

内蒙古科技大学2015年教材建设项目资助

分析化学

导教·导学·导考

主编 李国祥 李松波

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

内蒙古科技大学 2015 年教材建设项目资助

分析化学导教·导学·导考

主 编 李国祥 李松波
副主编 杜金花 王延铭

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书是配合普通高等教育“十一五”国家级规划教材《分析化学》(华东理工大学、四川大学)第六版而编写的教学及教学辅导书,也是《基础化学导教、导学、导考》丛书之一。全书涵盖了分析化学中的定量分析和分光光度法知识,章序与教材匹配,包括分析化学学习指南、分析化学电子教案、分析化学习题精解、分析化学综合测试以及分析化学实验五个篇章。教材编排有利于学生掌握分析化学的基本理论和基本解题方法。章节习题和综合测试题均附有参考答案,便于读者练习与自测。

本书可作为高等学校化学、应用化学与化工类专业分析化学课程教学参考书,也可供报考研究生人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学导教·导学·导考/李国祥,李松波主编.

徐州:中国矿业大学出版社,2016.2

ISBN 978-7-5646-3039-3

I. ①分… II. ①李… ②李… III. ①分析化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①O65

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第035373号

书 名 分析化学导教·导学·导考

主 编 李国祥 李松波

责任编辑 潘俊成 王加俊

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 16.25 字数 487千字

版次印次 2016年2月第1版 2016年2月第1次印刷

定 价 30.00元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

《分析化学导教·导学·导考》是针对由华东理工大学和四川大学主编的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《分析化学》(第六版)编写的配套教学与学习辅导书。

全书分为五个篇章,包含了分析化学课程学习指南、电子教案、习题精解、综合测试及分析化学实验等主要内容。分析化学课程学习指南涵盖了各个章节的教学建议(教学目的与要求、教学重点、教学方法、教学内容)和核心内容,是对分析化学理论的高度概括与总结。本教材的创新之处是分析化学电子教案与教师授课课件完全同步,省却了学生课堂笔记的繁琐,使得学生可以专心听讲,提高课堂教学效果。习题精解部分精选了一定数量的分析化学习题并按照考题形式编排,给出了详尽的解答,利于学生自学和自测。综合测试题用于考查学生对知识的综合掌握与应用能力。基础及综合设计性实验用于实验教学。本书集成了教学要求,重要概念,内容要点和重点、难点,电子教案,习题测试以及实验指导等诸多元素,一书多用,对于我国高等学校教材改革与建设工作是一种新的尝试与探索。

本书由李国祥、李松波任主编,杜金花、王延铭任副主编,陈晓霞、元清、王丽等老师参加了部分章节编写,具体分工为:李国祥编写第一篇学习指南和第四篇综合测试题(一)~(五)部分;杜金花、王延铭编写第二篇电子教案;李松波编写第四篇综合测试题(六)~(八),第三篇第六章~第八章习题;陈晓霞、王丽编写第五篇;元清编写第三篇第二章~第五章习题,最后由李国祥对全书进行统稿。

本书可作为工科类高等学校化学、化工类专业以及其他专业学生学习的教学参考书,也可供报考研究生人员复习参考。

由于编者水平所限,书中错误及不妥之处敬请读者批评指正!

作 者

2016年1月

目 录

第一篇 分析化学学习指南

第一章 绪论	3
第一节 分析化学及其任务和作用	3
第二节 分析方法的分类	4
第三节 试样分析的基本程序	4
第二章 误差及分析数据的统计处理	6
第一节 定量分析中的误差	6
第二节 误差与偏差的表示方法	7
第三节 有效数字及其运算法则	10
第三章 滴定分析	12
第一节 滴定分析概述	12
第二节 滴定分析法的分类与滴定反应的条件	13
第三节 基准物质与标准溶液	14
第四节 滴定分析中的计算	14
第四章 酸碱滴定法	16
第一节 水溶液中的酸碱平衡	16
第二节 酸碱滴定的基本原理	18
第五章 配位滴定法	23
第一节 概述	23
第二节 配位平衡	24
第三节 配位滴定基本原理	26
第四节 配位滴定条件的选择	27
第五节 应用与示例	28
第六章 氧化还原滴定法	31
第一节 氧化还原反应	31
第二节 氧化还原滴定法基本原理	34

第三节 高锰酸钾法	34
第四节 重铬酸钾法	35
第五节 碘量法	36
第六节 其他氧化还原滴定法	37
第七章 沉淀滴定法	38
第一节 沉淀滴定法概述	38
第二节 银量法终点的指示方法	39
第三节 银量法标准溶液的配制	41
第八章 吸光光度法	42
第一节 吸光光度法的基本原理	42
第二节 光度计及其基本部件	43
第三节 显色反应及显色条件的选择	43
第四节 吸光光度法的应用	44

第二篇 分析化学电子教案

第三篇 分析化学习题精解

第二章 数据处理及误差习题	115
第三章 滴定分析习题	123
第四章 酸碱滴定法习题	129
第五章 配位滴定法习题	145
第六章 氧化还原滴定法习题	159
第七章 沉淀滴定法习题	172
第八章 吸光光度法习题	182

第四篇 分析化学综合测试

分析化学综合测试题(一)	191
分析化学综合测试题(一)答案	193
分析化学综合测试题(二)	194
分析化学综合测试题(二)答案	196
分析化学综合测试题(三)	198

分析化学综合测试题(三)答案	200
分析化学综合测试题(四)	202
分析化学综合测试题(四)答案	204
分析化学综合测试题(五)	205
分析化学综合测试题(五)答案	207
分析化学综合测试题(六)	208
分析化学综合测试题(六)答案	212
分析化学综合测试题(七)	213
分析化学综合测试题(七)答案	217
分析化学综合测试题(八)	218
分析化学综合测试题(八)答案	222

第五篇 分析化学实验

实验 1 容量分析操作练习(一)	227
实验 2 容量分析操作练习(二)	229
实验 3 酸碱溶液浓度的标定	233
实验 4 混合碱样的分析(双指示剂法)	235
实验 5 铵盐中氮含量的测定(甲醛法)	236
实验 6 食醋中醋酸含量的测定	237
实验 7 铋、铅含量的连续滴定	239
实验 8 水的硬度测定	240
实验 9 过氧化氢含量的测定(高锰酸钾法)	242
实验 10 亚铁盐中铁含量的测定	243
实验 11 碘量法测定铜	244
实验 12 可溶性氯化物中氯含量的测定(摩尔法)	246
实验 13 银盐中银含量的测定(佛尔哈德法)	247
实验 14 邻二氮菲吸光光度法测定铁	249



第一篇

分析化学学习指南

第一章 绪 论

一、教学建议

教学目的与要求:

了解分析化学的任务和作用,掌握分析方法的分类,了解分析化学的发展趋势。

教学重点:

分析方法的分类。

教学方法:

多媒体教学和课堂讲授相结合,教师讲课为主,课堂讨论为辅。

教学内容:

(1) 分析化学的任务和作用。

(2) 分析方法的分类。

(3) 分析化学的发展趋势。

二、核心内容

第一节 分析化学及其任务和作用

一、定义

分析化学是研究物质的组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的科学,是化学学科的一个重要分支,是一门实验性、应用性很强的学科。

二、分析化学的任务和作用

在化工与制药、轻工、纺织、食品、生物工程、材料、资源与环境等专业的课程设置中,分析化学是一门基础课,本课程以成分分析为基本内容,同时兼顾有关结构分析的一些入门知识。成分分析主要可以分为定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素和离子所组成,对于有机物质还需确定其官能团及分子结构;定量分析的任务是测定物质各组成部分的含量。

三、学习目的

通过本课程的学习和实验基本技能的训练,能培养学生严谨、认真和实事求是的科学态度,观察实验现象、分析和判断问题的能力,精密、细致地进行科学实验的技能,使学生具有科学技术工作者应具备的素质。为此,在教学中应注意理论联系实际,引导学生深入理解所学的理论知识,培养学生分析问题和解决问题的能力,为他们学习后继课程和以后投身祖国的社会主义建设打下良好的基础。

第二节 分析方法的分类

一、按任务分类

定性分析:鉴定物质化学组成(化合物、元素、离子、基团)。

定量分析:测定各组分相对含量或纯度。

结构分析:确定物质化学结构(价态、晶态、平面与立体结构)。

二、按对象分类

无机分析,有机分析。

三、按测定原理分类

(1) 化学分析

① 定义:以化学反应为基础的分析方法,称为化学分析法。

② 分类: $\left\{ \begin{array}{l} \text{定性分析} \\ \text{定量分析} \left\{ \begin{array}{l} \text{重量分析:用称量方法求得生成物 } W \text{ 质量} \\ \text{滴定分析:从与组分反应的试剂 } R \text{ 的浓度和} \\ \text{体积求得组分 } C \text{ 的含量} \end{array} \right. \end{array} \right.$

反应式:
$$mC + nR \rightarrow C_m R_n$$

$$X \quad V \quad W$$

③ 特点:仪器简单,结果准确,灵敏度较低,分析速度较慢,适于常量组分分析。

(2) 仪器分析

① 定义:以物质的物理或物理化学性质为基础建立起来的分析方法。

② 分类:电化学分析(电导分析、电位分析、库伦分析等)、光学分析(紫外分光光度法、红外分光光度法、原子吸收、分光光度、核磁共振波谱分析等)、色谱分析(液相色谱、气相色谱等)、质谱分析、放射化学分析、流动注射分析、热分析。

③ 特点:灵敏,快速,准确,易于自动化,仪器复杂,昂贵,适于微量、痕量组分分析。

四、按被测组分含量分类

常量组分分析: $>1\%$; 微量组分分析: $0.01\% \sim 1\%$; 痕量组分分析: $<0.01\%$ 。

五、按分析的取样量分类

	试样重	试液体积
常量分析	$>0.1 \text{ g}$	$>10 \text{ mL}$
半微量	$0.1 \sim 0.01 \text{ g}$	$10 \sim 1 \text{ mL}$
微量	$10 \sim 0.1 \text{ mg}$	$1 \sim 0.01 \text{ mL}$
超微量分析	$<0.1 \text{ mg}$	$<0.01 \text{ mL}$

六、按分析的性质分类

例行分析(常规分析)、仲裁分析。

第三节 试样分析的基本程序

(1) 取样(采样)

要使样品具有代表性,必须有足够的量以保证分析的进行。

(2) 试样的制备

用有效的手段将样品处理成便于分析的待测样品,必要时要进行样品的分离与富集。

(3) 分析测定

要根据被测组分的性质、含量、结果的准确度的要求以及现有条件选择合适的测定方法。

第二章 误差及分析数据的统计处理

一、教学建议

教学目的与要求:

掌握误差及其产生原因、误差与偏差的表示方法,了解偶然误差的正态分布,熟练掌握实验数据的统计处理、有效数字的运算。

教学重点:

误差和偏差、Q 检验法和平均值的置信区间。

教学难点:

误差产生的原因及提高分析结果准确度。

教学方法:

多媒体教学和课堂讲授相结合,教师讲课为主,课堂讨论及做习题为辅。

教学内容:

- (1) 误差及其产生原因。
- (2) 误差与偏差的表示方法。
- (3) 偶然误差的正态分布。
- (4) 实验数据的统计处理。
- (5) 有效数字及其运算规则。

二、核心内容

第一节 定量分析中的误差

定量分析中的误差就其来源和性质的不同,可分为系统误差、偶然误差和过失误差。

一、系统误差

(1) 定义

由于某种确定的原因引起的误差,也称可测误差。

特点:重现性,单向性,可测性(大小成比例或基本恒定)。

(2) 分类

- ① 方法误差:由于不适当的实验设计或所选方法不恰当所引起。
 - ② 仪器误差:由于仪器未经校准或有缺陷所引起。
 - ③ 试剂误差:试剂变质失效或杂质超标等不合格所引起
 - ④ 操作误差:分析者的习惯性操作与正确操作有一定差异所引起。
- 操作误差与操作过失引起的误差是不同的。

二、偶然误差

(1) 定义

由一些不确定的偶然原因所引起的误差,也叫随机误差。偶然误差的出现服从统计规律,呈正态分布。

(2) 特点

- ① 随机性(单次)。
- ② 大小相等的正负误差出现的机会相等。
- ③ 小误差出现的机会多,大误差出现的机会少。

三、过失误差

(1) 定义

由于操作人员粗心大意、过度疲劳、精神不集中等引起的误差称为过失误差。其表现是出现离群值或异常值。

(2) 过失误差的判断——离群值的舍弃

① 在重复多次测试时,常会发现某一数据与平均值的偏差大于其他所有数据,这在统计学上称为离群值或异常值。

② 离群值的取舍问题,实质上就是在不知情的情况下,区别两种性质不同的偶然误差和过失误差。

四、离群值的检验方法——Q 检验法

设有 n 个数据,其递增的顺序为 $X_1, X_2, \dots, X_{n-1}, X_n$, 其中 X_1 或 X_n 可能为离群值。

当测量数据不多($n=3\sim 10$)时,其 Q 的定义为:

$$Q = \frac{X_{\text{离群}} - X_{\text{相邻}}}{X_{\text{max}} - X_{\text{min}}}$$

具体检验步骤是:

- ① 将各数据按递增顺序排列;
- ② 计算最大值与最小值之差;
- ③ 计算离群值与相邻值之差;
- ④ 计算 Q 值;
- ⑤ 根据测定次数和要求的置信度,查表得到 $Q_{\text{表}}$ 值;
- ⑥ 若 $Q > Q_{\text{表}}$, 则舍去可疑值, 否则应保留。

Q 检验法计算简单,但有时欠准确。

第二节 误差与偏差的表示方法

一、准确度与误差

准确度:指测量结果与真值的接近程度,反映了测量的正确性,准确度越高越接近真值。系统误差影响分析结果的准确度。

误差:准确度的高低可用误差来表示。误差有绝对误差和相对误差之分。

(1) 绝对误差

测量值 x 与真实值 μ 之差:

$$\delta = x - \mu$$

(2) 相对误差

绝对误差占真实值的百分比:

$$RE\% = \frac{\delta}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%$$

(3) 真值与标准参考物质

任何测量都存在误差,绝对真值是不可能得到的,我们常用的真值有:

① 理论真值:如三角形的内角和为 180° 等。

② 约定真值:由国际权威机构国际计量大会定义的单位、数值,如时间、长度、原子量、物质的量等,是全球通用的。

③ 相对真值:由某一行业或领域的权威机构严格按标准方法获得的测量值,如卫生部药品检定所派发的标准参考物质,应用范围有一定的局限性。

④ 标准参考物质:具有相对真值的物质,也称为标准品、标样、对照品。标准品应有很好的均匀性和稳定性,其含量测量的准确度至少要高于实际测量的 3 倍。

二、精密度与偏差

精密度:平行测量值之间的相互接近程度,反映了测量的重现性,越接近精密度越高。偶然误差影响分析结果的精密度。

偏差:精密度的高低可用偏差来表示。偏差的表示方法有:

(1) 绝对偏差

单次测量值与平均值之差:

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

(2) 平均偏差

绝对偏差绝对值的平均值:

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

(3) 相对平均偏差

平均偏差占平均值的百分比:

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

(4) 标准偏差

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

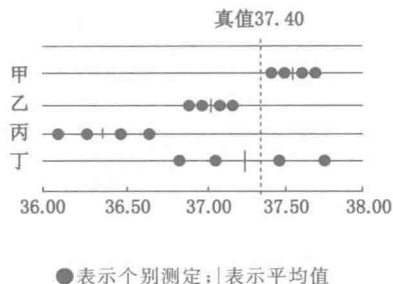
(5) 相对标准偏差(RSD,又称变异系数 CV)

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

三、准确度与精密度的关系

准确度高,一定要精密度好。精密度好,不一定准确度高。

只有在消除了系统误差的前提下,精密度好,准确度才会高。



四、误差的传递

误差的传递分为系统误差的传递和偶然误差的传递。

(1) 系统误差的传递

① 和、差的绝对误差等于各测量值绝对误差的和、差：

$$R = x + y - z$$

$$\delta_R = \delta_x + \delta_y - \delta_z$$

② 积、商的相对误差等于各测量值相对误差的和、差：

$$R = xy/z$$

$$\frac{\delta_R}{R} = \frac{\delta_x}{x} + \frac{\delta_y}{y} - \frac{\delta_z}{z}$$

(2) 偶然误差的传递

① 和、差结果的标准偏差的平方，等于各测量值的标准偏差的平方和：

$$R = x + y - z$$

$$S_R^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$$

② 积、商结果的相对标准偏差的平方，等于各测量值的相对标准偏差的平方和：

$$R = xy/z$$

$$\left(\frac{S_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{S_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{S_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{S_z}{z}\right)^2$$

(3) 测量值的极值误差

在分析化学中，若需要估计整个过程可能出现的最大误差时，可用极值误差来表示。它假设在最不利的情况下各种误差都是最大的，而且是相互累积的，计算出结果的误差当然也是最大的，故称极值误差。

五、提高分析结果准确度的方法

(1) 系统误差的判断与评估

① 对照试验：选用组成与试样相近的标准试样，在相同条件下进行测定，测定结果与标准值对照，判断有无系统误差，又可用此差值对测定结果进行校正。

② 回收试验：其结果用于系统误差的评估，不能用于结果的校正。

(2) 消除系统误差的方法

① 选择恰当的分析方法，消除方法误差。不同方法，其灵敏度、准确度、精密度和选择性是不相同的，应根据待测组分的含量、性质、试样的组成及对准准确度的要求来选择，还要考虑现有条件和分析成本。

② 校准仪器,消除仪器误差。对砝码、移液管、酸度计等进行校准,消除仪器引起的系统误差。

③ 采用不同方法,减小测量的相对误差。

④ 空白实验,消除试剂误差。在不加试样的情况下,按试样分析步骤和条件进行分析实验,所得结果为空白值,从试样测定结果中扣除空白值即可以消除试剂、蒸馏水和容器引入的杂质。

⑤ 遵守操作规程,消除操作误差

(3) 减小偶然误差的方法

增加平行测定次数,用平均值作为最后结果,一般测 3~5 次。

第三节 有效数字及其运算法则

一、有效数字

(1) 定义

有效数字为实际能测到的数字。

有效数字的位数和分析过程所用的测量仪器的准确度有关。

有效数字 = 准确数字 + 最后一位欠准的数(± 1)

如滴定管读数 23.57 mL,4 位有效数字;称量质量为 6.149 8 g,5 位有效数字。

(2) “0”的作用

作为有效数字使用或作为定位的标志。

例如,滴定管读数为 20.30 mL,有效数字位数是 4 位,表示为 0.020 30 L,前两个 0 是起定位作用的,不是有效数字,此数据仍是四位有效数字。

(3) 规定

① 改变单位并不改变有效数字的位数,如 20.30 mL 和 0.020 30 L。

② 在整数末尾加 0 作定位时,要用科学计数法表示。

例: $3\ 600 \rightarrow 3.6 \times 10^3$ 两位 $\rightarrow 3.60 \times 10^3$ 三位

③ 在分析化学计算中遇到倍数、分数关系时,视为无限多位有效数字。

④ pH、pC、log K 等对数值的有效数字位数由小数部分数字的位数决定。

$[\text{H}^+] = 6.3 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = 11.20$ 两位

⑤ 首位为 8 或 9 的数字,有效数字可多计一位。例如 92.5 可以认为是 4 位有效数字。

二、有效数字的修约规则

① 基本规则——四舍六入五成双:当尾数 ≤ 4 时则舍,尾数 ≥ 6 时则入;尾数等于 5 而后面的数都为 0 时,5 前面为偶数则舍,5 前面为奇数则入;尾数等于 5 而后面还有不为 0 的任何数字,无论 5 前面是奇或是偶都入。

例:将下列数字修约为 4 位有效数字。

0.526 647 $\rightarrow$ 0.526 6 10.235 00 $\rightarrow$ 10.24 250.650 00 $\rightarrow$ 250.6

18.085 002 $\rightarrow$ 18.09 3 517.46 $\rightarrow$ 3 517

② 一次修约到位,不能分次修约

错误修约:4.134 9 $\rightarrow$ 4.135 $\rightarrow$ 4.14