



中国科学院指定考研参考书

分析化学

——要点·例题·习题·真题

江万权 金 谷 / 编

6-44
1

中国科学技术大学出版社

分 析 化 学

——要点·例题·习题·真题

江万权 金 谷 编

中国科学技术大学出版社

2003·合肥

图书在版编目(CIP)数据

分析化学:要点、例题、习题、真题/江万权,金谷编. —合肥:中国科学技术大学出版社,2003.11

ISBN 7-312-01619-7

I. 分… II. ①江… ②金… III. 分析化学—研究生—入学考试—自学参考资料 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 066426 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号,230026)

合肥学苑有限责任公司印刷

全国新华书店经销

开本:850×1168/32 印张:9.5 字数:240 千
2003 年 11 月第 1 版 2003 年 11 月第 1 次印刷

印数:1—3000 册 定价:15.00 元

前 言

分析化学是高等院校化学化工类专业重要的主干基础课程。近年来,随着学科本身的发展和教学体系的变化,分析化学课程的教学也有了很大的变化。定量化学分析作为分析化学的两大支柱之一(另一支柱为仪器分析),在培养同学建立正确“量”的概念、掌握分析化学的基本原理、培养严谨的科学作风和细致的实验技能等诸多方面至为重要。同时,定量化学分析也是分析化学研究生入学考试的主要内容。

本书以最新定量化学分析教学内容为主线,以章节给出基础知识点和主要要求,针对性选择适当类型的题目进行解析,并且每章附有大量习题供练习思考,附录并给出最新研究生入学考试试题。对掌握定量化学分析的要求和所学内容不无裨益。本书作为研究生入学考试科目“分析化学”的辅助读本,相信对考生准备分析化学科目的考试很有帮助,同时,本书作为中科大第二版《定量化学分析》的配套习题集,可为同学更好地掌握所学知识提供有益的帮助。

本书编者长期工作在“分析化学”教学第一线,具有丰富的教学经验,同时,本书也是中国科技大学分析化学教研室全体同仁多年教学经验和智慧的汇集。参加编写的有江万权(第一、五、六、七、九章),金谷(第二、三、四、八章),最后由金谷统编整理。囿于编者的水平,本书错误和不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2003年5月于中国科学技术大学

目 录

第一章 绪 论	(1)
1.1 分析化学概述	(1)
1.2 定量分析概论	(2)
第二章 误差及数据处理	(18)
2.1 误差产生的原因和表示方法	(18)
2.2 随机误差的正态分布	(20)
2.3 少量数据的统计处理	(22)
2.4 检验和消除系统误差	(28)
2.5 有效数字及计算规则	(29)
第三章 酸碱滴定法	(39)
3.1 酸碱质子理论	(39)
3.2 酸碱平衡体系中各组分的分布	(41)
3.3 处理酸碱平衡的方法	(42)
3.4 酸碱溶液中 pH 的计算	(44)
3.5 酸碱缓冲溶液	(50)
3.6 酸碱指示剂	(52)
3.7 影响滴定突跃范围的因素及滴定弱酸弱碱可行性的判断	(53)
3.8 滴定误差	(54)
3.9 酸碱滴定法的应用	(58)
第四章 配位滴定法	(78)
4.1 配位反应及配位化合物	(78)

4.2	处理配位平衡的方法	(79)
4.3	配位滴定的条件和滴定误差	(82)
4.4	提高配位滴定选择性的方法	(86)
第五章	氧化还原滴定法	(98)
5.1	氧化还原平衡	(98)
5.2	氧化还原反应的速度	(100)
5.3	氧化还原滴定法原理	(100)
5.4	常用氧化还原滴定法	(102)
第六章	重量分析法和沉淀分析法	(128)
6.1	沉淀平衡	(128)
6.2	沉淀条件选择	(129)
6.3	有机沉淀剂	(132)
6.4	重量分析结果计算	(132)
6.5	沉淀滴定法	(133)
第七章	紫外-可见分光光度法	(153)
7.1	朗伯-比尔定律	(153)
7.2	紫外-可见分光光度计	(154)
7.3	分光光度测定法	(155)
7.4	显色反应及其影响因素	(155)
7.5	紫外-可见分光光度法的应用	(156)
第八章	定量化学分析中常用的分离方法	(170)
8.1	概述	(170)
8.2	沉淀分离法	(170)
8.3	溶剂萃取分离法	(171)
8.4	离子交换分离法	(175)
8.5	色谱分离法	(177)

第九章 复杂物质分析	(185)
9.1 试样采集与制备	(185)
9.2 试样分解	(185)
9.3 试剂和器皿	(186)
9.4 复杂物质分析	(188)
习题参考答案及解答	(191)
第一章.....	(191)
第二章.....	(193)
第三章.....	(196)
第四章.....	(205)
第五章.....	(211)
第六章.....	(215)
第七章.....	(219)
第八章.....	(221)
第九章.....	(224)
附录 1 2003 年中国科学技术大学研究生入学考试试卷 分析化学(A)	(225)
附录 2 2003 年中国科学技术大学研究生入学考试试卷 分析化学(B)	(232)
附录 3 2002 年中国科学技术大学研究生入学考试试卷 分析化学(A)	(238)
附录 4 2002 年中国科学技术大学研究生入学考试试卷 分析化学(B)	(243)
附录 5 2001 年中国科学技术大学研究生入学考试试卷 分析化学(A)	(249)
附录 6 2001 年中国科学技术大学研究生入学考试试卷 分析化学(B)	(255)
附录 7 2000 年中国科学技术大学研究生入学考试试卷	

分析化学(A)	(262)
附录 8 2000 年中国科学技术大学研究生入学考试试卷	
分析化学(B)	(269)
附录 1 解答	(274)
附录 2 解答	(277)
附录 3 解答	(280)
附录 4 解答	(283)
附录 5 解答	(286)
附录 6 解答	(289)
附录 7 解答	(291)
附录 8 解答	(293)

第一章 绪 论

1.1 分析化学概述

1. 分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的一个重要分支,是发展和应用各种方法、仪器和策略以获得有关物质在空间和时间方面的组成和性质的信息的科学。它的任务是通过分析对象的全面考察,综合所有相关信息获得分析对象的化学组成、各成分含量和结构全貌及细节。

2. 分析方法的分类

按照分析任务、分析对象、分析原理等不同方式,分析方法可以划分为多种门类。

3. 分析化学史和分析化学的发展

分析化学经历了不同的发展阶段,在化学乃至整个科学的发展中起到了重要的作用。大致上可以划分为以元素发现为特征的早期分析技术阶段、以化学分析为主的经典分析化学时期、以物理分析方法为主的近代分析化学和以分析方法结合数据解析获得综合信息的现代分析科学阶段。电子计算机的应用使分析化学上升到崭新的发展阶段。

1.2 定量分析概论

1. 定量分析过程

定量分析一般由取样、试样分解、待测组分测定、数据处理和分析结果评价等几部分组成,在定量分析中,重要的是选择合适的分析方法进行测定。

2. 滴定分析概述

(1) 滴定分析的基本概念

滴定是指将已知准确浓度的标准溶液滴加到待测溶液中的过程。当加入的标准溶液与被测物质按照化学方程式定量反应完全时,称之为达到了“化学计量点(stoichiometric point, sp)”。化学计量点一般无法通过肉眼观测出来,而要选择适当的指示剂,借助其颜色变化来确定。指示剂恰好发生颜色变化的转变点称为滴定终点(end point, ep)。滴定终点与化学计量点一般不能完全一致,由此造成的分析结果误差称为终点误差或滴定误差。

(2) 滴定分析对化学反应的要求

化学反应必须具备以下条件才能适用于滴定分析:①反应必须按化学方程式定量完成;②反应必须迅速完成;③有确定化学计量点的适当方法。

(3) 基准物质和标准溶液配制

①基准物质应具备的条件 可用于直接配制标准溶液或用来标定溶液浓度的物质称为基准物质,基准物质必须满足以下条件:试剂的组成与化学式相符;试剂的纯度足够高(不小于 99.9%);试剂在通常条件下有足够的稳定性;试剂参与反应时,应按方程式定量进行。此外,为减小称量误差,试剂应具有较大的摩尔质量。

②标准溶液配制 对于基准物质,可直接称量一定量的物质,

溶解后准确配制成一定体积的溶液。由物质的质量和溶液的体积,计算出标准溶液的浓度。

对不符合基准物质条件的试剂,先配制大致浓度,然后利用该物质与基准物质(或另一种标准溶液)的反应来确定其准确浓度,这一过程称之为标定。

(4) 滴定分析的方式

滴定分析通过以下 4 种方式实现滴定分析:直接滴定法、返滴定法、置换滴定法和间接滴定法。

3. 分析结果计算

在定量分析中,最后需要给出待测组分在样品中的相对含量。因此,无论是重量分析、滴定分析还是光度分析都需要根据分析过程进行一系列的计算,得到最终的分析结果。同时,在分析过程中,如试样称量质量的估计、滴定误差估算等等方面也涉及一系列的计算过程。

在分析结果的计算中,最主要的是要确定反应物之间的物质的量的关系,这一关系在正确写出反应方程式后,可由物质的量规则或换算因数法求出。定量分析中常用的基本计算关系如下:
物质的量:

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (1-1)$$

n_B 为物质的量,单位是 mol, m_B 为物质的质量,单位为 g, M_B 为物质的式量,单位是 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

物质的量的浓度:

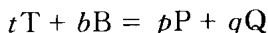
$$c_B = \frac{n_B}{V_B} = \frac{m_B}{M_B V_B} \quad (1-2)$$

c_B 单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

质量百分数:对待测物质 B,若样品质量为 m_s ,测得 B 的质量为 m_B ,则质量百分数

$$B\% = \frac{m_B}{m_s} \times 100 \quad (1-3)$$

对滴定反应：



T 为已知准确浓度和滴定体积的滴定剂, B 为待测组分, 则 B 的质量百分数计算式为：

$$B\% = \frac{\frac{b}{t} c_T \cdot V_T \cdot M_B}{m_s \times 1000} \times 100 \quad (1-4)$$

式中 m_s 为样品的质量(g)。

例 题

【例 1-1】 在下列滴定中, 当滴定剂和被滴定物质的浓度均增加 10 倍时, 滴定突跃范围增大最少的滴定是：

- (A) NaOH 滴定 HAc (B) EDTA 滴定 Zn^{2+}
(C) $K_2Cr_2O_7$ 滴定 Fe^{2+} (D) $AgNO_3$ 滴定 Cl^-

答案为 C。

滴定突跃范围是指滴定反应在化学计量点附近(反应完全程度在 99.9%~100.1% 之间)时, 选定的物理量(pH、pM 等)的变化值。这一变化值可以通过反应时的相关数据计算。对于氧化还原滴定, 滴定突跃范围主要由参与反应的电对电位决定, 与浓度关系不大。

【例 1-2】 采用配位滴定返滴定法测定 Al^{3+} 时, 在 pH~5 时以某金属离子标准溶液回滴过量的 EDTA。配制此标准溶液应选用的基准物质是：

- (A) $CaCO_3$ (B) $Pb(NO_3)_2$
(C) AgCl (D) 高纯 Al_2O_3

答案为 B。

选择标定基准物质时,应尽量保持标定条件和测定条件相一致。由于 Al^{3+} 不能采用直接滴定法,因此选择条件相似的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 或金属 Zn 作为标定 EDTA 浓度和返滴定的基准物质。

【例 1-3】从环保角度出发,实验室中应尽量少用的试剂或清洁剂有:

- (A) 铬酸洗液
- (B) 乙醇
- (C) NaOH
- (D) 去污粉

答案为 A。

铬酸洗液为强氧化剂,对玻璃器皿上沾附的污渍有很好的清洗作用。但所含的高价铬离子是高度环境危害物质,因此应尽量少用,并在使用后要进行回收处理。

【例 1-4】以下情况产生的误差属于随机误差的是:

- (A) 指示剂变色点与计量点不一致
- (B) 称样时砝码数值记错
- (C) 滴定管读数最后一位估计不准
- (D) 称量完成后发现砝码破损

答案为 C。

情况 A 会造成系统误差,而 B 和 D 都属于操作错误,在实验中一定要避免发生。

【例 1-5】用硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)作基准物标定 HCl 时,如硼砂部分失水,则标出的 HCl 浓度:

- (A) 偏高
- (B) 偏低
- (C) 误差与指示剂有关
- (D) 无影响

答案为 B。

硼砂和碳酸钠是标定盐酸最常用的两种基准物质。当硼砂部分失水时,对一定量的 HCl 溶液来说,滴定到达终点时将要消耗更多体积的盐酸,从而使计算的盐酸浓度偏低。

【例 1-6】分析化学对下列哪一项发现(发明)起到决定性作用:

- (A) 元素的发现
- (B) 否定以太存在
- (C) 光速测定
- (D) 质子理论

答案为 A。

在科学发展史和化学史上,无机定性和定量分析技术对元素的发现、原子量的测定和质量守恒定律的建立等起到了关键的作用,同时也为近代科学的发展奠定了基础。

【例 1-7】在样品处理过程中,遇到破碎后的大块颗粒,正确的处理方法是:

- (A) 重新采样
- (B) 直接弃去大颗粒
- (C) 再次破碎
- (D) 四分法弃去大颗粒

答案为 C。

在样品处理过程中,不能失去代表性。因此,对于难以处理的样品,需要反复多次破碎筛分,在应用四分法时首先要保证样品的均匀性,然后才能进行取舍。

【例 1-8】被测物的质量百分数高于_____为常量组分分析;称取样品质量高于_____为常量分析。

答案为 1%,0.1 g。

在定量分析中,分析方法既可以按照试样用量进行分类,也可以按照被测组分含量进行分类。

【例 1-9】实验中使用的 50 mL 滴定管,其读数误差为 ± 0.01 mL,若要求测定结果的相对误差小于 $\pm 0.1\%$,则滴定剂体积应控制在_____以上。在实验工作中一般可通过_____或_____来达到此要求。

答案为 20 mL,改变标准溶液浓度,改变称量的样品质量。

在滴定分析中,每一个滴定体积需读数两次,因此读数误差为 ± 0.02 mL,滴定体积大于 20 mL 才能保证体积相对误差小于 $\pm 0.1\%$ 。调节标准溶液浓度和试样的称量质量均可以保证滴定体积在 20~30 mL 范围内。

【例 1-10】实验室为检查某一新方法是否存在系统误差,通常可采用_____、_____和_____等进行对照试验。

答案为标准方法,标准试样,标准加入法。

对新的分析方法进行检验时,经常使用标准试样和标准方法,有时再加上标准加入法进行对照,但标准加入法一般不作为唯一的检验方法。

【例 1-11】称取纯盐 KIO_x 0.5000 g,经还原为碘化物后,用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 滴定,计用去 23.36 mL,求该盐化学式。

$[A_r(\text{K}) = 39.10, A_r(\text{I}) = 126.9]$

解:此题为沉淀滴定法,化学计量关系为 $\text{Ag}:\text{I} = 1:1$,可列式:

$$\frac{0.5000}{M(\text{KIO}_x)} = \frac{0.1000 \times 23.36}{1000}$$

解得: $M(\text{KIO}_x) = 214.0$

$$39.10 + 126.9 + 16.0x = 214.0, \text{求得 } x = 3$$

即该盐为 KIO_3 。

【例 1-12】实验室用重铬酸钾法测量铁矿石中铁含量,每次称样量均为 0.5000 g。欲直接使用滴定体积毫升数来表示铁的质量百分数, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 应配制多大浓度?

$[A_r(\text{Fe}) = 55.85]$

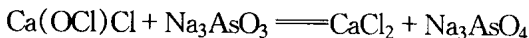
解:由 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 Fe^{2+} 的反应可知, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons 6\text{Fe}$

$$\text{因此 } \text{Fe}\% = \frac{c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times 6 \times 55.85}{0.5000 \times 1000} \times 100$$

当 $V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1.00 \text{ mL}$ 时, $\text{Fe}\% = 1.00$,

求得 $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.01492 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

【例 1-13】漂白粉中的“有效氯”可用亚砷酸钠法测定:



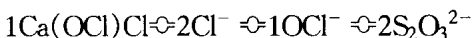
现有含“有效氯”29.00%的试样 0.2400 g,用 20.00 mL Na_3AsO_3 溶液恰好能与之完全作用,问每毫升 Na_3AsO_3 溶液含有多少毫克砷?同样质量的试样用碘量法测定,需用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液(1.00 mL 相当于 0.01250 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)多少毫升?

$[A_r(\text{Cl}) = 35.45, A_r(\text{As}) = 74.92, M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249.68]$

解: $2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 1\text{Na}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons 1\text{As}$

$$c(\text{Na}_3\text{AsO}_3) = \frac{0.2400 \times 29.00\% \times 1000 \times \frac{1}{2}}{20.00 \times 35.45} \\ = 0.04908(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$m(\text{As}) = 0.04908 \times 74.92 = 3.677 \text{ mg/mL}$$



$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0.01250 \times 1000}{249.68} = 0.05006(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

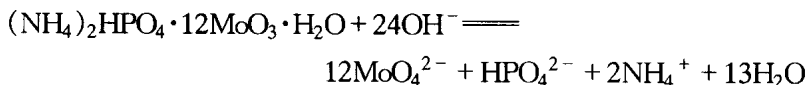
$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0.2400 \times 29.00\% \times 1000}{0.05006 \times 35.45} = 39.22(\text{mL})$$

即需要 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 39.22 mL。

【例 1-14】称取磷酐(P_4O_{10})试样 0.0370 g, 加水变成 H_3PO_4 , 然后沉淀为磷钼酸铵。沉淀经过滤洗涤后, 溶于 50.00 mL 0.2260 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, 用 0.1020 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液返滴定耗去 18.90 mL, 计算样品中磷酐质量百分数。

[$M_r(\text{P}_4\text{O}_{10}) = 283.9$]

解: 总的反应为:



计算关系为:

$$n(\text{P}_4\text{O}_{10}) : n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{NaOH}) = 1 : 4 : 4 \times 24 \\ \text{P}_4\text{O}_{10} \% = \frac{(50.00 \times 0.2260 - 0.1020 \times 19.00) \times \frac{283.9}{4 \times 24}}{0.0370 \times 1000} \times 100 \\ = 74.8$$

即样品中磷酐质量百分数为 74.8%。

【例 1-15】使用金属锌标定 0.02 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA, 使滴定体积为 25 mL 左右, 应称取金属锌多少克? 为保证分析结果的相对误差低

于 0.1%, 标定时应如何操作?

$[A_r(\text{Zn}) = 65.38]$

解:需金属锌的克数为:

$$m(\text{Zn}) = 0.02 \times 25 \times 65.38 / 1000 \approx 0.033(\text{g})$$

在实验操作中,如果直接称量 0.033 g 的 Zn,加酸溶解后再加入缓冲溶液用 EDTA 直接滴定,则仅称量误差即为 $\frac{0.0002}{0.033} \times 100\% = 0.6\%$,因此不能如此操作。

实验中,应称取 0.33 g 左右的金属锌,加适量盐酸溶解后定容于 250 mL,用移液管移取 25.00 mL,再用缓冲溶液调节适当的 pH 值,用 EDTA 滴定至终点来标定其浓度。

【例 1-16】有人说“滴定分析所用标准溶液浓度不宜过大的原因是由于过量 1 滴所造成的误差必然相应增大”,你认为正确吗?试说明:

- (1) 由于过量 1 滴所造成的误差与浓度有何关系?
- (2) 浓度大时对终点误差的影响是有利或是无利?
- (3) 浓度不宜过大原因是什么?

答:上述说法不正确。

(1) 如果增大标准溶液的浓度,同时测定的试样量保持不变,则滴定体积大幅度减小,此时过量 1 滴造成的体积误差会增大。如果同时增大试样量,使消耗体积与原来相近,这时过量 1 滴 (0.04 mL) 所造成的误差为 $0.04 \times c / (V \times c) = 0.04 / V$,它仅与总消耗体积有关,而与浓度无关。

(2) 对终点误差而言,则是标准溶液的浓度较大为好。以 NaOH 滴定 HCl 为例,如果以酚酞为指示剂, $E_t = 10^{-5} \times V / (c \times V) = 10^{-5} / c$,即浓度大则终点误差小。

(3) 如果保持一定的滴定体积,则浓度较大的同时需要更大量的试样,对每一份样品的测定都会造成更大的消耗,因此原因是防止造成浪费。