

普通高等教育“十五”国家级规划教材

分析化学习题集

孙毓庆 主编

胡育筑 李章万 副主编

北 京

内 容 简 介

本书为《普通高等教育“十五”国家级规划教材》之一。

本书内容包括:误差与分析数据处理习题 1 章、化学定量分析法习题 5 章、仪器分析法习题 11 章及模拟试题 12 套。每章含内容提要(基本概念、主要计算公式、要点与难点),例题和习题(思考题、选择题及计算题)等内容。本书比一般的分析化学习题书增加了“综合光谱解析”习题及模拟试题。综合光谱解析利于融会贯通各种光谱在综合光谱解析中的联系与作用。模拟试题含化学分析、仪器分析及综合试题各 4 套,利于期末或年终自我检查学习用。本书多数习题具有较详细的题解,以便于自学。为了使本书能具有相对的独立性,附录中收录了与习题有关的附表。

本书题量大、题型多、题解详、涵盖面广。

本书可用作药学类、化学类及化工类专业分析化学教学用书,也可供相关专业教学人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学习题集 / 孙毓庆主编. —北京:科学出版社,2004

普通高等教育“十五”国家级规划教材

ISBN 7-03-013247-5

I. 分… II. 孙… III. 分析化学-高等学校-习题 IV. 0 65-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 038898 号

责任编辑:杨向萍 吴伶伶 / 责任校对:包志虹

责任印制:安春生 / 封面设计:陈 敬

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004 年 8 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2004 年 8 月第一次印刷 印张:31 3/4

印数:1—3 000 字数:618 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

《分析化学习题集》编委会

主 编 孙毓庆

副主编 胡育筑 李章万

编 委 (以姓氏笔画为序)

付春梅 (四川大学)

孙国祥 (沈阳药科大学)

孙毓庆 (沈阳药科大学)

李章万 (四川大学)

杜迎翔 (中国药科大学)

严拯宇 (中国药科大学)

邸 欣 (沈阳药科大学)

何 华 (中国药科大学)

汪学昭 (第二军医大学)

胡育筑 (中国药科大学)

郝小燕 (贵州医科大学)

赵怀清 (沈阳药科大学)

徐春祥 (哈尔滨医科大学)

前 言

《普通高等教育“十五”国家级规划教材》之《分析化学习题集》是《分析化学》(孙毓庆, 2004, 科学出版社)的配套教材。分析化学系列教材由《分析化学》、《仪器分析选论》、《分析化学简明教程》、《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》等组成。

分析化学是一门理论性与实践性很强的课程, 为配合药学及化学类专业分析化学教学和培养学生的自学能力与动手能力的需要, 作者编写了本书。

本书是为了培养学生的自学能力与启发独立思考能力及补充教材的某些不足而编写的。

本书内容包括: 误差与分析数据处理习题 1 章、化学定量分析法习题 5 章、仪器分析法习题 11 章及模拟试题 12 套。

每章首先介绍本章需要掌握、熟悉与了解的内容; 基本概念、主要计算公式、要点与难点及例题, 作为复习分析化学及解题时参考。习题类型含思考题、选择题及计算题等。题量超过《分析化学》中的习题量 1 倍以上, 使学有余力的学生有题可做。除例题有详细的题解外, 各习题的答案都包含较详细的解题过程。

本书增加了“综合光谱解析”一章。这是因为在《分析化学》教材中, 虽然介绍了紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、核磁共振波谱法及质谱法的内容, 但受篇幅及教学要求所限, 不能介绍综合光谱解析的内容, 妨碍了四大光谱融会贯通在光谱解析中的联系与作用。因此, 本书增加了综合光谱解析的内容。由于 $^{13}\text{C-NMR}$ 的迅速发展和在光谱解析中的重要地位, 本书也增加了这方面的例题与习题, 以扩大学生的知识面。

为了便于自学, 本书还增加了模拟试题 12 套, 包含化学分析模拟试题 4 套、仪器分析模拟试题 4 套及综合模拟试题 4 套。这些试题精选于各编写单位期末或年终的考试题目。为了使本书能具有相对的独立性, 附录中收载了与习题有关的附表。

本书汇集了中国药科大学、四川大学华西药学院、第二军医大学、哈尔滨医科大学、贵州医科大学及沈阳药科大学多年的分析化学的教学经验, 并在孙毓庆主编的原《分析化学习题集》的基础上改编及充实新内容而成。

本书由孙毓庆(主编)、胡育筑(副主编)、李章万(副主编)、付春梅、孙国祥、杜迎翔、邱欣、何华、汪学昭、严拯宇、郝小燕、赵怀清、徐春祥等同志共同编写而成。编写过程中获得了编写单位有关同志的大力支持, 一并致谢。

由于本书包含了较多的新内容, 错误与不当之处在所难免, 恳请读者批评指正。

孙毓庆

2004 年 6 月

符号及缩写

A	absorbance; area	吸光度; 面积
AAS	atomic absorption spectroscopy	原子吸收分光光度法
A _r	relative atomic mass	相对原子质量
AR	analytical reagent	分析(纯)试剂
a	activity	活度
[B]	equilibrium concentration of specie B	型体 B 的平衡浓度
CE	capillary electrophoresis	毛细管电泳
c _B	analytical concentration of substance B	物质 B 的分析浓度
D	distribution ratio; diffusion coefficient	分配比; 扩散系数
d	diameter; mean deviation	直径; 平均偏差
E	extraction rate; electromotive force	萃取率; 电动势
E	absorptivity	吸光系数
EBT	eriochrome blank T	铬黑 T
ECD	electron capture detector	电子俘获检测器
EDTA	ethylenediamine tetraacetic acid	乙二胺四乙酸
e	electron	电子
ep	end point	终点
F	fluorescence intensity; stoichiometric factor	荧光强度; 化学因数(换算因数)
FID	flame-ionization detector	氢火焰离子化检测器
f	degree of freedom; activity coefficient	自由度; 活度系数
f _s	symmetry factor	对称因子
GC	gas chromatography	气相色谱法
GR	guaranteed reagent	保证(纯)试剂
H	plate height; magnetic field	理论塔板高度; 磁场强度
HPLC	high-performance liquid chromatography	高效液相色谱法
I	ionic strength; electric current; luminous intensity	离子强度; 电流; 光强度
IEC	ion exchange chromatography	离子交换色谱
In	indicator	指示剂
ISE	ion selective electrode	离子选择电极
K	equilibrium constant	平衡常数
K'	conditional equilibrium constant; conditional formation constant	条件平衡常数; 条件稳定常数
K _a	acid dissociation constant	酸电离常数

K_{sp}	solubility product	溶度积常数
K_t	titration constant	滴定常数
$K_{X,Y}$	potentiometric selectivity coefficient	电位选择性系数
$K_{稳}$	formation constants	络合稳定常数
k	capacity factor	容量因子
log	logarithm	对数
M	molar mass	摩尔质量
MS	mass spectrometry	质谱
m_B	mass of substance B	物质 B 的质量
mol	mole	摩尔
m/z	mass-to-charge ratio	质荷比
NMR	nuclear magnetic resonance	核磁共振
n	amount of substance; sample capacity; theoretical plate	物质的量; 样本容量; 理论塔板数
Ox	oxidation state	氧化形
P	probability; confidence level	概率; 置信水平
R_s 或 R	resolution	分离度; 分辨率
Red	reduced state	还原形
RSD	relative standard deviation	相对标准偏差
S	sample weight; standard deviation; solubility; transformation coefficient	试样质量; 标准偏差; 溶解度; 转换系数
sp	stoichiometric point	化学计量点
T	thermodynamic temperature; transmittance	热力学温度; 透射比
TCD	thermal conductivity detector	热导池检测器
TE	error of titration end	滴定终点误差
TISAB	total ion strength adjustment buffer	总离子强度调节剂
TLC	thin layer chromatography	薄层色谱法
t	time; student distribution	时间; t 分布
t_R	retention time	保留时间
UV-vis	ultraviolet and visible spectrophotometry	紫外-可见分光光度法
u	linear velocity	线速度
V	volt; volume	电压; 体积
w	mass fraction	质量分数
W	peak width	峰宽
$W_{1/2}$	peak width at half height	半峰宽
XO	xylene orange	二甲酚橙
$\bar{X}$	mean (average)	平均值

α	side reaction coefficient; buffer capacity; significance level	副反应系数;缓冲容量;显著性水平
β	cumulative stability constant	累积稳定常数
γ	correlation coefficient; magnetic ratio	相关系数;磁旋比
δ	distribution fraction; population mean deviation; chemical shift	分布系数;总体平均偏差;化学位移
ε	molar absorption absorptivity	摩尔吸光系数
λ	wavelength	波长
μ	population mean	总体均值
σ	population standard deviation; shielding constant; wavenumber	总体标准偏差;屏蔽常数;波数
τ	fluorescence life time	荧光寿命
ϕ	fluorescence efficiency	荧光效率
ϕ°	standard electrode potential	标准电极电位
ϕ'°	conditional electrode potential	条件电位

目 录

前言

符号及缩写

第 1 章 误差和分析数据处理	1
一、内容提要	1
(一) 基本概念	1
(二) 主要计算公式	2
(三) 要点与难点	4
二、例题	6
三、习题	9
(一) 思考题	9
(二) 选择题	10
(三) 计算题	12
第 2 章 滴定分析法概论	16
一、内容提要	16
(一) 基本概念	16
(二) 主要计算公式	17
(三) 要点与难点	18
二、例题	18
三、习题	21
(一) 思考题	21
(二) 选择题	22
(三) 计算题	23
第 3 章 酸碱滴定法	26
一、内容提要	26
(一) 基本概念	26
(二) 主要计算公式	27
(三) 要点与难点	29
二、例题	30
三、习题	33
(一) 思考题	33

(二) 选择题	38
(三) 计算题	44
第 4 章 络合滴定法	51
一、内容提要	51
(一) 基本概念	51
(二) 主要计算公式	52
(三) 要点与难点	53
二、例题	53
三、习题	55
(一) 思考题	55
(二) 选择题	56
(三) 计算题	59
第 5 章 氧化还原滴定法	65
一、内容提要	65
(一) 基本概念	65
(二) 主要计算公式	65
(三) 要点与难点	67
二、例题	67
三、习题	70
(一) 思考题	70
(二) 选择题	71
(三) 计算题	75
第 6 章 沉淀滴定法和重量分析法	79
一、内容提要	79
(一) 基本概念	79
(二) 主要计算公式	80
(三) 要点与难点	80
二、例题	81
三、习题	83
(一) 思考题	83
(二) 选择题	83
(三) 计算题	83
第 7 章 电位法和永停滴定法	88
一、内容提要	88
(一) 基本概念	88

(二) 主要计算公式	89
(三) 要点与难点	90
二、例题	91
三、习题	95
(一) 思考题	95
(二) 选择题	96
(三) 计算题	99
第 8 章 紫外-可见分光光度法	105
一、内容提要	105
(一) 基本概念	105
(二) 主要计算公式	106
(三) 要点与难点	107
二、例题	111
三、习题	114
(一) 思考题	114
(二) 选择题	115
(三) 计算题	117
第 9 章 荧光分析法	123
一、内容提要	123
(一) 基本概念	123
(二) 主要计算公式	124
(三) 要点与难点	124
二、例题	124
三、习题	125
(一) 思考题	125
(二) 选择题	126
(三) 计算题与设计题	128
第 10 章 红外分光光度法	130
一、内容提要	130
(一) 基本概念	130
(二) 主要计算公式	131
(三) 要点与难点	131
二、例题(典型光谱解析)	132
三、习题	138
(一) 思考题	138

(二) 选择题	141
(三) 计算题与解析题	144
第 11 章 核磁共振波谱法	154
一、内容提要	154
(一) 基本概念	154
(二) 主要计算公式与计算用表	155
(三) 要点与难点	158
二、例题	158
三、习题	161
(一) 思考题	161
(二) 选择题	163
(三) 计算题与解析题	166
第 12 章 质谱法	176
一、内容提要	176
(一) 基本概念	176
(二) 主要计算公式与裂解方式	177
(三) 要点与难点	178
二、例题	178
三、习题	183
(一) 思考题	183
(二) 选择题	184
(三) 计算题与解析题	186
第 13 章 综合光谱解析法	194
一、内容提要	194
(一) 基本概念	194
(二) 主要计算公式	194
(三) 要点与难点	194
(四) 综合光谱解析顺序	197
二、例题(综合光谱解析)	199
三、习题	219
第 14 章 色谱分析法概论	234
一、内容提要	234
(一) 基本概念	234
(二) 主要计算公式	235
(三) 要点与难点	236

二、例题	236
三、习题	239
(一) 思考题	239
(二) 选择题	240
(三) 计算题	242
第 15 章 经典液相色谱法	245
一、内容提要	245
(一) 基本概念	245
(二) 主要计算公式	246
(三) 要点与难点	247
二、例题	247
三、习题	249
(一) 思考题	249
(二) 选择题	250
(三) 计算题	251
第 16 章 气相色谱法	253
一、内容提要	253
(一) 基本概念	253
(二) 主要计算公式	254
(三) 要点与难点	254
二、例题	255
三、习题	256
(一) 思考题	256
(二) 选择题	257
(三) 计算题	259
第 17 章 高效液相色谱法	262
一、内容提要	262
(一) 基本概念	262
(二) 主要计算公式	263
(三) 要点与难点	264
二、例题	265
三、习题	268
(一) 思考题	268
(二) 选择题	269
(三) 计算题	272

模拟试题 I (化学分析部分)	274
模拟试题 II (化学分析部分)	278
模拟试题 III (化学分析部分)	281
模拟试题 IV (化学分析部分)	286
模拟试题 V (仪器分析部分)	290
模拟试题 VI (仪器分析部分)	296
模拟试题 VII (仪器分析部分)	300
模拟试题 VIII (仪器分析部分)	304
模拟试题 IX (综合)	309
模拟试题 X (综合)	314
模拟试题 XI (综合)	318
模拟试题 XII (综合)	322
习题参考答案	329
模拟试题参考答案	426
参考文献	450
附录	451
附录 I 国际相对原子质量表(1999)	451
附录 II 常用相对分子质量表	454
附录 III 酸、碱在水中的电离常数	457
附录 IV 难溶化合物的溶度积(K_{sp})	461
附录 V 络合滴定有关常数	462
附录 VI 标准电极电位及氧化还原电对条件电位表	466
附录 VII 主要基团的红外特征吸收频率	469
附录 VIII 各种质子的化学位移	480
附录 IX 质谱中常见的中性碎片与碎片离子	483
附录 X 气相色谱法常用相对质量校正因子(f)	485
附录 XI 液相色谱常见溶剂的极性参数 P'	488

第 1 章 误差和分析数据处理

本章要求

- 1 掌握绝对误差、相对误差、系统误差、偶然误差、精密度、准确度、有效数字及显著性检验等基本概念。
- 2 掌握误差的产生原因及减免方法。
- 3 掌握准确度和精密度的表示方法及有关计算。
- 4 掌握有效数字的修约规则及运算规则、显著性检验的目的和方法、可疑数据的取舍方法、置信区间的含义及表示方法。
- 5 了解误差传递的规律和处理变量之间关系的统计方法——相关与回归。

一、内容提要

(一) 基本概念

- 1 绝对误差(δ) 测量值与真实值之差。
- 2 相对误差 $\frac{\delta}{\mu}$ 以真实值的大小为基础表示的误差值。
- 3 系统误差 也叫可定误差,是由某种确定的原因所引起的误差,一般有固定的方向(正和负)和大小,重复测定时重复出现。
- 4 方法误差 由于不适当的实验设计或所选方法不恰当所引起的误差。
- 5 仪器或试剂误差 由于仪器未经校准或试剂不合规格所引起的误差。
- 6 操作误差 由于分析者操作不符合要求所造成的误差。
- 7 恒定误差 在多次测定中绝对值保持不变,但相对值随被测组分含量的增大而减少,这种系统误差称为恒定误差。
- 8 比例误差 在多次测定中,绝对值随样品量的增大而成比例的增大,但相对值保持不变,这种系统误差称为比例误差。
- 9 偶然误差 也叫随机误差和不可定误差,是由一些偶然的原因所引起的误差,其大小和正负都不固定。
10. 准确度 分析结果与真实值接近的程度,其大小可用误差表示。
11. 精密度 平行测量的各测量值之间互相接近的程度,其大小可用偏差表示。
- 12 偏差 测量值与平均值之差。

13. 置信区间 在一定置信水平时,以测量结果为中心,包括总体均值在内的可信范围。

14. 有效数字 实际上能测量到的数字。

(二) 主要计算公式

1 绝对误差 $\delta = x - \mu$

2 相对误差 相对误差 = $\frac{\delta}{\mu} \times 100\%$

3 绝对偏差 $d = x_i - \bar{x}$

4 绝对平均偏差 $\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$

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

6 标准偏差或称标准差 $S = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2}{n-1}$

7 相对标准偏差(RSD)或称变异系数(CV) $RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$

8 系统误差传递的计算

(1) 和、差的绝对误差等于各测量值绝对误差的和、差

$$\delta_R = \delta_x + \delta_y - \delta_z \quad (R = x + y - z)$$

(2) 积、商的相对误差等于各测量值相对误差的和、差

$$\frac{\delta_R}{R} = \frac{\delta_x}{x} + \frac{\delta_y}{y} - \frac{\delta_z}{z} \quad (R = xy/z)$$

(3) 一般 $R = f(x, y, z, \dots)$ 的误差计算式

$$\delta_R = \frac{R}{x} \delta_x + \frac{R}{y} \delta_y + \frac{R}{z} \delta_z + \dots$$

9 偶然误差传递的计算

(1) 和、差标准偏差的平方,等于各测量值标准偏差的平方和

$$S_R^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad (R = x + y - z)$$

(2) 积、商的相对标准偏差的平方,等于各测量值相对标准偏差的平方和

$$\frac{S_R^2}{R^2} = \frac{S_x^2}{x^2} + \frac{S_y^2}{y^2} + \frac{S_z^2}{z^2} \quad (R = xy/z)$$

(3) 一般 $R = f(x, y, z, \dots)$ 的误差计算式

$$S_R^2 = \frac{R}{x}^2 S_x^2 + \frac{R}{y}^2 S_y^2 + \frac{R}{z}^2 S_z^2 + \dots$$

10. 偶然误差正态分布曲线的数学方程式

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

若令 $u = (x - \mu)/\sigma$, 则

$$y = f(u) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}u^2}$$

11. 概率密度最大值 ($x = \mu$) $y_{(x=\mu)} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}}$

12. t 分布 $t = \frac{x - \mu}{S}$

13. 平均值的精密度 $S_x = S_x / \sqrt{n}$

14. 平均值的置信区间

(1) 用多次测量样本平均值 $\bar{x}$, 估计 μ 的范围

$$\mu = \bar{x} \pm u\sigma / \sqrt{n}$$

(2) 用少量测量值的平均值 $\bar{x}$, 估计 μ 的范围

$$\mu = \bar{x} \pm tS / \sqrt{n}$$

15. t 检验

(1) 样本平均值与标准值比较

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}$$

(2) 两个样本平均值的 t 检验

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$S_R = \frac{(n_1 - 1) S_1^2 + (n_2 - 1) S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} = \frac{\sum (x_1 - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_2 - \bar{x}_2)^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}$$

16. F 检验 $F = \frac{S_1^2}{S_2^2} (S_1 > S_2)$

17. 可疑值的取舍

(1) Q 检验法

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (x_1 \text{ 为可疑值})$$

$$Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \quad (X_n \text{ 为可疑值})$$

(2) G 检验法

$$G = \frac{|X_{\text{可疑}} - \bar{X}|}{S}$$

18. 相关系数

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \sqrt{n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}}$$

19. 回归分析

$$\begin{aligned} \text{斜率} \quad b &= \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \\ \text{截距} \quad a &= \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n} \end{aligned}$$

(三) 要点与难点

1 偶然误差的分布规律:正误差和负误差出现的概率相等;小误差出现的概率大,大误差出现的概率小,出现很大误差的概率极小。

2 (1) 系统误差的来源:可分为方法误差、仪器或试剂误差及操作误差三种。

(2) 减免系统误差的方法:校准仪器;做对照试验;做回收试验;做空白试验。

(3) 减免偶然误差的方法:增加平行测定的次数。

3 准确度与精密度的关系:高的精密度不一定能保证高的准确度;精密度差,所测结果不可靠,就失去了衡量准确度的前提,精密度是保证准确度的先决条件;只有在已经消除了系统误差的前提下,才可用精密度同时表达准确度;精密度和准确度都好的测量值才是可靠的。

4 (1) 有效数字的修约规则:四要舍,六要入;五后有数要进位,五后没数看前方,前为奇数就进位,前为偶数全舍光;不论舍去多少位都要一次修停当。

(2) 有效数字的运算规则:做加减法运算时,应按照小数点后位数最少的那个数保留其他各数的位数,然后再相加减;做乘除法运算时,应按照有效数字位数最少的那个数保留其他各数的位数,然后再相乘除。

5 两组数据显著性检验的顺序是:先进行 F 检验,后进行 t 检验,即先由 F 检验确认两组数据的精密度无显著性差异,再进行两组数据的均值是否存在系统误差的 t 检验。

F 检验是通过比较两组数据的均方偏差(S),以确定它们的精密度是否有显