

C 新世纪高职高专教材
Chemistry



大学基础化学

钟国清 赵明宪 主编



科学出版社
www.sciencep.com

教育部“新世纪高职高专教育人才培养模式和
教学内容体系改革与建设项目计划”资助项目

新世纪高职高专教材

大学基础化学

钟国清 赵明宪 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为教育部“新世纪高职高专教育人才培养模式和教学内容体系改革与建设项目计划”资助项目的研究成果之一,将传统的无机、分析、有机化学三门课程整合而成。全书共22章,主要内容包括溶液和胶体、物质结构基础、化学反应速度和化学平衡、四大平衡和四大滴定分析,吸光光度分析法、电势分析法,烃、卤代烃及光学异构,醇、酚、醚、醛、酮,羧酸及衍生物、取代酸,含氮、磷有机物,生命有机化学,几类重要的天然有机物,化学与生活、化学与环境。书后附有习题参考答案。

本书适用于农林、水产院校高职高专及成人教育各专业的学生,也可供生物、医学、轻工业类等专业的高职高专师生使用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学基础化学/钟国清,赵明宪主编. —北京:科学出版社,2003
(新世纪高职高专教材)

ISBN 7-03-011888-X

I. 大… II. ①钟…②赵… III. 化学-高等学校:技术学校-教材
IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 066122 号

责任编辑:刘俊来 / 责任校对:刘小梅

责任印制:安春生 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

西 德 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2003年8月第一次印刷 印张:24

印数:1—4 000

字数:456 000

定价:28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

《大学基础化学》编委会

主 编 钟国清 赵明宪

副主编 孙世清 曾仁权 蒋 礼

编 委 (以姓氏笔画为序)

马凤霞 丰 利 阳泽平 朱 鹤

杨新斌 吴方琼 吴雪文 陈 阳

陈朝晖 罗万芬 赵元聪

前 言

本教材是在教育部“高职高专教育化学课程教学内容体系改革、建设的研究与实践”课题资助下,结合有关学校多年的高职高专及成人教育教学改革和教学实践的基础上编写的。主要包含无机、分析和有机化学的基本内容,及化学与生活、化学与环境等知识的介绍内容。本教材适用于高等院校农林类、生物类高职高专及成人教育各专业基础化学教学。全书共分 22 章,介绍了溶液和胶体、物质结构基础知识、化学反应速度和化学平衡、四大平衡和四大滴定分析的基本原理和方法,对仪器分析重点介绍吸光光度分析法和电势分析法,有机化学部分介绍了开链烃、碳环烃、卤代烃及光学异构,醇、酚、醚、醛、酮、羧酸及衍生物、取代酸,含氮、磷有机物,糖、氨基酸、蛋白质,几类重要的天然有机物,并介绍了化学与日常生活、化学与环境等知识。

高职高专及成人教育教学的特点是:课程多,学时少,强调基础理论以必需够用为度,以应用为目的,以掌握概念、强化应用为重点,突出在农林生产实践中有广泛应用价值的基础理论、基础知识和基本技能,着眼于培养学生的动手能力,在校期间完成上岗前的实践技能训练。本教材根据高等学校农林类、生物类高职高专各专业人才“基本培养规格”和教学要求,对传统的课程设置(无机及分析化学、有机化学等)及教学内容进行了综合改革与整合,重组课程,优化、精选教学内容,在编写过程中力求做到简明扼要、重点鲜明、突出基本概念阐述,强调理论联系实际,特别是化学知识与农林、生物类学科以及日常生活的有机结合,注意启发学生多思考,加强能力的培养。在文字叙述上,力求做到深入浅出,通俗易懂。本教材中加注“*”号的内容,可按需要酌情选用,小字体部分内容可作为学生阅读材料。

本书全部采用中华人民共和国法定计量单位。

本教材由钟国清、赵明宪任主编,孙世清、曾仁权、蒋礼任副主编。参加本书编写的单位有西南农业大学,吉林农业大学,西南科技大学,吉林特产高等专科学校和广西生态工程职业技术学院。参加编写的人员有:钟国清(第一、二十一章),陈阳(第二章),赵明宪(第三章),孙世清(第四、十五章),吴方琼(第五章),阳泽平(第六、七章),丰利(第八章),陈朝晖(第九、二十二章),蒋礼(第十、十一章),朱鹤(第十二章),杨新斌(第十三章),赵元聪(第十四章),曾仁权(第十六、十九章),罗万芬(第十七章),马凤霞(第十八章),吴雪文(第二十章)。全书由主编、副主编统稿、修改,最后钟国清通读、定稿。

本书在编写过程中得到了课题组有关成员、参编学校的有关领导特别是西南

农业大学有关领导的大力支持,在此向他们表示衷心地感谢。由于编者水平所限,时间仓促,不妥和疏漏之处在所难免,恳请广大师生和读者批评指正。

编 者

2003年4月

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1-1 大学基础化学简介	(1)
§ 1-2 误差及数据处理	(4)
习题	(10)
第二章 溶液和胶体	(12)
§ 2-1 溶液	(12)
§ 2-2 稀溶液的依数性	(16)
§ 2-3 胶体溶液	(20)
§ 2-4 高分子溶液和乳浊液*	(24)
习题	(26)
第三章 物质结构基础知识	(28)
§ 3-1 原子核外电子的运动状态	(28)
§ 3-2 原子核外电子的排布	(34)
§ 3-3 元素基本性质的周期性	(38)
§ 3-4 化学键	(41)
§ 3-5 杂化轨道理论与分子空间构型	(45)
§ 3-6 分子间力和氢键	(48)
习题	(51)
第四章 化学反应速度和化学平衡	(54)
§ 4-1 化学反应速度	(54)
§ 4-2 化学平衡	(59)
习题	(64)
第五章 酸碱平衡与酸碱滴定法	(66)
§ 5-1 弱电解质的电离平衡	(66)
§ 5-2 酸碱质子理论	(69)
§ 5-3 酸碱溶液 pH 值的计算	(71)
§ 5-4 同离子效应与缓冲溶液	(73)
§ 5-5 定量分析概述	(80)
§ 5-6 酸碱滴定法	(86)
习题	(98)

第六章 沉淀平衡与沉淀滴定法	(100)
§ 6-1 溶度积原理	(100)
§ 6-2 溶度积规则的应用	(103)
§ 6-3 沉淀滴定法 *	(107)
习题	(110)
第七章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法	(112)
§ 7-1 氧化还原反应	(112)
§ 7-2 电极电势	(116)
§ 7-3 电极电势的应用	(121)
§ 7-4 氧化还原滴定法	(123)
§ 7-5 氧化还原反应的应用	(131)
习题	(132)
第八章 配位平衡与配位滴定法	(134)
§ 8-1 配合物	(134)
§ 8-2 配离子的配位离解平衡	(137)
§ 8-3 螯合物	(141)
§ 8-4 配合物的应用 *	(142)
§ 8-5 配位滴定法	(143)
习题	(151)
第九章 吸光光度分析法	(153)
§ 9-1 吸光光度法的基本原理	(153)
§ 9-2 光度分析法及其仪器	(158)
§ 9-3 吸光光度法的应用	(161)
习题	(163)
第十章 电势分析法	(165)
§ 10-1 电势分析法的基本原理	(165)
§ 10-2 电势分析法的应用	(167)
习题	(171)
第十一章 仪器分析简介 *	(173)
§ 11-1 原子吸收分光光度法	(173)
§ 11-2 色谱分析法	(175)
§ 11-3 其他仪器分析简介	(177)
第十二章 开链烃	(180)
§ 12-1 有机化合物概述	(180)
§ 12-2 烷烃	(182)

§ 12-3 烯烃和炔烃	(190)
§ 12-4 共轭二烯烃	(197)
习题	(199)
第十三章 环烃	(201)
§ 13-1 环烷烃	(201)
§ 13-2 芳香烃	(202)
习题	(209)
第十四章 卤代烃 光学异构	(212)
§ 14-1 卤代烃	(212)
§ 14-2 光学异构	(219)
习题	(226)
第十五章 醇 酚 醚	(230)
§ 15-1 醇	(230)
§ 15-2 酚	(236)
§ 15-3 醚	(241)
§ 15-4 硫醇和硫醚	(245)
习题	(246)
第十六章 醛 酮 醌	(248)
§ 16-1 醛和酮	(248)
§ 16-2 醌	(255)
习题	(255)
第十七章 羧酸 羧酸衍生物 取代酸	(258)
§ 17-1 羧酸	(258)
§ 17-2 羧酸衍生物	(265)
§ 17-3 取代酸	(269)
习题	(274)
第十八章 含氮和含磷有机化合物	(277)
§ 18-1 胺	(277)
§ 18-2 重氮盐及偶氮化合物	(282)
§ 18-3 含磷有机化合物	(283)
习题	(285)
第十九章 生命有机化学	(286)
§ 19-1 糖	(286)
§ 19-2 蛋白质	(292)
§ 19-3 核酸	(301)

习题	(305)
第二十章 几类天然有机化合物	(306)
§ 20-1 杂环化合物	(306)
§ 20-2 生物碱	(314)
§ 20-3 萜类和甾体	(319)
第二十一章 化学与生活*	(324)
§ 21-1 化学与衣食住行	(324)
§ 21-2 化学与健康	(329)
§ 21-3 化学与信息	(337)
第二十二章 化学与环境*	(341)
§ 22-1 化学与环境概述	(341)
§ 22-2 水污染及其防治	(343)
§ 22-3 土壤污染及其防治	(345)
§ 22-4 大气污染及其防治	(347)
附录	(351)
一、常用元素国际相对原子质量表	(351)
二、化合物的式量表	(352)
三、弱酸、弱碱在水中的电离常数	(355)
四、难溶电解质的溶度积	(356)
五、标准电极电势表	(357)
六、配离子的稳定常数	(360)
七、国际单位制(SI)	(361)
参考文献	(362)
习题参考答案	(363)

第一章 绪 论

§ 1-1 大学基础化学简介

一、化学的研究对象和重要作用

化学是研究物质的组成、结构、性质、变化和变化过程中能量关系的科学。它涉及存在于自然界的物质——地球上的矿物、空气中的气体、海洋里的水和盐、在动物身上找到的化学物质,以及由人类创造的新物质;它涉及自然界的变化——与生命有关的化学变化,还有那些由化学家发明和创造的新变化。化学包含着两种不同类型的工作:一些化学家在研究自然界并试图了解它;同时另一些化学家则在创造自然界不存在的新物质和完成化学变化的新途径。

物质是一个广泛的哲学概念,它是不以人的主观意志为转移而客观存在的。大千世界是由各种各样、形形色色的物质所组成的。物质有两种基本形态:一种是具有静止质量的物质,叫做“实物”,如日月星辰、江河湖海、山岳丘陵、动植物、微生物、原子、分子、离子、电子等;另一种是只有运动质量没有静止质量的物质,叫做“场”,如引力场、电磁场、原子核内场等。实物和场是物质存在的两种基本形态,它可以互相转化但不会被消灭,也不可能凭空创造出来。化学所研究的物质是实物。

物质永远处于不停的运动、变化和发展状态之中。世界上没有不运动的物质,也没有脱离物质的运动。物质的运动形式可以归纳为机械的、物理的、化学的、生命的和社会的五种。这些运动形式既互相联系,又互相区别,每一种运动形式都有其特殊的本质。化学主要研究物质的化学运动形式。

化学运动形式即化学变化的主要特征是生成了新的物质。但从物质构造层次讲,化学变化是在原子核不变的情况下,发生了原子的化分(即原有化学键或分子的破坏)和化合(新的化学键或分子的形成)而生成了新物质。核裂变或核聚变的核反应,虽然也有新物质生成,但它们不是原子层次的反应,故不属于化学变化。因此,化学的研究对象应是在分子、原子或离子水平上,是研究物质的组成、结构、性质、变化以及变化过程中能量关系的科学。

物质的各种运动形式是彼此联系的,并在一定条件下互相转化。物质的化学运动形式与其他运动形式也是有联系并互相转化的。化学变化总伴随有物理变化,生物过程总伴随着不间断的化学变化。因此,研究化学时还要结合到其他许多有关学科的理论 and 实践。

传统化学按研究对象和研究的内在逻辑的不同,分为无机化学、有机化学、分析化学和物理化学四大分支。这些分支现在已经发生了相当大的演变。一方面随着科学技术的进步和生产的发展,各门学科之间的相互渗透日益增强,化学已经渗透到农业、生物学、药学、环境科学、计算机科学、工程学、地质学、物理学、冶金学等很多领域,形成了许多应用化学的新分支和边缘学科,如农业化学、生物化学、医药化学、环境化学、地球化学、海洋化学、材料化学、计算化学、核化学、激光化学、高分子化学等等;另一方面原有的“四大分支”中的某些内容,已经发展成为一些新的独立分支,如热力学、动力学、电化学、配位化学、化学生物学、稀有元素化学、胶体化学等等。这是生产不断发展和人类认识自然不断深化的必然趋势。化学是一门“中心科学”,它不仅生产用于制造住所、衣物和交通用的材料,发明提高和保证粮食供应的新办法,创造新的药物,而且多方面改善着我们的生活,因而化学也是一门实用科学。

伴随其他科学技术和生产水平的提高,新的精密仪器、现代化的实验手段和电子计算机的广泛应用,化学科学也在突飞猛进地发展,正在从描述性的科学向推理性的科学过渡,从定性科学向定量科学发展,从宏观现象向微观结构深入。一个比较完整的化学体系正在逐步建立起来。目前世界上出现的以信息技术、生物工程、新型材料、新的能源、海洋开发等新技术为主导的技术革命是与化学密切相关的,离开化学和化学工业的发展,这些新技术的发展和应用都是不可能的。

二、化学与生物科学的关系

在现代生活中,特别是在人类的生产活动中,化学起着重要的作用。几乎所有的生产部门都与化学有着密切的联系。例如,运用对物质结构和性质的知识,科学地选择使用原材料;运用化学变化的规律,可以研制各种新产品。又如,当前人类关心的能源和资源的开发,粮食的增产,人口的控制,环境的保护,海洋的综合利用,生物工程,化害为利,变废为宝等等都离不开化学知识;现代化的生产和科学技术往往需要综合运用多种学科的知识,但它们都与化学有着密切的联系。

包括医学及农、林、牧、渔大农业在内的生物科学与化学的联系更为密切。植物的根、茎、叶、花、果实、种子,动物体的骨骼、肌肉、脏器以及它们的各种体液都是由各种化学元素经过生理、生化等各种变化而构成的。农、林、果、鱼、畜产品的初加工、深加工及其副产品和废物的综合利用;粮食、油料、蔬菜、水果、水产品、肉奶蛋等的贮存保鲜;使用饲料添加剂、生长激素、微量元素、必需氨基酸等调节动植物有机体的生理过程,以提高农牧业产品的质量和产量;利用杀虫剂、杀菌剂、杀鼠剂保护植物不受害虫、病菌、啮齿类动物的侵害;利用各种兽药和疫苗防治畜禽疾病和传染病;卫生监督、环境监控、产品质量的检验;微量元素肥料和化学肥料的合理使用,土壤结构的改良;盐碱地的治理、污水的净化等等,都离不开化学的基本原

理、基本知识和基本操作技能。

许多专业基础课和专业课也与化学有着不可分割的联系。例如,动物、植物生物化学,动物、植物生理学,病理学,药理学等专业基础课,以及土壤学、肥料学、植物保护学、饲料学、农畜产品加工学等专业课都需要一定的化学基础知识。学习生理学必须了解生物体的新陈代谢作用,生物体内的酸碱平衡以及各种代谢平衡,都是以化学平衡理论为基础的;各种酶的作用,又是催化剂原理的具体体现;又如,土壤学要研究土壤的形成、结构、性质、分类、改良和利用等问题,也需要化学的基础知识。总之,化学在专业学习和专业工作中的重要意义,大家在今后的学习和实践中会有更深刻的体会。

三、大学基础化学的性质、任务及学习方法

大学基础化学是高等学校农林类、生物类专业一门重要的必修基础课,它不是化学学科发展的一门分支学科,而主要介绍无机化学、有机化学和分析化学等学科中的基础知识、基本原理和基本操作技术。在化学的各门分支学科中,无机化学是研究所有元素的单质和化合物(碳氢化合物及其衍生物除外)的组成、结构、性质和反应的学科;有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的组成、结构、性质和反应的学科;分析化学是研究物质组成成分及其含量的测定原理、测定方法和操作技术的学科。

大学基础化学的教学任务是:通过学习,掌握与农林科学、生物科学有关的化学基本理论、基本知识、基本技能;在学习溶液基础知识上,重点掌握四大平衡理论的原理和以滴定分析方法为主的测定物质含量的方法,建立准确的“量”的概念;以有机物的结构与性质为主线,学习并掌握有机物的一般特点、命名方法、反应规律;了解这些理论、知识和技能在专业中的应用,为后续课程的学习和今后的工作打下良好的化学基础,同时扩大自己的知识面。总之,教学中培养学生自学能力、分析和解决日常生活和生产实践中一些化学问题的能力,以及培养学生严谨的科学态度和习惯,是大学基础化学教学的重要任务。

大学基础化学的学习方法:

(1) 学习中要注重基本概念和基本理论的理解和应用。在学习某一内容时,首先要注意研究的对象和背景,弄清问题是怎样提出的?用什么办法解决问题?结果如何?有什么实际意义和应用?然后再研究细致的内容、推导过程、实验步骤等,这样才能抓住要领。

(2) 培养自学能力。21 世纪的教育是终身教育,知识财富的创造速度非常快,每隔 3 至 5 年翻一番,需要不断地学习、更新知识来适应社会,增加自己的竞争力,即运用已有知识创造性地解决问题的能力和发现新知识的能力,因此培养自学能力就显得非常重要。提倡课前预习,课后复习归纳,将知识系统化。每学完一

章,应对该章内容进行书面总结,包括基本概念、基本原理、基本公式和有关计算,弄清该章的主要内容。此外,有目的地看一些杂志或参考书,有助于加深对某一知识的理解,并拓宽自己的知识面。

(3) 理论与实践结合。化学是一门以实验为基础的科学,许多化学的理论和规律很大的一部分是从实验总结出来的。既要重视理论的掌握,又要重视实验技能的训练,努力培养实事求是、严谨治学的科学态度。

§ 1-2 误差及数据处理

在分析检测工作中要求测定结果要达到一定的精密度和准确度,因此,分析工作者不仅要掌握正确的实验操作,而且要了解分析过程中产生误差的原因及规律性,正确进行实验数据处理和报告分析结果。

一、误差的分类

测定结果与真实值之间的差异称为误差。误差有正负,当测定值大于真实值时为正误差,当测定值小于真实值时为负误差。但客观存在的真实值不可能知道,实际工作中往往用“标准值”代替真值。标准值是采用多种可靠的分析方法,由具有丰富经验的人员经过反复多次测定得出的比较准确的结果。按照误差的来源不同,误差可分为系统误差和偶然误差。

1. 系统误差(可测误差)

系统误差是由于某些比较确定的原因所引起的。它对分析结果的影响比较固定,即误差的正、负通常是一定的,其大小也有一定的规律性,在重复测量的情况下,它有重复出现的性质,因此其大小往往可以测出,并且还可以通过实验减小或消除。按照误差产生的原因,系统误差可以分为以下几种:

(1) 方法误差 这种误差是由于分析方法本身造成的。例如滴定分析中反应进行不完全,滴定终点与化学计量点不相符,有其他副反应发生等。

(2) 仪器、试剂误差 由于仪器本身不准确和试剂不纯而引起的分析误差。如天平两臂不等长引起称量误差,砝码质量和滴定管刻度不准确,所用试剂或蒸馏水中含有杂质等,均能带来误差。

(3) 操作误差 一般是指在正常操作条件下,由于分析人员掌握操作规程和实验条件有出入而引起误差。例如,滴定管读数偏低或偏高,对颜色的分辨能力不够敏锐等所造成的误差。

2. 偶然误差(随机误差)

偶然误差是由于一些偶然因素所引致的误差,因此是偶然的或不能控制。这类误差对分析结果的影响不固定,有时大,有时小,有时正,有时负。例如称量时,分析天平感量是0.1mg,几次称量同一物体,彼此之间有 $\pm 0.1\text{mg}$ 的差别,这是难于避免的。同理,滴定管读数彼此常会相差 $\pm 0.01\text{mL}$ 等。

大量的生产实践和科学实验说明,当人们对一个量进行重复很多次的测量,然后把所得结果进行统计,发现偶然误差符合正态分布规律,如图1-1所示,即:

(1) 绝对值相等的正误差和负误差出现的机会相等;

(2) 小误差出现的次数多,大误差出现的次数少,个别特别大的误差出现的次数极少。

注意:系统误差和偶然误差都是指在正常操作的情况下所产生的误差。至于因为操作不细心而加错试剂、记错读数、溶液溅失等违反操作规程所造成的错误称为过失。“过失”不属于误差,“过失”是完全可以避免的。

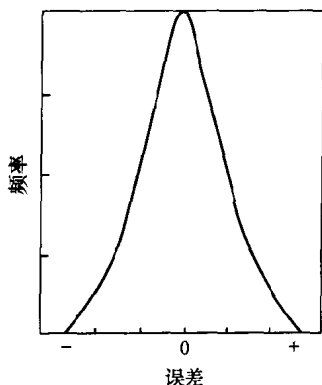


图1-1 偶然误差正态分布曲线

二、误差和偏差的表示方法

1. 准确度与误差

测定值与真实值之间的接近程度称为准确度,可用误差表示,误差越小,准确度越高。误差可用绝对误差和相对误差表示。

(1) 绝对误差 实验测得的数值 x 与真实值 T 之间的差值称为绝对误差 E 。即:

$$E = x - T \quad (1-1)$$

例如,测定饲料中蛋白质的含量时,分析结果为18.00%,而其真实值为18.13%,则其绝对误差为 -0.13% 。绝对误差有正负号。正号表示分析结果偏高数,负号表示偏低。

(2) 相对误差 相对误差是指绝对误差占真实值的百分比。即:

$$E_r = \frac{E}{T} \times 100\% \quad (1-2)$$

2. 精密度与偏差

对同一样品多次平行测定结果之间的符合程度称为精密度,用偏差表示。偏

差越小,说明测定结果精密度越高。偏差有多种表示方法。

(1) 绝对偏差和相对偏差 由于真实值往往不知道,因而只能用多次分析结果的平均值代表分析结果(即以平均值为“标准”),这样计算出来的误差称为偏差。偏差也分为绝对偏差及相对偏差。

绝对偏差是指某一次测量值与平均值的差异。即:

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-3)$$

相对偏差是指某一次测量的绝对偏差占平均值的百分比。即:

$$d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-4)$$

(2) 平均偏差 为表示多次测量的总体偏离程度,可以用平均偏差($\bar{d}$)。

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \cdots + |d_n|}{n} \quad (1-5)$$

平均偏差没有正负号。平均偏差占平均值的百分数叫相对平均偏差($\bar{d}_r$)。即:

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-6)$$

(3) 标准偏差和相对标准偏差 在分析工作,标准偏差是表示精确度较好的方法。当测定次数有限时,标准偏差常用下式表示:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} \quad (1-7)$$

相对标准偏差也称为变异系数,是标准偏差占平均值的百分率。

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-8)$$

三、提高分析结果准确度的方法

准确度与精密度有着密切的关系。准确度表示测量的准确性,精密度表示测量的重现性。在评价分析结果时,只有精密度和准确度都好的方法才可取。在同一条件下,对样品多次平行测定中,精密度高只表明偶然误差小,不能排除系统误差存在的可能性,即精密度高,准确度不一定高。只有在消除或减免系统误差的前提下,才能以精密度的高低来衡量准确度的高低。如精密度差,实验的重现性低,则该实验方法是不可信的,也就谈不上准确度高。

1. 选择适当的分析方法

不同的分析方法有不同的准确度和灵敏度。对常量成分(含量在1%以上)的测定,可用灵敏度不太高,但准确度高(相对平均偏差小于0.2%)的重量分析法或

滴定分析法;对微量成分(含量在 0.01%~1%之间)或痕量组分(含量在 0.01%以下)的测定,则应选用灵敏度较高的仪器分析法。分光光度法检测下限甚至可达 $10^{-4}\%$ ~ $10^{-5}\%$ 的痕量物质,但分光光度法分析结果的相对平均偏差一般在 2%~5%,准确度较低。因此,必须根据所要分析的样品情况及对分析结果的要求,选择适当的分析方法。

2. 减少测量误差

为提高分析结果的准确度,必须尽量减小各测量步骤的误差。如滴定管的读数有 ± 0.1 mL 误差,一次滴定必须读数两次,可能造成的最大误差是 ± 0.02 mL。为使滴定的相对误差小于 0.1%,消耗滴定液的体积必须在 20 mL 以上。又如用分析天平称量,称量误差为 ± 0.0001 g,每称量一个样品必须进行两次称量,可能造成的最大误差是 ± 0.0002 g,为使称量的相对误差小于 0.1%,每一个样品必须在 0.2 g 以上。

3. 减少偶然误差

在消除或减小系统误差的前提下,通过增加平行测定的次数,可以减小偶然误差。一般要求平行测定 3~5 次,取算术平均值,便可以得到较准确的分析结果。

4. 消除系统误差

(1) 对照试验 对照试验是检查系统误差的有效方法。对照试验分标准样品对照试验和标准方法对照试验。

标准样品对照试验是用已知准确含量的标准样品(或纯物质配成的合成试样)与待测样品按同样的方法进行平行测定,找出校正系数以消除系统误差。

标准方法对照试验是用可靠的分析方法与被检验的分析方法,对同一试样进行分析对照。若测定结果相同,则说明被检验的方法可靠,无系统误差。

许多分析部门为了解分析人员之间是否存在系统误差和其他方面的问题,常将一部分样品安排在不同分析人员之间,用同一种方法进行分析,以资对照,这种方法称为内检。有时将部分样品送交其他单位进行对照分析,这种方法称为外检。

(2) 空白试验 在不加样品的情况下,按照与样品相同的分析方法和步骤进行分析,得到的结果称为空白值。从样品分析结果中减掉空白值,这样可以消除或减小由蒸馏水及实验器皿带入的杂质引起的误差,得到更接近于真实值的分析结果。

(3) 校准仪器 对仪器进行校准可以消除系统误差。例如,砝码、移液管、滴定管和容量瓶等,在精确的分析中,必须进行校正,并在计算结果时采用校正值。但在日常分析中,有些仪器出厂时已经校正或者经国家计量机构定期校准,在一定