

基础化学学习指导丛书

分析化学

学习指导

张华丽 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

基础化学学习指导丛书

分析化学学习指导

张华丽 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书为大学化学基础课分析化学的同步参考书。内容包括定量分析化学概论、酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、重量分析法和沉淀滴定法、仪器分析方法和分析化学中的数据处理。各章在要点简述之后,还分析讲解了各种类型的习题,供学生阅读参考。

本书可作为化学类本科生学习分析化学的参考书,也可作为报考化学类研究生的辅导材料,亦可供其他化学工作者参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学学习指导/张华丽编著. —北京:中国石化出版社,2007

(基础化学学习指导丛书)

ISBN 978 - 7 - 80229 - 394 - 6

I . 分… II . 张… III . 分析化学 - 高等学校 - 教学参考资料 IV . O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 120777 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

中国石化出版社图文中心排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 9.75 印张 249 千字
2008 年 1 月第 1 版 2008 年 1 月第 1 次印刷
定价:18.00 元

前 言

分析化学是化学类本科生的一门基础课，分析化学的基本知识、原理和方法是学生学习其它后续课程及进行科学研究的基础。为有助于学生学好分析化学，特编写了这本《分析化学学习指导》。

书中各章在重点内容提要之后，由浅入深地分析讲解了各种类型的习题，供学生阅读参考；为巩固学生所学知识，还选编了附简单参考答案的部分习题供学生练习之用。编者认为，只有通过大量各类习题的反复练习，才能深刻理解分析化学的基本原理。

本书可作为综合性大学化学类本科生学习分析化学的参考书，也可作为报考化学类研究生的辅导材料，亦适于其它从事分析化学的工作者参考阅读。

由于编者水平有限，书中错误和不足在所难免。欢迎读者批评指正。

张华丽
于四川大学

目 录

第一章 定量分析化学概论	(1)
一、要点简述	(1)
二、例题分析解答	(8)
三、习题与参考答案	(33)
第二章 酸碱滴定法	(42)
一、要点简述	(42)
二、例题分析解答	(50)
三、习题与参考答案	(87)
第三章 络合滴定法	(96)
一、要点简述	(96)
二、例题分析解答	(102)
三、习题与参考答案	(127)
第四章 氧化还原滴定法	(135)
一、要点简述	(135)
二、例题分析解答	(141)
三、习题与参考答案	(171)
第五章 重量分析法和沉淀滴定法	(180)
一、要点简述	(180)
二、例题分析解答	(185)
三、习题与参考答案	(207)

第六章 仪器分析方法	(213)
一、要点简述	(213)
二、例题分析解答	(229)
三、习题与参考答案	(264)
第七章 分析化学中的数据处理	(277)
一、要点简述	(277)
二、例题分析解答	(282)
三、习题与参考答案	(300)
参考文献	(305)

第一章 定量分析化学概论

分析化学是测定物质的组成、含量及其结构的一门科学。按照测定任务划分,分析化学可分为定性分析、定量分析和结构分析。

定量分析是测定物质中各组分含量的分析方法。

一、要点简述

1. 定量分析的过程

定量分析的过程可概括为四个步骤:①采集样品;②样品的分解和试液的制备;③选择适当的分析方法进行测定;④根据测定记录,计算分析结果。

2. 有效数字

在定量分析过程中,实际测定得到而记录下来的数字,就是有效数字。有效数字的特点是:只有最后一位数字是可疑的,其它各位数字都是确定的。

例如,当使用万分之一天平称量和使用常量滴定管滴定时,质量和滴定剂体积可记录到的最后一位数字分别是:0.000xg和0.0xmL。显然,测定仪器不同,所测得的有效数字位数不同。

对数值的有效数字位数以小数部分(尾数)数字位数为准。如 $\text{pH}=8.72$,有效数字为两位。

计算分析结果时,舍去多余数字的过程称为“数字修约”。数字修约时,采用“四舍六入五成双”的规则。加、减法的计算规则是:当几个数相加、减时,以小数点后位数最少的数字为根据修约其它数字,然后再加、减。乘除法的计算规则是:几个数相乘除时,以有效数字位数最少的数字为根据,修约其它

数字和最后的计算结果。

3. 定量分析结果的表示

定量分析结果的表示包括待测组分的化学表示形式和待测组分含量的表示方法。

待测组分的化学表示形式通常以待测组分的实际存在形式的化学式表示，如果实际存在形式不清楚，就以氧化物或元素的化学式表示。电解质溶液则以存在的离子形式表示。

待测组分含量的表示方法常用质量分数 w 表示。即待测组分 B 的质量 m_B 和试样的质量 m_S 之比 (m_B 与 m_S 的单位一致)：

$$w_B = \frac{m_B}{m_S} \quad (1-1)$$

固体试样中微量和痕量组分的含量用 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 等表示。

液体试样中的微量或痕量组分的含量可表示为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 或 $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 等。

气体试样中待测组分的含量，通常以体积分数表示。

4. 分析结果的准确度和精密度

1) 误差和准确度

准确度可用测定值 x 与真实值 x_T 接近的程度表示。 x 与 x_T 越接近，误差越小，准确度越高。一般用绝对误差和相对误差说明准确度。

$$\text{绝对误差} \quad E_a = x - x_T \quad (1-2)$$

$$\text{相对误差} \quad E_r = \frac{E_a}{x_T} \times 100\% \quad (1-3)$$

2) 偏差和精密度

各次分析结果相互接近的程度称为精密度。如一组数据较分散，则精密度较差。可用偏差 d_i 表示数据的分散程度。

① 偏差：可表示单次测定值 x_i 与平均值 \bar{x} 之间的接近程度。

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-4)$$

② 平均偏差:

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

\bar{d} 越小, 该组数据的精密度越好。

③ 相对平均偏差:

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

④ 标准偏差:

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

标准偏差 S 越小, 该组数据的精密度越好。

⑤ 相对标准偏差(RSD):

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

有些情况下, 用标准偏差 S 衡量数据的分散程度比平均偏差 \bar{d} 更明确。

分析测定中, 准确度高的数据, 精密度一定高, 但精密度高的一组数据, 准确度不一定高。

5. 误差的传递

如分析结果是经过一系列测定步骤后获得, 则各步骤的测量误差都会反映到最后的结果中; 这种情况称为误差的传递。

可用一种简便的方法计算传递到最后结果的误差, 即把各步骤可能产生的误差都累加起来。该累加值称为极值误差或极值相对误差。

1) 极值误差 ϵ_R

当分析结果 R 是由各个步骤的测定值 A 、 B 、 C ... 相加减得

到, 如

$$R = A + B - C \quad (1-9)$$

则 R 的极值误差(用 ϵ_A 、 ϵ_B 、 ϵ_C 表示各步骤绝对误差)

$$\epsilon_R = |\epsilon_A| + |\epsilon_B| + |\epsilon_C| \quad (1-10)$$

2) 极值相对误差 ϵ_R

当分析结果是由各测定值相乘除得到, 如

$$R = \frac{A \cdot B}{C} \quad (1-11)$$

则极值相对误差

$$\frac{\epsilon_R}{R} = \left| \frac{\epsilon_A}{A} \right| + \left| \frac{\epsilon_B}{B} \right| + \left| \frac{\epsilon_C}{C} \right| \quad (1-12)$$

6. 误差的分类

根据误差产生的原因, 可将其分为随机误差和系统误差两类。

1) 随机误差产生的原因及特点

由分析测定中的一些随机的、偶然的或不可避免的因素所造成。因此随机误差具有波动性、可变性, 并且无法消除。但随机误差的分布符合一定的统计规律: 正态分布规律。即在无限多次测量中, 正误差和负误差出现的概率相等; 小误差出现的概率大, 大误差出现的概率小。

虽然随机误差无法消除, 但在消除系统误差的前提下, 可增加平行测定次数。平行测定次数愈多, 平均值愈接近真实值。一般要求平行测定 2~4 次。

2) 系统误差产生的原因及特点

系统误差是由分析测定中的某种固定原因所产生。根据产生的原因, 系统误差可分为: ① 方法误差; ② 仪器或试剂误差; ③ 操作误差; ④ 主观误差。在一组分析数据中, 系统误差具有单向性、重复性, 并且可以消除。是否存在系统误差, 可进行对照试验, 然后用统计方法中的“显著性检验方法”进行判断。如果存在系统误差, 可采用: ① 空白试验; ② 校准仪器;

③ 校正分析结果；④ 使用符合要求的试剂等方法进行消除。

7. 滴定分析法概要

1) 滴定分析法重要术语

① 滴定剂：已知准确浓度的溶液(一般为标准溶液)。

② 化学计量点：滴定过程中，滴加的标准溶液与被测物质定量反应完全时，称滴定反应到达化学计量点，简称计量点并用 sp 表示。

③ 滴定终点：滴定过程中，依靠指示剂的变色指示化学计量点到达而停止滴定的那一刻，称为滴定终点，并用 ep 表示。

④ 终点误差：滴定终点与化学计量点不一定恰好相符，由此产生的分析误差称为终点误差。用 E_t 表示终点误差。

2) 滴定分析法对化学反应的要求

滴定分析法是以化学反应为基础的分析方法。因此，要求滴定中发生的反应：① 必须有确定的化学计量关系；② 必须定量进行完全；③ 必须具有较快的反应速率；④ 必须能方便地确定滴定终点。

3) 滴定方式

能够完全满足上述要求的反应，可用滴定剂直接滴定被测物质，称为直接滴定法。如果反应不能满足上述要求中的任一条件，就不能直接滴定。可采用返滴定法，置换滴定法和间接滴定法等进行测定。

4) 基准物质

能够用来配制和标定标准溶液的试剂或物质称为基准物质。基准物质应符合下述要求：① 组成应与化学式完全相符；② 纯度应达到 99.9% 以上；③ 性质应稳定；④ 最好有较大的摩尔质量；⑤ 参加滴定反应时，有确定的化学计量关系，并能定量进行。

5) 标准溶液的配制方法

标准溶液是已知准确浓度的溶液。其配制方法有直接法和标定法。

① 直接法：准确称量基准物质，直接配制成该物质的标准溶液的方法。

② 标定法：先配制一近似浓度的溶液 A，然后准确称量基准物质制成溶液 B，用溶液 A 滴定溶液 B。根据滴定反应的化学计量系数及滴定中记录的数据，计算出溶液 A 的准确浓度的方法，称为标定法。

6) 标准溶液的浓度表示

① 物质的量浓度：是单位体积溶液中所含溶质 B 的物质的量，用符号 c_B 或 $c(B)$ 表示。其数学表达式为：

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-13)$$

式中， n_B 表示溶液中溶质 B 的物质的量，单位为 mol 或 mmol； V 为溶液的体积，单位可为 m^3 、 dm^3 等。分析化学中，常用的体积单位为 L(升)或 mL(毫升)；浓度 c_B 的单位为 $mol \cdot L^{-1}$ 。

c_B 、 $c(B)$ 及 n_B 表示符号中，B 的表示式称为基本单元。表示物质的量浓度或物质的量时，必须标明基本单元的表示式。

如 $c(KMnO_4)$ 和 $c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$ ， $n(Fe_2O_3)$ 和 $n(Fe)$ 等。如使用的基本单元表示式不同，则摩尔质量就不同，因此，物质的量和浓度的数值亦不相同。物质的量和物质的量浓度与基本单元的关系可表示为：

$$n\left(\frac{b}{a}B\right) = \frac{a}{b}n(B) \quad (1-14)$$

$$c\left(\frac{b}{a}B\right) = \frac{a}{b}c(B) \quad (1-15)$$

应用上述关系式可得：

$$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) = 5c(KMnO_4)$$

$$n(Fe_2O_3) = \frac{1}{2}n(Fe)$$

滴定反应中，可根据化学计量系数和计算的需要来表示基

本单元。

② 滴定度：是每毫升滴定剂溶液相当于被测物质的质量（克或毫克），用符号“ $T_{\text{被测物/滴定剂}}$ ”表示滴定度。如 $T_{\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.005123\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，表示 1mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液正好可与 0.005123g Fe^{2+} 反应。

滴定度可与物质的量浓度相互换算。

7) 滴定分析计算被测组分含量的方法

① 列出滴定过程中发生的所有化学反应方程式。

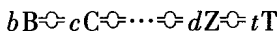
② 根据化学反应方程式确定滴定剂和被测物之间的化学计量关系。如滴定剂 T 与被测物 B 发生如下反应：



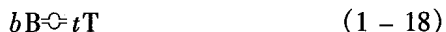
则被测物 B 的物质的量 n_{B} 与滴定剂 T 的物质的量 n_{T} 的关系为：

$$n_{\text{B}} = \frac{b}{t}n_{\text{T}} \text{ 或 } n_{\text{T}} = \frac{t}{b}n_{\text{B}} \quad (1-17)$$

有时，被测物 B 经过一系列的化学反应，变为物质 Z 后用滴定剂滴定，可同样推出滴定剂 T 与被测物 B 之间的化学计量关系。如已知



即



可得化学计量关系为：

$$n_{\text{B}} = \frac{b}{t}n_{\text{T}} \quad (1-19)$$

③ 计算被测组分在试样中的质量分数。设试样质量为 m_{S} (g)，被测组分 B 的摩尔质量为 M_{B} ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)，则被测组分在试样中的质量分数 $w(\text{B})$ 为：

$$w(\text{B}) = \frac{n_{\text{B}} \cdot M_{\text{B}}}{m_{\text{S}}} = \frac{\frac{b}{t}n_{\text{T}} \cdot M_{\text{B}}}{m_{\text{S}}} = \frac{\frac{b}{t}c_{\text{T}} \cdot V_{\text{T}} \cdot M_{\text{B}}}{m_{\text{S}}} \quad (1-20)$$

式中， c_{T} 、 V_{T} 分别为滴定剂的浓度和滴定中消耗的滴定剂体积。

二、例题分析解答

1-1 下列数据进行乘除法运算时，可作为三位有效数字的有哪些？

0.52, 1×10^2 , 98, 2.07×10^{-3} , $pK_a = 4.74$

解：作乘除法运算时，可作为三位有效数字的是：98, 2.07×10^{-3} 。在乘除法运算中，往往会遇到首位数是“9”以上的大数，如 9.58、9.00 等，其相对误差约为 0.1%，与 10.05 和 11.00 这些四位有效数字的相对误差相近。因此，对于首位数 ≥ 9 的数字，可多计一位有效数字。故 98 可当作三位有效数字处理。数字 2.07×10^{-3} 中，起占位作用的零是有效数字，而起定位作用的零，如“ 10^{-3} ”中的零，不是有效数字。数字 $pK_a = 4.74$ 是两位有效数字，因对数值的有效数字位数仅取决于小数部分（尾数）数字的位数，对数值中的整数部分（首数）只与相应真数的 10 的多少次方有关。

1-2 按照有效数字的运算规则，下列结果应为几位有效数字？

① $213.54 + 2.402 + 0.3242 =$

② $\frac{0.1000 \times (24.00 - 2.25) \times 146.37}{1.000 \times 1000} =$

③ $pH = 0.04$ 换算为 $[H^+] =$ mol/L

解：① 的结果应为五位有效数字。因为加减法运算中有效数字位数的保留，应以小数点后位数最少的数字为准。此运算中，小数点后位数最少的数字是 213.54，相加之后的和仍为小数点后两位。

② 的结果应为四位有效数字。乘除法运算，一般以有效数字位数最少的数为标准进行修约。② 式中，有效数字位数最少的数是 0.1000、1.000、(24.00 - 2.25) 等四位有效数字。

③ 式的计算结果应为两位有效数字。对数值 $pH = 0.04$ 的小数部分（尾数）数字的位数为两位，故换算成 H^+ 浓度时，应

保留两位有效数字。

$$[\text{H}^+] = 0.91 \text{ mol/L}$$

1-3 称取 0.5003g 铵盐试样, 用甲醛法测定其中氨的含量。滴定时, 消耗 18.3mL 浓度为 $0.280 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液。下列四种分析报告中哪一种合理的?

- ① $w(\text{NH}_3) = 17\%$ ② $w(\text{NH}_3) = 17.4\%$
③ $w(\text{NH}_3) = 17.44\%$ ④ $w(\text{NH}_3) = 17.442\%$

解: B 种分析报告 $w(\text{NH}_3) = 17.4\%$ 是合理的。

因为质量分数的计算是乘法运算, 计算式中, 称样量 0.5003 是四位有效数字, 但 NaOH 溶液的浓度 $0.280 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和体积 18.3mL 都是三位有效数字。故最后结果应与有效数字位数最少的三位有效数字一致。

1-4 为测定铸铁中碳的含量(已知约为 2%), 将 0.5000g 试样通入氧气燃烧, 生成的 CO_2 用碱石棉吸收。根据该吸收装置的增重计算出碳的百分含量。如果采用称量误差为 $\pm 0.2 \text{ mg}$ 的分析天平称量, 则增重的 CO_2 质量 m_{CO_2} 应有几位有效数字?

解: 根据已知, 可计算出吸收装置增重的 CO_2 质量的理论近似值 m_{CO_2} 为:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{C})} \times m_{\text{C}} = \frac{44}{12} \times 0.5000 \times 2\% \approx 0.04(\text{g})$$

因为采用称量误差为 $\pm 0.2 \text{ mg}$ 的分析天平称量, 故碱石棉在吸收 CO_2 前后的称重读数可记录到小数点后第四位(以 g 为单位)。 m_{CO_2} 由碱石棉两次称量结果相减得到, 所以 m_{CO_2} 的数值位数也应保留到小数点后第四位。根据上述计算得到的 m_{CO_2} 的近似值, 可知实际增重值 m_{CO_2} 应有三位数字。

1-5 有一铜矿试样, 经两次测定, 得知铜含量为 24.87%, 24.93%; 而铜的实际含量为 25.05%。求分析结果的绝对误差和相对误差。

解: 绝对误差 E_a 为测定值 x 和真实值 x_T 之差, 即

$$E_a = x - x_T$$

由于测定两次，故测定值应为两次测定值的平均值。因此

$$E_a = (24.87\% + 24.93\%) \times \frac{1}{2} - 25.05\% = -0.15\%$$

相对误差 E_r 为绝对误差 E_a 在真实值 x_T 中所占的比例，即

$$E_r = \frac{E_a}{x_T} \times 100\% = \frac{-0.15\%}{25.05\%} \times 100\% = -0.60\%$$

1-6 某学生分析工业碱试样，称取含 Na_2CO_3 为 50.00% 的试样重 0.4240g。用甲基橙指示剂，滴定至终点时消耗 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 40.10mL。该测定的相对误差为多少？
[$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106.00\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

解：已知 Na_2CO_3 的真实含量 $w_T = 50.00\%$

根据滴定反应 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

可得物质的量 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} n(\text{HCl}) = \frac{1}{2} c(\text{HCl}) \times V(\text{HCl})$

故 Na_2CO_3 的百分含量测定值 w_x 为：

$$\begin{aligned} w_x &= \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_s} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{1}{2} \times 0.1000 \times 40.10 \times 106.00}{0.4240 \times 1000} \times 100\% \\ &= 50.12\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{相对误差 } E_r &= \frac{w_x - w_T}{w_T} \times 100\% \\ &= \frac{50.12\% - 50.00\%}{50.00\%} \times 100\% \\ &= 0.24\% \end{aligned}$$

1-7 某试样经分析测得含锰质量分数为 41.24%，41.27%，41.23%和 41.26%。求分析结果的平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。

解：① 求分析结果的平均值 \bar{x}

$$\bar{x} = (41.24\% + 41.27\% + 41.23\% + 41.26\%) / 4 = 41.25\%$$

$$\textcircled{2} \text{ 平均偏差 } \bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|$$

$$\bar{d} = \frac{1}{4} (|41.24\% - 41.25\%| + |41.27\% - 41.25\%| + |41.23\% - 41.25\%| + |41.26\% - 41.25\%|)$$

$$\bar{d} = 0.015\%$$

$$\begin{aligned} \textcircled{3} \text{ 相对平均偏差} &= \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \\ &= \frac{0.015\%}{41.25\%} \times 100\% = 0.036\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{4} \text{ 标准偏差 } S &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \\ S &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^4 (x_i - 41.25\%)^2}{4-1}} = 0.018\% \end{aligned}$$

⑤ 相对标准偏差(又称变异系数) RSD

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.018\%}{41.25\%} \times 100\% = 0.044\%$$

1-8 下列有关准确度、精密度、系统误差、随机误差之间的关系的说法中, 正确的是哪一种?

- ① 准确度高, 精密度一定高。
- ② 精密度高, 不一定能保证准确度高。
- ③ 系统误差小, 准确度一般较高。
- ④ 随机误差小, 准确度一定高。
- ⑤ 准确度高, 系统误差与随机误差一定小。

解: 正确的说法是①, ②, ③, ⑤。

1-9 根据精密度好, 就可判断分析结果可靠的前提是下列哪一种?