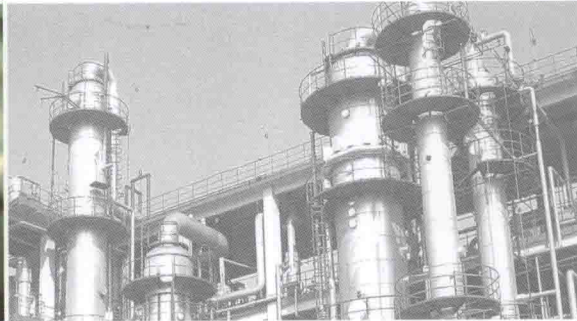
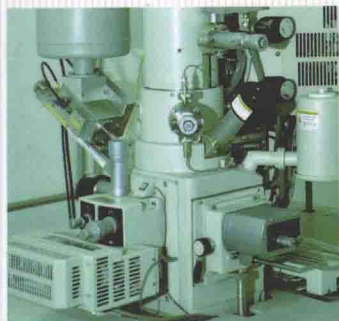


HUAXUE JIANYANGONG

孔祥生 孔令平 ■ 编著

化学检验工



■ 技能型人才培养教材

■ 化工行业职业技能鉴定培训教材



化学工业出版社

孔祥生 孔令平 ■ 编著

化学检验工



化学工业出版社

· 北京 ·

发行所：中国出版集团

30.00元

本书是化学工业出版社统一组织编写的化学检验工技能培训教材。

本书的重点介绍化学分析、仪器分析基础和化验工常见问题及其解决办法。习题及其解答主要供学习人员理解掌握基本理论知识；模拟试题、评分标准及其参考答案和化验工论文撰写指导主要供学习人员了解考试出题类型、方式和论文撰写、答辩以及培训人员出题作参考。

本书可作为初、中、高级化学检验工及技师、高级技师的自学教材及技能鉴定的培训教材，也可作为化工工人量化操作，职业院校化工类专业的教学使用，还可作为从事化工、石油石化生产、化工分析技术人员及石油石化管理人员的参考书。各培训部门可根据所培训人员的不同酌情选用部分或全部内容。

图书在版编目 (CIP) 数据

化学检验工/孔祥生, 孔令平编著. —北京: 化学工业出版社, 2012. 10

ISBN 978-7-122-15306-7

I. ①化… II. ①孔…②孔… III. ①化工产品-检验
IV. ①TQ075

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 213796 号

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 22 字数 578 千字 2013 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《化学检验工》是应用化学分析、仪器分析的基本理论知识和基本操作方法，解决化学工业、石油石化生产中实际分析技术问题的一本培训教材。本书是在多年的教学和实践总结归纳而成的，具有“知识更新源实践，经验推出已检验，知识面宽易理解，实用性强解疑难”的特点。为解决化学工业、石油石化分析化验工作中经常遇到的技术问题，为提升分析化验人员的基本操作技能和提高分析结果的准确度，为保证化学工业、石油石化企业安全、平稳、长周期、满负荷、优质高效的生产提供强有力的智力支持和切实可行的实用方法。

本书是化学工业出版社组织编写的化学检验工技能培训教材。全书共分六篇 25 章。第一篇，化学分析基础共分八章；第二篇，仪器分析基础共分六章；第三篇，习题及其解答共分四章；第四篇，化验工常见问题及其解决办法共分四章；第五篇，化验工技能鉴定考核理论及操作模拟试题、参考答案及评分标准共分二章；第六篇，化验工论文撰写；另有附表，供查阅资料之用。

本书为解决企业现行的分析实验仪器和分析实验操作中经常遇到的技术问题提供了切实可行的解决方法。在语言叙述上能较好地体现系统性、科学性和先进性，严格采用法定计量单位，在文字表达上力求通俗易懂，由浅入深，以利于教学和自学。在内容选编上适当兼顾了初、中、高级化学检验工及技师、高级技师的培训、自学及技能操作的需要，各培训单位在教学上可根据实际情况酌情选用。本书由山东化工职业学院孔祥生、青岛石油化工有限责任公司孔令平编著定稿。济南大学张广成、柳荣范及聊城大学东昌学院高之清、天津石化培训中心甄占军、刘云霞等同志参加了对本书的审议。本书在编写和审稿过程中还得到了化学工业出版社等单位领导和编辑的大力支持和帮助，在此谨表衷心感谢。

限于编者水平，书中不妥之处在所难免，敬请批评和指正。

编 者
2012 年 7 月

目 录

第一篇 化学分析基础

第一章 绪论	1	第八节 溴酸钾法	67
第一节 化学分析在石油石化生产中的地位及作用	1	实验 1 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定	67
第二节 化学分析的方法	1	实验 2 苯酚纯度的测定	68
第三节 分析误差及其减免方法	2	第五章 络合滴定法	71
第四节 有效数字及其运算规则	6	第一节 简介	71
第五节 分析天平	8	第二节 EDTA 络合滴定法	71
实验 1 分析天平的正确使用及常见的错误操作方法	18	第三节 络合滴定曲线及 EDTA 的酸效应曲线	74
实验 2 分析天平的称量练习	18	第四节 金属指示剂	77
第二章 滴定分析法总论	21	第五节 络合滴定法的应用	79
第一节 简介	21	实验 1 EDTA 标准溶液的配制与标定	81
第二节 溶液浓度的表示及其换算	22	实验 2 水的总硬度的测定	83
第三节 标准溶液的配制与标定	25	实验 3 炼油污水中硫酸根含量的测定	84
第四节 滴定分析的计算及其结果的表示方法	26	第六章 沉淀滴定法	86
第五节 滴定分析仪器及其使用	28	第一节 简介	86
实验 1 常用滴定分析仪器的洗涤及操作方法	31	第二节 莫尔法	86
实验 2 滴定分析仪器的洗涤及基本操作	31	第三节 佛尔哈德法	88
第三章 酸碱滴定法	34	实验 1 工业用水中 Cl^- 含量的测定 (莫尔法)	89
第一节 简介	34	实验 2 可溶性氯化物中 Cl^- 含量的测定 (莫尔法)	90
第二节 酸碱滴定曲线	34	第七章 非水滴定法	92
第三节 酸碱指示剂及其选择	41	第一节 简介	92
第四节 电导滴定法	44	第二节 酸碱质子理论	92
第五节 酸碱滴定法的应用	46	第三节 非水滴定法	93
实验 1 酸碱标准溶液的标定	48	第四节 非水滴定法中良好的溶剂应具备的条件	94
实验 2 混合碱的测定	50	第五节 非水滴定法的应用	94
实验 3 尿素中氮含量的测定	51	实验 工业酒精中水分的测定 (卡尔·费休法)	96
第四章 氧化还原滴定法	54	第八章 重量分析法	99
第一节 简介	54	第一节 简介	99
第二节 电极电位和能斯特方程式	54	第二节 气化法	99
第三节 氧化还原滴定曲线	55	第三节 沉淀法的理论基础	100
第四节 氧化还原滴定指示剂	58	第四节 沉淀法的操作技术	100
第五节 高锰酸钾法	59	第五节 沉淀法计算示例	103
第六节 重铬酸钾法	61		
第七节 碘量法	63		

实验 1 氯化钡中结晶水的测定 (气 化法)	105	实验 2 氯化钡中 Ba 含量的测定	106
---------------------------------	-----	--------------------------	-----

第二篇 仪器分析基础

第一章 气体分析法	108	第八节 分析结果的计算	166
第一节 简介	108	实验 1 工业盐酸中铁含量的测定 (目视比 色法)	167
第二节 常量气体分析法	109	实验 2 工业用水中铁含量的测定 (分光光 度法)	168
第三节 微量气体分析法	117	第四章 红外分光光度法	170
实验 合成氨原料气的全分析	118	第一节 简介	170
第二章 气相色谱法	121	第二节 基本原理	171
第一节 简介	121	第三节 红外分光光度计	182
第二节 色谱柱	124	第四节 定性及定量分析	185
第三节 检测器	129	实验 循环冷却水中油含量的测定	189
第四节 定性与定量分析	132	第五章 电位分析法	191
第五节 气相色谱分析法的操作条件	138	第一节 简介	191
第六节 毛细管气相色谱简介	139	第二节 指示电极与参比电极	192
实验 1 苯、甲苯、乙苯及二甲苯异构体的 分析	141	第三节 直接电位分析法	194
实验 2 成品苯中非芳烃杂质含量的测定 ..	143	第四节 电位滴定分析法	206
第三章 比色及分光光度分析法	145	实验 水样碱度的测定	212
第一节 简介	145	第六章 质谱分析法	215
第二节 光吸收定律	147	第一节 简介	215
第三节 显色反应及显色剂	149	第二节 质谱分析过程	215
第四节 比色分析的方法及仪器	150	第三节 质谱仪器介绍	217
第五节 72 型分光光度计	153	第四节 质谱分析法的应用及发展前景	219
第六节 721 型分光光度计	154		
第七节 751 型分光光度计	157		

第三篇 习题及其解答 (对应前两篇各章内容)

第一章 化学分析基础习题	223	第三章 化学分析基础习题解答	233
第二章 仪器分析基础习题	228	第四章 仪器分析基础习题解答	244

第四篇 化验工常见问题及其解决办法

第一章 安全分析常识	253	第三节 其他器皿和用品	278
第一节 安全分析	253	第四章 仪器分析常见问题及其解决 办法	283
第二节 化验室安全常识	258	第一节 TG328A 型全自动电光分析天平 部分	283
第二章 溶液的配制方法	267	第二节 DJ2/500 型电子精密分析天平 部分	284
第一节 一般溶液的配制方法	267	第三节 721 型分光光度计部分	284
第二节 指示剂溶液的配制方法	268	第四节 751 型分光光度计部分	288
第三节 试纸	269	第五节 气相色谱分析部分	289
第三章 常用仪器及其校准方法	271		
第一节 常用玻璃仪器	271		
第二节 常用量器	276		

第五篇 化学检验工技能鉴定考核理论及操作 考试模拟试题、参考答案及评分标准

第一章 化学检验工技能鉴定考核理论

考试 290

1. 化学检验工（初级工）技能鉴定考核理论
模拟试题 290
2. 化学检验工（中级工）技能鉴定考核理论
模拟试题 292
3. 化学检验工（高级工）技能鉴定考核理论
模拟试题 295
4. 化学检验工（技师、高级技师）技能鉴定
考核理论模拟试题 298

第二章 化学检验工技能鉴定考核技

能操作考试 301

1. 化学检验工（初级工）技能鉴定考核技
能操作考试模拟试题 301
2. 化学检验工（中级工）技能鉴定考核技
能操作考试模拟试题 303
3. 化学检验工（高级工）技能鉴定考核技能操作
考试模拟试题 306
4. 化学检验工（技师、高级技师）技能鉴定
考核技能操作考试模拟试题 309
5. 化学检验工（技师、高级技师）技能鉴定
考核论文写作模拟试题 312
6. 化学检验工（技师、高级技师）技能鉴定
考核论文答辩模拟试题 315

第六篇 化学检验工论文撰写

1. 什么是论文？ 317
2. 什么是科技论文？ 317
3. 什么是分析化验科技论文？ 317
4. 一篇论文含有哪些基本要素？ 317
5. 一篇论文的基本格式有哪些？ 317
6. 对于化学检验工来讲，撰写论文的素材
来源是什么？ 317
7. 分析化验科技论文撰写的基本要求是
什么？ 318
8. 分析化验科技论文撰写的基本要领是
什么？ 318
9. 分析化验科技论文撰写的基本技巧是
什么？ 318
10. 撰写分析化验科技论文的意义是
什么？ 318
11. 分析化验科技论文撰写的不利因素是
什么？ 318
12. 一篇成型的分析化验科技论文（例作）
是什么样的？ 318

附表 326

1. 难溶化合物的溶度积（18~25℃） 326
2. 络合物的稳定常数的对数值
（18~25℃） 326
3. 标准电极电位（18~25℃） 327
4. 常用氧化还原体系的电极电位 329
5. 弱酸和弱碱在水中的电离常数（25℃） 330
6. 热导池检测器的相对响应值和相对校
正因子 331
7. 氢火焰离子化检测器的相对响应值 335
8. 常用相对分子质量表（根据 1997 年国际
相对原子质量） 337
9. 相对原子质量表（根据 1997 年国际相对
原子质量） 341
10. 标准缓冲溶液的 pH 值（0~60℃） 342
11. 市售酸碱试剂的浓度及相对密度 342
12. 常用的聚合物固定相 342

参考文献 344

第一篇 化学分析基础

第一章 绪 论

第一节 化学分析在石油石化生产中的地位及作用

化学分析是分析化学在石油石化生产中的应用。

在石油石化生产中，大多数情况下物料的基本组成是已知的，只需要对生产过程中的原料、产品、各种中间产物以及常用的其他物料（如燃料、催化剂、水等）进行及时、准确的定量分析。例如，在合成氨生产中要根据不同的原料组成来确定脱硫和净化原料气的工艺条件，以延长合成氨生产中催化剂的寿命。通常要求炼厂气在进入合成氨系统之前，有机硫和无机硫的总含量必须低于 3×10^{-6} 。否则，就必须先进行脱硫，然后经过转化炉、中低温变换器、脱碳及甲烷化炉，再通入合成塔中合成氨。在分子化学工业中，为了生产高质量的聚乙烯、聚丙烯、顺丁橡胶和丁苯橡胶，需要较高纯度的单体——聚合级乙烯、丙烯、丁二烯。要求其杂质含量控制在 10^{-6} 量级。这些工艺指标的测定都是靠化工分析来完成的。为了提高企业的经济效益，增强企业的活力，对原料及燃料的选择、工艺流程的控制、产品质量的检验、“三废”的处理与综合利用、事故隐患的避免与消除、安全动火分析、易燃易爆物质泄漏的及时发现与控制、环境保护等，都需要进行必要的化学分析。

可见，化学分析的确是石油石化生产的“耳目”，起着指导石油石化生产的作用，在石油石化生产中具有十分重要的地位及作用。学习化学分析，必须树立严谨求实的作风。石油石化生产中的操作人员必须掌握化学分析的基本要点和基本方法，根据各个控制点的分析数据，及时地对所操作仪表、阀门等进行有效的调节，以保证装置能安全、平稳、长周期、满负荷、优质地运转，生产出高质量、高产量的石油石化产品。

第二节 化学分析的方法

在石油石化生产中常用的分析方法可分为两大类，即化学分析法和仪器分析法。

一、化学分析法

化学分析法是以能定量完成的化学反应为基础的分析方法。它是化工分析方法的基础。该方法依据反应中生成物的量或标准溶液的消耗量来确定被测组分的含量。其化学方程式为



式中 X——被测组分；

R——标准溶液；

P——反应生成物。

由于运用的能定量完成的化学反应的类型不同，化学分析法又可分为滴定分析法和重量

分析法。

(1) 滴定分析法 是用一种已知准确浓度的试剂溶液(称为标准溶液),滴加到被测试样的溶液中,根据恰好完全反应时所消耗的标准溶液的体积和浓度,计算出被测组分含量的分析方法。如酸碱滴定法、氧化还原滴定法等。此方法具有简单、快速的特点,并具有一定的准确度,应用较广泛,是化学分析法中最基本、最常用的一种方法。但一般适用于常量分析,不适用于微量分析。

(2) 重量分析法 是根据试样质量的变化和反应生成难溶化合物的质量来确定被测组分含量的分析方法,如沉淀法。此方法准确度高,但用时较长,常作为仲裁分析的方法。

二、仪器分析法

仪器分析法主要是以物质的物理性质或物理化学性质(如颜色、吸光性、电导率、折射率、溶解度、吸附性、放射性等)的不同为基础的分析方法。由于此类方法需要比较复杂和精密的仪器,故称为仪器分析法。常用的仪器分析法有如下几种。

(1) 光化学分析法 如比色及分光光度分析法、红外分光光度分析法、原子吸收光谱分析法、原子发射光谱分析法等。

(2) 色谱分析法 如气相色谱法、高效液相色谱法、毛细管电泳和离子色谱法等。

(3) 电化学分析法 如电位分析法、电导分析法、库仑分析法等。

(4) 其他分析法 如气体分析法、质谱分析法、核磁共振波谱法、X射线荧光分析法等。

仪器分析法具有灵敏度高、分析速度快的特点,适于微量组分的分析,能够较理想地完成化学分析法所不能解决的分析任务。但仪器设备一般比较精密复杂,操作要求精细,仪器价格昂贵。

随着科学技术的迅速发展,生产设备的不断更新和新技术的不断引进,对分析方法不断提出了新的要求。特别是随着我国石油石化的高速发展,许多新的石油石化企业相继建成和投产也对化学分析的方法提出了更新更高的要求。有些经典的化学分析方法,已不能满足新的要求而被仪器分析法所取代。目前,许多新型仪器不断问世,陈旧仪器不断被淘汰。化学分析正朝着现代化、仪器化、自动化的方向发展。

但是,仪器分析法还不能完全取代化学分析法。仪器分析法中试样的处理、试液的配制、分析方法准确性的校验等,仍需要通过化学分析法来完成。故化学分析法仍是化工分析的基础。因此,化学分析法是基础,仪器分析法是发展方向。两种方法必须互相配合,互相补充,以满足灵敏、准确、自动、快速的现代化分析要求。

第三节 分析误差及其减免方法

在化工分析中,我们不仅要测定试样中某种组分的含量,而且还要善于判断分析结果是否准确可靠,只有准确的分析结果才能起到指导生产的作用;如果分析结果不准确就会影响生产,甚至会给生产带来极大的损失。因此,必须讨论分析误差及其减免措施。

一、误差

误差是指个别分析结果的测得值与真实值之间的接近程度。误差常用来表示分析结果的准确度。分析结果的准确度是指几次平行测定结果的算术平均值与真实值之间的接近程度。误差的绝对值越大,分析结果的准确度就越低;误差的绝对值越小,分析结果的准确度就越高。

误差又分为绝对误差和相对误差。

$$\text{绝对误差} = \text{测得值} - \text{真实值} \quad (1-1-1)$$

显然，绝对误差的绝对值越小，说明测得值与真实值越接近，分析结果越准确；绝对误差的绝对值越大，分析结果就越不准确。但是绝对误差不能反映误差在分析结果中所占的比例。例如，称得某一物质的质量为 1.4380g，而该物质的真实质量为 1.4381g，则

$$\text{绝对误差} = 1.4380 - 1.4381 = -0.0001(\text{g})$$

若称得另一物质的质量为 0.1437g，而该物质的真实质量为 0.1438g，则

$$\text{绝对误差} = 0.1437 - 0.1438 = -0.0001(\text{g})$$

上述两物质的质量相差约 10 倍，但测定的绝对误差却都为 -0.0001g。而误差在分析结果中所占的比例未能反映出来。故又常用相对误差来表示分析结果的准确度。

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}} \times 100\% \quad (1-1-2)$$

在上例中两物质称量的相对误差分别为：

$$\frac{-0.0001}{1.4381} \times 100\% = -0.0070\%$$

$$\frac{-0.0001}{0.1438} \times 100\% = -0.0700\%$$

从相对误差的计算可以看出，在称量的过程中，称量的绝对误差虽然相同，但由于被称量物质的质量不同，相对误差却不相同。显然，当被称量的物质的质量较大时，相对误差就比较小，准确度也就比较高。

因为测得值可能大于或者小于真实值，所以绝对误差和相对误差都有正负之分。当测得值等于真实值时，绝对误差和相对误差都等于零。

二、偏差

在化工分析中被测组分的真实值往往是不知道的。这就给衡量分析结果是否准确带来了困难。因此在化工分析中常用测得结果的精密度，又叫重现性来表示分析结果的可靠程度。

偏差是指个别测得值与几次平行测定结果的算术平均值之间的接近程度。偏差常用来表示分析结果的精密度。精密度是指在相同条件下，对同一试样进行几次平行测定所得结果互相接近的程度。偏差的绝对值越大，分析结果的精密度就越低；偏差的绝对值越小，分析结果的精密度就越高。

偏差可分为绝对偏差和相对偏差。绝对偏差是指个别测得值与几次平行测定所得结果的算术平均值之差。即

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

式中 d_i ——某次测定的绝对偏差；

x_i ——某次测定的测得值；

$\bar{x}$ —— n 次平行测定结果的算术平均值，即 $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$ 。

还常用相对偏差来表示分析结果的精密度。

$$\text{相对偏差} = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-1-4)$$

式中 d_i ——某次测定的绝对偏差；

$\bar{x}$ —— n 次平行测定结果的算术平均值。

如何从精密度和准确度两个方面来衡量分析结果的可靠程度呢？例如，甲乙丙丁 4 人对

同一试样中的某一组分进行分析，所得结果见表 1-1-1。

表 1-1-1 不同分析人员的分析结果/%

分析人员	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	平均值
甲	37.46	37.42	37.42	37.51	37.45
乙	37.07	37.11	37.02	36.99	37.05
丙	36.30	36.04	36.48	36.65	36.37
丁	37.85	37.07	36.69	37.48	37.27

如果这个样品中该组分含量的真实值为 37.40%。可将上述数据绘于图1-1-1中。

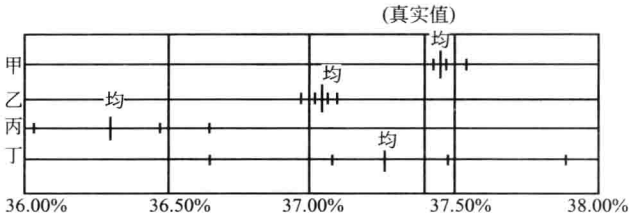


图 1-1-1 不同测定者对同一试样的分析结果

由图 1-1-1 可见，甲所得结果的准确度与精密度均好，结果可靠；乙的精密度虽高，但准确度低；丙的准确度与精密度均很差；丁的平均值虽然也接近真实值，但测得数据之间相差甚远，精密度差。仅仅是由于正、负误差相互抵消才使结果偶然接近真实值，因此可靠程度小。这就说明，精密度高是保证准确度高的先决条件，而精密度差就失去了衡量准确度的前提。但是，仅有高的精密度还不能保证高的准确度，这是由于分析中存在的系统误差所造成的。只有在消除系统误差的前提下，精密度高，准确度才一定高，所得分析结果才是准确可靠的。

在具体分析中，被测组分含量的真实值是指仲裁分析的分析结果。在这种情况下用误差来衡量分析结果的可靠程度。但在实际分析中，则主要用偏差来衡量分析结果的可靠程度。例如，在国家标准《尿素总氮含量的测定（蒸馏后滴定法）》中，允许差为“平行测定的绝对差值不大于 0.10%”。因此，用误差还是用偏差来衡量分析结果的可靠程度，要根据具体情况而定。在实际分析中常常用公差来表示允许差。

三、公差

公差是生产部门对分析结果允许差的一种表示方法。如果分析结果的差值未超出允许公差范围，则分析结果是可靠的；如果分析结果的差值超出了允许公差范围，称为超差，则该项分析应该重做。公差是根据生产和科学技术的需要，同时考虑分析技术能达到的水平制定出来的。它根据不同的要求和可能，给出不同的标准。表 1-1-2 列出了工业分析的公差范围，可以作为拟定公差的一般原则。

表 1-1-2 被测组分公差范围

被测组分含量/%	公差(相对误差)/%	被测组分含量/%	公差(相对误差)/%
80~99	0.4~0.3	1~5	5.0~1.6
40~80	0.6~0.4	0.1~1	20~5
20~40	1.0~0.6	0.01~0.1	50~20
10~20	1.2~1.0	0.001~0.01	100~50
5~10	1.6~1.2		

对于每一项具体分析工作，各主管部门都规定了一些具体的公差范围。例如，表 1-1-3

中列出了我国原冶金部对测定钢铁中硫含量的公差规定。

在使用公差时分两种情况。

① 试样有标准值时,采用单面公差(即公差绝对值)。如标准钢样中的含硫量的标准值为 0.032%,某人分析该标样测得含硫量为 0.035%,在此范围内公差为 $\pm 0.004\%$ 。 $0.035\% - 0.032\% = 0.003\% < |\pm 0.004\%|$,所以符合公差范围。如测得结果为 0.037%,即为超差。

② 试样无标准值时,如对一种钢铁试样,称取两份试样平行测定,得到含硫量结果分别为 0.052%和 0.060%,这两个数据之差应小于双面公差(即公差绝对值的 2 倍)。

$$(0.060\% - 0.052\%) < 2 \times |\pm 0.006\%|$$

因此,这份分析结果有效。这时可取它们的平均值 0.056%作为分析报告结果。如果两次结果分别为 0.050%和 0.064%,超出双面公差,则必须重做。

四、分析误差的来源和减免方法

按照误差的来源不同,可将误差分为两大类,即系统误差和偶然误差。

1. 系统误差

系统误差是由分析过程中的某些固定因素所造成的。这种误差总是按一定的规律性重复出现,即在同样的实验中误差的大小和正负重复出现,使得测定结果经常比真实值偏高或者偏低。这种误差既然有一定的规律性,就可以查明原因,予以校正,因此系统误差又称为可测误差。产生系统误差的主要来源如下。

(1) 试剂误差 试剂误差是由于试剂或蒸馏水不纯所造成的误差。例如在定量分析中,所用试剂应为分析纯试剂。如果使用化学纯试剂,则纯度就不够,因为化学纯试剂的含杂质质量已超过定量分析的要求。减免方法包括:①使用适宜的试剂,如化学分析使用分析纯试剂;色谱分析使用色谱纯试剂等。②做空白试验。

(2) 仪器误差 仪器误差是由于仪器的精度不够所造成的误差。例如在操作中使用的天平灵敏度不符合要求,砝码不标准,容量仪器刻度不准确等,都会造成仪器误差。这些误差在一般分析中都可以通过仪器校正,从而使误差减小或得到校正。

(3) 方法误差 方法误差是指分析方法本身所产生的误差。不管分析工作者如何谨慎细心和严格遵守操作规程,仍然无法避免这种误差。化学分析中最常见的方法误差包括:重量分析中沉淀的溶解损失、共沉淀和后沉淀、灼烧时的分解及挥发等;滴定分析中的指示剂选择不当、反应进行不完全、干扰离子的影响等,都会使测定结果偏高或者偏低。产生方法误差的原因是复杂的,方法误差可采用标准样品进行对照试验来校正,或与公认的标准方法进行方法比较,从而找出校正系数。

(4) 操作误差 操作误差是由于分析工作者本身操作不当所造成的误差。例如在重量分析中洗涤沉淀时,洗涤不足或洗涤过度、灼烧沉淀的温度控制不当;在滴定分析中,指示剂颜色变化不够敏锐等。减免方法是分析工作者加强基本功训练。

2. 偶然误差

偶然误差是由于偶然因素所造成的误差,又叫不可测误差。例如测定时环境的温度、湿度、气压的波动、仪器性能的微小变化等所造成的误差。它的特点是对于同一项测定,其误差数值不恒定,有时大,有时小,有时正,有时负。偶然误差直接影响分析结果的精密度。

造成偶然误差的原因是变化的,但它仍遵从一定的规律。在消除系统误差后,在同样条件下进行多次测定,即可发现偶然误差的分布完全服从一般的统计规律:

① 绝对值大小相等的正、负误差出现的概率相等。

- ② 小误差出现的机会多，大误差出现的机会少，绝对值特别大的正、负误差出现的概率非常小。

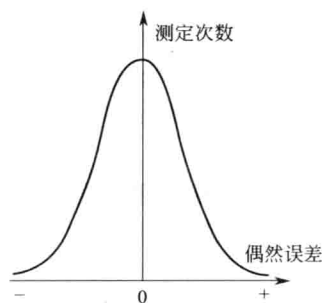


图 1-1-2 误差的正态分布曲线

偶然误差的这种规律性，可用图 1-1-2 的曲线表示，此曲线称为误差的正态分布曲线。由偶然误差的规律可知，随着测定次数的增加，偶然误差的算术平均值将逐渐接近于零。因此，采用多次平行测定可以减免偶然误差，使测定结果的平均值更接近于真实值。

3. 过失误差

过失误差是由于分析工作者的粗心引起的误差。如溶液的溅失、加错试剂、记录或计算中的错误等。绝对不允许把过失误差当作偶然误差，如果发现有过失误差，就应当把这次结果

弃去，绝不能参加平均值的计算。

五、提高分析结果准确度的方法

要获得准确的分析结果，必须设法减少分析过程中的误差。从误差产生的原因来看，只有尽可能地减少系统误差和偶然误差，才能提高分析结果的准确度。

(1) 减少偶然误差的方法 为了减少偶然误差，可以选用可靠的分析方法仔细地操作，进行多次平行测定，然后用合理的方法表示出分析结果。

(2) 减少系统误差的方法 为了减少系统误差，可以采用对照试验、空白试验和校准仪器等。

① 对照试验 对照试验是检查系统误差的有效方法。它是采用一个已知被测组分含量的标准试样（或纯物质配成的试液）代替被测试样，在同样的分析条件下用同样的方法进行平行测定。若对照试验的分析结果与被测试样的分析结果相吻合，则说明被测试样的分析结果可靠；若对照试验的分析结果与被测试样的分析结果不吻合，说明试样分析结果不可靠，这时必须查出原因，再次分析，直至分析结果可靠为止。

② 空白试验 空白试验是在不加试样的情况下，按照试样的分析条件和步骤而进行分析的试验。这种情况下得到的分析结果称为空白值。从试样的分析结果中扣除空白值，就可以得到更接近于真实含量的分析结果了。如果空白值过大，则必须采取提纯试剂和蒸馏水等措施来降低空白值。空白试验可以消除由于试剂、蒸馏水 and 环境带入的杂质所引起的系统误差。

③ 校准仪器 在准确度要求较高的分析中，对所用的仪器如滴定管、移液管、容量瓶、天平砝码等必须进行校准，求出校正值，并在计算中采用，从而消除由于仪器的精度不够所引起的系统误差。当允许的相对误差大于 1% 时，一般可不必校准仪器。

第四节 有效数字及其运算规则

一、有效数字的意义

有效数字是指在分析工作中实际上能测量到的数字。科学实验中，为了得到准确的分析结果，不仅需要准确的测定，还需要正确的记录和计算。实验测得的数据不仅表示测得结果的大小，还要反映测量的准确程度。所以在正确记录实验数据和计算结果时，应保留几位数字是一件很重要的事。在记录数据和保留计算结果时，所保留的有效数字中，只有最后一位是可疑的数字。例如在记录滴定管的读数时，甲得到的是 23.43ml，乙得到的是 23.42ml，丙得到的是 23.44ml。显然，这三个数据中前三位数字是准确的，而

第四位因没有刻度,是估计出来的。这样第四位便是可疑值,它可能有 $\pm 0.01\text{ml}$ 的误差。所以,有效数字就是在测量中能得到的有实际意义的数字。其中最后一位是不确定的数字,它包括在有效数字位数之中。再如用分析天平称得某物质质量为 0.4250g ,显然,小数点后第四位可能有 $\pm 0.0001\text{g}$ 的误差,即物质的质量可能在 0.4249g 至 0.4251g 之间。绝不可将数据写成 0.425g ,因为 0.425g 就表示可能有 $\pm 0.001\text{g}$ 的误差。反之,若写成 0.42500g 也是错误的。

二、有效数字的位数

在计算有效数字的位数时,“0”是否记入位数中,应作具体分析。例如:

1.0004g	50709	五位
0.5000g	31.05%, 6.023×10^2	四位
0.0530g	1.87×10^{-6}	三位
0.0054g	0.40%	二位
0.5g	0.002%	一位
4800	1000 50	无限多位

由上述可以总结出“0”在有效数字位数中,有四种情况:

① “0”在第一个不为零的数字前面时,只起定位作用,本身不记入有效数字位数。

② “0”在不为零的数字中间时,“0”记入有效数字位数。

③ 在有小数的数字中,“0”在最后一个不为零的数字后面时,“0”记入有效数字位数。

④ 在没有小数的数字中,“0”在最后一个不为零的数字后面时,“0”的有效数字位数不确定,整个数字视为无限多位有效数字,不应影响有效数字计算中的规律。

另外,在化工分析中经常遇到取总溶液的 $1/10$ 等情况,分母中的“10”,并不意味着只有二位有效数字,它是自然数,非测量所得,表示倍数关系,应视为无限多位有效数字,不应影响有效数字计算中的规律。

再如,pH、lgK等对数值,其有效数字的位数取决于数字小数部分的位数,因整数部分只说明该数的方次。例如 $\text{pH}=12.68$,即 $[\text{H}^+]=2.1 \times 10^{-13}\text{mol/L}$,其有效数字为两位,而不是四位。

三、有效数字的运算规则

① 记录或计算结果的数字中,只有最末一位是可疑的。

② 运算中弃去不应保留的数字时,应采取四舍六入五成双^①原则。

③ 在加减运算中,计算结果所保留的有效数字位数,应根据参加运算的各数中小数点后位数最少的数字来确定。具体运算时,先把小数点后位数多于小数点后位数最少的数的其他数字按四舍六入五成双原则进行取舍,再进行运算(注:每两个数运算后,先定位数,再与第三个数运算,依次类推)。

例如:

$$\begin{aligned}
 &0.01 + 25.6432 + 1.0625 \\
 &= 0.01 + 25.64 + 1.06 \\
 &= 25.65 + 1.06 \\
 &= 26.71
 \end{aligned}$$

^① “四舍六入五成双”原则是:运算中弃去不应保留的最前面一位数字时,当此数 ≤ 4 时则舍;当此数 ≥ 6 时则入;当此数是5,5后面一位为零时,若5前面一位为奇数则入,若5前面一位为偶数则舍;当此数是5,5后面一位不为零时,不管5前面一位是奇数还是偶数,均入。

④ 在乘除运算中, 计算结果所保留的有效数字位数, 应根据参加运算的各数中有效数字位数最少的 (也就是相对误差最大的) 数来确定。运算时, 先把有效数字位数多于有效数字位数最少的数的其他数字按四舍六入五成双原则进行取舍, 并多保留一位进行运算。

例如: $0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = ?$

因最后一位都是可疑数, 那么它们的相对误差分别为:

$$0.0121: \frac{\pm 0.0001}{0.0121} \times 100\% = \pm 0.8\%$$

$$25.64: \frac{\pm 0.01}{25.64} \times 100\% = \pm 0.04\%$$

$$1.05782: \frac{\pm 0.00001}{1.05782} \times 100\% = \pm 0.0009\%$$

可见第一个数的相对误差最大。所以应以三位有效数字为根据来确定运算结果的位数。因此上述计算应为:

$$\begin{aligned} &0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 \\ &= 0.0121 \times 25.64 \times 1.058 \\ &= 0.310 \times 1.058 \\ &= 0.328 \end{aligned}$$

如果等于 0.32798 就不合理了。

⑤ 在乘、除、乘方、开方等运算中, 第一位有效数字 ≥ 8 时, 有效数字位数可以多算一位。例如 8.82ml 的有效数字可视为四位。

四、有效数字在实验中的应用

1. 正确地记录测量数据

例如在万分之一分析天平上称得某物质的质量为 0.2500g, 只能记为 0.2500g, 不能记为 0.250g 或 0.25g。又如从滴定管中读取溶液体积为 24.00ml 时, 只能记为 24.00ml, 不能记为 24ml 或 24.0ml。

2. 正确地表示分析结果

例如分析煤中含硫量时, 称样量为 3.5g, 两次测得结果为: 甲组: 0.042%, 0.041%; 乙组: 0.04199%, 0.04201%。应采用甲组结果报出数据。因为甲组的准确度与称样的准确度是一致的 (都是两位有效数字)。而乙组的准确度大大地超过了称样的准确度, 是没有实际意义的。

第五节 分 析 天 平

在一般的化工分析中, 所要求的测量误差常常不超过被测数据的千分之几。显然, 称取少量试样, 要求达到这样的准确度, 使用普通的台秤是不行的。例如, 称样质量为 0.2g, 要求称量结果的相对误差不大于 0.1%, 则称量的绝对误差应小于 0.0002g。这样就必须使用可称至 0.0001g 的分析天平, 即万分之一的分析天平。

在化工分析中常用的分析天平有半自动电光天平、全自动电光天平、电子分析天平。根据称量的灵敏度和载重不同, 分析天平又有各种不同的等级和型号。下面分别介绍。

一、TG328B 型半自动电光天平

1. 构造原理

图 1-1-3 所示为国产 TG328B 型半自动电光天平的正视图。

天平的主要部件是天平横梁，横梁的中间有玛瑙刀口，锐边向下立于一个小玛瑙台上。横梁的两边各有一个锐边向上的玛瑙刀口，上面各悬挂吊耳（又称为蹬）一个，吊耳下各挂一天平盘。中间刀口至两边刀口的距离称为臂长，天平两边臂长相等。天平横梁相当于一个杠杆，分析天平就是利用杠杆原理制造的。如图 1-1-4 所示，杠杆平衡时，两端力矩相等，即 $aW_1 = bW_2$ 。由于 $a = b$ ，则 $W_1 = W_2$ 。这样就可以用砝码质量表示被称物质的质量。

为了保护玛瑙刀口，在不使用天平或加减砝码时，用旋钮控制升降枢将天平横梁托起，使刀刃架空（也称休止状态），从而避免磨损刀口。在使用天平时，用左手（手心向上握住旋钮，拇指向右转动方向）轻轻旋转旋钮，使天平横梁落下，天平即处于工作状态。为了使工作状态的天平尽快地静止，提高称量速度，在天平盘上方装有两只圆筒式空气阻尼器。当横梁摆动时，由于空气阻力的作用，使天平横梁较快地停止摆动而达到平衡。

为了指示天平的平衡情况，在天平横梁的中间有指针下垂，指针下端装有透明的刻度标尺，如图 1-1-5 所示。光学读数装置利用后面电灯发出的光线将标尺的像投射到投影屏（也叫光幕）上，如图 1-1-6 所示。光幕的中间有一根黑色标线，与黑色标线重合的标尺读数就反映着天平横梁的倾斜情况。10mg 以内的质量可以在光幕上直接读出。

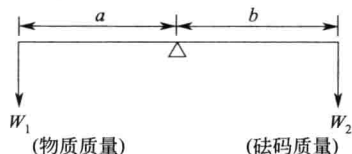


图 1-1-4 杠杆平衡原理示意图

10mg 至 990mg 的砝码（制成环状）称为环码。两个 10mg，一个 20mg，一个 50mg，两个 100mg，一个 200mg，一个 500mg，共有八个环码。挂在天平右上方的钩上，钩与指数盘相连接，转动指数盘可将各种质量的环码加到天平横梁右端。指数盘分为内、外两圈，增加 10~90mg 环码，转动内圈；增加 100~900mg 环码，转动外圈。如图 1-1-7 所示。由指数盘上读出加上去的环码质量，这种装置叫作机械加码。

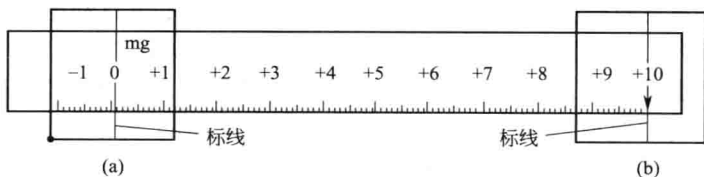


图 1-1-5 指针刻度标尺结构

(a) 标线与零点重合；(b) 标线与 10.0mg 重合

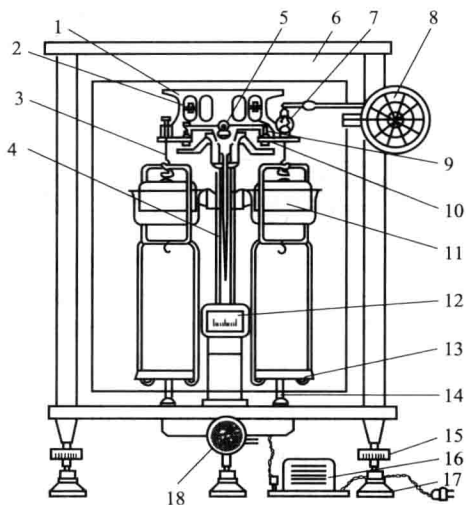


图 1-1-3 TG328B 型半自动电光天平的正视图

1—横梁；2—平衡螺丝；3—吊耳；4—指针；
5—支点刀；6—框罩；7—环码；8—指数盘；
9—支柱；10—托叶；11—阻尼筒；12—投影屏；
13—天平盘；14—盘托；15—螺旋脚；
16—变压器；17—垫脚；18—旋钮

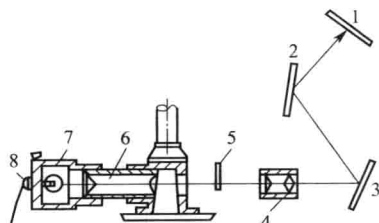


图 1-1-6 光学读数装置示意图

1—投影屏；2, 3—反射镜；4—物镜筒；5—透明刻度标尺；6—聚光管；7—照明筒；8—灯头座

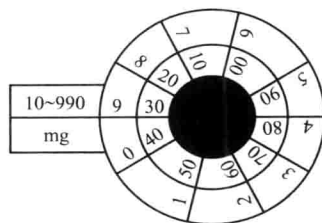


图 1-1-7 指数盘读数为 930mg

1g 以上的砝码放在砝码盒中，需用镊子夹取到天平盘上。如果所有的砝码都采用机械加码，就成为全自动电光天平了。单盘天平实际上就是一台全自动电光天平。它是将机械加减砝码部分密封于天平上部的金属盒内，外观只能看到一个天平盘，其特点是在未称量时横梁两边都承担 100g（或 200g）的负载。称量时从被称量物的一侧取走与被 A 称量物质量相应的砝码，使之达到平衡。因此这种天平具有稳定的灵敏度，不因载重的增加而降低。

2. 使用

在称量物体之前，应先检查天平的零点，即天平在不载重时，自由摇动静止后光幕的读数。如果零点读数较大，可调整天平横梁两侧的平衡调节螺丝，或拨动天平底盘下面的光幕调节扳手，稍许移动光幕，使零点光幕读数落在 $\pm 0.2\text{mg}$ 范围以内。

在称量物体时，必须把物体放在左盘，砝码放在右盘，轻轻转动旋钮。若指针偏左，即光幕读数为小于 -1mg 的负值，表示砝码过重；若指针偏右，即光幕读数为大于 10mg 的正值，表示砝码太轻。这时关闭天平旋钮（又称为休止天平），根据轻重情况添换砝码或转动指数盘，直到再开启旋钮时光幕上出现稳定的读数为止。这时载重天平的静止点叫做平衡点。如果平衡点与上述零点光幕读数相同，砝码和环码质量之和就是被称物的质量。如果平衡点与零点光幕读数不一致，被称量物质量等于砝码与环码质量之和再加上平衡点与零点光幕读数的代数差值。在被称物体的质量数值中，砝码质量是小数点前面的数；环码质量是小数点后面第一位、第二位数；光幕读数是小数点后面第三位、第四位数。

例如，某学生在做实验时，用分析天平称量试样，天平零点光幕读数为 $+0.2\text{mg}$ ；平衡点光幕读数为 $+5.4\text{mg}$ ；天平盘上两个砝码质量分别为 10g 和 2g ；指数盘读数为 510mg 。则试样质量 m 为：

$$m = 12.0000 + 0.5100 + (0.0054 - 0.0002) = 12.5152(\text{g})$$

一台天平，称量物体质量时所能达到的准确程度，可用灵敏度或感量（灵敏度的倒数）来衡量。天平的灵敏度是指在天平的一个盘上增加 1mg 时，所引起的指针偏斜的程度。单位是格/ mg 。指针偏斜的程度越大，天平的灵敏度越高。测定半自动电光天平的灵敏度时，可启动天平，调节零点，使标尺零点与光幕上的标线重合，见图 1-1-5(a)。休止天平后，在与天平配套的砝码盒中取出一个 1g （即 1000mg ）的砝码，放在天平的左盘上。转动指数盘，使读数为 990mg （这时，就相当于在天平的左盘上多加了一个 10mg 的砝码）。再启动天平。若光幕读数为 10mg ，则指针偏斜的格数为 $10\text{mg} \times 10 \text{ 格}/\text{mg} = 100 \text{ 格}$ 。根据灵敏度计算公式

$$\text{灵敏度} = \frac{[\text{平衡点}(\text{mg}) - \text{零点}(\text{mg})] \times 10(\text{格}/\text{mg})}{\text{左盘所加砝码质量}(\text{mg}) - \text{指数盘读数}(\text{mg})} (\text{格}/\text{mg}) \quad (1-1-5)$$