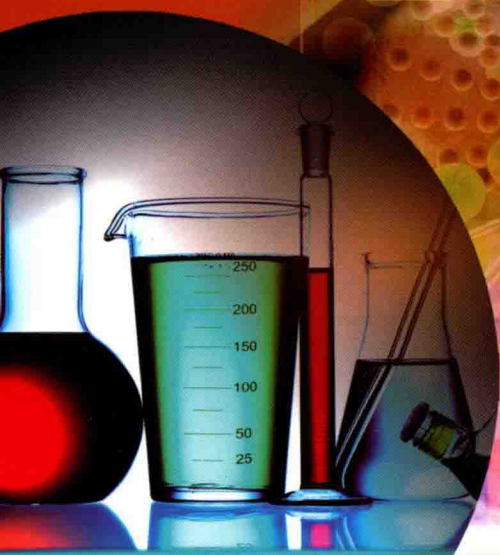




中国科学院教材建设专家委员会规划教材
全国高等医药院校规划教材

药学化学实验(I)

王春华 马丽英 陈向明 主编



科学出版社

中国科学院教材建设专家委员会规划教材

全国高等医药院校规划教材

药化学实验(I)

主 编 王春华 马丽英 陈向明

副主编 黄玉玲 李 凤 于 晨 魏光成 李嘉霖

编 委 (以姓氏笔画为序)

于 晨	马丽英	王春华	王晓艳	王 雷	付彩霞
刘为忠	刘德胜	任 燕	张怀斌	张晓帆	李 凤
李嘉霖	陈向明	姜吉刚	胡 威	荣先国	赵红艳
赵娟娟	高宗华	黄玉玲	董秀丽	魏光成	

科 学 出 版 社

北 京

· 版权所有 侵权必究 ·

举报电话: 010-64030229; 010-64034315; 13501151303 (打假办)

内 容 简 介

为了培养既有扎实的理论基础、又有较强动手能力的应用型药学类专业人才, 我们建立了一体化的药学化学实验教学体系: 将无机化学、物理化学、分析化学和药物分析等实验内容融合为药学化学实验 I; 将有机化学、药物化学、药物合成反应和天然药物化学实验融合为药学化学实验 II。药学化学实验 I 共为七个部分: 基础知识和基本操作、基本原理和物理常数测定、元素化合物的性质、无机物的合成与制备、滴定分析、仪器分析以及设计性实验。

本书适用于高等医药院校药学、生物制药、制药工程、生物技术、医学检验、中药学等专业学生使用, 也可用于其他专业的师生教学或科研工作参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

药学化学实验 (I) / 王春华, 马丽英, 陈向明主编, —北京: 科学出版社, 2015.8

中国科学院教材建设专家委员会规划教材·全国高等医药院校规划教材
ISBN 978-7-03-045346-4

I. ①药… II. ①王… ②马… ③陈… III. ①药学化学—化学实验—医学院校—教材 IV. ①R914-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 185969 号

责任编辑: 胡治国 王 超 / 责任校对: 陈玉凤

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 陈 敬

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>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 8 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2015 年 8 月第一次印刷 印张: 20

字数: 480 000

定价: 65.00 元 (全二册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

化学是药学类专业的支柱课程,为了培养既有扎实的理论基础、又有较强动手能力的应用型药学类专业人才,提高实验教学资源的利用率,我们建立了一体化的药学化学实验教学体系:将无机化学、物理化学、分析化学和药物分析等实验内容融合为药学化学实验 I;将有机化学、药物化学、药物合成反应和天然药物化学实验融合为药学化学实验 II。实验内容的编排由浅入深,由单一到综合,逐步增加实验难度,不仅使学生对药学化学实验有一个完整的认识,而且使学生在基本实验能力、综合应用能力和科研创新能力等方面得到充分的训练。本教材注重化学知识技能在药学实践中的应用,能有效地解决单一课程开设实验所造成的知识技能支离破碎和部分实验内容交叉重叠所带来的资源浪费等弊端。

药学化学实验 I 共分七个部分。第一部分:基础知识和基本操作,包括实验误差与数据处理、化学实验基本操作、常用仪器使用等内容;第二部分:基本原理和物理常数测定,包括溶液、胶体、热力学、动力学、相平衡、电化学等化学基本原理以及摩尔质量、解离平衡常数、稳定常数、溶度积常数、表面张力等物理常数的测定;第三部分:元素化合物的性质;第四部分:无机物的合成与制备;第五部分:滴定分析,包括酸碱滴定、氧化还原滴定、配位滴定和沉淀滴定;第六部分:仪器分析,包括紫外、红外、荧光、原子吸收、气相、液相、旋光等仪器分析方法;第七部分:设计性实验,旨在使学生将所学的实验技能融会贯通,提高综合实践及创新能力。附录部分列出了常见化合物的物理常数,供大家参考。

参加本书编写工作的有滨州医学院王春华、马丽英、陈向明、黄玉玲、李凤、于晨、魏光成、李嘉霖、王晓艳、王雷、付彩霞、刘为忠、刘德胜、任燕、张怀斌、张晓帆、姜吉刚、胡威、荣先国、赵红艳、赵娟娟、高宗华、董秀丽,编写时参考和吸收了部分优秀教材内容,在此向有关作者及出版社表示衷心感谢。

本书适用于高等医药院校药学、生物制药、制药工程、生物技术、医学检验、中药学等专业学生使用,也可用于其他专业的师生教学或科研工作参考。

限于编者水平有限,本书难免存在不当之处,敬请专家、同行及使用本书的同学们提出宝贵意见。

编 者

2015 年 5 月

目 录

第一部分 基础知识和基本操作	1
1.1 实验通则	1
1.2 实验误差与数据处理	5
1.3 基本操作	12
1.4 常用仪器的使用	22
第二部分 基本原理与物理常数测定	31
实验一 电解质溶液的性质	31
实验二 乙酸解离平衡常数的测定	34
实验三 缓冲溶液的配制与性质	35
实验四 电导率法测定难溶电解质的溶度积常数	37
实验五 氧化还原反应与电极电位	40
实验六 配位化合物的性质	43
实验七 配位化合物的组成和稳定常数的测定	45
实验八 镁原子量的测定	47
实验九 凝固点降低法测定葡萄糖摩尔质量	49
实验十 反应平衡常数与分配系数的测定	52
实验十一 蔗糖水解反应速率常数的测定	54
实验十二 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	58
实验十三 完全互溶双液系平衡相图的绘制	61
实验十四 液体表面张力的测定	63
实验十五 临界胶束浓度的测定	66
实验十六 胶体的制备与性质	68
第三部分 元素化合物性质	71
实验十七 s 区元素的性质	71
实验十八 p 区元素的性质	73
实验十九 d 区与 ds 区元素的性质	76
实验二十 趣味化学实验	79
第四部分 无机物的制备	82
实验二十一 药用氯化钠的制备	82
实验二十二 葡萄糖酸锌的制备	84
实验二十三 枸橼酸铁铵的制备	85
实验二十四 硫代硫酸钠的制备	87
实验二十五 纳米二氧化硅的制备与吸附性能	88
实验二十六 硫酸亚铁铵的制备	90
第五部分 滴定分析	92
实验二十七 盐酸标准溶液的配制与标定	92
实验二十八 药用氧化锌的测定	93
实验二十九 酸碱滴定法测定阿司匹林的含量	94
实验三十 NaOH、Na ₂ CO ₃ 混合碱含量的测定	96
实验三十一 非水滴定法测定盐酸苯海拉明的含量	98

实验三十二	KMnO ₄ 法测定药用硫酸亚铁的含量	100
实验三十三	直接碘量法测定维生素 C 的含量	102
实验三十四	间接碘量法测定葡萄糖的含量	103
实验三十五	EDTA 标准溶液的配制与标定	105
实验三十六	水硬度的测定	107
实验三十七	沉淀滴定法测定氯化钠的含量	108
实验三十八	永停滴定法测定亚硝酸钠溶液的浓度	110
第六部分 仪器分析		112
实验三十九	紫外-可见分光光度计的性能检查	112
实验四十	紫外分光光度法测定马来酸氯苯那敏的含量均匀度	114
实验四十一	双波长分光光度法测定复方磺胺甲噁唑含量	116
实验四十二	硫酸奎宁的激发光谱与发射光谱的测定	118
实验四十三	荧光分光光度法测定硫酸奎宁的含量	120
实验四十四	红外光谱仪测定己二酸的结构	123
实验四十五	阿司匹林红外光谱的测定	125
实验四十六	原子吸收分光光度法检查肝素钠中钾盐的限量	127
实验四十七	气相色谱法测定酞剂中的乙醇	128
实验四十八	高效液相色谱仪的性能检查和色谱参数测定	130
实验四十九	高效液相色谱法测定阿司匹林及水杨酸的含量	133
实验五十	高效液相色谱法测定维生素 C 的含量	135
实验五十一	高效液相色谱法检查乙酸可的松中的其他甾体	137
实验五十二	薄层色谱法分离复方新诺明中的 SMZ 和 TMP	138
实验五十三	薄层色谱法检查盐酸普鲁卡因注射液中的对氨基苯甲酸	140
实验五十四	旋光法测定葡萄糖注射液的含量	141
实验五十五	葡萄糖一般杂质的检查	143
第七部分 设计性实验		146
实验五十六	未知阳离子的鉴定	146
实验五十七	未知阴离子的鉴定	147
实验五十八	混合碱的分析	148
实验五十九	食盐中碘的测定	148
实验六十	肉制品中亚硝酸盐的含量测定	149
实验六十一	综合药物分析	150
附录		152
附录一	不同温度下水的饱和蒸气压	152
附录二	25℃无限稀释时离子的摩尔电导率	152
附录三	不同温度下水的表面张力	153
附录四	常用浓酸浓碱的比重、含量和浓度(293K)	153
附录五	常用缓冲溶液的配制	153
附录六	弱酸弱碱解离平衡常数	154
附录七	难溶化合物的溶度积	156
附录八	标准电极电位表(298.15K, 100kPa)	157
附录九	配合物的稳定常数	158
附录十	常用指示剂	160
附录十一	常用基准物质的干燥条件和应用范围	161
主要参考主献		162

第一部分 基础知识和基本操作

1.1 实验通则

1.1.1 实验目的

实验是药学专业化学教学的重要组成部分，其目的不仅使学生进一步理解和掌握专业所需的化学基本理论和操作技能，更重要的是培养学生科学的思维方式和自主探究能力，使学生树立严谨求实的科学态度和耐心细致的工作作风，能够综合运用所学化学知识和技能进行实验操作和实验设计，分析和解决与化学有关的实际问题。

药学化学实验 I 综合了无机化学、物理化学和分析化学的实验内容，通过本课程的学习，使学生进一步理解溶液、热力学、化学平衡、相平衡、动力学、电化学、表面现象和胶体等化学基本原理和基础知识；学会摩尔质量、折射率、旋光度、解离平衡常数、溶度积常数、稳定常数、速率常数、活化能、分配系数、表面张力等常用物理常数的测定方法；熟悉分析天平、酸度计、折射仪、旋光仪、紫外分光光度计、红外分光光度计、原子吸收分光光度计、气相色谱仪、液相色谱仪的原理和使用；熟悉常见元素和一般无机化合物的性质、制备、分离提纯及鉴别方法；掌握酸碱滴定、氧化还原滴定、配位滴定和沉淀滴定等定量分析测试技术；熟悉可见、紫外、荧光、原子吸收、气相色谱、液相色谱的原理和测定方法。在掌握基础知识和基本技能的前提下，通过设计性实验，使学生在科学方法上得到训练，提高综合实践及创新能力，为独立进行科学实验奠定基础。

1.1.2 实验室规则

(1) 在实验前应认真预习实验内容，明确实验目的、原理、用途和注意事项，熟悉实验的操作过程，安排好实验计划及各项准备工作。

(2) 进入实验室后，首先应检查仪器是否完好，使用时应小心谨慎，避免损坏。出现故障应及时报告。

(3) 在实验过程中，要严格按照实验规程进行操作，不能随意改变操作方法和试剂用量。

(4) 实验中要认真操作，细心观察，如实准确地记录实验现象和实验数据。要勤于思考，善于发现和解决实验中出现的問題。

(5) 实验室要保持安静和整洁。不得在实验室中大声喧哗和随意走动。实验时要做到整洁有序，桌面、抽屉、水槽、地面、仪器等要保持干净，火柴梗、废纸等杂物应及时放入垃圾桶中，绝不能丢入水槽，以免堵塞下水道。

(6) 实验完毕后，应将仪器洗涤干净，并按要求摆放整齐。课后要及时上交实验报告。

(7) 实验同学要轮流值日。值日生的职责是整理仪器, 打扫实验室, 检查水、电、煤气, 关好门窗等。

1.1.3 实验事故的预防和处理

化学实验需要使用各种试剂及仪器设备。不少试剂药品是易燃、易爆, 或具有一定毒性的物质。不熟悉药品和仪器性能、违反操作规程和麻痹大意就可能发生中毒、火灾、爆炸、触电、割伤或仪器设备损坏等事故。为预防事故发生和正确处理危险事故, 应熟悉实验室安全基本知识。

(一) 玻璃割伤

实验室中最常见的外伤是由玻璃仪器破碎引发的。使用玻璃仪器时要轻拿轻放, 安装玻璃仪器时, 最好用布片包裹; 往玻璃管上连接橡皮管时, 最好用水浸湿橡皮管的内口。发生割伤后, 应先将伤口处的玻璃碎渣取出, 再用生理盐水将伤口洗净, 轻伤可敷创可贴, 伤口较大时, 用纱布包好送医院处理。

(二) 药品的灼伤与处理

药品灼伤是由于操作者的皮肤触及到腐蚀性化学试剂所致。这些试剂包括: 强酸类, 如浓硫酸; 强碱类, 如碱金属的氢化物、氢氧化物等; 氧化剂类, 如浓的过氧化氢、过硫酸盐等; 还有如溴、钾、钠等某些单质。为防止药品灼伤, 取用危险药品时, 必须戴橡皮手套和防护眼镜。药品灼伤时, 要根据药品性质及灼伤程度采取相应措施: 被碱灼伤时, 先用大量水冲洗, 再用 1%~2% 的乙酸或硼酸溶液冲洗, 用水洗净后涂上烫伤膏; 被酸灼伤时先用大量水冲洗, 然后用 1%~2% 的碳酸氢钠溶液冲洗, 最后涂上烫伤膏; 被溴灼伤时应立即用大量水冲洗, 再用 75% 乙醇溶液擦洗或用 2% 的硫代硫酸钠溶液洗至灼伤处呈白色, 然后涂上甘油或鱼肝油软膏; 被金属钠灼伤时, 先用乙醇擦洗, 然后用水冲洗, 最后涂上烫伤膏。以上这些物质一旦溅入眼中, 应立即用大量水冲洗, 并及时去医院治疗。

(三) 防火防爆与灭火

实验室常见的易燃物包括: 苯、甲苯、甲醇、乙醇、石油醚、丙酮等易燃液体, 钾、钠等易燃易爆性固体, 硝酸铵、硝酸钾、高氯酸、过氧化钠、过氧化氢、过氧化二苯甲酰等强氧化剂, 氢气、乙炔等可燃性气体等。某些化合物容易发生爆炸, 如过氧化物、芳香族多硝基化合物等, 在受热或受到碰撞时均易发生爆炸。含过氧化物的乙醚在蒸馏时也有爆炸的危险。乙醇和浓硝酸混合在一起, 会引起极强烈的爆炸等。为防止火灾和爆炸事故的发生, 需要注意以下几点: 热源附近严禁放置易燃物, 严禁用一只酒精灯点燃另一只酒精灯, 加热设备使用完毕时, 必须立即关闭; 不能用敞口容器加热和存放易燃、易挥发的试剂。倾倒或使用易燃试剂时, 必须远离明火, 最好在通风橱中进行; 蒸发、蒸馏易燃液体时, 不许使用明火直接加热, 应根据沸点高低分别用水浴、砂浴或油浴等加热。在蒸发、蒸馏易燃液体过程中, 要经常检查实验装置是否破损, 是否被堵塞, 如发现破损或堵塞应停止加热, 将危险排除后再继续实验。要注意, 常压蒸馏不能形成密闭系统, 减压蒸馏不

能用平底烧瓶、锥形瓶、薄壁试管等不耐压容器作为接受瓶或反应器。反应过于猛烈时，应适当控制加料速度和反应温度，必要时采取冷却措施。易燃易爆物若不慎外撒，必须迅速清扫干净，并注意室内通风换气。易燃易爆废物，不得倒入废液缸和垃圾桶中，应专门回收处理。

实验室起火或爆炸时，要立即切断电源，打开窗户，移走易燃物，然后根据起火或爆炸原因及火势采取正确方法灭火。地面或实验台着火，若火势不大，可用湿抹布或砂土扑灭。反应器内着火，可用灭火毯或湿抹布盖住瓶口灭火。有机溶剂和油脂类物质着火，火势小时，可用湿抹布或砂土扑灭，或撒上干燥的碳酸氢钠粉末灭火；火势大时，必须用灭火器扑灭。灭火器分二氧化碳灭火器、泡沫灭火器、四氯化碳灭火器等几种。二氧化碳灭火器是化学实验室最常用的灭火器。使用时，一手提灭火器，一手握在喷二氧化碳喇叭筒的把手上，打开开关，二氧化碳即可喷出。这种灭火器，灭火后危害小，特别适用于油脂、电器及其他较贵重的仪器着火时灭火。泡沫灭火器适用于油类着火，但污染严重，后处理麻烦；四氯化碳灭火器适用于扑灭电器设备、小范围的汽油、丙酮等着火，不能用于扑灭活泼金属钾、钠的着火；干粉灭火器的主要成分是碳酸氢钠等盐类物质，适用于油类、可燃性气体、电器设备、精密仪器、图书文件等物品的初期火灾。电源起火时，立即切断电源，用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器灭火。四氯化碳蒸气有毒，应在空气流通的情况下使用。衣服着火，切勿奔跑，应迅速脱衣，用水浇灭；若火势过猛，应就地卧倒打滚灭火或迅速以大量水扑灭。一旦发生烧伤，应立即用冷水冲洗、浸泡或湿敷受伤部位。如伤势较轻，涂上苦味酸或烫伤软膏即可；如伤势较重，应立即送医院治疗。

(四) 安全用电

使用电器时，应防止人体与金属导电部分直接接触，不能用湿手或手握湿的物体接触电源插头。实验后应先关闭仪器开关，再将电源插头拔下。实验中如发现麻木等漏电情况发生，应立即报告指导教师。

(五) 防中毒

化学实验所涉及物质大部分具有毒性。 Br_2 、 Cl_2 、 F_2 、 HBr 、 HCl 、 HF 、 SO_2 、 H_2S 、 COCl_2 、 NH_3 、 NO_2 、 PH_3 、 HCN 、 CO 、 O_3 和 BF_3 等均为有毒气体，具有窒息性或刺激性；强酸和强碱均会刺激皮肤，有腐蚀作用，会造成化学烧伤；无机氰化物、 As_2O_3 等砷化物、 HgCl_2 等可溶性汞化合物为剧毒性物质；大部分有机物如苯、甲醇、 CS_2 等有机溶剂、芳香硝基化合物、苯酚、硫酸二甲酯、苯胺及其衍生物等均有较强的毒性。为避免中毒，操作中注意以下事项：只要实验允许，应选用毒性较小的溶剂，如石油醚、丙酮、乙醚等；进行有毒物质实验时，要在通风橱内进行，并保持室内良好通风；辨别气体气味时，可用手轻轻将少量气流扇向鼻孔，切勿直接俯嗅所产生的气体；使用强腐蚀性试剂，如浓酸、浓碱，应谨慎操作，不要溅到衣服或皮肤上，取用这些试剂时应尽可能戴橡皮手套和防护眼镜；尽量避免手与有毒试剂直接接触。用移液管移取时，必须用洗耳球操作；实验操作的任何时候都不得将瓶口、试管口等对着人的脸部，以防由于气体、液体等冲出造成伤害。

实验过程中如发现头晕、无力、呼吸困难等症状，应立刻离开实验室，必要时应到医院就诊。

1.1.4 实验室三废处理

化学实验室不可避免的会产生某些有毒的气体、液体、废渣等实验废弃物。如果直接排出就可能污染周围的空气和水源，造成环境污染，损害人体健康。因此对废液、废气和废渣要经过一定的处理后，才能排弃。下面就化学实验常见废弃物的处理方法进行介绍。

(一) 废气

产生少量有毒气体的实验应在通风柜中进行，通过排风设备将少量毒气排到室外。产生毒气量较大的实验必须有吸收或处理装置。

(1) 溶液吸附法：溶液吸附法是用适当的液体吸收剂处理废气，除去其中有害气体的方法。常用的液体吸收剂有水、碱性溶液、酸性溶液、氧化剂溶液和有机溶液，它们可用于净化含有 SO_2 、 NO_x 、 HF 、 SiF_4 、 HCl 、 NH_3 、汞蒸气、酸雾和各种有机蒸汽的废气。

(2) 固体吸收法：固体吸收法是使废气与固体吸收剂接触，废气中的污染物吸附在固体表面，从而被分离出来的方法。此方法主要用于净化废气中低浓度的污染物。如活性炭可吸收大多数常见的无机及有机气体；硅藻土可选择性吸收 H_2S 、 SO_2 、 HF 及汞蒸汽；分子筛可选择性吸收 NO_x 、 CS_2 、 H_2S 、 NH_3 等。

(二) 废液

(1) 汞：由于不慎打破温度计，可以用一次性注射器收集起来，散落到地面、实验桌面上的汞，撒上硫黄粉，再清扫干净。

(2) 重金属及其盐：可加碱或硫化钠使其形成氢氧化物或硫化物沉淀，过滤分离出固体。

(3) 失效的铬酸洗液：用高锰酸钾氧化后可循环使用。

(4) 含氰化物废液：倒入碱性亚铁盐溶液中，使其转化为亚铁氰化物盐类，再作废液集中处理。

(5) 废酸、碱液：在实验室中设立废酸回收罐和废碱回收罐，分别中和处理。

(6) 有机溶剂：用完的有机溶剂倒入容器中，定期进行蒸馏回收，对于不能回收的有机溶剂应用适当的方法进行无害化处理。

(三) 废渣

化学实验室废渣主要为实验剩余的固体原料、固体生成物和废纸、碎玻璃仪器等杂物。对于固体原料，无论剩余多少一律回收。对于固体生成物，尽量综合利用，不能利用的，回收后要进行无毒化处理。有毒废渣、有毒废液处理生成的沉淀和已处理的固体有毒药品，要小心放入废品瓶中，统一处理。对无毒杂物，要放入指定的垃圾桶，集中后倒入指定地点。

1.2 实验误差与数据处理

1.2.1 误差的来源和分类

由于对试样的分析测定通常是由多个步骤、多种仪器和对多个物理量的测量完成的,并且受到时间、光照等多种因素的影响,测量值和真实值之间总会存在或大或小的误差,因此,在实验过程中要尽量减小误差的产生。实验误差可分成两类,即系统误差和随机误差。

(一)系统误差

系统误差是由分析过程中的某些固定因素引起的,在重复测定时会重复出现,因而也称为可测误差。它的主要来源有以下几方面:

1. 方法误差 由于分析方法不够完善而引起的误差。例如,反应进行不完全,有副反应发生,滴定终点与化学计量点不一致等。

2. 仪器误差 因测定所用仪器不够准确而引起的误差。例如,分析天平两臂不等、砝码生锈、容量仪器刻度不准等。

3. 试剂误差 所用试剂或溶剂中含有微量杂质或干扰物质而引起的误差。

4. 操作误差 由于操作者的生理缺陷、主观偏见、不良习惯或不规范操作而产生的误差。操作误差与操作人员的个人因素有关,因此又称为个人误差。如操作者对颜色判断不够灵敏,造成滴定终点总是提前或拖后等。

(二)随机误差

由能影响分析结果的某些偶然因素所引起的误差。如环境温度、湿度和气压等条件的微小波动,仪器性能的微小改变等都会产生随机误差。表面上看,随机误差造成测量值时大时小,时正时负,难以控制。但在平行条件下进行多次测定则可发现其统计规律:小误差出现的几率大,大误差出现的几率小,特别大的误差出现的几率非常小,绝对值相同的正负误差出现几率基本相等。因此,增加平行测定次数,用多次测定结果的平均值表示分析结果,可以减少随机误差。

需要注意的是,除了上面讨论的误差之外,也可能存在由于操作者粗心大意或违反操作规程等原因造成的过失误差,如加错试剂、打翻容器、读错数据、计算错误等,遇到这类测定数据应果断舍弃,不计入分析结果的计算。

1.2.2 测定结果的准确度和精密度

1. 准确度 测定值 x 与真实值 T 符合的程度称为准确度。准确度的高低用误差来衡量,误差是指测量值与真实值之差。误差越小,表示分析结果的准确度越高。误差可分为绝对误差 E 和相对误差 E_r , 分别表示为

$$E = x - T$$

$$E_r = \frac{E}{T} \times 100\%$$

相对误差反映出了误差在真实值中所占的分数，能更合理地表达测定结果的准确度。误差可有正值和负值，分别表示测定结果偏高和偏低与真实值。

2. 精密度 精密度是指在相同条件下多次平行测定结果之间相互接近的程度，常用偏差来表示，偏差愈小，表明分析结果的精密度愈高，再现性愈好。单次测定值 x 与平均值 $\bar{x}$ 的差值称为绝对偏差 d ，即

$$d = x - \bar{x}$$

在实际分析工作中，常用绝对平均偏差 $\bar{d}$ 、相对平均偏差 $\bar{d}_r$ 和标准偏差 s 来表示分析结果的精密度。

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \cdots + |d_n|}{n}$$

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{x} \times 100\%$$

$$s = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \cdots + d_n^2}{n+1}}$$

式中， $|d|$ 表示偏差的绝对值， n 为测定次数。测定常量组分时，滴定分析结果的相对平均偏差一般应小于 0.2%。

需要说明的是，由于真实值实际上是无法知道的，因此，用相对真实值计算所得误差严格说来仍是偏差。所以，在实际工作中，误差和偏差并没有严格的区别。准确度和精密度是两个不同的概念，但它们之间有一定的关系。没有高的精密度，则一定得不到准确的测定结果，精密度是保证准确度的先决条件，但精密度高并不意味着准确度一定高。只有在消除了系统误差以后，好的精密度才能保证好的准确度。

1.2.3 提高测量准确度的方法

(一) 选择合适的分析方法

各种分析方法的准确度和灵敏度是不同的。重量分析和滴定分析，灵敏度虽不高，但对于高含量组分的测定，能获得比较准确的结果。对于低含量组分的测定，因允许有较大的相对误差，所以采用仪器分析法是比较合适的。

(二) 消除系统误差

由于系统误差是某种固定的原因造成的，只要找出产生误差的原因，就可以消除。

(1) 校准仪器：在实验前对所使用的仪器进行校正，以减少仪器所带入的误差。

(2) 对照试验：通常采用的方法有两种，一是选用组成与试样相近的标准试样来做测定，将测定结果与标准值比较；二是采用标准方法和所选方法同时测定某一试样，由测定结果作统计检验。对照试验是检查有无系统误差的有效方法。

(3) 空白试验：即在不加入试样的情况下，按所选用的测定方法、条件和同样的试剂进行分

析, 将所得结果作为空白值从试样的测定结果中扣除, 就可以消除由试剂、水、器皿和环境等带入的杂质所引起的系统误差。空白试验对于微量和痕量组分的测定具有更重要的意义。

(三) 减小测量误差

为了保证分析结果的准确度, 应尽量减少测量误差。例如在滴定分析中, 滴定管读数常有 0.01ml 的误差, 在一次滴定中, 需要读数两次, 可能造成 0.02ml 的误差。为了使测量的相对误差小于 0.1%, 消耗滴定剂的体积必须在 20ml 以上。再如, 用万分之一的分析天平称量样品时, 一次读数有 0.0001g 的误差, 差减法称量, 需要读数两次, 可造成 0.0002g 的误差, 为了使称量的相对误差小于 0.1%, 被称量物品的质量必须 0.2g 以上。

(四) 降低随机误差

在消除系统误差的前提下, 平行测定的次数越多, 平均值越接近真实值。因此, 增加测定次数, 可以减少随机误差。但过多增加平行测定次数将耗费过多的人力、物力和时间。在分析化学中, 对同一试样通常要求平行测定 3~4 次。

1.2.4 可疑值的取舍

分析测定中常常有个别数据与其他数据相差较大, 称为可疑值或离群值。对于有明显原因造成的可疑值, 应予舍去, 但是对于找不出充分理由的可疑值, 则应根据实验对精密度和置信水平的要求进行取舍。可疑值取舍的方法很多, 较简便的有 4d 法、Q 值检验法和 Grubbs 检验法。在 3~10 次的测定数据中, 若有一个可疑值, 可采用 4d 法和 Q 检验法, 其中 Q 检验法较为严格; 若有两个或两个以上可疑数据时, 宜采用 Grubbs 检验法。

(一) 4d 法

在一组数据中, 除去可疑值 $x_{\text{可疑}}$ 以后, 求出其余数据的平均值 $\bar{x}$ 和平均偏差 $\bar{d}$ 。

若 $|x_{\text{可疑}} - \bar{x}| \geq 4\bar{d}$, 则可疑值应舍去, 反之, 则应保留。

(二) Q 检验法

将一组数据由小到大依次排列, 求出可疑值与其邻近值的差值, 然后将此差值的绝对值与极差(最大值与最小值之差)相比, 得

$$Q_{\text{计算}} = \frac{|x_{\text{可疑}} - x_{\text{临近}}|}{x_{\text{最大}} - x_{\text{最小}}}$$

根据测定次数 n 和置信度 p , 查舍弃商 Q 值表(表 1-2-1)。如果 $Q_{\text{计算}} > Q_{\text{表}}$, 该可疑值应舍弃, 否则应予保留。

表 1-2-1 舍弃商 Q 值表(置信概率 90%, 95%, 99%)

测量次数 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
$Q_{0.95}$	1.53	1.05	0.86	0.76	0.69	0.64	0.60	0.58

(三) Grubbs 检验法

将一组数据由小到大依次排列，求出可疑值与平均值的差值，然后将此差值的绝对值与标准偏差相比，得

$$G_{\text{计算}} = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{s}$$

从表 1-2-2 中查出指定显著性水平的 G 值，并进行比较。如果 $G_{\text{计算}} > G_{\text{表}}$ ，则可疑值应舍去，否则应保留。

表 1-2-2 Grubbs 检验临界值表(置信概率 95%，99%)

<i>n</i>	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$G_{0.95}$	1.15	1.48	1.71	1.89	2.02	2.13	2.21	2.23	2.36
$G_{0.99}$	1.15	1.50	1.76	1.97	2.14	2.27	2.39	2.48	2.56

<i>n</i>	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$G_{0.05}$	2.41	2.46	2.51	2.55	2.59	2.62	2.65	2.68	2.71
$G_{0.01}$	2.54	2.70	2.76	2.81	2.85	2.89	2.98	2.97	3.00

1.2.5 有效数字及运算规则

有效数字是指实际上能测量到的数字，包括测得的全部准确数字和一位可疑数字。有效数字既能表达数值大小，又能表明测量的准确程度。例如，用分析天平称取邻苯二甲酸氢钾 0.5078g，精度为 0.1mg，则 0.507 是准确的，末位的 8 就是估计的。在记录与计算数据时，有效数字位数必须确定，不能任意扩大与缩小。

(一)有效数字位数的确定

0 在数字前面不作有效数字，0 在数字的中间或末端，都看作有效数字。例如：7.60 有三位有效数字，而 0.76 只有两位有效数字。

像 4800 这样的数值需使用科学计数法才能确定有效数字位数。例如： 4.8×10^3 有两位有效数字， 4.80×10^3 有三位有效数字。采用对数表示时，小数部分决定有效数字的位数。例如 pH=7.68，只有两位有效数字。表示分数、倍数的数字，或一些定义单位出现的数，是确切数，不受有效数字位数限制。

(二)有效数字的修约

在分析测定过程中，当测定值和计算值的有效位数确定后，要对它后面的多余的数字进行取舍，这一过程称为修约。修约通常采用四舍六入五成双的规则进行。即当被修约的首位数字为 4 时舍去；6 时进位；5 时，若后面还有数字则进位，后面没有数字时，5 前面一位数字是奇数则进位，5 前面一位数字是偶数则舍弃。例如 13.024、13.016、13.015、13.025 和 13.01501 均取四位有效数字，结果均为 13.02。

修约要一次完成，不能连续修约。例如，18.04501 取四位有效数字时，结果应为 18.05，

而不是先修约为五位 18.045，再修约为四位 18.04。

(三)有效数字的运算

1. 加减运算中有效数字取舍以小数点后位数最少的数字为准。例如

$$0.0201+24.00+1.10002=25.12$$

2. 乘除运算中有效数字取舍以有效数字位数最少的为准。例如

$$0.0231 \times 24.00 \times 1.10002 = 0.610$$

使用计算器时，只对最后结果进行修约，不必对每一步的计算数字进行取舍。

若某一数据的首位数字等于 9，在进行乘除运算时，有效数字的位数可多算一位。例如，9.56 可看成有 4 位有效数字参与运算。

1.2.6 Excel 和 Origin 软件在化学实验数据处理中的应用

在化学实验中，有时需要处理的数据很多，手工计算和绘图费时费力，用 Microsoft Excel 或 origin 处理则可以大大提高工作效率。

(一)Microsoft Excel 软件

Microsoft Excel 是常用的办公软件，在处理化学实验数据时，经常用到 Excel 的功能有函数计算、线性拟合等。

1. 函数计算 例如，用邻苯二甲酸氢钾标定盐酸溶液浓度，9 次测定获得数据：0.0998、0.1012、0.1011、0.1018、0.1021、0.0999、0.1013、0.1015、0.1018 mol · L⁻¹，检查有无可疑值，并求测量结果的平均值、平均偏差、标准偏差。操作步骤取下：

(1)输入数据：打开 Microsoft Excel 2003，在表中输入实验数据，见图 1-2-1(a)；

(2)排序：左键选中数据表，在菜单中选择“数据”→“排序”→“我的数据区域”选择有标题行→“主要关键词”选择“HCl 浓度”→确定。见图 1-2-1(b)；

(3)可疑值检查：见图 1-2-1(c)，选择最小值和最大值用 Q 法检验是否存在可疑值。以最大值 0.1021 为例说明：在某空格处输入 “=(B10-B9)/(B10-B2)”，确定，得 $Q_{\text{计算}}=0.13$ 。该值小于 $Q_{\text{表}}=0.60$ ，因此，0.1021 不属于可疑值，应保留参加数据统计。

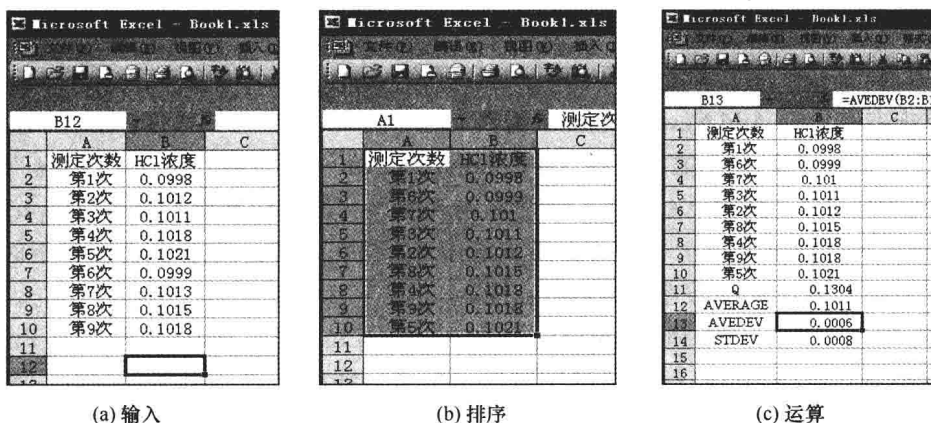


图 1-2-1 Excel 函数运算

(4)平均值、平均偏差、标准偏差的计算：空格内输入 “=AVERAGE”，计算所选数据

区域的平均值；输入“=AVEDEV”，计算所选数据区域的平均偏差；输入“=STDEV”，计算所选数据区域的标准偏差。

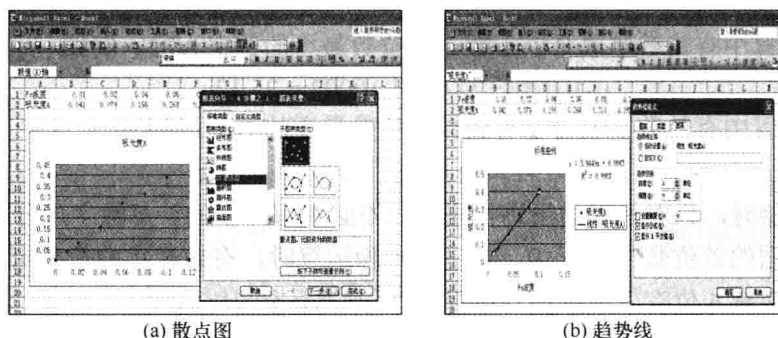


图 1-2-2 Excel 线性拟合

2. 线性拟合 如水中 Fe^{3+} 测定，将数据输入 Eexcel 表格，选中数据→菜单栏点“图表向导”→散点图，可得初步的曲线图，见图 1-2-2。

右键单点数据点→添加趋势线→类型选择“线性”，在“显示公式”和“显示 R 平方值”前打勾→确定，得到线性标准曲线和相关系数。

(二) Origin 软件简介

Origin 可绘制散点图、点线图、柱形图、条形三角图以及双 y 轴图形等，在化学实验中通常用散点图、点线图及双 y 轴图形。如果绘出的散点图或点线图是线性的，选择菜单栏中的 Analysis 中的 Fit Linear 或 Tools 菜单中的 Linear Fit 即可对图形进行线性拟合。结果记录中显示拟合直线的公式、斜率、截距、相关系数和标准偏差等。在线性拟合时，可屏蔽某些偏差较大的数据点，以降低拟合直线的偏差。如果绘出的是曲线，则需要非线性拟合。

数据处理时，经常要通过线性回归方程来求取斜率和截距。例如蔗糖水解反应速率常数的测定，实验测得反应时间 t 时的旋光度 α_t 和反应终了时的旋光度 α_∞ ，根据一级反应速率方程 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ ，以 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对时间 t 作图，进行线性拟合，可求得速率常数 k 。在 Origin 中处理过程如下：

(1) 启动 Origin，将实验测得的 t 和 α 的数据输入到 Data1 中的 A[X]列和 B[Y]列中。在空白处单击右键选择 Add New Column，得到 C[Y]列。

(2) 选中 C[Y]列，单击右键选择 Set Column Values，弹出 Set Column Values 对话框，输入 $\ln(\text{col(B)} - \alpha_\infty)$ ，其中“ α_∞ ”为实验测定的 α_∞ 数值，点 OK 按钮，得到 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 的值。

(3) 选中 A[X]列的数据，按住 Ctrl 键再选中 C[Y]列的数据，选择 Plot 菜单下的 Scatter 或点击工具条上的 Scatter 按钮，得到散点图。

(4) 绘出散点图后，选择 Analysis 菜单中的 Fit Linear 或 Tools 菜单中的 Fit Linear 进行线性拟合。在 Results Log 窗口中即显示拟合直线的公式、斜率、截距、误差和相关系数等数据。

Origin 提供了多种非线性拟合方式，如多项式拟合、指数衰减拟合、指数增长拟合、s 形拟合函数等。Tool 菜单中有多项式拟合和 s 形拟合；Analysis 菜单中的 Non-linear Curve Fit

提供多种拟合函数的公式和图形; Analysis 菜单中的 Non-linear Curve Fit 选项还可让用户自定义函数。在处理实验数据时, 可根据数据图形的形状和趋势选择合适的函数和参数, 以达到最佳拟合效果。

1.2.6 实验报告格式

实验报告封面见图 1-2-3, 实验报告第二页应列出本学期的实验项目, 见图 1-2-4。

药学化学实验 报告	
专业 _____ 班级 _____ 姓名 _____ 学号 _____	

图 1-2-3 实验报告封面

序号	实验项目	成绩	指导教师
1			
2			
3			
4			
5			
...			

图 1-2-4 实验项目列表图

普通化学实验报告格式如下:

1. **目的要求** 明确实验的具体任务和目的。
2. **基本原理** 写出简要原理、公式及其使用条件, 避免照抄实验讲义。
3. **实验器材** 记录主要仪器的名称、型号和实验药品的名称、浓度。
4. **实验步骤** 根据实际操作写出简明操作步骤和注意事项, 如实记录实验现象和数据, 禁止捏造及抄袭他人实验数据。
5. **结果与讨论** 写出实验结果, 并对结果进行分析。定量分析及物理常数测定要报告测量结果的平均值及标准偏差, 要求严格的定量分析需指出测定结果的平均值、置信度和置信区间, 并按下述方式报告实验结果

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

其中, μ 为真实值, $\bar{x}$ 测量结果的平均值, s 为标准偏差, n 为测量次数, t 为一定置信水平 P 下的 t 值, 见表 1-2-3。

表 1-2-3 t 值分布表 (置信概率 90%, 95%, 99%)

$\frac{n}{P}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	∞
0.90	6.31	2.92	2.35	2.13	2.02	1.94	1.90	1.86	1.83	1.81	1.72	1.64
0.95	12.71	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.37	2.31	2.26	2.23	2.09	1.96
0.99	63.66	9.92	5.84	4.60	4.03	3.71	3.50	3.36	3.25	3.17	2.84	2.58

6. **问题与思考** 认真记录实验中的异常现象并分析原因, 提出改进办法与建议, 回答课后思考题。