

FENXI HUAXUE SHIYAN JIAOCHENG

分析化学

实验教程

主编 段文军 游文玮

52.1



第四军医大学出版社

分析化学实验教程

主 编 段文军 游文玮

副主编 谢宝平 田元新

编 者 (按姓氏笔画排序)

田元新 张 勇 杨 洁

段文军 夏志祥 游文玮

谢宝平 慈 薇 谭穗懿

第四军医大学出版社·西安

内容简介

本书是医学院校基础化学课程《分析化学》的配套实验教材,具有鲜明的医学院校教学特征。本书包括三大部分:分析化学实验基本知识与基本要求、实验内容和附录。其中实验内容包括 45 个实验项目,涉及化学分析与仪器分析两大部分。本书在强调训练学生实验技能和良好实验习惯的基础上,注重启发学生通过实验加深对理论知识的理解和升华,并善于从实验中发现和归纳新的规律,使理论课与实验课真正做到相辅相成、有机结合,从而提高学生的学习能力。

本书主要用于医学院校药学、中药、检验、医学实验技术等相关专业本科及专科学生使用,也可供成人学历教育的本科、专科学生使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学实验教程/段文军 游文玮主编. —西安:第四军医大学出版社,2007. 3
ISBN 978 - 7 - 81086 - 325 - 4

I . 分… II . 段… III . 分析化学 - 化学实验 - 医学院校 - 教材 IV . O65 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 028828 号

分析化学实验教程

主 编 段文军 游文玮

责任编辑 马元怡

出版发行 第四军医大学出版社

地 址 西安市长乐西路 17 号(邮编:710032)

电 话 029 - 84776765

传 真 029 - 84776764

网 址 <http://press.fmmu.sn.cn>

印 刷 咸阳新丽彩印务有限公司

版 次 2007 年 3 月第 1 版 2007 年 3 月第 1 次印刷

开 本 787 × 1092 1/16

印 张 9.5

字 数 110 千字

书 号 ISBN 978 - 7 - 81086 - 325 - 4/O·3

定 价 20.00 元

(版权所有 盗版必究)

前 言

分析化学实验是分析化学教学中的一个必不可少的重要环节,旨在培养学生正确、熟练地掌握化学分析实验基本操作技术和典型的化学分析方法,熟悉和掌握常用精密分析仪器的原理和操作技术,了解分析前沿技术的应用和发展趋势;更重要的是通过严格的分析化学实验训练,培养学生细致敏锐的观察能力,正确处理实验数据的能力,初步的科学研究能力和良好的实验习惯、实事求是的科学态度、严谨细致的工作作风、坚韧不拔的科学品质和交流合作的团队精神,为学习后续课程和将来参加工作打下良好的基础。过去以验证分析化学基本理论为主的实验已经不能适应培养 21 世纪创新型人才的要求,因此在编写分析化学实验教材时,应特别注意系统地、循序渐进、由浅入深地引导学生通过实验课程加深对分析化学基础理论的理解和应用,提高利用分析化学理论和方法进行分析问题,解决实际问题的能力。

根据医学院校分析化学教学大纲的要求及近年来分析化学的发展趋势,我们在总结我们教学组多年分析化学实验教学经验的基础之上,参考国内外相关较新的实验教材,编写了这本实验教程。为了让学生较全面地接触到分析化学中的各个实验研究方法,加强学生对理论课基本知识的理解和掌握,我们选择的实验方法既涉及较前沿的现代分析技术,又有较简单的、但仍有应用价值的方法。分析试样的选择主要结合医学院校专业特点,侧重在药物原料及其制剂,也有与日常生活密切相关的化学物质,有助于解决实际问题,提高学生兴趣。最后一章的综合性和设计性实验,意在构建一个培养学生综合能力的平台,力图使传统的注入式、验证性模仿教学转化为主动性、探索性教学,有助于提高学生综合素质和创新能力。学生可选择适当题目,按照教材中建议的方法实施。

对于实验步骤的叙述,前期的实验比较详细,甚至附有实验报告示例,后面的实验编排则一般叙述得准确并简洁,有些细节留给学生思考。为了让学生更好地理解实验的原理,养成独立思考的能力,提高分析计算能力,我们没有将实验结果计算公式直接给出,而是统一列于书末附录

中,作为学习参考。

本书作为药学、中药、医学检验、医学实验技术等专业的本、专科学生分析化学实验之用,也可供化学化工、食品、农业等专业的学生参考和选用。

本书中所有实验内容都经过编者的反复实践,证明这些方法都是切实可行的。但所选的实验未必都是完美的,一定还存在不少缺点,我们诚恳希望选用本书的教师和学生能及时提出问题和批评意见,以便今后修改。

本书编写过程中受到吴曙光、郑鑫、张嘉杰、严轶琛、习华松、万山河、杜华、杨华才、杨进胜、曹旭等老师的大力支持和协助;万新祥和谢扬、夏笔军老师提出了宝贵意见,杨旭锐作了大量的数据校对和插图处理工作,谨在此表示衷心的感谢。

编 者

2007年2月6日

目 录

第一章 分析化学实验的基本要求与基本知识	(1)
第一节 分析化学实验课的目的、要求与考核	(1)
第二节 分析化学实验室规则与安全须知	(2)
第三节 分析实验室用水与试剂	(4)
第四节 分析实验数据的记录与处理	(6)
第二章 化学分析基本操作训练	(10)
实验一 分析天平称量练习	(10)
实验二 容量仪器介绍及操作练习	(19)
第三章 酸碱滴定法实验	(29)
实验三 酸碱滴定液的配制与标定	(29)
实验四 食醋中总酸量的测定	(33)
实验五 乙酰水杨酸含量的测定	(34)
实验六 混合碱液的组成及含量测定	(35)
实验七 铵盐中含氮量的测定(甲醛法)	(37)
第四章 非水溶液酸碱滴定法实验	(39)
实验八 0.1mol/L 高氯酸滴定液的配制与标定	(39)
实验九 枸橼酸钠的含量测定	(41)
第五章 配位滴定法实验	(43)
实验十 0.05mol/L EDTA 滴定液的配制与标定	(43)
实验十一 水的总硬度测定	(44)
实验十二 明矾的含量测定	(46)
第六章 氧化还原滴定法实验	(49)
实验十三 碘量法滴定液的配制与标定	(49)
实验十四 葡萄糖含量的测定	(52)
实验十五 维生素 C 片的含量测定	(53)
实验十六 0.02mol/L 高锰酸钾滴定液的配制与标定	(55)
实验十七 过氧化氢含量的测定	(56)
实验十八 自来水的高锰酸盐指数的测定	(58)
实验十九 硫酸亚铁中铁含量的测定	(60)
实验二十 0.1mol/L 亚硝酸钠滴定液的配制与标定	(61)
实验二十一 磺胺嘧啶片的含量测定	(63)
第七章 沉淀滴定法实验	(65)
实验二十二 银量法标准溶液的配制与标定	(65)
实验二十三 食盐中氯含量的测定	(67)
第八章 重量分析法实验	(69)
实验二十四 葡萄糖干燥失重的测定	(69)
实验二十五 硫酸钠含量的测定	(70)

第九章 电位法及永停滴定法实验	(77)
实验二十六 直接电位法测定溶液 pH 值	(77)
实验二十七 氟离子选择电极测定水中氟离子含量	(82)
实验二十八 磷酸的电位滴定	(84)
实验二十九 永停滴定法测定磺胺嘧啶片含量	(87)
第十章 光学分析法	(91)
实验三十 比色法测定高锰酸钾溶液浓度	(91)
实验三十一 盐酸普鲁卡因注射液比色测定	(94)
实验三十二 维生素 B ₁₂ 注射液的定性鉴别与含量测定	(95)
实验三十三 双波长等吸收消去法测定复方磺胺甲噁唑片中磺胺甲噁唑的含量	(98)
实验三十四 荧光法测定硫酸奎宁的含量	(101)
实验三十五 阿司匹林红外光谱的测定	(103)
实验三十六 原子吸收分光光度法测定饮用水中镁的含量	(105)
实验三十七 肝素钠中杂质钾盐的限量检查	(107)
第十一章 色谱法	(109)
实验三十八 纸色谱法分离色氨酸与半胱氨酸	(109)
实验三十九 两种混合染料的薄层色谱	(111)
实验四十 薄层扫描法测定复合维生素制剂中维生素 C、维生素 B ₂ 和烟酰胺的含量	(112)
实验四十一 气相色谱法测定酊剂中的乙醇	(114)
实验四十二 高效液相色谱仪的性能检查和色谱参数的测定	(116)
实验四十三 高效液相色谱法测定复方炔诺酮片的含量	(118)
第十二章 高效毛细管电泳法实验	(121)
实验四十四 高效毛细管电泳法测定生药龙胆中龙胆苦苷含量	(121)
第十三章 综合性和设计性实验	(123)
实验四十五 分析化学综合设计性实验	(123)
附录	(126)
附录 I 国际相对原子质量表(2001)	(126)
附录 II 常用式量表	(129)
附录 III 常用基准物质的干燥条件和应用范围	(131)
附录 IV 常用酸碱溶液的密度和浓度	(132)
附录 V 常用指示剂	(133)
附录 V - 1 常用酸碱指示剂	(133)
附录 V - 2 常用混合酸碱指示剂	(135)
附录 V - 3 非水滴定常用指示剂	(136)
附录 V - 4 沉淀滴定常用吸附指示剂	(136)
附录 V - 5 氧化还原法指示剂	(137)
附录 V - 6 金属指示剂	(137)
附录 VI 常用 pH 缓冲溶液的配制和 pH 值	(138)
附录 VII 标准缓冲溶液的 pH(0℃ ~ 95℃)	(139)
附录 VIII Q 检验临界值表与 G 检验临界值($G_{\alpha, n}$)表	(140)
附录 IX 容量分析常用仪器	(141)
附录 X 本书各实验中的实验结果计算公式	(142)
参考文献	(145)

第一章 分析化学实验的 基本要求与基本知识

第一节 分析化学实验课的目的、要求与考核

一、实验课的目的

分析化学是化工、医药、环境、生物、农业等专业的基础课程,是一门实践性和应用性很强的学科,大专院校开设的分析化学实验课学时与理论课学时比例接近 1:1 或更多。本实验课程包括化学分析和仪器分析的内容,其主要目的是:

1. 加深学生对分析化学基本概念和基本理论的理解,并使学生学会在实验中自觉运用理论知识指导实验、解释实验现象和解决实验中出现的問題,做到理论与实验有机结合,相辅相成。

2. 指导学生正确、熟练地掌握化学分析实验基本操作,掌握典型的化学分析方法;熟悉和掌握一些常用精密分析仪器的原理和操作技术,了解一些分析前沿技术的应用和发展趋势。

3. 培养学生细致敏锐的观察能力,应用误差理论正确处理实验数据的能力,撰写规范实验报告及处理实验中一般事故等方面的能力。

4. 通过综合设计性实验的训练,使学生初步具备查阅文献资料、设计实验方案、解决某些分析化学实际问题的能力,培养创新思维,提高综合素质。

5. 培养学生良好的实验习惯、实事求是的科学态度、严谨细致的工作作风、坚韧不拔的科学品质和交流合作的团队精神,为学习后续课程和将来参加工作打下良好的基础。

二、实验课的要求

为了达到上述目的,对分析化学实验课提出以下基本要求:

1. 充分预习

预习是否充分关系到实验成败与实验收获。预习不好,实验时只会“照方抓药”,或顾此失彼,错误百出,达不到应有的训练目的,浪费时间和金钱。因此,每次实验前必须认真预习实验教材并复习有关理论知识,明确实验目的和要求,了解实

验步骤和注意事项,写好预习报告,做到心中有数。

2. 认真实验

在教师的指导下正确使用仪器,严格按照规范进行操作。实验过程中,要认真学习有关分析方法的基本操作技术,细心观察实验现象,如实记录原始数据于实验记录本上,不得随意涂改,不允许记在纸片、手上和实验教材上。实验中不能止于动手,而是自始至终都要勤于动脑,善于总结经验教训,注意积累,从而逐步提高分析问题、解决问题的能力。

3. 写好实验报告

根据实验记录进行认真整理、计算,及时写出实验报告。实验报告一般包括实验名称、实验日期、实验原理、实验仪器及其工作条件、实验步骤、实验记录、实验结果和讨论。实验报告应简明扼要,条理清晰,整洁干净。(实验报告示例见实验五)

三、实验课的考核

实验课成绩由平时实验成绩和期末实验考试成绩组成。成绩评定考虑实验态度、实验基本操作、实验结果(准确度和精密度)和实验报告等因素。学生的实验能力包括基本操作能力、分析问题解决问题的能力、查阅文献资料的能力及总结表达能力四方面。在教学的不同阶段和不同实验,训练和考核的侧重点有所不同。

第二节 分析化学实验室规则与安全须知

一、分析化学实验室规则

实验室规则是保证实验安全顺利进行的前提,同学们须充分领会其重要性,并在实验中严格遵守。

1. 实验课前要做好预习和实验准备工作,明确实验目的,熟悉实验内容、方法及注意事项;进入实验室必须穿戴实验服和实验帽,带齐实验讲义、实验记录本、预习报告等,不合要求者不得进行实验。

2. 实验前要清点仪器,若发现有破损或缺少,应立即报告老师,按规定程序到实验准备室领取。实验时要爱护国家财物,小心地使用仪器和实验设备,若有仪器损坏,也应按相同的程序登记换取仪器。未经教师许可,不得挪用其他仪器。

3. 实验时要遵守纪律,听从教师指导,保持安静,集中精力,规范操作,仔细观察,积极思考,如实详细地做好记录。

4. 实验时应保持实验室和实验台面的整洁,仪器试剂应放在固定的位置上。要按规定量取用试剂,不得将多余试剂再倒回原瓶中,以免污染。铬酸洗液用完后要回收反复使用,严禁倒入水池。凡涉及有毒气体的实验都应在通风橱中进行。实验全程中都要注意节约水电。

5. 使用精密仪器时,必须严格遵守操作规程,细心谨慎。发生故障应立即停止使用,及时报告教师。使用后要在登记本上记录使用情况,并经教师检查认可。

6. 实验结束后,实验记录本须经教师检查签字,然后将所用仪器洗刷干净,并整齐有序地放回实验柜内,清理好实验台面。最后由学生轮流值日,负责打扫和整理实验室,检查水、电、煤气及门窗是否关好,保持实验室的整洁与安全。实验室内所有仪器、试剂及其他用品,未经允许一律不许带出室外。

二、分析化学实验室安全须知

分析化学实验室中大量使用易损坏的玻璃仪器和精密的分析仪器,经常使用腐蚀性的、有毒、易燃的化学试剂,有发生爆炸、火灾、中毒、灼伤、割伤、触电等事故的潜在危险。因此,同学们一定要高度重视实验安全,严格遵守实验室规则和实验操作规程,学习一定的安全自救和处理事故的知识。如果发生意外事故时,也要保持镇定,立即报告老师,及时处理。

1. 严禁在实验室内饮食、吸烟。一切化学药品禁止入口。实验完毕要洗净双手后,再离开实验室。

2. 使用浓酸、浓碱、铬酸洗液时要小心操作,切勿溅在眼睛、皮肤和衣物上。如不小心溅在皮肤和眼内,应立即用大量水冲洗,然后用2%碳酸氢钠溶液(酸腐蚀时)或2%硼酸溶液(碱腐蚀时)冲洗,最后再用水冲洗。

3. 汞盐、砷化物、氰化物等剧毒物品,使用时要特别小心。氰化物与酸作用放出剧毒的氰化氢气体,因此严禁在酸性介质中加入氰化物。氰化物废液严禁倒入下水道,应将其倒入碱性亚铁盐溶液中,转化为亚铁氰化物盐类,再作废液处理。

4. 金属汞易挥发,会通过呼吸道进入体内,逐渐积累将引起慢性中毒,所以用汞时(包括使用水银温度计时)要特别小心,不得使其洒落在桌上或地上。一旦洒落,先收集大粒汞滴于烧杯中,加水降低其蒸汽压,并以重物覆盖表面避免再次流散。残留汞粒迅速加硫粉覆盖,数小时后可扫除。

5. 使用四氯化碳、苯、丙酮、氯仿时,一定要远离火源和热源。使用完毕后将试剂瓶塞严,放置阴凉处保存。

6. 不能用湿手接触电源。使用电炉加热时电源线要放置妥当,不能与电炉侧体接触,以免烧坏电源线外层,引起触电或短路。若发生触电,应迅速切断电源,必要时进行人工呼吸。若发生烫伤,应立即用自来水冲洗或浸入冷水中,伤口进行简单包扎后,送医院治疗。对于重度的烧烫伤,不宜就地进行治疗处理,应立即前往附近医院治疗。

7. 使用易碎玻璃仪器时应轻拿轻放。若不小心被玻璃割伤,应先检查伤口内有无玻璃碎片,挑出碎片后,轻伤可以涂上红汞、紫药水或碘酒,然后包扎好。伤口较重时,进行简单处理后,应尽快去医务室或医院进行治疗。

8. 使用高压气体钢瓶时,应远离热源并加以固定。可燃性气体、有毒气体与氧气的钢瓶,一定要分开储存。

9. 实验过程中如果发生火灾,应立即切断电源或燃气源,并迅速针对起火原因选用合适的灭火方法。若因酒精、苯或乙醚等引起的火灾,火势较小时,可用湿布、石棉布或砂子覆盖灭火。火势大时可用泡沫灭火器。若遇电器设备起火,必须先切断电源,再用二氧化碳、四氯化碳灭火器。在灭火的同时,要迅速移走易燃、易爆物品,以防火势蔓延。实验人员衣服着火时,切勿惊慌乱跑,应赶快脱下衣服,或用石棉布覆盖着火处,或就地躺下滚动。情况紧急时应及时报警。

第三节 分析实验室用水与试剂

一、分析实验室用水

分析实验所用的玻璃仪器经洗涤剂洗涤和自来水冲洗后,还要用少量纯水涮洗内壁 2~3 次后才能使用。分析化学实验常用的溶剂水,也必须用纯水。根据分析任务和要求不同,对水的纯度要求也有所不同。

国家标准 GB 6682-92《分析实验室用水规格和试验方法》规定了分析实验室用水的级别、技术要求和试验方法。

分析实验室用水应符合表 1-1 所列规格:

表 1-1 分析实验室用水规格

名称	一级水	二级水	三级水
pH 值范围(25℃)			5.0~7.5
电导率(25℃), ms/m	≤0.01	≤0.10	≤0.50
可氧化物质(以 O 计), mg/L		<0.08	<0.1
吸光度(254nm, 1cm 光程)	≤0.001	≤0.01	
蒸发残渣(105℃±2℃), mg/L		<1.0	<2.0
可溶性硅(以 SiO ₂ 计), mg/L	≤0.01	≤0.02	

注:①由于在一级水、二级水的纯度下,难于测定其真实的 pH 值,因此,对一级水、二级水的 pH 范围不做规定;

②一级水、二级水的电导率需用新制备的水“在线”测定;

③由于在一级水的纯度下,难于测定可氧化物质的蒸发残渣,对其限量不做规定。可用其他条件和制备方法来保证一级水的质量

一级水:基本上不含有溶解或胶态离子杂质及有机物。用于有严格要求的分析实验,包括对颗粒有要求的实验。如高压液相色谱分析用水。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 0.2μm 微孔滤膜过滤来制取。

二级水:可含有微量的无机、有机或胶态杂质。用于无机痕量分析等实验,如原子吸收光谱分析用水。二级水可用多次蒸馏或离子交换等方法制取。

三级水:适用于一般化学分析实验。三级水是最普遍使用的纯水,过去多采用蒸馏的方法制备(通常称为蒸馏水),目前多改用离子交换法、电渗析法或反渗透法

制备。

各级用水均使用密闭的、专用聚乙烯容器贮存。三级水也可使用密闭的、专用玻璃容器贮存。各级用水在贮存期间,其沾污的主要来源是容器可溶成分的溶解、空气中二氧化碳和其他杂质。因此,一级水不可贮存,使用前制备。二级水、三级水可适量制备,分别贮存在预先经同级水清洗过的相应容器中。各级用水在运输过程中应避免沾污。

二、常用化学试剂

分析化学实验中常用的试剂有一般试剂、基准试剂和专用试剂(表 1-2)。

一般试剂是实验室中最普遍使用的试剂,根据其中所含杂质多少划分为四级。

表 1-2 试剂的等级和适用范围

级别	名称	英文名称	符号	适用范围	标签标志
一级品	保证试剂 (优级纯)	Guaranteed reagent	GR	适用于精密分析工作	绿色
二级品	分析试剂 (分析纯)	Analytical reagent	AR	适用于一般分析工作	红色
三级品	化学纯	Chemically pure	CP	适用于一般化学实验	蓝色
四级品	实验试剂	Laboratorial reagent	LR	做实验辅助试剂	棕色或其他颜色

分析化学中的基准试剂(又称标准试剂),纯度相当于或高于优级纯,常用于配制标准溶液和标定标准溶液。基准试剂的特点是主体含量高而且准确可靠。我国规定容量分析的第一基准和容量分析工作基准的主体含量分别是 $100\% \pm 0.02\%$ 和 $100\% \pm 0.05\%$ 。

专用试剂是指具有专门用途的试剂。如生化试剂(BR)适用于生物化学实验;光谱纯试剂(SP)和色谱纯试剂可分别作为光谱分析和色谱分析的标准物质,但不能作为滴定分析的基准物质使用;高纯试剂杂质含量低(比优级纯或基准试剂都低),主体含量一般与优级纯相当,多属于通用试剂(如 HCl 、 HClO_4 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 等),主要用于微量分析中试样的分解及试液的制备以降低试剂的空白。

我国化学试剂属于国家标准的附有 GB 代号,属于化学工业部标准的附有 HG 或 HGB 代号,属于企业标准的附有 QB 代号。国际标准化组织(ISO)近年来已陆续建立了很多种化学试剂的国际标准。国际纯粹化学与应用化学联合会(IUPAC)对化学标准物质的分级也有规定。

试剂的选用,要根据所作实验的具体情况,如分析方法的灵敏度和选择性、分析对象的含量及对分析结果准确度的要求等,合理地选用相应级别的试剂,既不超规格造成浪费,又不随意降低规格而影响分析结果的准确度。化学分析实验通常使用分析纯试剂,标准溶液的配制和标定需用基准试剂,仪器分析一般使用优级纯、分析纯或专用试剂。

第四节 分析实验数据的记录与处理

在分析化学实验中,为了得到准确的实验结果,不仅要准确地测定各种数据,还要正确地记录和计算,正确表达分析结果,写出规范的实验报告。

一、实验数据的记录

实验记录要求真实、完整、规范、清晰。

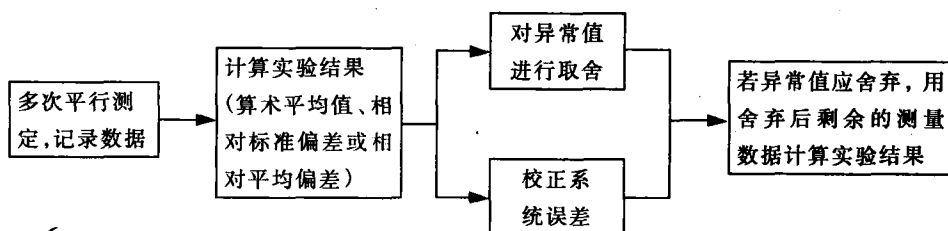
学生应准备专门的分析化学实验记录本,供直接记录实验数据和现象,不允许将实验数据记在纸片、手上等实验记录本之外的其他地方。

记录的内容包括主要的操作步骤、实验过程中的各种测量数据及有关现象、标准溶液的浓度、各种特殊仪器的名称型号等。记录本要随时在手,及时、准确地记录实验数据和现象,以免事后补记造成错漏。记录要客观真实,绝不允许拼凑和伪造数据。如果发现数据记录错误或计算错误,不能直接在某位数字上进行涂改,而应将该数据用一横线划去,并在其上方写上正确的数字。

需要特别强调的是,记录测量数据时,应正确记录其有效数字的位数。有效数字是指在分析工作中实际上能测量到的数字,其位数包括全部可以准确测到的数字和最后一位估计数字,有效数字的位数代表了分析方法的准确度和测量仪器的精度。例如用万分之一分析天平称量时,要记录到 0.0001g ,如记录试样重 1.5380g ,表示前四位数字都是准确读取,最后一位 0 是估计值,有 $\pm 0.0001\text{g}$ 的误差,所以该试样的实际重量是 $1.5379\text{g} \sim 1.5381\text{g}$ 。如果随意省掉最后一位 0 不记录,写为 1.538g ,则代表试样的实际重量是 $1.537\text{g} \sim 1.539\text{g}$,测量的准确度降低了 10 倍。同理,使用移液管、吸量管(刻度吸管)、滴定管,溶液体积数据应记录到 0.01ml ,如滴定管的初始读数应记为 0.00ml ,而不是 0ml 。有效数字位数也不能随意增加,导致夸大测量仪器精度的情况。如用台秤(托盘天平)称量时,数据只能记录至 0.01g ,用量筒或量杯时,读数记录到 0.1ml 。因此,只有真正理解了有效数字的概念,才能正确记录实验中测量数据的位数,而不会随意增减。反之,根据实验记录数据的有效数字位数,也能判断出所使用仪器的精度和分析方法的准确度。

二、一般分析数据的处理

化学分析实验,一般可按下列程序进行数据处理,得到分析结果。



1. 多次平行测定

根据偶然误差的正态分布规律,可采取多次测定取平均值的方法减小测量的偶然误差。由于平均值的标准偏差与测定次数的平方根成反比($S_{\bar{x}} = S_x/\sqrt{n}$),结合分析时间、人力、成本的考虑,实际定量分析工作中,一般平行测定3~4次即可,要求较高时可测定5~9次。平行测定的数据最好用表格的形式记录,清晰直观,便于比较。表格的行首和列首注意标明记录数据的名称和单位。

2. 结果计算

化学分析实验,首先根据化学反应方程式和测量的原始数据(如滴定液消耗的体积、样品重量等)计算出平行测定n次的一组结果(如样品的浓度、含量等),再计算出算术平均值表示实验结果,相对标准偏差(RSD)或相对平均偏差($\bar{d}_{\text{相}}$)表示测定的精密度,在系统误差很小或校正了系统误差的情况下,精密度越高,实验结果的准确度也越高。

计算结果的有效数字位数要按照有效数字的运算规则进行保留。化学分析计算公式一般包含加减乘除运算,测量的重量和体积一般是4位有效数字,因此运算后的分析结果(样品浓度、含量等)一般保留4位有效数字,相对标准偏差和相对平均偏差保留2位有效数字。

3. 系统误差校正

条件允许的情况下,可将测得的结果与标准值(相对真值、约定真值) μ 进行t检验,判断是否存在系统误差,若有系统误差,可用校准仪器、空白试验、对照试验、回收试验等方法对系统误差进行校正。通常分析化学实验课的实验项目(设计性实验除外)系统误差的主要来源之一是试剂误差,所以最常用的校正方法是空白试验,计算结果时将测量数据扣除空白值后再带入公式进行计算。

4. 异常值的取舍

计算出的一组实验结果中若出现明显偏离平均值的异常值,要根据情况对其进行取舍。若是实验过失造成,则舍弃不用。若原因不明,则应进行统计检验,决定舍弃还是保留。对有限次测量数据通常采用Q检验法或G检验法,计算出Q值($Q = \frac{|x_{\text{异常}} - x_{\text{邻近}}|}{x_{\text{最大}} - x_{\text{最小}}}$)或G值($G = \frac{|x_{\text{异常}} - \bar{x}|}{S}$), $\bar{x}$ 、S是包括异常值在内的平均值和标准偏差),再与查表所得的相应测定次数n和置信度(通常取 $P = 0.90$)的临界 $Q_{P,n}$ 值或 $G_{P,n}$ 值进行比较,若计算值大于临界值,则异常值应舍弃,分析结果则用舍弃异常值之后的其他测量值重新进行计算。

值得注意的是,当测定数据较少,测定的精密度也不高时,若Q值与 $Q_{P,n}$,G值与 $G_{P,n}$ 相接近,对异常值的取舍会出现难以判断的情况。例如测定水中砷的含量,3次结果分别为1mg/L,2mg/L,9mg/L,其中最后一个数据9mg/L为异常值。经计算 $Q = 0.88$,查表得 $Q_{0.90,3} = 0.94$, $Q < Q_{0.90,3}$,"9"不应舍去,但将其保留取平均值取结果也不合理,此时应补测1~2次,再进行检验。若上例中再测一次得数据2mg/L,此时 $Q_{0.90,4} = 0.76$,小于计算Q值,可舍弃异常值9mg/L。如果没有条件再作测定,则宜

用中位数(本例中为 2mg/L)代替平均值报告实验结果。中位数是将所有结果按从小到大顺序排列,处在中间的数(测定次数为奇数次),或中间两位数(测定次数为偶数次)的平均值。

仪器分析实验也常用图解法、解析法处理实验数据,得到分析结果。

三、数据的图解处理

图解法是以作图的方式表示数据并获取分析结果的方法,即将实验数据按自变量与因变量的对应关系绘成图形,从中得到所需的分析结果。图解法在仪器分析中广泛应用,如用标准曲线法求样品浓度,分光光度法中作吸收曲线确定光谱特征数据及进行定性定量分析,电位法中连续标准加入法作图外推求痕量组分浓度,永停滴定法用 $I-V$ 曲线确定滴定终点,电位滴定法用 $E-V$ 曲线、 $\frac{\Delta E}{\Delta V} - \bar{V}$ 曲线和 $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} - V$ 曲线求滴定终点等。

通常图解法的步骤是:

1. 选择合适的坐标纸

分析中最常用的是直角坐标系,有时也用半对数、全对数坐标纸。选用何种形式的坐标纸要根据变量之间的函数关系来确定,通常以能获得线性图形为目的。

2. 画坐标轴

分别在纵轴的左面和横轴的下面,注明该轴所代表的变量的名称和单位;横纵坐标的数据单位的比例尺要合适,使图形在全幅坐标纸上的分布匀称、美观;坐标轴的分度应尽量与所用仪器的分度一致,以能表示出全部有效数字,坐标纸上的每小格所对应的数值应便于迅速简便地读数。

3. 根据测得的数据描点

可用空心小圆“。”符号标出。若一张图上绘制多条曲线,可选用不同的符号如“+”“△”等来表示。

4. 连线

根据所描点的分布情况,作直线或光滑连续的曲线。该线表示实验点的平均变动情况,因此该线不需全部通过各点,但应尽量使未经过线上的实验点均匀分布在曲线或直线两侧。作曲线时,在曲线的极值点、拐点处应多取一些点,以保证曲线所表示规律的可靠性。若发现个别点远离曲线,但又不能判断是否为异常值时,应进行重复实验以判断该点是否代表变量间的某些规律性,否则应当舍弃。

5. 求实验结果

根据描出的直线或曲线求出实验结果,如样品浓度,最大吸收峰的波长,测定波长的吸收系数,双波长吸收消去法的等吸收波长,滴定终点等。

四、数学方程表示法

以数学方程表示变量间关系的方法称为数学方程表示法,也称为解析法。将大

量实验数据进行归纳处理,从中概括出各种物理量的函数关系,这种表达方式简洁准确,能快速地进行相关结果的计算,如求溶液浓度、内插值、微分、积分等。在分析化学实验中最常用的解析法是回归方程法,即通过对两变量各数据对进行回归分析,求出回归方程,再由变量求出待测组分的量。回归中又以线性回归较多,即当相关系数 r 接近 1 时,两变量间呈线性关系:

$$\bar{y} = a + bx$$

通常 $0.9 < r < 0.95$, 表示一条平滑的直线, $0.95 < r < 0.99$, 表示一条良好的直线, $r > 0.99$ 表示线性关系很好。

用最小二乘法可求出线性回归方程中的截距 a 与斜率 b 。

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \cdot \sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{及} \quad b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}$$

现在无须进行繁复的手工运算,直接采用计算机软件或具有回归功能的计算机,将各实验数据对输入,即可迅速准确地算出 a 、 b 、 r 值,十分方便。

第二章 化学分析基本操作训练

实验一 分析天平称量练习

准确称量物体的质量是化学实验中最基本的操作,天平是分析化学和药物分析实验中最重要、最常用的仪器之一。因此,在实验开始之前,必须熟悉如何正确使用天平。由于不同实验对物体质量称量的准确度要求不一样,进行实验时就需要选用不同精度的称量仪器,常用的有托盘天平、电光分析天平和电子天平。本实验重点学习半机械加码电光天平和全机械加码电光天平的使用。

一、实验目的

1. 了解各种类型分析天平。
2. 学习半机械加码和全机械加码电光分析天平的使用方法。
3. 学会直接称量法和递减称量法的操作,经过几个实验训练后,要求熟练掌握。

二、称量仪器简介

(一) 托盘天平

托盘天平又叫台秤,是化学实验室常用的称量仪器。一般能准确称量至 0.1g,可用于实验中对称量准确度要求不高的试剂的称量。

称量前要先调节台秤的零点,使指针指零。称量时,应把称量物品放在左盘,砝码放在右盘。添加 10g 以下的砝码时,可移动标尺上的游码。当台秤最后的停点与零点相符合时,砝码加游码的质量就是称量物的质量。

称量时应注意以下几点:

1. 称量的固体物品要放在表面皿中或称量纸上,不能直接放在托盘上,吸湿性的或具有腐蚀性的药品,应放在玻璃容器内。
2. 不能称量过冷或过热的物品。
3. 称量完毕,应把砝码放回砝码盒,把游码移至刻度“0”处。

(二) 分析天平

在常量分析中,经常要求称量的误差不超过被称量物体重量的千分之几,能满足这个准确度要求的天平,通常称为感量为万分之一克的分析天平。

根据分析天平的结构特点,可分为等臂(双盘)分析天平、不等臂(单盘)分析天