

分析化学习题课讲义

许宏鼎 邹明珠 任玉林 编
陈 铮 张寒琦

吉林大学出版社

分析化学习题课讲义

许宏鼎 邹明珠 任玉林 编
陈 铮 张寒琦

吉 林 大 学 出 版 社

分析化学习题课讲义

许宏鼎 邹明珠 任玉林 编
陈 铮 张寒琦

吉林大学出版社出版 吉林工学院印刷厂印刷

吉林省新华书店发行

850×1168 大32开 24.8125印张 619 000字

1988年6月 第1版 1988年6月 第1次印刷

印数：1-3 500册

ISBN 7-5301-0066-X/O·14

定价：3.90元

前 言

分析化学包括化学分析和仪器分析。目前综合性大学化学类各专业均开设包括化学分析和仪器分析在内的分析化学基础课,其中化学分析部分已有几种习题集或题解出版,但是仪器分析部分的教学时数已有很大增长,因此我们编写了这本包括化学分析和仪器分析在内的《分析化学题解》。编写时主要参考综合大学化学专业的分析化学(化学分析部分)和仪器分析教学大纲。

我们编写这样一本《分析化学题解》的目的在于希望能作为在校学生的辅导性书籍,帮助他们提高处理分析化学中计算题和解析题的能力。同时我们也希望本书能对从事分析化学的初级工作者的自学有所帮助。

本书共分十六章,在各章中以讨论题解为主,尽可能地介绍一些例题,为了解题,对所涉及的原理作了必要的概述。每章末尾附有相当数量的习题,其中大部分附有答案以便读者查对。

本书在编写时,征询了许多兄弟院校分析教研室老师们的意见,特别是武汉大学曾云鹗教授、南京大学高鸿教授、东北师范大学吴立民教授、北京大学张锡瑜教授、南开大学史慧明教授,他们给予我们许多鼓励,并提出了宝贵的意见,这里一并表示诚挚的感谢。

由于编者水平有限,虽然编者在分别编写的基础上又作了相互核对,但不可避免地仍会存在不少缺点和不足之处,诚恳地希望读者批评指正。

编 者

一九八六年八月卅一日

目 录

第一章 分析数据的处理

§1-1	有效数字	(1)
§1-2	准确度与精密度	(4)
§1-3	误差的传递	(9)
§1-4	偶然误差的正态分布	(14)
§1-5	显著性检验	(21)
§1-6	离群值的取舍	(31)
§1-7	一元线性回归方程	(35)
	思考题与习题	(38)

第二章 酸碱平衡与酸碱滴定法

§2-1	质子酸碱概念	(45)
§2-2	弱酸(碱)的离解常数	(46)
§2-3	弱酸(碱)的分布系数	(49)
§2-4	质子平衡条件	(52)
§2-5	弱酸(碱)的浓度对数图	(55)
§2-6	溶液氢离子浓度的计算	(60)
§2-7	缓冲溶液	(70)
§2-8	离子强度与准确pH值的计算	(77)
§2-9	酸碱滴定等当点pH值	(81)
§2-10	酸碱指示剂	(83)
§2-11	滴定条件	(85)
§2-12	滴定误差	(88)
§2-13	酸碱滴定分析结果的计算	(102)

§2-14 弱酸离解常数的测定	(107)
思考题与习题	(110)

第三章 络合平衡及络合滴定法

§3-1 络合物的形成常数	(123)
§3-2 络合物的累积稳定常数	(126)
§3-3 络合物的分布函数	(129)
§3-4 平均配位体数	(134)
§3-5 络合物的浓度对数图	(137)
§3-6 络合度副反应系数 α 与条件 稳定常数	(141)
§3-7 络合滴定曲线及等当点pM值	(153)
§3-8 络合滴定指示剂	(156)
§3-9 络合滴定终点误差	(160)
§3-10 络合滴定的条件	(164)
§3-11 络合滴定结果的计算	(173)
思考题与习题	(176)

第四章 沉淀溶解平衡及在分析中的应用

§4-1 沉淀的溶解度	(184)
§4-2 活度积与溶度积	(184)
§4-3 沉淀溶解度的盐效应、酸效 应及络合效应	(190)
§4-4 分步沉淀与沉淀分离	(206)
§4-5 重量法的计算	(210)
§4-6 沉淀滴定法	(213)
思考题与习题	(221)

第五章 氧化还原滴定法

§5-1	电极电位的计算	(229)
§5-2	氧化还原反应进行的程度	(235)
§5-3	氧化还原滴定曲线	(240)
§5-4	氧化还原滴定指示剂的选择 和终点误差的计算	(245)
§5-5	氧化还原滴定结果的计算	(250)
	思考题与习题	(254)

第六章 电位分析法

§6-1	电池电动势的计算	(261)
§6-2	离子选择性电极电位	(266)
§6-3	离子选择性电极的选择性系数	(271)
§6-4	直接电位测定法	(276)
§6-5	电位滴定法等当点的计算与 终点确定	(283)
	思考题与习题	(294)

第七章 电重量法和库仑法

§7-1	分解电压与过电位	(301)
§7-2	恒电位电解法的有关计算	(310)
§7-3	恒电流电解的有关计算	(317)
	思考题与习题	(325)

第八章 极谱分析法

§8-1	滴汞电极面积与极限扩散电流	(333)
§8-2	极谱波方程式	(337)
§8-3	定量分析	(344)

§8-4 电流(安培)滴定法.....	(351)
思考题与习题.....	(357)

第九章 电导分析法

§9-1 电解质溶液的电导.....	(364)
§9-2 电导滴定.....	(371)
思考题与习题.....	(380)

第十章 原子光谱分析

§10-1 发射光谱分析.....	(383)
§10-2 原子吸收光谱分析.....	(396)
§10-3 火焰光度分析.....	(410)
思考题与习题.....	(413)

第十一章 紫外-可见分光光度法

§11-1 分光光度定量分析的理论基础.....	(426)
§11-2 各种分光光度定量方法的计算.....	(428)
§11-3 差示分光光度法及其测量误差.....	(436)
§11-4 物理常数测定.....	(442)
§11-5 紫外吸收光谱.....	(457)
思考题与习题.....	(469)

第十二章 红外光谱法

§12-1 振动能级.....	(483)
§12-2 各种基团的特征吸收.....	(490)
§12-3 红外吸收光谱的解析.....	(520)
思考题与习题.....	(534)

第十三章 核磁共振波谱

§13-1	基本原理	(546)
§13-2	化学位移	(552)
§13-3	自旋偶合和自旋分裂	(557)
§13-4	化学位移与结构的关系	(567)
§13-5	图谱解析	(582)
思考题与习题		(591)

第十四章 质谱

§14-1	根据质荷比的分离	(599)
§14-2	单键断裂	(616)
§14-3	两个键的断裂	(631)
§14-4	复杂断裂	(654)
§14-5	质谱解析	(661)
思考题与习题		(669)

第十五章 萃取分离与离子交换分离

§15-1	萃取分离法的计算	(676)
§15-2	离子交换分离中的计算	(702)
思考题与习题		(719)

第十六章 气相色谱分析

§16-1	保留值	(724)
§16-2	分离度	(728)
§16-3	最佳流速的计算	(738)
§16-4	检测器的性能指标	(744)
§16-5	定性分析	(747)
§16-6	定量分析	(755)

思考题与习题.....	(760)
-------------	---------

附录:

表一、弱酸、弱碱在水中的离解常数 (25°C).....	(769)
表二、络合物的稳定常数.....	(772)
表三、微溶化合物的溶度积(18—25°C, $I=0$)	(779)
表四、标准电极电位表.....	(780)

第一章 分析数据的处理

§1-1 有效数字

用来表示量的多少，同时反映测定准确程度的各数字称为有效数字。

在有效数字中除最后一位是不确定的以外，其它各数字都是确定的，因此有效数字即实际上能测得到的数字，它的位数包括不确定的数字在内。

(一) 修约规则

许多物理量是由直接测量的基本物理量计算得来，在计算时要对代入的数值和计算得到的数值进行修约，即舍去多余的数字。舍去多余的数字时按“四舍六入五单双”的原则，并一次修约，若被修约的数字是5并后面还有数字，则进位。

(二) 计算规则

加减法：以小数点后位数最少的数字为根据，其它的数字均修约至这一位，即和或差只能保留一位可疑数字。

乘除法：计算结果的相对极值误差等于各测量数字的相对误差的总和，即积或商的有效数字位数取决于相对误差最大的，也即原来位数最少的那个数的位数。

通常常量组分分析结果以四位有效数字表示，各种误差的计算以二位有效数字表示，标准偏差用1~2位有效数字表示。

例1 下例数据各包括几位有效数字?

(a) 0.056, (b) 35.070, (c) 1.8×10^{-5} ,

(d) $\text{pH}=4.75$, (e) 1000, (f) 87.4.

解: (a) 0.056 为两位有效数字。“0”只起定小数点位置的作用, 而不是有效数字。

(b) 35.070 为五位有效数字。此数中的两个“0”都不是定小数点位置的, 均为有效数字。

(c) 1.8×10^{-5} 为两位有效数字。指数不是有效数字。

(d) $\text{pH}=4.75$ 为两位有效数字。首数相当于其真数的指数, 不是有效数字, 故对数的有效数字位数由尾数决定。

(e) 1000 有效数字位数不确定, 这样表示不明确。如果是一位有效数字应写成 1×10^3 , 如果是四位有效数字则写成 1.000×10^3 。

(f) 87.4 可以当作四位有效数字。首数是 8 或 9 的数有效数字多算一位。

例2 将下列各数修约为四位有效数字。

(a) 0.10574, (b) 0.10575, (c) 0.10576,

(d) 0.10585, (e) 0.105851.

解: 按修约规则(四舍六入五单双)决定第五位数字是舍去还是进位。

(a) 0.10574 第五位数是 4, 舍去为 0.1057.

(b) 0.10575 第五位数是 5, 其前一位数是 7, 修约后应为偶数, 则进位为 0.1058.

(c) 0.10576 第五位数为 6, 则进位为 0.1058.

(d) 0.10585 第五位数为 5, 其前一位数是 8, 已是偶数, 因此将 5 舍去为 0.1058.

(e) 0.105851 第五位数是 5, 但其后面还有数字, 则应进位为 0.1059.

例3 用有效数字表示下列计算结果

$$(a) 529.78 + 5.2 + 24.53,$$

$$(b) \frac{0.1056 \times 7.36 \times 159.69}{0.2568 \times 2 \times 1000}.$$

$$\text{解: } (a) 529.78 + 5.2 + 24.53$$

按加减法计算规则, 小数点后位数最少的数是 5.2, 只有一位, 因此其它各数都修约至小数点后一位, 再相加:

$$529.8 + 5.2 + 24.5 = 559.5$$

$$(b) \frac{0.1056 \times 7.36 \times 159.69}{0.2568 \times 2 \times 1000}$$

~~由于 2 和 1000 属于倍数, 有效数字位数不限, 故只考虑~~ 0.1056, 7.36, 159.69 和 0.2568 的相对误差, 其中相对误差最大的数是 7.36, 其相对误差在 0.1%~1% 范围内, 因此结果的相对误差也要与此相当, 故取三位有效数字。运算前可将多于三位数的数值修约成四位 (一般最后一位记成小一号数字) 运算, 结果再修约成三位数:

$$\frac{0.1056 \times 7.36 \times 159.7}{0.2568 \times 2 \times 1000} = 0.2416 = 0.242$$

例4 用库仑分析法测定金属银的纯度, 若称取试样量

为 0.0926g, 用公式 $W = \frac{MQ}{96487n}$ 计算析出物质的重量时, 银

的原子量 M 应取 108, 107.9, 107.87 中哪个较为恰当? 结果百分含量应以几位有效数字报出?

解: 因试样量 0.0926 首位数是 9, 故可视为四位有效数字, 因此银的原子量也应取四位有效数字, 一般象原子量这样的常数可多取一位数字, 故可代入 107.87 这个数。 W 的

值也以四位有效数字表示，百分含量以四位有效数字报出。

§1-2 准确度与精密度

准确度表示分析结果与真实值接近的程度，准确度以误差来衡量。误差的表示如下：

绝对误差

$$E = X - X_T$$

相对误差

$$RE = \frac{X - X_T}{X_T} \times 100\%$$

式中 X 为测量值， X_T 为真值。

精密度表示各次分析结果相互接近的程度，用偏差来衡量。偏差的表示方法如下：

单次测定的偏差

$$d_i = X_i - \bar{X}$$

式中 $\bar{X}$ 为算术平均值，若测定次数以 n 表示，

则

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

单次测定的平均偏差

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n}$$

单次测定的相对平均偏差

$$\frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\%$$

单次测定的标准偏差

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$
$$= \sqrt{\frac{\sum X_i^2 - (\sum X_i)^2/n}{n-1}}$$

单次测定的相对标准偏差 (或变异系数)

$$v = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$$

全距 (极差)

$$R = X_{\text{最大}} - X_{\text{最小}}$$

式中 $\bar{X}$ 为算术平均值, n 为测定次数, $n-1$ 为自由度。

有时也可用中位数代替平均值, 其求法是将全部数据由小至大排列成一行。若数据为奇数个, 则中间的数即为中位数; 若数据为偶数个, 则中间两个数的平均值为中位数。使用中位数的好处是不受离群值的影响。

准确度与精密度的关系: 精密度是保证准确度的必要条件, 但不是充分条件, 精密度高不一定准确度高, 可能有系统误差存在。在确认消除了系统误差的情况下, 精密度即可表达测定的准确度。

例1 用光度法测定某含磷量为0.030%的标钢样品, 五次分析结果为0.025%, 0.029%, 0.026%, 0.032%, 0.034%。求测定的绝对误差和相对误差各为多少?

解: 因为测定的是标钢, 0.030% 可当作真值。先计算五次测定结果的平均值

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$= \frac{0.025 + 0.029 + 0.026 + 0.032 + 0.034}{5}$$

$$= 0.029(\%)$$

根据计算误差的公式，绝对误差

$$E = \bar{X} - X_T = 0.029 - 0.030 = -0.001(\%)$$

相对误差

$$RE = \frac{E}{X_T} \times 100\% = \frac{-0.001}{0.030} \times 100\% = -3.3\%$$

例2 分析天平的绝对误差为 $\pm 0.1\text{mg}$ ，若要求测定的相对误差不大于 0.1% ，最少应称取试样多少？

解：根据相对误差与绝对误差的关系

$$RE = \frac{E}{X_T} \times 100\%$$

任何称量方法都需平衡两次，每次平衡有 $\pm 0.1\text{mg}$ 的绝对误差。根据误差传递原则，两次平衡的极值误差为 0.2mg 。

X_T 即为所求：

$$X_T = \frac{E}{RE} = \frac{0.0002}{0.1\%} = 0.2\text{g}$$

例3 用光度法测定微量铁的含量，四次测定结果(%) 分别为 0.21, 0.23, 0.24, 0.25。试计算分析结果的平均值、个别测定值的平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和变异系

数、中位数及全距。

解：平均值

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$= \frac{0.21 + 0.23 + 0.24 + 0.25}{4} = 0.23(\%)$$

平均偏差

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n}$$

$$= \frac{0.02 + 0.01 + 0.02}{4} = 0.012(\%)$$

相对平均偏差

$$\frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.012}{0.23} \times 100\% = 5.2\%$$

标准偏差

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

$$= \sqrt{\frac{0.02^2 + 0.01^2 + 0.02^2}{4-1}} = 0.017(\%)$$