15
4	1.46	1.48	1.49
5	1.67	1.71	1.75
6	1.82	1.89	1.94
7	1.94	2.02	2.10
8	2.03	2.13	2.22
9	2.11	2.21	2.32
10	2.18	2.29	2.41
11	2.23	2.36	2.48
12	2.29	2.41	2.55
13	2.33	2.46	2.61
14	2.37	2.51	2.66
15	2.41	2.55	2.71
20	2.56	2.71	2.88

[例]分析某一合金试样中的铜,由各次测定获得的铜的含量百分数(已消除系统误差)为:91.36,91.60,92.29,91.91 和 91.03,试按置信度为 90% 提出分析报告。

解:(1) 可疑数据(92.29)的取舍,数据排序:91.03,91.36,91.60,91.91,92.29。

用 Q 检验法检验

$$Q_{\text{计}} = \frac{92.29 - 91.91}{92.29 - 91.03} = 0.26$$

查表 1.5,当 $n=5$ 时, $Q_{0.90}=0.64$, $Q_{\text{计}} < Q_{0.90}$,所以 92.29 可予保留。

(2) 平均值:

$$\bar{x} = \frac{1}{5}(91.03 + 91.36 + 91.60 + 91.91 + 92.29) = 91.64$$

(3) 标准偏差:

$$s = \sqrt{\frac{1}{4}(0.61^2 + 0.28^2 + 0.04^2 + 0.27^2 + 0.65^2)} = 0.49$$

(4) 平均值的置信区间:

查表 1.4,当置信度为 90%, $n=5$ 时, $t=2.132$ 。

$$\mu = 91.64 \pm \frac{2.132 \times 0.49}{\sqrt{5}} = 91.64 \pm 0.47$$

结果表明,置信度为 90% 时,铜含量的平均值为 91.64%,有 90% 的把握认为铜含量的真实值在 91.17%~92.11% 区间。

第 2 章 实验常用仪器和使用方法

2.1 酸度计

酸度计(也称 pH 计)是用电位法测定溶液 pH 值的仪器,除测量溶液的酸度外,还可以粗略地测量氧化还原电对的电极电位值(mV)及配合电磁搅拌器进行电位滴定等。实验室常用的酸度计有雷磁 25 型、pHS-29A 型、pHS-25 型等。它们的原理相同,只是结构和精密密度不同。

2.1.1 基本原理

不同类型的酸度计都是由测量电极(玻璃电极)、参比电极(甘汞电极)和精密电位计三部分组成。

1. 甘汞电极

甘汞电极是由金属汞、 Hg_2Cl_2 和一定浓度的 KCl 溶液组成的电极。其构造如图 2.1 所示,内玻璃管中封接一根铂丝并插入纯汞中,下置一层甘汞和汞的糊状物,外玻璃管中装入一定浓度的 KCl 溶液,即构成甘汞电极。电极下端与被测溶液接触部分是用多孔玻璃砂芯构成的通道(可使离子通过),其电极反应是:

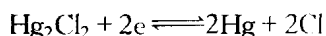


图 2.1 甘汞电极构造简图

(a) 1. 导线; 2. 铂丝; 3. 汞; 4. 甘汞 + 汞; 5. 多孔物质

(b) 1. 导线; 2. 绝缘体; 3. 内部电极; 4. 胶皮帽; 5. 饱和 KCl 溶液; 6. 多孔物质

在 25℃ 时

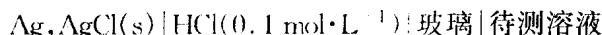
$$\varphi_{\text{甘汞}} = \varphi_{\text{甘汞}}^{\ominus} - 0.0592 \lg \alpha_{\text{Cl}^-}$$

$\varphi_{\text{甘汞}}^{\ominus}$ 在一定温度下为一定值,所以甘汞电极的电极电位决定于 Cl^- 离子的活度值 α_{Cl^-} ,

与溶液的 pH 值无关

2. 玻璃电极

玻璃电极的构造如图 2.2 所示,其主要部分是头部的玻璃泡,它由特殊的敏感薄膜构成(膜厚约 0.2 mm),对 H^+ 离子有敏感作用。在玻璃泡中装有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极作为内参比电极,将玻璃电极插入待测溶液中,即组成下述电极:



玻璃薄膜把两个不同 H^+ 浓度溶液隔开,在玻璃—溶液的接触界面之间产生一定的电势差。由于玻璃电极中内参比电极的电势是恒定的,所以在玻璃—溶液接触界面之间所形成的电位差只与待测溶液的 pH 值有关:

$$\varphi_{\text{玻璃}} = \varphi_{\text{玻璃}}^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

式中: R ——摩尔气体常数($8.314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$);

T ——热力学温标(K);

F ——法拉第常数($96\,490\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$\varphi_{\text{玻璃}}^{\circ}$ ——玻璃电极的标准电极电势(V)

在 25°C 时

$$\varphi_{\text{玻璃}} = \varphi_{\text{玻璃}}^{\circ} - 0.059\,2\text{ pH}$$

因此玻璃只有浸泡在水中(或水溶液中)才能显示测量电极的作用,未吸湿的玻璃膜不能响应 pH 的变化,所以在使用玻璃电极前一定要蒸馏水浸泡 24 h。每次测量完毕后仍需要把它浸泡在蒸馏水中。

玻璃电极的优点是测量结果准确(pH 值为 1~9 范围内),使用方便;可以用于测量有颜色的、浑浊的或胶态溶液的 pH 值;测定 pH 值时,不受溶液中氧化剂或还原剂的影响;所用试剂量较少,测定时不破坏试液。

玻璃电极的缺点是头部玻璃膜很薄,容易损坏,使用时应注意,切忌与硬物接触;尽量避免在强碱中使用玻璃电极。如欲使用,操作必须迅速,测后立即用蒸馏水冲洗干净,并浸泡于蒸馏水中,以免强碱液腐蚀玻璃;玻璃电极存放时间过长(2 年以上)后容易有裂纹或老化,故需及时检查、更换新电极。

3. 玻璃复合电极

pHS-29A、pHS-25 型酸度计配用玻璃复合电极,它包括两个电极即指示电极(玻璃电极)和参比电极($\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极)。两个电极都装在同心的玻璃管中。电极下端是一个玻璃泡,如图 2.3 所示,在它的上方有一直径约 2 mm 的陶瓷芯液界。陶瓷芯是多孔空心的。当电极插入溶液之后,它把溶液和 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极的饱和 KCl 溶液接通成为盐桥。玻璃电极内部的内参比电极通过玻璃和溶液接通。内参比电极与插头端头接通是负极,外参比电极与插头根部接通是正极。

玻璃复合电极插在溶液中就是测 pH 值的工作电池,电池电动势由于玻璃泡的作用,随着溶液 pH 值的变化而变化,关系式如下:

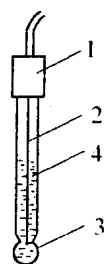


图 2.2 玻璃电极构造简图

1. 绝缘套; 2. $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极;
3. 玻璃膜; 4. 内部缓冲溶液

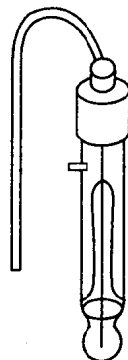


图 2.3 玻璃复合电极构造示意图