

· 全国高等学校配套教材
· 供药类专业用


分析化学 实验指导

供药类专业师生用

供药类专业用

供药类专业用

主 编 李发美
副主编 张阿慧

 人民卫生出版社

全国高等学校配套教材

供药学类专业用

分析化学实验指导

主 编 李发美

副主编 张阿慧

编 者 (以姓氏笔画为序)

王志群 (中国药科大学基础部)

李发美 (沈阳药科大学药学院)

汪学昭 (第二军医大学药学院)

张 丹 (四川大学华西药学院)

张延岭 (山东大学药学院)

张阿慧 (西安交通大学理学院)

郁韵秋 (复旦大学药学院)

袁 波 (沈阳药科大学药学院)

黄庆华 (广东药学院)

彭 彦 (华中科技大学同济医学院同济药学院)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学实验指导/李发美主编. —北京:
人民卫生出版社, 2004
ISBN 7-117-05897-8

I. 分… II. 李… III. 分析化学-化学实验
IV. 0652.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 000465 号

分析化学实验指导

主 编: 李发美

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 67616688)

地 址: (100078)北京市丰台区方庄芳群园3区3号楼

网 址: <http://www.pmph.com>

E-mail: pmph@pmph.com

印 刷: 北京市增富印刷有限责任公司

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 12.5

字 数: 290千字

版 次: 2004年2月第1版 2004年2月第1版第1次印刷

标准书号: ISBN 7-117-05897-8/R·5898

定 价: 17.00元

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究

(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

前 言

《分析化学实验指导》是全国高等医药教材建设研究会规划教材《分析化学》第五版的配套教材之一,是为了配合分析化学理论课教学,适应第五版的内容需要而编写的。本书可供全国高等学校药学专业及制药、中药和化学等相关专业使用。

《分析化学实验指导》全书分为 23 章,其中第 1、2 两章没有具体实验,但它们是分析化学实验课的基础,学生在进入实验室前应该先学习这两章的内容。全书共编写 78 个实验,按照书中出现的先后顺序连续编号。所有实验都是来自各参编学校目前实验教学的内容。同时也吸取了其他院校实验课的一些内容。由于各校所开实验不完全相同,因此所编写的实验比实际课时所允许的要多些,各校可根据实际情况选用。每个实验包括目的和要求、实验原理、仪器和试剂、实验步骤、注意事项和思考题 6 个部分。酸碱滴定分析的第一个实验(实验五)附有实验记录和报告示例,其余滴定分析实验均可参照使用。仪器分析实验的部分常用仪器的构造及其使用方法简介均附在相关的实验之后。本书特别编写了第 23 章的综合实验和自拟实验,目的在于培养学生独立进行实验的能力,学生可以选择适当的题目,自行拟订实验方案和步骤在课堂或在开放实验室中独立完成实验,并写出实验报告。第 16、17、21 和 22 章属于示教内容,实验中所用的化合物可根据情况另行选择。同样,教师也可提供其他自拟实验的题目供学生选做。

本书的编者大部分是《分析化学》第五版的编者,同时吸收了部分新编者。此外,山东大学药学院郎爱东老师和沈阳药科大学熊志立老师参加了部分实验的编写,金洁老师绘制了本书插图。

特别感谢山东大学药学院和张延岭教授精心、圆满地安排组织了《分析化学》第 5 版教学研讨会暨配套教材的定稿会。感谢为本书提供了图谱的各位老师。

书中存在的错误与不妥之处,恳请各位读者批评指正。

李发美

2003 年 11 月 30 日

目 录

第一章 分析化学实验基本知识	1
第一节 分析化学实验的目的和要求.....	1
第二节 分析化学实验的一般知识.....	1
一、玻璃仪器的洗涤.....	1
二、分析化学实验的常用试剂和水.....	2
三、溶液的配制.....	3
四、实验室安全知识.....	4
第二章 实验数据记录、处理和实验报告	5
一、实验记录.....	5
二、数据处理和结果计算.....	6
三、实验数据的整理和表达.....	7
四、实验报告.....	8
第三章 分析天平和称量实验	10
第一节 分析天平	10
一、分析天平的称量原理	10
二、分析天平的分类	10
三、分析天平的结构	10
四、分析天平的性能指标	15
五、分析天平的使用规则和称量方法	16
六、砝码的校正	18
第二节 分析天平使用和称量练习实验	21
实验一 分析天平性能检查实验	21
实验二 称量练习实验	22
第四章 滴定分析基本操作实验	25
第一节 滴定分析常用器皿和操作	25
第二节 滴定分析基本操作练习实验	32
实验三 滴定分析操作练习	32
实验四 容量仪器的校正	33
第五章 酸碱滴定实验	36

实验五	氢氧化钠标准溶液(0.1mol/L)的配制与标定	36
实验六	醋酸的测定	39
实验七	乙酰水杨酸的测定	39
实验八	混合酸(盐酸和磷酸)的测定	40
实验九	盐酸标准溶液(0.1mol/L)的配制与标定	41
实验十	药用硼砂的测定	42
实验十一	氧化锌的测定	43
实验十二	药用氢氧化钠的测定	44
第六章	非水溶液中的酸碱滴定实验	46
实验十三	高氯酸标准溶液(0.1mol/L)的配制与标定	46
实验十四	水杨酸钠的测定	47
实验十五	盐酸苯海拉明的测定	48
第七章	配位滴定实验	50
实验十六	EDTA 标准溶液(0.05mol/L)的配制与标定	50
实验十七	水的硬度测定	51
实验十八	明矾的测定	51
实验十九	混合物中钙和镁的测定	53
第八章	氧化还原滴定实验	55
实验二十	碘标准溶液(0.05mol/L)的配制与标定	55
实验二十一	硫代硫酸钠标准溶液(0.1mol/L)的配制与标定	56
实验二十二	维生素 C 的测定(直接碘量法)	58
实验二十三	葡萄糖的测定(间接碘量法)	59
实验二十四	铜盐的测定(置换碘量法)	60
实验二十五	高锰酸钾标准溶液(0.02mol/L)的配制与标定	62
实验二十六	过氧化氢的测定	63
实验二十七	硫酸亚铁的测定	64
第九章	沉淀滴定实验	66
实验二十八	硝酸银标准溶液和硫氰酸铵标准溶液的配制与标定	66
实验二十九	氯化铵的测定	67
第十章	重量分析基本操作和实验	69
第一节	重量分析基本操作	69
第二节	重量分析实验	73
实验三十	葡萄糖干燥失重的测定	73
实验三十一	硫酸钠的测定	74
第十一章	电位法和永停滴定法实验	76
第一节	电位法实验	76
实验三十二	用 pH 计测定溶液的 pH	76
实验三十三	氟离子选择电极性能检验及水样中氟离子的测定	82

实验三十四 磷酸的电位滴定	85
第二节 永停滴定法实验	87
实验三十五 永停滴定法标定碘标准溶液(0.005mol/L)	87
实验三十六 磺胺嘧啶的重氮化滴定	88
第十二章 紫外-可见分光光度法实验	91
实验三十七 分光光度计的性能检查	91
实验三十八 校正曲线法测定水中铁	96
实验三十九 维生素 B ₁₂ 吸收光谱的绘制及其注射液的鉴别和测定	98
实验四十 双波长分光光度法测定复方磺胺甲噁唑片中磺胺甲噁唑和 甲氧苄啶	103
实验四十一 导数光谱法测定安钠咖注射液中咖啡因	105
实验四十二 褶合光谱法定性鉴别间苯二酚和苯酚	106
第十三章 荧光分析法实验	108
实验四十三 硫酸奎宁的激发光谱和发射光谱的测定	108
实验四十四 荧光法测定硫酸奎尼丁	109
第十四章 红外分光光度法实验	112
实验四十五 傅立叶变换红外光谱仪的性能检查	112
实验四十六 阿司匹林红外光谱的测定	115
第十五章 原子吸收分光光度法实验	117
实验四十七 自来水中镁的测定	117
实验四十八 肝素钠中杂质钾盐的限量检查	118
第十六章 核磁共振波谱法实验	120
实验四十九 核磁共振波谱仪的性能检查	120
实验五十 有机化合物的核磁共振图谱测定和解析	122
第十七章 质谱法实验	131
实验五十一 质谱仪的性能检查	131
实验五十二 有机化合物的质谱测定	131
第十八章 平面色谱法实验	133
实验五十三 薄层色谱法测定氧化铝的活度	133
实验五十四 复方磺胺甲噁唑片中磺胺甲噁唑和甲氧苄啶的薄层色谱 分离和鉴定	134
实验五十五 丹参有效成分的薄层扫描分析	135
实验五十六 蛋氨酸和甘氨酸的纸色谱法分离和鉴定	137
实验五十七 地高辛的杂质限度检查	138
第十九章 气相色谱法实验	140
实验五十八 气-液色谱填充柱的制备	140
实验五十九 气相色谱仪的性能检查	141
实验六十 常用气相色谱定性参数的测定	147

实验六十一	归一化法测定烷烃混合物	148
实验六十二	苯、甲苯和二甲苯的分离与鉴定	149
实验六十三	内标对比法测定酊剂中的乙醇	151
实验六十四	程序升温毛细管气相色谱法测定药物中有机溶剂残留量	152
第二十章	高效液相色谱法实验	154
实验六十五	高效液相色谱仪的性能检查和色谱参数的测定	154
实验六十六	内标对比法测定对-乙酰氨基酚	159
实验六十七	校正因子法测定复方炔诺酮片中炔诺酮和炔雌醇	161
实验六十八	外标法测定阿莫西林	163
实验六十九	归一化法检查维生素 K ₁ 中顺式异构体的限量	164
第二十一章	毛细管电泳法实验	167
实验七十	毛细管区带电泳法分离手性药物的对映异构体	167
第二十二章	色谱联用分析实验	169
实验七十一	气相色谱-质谱联用分析混合物中甲苯、氯苯和溴苯	169
实验七十二	高效液相色谱-质谱联用鉴定药物的体内代谢产物	170
第二十三章	综合实验和自拟实验	175
实验七十三	化学定量分析综合实验	175
实验七十四	苯酚红的定量分析	175
实验七十五	邻苯二甲酸的定量分析	176
实验七十六	邻甲酚磺酞的定量分析	176
实验七十七	依达拉丰的定量分析	177
实验七十八	盐酸奥布卡因的定量分析	177
附录一	元素的原子量(1999)	179
附录二	常用式量	181
附录三	常用酸碱的密度和浓度	183
附录四	常用缓冲溶液的配制	184
附录五	常用指示剂	185
附录六	常用基准物质的干燥条件和应用范围	188
附录七	常用溶剂的截止波长和粘度	189

第一章

分析化学实验基本知识

第一节 分析化学实验的目的和要求

分析化学是一门实践性很强的学科,分析化学实验与分析化学理论课一样,是化学和药类专业的主要基础课程之一。分析化学实验包括化学分析实验和仪器分析实验两大部分。

分析化学实验课的目的是:巩固和加深学生对分析化学基本概念和基本理论的理解;使学生正确熟练地掌握化学分析和仪器分析的基本操作和技能,学会正确合理地选择实验条件和实验仪器,善于观察实验现象和进行实验记录,正确处理数据和表达实验结果;培养学生良好的实验习惯、实事求是的科学态度和严谨细致的工作作风,以及独立思考、分析问题、解决问题的能力;使学生逐步地掌握科学研究的技能和方法,为学习后续课程和将来工作奠定良好的实践基础。

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. 认真预习 每次实验前必须明确实验目的和要求,理解分析方法和分析仪器工作的基本原理,熟悉实验内容和操作程序及注意事项,提出不清楚的问题,写好预习报告,做到心中有数。

2. 仔细实验,如实记录,积极思考 实验过程中,要认真地学习有关分析方法的基本操作技术,在教师的指导下正确使用仪器,要严格按照规范进行操作。细心观察实验现象,及时将实验条件和现象以及分析测试的原始数据记录于实验记录本上,不得随意涂改;同时要勤于思考分析问题,培养良好的实验习惯和科学作风。

3. 认真写好实验报告 根据实验记录进行认真整理、分析、归纳、计算,并及时写好实验报告。实验报告一般包括实验名称、实验日期、实验原理、主要试剂和仪器及其工作条件、实验步骤、实验数据(或图谱)及其分析处理、实验结果和讨论。实验报告应简明扼要,图表清晰。

4. 严格遵守实验室规则,注意安全 保持实验室内安静、整洁。实验台面保持清洁,仪器和试剂按照规定摆放整齐有序。爱护实验仪器设备,实验中如发现仪器工作不正常,应及时报告教师处理。实验中要注意节约。安全使用电、煤气和有毒或腐蚀性的试剂。每次实验结束后,应将所用的试剂及仪器复原,清洗好用过的器皿,整理好实验室。

第二节 分析化学实验的一般知识

一、玻璃仪器的洗涤

分析化学实验中使用的玻璃器皿应洁净透明,其内外壁能为水均匀地润湿且不挂

水珠。

(一) 洗涤方法

洗涤分析化学实验用的玻璃器皿时,一般要先洗去污物,用自来水冲净洗涤液,至内壁不挂水珠后,再用纯水(蒸馏水或去离子水)淋洗三次。去除油污的方法视器皿而异,烧杯、锥形瓶、量筒和离心管等可用毛刷蘸合成洗涤剂刷洗。滴定管、移液管、吸量管和容量瓶等具有精密刻度的玻璃量器,不宜用刷子刷洗,可以用合成洗涤剂浸泡一段时间。若仍不能洗净,可用铬酸洗液洗涤。洗涤时先尽量将水沥干,再倒入适量铬酸洗液,转动或摇动仪器,让洗液布满仪器内壁,待与污物充分作用后,将铬酸洗液倒回原瓶中(切勿倒入水池)。光学玻璃制成的比色皿可用热的合成洗涤剂或盐酸-乙醇混合液浸泡内外壁数分钟(时间不宜过长)。洗涤仪器时需注意如下事项:

1. 不是任何器具都要用洗涤剂和洗液进行洗涤。常规使用中的器皿,没有污物时,可只用自来水洗涤。
2. 使用洗涤剂和洗液洗涤的器皿一定要用自来水将洗涤液彻底冲洗干净,不得有任何残留。
3. 使用自来水冲洗或纯水淋洗时,都应遵循少量多次的原则,且每次都尽量将水沥干,以提高效率。

(二) 常用的洗涤剂

1. 铬酸洗液 是饱和 $K_2Cr_2O_7$ 的浓 H_2SO_4 溶液,具有强氧化性,能除去无机物、油污和部分有机物。其配制方法是:称取 10g $K_2Cr_2O_7$ (工业级即可)于烧杯中,加入约 20ml 热水溶解后,在不断搅拌下,缓慢加入 200ml 浓 H_2SO_4 ,冷却后,转入玻璃瓶中,备用。铬酸洗液可反复使用,其溶液呈暗红色,当溶液呈绿色时,已经失效,须重新配制。铬酸洗液腐蚀性很强,且对人体有害,使用时应特别注意安全,也不可将其倒入水池。

2. 合成洗涤剂 主要是洗衣粉、洗洁精等,适用于去除油污和某些有机物。

3. 盐酸-乙醇溶液 是化学纯盐酸和乙醇(1:2)的混合溶液,用于洗涤被有色物污染的比色皿、容量瓶和移液管等。

4. 有机溶剂洗涤液 主要是丙酮、乙醚、苯或 NaOH 的饱和乙醇溶液,用于洗去聚合物、油脂及其他有机物。

二、分析化学实验的常用试剂和水

1. 常用化学试剂 化学试剂种类繁多,分析化学实验中常用的有一般试剂、基准试剂和专用试剂。

一般试剂是实验室中最普遍使用的试剂,以其所含杂质的多少可划分为优级纯、分析纯、化学纯和生物试剂等,其规格和适用范围等列于表 1-1。

分析化学实验中的基准试剂(又称标准试剂)常用于配制标准溶液。标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其主体含量分别为 $100\% \pm 0.02\%$ 和 $100\% \pm 0.05\%$ 。

专用试剂是指具有专门用途的试剂。例如色谱分析标准试剂、核磁共振分析用试剂、光谱纯试剂等。专用试剂主体含量较高,杂质含量很低。但不能作为分析化学中的基准

试剂。

表 1-1 一般试剂的规格和适用范围

试剂规格	符号	适用范围	标签颜色
优级纯	GR	精密分析实验	绿
分析纯	AR	一般分析实验	红
化学纯	CP	一般化学实验	蓝
生物试剂	BR 或 CR		黄色等

2. 试剂的使用和保存 要根据分析对象的组成、含量,对分析结果准确度的要求和分析方法的灵敏度、选择性,合理地选用相应的试剂。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;仪器分析实验一般使用优级纯、分析纯或专用试剂。

固体试剂用洁净、干燥的小勺取用,液体试剂用洁净、干燥的滴管或移液管移取,多取的试剂不许倒回原瓶中。取用强碱性试剂后的小勺应立即洗净,以免腐蚀。取用后应立即将原试剂瓶盖好,防止污染、变质、吸水或挥发。

氧化剂、还原剂必须密闭,避光保存。易挥发的试剂应低温保存,易燃、易爆试剂要贮存于避光、阴凉通风的地方,必须有安全措施。剧毒试剂必须专门妥善保管。所有试剂瓶上应保持标签完好。

3. 分析用水 纯水是分析化学实验中最常用的纯净溶剂和洗涤剂。根据实验的任务和要求不同,对水的纯度要求也不同。一般的分析实验采用蒸馏水或去离子水即可,而对于超纯物质的分析,则要使用高纯水(一级水)。

纯水质量指标是电导率。我国将分析实验用水分为三级。一、二、三级水的电导率分别小于或等于 $0.01\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $0.10\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $0.50\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ 。化学分析实验常用三级水(一般蒸馏水或去离子水),仪器分析实验多用二级水(多次蒸馏水或离子交换水)。本书中所指“水”均指符合上述各自要求的水。纯水在贮存和与空气接触中都会引起电导率的改变。水越纯,其影响越显著。一级水必须临用前制备,不宜存放。

三、溶液的配制

分析化学中需要配制滴定分析用标准溶液、仪器分析中制备校正曲线用的标准溶液和测量溶液 pH 用标准缓冲溶液及其他一般溶液。

滴定分析的标准溶液用基准物质(基准试剂和某些纯金属)配制,基准物质的性质等已在教材中介绍。配制仪器分析中的标准溶液可能用到专门试剂、高纯试剂、纯金属及其他标准物质、优级纯及分析纯试剂等。配制 pH 标准缓冲溶液的纯水电导率应不大于 $0.02\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$,配制碱性溶液所用纯水应预先煮沸 15min 以上,以除去其中的 CO_2 。

配制溶液时,要牢固树立“量”的概念,要根据溶液浓度的准确度要求,合理选择称量用的天平和量取溶液的量器(量筒或移液管),确定数据记录的有效数字位数。

易侵蚀或腐蚀玻璃的溶液,如含氟的盐类及苛性碱等应保存在聚乙烯瓶中;易挥发、分解的溶液,如 KMnO_4 、 I_2 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 AgNO_3 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,以及 CCl_4 、 CHCl_3 、丙酮、乙醚、乙醇等有机溶剂应置棕色瓶中,密闭,于阴凉暗处保存。配好的溶液应立即贴上标签,注明试液的名称、浓度及配制日期。

四、实验室安全知识

分析化学实验中,经常使用水、电、煤气、大量易破损的玻璃仪器和一些具有腐蚀性甚至易燃、易爆或有毒的化学试剂。为确保人身和实验室的安全而且不污染环境,实验中必须严格遵守实验室的安全规则。主要包括:

(1)禁止将食物和饮料带进实验室,实验中注意不用手摸脸、眼等部位。一切化学药品严禁入口,实验完毕后必须洗手。

(2)使用浓酸、浓碱及其他腐蚀性试剂时,切勿溅在皮肤和衣物上。涉及浓硝酸、盐酸、硫酸、高氯酸、氨水等的操作,均应在通风橱内进行。夏天开启浓氨水、盐酸时一定要先用自来水将其冷却,再打开瓶盖。使用汞、汞盐、砷化物、氰化物等剧毒品时,要实行登记制度,取用时特别小心,切勿泼洒在实验台面和地面上,用过的废物、废液切不可乱扔,应分别回收,集中处理。实验中的其他废物、废液也要按照环保的要求妥善处理。

(3)注意防火。实验室严禁吸烟。使用易燃的有机溶剂(如乙醚、乙醇、苯等)时,必须远离火焰和热源,用完后立即盖紧瓶盖,放在阴凉通风处保存。用过的试剂倒入回收瓶中。低沸点的有机溶剂不能直接在明火或电热炉上加热,而应在水浴上加热。高压气体钢瓶(如氢气、乙炔)应存放远离明火、通风良好的地方,使用时要严格按操作规程操作,钢瓶在更换前仍应保持一部分压力。实验室万一发生火灾,要保持镇静,立即切断电源或燃气源,并采取针对性的灭火措施。一般的小火用湿布、防火布或沙子覆盖燃烧物灭火。不溶于水的有机溶剂以及能与水起反应的物质如金属钠,一旦着火,绝不可用水浇,应该用沙土压或用二氧化碳灭火器灭火。如电器起火,不可用水冲,应当用四氯化碳灭火器灭火。情况紧急时应立即报警。

(4)使用各种仪器时,要在教师讲解或自己仔细阅读并理解操作规程后,方可动手操作。

(5)安全使用水、电、煤气。离开实验室时,应仔细检查水、电、煤气、门窗是否关好。

(6)如发生烫伤和割伤应及时处理,严重者应立即送医院治疗。

(李发美)

第二章

实验数据记录、处理和实验报告

在分析化学实验中,为了得到准确的测量结果,不仅应认真规范地进行实验操作,精确地测量各项数据,还应正确记录测得数据和计算、表达分析结果,必要时还应对数据进行统计处理,因为分析结果不仅表示试样中被测组分含量高低或某项物理量的大小,还反映出测量结果的准确程度。同时,实验结束后,应根据实验记录进行整理,及时认真地写出实验报告,这是培养学生分析、归纳能力以及严谨细致科学作风的重要途径。以下对实验记录、分析数据处理及实验报告书写等提出基本要求。

一、实验记录

实验记录是出具实验报告的原始依据。为保证实验结果的准确性,实验记录必须真实、完整、规范、清晰。

(一) 基本要求

1. 实验者应准备专门的实验记录本,标上页码,不得撕去任何一页。不得将文字或数据记录在单页纸或小纸片上,或随意记录在其他任何地方。
2. 应清楚、如实、准确地记录实验过程中所发生的重要实验现象、所用的仪器及试剂、主要操作步骤、测量数据及结果。记录中切忌掺杂个人主观因素,绝不能拼凑和伪造数据。
3. 实验记录应用钢笔、圆珠笔、签字笔等书写,不得用铅笔,不得随意涂改实验记录。遇有读错数据、计算错误等需要修正时,应将错误数据用线划去,在旁边重新写上正确数据,并加以说明。

(二) 数据记录

应严格按照有效数字的保留原则记录测量数据。有效数字是指在分析工作中实际上能测量到的数字。有效数字的保留原则是:在记录测量数据时,应保留一位欠准数(即末位有 ± 1 的误差),其余均为准确值,即应记录至仪器最小分度值的下一位。有效数字位数不仅表示数值的大小,而且能反映出仪器测量的精确程度。

例如,用感量为万分之一克的分析天平称量时,应记录至小数点后第四位。如称量某份试样的质量为 0.1220g ,该数值中 0.122 是准确的,最后一位数字“ 0 ”是欠准的,可能有正负一个单位的误差,即该试样的实际质量是 $(0.1220 \pm 0.0001)\text{g}$ 范围内的某一数值。若将上述称量结果写成 0.122g ,则意味着该份试样的实际质量是 $(0.122 \pm 0.001)\text{g}$ 范围内的某一数值,这样,就将测量的精确程度降低了 10 倍。常量滴定管和移液管的读数应记录至小数点后第二位。如某次滴定中消耗标准溶液体积为 20.50ml ,即实际消耗的滴定剂体积是 $(20.50 \pm 0.01)\text{ml}$ 范围内的某一数值。若写成 20.5ml ,则意味着实际消耗的滴定剂体积是 $(20.5 \pm 0.1)\text{ml}$ 范围内的某一数值,同样将测量精度降低了 10 倍。

总之,有效数字位数反映了测量结果的精确程度,数据记录时绝不能随意增加或减少数值位数。

二、数据处理和结果计算

(一) 有效数字修约

一个定量分析往往要经过一系列步骤,并不只是一次简单的测量。在各步实验中所测得的数据,由于测量的准确程度不尽相同,因而有效数字的位数可能存在差异,这样计算结果的有效数字位数就受到测量值(尤其是误差最大的测量值)有效数字位数的限制。因此,对有效数字位数较多(即误差较小)的测量值,应将多余的数字舍弃,该过程称为数据修约。

有效数字的修约规则为“四舍六入五留双”。即当多余尾数首位 ≤ 4 时,舍去;多余尾数首位 ≥ 6 时,进位;多余尾数首位 $=5$,若5后数字不为0时,进位;若5后数字为0时,则视5前数字是奇数还是偶数,采用“奇进偶舍”的方式进行修约,使被保留数据的末位为偶数。例如,将下列数据修约为四位有效数字:14.2442 \rightarrow 14.24,24.4863 \rightarrow 24.49,15.0250 \rightarrow 15.02,15.0150 \rightarrow 15.02,15.0251 \rightarrow 15.03。

(二) 数据处理

当得到一组平行测量数据 x_1, x_2, \dots, x_n 后,不要急于将其用于分析结果的计算,一般应进行可疑数据的取舍、精密度考察及系统误差校正后,再将测量数据的平均值用于分析结果计算。

1. 可疑数据的取舍 首先应剔除由于明显原因(如过失误差)而与其他测定结果相差甚远的那些数据;对于一些对精密度影响较大而又原因不明的可疑数据,则应通过 Q 检验或 G 检验法来确定其取舍。

2. 精密度考察 一般用标准偏差 S 或相对标准偏差 RSD 衡量测定结果的精密度。有时也用平均偏差和相对平均偏差表示。若精密度不符合分析要求,说明测定中存在较大的偶然误差,应适当增加平行测定的次数后再作考察,直到精密度达到要求为止。

3. 系统误差校正 通过进行对照实验、空白实验及校准仪器等,校正测量中的系统误差。若条件允许最好进行 t 检验(如用实验数据均值 \bar{x} 与标准值 μ 进行比较),以确定分析方法是否存在系统误差。

(三) 分析结果计算

分析结果的准确度必然会受到分析过程中测量值误差的制约。在计算分析结果时,每个测量值的误差都要传递到分析结果中去。因此,有效数字的运算也应根据误差传递规律,按照有效数字的运算规则进行,并对计算结果的有效数字合理取舍,才不会影响分析结果准确度。

根据误差传递规律,加减法的和或差的误差是各个数值绝对误差的传递结果。所以,计算结果的绝对误差必须与各数据中绝对误差最大的那个数据相当。即几个数据相加或相减时,和或差的有效数字的保留,应以参加运算的数据中绝对误差最大(小数点后位数最少)的数据为准。

乘除法的积或商的误差是各个数据相对误差的传递结果。所以,计算结果的相对误

差必须与各数据中相对误差最大的那个数据相当。即几个数据相乘除时,积或商有效数字的保留位数,应以参加运算的数据中相对误差最大(有效数字位数最少)的数据为准。

三、实验数据的整理和表达

取得实验数据后,应进行整理、归纳,并以准确、清晰、简明的方式进行表达。通常有列表法、图解法和数学方程表示法,可根据具体情况选用。

(一) 列表法

列表法是以表格形式表示数据,具有简明直观、形式紧凑的特点,可在同一表格内同时表示几个变量间的变化情况,便于分析比较。原始实验数据多采用列表法记录。制表时须注意以下几点:

1. 每一表格应有表号及完整而简明的表题。在表题不足以说明表中数据含义时,可在表格下方附加说明,如有关实验条件、数据来源等。
2. 将一组数据中的自变量和因变量按一定形式列表。自变量的数值常取整数或其他适当的值,其间距最好均匀,按递增或递减的顺序排列。
3. 表格的行首或列首应标明名称和单位。名称及单位尽量用符号表示,并采用斜线制,如 V/ml , p/MPa , T/K 等。
4. 记录数据应符合有效数字的规定:书写时应整齐统一,同一列中的小数点应上下对齐,以便相互比较;数值为零时应记作“0”,数值空缺时应记一横划“—”;若某一数据需要特殊说明时,可在数据的右上标位置作一标记,如“*”,并在表格下方附加说明,如该数据的处理方法或计算公式等。

(二) 图解法

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,从中得出所需的分析结果,其特点是能够将变量间的变化趋势更为直观地显示出来,如极大、极小、转折点、周期性等。图解法在仪器分析中广泛应用,如用校正曲线法求未知物浓度,电位法中连续标准加入法作图外推求痕量组分浓度,电位滴定法中的 $E-V$ 曲线法、一级微商法及二级微商法作图求滴定终点,分光光度法中利用吸收曲线确定光谱特征数据及进行定性定量分析,以及用图解积分法求色谱峰面积等。

对作图的基本要求是:能够反映测量的准确度;能够表示出全部有效数字;易于从图上直接读取数据;图面简洁、美观、完整。作图时应注意以下几点:

1. 作图时多采用直角坐标系;若变量之间的关系为非线性的,可选用半对数或对数坐标系将其变为线性关系;有时还可采用特殊规格的坐标系,如电位法中连续标准加入法则要用特殊的格氏(Gran)计算图纸作图求解。
2. 一般 x 轴代表自变量(如浓度、体积、波长等), y 轴代表因变量(仪器响应值,如电位、电流、吸光度、透光率等)。坐标轴应标明名称和单位(量和量纲),尽量用符号表示,并采用斜线制。在图的下方应标明图号、图题及必要的图注。
3. 直角坐标系中两变量的全部变化范围在两轴上表示的长度应相近,以便正确反映图形特征;坐标轴的分度应尽量与所用仪器的分度一致,以便从图上任一点读取数据的有

效数字与测量的有效数字一致,即能反映出仪器测量的精确程度。

4. 作直线时,可将测量值绘于坐标系中形成系列数据点,按照点的分布情况作一直线。根据偶然误差概率性质,函数线不必通过全部点,但应通过尽可能多的点,不能通过的应均匀分布在线的两侧邻近,使所描绘的直线能近似表示出测量的平均变化情况。

5. 作曲线时,在曲线的极大、极小或转折处应多取一些点,以保证曲线所表示规律的可靠性。若发现个别数据点远离曲线,但又不能判断被测物理量在此区域有何变化时,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。作图时,应将各数据点用铅笔及曲线板连接成光滑均匀的曲线。

6. 若需在一张图上绘制多条曲线时,各组数据点应选用不同符号,或采用不同颜色的线条,以便于相互区别比较;需要标注时,尽量用简明的阿拉伯数字或字母标注,并在图下方注明各标注的含义。

(三) 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间的函数关系式,这样不仅表达方式简洁直观,而且能快速准确地进行相关结果的计算,如求微分、积分、内插值、溶液浓度等。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,再由此方程求出待测组分的量(或浓度)。

设 x 为自变量, y 为因变量。对于某一 x 值, y 的多次测量值可能有波动,但总是服从一定的分布规律。回归分析就是要找出 y 的平均值 \bar{y} 与 x 之间的关系。若通过相关系数 r 的计算,知道 \bar{y} 与 x 之间呈线性函数关系($r \geq 0.99$),就可以简化为线性回归。用最小二乘法解出回归系数 a (截距)与 b (斜率),即可求出线性回归方程:

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

采用具有线性回归功能的计算器,将各实验数据对输入,可很快得出 a 、 b 及 r 值,无须进行繁杂的运算步骤,十分方便。

四、实验报告

完成实验之后,应及时写出实验报告,对已完成的实验进行总结和讨论。分析化学实验报告一般按以下要求书写:

1. 实验编号、实验名称、实验日期、实验者 一般作为实验报告的标题部分。必要时还可注明室温、气压等。

2. 目的与要求 简要说明本实验的目的与基本要求。

3. 方法原理 说明本实验所依据的方法原理。可用文字简要说明,亦可用化学反应方程式表示,力求清楚、简明。

4. 仪器与试剂 写明本实验所用仪器的名称、型号,主要玻璃器皿的规格、数量,主要试剂的品名、规格、浓度等。

5. 实验步骤 简明扼要地列出各实验步骤,一般可用流程图表示。同时记录所观察到的实验现象或附加说明。

6. 实验数据及处理 列出实验所测得的有关数据并进行必要的处理。可采用表格、

图形等将数据表示出来,并按一定公式计算出分析结果及分析结果的精密度,最后给出明确的结论。

7. 讨论 结合实验中遇到的问题或有关实验现象进行分析讨论。若分析结果出现较大误差或实验失败,应分析产生误差或导致实验失败的原因,总结经验教训,提高分析和解决问题的能力。

(张 丹)