

高等医药院校药学主要课程复习指南丛书

一册在手，复习无忧
药学生不可错过的学习好帮手！

总主编 谭毓治

分析 化学

FENXI HUAXUE FUXI ZHINAN

复习指南

主编 温金莲

- 线条架构：形式新颖，便于记忆
- 学习要点：重点难点，一目了然
- 知识地图：全新设计，思路明晰
- 助记图表：提纲挈领，尽在掌握
- 精选习题：各类考点全包括

天津出版传媒集团



天津科技翻译出版有限公司

高等医药院校药学主要课程复习指南丛书

分析化学复习指南

主 编 温金莲

天津出版传媒集团



天津科技翻译出版有限公司

图书在版编目(CIP)数据

分析化学复习指南 / 温金莲主编. —天津:天津科技翻译出版有限公司, 2014. 1

(高等医药院校药学主要课程复习指南丛书)

ISBN 978-7-5433-3311-6

I. ①分… II. ①温… III. ①分析化学—医学院校—教学参考资料 IV. ①065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 242522 号

出 版: 天津科技翻译出版有限公司

出 版 人: 刘 庆

地 址: 天津市南开区白堤路 244 号

邮政编码: 300192

电 话: 022-87894896

传 真: 022-87895650

网 址: www.tsttpc.com

印 刷: 天津泰宇印务有限公司

发 行: 全国新华书店

版本记录: 787×1092 16 开本 17.5 印张 408 千字

2014 年 1 月第 1 版 2014 年 1 月第 1 次印刷

定价: 29.80 元

(如发现印装问题, 可与出版社调换)

《高等医药院校药学主要课程复习指南丛书》

编委会名单

总 主 编 谭毓治

编 委 (按姓名汉语拼音顺序排序)

陈传兵	高金波	关 丽	郭丽冰
李晓芳	平欲晖	戚雪勇	宋丽华
谭毓治	王 静	王秀珍	温金莲
易 军	张万金	张燕梅	周玖瑶

《分析化学复习指南》

编者名单

主 编 温金莲
编 者 (按姓名汉语拼音排序)
高金波(佳木斯大学)
郭丽冰(广东药学院)
胡 震(西安交通大学医学院)
龙 宁(广东药学院)
唐 睿(广东药学院)
温金莲(广东药学院)
张珍英(广东药学院)
钟 晨(广东药学院)
周 清(广东药学院)
朱明芳(广东药学院)

前 言

本书是为了帮助广大在校本科生、参加硕士研究生入学考试的考生以及职业药师考试的药学工作者掌握教材的基本知识、基本理论和基本技能,培养学生的科学思维方法和提高学生的理解能力而编写的。编写内容和章节顺序与普通高等教育“十二五”国家级规划教材《分析化学》(供药学类、中药学类专业)基本一致,可用作教学和学习辅助材料及学生考试参考书。

本书分 21 章和模拟试题,每章内容分内容提要、学习要点、经典习题和知识地图四大部分。第一部分是内容提要,简明扼要地概括本章的基本内容。第二部分是学习要点,主要以提纲、图表方式将药学本科教材《分析化学》中的基本知识、基本内容、基本理论进行高度概括和提炼,突出重点与难点,使复杂问题简单化、抽象问题直观化,进而提高学生们的学习效率,使其在最短的时间内能够较好地掌握分析化学的基本知识、基本内容、基本理论;同时穿插趣味知识,具有浓厚的科学趣味性,可扩大读者的视野,活跃读者的学习气氛。第三部分是经典习题,以全国高等医药院校规划教材本科教学大纲为依据,对相应的知识点出一些典型的习题并附习题答案;习题具有较强的代表性和针对性,并根据各章特点设立题型,包括最佳选择题、配伍选择题、多项选择题、填空题、判断题、问答题、计算题(或综合解析题),以适应不同程度读者的需求。第四部分是知识地图,把一章的主要内容列于图中,重点内容以“*”标出,帮助学生总结、归纳和记忆。本书后附模拟试题包括两套试题并附试题答案。

参加本书的编写人员有:佳木斯大学高金波、西安交通大学医学院胡震、广东药学院温金莲、郭丽冰、朱明芳、钟晨、唐睿、周清、张珍英、龙宁。参编者都是长期从事分析化学教学及科研工作的骨干教师,具有丰富的教学和科研工作经验。在本书的编写过程中,编者边教学边写作,认真研究和筛选各类题型。相信本书不仅对广大在校本科生学好《分析化学》有很大的帮助与指导作用,对参加硕士研究生入学考试的考生以及职业药师考试的药学工作者也有很好的帮助。

由于编者水平和时间有限,书中难免存在错误和疏漏,敬请各位读者海涵,恳请各位专家、同仁和读者批评、指正。

编 者

2013 年 10 月

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 误差及分析数据处理	(6)
第三章 滴定分析法概论	(22)
第四章 酸碱滴定法	(36)
第五章 配位滴定法	(55)
第六章 氧化还原滴定法	(75)
第七章 沉淀滴定法和重量分析法	(87)
第八章 电位法和永停滴定法	(101)
第九章 光谱分析法概论	(114)
第十章 紫外-可见分光光度法	(121)
第十一章 荧光分析法	(139)
第十二章 红外吸收光谱法	(148)
第十三章 原子吸收分光光度法	(162)
第十四章 核磁共振波谱法	(172)
第十五章 质谱法	(187)
第十六章 色谱分析法概论	(203)
第十七章 气相色谱法	(213)
第十八章 高效液相色谱法	(228)
第十九章 平面色谱法	(239)
第二十章 毛细管电泳法	(248)
第二十一章 色谱联用分析法	(255)
模拟试题(一)	(261)
模拟试题(二)	(267)

第一章 绪论

内容提要

本章内容包括:分析化学及其作用;分析化学的发展趋势;分析方法的分类;分析过程和步骤;分析化学的学习方法。

学习要点

1. 分析化学定义 研究物质组成、含量、结构与形态等化学信息的分析方法及相关理论的学科。

2. 分析化学的主要任务 采用各种方法和手段,获取分析数据,确定物质体系的化学组成,测定物质体系有关成分的含量,鉴定物质体系的结构和形态,解决关于物质体系及其性质的问题。

3. 分析化学的方法分类

- (1) 按任务分类:
 - ①定性分析:确定物质体系的组成;
 - ②定量分析:测定物质相关成分的含量;
 - ③结构分析:确定物质的分子结构或晶体结构;
 - ④形态分析:研究物质的价态、结合态、晶态等存在状态及其含量。
- (2) 按分析对象分类:
 - ①无机分析:鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成及测定相对含量。
 - ②有机分析:进行基团分析及结构分析,测定各组分的相对含量。
- (3) 按测量原理分类:
 - ①化学分析:以物质的化学反应为基础,按化学反应及计量关系进行定性、定量分析。
 - ②仪器分析:以物质的物理性质或物理化学性质为基础,通过测量物质的物理或物理化学参数,进行物质的定性、定量及结构分析。

提示

根据分析化学反应的现象和特征鉴定物质的化学成分,称化学定性分析;根据分析化学反应中试样与试剂用量,测定物质中各组分的相对含量,称化学定量分析。化学定量分析又分为滴定分析和重量分析。

化学分析所用仪器简单,结果准确,应用范围广。但只适用于常量分析,且灵敏度较低,分析速度较慢。

在仪器分析中,根据物质的某种物理性质,不经化学反应直接进行定性、定量、结构和形态分析的方法,称物理分析法;根据物质在化学变化中的某种物理性质,进行定性、定量、结构和形态分析的方法,称物理化学分析法。

仪器分析法具有灵敏、快速、准确,应用范围广,发展快的特点。

(4) 按试样用量分类:分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。

提示

分析方法按试样用量分类,各方法的用量范围如下:

常量分析	半微量分析	微量分析	超微量分析
试样质量	0.1g	0.01g	0.1mg
试液体积	10mL	1mL	0.01mL

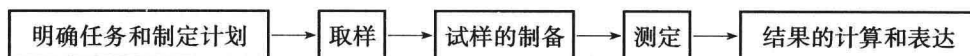
(5) 按试样中被测组分的含量分类:分为常量组分分析、微量组分分析、痕量组分分析。

提示

按试样中被测组分的含量分类,各方法的组分含量范围如下:

常量组分分析	微量组分分析	痕量组分分析
试样被测组分含量	1%	0.01%

4. 分析过程与步骤



5. 分析化学的学习方法

- (1) 掌握各类方法的基本理论、基本概念和基本计算方法及结果的计算与正确表达。
- (2) 牢固掌握各种实验技能,操作规范化,仪器测量原理。牢固树立“量”和“定量”的概念。
- (3) 学会查阅资料和文献,从中掌握所需的信息。

趣味知识

分析化学的起源可以追溯到古代炼丹、冶金对物质的纯度、成色的判断。由于工业革命纺织、印染、采矿、石油等产业的飞速发展,分析化学获得了前所未有的进步。16世纪,出现第一个使用天平的实验室,分析化学有了科学的内涵。19世纪,分析化学由化学定性手段与定量技术组成,只是一门技术。20世纪以来,分析化学经历三次巨大变革。20世纪初至30年代,建立了溶液四大平衡理论,分析化学成为一门科学。20世

纪 40~60 年代,分析化学从经典分析化学,发展到现代分析化学。从 20 世纪 70 年代末开始,生命科学、环境科学、材料科学等学科及社会发展对分析化学提出更高要求与挑战。计算机等其他学科的现代理论及技术的发展又为分析化学的发展创造良好条件,丰富了分析化学的内容,使分析化学有了飞速的发展。

经典习题

一、最佳选择题

- 以物质的化学反应为基础,按化学反应及计量关系进行定性、定量分析的方法称()。
A. 化学分析法 B. 常量分析法 C. 仪器分析法
D. 定性分析法 E. 结构分析法
- 以物质的物理性质或物理化学性质为基础,通过测量物质的物理或物理化学参数,进行物质的定性、定量及结构分析的方法称()。
A. 化学分析法 B. 常量分析法 C. 仪器分析法
D. 定性分析法 E. 结构分析法
- 按分析方法的测量原理分类,分析化学分()。
A. 化学分析与仪器分析
B. 常量分析与微量分析
C. 有机分析与无机分析
D. 定性分析与定量分析
E. 常量组分分析与微量组分分析

二、配伍选择题

[1~5]

- A. 定性分析 B. 定量分析 C. 结构分析 D. 形态分析 E. 化学分析

试判断下列方法属于

- 确定物质的分子结构或晶体结构()。
- 测定物质相关成分的含量()。
- 研究物质的价态、结合态、晶态等存在状态及其含量()。
- 确定物质体系的组成()
- 以物质的化学反应为基础,按化学反应及计量关系进行定性、定量分析()。

[6~10]

- A. 常量分析 B. 常量组分分析 C. 微量组分分析 D. 微量分析 E. 半微量分析

试判断下列方法属于

- 试样被测组分含量大于 1%()。
- 试样被测组分含量在 0.01%~1%()。
- 试样用量在 0.1~10mg()。

9. 试样用量大于 0.1g()。

10. 试样用量大于 10mL()。

[11~15]

A. 微量分析 B. 常量分析 C. 超微量分析 D. 痕量组分分析 E. 半微量分析

试判断下列方法属于

11. 试样被测组分含量小于 0.01%()。

12. 试样用量小于 0.1mg()。

13. 试样用量在 0.01~0.1g()。

14. 试样用量在 1~10mL()。

15. 试样用量在 0.01~1mL()。

三、多项选择题

1. 按测定原理分类,分析化学可分为()。

A. 化学分析法 B. 常量分析法 C. 仪器分析法
D. 定性分析法 E. 结构分析法

2. 按分析任务分类,分析化学可分为()。

A. 定性分析 B. 定量分析 C. 结构分析
D. 形态分析 E. 无机与有机分析

3. 按试样用量分类,分析化学可分为()。

A. 常量分析 B. 常量组分分析 C. 超微量分析
D. 微量分析 E. 半微量分析

4. 按试样中被测组分的含量分类,分析化学可分为()。

A. 常量组分分析 B. 半微量组分分析 C. 微量组分分析
D. 超微量组分分析 E. 痕量组分分析

参 考 答 案

一、最佳选择题

1. A 2. C 3. A

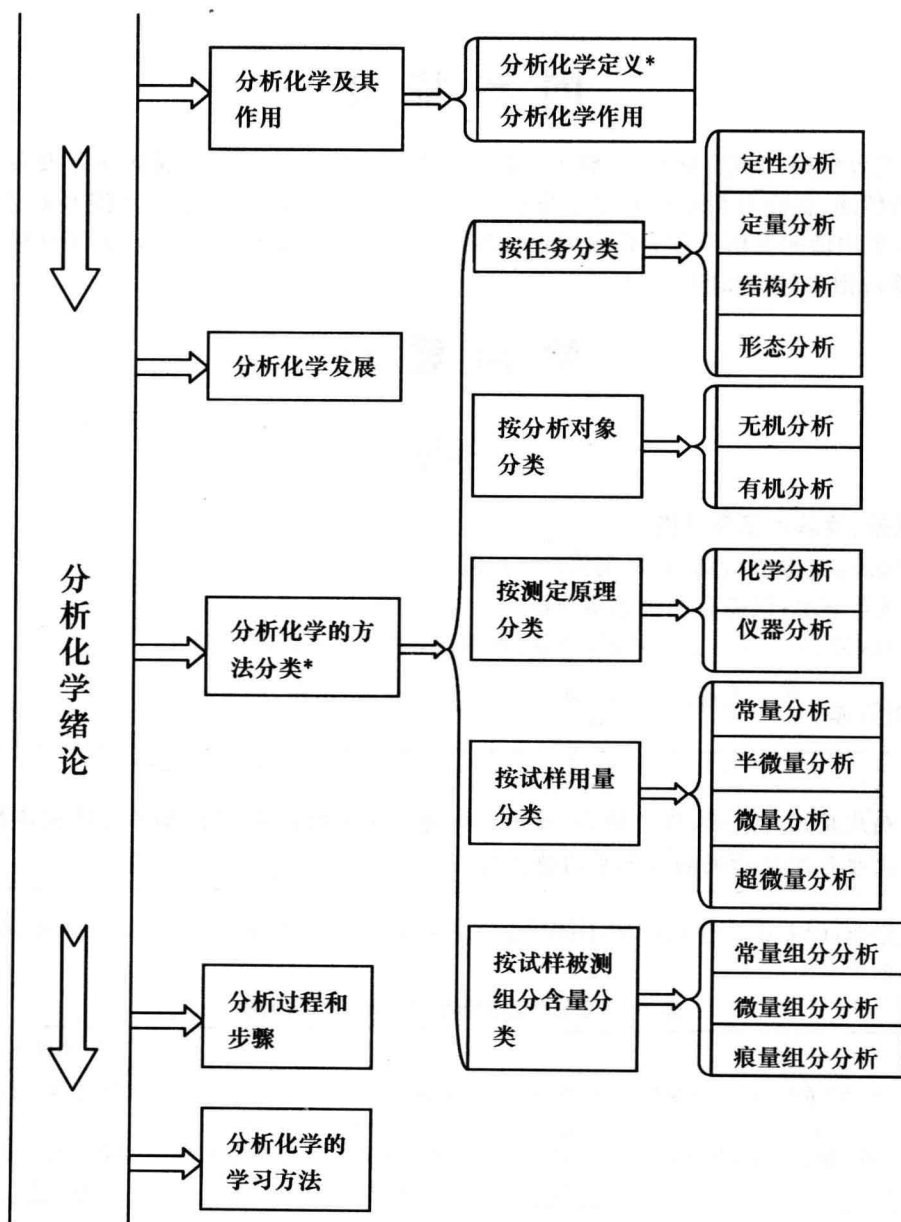
二、配伍选择题

[1~5] CBDAE [6~10] BCDAA [11~15] DCEEA

三、多项选择题

1. AC 2. ABCD 3. ACDE 4. ACE

知识地图



(温金莲)

第二章 误差及分析数据处理

内容提要

本章内容包括:误差、偏差、准确度、精密度及其关系;系统误差、偶然误差及其消除办法;误差的传递、提高分析结果准确度的方法,有效数字及其运算规则;偶然误差的正态分布与 t 分布,平均值的置信度和置信区间;可疑数据的取舍(Q 检验, G 检验),显著性检验(t 检验, F 检验);相关分析和回归分析。

学习要点

一、误差

1. 误差、误差表示及分类

(1) 误差:测得值与真值(真实值)的差值。

(2) 误差表示:误差有两种表示方法。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{绝对误差: } \delta = x - \mu \quad \text{可正,可负;有单位,单位与测量值相同} \\ \text{相对误差: } \frac{\delta}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad \text{可正,可负;但无单位} \end{array} \right.$$

提示

准确度用误差表示;误差越小,准确度越高。计算相对误差时,如果真实值不知道,可用多次平行测定结果的算术平均值代替。

(3) 分类:误差按产生的原因不同可分为系统误差和偶然误差(表 2-1)。系统误差的种类见表 2-2。

表 2-1 系统误差和偶然误差的特点与消除

名称	定义	特点	消除办法
系统误差	由固定的原因引起的误差	有固定的大小和固定的方向(单相性);可消除,重复实验时可重复出现	加校正值的方法
偶然误差	由不确定原因引起的误差	时大时小,时正时负,分布服从统计学规律,重复实验时不能重复出现,不能消除,但可减小	多次平行测量求平均值的方法

提示

有时系统误差和偶然误差没有严格的界限,无法分辨,在确定是系统误差还是偶然误差时,要以主要因素为主。

表 2-2 系统误差的分类

名 称	定 义	举 例
方法误差	由于不当的实验设计或方法选择所引起的误差	重量分析时,被测离子沉淀不完全 滴定时,指示剂的变色范围不在滴定突跃范围之内变色
仪器误差	由于实验仪器不准确使测量数据不正确引起的误差	使用未校准的仪器,使测定结果不准确 由于分析天平不等臂,使称量质量不正确
试剂误差	由于实验试剂不纯或不合格使测量结果不正确引起的误差	基准物质中含有杂质 蒸馏水或去离子水不合格
操作误差	由于操作者的主观原因在实验过程中所作的 不正确的判断引起的误差	操作者对滴定终点颜色的确定偏深或偏浅

2. 误差的传递规律 见表 2-3。

表 2-3 误差的传递规律

运算式	$R = x + y - z$	$R = \frac{x \cdot y}{z}$
系统误差	$\delta_R = \delta_x + \delta_y - \delta_z$	$\frac{\delta_R}{R} = \frac{\delta_x}{x} + \frac{\delta_y}{y} - \frac{\delta_z}{z}$
极差误差法	$ \Delta R = \Delta x + \Delta y + \Delta z $	$\frac{ \Delta R }{R} = \frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} + \frac{ \Delta z }{z}$
偶然误差	标准偏差法 $S_R^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$	$\left(\frac{S_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{S_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{S_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{S_z}{z}\right)^2$

提示

极差误差法是一种不乐观的估计方法,认为各步骤测量值的误差既是最大的,又是叠加的。

二、偏差

1. 偏差 指测量值与测量值的平均值的差值。

2. 偏差的表示与特点 见表 2-4。

表 2-4 偏差的表示与特点

名 称	计算公式	大小单位	特 点
绝对偏差	$d_i = x_i - \bar{x}$	可正,可负;有单位(与测量值的单位相同)	有几个测量值,就存在几个绝对偏差
平均偏差	$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i }{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i - \bar{x} }{n}$	均为正值,有单位(与测量值的单位相同)	无论有几个测量值只有一个平均偏差
相对平均偏差	$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$	均为正值,无单位	同上

(待续)

(续表)

名 称	计算公式	大小单位	特 点
标准偏差	$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	均为正值,有单位(与测量值的单位相同)	只有一个值,能突出较大偏差对结果影响的绝对程度
相对标准偏差	$RSD(\%) = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$	均为正值,无单位	能突出大偏差对结果影响的相对程度

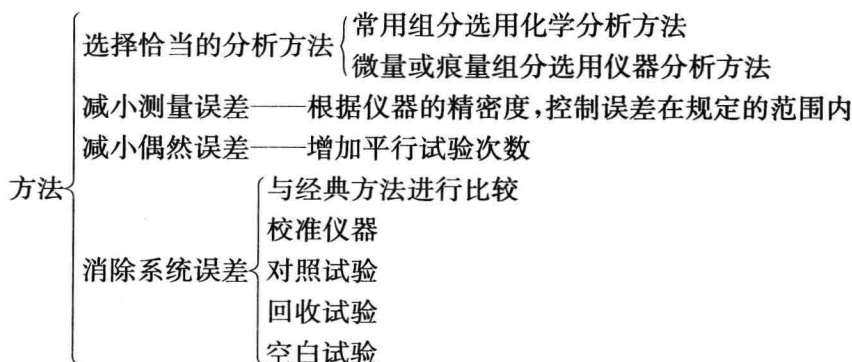
三、准确度与精密度的关系

准确度与精密度的关系见表 2-5。

表 2-5 准确度、精密度以及两者的关系

	准确度	精密度
概念	指测量值与真实值相接近的程度	指测量值之间相互接近的程度
表示方法	用误差表示	用偏差表示
代表	分析结果的正确性	分析结果的重现性
准确度与精密度的关系	精密度高是保证准确度高先决条件,精密度差时所得的结果是不可靠的;精密度高不能保证准确度高,因为存在系统误差;只有精密度和准确度都高的测量值才是可靠的。准确度高,要求精密度一定高;但精密度好,准确度不一定高;准确度反映了测量结果的正确性,精密度反映了测量结果的重现性	
重复性	在同样操作条件下,在较短时间间隔内,由同一分析人员对同一试样测定所得结果的接近程度	
中间精密度	在同一实验室内,由于某些试验条件改变,如时间、分析人员和仪器设备等对同一试样测定结果的接近程度	
重现性	在不同实验室之间,由于不同分析人员对同一试样测定结果的接近程度	

四、提高分析结果准确度的方法



消除系统误差的操作方法参见表 2-6。

表 2-6 消除系统误差的操作方法

试验名称	操作方法	说 明
对照试验	用已知含量(标准值)的标准试样,按所选的测定方法,以相同的实验条件和步骤进行分析的方法	该方法是检查分析过程中有无系统误差的最有效方法。可通过测得结果与标准值比较可知
回收试验	在几份相同的试样中加入适量不同量的被测组分的纯品或标准品,以相同试验条件和步骤进行测定,计算回收率	回收率越接近 100%,系统误差越小,准确度越高,用于检查方法带来的误差
空白试验	在不加试样的情况下,按测定试样相同的条件和步骤进行的分析实验	可直接测定出容器、试剂、溶剂的误差。此空白值不能很大
与经典方法比较	将所建立的方法与公认经典方法对同一试样进行测量并比较	可判断所建立方法的可行性

提示

(1) 用增加平行实验的次数来减免偶然误差的方法是在消除系统误差的前提下进行的。

(2) 计算回收率的公式:

$$\text{回收率}(\%) = \frac{\text{加入纯品后的测量值} - \text{加入前的测量值}}{\text{纯品加入量}} \times 100\%$$

回收率越接近 100%,系统误差越小,准确度越高,检查方法误差。

(3) 在化学分析试验中,测量误差的减免是在相对误差 $\leq 0.1\%$ 前提下,用分析天平称量物质的质量时, $m \geq 0.2\text{g}$;用滴定管移取溶液时, $V \geq 20\text{mL}$ 。

五、有效数字

1. 定义 是指在分析工作中实际上能测量得到的、有实际意义的数字。
2. 记录原则 只允许最后一位是欠准的数字,其误差是末位数的 ± 1 个单位。
3. 有效数字的位数确定

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \sim 9 \text{ 每一个数字都是一位有效数字} \\ \text{"0"} \left\{ \begin{array}{l} \text{数字前面的"0":都不是有效数字} \\ \text{数字中间的"0":都是有效数字} \end{array} \right. \\ \text{数字后面的"0"} \left\{ \begin{array}{l} \text{数字为小数时:都是有效数字} \\ \text{数字为整数时:不确定} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

提示

有效数字的位数确定的几种特殊情况

- (1) 对数情况:取决于小数部分的数字的位数,如 pH、 pK_a 等。
- (2) 非测定值:有无穷多位,如反应系数 $3, 1/2$, 换算系数 1000 等。
- (3) 常数:在计算时要几位取几位,如 π, e 等。

4. 有效数字的修约规则为“四舍,六入,五成双”

修约规则歌 { 四舍六入五考虑,五后非零皆进一;
五后皆零看前面,五前为奇则进一;
五前为偶则舍弃,分次修约不可以。
为使计算更准确,中途多留一位数。
误差修约要注意,切莫用它来修约;
修约误差需遵守,余数非零均进一。

举例 1: 0.37456, 0.37450, 0.37350 修约至三位有效数字为 0.375, 0.374, 0.374。

提示

误差、标准偏差的修约: 非零则进一。

举例 2: $S = 0.3714$, 修约为两位有效数字为 $S = 0.38$ 。

5. 有效数字的计算规则 见表 2-7。

表 2-7 有效数字的计算规则

名 称	计算规则	举 例
加减法	和或差有效数字位数的保留,应以小数点后有效数字位数最少的那个数据为依据	如: $0.8943 - 0.001 + 0.27 = 1.16$ 因 0.27 小数点后位数最少
乘除法	积或商有效数字位数的保留,决定于相对误差最大的那个数据	如: $0.121 \times 25.64 \times 1.0587 = 3.28$ 因 0.121 有效数字最少

提示

在计算过程中,首位数为 8 或 9 的数据多记一位有效数字。

六、偶然误差的正态分布与 t 分布

1. 正态分布和 t 分布 见表 2-8。

表 2-8 偶然误差的分布

分 布	适用条件	变 量	方 程	分布规律
正态分布	无穷测量次数	$u = \frac{x - \mu}{\sigma}$	$y = \phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}u^2}$	大误差出现的概率小,小误差出现的概率大,绝对值相等的正负误差出现的概率几乎相等
t 分布	有限测量次数	$t = \frac{x - \mu}{S}$	$y = \phi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}t^2}$	