



普通高等教育“十五”国家级规划教材辅导丛书

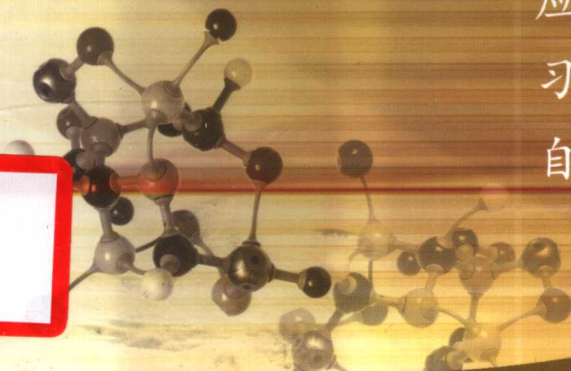
贾欣欣 任丽萍 王东冬 编著

分析化学

(第五版)

金牌辅导

章	节	要	点
应	用	举	例
习	题	详	解
自	测	习	题



中国建材工业出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材辅导丛书

分析化学（第五版）

金牌辅导

贾欣欣 任丽萍 王东冬 编著

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学(第五版)金牌辅导/贾欣欣,任丽萍,王东冬
编著. —北京:中国建材工业出版社, 2005.4
普通高等教育“十五”国家级规划教材辅导丛书
ISBN 7-80159-803-2

I. 分... II. ①贾... ②任... ③王... 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(2005)第 018411 号

内 容 简 介

本书是与普通高等教育“十五”国家级规划教材《分析化学》(第五版)配套的教学参考书。

全书共分 14 章, 每章包括三部分。第一部分为章节要点, 概括章节重点, 归纳基本概念和基本知识。第二部分为应用举例, 列举了常见例题及解题技巧与方法。第三部分为习题详解, 为《分析化学》教材全部习题进行详尽分析和解答。

书后还配备了五套自测习题及其答案, 以便学生掌握应知必会的知识, 并为学生提供一个应试锻炼的机会。

本书可作为高等院校工科分析化学的教学参考书, 也可供相关工作人员参考。

分析化学(第五版)金牌辅导

贾欣欣 任丽萍 王东冬 编著

出版发行:中国建材工业出版社

地 址:北京市西城区车公庄大街 6 号

邮 编:100044

经 销:全国各地新华书店

印 刷:北京鑫正大印刷有限公司

开 本:850mm×1168mm 1/32

印 张:10

字 数:258 千字

版 次:2005 年 4 月第 1 版

印 次:2005 年 4 月第 1 次

定 价:15.00 元

网上书店:www.ecool100.com

本书如出现印装质量问题,由我社发行部负责调换。联系电话:(010)88386906

前 言

《分析化学金牌辅导》是与华东理工大学化学系、四川大学化工学院合编的《分析化学》(第五版)配套的教学参考书。

《分析化学》是高等学校中理工科专业的必修基础课,目前各校普遍存在着课程内容多,教学时数少的矛盾。本书针对分析化学教学和学习中的常见问题,满足正常教学要求和考研需要编写,目的是培养科学的思维方法和解题技巧,帮助同学们在有限的时间内掌握有用的知识,深入透彻地领会分析化学的精髓。

本书共十四章,每章内容包括三部分,第一部分为章节要点:概括章节的重点,归纳基本概念和基本知识点,使读者能在短时间内把握本章概貌。第二部分为应用举例:例举了常见例题及解题技巧与方法。第三部分为习题详解:为《分析化学》教材全部习题进行详尽分析和解答。

最后我们配备了五套自测题,及各套自测题的参考答案,补充各章节应知必会的知识,并为学生提供应试锻炼的机会。

本书由北京城市学院贾欣欣、高翔、张密,北方工业大学王东冬,中国农业大学任丽萍、张春荣、熊艳梅、张涛共同编写。全书由贾欣欣、任丽萍、王东冬统稿。

由于编者水平所限,错误和不当之处在所难免,希望同行专家和使用本书的教师、同学批评指正。

编者

2004 年 11 月

目 录

第 1 章 绪论 (Introduction)	1
章节要点	1
第 2 章 误差及分析数据的统计处理 (Errors and Statistical Treatment of Analytical Data)	3
章节要点	3
应用举例	7
习题详解	14
第 3 章 滴定分析 (Titrimetric Analysis)	22
章节要点	22
应用举例	26
习题详解	32
第 4 章 酸碱滴定法 (Acid – Base Titration)	39
章节要点	39
应用举例	46
习题详解	50
第 5 章 配位滴定法 (Complexometry)	84
章节要点	84
应用举例	89
习题详解	94

第 6 章 氧化还原滴定法 (Oxidation – Reduction

Titrimetry)	108
章节要点	108
应用举例	110
习题详解	116

第 7 章 重量分析法和沉淀滴定法 (Gravimetry and Precipitation Titrametry)

章节要点	135
应用举例	139
习题详解	141

第 8 章 电位分析法 (Potentiometry)

章节要点	158
应用举例	166
习题详解	168

第 9 章 吸光光度法 (Spectrophotometry)

章节要点	186
应用举例	192
习题详解	194

第 10 章 原子吸收光谱法 (Atomic Absorption Spectrometry AAS)

章节要点	207
应用举例	212
习题详解	212

第 11 章 气相色谱分析法 (Gas Chromatography, GC)	218
章节要点	218
应用举例	237
习题详解	238
第 12 章 波谱分析简介 (Spectroscopic Methods)	254
章节要点	254
应用举例	259
习题详解	259
第 13 章 分析化学中的分离与富集方法 (Separation and Enrichment Methods in Analytical Chemistry)	265
章节要点	265
应用举例	272
习题详解	274
第 14 章 定量分析的一般步骤 (General Steps in Quantitative Analysis)	282
章节要点	282
习题详解	284
自测题一	285
自测题二	289
自测题三	293
自测题四	297
自测题五	301
自测题答案	304

第1章 绪论 (Introduction)

【章节要点】

1. 分析化学的任务和作用

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学，它所要解决的问题是物质中含有哪些组分，各组分的含量是多少，以及这些组分是以怎样的状态构成物质的。

2. 分析方法的分类

分析方法一般分为两大类，即化学分析法与仪器分析法。

(1) 化学分析法

以化学反应为基础的分析方法，如重量分析法和滴定分析法，称为化学分析法。

①重量分析法：通过化学反应及一系列操作步骤使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物，再称量该化合物的重量，从而计算出待测组分的含量或质量分数，这样的分析方法称为重量分析法。

②滴定分析法：将已知浓度的试剂溶液，滴加到待测物质溶液中，使其与待测组分发生反应，而加入的试剂量恰好为完成反应所必需的，根据试剂的浓度和加入的准确体积，计算出待测组分的含量，这样的分析方法称为滴定分析法又称容量分析法。根据不同的反应类型，滴定分析又可分为酸碱滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法、氧化还原滴定法。

(2) 仪器分析法

这是一类借助光电仪器测量试样溶液的光学性质（如吸光度或谱线强度）、电学性质（如电流、电位、电导）等物理或物理化学性质来求出待测组分含量的方法，也称物理或化学分析方法。

常用的仪器分析法有吸光光度分析法、红外吸收光谱和紫外吸收光谱法、发射光谱法、原子吸收光谱法、荧光分析法、色谱法、电位分析法等。

第2章 误差及分析数据的统计处理 (Errors and Statistical Treatment of Analytical Data)

【章节要点】

1. 定量分析中的误差

(1) 误差的概念

误差是指测定值 (x_i) 与真值 (μ) 之差。误差的大小可用绝对误差 E 和相对误差 (E_r) 表示, 即:

$$E = x_i - \mu$$

$$E_r = \frac{x_i - \mu}{\mu} \times 100\%$$

(2) 真值的概念

真值是指在一定的时间和空间条件下, 被测量的物质的客观存在值, 它是可趋近而不可达到的哲学概念。真值是客观存在的, 它分为科学规定真值、标准真值、理论真值。

(3) 准确度

准确度是指测定平均值和真值的符合程度, 准确度高低用误差大小来表示。误差大, 准确度低, 误差小, 准确度高。

(4) 偏差的概念

偏差是指个别测得结果 (x_i) 与几次测定结果的平均值 $\bar{x}$ 之差。

偏差也分绝对偏差 d_i 和相对偏差 d_r , 即:

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

$$d_r = \frac{|x_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\text{算术平均偏差 } \bar{d} = \frac{|d_1 + d_2 + \cdots + d_n|}{n}$$

$$\text{相对平均偏差 } d_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\text{标准偏差 } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \text{ 即 } s = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\text{相对标准偏差 } s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

(5) 精密度

精密度是指个别测得值之间的符合程度。偏差越低，精密度越高；偏差越高，精密度越低。当两次测定时，用相差表示精密度，相差 = $x_2 - x_1$ 。

(6) 精密度与准确度之间的关系

高的精密度是准确度高的前提和保证，但精密度高不一定准确度高。

(7) 误差的分类

误差分为系统误差和随机误差。

① 系统误差

A. 产生的原因：

- a. 方法不完善造成的方法误差；
- b. 试剂或蒸馏水的纯度不够，带入微量待测组分，干扰测定；

- c. 仪器本身缺陷造成的仪器误差；

- d. 操作人员操作不当或操作偏见造成的人为误差。

B. 系统误差的性质：重复性，单向性，恒定性。

C. 系统误差的校正方法：对照试验，空白试验。

- a. 对照试验：选择一种标准方法与所采用的方法作对照试验或选择与试样组成接近的标准试样作对照试验。

b. 空白试验：指除了不加试样外，其他步骤与试验步骤完全一样的试验，所得结果成为空白值。

D. 是否存在系统误差，常通过回收试验加以检验。

a. 回收试验是在测定试样某组分含量的基础上 (x_1)，加入已知量的该组分 (x_2)，再次测定其组分含量 (x_3)。

b. 回收率 = $(x_3 - x_1) / x_2 \times 100\%$

②随机误差

A. 概念：随机误差是由某些无法控制的不确定的因素所引起的。多次测定的结果符合一定的规律。理论上讲，当测定次数无限多时，随机误差呈正态分布。有限次测定中，随机误差服从 t 分布。

B. 随机误差的性质：对称性，单峰性，有界性，抵偿性。

置信度与置信区间的关系：置信度越高，置信区间越宽；置信度越低，置信区间越窄。

2. 分析结果的数据处理

可疑数据的取舍：

(1) Grubbs 法

步骤：将测定值由小到大排列， $x_1 < x_2 < x_3 \cdots < x_n$ ，其中 x_1 或 x_n 可疑，需要进行判断，算出 n 个测定值的平均值 $\bar{x}$ 及标准偏差 s 。

$$\text{判断 } x_1: G_{\text{计算}} = \frac{|x_1 - \bar{x}|}{s}$$

$$\text{判断 } x_n: G_{\text{计算}} = \frac{|x_n - \bar{x}|}{s}$$

$G_{\text{计算}}$ 大于 $G_{\text{表}}$ ，则应弃去；反之，应保留。

(2) Q 值检验法（测定次数在 10 次以内，使用此法比较简单）

步骤：将测定值由小到大排列， $x_1 < x_2 < x_3 \cdots < x_n$ ，其中 x_1

或 x_n 可疑, 计算极差 R 。

$$\text{当 } x_1 \text{ 可疑时, } Q = \frac{|x_1 - x_{\text{相邻}}|}{R}$$

$$\text{当 } x_n \text{ 可疑时, } Q = \frac{|x_2 - x_{\text{相邻}}|}{R}$$

若 $Q_{\text{计算}} > Q_{\text{表}}$, 则弃去可疑值, 反之则保留。

检查方法误差: 平均值与标准值的比较; 两个平均值的比较。

3. 误差的传递

(1) 系统误差的传递公式

对于加减运算, $(\Delta R)_{\max} = \Delta A + \Delta B + \Delta C$

对于乘除运算, $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\max} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B} + \frac{\Delta C}{C}$

(2) 随机误差的传递公式

对于加减运算, $s_R^2 = s_A^2 + s_B^2 + s_C^2$, 式中 s 为标准偏差。

对于乘除运算, $\left(\frac{s_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{s_C}{C}\right)^2$

关于误差的传递, 有时不需要严格运算, 只要估计一下过程中可能出现的最大误差, 并加以控制, 常用极值误差表示, 即假设每一步产生的误差都是最大的, 而且相互积累。

4. 有效数字及其运算规则

(1) 有效数字

①概念: 一个数据中所有的确定数字再加一位不定数字, 即实际能测量得到的数字。

②意义: 一是代表大小, 二是代表精度。

③有效数字位数的确定:

A. 根据实际测量的仪器的精度确定有效数字的位数。

B. 非零数字都是有效数字。

C. “0”可以是有效数字，也可以不是。“0”只起定位作用时，不是有效数字。例：0.003 25（三位），0.004 0（两位）。整数末尾的零，意义不明确，如：1 500，则写成 1.500×10^3 ，表示有四位有效数字。

D. 采用指数表示的数，只算 10^n 以前的数。

E. 对 pH、pM、lgK 其有效数字的位数取决于小数点后尾数数字的位数。如：

pH = 12.68 为两位有效数字（注意：氢离子浓度的有效数字位数，和 pH 的有效数字位数一致）。

F. 计算式中有常数、倍数、分数的关系，以及计算百分率时乘以 100%，这些数值是非测量所得的，可视为很多位有效数字。

G. 首位数为 8 或 9 的数据，其有效数字可多计一位。

④有效数字运算规则：

A. 修约原则：四舍六入五成双。

B. 计算规则：

a. 加减法：加减运算时，是绝对误差的传递，向小数点最近者看齐。即保留有效数字位数时，以小数点后面位数最少的数字为准。

b. 乘法：乘除运算是相对误差的传递，向有效数字位数最少者看齐。

【应用举例】

【例 2-1】 确定下面数值的有效数字的位数。

- (1) $w(N) = 24.30$ (2) π (3) pH = 9.20
(4) 3 000 (5) 0.020 10 (6) 9.21×10^{-3}

【解】 (1) 四位有效数字，尾数零表示测量的准确度。

(2) 像 π 这类常数，可认为有效数字为无限位。

(3) 两位有效数字，对于 pH、pM、lgK 等对数值，其有效

数字的位数仅取决于小数部分（尾数）， $\text{pH} = 9.20$ ，小数点后有两位数字，故其有效数字为两位。

(4) 这类数值，有效数字位数比较模糊，一般看成四位有效数字，最好根据实际情况以科学计数法表示成 3.0×10^3 或 3.000×10^3 。

(5) 四位有效数字。数据中的“0”具有双重作用，0.020 10 中前面两个零不是有效数字，只起定位作用，后面的两个零则是有效数字。

(6) 三位有效数字。但首位是 8 以上的数在运算时，可当作四位有效数字。

【例 2-2】 测定土壤中 SiO_2 的质量分数的数据为：28.62%，28.59%，28.51%，28.48%，28.52%，28.63%。求平均值，标准偏差，置信度分别为 90% 和 95% 时的平均值的置信区间？若测定次数增加到 10 次（假设 $\bar{x}$ 、 s 不变），置信度为 95% 的平均值的置信区间为多少？结果说明什么？

【解】

$$\bar{x} = \frac{28.62\% + 28.59\% + 28.51\% + 28.48\% + 28.52\% + 28.63\%}{6}$$

$$= 28.56\%$$

$$s = \sqrt{\frac{(0.06\%)^2 + (0.03\%)^2 + (-0.05\%)^2 + (-0.08\%)^2 + (-0.04\%)^2 + (0.07\%)^2}{6-1}}$$

$$= 0.06\%$$

查 t 值分布表，当 $n=6$ ， $p=90\%$ 时， $t=2.02$

当 $n=6$ ， $p=95\%$ 时， $t=2.57$

当 $n=10$ ， $p=95\%$ 时， $t=2.26$

$n=6$ ， $p=90\%$ 时置信区间为：

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = \left(28.56 \pm \frac{2.02 \times 0.06}{\sqrt{6}} \right) \% = (28.56 \pm 0.05) \%$$

$n=6$ ， $p=95\%$ 是置信区间为：

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = \left(28.56 \pm \frac{2.57 \times 0.06}{\sqrt{6}} \right) \% = (28.56 \pm 0.06) \%$$

$n = 10$, $p = 95\%$ 是置信区间为:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = \left(28.56 \pm \frac{2.26 \times 0.06}{\sqrt{10}} \right) \% = (28.56 \pm 0.04) \%$$

计算结果说明:

(1) 相同测定次数时, 置信度越高, 置信区间越大, 但分析数据的准确程度却降低。因此置信度的选取并非越高越好。

(2) 相同置信度时, 测定次数越多, 置信区间越小, 测定平均值与真实值越接近, 因此增加测定次数, 分析结果的可靠性会增大。

【例 2-3】 测定碱灰中的总碱量 [以 $w(\text{Na}_2\text{O})$ 表示], 测定 11 次, 得到 11 个测定数据: 40.10%、40.11%、40.12%、40.14%、40.15%、40.16%、40.17%、40.18%、40.18%、40.20%、40.31%。若置信度为 95%, 试对上述数值判断取舍, 并报告分析结果。

【解】 由于 Q 检验法适合于 10 次以下测定值的判断, 故本题采用更为精确的 G 检验法。

(1) 求 11 次测定的平均值及标准偏差

$$\bar{x} = \frac{40.10\% + 40.11\% + 40.12\% + 40.14\% + 40.15\% + 40.16\% + 40.17\% + 40.18\% + 40.18\% + 40.20\% + 40.31\%}{11}$$

$$= 40.16\%$$

$$s = 0.058\%$$

将最小值 40.10% 及最大值 40.31% 进行 G 检验:

$$G_{\text{计},1} = \frac{|x_1 - \bar{x}|}{s} = \frac{|40.10\% - 40.16\%|}{0.058\%} = 1.03$$

$$G_{\text{计},11} = \frac{|x_{11} - \bar{x}|}{s} = \frac{|40.31\% - 40.16\%|}{0.058\%} = 2.59$$

查 G 表: 当 $n = 11$, $p = 95\%$ 时, $G_{0.95} = 2.36$, $G_{\text{计},1} = 1.03 < G_{0.95} = 2.36$, 所以 40.10% 应保留; $G_{\text{计},11} = 2.59 > G_{0.95} =$

2.36, 所以 40.31% 应舍弃。

(2) 求余下 10 次测定结果的 $\bar{x}$ 及 s'

$$\bar{x}' = 40.15\% , s' = 0.033\%$$

将此时的最小值 40.10% 及最大值 40.20% 进行 G 检验:

$$G_{\text{计},1} = \frac{|x_1 - \bar{x}'|}{s'} = \frac{|40.10\% - 40.15\%|}{0.033\%} = 1.52$$

$$G_{\text{计},10} = \frac{|x_{10} - \bar{x}'|}{s'} = \frac{|40.20\% - 40.15\%|}{0.033\%} = 1.52$$

查 G 表, 当 $n = 10$, $p = 95\%$ 时, $G_{0.95} = 2.23$, 两个 $G_{\text{计}}$ 均小于 $G_{0.95} = 2.23$, 所以都应保留。因此, 上述 10 个测定数据的平均值应为 40.15%, 标准偏差为 0.033%。所以, 该碱灰式样中总碱量应按如下方法计算:

查 t 表, $n = 10$, $p = 95\%$ 时, $t = 2.26$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = \left(40.15 \pm \frac{0.033 \times 2.26}{\sqrt{10}} \right) \% = (40.15 \pm 0.02) \%$$

分析结果报告为: $w(\text{Na}_2\text{O}) = (40.15 \pm 0.02) \%$ 。

【例 2-4】 分析铁矿中铁含量, 得如下数据: 37.45%、37.20%、37.50%、37.30%、37.25%。计算此结果的平均值、平均偏差、标准偏差、变异系数。

【解】 平均值:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{37.45\% + 37.20\% + 37.50\% + 37.30\% + 37.25\%}{5} \\ &= 37.34\% \end{aligned}$$

各次测量偏差分别是:

$$\begin{aligned} d_1 &= +0.11\% , d_2 = -0.14\% , d_3 = +0.16\% , d_4 = -0.04\% , \\ d_5 &= -0.09\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{d} &= \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \left(\frac{0.11 + 0.14 + 0.16 + 0.04 + 0.09}{5} \right) \% \\ &= 0.11\% \end{aligned}$$