

21世纪高等院校教材

无机及化学分析实验

主 编 王升富 周立群
副主编 陈怀侠 王 峥
黄建林 蔡火操



科学出版社
www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

无机及化学分析实验

主 编 王升富 周立群
副主编 陈怀侠 王 峥
黄建林 蔡火操

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书共四章,包括无机及化学分析实验基础知识与基本操作、基础实验、综合实验和设计实验,编写实验项目 100 个。书后有参考文献和附录。基础实验包括分离提纯实验、基本物理量与物化参数的测定实验、元素与化合物性质实验、简单无机物的合成实验、定性分析实验、定量分析实验等。综合实验将两个分支学科的重要知识有机结合,既包括两个分支学科之间的多步复杂实验,又包括两个分支学科内部的多步复杂实验。设计实验让学生按照一定命题,自己查阅文献资料,设计实验方案,分析实验结果,得出最后结论。本书的特点是在重视基础实验的前提下,强调实验的多样性和新颖性。

本书可作为高等院校化学及相关专业的基础化学实验课教材。

图书在版编目(CIP)数据

无机及化学分析实验/王升富,周立群主编. —北京:科学出版社,2009
21 世纪高等院校教材
ISBN 978-7-03-025046-9

I. 无… II. ①王…②周… III. ①无机化学-化学实验-高等学校-教材
②化学分析-化学实验-高等学校-教材 IV. O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 122514 号

责任编辑:丁 里 王国华 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 8 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2009 年 8 月第一次印刷 印张:22 1/2

印数:1—4 000 字数:492 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

《无机及化学分析实验》参照教育部化学类专业教学指导委员会制订的“化学专业教学基本内容”的要求,依据湖北大学历年来的化学实验教学实践,并参考了国内外化学实验教材编写而成。本书体系既体现基础性,使学生全面学习化学实验的基础知识、基础理论和基本技能;又体现综合性,反映当前化学学科从分化走向综合的大趋势,培养学生综合运用所学化学实验基础知识和基本操作技能进行化学实验的能力;还体现创新性,通过设计性实验,使学生在更宽松的环境中和更高的层次上主动学习,培养学生的创造性思维和较强的实践能力。

全书共四章,包括无机及化学分析实验基础知识与基本操作、基础实验、综合实验和设计实验,编写实验项目 100 个。书后有参考文献和附录。基础实验包括分离提纯实验、基本物理量与物化参数的测定实验、元素与化合物性质实验、简单无机物的合成实验、定性分析实验、定量分析实验(无机分析、有机分析、生物分析、环境分析、材料分析、食品分析、药物分析、工业分析)等。综合实验将两个分支学科的重要知识有机结合,既包括两个分支学科之间的多步复杂实验,进行完整的合成、表征、组成与结构分析和性质测试,又包括两个分支学科内部的多步复杂实验。设计实验让学生按照一定命题,自己查阅文献资料,设计实验方案,分析实验结果,得出最后结论。这给学生提供了更大的学习空间。在综合实验和设计实验中,吸收了最新的科研成果,使实验具有一定的研究性质,让学生尽早了解学科发展前沿,培养学生的创造性思维和独立开展化学实验的能力。每一类实验都可根据需要选用。每个实验后面都有思考题,供读者思考和参考。本书的特点是在重视基础实验的前提下,强调实验的多样性和新颖性。

本书由湖北大学王升富、周立群、陈怀侠、王峥、黄建林、蔡火操、王娟、冯传启、刘红英、王石泉、田丽红、叶勇、李玲等教师编写。另外,湖北大学化学化工学院无机化学研究室和分析化学研究室的部分教师参加了相关工作,最后由王升富和周立群整理定稿。

感谢湖北大学精品教材建设基金、湖北省教育厅重点教研项目基金、湖北省无机化学精品课程建设基金、湖北省分析化学精品课程建设基金和湖北省化学品牌专业建设基金的资助。同时,本书编写过程中参考了大量的教材和资料,在此向这些文献的作者表示衷心的感谢。湖北大学各级领导和科学出版社对本书的出版给予了大力支持,在此一并致谢。

由于编者的水平和时间有限,本书不妥之处在所难免,恳请读者不吝指正。

编 者

2009 年 4 月

目 录

前言

第一章 无机及化学分析实验基础知识与基本操作	1
第一节 无机及化学分析实验基础知识	1
第二节 无机及化学分析实验基本操作	26
第二章 基础实验	65
实验一 玻璃管的简单加工	65
实验二 量气法测定镁的摩尔质量	69
实验三 化学反应速率、反应级数和活化能的测定	73
实验四 pH 法测定乙酸电离度和电离平衡常数	77
实验五 电导法测定 BaSO_4 的溶度积常数	79
实验六 水中 CO_2 平衡与 pH 的关系	81
实验七 磺基水杨酸合铁(Ⅲ)配合物的组成及稳定常数的测定	83
实验八 碘酸铜的制备及碘酸铜溶度积常数的测定	88
实验九 分光光度法测定 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的分裂能	91
实验十 粗食盐的提纯	93
实验十一 硝酸钾的制备和提纯	96
实验十二 明矾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的制备	98
实验十三 氯化钙法制备过氧化钙	100
实验十四 铁黄的制备	102
实验十五 铬黄的制备	103
实验十六 硫酸亚铁铵的制备及纯度分析	105
实验十七 <i>cis</i> -二甘氨酸合铜(Ⅱ)水合物的制备	108
实验十八 由工业锌焙砂提取七水合硫酸锌	109
实验十九 锌钡白的制备	110
实验二十 试剂的取用和试管操作	113
实验二十一 氮、磷、氧、硫	115
实验二十二 氯、溴、碘	121
实验二十三 碱金属和碱土金属	124
实验二十四 钛和钒	130
实验二十五 铬和锰	133

实验二十六	铜、银、锌、镉、汞·····	137
实验二十七	锡、铅、铋、铊·····	141
实验二十八	铁、钴、镍·····	144
实验二十九	有机酸摩尔质量的测定·····	148
实验三十	铵盐中氮含量的测定·····	152
实验三十一	混合碱的分析·····	155
实验三十二	阿司匹林药片中乙酰水杨酸含量的测定·····	160
实验三十三	水的硬度测定·····	163
实验三十四	石灰石或白云石中钙、镁含量的测定·····	167
实验三十五	铝合金中铝含量的测定·····	170
实验三十六	铅、铋离子混合液中各组分含量的连续测定·····	173
实验三十七	复方氢氧化铝药片中铝和镁的测定·····	176
实验三十八	双氧水(或消毒液)中 H_2O_2 含量的测定·····	180
实验三十九	石灰石或碳酸钙中钙含量的测定·····	183
实验四十	水中化学耗氧量的测定·····	187
实验四十一	铁矿中铁含量的测定(无汞定铁法)·····	190
实验四十二	铜合金或铜盐中铜含量的测定·····	193
实验四十三	维生素 C 药片或果蔬中维生素 C 含量的测定·····	197
实验四十四	碘量法测定水中溶解氧·····	199
实验四十五	碘量法测定葡萄糖·····	203
实验四十六	沉淀滴定法测定氯的含量·····	205
实验四十七	可溶性钡盐中钡含量的测定·····	214
实验四十八	丁二酮肟重量法测定合金钢中的镍·····	218
实验四十九	邻二氮菲吸光光度法测定微量铁·····	221
实验五十	水中微量 Cr(VI) 和 Mn(VII) 的同时测定·····	224
实验五十一	水中氨态氮和亚硝酸态氮的测定·····	227
实验五十二	柱色谱分离荧光黄和碱性湖蓝 BB·····	230
实验五十三	纸色谱法分离氨基酸·····	233
实验五十四	薄层色谱法鉴定镇痛药 APC 的组分·····	236
第三章	综合实验·····	240
实验五十五	硫酸铜的提纯及产品分析·····	240
实验五十六	三乙二酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备、含量分析及配离子电荷数的测定·····	243
实验五十七	pH 法测定甘氨酸合镍配合物的逐级稳定常数·····	246

实验五十八 铬配合物的制备及配合物分光化学序的测定	251
实验五十九 十二钨钴酸钾的制备及动力学测定	254
实验六十 配合物几何异构体的制备及异构化速率常数和活化能的测定	257
实验六十一 光度法测定过氧化氢合钛(IV)配合物的组成和稳定常数	261
实验六十二 电导法测定柠檬酸铜配合物的组成	265
实验六十三 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiO 纳米晶的制备	268
实验六十四 微波辐射制备磷酸钴纳米粒子	270
实验六十五 水热法制备纳米氧化铁材料	272
实验六十六 十二钨磷酸及十二钨硅酸的制备、萃取分离及光谱分析	274
实验六十七 稀土发光配合物苯甲酸铽的制备及荧光分析	276
实验六十八 纳米 TiO_2 的制备及其表征	278
实验六十九 从含碘废液中提取碘制取碘化钾	279
实验七十 水热法合成磷钼钒酸盐单晶	282
实验七十一 纳米锂锰尖晶石材料的合成及表征	283
实验七十二 净水剂的研制与应用	285
实验七十三 洗衣粉中活性组分、含磷量与碱度的测定	288
实验七十四 硅酸盐水泥中硅、铁、铝、钙、镁含量的测定	291
实验七十五 饲料中钙和磷含量的测定	296
实验七十六 无氰镀锌液的成分分析	298
实验七十七 烟草中还原糖的提取及测定	300
实验七十八 方便面酸价及过氧化值的测定	302
实验七十九 钴和镍的离子交换分离及含量测定	305
实验八十 植物色素提取、分离及其光谱性质研究	310
实验八十一 从番茄中提取番茄红素和 β -胡萝卜素	312
实验八十二 铜、铁、钴、镍的纸上层析分离及含量测定	314
实验八十三 萃取分离-光度法测定环境水样中微量铅	316
实验八十四 共沉淀-萃取分光光度法测定水中微量钼	319
第四章 设计实验	322
实验八十五 光度法测定 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 的稳定常数	322
实验八十六 电导法测定乙酸的电离常数	322
实验八十七 氯化铵的制备	323
实验八十八 锌铝合金组成测定	324
实验八十九 由工业镁渣制备硝酸镁	325
实验九十 由工业锌渣制备氯化锌	325

实验九十一	由废干电池回收锌皮制备硫酸锌·····	326
实验九十二	由废干电池回收二氧化锰和氯化铵·····	327
实验九十三	从含铜废液中制备二水合氯化铜·····	328
实验九十四	从废定影液中制取单质银或硝酸银·····	329
实验九十五	从废钒催化剂中提取高纯五氧化二钒·····	330
实验九十六	酸碱滴定设计实验·····	332
实验九十七	络合滴定设计实验·····	334
实验九十八	氧化还原滴定设计实验·····	335
实验九十九	分光光度法设计实验·····	336
实验一〇〇	综合设计实验·····	337
参考文献	·····	340
附录	·····	342
附录 1	相对原子质量(2005 年)·····	342
附录 2	常用化合物的相对分子质量·····	343
附录 3	我国化学试剂纯度与试剂规格·····	344
附录 4	常用酸碱溶液的浓度及配制·····	345
附录 5	常用指示剂·····	345
附录 6	常用缓冲溶液·····	347
附录 7	常用基准物及其干燥条件·····	347
附录 8	常用洗涤剂·····	348
附录 9	部分弱电解质的电离常数·····	348
附录 10	部分难溶电解质的溶度积常数·····	349
附录 11	部分配离子的不稳定常数·····	350

第一章 无机及化学分析实验基础知识与基本操作

第一节 无机及化学分析实验基础知识

一、无机及化学分析实验规则

(一) 学生实验守则

(1) 进入实验室之前必须认真预习,明确实验的目的和要求,弄清实验的基本原理、方法和步骤以及有关的基本操作和注意事项,写好预习报告。没有预习或预习不合要求者,不得进实验室进行实验。

(2) 遵守纪律,不迟到、早退,不在实验室大声喧哗,保持室内安静。未经教师许可,不得随意调换实验时间。

(3) 实验前先清点所用仪器,发现破损、缺少立即向指导教师申请补领。在实验过程中损坏仪器,应及时报告,并填写仪器破损报告单,要求实验员补领或处理。

(4) 实验时听从教师的指导,严格按操作规程正确操作,仔细观察,认真思考,及时记录实验现象,并将实验数据如实记录在专用的记录本上。

(5) 爱护仪器,注意节约。公用仪器 and 试剂瓶等用毕立即放回原处,不得随意乱拿乱放。试剂瓶中试剂不足时,应报告指导教师,及时补充。

(6) 实验时要保持桌面和实验室清洁、整齐。废液倒入废液桶,火柴梗、用后的试纸、滤纸和其他废物应投入废物篓内,严禁投进水槽中,以免腐蚀和堵塞水槽及下水道,造成环境污染。

(7) 实验中严格遵守水、电、气、易燃易爆以及有毒药品等的安全使用规则,防止发生安全事故。

(8) 实验完毕将玻璃仪器洗涤干净放回原处,清理台面和试剂架,按顺序将药品摆放整齐,保持洁净。经教师检查,得到允许,方可离开实验室。

(9) 实验后需对实验进行认真的分析和总结,对原始数据进行处理,根据不同的实验要求,写出不同格式的实验报告,按时交给指导教师批改。

(10) 值日生认真做好实验室的清洁工作,关好水、电、气、门、窗,倒掉废物、废液,经教师检查后再离开实验室。

(二) 化学实验室安全规则

实验人员进行化学实验过程中,经常要接触水、电、燃气及易燃、易爆、有毒和有腐蚀性的化学药品,为了保护实验人员的健康和生命,保障设备财产的完好,防止环境污染,必须特别重视实验室的安全。实验室的安全知识包括实验室安全守则、实验事故的预防

和处理等方面。

1. 化学实验室安全守则

(1) 首次进入化学实验室的学生必须认真阅读化学实验室安全守则,接受教师必要的安全教育,并在实验过程中严格遵守。

(2) 必须了解实验室的环境,熟悉实验室安全用具(如灭火器、防火沙、急救箱)的放置位置和使用方法。

(3) 实验开始前,检查仪器是否完好无损、实验装置是否正确。实验过程中,不得擅自离开岗位。

(4) 实验室内禁止饮食、吸烟,切勿以实验用容器代替水杯、餐具使用,防止化学试剂入口,实验结束后要洗净双手。

(5) 使用电器设备时应特别小心,切不可用湿润的手开启电闸和电器开关,凡是漏电的仪器不得使用,以免发生触电事故。

(6) 加热时,要严格遵守操作规程。用完酒精灯、酒精喷灯、电炉等加热设备后,要立即关闭。特别注意电器设备的电源线不要离电炉太近。

(7) 绝不允许任意混合各种化学药品,以免发生事故。

(8) 进行危险性实验时,应使用防护眼镜、面罩、手套等防护用具。

(9) 水、电、煤气、气体钢瓶等使用完毕后,应立即关闭。

(10) 实验结束后,值日生和最后离开实验室的人员应仔细检查水、电、气、门、窗是否关好。

2. 实验事故的预防和处理

1) 实验事故的预防

(1) 操作和处理易挥发、易燃烧的溶剂(如乙醇、乙醚、苯、丙酮等)时,应远离火源。用后要把瓶塞塞严,置于阴凉处。

(2) 如果实验产生有毒的、恶臭的、有刺激性的气体(如 H_2S 、 Cl_2 、 CO 、 SO_2 、 NO 、 HCl 等),应该在通风橱内进行。

(3) 使用具有强腐蚀性的浓酸、浓碱、溴、铬酸洗液等时,应避免接触皮肤和溅在衣服上,更要注意保护眼睛,必要时应戴防护眼镜。

(4) 使用有毒试剂(如氰化物、砷化物、氟化物、汞化合物、铅盐、六价铬盐等)时,严防进入口内或接触伤口。剩余药品或废液不得倒入下水道或废液桶,应倒入回收瓶集中处理。

(5) 取用剧毒化学试剂时,要戴橡皮手套,不可将剧毒试剂洒落在台面上。操作过程中经常冲洗双手。仪器用完后,立即洗净。

(6) 加热浓缩液体时要十分小心,不能俯视正在加热的液体,以免溅出的液体把眼、脸灼伤。加热试管中的液体时,不能将试管口对着自己或别人。

(7) 当需要借助于嗅觉鉴别少量气体时,不可用鼻子直接对准瓶口或试管口嗅闻气体,而应用手把少量气体轻轻地扇向鼻孔进行嗅闻。

(8) 不能研磨或撞击强氧化剂(如高氯酸、氯酸钾等)及其混合物(如氯酸钾与红磷、炭、硫等的混合物),否则易发生爆炸。

(9) 银氨溶液放久后会生成氮化银而引起爆炸,因此用剩的银氨溶液应及时处理。

(10) 活泼金属钾、钠等不要与水接触或暴露在空气中,应将它们保存在煤油中,用镊子取用。

(11) 氢气与空气的混合物遇火易发生爆炸,因此制备氢气的装置要远离明火。点燃氢气前,必须先检查氢气的纯度。进行产生大量氢气的实验时,应把废气通至室外,并注意室内的通风。

(12) 白磷有剧毒,并能灼伤皮肤,切勿与人体接触。白磷在空气中易自燃,应保存在水中。

(13) 金属汞易挥发,并通过呼吸道进入人体内,逐渐积累引起慢性中毒。所以做金属汞的实验应特别小心,不得将汞洒落在桌面或地上。一旦洒落,必须尽可能收集起来,并用硫黄粉盖在洒落的地方使汞转化为不易挥发的 HgS 。

2) 实验事故的处理

(1) 割伤。若为轻伤,应及时挤出污血,用消毒棉棒把伤口清理干净,涂上紫药水或贴上创可贴。伤口内若有玻璃碎片或污物,需用消过毒的镊子取出,用蒸馏水洗净伤口,并用 3% H_2O_2 消毒,涂上药水或抗菌药物消炎并包扎。若伤口较深,可用云南白药止血或扎止血带,并立即送医院救治。

(2) 烫伤。切勿用水冲洗,更不要把烫起的水泡挑破,可在烫伤处涂上烫伤膏或万花油,必要时送医院治疗。

(3) 酸烧伤。先用大量水冲洗,然后用饱和碳酸氢钠溶液或稀氨水冲洗,再用水冲洗。如果溶液溅入眼内也用此法,只是碳酸氢钠溶液的浓度改为 1%,或用 2% 硼砂溶液洗眼,禁用稀氨水,最后用自来水冲洗。

(4) 碱烧伤。先用大量水冲洗,再用 2% HAc 溶液冲洗,最后用水冲洗。若碱液溅入眼内,立即用大量水冲洗,再用 3% H_3BO_3 溶液洗眼,最后用水冲洗。

(5) 溴灼伤。先用乙醇或 10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液洗涤伤口,再用水冲洗,并涂敷甘油。

(6) 吸入刺激性气体。可吸入少量乙醇和乙醚的混合蒸气解毒,若不慎吸入煤气、硫化氢气体时,应立即到室外呼吸新鲜空气。

(7) 毒物误入口内。立即取一杯含 5~10 mL 稀 CuSO_4 溶液的温水,内服后再用手指伸入咽喉部,促使呕吐,然后立即送医院治疗。

(8) 不慎触电。立即切断电源,必要时进行人工呼吸。伤势较重者,应立即送医院救治。

(9) 白磷灼伤。用 1% AgNO_3 溶液、1% CuSO_4 溶液洗后进行包扎。

3) 消防常识

实验过程中如果不慎着火,切不可惊慌失措,而应根据不同着火情况,采取不同的扑灭措施。化学实验室常用的灭火措施有:

(1) 首先关闭燃气开关,切断电源,迅速移走一切可燃物,防止火势蔓延。

(2) 由于物质燃烧需要空气和一定的温度,所以灭火的原则是降温或将燃烧物质与空气隔绝。

一般小火可用湿布、石棉网或沙覆盖燃烧物即可灭火。火势较大时要使用灭火器灭火。活泼金属(如 K、Na、Mg、Al 等)引起的着火,应用干燥的细沙覆盖灭火。有机溶剂着火,切勿用水灭火,而应用二氧化碳灭火器、沙子、干粉灭火器等灭火。电器设备着火,先切断电源,再用四氯化碳灭火器、干粉灭火器等灭火。衣服着火时,切勿慌张乱跑,引起火焰扩大,应立即在地面上打滚将火闷熄或迅速脱下衣服将火扑灭,必要时拨打火警电话。表 1-1 给出实验室常用的灭火器及其适用范围。

表 1-1 常用灭火器的种类及其适用范围

名 称	适用范围
泡沫灭火器	用于一般失火及油类着火。这种灭火器由 NaHCO_3 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液作用产生大量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 CO_2 泡沫,泡沫把燃烧物包住,与空气隔绝而灭火。因泡沫能导电,故不能用于电器设备着火
二氧化碳灭火器	内装液态 CO_2 ,用于电器设备着火和小范围油类及忌水的化学品着火
干粉灭火器	内装 NaHCO_3 等盐类物质与适量的润滑剂和防潮剂。用于油类、可燃气体、电器设备、精密仪器、图书、文件等不能用水扑灭的着火
四氯化碳灭火器	内装液态 CCl_4 。用于电器设备和小范围的汽油、丙酮等着火
1211 灭火器	内装 CF_2ClBr 液化气,灭火效果好。用于油类、有机溶剂、精密电器、高压电气设备着火

(三) 实验室的“三废”处理

根据绿色化学的基本原则,化学实验室应尽可能选择对环境友好的实验项目,但在化学实验中产生废气、废液和废渣的实验项目有时无法避免。“三废”不仅污染环境,造成公害,而且“三废”中的贵重成分和有用成分未能回收,造成经济损失。此外,学生在化学实验过程中通过对“三废”的处理接受绿色化学思想,树立环境保护观念是十分必要的。因此化学实验室“三废”的处理是一件很重要而又有意义的事情。

1. 实验室废气的处理

实验室中凡可能产生有毒废气的操作都应在通风条件下进行,如加热酸、碱溶液及产生少量有毒气体(如 H_2S 、 NO_2 、 SO_2 等)的实验等应在通风橱中进行。通过排风设备把有毒废气排到室外,利用室外的大量空气稀释有毒废气。做产生大量有毒气体的实验时,应该安装气体吸收装置吸收有毒气体,然后进行处理。例如,卤化氢、二氧化硫等酸性气体可用氢氧化钠水溶液吸收后排放;碱性气体用酸溶液吸收后排放; CO 可点燃转化为 CO_2 气体后排放。

2. 实验室废液的处理

实验室废液的处理是实验室“三废”处理的重点。实验室产生的废液种类繁多,组成变化大,应根据废液的性质分别处理。

废酸、废碱溶液应经过中和处理,使其 pH 为 6~8,并用大量水稀释后方可排放。

含重金属离子的废液,最有效和最经济的方法是加碱或加 Na_2S 把重金属离子变成

难溶的氢氧化物或硫化物而沉积下来,过滤后,残渣按废渣处理。

少量含氰废液可先加 NaOH 调至 $\text{pH} > 10$,再加入少量高锰酸钾使 CN^- 氧化分解。大量含氰废液可用氯碱法处理,即将废液调至 $\text{pH} > 10$,再加入次氯酸钠,使氰化物分解成 CO_2 和 N_2 而除去。

废铬酸洗液可用高锰酸钾氧化法使其再生后使用。少量废铬酸洗液可加废碱液或石灰使其生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀,再按废渣处理。

含汞盐的废液先调节 pH 为 8~10,然后加入过量的 Na_2S ,使其生成 HgS 沉淀,再加 FeSO_4 与过量 S^{2-} 生成 FeS 沉淀,从而吸附 HgS 使其沉淀下来,离心分离,清液含汞量降至 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下可排放。残渣按废渣处理。

含砷废液可加入硫酸亚铁,然后用氢氧化钠调节 pH 至 9,这时砷化合物就和氢氧化铁与难溶的亚砷酸钠或砷酸钠产生共沉淀,经过滤除去。

含六价铬的废液可加入 FeSO_4 、 Na_2SO_3 ,使其变成三价铬后,再加入 NaOH 或 Na_2CO_3 等碱性试剂,调节 pH 为 6~8,使三价铬形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀除去。

3. 实验室废渣的处理

实验室产生的有害固体废渣一般为废液处理后的残渣,数量虽然不多,但绝不能将其与普通垃圾混倒。固体废渣如果有回收价值,提取有用物质后,再进行废渣处理。对少量含高危险性物质(如放射性废弃物)的废渣,应将其通过物理或化学方法进行固化(如用水泥、玻璃等),再进行深地填埋。根据国家对固体废弃物填埋方法的规定,要求被填埋的废弃物应是惰性物质或经微生物分解成为无害的物质。填埋场地应远离水源,场地底土不透水、不能穿入地下水层,因此,填埋固体废渣的场地要精心选择,切不可随意填埋。

二、化学实验的误差与数据处理

(一) 误差的分类与减免

人们在进行化学实验时总是希望获得准确的实验结果,但是,即使选择最准确的分析方法,使用最精密的仪器,由技术熟练的人员操作,对于同一样品进行多次重复分析,所得的结果也不会完全一致,也不可能得到绝对准确的结果,这说明测定中误差是客观存在的。因此,必须了解误差产生的原因及其表示方法,尽可能地将误差减小到最小,以提高分析结果的准确度。

分析结果与真实值之间的差值称为误差。分析结果大于真实值,误差为正;分析结果小于真实值,误差为负。根据误差产生的原因和性质,将误差分为系统误差和偶然误差两大类。

1. 系统误差

系统误差又称可测误差,是由于实验操作过程中某些经常发生的原因造成的,对分析结果的影响比较固定,具有单向性,即误差的大小、正负都有一定的规律性,在同一条件下,重复测定时,它会重复出现。若找出原因,即可设法将系统误差减小到可忽略的程度。

产生系统误差的主要原因有以下几个方面:

(1) 仪器误差。这种误差是由于使用的仪器本身不够精密所造成的,如使用未经校正的容量瓶、移液管和砝码等。

(2) 方法误差。这种误差是由于分析方法本身造成的。例如,在滴定分析中,化学反应进行不完全,化学计量点和指示剂的终点不相符合以及副反应等都会引起系统误差。

(3) 试剂误差。这种误差是由于试剂不纯或蒸馏水不纯,含有被测物或干扰物而引起的。

(4) 操作误差。这种误差是由于实验者对分析实验操作不熟练,个人对终点颜色的敏感性不同,判断偏深或偏浅,对仪器刻度标线读数不准确等引起的。

根据系统误差产生的原因不同,可以采取相应措施对系统误差进行校正。系统误差的校正方法如下:

1) 校正仪器

分析测定中,具有准确体积和质量的仪器,如滴定管、移液管、容量瓶和分析天平砝码都应该进行校正,以消除仪器不够精密所引起的仪器误差。

2) 空白试验

空白试验是指在不加试样的情况下,按试样分析规程在同样操作条件下进行的试验。空白试验所得结果的数值称为空白值,从实验的测得值中扣除空白值,可以校正由试剂和器皿引入的系统误差。

3) 对照试验

常用的对照试验有以下3种:

(1) 用组成与待测试样相近的已知准确含量的标准样品,按所选方法测定,将对照试验的测定结果与标样的已知含量相比,其比例系数称为校正系数。

$$\text{校正系数} = \frac{\text{标准试样组分的标准含量}}{\text{标准试样测定的含量}}$$

则试样中被测组分含量的计算式为

$$\text{被测组分含量} = \text{测得含量} \times \text{校正系数}$$

(2) 用标准方法与所选用的方法测定同一试样,其测定结果符合公差要求,说明所选方法可靠。

(3) 用加标回收率的方法检验,即取两等份试样,在一份中加入一定量待测组分的纯物质,用相同的方法进行测定,计算测定结果和加入纯物质的回收率,以检验分析方法的可靠性。

系统误差是重复地以固定形式出现的。增加平均测定次数,用数理统计的方法不能消除系统误差。

2. 偶然误差

偶然误差又称随机误差,是由某些难以控制、无法避免的偶然因素造成的。例如,测量时环境温度、湿度和气压的波动,仪器性能的微小变化等,都会使分析结果在一定范围

内波动。偶然误差的形成取决于测定过程中一系列随机因素,其大小和方向都不是固定的,因此无法测量,无法校正。所以偶然误差又称不可测误差。

偶然误差的特点是可正可负,可大可小,但它完全遵循统计规律,当测定次数较多时,可以用正态分布曲线描述(图 1-1)。

图 1-1 中的横坐标表示误差, σ 为无限多次测量时的标准偏差,纵坐标为误差出现概率大小。从图 1-1 中可以看出如下规律:

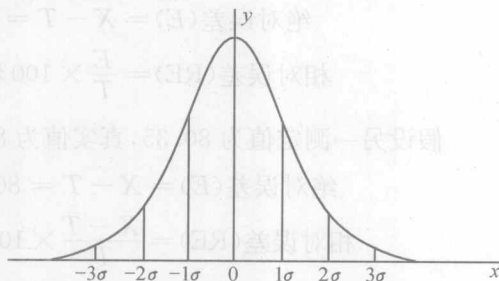


图 1-1 误差的正态分布曲线

(1) 绝对值相等的正误差和负误差出现的概率相等,呈对称性。如果测定次数足够多,取各次测定结果的平均值时,正、负误差可以相互抵消。在消除系统误差的前提下,该平均值接近真实值。

(2) 绝对值小的误差出现的概率大,绝对值大的误差出现的概率小,绝对值很大的误差出现的概率非常小。借助于数理统计方法可以计算出,误差在 $\pm\sigma$ 之外出现的概率为 31.7%,在 $\pm 2\sigma$ 之外出现的概率为 0.5%,在 $\pm 3\sigma$ 之外出现的概率仅为 0.3%。因此,在通常的分析工作中,一般只进行少数几次测定,出现大误差是不大可能的,一旦出现,有理由认为它不是由偶然误差引起的,应该将这个数据弃去。

根据上述规律,为了减少偶然误差,应该重复多做几次平行实验并取其平均值,这样可使正负偶然误差相互抵消。

除以上两种误差外,还有一种误差称为过失误差,是由于操作不正确、粗心大意而造成的。例如,操作过程中试样受到大量损失或污染,仪器出现异常未被发现,测定、读数、记录及计算错误,不严格按照操作规程进行操作,器皿不清洁,试剂加入过量或不足等,都会产生过失误差。只要操作者认真细致、严格按操作规程操作,养成良好的工作作风,这种过失是可以避免的,不允许把过失误差当做偶然误差。

(二) 准确度与精密度

1. 准确度与误差

准确度是指实验测定值与真实值之间相符合的程度。准确度的高低常用误差的大小来衡量,即误差越小,准确度越高;误差越大,准确度越低。

误差有两种表示方法:绝对误差和相对误差。

$$\text{绝对误差}(E) = \text{测定值}(X) - \text{真实值}(T)$$

$$\text{相对误差}(\text{RE 或 } E\%) = \frac{\text{测定值}(X) - \text{真实值}(T)}{\text{真实性}(T)} \times 100\%$$

由于测定值可能大于真实值,也可能小于真实值,所以绝对误差和相对误差有正、负之分。

绝对误差的大小取决于所使用的器皿、仪器的精度及操作者的观察能力,但不能反映误差在整个测量结果中所占的比例。相对误差可以反映误差在测定结果中所占百分数,

更具有实际意义。

例如,若测定值为 57.30,真实值为 57.34,则

$$\text{绝对误差}(E) = X - T = 57.30 - 57.34 = -0.04$$

$$\text{相对误差}(\text{RE}) = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{-0.04}{57.34} \times 100\% = -0.07\%$$

假设另一测定值为 80.35,真实值为 80.39,则

$$\text{绝对误差}(E) = X - T = 80.35 - 80.39 = -0.04$$

$$\text{相对误差}(\text{RE}) = \frac{X - T}{T} \times 100\% = \frac{-0.04}{80.39} \times 100\% = -0.05\%$$

上述两次测定的绝对误差相同,但它们的相对误差却相差较大。相对误差是指误差在真实值中所占的百分数。第二次比第一次测定的相对误差小,所以第二次测定的准确度比第一次高。

客观存在的真实值是难以准确知道的,实际工作中往往用“标准值”代替真实值,有时也常用标准方法多次重复测定的算术平均值($\bar{X}$)代替真实值。

对于多次重复测定的结果,其准确度可按式计算:

$$\text{绝对误差}(E) = \bar{X} - T$$

$$\text{相对误差}(\text{RE}) = \frac{\bar{X} - T}{T} \times 100\%$$

2. 精密度与偏差

精密度是指在相同条件下几次重复测定结果彼此相符合的程度,精密度的大小用偏差表示,偏差越小,说明精密度越高。

精密度可用以下几种偏差表示。

1) 绝对偏差与相对偏差

绝对偏差(d)是指单次测定值与平均值的偏差。相对偏差($d\%$)是指绝对偏差在平均值中所占百分数。

$$\text{绝对偏差}(d) = X - \bar{X}$$

$$\text{相对偏差}(d\%) = \frac{d}{\bar{X}} \times 100\%$$

绝对偏差和相对偏差都有正、负之分,单次测定的偏差之和等于 0。绝对偏差和相对偏差只能用来衡量单次测定结果对平均值的偏离程度。

2) 平均偏差和相对平均偏差

平均偏差($\bar{d}$)是指单次测定值与平均值的偏差(取绝对值)之和,除以测定次数。相对平均偏差($\bar{d}\%$)是指平均偏差在平均值中所占百分数。

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

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

【例 1-1】 计算 55.51、55.50、55.46、55.49、55.51 一组 5 次测量值的平均值 $\bar{x}$ 、平均偏差 $\bar{d}$ 和相对平均偏差 ($\bar{d}\%$)。

解 平均值 ($\bar{x}$) = $\frac{\sum x_i}{n} = \frac{55.51 + 55.50 + 55.46 + 55.49 + 55.51}{5} = 55.49$

平均偏差 ($\bar{d}$) = $\frac{\sum |d_i|}{n} = \frac{0.02 + 0.01 + 0.03 + 0.00 + 0.02}{5} = 0.016$

相对平均偏差 ($\bar{d}\%$) = $\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.016}{55.49} \times 100\% = 0.028\%$

3) 标准偏差与相对标准偏差

标准偏差 (S) 是一种用统计概念表示测定精密度的方法。当重复测定次数 $n \rightarrow \infty$ 时, 标准偏差用 σ 表示, 计算公式为

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

式中: μ 为无限多次测定的平均值, 称为总体平均值。

当重复测定次数 < 20 时, 标准偏差用 S 表示。其计算公式为

$$\text{标准偏差}(S) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

相对标准偏差 (RSD) 又称变异复数 (CV), 是指标准偏差在平均值 $\bar{x}$ 中所占的百分数。

$$\text{相对标准偏差(RSD)} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

用标准偏差表示精密度比用算术平均偏差表示要好。因为单次测量值的偏差经平方后, 较大的偏差就能显著地反映出来, 更能准确地反映测定数据之间的离散性。

实验结果的准确度和精密度是两个不同的概念, 它们之间有一定的关系。精密度是保证准确度的先决条件, 只有精密度好, 才能得到好的准确度。若精密度差, 所测结果不可靠, 就失去了衡量准确度的前提。提高精密度不一定能保证高的准确度, 有时还须进行系统误差的校正, 才能得到高的准确度。

(三) 实验数据的记录与处理

1. 实验数据的记录

(1) 学生应有专门编有页码的实验记录本, 并养成在任何情况下都不撕页的习惯。不允许将数据记在单页纸上, 或随意记在无法长期保存的其他地方。

(2) 实验过程中的各种测量数据及有关现象应及时、准确、清楚地记录下来。记录实验数据时, 要有严谨的科学态度和实事求是的精神, 切忌带有主观因素, 绝不允许随意拼凑或伪造数据。对实验中出现的异常现象, 更应及时、如实记录。

(3) 实验记录的每一个数据都是测量结果, 所以, 重复观测时, 即使数据完全相同, 也