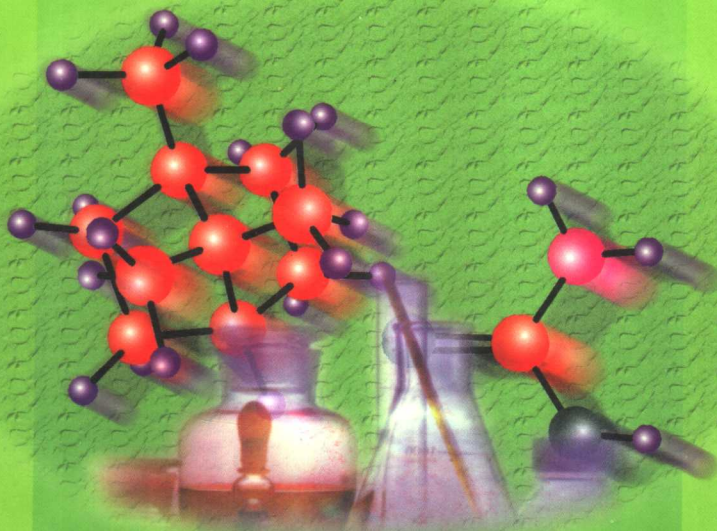


全国高等农业院校十五规划教材辅导用书

分析化学学习指导 与习题精解

李建颖 石 军 主编



南开大学出版社

全国高等农业院校

十五规划教材配套学习参考书

分析化学学习指导与习题精解

李建颖 石 军 主编

南开大学出版社

天 津

图书在版编目(CIP)数据

分析化学学习指导与习题精解 / 李建颖等编著. — 天津:南开大学出版社, 2004. 7
ISBN 7-310-02109-6

I. 分... II. 李... III. 分析化学—高等学校—教学参考资料 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 031915 号

出版发行 南开大学出版社

地址:天津市南开区卫津路 94 号 邮编:300071

营销部电话:(022)23508339 23500755

营销部传真:(022)23508542

邮购部电话:(022)23502200

出版人 肖占鹏

承印 天津宝坻第二印刷厂印刷

经销 全国各地新华书店

版次 2004 年 7 月第 1 版

印次 2004 年 7 月第 1 次印刷

开本 787mm×960mm 1/16

印张 22.5

字数 415 千字

印数 1—4000

定价 31.00 元

内 容 提 要

本书是朱灵峰主编的高等农林院校十五规划教材《分析化学》(第一版)(2003年由农业出版社出版,全国高等农业院校教学指导委员会审定)的配套参考书。

书中的系统、章节顺序、习题与教材相同。各章包括教学基本要求、重点内容提要、例题解析、思考题与习题及解答。另外还选编了一些自测题和模拟试题(均附有参考答案)。

本书适合于农业类院校各专业学生学习分析化学课程时使用,也可供其他各类学校学生参考。

前 言

分析化学作为四大基础化学之一,是学习农业科学的一门重要基础课,许多专业基础课和专业课都要用到分析化学的原理和方法,在专业科学研究中,分析技术也是不可缺少的手段。通过对本课程的学习,同学们应在普通化学四大平衡理论基础上进一步掌握这些原理在分析化学中的应用;掌握各类分析方法的原理、特点及有关计算;了解分析化学中各类误差的来源及其规律、建立准确的“量”的概念;同时还要掌握基本的实验操作技能,培养学生严谨的科学态度和分析问题、解决问题的能力,为后续课程的学习及以后的工作打下基础。

应该说,分析化学并不是化学类课程中最难学的课程,但许多同学仍感到学习中有许多困难,其原因是本课程的教学学时少、内容多,课堂信息量大,课程内容的综合性强,以分析方法进行内容的划分方式也会使学生感到一些不适应。因此学生在课堂学习之余,希望能有一本与教材配套的、系统的学习指导书,以便能有效地掌握课程的主要内容、自检学习效果、提高解题能力。为此,我们编写了这本《分析化学学习指导与习题精解》,作为中国农业出版社高等农林院校十五规划教材《分析化学》的配套学习指导书,同时也为报考农学类专业硕士研究生的考生提供一本系统的分析化学的复习参考资料。

本书每章开始都有教学基本要求和内容提要,列出各章的重点、难点和需要掌握的知识点,注意解决学生上课来不及记笔记、抓不住重点的问题;随后,每章都给出一定数量的精解例题,收集、选择与重点、难点、知识点有关的各种有代表性的典型例题,让学生能举一反三、深入了解和掌握教学内容;再后,各章对教材上的习题进行解答,它与每章的章节自测题一起,使学生能够逐章自检学习效果,提高解题能力;书中还编写了部分阶段测试题和模拟试题,可帮助学生全面复习、自检和提高。本书题型多样,包括填空、选择、判断和计算等,内容编排由浅入深,重点突出,便于学生快速掌握课程内容,引导学生灵活应用基础知识,以达到融会贯通的目的。

书末提供的网络资源信息,可使学生拓展知识面,使学生在可能的情况下多了解一些分析化学学科前沿的知识。

参加本书编写的有李建颖(绪论、第六章、第八章、第九章、阶段测试题二)、何

兰英(第一章、第三章、阶段测试题一)、石军(第二章、第四章、第五章、第十一章、模拟试题和附录)、蔡敬杰(第七章)、王信(第十章)、于曦(第十二章),全书由李建颖、石军统稿并定稿。

本书在编写出版过程中得到南开大学出版社的大力支持和帮助,在此深表谢意。天津农学院的张孝义老师对本书的出版、发行做了大量的组织和协调工作,我们表示衷心的感谢。

本书是在编者多年教学实践基础上编写而成的,编写时也吸取了众多兄弟院校的宝贵经验,在此表示诚挚的谢意。限于编者的业务水平和教学经验以及成书时间仓促,书中难免有缺点、错误及不妥之处,恳请读者批评指正。

编者于天津农学院

2003年12月

目 录

绪论	(1)
第1章 定量分析误差及分析数据的处理	(5)
一、教学基本要求	(5)
二、重点内容提要	(5)
三、例题解析	(11)
四、思考题与习题	(16)
五、思考题与习题参考答案	(18)
六、自测题	(20)
七、自测题参考答案	(24)
第2章 滴定分析概论	(27)
一、教学基本要求	(27)
二、重点内容提要	(27)
三、例题解析	(31)
四、思考题与习题	(40)
五、思考题与习题参考答案	(41)
六、自测题	(45)
七、自测题参考答案	(49)
第3章 酸碱滴定分析法	(52)
一、教学基本要求	(52)
二、重点内容提要	(52)
三、例题解析	(60)
四、思考题与习题	(70)
五、思考题与习题参考答案	(72)
六、自测题	(75)
七、自测题参考答案	(80)
第4章 配位滴定分析法	(84)
一、教学基本要求	(84)

二、重点内容提要	(84)
三、例题解析	(90)
四、思考题与习题	(96)
五、思考题与习题参考答案	(97)
六、自测题	(102)
七、自测题参考答案	(106)
阶段测试题一(第1~4章)	(108)
阶段测试题一(第1~4章)参考答案	(112)
第5章 氧化还原滴定分析法	(114)
一、教学基本要求	(114)
二、重点内容提要	(114)
三、例题解析	(124)
四、思考题与习题	(136)
五、思考题与习题参考答案	(137)
六、自测题	(142)
七、自测题参考答案	(146)
第6章 沉淀滴定分析法	(149)
一、教学基本要求	(149)
二、重点内容提要	(149)
三、例题解析	(154)
四、思考题与习题	(159)
五、思考题与习题参考答案	(161)
六、自测题	(164)
七、自测题参考答案	(168)
第7章 重量分析法	(171)
一、教学基本要求	(171)
二、重点内容提要	(171)
三、例题解析	(175)
四、思考题与习题	(181)
五、思考题与习题参考答案	(182)
六、自测题	(186)
七、自测题参考答案	(189)
第8章 吸光光度分析法	(193)

一、教学基本要求	(193)
二、重点内容提要	(193)
三、例题解析	(198)
四、思考题与习题	(205)
五、思考题与习题参考答案	(206)
六、自测题	(210)
七、自测题参考答案	(214)
第 9 章 电位分析法	(217)
一、教学基本要求	(217)
二、重点内容提要	(217)
三、例题解析	(221)
四、思考题与习题	(227)
五、思考题与习题参考答案	(228)
六、自测题	(230)
七、自测题参考答案	(235)
阶段测试题二(第 5~9 章)	(238)
阶段测试题二(第 5~9 章)参考答案	(243)
第 10 章 定量分析的分离方法	(246)
一、教学基本要求	(246)
二、重点内容提要	(246)
三、例题解析	(253)
四、思考题与习题	(258)
五、思考题与习题参考答案	(258)
六、自测题	(260)
七、自测题参考答案	(263)
第 11 章 几种现代仪器分析方法简介	(265)
一、教学基本要求	(265)
二、重点内容提要	(265)
三、例题解析	(277)
四、思考题与习题	(281)
五、思考题与习题参考答案	(283)
六、自测题	(287)
七、自测题参考答案	(294)

第 12 章 计算机在分析化学中的应用	(299)
一、教学基本要求	(299)
二、重点内容提要	(299)
三、思考题与习题	(310)
四、思考题与习题参考答案	(310)
模拟试题一	(313)
模拟试题二	(318)
模拟试题三	(322)
模拟试题四	(326)
模拟试题参考答案	(331)
附录:附录 I 常见化合物的摩尔质量	(335)
附录 II 弱酸弱碱在水中的解离常数(25 °C)	(337)
附录 III 微溶化合物的溶度积常数(25 °C)	(339)
附录 IV 标准电极电势(25 °C)	(341)
附录 V 部分氧化还原电对的条件电势(25 °C)	(345)
附录 VI 部分金属离子与 EDTA 配合物的稳定常数(25 °C)	(346)
附录 VII EDTA 在不同 pH 下的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值	(346)
附录 VIII Internet 上的化学化工资源	(347)
参考文献	(349)

绪 论

一、分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质的分离、鉴定、测定的原理与方法的科学。

分析化学对于化学的发展,对于与化学有关的其他学科的发展,以及国民经济的各个方面,都有着重要的作用;许多科学研究,都要用分析化学来提供必要的数据。例如,在工业生产方面,资源的勘探与开发、原材料的选择、工艺流程的控制、工业成品的检验、新产品的试制、“三废”的处理与环境监测;在农业生产方面,土壤的普查、作物营养诊断、化肥及农产品的质量检测;在尖端科学和国防建设中,如火箭、卫星的研制以及电子材料、原子能材料和各种新材料的分析都要应用分析化学;在国际贸易中,进出口原料、成品的质量检测等离不开分析化学;对于科学研究,只要涉及化学现象,都需要运用分析测试来解决。化学学科的其他分支——无机化学、有机化学、物理化学、高分子化学和放射化学等,与分析化学有着紧密的关系;其他学科,如生物学、物理学、医药学、考古学、海洋学、天文学、航天学等,也都广泛用到分析化学。

由此可见,分析化学在实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化的进程中具有重要的作用。

二、分析方法的分类

分析化学的应用领域非常广泛,采用的方法也多种多样。根据分析任务、分析对象、操作方式、方法原理和具体要求的不同,可以把分析化学划分为许多门类。

1. 结构分析、定性分析和定量分析

根据分析的任务可以把分析化学分为以下三类。

(1) 结构分析

研究物质的分子结构和晶体结构。

(2) 定性分析

鉴定物质是由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成的。

(3) 定量分析

测定物质中有关组分的含量。

2. 无机分析和有机分析

根据分析对象的化学属性可分为无机分析和有机分析两类。

无机分析的对象是无机物, 主要进行定性和定量分析, 有时也要进行晶体结构的分析。

有机分析的对象是有机物, 主要是进行官能团的鉴定, 元素或化合物的定性和定量分析以及分子结构分析。

3. 常量分析、微量分析和痕量分析

根据试样用量的不同, 可分为如下表所示的几种分析方法。

方法名称	试样质量/mg	试液体积/mL
常量分析	>100	>10
半微量分析	10~100	1~10
微量分析	0.1~10	0.01~1
超微量分析	<0.1	<0.01

以上是根据测定时试样用量多少进行分类, 并不表示它们与被测组分的质量分数之间的关系。

若依据被测组分在样品中的相对含量, 还可分为下表所示的几种方法。

方法名称	相对含量
常量组分分析	>1
微量组分分析	0.01~1
痕量组分分析	<0.01

4. 化学分析和仪器分析

根据分析时所依据的物质性质可分为化学分析和仪器分析两大类。

(1) 化学分析

化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法。主要有重量分析法和滴定分析法(容量分析法)等。

① 重量分析法

重量分析法是根据反应产物(一般是沉淀)的质量来确定被测组分在试样中的含量。重量法适用于常量组分测定, 可以获得很准确的分析结果, 但其操作较为麻烦, 耗时间较多。

② 滴定分析法

滴定分析法是将已知准确浓度的试剂溶液,由滴定管滴加到被测物质的溶液中,直到按计量关系的化学反应完全为止。根据试剂与被测物质之间的化学计量关系,通过测量所消耗试剂溶液(标准溶液)的体积,从而求出被测组分的含量。

滴定分析法适用于常量组分、半微量组分的测定,较重量分析法简便、快速、准确度高,因此应用比较广泛。根据化学反应类型的不同,可分为酸碱滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法和氧化还原滴定法。

(2) 仪器分析

仪器分析是以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法。

主要的仪器分析法有以下几种。

① 光学分析法

光学分析法是根据物质的光学性质所建立的分析方法,主要包括:

(i) 分子光谱法。例如紫外和可见吸光光度法、红外光谱法、分子荧光及磷光分析法。

(ii) 原子光谱法。例如,原子发射光谱法、原子吸收光谱法。

(iii) 其他。如激光拉曼光谱法、光声光谱法、化学发光分析法等。

② 电化学分析法

电化学分析法是根据被分析溶液的各种电化学性质来确定其组成及含量的分析方法。主要有电位分析法、电解分析法、伏安分析法和极谱分析法等。

③ 色谱分析法

不同的物质在不同的两相(即固定相和流动相)中具有不同的分配系数,当这些物质随着流动相移动时,在两相间反复多次分配,从而使各物质得到完全的分离,这种分离技术称为色谱法,将这种分离技术应用于分析测定,就是色谱分析法。

色谱分析法主要有液相色谱法、气相色谱法以及离子色谱法。

近年发展起来的质谱法、核磁共振、X 衍射、电子显微镜以及毛细管电泳等大型分析仪器的分离分析方法使得分析手段更为强大。

5. 例行分析和仲裁分析

在生产实践中,化验室日常的分析称为例行分析,又称为常规分析。

当不同单位对某一产品的分析结果有争议时,由权威单位用指定的方法对样品进行准确的分析,以裁决原分析结果准确与否,这种分析工作称为仲裁分析。

三、定量分析的一般过程

1. 取样;
2. 分解试样;
3. 测定;
4. 计算分析结果;
5. 评价分析结果的可信赖程度。

四、分析结果的表示

1. 被测组分的化学表示形式

- (1) 以实际存在的形式表示。
- (2) 以元素的形式表示。
- (3) 以氧化物形式表示。

以上几种方式仅是一般的表示形式,常常会有例外。如农业上对土壤、肥料或植物中 N、P、K 的测定,原来是以 N 、 P_2O_5 、 K_2O 的形式计算其含量,近年来大都以元素形式来表示。

2. 被测组分含量的表示方法

- (1) 固体试样中被测组分的含量应以质量分数来表示。
- (2) 液体试样中被测组分的含量可用质量分数、体积分数、质量体积分数表示。
- (3) 气体试样中被测组分的含量常以体积分数来表示。

第1章

定量分析误差及分析数据的处理

一、教学基本要求

1. 了解误差的种类、来源及减小方法。
2. 掌握准确度及精密度的基本概念、关系以及各种误差及偏差的计算。
3. 掌握有效数字的概念、规则、修约及运算。
4. 掌握可疑值的取舍方法($4\bar{d}$ 、 Q 、 G 检验法)和显著性检验法(F 、 t 检验法)。

二、重点内容提要

定量分析的任务是在已知物质组成的基础上准确测定试样中有关组分的含量。测定,就不可避免地会产生误差。欲对定量分析数据的可靠性和准确程度作出判断,以准确表达定量分析的结果,就要了解分析测定中误差产生的原因及误差出现的规律,并采取相应的措施,减少测量误差,使测定结果尽量接近其真值。

(一)误差的种类、来源及减小

1. 系统误差(可测误差)

系统误差是指在分析过程中由于某种固定的、经常的因素引起的误差。其特点是具有单向性和重现性,即平行测定结果偏高或偏低,同一条件下重复测定时会重复出现。

系统误差产生的主要原因有:方法误差、仪器误差、试剂误差、操作误差。

系统误差可通过下列措施减小或校正:

①方法误差:可通过做对照实验来减小。

(i)用标准试样进行对照实验。

(ii)用标准方法进行对照实验。

(iii)用回收实验进行对照实验。

②试剂误差:可通过作空白试验来减小。

③仪器误差:可通过校正仪器来减小。

④操作误差:可通过加强技术训练来减小。

⑤减少测量误差:如在滴定分析中,分析天平和滴定管的最后一位读数的不确定性所造成的误差,属于随机误差,但其最大可能误差的绝对值是固定的,是由仪器本身的精度决定的,不可改变。不过可以设法控制称样质量和体积的大小而由此引起的相对误差在所要求的范围内。若要求相对误差小于 0.1%,则试样称取量至少为 0.2 g,滴定剂的体积至少为 20 mL。

2. 随机误差(偶然误差)

随机误差是指分析过程中有某些偶然的、无法控制的不确定因素的影响而造成的误差。其特点是可大可小、可正可负,具有可变性,很难找到原因,无法测量。

随机误差符合正态分布规律,具有单峰性、有限性、对称性。增加平行测定次数可减小随机误差,并采用系统的方法对测定结果作出正确的表述。

(二)定量分析中误差的表示方法

1. 准确度与误差

分析结果的准确度表示测定结果(X)与真实值(T)之间的符合程度,准确度的高低用误差来衡量。

绝对误差:
$$E = X - T$$

相对误差:
$$E_r = \frac{E}{T} \times 100\%$$

误差越小,表示测定结果越接近真实值,准确度越高;反之,误差越大,准确度越低。从绝对误差和相对误差的计算公式不难看出,二者均有正、负之分。误差为正时,表示测定结果偏高;误差为负时,表示测定结果偏低。

实际上,往往不知道 T ,因此用误差的大小来评价分析结果的好坏,就有一定的局限性,为此人们又引入了偏差与精密度的概念。

2. 精密度与偏差

精密度是指多次重复测定同一样品时所得各个测定值之间的相互接近程度。精密度的高低用偏差来衡量。精密度常用以下几种方式表示。

(1) 偏差

- 绝对偏差(d_i):某次测定结果与各次测定结果的算术平均值之差。

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (i=1, 2, \dots, n)$$
- 相对偏差(d_r):绝对偏差占算术平均值的百分数。

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

(2) 平均偏差(均差) $\left\{ \begin{array}{l} \text{绝对平均偏差}(\bar{d}): \text{表示分析结果之间的离散程度。} \\ \bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \\ \text{相对平均偏差} \bar{d}_r: \\ \bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \end{array} \right.$

(3) 标准偏差 $\left\{ \begin{array}{l} \text{绝对标准偏差(均方根偏差或均方差)} S: \\ S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (n < 20) \\ \text{相对标准偏差(变动系数 RSD)} S_r: \\ S_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \end{array} \right.$

总体标准偏差 σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n}}$$

式中 σ 为测定次数 n 趋于无穷大时的总体平均值。

(4) 相对相差: 只做两次平行测定时, 可用相对相差。

$$\text{相对相差} = \left| \frac{x_2 - x_1}{\bar{x}} \right| \times 100\%$$

(三) 准确度与精密度的关系

准确度表示测定结果与真实值之间的符合程度, 而精密度表示各平行测定结果之间的吻合程度, 与真实值无关。评价定量分析结果的优劣, 应从精密度和准确度两个方面衡量, 精密度是保证准确度的先决条件。精密度低, 所得结果不可靠, 准确度不可能高; 精密度高, 准确度才有可能高。但在有系统误差存在时, 精密度高, 准确度也不一定高, 只有在消除了系统误差之后, 精密度越高, 准确度才越高, 分析结果才是可信的。

(四) 定量分析对准确度和精密度的要求

1. 对精密度的要求

当方法直接、操作简单时, 一般要求相对平均偏差在 0.1%~0.2% 左右。

2. 对准确度的要求