

高等学校教学参考书

分析化学习题集

[第二版] 浙江大学分析化学教研组 编

ϕ

K_a

$c(\text{KCN})$

V_R

高等教育出版社

高等学校教学参考书

分析化学习题集

[第二版]

浙江大学 分析化学教研组 编

高等教育出版社

本书是在1980年出版的《分析化学习题集》的基础上，为了适应新的教学形势的需要，根据国家教委颁发试行的“高等工业学校分析化学课程教学基本要求”的精神进行修订的。

在第二版中，适当加强了分析数据的处理、仪器分析、有机化合物的测定及有关计算等方面的内容，全书有关计算均采用了法定计量单位，对于目前滴定分析计算法中使用的“等物质的量反应规则法”和“换算因数法”都作了介绍。将原第七章的沉淀分离和第八章的溶剂萃取与离子交换合并为一章，对一些基本原理、概念作了进一步的阐述。各章习题数量有所增加。

本书可作为高等工业院校“分析化学”课程的教学参考书，也可供高等院校理科有关专业学生及工厂企业从事分析工作的人员参考。

高等学校教学参考书

分析化学习题集

[第二版]

浙江大学分析化学教研组 编

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

复旦大学印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 13.5 字数 320 000

1980年1月第1版 1990年4月第2版 1990年4月第1次印刷

印数 0001—2,620

ISBN 7-04-002800-X/O·838

定价3.55元

修 订 说 明

本书第一版是为配合高等工业院校分析化学试用教材而编写的教学参考书。随着教学改革的不深入开展,分析化学教材为适应新的教学形势需要,已进行了修订,为了贯彻国家教委颁发试行的“高等工业学校分析化学课程教学基本要求”的精神,本书进行了相应的修订。

本书第二版在1980年第一版的基础上,作了较大的修改,内容有所更新、加深。主要反映在:第一章分析天平与误差改为“分析数据的处理”,适当加强了分析数据处理的有关内容;第二章滴定分析的一般性计算中采用了法定计量单位(并贯穿于全书),对于目前滴定分析计算法中使用的“等物质的量反应规则法”和“换算因数法”都作了介绍,并分别举例加以说明,便于读者选用;第三章的酸碱滴定法中,以质子理论为基础,加强了酸碱平衡的定量处理方法的介绍;第四章络合滴定法中,引用了副反应系数来处理较复杂的络合平衡计算问题;把重量分析和沉淀滴定分析合并为一章(第五章);第六章氧化还原滴定法中,加强了有机化合物的测定和有关计算;原第七章的沉淀分离和第八章的溶剂萃取与离子交换合并为第八章定量分析中的分离方法。全书扩充了仪器分析内容,如第七章电位分析法中,加强了离子选择性电极的应用和计算;第九章吸光光度法增加了酸碱离解常数的测定;第十章气相色谱分析加强了气相色谱理论——塔板理论与速率理论的计算,以及检测器各项技术指标的计算;把原子吸收光谱法单独列为第十一章。因此,全书仍为十一章,各章在习题的数量上都有所增加。

本书可作为高等工业院校“分析化学”课程的教学参考书,也

可供高等院校理科有关专业学生以及工厂企业从事分析工作的人员参考。

为了便于自学，本书仍保持一定的独立性。每一章都介绍了有关分析方法的基本原理和有关计算方法，均列举了大量例题，各章后所有习题都经过逐题试做，并附有答案。

本书第一、五、六、八章由河北化工学院陈修予同志初审；第二、三、四章由东北工学院陈善佳同志初审；第七、九、十、十一章由南京化工学院王占文同志初审；全书由华东化工学院邵令翔同志复审，他们都提出了许多宝贵意见，对此我们谨致深切的谢意。

参加本书修订工作的有宣国芳（第一章）、许惠庆（第二、三、四、五章）和施荫玉（第六、七、八、九、十、十一章）。全书并由施荫玉、许惠庆分章相互校阅。由于我们水平有限，编写时间仓猝，书中难免有不妥和错误之处，恳切希望读者予以批评指正！

编 者

1989年3月

第一版编写说明

本书系根据 1978 年 4 月上海召开的高等学校工科“分析化学”教材审稿会议的建议,为了配合工科院校分析化学试用教材而编写的。本书可作为工科院校“分析化学”课程的教学参考书,也可供高等院校理科有关专业学生以及工厂企业从事分析工作的人员参考。

为了便于自学,本书保持一定的独立性。每一章中都简单介绍了有关方法的基本内容及有关计算的基本原理,并列举典型例题,所有习题均附有答案,并经过逐题试做。

本书在内容章节次序的安排上,以及引用的各种术语,力求与工科院校“分析化学”试用教材配合。对某些内容,如误差的叙述,克式量浓度的应用,中和法滴定误差以及色谱中分离度的叙述等,作了一些补充和变动。

本书初稿写成后,经成都工学院、河北工学院、上海化工学院、大连工学院、北京工学院、南京化工学院、北京化工学院、华东石油学院、吉林大学、曲江广东矿冶学院、上海师范大学、武汉大学、湖南大学等院校审阅,提出了许多宝贵意见,特别是成都工学院、河北工学院审阅后,多次提出详细的修改意见,河北工学院并将习题逐个校核,谨此表示衷心感谢。

本书由宣国芳、陈子雯主编。参加本书编写工作的有陈子雯(第一、八、十章),柯桂华(第二章),许惠庆(第三章),钱祯观(第四章),施荫玉(第六章),周志法(第七章),宣国芳(第五、九、十一章),裘德让(第一、九两章的一部分)等同志。由于我们水平有限,

经验不足,加之编写时间仓促,本书一定存在不少缺点和错误,请读者批评指正。

编 者

1979年12月18日

目 录

第一章 分析数据的处理	1
1-1 有效数字的保留及运算规则	1
1-2 准确度与精密度的表示方法	3
1-2-1 准确度与精密度	3
1-2-2 准确度的表示方法	4
1-2-3 精密度的表示方法	5
1-2-4 平均值的精密度	8
1-3 偶然误差的分布与分析数据的处理	9
1-3-1 分析结果的数据处理	9
1-3-2 偶然误差的正态分布	10
1-3-3 t 分布及平均值置信区间的计算	11
1-4 显著性检验—— t 检验法	14
1-4-1 用标准试样的标准值评价分析方法	14
1-4-2 两组平均值的比较	15
1-5 可疑数据的取舍, Q 检验法	18
习题	19
一、有效数字	19
二、准确度与精密度	20
三、置信度与置信区间	23
四、显著性检验	24
五、可疑数据的取舍	26
第二章 定量分析的一般性计算	28
2-1 物质的量、摩尔和摩尔质量	28
2-1-1 物质的量和摩尔	28
2-1-2 摩尔质量	29
2-2 溶液的浓度	30

2-2-1 物质 B 的浓度	30
2-2-2 滴定度	32
2-2-3 百分浓度	33
2-2-4 稀释度“1+x”	34
2-2-5 ppm、ppb 浓度和 ppt 浓度	34
2-2-6 密度	35
2-3 滴定分析计算	35
2-3-1 等物质的量反应的规则	36
2-3-2 溶液的稀释或增浓	37
2-3-3 换算因数法	38
2-3-4 标准溶液的配制和标定	39
2-3-5 各种浓度的相互换算	42
2-3-6 滴定分析结果的计算	44
习题	49
一、有关物质的质量和物质的量的计算	49
二、溶液的配制和浓度的计算	52
三、滴定分析结果的计算	62
第三章 酸碱滴定法	66
3-1 水溶液中的酸碱反应及其平衡常数	66
3-2 不同酸度下弱酸(碱)的各种存在型体浓度的计算	70
3-2-1 一元弱酸(碱)	70
3-2-2 多元弱酸	72
3-3 酸碱溶液的 H^+ 离子浓度计算	73
3-3-1 强酸或强碱溶液	75
3-3-2 一元弱酸或弱碱溶液	76
3-3-3 多元酸溶液	79
3-3-4 两种酸的混合溶液	81
3-3-5 两性物质的溶液	84
3-3-6 溶液中 H^+ 离子的活度计算	86
3-4 缓冲溶液 pH 值的计算	90
3-5 滴定过程中溶液 pH 的变化及指示剂的选择	94

3-5-1 指示剂的选择原则.....	94
3-5-2 强碱(酸)滴定强酸(碱).....	95
3-5-3 强碱(酸)滴定弱酸(碱).....	97
3-5-4 强碱滴定多元酸.....	99
3-5-5 多元碱的滴定.....	100
3-5-6 混合酸(碱)的滴定.....	101
3-6 终点误差.....	102
3-6-1 强酸强碱的滴定.....	102
3-6-2 弱酸(弱碱)的滴定.....	103
3-6-3 多元酸(碱)的滴定.....	105
3-7 酸碱滴定法分析结果的计算.....	109
习题.....	110
一、水溶液中 H^+ 离子浓度和 pH 值的换算.....	110
二、共轭酸碱对 K_a 和 K_b 的计算.....	111
三、有关分布系数和浓度的计算.....	113
四、质子条件式和酸碱溶液中 H^+ 离子浓度的计算.....	114
五、缓冲溶液 pH 值的计算.....	118
六、滴定过程中溶液 pH 的变化及指示剂的选择.....	120
七、终点误差的计算.....	122
八、分析结果的计算.....	123
第四章 络合滴定法	130
4-1 络合平衡.....	130
4-1-1 络合物的稳定常数.....	130
4-1-2 络合物的条件稳定常数.....	133
4-2 络合滴定.....	142
4-2-1 滴定过程中金属离子浓度(pM)的计算.....	142
4-2-2 滴定允许的最高酸度.....	143
4-2-3 络合滴定的终点误差.....	146
4-2-4 混合离子的分别滴定.....	152
4-3 有关络合滴定分析结果的计算.....	155
习题.....	158

一、络合物的稳定常数和条件稳定常数的计算	158
二、滴定过程中 pM 的计算	160
三、有关络合滴定的其他方面计算	161
四、标准溶液的标定及浓度换算	163
五、滴定分析结果的计算	164
第五章 重量分析法和沉淀滴定法	171
5-1 沉淀的溶解度和溶度积的计算	171
5-2 影响沉淀溶解度的因素和有关计算	173
5-2-1 同离子效应	174
5-2-2 盐效应	174
5-2-3 酸效应	175
5-2-4 络合效应	176
5-3 重量分析中沉淀剂用量的计算	178
5-4 重量分析中试样称取量的计算	180
5-5 重量分析中换算因数的计算	181
5-6 重量分析结果的计算	182
5-7 分级沉淀和沉淀转化的计算	185
5-8 沉淀滴定法分析结果的计算	188
习题	189
一、沉淀的溶解度和溶度积的计算	189
二、沉淀剂用量的计算	192
三、试样称取量的计算	192
四、换算因数的计算	193
五、重量分析结果的计算	194
六、分级沉淀和沉淀转化的计算	198
七、沉淀滴定法分析结果的计算	199
第六章 氧化还原滴定法	202
6-1 电极电位	202
6-1-1 标准电极电位和能斯特(Nernst)方程式	202
6-1-2 条件电极电位	205
6-2 氧化还原反应的方向, 次序和反应进行的程度	207

• 4 •

6-2-1 氧化还原反应的方向	207
6-2-2 氧化还原反应的次序	209
6-2-3 氧化还原反应进行的程度	210
6-3 氧化还原滴定曲线的计算	212
6-4 氧化还原滴定法中标准溶液的配制和标定	216
6-5 氧化还原滴定法的应用	218
6-5-1 高锰酸钾法	218
6-5-2 重铬酸钾法	219
6-5-3 碘法及碘量法	220
6-5-4 铈量法	221
6-5-5 过碘酸或过碘酸盐法	222
6-5-6 溴酸盐法	224
习题	225
一、电极电位及其应用的计算	225
二、氧化还原滴定过程中电极电位变化的计算	228
三、标准溶液浓度的计算	228
四、高锰酸钾法	229
五、重铬酸钾法	230
六、碘法及碘量法	231
七、铈量法	233
八、过碘酸或过碘酸盐法	234
九、溴酸盐法	236
第七章 电位分析法	238
7-1 电化学电池	239
7-1-1 分类	239
7-1-2 电池的正极和负极	239
7-1-3 电池的表示法	239
7-1-4 电池电动势的计算	240
7-2 直接电位法测定溶液的 pH 值	242
7-2-1 参比电极	242
7-2-2 指示电极	244

7-2-3 测定pH值的工作电池	244
7-2-4 pH标度	244
7-3 离子选择性电极测定离子活度(浓度)	246
7-3-1 膜电位, 电池电动势与离子活度的关系	246
7-3-2 测定离子活度的方法	246
7-3-3 离子选择性电极的选择性	253
7-4 电位滴定	254
7-4-1 确定终点的方法	255
习题	260
一、电池电动势及有关常数的计算	260
二、溶液pH值的计算	262
三、离子浓度的计算	264
四、选择常数及测定相对误差的计算	267
五、电位滴定	268
第八章 定量分析中的分离方法	273
8-1 沉淀分离法	273
8-1-1 氢氧化物沉淀分离法	273
8-1-2 硫化物沉淀分离	274
8-2 溶剂萃取分离法	276
8-2-1 分配系数	276
8-2-2 分配比	276
8-2-3 萃取效率	279
8-2-4 分离因数	281
8-3 离子交换分离法	282
8-3-1 交换容量	282
8-3-2 离子交换平衡	283
8-3-3 分离因数	285
习题	286
一、沉淀分离法	286
二、溶剂萃取分离法	287
三、离子交换分离法	292

第九章 吸光光度法.....295

9-1 吸光光度法的理论基础.....295

9-1-1 光的吸收定律(朗伯-比耳定律).....295

9-1-2 吸光度与透光度的换算.....296

9-1-3 摩尔吸光系数和桑德尔灵敏度的计算.....297

9-2 分析结果的计算.....298

9-3 吸光光度法误差的计算.....300

9-4 示差吸光光度法.....302

9-5 多组分混合物的分析.....304

9-6 络合物组成和稳定常数的测定.....305

9-6-1 连续变更法(等摩尔系列法).....306

9-6-2 摩尔比法.....309

9-7 酸碱离解常数的测定.....310

习题.....313

一、吸光度与透光度的计算.....313

二、比耳定律, 摩尔吸光系数和桑德尔灵敏度的计算.....314

三、分析结果的计算.....317

四、相对误差的计算.....321

五、示差吸光光度法.....322

六、多组分混合物分析.....323

七、络合物组成和稳定常数的测定.....326

八、酸碱离解常数的测定.....329

第十章 气相色谱分析法.....330

10-1 气相色谱流出曲线及有关术语.....330

10-1-1 基线.....330

10-1-2 保留值.....331

10-1-3 区域宽度.....332

10-2 载气流速的校正及保留值的计算.....333

10-3 气相色谱分析的理论基础.....335

10-3-1 分配系数和分配比.....336

10-3-2 塔板理论.....337

10-3-3 分离度	338
10-3-4 速率理论——范·第姆特(Van Deemter)方程式	340
10-4 检测器各项技术指标的运算	342
10-4-1 灵敏度(响应值)	342
10-4-2 敏感度(检测限)	344
10-4-3 最小检测量	345
10-4-4 线性范围	346
10-5 保留指数的计算	346
10-6 定量分析结果的计算	348
10-6-1 定量校正因子	348
10-6-2 相对响应值(相对灵敏度)	349
10-6-3 定量分析常用的几种方法	349
符号表	353
习题	355
一、载气流速的校正及保留值的计算	355
二、分配系数和分配比的计算	357
三、有关塔板理论的计算	358
四、分离度的计算	360
五、速率理论——范·第姆特方程式的计算	361
六、检测器各项技术指标的计算	363
七、保留指数的计算	364
八、定量分析结果的计算	365
第十一章 原子吸收光谱分析法	371
11-1 火焰中基态原子和激发态原子的分配	371
11-2 单色器的通带宽度	373
11-3 灵敏度和检测极限	374
11-3-1 灵敏度(特征浓度)	374
11-3-2 检出极限	374
11-4 定量分析方法	376
11-4-1 标准曲线法	376
11-4-2 标准加入法	376

11-4-3 内标法	379
习题	380
一、火焰中基态原子和激发态原子的分配	380
二、有关通带宽度的计算	381
三、灵敏度和检测极限	381
四、定量分析结果计算	382
附录	386
附录一 酸、碱的离解常数	386
附录二 络合物的稳定常数	390
附录三 一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)_n}$ 值	392
附录四 难溶化合物的溶度积常数	393
附录五 标准电极电位	397
附录六 条件电极电位	400
附录七 相对分子质量表	401
附录八 相对原子质量表	405
附录九 指数加法表	408
附录十 指数减法表	409
附录十一 小数乘方表	410
参考资料	411

第一章 分析数据的处理

本章的目的是学会应用有效数字的保留及运算规则，对分析化学中测量所得数据进行正确的记录和计算，并能初步运用统计的规律处理分析数据，决定数据的取舍，对分析结果进行评价。

1-1 有效数字的保留及运算规则

规则 1 有效数字应保留到最后一位是可疑的。

有效数字是指测量时实际能测量到的数字，在测得的几位数字中，除最后一位是不甚确定的外，其它各位都是确定的。例如滴定管读数 25.43mL ，这四位数字中，前三位数字都是很准确的，第四位数字因为没有刻度，是估计出来的，不甚准确，称为可疑数字，但并不是臆造的，所以记录时应保留它，这四位数字都是有效数。对于可疑数字，除非特别说明，通常理解它可能有 ± 1 个单位的误差，不应该再多估计一位数字，例如 25.434mL ，最后这个“4”是没有意义的。

规则 2 数字修约规则。

舍弃多余数字的过程称为“数字修约”。过去人们习惯采用“四舍五入”数字修约规则，现在通行“四舍六入五成双”规则。后一规则规定，当测量值中被修约的那个数字 ≤ 4 时，该数字舍去； ≥ 6 时，进位；而恰为 5 时，则看保留下来的末位数是奇数还是偶数，是奇数时就将 5 进位，是偶数时，则将 5 舍弃，总之保留下来的末位数为偶数。

例如将下列数据修约为四位数字，结果应为：