



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材配套参考书



分析化学 (第七版) 学习指导

华东理工大学 四川大学 编

高等教育出版社



分析化学 (第七版) 学习指导

065
ZH7-7

ISBN 978-7-04-052755-1

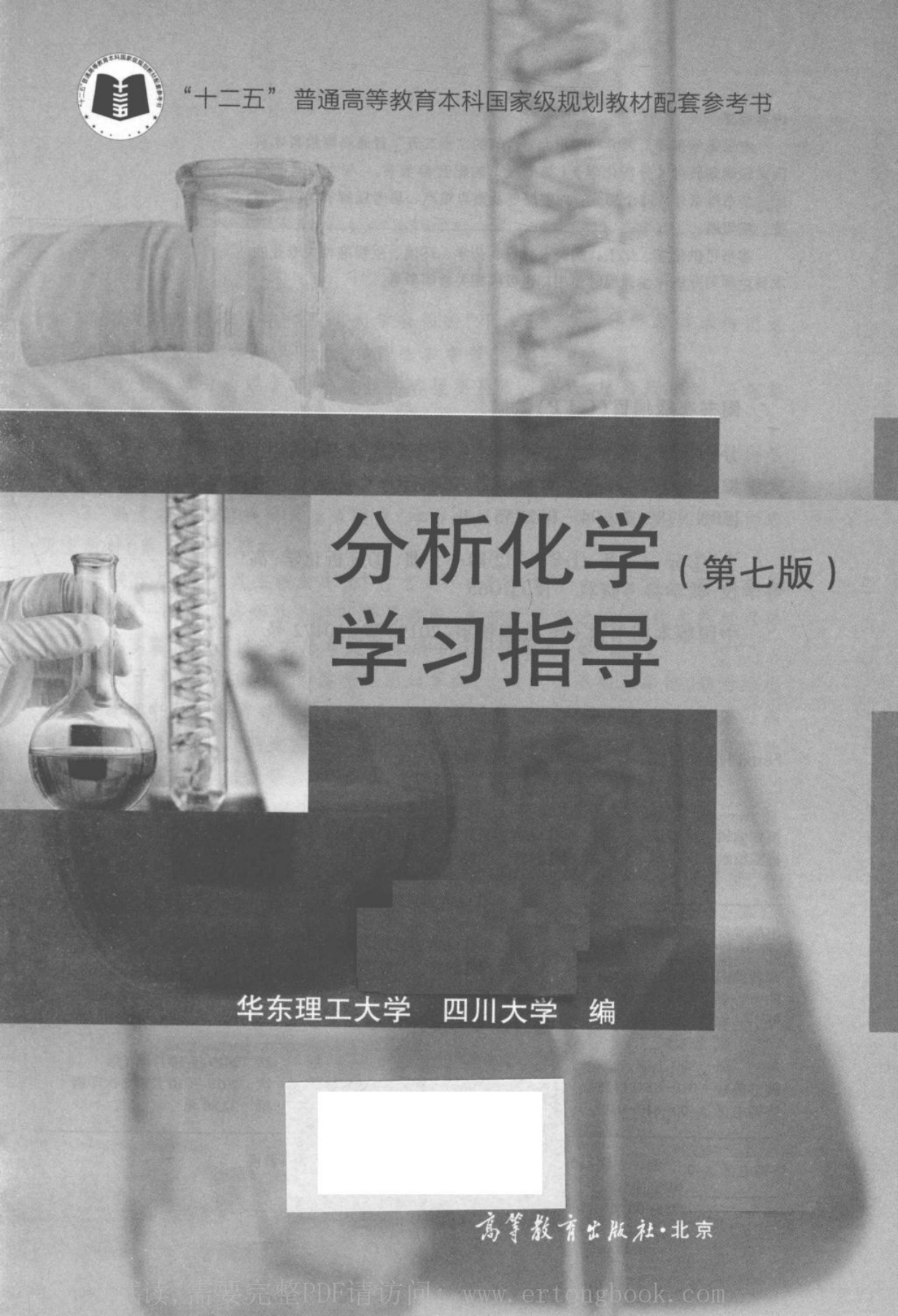


9 787040 527551 >

定价 32.80元



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材配套参考书



分析化学 (第七版) 学习指导

华东理工大学 四川大学 编



高等教育出版社·北京

欲购从速, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

内容提要

本书是华东理工大学和四川大学合编的“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材《分析化学》(第七版)的配套参考书。与主教材相呼应,全书每章分为四个部分:内容提要及重点难点、思考题解答、习题解答、练习题。

本书可供化学、化工、制药、材料、药学、环境、生物等相关专业的本科生学习分析化学课程时使用,也可供相关教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学(第七版)学习指导 / 华东理工大学, 四川大学编. --北京:高等教育出版社, 2019.10

ISBN 978-7-04-052755-1

I. ①分… II. ①华… ②四… III. ①分析化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 210172 号

Fenxi Huaxue(Di-qi Ban) Xuexi Zhidao

策划编辑 付春江
插图绘制 于博

责任编辑 鲍浩波
责任校对 胡美萍

封面设计 杨立新
责任印制 尤静

版式设计 张杰

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 涿州市京南印刷厂
开本 787mm×960mm 1/16
印张 17.5
字数 320千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2019年10月第1版
印 次 2019年10月第1次印刷
定 价 32.80元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 52755-00

前 言

本书是华东理工大学和四川大学合编的“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材《分析化学》(第七版)的配套参考书。

1. 全书每章分为四个部分,包括内容提要及重点难点、思考题解答、习题解答和练习题。

2. 各章的序号、思考题及习题的序号都与《分析化学》(第七版)教材的顺序相同,便于读者配套使用。为与主教材呼应,本书正文从第2章开始。

3. 关于各章内容提要及重点难点,本书未展开讲解,仅点到为止,详细内容见主教材(第14章内容略)。

4. 关于思考题,凡主教材中为“什么是……?”“何谓……?”“……可以分为哪几类?”“……应具备哪些条件?”等思考题,本书中不予讨论,查找主教材可得到定义或答案。不予讨论的思考题在本书中只出现题号,答“略”。

5. 关于习题,所有习题解答先列出计算式,计算式中不列入单位,最后给出答案。若有中间步骤需要计算出结果,一般有效数字位数多取一位。部分习题列出多种解题途径,以期提高学生思考能力。部分习题列出解题提示,如反应的化学计量关系、稀释倍数等。

6. 关于练习题,一般分为选择题、填空题、计算题和问答题。答案统一编排在书后。

7. 本书编写工作人员主要是主教材的参编人员和两校的一线授课教师,包括黄文辉(第2、6章)、胡坪(第11、13章)、梁冰(第8、9章)、苏克曼(第12章)、王燕(第5、7章)、张波(第3章)、赵怡(第4章)、朱晓帆(第10章)。全书由王燕和梁冰统稿。

编者

2019年4月

目 录

第 2 章 误差及分析数据的统计处理	1
§ 2-1 内容提要及重点难点	1
一、定量分析中的误差	1
二、分析结果的数据处理	3
三、有效数字及其运算规则	4
四、标准曲线的回归分析	5
§ 2-2 思考题解答	5
§ 2-3 习题解答	7
§ 2-4 练习题	13

第 3 章 滴定分析	16
§ 3-1 内容提要及重点难点	16
一、基本概念	16
二、滴定分析法的分类与滴定反应的条件	16
三、标准溶液	17
四、标准溶液浓度表示方法	17
五、滴定分析结果的计算	18
§ 3-2 思考题解答	18
§ 3-3 习题解答	19
§ 3-4 练习题	25

第 4 章 酸碱滴定法	28
§ 4-1 内容提要及重点难点	28
一、酸碱平衡的理论基础	28
二、分布曲线	29
三、酸碱溶液 pH 的计算	29
四、酸碱滴定终点的指示方法	31
五、酸碱滴定曲线	32

六、酸碱滴定法的应用	34
七、酸碱标准溶液的配制和标定	35
八、酸碱滴定法结果计算	35
§ 4-2 思考题解答	36
§ 4-3 习题解答	47
§ 4-4 练习题	71
<hr/>	
第 5 章 配位滴定法	75
§ 5-1 内容提要及重点难点	75
一、EDTA 与金属离子的配合物及其稳定性	75
二、外界条件对 EDTA 与金属离子配合物稳定性的影响	76
三、滴定曲线	78
四、金属指示剂	79
五、混合离子的分别滴定	80
六、配位滴定的方式	80
§ 5-2 思考题解答	81
§ 5-3 习题解答	86
§ 5-4 练习题	93
<hr/>	
第 6 章 氧化还原滴定法	97
§ 6-1 内容提要及重点难点	97
一、氧化还原反应平衡	97
二、氧化还原反应的速率	98
三、氧化还原滴定过程及终点的确定	98
四、氧化还原滴定中的预处理	99
五、氧化还原滴定法的应用	99
六、氧化还原滴定结果的计算	100
§ 6-2 思考题解答	100
§ 6-3 习题解答	104
§ 6-4 练习题	128
<hr/>	
第 7 章 重量分析法和沉淀滴定法	132
§ 7-1 内容提要及重点难点	132
一、重量分析法概述	132

二、重量分析对沉淀的要求	132
三、沉淀的完全程度与影响沉淀溶解度的因素	133
四、影响沉淀纯度的因素	134
五、沉淀的形成和沉淀的条件	134
六、重量分析结果的计算	135
七、沉淀滴定法	136
§ 7-2 思考题解答	137
§ 7-3 习题解答	140
§ 7-4 练习题	150
<hr/>	
第 8 章 电位分析法	154
§ 8-1 内容提要及重点难点	154
一、pH 玻璃电极及溶液 pH 的测定	154
二、氟离子选择性电极及 $a_{\text{F}^-}(c_{\text{F}^-})$ 的测定	155
三、离子选择性电极的性能参数	155
四、电位测定法和电位滴定法	156
§ 8-2 思考题解答	156
§ 8-3 习题解答	160
§ 8-4 练习题	170
<hr/>	
第 9 章 吸光光度法	174
§ 9-1 内容提要及重点难点	174
一、物质对光的选择性吸收	174
二、光吸收的基本定律——朗伯-比尔定律	174
三、偏离朗伯-比尔定律的原因	174
四、分光光度计及其基本部件	175
五、显色反应及显色条件的选择	175
六、吸光度测量条件的选择	176
七、吸光光度法的应用	177
八、紫外吸收光谱法简介	178
九、分子发光分析法简介	179
§ 9-2 思考题解答	180
§ 9-3 习题解答	183
§ 9-4 练习题	191

第 10 章 原子吸收光谱法	196
§ 10-1 内容提要及重点难点	196
一、基本概念	196
二、基本内容	198
§ 10-2 思考题解答	201
§ 10-3 习题解答	203
§ 10-4 练习题	206
<hr/>	
第 11 章 气相色谱法和高效液相色谱法	210
§ 11-1 内容提要及重点难点	210
一、色谱分析理论基础	210
二、色谱定性和定量方法	212
三、气相色谱分析法	213
四、高效液相色谱分析法	215
§ 11-2 思考题解答	216
§ 11-3 习题解答	222
§ 11-4 练习题	228
<hr/>	
第 12 章 波谱分析法简介	232
§ 12-1 内容提要及重点难点	232
一、红外光谱	232
二、核磁共振波谱	233
三、有机质谱	234
四、波谱的综合应用	234
§ 12-2 思考题解答	235
§ 12-3 习题解答	236
§ 12-4 练习题	238
<hr/>	
第 13 章 分析化学中的分离与富集方法	241
§ 13-1 内容提要及重点难点	241
一、概述	241
二、沉淀分离法	241
三、溶剂萃取分离法	242
四、色谱分离法	242

五、电泳分离法·····	244
§ 13-2 思考题解答·····	244
§ 13-3 习题解答·····	247
§ 13-4 练习题·····	250

附录 练习题参考答案 ·····	254
第 2 章·····	254
第 3 章·····	255
第 4 章·····	256
第 5 章·····	258
第 6 章·····	259
第 7 章·····	260
第 8 章·····	261
第 9 章·····	262
第 10 章·····	264
第 11 章·····	265
第 12 章·····	267
第 13 章·····	268

第 2 章 误差及分析数据的统计处理

§ 2-1 内容提要及重点难点

定量分析的任务是准确测定组分在试样中的含量。而在测定过程中,误差是客观存在的。我们应该了解分析过程中误差产生的原因及其出现的规律,采取相应措施,尽可能使误差减小。另一方面需要对测试数据进行正确的统计处理,以获得最可靠的数据信息。

一、定量分析中的误差

基本概念

(1) 真值(μ) 在观测的瞬时条件下,产品、过程或体系质量特性的确切数值。实际工作中,真值无法获得,人们常用纯物质的理论值、国家提供的标准参考物质证书上给出的数值或校正系统误差后多次测定结果的平均值当作真值。

(2) 误差(E) 测定值与真值之间的差值,可用绝对误差和相对误差来表示。

(3) 偏差(d_i) 个别测定结果 x_i 与几次测定结果的平均值 \bar{x} 之间的差值,偏差有正有负。

偏差的大小可用平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、相对标准偏差或变异系数来表示。

平均偏差(\bar{d}):各测量值偏差的绝对值的平均值。

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|$$

相对平均偏差(\bar{d}_r):平均偏差与平均值的比值。

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

标准偏差(s):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

相对标准偏差以 s_r 表示:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

s_r 如以百分率表示又称为变异系数 CV 。

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

在偏差的表示中,用标准偏差或相对标准偏差更合理,用平均偏差有时不能反映真实情况。

(4) 准确度 测定平均值与真值接近的程度,常用误差大小来表示。误差小,准确度高。

(5) 精密度 在确定条件下,将测试方法实施多次,求出所得结果之间的一致程度。精密度的高低常用偏差表示,或用重复性与再现性表示。

重复性(r):同一操作者,在相同条件下,获得一系列结果之间的一致程度。

$$r = 2\sqrt{2}s \quad (\text{式中 } s \text{ 指标准偏差})$$

再现性(R):不同的操作者,在不同条件下,用相同方法获得的单个结果之间的一致程度。

$$R = 2\sqrt{2}s_R \quad [s_R \text{ 按教材式(2-12)计算}]$$

精密度高,不一定准确度高。如无系统误差存在,则精密度高,准确度高。要保证分析结果有较高的准确度,必须要求首先达到一定的精密度。

(6) 系统误差 由于方法不够完善、试剂纯度不够、测量仪器本身缺陷、操作人员操作不当等原因造成的误差。系统误差具有重复性、单向性、其大小可以测定等性质。系统误差可采用选择标准方法或进行试剂的提纯和使用校正值等办法加以消除。是否存在系统误差,常常通过回收试验来确定。

(7) 随机误差 由一些无法控制的不确定因素所引起的,如环境温度、湿

度、电压及仪器性能的微小变化等造成的误差。这类误差值大小、方向不确定,但当测定次数足够多时,随机误差的分布服从正态分布。

在分析测试中,测定次数是有限的,有限次测定的随机误差的分布服从 t 分布。

(8) 公差 生产部门对于分析结果允许误差的一种表示方法。如果分析结果超出允许的公差范围,该项分析工作应该重做或判定该试样测定参数不符合要求。

(9) 误差的传递 分析过程中,各步骤测定值的误差将传递到最后的結果中。系统误差和随机误差的传递方式不同。对于误差的传递,一般不需要严格运算,只要估计过程中可能出现的最大误差,并加以控制。

二、分析结果的数据处理

分析工作者获得了一系列数据后,需要对这些数据进行处理,如对离群值或极值是保留还是该弃去,测得的平均值与真值或标准值的差异是否合理,相同方法测得的两组数据或用两种不同方法对同一试样测得的两组数据间的差异是否在允许的范围内,都应做出判断,不能随意舍弃。

1. 可疑数据的取舍

(1) Grubbs 检验法

步骤:将测定值由小到大排列,其中 x_1 或 x_n 可疑,计算 n 个测定值的平均值 \bar{x} 及标准偏差 s 。

需要判断 x_1 ,按 $G_{\text{计算}} = \frac{\bar{x} - x_1}{s}$ 计算;

需要判断 x_n ,按 $G_{\text{计算}} = \frac{x_n - \bar{x}}{s}$ 计算。

若 $G_{\text{计算}} > G_{\text{表}}$,则 x_1 或 x_n 应弃去。

此法计算过程中,使用了 \bar{x} 及 s ,故判断的准确性较高。

(2) Q 值检验法

步骤:将测定值由小到大排列。

当 x_1 可疑时,用 $Q_{\text{计算}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$ 计算;

当 x_n 可疑时,用 $Q_{\text{计算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$ 计算。

若 $Q_{\text{计算}} > Q_{\text{表}}$,则可疑值弃去。

Q 值检验法计算方便,但在统计上可能保留离群较远的值。判断可疑值用

Grubbs 检验法更好。

2. 平均值与标准值的比较

检查方法是否存在系统误差,判断方法的准确度,使用 t 检验法。

用 $t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n}$ 计算 t 值。

若 $t_{\text{计算}} > t_{\text{表}}$, 则 \bar{x} 与已知值 μ 有显著差别,被检验的方法存在系统误差。

若 $t_{\text{计算}} \leq t_{\text{表}}$, 可认为 \bar{x} 与 μ 之差是随机误差引起的正常差异。

3. 两个平均值的比较

当需要对两个分析人员测定相同试样所得结果进行评价,或需检查两种方法是否存在显著性差异,即是否有系统误差存在时,可选用 t 检验法进行判断。这里首先要求这两个平均值通过方差比检验表明二者之间精密度没有大的差别,否则不能用 t 检验法进行判断。

方差比检验 (F 检验):

$$F = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2}$$

式中 $s_{\text{大}}$ 和 $s_{\text{小}}$ 分别代表两组数据中标准偏差大的数值和小的数值。若 $F_{\text{计算}} < F_{\text{表}}$, 则可用 t 检验法判断两个平均值是否存在显著性差异。

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{合}}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$s_{\text{合}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

若 $t_{\text{计算}} > t_{\text{表}}$, 说明两个平均值存在显著性差异。

三、有效数字及其运算规则

1. 有效数字规则

有效数字是指最高位数字不为零的实际能测量的数字,有效数字通常保留的最后一位数字是不确定的(称为可疑数字)。有效数字反映测量的精确程度。

在测量科学中还有一类数字,如一些常数、倍数,系非测定值,它们的有效数字位数可看作无限多位,按计算式中需要而定。

pH、pM、lgK 等有效数字位数,按照对数的位数与真数的有效数字位数相等,对数的首数相当于真数的指数的原则来定。例如 $[H^+] = 6.3 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH =

11.20,不能写成 $\text{pH}=11.2$ 。

2. 修约规则

计算中,多余数字的修约按“四舍六入五留双”方法,即当多余尾数 ≤ 4 时舍去尾数,多余尾数 ≥ 6 时进位。尾数是5时分两种情况,5后数字不为0,一律进位,5后无数或为0,采用5前是奇数则将5进位,5前是偶数则把5舍弃,简称“奇进偶舍”的方法。修约数字时要一次修约到位。

3. 运算规则

加减法:运算结果的有效数字位数取决于这些数据中绝对误差最大者。

乘除法:运算结果的有效数字位数取决于这些数据中相对误差最大者。

运算时,先修约再运算或最后再修约,两种情况下得到的结果数值有时不一样。为避免出现此情况,可在运算过程中采用安全数字的方法,即将参与运算的各数的有效数字位数修约到比该数应有的有效数字位数多一位,然后再进行运算。

四、标准曲线的回归分析

在分析化学中,经常见到的相关变量如浓度与吸光度、浓度与电位、浓度与峰面积等二者之间的关系常用标准曲线或用代表此标准曲线的回归方程表示,用得最多的是直线方程 $y=a+bx$,式中 x 为自变量, y 为因变量。根据实验数据计算出 a 和 b ,则求得回归方程。此方程是否反映 x 、 y 之间有密切的相关程度,必须经过相关系数 r 的检验,如检验合格,则可利用此方程计算待测物的浓度或含量,这样获得的数据误差最小。

§ 2-2 思考题解答

1. 准确度和精密度,误差和偏差有何区别与联系?

答:略

2. 下列情况分别引起什么误差?如果是系统误差,应如何消除?

(1) 砝码被腐蚀;

(2) 天平两臂不等长;

(3) 容量瓶和吸管不配套;

(4) 重量分析中杂质被共沉淀;

(5) 天平称量时最后一位读数估计不准;

(6) 以含量为99%的邻苯二甲酸氢钾作基准物质标定碱溶液。

答：(1) 引起系统误差，消除方法是更换砝码或进行砝码校正，使用校正正值。

(2) 引起系统误差，建议使用质量合格的天平或使用校正值。

(3) 引起系统误差，应该做容量瓶和吸管的相对校正，在容量瓶上做标记，吸管和容量瓶配对使用。

(4) 系统误差，应另选方法。

(5) 随机误差。

(6) 系统误差，应该使用合格的基准物质进行标定或提纯基准物质。

3. 用标准偏差和算术平均偏差表示结果，哪一种更合理？

答：用标准偏差更合理，因为计算标准偏差时，使用了平均值，并将单次测定的偏差进行平方，能将较大的偏差显著地表现出来。

4. 如何减少随机误差？如何减少系统误差？

答：随机误差难以找到具体形成原因，难以测量它的确切数值。在实验中尽量按操作规程操作，保持实验条件一致，可减少随机误差。

减少系统误差的方法：尽量选用标准方法避免方法误差；对仪器、试剂进行校正或提纯，或使用高一级纯度的试剂；各操作步骤要求规范。

5. 某铁矿石中含铁 39.16%，若甲的分析结果为 39.12%，39.15% 和 39.18%，乙的分析结果为 39.19%，39.24% 和 39.28%。试比较甲、乙两人分析结果的准确度和精密度。

答： $\bar{x}_{甲} = 39.15\%$ ， $\bar{x}_{乙} = 39.24\%$ 。

与已知值 39.16% 比较， $\bar{x}_{甲}$ 误差小，准确度高。

$$s_{甲} = \sqrt{\frac{(39.15-39.12)^2 + (39.15-39.15)^2 + (39.15-39.18)^2}{3-1}} \% = 0.030\%$$

$$s_{乙} = \sqrt{\frac{(39.24-39.19)^2 + (39.24-39.24)^2 + (39.24-39.28)^2}{3-1}} \% = 0.045\%$$

表明甲的精密度高。

6. 甲、乙两人同时分析一矿物中的含硫量。每次取样 3.5 g，分析结果分别报告为

甲：0.042%，0.041%

乙：0.04199%，0.04201%

哪一份报告是合理的？为什么？

答：甲的报告合理，因为称样数据为两位有效数字，计算结果按有效数字运算规则，也只能报出两位有效数字。

§ 2-3 习题解答

1. 已知分析天平能称准至 ± 0.1 mg, 要使试样的称量误差不大于 $\pm 0.1\%$, 则至少要称取试样多少克?

解: 两次称量读数最大误差为 ± 0.2 mg, 故

$$\frac{0.2 \times 10^{-3} \text{ g}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = 0.1\%$$

$$m_{\text{样}} = 0.2 \text{ g}$$

2. 某试样经分析测得含锰质量分数为 41.24%, 41.27%, 41.23%, 41.26%。求分析结果的平均偏差、标准偏差和变异系数。

解: $\bar{x} = 41.25\%$

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^4 |x - \bar{x}|}{n} = \frac{1}{4} (0.01\% + 0.02\% + 0.02\% + 0.01\%)$$

$$= 0.015\%$$

$$\text{标准偏差 } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^4 (x - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{(0.01\%)^2 + (0.02\%)^2 + (0.02\%)^2 + (0.01\%)^2}{4 - 1}}$$

$$= 0.018\%$$

$$\text{变异系数 } CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.018}{41.25} \times 100\% = 0.044\%$$

3. 某矿石中钨的质量分数测定结果为 20.39%, 20.41%, 20.43%。计算标准偏差 s 及置信度为 95% 时平均值的置信区间。

解: $\bar{x} = 20.41\%$

$$s = \sqrt{\frac{(0.02\%)^2 + (0.02\%)^2}{3 - 1}} = 0.02\%$$

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

查 t 值表, $P = 95\%$, $n = 3$ 时, $t_{\text{表}} = 4.303$ 。

$$\mu = \left(20.41 \pm 4.303 \times \frac{0.02}{\sqrt{3}} \right) \% = (20.41 \pm 0.05) \%$$