

揭阳职业技术学院
生 物 系 工 程 系

授 课 教 案

2025 -- 2026 学年度第二学期

课程名称_____分析化学_____

班 级_____药学专本协同 251、药学三二分段 252-252_____

教 研 室_____药学教研室_____

授课教师_____黄忻_____

课 程 信 息 表

课程属性		专业必修课程		有无大纲	有
授课总学时		72（54 理论+18 实训）	学分	4	周学时 4
选用教材	教材名称	分析化学			
	出版社	人民卫生出版社			
	编（著）者	李维斌，陈哲洪			
	版次	3			
课程所需参考资料		1. 《分析化学》（第五版）（上、下册），武汉大学主编，高等教育出版社，2007 2、《分析化学实验》第四军医大学内部使用教材，2004 3、《分析化学》期刊，中国科学院长春应用化学研究所和中国化学会共同主办（月刊） 5、《实验仪器分析》，北京大学化学系仪器分析教学组编，北京大学出版社，2007 6、《分析化学学习指导与习题集》，第 2 版，李发美主编，人民卫生出版社，2008（普通高等教育“十一五”国家级规划教材） 7、《分析化学实验指导》，第 2 版，李发美主编，人民卫生出版社，2008（普通高等教育“十一五”国家级规划教材）			
班级		药学 241、中药学 241	总人数	105	
考核方式		考试			
主要教学方法及手段		多媒体讲授、师生互动、案例分析、练习法			
备注					

授课题目（章、节）		绪论	学时：3
教学目标	一、能力目标 1. 能领悟分析化学在工业、农业、医药卫生事业、国防、科研等领域的重要性； 2. 能区分不同分析方法所依据的基本理论； 3. 能理解例行分析和仲裁分析在生活和生产中的地位和作用； 二、知识目标 1. 明确分析化学的性质与作用，课程的任务与要求； 2. 掌握分析化学中的分类方法、各种分析方法的基本特点； 3. 掌握分析过程的一般步骤；了解分析化学的历程、发展趋势与前沿； 三、素质目标 培养学生的唯物主义观念，严谨求实的科学素养和良好的思维方式		
教学重难点	熟悉分析化学的分类、分析过程和步骤；		
教学方法及手段	讲授、讨论		
课程思政	严谨的工作作风： 在分析化学的流程中，从制订分析计划到取样、试样制备、含量测定，每一步都要求学生必须具有严谨的工作作风，以确保分析结果的准确性和可靠性。 科学态度与责任感： 学习分析化学不仅是掌握理论和技能，更是培养严谨的工作作风和科学态度，这体现了对科学工作的责任感和对结果的尊重。 量的概念与科学方法： 分析化学强调对“量”的概念的理解和科学方法的应用，这有助于培养学生的科学思维和量化分析能力。		
一、教学内容 第一章 绪 论 第一节 分析化学的任务和分类（45min） 分析化学是研究物质化学组成的表征和测量的科学，主要任务是鉴定物质的化学组成、结构和测量有关组分的含量。 一、定性分析、定量分析和结构分析（按分析任务分） 定性分析：其任务是鉴定物质所含的化学组成，即鉴定物质由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成； 定量分析：测定各组分的相对含量； 结构分析：研究所含组分的分子结构、晶体结构或形态。 二、无机分析和有机分析（按分析对象分） 三、化学分析和仪器分析（按测定原理分）		板书设计 第一节 分析化学的任务和分类 第二节 分析化学的发展趋势 第三节 分析过程和步骤	

1. 以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。

化学分析法又可以分为化学定性分析和化学定量分析。

其特点是仪器简单、操作简便，结果准确、应用范围广。

缺点是灵敏度低，分析速度慢。

2. 以被测物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法称为仪器分析法。

按照分析原理的不同可以分为光学分析（简介）、电化学分析（简介）、色谱分析（简介）、质谱分析（简介）

3. 播放视频（质谱分析介绍）

四、常量分析、半微量分析和微量分析（按试样用量和被测组分的含量分）

五、练习题（学生举手回答）

第二节 分析化学的发展趋势（30min）

一、分析化学发展所经历的三次变革

第一次变革：19 世纪末 20 世纪初，分析化学由一门技术发展为一门独立的学科。经典分析化学。

第二次变革：20 世纪 40 年代以后，分析化学从经典分析化学发展成了现代分析化学。

第三次变革：20 世纪 70 年代末开始至现在，分析化学发展到了分析科学阶段。

二、分析化学的发展趋势

—— 分析仪器已成为分析化学研究的重要内容

—— 分析化学的主要应用领域正在向生命科学领域转移

• • • • •

第三节 分析过程和步骤（55min）

一、流程

二、每个步骤要做什么

1. 制订分析计划：根据试样的来源、测定的对象、测定的样品数、可能存在的影响因素等，制订一个初步的分析计划。

2. 取样：原则：必须具有代表性，坚持随机、客观、均匀和合理。具体操作方法按国家标准或行业标准。

3. 试样的制备

溶解法：水、酸、碱、有机溶剂

熔融法：利用酸性或碱性溶剂与试样在高温下反应，使被测组分转变成可溶于水或酸、碱的化合物。

干扰物质的分离：沉淀法、挥发法、萃取法、色谱法 4. 含量测定 根据试样的组成、被测组分的性质及含量、测定要求和干扰物质的情况等，选择恰当的分析方法进行含量测定。 常量组分（>1%）：滴定分析 微量组分（0.01%~1%）：仪器分析 5. 分析结果的表示： 待测组分的化学表示形式：分析结果通常以待测组分实际存在形式的含量表示。如：测定某试样磷含量：P、P₂O₅、P₂O₄³⁻、HP₂O₄²⁻、H₂P₂O₄⁻ 如待测组分实际存在形式不清楚：以其氧化物、元素或离子形式表示（MgO、Fe₂O₃）。 待测组分含量的表示方法： 固体试样：用质量分数表示；药物分析中也可用含量百分数表示。 液体试样：用质量浓度表示，也常用物质的量浓度和质量分数（无机溶液，36%HCL）、体积分数（有机溶液，75%酒精）表示。 6. 分析结果的评价：定量分析根据实验数据，计算测定结果，运用统计学的方法对分析测定所提供的信息进行有效的处理，对测定结果的可靠性作出科学合理的分析判断，再写出书面报告。 三、如何学好分析化学 一、学习分化的目的 学习分化的目的有：掌握基本理论、方法、实验技能；培养严谨的工作作风和科学的态度；建立准确的量的概念；培养和训练科学研究素质。 二、学习分化的要求 ①掌握分析化学的基本原理 ②树立正确的“量”的概念 ③重视分析化学实验课 ④课前预习，课上认真听讲，做好笔记 ⑤课后复习，善于总结，做好习题。 三、小结 四、布置作业 预习下一节的内容；	
--	--

授课题目（章、节）		第二章 误差和分析数据处理	学时：6
教学目标	一、能力目标 1. 能对分析得到的实验数据进行正确统计和处理； 2. 能正确判断和分析实验过程中的误差来源； 3. 能准确判断和鉴别结果的可靠性并能进行准确度和精密度的表征； 二、知识目标 1. 掌握误差的表示、系统误差与偶然误差的特性，提高准确度的方法与途径。 2. 掌握精密度与准确度的概念，置信度与置信区间的定义、作用及平均值置信区间的计算。 3. 掌握定量分析数据的评价方法；有效数字的运算规则及数字修约规则；掌握测定结果的表示方法，误差分布的数理统计规律，分析方法的可靠性评价。 三、素质目标 具有良好的判断能力，数据分析和数据统计能力；具有良好的自学能力和严谨求实的科学态度。		
教学重点	误差产生的原因、减免方法，准确度和精密度的表示法及有关计算；有效数字的修约规则及运算规则。		
教学难点	误差的分布、传递规律和处理变量之间关系的相关与回归分析、显著性检验的方法、可疑数据的取舍方法、置信区间的含义及表示方法。		
教学方法及手段	讲授、讨论、案例教学法		
课程思政	实事求是的态度：通过学习误差分析和数据处理，学生被教育要实事求是地面对实验结果，不夸大也不忽视误差，体现了对客观事实的尊重。 精益求精的工匠精神：在追求分析结果的准确度时，培养学生精益求精的工匠精神，不断优化实验方法和提高实验技能。 批判性思维：可疑值的取舍部分要求学生具备批判性思维，能够识别和处理异常数据，这有助于培养学生的分析判断能力和科学怀疑精神。		
新课导入： 在任何一项分析工作中，用同一个分析方法，测定同一个样品，虽然经过多次测定，测定结果并不是完全一致的，这说明在测定过程中存在误差。作为药学分析人员，最基本的素质就是要了解产生误差的原因及表示方法，尽可能将误差减小到最小，提高分析的准确度。 第一节 定量分析误差（45min） 一、系统误差(又称可测误差)——误差的主要来源 1. 系统误差一指由分析过程中某些确定的、经常性的因素而引起的误差。 2. 系统误差的特点：重现性、单向性、可测性 3. 产生系统误差的主要原因： ①方法误差：校正方法 ②仪器和试剂误差：校正方法 ③操作误差 ④系统误差的判断——回收实验 二、随机误差（又称偶然误差或不可测误差） 1. 随机误差一指由于一些难于控制的随机因素引起的误差。 2. 产生原因：		板书设计 第一节 定量分析误差 第二节 测量值的准确度和精密度 第三节 有效数字及其运算规则 第四节 可疑值的取舍 第五节 分析结果的表示方法	

(1) 如环境温度、湿度、电压、污染情况等的变化引起样品质量、组成、仪器性能等的微小变化;

(2) 操作人员实验过程中操作上的微小差别;

(3) 其他不确定因素等所造成。

2. 随机误差的特点: 不可校正、无法避免、服从统计规律

3. 减小方法: 适当增加平行测定次数, 取平均值表示分析结果。

三、小结

四、练习题 (学生举手回答)

第二节 测定值的准确度与精密度 (90min)

一、精密度与偏差

在相同条件下, 多次测量的各测量值之间相互接近的程度, 用偏差来衡量。

偏差 (d)

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

平均偏差 ($\bar{d}$)

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

相对平均偏差 ($R\bar{d}$)

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

二、标准偏差和相对标准偏差

1. 标准偏差: 平均偏差和相对平均偏差表示精密度简单、方便, 但是不能很好地反映实验数据的离散情况, 即分散程度, 因此常用标准偏差表示精密度, 标准偏差有总体标准偏差和样本标准偏差。

2. 总体标准偏差 σ : 当测定次数趋于无限多时, 称为总体标准偏差, 用 σ 表示如下:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

总体— 一定条件下无限多次测定数据的全体。

样本— 从总体中抽出的一组测定值。

样本大小 (样本容量)— 样本中所含测定值的数目。

若样本容量为 n , 平行测定数据为 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 则此样本平均值为:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

当测定次数无限多时, 所得的平均值即为总体平均值 μ :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = \mu$$

无限次测定时, 总体的分散程度用总体标准偏差来衡量:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (xi - \mu)^2}{n}}$$

有限次测定 ($n < 20$) 时, 采用样本标准偏差 S 来衡量测定数据的分散程度, 并将样本标准偏差简称为标准偏差。

$$S = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum di^2}{n-1}}$$

式中 n 为测定次数, $f=n-1$ 称为自由度。

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S = \sigma$$

3. 标准偏差比平均偏差能更正确、更灵敏地反映测定值的精密度, 能更好地说明数据的分散程度。

例题解析: (板书详细说明计算过程)

测定某溶液的浓度时, 平行测定四次, 测定结果分别为: 0.2025 mol/L、0.2027 mol/L、0.2024 mol/L、0.2028 mol/L, 计算平均值、相对平均偏差、标准偏差及相对标准偏差。

解:

$$\bar{x} = \frac{0.2025 + 0.2027 + 0.2024 + 0.2028}{4} = 0.2026 \text{ (mol/L)}$$

$$d_1 = 0.2025 - 0.2026 = -0.0001 \text{ (mol/L)} \quad d_2 = 0.2027 - 0.2026 = 0.0001 \text{ (mol/L)}$$

$$d_3 = 0.2024 - 0.2026 = -0.0002 \text{ (mol/L)} \quad d_4 = 0.2028 - 0.2026 = 0.0002 \text{ (mol/L)}$$

$$\bar{d} = \frac{|-0.0001| + |0.0001| + |-0.0002| + |0.0002|}{4} = 0.00015 \text{ (mol/L)}$$

$$R\bar{d} = \frac{0.00015}{0.2026} \times 100\% = 0.07\%$$

$$S = \sqrt{\frac{(-0.0001)^2 + (0.0001)^2 + (-0.0002)^2 + (0.0002)^2}{4-1}} = 0.00018$$

$$RSD = \frac{0.00018}{0.2026} \times 100\% = 0.089\%$$

答: 本实验结果平均值为 0.2026 mol/L, 相对平均偏差为 0.07%, 标准偏差为 0.00018, 相对标准偏差为 0.089%。

三、准确度与误差

1. 准确度是指测量值 (x) 与真实值 (μ) 接近的程度, 用误差来衡量。

误差的大小可用绝对误差 E (Absolute Error) 和相对误差 RE (Relative Error) 表示

绝对误差 (E)

$$E = x - \mu$$

相对误差 (RE)

$$RE = \frac{E}{\mu} \times 100\%$$

或

$$RE = \frac{E}{x} \times 100\%$$

2. 真值: 在实际工作中, 由于任何测量都存在误差, 所以不可能测得到真实值。因此, 在分析化学中, 通常将约定真值或相对真值作为真实值。真值可以分为约定真值和相对真值。

约定真值：由国际计量大会规定的值，如相对原子质量、相对分子质量及一些常数，如 π 。

相对真值：采用可靠的分析方法，在权威机构认可的实验室里，由不同有经验的分析工作者，对同一试样进行反复多次试验，由大量数据经数理统计方法处理后的平均值作为相对真值。常用纯物质的理论值、国家标准局提供的标准参考物质的证书上给出的数值、或多次测定结果的平均值当作真值；

3. 例子：分析天平称量两物体的质量各为 1.6380 g 和 0.1637 g，假定两者的真实质量分别为 1.6381 g 和 0.1638 g，计算两者称量的绝对误差和相对误差。（让学生计算并说出二者的差别在哪）

$$(1.6380 - 1.6381) \text{ g} = -0.0001 \text{ g}$$

$$(0.1637 - 0.1638) \text{ g} = -0.0001 \text{ g}$$

两者称量的相对误差分别为：

$$\frac{-0.0001}{1.6381} \times 100\% = -0.006\%$$

$$\frac{-0.0001}{0.1638} \times 100\% = -0.06\%$$

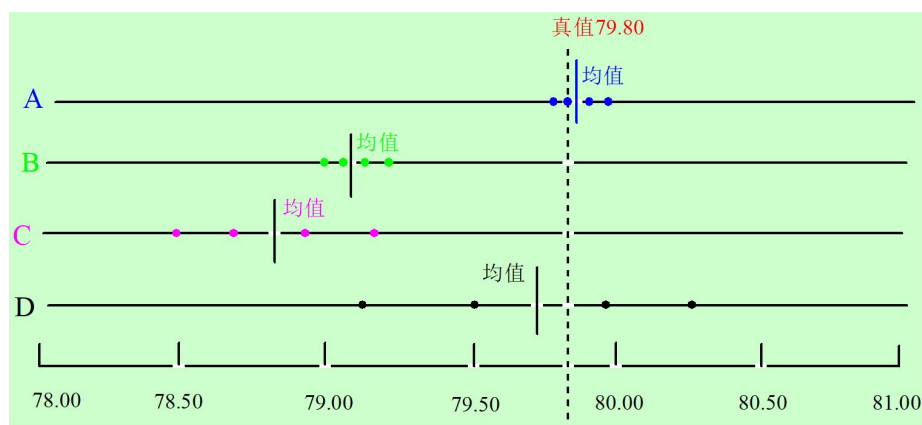
大家从计算结果中有没有发现绝对误差相等，但是相对误差相差了 10 倍呢？这是为什么？

从上述计算结果来看，两份试样称量的绝对误差完全相等，但相对误差不同，即第二份的相对误差比第一份的相对误差大 10 倍，故第一份称量误差更小。因此，相对误差的大小不仅与分析天平的精度有关，还跟称量试样的质量有关。

四、课堂活动

（一）准确度与精密度的关系

1. 请大家观察一下下面这个图，讨论一下这个图说明了什么？



由图可以看出：

- A：精密度、准确度都高，测量结果准确可靠。
- B：精密度高，但准确度低，测量结果不可靠。
- C：准确度、精密度都较差，测量结果更不可靠。
- D：精密度很差，其测量结果也不可靠。

结论：准确度高一定要精密度高，精密度高不一定准确度高。只有消除了系统误差，精密度高准确度才高。因此，精密度是保证准确度的先决条件，在评价分析结果时，既要有高的精密度，还要有高的准确度。

（二）达到一定准确度最小称量量计算

如果要求分析结果达到 0.1% 的准确度（这里的 0.1% 指的是相对误差）使用灵敏度为 0.1mg（万分之一的天平）的天平称取，至少要称多少？

如果要求分析结果达到 0.1% 的准确度（这里的 0.1% 指的是相对误差）使用灵敏度为 0.1mg（万分之一的天平）的天平称取，前后需要读取两次读数，因此，误差为 0.2mg（这里是绝对误差），称取的样品应当使最多 0.2mg 的误差要在 0.1% 以内，即，绝对误差/称量值=相对误差，即， $0.2\text{mg}/x=0.1\%$ ， x 计算得到为 0.2g，所以至少要称 0.2g

（三）达到一定准确度最小滴定体积计算

您能解释在滴定分析中，为什么一般要求消耗滴定液（标准溶液）的体积在 20~25ml 为宜（滴定分析的相对误差一般要求达到 0.1%）？

滴定管读数最大绝对误差=0.02ml

相对误差=绝对误差/消耗标准溶液的体积=0.1%

消耗标准溶液的体积=0.02/0.1%=20ml

虽然使用的标准溶液越多越准确，但我们不能无限的增加使用量，从节约的角度和从快速滴定的角度也应该有个限量，因此常用 20-30ml。

五、小结（提高分析结果准确度的方法）

六、练习题（请同学们思考后举手回答）

第三节 有效数字及其运算规则（45min）

新课导入：在定量分析中，为了得到准确的测量结果，不仅要准确的测定各种数据，而且还要正确的记录和计算。在记录数据和计算分析结果时，要准确到什么程度，要保留几位数字，才符合客观要求呢？就必须了解有效数字的有关问题。

一、有效数字的意义和位数

在分析工作中实际上能测量到的数字。在记录测量数据时，只允许保留一位可疑数（欠准数），即只有末位数欠准。有效数字不仅能表示数值的大小，还可反映测量的精确程度。

测量仪器	数据记录	误差
移液管	25.00ml	$\pm 0.01\text{ml}$
电子天平	1.4582g	$\pm 0.0001\text{g}$

计算有效数字位数时，必须注意“0”的位置。

① 数据中 0 的作用：

- 作普通数字用：位于数字（1~9）前的 0 不是有效数字（如：0.03，0.017）；
- 作定位用：数字中间或小数中非 0 数字后面的“0”是有效数字（1.006，3.107）。

3.0042 , 67.325	五位
0.3000 , 32.18%	四位
0.308 , 2.37×10^5	三位
0.030 , pH=7.20	二位

0.03 , 2×10^5 一位
3600 , 100 不确定

② pH 等对数值, 有效数字的位数决定于小数点后数字的位数。例如: pH=12.00, 即 $[H^+]=1.0 \times 10^{-12} \text{mol/L}$, 有效数字只有两位。

③ 实际工作中, 首位为 8 或 9 的数据, 有效数字的位数可多记一位 (如 98)。

④ 误差和偏差, 只取一位, 最多两位有效数字。如 $R_d=0.04\%$ 。

二、课堂活动

请你想想在台秤和在分析天平上称得同一物质的质量, 其有效数字位数表示是否相同? 以此解释有效数字位数的意义。(请同学们联想实验中用到的不同精度的天平讨论后回答)

答: 有效数字位数不同。例如在万分之一分析天平上称取试样 0.5000g, 这不仅表明试样的质量 0.5000g, 还表明称量的误差在 $\pm 0.0002\text{g}$ 以内。如将其质量记录成 0.50g, 则表明该试样是在台秤上称量的, 其称量误差为 0.02g, 故记录数据的位数不能任意增加或减少。

三、有效数字的记录、修约及运算规则

1. 有效数字的记录 记录数据只保留一位可疑数字。

2. 有效数字的修约规则

(1) “四舍六入五留双”。即: 当尾数 ≤ 4 时舍去; 当尾数 ≥ 6 时进位; 当尾数为 5 而后面的数为 0 时, 则偶舍奇入; 当尾数为 5 而后有不是零的数时进位。

注意: 进行数字修约时只能一次修约完成, 不能分步修约。

例子:

将下列测量值修约为四位有效数字:

测量值	修约过程	修约后
2.3084	第五位有效数字 ≤ 4 , 舍去	2.308
0.49626	第五位有效数字 ≥ 6 , 进位	0.4963
1.74451	第五位有效数字是 5, 5 后有数字, 进位	1.745
0.38465	第五位有效数字是 5, 5 后无数字, 5 前数字为偶数, 舍去	0.3846
3.5315	第五位有效数字是 5, 5 后无数字, 5 前数字为奇数, 进位	3.532
4.35250	第五位有效数字是 5, 5 后数字为 0, 5 前数字为偶数, 舍去	4.352

(2) 修约数字时应一次修约到位, 不能分次修约,

如 2.3457 修约到两位, 应为 2.3,

如连续修约则为 $2.3457 \rightarrow 2.346 \rightarrow 2.35 \rightarrow 2.4$ 不对。

(3) 运算时可多保留一位有效数字, 运算后将再修约到应有位数。

(4) 对相对平均偏差、相对标准偏差等进行修约时, 要遵循准确度降低原则, 只进不舍, 以免人为地提高准确度和精密度。

例: RSD 计算值为 0.123%, 修约到一位有效数字为 0.2%, 修约到两位有效数字为 0.13%。

3. 有效数字的计算规则

(1) 加减法: 应以小数点后位数最少 (绝对误差最大) 的数据为依据。

例如: $14.28 + 1.1527 + 0.0473 = 14.28 + 1.15 + 0.05 = 15.48$

(2) 乘法: 应以有效数字位数最少 (相对误差最大) 的数据为依据。

例如： $14.28 \times 1.1527 \times 0.0473 = 14.3 \times 1.15 \times 0.0473 = 0.778$

注意：运算中，若有效数字位数最少的因数的首数为“8”或“9”，则积或商的有效数字位数可比这个因数多取一位。

采用计算器进行计算时，一般不对中间每一步骤的计算结果进行修约，仅对最后的结果进行修约。

四、有效数字运算规则在分析化学中的应用

1. 正确记录测定值，只保留一位不确定数字；

2. 分析结果的表示：高含量组分（>10%），以四位有效数字表示；中等含量组分（1%-10%），以三位有效数字表示；微量组分（<1%），以两位有效数字表示。

3. 各种误差，一般取一至两位有效数字。

4. 课堂活动（请同学们讨论后回答）

在某化药厂分析室，小李和小赵两人同时进行某试样中亚铁含量测定。用万分之一分析天平称取试样 0.2800g，其分析结果报告分别为：小李 38.20%、小赵 38.199%，请分析小李和小赵的报告哪一份合理？为什么？

五、小结

六、练习题（请同学们思考后举手回答）

第四节 可疑值的取舍（90min）

新课导入：在实际的分析工作中经常要遇到的另一问题是极端值的取舍问题。在一组平行测定的数据中，有时个别数据与其它数据相差较大，这样的数据称为可疑值，也叫极端值或离群值。如果确定知道此数据由实验差错引起，可以舍去，否则，应根据一定的统计学方法决定其取舍。

一、可疑值的取舍

（一）可疑值的概念：在一组平行测定数据中，与其他数据相差较大的个别数据。

（二）取舍方法（Q 检验或 G 检验）：

（1）Q 检验法（舍弃商法）：测定次数较少时适用，一般为 3-10 次

①将所有测量数据按从小到大顺序排列，算出测定值的极差。

②计算出可疑值与其邻近值之差的绝对值。

③计算舍弃商 Q 计。

$$Q_{\text{计}} = \frac{|x_{\text{疑}} - x_{\text{邻}}|}{x_{\text{最大}} - x_{\text{最小}}}$$

④查 Q 值表，如果 Q 计 > Q 表，将可疑值舍去，否则应当保留。

（2）G 检验法

①计算出包括可疑值在内的平均值及标准偏差。

②计算 G 计值。

$$G_{\text{计}} = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S}$$

③由测定次数和要求的置信度，查 G 值表，如果 G 计 > G 表，将可疑值舍去，

否则应当保留。

(3) 案例分析:

某学生在测量某一含氯试样时,平行测定 4 次,其结果分别为: 15.28%、15.25%、15.37%和 15.26%。该同学发现平行测定数据中第 3 个测量值与其他几个测量值有一定差距,为此,他在结果表示时将第 3 个测量值舍去,用剩下的 3 个测量值计算平均值 (15.26%), 以此表示分析结果。该同学处理数据的方法是否符合要求?

分析:

该同学处理数据的方法不符合要求。理由是该同学在实验过程中未发现该数据在测量中存在明显过失,不能采用人为方法取舍数据。应采用 Q 检验法或 G 检验法检验后再决定数据的取舍。

(4) 例题解析: (板书详细说明计算过程)

1. 用 Q 检验法检验 15.37%, 是否应舍弃 (置信度为 95%) ?

按照 Q 检验法计算: $Q_{\mp} = \frac{|15.37\% - 15.28\%|}{15.37\% - 15.25\%} = 0.75$

查表 2-2 得: $n=4$ 时, $Q_{\mp} = 0.84$ 。因为 $Q_{\mp} < Q_{\mp}$, 故 15.37% 数据不能舍去。

2. 若采用 G 检验法检验 15.37%, 是否应舍弃?

按照 G 检验法计算: $\bar{x} = \frac{15.28\% + 15.25\% + 15.37\% + 15.26\%}{4} = 15.29\%$

$S = \sqrt{\frac{(-0.01)^2 + (-0.04)^2 + (0.08)^2 + (-0.03)^2}{4-1}} = 0.055$

$G_{\mp} = \frac{|x_{可疑} - \bar{x}|}{S} = \frac{|15.37\% - 15.29\%|}{0.055} = 1.45$

查表 2-3 得: $n=4$ 时, $G_{\mp} = 1.48$, 由于 $G_{\mp} < G_{\mp}$, 故 15.37% 数值不应舍弃。

(5) 思考题 (学生动手计算回答)

测定某药物中 Co 的含量 (10-4) 得到结果如下:

1.25, 1.27, 1.31, 1.40,

用 Grubbs 法和 Q 值检验法判断 1.40 是否保留。

解: ① 用 Grubbs 法: $\bar{x} = 1.31$; $s = 0.066$

$G_{\text{计算}} = \frac{1.40 - 1.31}{0.066} = 1.36$

查表 2-3, 置信度选 95%, $n = 4$, $G_{\text{表}} = 1.46$

$G_{\text{计算}} < G_{\text{表}}$, 故 1.40 应保留。

第五节 分析结果的表示方法 (45min)

新课导入: 在实验中我们经常会获得大量的实验数据, 那么对于数据的处理采取哪些方法? 而结果又该如何表示呢? 这节课我们就进入分析结果表示

方法的学习。

一、分析结果的表示方法

（一）一般分析结果的表示

一般对于常规或验证性试验

（1）对试样平行测定 3 次

（2）计算相对平均偏差

（3）如果 $R\bar{d} \leq 0.2\%$ 可认为符合要求，取平均值为测量结果，否则，此次实验不符合要求，需重做。

例：测定某溶液的浓度，测定结果分别为 0.1097mol/L、0.1101mol/L、0.1099mol/L。

计算得：

$$\bar{x} = \frac{0.1097 + 0.1101 + 0.1099}{3} = 0.1099(\text{mol/L})$$

$$R\bar{d} = \frac{0.0001}{0.1099} \times 100\% = 0.091\%$$

$R\bar{d} \leq 0.2\%$ ，符合要求，可用 0.1099 mol/L 报告其分析结果。

（二）但对于要求非常准确的分析，例如制定分析标准、涉及重大问题的试样分析、科研成果等所需要的数据，就不能这样简单处理。需要对试样进行多次平行测定，将取得的多个数据用数理统计的方法进行处理。首先，我们来了解偶然误差的分布特点。

1. 偶然误差的正态分布

（1）正态分布的特点：又称高斯分布，它的数学表达式即正态分布概率密度函数式

$$y=f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

y 表明测定次数趋于无限时，测定值 x_i 出现的概率密度

若以 x 值表示横坐标，y 值表示纵坐标，就得到测定值的正态分布曲线。

（2）曲线分析

曲线有最高点，它对应的横坐标值 μ 即为总体平均值。

μ 的数值决定了正态分布曲线在横坐标上的位置，反映了来自某一总体的测定值向某具体数值集中的趋势。

σ 为总体标准偏差，是曲线两侧的拐点之一到直线 $x=\mu$ 的距离，它表征了测定值的分散程度。

σ 值越小，表明测定值位于 μ 附近的概率越大，测定的精密度越高； σ

值越大，表明测定值位于 μ 附近的概率越小，测定的精密度越低。

综上所述： μ 和 σ 一旦和确定后，正态分布曲线的位置和形状也就确定了，因此这是正态分布的两个基本参数，这种正态分布用 $N(\mu, \sigma^2)$ 表示。

(3) 定量分析中，来自同一总体的偶然误差一般也是服从正态分布的。正态分布曲线关于直线 $x = \mu$ 呈钟形对称，形象地反映了随机误差具有以下的特点和规律：（随机误差的分布规律）

对称性：绝对值相同的正、负误差出现的几率相等

单峰性：小误差出现的几率大，大误差出现的几率小。很大的误差出现的几率近于零

有界性：随机误差的分布具有有限的范围，其值大小是有界的，并具有向 μ 集中的趋势。

(4) 平均值的置信区间

置信概率或置信度 (P)：某一区间包含真值（总体平均值）的概率（可能性）。

置信限 ($u\sigma$)：在总体平均值的估计值 $\bar{x}$ 两边各定出的一个界限。

置信区间：一定置信度下，以测量结果为中心，包括总体均值的可信范围（即两个置信限之间的区间 $\bar{x} \pm u\sigma$ 。根据统计学的原理，若有 95% 的把握，就认为判断是基本可靠的。

对于多次测量 (>20 次)，偶然误差服从正态分布，由多次测量的样本平均值估计 μ 的置信区间：

$$\mu = \bar{x} \pm u \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

对于有限次测定 (<20 次)，偶然误差服从 t 分布，由有限次测定结果均值估计 μ 的置信区间

$$\mu = \bar{x} \pm t_{(P, f)} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (f = n - 1)$$

2. 例题解析：（板书详细说明计算过程）

例2 用8-羟基喹啉法测定Al含量，9次测定的 $S = 0.042\%$ ， $\bar{x} = 10.79\%$ ，估计在95%和99%的置信度时平均值的置信区间。

解： 查 2-5 表： $P = 95\%$ ， $f = 9 - 1 = 8$ 时， $t_{(0.95,8)} = 2.31$

$P = 99\%$ ， $f = 9 - 1 = 8$ 时， $t_{(0.99,8)} = 3.36$

(1) 95%置信度时的平均值的置信区间为：

$$\mu = \bar{x} \pm t_{(P,f)} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} = 10.79\% \pm 2.31 \times \frac{0.042\%}{\sqrt{9}} = 10.79\% \pm 0.032\%$$

(2) 99%置信度时的平均值的置信区间为：

$$\mu = 10.79\% \pm 3.36 \times \frac{0.042\%}{\sqrt{9}} = 10.79\% \pm 0.047\%$$

答： 总体平均值在10.76%~10.82%间的概率为95%；总体平均值在10.74%~10.84%间的概率为99%。

例3 对某式试样中Cl-的含量进行分析测定，先测四次，测定结果为47.52%，47.64%，47.60%，47.58%：再测两次，测定结果为47.62%，47.56%。试分别计算按四次测定和六次测定的数据来计算平均值的置信区间（置信度为95%）

解： 四次测定时， $\bar{x} = \frac{47.52\% + 47.64\% + 47.60\% + 47.58\%}{4} = 47.58\%$

$$s = \sqrt{\frac{(0.06\%)^2 + (0.06\%)^2 + (0.02\%)^2 + (0.00\%)^2}{4 - 1}} = 0.05\%$$

查2-5表， $P=95\%$ 时， $f=3$ 时， $t=3.182$ ，则：

$$\omega = 47.58\% \pm \frac{3.182 \times 0.05\%}{\sqrt{4}} = (47.58 \pm 0.08)\%$$

解： 六次测定时，查2-5表， $P=95\%$ 时， $f=5$ 时， $t=2.571$ ，则：

$$\bar{x} = 47.59\%$$

$$s = 0.04\%$$

$$\omega = 47.59\% \pm \frac{2.571 \times 0.04\%}{\sqrt{6}} = (47.59 \pm 0.04)\%$$

由上述例子可见，适当增加平行测定次数，可使置信区间显著缩小，但是当测定次数大于10次时，改变已经很小，因此，在实际定量分析工作中，一般分析平行测量3-4次；较高要求的分析时，可测量5-9次。

(三) 显著性检验

1. 在定量分析中，由于有系统误差和偶然误差的存在，可能会出现

(1) 标准试样或者纯物质的测量平均值 $\bar{x}$ 与真值 μ 不一致；

(2) 采用不同分析方法或者由于不同操作人员对同一试样进行分析所得到的平均值 $\bar{x}_1$ 和 $\bar{x}_2$ 不一致。

显著性检验是对分析结果的准确度或精密度是否存在显著性差异进行判断。常用 F 检验法和 t 检验法。

2. F 检验法：两组数据间偶然误差（精密度）检验。

步骤：

①计算两个样本的方差，再按下式计算方差比 ($S_1 > S_2$)：

$$F_{\text{计}} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

②由 F 值表查 95%置信度时，不同 f ($f=n-1$) (自由度) 的 F 表，若 $F_{\text{计}} < F_{\text{表}}$ ，则两组数据的精密度无显著性差异；反之，则有显著性差异。

3. 例题解析：（板书详细说明计算过程）

例3 用两种方法测定某试样中 Ca^{2+} 的含量，第一种方法共测定6次， $S_1 = 0.048$ ；第二种方法共测定4次， $S_2 = 0.023$ 。试问这两种方法测定结果的精密度有无显著性差异？

解： $f_1 = 6 - 1 = 5$ ； $f_2 = 4 - 1 = 3$ 。查表 2-6 得 $F_{\text{表}} = 9.01$

$$F_{\text{计}} = \frac{(0.048)^2}{(0.023)^2} = 4.36$$

答：因为 $F_{\text{计}} < F_{\text{表}}$ ，故 S_1 和 S_2 无显著性差异，即两种方法的精密度相当。

3. t 检验法：通过比较平均值与标准值或者比较两组平均值，从而判断分析方法或操作过程是否存在系统误差

a. 平均值与标准值的比较

步骤：

①计算分析结果的平均值 $\bar{x}$ 和标准偏差 S，计算 t 计值：

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \cdot \sqrt{n} \quad f = n - 1$$

②查 t 值分布表，得值 t 表。若 $t_{\text{计}} \geq t_{\text{表}}$ ，则平均值与标准值之间存在显著性差异，表示该方法或该操作过程有系统误差；若 $t_{\text{计}} < t_{\text{表}}$ ，则无显著性差异，虽然 $\bar{x}$ 与 μ 有差异，但这种差异不是由于系统误差引起的，而是偶然误差造成的。

例题解析：（板书详细说明计算过程）

例4 滴定分析法测定某药物的含量，已知该药物的真实含量为36.29%。平行测量药物6次，其结果分别为：36.59%、36.43%、36.35%、36.61%、36.44%、36.52%，通过计算说明该测量方法或操作过程是否存在系统误差（置信度为95%）？

解： $\bar{x} = 36.49\%$ $S = 0.10\%$ $n = 6$

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \cdot \sqrt{n} = \frac{|36.49\% - 36.29\%|}{0.10\%} \sqrt{6} = 4.90$$

查表 2-5 得： $t_{(0.95,5)\text{表}} = 2.57$

答： 由于 $t_{\text{计}} > t_{\text{表}}$ ，故该测量方法或操作过程存在系统误差。

b. 两组平均值的比较

步骤：

①计算值 $t_{\text{计}}$ ：

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad f = (n_1 - 1) + (n_2 - 1)$$

②计算 S_R ：

$$S_R = \sqrt{\frac{S_1^2(n_1 - 1) + S_2^2(n_2 - 1)}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}}$$

例题解析：（板书详细说明计算过程）

例5 由2名分析工作者分析某试样中 MgSO_4 的含量。所得分析结果为：

▶ 工作者一 $n_1 = 5$ $\bar{X}_1 = 98.48\%$ $S_1 = 0.047\%$ ；

▶ 工作者二 $n_2 = 4$ $\bar{X}_2 = 98.44\%$ $S_2 = 0.035\%$

试问此2名分析工作者分析结果之间是否存在显著性差异（置信度为95%）？

解：（1） F 检验 $F_{\text{计}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{(0.047\%)^2}{(0.035\%)^2} = 1.80$

查表： $P = 95\%$ ， $f_1 = 5 - 1$ ， $f_2 = 4 - 1$ ， $F_{\text{表}} = 9.12$ 。故 $F_{\text{计}} < F_{\text{表}}$ ，表明2人分析结果的精密密度之间无显著性差异。可以求合并标准偏差 S_R ，进行 t 检验。

$$(2) \ t \text{ 检验} \quad S_R = \sqrt{\frac{(5-1) \times (0.047\%)^2 + (4-1) \times (0.035\%)^2}{(5-1) + (4-1)}} = 0.042\%$$

$$t_{\text{计}} = \frac{|98.48\% - 98.44\%|}{0.042\%} \sqrt{\frac{5 \times 4}{5+4}} = 1.42$$

因 $f = 5 + 4 - 2 = 7$ ，查表 2-5 得： $t_{(0.95,7)\text{表}} = 2.36$ 。由于 $t_{\text{计}} < t_{\text{表}}$ ，所以2名分析工作者的分析结果无显著性差异。

二、小结 1. 可疑值的取舍——过失误差的判断 方法：Q 检验法，G 检验法 2. 分析方法的准确性——偶然误差及系统误差的判断 显著性检验——利用统计学方法，检验被处理的数据是否存在统计上的显著性差异 方法：F 检验法和 t 检验法 确定某种方法是否可用，判断实验室测定结果准确性 三、布置作业： 复习本次课学习的内容	
---	--

授课题目（章、节）		第三章 滴定分析法基础知识	学时：6
教学目标	一、能力目标 1. 能熟练运用直接法和间接法配制和标定滴定液，精确计算分析的结果； 2. 能熟练进行滴定的基本操作； 3. 能规范地进行实验操作，取得正确、可靠的实验结果，获得用实验解决问题的动手能力； 二、知识目标 1. 了解滴定分析的过程的特点、滴定方式的分类及对滴定反应的要求。 2. 掌握标准溶液的配制方法：直接法和间接法。 3. 掌握滴定分析中定量计算公式及各种计算方法。 三、素质目标 1. 培养实事求是的科学态度，在数据处理中尊重实验数据的真实性，杜绝弄虚作假； 2. 通过滴定分析基本步骤的系统学习，理解科学实验的设计方法与严谨性，树立科学方法论意识； 3. 在规范操作与精确计算中，培养严谨细致的工作作风和作为分析操作人员应有的职业素养； 4. 强化责任意识，认识到滴定分析结果的准确性对后续判断与决策的重要性，体现对工作负责的职业道德。		
教学重点	滴定分析法的有关概念、特点和结果计算；滴定方式和标准溶液的配制。		
教学难点	物质的量浓度概念和计算；滴定度的概念和计算；标准溶液的配制、标定及其浓度的表示和计算方法；		
教学方法及手段	讲授、讨论、案例教学法		
课程思政	1. 科学方法论：滴定分析法概述部分强调了科学方法的重要性，学生通过学习滴定分析的基本步骤和原理，理解科学实验的设计和 execution 过程，体现了科学方法论的培养。 2. 实事求是的态度：在数据处理中，课程强调了对数据真实性的尊重，要求学生在面对数据时		

	保持实事求是的态度。
第一节 滴定分析法概述 (45min) 新课导入：滴定分析法是化学分析中重要的分析方法之一，主要用于常量组分的测定，有时也可以测定微量组分。与重量分析比较，滴定分析法操作简便、快速，准确度也比较高。一般情况下测定的相对误差约为$\pm 0.1\%$。因此具有很大的实用价值。我们这节课主要学习滴定分析法的分类、相关名词解释以及滴定方式的分类。 一、滴定分析的过程和方法特点 1. 滴定分析相关术语 标准溶液（滴定剂）：已知准确浓度的试剂溶液。 滴定：把滴定剂从滴定管加到被测物质溶液中的操作。 滴定分析法：用滴定剂滴定被测组分溶液，直到滴定剂与被测组分定量反应完全为止，然后根据滴定剂的浓度和所消耗的体积，求得被测组分含量的分析方法。 化学计量点（sp）：当滴加的滴定剂与被测组分定量反应完全时，称为滴定达到了化学计量点，简称计量点，以 sp 表示。 滴定终点（ep）：指示剂的变色点。用 ep 表示。 终点误差（Et）：滴定终点与化学计量点不同而引起的误差。又称滴定误差。 2. 案例分析（化学计量点和滴定终点的区别） 课堂活动：名词解释练习 二、滴定分析法对滴定反应的要求 1. 定量完全 2. 反应快速 3. 有简便可行的确定终点的方法 二、滴定分析法的分类 1. 酸碱滴定法（举例说明） 2. 氧化还原滴定法（举例说明） 3. 配合滴定法（举例说明） 4. 沉淀滴定法（举例说明） 三、几种滴定方式 1. 直接滴定法：用滴定剂直接滴定被测组分的滴定方式。（举例说明） 2. 返滴定法（剩余量滴定法）（举例说明） 3. 置换滴定法（举例说明） 4. 间接滴定法（举例说明） 四、课堂活动 1. 在概念讲解后对各方法举实例进行解释（书本内例子） 2. 提问（询问分析对象对应合理的方法） 3. 练习题（学生举手回答） 五、小结 六、练习题（学生思考后举手回答） 第二节 基准物质与滴定液 (90min) 新课导入：我们上节课学习了滴定分法的相关术语，这次课来学习滴定过程	板书设计 第一节 滴定分析法概述 第二节 基准物质与滴定液 第三节 滴定分析中的计算

中所用到的溶液的配制与标定。

一、基准物质

1. 定义：滴定分析法是化学分析中重要的分析方法之一，主要用于常量组分的测定，有时也可以测定微量组分。与重量分析比较，滴定分析法操作简便、快速，准确度也比较高。一般情况下测定的相对误差约为 $\pm 0.1\%$ 。因此具有很大的实用价值。

2. 作为基准物质的要求：

(1) 物质的组成要与化学式完全符合，若含结晶水，其数目也应与化学式符合，如硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($M=381.37$) 等。

(2) 物质的纯度要高，质量分数不低于 99.9%。

(3) 物质的性质要稳定，应不分解、不潮解、不风化、不吸收空气中的二氧化碳和水、不被空气中的氧氧化等。

(4) 物质的摩尔质量要尽可能大，以减小称量误差（非必要条件，尽可能达到即可）。

3. 课堂活动

为什么说物质摩尔质量大可以减小称量误差，试举例说明。

3. 常用基准物

二、滴定液

1. 滴定液浓度的表示方法

(1) 物质的量浓度（定义，计算方法）

例：1L 氢氧化钠溶液中含氢氧化钠 4g，计算氢氧化钠溶液的物质的量浓度。

（板书详细解释计算过程）

(2) 滴定度（定义，计算方法）

例：已知 $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 0.004000\text{g/ml}$ ，用该浓度的盐酸滴定液测定 NaOH 溶液的质量，滴定终点时消耗 HCl 滴定液为 20.00ml，计算被测溶液中 NaOH 的质量。

（板书详细解释计算过程）

三、滴定液的配制与标定

1. 配制方法分类

(1) 直接配制法：准确称取基准物，溶解后准确配成一定的体积。凡是基准物质都可以采用直接配制法配制滴定液。

例：称取 29.42 克 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($M=294.2\text{g}$) 基准物，溶解完全，准确配成一升的体积（浓度 0.1000 mol/L）

(2) 间接配制法：先将物质配成近似所需浓度的溶液，再用基准物质或另一种滴定液来确定该溶液的准确浓度。凡是不符合基准物质条件的物质，只能采用间接配制法配制。

例：配制 0.1 mol/L HCl 标准溶液

浓 HCl 稀释近似配成 0.1 mol/L 的浓度，用基准物 Na_2CO_3 （或 NaOH 标准液）进行滴定，按基准物 Na_2CO_3 的重量（或 NaOH 标准液的浓度）和 HCl 液消耗的体积，计算 HCl 液的浓度。

2. 滴定液的标定

(1) 定义：利用基准物质或已知准确浓度的溶液来确定另一种滴定液浓度的过程称为标定。

(2) 标定方法分类

①基准物质标定法

②比较标定法

四、小结

五、练习题（同学们思考后举手回答）

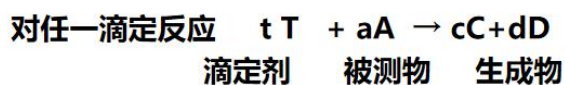
第三节 滴定分析中的计算（135min）

新课导入：我们做滴定分析是为了能够知道待测物的浓度或者含量，请大家思考以下几个问题：

1. 滴定分析计算的依据有哪些？
2. 如何理解等物质的量反应规则？
3. 等物质的量反应规则的前提条件是什么？

我们带着这几个问题进行本节内容的学习。

一、滴定分析计算的依据和常用公式



- 当滴定达到化学计量点时， t mol T物质恰好与 a mol A物质完全反应，则： $\frac{n_{\text{T}}}{n_{\text{A}}} = \frac{t}{a}$ ，经变换后，

$$\text{即：} \quad n_{\text{A}} = \frac{a}{t} n_{\text{T}} \quad \text{式 (3-4)}$$

t/a 或 a/t 称化学计量数比（摩尔比）

例：求 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准液滴定 FeSO_4 溶液时的化学计量数比。（**板书详细介绍计算过程**）

二、滴定分析计算的基本公式

（一）滴定液配制的计算公式

溶液在配制前后物质的量是相等的 n （配制前）= n （配制后）

如果配制前物质的状态是固体，则：

$$\frac{m_{\text{T}}}{M_{\text{T}}} = c_{\text{T}} V_{\text{T}}$$

如果配制前物质的状态是液体，则：

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

（二）滴定液标定的计算公式

用基准物质标定滴定液的计算公式：

$$\frac{m_{\text{A}}}{M_{\text{A}}} = \frac{a}{t} c_{\text{T}} V_{\text{T}}$$

用比较法标定滴定液的计算公式：

$$c_A V_A = \frac{a}{t} c_T V_T$$

(三) 滴定度与物质的量浓度的相互换算公式 (板书说明换算过程)

例题 (板书详细说明计算过程)

(四) 练习题 (学生思考后举手回答)

(五) 测定被测物质含量的计算公式

1. 利用被测物质的摩尔质量计算被测物质质量分数
2. 利用滴定度计算被测物质的含量

例: 称矿样 0.3029 克, 经处理后, 将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 用 35.14 ml 0.01643 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准液滴定, 求含铁量, 用 $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ 表示 ($M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=160\text{g/mol}$)。

(板书说明计算过程)

(六) 校正因子的引入与计算

案例分析: 药典采用碘量法测定维生素 C 的含量: 每 1ml 碘滴定液 (0.1mol/L) 相当于 17.613mg 的维生素 C。工作中往往不能把碘滴定液正好配成 0.1000mol/L。因此, 如果实验室提供的碘液浓度是 0.1050mol/L, 那么 1ml 0.1050 mol/L 的碘滴定液相当于维生素 C 的质量是多少呢?

(七) 计算被测溶液的质量浓度

(八) 课堂活动

1. 滴定液配制与滴定液标定概念区分
2. 滴定液配制与滴定液标定概念区分
3. 利用被测物质摩尔质量计算被测物质含量与利用滴定度计算被测物质含量概念区分

三、滴定分析计算实例

(一) 滴定液配制的计算实例

(二) 滴定液标定的计算实例

(三) 滴定度与物质质量浓度相互换算的计算实例

(四) 被测物质含量的计算实例

四、小结

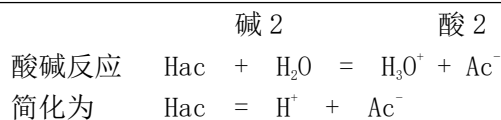
五、练习题 (学生随堂练习之后讲解)

六、布置作业:

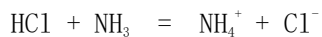
复习本次课学习的内容

课后习题

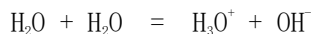
授课题目（章、节）	第四章 酸碱滴定法与非水滴定法	学时：9
教学目标	一、能力目标 1. 能准确配制酸碱标准溶液； 2. 能根据样品的性质，选择正确的滴定分析方式和指示剂； 3. 能独立完成滴定分析操作并能进行分析过程中的误差分析； 二、知识目标 1. 掌握不同溶液中氢离子浓度的计算，酸碱指示剂的变色范围； 2. 掌握滴定曲线与指示剂的选择，滴定液的配制与标定；理解共轭酸碱对的含义和关系； 三、素质目标 1. 培养严谨求实的科学态度和实事求是的实验作风，树立分析操作人员应有的职业素养； 2. 通过理论学习与实际应用（如 CrO_4^{2-} 沉淀 Ba^{2+} 等案例）的结合，增强理论联系实际意识； 3. 在平衡计算与误差分析中，培养科学思维能力和创新意识； 4. 通过对滴定结果的精确要求，强化责任意识与质量观念，体现对实验结果负责的职业道德。	
教学重点	酸碱平衡体系的处理、各种溶液 pH 的计算；酸碱指示剂的选择；非水滴定法的基本原理，包括溶剂的分类、溶剂对滴定反应的影响	
教学难点	滴定误差的计算；非水滴定的基本原理和应用；溶剂的选择原则及其对滴定结果的影响	
教学方法及手段	讲授、讨论、案例教学法	
课程思政	1. 科学概念的深入理解：通过学习酸碱的定义和共轭酸碱对，学生能够深入理解化学中的基本概念，培养对科学知识深入探究的态度。 逻辑思维与分析能力：通过计算和理解酸碱反应的平衡常数，学生需要运用逻辑思维和分析能力，解决化学平衡问题。 2. 理论联系实际：课程内容将酸碱平衡理论应用于实际问题，如 CrO_4^{2-} -沉淀 Ba^{2+} 的例子，体现了理论学习与实际应用的紧密结合。 3. 逻辑思维与分析能力：物料平衡式（MBE）和质子平衡式（PBE）的书写练习，要求学生运用逻辑思维和分析能力，解决复杂的化学问题。 4. 问题解决能力：学习如何选择合适的指示剂和处理用量、温度等影响因素，培养学生解决实际化学问题的能力。	
一. 教学内容 酸碱滴定法—以酸碱反应为基础的定量分析方法 第一节 酸碱质子理论（90min） 一、基本概念 1. 酸碱的定义和共轭酸碱对 酸是能给出质子的物质，碱是能接受质子的物质。 $\text{HA} (\text{酸}) = \text{H}^+ (\text{碱}) + \text{A}^-$ — 酸碱半反应 因一个质子的得失而互相转变的每一对酸和碱，称为共轭酸碱对。 2. 酸碱反应 Hac 在水中的离解 半反应 1 $\text{Hac} = \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ 酸 1 碱 1 半反应 2 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$		板书设计 第一节 酸碱质子理论 第二节 酸碱指示剂 第三节 酸碱滴定



HCl 与 NH₃ 的反应:



水的质子自递反应:



播放视频介绍演示酸碱反应本质是质子的转移

二、酸碱反应的平衡常数

1. 活度和活度系数

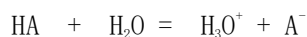
离子在化学反应中起作用的有效浓度称为离子的活度，用 α 表示。

稀溶液中 $\alpha = \gamma C$

γ — 离子的活度系数

2. 活度常数与浓度常数

弱酸 HA 在水溶液中的解离反应:



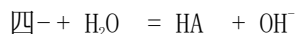
$$K = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{A}^-}}{\alpha_{\text{HA}}}$$

活度常数 =

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

浓度常数 =

弱碱 A 在水溶液中的解离反应:



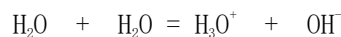
$$K_b = \frac{\alpha_{\text{HA}} \alpha_{\text{OH}^-}}{\alpha_{\text{A}^-}}$$

活度常数

活度常数与浓度常数的关系:

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{A}^-}}{\alpha_{\text{HA}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}} = \frac{K}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-} \gamma_{\text{HA}}}$$

对于水的质子自递反应:



水的质子自递或水的活度积:

$$K_w = \alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{OH}^-} = 1.0 \times 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$

三、酸碱的强度、共轭酸碱对 Ka 与 Kb 的关系

共轭酸碱对 HA-A⁻ 的 Ka、Kb 的关系为:

$$K_a \cdot K_b = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{A}^-}}{\alpha_{\text{HA}}} \cdot \frac{\alpha_{\text{HA}} \alpha_{\text{OH}^-}}{\alpha_{\text{A}^-}} = \alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{OH}^-} = K_w$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14.00$$

即在共轭酸碱对中，酸、碱解离常数的乘积等于溶剂的质子自递常数。

如：（1） H_3PO_4 能形成三个共轭酸碱对：

每一共轭酸碱对的 K_a 与 K_b 的关系为：

$$K_{a1} \cdot K_{b3} = K_{a2} \cdot K_{b2} = K_{a3} \cdot K_{b1} = K_w$$

（2）二元酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 能形成二个共轭酸碱对：

例：试求 HPO_4^{2-} 的 $\text{p}K_{b2}$ 、

练习题（学生举手回答）针对公式概念加深理解

第二节 水溶液中弱酸（碱）各型体的分布（90min）

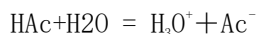
一、处理水溶液中酸碱平衡的方法

1、分析浓度和平衡浓度的定义

平衡浓度：当酸碱在水溶液中达到离解平衡时，往往同时存在几种型体，每一种型体的浓度称为平衡浓度，以符号 $[\quad]$ 表示。

分析浓度：当溶液的 pH 值发生变化时，酸碱各种型体的平衡浓度也随之变化，各种存在型体平衡浓度之和称为分析浓度，也称为总浓度，以符号 c 表示。

举例说明二者关系：例如 HAc 溶液，溶质 HAc 以 HAc 和 Ac^- 两种型体存在。



此时 HAc 和 Ac^- 的平衡浓度用 $[\text{HAc}]$ 、 $[\text{Ac}^-]$ 表示。

在溶液中 $C_{\text{HAc}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$

2、物料平衡式（MBE）

在一个化学平衡体系中，某一给定组分的分析浓度等于各有关型体平衡浓度之和。例如，草酸溶液的浓度为 c (mol/L)

$$c = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

课堂活动：练习 MBE 的书写方法

3、质子平衡式（PBE）

（1）根据酸碱质子理论，酸碱反应达到平衡时，酸失去的质子数等于碱得到的质子数，这种数量关系的数学表达式称为质子平衡式（PBE）。根据质子条件式，可得到溶液中 H^+ 浓度与有关组分浓度之间的关系式，它是处理酸碱平衡问题的基本关系式。列出质子条件式的方法有两种：一种是根据物料平衡和电荷平衡得到；另一种是由溶液中得失质子的关系直接列出。

（2）参考水准法

这种方法的要点是：

（1）选取质子基准态物质。基准态物质是与质子转换有关的酸碱组分，通常以起始酸碱组分和溶剂分子作基准态物质。

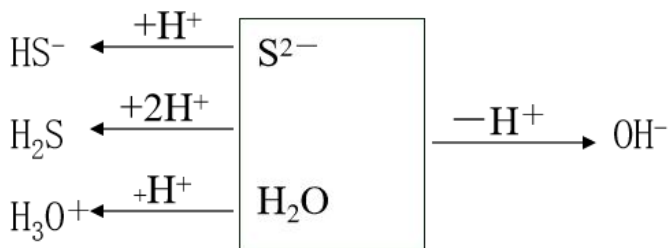
（2）根据溶液中酸碱平衡情况，以质子基准态物质为基准，将溶液中其它组份与之比较，哪些是得质子的，哪些是失质子的，然后绘出得失质子图。

（3）由得失质子示意图，写出质子平衡式。

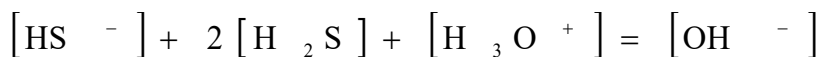
例：写出 Na_2S 溶液的质子平衡式

解：①溶液中参与质子转移的起始酸碱物质为 S^{2-} 和 H_2O ，它们是质子基准态物质。

②对于 S^{2-} 来说，其分别得到一个质子、两个质子的产物分别为 HS^- 、 H_2S ；对于 H_2O 来说，其既可以得到质子而生成 H_3O^+ ，又可以失去质子而生成 OH^- ，然后画出方框图和质子得失产物：



③根据示意图，写出 Na₂S 溶液的质子平衡式：



课堂活动：练习 PBE 的书写方法

二、酸度对弱酸（碱）溶液中各型体分布的影响

在弱酸（碱）平衡体系中，常常同时存在多种型体，为了使反应进行完全，必须控制有关型体的浓度。例如：以 CrO₄²⁻沉淀 Ba²⁺时，沉淀的完全程度与 CrO₄²⁻浓度有关，CrO₄²⁻浓度不仅与铬酸盐分析浓度有关，而且也与溶液中的 H⁺有关，CrO₄²⁻在水溶液中存在着平衡。

所以了解酸度对弱酸（碱）平衡体系中各型体的分布的影响，对于掌握和控制具体的反应条件有重要的指导意义。

在溶液中，酸碱每种型体的平衡浓度占其分析浓度的分数称为分布系数，用 δ 表示。

例如：在 HAc 溶液中，HAc 的分布系数

$$\delta_{\text{Ac}^-} = \frac{[\text{Ac}^-]}{c_{\text{HAc}}} \quad \delta_{\text{Ac}^-} = \frac{[\text{Ac}^-]}{c_{\text{HAc}}}$$

- 1、一元弱酸溶液中各型体的分布系数
- 2、一元弱碱溶液中各型体的分布系数
- 3、多元弱酸(碱)溶液中各型体的分布系数

第三节 酸碱溶液中氢离子浓度的计算（45min）

一、一元强酸（碱）溶液中 H⁺浓度的计算

以 c_a mol/L HCl 为例讨论。该溶液的质子平衡式为：

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{OH}^-] + c_a = c_a + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_w}}{2} \quad (\text{精确式})$$

若 $c_a \geq 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时，由水而离解出来的

[OH⁻] 可以忽略不计，则

$$[\text{H}^+] \approx c_a \quad \text{pH} = -\lg c_a$$

此式为计算一元强酸溶液 [H⁺] 近似式

二、一元弱酸（碱）溶液 H⁺浓度的计算

（一）一元弱酸

对于离解常数为 K_a ，浓度为 c_a 的一元弱酸 HA，其质子平衡式为：

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = \frac{[\text{HA}]\text{K}_a}{[\text{H}^+]} + \frac{\text{K}_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{[\text{HA}]\text{K}_a + \text{K}_w}$$

此式展开后是一个含 H^+ 的一元三次方程，为了计算方便，根据具体情况，对上式作出如下近似处理：

$$\text{c}_a \text{K}_a \geq 20\text{K}_w \quad \frac{\text{c}_a}{\text{K}_a} \geq 500 \quad \text{用最简公式} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\text{c}_a \text{K}_a}$$

$$\text{c}_a \text{K}_a \geq 20\text{K}_w \quad \frac{\text{c}_a}{\text{K}_a} < 500 \quad \text{用近似式} \quad [\text{H}^+] = \frac{-\text{K}_a + \sqrt{\text{K}_a^2 + 4\text{K}_a \text{c}_a}}{2}$$

$$\text{c}_a \text{K}_a < 20\text{K}_w \quad \frac{\text{c}_a}{\text{K}_a} \geq 500 \quad \text{用近似式} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\text{c}_a \text{K}_a + \text{K}_w}$$

$$\text{c}_a \text{K}_a < 20\text{K}_w \quad \frac{\text{c}_a}{\text{K}_a} < 500 \quad \text{用精确式} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{[\text{HA}]\text{K}_a + \text{K}_w}$$

举例计算溶液中 H^+ 浓度

例 1：计算 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 的 H_3BO_3 溶液的 H^+ 浓度

例 2：计算 0.1mol/L NH_4Cl 溶液的 H^+ 浓度。

三、多元酸碱溶液 H^+ 浓度的计算（了解）

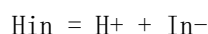
第四节 酸碱指示剂（45min）

一、指示剂的作用原理

当溶液的 pH 值改变时，指示剂获得质子转化为酸式或失去质子转化为碱式，指示剂的酸式和碱式具有不同的结构，因而具有不同的颜色。

二、指示剂变色的 pH 范围

弱酸型指示剂 Hin



酸式 碱式

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg$$

讨论：1. 当 $[\text{In}^-] = [\text{Hin}]$ 时，指示剂显混合中间颜色，此时 $\text{pH} = \text{pK}_a$ ，称为指示剂的理论变色点；

2. 当 $[\text{In}^-]/[\text{Hin}] \geq 10$ 时，即 $\text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$ ，指示剂显碱式 In^- 的颜色；

3. 当 $[\text{In}^-]/[\text{Hin}] \leq 1/10$ 时，即 $\text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$

指示剂显酸式 Hin 的颜色。

溶液 pH 值由 $\text{pK}_a - 1$ 到 $\text{pK}_a + 1$ （即 $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$ ）称为指示剂的理论变色范围。

三、影响指示剂变色范围的因素

（一）指示剂的用量

1. 在不影响终点颜色观察的前提下，少加为宜。

2. 选择指示剂时应使其在终点时的颜色变化便于观察。

（二）温度

（三）中性电解质

（四）溶剂

四、混合指示剂

第五节 酸碱滴定（45min）

一、强碱（酸）滴定强酸（碱）

此类滴定的基本反应为： $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

例题解析，板书详细说明计算过程

以 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液滴定 $V_0=20.00\text{mL}$ 等浓度的 HCl 溶液，设滴定中加入 NaOH 的体积为 $V(\text{mL})$ 。

(1) 滴定之前 ($V=0$)

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} = 0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{pH}=1.00$$

(2) 化学计量点之前 ($V < V_0$)

溶液的组成为剩余的 HCl 和产物 NaCl ，溶液中 $[\text{H}^+]$ 取决于剩余的 HCl 的浓度：

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}(\text{余})} = \frac{C_{\text{HCl}}(V_0 - V)}{(V_0 + V)}$$

当滴入 NaOH 溶液为 19.98mL 时 (-0.1% 相对误差)，即 $V=19.98\text{mL}$

$$[\text{H}^+] = 5.0 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=4.30$$

(3) 化学计量点时 ($V=V_0$)

溶液的组成为 NaCl ，溶液呈中性，故：

$$\text{pH}=7.00$$

(4) 化学计量点后 ($V > V_0$)

溶液的组成为 NaCl 和过量的 NaOH ，溶液的 pH 值取决于过量 NaOH 的浓度：

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}(\text{过})} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V - V_0)}{(V_0 + V)}$$

当滴入 20.02mL NaOH 溶液时 ($+0.1\%$ 相对误差)，即 $V=20.02\text{mL}$

$$[\text{OH}^-] = 5.0 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH}=4.30 \quad \text{pH}=9.70$$

从上述例子说明滴定过程中 pH 变化，引出突跃的概念。

化学计量点前后 $\pm 0.1\%$ 相对误差范围内溶液的 pH 值的变化范围，称为酸碱滴定的 pH 突跃范围。酸碱滴定的 pH 突跃范围与滴定剂浓度、被滴定物的浓度有关。

指示剂的选择原则：指示剂变色的 pH 范围全部或大部分落在突跃范围内。

二、强碱（酸）滴定一元弱酸（碱）

三、直接准确滴定一元弱酸（碱）的可行性判据

四、终点误差（滴定误差， E_t ）

练习题（随堂练习）例题解答

布置作业：

复习本次课学习的内容

课后习题

第六节 非水滴定法（90min）

一、导入新课

回顾旧知：回顾水溶液中的酸碱滴定法，指出其局限性，如某些弱酸弱碱在水中无法准确滴定、有机酸碱溶解度小等。

引入新课：引入非水滴定法的概念，说明其在克服水溶液滴定局限性方面的优势

二、非水滴定法的基本原理

1. 溶剂的分类：

质子性溶剂：包括酸性溶剂（如冰醋酸）、碱性溶剂（如乙二胺）和两性溶剂（如甲醇）。

非质子性溶剂：如偶极亲质子性溶剂（如乙腈）和惰性溶剂（如苯）。

2. 溶剂对滴定反应的影响：

增强酸碱性：弱酸在碱性溶剂中增强酸性，弱碱在酸性溶剂中增强碱性。

改变滴定突跃：选择合适的溶剂可以增大滴定突跃范围，使终点更明显。

3. 拉平效应与区分效应：水具有拉平效应，冰醋酸具有区分效应

三、溶剂的选择

1. 选择原则：

溶剂应能溶解样品及滴定产物。

溶剂应能增强样品的酸性或碱性，且不引起副反应。

溶剂的纯度要高，避免水分干扰。

选择自身解离常数小的弱极性溶剂，有利于滴定反应进行完全。

四、碱的滴定

1. 常用滴定剂：高氯酸的冰醋酸溶液。

2. 常用指示剂：结晶紫。

3. 操作步骤：

将试样溶解在合适的酸性溶剂中。

加入指示剂，用高氯酸滴定液滴定。

观察颜色变化，判断终点。

五、酸的滴定

1. 常用滴定剂：甲醇钠的乙醇溶液。

2. 常用指示剂：麝香草酚蓝等。

3. 操作步骤：

将试样溶解在合适的碱性溶剂中。

加入指示剂，用甲醇钠滴定液滴定。

观察颜色变化，判断终点。

六、课堂讨论

1. 问题提出：

如何根据被测物质的性质选择合适的溶剂？

终点判断时应注意哪些问题？

2. 分组讨论：组织学生分组讨论，并请各组代表发言。

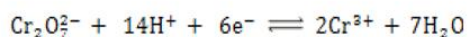
3. 总结归纳：教师总结学生的讨论结果，进一步强调溶剂选择和终点判断的

重要性。	
------	--

七、应用示例	
--------	--

授课题目（章、节）	第五章 氧化还原滴定法	学时：6
教学目标	一、能力目标 1. 能准确配制和标定 KMnO_4、I_2、NaNO_2 标准溶液； 2. 能根据被测物的性质正确选择合适的氧化还原滴定法和滴定方式以及指示剂； 3. 滴定过程中能准确控制滴定条件，获取正确的分析结果； 4. 具有独立完成滴定分析的基本知识和基本操作技能； 二、知识目标 1. 掌握条件电位的计算及应用，了解影响条件电位的各种因素。 2. 了解氧化还原滴定过程中体系电位及被测溶液浓度的变化规律，掌握滴定过程电位的计算、电位突跃、指示剂的选择； 3. 熟练掌握高锰酸钾法、亚硝酸钠法、碘量法的原理与方法，标准溶液的配制与标定； 三、素质目标 1. 培养实事求是的科学态度，理解条件电位强调“实际条件下物质氧化还原能力”的含义，在实验中追求真实、可靠的数据； 2. 强化药品质量意识与职业责任感：通过维生素 C、硫酸亚铁片、磺胺类药物等实际药品的含量测定案例，认识到氧化还原滴定结果的准确性直接关系到药品质量与患者用药安全，树立“精准分析、质量第一”的药师职业责任感。	
教学重点	条件电位及其影响因素，碘量法的原理、特点和计算。	
教学难点	氧化还原滴定误差的计算，氧化还原指示剂的原理、特点和使用方法。	
教学方法及手段	讲授、讨论、案例教学法	
课程思政	1. 实事求是的科学态度：条件电位的概念强调了在特定条件下物质的实际氧化还原能力，这要求学生实验中追求真实的数据和结果，体现了实事求是的科学态度 2. 环保意识：在讨论氧化还原反应的应用时，可以引导学生思考这些反应在环境科学中的应用，如污染控制和资源回收，培养学生的环保意识 3. 科学实践与探索：碘量法的介绍和应用鼓励学生通过实践活动探索科学原理，培养学生的实验操作能力和科学探索精神。 4. 理论与实践相结合：通过直接碘量法和间接碘量法的学习，学生能够将理论知识应用于实际的化学滴定实验中，实现理论与实践的结合。	
第一节 氧化还原滴定概述（90min） 新课引入：氧化还原滴定法是以溶液中氧化剂和还原剂之间的电子转移为基础的一种滴定分析方法。与酸碱滴定法和配位滴定法相比较，氧化还原滴定法应用非常广泛，它不仅可用于无机分析，而且可以广泛用于有机分析，许多具有氧化性或还原性的有机化合物可以用氧化还原滴定法来加以测定。 一、条件电位 1. 例题解析，引入条件电位 在 $0.100\text{mol/L } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液，加入固体亚铁盐使其还原。假定溶液中 $[\text{H}^+] = 0.1\text{mol/L}$，平衡电位 $\varphi = 1.17\text{V}$，求 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的转化率。		板书设计 引言 第一节 氧化还原滴定概述 第二节 氧化还原滴定曲线与指示剂 第三节 碘量法 第四节 高锰酸钾法 第五节 亚硝酸钠法

分析:



根据此反应的系数关系, 可得:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + \frac{1}{2}[\text{Cr}^{3+}] = 0.100\text{mol/L}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0.200\text{mol/L} - 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

根据能斯特公式, 可得:

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$1.17 = 1.33 + \frac{0.059}{6} \lg 10^{-14} + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{(0.200 - 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])^2}$$

即: 当 $\varphi = 1.17\text{V}$ 时:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2.30 \times 10^{-4}\text{mol/L}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{的转化率} = \frac{0.100\text{mol/L} - 2.30 \times 10^{-4}\text{mol/L}}{0.100\text{mol/L}} \times 100\% = 99.8\%$$

上例的计算中, 忽略了溶液中离子强度的影响。但在实际工作中, 这种影响往往是不容忽视的。此外, 当溶液的组分改变时, 电对的氧化态和还原态的存在形式也随之改变, 从而引起电位的变化。在这种情况下, 即使是可逆的氧化还原电对, 其计算结果与实际情况仍会相差较大。

可逆的氧化还原半反应 $\text{Ox} + n\text{e} = \text{Red}$

$$250\text{C 时 } E = E_{\text{Ox/Red}}^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1)$$

$$\text{依 } a_{\text{Ox}} = \gamma_{\text{Ox}} [\text{Ox}] \quad a_{\text{Red}} = \gamma_{\text{Red}} [\text{Red}]$$

$$\text{又 } \alpha_{\text{Ox}} = \frac{C_{\text{Ox}}}{[\text{Ox}]} \quad \alpha_{\text{Red}} = \frac{C_{\text{Red}}}{[\text{Red}]}$$

$$\text{所以 } a_{\text{Ox}} = \gamma_{\text{Ox}} \cdot \frac{C_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Ox}}} \quad a_{\text{Red}} = \gamma_{\text{Red}} \cdot \frac{C_{\text{Red}}}{\alpha_{\text{Red}}}$$

$$\text{代入 (1) 得: } E = E_{\text{Ox/Red}}^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}} \cdot \alpha_{\text{Red}} \cdot C_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}} \cdot \alpha_{\text{Ox}} \cdot C_{\text{Red}}}$$

$$= E_{\text{Ox/Red}}^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}} \cdot \alpha_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}} \cdot \alpha_{\text{Ox}}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \quad (2)$$

$$\text{令 } E_{Ox/Red}^{\theta'} = E_{Ox/Red}^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox} \cdot \alpha_{Red}}{\gamma_{Red} \cdot \alpha_{Ox}}$$

$$\text{则 (2) 式变为: } E = E_{Ox/Red}^{\theta'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

$E_{Ox/Red}^{\theta'}$ 称为条件电位

二、影响条件电位的因素

- (一) 离子强度
- (二) 沉淀的生成
- (三) 络合物的形成
- (四) 溶液的酸度

三、氧化还原反应进行的程度

1 氧化还原反应条件平衡常数

对于氧化还原反应 $aOx_1 + bRed_2 = aRed_1 + bOx_2$

$$\text{条件平衡常数 } K' = \frac{C_{Red_1}^a \cdot C_{Ox_2}^b}{C_{Ox_1}^a \cdot C_{Red_2}^b}$$

该反应由下列两个半反应组成:

$$(1) Ox_1 + n_1 e^- = Red_1 \quad E_1 = E_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{C_{Ox_1}}{C_{Red_1}}$$

$$(2) Ox_2 + n_2 e^- = Red_2 \quad E_2 = E_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{C_{Ox_2}}{C_{Red_2}}$$

反应达平衡时: $E_1 = E_2$, 即:

$$E_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{C_{Ox_1}}{C_{Red_1}} = E_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{C_{Ox_2}}{C_{Red_2}}$$

两边同乘以 n_1 和 n_2 的最小公倍数 n , 则

$$n_1 = \frac{n}{a}, \quad n_2 = \frac{n}{b}, \quad \text{得:}$$

$$nE_1^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{C_{Ox_1}^a}{C_{Red_1}^b} = nE_2^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{C_{Ox_2}^b}{C_{Red_2}^a}$$

$$\lg K' = \lg \frac{C_{Red_1}^a \cdot C_{Ox_2}^b}{C_{Ox_1}^a \cdot C_{Red_2}^b} = \frac{n(E_1^{\theta'} - E_2^{\theta'})}{0.059} = \frac{n \cdot \Delta E^{\theta'}}{0.059} \quad (1)$$

——氧化还原反应条件平衡常数计算式

2 氧化还原反应定量完全的判据（**板书详细说明计算过程**）

对于用于滴定分析的氧化还原反应，在化学计量点时一般要求其完全程度至少达到 99.9%。此时：

$$\frac{C_{\text{Red}_1}}{C_{\text{Ox}_1}} \geq \frac{99.9\%}{0.1\%} \approx 10^3 \quad \frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{Red}_2}} \geq \frac{99.9\%}{0.1\%} \approx 10^3$$

代入 (1)：

$$\lg K' = \lg \left(\frac{C_{\text{Red}_1}}{C_{\text{Ox}_1}} \right)^a \cdot \left(\frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{Red}_2}} \right)^b \geq \lg 10^{3a} \cdot 10^{3b}$$
$$= 3(a+b) \quad (2)$$

即

$$\lg K' = \frac{n(E_1^{\theta'} - E_2^{\theta'})}{0.059} = \frac{n \cdot \Delta E^{\theta'}}{0.059} \geq 3(a+b)$$

故

$$\Delta E^{\theta'} = E_1^{\theta'} - E_2^{\theta'} \geq \frac{0.059 \times 3(a+b)}{n} \quad (3)$$

(2)、(3) 式即为氧化还原反应定量完全的判据式。

讨论：(1) 若 $n_1 = n_2 = 1$, 则 $n = 1, a = b = 1$,

$$\text{此时 } \Delta E^{\theta'} \geq 0.35V, \lg K' \geq 6$$

(2) 若 $n_1 = n_2 = 2$, 则 $n = 2, a = b = 1$,

$$\text{此时 } \Delta E^{\theta'} \geq 0.18V, \lg K' \geq 6$$

(1) 若 $n_1 = 2, n_2 = 1$, 则 $n = 2, a = 1, b = 2$,

$$\text{此时 } \Delta E^{\theta'} \geq 0.27V, \lg K' \geq 9$$

常将 $\lg K' \geq 6$ 或 $\Delta E^{\theta'} \geq 0.4V$ 作为氧化还原反应能够被直接进行滴

定的条件。

四、影响氧化还原反应速率的因素

1. 氧化还原反应的速率首先决定于反应物本身的性质（内因），此外，还与反应时外界的条件如反应物浓度、温度和催化剂等有关。

2. 影响反应速率的因素

(1) 氧化剂或还原剂：性质不同，机理不同，显著影响速度

① 转移电子：溶剂分子、配体、静电排斥力；打开共价键——速度慢

② 元素氧化数越高，反应越慢

③ 静电作用力阻碍减慢反应速度

④分步进行，整个速度受最慢一步影响

⑤反应物浓度：一般来说，反应物浓度越大，反应的速率越快。

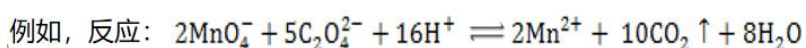


注： $[\text{H}^+] \uparrow, [\text{I}^-] \uparrow, v \uparrow$

酸性条件下，过量 KI ，

暗处放10 min，反应完全

(2) 反应温度：实验表明，溶液温度每升高 10°C ，化学反应速率约增大 $2\sim 4$ 倍。



在室温下，此反应速率缓慢，若将溶液加热至 80°C 左右，反应速率则显著加快。所以用 KMnO_4 滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 时，通常将溶液加热至 $75\sim 85^\circ\text{C}$ 。

(3) 催化剂：催化剂对反应速率的影响很大，使用催化剂是改变反应速率的有效方法。



加入 Mn^{2+} 催化反应，反应一开始便很快进行；

否则反应先慢后快，逐渐生成的 Mn^{2+} 本身起催化作用（自动催化反应）

3. 练习题（学生举手回答）

第二节 氧化还原滴定曲线与指示剂（45min）

一、滴定过程

1. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定 FeSO_4 溶液为例

板书详细说明滴定过程中电位变化

2. 电位突跃（定义，联想第四章 pH 突跃）

3. 滴定突跃大小的影响因素（举例说明）

4. 指示剂的选择

(1) 自身指示剂

(2) 特殊指示剂

(3) 氧化还原指示剂

二、氧化还原滴定前的预处理

预处理—将被测组分转变为一定的能被准确滴定的形体或价态。

预氧化剂或预还原剂必须符合下列条件：

(1) 能将待测组分全部氧化或还原为指定的价态，且反应速率较快；

(2) 应有一定的选择性；

(3) 过量的预氧化剂或预还原剂易于除去。

三、练习题（同学们思考后举手回答）

第三节 碘量法（45min）

一、基本原理

碘量法：利用 I_2 的氧化性或 I^- 的还原性来进行滴定的方法。



由于 $\varphi_{I_2/I^-}^\ominus$ 值适中， I_2 是较弱的氧化剂，可与较强的还原剂作用；而 I^- 是中等强度的还原剂，能与许多氧化剂作用。因此，碘量法既可测定还原剂，也可测定氧化剂。碘量法分为直接碘量法和间接碘量法。

1. 直接碘量法

2. 间接碘量法

二、指示剂

1. 指示原理：当有 I^- 存在时，淀粉遇 I_2 生成蓝色的包结化合物显特殊的蓝色。反应可逆且灵敏，即使 I_2 的浓度为 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$ ，亦能明显观察到溶液中的蓝色。

2. 配制方法：取可溶性淀粉 0.5g，加水 5ml 搅匀后，缓缓倾入 100ml 沸水中，随加随搅拌，继续煮沸 2 分钟，放冷，倾取上层清液，即得。本品应临用新制。

3. 注意事项：

应取可溶性直链淀粉临用新制，支链淀粉只能较松地吸附 I_2 形成一种紫红色配合物，不适合作指示剂

淀粉强烈吸附 I_2 ，应注意淀粉指示剂的加入时机。

直接碘量法——滴定前加入（终点：无色→深蓝色）

间接碘量法——近终点加入（终点：深蓝色消失），间接碘量法中淀粉指示剂过早加入，强烈吸附 I_2 ，造成终点拖后

应在常温下使用：高温灵敏性下降。

应在弱酸性溶液中使用：强酸条件下淀粉易水解成糊精，强碱条件下生成 IO_3^- 不显色。

4. 滴定液的配制与标定

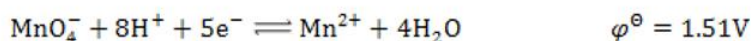
5. 练习题（学生举手回答）

第四节 高锰酸钾法（45min）

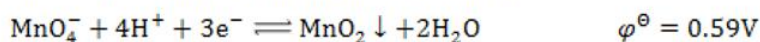
一、基本原理

1. 滴定条件：利用 MnO_4^- 的强氧化性建立的滴定分析方法， $KMnO_4$ 是一种强氧化剂，其氧化能力与溶液的酸度有关。

❖ 在强酸性溶液中表现为强氧化剂，其电对反应：



❖ 在中性或弱酸性溶液中表现为较弱的氧化剂：



❖ 在强碱性溶液中表现为较弱的氧化剂：



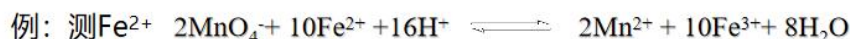
一、课题活动

为什么高锰酸钾法通常在强酸性溶液中进行？为什么调节溶液酸度常选用硫酸而不选用盐酸或硝酸？

二、滴定方式

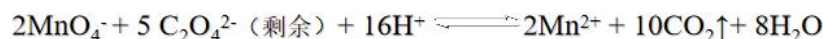
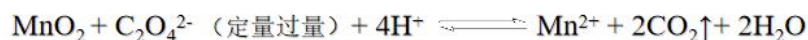
1. 滴定方式: KMnO_4 法可采用不同的方式测定不同的物质, 应用范围广。

(1) 直接滴定法: 直接滴定具有还原性的无机物和有机物。



测硫酸亚铁原料药 (糖浆、淀粉也能被氧化, 制剂用铈量法测定)

(2) 剩余滴定法



(3) 间接滴定法: 用来测定一些不具有氧化性或还原性的物质。

2. 滴定液的配制与标定

(1) 0.02 mol/L KMnO_4 滴定液的配制与标定

配制方法: 取 KMnO_4 3.2g, 加水 1000ml, 煮沸 15min, 密塞, 静置 2 日以上, 用垂熔玻璃滤器滤过, 摇匀, 存于棕色玻璃瓶中, 贴上标签, 备用。

KMnO_4 的氧化能力很强, 易被水中的微量还原性物质还原而产生沉淀。

KMnO_4 在水中也能自行发生分解, 且反应能被生成的 MnO_2 催化, 见光分解更快。

(2) 标定方法:

取在 105℃ 干燥至恒重的基准 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (稳定, 易结晶, 常用) 约 0.2g, 精密称定, 加新沸过的冷水 250ml 与 H_2SO_4 10ml, 搅拌使溶解。自滴定管中迅速加入 KMnO_4 溶液约 25ml (边加边振摇, 以避免产生沉淀), 待褪色后, 加热至 65℃, 继续滴定至溶液显微红色并保持 30 秒不褪。滴定结束时, 溶液温度不能低于 55℃。平行实验三次, 根据 KMnO_4 溶液的用量与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的质量, 算出 KMnO_4 溶液的准确浓度。

注意事项:

①温度: 在室温下此反应速率缓慢, 常将 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液加热至 75~85℃ 并在滴定过程中保持溶液的温度不低于 60℃。若高于 90℃, 会使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解。

②酸度: 一般用 H_2SO_4 调节酸度, 滴定开始时的酸度应为 0.5~1 mol/L, 滴定结束时约为 0.2~0.5 mol/L。酸度过低 KMnO_4 易分解为 MnO_2 , 酸度过高又会促 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解。

③指示剂: 自身作指示剂, 终点以保持粉红色 30 秒不褪为宜。

④滴定速度: 开始滴定时, 应慢滴, 随着反应生成 Mn^{2+} 的增多, 滴定速度可随之加快。滴定前若加入少量 Mn^{2+} 作催化剂, 可加快开始时的滴定速度。

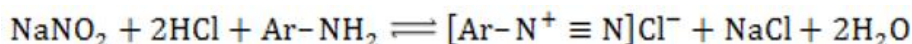
(3) 数据处理

第五节 亚硝酸钠法 (45min)

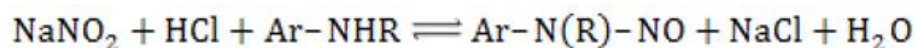
一、分类:

以 NaNO_2 为滴定液的氧化还原滴定法。

(1) 重氮化法: 芳伯胺类物在盐酸介质中, 与亚硝酸钠生成重氮盐, 芳伯胺即是在与苯环相连的 N 上有两个氢



(2) 亚硝基化法：芳仲胺类物在酸性介质中，与亚硝酸钠发生亚硝基化反应



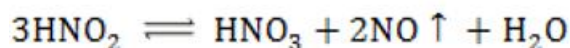
二、滴定条件

1. 酸的种类和浓度：

重氮化反应在 HBr 酸中 fastest，HCl 中次之，HNO₃ 和 H₂SO₄ 中最慢。

因 HBr 较贵，芳伯胺盐酸盐较硫酸盐溶解度大，所以常用盐酸。一般控制酸度在 1~2 mol/L，酸度过高会阻碍芳伯胺的游离，影响重氮化反应的速率；酸度过低，不但生成的重氮盐易分解，且易与尚未被重氮化的芳胺偶合生成重氮氨基化合物，使测定结果偏低。

2. 滴定速度与温度：重氮化反应的速率随温度的升高而加快，但温度高时重氮盐易分解且亚硝酸也易分解和逸失。实验证明，温度在 5℃ 以下，测定结果较为准确。



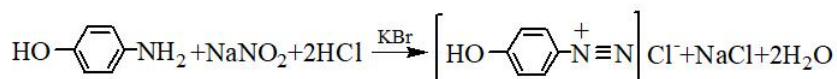
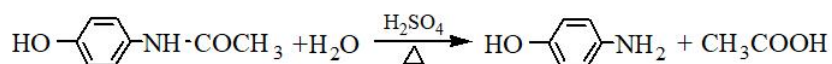
三、指示终点的方法

四、滴定液的配制与标定

五、应用示例

扑热息痛的测定（重氮化法）

扑热息痛分子 [C₈H₉NO₂] 结构中含芳酰胺基，经水解后可得到游离的芳伯胺，因此可以用重氮化法测定其含量。



$$(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2)\% = \frac{c_{\text{NaNO}_2} \times V_{\text{NaNO}_2} \times 10^{-3} \times M_{\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2}}{m_s} \times 100\%$$

六、随堂练习题，加深学生对知识的理解与应用

【本章小节】

布置作业：

复习本次课学习的内容

课后习题

授课题目（章、节）		第七章 重量分析法与沉淀滴定法	学时：6
教学目标	一、能力目标 1. 能根据样品的性质，选择正确的滴定分析方式和指示剂； 2. 能准确配制和标定 AgNO_3、K_2CrO_4、KSCN 标准溶液； 3. 独立完成滴定分析操作，并能对滴定分析的结果做出正确判断分析； 二、知识目标 1. 掌握沉淀滴定法中三种确定滴定终点方法的基本原理、滴定条件和应用范围；沉淀溶解度及其影响因素，重量分析法结果的计算。 2. 熟悉沉淀滴定法的滴定曲线、标准溶液配制和标定；沉淀重量分析法对沉淀形式和称量形式的要求，晶形沉淀和无定型沉淀的沉淀条件。 3. 了解沉淀滴定法和挥发法在药学领域的应用；沉淀的形态和形成过程。 三、素质目标 1. 培养耐心细致的实验作风：重量分析法操作繁琐、费时，需要多次转移、干燥、恒重，通过这一过程的训练，培养学生不急不躁、严谨细致的实验习惯。 2. 强化理论联系实际意识：通过晶形沉淀与无定型沉淀形成条件的对比，引导学生理解理论原理在指导实际沉淀操作中的价值，体会“从理论到实践”的科学方法。		
教学重点	银量法的原理、滴定曲线和影响因素；沉淀重量分析法的原理，晶形沉淀和无定型沉淀的形成条件。		
教学难点	银量法原理及其影响因素；晶形沉淀和无定型沉淀的形成原理。		
教学方法及手段	讲授、讨论、案例教学法		
课程思政	问题解决能力：面对沉淀制备中的挑战，如溶解度控制、过滤和洗涤效率等，学生需要动用问题解决能力，寻找最佳解决方案。		
		第一节 重量分析法（90min） 新课导入：重量分析法是化学分析中最经典的分析方法，也是常量分析中准确度最好、精密度较高的方法之一。重量分析法中，沉淀法是最常用的和最重要的分析方法。接下来，我们就开始进入这个内容的学习 一、重量分析法的特点和分类 1、分类：根据分离的方法不同，重量分析法分为沉淀法、气化法、提取法和电解法。 优点：准确度较高。 缺点：操作繁琐、费时，不适于微量组分的测定。 二、沉淀重量法对沉淀的要求 1、沉淀形式：加入沉淀剂后，被测组分与沉淀剂作用形成的沉淀。 2、称量形式：经过滤、洗涤、烘干或灼烧后得到的组成恒定的、用于称量	板书设计 第一节 沉淀滴定法 第二节 重量分析法

的沉淀。

3、对沉淀形式的要求：溶解度小、易过滤和洗涤、纯净、易转化为称量形式。

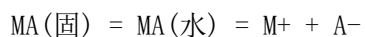
4、对称量形式的要求

确定的化学组成、足够的稳定性、尽可能大的摩尔质量。

二、沉淀的溶解度及其影响因素

1、沉淀的溶解度

(一) 溶解度和固有溶解度



固体 MA 的溶解部分以 M^+ 、 A^- 和 $MA(\text{水})$ 两种状态存在。

对于沉淀平衡： $MA(\text{固}) = MA(\text{水})$

$$K_1 = \frac{a_{MA(\text{水})}}{a_{MA(\text{固})}} = a_{MA(\text{水})} = \gamma_{MA(\text{水})} \cdot [MA]_{\text{水}}$$
$$= [MA]_{\text{水}} = s^0$$

s^0 称为分子溶解度或固有溶解度。固体 $MA(\text{固})$ 的溶解度 s 为：

$$s = s^0 + [M^+] = s^0 + [A^-]$$

因 s^0 均较小，所以 $s = [M^+] = [A^-]$

(二) 活度积与溶度积

对于平衡： $MA(\text{水}) = M^+ + A^-$

$$K_2 = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA(\text{水})}} = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{s^0}$$

故 $a_{M^+} \cdot a_{A^-} = K_2 s^0 = K_{ap}$

K_{ap} 称为活度积常数，简称活度积

$$K_{ap} = a_{M^+} \cdot a_{A^-} = \gamma_{M^+} [M^+] \gamma_{A^-} [A^-]$$

故 $[M^+][A^-] = \frac{K_{ap}}{\gamma_{M^+} \gamma_{A^-}} = K_{sp}$

讨论：(1) 1:1 型沉淀 MA

$$s = [M^+] = [A^-] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{\frac{K_{ap}}{\gamma_{M^+} \gamma_{A^-}}}$$

(2) m:n 型沉淀 $M_m A_n$: $M_m A_n = m M^{n+} + n A^{m-}$

$$K_{sp} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n = (ms)^m (ns)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{SP}}{m^m n^n}}$$

故

(三) 条件溶度积

1:1 型沉淀 MA:

$$\text{因 } \alpha_M = \frac{[M']}{[M]} \quad \text{故 } [M] = \frac{[M']}{\alpha_M}$$

$$\text{因 } \alpha_A = \frac{[A']}{[A]} \quad \text{故 } [A] = \frac{[A']}{\alpha_A}$$

$$K_{SP} = [M][A] = \frac{[M']}{\alpha_M} \cdot \frac{[A']}{\alpha_A} = \frac{[M'][A']}{\alpha_M \cdot \alpha_A}$$

$$\text{令 } K'_{SP} = [M'][A']$$

$$\text{则 } K'_{SP} = K_{SP} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_A$$

K'_{SP} — 条件溶度积

有副反应时: $\alpha_M > 1, \alpha_A > 1$ 故: $K'_{SP} > K_{SP}$

$$S = [M'] = [A'] = \sqrt{K'_{SP}}$$

$$\text{无副反应时 } S_{\text{理论}} = [M] = [A] = \sqrt{K_{SP}}$$

可见 $S > S_{\text{理论}}$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K'_{SP}}{m^m \cdot n^n}}$$

m:n 型沉淀 M_mA_n:

$$K_{SP} = [M]^m [A]^n = \left(\frac{[M']}{\alpha_M}\right)^m \cdot \left(\frac{[A']}{\alpha_A}\right)^n$$

$$\frac{[M']^m [A']^n}{\alpha_M^m \cdot \alpha_A^n} = \frac{K'_{SP}}{\alpha_M^m \cdot \alpha_A^n}$$

故 $K_{SP}' = K_{SP} \cdot \alpha_M^m \cdot \alpha_A^n$

二、影响沉淀溶解度的因素

(一) 同离子效应 使沉淀的溶解度降低

(二) 盐效应 使沉淀的溶解度增大

(三) 酸效应 使沉淀的溶解度增大

无酸效应时 $S_{\text{无}} = \sqrt[m+n]{\frac{K_{SP}}{m^m n^n}}$

有酸效应时 $S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{SP}'}{m^m \cdot n^n}} > S_{\text{无}}$

(四) 络合效应 使沉淀的溶解度增大



L



无络合效应时 $S_{\text{无}} = \sqrt{K_{SP}}$

有络合效应时 $K_{SP}' = K_{SP} \cdot \alpha_{M(L)}$

$$= [M'] [A]$$

$$S = [M'] = [A] = \sqrt{K_{SP}'} = \sqrt{K_{SP} \cdot \alpha_{M(L)}}$$

因 $\alpha_{M(L)} > 1$ 所以 $S > S_{\text{无}}$

(五) 其它影响因素

1 温度的影响：沉淀的溶解度一般随温度的升高而增大。

2 溶剂的影响

3 沉淀颗粒大小的影响： $S_{d(\text{小})} > S_{d(\text{大})}$

4 沉淀结构的影响

第二节 沉淀的形成 (45min)

一、沉淀的类型

(1) 晶形沉淀：离子规则排列、结构紧密、体积较小、易沉降。

(2) 无定形沉淀：离子排列杂乱无章、结构疏松、体积庞大、难于沉降。

(3) 凝乳状沉淀：介于二者之间。

二、沉淀的形成过程及影响沉淀类型的因素

(一) 晶核的形成过程

当溶液的相对过饱和度较小时，沉淀生成的初速度较慢，以异相成核为主，得到较大颗粒的沉淀；

当溶液的相对过饱和度较大时，沉淀生成的初速度较快，以均相成核为主，得到较小颗粒的沉淀。

(二) 晶体的成长过程

构晶离子及沉淀微粒杂乱无章地聚合成为更大聚集体的过程—聚集过程

构晶离子按一定的晶格整齐排列在晶核表面形成更大晶粒的过程—定向过程

聚集速度大于定向速度，易形成无定形沉淀；定向速度大于聚集速度，易形成晶形沉淀。

三、影响沉淀纯度的因素

(一) 共沉淀现象

1、表面吸附：是由于在晶体表面离子电荷不完全等衡引起的。

表面吸附规律：

(1) 第一吸附层：a. 优先吸附构晶离子；b. 其次易被吸附的是与构晶离子大小相近、电荷相同的离子。

(2) 第二吸附层：a. 抗衡离子的电荷数越高越容易被吸附；b. 能与构晶离子生成难溶化合物或溶解度较小的化合物的离子也容易被吸附。

(3) 吸附杂质质量的多少，与沉淀的总表面积、杂质离子的浓度和溶液的温度有关。

2 吸留与包夹

3 生成混晶

(二) 后沉淀现象

四、提高沉淀纯度的措施

五、进行沉淀的条件

沉淀条件的选择原则：沉淀完全、纯净、易于过滤和洗涤。

1、晶形沉淀的沉淀条件：稀、热、慢、搅、陈

2、无定形沉淀的沉淀条件：浓、热、快、稀、再

六、重量分析结果的计算

$$\omega_B = \frac{\text{被测组分}B\text{的质量}}{\text{试样的质量}} = \frac{m_B}{m_S}$$

1 沉淀的称量形式与被测组分的形式相同

若称量形式的质量为 m' ，则 $m_B = m'$ ，

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_S} = \frac{m'}{m_S}$$

故

2 沉淀的称量形式与被测组分的形式不同

被测组分质量 m_B = 称量形式质量 m' × 换算因数 F

即 $m_B = F m'$

故

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_S} = \frac{F m'}{m_S}$$

$$F = \frac{a \times \text{被测组分的摩尔质量}}{b \times \text{沉淀称量形式的摩尔质量}}$$
$$= \frac{a M_{\text{被测组分}}}{b M_{\text{称量形式}}}$$

六、课堂练习：（举手回答）

第三节 沉淀滴定法（90min）

一、沉淀滴定法

1. 沉淀滴定法对沉淀反应的要求

- ① 沉淀的溶解度必须很小，反应能定量进行；
- ② 反应速度快，不易形成过饱和溶液；
- ③ 终点检测方便；

由于许多沉淀反应不能同时满足以上条件，实际应较多的沉淀滴定法是银量法。

二、沉淀滴定终点指示剂和沉淀滴定分析方法

1. 银量法

利用生成难溶性银盐的沉淀滴定法称为银量法。

(1) 银量法分类

根据所用的标准溶液和指示剂的不同，重要的银量法有三种：

- ① 莫尔法：以 AgNO_3 为标液， K_2CrO_4 为指示剂，测 Cl^- 和 Br^- 。
- ② 佛尔哈德法：以 KSCN 或 NH_4SCN 为标液， $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 为指示剂，测 Ag^+ 、卤化物、等；

③ 法扬斯法：以 AgNO_3 为标液，吸附指示剂，测 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 及 SCN^-

(2) 银量法滴定方式

① 直接滴定法：如莫尔法等。

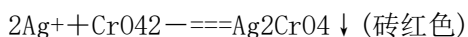
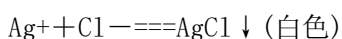
② 返滴定法：如佛尔哈德法测卤化物。

2. 常用的银量法

(1) 莫尔法

① 原理

以 K_2CrO_4 为指示剂的银量法称为莫尔法。



当用 AgNO_3 标液滴定含有指示剂 CrO_4^{2-} 和 Cl^- 溶液时，由于 AgCl 沉淀 ($K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$) 的溶解度，因此首先生成 AgCl 的白色沉淀。

作一简单计算：

设 Cl^- 浓度为 0.10 mol/L ， CrO_4^{2-} 的浓度为 0.010 mol/L ，则生成 AgCl 时 Ag^+ 浓度为：

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

生成 Ag_2CrO_4 时 Ag^+ 的浓度为：

$$[\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

当有 Ag_2CrO_4 沉淀生成时：

$$[\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

即终点时 Cl^- 浓度已很小了。

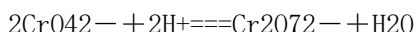
② 滴定条件

a. K_2CrO_4 的用量

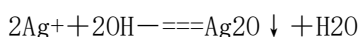
过多，终点提前，过少，多消耗 Ag^+ 。实验表明其浓度约为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 比较合适。

b. 滴定应控制的酸度

通常酸度为 $\text{pH} 6.5 \sim 10.5$ 。若酸度过高，则有：



酸度太低时，有：



若溶液中有 NH_4^+ ，酸度应为 $\text{pH} 6.5 \sim 7.2$ 。因 $\text{pH} > 7.2$ 时， NH_4^+ 将转化为 NH_3 ，增加银难溶盐的溶解度。

c. 滴定时须剧烈摇动，以减小沉淀对被滴定剂的吸附，使终点提前。

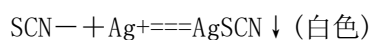
③ 应用

莫尔法只适用于测定 Cl^- 和 Br^- 的含量, 不适用于滴定 I^- 和 SCN^- 。因 AgI 或 AgSCN 吸附 I^- 或 SCN^- 更为强烈。凡是能与 Ag^+ 生沉淀的阴离子, 如 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 等都干扰测定, 能与 CrO_4^{2-} 生成沉淀的阳离子, 如 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 等, 以及有色离子 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 等都干扰滴定, 因此莫尔法的应用受到很大限制。

(2) 佛尔哈德法

① 原理

以铁铵矾 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 为指示剂的银量法称为佛尔哈德法。在直接滴定方式中, 它是以 NH_4SCN 标液滴定 Ag^+ , 反应为:



② 滴定条件

a. 滴定应强酸性条件下进行, $[\text{H}^+]$ 约为 $0.1 \sim 1 \text{ mol/L}$ 之间, 以稀 HNO_3 调节。较低时, Fe^{3+} 将水解成棕黄色的羟基配合物, 使终点不明显; 更低时, 还可能有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀生成。佛尔哈德法在强酸条件下进行可减小 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 CrO_4^{2-} 的干扰。

b. 滴定时应剧烈摇动, 减少 AgSCN 对 Ag^{2+} 的吸附。

③ 应用

佛尔哈德法主要用返滴定方式测卤离子。即在含卤离子的溶液中加入过量的 AgNO_3 标液, 然后以 NH_4SCN 标液返滴这过量的 Ag^+ 。

当测 Cl^- 时, 由于 AgCl 溶解度大于 AgSCN 溶解度, 会发生沉淀转化: $\text{AgCl} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN} \downarrow + \text{Cl}^-$ 使终点拖后, 甚至无法达到终点。为防止这种情况发生, 滴定前加入少量硝基苯, 覆盖于 AgCl 沉淀表面。也可过滤。(也可加 1, 2-二氯乙烷)

测 I^- 时须先加过量 AgNO_3 后, 再加入指示剂, 防止 Fe^{3+} 氧化 I^- 。

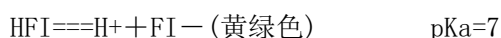
此方法易受强氧化剂、氮的低价氧化物及铜盐、汞盐的干扰。

(3) 法扬司法

用吸附指示滴定终点的银量法, 称为“法扬司法”。

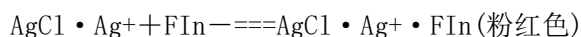
① 原理

以有机弱酸荧光黄为例(HFI)



FI^- 阴离子呈黄绿色。作指示剂时, 控制 $\text{pH}=7 \sim 10.5$ 之间, 测 Cl^- 。过量的 Ag^+ 将吸附于 AgCl 表面, 形成 $\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+$, 此时 FI^- 将被吸附而呈粉红

色。



② 滴定条件

- 为使充分吸附，要求沉淀具有较大表面。因此最好生成小颗粒沉淀，常加入糊精，选粉等作保护剂，阻止卤化银凝聚为较大颗粒的沉淀。
- 控制适宜的酸度，使指示剂以共轭碱型体存在，如荧光黄 pH 为 7~10.5。
- 选择适当吸附能力的指示剂，通常指示剂被沉淀吸附应略弱于对卤离子的吸附。



故滴 Cl^- 时不能选曙红，滴 Br^- 时不能选二甲基二碘荧光黄，也不宜选曙红。

- 避免在强的阳光下进行滴定，因为卤化银沉淀光照易变为灰黑色，影响终点的观察。

第四节 沉淀滴定法的应用及习题练习 (45min)

一、滴定液的配制、标定

1、 AgNO_3 滴定液的配制与标定

(1) 直接配制法：精密称取一定质量的 AgNO_3 基准物质（经过 110°C 干燥至恒重），用纯化水配制成一定体积的溶液，计算其准确浓度。

(2) 间接配制法：称取一定质量的分析纯 AgNO_3 ，先配制成近似浓度的溶液，再用基准物质 NaCl （经过 110°C 干燥至恒重）标定。

2、 NH_4SCN 滴定液的配制与标定： NH_4SCN 易吸湿，并含有杂质，因此使用间接配制法， AgNO_3 滴定液应储存于棕色试剂瓶中，贴上标签备用。

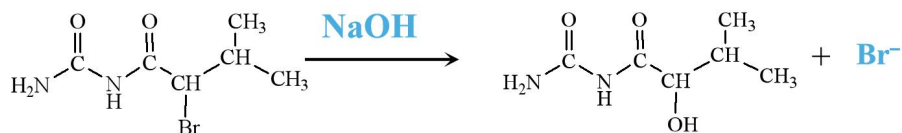
二、银量法的应用

(一) 无机卤素化合物和有机氢卤酸盐的测定

(二) 有机卤化物的测定

1、氢氧化钠水解法

溴米索伐的测定：精密称取本品 0.3g，置于 250ml 的锥形瓶中，加 1mol/L 的 NaOH 溶液 40ml，沸石 2~3 粒，用小火慢慢加热至沸腾维持 20min。冷却至室温，加入 6mol/L HNO_3 10ml， AgNO_3 滴定液 (0.1mol/L) 25ml，振摇使 Br^- 反应完全，加入铁铵矾指示剂 2ml，用 NH_4SCN 滴定液 (0.1mol/L) 滴定至溶液为淡棕红色即为终点。



$$\omega_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2} = \frac{[(CV)_{\text{AgNO}_3} - (CV)_{\text{NH}_4\text{SCN}}] M_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2} \times 10^{-3}}{m_s}$$

2、氧瓶燃烧法

将样品用无灰滤纸包好，放入燃烧瓶中，夹在燃烧瓶的铂金丝下部，瓶内加入适当的吸收液（如 NaOH、H₂O₂ 或两者的混合液），然后充入氧气，点燃，待燃烧完全后，充分振摇至燃烧瓶内白色烟雾完全被吸收为止。然后用银量法测定其含量。本法是分解有机化合物比较通用的方法。

举例：二氯酚的测定：精密称取本品 20mg，用氧瓶燃烧法破坏，用 10ml 0.1mol/L 的 NaOH 溶液与 H₂O₂ 组成的混合液吸收，待反应完全后，微微煮沸 10 分钟，除去多余的 H₂O₂，冷却至室温，加稀 HNO₃ 5ml，AgNO₃ 滴定液 (0.2mol/L) 25.00ml，振摇使 Cl⁻ 沉淀完全后过滤，用纯化水洗涤沉淀，合并滤液，以铁铵矾为指示剂，用 NH₄SCN 滴定液 (0.02mol/L) 滴定滤液。每 1 分子二氯酚经氧瓶燃烧法破坏后能产生 2 个 Cl⁻。

举例：如巴比妥类药物的含量

巴比妥类药物为巴比妥酸（丙二酰脲）的衍生物，由于本类药物都具有 1, 3-二酰亚胺基团（-CO-NH-CO-），能使其分子互相变异形成烯醇式结构，在水溶液中发生二级电离呈弱酸性，所以其能与碳酸钠或氢氧化钠反应形成水溶性钠盐，其钠盐与 AgNO₃ 反应，首先生成可溶性的一银盐，当 AgNO₃ 溶液稍过量时，便可生成难溶性的二银盐白色沉淀，以此指示滴定终点的到达。

（三）习题练习

授课题目（章、节）	第九章 紫外可见分光光度法	学时：6
教学目标	一、能力目标 1. 能熟练使用紫外—可见分光光度计并能进行维护； 2. 能配制溶液，测定物质的吸收光谱； 3. 能合理选择参比溶液和显色剂，借助对照品能进行定性分析； 4. 能使用标准曲线法独立完成对样品的定量分析； 二、知识目标 1. 了解物质对光的选择性吸收的特性，了解光的互补原则； 2. 熟练掌握朗伯-比耳定律及其应用；完全理解和正确使用摩尔吸光系数与百分吸光系数； 3. 掌握紫外—可见分光光度法的基本原理和紫外—可见分光光度计的应用；	

	三、素质目标 1.强化药品质量意识与职业责任感：通过紫外分光光度法在药品鉴别、杂质检查、含量测定中的广泛应用（如维生素 B12 的鉴别、对乙酰氨基酚片的含量测定），认识到分析结果的准确性直接关系到药品质量与患者用药安全，树立“精准分析、质量第一”的药师职业责任感。 2.培养科学思维与创新意识：在参比溶液选择、显色条件优化等过程中，引导学生思考如何排除干扰、提高方法选择性，培养分析问题、解决问题的科学思维能力。	
教学重点	紫外—可见吸收光谱产生的原因和特征；电子跃迁和吸收带的类型、特点及影响因素；朗伯—比尔定律的物理意义，影响因素及有关计算；紫外—可见分光光度法单组分定量的各种方法。	
教学难点	电子跃迁类型、吸收带的类型、特点及影响因素；紫外—可见分光光度法多组分定量的各种方法；紫外—可见吸收光谱与有机物分子结构的关系。	
教学方法及手段	讲授、讨论、案例教学法	
课程思政	理论与实践相结合：通过学习紫外—可见分光光度法的基本原理和应用，学生能够将理论知识应用于实际的化学分析中，实现理论与实践的结合。 批判性思维：讨论朗伯-比尔定律的偏离因素，要求学生批判性地思考不同条件下实验结果的变化，培养批判性思维。	
第一节 紫外可见分光光度法概论（90min） 新课导入：紫外-可见分光光度法，又称紫外-可见吸收光谱法（ultraviolet and visible spectrum），是以紫外线-可见光区域（通常 200-800 nm）电磁波连续光谱作为光源照射样品，研究物质分子对光吸收的相对强度的方法。物质中的分子或基团，吸收了入射的紫外-可见光能量，电子间能级跃迁产生具有特征性的紫外-可见光谱，可用于确定化合物的结构和表征化合物的性质。紫外-可见吸收光谱在化学、材料、生物、医学、食品、环境等领域都有广泛的应用。 第一节 光谱分析概述（45min） 一、光谱分析法 1、定义：基于物质与电磁辐射作用时，测量由物质内部发生量子化的能级之间的跃迁而产生的发射、吸收或散射特征光谱波长和强度，进行材料分析的方法。 2、发展史：由德国化学家本生和物理学家基尔霍夫于 1858~1859 年间奠定基础，被公认为光谱分析法的创始人。 3、应用领域：广泛应用于地质、冶金、石油、化工、农业、医药、生物化学、环境保护等多个领域。 4、特点：分析速度快、操作简便、不需纯样品、可同时测定多种元素或化合物、选择性好、灵敏度高、样品损坏少，但也存在局限性，如建立在相对比较基础上，必须有一套标准样品作为基准。 二、电磁辐射与电磁波谱		板书设计 引言 第一节 UV-vis 的基本原理与概念 第二节 UV-vis 分光光度计 第三节 紫外—可见分光光度分析法

介绍光的波动性和粒子性，波长、波数和频率的关系，以及光子能量与波长和频率的关系。

三、光学分析法的分类：非光谱法和光谱法，光谱法又分为发射光谱法和吸收光谱法。

第二节 紫外-可见分光光度法的基本原理（90min）

一、透光率定义：

透射光强度 I_t 与入射光强度 I_0 的比值称为透光率或透光度 T 。

透光率的负对数为吸光度 A 。

$$T = \frac{I_t}{I_0} \begin{cases} T \text{ 取值为 } 0.0\% \sim 100.0\% \\ \text{全部吸收} & T = 0.0\% \\ \text{全部透射} & T = 100.0\% \end{cases}$$

二、吸收光谱曲线

1、概念：以波长 λ 为横坐标、吸光度 A 为纵坐标所描绘的曲线称为吸收光谱曲线，简称吸收光谱。

2、特点：在相同条件下，同一物质的不同浓度的溶液，其吸收光谱曲线相似，且 $\lambda_{\max}$ 相同。这是定性分析的基础。

三、光的吸收定律

1、当一束平行的单色光通过均匀、无散射的含有吸光性物质的溶液时，在入射光的波长、强度及溶液的温度等条件不变的情况下，该溶液的吸光度 A 与溶液的浓度 c 及液层厚度 L 的乘积成正比，即 $A = K \cdot L \cdot c$ ，称为光的吸收定律（朗伯-比尔定律）。

2、光的吸收定律是定量分析的理论依据。

3、朗伯-比尔定律不仅适用于可见光，而且也适用于紫外光和红外光；不仅适用于均匀、无散射的溶液，而且也适用于均匀、无散射的固体和气体。

4、实验证明，溶液对光的吸光度具有加和性。如果溶液中同时存在两种或两种以上的吸光性物质，则测得的该溶液的吸光度等于溶液中各吸光性物质吸光度的总和，即：

$$A(a+b+c) = A_a + A_b + A_c$$

5、吸光系数

（1）摩尔吸光系数：在入射光波长一定时，溶液浓度为 1mol/L ，液层厚度为 1cm 时所测得的吸光度称为摩尔吸光系数，常用 ϵ 表示，其量纲为 $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

（2）比吸光系数：在入射光波长一定时，溶液浓度为 1g/L ，液层厚度为 1cm 时的吸光度称为比吸收系数，常用 α 表示，其量纲为 $\text{L}/(\text{g} \cdot \text{cm})$ 。

（3）百分吸光系数：在入射光波长一定时，溶液浓度为 1% ($\text{g}/100\text{ml}$)、液层厚度为 1cm 时所测得的吸光度称为百分吸光系数，常用 $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 表示，其量纲为

100ml/ (g · cm)

6、吸光系数之间的关系及相互转换

7、**计算示例：**用氯霉素（相对分子质量为 323.15）纯品配制 100ml 含 2.00mg 的溶液，以 1.00cm 厚的吸收池在 278nm 波长处测得其透光率为 24.3%，试计算氯霉素在 278nm 波长处的摩尔吸光系数和百分吸光系数。

二、朗伯-比尔定律的分析应用

1、溶液浓度的测定

2、偏离朗伯—比耳定律的原因

标准曲线法测定未知溶液的浓度时，发现：标准曲线常发生弯曲（尤其当溶液浓度较高时），这种现象称为对朗伯—比耳定律的偏离。

引起这种偏离的因素（两大类）：

（1）物理性因素，即仪器的非理想引起的；

（2）化学性因素。

（1）物理性因素

1. 单色光不纯，导致负偏差。

2. 散射光的影响，胶体、乳浊液或悬浊液由于散射的作用使吸光度增大。

3. 入射光不是垂直通过比色皿（非平行入射光）产生正偏差

为克服非单色光引起的偏离，首先应选择比较好的单色器此外还应将入射波长选定在待测物质的最大吸收波长且吸收曲线较平坦处。

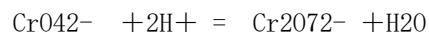
幻灯片 39

（2）化学性因素

吸光质点的相互作用，浓度较大时，产生负偏差，朗伯-比尔定律只适合于稀溶液（ $C < 10^{-2}$ mol/L）。

吸光性物质的化学变化：溶液中存在着离解、聚合、互变异构、配合物的形成等化学平衡时，使吸光质点的浓度发生变化，影响吸光度。

例： 铬酸盐或重铬酸盐溶液中存在下列平衡：



溶液中 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的颜色不同，吸光性质也不相同。故此时溶液 pH 对测定有重要影响。

四、练习题

第三节 紫外-可见分光光度计（45min）

一、紫外-可见分光光度计的主要部件

在紫外-可见光区，能够任意选择不同波长的光进行溶液吸光度测定的仪器称为紫外-可见分光光度计，主要包括光源—单色器—吸收池—检测器—讯

号处理与显示器。

二、分光光度计的主要部件

1、光源：发出所需波长范围内的连续光谱，有足够的光强度, 稳定。

可见光区：钨灯，碘钨灯 (320~2500nm)

紫外区：氢灯，氘灯 (180~375nm)

氙灯：紫外、可见光区均可用作光源

2、单色器：将光源发出的连续光谱分解为单色光的装置。

光栅：在镀铝的玻璃表面刻有数量很大的等宽度等间距条痕 (600、1200、2400 条/mm)。

平面透射光栅：利用光通过光栅时发生衍射和干涉现象而分光。

3、吸收池(比色皿)：用于盛待测及参比溶液。

可见光区：光学玻璃池 (350~3200nm)

紫外区：石英玻璃池 (185~4000nm)

4、检测器：利用光电效应，将光能转换成电流讯号。

光电池，光电管，光电倍增管

5、检流计(指示器)：

低档仪器：刻度显示

中高档仪器：数字显示，自动扫描记录

棱镜：依据不同波长光通过棱镜时折射率不同

三、紫外-可见分光光度计的光学性能

1、测光方式：如透光率、吸光度、浓度、吸光系数等

2、波长范围：一般为 190-1100nm

3、狭缝或光谱带宽：单色光纯度指标之一，中高档一般小于 1nm

4、杂散光：中高档一般不超过 0.5%

5、波长准确度：高档 $\leq 0.2\text{nm}$ ，中档 $\leq 1\text{nm}$

6、吸光度范围：中高档-0.1730-2.00

7、波长重复性：重复使用同一波长时，单色光波长的变化范围

8、测光准确度：以透光率误差范围表示，中高档不超过 $\pm 0.5\%$

9、光度重复性：在相同测量条件下，重复测量吸光度值的变动性

10、分辨率：仪器能够分辨出最靠近的两条谱线间距的能力

四、分光光度计的类型

1、单光束分光光度计

2、双光束分光光度计

3、其他类型分光光度计

4、多通道仪器

同时测量 200~820nm 范围内的整个光谱, 比单个检测器快 316 倍, 信噪比增加 $316^{1/2}$ 倍。

5、纤维光度计: 将光度计放入样品中, 原位测量。对环境和过程监测非常重要。

第四节 分析条件的选择 (45min)

一、仪器测量条件的选择

1、测定波长对分光光度计的灵敏度、准确性和选择性有很大的影响, 应选择最大吸收波长作为入射光, “吸收最大, 干扰最小”

2、通过计算可知, 透光率太大或太小, 测得浓度的相对误差都较大, 应控制吸光度读数范围: 吸光度在 0.2~0.7; 透光率在 20%~65%。

二、显色反应条件的选择

1、在光度分析法中将被测组份转变为有色化合物的反应称为显色反应。与被测组分生成有色化合物的试剂称为显色剂。

(1) 显色剂和显色反应的要求

- ①被测物质与所生成的有色物质之间必须有确定的定量关系。
- ②反应产物必须有足够的稳定性。
- ③显色剂在测定波长处无明显吸收, 对照性好, $\lambda_{\max} > 60 \text{ nm}$ 。
- ④反应产物的摩尔吸收系数足够大(104), 以保证灵敏度。
- ⑤显色反应须有较好的选择性, 才能减免干扰因素。

2、要求:

(1) 要求有色化合物与显色剂之间的颜色差别应尽可能大。

(2) 显色剂用量: 选择曲线变化平坦处。工作中, 显示剂的用量应通过实验根据 A-c 曲线确定。

(3) 显色反应酸度: 显色反应最适宜的 pH 范围通常是通过实验 A-pH 曲线确定的, 选择曲线中吸光度较大且恒定的平坦区。

(4) 显色温度及显色时间: 显色反应最适宜的温度范围和时间通常是通过实验 A-T 和 A-t 曲线确定的, 选择曲线中吸光度较大且恒定的平坦区

另外, 还有介质条件、有机溶剂、表面活性剂等。

三、参比溶液的选择

为了消除吸收池和溶液中其他组分及溶剂对光的反射和吸收对测定产生的误差, 用两个同样光学性质的吸收池, 一个装被测溶液, 另一个装参比溶液(即空白), 调节参比溶液的透光率 100%(即没有吸收)。选择合适的参比溶液可以更好地减小测定误差。常用的参比溶液有以下几类:

(1) 溶剂参比。如果仅待测物与显色剂的反应产物在测定波长下有吸收,

可用纯溶剂作参比溶液，如水溶液可用纯化水作为参比溶液。（试剂及显色剂均无吸收）。

（2）试剂参比。如果显色剂或其他试剂略有吸收，应用不加试样的溶液（其他的按照显色反应的用量加入）作参比溶液。

（3）试样参比。如果试样中其他组分有吸收，但不与显色剂反应，则当显色剂无吸收时，可用试样溶液作为参比溶液；当显色剂略有吸收时，可在试样溶液中加入适当掩蔽剂将待测组分掩蔽后再加显色剂，以此溶液作为参比溶液。

五、练习题

第五节 定性定量分析方法（45min）

一、定性分析方法

1、（1）比较光谱的一致性：在相同的条件下，分别测定未知物和标准品的吸收光谱曲线，对比两者是否一致。如果这两个吸收光谱曲线的形状和光谱特征完全一致，诸如吸收曲线的形状、肩峰、吸收峰的数目、峰位和强度（吸光系数）等，则可以初步认为两者是同一化合物。值得强调的是，只有在用其他光谱方法进一步证实后，才能得出较为肯定的定性结论。

（2）对比吸收光谱的特征数据：在不同化合物的吸收光谱中，最大吸收波长可以相同，但因摩尔质量不同，它们的吸光系数有明显差异，因此在比较的同时，再比较摩尔吸光系数则可加以区分。

（3）对比吸光度(或吸光系数)的比值：不同的最大吸收波长处的吸光度（与标准品在相同条件下测定）的比值是用于鉴别化合物的特性。

如维生素 B12 的吸收光谱有 3 个吸收峰，分别为 278、361 和 550nm。《中国药典》(2015 版)规定，作为鉴别的依据，361 与 278nm 的吸光度比值应为 1.70~1.88，361 与 550nm 的吸光度比值应为 3.15~3.45。

2、杂质检查

紫外-可见分光光度法在药品杂质检查方面也有较为广泛的应用。进行纯度检查时，将待检药品光谱与药品标准光谱相对照，如果杂质在药品无吸收的光区有吸收，或待检药品的吸收峰在药品标准光谱杂质的吸收峰处有变化，则杂质很容易被检查出来（杂质检查）。利用杂质的特征吸收，可以很灵敏地检测出微量杂质(10⁻⁵g)的存在或控制主成分的纯度（杂质限量检查）。

二、定量分析方法

（1）单组分溶液的定量方法

①标准曲线法：配制一系列不同浓度的标准溶液，选择合适的参比溶液，在相同条件下，以待测组分的最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 作为入射光，分别测定各标

准溶液对应的吸光度。以浓度 c 为横坐标、吸光度 A 为纵坐标描绘曲线，称为标准曲线，也叫工作曲线。按照相同的实验条件和操作程序，同条件下测定试样溶液吸光度 A_x ，在标准曲线上查出对应的 C_x 。

②标准对比法：在相同的条件下，配制浓度为 c_s 的标准溶液和浓度为 c_x 的试样溶液，在最大吸收波长处，分别测定两者的吸光度值为 A_s 和 A_x ，依据朗伯-比尔定律得：

$$A_s = \varepsilon c_s L \quad A_x = \varepsilon c_x L$$

标准溶液与试样溶液中的吸光性物质是同一化合物，在相同的条件下，液层厚度 L 和摩尔吸光系数的数值相等，由上式得：

$$\frac{A_s}{A_x} = \frac{c_s}{c_x} \quad c_x = \frac{A_x c_s}{A_s}$$

③吸光系数法：利用朗伯-比尔定律的数学表达式 $A = KcL$ 进行计算的定量分析方法。在手册中查出待测物质在最大吸收波长处的吸光系数，并在相同条件下测量试样溶液的吸光度 A ，则其浓度为：

$$c = \frac{A}{\varepsilon L}$$

有时也可以将待测试样溶液的吸光度换算成试样组分的吸光系数，计算与标准品的吸光系数的比值，求出试样中待测组分的质量分数。

$$\omega = \frac{\varepsilon_{\text{样}}}{\varepsilon_{\text{标}}}$$

3、例 维生素 B12 水溶液在 $\lambda_{\max}=361\text{nm}$ 处的百分吸光系数为 207。取维生素 B12 试样 30.0mg，加纯化水溶解，用 1L 量瓶定容。将溶液盛于 1cm 的吸收池，测得 361nm 波长处的吸光度 $A=0.600$ ，试求试样中维生素 B12 的质量分数。

（2）二元单组分溶液的定量方法

①解联立方程组法：当试样溶液中的各待测组分相互干扰不太严重时，可根据吸光度具有加和性的特点，在同一试样溶液中同时测定两个或两个以上的待测组分。假设要测定试样中有两个待测组分 a 和 b，如果分别绘制 a、b 两个纯物质的吸收光谱，则有 3 种情况。

②等吸收波长消去法（双波长分光光度法）：当试样中两个待测组分的相互干扰比较严重时，用解联立方程组的方法进行定量分析会产生较大的误差，这时可以用等吸收波长消去法进行测定。在试样中含有两个待测组分 a 和 b 时，若要测定组分 b，组分 a 有干扰，应设法消除组分 a 的吸收干扰。首先

选择待测组分 b 的最大吸收波长 λ_2 作为测量波长，然后用作图的方法选择参比波长 λ_1 ，使组分 a 在这两个波长处的吸光度相等。

③差示分光光度法：当待测组分含量过高时，吸光度超出了准确测量的读数范围，可以采用差示分光光度法。具体方法是用一个比试样溶液浓度稍低的标准溶液作为参比溶液，将分光光度计调零（透光率为 100%），测得的吸光度就是被测试样溶液试液与参比溶液的吸光度差值（相对吸光度）。

三、布置作业：

复习本次课学习的内容

课后习题

授课题目（章、节）		第十章 经典液相色谱法与薄层色谱法 学时：6	
教学目标		一、能力目标 1. 理解经典液相色谱法和薄层色谱法的基本原理和操作流程。 2. 掌握液-固吸附柱色谱、液-液分配柱色谱、离子交换柱色谱和空间排阻柱色谱等不同色谱技术的特点和应用。 3. 掌握薄层色谱法的操作技巧，包括制板、点样、展开和检视的方法。 二、知识目标 1. 理解色谱法的基本原理：学生能够理解液相色谱法的分离原理，包括吸附、分配、离子交换和空间排阻等机制。 2. 掌握色谱法的关键技术：学生能够掌握液相色谱法的关键技术，如色谱柱的选择、流动相的配制、样品的预处理等。 3. 熟悉色谱法的应用领域：学生能够了解液相色谱法在药物分析、环境监测、食品检测等领域的应用。 4. 了解色谱法的最新进展：学生能够通过阅读文献和资料，了解液相色谱法的最新研究进展和技术革新。 三、素质目标 1. 科学素养：通过学习经典液相色谱法，学生能够培养严谨的科学态度和科学思维，以及对科学实验的尊重和热爱。 2. 团队合作精神：在实验操作和项目研究中，学生能够学会与他人合作，共同完成实验任务，培养团队合作精神。 3. 创新意识：鼓励学生在掌握基础知识和技能的基础上，尝试对现有色谱方法进行改进和创新，培养创新意识和能力。 4. 环境意识：在进行色谱实验时，学生能够意识到实验操作对环境的潜在影响，并采取相应的环保措施，培养环境保护意识。	
教学重点		1. 色谱法的基本原理和分类。 2. 色谱条件的选择和优化。 3. 薄层色谱法的操作步骤和技巧。 4. 色谱法在实际分析中的应用。	
教学难点		1. 色谱条件优化的理论与实践。 2. 薄层色谱法中 R_f 值的影响因素和控制。 3. 色谱法在复杂样品分析中的应用技巧。	
教学方法及手段		讲授、讨论、案例教学法、多媒体教学（视频）	
课程思政		科学探索精神：色谱技术的引入鼓励学生探索物质分离的科学原理，培养学生的科学探索精神。	
第一节 液-固吸附柱色谱(LSC) (90min) 新课导入：在我们之前的课程中，我们已经探讨了多种分析技术，从基础的滴定分析到现代的仪器分析方法。今天，我们将要开启一段新的探索旅程，一起学习两种非常实用且广泛应用的色谱技术：经典液相色谱法和薄层色谱法。首先，请大家思考一下，当我们需要从复杂的混合物中分离出特定的成分，比如在药物制造中纯化有效成分，或者在食品安全检测中鉴定污染物，我们应该采用什么样的			板书设计概述 第一节 液-固吸附柱色谱(LSC)

技术呢？是的，色谱法正是解决这些问题的强大工具。色谱法之所以强大，是因为它能够利用不同物质在固定相和流动相中的相互作用差异，实现混合物中各个组分的有效分离。想象一下，这就像是一场竞赛，不同的选手（混合物中的不同组分）在跑道（色谱柱或薄层板）上赛跑，由于他们的速度不同，最终会在不同的位置被捕捉到。在经典液相色谱法中，我们使用液体作为流动相，通过柱子来实现分离。这种方法历史悠久，却历久弥新，至今仍在许多领域发挥着重要作用。它的优点在于操作简便、成本较低，适合于工业规模的应用。而薄层色谱法，又称为 TLC，它以固定在薄板上的吸附剂为固定相，展开剂为流动相。TLC 以其快速、简便、成本低廉而著称，特别适合于实验室中的定性分析和教学演示。在本课程中，我们将深入学习这两种色谱技术的基本原理、操作流程、以及如何优化分离条件。通过理论学习与实验操作的结合，你们将能够掌握色谱法的核心技能，为未来的研究或工作打下坚实的基础。

一、分离原理

1、吸附与吸附平衡

经典的液—固吸附色谱（liquid solid adsorption chromatography, LSC）是以吸附剂为固定相，有机溶剂为流动相，利用不同组分在吸附剂上吸附性能的差异，进行分离分析的方法。用于分离分析极性至弱极性的化合物，不适用于分离分析强极性的物质。

吸附是指溶质分子与吸附剂分子之间所存在的某些化学作用力而被吸附在吸附剂的表面。

吸附过程则是试样中溶质分子（X）与流动相分子（Y）争夺吸附剂表面活性中心的过程，即为竞争吸附过程。

2、吸附平衡常数

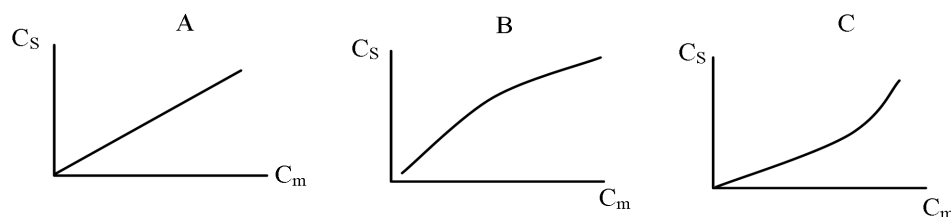
$$K = \frac{[X_a]}{[X_m]} = \frac{X_a / S_a}{X_m / V_m} = \frac{C_s}{C_m}$$

S_a 为吸附剂的表面积， V_m 为流动相的体积， C_s 为溶质在固定相中的浓度， C_m 为溶质在流动相中的浓度。吸附平衡常数 K 是与组分的性质、吸附剂和流动相的性质与温度有关的一个常数。

K 值小，说明该物质被固定相吸附得不牢固，易被流动相分子解吸附，在固定相中滞留时间短，在柱中移动速率快，先流出色谱柱；若 K 值大，说明该物质被吸附得牢固，在固定相中滞留时间长，移动速率慢，后流出色谱柱。

3、吸附等温线：一定温度下，某一组分固定相和流动相之间达到平衡时，以 C_s 为纵坐标， C_m 为横坐标得到的曲线。

类型：线性、凸形、凹形等温线



（1）线性吸附等温线：吸附平衡常数 K 为一定值时，则吸附等温线为线型。即达到平衡时，组分在固定相中的浓度 C_s 与其在流动相中的浓度 C_m 成正比（ $C_s = KC_m$ ），

直线的斜率为 K。

线型吸附等温线是理想的等温线，同一种溶质的平衡常数 K 与溶液的浓度无关，即 K 为一常数。组分流出速度不受浓度的影响，故在洗脱或展开时，同一溶质分子在柱内具有相同的迁移速率，能得到左右对称的流出曲线。

(2) 凸形吸附等温线：在绝大多数情况下，吸附等温线都有些弯曲而呈现凸形吸附等温线。其中主要原因之一是固体吸附剂表面的不均一性。例如硅胶表面上有几种吸附能力不同的吸附中心——强的、较强的、弱的、极弱的

同一溶质分子总是先占据强的吸附中心，两者之间作用力强，溶质分子被吸附得牢，吸附平衡常数 K 值大，迁移速率慢；后占据弱的吸附中心，两者之间作用力弱，吸附平衡常数 K 值小，迁移速率快，并依此类推。

显然，同一溶质分子具有不同的吸附平衡常数 K，即具有不同的迁移速率。在溶质分子集中的区域，吸附剂的所有吸附中心达到吸附饱和，K 值小，迁移速率快，先流出色谱柱；在溶质分子稀少的区域，由于仅仅占据了强吸附中心，K 值大，迁移速率慢，后流出色谱柱。从而导致流出曲线前沿陡峭，后沿拖尾，形成拖尾峰，且保留时间亦随样品量的增加而减小。

(3) 凹形：由于进样量较大，影响了固定相的物理性质。随溶质量的增加， C_s/C_m 增加，所以呈凹形。当吸附等温线是线性时，流出曲线是对称的，当吸附等温线是凸型或凹型时，流出曲线形成拖尾峰或前延峰，克服方法：减少进样量或样品浓度，利用等温线的直线部分，防止超载。

二、常用吸附剂

1、对吸附剂的要求：

(1) 具有较大的表面积和一定的吸附能力

(2) 颗粒要有一定的细度($d=75-150\mu m$ ，即 100-200 目)，且粒度均匀

(3) 与洗脱剂及样品不起反应，不溶解于洗脱剂

常用：硅胶、氧化铝、聚酰胺、活性炭、大孔树脂

2、硅胶($SiO_2 \cdot H_2O$)中等极性吸附剂

吸附机制：表面的硅醇基，与物质形成氢键

失活：水与硅醇基结合使其失去活性

活化：105-110℃加热 30min

适用范围：微酸性($pH=4\sim 5$)，适于酸性和中性物质

粒度：100-200 目

3、氧化铝：吸附力较强

碱性氧化铝 $pH\ 9\sim 10$ 适于分析碱性、中性物质，如：生物碱

中性氧化铝 $pH\ 7.5$ 适于分析酸性、碱性和中性物质，如：生物碱、挥发油、萜类、甾体及在酸碱中不稳定的苷类、酯、内酯等化合物

酸性氧化铝 $pH\ 4\sim 5$ 适于分析酸性、中性物质，如：酸性色素、氨基酸、对酸稳定的中性物质

4、硅胶、氧化铝的含水量与活性关系

5、聚酰胺

商品名：锦纶、尼龙-6

不溶于水和有机溶剂，易溶于浓无机酸

分离机制：主要是氢键吸附

适用对象：黄酮类、鞣质、醌

粒度：20~200 目

6、大孔树脂：是一种具有大孔网状结构的高分子吸附剂。不溶于酸、碱及有机溶剂，分类：非极性和中等级性。

特点：在水中吸附力较强，在有机溶剂中吸附力较弱

适用对象：皂苷类、黄酮苷类化合物

粒度：20~60 目

三、色谱条件的选择

依据被测组分、吸附剂和流动相的性质

1、被测组分性质（极性大小）：被分离物质的极性越大，被吸附剂吸附得越牢！

常见的化合物极性大小顺序：

烷烃<烯烃<醚<硝基化合物<二甲胺<酯<酮<醛<胺<酰胺<醇<酚<羧酸

2、吸附剂的选择：吸附剂的活性↑大，对被测组分的吸附能力↑强

强极性物质——选择弱吸附剂，防吸附太牢，难洗脱

弱极性物质——选择强吸附剂，防 tR 太小，不易分离

酸性成分：硅胶

碱性成分：氧化铝

黄酮类：聚酰胺

3、流动相的选择

“相似相溶”原则：分离极性大的物质应选用极性大的溶剂作流动相，分离极性小的物质应选用极性小的溶剂作流动相

流动相极性顺序：

石油醚< 环己烷<苯<甲苯<乙醚<三氯甲烷<乙酸乙酯<丙酮<正丁醇<乙醇<甲醇<水

常用：混合溶剂

如：不同配比的甲醇-水或甲醇

亲脂性成分用氯仿、乙酸乙酯

4、三者关系

四、操作方法

1、色谱柱的制备

要求：填装均匀、紧密，不能有气泡。

装柱时柱要垂直，表面平整。

固定相的用量适宜。

柱体：色谱柱

固定相：颗粒大小 100-200 目，用量

方法：干法装柱、湿法装柱

2、上样与洗脱

加样的方法有三种：

①试样配成浓溶液，用吸管轻轻沿管壁加入柱内，然后加流动相洗脱。

② 试样溶液+（0.5~1）g 的吸附剂，挥干溶剂，得到吸附了样品的吸附剂，然后加流动相洗脱。

③用一块比色谱柱内径略小的圆形滤纸吸附试样溶液，待溶剂挥发后，加入柱内，然后加流动相洗脱。

3、检视

可以通过分段收集流出液，采用相应的物理和化学方法进行检出。对有色混合物，很容易观察化合物的分离情况，对无色物质，可用紫外光观察荧光色带而检出。也可用荧光吸附剂，通过荧光熄灭定位。

第二节 液-液分配柱色谱法（LLC）（45min）

一、基本原理

原理：经典的液-液分配色谱(liquid liquid partition chromatography, LLC)是将某种溶剂（固定液）涂布在多孔微粒的表面或纸纤维上，形成一层液膜，构成固定相。多孔微粒或纸纤维称为支持剂(solid support)或载体(carrier)、担体。

二、载体（担体）

作用：支撑与分散固定液的作用

要求：

- 1) 化学惰性，不易与其它物质发生反应
- 2) 对被分离组分没有吸附能力
- 3) 能吸留较大量的固定相液体

常用载体：硅胶、硅藻土、纤维素等

三、固定液、流动相及其选择

1、分类：正相分配色谱和反相分配色谱

正相分配色谱：固定液极性大于流动相

固定液：水、各种缓冲溶液、甲醇等强极性物质

流动相：石油醚、三氯甲烷等低极性物质

适合分离的物质：极性物质

各种极性物质流出顺序： $t_{\text{非极性}} < t_{\text{中极性}} < t_{\text{强极性}}$

2、反相分配色谱：固定液极性小于流动相

固定液：硅油、液状石蜡等极性小物质

流动相：水、与水相混溶的有机溶液

适于分离物质：中等极性至非极性物质

各种极性物质流出顺序： $t_{\text{极性}} < t_{\text{中极性}} < t_{\text{非极性}}$

3、选择原则：固定液与流动相的选择，要根据被分离物中各组分在两相中的溶解度之比即分配系数而定。可先使用对各组分溶解度大的溶剂为洗脱剂，再根据分离情况改变洗脱剂的组成，即在流动相中加入一些可调节溶解度的溶剂，以改变各组分被分离的情况与洗脱速率。

四、操作方法

1. 固定液的涂布与装柱： 装柱前，首先将固定液与载体混合均匀

2. 加样与洗脱：

加样方法：①试样配成浓溶液；②试样溶液用少量固定相吸附，待溶剂挥干后，加入柱内；③用一块比色谱柱内径略小的圆形滤纸吸附试样溶液，待溶剂挥发后，加入柱内

洗脱：洗脱时流动相应先与固定相互相饱和，防止固定相流失

应用：适合各种类型化合物的分离

第三节 离子交换柱色谱法（IEC）（20min）

定义：利用离子交换剂对各组分交换性能的差异使其分离分析的方法

1、离子交换树脂：

树脂：母体骨架是苯乙烯和二乙烯苯聚合而成的球形网状结构的高分子聚合物

$-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 阳离子交换树脂

$-\text{N}(\text{CH}_3)^{3+}$ 、 $-\text{NH}_2$ 阴离子交换树脂

2、性能

①交联度：交联剂（如二乙烯苯）的用量，重量百分比表示

阳离子交换树脂交联度以 8%，

阴离子交换树脂交联度以 4% 左右为宜。

高交联度树脂紧密网状结构，交换速度慢，但选择性好，反之，则具有较好的渗透性，选择性差。

幻灯片 39

②交换容量：每克干树脂含有可交换基团的数目，单位以 mmol/g 表示。

交换容量表示离子交换树脂进行离子交换能力大小。实际交换容量与理论有所不同。

③溶胀：树脂吸收水分后，引起的膨胀。

溶胀程度取决于交联度高低，交联度高，溶胀小，反之，溶胀大。

④粒度：交换树脂颗粒的大小，一般以溶胀状态下通过的筛孔来表示。

颗粒小，离子交换达到平衡快，但洗脱慢。

3、离子交换平衡

4、影响选择性系数的因素

离子价数越高，水合离子半径越小和离子交换树脂的亲合力越大，即选择系数越大

（1）强酸型阳离子交换树脂

（2）强碱型阴离子交换树脂

5、操作方法及应用

(1) 树脂处理和再生

处理目的：除去杂质、转变为所需要的形式

阳离子树脂转变为氢型，阴离子树脂转变为氯型或羟基型。

(2) 装柱

处理好的树脂加少量水搅拌后倒入色谱柱中，注意防止气泡进入。

(3) 洗脱

洗脱剂一般为水，或弱酸弱碱溶液，必要时加入少量有机溶剂。

(4) 应用

除去干扰离子，微量元素的富集、水的纯化等。

第四节 空间排阻柱色谱法 (SEC) (25min)

一、空间排阻柱色谱法又称为凝胶色谱法、分子排阻色谱法、分子筛色谱法和尺寸排阻色谱法

二、基本原理

1、分子筛效应：分子排阻色谱是根据溶质分子大小的不同即分子筛效应而进行分离的。

2、大分子的流程短，移动速度快，先流出色谱柱；小分子的流程长，移动速度慢，后流出色谱柱；而中等分子居两者之间，可使分子大小不一样的混合组分实现分离。

3、渗透系数 K ：溶胶孔穴内外同等大小的溶质分子处于扩散平衡状态。渗透系数 K 由溶质分子的体积大小与孔穴的孔径大小的相对关系决定，与流动相的种类无关。 K 越大，保留时间越长

二、凝胶的分类

三、操作方法及应用

四、小结

经典液相柱色谱的主要用途：

色谱分析前样品预处理、化学分离

熟悉各种柱的使用

掌握常用吸附剂的性质

掌握色谱条件的选择

掌握洗脱规律

第五节 薄层色谱法 (90min)

一、定义：将固定相(吸附剂)均匀地铺在具有光洁表面的薄板上形成薄层，在此薄层上进行色谱分离的方法。

薄板：玻璃、塑料薄膜、铝箔

吸附剂：硅胶、氧化铝

操作形式：平面

流动相：展开剂

操作：点样、展开

驱动力：毛细管力

分类：

1、按分离机理分：吸附、分配、离子交换、空间排阻色谱等。

2、按薄层板的分离效率不同：经典薄层色谱法和高效薄层薄层色谱法

特点：①分析时间短

②分离能力强，一次可分离多个组分

③灵敏度高

④检视方便

⑤设备简单

应用：药物的定性鉴别

一、基本原理及名词术语

1、分离过程：以吸附薄层色谱法为例

由于各组分与吸附剂具有不同的吸附能力，展开剂对各组分的溶解能力不同，即各组分有不同的吸附平衡常数，因此在展开过程中，产生差速迁移，实现分离。

2、原点、溶剂前沿、展距

3、比移值 (R_f)

4、分离的前提： k 不同

5、可用范围：0.2-0.8 最佳范围：0.3-0.5

讨 论

1、 R_f 与 K 有关，即与组分性质（溶解度）以及薄层板和展开剂的性质有关

2、色谱条件一定， R_f 只与组分性质有关，是薄层色谱基本定性参数，说明组分的色谱保留行为

3. 相对比移值 R_s

二、固定相

1、常用的固定相：硅胶、氧化铝、聚酰胺等

粒度：200~300 目

吸附剂的选择：根据样品的性质如极性、酸碱性及溶解度来选择

如：氧化铝一般适合碱性物质和中性物质的分离

硅胶适用于酸性及中性物质的分离

2、硅胶：

硅胶 H、硅胶 G、硅胶 HF254、硅胶 GF254

G：指含煅石膏 (Gypsum) 黏合剂

H：不含黏合剂

F254：含一种在 254nm 下能发出黄绿色荧光的无机荧光剂

F365：含荧光剂，365nm 紫外光照发光

含荧光剂的硅胶适用于本身不发光又无适当显色剂显色的物质

粒度：10~40 μm (250~300 目)

三、展开剂

展开剂选择：主要根据被分离物质的极性、吸附剂的活性及展开剂本身的极性来选择

四、操作方法

（一）制板

（1）载板的准备：多用玻璃板，要求表面光滑，平整清洁。

常用规格：10cm×10cm、20cm×20cm、载玻片等

（2）粘合剂：水或 0.3~0.7%CMC-Na，用量 1:3

（3）涂铺厚度：0.3mm，0.5mm

（4）活化：自然晾干后，105℃烘 1h

（5）贮备：干燥器

薄层板的铺制方法

（1）手工涂铺法

（2）机械涂铺法（半自动、全自动）

（3）烧结玻璃法

2、点样

操作要点：溶解样品的溶剂、点样量和正确的点样方法

（1）样品溶液的制备：

一般用溶解度大，低沸点、弱极性、易挥发的有机溶剂。不宜用水。

（2）器具：毛细管、微量注射器、自动点样器

（3）点样量：1~10 μl

（4）点样方法：垂直方向，不能用力太大，点样斑点直径 $\leq 2\text{mm}$

（5）点样后溶剂须挥干

3、展开

（1）展开装置：展开槽（层析缸）

（2）展开方式

a. 上行法展开、近水平展开方式 b. 单向多次展开：取展开一次后的薄层板，挥干溶剂，再用同一种展开剂，按同样的展开方向进行多次展开，以达更好的分离效果。 c. 单向多级展开：取一次展开后的薄层板，挥干溶剂，再改用另一展开剂，按同样的展开方向进行多次展开，以达更好分离效果。 对象：极性相差较大的组分 d. 双向展开：取一次展开后的薄层板，挥干溶剂，将薄层板旋转 90°，再改用另一种展开剂展开，以达更好分离效果。 对象：复杂体系中极性相差较小的组分 (3) 注意事项 a. 层析缸必须密闭良好 b. 防止边缘效应 边缘效应：同一物质的色谱斑点在同一薄层板上出现的两边缘的 R_f 值大于中间部分的 R_f 值的现象。 原因：色谱缸内溶剂蒸气未达饱和，造成展开剂的蒸发速率在薄层板两边与中间部分不等 克服办法： a. “预饱和” b. 层析缸内壁贴浸湿的滤纸条 c. 点样时不要太靠边缘 d. 在展开过程中注意恒温恒湿 温度和湿度的改变会影响 R_f 值和分离效果，降低重现性。 (4) 展开剂 对展开剂的基本要求： 不与组分或吸附剂存在化学反应 使样品各组分完全分离 使待测组分的 R_f 在 $0.3 \sim 0.5$ 展开后各斑点圆而集中，不拖尾 具有适中的沸点和小的粘度 临用前配制 (5) 展开系统的优化 展开剂的组成：单一溶剂、多元溶剂 单一溶剂：重现性好，分离能力差 多元展开剂：可改善分离效果，重现性差	
---	--

优化原则：先调整展开剂极性使待测组分 R_f 值适中，保持这个极性不变，改变展开剂的选择性，直至所有组分有合适的分离度。

4、检测

1、定位方法：日光检视

2、紫外光下检视（254 nm、365nm）

3、显色检视：利用显色剂与待测物质反应，从而显色。

3、显色检视：利用显色剂与待测物质反应，从而显色。

显色剂分类：通用型显色剂和专属型显色剂

通用型显色剂：对大部分物质均显色的试剂。如碘、硫酸乙醇等

专属型显色剂：对某个或某一类化合物显色的试剂。如茚三酮，三氯化铁乙醇液等。

六、定量分析

一、洗脱法

二、薄层扫描法（TLCS）

定义：将一定波长的单色光照射展开后的薄层板，测定薄层色谱斑点的吸收度，根据其色谱峰积分面积与待测物浓度或量成正比的定量方法。

2. 扫描条件的选择

（1）光学模式的选择

反射法：测量的是反射光的强度

透射法：测量的是透射光的强度

（2）波长模式的选择

单波长模式：使用一种波长的光束对薄层进行扫描。分为单光束及双光束两种形式。

双光束单波长系统

优点：有利于补偿由光源不稳定引起的误差

缺点：对板层不均匀造成的干扰不起作用

（3）扫描模式的选择：

A. 直线式扫描：扫描过程中，照射在薄层板的光束在板上作直线运动，光束足够大。

适用范围：均匀分布的规则斑点

缺点：光束扫描方向不同，测得的吸收值将会不同

B. 锯齿式扫描（“飞点”式扫描）：扫描过程中，照在薄层板上的光束在薄板上作锯齿形运动。光束微小

适用：斑点的形状不规则，浓度分布不均匀

优点：扫描测定值不受扫描方向和斑点形状、浓度分布的影响，结果稳定

3、定量分析方法

通常使用随行标准、外标两点法定量测定。

目的：克服板间误差，提高定量分析的准确度。

（1）外标两点法：对照品两种不同的量

四、随堂练习

布置作业：

复习本次课学习的内容

课后习题

揭阳职业技术学院

课 程 教 案（实训指导）



课程名称： 分析化学实验

授课专业： 药学

撰 写 人： 黄忻

揭 阳 职 业 技 术 学 院

实 训（验）项 目 单

编制部门：生物工程系

编制人：

编制日期：

项目编号	1	项目名 称	分析天平的称 量练习	实训班级	药 学 专 本 协 同 251、药 学 三 二 251-252	学 时	3
课程名称	分析化学实验			教材	《分析化学》，人民 卫生出版社，李维 斌、陈哲洪主编		
目的	1. 了解电子天平的构造及使用规则，学会正确使用分析天平。 2. 掌握固定质量称量法和减量称量法的操作方法，学会称量瓶与干燥器的使用。 3. 注意有效数字的正确使用，培养准确、整齐、简明记录实验原始数据的习惯。						
教学重点	1. 正确使用分析天平； 2. 固定质量称量法及减量称量法的操作方法						
教学难点	1. 电子天平的使用规则 2. 称量方法——固定质量称量法；递减称量法						
教学方法	讲授、任务驱动法、分组练习与巡回指导、问题导向法						
课程思政	基础技能的重视：强调试样称量方法的重要性，培养学生对基础实验技能的重视，这是科学实践中不可或缺的一部分。 责任感与职业道德：正确称量不仅是技术要求，也是对实验结果负责的表现，培养学生的责任感和职业道德。						
更新、补充							

删减内容		
仪器材料	仪器：电子天平，称量瓶，小烧杯 材料：Na ₂ SO ₄ (固体)	
教学过程设计		
操作原理与步骤	1、学情分析和新课导入（5 分钟） 正确而熟练地掌握试样的称量方法是分析化学实验中最基本的操作技能之一。大家通过称量练习，能巩固和拓展对相关理论知识的理解，逐渐建立起准确的“量”的概念，培养实事求是的科学态度，认真而严谨的工作作风，提高实践操作技能以及观察和分析实际问题的能力，为后续的学习和工作打下坚实的基础。 在准确称量之前首先要学会分析天平的使用，要准确快速地完成称量又不损坏天平。分析天平是分析化学中最常用的精密仪器之一。我们今天主要学习两种称量方法：固定质量称量法和减重称量法	要求 1. 称量前要认真仔细地检查天平各部件的位置是否正常，干燥剂是否合格； 2. 读数时应将天平侧门关闭。正确读数，数据应读准至以克为单位的小数点后第四位； 3. 分析天平上称量的所有数据要及时、准确地记录在原始记录本上，不能随意涂改、丢失； 4. 取用称量批瓶时戴上干燥、洁净的手套，不能用手直接拿称量瓶，以免产生称量误差； 5. 要爱护天平，操作时应做到轻、慢、稳。称量结束时应该检查天平盘或底板
	2、新课内容（105 分钟） 2.1 实训原理（5min） 分析天平是根据杠杆原理设计而成的，每一项定量分析工作都直接或间接地需要使用分析天平，常用的分析天平有阻尼天平、半自动电光天平、全自动电光天平、单盘电光天平、微量天平和电子天平等。 电子天平根据电磁力平衡原理直接称量。其特点是性能稳定、操作简便、称量速度快、灵敏度高。能进行自动校正、去皮及质量电信号输出。	
	2.2 实验方法与步骤讲解（15min）	
	1. 天平检查：	
	(1) 取下天平罩，叠好后平放在天平箱的右后方台面上或天平箱的顶上。	

(2) 查看水平仪,如不水平,通过水平调节脚调至水平。 (3) 预热,接通电源,预热 60min,待天平显示屏出现稳定的 0.0000g,即可进行称量。若天平显示不在零状态,可按“TAR”键,使天平显示回零。 2. 固定质量称量练习:用于称量指定质量的试样。如称量基准物质,来配制一定浓度和体积的标准溶液。 要求:试样不吸水,在空气中性质稳定,颗粒细小(粉末)。 (1) 双手戴上手套,将洁净、干燥的小烧杯轻放在称量盘中央,关上天平门,待显示平衡后,按“TAR”键扣除容器质量并显示零点。 (2) 打开天平门,用牛角勺将试样缓缓加入烧杯中,直至显示屏出现所需质量数,停止加样并关上天平门,此时显示屏显示的数据即是实际所称的质量。 (3) 精密称取约 0.5g (0.49-0.51g)、0.3g (0.29-0.31g)、0.1g (0.09-0.11g) 各三份试样于小烧杯中。按下列格式做好记录和报告: 表 1 直接称量法称量结果 日期: <table><tr><th>质量/g</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th></tr><tr><td>m_1/g</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>m_2/g</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>m_3/g</td><td></td><td></td><td></td></tr></table> 3. 递减称量练习: (1) 双手戴上干净、干燥的手套,取一干净、干燥的称量瓶,装入 Na2SO4 (或其他粉末状试样),约至称量瓶的 2/3 左右。将称量瓶放于天平秤盘上,在天平上称得质量为 m_1g,取出称量瓶倾斜,用瓶盖轻敲瓶口,使粘在瓶口的试样落下,同时将称量瓶慢慢直立,然后盖好瓶盖。再称称量瓶质量为 m_2g,两次质	质量/g	1	2	3	m_1/g				m_2/g				m_3/g				是否清洁,仪器使用记录。
质量/g	1	2	3														
m_1/g																	
m_2/g																	
m_3/g																	

	量之差，就是倒入容器中的第一份试样的质量。按上述方法可连续称取多份试样。 第一份试样质量=$m_1 - m_2$ 第二份试样的质量=$m_2 - m_3$ 第三份试样的质量=$m_3 - m_4$ (2) 精密称取约 0.5g (0.45-0.55g)、0.3g (0.27-0.33g)、0.12g (0.10-0.13g) 各 3 份试样于小烧杯中，按表 1 格式做好记录和报告。 <table border="1"> <thead> <tr> <th>称量瓶和试样的质量 (g)</th><th>试样序号</th><th>试样质量 (g)</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$m_1 =$</td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>$m_2 =$</td><td>1</td><td>$m_1 - m_2 =$</td></tr> <tr> <td>$m_3 =$</td><td>2</td><td>$m_2 - m_3 =$</td></tr> <tr> <td>$m_4 =$</td><td>3</td><td>$m_3 - m_4 =$</td></tr> </tbody> </table> 2.3 老师演示 (15min) 2.4 学生独立操作，指导教师查看每位学生的步骤，帮助做错的学生纠正过来。(80min) 3、小结 (10 分钟) 4、布置复习思考题 (5 分钟) (1) 直接称量法和递减称量法各有何优缺点？各适用于何种试样的称量？ (2) 在实验中记录应准至几位，为什么？	称量瓶和试样的质量 (g)	试样序号	试样质量 (g)	$m_1 =$			$m_2 =$	1	$m_1 - m_2 =$	$m_3 =$	2	$m_2 - m_3 =$	$m_4 =$	3	$m_3 - m_4 =$	
称量瓶和试样的质量 (g)	试样序号	试样质量 (g)															
$m_1 =$																	
$m_2 =$	1	$m_1 - m_2 =$															
$m_3 =$	2	$m_2 - m_3 =$															
$m_4 =$	3	$m_3 - m_4 =$															
课外作业	总结实验数据，撰写实验报告																
课后体会	分析化学是一门基础学科，好的实验习惯的养成源于日常的实训锻炼，因此必须给学生演示正确的实验操作以及过程中的注意事项及细节，过程中重视对错误操作的纠正。																

实训（验）报告

评语							成绩	
							学时	
教师签字 日期								
姓名		学号		班级		组别		
项目编号.		项目名称						
课程名称				教材				
一、实训目的								
二、实验步骤								

续上表

三、结果记录与分析

1. 结果记录

2. 结果分析

四、思考题

1. ****

2. ****

3. ****

揭 阳 职 业 技 术 学 院

实 训（验）项 目 单

编制部门：生物工程系

编制人：黄忻

编制日期：

项目 编号	2	项目 名称	滴定分析仪器的 基本操作练习	实训班级	药学专 本协同 251、药 学三二 251-252	学 时	3
课程 名称	分析化学实验			教材	《分析化学》， 人民卫生出版 社，李维斌、陈 哲洪主编		
目的	1. 学习、掌握滴定分析常用仪器的洗涤及准备； 2. 初步掌握滴定分析基本操作； 3. 通过练习滴定操作，初步掌握甲基橙、酚酞指示剂确定终点； 4. 一定浓度溶液的配制						
教学 重点	1. 容量瓶的基本操作 2. 滴定管的洗涤、调零，滴定管体积读数及滴定管的正确使用； 3. 滴定管的正确操作。						
教学 难点	1. 容量瓶定容的操作 2. 滴定管的读数 3. 滴定终点的判断						
教学 方法	讲授、任务驱动法、分组练习与巡回指导、问题导向法						
课程 思政	1. 团队协作精神：在实验中安排小组合作，让学生在团队中学习如何协作、交流和解决问题，培养他们的团队协作精神和集体主义意识。 2. 辩证唯物主义和科学方法论：在实验教学中，通过分析实验条件之间的内在联系						

	和量变与质变的关系，引导学生理解马克思主义哲学思想，培养他们的辩证思维能力	
更新、补充删减内容		
仪器材料	仪器：酸式滴定管（50mL），碱式滴定管（50mL），锥形瓶（250mL），小烧杯，腹式吸管（20mL）、移液管（10mL），容量瓶（250mL），洗耳球，烧杯，洗瓶，滴管，玻璃棒 材料：HCL（0.1mol/L），NaOH（0.1mol/L），甲基橙指示剂（1g/L），酚酞指示剂（10g/L），洗液，硫酸铜	
教学过程设计		
操作原理与步骤	1、学情分析和新课导入（5 分钟） 在课堂上我们已经学习了酸碱滴定分析法，滴定分析法是化学分析中主要的定量分析方法，该法具有准确度高，能满足常量分析的要求：操作简便、快速，因此滴定分析法在生产实践和科学研究广泛应用。所以，我们今天的实验内容是滴定分析仪器的基本操作和一定浓度溶液的配制。 2、新课内容（120 分钟） 2.1 实训原理（5min） 正确使用各种滴定分析器皿，不仅是获取准确测量数据以保证良好分析结果的前提，而且是培养规范滴定操作技能及动手能力的重要手段。必须按照“滴定分析常用器皿及操作”规定进行滴定管的操作，并练习滴定操作及滴定终点的判定。 2.2 实验方法与步骤讲解（15min） 1. 常用器皿的洗涤： 按照“滴定管分析仪器及使用方法”规定，洗涤滴定管、量瓶、移液管等仪器，备用。	要求 1. 滴定管不可用非专用毛刷或粗糙物品擦洗内壁，以免造成内壁划痕，容量不准。每次用毕应及时用自来水冲洗、倒挂，自然沥干； 2. 滴定管装溶液时，滴定液要直接从试剂瓶倒入滴定管内，不能经过其他容器转移，以免污染滴

2. 量瓶使用练习: (1) 计算应该称取的 CuSO_4 固体的质量。双手戴上干净、干燥的手套, 将洁净、干燥的小烧杯轻放在称量盘中央, 关上天平门, 待显示平衡后, 按“TAR”键扣除容器质量并显示零点。 (2) 打开天平门, 用牛角勺将试样缓缓加入烧杯中, 直至显示屏出现所需质量数, 停止加样并关上天平门, 此时显示屏显示的数据即是实际所称的质量, 记录所称取的试样的质量为 m_1。 (3) 在烧杯加入适量的纯化水将试样溶解之后玻棒引流转移入 100ml 的容量瓶中, 用少量纯化水润洗烧杯及玻棒, 转移合并到容量瓶中, 同样操作 3 次, 纯化水定容至 100ml。 3. 移液管使用练习: 用移液管精密量取上述 CuSO_4 溶液 25mL 于锥形瓶中, 移取 3-6 份, 直至熟练。 4. 滴定管的基本操作及终点判断练习: (1) 以酚酞为指示剂, 用 0.1mol/L NaOH 滴定液滴定 HCL 溶液: 用 0.1mol/L NaOH 滴定液润洗碱式滴定管, 再装至超过“0”标线, 除气泡, 调零。用移液管移取 20.00mL 待测 HCL 溶液于洁净的 250mL 锥形瓶中, 加入 2 滴酚酞指示剂 (变色范围 pH8.0 (无色)-9.6 (红色)) , 滴定至被测溶液由无色变为浅粉红色 30s 内不褪色为终点。记录消耗的 NaOH 滴定液体积, 读数精确至 0.01mL。平行测定三次, 计算 HCL 溶液的浓度。		定液或影响滴定液的浓度; 3. 注意近终点时, 滴定液应逐滴或半滴加入, 滴定管靠在锥形瓶内壁上的滴定液可用洗瓶中纯化水淋洗下去。 4. 每次滴定完毕, 必须等 1-2min, 待内壁溶液完全流下时再读数, 每次滴定时的初读数和末读数必须由一人读取, 以减少误差;																												
<table><tr><td colspan="2">实验次数</td><td>1</td><td>2</td><td>3</td></tr><tr><td colspan="2">被测溶液 HCl 的体积 V (ml)</td><td>20.00</td><td>20.00</td><td>20.00</td></tr><tr><td rowspan="3">NaOH 滴定液的体积 V (ml)</td><td>$V_{\text{末}}$</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>$V_{\text{初}}$</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>$V_{\text{消耗}}$</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td colspan="2">C_{HCl} (mol/L)</td><td></td><td></td><td></td></tr></table>		实验次数		1	2	3	被测溶液 HCl 的体积 V (ml)		20.00	20.00	20.00	NaOH 滴定液的体积 V (ml)	$V_{\text{末}}$				$V_{\text{初}}$				$V_{\text{消耗}}$				C_{HCl} (mol/L)					
实验次数		1	2	3																										
被测溶液 HCl 的体积 V (ml)		20.00	20.00	20.00																										
NaOH 滴定液的体积 V (ml)	$V_{\text{末}}$																													
	$V_{\text{初}}$																													
	$V_{\text{消耗}}$																													
C_{HCl} (mol/L)																														

	$\bar{C}_{\text{HCl}} \text{ (mol/L)}$ (2) 以甲基橙为指示剂, 用 0.1mol/LHCL 滴定液滴定 NaOH 溶液: 用 0.1mol/LHCL 滴定液润洗酸式滴定管, 再装至超过“0”标线, 除气泡, 调零。用移液管移取待测 NaOH 溶液 20.00mL, 放入锥形瓶中, 加 1 滴甲基橙指示剂(变色范围 pH3.1(红)-4.4(黄)), 用滴定管中的 HCL 滴定液滴定至橙色, 记录消耗的 HCL 滴定液的体积。平行测定三次, 计算 NaOH 溶液的浓度。2.3 老师演示 (20min) 2.3 学生独立操作, 指导教师查看每位学生的步骤, 帮助做错的学生纠正过来。(80min) 3、小结 (5 分钟) 4、布置复习思考题 (5 分钟) (1) 锥形瓶及量瓶用前是否需要烘干, 是否需用待测溶液润洗? (2) 精密量取 (移取) 溶液体积 (mL) 应记录至小数点后第几位?	
课外作业	总结实验数据, 撰写实验报告	
课后体会	在同学们的实验过程中, 要注意其对定容时弯月面与刻度线相切的观察, 以及滴定过程中滴定速度的控制, 终点读数的标准。	

实训（验）报告

评语						成绩	
						学时	
教师签字		日期					
姓名		学号		班级		组别	
项目编号.		项目名称					
课程名称				教材			
一、实训目的 二、实验步骤							

续上表

三、结果记录与分析

1. 结果记录

2. 结果分析

四、思考题

1. ****

2. ****

3. ****

揭 阳 职 业 技 术 学 院

实 训（验）项 目 单

编制部门：生物工程系

编制人：黄忻

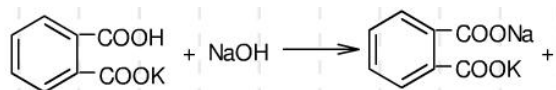
编制日期：

项目编号	3	项目名称	NaOH 标准溶液 (0.1mol/L) 的配制与 标定	实训班级	药学专本 协同 251、 药学三二 251-252	学时	3
课程名称	分析化学实验			教材	《分析化学》，人民 卫生出版社，李维斌、 陈哲洪主编		
目的	1. 学习、掌握用基准物质标定标准溶液浓度的方法； 2. 掌握滴定管的滴定操作和使用酚酞指示剂判断滴定终点； 3. 熟练掌握 NaOH 滴定液浓度的计算方法；						
教学重点	1. 基准物质标定标准溶液浓度； 2. 滴定管的滴定操作和使用酚酞指示剂判断滴定终点。						
教学难点	1.NaOH 标准溶液的配制 2. NaOH 滴定液浓度的计算方法						
教学方法	讲授、任务驱动法、分组练习与巡回指导、问题导向法						
课程思政	精益求精的工匠精神：通过精确的配制和标定操作，让学生体会精益求精的工匠精神，鼓励他们追求卓越、注重细节。 法律意识与规范操作：在实验中强调遵守实验室安全规程和操作规程，培养学生的法律意识和规范意识，确保实验安全。						
更新、补充删减内容							
仪器材料	仪器：称量瓶，酸碱两式滴定管（50mL），锥形瓶（250mL），小烧杯，万分之一分析天平、洗瓶等。						

	材料：NaOH（AR），邻苯二甲酸氢钾（基准试剂），酚酞指示剂（0.1%乙醇溶液）、蒸馏水（煮沸放凉）煮沸放凉	
	教学过程设计	
操作原理与步骤	1、学情分析和新课导入（5 分钟） 师生探讨，教师提出以下问题，学生回答 ①要配制一瓶标准溶液，你怎样来做？ 答：有两种，直接配制法和间接配制法。 ②怎样来配制氢氧化标准溶液？原因是什么？ 答：饱和溶液稀释法。 ③实验室是如何来标定氢氧化钠溶液？ 答：基准物质标定法。 ④那些基准试剂可以标定氢氧化钠溶液？ 答：常用的有邻苯二甲酸氢钾和草酸。 ⑤基准试剂邻苯二甲酸氢钾和草酸比较有哪些优点？ 答：邻苯二甲酸氢钾好分子量越大越好，邻苯二甲酸氢钾 204.22，基准乙二酸 125.07，这样称取基准物时邻苯二甲酸氢钾的用量大，造成的称量误差小，所以标定后的浓度更准确。基准乙二酸保存时可能失水，影响物质的量。邻苯二甲酸氢钾与氢氧化钠反应是 1：1 的反应，好计算基准乙二酸是 2：1，相对来说不如 1:1 的直观好算。 2、新课内容（110 分钟） 2.1 实训原理（5min） 1. 固体氢氧化钠具有很强的吸湿性，且易吸收空气中的水分和二氧化碳，因而常含有 Na_2CO_3，且含少量的硅酸盐、硫酸盐和氯化物，因此不能直接配制成准确浓度的溶液，而只能配制成近似浓度的溶液，然后用基准物质进行标定，以获得准确浓度。 由于氢氧化钠溶液中碳酸钠的存在，会影响酸碱	要求 1. 标定氢氧化钠滴定液时，酚酞作指示剂，滴定至微红色；半分钟不褪色为终点。时间长红色褪去，是因为溶液吸收了空气中的二氧化碳，使溶液 pH 下降所致。 2. 要控制好终点时 1 滴或半滴滴定液的加入，这是滴定成功的关键。

滴定的准确度，在精确的测定中应配制不含 Na_2CO_3 的 NaOH 溶液并妥善保管。

用邻苯二甲酸氢钾标定氢氧化钠溶液的反应式为：



由反应可知， 1mol ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 与 1mol (NaOH) 完全反应。到化学计量点时，溶液呈碱性， pH 值约为 9，可选用酚酞作指示剂，滴定至溶液由无色变为浅粉色，30s 不褪即为滴定终点。

2.2 实验方法与步骤讲解（15min）

1. NaOH 标准溶液（ 0.1mol/L ）的标定：

精密称取在 $105-110^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的基准物邻苯二甲酸氢钾约 0.6g ，置锥形瓶中，加新煮沸放冷的蒸馏水 50mL ，小心振摇使之完全溶解，加酚酞指示剂 2 滴，用 NaOH （ 0.1mol/L ）滴定溶液至淡红色，且 30s 不褪色为终点。平行测定三次，记录消耗的 NaOH 溶液的体积。根据邻苯二甲酸氢钾的重量和所消耗的 NaOH 溶液的体积（ mL ），按下式计算 NaOH 标准溶液浓度（ $M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}=204.2$ ）和相对平均偏差及相对标准偏差。

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \times 1000}{V_{\text{NaOH}} \cdot M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)}$$

式中 $c(\text{NaOH})$ —— NaOH 标准溶液的浓度， mol/L ；

$m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ —— 邻苯二甲酸氢钾的质量， g ；

$M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ —— 邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量， g/mol ；

$V(\text{NaOH})$ —— 滴定时消耗 NaOH 标准溶液的体积， L ；

2.3 老师演示（15min）

2.4 学生独立操作，指导教师查看每位学生的步骤，

	帮助做错的学生纠正过来。(75min) 3、小结(10 分钟) 4、布置复习思考题(5 分钟) (1) 氢氧化钠滴定液的浓度是否必须准确到小数点后第 4 位? (2) 待标定的氢氧化钠溶液在装入滴定管前, 为什么要用少量的此溶液润洗 2-3 遍?	
课外作业	总结实验数据, 撰写实验报告	
课后体会	巡视指导学生, 并对学生中出现的错误操作进行纠正。解答学生在操作过程中发现的问题, 对次数出现较多的问题进行补充讲解。记录评价各组表现, 表现好的组加平时分加强同学们的积极性与参与性。	

实训（验）报告

评语						成绩	
						学时	
		教师签字		日期			
姓名		学号		班级		组别	
项目编号.		项目名称					
课程名称				教材			
一、实训目的							
二、实验步骤							

续上表

三、结果记录与分析

1. 结果记录

2. 结果分析

四、思考题

1. ****

2. ****

3. ****

揭 阳 职 业 技 术 学 院

实 训（验）项 目 单

编制部门：生物工程系

编制人：黄忻

编制日期：

项目 编号	4	项目名称	0.1mol/L 碘标准溶 液（0.05mol/L I ₂ ） 的配制与标定	实训 班级	药学专本协同 251、药学三二 251-252	学 时	3
课程 名称	分析化学实验			教材	《分析化学》，人民卫 生出版社，李维斌、陈 哲洪主编		
目的	1. 掌握碘标准溶液的配制与标定方法； 2. 熟悉淀粉指示剂指示终点的原理及方法； 3. 了解间接碘量法的操作过程及注意事项。						
教学 重点	1. 熟练掌握碘标准溶液的配制和标定； 2. 掌握淀粉指示剂的配制方法						
教学 难点	1. 碘标准溶液的配制 2. 标准硫代硫酸钠标定碘溶液浓度						
教学 方法	讲授、任务驱动法、分组练习与巡回指导、问题导向法						
课程 思政	创新意识与科学探究：鼓励学生在实验中发现问题的、提出假设、设计实验、得出结 论，培养他们的科学探究能力和创新意识。						
更 新、 补充 删减 内容							
仪器	仪器：酸碱两式滴定管（25ml），锥形瓶（250ml），移液管（20ml），量筒（100ml），						

材料	烧杯（100ml），棕色瓶（500ml） 材料：碘（分析纯），碘化钾（分析纯），浓盐酸，淀粉指示剂（5%水溶液），Na ₂ S ₂ O ₃ 标准溶液（0.1mol/L）	
教学过程设计		
操作原理与步骤	1、学情分析和新课导入（5 分钟） 大家已经学习过氧化还原滴定法的理论课内容，本次实训是运用碘量法的原理标定碘标准溶液。大家还记得碘液的配制需要注意哪些方面吗？碘的溶解度怎么样？需要加入什么助溶剂去加大碘的溶解度？碘量法是采用什么指示剂指示终点？指示剂跟我们之前做过的实验加入的时机一样吗，如果不一样，是因为什么？ 2、新课内容（110 分钟） 2.1 实训原理（5min） 1. 25℃时 100ml 水能溶解 0.0035g 碘。除了很小的溶解度，水溶液中碘还具有可观的蒸气压，因此操作时由于碘挥发会引起浓度的稍微降低。故碘标准溶液多采用间接法配制。 2. 通过将碘溶解于碘化钾的水溶液中可以克服上述两个困难。碘化钾的水溶液浓度越高，碘的溶解度越大。碘溶解度增加是由于三碘负离子的形成：$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$ 3. 碘标准溶液可用标准硫代硫酸钠溶液来标定： $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$ 从已知的硫代硫酸钠溶液浓度可计算碘溶液的浓度： $c_{I_2} = \frac{(cV)_{Na_2S_2O_3}}{2V_{I_2}} \qquad C_{Na_2S_2O_3}=0.1mol/L$ 2.2 实验方法与步骤讲解（15min） 1. 碘标准溶液的制备（0.1mol/L） 称取 9g 碘化钾（分析纯）于 10ml 水中。在台称上用	要求 1. 碘必须溶解在浓碘化钾溶液中，然后再稀释。 2. 碘溶液腐蚀橡胶，因此应使用带玻璃活塞的酸式滴定管盛碱液。 3. 在制备硫代硫酸钠溶液的过程中加入了少量的碳酸钠。然而由于在使用碘的滴定中不容许有碱的存在，须向碱溶液中加入一些盐酸。同时为避免碘酸钾的干扰，加酸也是必要的。这样少量存在的 KIO₃ 杂质在标定前还原为 I₂。

	烧杯称大约 3.5g 碘（分析纯），将其转移至上述浓的碘化钾溶液中，振摇至所有碘溶解后，加一滴盐酸，然后用蒸馏水稀释至 250ml。保存在带玻璃塞的棕色瓶中，置于阴凉处。 2. 碘标准溶液的标定（0.1mol/L） 准确移取 20.00ml 碘溶液于一 250mL 锥形瓶中，加 100mL 蒸馏水，用 Na₂S₂O₃ 标准溶液（0.1mol/L）滴定至溶液呈浅黄色。加入淀粉指示剂 3mL，继续用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定使溶液恰好呈无色。平行操作 3 次，记录所消耗 Na₂S₂O₃ 标准溶液的体积。计算碘标准溶液的浓度。 2.3 老师演示（15min） 2.4 学生独立操作，指导教师查看每位学生的步骤，帮助做错的学生纠正过来。（80min） 3、小结（10 分钟） 5、布置复习思考题（5 分钟） （3）配制 I₂ 溶液时为什么要加 KI？是否可以将称得的 I₂ 和 KI 一次加入 1000ml 水再搅拌？ （4）配制碘滴定液时为什么要加 3 滴盐酸？	
课外作业	总结实验数据，撰写实验报告	
课后体会	实验过程中学生在平行实验中对近终点颜色判断不一致容易引起结果出现较大的误差，并且数据的精密度不好，因此在实验指导中应当强调近终点颜色判断。	

续上表

三、结果记录与分析

1. 结果记录

2. 结果分析

四、思考题

1. ****

2. ****

3. ****

揭 阳 职 业 技 术 学 院

实 训（验）项 目 单

编制部门：生物工程系

编制人：黄忻

编制日期：

项目 编号	5	项目 名称	维生素 C 原料 药含量测定	实训班级	药学专 本协同 251、药 学三二 251-252	学 时	3
课程 名称	分析化学实验			教材	《分析化学》， 人民卫生出版 社，李维斌、陈 哲洪主编		
目的	1. 掌握直接碘量法测定 Vc 的原理及其操作； 2. 掌握维生素 C 的测定方法。						
教学 重点	1. 维生素 C 含量的测定方法； 2. 维生素 C 含量的计算。						
教学 难点	1.维生素 C 供试品配制 2. 维生素 C 含量的计算						
教学 方法	讲授、任务驱动法、分组练习与巡回指导、问题导向法						
课程 思政	健康中国与社会 责任：通过介绍维生素 C 对人体健康的重要作用，如促进胶原合成、增强免疫力等，培养学生对健康中国战略的认识和责任感，激发他们为提高国民健康水平贡献力量的意识。						
更 新、 补充 删减							

内容		
仪器材料	仪器：锥形瓶（250mL），酸式滴定管（50mL），小烧杯，量筒（100mL），万分之一分析天平，十万分之一分析天平 材料：维生素 C（原料药），0.05mol/L I2 滴定液，稀醋酸（2mol/L），淀粉指示剂	
教学过程设计		
操作原理与步骤	1、学情分析和新课导入（10 分钟） 1934 年 4 月 3 日年，美国教授查尔斯•葛兰•金首先分离出人体必需的维生素 C，从此人类逐渐远离败血症的折磨，所以在医药上常把维生素 C 叫做抗坏血酸(ascorbic acid)。维生素 C，无色晶体，是一种水溶性的六碳多羟基内酯化合物，具有很强的还原性，广泛存在于植物组织中，新鲜的水果、蔬菜，特别是枣、辣椒、苦瓜、柿子叶、猕猴桃、柑橘等食品中含量尤为丰富。维生素 C 在人体内影响胶原蛋白的形成，并且有解毒作用，另外参与多种氧化还原反应、羟化反应，还有防止贫血、可改善过敏体质以及刺激免疫系统的作用，是人体不可缺少的物质。因此准确测定维生素 C 的含量，对饮食健康、医疗保健都具有十分重要的意义。那么，今天我们就来学习维生素含量的测定。根据我刚才对维生素 C 的一些介绍，对于本次的实验的方法，大家有没有一些想法？大家想一想维生素 C 和 I₂ 的性质，我刚刚介绍过维生素 C 有极强的还原性，而我们又知道 I₂ 具有氧化性，因此我们可以用已知浓度的 I₂ 溶液来滴定含量未知的维生素 C 溶液，维生素 C 和 I₂ 之间的氧还原反应定量进行，再者我们选择淀粉溶液作指示剂，滴定终点时变色明显，所以我们可以用直接碘量法来测定维生素 C 的含量，最后根据滴定终点时消耗的 I2 溶液的体积就可以计算求得维生素 C 的含量。 2、新课内容（110 分钟） 2.1 实训原理（10min） 维生素 C（Vc）又称抗坏血酸，分子式 $C_6H_8O_6$，分子量	要求 1. 碘必须溶解在浓碘化钾溶液中，然后再稀释。 2. 碘溶液腐蚀橡胶，因此应使用带玻璃活塞的酸式滴定管盛碱液。 3. 在制备硫代硫酸钠溶液的过程中加入了少量的碳酸钠。然而由于在使用碘的滴定中不容许有碱的存在，须向碱溶液中加一些盐酸。同时为避免碘酸钾的干扰，加酸也是必要的。这样少量存在的 KI03 杂质在标定前还原为 I₂。

	176.1232/g • mol⁻¹。Vc 具有还原性，可被 I₂ 定量氧化，因而可用 I₂ 标准溶液直接滴定。其滴定反应式为： $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{HI}$ 由于 Vc 的还原性很强，较易被溶液和空气中的氧氧化，在碱性介质中这种氧化作用更强，因此滴定宜在酸性介质中进行，以减少副反应的发生。考虑到 I⁻ 在强酸性溶液中也易被氧化，故一般选在 pH=3~4 的弱酸性溶液中进行滴定。 2.2 实验方法与步骤讲解（10min） 1. 维生素 C 的称取。准确称取粉末约 0.6g（三份）。置于锥形瓶中，操作一定要快，加 50mL 蒸馏水稀释，马上进行下一步滴定。（若颜色太深可加蒸馏水稀释） 2. 维生素 C 的测定。向锥形瓶中加入 10mL 2mol/LHAc 溶液，2mL 淀粉溶液，立即用标准碘液（酸式滴定管）进行滴定至溶液刚好呈现蓝色，30s 内不褪色即为终点。记下体积，平行滴定三次，，计算 Vc 的含量。 2.3 老师演示（15min） 2.4 学生独立操作，指导教师查看每位学生的步骤，帮助做错的学生纠正过来。（80min） 3、小结（10 分钟） 6、布置复习思考题（5 分钟） （5）配制 I₂ 溶液时为什么要加 KI？是否可以将称得的 I₂ 和 KI 一次加入 1000ml 水再搅拌？ （6）配制碘滴定液时为什么要加 3 滴盐酸？	
课外作业	1. 总结实验数据，撰写实验报告 2. 请查阅资料还有没有其他方法测定制剂中维生素 C 的含量	
课后体会	维生素 C 由于还原性强，在配制过程中容易被氧气氧化，导致测定结果偏低。实验中要提醒同学们注意配制速度，并且每滴定完一份再去配制下一份。	

实训（验）报告

评语						成绩	
						学时	
		教师签字	日期				
姓名		学号		班级		组别	
项目编号.		项目名称					
课程名称				教材			
一、实训目的							
二、实验步骤							

续上表

三、结果记录与分析

1. 结果记录

2. 结果分析

四、思考题

1. ****

2. ****

3. ****

揭 阳 职 业 技 术 学 院

实 训（验）项 目 单

编制部门：生物工程系

编制人：黄忻

编制日期：

项目 编号	6	项目名称	维生素 B ₁₂ 注射液定性鉴别和含量测定	实训班级	药学专 本协同 251、药 学三二 251-252	学 时	3
课程 名称	分析化学实验			教材	《分析化学》， 人民卫生出版 社，李维斌、陈 哲洪主编		
目的	1. 掌握紫外-可见分光光度计的使用方法； 2. 掌握维生素 B ₁₂ 注射液的鉴别和含量测定的原理及方法； 3. 掌握用吸光系数法定量测定维生素 B ₁₂ 注射液含量的方法；						
教学 重点	1. 紫外分光光度计的构造及使用方法； 2. 维生素 B ₁₂ 注射液的鉴别和含量测定的原理及方法。						
教学 难点	1.紫外-可见分光光度计的使用方法 2. 维生素 B ₁₂ 注射液的鉴别和含量测定的原理及方法						
教学 方法	讲授、任务驱动法、分组练习与巡回指导、问题导向法						
课程 思政	法律意识与规范操作：强调遵守实验室安全规程和化学品管理法规，培养学生的法律意识和规范操作的习惯。						
更 新、 补充							

删减内容		
仪器材料	仪器：紫外-可见分光光度计，1cm 石英比色杯，容量瓶，移液管。 材料：维生素 B12 注射液, 纯化水	
教学过程设计		
操作原理与步骤	1、学情分析和新课导入（10 分钟） 先强调维生素 B₁₂ 的重要性——常用于治疗贫血症，还可对神经炎有一定的疗效。那么我们如何检测某种药物含有维生素 B₁₂？若有，含量是多少呢？这节课我们就利用紫外-可见分光光度计对维生素 B₁₂ 注射液进行定性鉴别和定量分析 2、新课内容（110 分钟） 2.1 实训原理（10min） 1. 紫外分光光度法仍然是基于 Lambert—Beer 定律： A = k • c • b 其中 k 为吸光系数。在条件改变时，吸光系数 k 可以用摩尔吸光系数 ε 或比吸光系数 代替。 2. 维生素 B₁₂ 是含有 Co 的有机化合物，为深红色结晶或结晶性粉末。其注射液在 278±1nm、361±1nm、550±1nm 波长处有最大吸收。 3. 通过对最大吸收峰处吸光度比值的计算，可对其进行定性鉴定。中华人民共和国药典 2000 版规定维生素 B12 的定性鉴定标准为： $\frac{E_{1cm}^{1\%} 361nm}{E_{1cm}^{1\%} 278nm} = \frac{A_{361}}{A_{278}} = 1.70 \sim 1.88$ $\frac{E_{1cm}^{1\%} 361nm}{E_{1cm}^{1\%} 550nm} = \frac{A_{361}}{A_{550}} = 3.15 \sim 3.45$ 2.2 实验方法与步骤讲解（10min） 1. 维生素 B₁₂ 的定性鉴别： （1）参看紫外—可见分光光度计仪器简介和使用操作部分，熟	要求 1. 本实验使用吸光系数法定量，仪器的波长精度对测定结果的影响较大。由于仪器的波长精度可能存在误差，因此测定前，应先在仪器上找出 278nm ± 1nm 、 361nm ± 1nm 和 550nm±1nm 三个最大吸收峰的确切波长位置； 2. 本实验用吸光系数法测定维生素 B12 注射液的浓度，实际工作中，如有合适的标准对照品，多用工作曲线法定量；

	悉其性能和操作方法。接通电源，打开仪器，预热 20min。 (2) 精密吸取一定量维生素 B₁₂ 注射液，按照标示含量，用蒸馏水准确稀释一定倍数，使稀释后试样溶液的浓度为 25 μg/mL。 将稀释后的试样溶液和参比溶液（纯化水）分别置于 1cm 比色杯中，按照紫外-可见分光光度计操作规程，分别在 278nm, 361nm 和 550nm 处测定其吸光度。 2. 维生素 B₁₂ 注射液含量： 将 361nm 波长处的吸光度代入计算公式，计算维生素 B₁₂ 稀释溶液的浓度： $C_{B_{12}} (\mu g/mL) = A_{\text{样}} \times 48.31$ 2.3 老师演示 (15min) 2.4 学生独立操作，指导教师查看每位学生的步骤，帮助做错的学生纠正过来。(80min) 3、小结 (10 分钟) 4、布置复习思考题 (5 分钟) (1) 紫外—可见分光光度计测定维生素 B12 含量及定性鉴定的原理是什么？ (2) 用吸收系数法进行定量分析的优缺点是什么？？	
课外作业	总结实验数据，撰写实验报告	
课后体会	1. 强调调整一次波长均需要用空白重新调整 100%透光率。 2. 开关比色皿暗箱时，动作要轻。 3. 若吸光度值大于 0.8，需把待测试液稀释，使吸光度值在 0.2~0.7 范围内。 4. 比色皿的光面只可能用擦镜纸擦拭，并只能顺一个方向擦拭。 5. 不要在仪器上方倾倒测试样品，以免样品污染仪器表面，损坏仪器。 6. 一定要将比色皿外部所沾样品擦干净，才能放进比色皿架进行测定。	

实训（验）报告

评语						成绩	
						学时	
		教师签字		日期			
姓名		学号		班级		组别	
项目编号.		项目名称					
课程名称				教材			
一、实训目的							
二、实验步骤							

续上表

三、结果记录与分析

1. 结果记录

2. 结果分析

四、思考题

1. ****

2. ****

3. ****

