

分析化学知识内容的模块化功能划分

陶然*, 赵文秀, 董树国, 白羽

吉林医药学院药学院, 吉林 吉林 132013

摘要: 将分析化学的理论与实验教学相统一, 对其知识内容进行模块化构建。因为定量分析化学的核心任务是“量”的分析, 围绕这个核心将其分为条件控制与定量计算两大板块。条件控制是定量分析的前提保证, 可划分为基础理论研究和实际操作技术两部分。定量计算获得结果则是分析化学的最终目的, 其划分为结果计算和结果评价两部分。经过模块化功能划分, 分析化学知识结构构架清晰, 具有纵向层次性、横向类比性, 有助于培养学生归纳、总结知识和分析、解决问题的能力, 使学生不仅能够较好地掌握知识内容, 而且能够提升自主学习能力, 最终实现终身学习。

关键词: 分析化学; 模块化; 条件控制; 定量计算

中图分类号: G64; O65

Modularization of the Knowledge of Analytical Chemistry According to the Function

TAO Ran*, ZHAO Wenxiu, DONG Shuguo, BAI Yu

College of Pharmacy, Jilin Medical University, Jilin 132013, Jilin Province, P. R. China.

Abstract: This paper will integrate the theoretical teaching with the laboratory teaching by modular constructing of the knowledge content. Because the core task of quantitative analytical chemistry is the analysis of quantity, it is divided into condition controlling and quantitative calculation. The condition control is the premise for the quantitative analysis. This part is divided into theoretical study and practical techniques. The ultimate goal of the quantitative analysis is to obtain the results. The quantitative calculation is divided into two parts, results calculation and evaluation. After modularization according to the function, the knowledge structure of analytical chemistry is made clear, and has vertical hierarchical and horizontal comparability, which will foster students' ability to make a summary of knowledge, analyze and solve problems. In such a way, students can not only grasp knowledge content, but also improve autonomous learning ability, and finally realize learning for life.

Key Words: Analytical chemistry; Modularization; Condition controlling; Quantitative calculation

分析化学是一门发展并运用各种方法、仪器及策略以在时空的维度里获得有关物质组成及性质的信息的一门科学^[1], 分析化学发展日新月异, 并且不断与其他学科相互交叉、渗透, 已成为药学、食品科学、医学检验、预防医学等专业的一门极为重要的专业基础课。

1 教学中的问题

分析化学的发展历程决定了它是一门理论与实验并重的化学学科, 在按照传统的四大滴定、误差与分析数据处理的教学过程中, 学生直观感受为需要记忆的知识点多、纷繁复杂、一头雾水, 而

且缺乏物理或数学学科的逻辑推理性, 导致无从入手、抓不住重点; 与此同时, 理论教学与实验教学割裂, 未能做到有机地联系, 无法实现理论指导实验、实验更好印证理论的目标。

2 解决方法

基于以上问题, 笔者调整教学思路, 统一理论教学与实验教学, 在传统的四大滴定、误差与分析数据处理的横向划分基础上, 进行纵向功能划分, 将分析化学进行模块化、功能化划分, 重新梳理分析化学知识结构, 并以此提升学生的归纳总结的逻辑思维能力。

定量分析化学的核心任务是“量”的分析。准确地计算、求出物质的含量是它的核心内容, 所有的知识点都是围绕这个核心内容而展开。因此, 就其知识结构而言, 可以划分为条件控制与定量计算两部分。条件控制包含基础理论研究和实际操作技术两部分, 定量计算则有结果计算和结果评价两部分内容。具体划分见图 1。

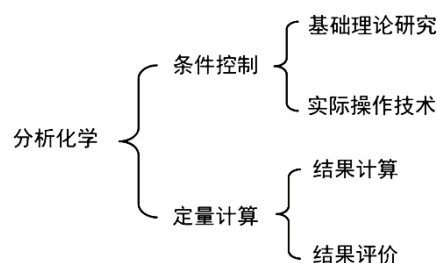


图 1 分析化学模块化构建

2.1 条件控制

条件控制是指采用各种技术、手段、方法使滴定分析按照既定目标发生化学反应, 即控制反应条件使化学反应符合滴定分析的要求。它是定量分析的前提保证, 可划分为基础理论研究和实际操作技术两部分。

2.1.1 基础理论研究

这一部分是围绕滴定分析所涉及的化学反应, 探讨其反应过程中反应物即待测物浓度随滴定剂加入量的变化规律, 计算出计量点和突跃范围, 进而选择与之相匹配的指示剂指示滴定终点。具体内容见表 1。

表 1 滴定分析的基础理论

滴定反应类型	化学平衡	滴定曲线				指示剂	
		过程	计量点	突跃范围	影响因素	变色原理	变色点及范围
酸碱反应	K_a	四点	$\text{pH} = -\frac{1}{2}(\lg \frac{K_w \cdot K_a}{c_{\text{sp}}})$	$\pm 0.1\%$	c 、 K_a	酸式	pH_{HIn}
						碱式	$\text{pH}_{\text{In}^-} \pm 1$
配位反应	K'_{MY}	四点	$\text{pM}' = \frac{1}{2}(\lg c_{\text{M}(\text{SP})} + \lg K'_{\text{MY}})$	$\pm 0.1\%$	c 、 K'_{MY}	自身配合物	$\text{pM}_t = \lg K'_{\text{MY}} - \lg \alpha_{\text{M}(\text{H})}$
氧化还原反应	K'	四点	$\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1 \varphi_1' + n_2 \varphi_2'}{n_1 + n_2}$	$\pm 0.1\%$	$\Delta \varphi'$	氧化态	$\varphi'_{\text{InOx/InRed}}$
						还原态	$\varphi'_{\text{InOx/InRed}} \pm 1$
沉淀反应	K_{sp}	四点	$\text{pCl} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{sp}}$	$\pm 0.1\%$	c 、 K_{sp}	游离态被吸附	被吸附

从表 1 可以看出, 四个滴定反应的反应过程即滴定曲线变化具有共性。绘制方法均可采用四点法, 分为三个阶段, 其中酸碱滴定、配位滴定和沉淀滴定的滴定突跃范围大小受待测物浓度和反应平衡常数的正向影响, 而可逆对称电对的氧化还原滴定的突跃范围受两个电对的条件电位差以及电子转移数两个因素的影响。值得注意的是, 描述沉淀反应的 K_{sp} 并不是其平衡常数而是其逆反应的平衡常数, 故其越大滴定突跃范围越小。从岳宣峰等^[2]提出将待测物浓度表述为 $pM' = f(c, K'_{稳})$, 也可以看出四大滴定的反应过程具有一定的共性。

指示剂指示终点是指在接近化学计量点时, 滴定环境条件的改变导致指示剂自身型体变化, 从而使其颜色发生变化。因而指示剂的变色点即自身两种型体浓度相等时溶液的颜色。指示剂与滴定曲线的关系是: 指示剂的变色点要尽可能接近化学计量点, 或指示剂的变色范围全部或部分落在滴定曲线上的滴定突跃范围内。二者的不匹配造成了滴定分析的最大误差来源——滴定终点误差。所有的研究均是围绕这个不匹配进行的, 即如何通过条件控制减小滴定终点误差, 提高分析结果的准确度。

因此, 四大滴定理论的共性可以使教师在教学过程中举一反三, 在详细讲述一个或两个方法之后, 引导学生采用相同的思路、方法学习其他滴定分析方法。由此, 培养学生分析、归纳、类比、综合的能力, 激发学生的求知欲与自信心。

2.1.2 实际操作条件

在上述理论研究的基础上, 进行实际实验操作时, 学生要注意对滴定分析的操作技术、条件进行控制, 以达到尽可能地减小滴定误差、提高准确度的目的。

从表 2 中可以看出, 所有的这些条件都是围绕如何减小滴定误差, 即使化学反应平衡快速向正反应方向进行、反应进行程度达到 99.9% 以上。例如高锰酸钾法, 高锰酸钾在强酸性的条件下氧化性最高, 故而用硫酸控制反应在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的强酸性条件下进行。反应温度控制在 $70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是为了加快反应速度。但是即使是在高温条件下, 反应速度依然很慢, 故开始滴定时, 仍须控制在较慢的滴定速度。当生成一定量的 Mn^{2+} 离子之后, 它同时作为催化剂参与反应加快反应速度, 此时滴定速度可以加快回归到正常速度。其他滴定条件均是为了满足滴定分析准确度而设置的。

表 2 滴定分析的实验操作^[3]

滴定类型	滴定方法	标准溶液		试样预处理		滴定操作
		配制	基准物质	酸度	温度	
酸碱滴定		间接法	无水碳酸钠	不调节	常温	常规
配位滴定		间接法	氧化锌	缓冲溶液	常温	常规
氧化还原 滴定	碘量法	间接法	重铬酸钾	中性或弱酸性	常温	初始, 快滴慢摇; 近终点时, 慢滴快摇
	高锰酸钾法		草酸钠	硫酸	$70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$	慢快慢
	亚硝酸钠法		对氨基苯磺酸	盐酸	$<15/15\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$	快速滴定法
沉淀滴定	铬酸钾法	间接法	氯化钠	中性或弱碱性	常温	剧烈振摇
	铁铵矾法			硝酸		剧烈振摇
	吸附指示剂法			利于显色		常规

当方法本身的系统误差满足条件之后, 其偶然误差的来源为实验过程中各个步骤操作中误差的累积, 即对学生自身操作能力的提升。

2.2 定量计算

定量计算是指根据化学反应进行计算求出含量、并对结果的准确度和精密度进行评估。它是分析化学的最终目的, 可划分为结果计算和结果评价两部分。

2.2.1 结果计算

这是在条件控制得到完全保障即误差和偏差符合测定要求的前提条件下，以化学反应方程式为基础进行的化学计量关系计算，得到的结果即为分析目标。因此，如果能够记得住各个类型滴定反应的化学反应方程式通式，整个计算过程就显得简单多了。

从表 3 中可以看出，酸碱滴定、配位滴定和沉淀滴定的化学反应方程式较为简单，反应物计量关系之比均为 1:1；而氧化还原滴定的化学反应方程式较为复杂，但是需要记忆的也仅为碘量法、高锰酸钾法、重铬酸钾法等若干个方程式。总体来说，记忆量并不是很大。故结合各个滴定分析的典型示例有助于学生对于滴定结果的计算。

表 3 滴定分析的结果计算

滴定类型	化学反应方程式	典型示例
酸碱滴定	$mH_nA + nB(OH)_m \rightarrow (m \times n)H_2O + B_nA_m$	混合碱的测定
配位滴定	$M + Y \rightarrow MY$	水中总硬度的测定
氧化还原滴定	$aOx_1 + bRed_2 \rightarrow cRed_1 + dOx_2$	过氧化氢含量的测定
沉淀滴定	$Ag^+ + X^- \rightarrow AgX$	生理盐水中氯化钠含量的测定

另外，在计算过程中需要注意数字和单位的使用。数字指的是有效数字，包括有效数字的判断、修约和运算。判断有效数字的位数有 5 条依据，有效数字的修约原则有 3 条，有效数字的运算规则有 2 条。在计算时需要使用到以上各个依据，并且根据要求对结果进行有效数字位数的取舍。单位是指在计算前对各个数据的单位要进行有效转换，使得计算时保持一致；以及根据需要对结果进行有效单位转换。

2.2.2 结果评价

在得到分析结果之后，我们需要对其进行准确度和精密度评价。其数据处理的过程可以分为表 4 所示的四个阶段。

表 4 分析结果的数理统计过程

阶段	内容	目的	公式
1	求统计量	求平均值、标准偏差等	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$; $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$
2	可疑值取舍	看是否有异常值	$Q_{\text{计}} = \frac{ x_{\text{疑}} - x_{\text{最}} }{x_{\text{最大}} - x_{\text{最小}}}$ 或 $G_{\text{计}} = \frac{ x_{\text{异常}} - \bar{x} }{S}$
3	F 检验	看是否有显著的偶然误差，评价数据的精密度	$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} (S_1 > S_2)$
4	t 检验	看是否有系统误差，评价数据的准确度	$t_{\text{计}} = \frac{ \bar{x} - \mu }{S} \cdot \sqrt{n}$ 或 $t_{\text{计}} = \frac{ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 }{S_R} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$

其逻辑顺序是：通过分析实验获得一组或几组数据之后，首先要判断数据是否有异常值存在，故要进行统计量的计算和 Q 检验（或 G 检验）；当排除异常值之后，因为数据的精密度是保证准确度的先决条件，故需要先进行评价是否有显著偶然误差的 F 检验，再进行评判是否有系统误差的 t 检验。

经过以上过程之后，就可以形成报告，实现定量分析的目的。

3 方法实施

本文提出的新的教学体系已在教学实践中应用实施。以同一专业不同期班作为考查对象,以期末考核结果作为评判指标,进行对照。采用新的教学体系教学后,学生期末考核结果不及格率明显降低,中等成绩占到绝大多数,较为符合正态分布。并且,在卷面考核过程中,学生对于基本知识的认知熟悉程度、知识点的概括和结果的计算等方面的得分率均有所上升;在实验操作过程中,学生对实验中影响误差的干扰因素有了明确的认知,从而提升了实验结果的精密度与准确度。

4 结语

分析化学这门课的最终目标是学生在遇到实际问题时,能够先分析问题,再提出解决问题的方法,最后能够正确有效地解决问题。而分析化学模块化的构建有助于学生对课程体系的了解,对所学内容有清晰的认识,掌握本门课的关键点,并且能够灵活运用所学知识实现教学目标。更重要的是,在教与学的过程中,能够培养学生分析、归纳、总结的能力,自主学习的能力和终身学习的能力。

参 考 文 献

- [1] Kellner, R.; Mermet, I. M.; Otto, M. *Analytical Chemistry*, 1st ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [2] 岳宣峰, 张延妮, 漆红兰, 张静. 大学化学, **2010**, 25 (5), 47.
- [3] 董顺福. 大学化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2012.