

## 文本学习

“文本学习”是将所有的化学实验内容以文本形式呈现的授课内容。此学习方式将与视频课堂的内容完全一致，确保学习的方便性与快捷性。实验室的安全有序管理是实验工作正常进行的基本保证。凡进入实验室工作、学习的人员，必须遵守实验室有关要求。进一步完善和掌握化学实验的整体知识。

## 第三章 实验基本知识介绍（2）

### 一. 学习目的

1. 掌握实验中常用的加热方法
2. 了解试纸的使用方法
3. 掌握分液漏斗的使用方法
4. 学习实验数据的表达与处理

### 二. 常用的加热方法

#### 1. 加热装置

加热是实验室中常用的实验手段。实验室常用的加热装置有酒精灯、酒精喷灯、煤气灯、电加热器等。常用的加热方法有直接加热和间接加热等，其中间接加热又称热浴加热，常见的热浴有水浴、油浴和沙浴等。

##### 1) 酒精灯

酒精灯由灯罩、灯芯和灯壶三部分组成，加热温度可达 400~500℃。酒精灯正常火焰分为三层：焰心、内焰（还原焰）和外焰（氧化焰）。使用酒精灯前，应先向灯壶内加入酒精，即在酒精灯熄灭的情况下，牵出灯芯，借助漏斗向灯壶内注入酒精，注入酒精的体积应为灯壶容积的 1/2~2/3。用火柴点燃酒精灯，绝对禁止用燃着的酒精灯去引燃另一盏酒精灯，以免洒落酒精引起火灾。熄灭酒精灯时，应用灯罩盖灭火焰，盖灭后再重复盖一次，以免冷却后盖内产生负压，下次使用时灯罩打不开。不能用嘴吹灭酒精灯，这样可能将火焰沿灯颈压入灯内，引起着火或爆炸。

##### 2) 酒精喷灯

酒精喷灯是靠汽化的酒精燃烧，加热温度可达到 700~1000℃。酒精喷灯分为座式和挂式两种，它们的使用方法基本相同。实验室常使用座式酒精喷灯。使用方法如下：

- ① 使用座式酒精喷灯前，应先用捅针捅一捅灯管内的酒精蒸气喷嘴，以保证喷

嘴畅通。

② 旋开酒精壶上的铜帽，借助漏斗向酒精壶内注入酒精，注入酒精的体积为酒精壶容积的 $2/5\sim2/3$  为宜。注意：在使用过程中不能续加酒精，以免着火。新灯或长时间未使用的喷灯，点燃前需将灯体倒转 2~3 次，使灯管内的灯芯沾湿，以免灯芯烧焦。

③ 向预热盘中加入  $2/3$  容量的酒精，点燃酒精使灯管受热，待预热盘中酒精将近燃完时，打开空气调节器，酒精在预热管内受热汽化并从喷口喷出，预热盘内燃着的火焰便可将喷出的酒精蒸气点燃，有时也需用火柴点燃。

④ 待喷口火焰点燃后，通过调节空气调节器，使火焰达到所要求。一般情况下，进入的空气越多，火焰温度越高。

⑤ 熄灭喷灯时，用石棉网盖住灯管口即可，同时用湿布冷却灯座，然后稍微拧松铜帽，放出灯壶内的酒精蒸气。

⑥ 喷灯使用完毕，若长期不用时，需将酒精壶内剩余的酒精倒出。通常情况下，座式酒精喷灯最多使用  $0.5\text{ h}$  。

### 3 ) 煤气灯

煤气灯是实验室常用的加热装置，加热温度可达  $700\sim1000^\circ\text{C}$ 。煤气灯的样类虽多，但其构造和原理基本相同，主要由灯管和灯座组成。灯管与灯座通过螺扣相连，灯管下端有一排圆孔为空气入口，旋转灯管，可关闭或打开空气入口，以调节空气进入灯管的量。灯座的侧面有煤气入口，用橡胶管与煤气管道相连；灯座的另一侧有针阀，用以调节煤气进入灯管的量。煤气中含有大量的CO。注意：不能让煤气逸散到室内，以免发生中毒和引起火灾。点燃煤气灯的步骤：

① 煤气灯在使用前，应先关闭空气入口，将燃着的火柴移近灯管口处，打开煤气阀，将煤气灯点燃。

② 调节针阀，使火焰保持适当的高度（火焰高度为  $4\sim7\text{ cm}$ ）。此时，煤气燃烧不完全，火焰呈黄色，温度不高。

③ 调节空气进入灯管的量，得到分层的正常火焰。外焰，煤气完全燃烧，由于含有过量的空气，又称为氧化焰。内焰，为较高温处，煤气不完全燃烧，分解为含碳的产物，这部分火焰具有还原性，又称为还原焰。焰心，煤气和空气只进行混合并未燃烧，温度最低。正常火焰的最高温度点在还原焰顶部上端的氧化焰中。关闭煤气灯时，应直接关闭煤气阀，切断煤气源，火焰熄灭，最后关闭空气入口。

在煤气灯的使用过程中，当空气和煤气的进入量不合适时，就会产生不正常

火焰。不正常火焰一般有三种情况：

- ① 不完全燃烧火焰，火焰呈黄色，并有火星或产生黑烟，说明煤气燃烧不完全，应调大空气进入量，以得到正常火焰。
- ② 临空火焰，煤气和空气的进入量过大，使气流冲出灯管外才燃烧，这种火焰容易自行熄灭。发生此种情况时，必须立即关闭煤气阀，重新按正确操作点燃煤气灯。
- ③ 侵入火焰，火焰在灯管内燃烧，灯管口有细长的火焰，并能听到特殊的嘶嘶声。产生的原因是煤气量过小，空气量过大。有时在实验过程中，由于煤气突然减少或中断也会产生侵入火焰（因为使火焰回缩进灯管内燃烧，所以也叫回火）。侵入火焰由于在灯管内燃烧，灯管往往被烧得灼热。发生此种情况时，应立即关闭煤气阀，待灯管冷却后，再重新按正确操作点燃煤气灯。

#### 4 ) 电加热器

实验室中常用的电加热装置有电热套、电热板、管式炉、马弗炉和烘箱等。

电热套和电热板是实验室常用的加热仪器，多用于玻璃容器的精确控温加热，具有升温快、无明火、操作简便等特点，最高温度可达 400℃ 或 500℃。电热套由无碱玻璃纸维和金属加热丝编制的半球形加热内套和控制电路组成。电热板有不锈钢电热板和陶瓷电热板等。不锈钢电热板是将电阻发热丝缠绕在云母板上的一种电加热器件，云母板具有良好的绝缘性能和耐高温性能。目前，绝大部分电热套和电热板都与电磁搅拌相结合，设计更为合理，操作更加方便。

管式炉和马弗炉，都属于高温电炉，主要用于高温灼烧或进行高温反应。二者外形不同，但结构类似，均由炉体和电炉温度控制器两部分组成。管式炉内部为管式炉膛，炉膛中插入一根耐高温的瓷管或石英玻璃管，管中再放入盛有反应物的瓷舟或石英舟，使反应物在空气或其他气氛中受热。马弗炉炉膛为正方形，打开炉门即可放入要加热的坩埚或其他耐高温容器。

管式炉和马弗炉利用电热丝或硅碳棒加热，温度可分别达到 950℃ 和 1300℃，温度采用温度控制器连接热电偶来控制。热电偶是将两根不同的金属丝一端焊接在一起制成的（如铬镍—镍铝、铂—铂铑等，不同热电偶测温范围不同），使用时把焊接端插入炉膛内，未焊接端分别接到毫伏温度计的正、负极上。温度越高，热电偶热电势越大，由毫伏温度计指示出温度的高低。

烘箱是利用电热丝隔层加热的一种电加热设备。烘箱的型号很多，但基本结构相似，一般由箱体、电热系统和自动控温系统三部分组成。最高温度可达到

300℃。

## 2. 加热方法

### 1) 直接加热

① 液体的直接加热。当被加热的液体在较高的温度下稳定而不分解、又无着火的危险时，可以把盛有液体的器皿放在石棉网上，用煤气灯等加热装置直接加热。

当用试管加热少量液体时，要用试管夹夹持试管，试管夹应由试管底部向上套入，夹在距试管口约 1/3 处。试管中所盛液体不能超过试管容积的 1/3。试管与桌面约成 45~60° 倾斜，试管口不得对着自己和他人，更不得面对试管口观察，以防液体爆沸时从管口喷出伤人。加热时，应先加热试管中液体的中上部，再使加热部位慢慢向下移动，最后加热液体下部，并不时地上下移动试管，使试管内液体受热均匀（不能长时间固定加热某一部位，以防局部过热，使液体喷出管外）。试管加热完毕，应把试管放在试管架孔内。不能将烧得很热的试管放在桌面上，也不要立即用冷水冲洗，以免试管炸裂。

② 固体物质的灼烧。当用试管加热少量固体时，应用铁夹夹持试管，并固定于铁架台上，试管口应略向下倾斜，否则固体受热产生的水蒸气在管中冷凝回流到试管底部，易使试管炸裂。加热时，应先加热试管的中下部，使试管受热均匀后，再将火焰固定在固体物质部分加热。

当需要高温灼烧固体时，可将固体放在坩埚中，将坩埚置于泥三角上，用氧化焰直接灼烧，也可将坩埚置于马弗炉或管式炉中进行高温灼烧或反应。取放坩埚时应用坩埚钳，夹取高温坩埚时必须预热坩埚钳的尖端，或待坩埚冷却后再夹取。坩埚耐高温、忌骤冷。热坩埚取下后，应放在石棉网上冷却。坩埚钳用后，也应平放在石棉网上，尖端向上，保证坩埚钳尖端洁净。

### 2) 间接加热

当被加热的物体需要受热均匀，而且受热温度又不能超过一定限度时，可根据具体情况，选择特定的热浴进行间接加热。所谓热浴是指先用热源将某些介质加热，介质再将热量传递给被加热物的一种加热方式。常见的热浴有水浴、油浴和沙浴等。热浴的优点是加热均匀、升温平稳，并能与被加热物质保持温度一致。

当被加热物质要求受热均匀且温度不能超过 100℃时，可采用水浴加热。水浴加热通常是在水浴锅上进行的，是利用热水或水蒸汽加热盛在容器中的物质，即将被加热的容器放在水浴锅的铜（铝）圈上，用煤气灯等热源直接加热水浴锅。水浴锅内水量不能超过其容积的 2/3，在加热过程中切勿将水浴锅内水烧干。在

普通化学实验中，常用大烧杯代替水浴锅进行加热，烧杯中水量占烧杯容积的 $1/3\sim1/2$ ，在烧杯上放一个蒸发皿，可作为简易的水蒸汽浴加热装置。目前，较先进的水浴加热装置是恒温水浴箱，它采用电加热，具有自动控制温度及同时加热多个样品等优点。

当被加热物质要求受热均匀且温度高于 $100^{\circ}\text{C}$ 时，可采用油浴或沙浴加热。油浴适用于 $100\sim250^{\circ}\text{C}$ 的加热操作，常用的油浴介质有甘油、液状石蜡和硅油。油浴加热与水浴加热的方法相似。使用油浴时，应在油浴中放入温度计观测温度，防止油温过高。

沙浴是在铁盘中装入细沙，把被加热容器下部埋在细沙中。沙浴温度可达 $300\sim400^{\circ}\text{C}$ 。沙浴的特点是升温比较缓慢，停止加热后，散热也比较慢。若要测量沙浴温度，可把温度计水银球部分插入靠近器皿的细沙中（温度计水银球不要触及沙盘底部）。

### 三. 试纸的使用

实验室中经常使用试纸来定性检验一些溶液的性质或某些物质是否存在。用起来操作简单，使用方便。

#### 1. 试纸的种类

试纸的种类很多，实验室常用的有石蕊试纸和酚酞试纸、pH试纸、碘化钾—淀粉试纸和醋酸铅试纸。

##### 1) 石蕊试纸和酚酞试纸

石蕊试纸有红色和蓝色两种。石蕊试纸、酚酞试纸用来定性检验实验溶液的酸碱性。

##### 2) pH试纸

pH试纸包括广范pH试纸和精密pH试纸两类，用于检验溶液的pH。广范pH试纸的变色范围是 $1\sim14$ ，它用来粗略检验溶液的pH。精密pH试纸在pH变化较小时就有颜色的变化，它可以较精确地检测溶液的pH。根据其变色的范围可以分为多种，如变色范围 $\text{pH}=2.7\sim4.7$ 、 $\text{pH}=3.8\sim5.4$ 、 $\text{pH}=5.4\sim7.0$ 、 $\text{pH}=6.9\sim8.4$ 、 $\text{pH}=8.2\sim10.0$ 和 $\text{pH}=9.5\sim13.0$ 等。

##### 3) 碘化钾—淀粉试纸

用于定性地检验氧化性气体，如 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 等。试纸曾在碘化钾—淀粉溶液中浸泡过，使用前要用蒸馏水将试纸润湿，当氧化性气体遇到湿的试纸后，试纸上的 $\text{I}^-$ 被氧化成 $\text{I}_2$ ， $\text{I}_2$ 立即与试纸上的淀粉作用，使试纸变为蓝色。需要注意

的是，如果气体的氧化性很强，而且浓度大时，还可以进一步将  $I_2$  氧化成无色的  $IO_3^-$ ，使蓝色褪去，这时不要误认为试纸没有变色，以致得出错误的结论。

#### 4) 醋酸铅试纸

用于定性地检验反应中是否有  $H_2S$  气体生成(即溶液中是否有  $S^{2-}$  存在)。醋酸铅试纸曾在醋酸铅溶液中浸泡过，使用前要用蒸馏水将试纸润湿，将待测溶液酸化，如有  $S^{2-}$ ，则生成  $H_2S$  气体逸出，遇到试纸，即溶于试纸上的水中，与试纸上的醋酸铅反应，生成黑色的  $PbS$  沉淀，使试纸呈黑褐色并有金属光泽（有时颜色较浅，但一定有金属光泽）。若溶液中  $S^{2-}$  的浓度较小，用此试纸就不易检出。

### 2. 用试纸检验溶液的性质

用 pH 试纸检验水溶液的酸碱性。方法：将试纸剪成大小合适的小片放在干燥洁净的表面皿上，用洗净并用蒸馏水冲洗过的玻璃棒蘸取待测溶液，滴在试纸中部，待试纸变色后，与标准比色卡比较来确定溶液的 pH。不能把试纸投入被测试液中进行检测。

### 3. 用试纸检验气体

实验室用碘化钾-淀粉试纸检验  $Cl_2$ ，用  $KMnO_4$  试纸或  $I_2$ -淀粉试纸检验  $SO_2$  气体，用  $Pb(Ac)_2$  或  $Pb(NO_3)_2$ ，试纸检验  $H_2S$  气体。检验时，用蒸馏水把试纸润湿，把它沾附在干净玻璃棒尖端，移至发生气体的试管口上方（不能接触试管），观察试纸颜色的变化。在实验中制备试纸时，可用碎滤纸片蘸上所需的试剂即可使用。

## 四. 萃取操作相关知识介绍

液体物质的萃取常在分液漏斗中进行。萃取前应选择大小合适、形状适宜的漏斗。实验室常用的分液漏斗，漏斗越细长，振摇后两相分层所需的时间越长。当两相密度相同时，采用圆球形分液漏斗较合适；对于少量和半微量操作，常选用容量小的圆筒形分液漏斗，由于整个分液漏斗呈圆筒状、细而长，因此，不会因液体量少而看不到液层，有利于两相明显地分出一定厚度的层次，便于操作。无论选用何种形状的分液漏斗，漏斗中液体的总体积不得超过其容量的 3/4。盛有液体的分液漏斗，应正确地放在支架上。

### 1. 使用前的准备

检查玻璃塞和旋塞是否与分液漏斗配套，如不配套，往往漏液或根本无法使用。将分液漏斗洗净后，取下旋塞，用滤纸吸干旋塞及旋塞槽中的水分，在旋塞

上均匀地涂上薄薄的一层凡士林（切忌堵住旋塞孔）。将涂好凡士林的旋塞插入旋塞槽内，沿同一方向旋转旋塞，直到旋塞部位的油膜均匀透明。用橡胶圈套在旋塞的末端，以防旋塞脱落破损。关好旋塞，在分液漏斗中装入水，检查旋塞处是否漏水。将漏斗倒转过来，检查玻璃塞是否漏水，待确认不漏水后方可使用。

## 2. 萃取操作

将漏斗放在支架上，关闭旋塞、在分液漏斗中加入要萃取的溶液和萃取剂，塞紧玻璃塞（注意玻璃塞不能涂凡士林，若玻璃塞上有侧槽必须将其与漏斗颈口上的小孔错开）。取下分液漏斗，用右手手掌顶住漏斗玻璃塞并握住漏斗，左手控制漏斗旋塞处，左手的食指和中指蜷握在旋塞柄上，拇指和食指要握住旋塞柄并能将其自由地旋转，把漏斗放平，由里向外或由外向里旋转振荡 3~5 次，使漏斗内两相充分接触。在振荡过程中要注意不断放气以免漏斗内部压力过大，造成漏斗玻璃塞被顶开使液体喷出，严重时会造成漏斗爆炸。放气时，将漏斗的上口向下倾斜，下部支管指向斜上方（朝向无人处），用左手的拇指和食指慢慢旋开旋塞，排放可能产生的气体以解除超压。待漏斗中过量的气体逸出后，将旋塞关闭再进行振摇。如此重复，直至放气时只有很小压力后，再剧烈振摇 2~3 min，然后将漏斗放回支架上静置。

## 3. 分离操作

待两相液体完全分层后，打开上面的玻璃塞或旋转带侧槽的玻璃塞使侧槽对准上口颈的小孔，使漏斗与大气相通，将旋塞缓缓旋开，放出下层液体，液层接近放完时要放慢速度。

分液时要尽可能分离干净，有时在两相间可能出现一些絮状物也应同时放出。然后将上层液体从分液漏斗的上口放出，切不可从旋塞放出，以免被残留在漏斗颈上的第一种液体沾污。液体分层后应正确判断有机相和水相，一般根据两相的密度来确定，密度大的在下面，密度小的在上面。如果一时难以判断，可取少量任何一层的液体，向其中加水，如分层，即为有机相，否则是水相。

根据需要，可再将水溶液倒回分液漏斗中，用新的萃取剂萃取。萃取次数取决于分配系数，一般为 3~5 次，将所有的萃取液合并，加入过量的干燥剂干燥，然后蒸去溶剂。萃取所得到的有机化合物视其性质可利用蒸馏、重结晶等方法纯化。

## 4. 操作注意事项

1) 分液漏斗中装入的液体总量不能超过其容积的 3/4，如果液体量过多，进行

萃取操作时不便振摇漏斗，两相液体难以充分接触，影响萃取效果。

- 2) 用乙醚萃取时，应特别注意周围不要有明火。刚开始振荡时，用力要小，时间要短，勤放气。否则，漏斗中气体压力过大，液体会冲出造成事故。
- 3) 使用分液漏斗时，不能用手只拿分液漏斗的下端玻璃支管。需要烘干时，要取下旋塞和上口玻璃塞。使用完毕后，要及时清洗干净，在磨口处垫上纸片，以防黏住。

## 5. 破坏乳化的方法

在萃取时，特别是当溶液呈碱性时，常常会产生乳化现象。有时由于存在少量轻质的沉淀、溶剂互溶、两液相的相对密度相差较小等原因，也可能使两液相不能很清晰地分开，这样很难将它们完全分离。用来破坏乳化的方法：

- 1) 较长时间静置。
- 2) 若因两种溶剂（水与有机溶剂）能部分互溶而发生乳化，可以加入少量电解质（如氯化钠），利用盐析作用加以破坏。在两相相对密度相差很小时，也可以加入氯化钠，以增加水相的相对密度。
- 3) 若因溶液碱性而产生乳化，常可加入少量稀硫酸或采用过滤等方法除去。此外，根据不同情况，还可以加入其他破坏乳化的物质，如乙醇、碘化蓖麻油等。

## 五. 实验数据的表达与处理

### 1. 准确度与精密度

#### 1) 准确度与误差

准确度是指测定值与真实值之间的符合程度。分析结果的准确度常用误差来表示，误差越小，准确度越高。误差可以表示为绝对误差和相对误差。

- ① 绝对误差：实验测定值与真实值之间的差值称为绝对误差。

$$\text{绝对误差} (\epsilon) = \text{测定值} (X) - \text{真实值} (T)$$

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大小范围，不能反映误差在整个测量结果中所占的比例。

- ② 相对误差：相对误差是绝对误差与真实值的百分比。

$$\text{相对误差} (\epsilon_r) = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}} \times 100\%$$

相对误差可以反映误差对整个测量结果的影响，即可以确切地反映测量结果的准确程度。例如，在标定NaOH溶液时，称取邻苯二甲酸氢钾（KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>）0.5728 g，其真实值为 0.5727g，则其称量的绝对误差为 0.5728 g - 0.5727 g =

0.0001 g

如另称一份邻苯二甲酸氢钾 0.0572 g , 其真实值为 0.0571 g , 则其称量的绝对误差为 0.0572 g - 0.0571 g = 0.0001 g

两次称量的绝对误差相同, 均为 0.0001 g , 但相对误差却不相同:

$$0.0001 \text{ g} / 0.5727 \text{ g} \times 100\% = 0.02\%$$

$$0.0001 \text{ g} / 0.0571 \text{ g} \times 100\% = 0.2\%$$

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准确性更高。

## 2 ) 精密度与偏差

精密度是指一组平行测定值之间相互接近的程度, 用偏差表示, 偏差越小, 精密度越好, 即测量的重现性越好。偏差的表示方式如下:

- ① 绝对偏差  $d_i$  : 单次测定值与平均值之差为绝对偏差。 $d_i = x_i - \bar{x}$
- ② 相对偏差  $d_r$  : 单次测定的绝对偏差值在  $n$  次测定平均值中所占的比例为相对偏差。

$$d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\%$$

- ③ 平均偏差  $\bar{d}$  : 各次测量绝对偏差的绝对值的平均值为平均偏差。

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

- ④ 相对平均偏差  $\bar{d}_r$ : 平均偏差占平均值的百分率为相对平均偏差。

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

绝对偏差  $d_i$  和相对偏差  $d_r$  表达了单次测量值的精密度; 平均偏差  $\bar{d}$  和相对平均偏差  $\bar{d}_r$

表达一组测量值的精密度。

- ⑤ 极差R: 有时也用极差R推断分析数据的离散程度。一组测量数据中, 最大值  $x_{\max}$  与最小值  $x_{\min}$  之差称为极差, 又称为范围误差或全距。 $R = x_{\max} - x_{\min}$

## 3 ) 准确度与精密度的关系

在测量工作中, 高精密度是获得高准确度的必要条件, 准确度高一定要求精密度高。但是精密度高却不一定准确度高。因为精密度高只反映了偶然误差小, 却不能保证消除了系统误差。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起来考虑，将准确度和精密度统一起来要求，以确保测量结果的可靠性。

## 2. 误差产生的原因

在测量实践中，即使采用目前最先进的测定方法，用最精密的仪器，由技术最熟练的技师来进行测定工作，也难以得到与真实值完全一致的测量结果。这说明测量误差是普遍存在的。

根据误差性质的不同，误差可分为系统误差、偶然误差（随机误差）和过失误差三类。

### 1) 系统误差（可测误差）

系统误差是由某种固定原因所引起的误差，它对测量结果的影响比较固定，其大小有一定的规律性，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。产生系统误差的原因有下列几种：

- ① 方法误差：这种误差是由于测定方法本身造成的。如重量分析中，沉淀物的溶解、称量物有吸水性及共沉淀现象等，都系统性地影响测量结果偏高或偏低。
- ② 仪器误差：仪器误差是由于所用仪器本身不准确而造成的，如天平的两臂不等长，液管和滴定管的刻度不准或砝码磨损等。
- ③ 试剂误差：是由于实验时所使用的试剂或蒸馏水不纯所造成的。
- ④ 操作误差：是由操作人员一些生理上或习惯上的原因而造成的。例如，洗涤沉淀过分和不足，调节溶液的 pH 偏高或偏低，对颜色的观察不够正确等。

系统误差是可以估计到的，可以采取适当措施来减小或消除。一般可以应用下列方法加以校正：采用校正仪器，改进实验方法，制订标准操作规程，做空白实验、对照实验等加以消除。

### 2) 偶然误差（随机误差）

偶然误差是由某些无法控制和避免的偶然因素造成的，又称随机误差或不可测误差。例如，分析过程中温度、湿度和气压的微小波动，仪器性能的微小变化，天平和滴定管最后一位读数的不确定性等。因此，偶然误差对实验结果的影响不固定，无法测量，也不可能加以校正。由于偶然误差难以找到确切的原因，似乎没有规律性可寻，但如果经过多次的测量，可发现偶然误差服从概率的统计规律：

- ① 大小相等的正、负误差出现的概率相等；
- ② 小误差出现次数多，大误差出现的次数少。

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，就可以减

小误差对测量结果的影响，使测量结果接近真实值。因此，在真实值不知道的情况下，常常用多次平行测得的平均值近似地代替真实值。

### 3) 过失误差

过失误差是一种与事实不符的误差，它主要是由于操作者责任心不强、粗心大意或违反操作规程等原因造成的。例如，读错刻度值，看错砝码，加错试剂，记录错误，计算错误等。此种误差只要细心操作，加强责任心即可避免。

## 3. 提高测量结果准确度的方法

为了提高测量结果的准确度，应尽可能地减小系统误差、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，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。一般采取下列方法减小系统误差：

1) 选择适当的分析方法。样品中被测组分的含量情况各不相同，而各种分析方法又具有不同特点，因此必须根据被测组分的相对含量的多少来选择合适的分析方法，以保证测定的准确度。一般来说，采用化学分析法进行测定，其准确度较高但灵敏度较低，故适用于常量组分分析；而采用仪器分析法进行测定，其灵敏度较高但准确度较低，故适用于微量组分分析。

2) 检验和消除系统误差。

① 对照实验 用于检验和消除方法误差。对照实验一般有两种做法，一种是用新的分析方法对标准样品进行测定，将测量结果与标准值相对照；另一种是用国家规定的标准方法或公认成熟可靠的方法与新方法分析同一样品，然后将两个测量结果加以对照。如果对照实验表明存在误差，则应进一步查清原因（比如试剂是否失效、反应条件是否控制正确、操作是否正确、仪器是否正常等）并加以校正，以确保得到可靠的测量结果。

② 空白实验 用于检验和消除试剂误差。空白实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 校正仪器 用于消除仪器误差。在准确度要求较高的测量工作中，对所选用的仪器，如天平、砝码、滴定管、移液管、容量瓶、温度计等必须进行校正，求出校正值，以校正测定值，提高测量结果的准确度。

3) 控制测量的相对误差。容量分析法的主要误差来源是称量误差和滴定误差。尽可能减小称量误差和滴定误差，就能提高容量分析法的准确度。为了使容量分

析测量结果的相对误差 $\leq \pm 0.1\%$ ，要求样品的称样量或试液的滴定消耗体积不得低于一个最小值。

对于称量误差，读取一个质量，操作者至少要读取两次平衡点（零点和称量平衡点），其最大误差为 $\pm 0.0002g$ ，因此，称量所需的最小质量为

$$\frac{\pm 0.0002 g}{m_{min}} \times 100 \% \leq \pm 0.1 \%$$

$$m_{min} \geq 0.2 g$$

对于滴定误差。读取一个体积，操作者需经两次读数（零点体积和终点体积），其最大误差为 $\pm 0.02mL$ ，因此，消耗滴定剂的最小体积是

$$\frac{\pm 0.02 mL}{V_{min}} \times 100 \% \leq \pm 0.1 \%$$

$$V_{min} \geq 20 mL$$

4) 增加平行测定次数以减小偶然误差。在系统误差消除后，增加平行测定次数可以减小偶然误差，从而提高测定的准确度。在教学实验中平行测定 3 次就可以了。

#### 4. 有效数字及运算规则

##### 1) 有效数字

① 有效数字的概念。有效数字是测量中实际能够测到的数字，它是测量结果的大小及精确度的真实记录。有效数字中只有最后一位数字是估计的，其余都是准确的。究竟要取几位有效数字，应根据测量仪器和观察的精确程度来决定。例如，在托盘天平上称量物体得 12.4 g，由于托盘天平可称至 0.1 g，因此该物体质量为  $12.4 g \pm 0.1 g$ ，其有效数字是3位。在电子天平上称量物体得  $(6.4134 \pm 0.0001)$  g，其有效数字是 5 位。常用的滴定管最小刻度是 0.1 mL，数据可读取并记录为 23.25 mL，表示该液体体积为  $(23.25 \pm 0.01)$  mL，其有效数字是 4 位。因此，有效数字中的最后一位数字是可疑数。任何超过或低于仪器准确程度的数字都是不恰当的。例如，上述滴定管的读数为 23.25 mL，不能当作 23.250 mL，也不能当作 23.3 mL。前者夸大了实验的准确度，后者则降低了实验的准确度。

② 有效数字位数的确定。

a. 有效数字的位数与小数点无关。

b. “0”在数字前面，只表示小数点的位置，不包括在有效数字中；如果“0”在数

- 字的中间或末端，则表示一定的数值，应包括在有效数字的位数中。
- c. 采用指数表示法， $10^n$ 不包括在有效数字之中。对于很大或很小的数字，采用指数表示法更为简便合理。
  - d. 对数值的有效数字位数，仅由小数部分的位数决定，整数部分只说明该数的方次数。例如， $\text{pH}=7.68$ ，则  $[\text{H}^+]=2.1\times10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，其有效数字为 2 位，而不是  $[\text{H}^+]=2.09\times10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
  - e. 若数据的首位数字大于 8 时，则有效数字的位数可以多算一位。例如，8.76 可看作 4 位有效数字。

## 2) 有效数字的运算规则

在处理数据时，有效数字的取舍很重要，它有助于避免因计算过繁而引起的错误，确保运算结果的正确性，同时也可以节省时间。有效数字的基本运算法则：

- ① 记录和计算结果所得的数值，均只能保留一位可疑数字。
- ② 当有效数字的位数确定后，其余的尾数应根据“四舍五入”或“四舍六入五留双”的规则取舍。
- ③ 加减法的运算规则 几个数相加或相减时，其和或差的小数点后位数应与参加运算的数字中小数点后位数最少的那个数字相同。例如： $0.0121 + 1.0568 + 25.64 = 26.71$

显然这三个数值之和应保留到小数点后第 2 位，因为第三个数值 25.64 中的“4”已经是可疑数字，再留小数后的第 3 位甚至第 4 位数字是没有意义的。

- ④ 乘除法的运算规则 在乘除运算中，计算结果的有效数字的位数，应与各数值中最少的有效数字的位数相同。例如： $5.44 \times 0.48 = 2.6$

因参加运算的数字中有效数字位数最少的是 0.48，只有 2 位，故计算结果的有效数字也应为 2 位，即 2.6。

在进行一连串数值的乘除中，为了简便起见，在进行乘除前可先将各数按“四舍五入”的规则或“四舍六入五留双”的规则简化，弃去过多的没有意义的数字。例如，在乘除法中可使各数值中各有效数字的位数与最少的有效数字的位数相同。如 0.0121、1.0568 和 25.64 三个数值相乘，其积应为  $0.0121 \times 1.06 \times 25.6 = 0.328$

- ⑤ 只有在涉及直接或间接测定的物理量时才考虑有效数字。对于像  $\pi$ 、 $e$  及手册中查到的常数，可以认为其有效数字的位数是无限的，不影响其他数字的修约，可按需要取适当的位数。一些分数或系数等应视其有足够的有效数字，可以直

接计算，不必考虑其本身的修约问题。

## 5. 图解法

将实验数据用几何图形表示出来的方法称为图解法。图解法可直接显示出数据的特点，数据变化的规律。根据作图还可以求得斜率和截距等。因此，作图好坏与实验结果有着直接的关系。这里简要介绍一下一般的作图方法。

### 1) 选取坐标轴

在坐标纸上面两条互相垂直的直线，一条为横坐标，一条为纵坐标，分别代表实验数据的两个变量，习惯上横坐标表示自变量，纵坐标表示因变量。坐标轴旁需要标明代表的变量和单位。坐标轴比例尺的选择应遵循下列原则：

- ① 从图上读出物理量的有效数字与测量的有效数字要一致。
- ② 每一格所对应的数值要易读，有利于计算。例如，每单位坐标格子应代表1、2或5的倍数，而不要采用3、6、7、9的倍数。要把数字标示在图纸逢5或逢10的粗线上。
- ③ 要考虑图的大小布局，要能使数据的点分散开。如无特殊需要（如直线外推求截距等），就不必把数据的零值放在坐标原点上。

### 2) 标定坐标点

根据数据的两个变量在坐标内确定坐标点，代表某一读数的点可用•、×、⊕、△等符号表示，符号的重心所在即表示读数值。同一曲线上各个相应的标定点要用同一种符号表示。

### 3) 线的描绘

用均匀光滑的曲线（或直线）连接坐标点，要求描出的线尽可能接近或贯穿大多数的点，不要求通过所有的点。没有被连上的点也要均匀地分布在靠近曲线的两边。这样描绘出的曲线（或直线）就能近似表示出被测量的平均变化情况。