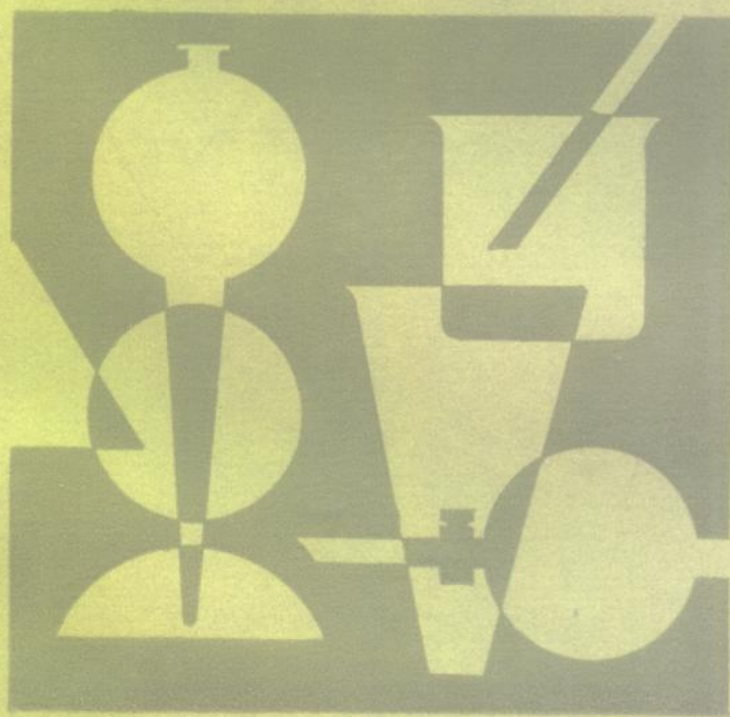


实验 无机 化学

(第二版)

沈君朴 主编



天津大学出版社

实验无机化学

(第二版)

沈君朴 主编



天津大学出版社

DZ77/01

内 容 提 要

本书依据“高等工业学校无机化学课程教学基本要求”编写而成，是天津大学无机化学教研室所编《无机化学》（第二版）的配套教材。

本书在第一版的基础上编入40个实验，包括四类：基本操作和基本理论方面的实验；无机制备实验；元素及其化合物部分的实验；综合设计性实验。本书修订后，保持了第一版选材适当、实验重现性好、教学适应性强、文字通顺等特点，增加了微型化学实验、系列化实验、计算机模拟实验，加强了综合、设计性实验的比例。

本书可作为高等工科院校化工、冶金、轻工、纺织等专业无机化学实验教材，也可以作为电大、职大、夜大的无机化学实验教学用书及科技工作者的参考书。

(津)新登字012号



天津大学出版社出版

(天津大学内)

河北省邮电印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本：787×1092毫米 1/16 印张：11 1/2 字数：284 千字

1992年10月第一版 1992年10月第一次印刷

印数：1—7000

ISBN 7-5618-0383-4

TQ·15

定价：6.60 元

第一版前言

本书根据高等工业学校无机化学教学大纲的基本要求，配合天津大学无机化学教研室所编《无机化学》教科书编写。全书分无机化学实验的基本操作、基本仪器、基础知识介绍及实验内容（33个实验）四部分。

本书由沈君朴、白主心主编，龙玉英、叶长森、殷文钧、孙艺环参加编写，得到天津大学无机化学教研室、实验无机化学教研室有关同志的热情支持与帮助。北京科技大学马肇曾同志，河北工学院杨连福、常幼星、李景舜同志审定了本书。在此一并表示感谢。

在本书编写过程中，曾参阅了国内、外有关书刊和兄弟院校的教材，从中吸取了某些内容，对此，作者特致谢意。

编者水平有限，对书中的缺点和错误敬请广大读者批评指正。

作 者

1988.12

第二版前言

为了深化教学改革,加强实验教学,把反映国内外先进水平的微型化学实验、计算机模拟实验、系列化实验增加到实验无机化学教材中去,以求编写出一本多类型、多规格的实验教材,我们对《实验无机化学》第一版作了修订。

本书的编写仍依据“高等工业学校无机化学课程教学基本要求”,是天津大学无机化学教研室所编《无机化学》第二版(1992年)的配套教材。

修订版保持了第一版选材适当、实验重现性好、教学适应性强、系统性好、有利于自学等特点,并侧重以下几点:

1. 结合实验课程的特点,注意加强基本操作训练。

2. 注意体现实验学科对理论学科的基础作用和实验环节对课堂理论教学的深化作用。在选择实验内容时,注意调整基本操作实验、验证性实验、综合设计性实验这三个层次的实验比例,纠正无机化学实验教学中的两头弱、中间强(验证性实验强)的现象。

本教材编入四类实验:基本操作和基本理论方面的实验;无机制备实验;元素及其化合物部分的实验;综合设计性实验。共选了40个实验。力争每类实验的内容能满足高等工科院校各专业不同类型、层次的教学要求。

3. 适当更新内容,引入一定比例的反映科研成果、国内外先进水平、实用性的实验和计算机模拟实验,体现了教材的先进性。

4. 加强综合、设计性实验的比例,注意启发思维,着重培养能力。

编写时作者力求不“照方配药”,注意贯彻因材施教、启发思维。本教材除编入一定比例的综合、设计性实验外,在大部分实验中还编入一定比例的设计性实验和选做实验。

5. 全书单位采用国家法定单位制。

参加修订编写工作的有马福华(实验十六、十七、二十三、三十四、无机合成方法简述、附录二、十)、沈君朴(实验一~七、九~十一、十三~十五、十八、二十一、二十二、三十三、三十六~四十和第一部分、第二部分、第三部分、附录一、三~九)、白主心(实验二十六~三十二)、杨桂琴(实验十六、十七、二十三、三十四)、张金玲(实验十一、十五、二十一、三十七、四十)、王瑞英(实验十九、二十八、三十二、三十五)、孙艺环(实验十二、二十、二十四、二十五)、卢丽华(实验十九、二十)、殷文钧(实验八)。本书由沈君朴主编,马福华教授、杨宏秀教授审定。

本书修订过程中得到校内外及教研室许多同志的关心、支持和帮助,对此,作者特致谢意。

限于编者的水平,书中错误及不妥之处,敬请读者不吝赐教。

编 者
1992.2

目 录

导言	(1)
〔附〕实验报告格式示例	(1)
第一部分 基本知识	(4)
一、安全知识	(4)
二、测量误差与有效数字	(7)
三、化学实验中的数据表达与处理	(12)
第二部分 基本操作	(14)
一、无机化学实验常用仪器简表	(14)
二、玻璃仪器的洗涤与干燥	(17)
三、试剂的存放、取用和溶液的配制	(19)
四、称量	(20)
(一)普通化学天平	(20)
(二)电光天平的构造和使用方法	(21)
五、基本度量仪器的使用	(24)
六、加热操作	(27)
七、玻璃加工操作	(31)
八、溶解、蒸发、结晶和固液分离	(34)
九、气体的发生、净化、干燥与收集	(37)
十、用试纸检试溶液及气体的性质	(40)
十一、试管的使用	(40)
第三部分 基本仪器	(42)
一、酸度计	(42)
二、离子计	(45)
三、分光光度计	(47)
四、电导率仪	(49)
第四部分 实验内容	(52)
一、基本操作和基本理论方面的实验	(52)
实验一 玻璃管(棒)的加工	(52)
实验二 电光天平的使用及气体常数的测定	(53)
实验三 反应速率与活化能的测定	(55)
实验四 氯化铵生成焓的测定	(59)
实验五 醋酸电离常数的测定	(62)
实验六 单、多相离子平衡	(66)
实验七 氯化铅活度积的测定	(69)
实验八 氧化-还原反应	(74)
实验九 物质结构和性质的关系	(76)
实验十 硫氰酸铁配离子配位数的测定	(80)

实验十一 水的净化——离子交换法(微型实验)	(82)
实验十二 钴-镍分离(萃取分离法)	(88)
二、无机制备实验	(92)
无机合成方法简述	(92)
实验十三 试剂氯化钠的制备	(95)
实验十四 硝酸钾的制备及其溶解度的测定	(99)
实验十五 硫酸亚铁铵的制备	(101)
实验十六 五水合硫酸铜的制备	(103)
实验十七 五水合硫酸铜结晶水的测定	(104)
实验十八 高锰酸钾的制备	(106)
实验十九 由钛铁矿制备锐钛型 TiO_2	(107)
实验二十 四碘化锡的制备及其最简式的确定(微型实验)	(109)
实验二十一 四氯化锡的制备(微型实验)	(110)
实验二十二 氮化硼的制备	(112)
实验二十三 无机颜料的制备	(114)
实验二十四 硫酸铜中结晶水及其脱水温度的测定(计算机模拟实验)	(116)
实验二十五 蔗糖燃烧焓和生成焓的测定(计算机模拟实验)	(118)
三、元素及其化合物部分的实验	(120)
实验二十六 p区重要非金属化合物的性质	(120)
实验二十七 p区重要金属化合物的性质	(124)
实验二十八 常见阴离子的分离与鉴定	(128)
实验二十九 d区重要化合物的性质(一)	(134)
实验三十 d区重要化合物的性质(二)	(138)
实验三十一 ds区重要化合物的性质	(142)
实验三十二 常见阳离子的分离和鉴定	(145)
四、综合、设计性实验	(151)
实验三十三 综合实验一	(151)
实验三十四 综合实验二	(151)
实验三十五 综合实验三	(152)
实验三十六 综合实验四	(152)
实验三十七 设计性实验一(磷系列重要化合物的制备)	(153)
实验三十八 设计性实验二(硫代硫酸钠的制备)	(156)
实验三十九 设计性实验三(硫酸铁铵的制备)	(157)
实验四十 设计性实验四(由锌矿石制备活性氧化锌)	(157)
附录	(159)
附录一 化学试剂的规格	(159)
附录二 常见离子和化合物的颜色	(159)
附录三 常见阳、阴离子主要鉴定反应	(162)
附录四 实验室常用酸、碱溶液的浓度	(167)
附录五 酸碱指示剂	(168)

附录六	常用缓冲溶液的pH范围	(169)
附录七	实验室中某些试剂的配制	(169)
附录八	不同温度下饱和水蒸气的压力	(171)
附录九	元素的标准原子量表	(172)
附录十	常用的化学手册及参考书	(173)

导 言

化学是一门以实验为基础的学科。它的每一项重要发现都是以实验为基础的。通过实验发现发展了理论；又通过实验检验和评价理论。化学基础实验是学好化学理论的重要教学环节。独立设置无机化学实验课——“实验无机化学”是根据化学理论的实际需要提出的。

实验无机化学是高等工业院校化工、应用化学类专业一年级学生必修的基础课程之一。它担负着培养学生掌握无机化学实验基本技能及进行科学实验初步训练的任务，使学生具有观察、认识和理解化学反应现象的能力及分析推理、联想和思维的能力；同时通过本课程的学习，培养严谨的科学态度和良好的工作习惯。为此要求做到：

实验前充分预习。仔细阅读实验教材，参阅有关资料，明确实验目的和要求；弄清实验内容的原理和方法、实验操作技术和基本仪器的使用方法；了解实验中注意事项，写好预习报告。

实验时应严格遵守实验室规则，注意安全操作，严格控制实验条件，在教师的指导下独立、认真地进行实验。实验中注意观察并记录现象及实验数据，及时处理、解决实验中出现的各种问题。

实验后需对实验现象认真分析和总结，正确处理和概括实验数据，写好实验报告。实验报告是实验的总结，是撰写科研报告的初步训练，能反映实验水平。

附 实验报告格式示例

一、“测定实验”实验报告格式示例

实验名称：HAc电离常数的测定

系 _____ 专业 _____ 年级 _____ 班
学号 _____ 姓名 _____ 实验日期 _____

(一)实验目的

(二)简要实验步骤

1. 配制系列已知浓度的HAc溶液

标准HAc溶液的浓度 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

溶液编号	HAc的体积/ ml	H_2O 的体积/ ml
1	3.00	45.00
2	6.00	42.00
3	12.00	36.00
4	24.00	24.00
5	48.00	0

2. 按由稀到浓顺序测定1*—5*HAc溶液的pH值。

(三)数据记录 and 结果处理

实验室提供的标准HAc溶液浓度: _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

测定时溶液的温度: _____ $^{\circ}\text{C}$

结果处理:

溶液编号	HAc浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得的pH值	$c(\text{H}^+)$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	K_{HAc}	α_{HAc}
1					
2					
3					
4					
5					
6					
				$K_{\text{HAc}}(\text{平}) =$	

结果分析:

二、“制备实验”实验报告格式示例

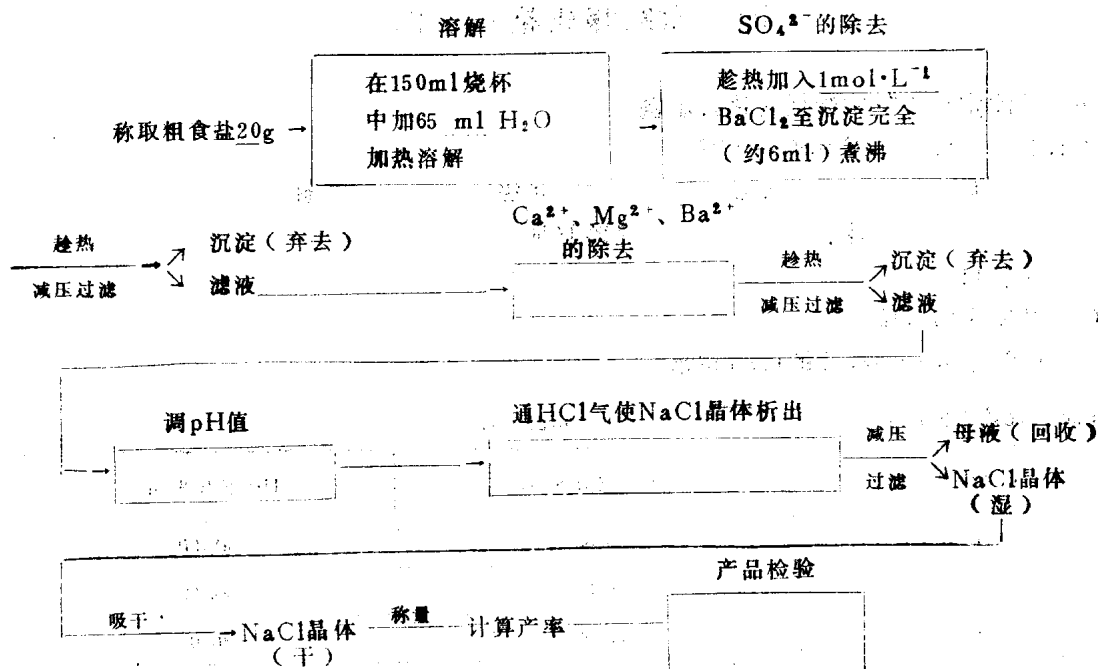
实验名称: 试剂NaCl的制备

系 _____ 专业 _____ 年级 _____ 班 _____

学号 _____ 姓名 _____ 实验日期 _____

(一)实验目的

(二)简要实验步骤



(三)实验结果

产量: _____ 产率: _____

产品等级: _____

(四)问题与讨论

三、“验证性实验”实验报告格式示例

实验名称：单、多相离子平衡

系 _____ 专业 _____ 年级 _____ 班 _____
学号 _____ 姓名 _____ 实验日期 _____

(一)实验目的

(二)实验内容

实 验 步 骤	现 象	反应方程式	解 释 或 结 论
(一)			
1. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 3ml + 甲基橙 $\xrightarrow{1-2\text{滴}}$ 摇匀	溶液呈红色	$\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$	
$\nearrow$ 比较 $\xrightarrow{+ \text{NaAc(s)} \text{ 少许}}$	溶液由红变黄		$c(\text{Ac}^-)$ 增加, HAc 电离平衡向左移动, $c(\text{H}^+)$ 下降
16开纸横板的 $\frac{1}{2}$			$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2} \times \frac{2}{3}$	$\frac{1}{2} \times \frac{1}{3}$	$\frac{1}{2} \times \frac{2}{3}$	$\frac{1}{2} \times \frac{1}{3}$

(三)问题与讨论

第一部分 基本知识

一、安全知识

进行化学实验时，经常要接触到水、电、煤气及易燃、易爆、有腐蚀、有毒的化学药品，为防患于未然，必须学会一般自救和救护方法，并应自觉遵守化学实验室安全守则。

(一)、化学实验安全守则(简介)

1. 必须熟悉实验室环境，了解与安全有关的一切设施(如电闸、水管阀门、煤气管阀门、急救箱和消防用品等)的位置和使用方法。

2. 产生有毒有刺激性气体的实验(如 H_2S 、 Cl_2 、 Br_2 、 NO_2 、 SO_2 、 CO 等)，应在通风橱内进行。

3. 对于性质不明的化学试剂，严禁任意混合，更不能尝试化学试剂的味道，以免发生意外事故。

4. 使用易燃的有机溶剂(酒精、乙醚、丙酮、苯)时，要远离火源，用毕应及时盖紧瓶塞。钾、钠和白磷等在空气中易燃的物质，应隔绝空气存放(如钾、钠保存在煤油中，白磷保存在水中)，取用时必须用镊子。

5. 使用浓酸、浓碱、溴等具有强腐蚀性试剂时，切勿溅在皮肤和衣服上。为了保护眼睛，应配备防护眼镜。

6. 使用有毒试剂(如汞、汞盐、砷盐、铅盐、可溶性钡盐、氟化物、氰化物和重铬酸盐等)时，应严防进入口内和伤口。试验后的废液不能随意倒入水槽或废液桶中，应回收集中处理。

7. 加热试管中的液体时，不能将试管口朝向他人或自己，也不能俯视正在加热的液体，以免溅出的液体把眼、脸灼伤。需要借助嗅觉鉴别气体时，不能用鼻直接对准瓶口或试管口，应用手把少量气体轻轻地扇向鼻孔。

8. 实验后的废弃物应倒入废液桶内；滤纸、破玻璃片等需投入纸篓，绝不能倒入水槽内，以防管道堵塞和腐蚀。

9. 使用电器设备，不能用湿手操作，以防触电。工作完毕应拔下电源插头。

10. 每次实验毕，应整理好实验用品。把手洗净，并关闭水、煤气阀门，拉下电闸，关好门窗。

(二)实验室中意外事故的处理

1. 割伤：轻微的划伤，可在伤口处涂上红药水。伤口内若有玻璃碎片或污物，应先取出，洗净伤口，并用3% H_2O_2 消毒，然后涂上红药水、洒上消炎粉并用纱布包扎。伤口较深、出血过多时，可用云南白药止血或扎止血带，并立即送医院救治。

2. 烫伤：轻度烫伤可在烫伤处涂敷烫伤药(如 ZnO 药膏、鱼肝油药膏、獾油或京万红等)，注意切勿用水冲洗，更不要将烫起的水泡挑破。

3. 酸(或碱)伤: 酸液洒到皮肤上时, 先用大量水冲洗, 然后用饱和 NaHCO_3 溶液(或 2% HAc 溶液)冲洗, 再用水冲洗后, 外敷 ZnO 软膏(或硼酸软膏)。酸(或碱)伤眼时, 应立即用水冲洗, 再用 2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液(或 3% H_3BO_3 溶液)洗眼, 最后用蒸馏水冲洗。

4. 溴腐蚀: 先用 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 或 10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液洗涤伤口, 再用水冲洗干净, 并涂敷甘油。

5. 磷灼伤: 先用 5% CuSO_4 溶液或 KMnO_4 溶液冲洗伤口, 并用浸过 CuSO_4 溶液的绷带包扎。

6. 毒气侵入: 不慎吸入煤气、 Br_2 蒸气、 Cl_2 、 HCl 等气体时, 应立即到室外呼吸新鲜空气。

7. 毒物误入口内, 可取 5—10ml 稀 CuSO_4 溶液加入一杯温水中, 内服后用手指伸入咽喉, 促使呕吐, 然后立即送医院治疗。

8. 触电时, 立即切断电源, 必要时进行人工呼吸。

(三) 消防

消防应以防为主。不慎起火时, 切不要惊慌, 应根据不同的着火情况, 采取不同的灭火措施。

实验过程中着火时采取的措施:

1. 防止火势蔓延

停止加热, 立即关闭煤气总阀; 拉下电闸, 切断电路; 把一切可燃物质和易燃、易爆物质移至远处。

2. 灭火

一般物质燃烧要有空气并达到一定温度。所以灭火的原则是降温和将燃烧物质与空气隔离。

化学实验室常用的灭火方法有:

(1) 小火可用湿布、石棉布或砂子覆盖燃烧物; 火势较大时可用泡沫灭火器灭火。对油类、有机物的燃烧, 切忌用水灭火。因为大多数有机物不溶于水, 相对密度又小于水, 用水不仅不能灭火, 反而会扩大燃烧面积, 使火势蔓延。

(2) 精密仪器或电线着火可用四氯化碳灭火(CCl_4 沸点低, 相对密度大, 不会被引燃), 把 CCl_4 喷射于燃烧物的表面, CCl_4 液体迅速气化, 覆盖于燃烧物上, 使燃烧物与空气隔绝而灭火。也可用干粉灭火器或 1211 灭火器灭火。

(3) 衣服着火时应立即用毯子、麻袋之类蒙盖到着火者身上, 切不要慌张跑动, 否则会加强气流流动, 使燃烧加剧。

3. 必要时报火警

常用灭火器类型及适用范围见表 1。

(四) 无机化学实验室常见废液的处理

在无机化学实验中经常会产生各种有毒的废气、废液和废渣(三废)。如果对其不加处理而任意排放, 不仅污染周围空气、水源和环境, 造成公害, 而且三废中的有用或贵重成分未能回收, 在经济上也是个损失。因此化学实验室三废的处理是很重要的问题。

有毒废气的排放: 产生少量有毒气体的实验可在通风橱中进行, 有毒气体通过排风设备可排至室外(被大量空气稀释), 确保室内空气不被污染。产生大量有毒气体或剧毒气体的

表1

常用灭火器类型及适用范围

类 型	药 物 成 分	适 用 失 火 类 型
泡沫式灭火器	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NaHCO_3	适用于一般起火及油类失火
二氧化碳灭火器	干冰(CO_2)	适用于电器失火
干粉灭火器 ^①	NaHCO_3 等物质, 加入适量润滑剂和防潮剂	适用于扑灭油类、可燃气体、电器设备、精密仪器、文件记录和遇水燃烧等物品的初起火灾
四氯化碳灭火器	液态 CCl_4	适用于电器失火 ^②
1211灭火器	CF_2ClBr	灭火效果好。主要适用于油类、有机溶剂、高压电气设备、精密仪器等失火

实验, 必须有吸收或处理有毒气体的措施。例如 Cl_2 、 H_2S 、 SO_2 、 NO_2 、 HF 、 HCN 等酸性气体用碱液吸收后排放; NH_3 用 H_2SO_4 溶液吸收后排放; CO 可点燃转化为 CO_2 气体后再排放。

实验室中少量有毒废渣应集中深埋于指定的地点。有回收价值的废渣应回收利用。下面介绍几种常见废液的处理。

1. 废酸(或废碱)液的处理

将含酸废液和含碱废液中和, 剩余的酸或碱可用 NaOH (或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)或 H_2SO_4 调至 $\text{pH}=6-8$ 后排放。如果废酸液或废碱液中含废渣应过滤后排放。

2. 含铬废液的处理

含铬废液大量的是含铬废洗液。一般有二种处理方法。

(1)在酸性含铬废液中加入 FeSO_4 , 将 Cr(VI) 还原为 Cr^{3+} , 然后加入 NaOH (或 Na_2CO_3)调节溶液至 $\text{pH}=6-8$, 加热至 80°C 左右, 通入适量空气, 使 Cr^{3+} 以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的形式与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 一起沉淀而除去。

(2)用 KMnO_4 氧化法将含铬废洗液再生。方法是将废洗液在 $110-130^\circ\text{C}$ 下浓缩, 待冷却至室温后, 加入 KMnO_4 粉末, 注意边加边搅拌至溶液呈微紫色为止。然后加热至有 SO_3 产生, 停止加热。稍冷后用玻璃砂漏斗抽滤, 除去沉淀物。滤液冷却后析出 CrO_3 沉淀。在含 CrO_3 沉淀的溶液中加入适量浓 H_2SO_4 后又成洗液。

3. 含氰废液的处理

少量含氰废液可用 NaOH 调节溶液的 pH 值, 在 $\text{pH}>10$ 的条件下, 加入适量 KMnO_4 将 CN^- 氧化。较大的含氰废液可用次氯酸盐进行处理。方法是在 $\text{pH}>10$ 的条件下, 加入足量的次氯酸盐溶液, 充分搅拌后放置一夜, 使氰化物完全分解为 CO_2 和 N_2 , 最后将处理液中和至 $\text{pH}=6-8$ 后排放。

4. 含汞废液的处理

含汞废液处理方法较多, 实验室处理少量含汞废液常采用化学沉淀法。此法是在含 Hg^{2+} 废液中加入 Na_2S , 使 Hg^{2+} 形成难溶的 HgS 后从废液中将其除去。为确保处理后的清液达到排

①干粉灭火器上装有二氧化碳作为喷射动力。干粉灭火器喷出的粉末能覆盖在燃烧物上, 构成阻碍燃烧的隔离层, 它同时受热分解出 CO_2 , 并有中断燃烧连锁反应的作用, 因此灭火速度快。此种灭火器兼有泡沫式、 CO_2 和 CCl_4 灭火器的优点。

② SO_2 着火时, 严禁用 CCl_4 灭火器扑灭, 因为会产生光气一类的有毒气体(硫代光气 CSCl_2)。

放标准 (Hg^{2+} 含量 $\leq 0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 要求加入过量的 Na_2S , 但过量的 Na_2S 又易导致 HgS 生成 $(\text{HgS}_2)^{2-}$ 而溶解, 影响处理效果。为解决这一问题, 可在含 Hg^{2+} 废液中加入适量的对水质影响不大的 FeSO_4 , 使 Fe^{2+} 与过量 Na_2S 作用, 生成 FeS 沉淀, 起到吸附 HgS 而又加速 HgS 沉淀的作用。沉淀过滤后, 少量残渣应深埋于地下。如果残渣量较多时, 可用焙烧法回收汞。

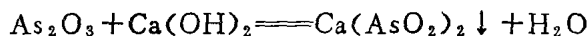
目前较好的处理方法是离子交换法, 该法处理效率高, 但成本较高, 少量含汞废液的处理不宜采用此法。

5. 含重金属离子废液的处理

处理含重金属离子废液最经济、有效的方法是加入 Na_2S (或 NaOH), 使重金属离子形成难溶性的硫化物 (或氢氧化物) 而分离除去。

6. 含砷废液的处理

实验室中采用石灰法处理含砷废液。方法是在含砷废液中加入 Fe^{3+} 盐, 并加入石灰乳使溶液至碱性, 新生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与难溶性的亚砷酸钙或砷酸钙发生共沉淀和吸附作用, 从而除去砷。



此外, 还可利用硫化砷的难溶性, 在含砷废液中通入 H_2S 或加入 Na_2S 除去含砷化合物。

二、测量误差与有效数字

在测量实践中, 取同一试样进行多次重复的测试, 其测定结果常常不会完全一致, 即使采用最先进的测定方法, 用最精密的仪器, 由技术最熟练的人员进行测定, 也难以得到与真实值完全一致的结果。这说明测量误差是普遍存在的。因此, 人们在进行各项测试工作中, 不仅要掌握各种测定方法, 还必须对测量结果进行评价, 分析测量结果的准确性、误差的大小及产生误差的主要原因, 寻找减小误差的有效措施, 提高测量结果的准确性。

(一) 测量误差

1. 误差的种类

测量结果与真实数值之间的偏离称为误差。根据误差性质的不同, 误差可分为系统误差、偶然误差和过失误差三类。

(1) 系统误差 (可测误差)

系统误差是由某些比较确定的原因引起的, 它对测定结果的影响比较固定, 其大小有一定规律性, 在重复测量时, 它会重复出现。产生系统误差的主要原因有下列几种:

①方法误差: 这种误差是由于实验方法不够完善所造成。如重量分析中, 沉淀物的溶解总是招致负误差; 称量物有吸水性以及共沉淀现象则总是引起正误差等。

②仪器不准和试剂不纯引起的误差: 如天平的两臂不等长所引起的称量误差; 移液管和滴定管的刻度未经校正而引起体积误差; 所用试剂、蒸馏水含有杂质, 容器被沾污引入杂质等导致的误差。

③操作误差: 由操作不当或未掌握好实验条件而引起的误差。例如, 洗涤沉淀过分和不足; 调节溶液的 pH 值偏高或偏低; 对颜色的观察不够正确等等, 都能带来误差。

系统误差是可以估计到的, 能采取适当措施减小。一般用改进实验方法、校正仪器、提

高试剂纯度、制订标准操作规程,作空白试验、对照试验等措施减免其发生(见本节4)。

(2)偶然误差(难测误差或随机误差)

偶然误差由某些难以预料的偶然因素引起,它对实验结果的影响不固定。由于偶然误差的原因难以确定,似乎无规律性可寻,但如果多次测量,可以发现偶然误差服从概率统计规律。即:

①大小相等的正误差和负误差出现的几率相等。

②小误差出现次数多,大误差出现次数少。

因此,在消除引起系统误差的一切因素后,通过多次测量取算术平均值的方法可以减小偶然误差对测量结果的影响,使测得结果接近真实值。为此在不知真实值的情况下,常常用多次平行测得的平均值近似代替真实值。

(3)过失误差

过失误差是一种与事实不符的误差。它是由于工作粗枝大叶,操作不正确引起的。例如读错刻度值,看错砝码,加错试剂,记录错误,计算错误等。此种误差只要加强责任心,工作认真细致即可避免。

2. 准确度与误差

准确度是指测定值与真实值之间的偏离程度,可以用误差来量度。误差越小,说明测定结果的准确度越高。误差的表示方法可分为绝对误差和相对误差。

(1)绝对误差

实验测得的数值与真实数值之间的差值称为绝对误差。

$$\text{绝对误差} = \text{测定值} - \text{真实值}$$

测定值大于真实值时的误差是正的,测定值小于真实值时的误差是负的。绝对误差只能显示出误差变化的范围,不能确切地表示测量精度,因此一般用相对误差的形式表示测量误差。

(2)相对误差

相对误差即绝对误差与真实数值的百分比。

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实数值}} \times 100\%$$

例如,在标定NaOH溶液时,称取邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 0.5643g,其真实值为0.5642g,则称量的绝对误差为

$$0.5643 - 0.5642 = 0.0001(\text{g})$$

另称一份邻苯二甲酸氢钾为0.0564g,其真实值为0.0563g,其称量的绝对误差为

$$0.0564 - 0.0563 = 0.0001(\text{g})$$

二次称量的绝对误差相同,均为0.0001g,但相对误差却不同。

$$\frac{0.0001}{0.5642} \times 100\% = 0.02\%$$

$$\frac{0.0001}{0.0563} \times 100\% = 0.2\%$$

显然,前一结果的准确度较高。因此,用相对误差来表示测量结果的可靠性,即准确度的高低,更为合理。

3. 精密度与偏差

精密度是指测量结果的重现性。

由于被测量的真实值无法知道，因此一般只能用多次测量结果的平均值近似地代替真实值。每次测量结果与平均值之差，称为偏差。偏差与误差一样，也有绝对偏差与相对偏差之分。

绝对偏差 = 每次测得值 - 平均值

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

相对偏差的大小可以正确反映测量结果再现性的好坏，即测量精密度的高低。

由上分析可知，误差是以真实值为标准，偏差则是以多次测量结果的平均值为标准。因此，误差与偏差、准确度与精密度的含义不同，必须加以区别。但是由于在一般情况下真实值是不知道的（测量的目的就是为了测得真实值），因此处理实际问题时，常常在尽量减少系统误差的前提下，把多次平行测得结果的算术平均值当作真实值，把偏差作为误差。

应该指出，在测量工作中，精密度高的不一定准确度好。我们的要求是，测得值必须是具有高精密度下的正确值。在有些情况下偶然误差很大，但由于多次测量结果的正负偏差相互抵消，使算术平均值接近真实值。显然，这种测量结果是不可靠的，因此，评价某一测量结果时，必须将系统误差和偶然误差的影响结合考虑，将准确度和精密度统一起来要求，以确保测定结果可靠。

4. 提高测量结果准确度的方法

为了提高测定结果的准确度，应尽量减小系统误差、偶然误差和过失误差。认真仔细地进行多次测量，取其平均值作为测量结果，这样可以减小偶然误差并消除过失误差。在测量过程中，提高准确度的关键在于尽可能地减小系统误差。减小系统误差的方法一般有以下三种：

(1) 校正测量仪器和测量方法

为减少因测量方法带来的误差，可用国家标准方法与选用的测量方法相比较，以校正所选用的测量方法。

对准确度要求较高的测量，要对选用的仪器，如天平砝码、滴定管、移液管、容量瓶、温度计等进行校正，求出校正值，以校正测定值，提高测定结果的准确度。但准确度要求不高（相对误差允许 $> 1\%$ ）时，一般不必校正仪器。

(2) 空白试验

空白试验是在同样测定条件下，用蒸馏水代替试液，用同样的方法进行实验。其目的是消除由试剂（或蒸馏水）和仪器带进杂质所造成的系统误差。

(3) 对照试验

对照试验是用已知准确成分或含量的标准样品代替试样，在同样的测定条件下，用同样的方法进行测定的一种方法。其目的是判断试剂是否失效，反应条件是否控制正确，操作是否正确，仪器是否正常等，以确保得到可靠的测定结果。

对照试验也可以用不同的测定方法，或由不同单位不同人员对同一试样进行测定来互相对照，以说明所选方法的可靠性。

在测试过程中如有可疑现象，应随时进行空白、对照试验。是否善于利用空白、对照试验，是分析问题和解决问题能力大小的主要标志之一。