

化学制药专业高级技术培训教材

产品分析 和专业实验

国家医药管理局科教司 组编

0.7

上海科学普及出版社

化学制药专业高级技术培训教材

产品分析和专业实验

国家医药管理局科教司 组编

上海科学普及出版社

(沪)新登字第 305 号

责任编辑 朱先权 章志钧

化学制药专业高级技术培训教材

产品分析和专业实验

国家医药管理局科教司 组编

上海科学普及出版社出版发行

(上海曹杨路500号 邮政编码 200063)

常熟市印刷二厂印刷

开本787×1(92 1/16 印张12.5 字数300000

1993年3月第1版 1993年3月第1次印刷

ISBN 7-5427-0554-7/TQ·4 定价:16.50元

《产品分析和专业实验》

主 编 金小吾

编写人员 金小吾 徐本柔 陆瑞兰 顾方犁

前 言

高级技术工人是体力劳动与脑力劳动融为一体的新型专门人才，是增强企业活力以及国家“四化”建设中的重要技术力量。目前，全国各地培训高级工的工作正在逐步展开，为了使之制度化、正规化，推动培训工作的全面展开，尽快改变企业高级工短缺的严重局面，建成一支以中级工为主体，高级工为骨干的技术工人队伍，以适应医药行业上品种、上质量、上水平和提高经济效益的需要。我们继制定颁发《医药工人高级技术业务培训教学计划、教学大纲》之后，又组织沈阳第一制药厂、华北制药厂、上海医药局教育培训中心、上海市医药公司等单位牵头编写了药物制剂、化学制药、抗生素、药品(医药商业)四个主体专业的教材，作为医药行业开展高级工培训的教材，这四套教材既作为医药行业开展高级工培训的依据，也是考评、聘任工人技师的基础。

教材的编写基本依据了《医药工人高级技术业务培训教学计划、教学大纲》，参加编写和审定的人员均是医药行业从事生产和教学多年的专家、学者、工程技术人员。我司曾于1991年底分别在石家庄、上海召开了全国范围的教材审定会，得到了与会专家的肯定，通过了终审论证。有几本教材曾在部分企业试讲，普遍反映效果良好，对各专业技能教材我司今后要组织力量尽快编写出来，以满足培训的需要。

各单位在使用过程中如出现教材存在的问题与错误请及时与我司联系。

国家医药管理局科教司

1992年1月

目 录

第一章 产品分析概述	1
第一节 产品分析的任务和作用.....	1
第二节 常用产品分析法分类和产品分析基本程序.....	1
第三节 产品分析数据处理.....	2
一、误差及其产生原因.....	2
二、误差的表示方法.....	3
三、有效数字及其应用.....	5
四、原始记录和分析报告.....	7
习题.....	7
第二章 产品一般检验	9
第一节 初步检验.....	9
一、形态.....	9
二、颜色.....	9
三、气味.....	9
四、灼烧试验.....	9
第二节 物理常数的测定.....	10
一、熔点.....	10
二、沸点.....	11
三、比重.....	12
四、折光率.....	14
五、旋光度.....	15
第三节 元素分析.....	16
一、元素定性分析.....	16
二、元素定量分析.....	17
三、重要有机元素定量测定.....	17
习题.....	18
第三章 官能团检验	19
第一节 烃类.....	19
一、烯烃的检验.....	19
二、炔烃的检验.....	21
三、芳香烃的检验.....	21
第二节 卤代物.....	23
第三节 醇与酚.....	23
一、醇羟基的检验.....	23
二、酚羟基的检验.....	26

第四节 醚类.....	27
第五节 羰基化合物的检验.....	27
一、醛与酮的共同反应.....	27
二、醛与酮的区分反应.....	28
第六节 羧酸及其衍生物的检验.....	30
第七节 胺类的检验.....	31
第八节 硝基化合物的检验.....	32
一、一般硝基化合物.....	32
二、多硝基芳烃.....	33
第九节 氨基酸的检验.....	33
第十节 糖类的检验.....	33
习题.....	35
第四章 产品化学分析及其技能训练	36
第一节 天平和称量.....	36
一、天平的原理.....	36
二、台式天平.....	36
三、半自动电光天平.....	36
四、天平的灵敏度.....	38
五、分析天平的称量方法.....	38
六、试样的称量方法.....	39
七、分析天平使用时注意事项.....	40
第二节 重量分析法.....	40
一、概述.....	40
二、挥发重量法.....	40
三、沉淀重量法.....	41
第三节 滴定分析概论.....	42
一、滴定分析常用仪器和操作技术.....	43
二、标准溶液、浓度表示和溶液配制.....	46
三、滴定分析计算.....	48
第四节 酸碱滴定法.....	50
一、基本原理.....	50
二、酸碱指示剂.....	51
三、标准溶液.....	54
四、酸碱滴定法应用示例.....	55
第五节 沉淀滴定法.....	56
一、概述.....	56
二、摩尔法——铬酸钾作指示剂.....	56
三、佛尔哈德法——铁铵矾作指示剂.....	57
四、法杨司法——吸附指示剂.....	58

五、应用示例	59
第六节 络合滴定法	59
一、概述	59
二、EDTA 络合 滴定法	60
三、金属指示剂	61
四、EDTA 滴定的应用 示例	62
第七节 氧化还原滴定法	63
一、概述	63
二、高锰酸钾法	63
三、碘法	65
习题	69
第五章 产品仪器分析及其技能训练	71
第一节 电化学分析法	71
一、电位法测定 pH 值	71
二、离子选择性电极	75
三、电位滴定法	78
四、电导法测定水的纯度	80
第二节 比色及分光光度法	81
一、概述	81
二、光的吸收定律	83
三、比色和分光光度分析方法及其仪器	85
四、比色及分光光度法在药物分析中的应用	88
第三节 荧光分析法	90
一、基本原理	90
二、荧光计	91
三、荧光分析的应用	91
第四节 气相色谱法	92
一、概述	92
二、气相色谱分析流程	92
三、色谱柱	93
四、检测器	94
五、气相色谱操作步骤	96
六、定性、定量分析	96
第五节 高效液相色谱法	99
一、概述	99
二、仪器装置	99
三、固定相与流动相	101
四、应用实例	102
习题	102

第六章 光谱分析简介	106
第一节 紫外吸收光谱法	106
一、分子吸收光谱	106
二、紫外吸收光谱的产生	107
三、紫外吸收光谱与有机化合物分子结构的关系	107
四、紫外吸收光谱的应用	109
第二节 红外吸收光谱法	111
一、红外吸收光谱的基本原理	112
二、红外吸收光谱与有机化合物分子结构的关系	114
三、红外分光光度计	114
四、红外吸收光谱的应用	116
第三节 核磁共振光谱法	117
一、核磁共振原理	117
二、核磁共振仪	118
三、核磁共振谱与有机化合物结构之间的关系	119
四、核磁共振谱的应用	123
第四节 质谱法	125
一、质谱仪的原理	125
二、质谱离子峰的类型	126
三、质谱的应用	128
习题	130
第七章 专业实验概述	132
第一节 专业实验安全知识	132
一、实验注意事项	132
二、常见事故预防及处理	132
第二节 专业实验常用玻璃仪器简介	134
一、普通玻璃仪器	134
二、标准磨口玻璃仪器	136
第三节 仪器的装配及专业实验常用装置	137
一、仪器的装配	137
二、专业实验常用装置和操作注意事项	138
习题	147
第八章 专业实验技能训练	148
实验一 环己烯的制备——醇分子内的脱水	148
(练习水浴蒸馏、分馏操作)	
实验二 1-溴丁烷的制备——醇羟基的卤置换	149
(练习带有有害气体吸收装置的回流、分液漏斗的使用)	
实验三 苯甲醇、苯甲酸的制备——醛的歧化反应	151
(练习萃取、重结晶操作)	

实验四 乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯的制备	152
(练习无水操作及减压蒸馏)	
实验五 苯胺的制备——硝基的还原	156
(练习水蒸气蒸馏操作)	
习题	157
第九章 综合实验	158
第一节 合成路线比较	159
第二节 实验操作	161
一、重氮、成盐、还原	161
二、酰化、水解	161
三、环合	162
四、精制	163
第三节 中间体分析	163
第四节 产品性状与鉴别	163
一、性状	163
二、鉴别	163
第五节 产品检查	164
一、氯化物	164
二、有关物质	164
三、干燥失重	164
第六节 产品含量测定	164
一、原理	164
二、操作步骤	165
三、计算	165
四、注意事项	165
附 薄层层析法	165
一、层析分离原理	165
二、吸附剂	165
三、展开剂(流动相)的选择	166
四、操作方法	166
习题	168
附录一、常用元素国际原子量表	169
二、常见化合物的分子量表	169
三、弱酸和弱碱的电离常数	171
四、难溶化合物的溶度积(K_{sp})	172
五、金属络合物的稳定常数	173
六、标准电极电位表	176
七、试剂的配制	182

第一章 产品分析概述

第一节 产品分析的任务与作用

分析工作的任务是研究和确定物质的组成。首先是鉴定物质由哪些元素或离子所组成,对于有机物来说还需确定其官能团及分子结构,完成此任务的方法称为定性分析。然后再确定这些组分的含量,完成此任务的方法称为定量分析。

在一般分析工作中,必须先进行定性分析然后再进行定量分析。因为只有先了解试样的主要组成(或官能团)和主要杂质,必要时要做试样的全分析,然后根据测定要求选择适当的定量分析方法。

在制药工业生产中,大多数情况下试样的基本组成是已知的,但为了控制和指导生产的正确进行,达到降低成本、提高产品质量的目的,必须对生产中的原料、产品,生产过程的各种中间产物以及其它辅料进行严格的分析检验。因此掌握产品分析的要点和基本方法,根据分析结果的数据对生产进行及时有效的调整,这对于生产技术的改进和革新、新产品的试制,无疑都有着重要的意义。

我国对药品生产及其质量的管理依据是《中华人民共和国药品管理法》和《中华人民共和国药典》(简称《中国药典》),这是记载药品标准和规格的国家法典。还有《中华人民共和国卫生部药品标准》(简称《部颁标准》),一些未列入国家药典的品种,根据其质量及使用情况,收入《部颁标准》,以作为各有关部门对这些药品的生产和质量进行管理的依据。国家规定,每种药品都应经过严格审定,并达到卫生部门批准的质量标准,否则将不准生产、销售与使用。企业为了便于生产及其质量管理,还对化工中间体、半成品、副产品制订了一些企业质量标准。为了提高产品质量和产品出口,还需要参考国外药典,主要有:《英国药典》(British Pharmacopeia 简称 BP);《英国副药典》(The Pharmaceutical Codex 简称 BPC);《美国药典》(The United States Pharmacopeia 简称 USP);《美国国家处方集》(The National Formulary 简称 NF; 从 1985 年起 USP 与 NF 合并为一册出版)等等。

第二节 常用产品分析法分类和产品分析基本程序

根据分析任务、被测对象、测定原理、操作方法、试样用量及要求的不同,采取的分析方法也就不同。例如根据分析对象不同,可分为无机分析和有机分析;根据完成定性、定量任务不同,可分为定性分析和定量分析;根据完成定性、定量任务所依据的被测物质的性质不同可分为化学分析法、仪器分析法和生物测定法。其中化学分析法又可分为重量分析法和容量分析法。

产品分析工作的基本程序:一般为取样、鉴别、检查和含量测定。

1. 取样 取样虽然简单但却很重要,要从大量的样品中取出少量的试样进行分析,必须考虑到取样的科学性、真实性和代表性,不然就失去了分析的意义。因此,取样的基本原

则应该是均匀、合理、有代表性。

2. 鉴别 利用物质的理化特性,其中包括物理常数、光谱特征、色谱特征及化学反应(如离子反应、官能团反应)等。通常某一鉴别试验只能体现试样的某一特性,而绝不能将某一鉴别试验作为判断的唯一根据,应联系其它有关项目全面考察,才不致得出错误的结论。

3. 检查 药品的检查也可称纯度试验。药品在不影响疗效、人体健康和质量的 原则下,可以允许有微量杂质存在。所以,一般为“限度检查”。一般杂质的检查方法均在药典附录中加以规定;特殊杂质检查是利用药物和杂质在理化性质和生理作用上的差异,采用物理、化学、药理、微生物等方法来进行的。

4. 含量测定 不仅能进一步证实药物的真伪、纯度,而且也是证明药物疗效价值的一个重要环节。常用的方法有物理方法、化学方法以及生物学(包括微生物学)方法。

产品分析检验完毕后,还应写出检验报告,并以此对照标准作出明确的结论。根据需要也可仅作个别项目的检验。分析检验后的试样,要按各种产品的特定要求,保存规定数量的留样,以备存查或作对产品进行保存期内检验的试样。留样存放要整洁,并按产品要求;存放的留样要按日期、批号、编号放好,便于查找。

第三节 产品分析数据处理

在产品分析工作中,分析结果是否准确、可靠是至关重要的问题。错误的分析结果往往能造成产品报废、资源浪费,使生产过程不能正常运转,甚至造成停工停产。因此,在测定时要实事求是地记录原始数据。在测定工作结束后,还要对测得的各项数据进行处理。如发现分析结论与实际情况不符,要以这些原始数据为根据仔细检查,找出错误原因,决不允许通过擅改数据的方法达到所谓的“一致”。药品生产的特殊性,绝不允许伪劣产品。

一、误差及其产生原因

误差是绝对存在的,准确是相对的。即使同一个人、测定同一个样品、用同一种方法、在完全相同的条件下进行几次平行测定,也难获得完全相同的数据。

·测量值与真实值之差称为误差。若测量值比真实值大,误差为正;若测量值比真实值小,误差为负。根据来源,误差分为系统误差和偶然误差两类。

(一) 系统误差

是由于测量过程中某些经常性的原因所造成。它对分析结果的影响比较固定。其来源主要有:

1. 方法误差 分析方法不够完善,例如滴定时等当点和终点不十分相符。
2. 仪器误差 仪器本身的缺陷或使用了未经校正的仪器。
3. 试剂误差 使用的试剂、蒸馏水含有杂质。
4. 操作误差 主要指在正常操作情况下,由于操作者个人掌握操作规程与控制条件有出入而引起的误差。例如对滴定终点某种颜色变化的观察,有的人偏深,有的人偏浅等。

消除系统误差的方法是:进行对照试验、空白试验、校准仪器等。

(二) 偶然误差

是由于一些不固定的原因所造成。其来源往往一时难以觉察,如测定时环境温度、湿度和气压的波动、仪器性能的改变等所引起。其影响时大时小,时正时负。偶然误差难以觉察

和控制。但在清除系统误差后,在同样条件下进行多次测定,可发现偶然误差的分布完全服从一般的统计规律:

1. 正、负误差出现的几率相等。

2. 小误差出现的次数多,大误差出现的次数少,个别特别大的误差出现的次数极少。

因此,多次测定结果的平均值可减少偶然误差。

在分析过程中,当出现较大误差时,应查明原因。如是由于操作过失所引起的,则应将这次测定结果弃去。

二、误差的表示方法

准确度和精密度是评价分析结果的两种相关的方式。

(一) 准确度与误差

误差越小,表示分析结果的准确度越高;反之,误差越大,准确度越低。所以误差的大小是衡量准确度高低的尺度。误差又分为绝对误差和相对误差。

绝对误差 = 测定值 - 真实值

相对误差% = $\frac{\text{测定值} - \text{真实值}}{\text{真实值}} \times 100\%$

分析结果的准确度常用相对误差的百分率表示。

例:称得某两物的重量各为 0.1001 克和 0.0101 克,假定它们的真实重量各为 0.1000 克和 0.0100 克,则称量的绝对误差分别为:

$$0.1001 - 0.1000 = 0.0001 \text{ 克}$$

$$0.0101 - 0.0100 = 0.0001 \text{ 克}$$

而称量的相对误差分别为:

$$\frac{0.0001}{0.1000} \times 100\% = 0.1\%$$

$$\frac{0.0001}{0.0100} \times 100\% = 1\%$$

可见,两物的称量绝对误差相等,但它们的相对误差不同,第一个称量结果的相对误差比第二个称量结果的相对误差低 10 倍,也就是说,当被测定的量较大时,相对误差就比较小,测定的准确度也就比较高。因此用相对误差来比较各种情况下测定结果的准确度就更为确切。

绝对误差和相对误差都有正负值,正值表示分析结果偏高,负值表示分析结果偏低。

分析结果允许的相对误差范围,由试样中被测组分含量多少而定。一般工业分析,试样中含被测组分 80~99% 时,允许相对误差为 0.4~0.1%;含量在 1~5% 时,允许相对误差为 5.0~1.6%。误差不加说明时,是指绝对误差。为避免与百分含量相混淆,相对误差常用千分率(‰)表示。许多实际分析测定中,真实值是不知道的,而是采用对试样进行多次测定后的算术平均值作为分析结果。在这种情况下,无法计算误差,而用偏差来衡量分析结果的精密程度,判定分析过程中偶然误差的大小。

(二) 精密度与偏差

精密度是指在相同条件下多次测定结果相互吻合的程度,精密度表现了测定结果的再现性,用偏差表示。偏差越小说明分析结果的精密度越高。所以偏差的大小是衡量精密度高低的尺度。偏差也分为绝对偏差和相对偏差。

绝对偏差 = 个别测定值 - 测定平均值

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

测定次数在三次以上时,用平均偏差和相对平均偏差来表示精密度。

$$\text{平均偏差} = \frac{\text{各次测定的绝对偏差的绝对值之和}}{\text{测定次数}}$$

$$\text{相对平均偏差}\% = \frac{\text{平均偏差}}{\text{平均值}} \times 100\%$$

应当注意,平均偏差都是正值。相对平均偏差有时亦用‰表示。

为了突出较大偏差存在的影响,使用标准偏差及相对标准偏差来表示精密度更为合理。

当测定次数不多时,标准偏差又称均方根偏差,用 S 表示:

$$S = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 \dots + d_n^2}{n-1}}$$

式中:

$d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$ 分别代表各次测定值和平均值之差,即绝对偏差。

n ——测定次数。

S ——标准偏差。

相对标准偏差又名变异系数,用 C_v 表示:

$$C_v = \frac{S}{u} \times 100\%$$

式中:

u ——多次测定的平均值。

【例】为标定一个溶液的浓度进行了四次滴定,结果为 0.2041, 0.2049, 0.2039 和 0.2043。试计算标定结果的平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和变异系数。

【解】

$$\text{平均值} = \frac{0.2041 + 0.2049 + 0.2039 + 0.2043}{4} = 0.2043$$

各次滴定的绝对偏差分别为: $-0.0002, +0.0006, -0.0004, 0.0000$ 。

$$\text{平均偏差} = \frac{0.0002 + 0.0006 + 0.0004 + 0.0000}{4} = 0.0003$$

$$\text{相对平均偏差}\% = \frac{0.0003}{0.2043} \times 1000\% = 1.5\%$$

$$\text{标准偏差} = \sqrt{\frac{(0.0002)^2 + (0.0006)^2 + (0.0004)^2 + (0.0000)^2}{4-1}} = 0.0004$$

$$\text{变异系数} = \frac{0.0004}{0.2043} \times 100\% = 0.2\%$$

(三) 准确度和精密度的关系

系统误差是定量分析中误差的主要来源,它影响分析结果的准确度;偶然误差影响分析结果的精密度。实验结果获得良好的精密度并不能说明准确度就高。只有在消除了系统误差之后精密度好才能说明准确度高。

精密度和准确度的关系可用下例说明:

甲、乙、丙三人同时测定一个试样的含量(若真实值为 50.36%),各分析四次,测得结果:

次 数	甲(%)	乙(%)	丙(%)
1	50.30	50.40	50.36
2	50.30	50.30	50.35
3	50.28	50.25	50.34
4	50.27	50.23	50.33

如何评价三人的分析结果呢？

可将所得分析结果绘于图 1-1。

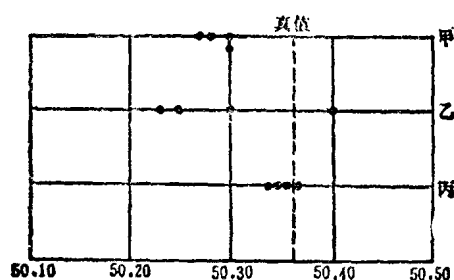


图 1-1 不同分析人员的分析结果

由图可见,甲的分析结果精密度很高,但平均值与真实值相差较大,说明准确度低;乙的分析结果精密度不高,准确度也不好;丙的分析结果精密度和准确度都比较高。

总之,只有在精密度比较高的前提下,才有可能获得较高的准确度。

三、有效数字及其应用

对于所测的一系列数据,必须进行正确的处理,才能获得一个准确可靠的分析结果。为此,首先要了解有效数字的有关问题。

(一) 什么是有效数字

有效数字是指在实验中实际能测量得到的数字。这类数据最后一位往往是估计出来的,在我们使用的所有仪器量具中,它们所标示出刻度的精密程度总是有限的,如50ml 滴定管,最小刻度为 0.1ml,在两个刻度之间可再估计出一位,实际测量读数能至0.01ml,再不能读出更精确的数值了。通常把测量仪器上标示出的数值和估计的一位数合起来称为有效数字。

有效数字不仅表明数量大小,而且反映测量的准确度。例如,在分析天平上称得某物重量为 0.5080 克,表明该物实际重量是 0.5080 ± 0.0001 克,它的相对误差是:

$$\pm \frac{0.0001}{0.5080} \times 100\% = \pm 0.02\%$$

如果记录成 0.508 克,就表示该物的实际重量是 0.508 ± 0.001 克,其相对误差是:

$$\pm \frac{0.001}{0.508} \times 100\% = \pm 0.2\%$$

这样所表示的称量准确度比前一种记录的写法低 10 倍,说明试样不是用万分之一天平称量的,而只用千分之一天平称量的。在测量仪器准确度的范围内,有效数字位数越多则测量值越准确。但是若超出了测量仪器准确度的范围,取过多的数字位数是毫无意义的。

(二) “零”在有效数字中的作用

“0”在数字中起的作用,它可以是有效数字,也可以不是有效数字。

1. “0”在数字前,仅起定位作用,而“0”本身不是有效数字。如在数字 0.0231 中,“2”前面的“0”均不是有效数字,因为这些“0”只与所取单位有关,如将单位缩小 100 倍,则 0.0231 就变成 2.31,有效数仍然是三位。

2. “0”在数字后,则属于有效数字。如 0.1500,后面的两个“0”均为有效数字。

3. 数字中间的“0”为有效数字,如 1.002 为四位有效数字。

4. 以“0”结尾的正整数,如 4600 这个数字,应根据实际测量的有效数字位数来确定。如实际测量的有效数字位数是二位,则应写成 4.6×10^3 ;如是三位,则应写成 4.60×10^3 ;如是四位,则应写成 4.600×10^3 。这种记数方法叫做科技记数法,能更方便、合理地表示有效数字的位数。

(三) 有效数字运算规则

在分析测定过程中,常得到一些准确度不同的数据,然后把这些数据通过适当的运算,得出分析结果。因此,运算时必须按照一定的运算规则,合理地取舍各数据的有效位数,既可节省运算时间,又可避免得出不合理的结果。常用的运算基本规则是:

1. 记录测定数值时,只保留一位可疑数字。

2. 当有效数字的位数确定后,多于有效位数的“尾数”一律弃掉。舍弃办法:采用“四舍六入五留双”的原则;一般习惯上可简便地采用“四舍五入”的原则。

3. 计算有效数字时,若第一位有效数字等于8或大于8,其有效数的位数可多看作一位。例如 9.43 实际上虽然只有三位有效数字,但它已接近于 10.00,故可认为它是四位有效数字。

4. 加减法 当几个数据相加或相减时,各个数据的有效数字的保留应以小数点后位数最少的数据为依据,即以绝对误差最大的数据为依据。例如将 0.0121, 25.64, 1.05782 三数相加。其中 25.64 这个数据,在小数点后仅有二位,根据有效数字保留原则,末位“4”是可疑数字,有 ± 1 的误差。为了使答数也只保留最末一位可疑数字,答数也只能保留到小数点后第二位。因此其余二位数应按四舍五入原则,把小数点后多余位数舍去,然后相加,即为:

$$\begin{array}{r} 0.01 \\ 25.64 \\ + 1.06 \\ \hline 26.71 \end{array}$$

5. 乘除法 乘除运算时,有效数字的位数根据相对误差最大的那个数据来确定。例如:

$$\frac{0.0325 \times 5.103 \times 60.06}{139.8} = 0.0713$$

根据有效数字保留原则,各数据的相对误差分别为:

$$0.0325: \frac{\pm 0.0001}{0.0325} \times 1000\% = \pm 3\%$$

$$5.103: \frac{\pm 0.001}{5.103} \times 1000\% = \pm 0.2\%$$

$$60.06: \frac{\pm 0.01}{60.06} \times 1000\% = \pm 0.2\%$$

$$139.8: \frac{\pm 0.1}{139.8} \times 1000\% = \pm 0.7\%$$

可见四个数据中相对误差最大的是 0.0325, 它的有效数字位数是三位, 因此计算结果也应该具有三位有效数字, 即为 0.0713。其相对误差为 $\frac{\pm 0.0001}{0.0713} \times 1000\% = \pm 1\%$, 可见已足够准确了。如果把计算结果写作 0.0712504, 那就错了, 因为 0.0712504 的相对误差为 $\pm \frac{0.0000001}{0.0712504} \times 1000\% = \pm 0.001\%$, 而前面的四个数据中都没有这么高的准确度, 计算结果把相对误差缩小了。

6. 计算中遇到的倍数, 例如 $\frac{1}{2}$ 、5 等, 应该认为它们是十分确定的, 而不能认为它们只有一位有效数字。

7. 其它计算 有关化学平衡的计算, 如计算平衡时某离子的浓度, 一般保留 2~3 位有效数字; 对于误差的计算, 一般保留有效数字 1~2 位; 对于 pH 值, 由于它是 $[\text{H}^+]$ 的负对数, 有效数字的位数仅取小数部分。例如 $\text{pH} = 11.20$, 换算成 $[\text{H}^+] = 6.3 \times 10^{-12} \text{mol/L}$, 有效数字是二位, 不是四位。

(四) 有效数字在产品分析中应用

1. 正确记录测量数据 例如在万分之一分析天平上称量时, 必须记录到小数点后四位有效数字; 在滴定管上读取数值时, 必须记录到小数点后二位。

2. 根据对测量结果准确度要求, 正确称取试样用量和选择适当的仪器。

3. 正确的表示分析结果 结果的准确度与相应的称量、仪器等的准确度相符。对于高含量组分 ($>10\%$) 的测定, 一般要求四位有效数字; 对于中等含量组分 ($1\sim10\%$), 一般要求三位有效数字; 对于微量组分 ($<1\%$), 一般只要求二位有效数字。在测量和计算时, 有效数字的保留应与之相适应。

四、原始记录和分析报告

原始记录是产品分析工作不可缺少的一部分, 所以原始数据都应该整洁地记录在专用的本子上, 记录本应妥为保存相当的时间。根据不同的要求, 可自行设计一些简单、合适的记录表格, 供实验时填写。

原始记录必须真实、齐全、清楚, 记录方式应简单明瞭, 便于查核。

在处理分析数据时, 应按有效数字的规则进行。

最后, 产品分析报告上应有: 试样来源、试样名称、分析项目、分析结果等, 最后有分析人员的签字和日期。分析报告应保留存根以备查考。

习 题

1. 试区别准确度与精密度, 误差与偏差。
2. 试举例说明绝对误差、相对误差。
3. 下列各误差分别是哪一类误差? 是否可用什么方法避免之?
 - (1) 砝码稍有侵蚀;
 - (2) 试样未经充分混和;
 - (3) 称量太慢, 使试样吸潮;
 - (4) 称量时丢失了一些试样;