

教育部世行贷款21世纪初高等教育教学改革项目研究成果

高 等 学 校 教 材



Chemical

工科化学实验

陈同云 主编



化学工业出版社
教材出版中心

教育部世行贷款 21 世纪初高等教育教学改革项目研究成果

高 等 学 校 教 材

工 科 化 学 实 验

陈同云 主编

化 学 工 业 出 版 社

教 材 出 版 中 心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

工科化学实验/陈同云主编. —北京: 化学工业出版社, 2003.7
高等学校教材
ISBN 7-5025-4585-9

I. 工… II. 陈… III. 化学实验-高等学校-教材
IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 059572 号

教育部世行贷款 21 世纪初高等教育教学改革项目研究成果

高等学校教材

工科化学实验

陈同云 主编

责任编辑: 杨 菁 徐世峰

文字编辑: 何 芳

责任校对: 陈 静

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社
出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 11 字数 269 千字

2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4585-9/G · 1254

定 价: 16.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

本书是“世行贷款 21 世纪初高等教育教学改革项目”《工科化学》的配套教材，是对先期进行的化工类专业实验教学的必要补充与完善。经过近两年的研究与实践以及部分非化工类专业试用，对原开设无机化学、分析化学、物理化学和有机化学实验进行整合，既考虑各部分知识的系统性，又兼顾实验体系的完整性。尤其重视培养学生运用化学知识、实际动手操作与独立思考能力。

本教材按照基本实验技能、化合物（无机物与有机物）性质与制备、物理化学常数测量与分析综合应用等内容进行组合，全书为四部分共六章。第一部分包括第一章、第二章，主要介绍实验常识与实验基本操作及部分元素的性质。第二部分包括第三章、第四章，重点介绍无机物和有机物的制备与性质和部分物理化学量的测定，内容涉及四大平衡、化学反应与控制、主要有机反应类型、常规分离与操作等。第三部分重点给出了一些典型的综合实验提要。最后简单介绍了计算机在化学实验中的应用以及近代分析方法。

为了便于不同学科专业选择适合自己特点的实验项目，编写过程中，对同一实验有的给出了不同的实验方法，或在参考与提示栏目中给出了必要的提示。

在本书的编写过程中，世行贷款 21 世纪初高等教育教学改革项目工科化学实验课题组由安徽工业大学主持，安徽理工大学、成都理工大学和山东科技大学参加共同讨论制定了“本科院校非化工类专业化学实验基本要求”以及“工科化学实验”编写大纲。本书适用于冶金、环境科学、地质矿山、材料科学和纺织类等非化工或准化工类专业。

本书主编为安徽工业大学陈同云（第二章、第三章实验一～第五章实验六），副主编为安徽理工大学倪惠琼（第三章实验九、十四，第五章实验四）。参加编写的还有安徽工业大学的郭万华（第四章实验二、六～九，实验十一～十五，第五章实验二），朱静（第三章实验七、八、十～十三），焦传英（第一章、第五章实验一），刘祥（第五章实验七），王光明（第六章），安徽理工大学耿云华（第三章实验十五，第四章实验一、三～五，十），黄岩峰（第五章实验三、五），附录由陈同云、郭万华、朱静编注。全书由陈同云统稿。

本书在编写过程中得到一些同行专家的帮助，在此一并表示感谢！

限于编者的水平，在本书的编写过程中难免存在这样或那样的问题，请使用者提出宝贵意见。

编者

2003 年 6 月

内 容 提 要

本书是配合《工科化学》使用的实验教材,根据《非化学、化工类专业化学基本教学内容的实践与完善》的总体要求编写。本书主要内容为化学实验基础、实验基本操作、物质制备技术、物理化学量测定等,此外,编者还借本书为广大学生介绍了一些开发应用实验及仪器分析方法。

编者具多年实践经验,成书简练,内容丰富,知识精确。本书可供工科普通高校非化学化工类专业学生使用。

目 录

第一章 综合化学实验基础	1
第一节 实验常识.....	1
一、化学实验课要求.....	1
二、实验室注意事项.....	2
第二节 试剂取用安全常识.....	2
一、常用试剂的规格.....	2
二、试剂的取用.....	3
三、试剂的保管.....	3
第三节 实验事故与处理.....	3
一、实验室常见事故及其预防方法.....	3
二、实验室发生意外事故的急救知识.....	4
第四节 实验数据处理.....	5
一、误差理论.....	5
二、数据处理方法及运算规则.....	9
三、结果表示.....	12
第五节 常用玻璃仪器使用方法及部分基本操作简介.....	13
一、化学实验中常用的仪器.....	13
二、常见仪器的使用.....	17
第二章 实验基本操作与元素性质	28
实验一 仪器的认识、洗涤与干燥.....	28
实验二 分析天平与称量.....	30
实验三 溶液的配制与标定.....	34
实验四 卤素及其化合物.....	36
实验五 铜银锌镉汞.....	38
实验六 铬锰铁钴镍.....	42
实验七 阳离子鉴定.....	46
实验八 阴离子鉴定.....	49
第三章 物质制备技术	52
实验一 碳酸钠的制备与分析.....	52
实验二 硫酸亚铁铵的制备.....	54
实验三 硝酸钾的制备.....	56
实验四 五氧化二钒的制备.....	56
实验五 三氯化六氨合钴(Ⅲ)的制备.....	58
实验六 聚合硫酸铁的制备.....	60

实验七	苯甲酸的制备	62
实验八	溴乙烷的制备	67
实验九	环己烯的制备	70
实验十	对位红的制备	75
实验十一	乙酸乙酯的制备	76
实验十二	对甲苯磺酸的制备	79
实验十三	2-甲基 2-丁醇的制备	81
实验十四	肉桂酸的制备	84
实验十五	乙酰乙酸乙酯的制备	87
第四章	物理化学量测定	91
实验一	平衡常数的测定——氨基甲酸铵的分解	91
实验二	液体饱和蒸气压的测定	93
实验三	稳定常数的测定——磺基水杨酸与 Cu^{2+} 配合物	95
实验四	溶解热的测定	97
实验五	燃烧热的测定	100
实验六	化学反应平衡常数的测定——碳的气化	103
实验七	固液相图的测定	107
实验八	液液相图的测定	109
实验九	差热分析	113
实验十	原电池电动势的测定	115
实验十一	一级反应——蔗糖水解反应	118
实验十二	二级反应——乙酸乙酯皂化反应	121
实验十三	表面张力及接触角的测定	124
实验十四	液体表面吸附量的测定	127
实验十五	固体比表面积的测定	128
第五章	开发应用实验	130
实验一	水分析综合实验	130
实验二	电化学综合实验	131
实验三	壳聚糖的制备	134
实验四	分子筛的制备及其物性测定	136
实验五	CuS 纳米粒子的制备	138
实验六	固体超强酸催化剂的合成	138
实验七	计算机仿真实验	139
第六章	仪器分析简介	142
第一节	原子光谱分析法	142
一、	原子发射光谱分析	142
二、	原子吸收光谱分析	144
第二节	紫外-可见分光光度分析	146
一、	光度分析基本原理	146
二、	分光光度计	146

三、紫外-可见分光光度法的应用	148
第三节 电化学分析法	148
一、电化学分析法分类	149
二、电解分析法	149
第四节 色谱分析法	150
一、气相色谱法	150
二、液相色谱法	152
第五节 红外光谱分析	153
一、红外光谱分析基本原理	153
二、红外光谱仪对实验室的要求及管理使用注意事项	154
三、红外光谱分析的应用	154
第六节 质谱与色-质联用	154
一、质谱分析原理与特点	154
二、色-质联用分析法	155
附录	156
一、常用酸、碱的浓度	156
二、弱电解质的电离常数 (约 $0.1 \sim 0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液)	156
三、溶度积常数	157
四、标准电极电势	158
五、常见配离子的稳定常数	164
六、水在不同温度下的各项性质	165
七、常用有机溶剂沸点、相对密度表	166
八、部分共沸混合物	166
九、常见化学物质毒性和易燃烧性	167
十、一些基团的红外特征频率	167

第一章 综合化学实验基础

第一节 实验常识

一、化学实验课要求

化学是一门实践性很强的学科。化学实验课的任务是使学生加深对化学基本理论的理解,掌握化学实验的基本操作技能,养成严格、认真和实事求是的科学态度,提高观察、分析和解决问题的能力,为学习后继课程和将来从事实际工作打下必要的基础。为了完成上述任务,提出以下要求。

(1) 做好预习工作 预习是做好实验所必要的环节,故学生在动手实验之前,一定要认真阅读有关实验教材,明确本实验的目的、任务、有关原理、操作的主要步骤及注意事项,做到心中有数。以便实验时及时、准确地记录实验现象或实验数据。

(2) 在实验过程中应做到以下几点

① 应手脑并用,在进行每一操作时,都要积极思考操作的目的是和意义、可能出现什么现象等,并细心观察研究,不能“照方配药”。

② 应备有实验记录本和报告本,随时把必要的数据和现象清楚、准确地记录下来。

③ 应严格地遵守操作程序及注意应注意之处,在使用不熟悉其性能的仪器和试剂之前,要查阅有关书籍(或讲义)或请教指导教师或他人。不要随意动手,以免损坏仪器或发生意外。

④ 应自觉遵守实验室规则,保持实验室整洁、安静。

(3) 实验后清理 实验完毕后及时洗涤、清理仪器,关闭水、电、气源,最后由值日生负责全室的安全卫生工作,经指导老师同意后后方可离开。对实验所得结果和数据,实事求是地及时整理、计算和分析,认真总结实验中的经验教训,写好实验报告,按时交给指导老师。在做记录和写报告时,应注意以下几个问题。

① 一个实验报告大体包括下列内容:实验名称,实验日期,实验目的,简要原理,实验主要步骤的简要描述(也可用箭头流程式表示),测量所得数据及实验现象,计算和结果分析,问题和讨论。其中前五项及记录表格应在实验预习时写好,其余内容则应在实验过程中以及实验结束时填写,至于内容的取舍、繁简,应视各个实验的具体需要而定。

② 记录和计算必须准确、简明(但必要的数据和现象应记全)、清楚、易懂。

③ 记录本的篇页都应编号,不要随便撕去。严禁在小纸片上记录实验数据和现象。

④ 记录和计算若有错误,应划掉重写,不得涂改。每次实验结束时,应将所得数据交教师审阅,然后进行计算,绝对不允许凑数据。

⑤ 在记录或处理实验数据时,数字的准确度应与实验的准确度相适应,即记录或计算到第1位可疑数字为止。一般滴定分析的准确度是千分之一至千分之几的相对误差,故只需记录或计算到第4位有效数字即可。

二、实验室注意事项

- ① 遵守实验室各项制度。
- ② 经常保持实验室的整洁和安静，注意桌面和仪器的整洁。
- ③ 保持水槽清洁，切勿把固体物品投入水槽中。废纸和废屑投入废纸箱内，废酸和废碱应小心倒入废液缸内，切勿倒入水槽，以免腐蚀金属管道。
- ④ 爱护仪器，节约试剂、水和电等。
- ⑤ 避免浓酸、浓碱等腐蚀性试剂溅在皮肤、衣服或鞋袜上。用 HNO_3 、 HCl 、 HClO_4 、 H_2SO_4 等试剂时，应在通风橱中操作。通常应把浓酸加入水中，而不要把水加入浓酸中。
- ⑥ 汞盐、氰化物、 As_2O_3 、钡盐、重铬酸盐等试剂有毒，使用时要特别小心。氰化物与酸作用放出剧毒的 HCN ，因此，严禁在酸性介质中加入氰化物。
- ⑦ 使用 CCl_4 、乙醚、苯、丙酮、三氯甲烷等有毒或易燃的有机溶剂时要远离火源和热源，用过的试剂倒入回收瓶中，不要倒入水槽中。
- ⑧ 试剂切勿入口。不得在实验室餐饮。离开实验室时要仔细洗手，如曾使用过毒物，还应漱口。
- ⑨ 每个实验人员都必须准确知道实验室内电闸、水阀和煤气阀的位置，实验完毕离开实验时，应关闭闸、阀及门窗。

第二节 试剂取用安全常识

一、常用试剂的规格

化学试剂的规格是以其中所含杂质多少来划分的，一般可分为 4 个等级，其规格和适用范围见表 1-1。

表 1-1 试剂规格和适用范围

等 级	名 称	英文名称	符 号	适 用 范 围	标签标志
一级品	优级纯 (保证试剂)	guarante reagent	G. R.	纯度很高,适用于精密分析工 作和科学研究工作	绿色
二级品	分析纯 (分析试剂)	analytical reagent	A. R.	纯度仅次于一级品,适用于多 数分析工作和科学研究工作	红色
三级品	化学纯	chemical pure	C. P.	纯度较二级差些,适用于一般 分析工作	蓝色
四级品	实验试剂 医 用	laboratorial reagent	L. R.	纯度较低,适用做实验辅助 试剂	棕色或 其他颜色
	生物试剂	biological reagent	B. R. 或 C. R.		黄色或 其他颜色

此外，还有光谱纯试剂 (S. P.)，主要作为光谱分析中的标准物质、基准试剂，用作滴定分析中的基准物、色谱纯试剂等。

在实验中，选用的试剂的纯度要与所用方法相当，实验用水、操作器皿等要与试剂的等级相适应。若试剂选用 G. R. 级的，则不宜使用普通的蒸馏水或去离子水，而应使用经两次蒸馏制得的重蒸馏水。所用器皿的质地也要求较高，使用过程中不应有物质溶解，以免影响测定的准确度。

选用试剂时，要坚持节约的原则，不要盲目追求纯度高，应根据具体要求取用。优级纯

和分析纯试剂虽然是市售试剂中的纯品，但有时由于包装或取用不慎而混入杂质，或运输过程中可能发生变化，或贮藏日久而变质，故须具体情况具体分析。对所用试剂的规格有所怀疑时应该进行鉴定。在特殊情况下，市售的试剂纯度不能满足要求时，实验者可自己动手精制。

二、试剂的取用

① 取用试剂时瓶塞不许任意放置，取用后应立即盖好，以防试剂被其他物质沾污或变质。

② 固体试剂应用洁净干燥的小勺取用。取用强碱性试剂后的小勺应立即洗净，以免腐蚀。

③ 用吸管取试剂溶液时，绝不能用未经洗净的同一吸管插入不同的试剂中吸取试剂。

④ 所有盛装试剂的瓶上都应贴有清晰的标签，写明试剂的名称、规格及配制日期。切忌标签与瓶内试剂不符！没有标签的试剂，在未查明前不可使用。

⑤ 实验操作中，试剂的浓度及用量应适当，过浓或过多不仅造成浪费，而且还可能产生副反应，甚至得不到正确的结果。

三、试剂的保管

试剂的保管在实验室中也是一项十分重要的工作。有的试剂因保管不好而变质失效，这不仅是一种浪费，而且还会导致实验失败，甚至会引起事故。一般的化学试剂应保存在通风良好、干净、干燥处，防止水分、灰尘和其他物质沾污。根据试剂性质应采取不同的保管方法。

① 容易侵蚀玻璃而影响试剂纯度的，如氢氟酸、氟化物（氟化钾、氟化钠、氟化铵）、苛性碱（氢氧化钾、氢氧化钠）等，应保存在塑料瓶或涂有石蜡的玻璃瓶中。

② 见光会分解的试剂（如过氧化氢、硝酸银、焦性没食子酸、高锰酸钾、草酸、铋酸钠等）、易被空气氧化的试剂（如氯化亚锡、硫酸亚铁、亚硫酸钠等）以及易挥发的试剂（如溴、氨水及乙醇等），应放在棕色瓶内，置冷暗处。

③ 吸水性强的试剂（如无水碳酸盐、苛性钠、过氧化钠等）应严格密封（蜡封）。

④ 易相互作用的试剂（如挥发性的酸与氨，氧化剂与还原剂等）应分开存放，易燃的试剂（如乙醇、乙醚、苯、丙酮等）与易爆炸的试剂（如高氯酸、硝基化合物等）应分开贮存在阴凉通风、不受阳光直接照射的地方。

⑤ 剧毒试剂（如氰化钾、氰化钠、氢氟酸、二氯化汞、三氧化二砷等）应专人专管，严格控制取用，以免发生事故。

第三节 实验事故与处理

实验室工作存在不同程度的危险性。因为实验室用的化学药品大多具腐蚀性，有毒、易燃或易爆；另外，实验室中有各种玻璃器皿、电热设备、储气钢瓶等，如果不慎也容易造成触电、火灾、爆炸以及其他伤害事故。因此我们必须了解实验室的一般安全知识，细心谨慎，防止事故的发生。一旦发生事故，则应头脑冷静，积极采取措施进行处理。

一、实验室常见事故及其预防方法

实验室中可能发生的事故大致可分为四类：烧伤、中毒、火灾、爆炸。其预防办法如下。

1. 烧伤的预防

① 取用固体氢氧化钠和有腐蚀性药品时，应该使用药匙，严禁直接用手拿取。

② 稀释浓酸特别是浓硫酸时，只能在搅拌下将酸慢慢注入水中，而切不可将水倒入酸中，否则酸液溅出，会造成伤害。在稀释时，如溶液剧烈发热，则应等其冷却后再继续加酸。

③ 在用移液管吸取强酸、强碱溶液时，严禁用嘴直接吸取，应用洗耳球吸取。

④ 在搬运浓酸、强碱时要特别小心，防止容器破碎而造成烧伤。

⑤ 倾注试剂和加热溶液时不可俯视。

2. 中毒的预防

① 一切有毒气逸出的实验都应在通风橱中进行。例如，用硝酸溶解金属矿石和其他物质时，有氮的氧化物逸出；蒸发硫酸、盐酸、氢氟酸时，有腐蚀性气体逸出；用氯酸钾或其他氧化剂处理盐酸时会逸出氯气；酸与含砷物质作用将逸出砷化氢；将含有氰化物、硫氰化物、可溶性硫化物和溴化物的溶液进行酸化时会逸出有毒物质；亚铁氰化钾与硫酸共同蒸发时，有剧毒的氰化氢逸出等。

② 一切有毒药品必须妥善保管，按照制度规则取用。有毒的废液不可倒入下水道中，应集中存放，并及时加以处理。

③ 在处理有毒物品时，应戴护目镜和橡胶手套。

3. 火灾的预防

① 实验楼内须备有灭火器材、沙土等，每个实验工作者都应知其放置的地点。

② 一切电热设备，如马福炉、烘箱、电炉等有专人管理，并定期检查，防止发生触电及漏电失火等事故。

③ 使用易燃药品（如乙醚、苯等）时，绝对不靠近火源。

④ 离开实验室时，要关好煤气和电源开关。

4. 爆炸的预防

① 易分解的具有爆炸性的药品（如过氧化氢、浓高氯酸等），必须防止光线直射和受潮。

② 必须经常检查煤气管道是否漏气。若发现实验室中散布着大量煤气时，则应立即敞开门窗进行通风。

③ 遵守高压钢瓶的使用规则。

二、实验室发生意外事故的急救知识

(1) 玻璃割伤 应先取出伤口中的碎片，并在伤口处搽龙胆紫药水，用纱布包扎好伤口。如伤口较大，应立即就医。

(2) 烫伤 伤势不重者可搽些烫伤油膏（如玉树油等），伤势重时，应立即就医。

(3) 酸灼伤 酸溅在皮肤上，可先用水冲洗，然后搽碳酸氢钠油膏或凡士林。若酸溅入眼内或口内，用水冲洗后，再用3% NaHCO_3 溶液洗眼睛或漱口，并立即就医。

(4) 碱灼伤 碱溅在皮肤上应立即用水冲洗，然后用硼酸饱和溶液洗，再涂凡士林或烫伤油膏。若溅在眼内或口内，除冲洗外，应立即就医。

(5) 误吸有害气体 吸入刺激性或有毒气体（如硫化氢）而感到不适时，立即到室外呼吸新鲜空气。

(6) 误食毒品 一般应服用肥皂液或蓖麻油，并用手指插入喉部以促使呕吐，然后立即

就医。

(7) 触电 立即切断电源，必要时对伤员进行人工呼吸。

(8) 火灾 实验室发生火灾时，一般用沙土或 CCl_4 灭火器或 CO_2 泡沫灭火器扑灭（有些试剂如金属钠与水作用会引起燃烧或爆炸，因此不可用水扑灭）。如火势小，可用湿布或沙土等扑灭。但如果是电气设备着火，应先切断电源再用 CCl_4 灭火器灭火，不可用水或 CO_2 泡沫灭火器。

本书仅举出几种预防事故的措施和急救办法，如需更详尽地了解，可查阅有关的化学手册和文献。

总之，在实验室工作应保持冷静、沉着、细心，并严格遵守实验室的操作规程和安全制度，注意安全，预防事故的发生。

第四节 实验数据处理

一、误差理论

定量分析的任务是准确测定试样中各有关组分的含量，因此依据不同的工作要求使分析结果具有相应的准确度。不准确的分析结果会导致产品报废，资源浪费，甚至在科学上得出错误的结论。但是，在分析过程中，即使是技术很熟练的人，用同一方法对同一试样仔细地进行多次分析，也不能得到完全相同的分析结果，而只能获得在一定范围内波动的结果。就是说分析过程中的误差是客观存在。故在进行定量分析时，必须对分析结果进行评价，判断其准确性，检查产生误差的原因，采取相应的措施，以提高分析结果的可靠程度。

1. 真值和平均值

(1) 真值 某一物理量本身具有的客观存在的真实数值，即为该量的真值 (x_T)。一般说来，真值是未知的，但下列情况的真值可以知道。

① 理论真值，如某化合物的理论组成等。

② 计量学约定真值，如国际计量大会上确定的长度、质量、物质的量单位等。

③ 相对真值，认定精度高一数量级的测定值作为低一级的测量值的真值，这种真值是相对而言的，如科学实验中使用的标准样品及管理样品中组分的含量等。

(2) 平均值 n 次测量数据的算术平均值 $\bar{x}$ 为

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

平均值虽然不是真值，但比单次测量结果更接近真值。因而在日常工作中，常常是重复测定数次，然后求得平均值。

2. 准确度和精密度

分析结果和真实值之间的差值叫误差。误差越小，分析结果的准确度越高，就是说，准确度表示分析结果与真实值接近的程度。

在实际工作中，分析人员在同一条件下平行测定几次，如果几次分析结果的数值比较接近，表示分析结果的精密度高。这就是说，精密度表示各次分析结果相互接近的程度。在分析化学中，有时用重复性 (repeatability) 和再现性 (reproducibility) 表示不同情况下分析结果的精密度。前者表示同一分析人员在同一条件下所得分析结果的精密度，后者表示不同分析人员或不同实验室之间在各自的条件下所得分析结果的精密度。

精密度高不一定准确度高，因为这时可能存在较大的系统误差。例如甲、乙、丙 3 人同时测定一铁矿石中 Fe_2O_3 的含量（真实含量● 50.36%），各分析 4 次，测定结果如下。

	甲	乙	丙
第 1 次	50.30	50.40	50.36
第 2 次	50.30	50.30	50.35
第 3 次	50.28	50.25	50.34
第 4 次	50.27	50.23	50.33
平均值/%	50.29	50.30	50.35

所得分析结果绘于图 1-1 中。

由图 1-1 可见，甲的分析结果的精密度很高，但平均值与真实值相差颇大，说明准确度高；乙的分析结果的精密度不高，准确度也不高；只有丙的分析结果的精密度和准确度都比较高。所以，准确度高一定需要精密度高，但精密度高不一定准确度高。精密度是保证准确的先决条件，精密度低说明所测结果不可靠，当然其准确度也就不高。因此，如果一组测量数据的精密度很差，自然失去了衡量准确度的前提。

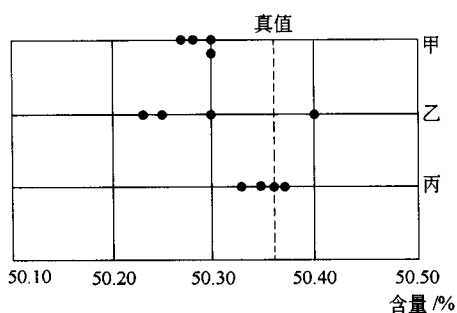


图 1-1 不同分析人员的分析结果

3. 误差和偏差

前面已经提到，测定结果 (x) 与真实值 (x_T) 之间的差值称为误差 (E)，即误差越小，表示测定结果与真实值越接近，准确度越高；反之，误差越大，准确度越低。当测定结果大于真实值时，误差为正值，表示测定结果偏高；反之误差为负值，表示测定结果偏低。

$$E = x - x_T$$

误差可用绝对误差和相对误差表示。

绝对误差表示测定值与真实值之差。例如测定某铜合金中铜的含量，测定结果为 80.18%，已知真实值为 80.13%，则

$$\text{绝对误差} = 80.18\% - 80.13\% = +0.05\%$$

相对误差能反映误差在真实结果中所占的比例，这对于比较在各种情况下测定结果的准确度更为方便。

为了避免与百分含量相混淆，分析化学中的相对误差常用千分率 (‰ 或 ppt●) 表示。上述相对误差为 +0.5‰。

在实际工作中，对于待分析试样，一般要进行多次平行分析，以求得分析结果的算术均值。在这种情况下，通常用偏差来衡量所得分析结果的精密度。偏差 (d) 与误差在概念上是不相同的，它表示测定结果 (x) 与平均结果 ($\bar{x}$) 之间的差值，即

● 严格地说，任何物质的真实含量是不知道的。但人们设法采用各种可靠的分析方法，经过不同实验室、不同人员反复分析，用数理统计方法，确定各成分相对准确的含量，此值称为标准值。一般用以代表该组分的真实含量。这类试样称为标准试样，简称标样。

● parts per thousand 的缩写。

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

设一组测量数据为 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 其算术平均值 $\bar{x}$ 为

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

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

各单次测量值与平均值偏差为

$$d_1 = x_1 - \bar{x}$$

$$d_2 = x_2 - \bar{x}$$

.....

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

.....

$$d_n = x_n - \bar{x}$$

很明显，在这些偏差中，一部分是正偏差，一部分是负偏差，还有一些偏差可能是零。如果将各单次测量值的偏差相加，则得

$$\sum_{i=1}^n d_i = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) = \sum_{i=1}^n x_i - n\bar{x}$$

将 $n\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i$ 代入式中，得

$$\sum_{i=1}^n d_i = n\bar{x} - n\bar{x} = 0$$

可见单次测量结果的偏差之和等于零，即不能用偏差之和来表示一组分析结果的精密度。因此，为了说明分析结果的精密度，可以用单次测量偏差的绝对值的平均值即平均偏差 $\bar{d}$ 表示其精密度，即

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n}$$

平均偏差没有正负号。

单次测量结果的相对平均偏差为

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

4. 极差

一组测量数据中，最大值 ($x_{\max}$) 与最小值 ($x_{\min}$) 之差称为极差 (R)，又称全距或范围误差。

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

用此法表示误差十分简单，适用于少数几次测定中估计误差的范围。它的不足之处是没有利用全部测量数据。

相对极差为

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

5. 系统误差和随机误差

在定量分析中，对于各种原因导致的误差，根据其性质的不同，可以区分为系统误差和随机误差两大类。

6. 系统误差

系统误差是由某种固定的原因所造成的，使测定结果系统偏高或偏低。当重复进行测量时，它会重复出现。系统误差的大小、正负是可以测定的，至少在理论上说是可以测定的，所以又称可测误差。系统误差最重要的特性是误差具有“单向性”。

根据系统误差的性质和产生的原因，可将其分为以下几种。

(1) 方法误差 这种误差是由分析方法本身所造成的。例如，在质量分析中，沉淀的溶解、共沉淀现象、灼烧时沉淀的分解或挥发等会导致测定结果偏高或偏低；在滴定分析中，反应进行不完全、干扰离子的影响、计量点和滴定点不符及副反应的发生等会导致测定结果偏高或偏低。

(2) 仪器和试剂误差 仪器误差来源于仪器本身不够精确，如砝码质量、容量器皿刻度和仪表刻度不准确等。试剂误差来源于试剂不纯。例如，试剂和蒸馏水中含有被测物质或干扰物质，使分析结果偏高或偏低。

(3) 操作误差 操作误差是由于分析人员所掌握的分析操作与正确的分析操作有差别所引起的。例如，分析人员在称取试样时未注意防止试样吸湿，洗涤沉淀时洗涤过分或不充分，灼烧沉淀时温度过高或过低，称量沉淀时坩埚及沉淀未完全冷却等。

(4) 主观误差 主观误差又称个人误差。这种误差是由分析人员本身的一些主观因素造成的。例如，分析人员在辨别滴定终点的颜色时，有的人偏深，有的人偏浅；在读取刻度值时，有的人偏高，有的人偏低等。在实际工作中，有的人有“先入为主”的习惯，即在得到第一个测量值后，再读取第二个测量值时，主观上尽量使其与第一个测量值相符合，这样也容易引起主观误差。主观误差有时列入操作误差中。

(5) 随机误差 随机误差又称偶然误差，它是由一些随机的偶然的原因造成的。例如测量时环境温度、湿度和气压的微小波动，仪器微小变化，分析人员对各份试样处理时的微小差别等，这些不可避免的偶然原因，都将使分析结果在一定范围内波动，引起随机误差。由于随机误差是由一些不确定的偶然原因造成的，因而是可变的，有时大，有时小，有时正，有时负，所以随机误差又称不定误差。随机误差在分析操作中是无法避免的。例如一个很有经验的人，进行很仔细的操作，对同一试样进行多次分析，得到的分析结果却不能完全一致，而是有高有低。随机误差的产生难以找出确定的原因，似乎没有规律性，但如果进行很多次测定，便会发现数据的分布符合一般的统计规律。这种规律是“概率统计学”研究的重要内容。故我们在本教材只引用其结论，而不讨论其数学处理。

在分析化学中，除系统误差和随机误差外，还有一类“过失误差”。过失误差是指工作中的差错，是由于工作粗枝大叶，不按操作规程办事等原因造成的。例如读错刻度、记录和计算错误及加错试剂等。在分析工作中，当出现很大误差时，应分析其原因，如系过失所引起，则在计算平均值时舍去。通常，只要我们加强责任感，对工作认真细致，过失是完全可以避免的。

7. 公差

公差是生产部门对于分析结果允许误差的一种表示方法。如果超出允许的公差范围，称为“超差”，这项分析工作必须重做。公差范围的确定与诸多因素有关。首先，根据实际情况

况对分析结果准确度的要求。例如，一般工业分析允许相对误差在百分之几到千分之几，而相对原子质量的测定要求相对误差要小得多。其次，公差范围常依试样组成及待测组分含量而不同，组成愈复杂，引起误差的可能性就愈大，允许的分差范围则宽一些。工业分析中，待测组分含量与公差范围的关系如下。

待测组分含量/%	90	80	40	20	10	5	1.0	0.1	0.01	0.001
公差(相对误差)/%	0.3	0.4	0.6	1.0	1.2	1.6	5.0	20	50	100

此外，各主管部门还对每一项具体的分析项目规定了具体的公差范围，往往以绝对误差来表示。例如，对钢中硫含量分析的允许公差范围规定如下。

硫含量/%	0.020	0.020~0.050	0.050~0.100	0.100~0.200	0.200
公差(绝对误差)/%	±0.002	±0.004	±0.006	±0.010	±0.015

二、数据处理方法及运算规则

在定量分析中，为了得到准确的分析结果，不仅要准确地进行各种测量，而且还要正确地记录和计算。分析结果所表达的不仅是试样中待测组分的含量，而且还反映了测量的准确程度。因此，在实验数据的记录和结果的计算中保留几位数字不是任意的，要根据测量仪器、分析方法的准确度来决定。这就涉及有效数字的概念。

1. 有效数字

在科学试验中，对于一物理量的测定，其准确度都是有一定限度的。例如读取滴定管上的刻度，甲得到 23.43mL，乙得到 23.42mL，丙得到 23.44mL，丁得到 23.43mL。这 4 位数字中，前 3 位数字都是很准确的，第 4 位数字是估计出来的，所以不甚准确，称为可疑数字。但它并不是臆造的，这 4 位数字都是有效数字，记录时应该保留它。有效数字中，只最后一位数字是可疑的，其他各数字都是准确的。具体来说，有效数字就是实际上能测到的数字。对于可疑数字，除非特别说明^①，通常理解它可能有±1 单位或±0.5 单位的误差。

看看下面各数的有效数字的位数。

1.0008	4.3181	5 位
0.1000	10.98%	4 位
0.0382	1.98×10^{-10}	3 位
54	0.0040	2 位
0.05	2×10^{-5}	1 位
3600	100	位数较含糊

在以上数据中，“0”起的作用是不同的，它可以是有效数字，也可以不是有效数字。例如在 1.0008 中，“0”是有效数字。在 0.0382 中，“0”不是有效数字，只起定位作用。因为这些“0”只与所取的单位有关，而与测量的精密度无关，如果将单位缩小 100 倍，则 0.0328 就变成 3.28，有效数字为 3 位。在 0.0040 中，前面 3 个“0”不是有效数字，后面一个“0”是有效数字。另外，还应该注意，像 3600 这样的数字，有效数字位数比较含糊，一般看成是 4 位有效数字，但它也可能是 2 位或 3 位有效数字。对于这样的情况，应该根据实际要求来写较好。

^① 例如国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 原子量委员会在修订原子量时说明，末位数上加 * 号表示在该位上有±3 单位误差，不加者为±1 单位误差。