

第一章 绪论和分析试样的采取及预处理

思考题

1、依据分析方法的原理，分析化学可以分为？

答：可以分为化学分析法和仪器分析法。

化学分析法是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。

仪器分析法是一类借助光电仪器测量试样的光学性质、电学性质等物理或物理化学性质来求出待测组分含量的方法。

2、简述试样采集的方法与工作原则。

答：取样大致可分为三步：① 收集粗样（原始试样）；② 将每份粗样混合或粉碎、缩分，减少至适合分析所需的数量；③ 制成符合分析用的试样。

取样的基本原则：① 大批试样（总体）中所有组成部分都有同等的被采集的概率；② 根据给定的准确度，采取有次序的和随机的取样，使取样的费用尽可能低；③ 将几个取样单元的试样混合均匀后，再分成若干份，每份分析一次，这样比采用分别分析几个取样单元的方法更优化。

3、简述分解试样的基本方法及工作原则。

答：分解试样的方法：无机物分解包括溶解法、熔融法和半熔法（烧结法）。有机物分解包括溶解法、分解法（干法和湿法）和微波辅助消解法。

分解试样的工作原则：应选择那些分解完全、分解速度快，分离测定较顺利，同时对环境没有污染或很少污染的分解方法。

第二章 误差与实验数据的处理

一、简答题

1、根据误差产生的原因和性质可以分为哪两类？分别决定分析结果的什么度？

答：误差产生的原因和性质可以分为系统误差和随机误差。它们分别决定分析结果的准确度和精密度。

2、下列情况各引起什么误差？如是系统误差，应如何消除？

- a. 天平零点稍有变动；（系统误差）
- b. 过滤时出现透滤现象没有及时发现；（系统误差）
- c. 读取滴定读书时，最后一位估计不准；（随机误差）
- d. 标准试样保存不当，失去部分结晶水；（系统误差）
- e. 试剂中含有微量待测组分；（系统误差）
- f. 重量法测定 SiO_2 时，试样中硅酸沉淀不完全；（系统误差）

3、系统误差的来源和特点？减免的方法？

答：来源：方法误差；试剂误差；仪器误差；操作误差

特点：重复性；单向性；恒定性；可校正性

减免方法：针对系统误差产生的原因不同，可采用选择标准方法、进行试剂的提纯和使用校正值等办法加以消除。如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做对照试验，找出校正值加以校正。对试剂或实验用水是否带入被测成分，或所含杂质是否有干扰，可通过空白试验扣除空白值加以校正。

4、随机误差的特点和减免的方法？

答：来源：由一些无法控制的不确定因素所引起

特点：对称性；单峰性；有界性；抵偿性（误差的算术平均值极限为零）

减免方法：在一定测定次数范围内，适当增加测定次数，可以减少随机误差。

二、习题

1、下列数据中包含几位有效数字

- (1) 0.007 (2) 7.026 (3) 6.00×10^{-5} (4) $\text{pH}=5.36$ (5)

pM=1.36

一位 四位 三位 两位
 两位

2、有一标样，其标准值为 0.123%，今用一新方法测定，得四次数据如下(%)：0.112，0.118，0.115 和 0.119，判断新方法是否存在系统误差。(置信度选 95%)

解：使用计算器的统计功能求得： $\bar{x}=0.116\%$ $s=0.0032\%$

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{|0.116 - 0.123|}{0.0032} \sqrt{4} = 4.38$$

查表 2-2 得， $t_{(0.95, f=3)}=3.18$ $t_{\text{计算}} > t_{\text{表}}$ 。说明新方法存在系统误差，结果偏低。

3、用两种不同方法测得数据如下：

方法I: $n_1=6$ $\bar{x}_1=71.26\%$ $s_1=0.13\%$ 方法II: $n_2=9$ $\bar{x}_2=71.38\%$ $s_2=0.11\%$

判断两种方法间有无显著性差异？

解： $F_{\text{计算}} = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2} = \frac{(0.13)^2}{(0.11)^2} = 1.40$ 查表 2-5，F 值为 3.69

$F_{\text{计算}} < F_{\text{表}}$ 说明两组的方差无显著性差异

5、根据有效数字运算规则，计算下列算式：

- | | |
|-------------------------------|---|
| a. $19.469+1.537-0.0386+2.54$ | b. $3.6 \times 0.0323 \times 20.59 \times 2.1345$ |
| $=19.47+1.54-0.04+2.54$ | $=3.6 \times 0.032 \times 21 \times 2.1$ |
| $=23.51$ | $=5.1$ |

5、测定试样中 P_2O_5 质量分数(%)，数据如下：8.44，8.32，8.45，8.52，8.69，8.38。用 Grubbs 法(95%)及 Q(90%)检验法对可疑数据决定取舍，求平均值、平均偏差 \bar{d} 、标准偏差 s 和置信度选 90%的平均值的置信范围。

解：将测定值由小到大排列 8.32，8.38，8.44，8.45，8.52，8.69。可疑值为 x_n

(1) 用 Grubbs 法决定取舍 8.69 为可疑值

由原始数据求得 $\bar{x}=8.47\%$ $s=0.13\%$

$$G_{\text{计算}} = \frac{x_n - \bar{x}}{s} = \frac{8.69 - 8.47}{0.13} = 1.69$$

查表 2-3，置信度选 95%，n=6 时， $G_{\text{表}}=1.82$ 。 $G_{\text{计算}} < G_{\text{表}}$ ，故 8.69% 应予保留。

(2) 用 Q 值检验法

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{8.69 - 8.52}{8.69 - 8.32} = 0.46$$

查表 2-4, n=6 时, $Q_{0.90}=0.56$ $Q_{\text{计算}} < Q_{\text{表}}$ 故 8.69% 应予保留。

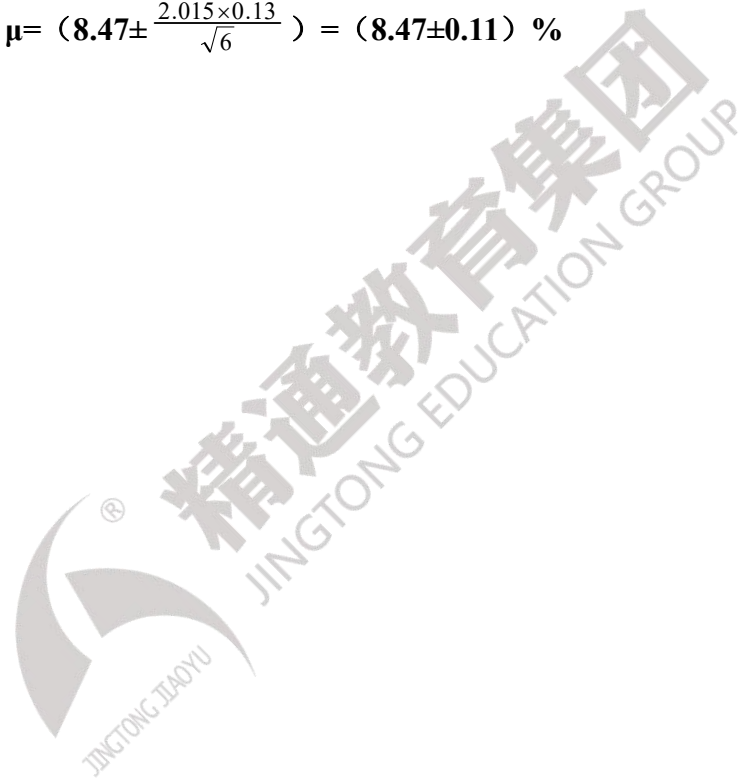
$$(3) \quad \bar{x} = \left(\frac{8.44 + 8.32 + 8.45 + 8.52 + 8.69 + 8.38}{6} \right) \% = 8.47\%$$

$$\bar{d} = \left(\frac{0.03 + 0.15 + 0.02 + 0.05 + 0.22 + 0.09}{6} \right) \% = 0.09\%$$

$$s = \sqrt{\frac{(0.03)^2 + (0.15)^2 + (0.02)^2 + (0.05)^2 + (0.22)^2 + (0.09)^2}{6-1}} \% = 0.13\%$$

(4) 查表 2-2, 置信度为 90%, n=6 时, $t=2.015$

$$\text{因此 } \mu = \left(8.47 \pm \frac{2.015 \times 0.13}{\sqrt{6}} \right) = (8.47 \pm 0.11) \%$$



第三章 滴定分析法概论

1、解释以下名词术语：滴定分析法、标准溶液、化学计量点、滴定终点、终点误差？

答：使用滴定管将一种已知准确浓度的试剂溶液即标准溶液，滴加到待测物溶液中，直到待测物组分恰好完全反应，即加入标准溶液的物质的量与待测组分的物质的量符合反应式的化学计量关系，然后根据标准溶液的浓度和所消耗的体积，算出待测组分的含量，这一类分析方法统称为滴定分析法。

化学计量点：标准溶液和待测组分恰好完全的这一点。

滴定终点：指示剂变色的点。

终点误差：滴定终点和化学计量点不一定能恰好符合，由此造成的误差。

2、用于滴定分析的化学反应应符合哪些条件？

答：a. 反应定量地完成，即反应按一定的反应式进行，无副反应发生，而且进行完全（99.9%），这是定量计算的基础。

b. 反应速率要快。对于速率慢的反应，应采取适当措施提高其反应速率。

c. 能用较简便的方法确定滴定终点。

3、标准溶液的配制方法有哪两种？采用直接法配制标准溶液，溶质必须是？基准物质需符合什么要求？

答：标准溶液的配制方法有：直接法和间接法。

采用直接法配制标准溶液，溶质必须是基准物质。

基准物质需符合的要求（反应定量进行，没有副反应）：
a. 物质必须具有足够的纯度，即含量 $\geq 99.9\%$ 。
b. 物质的组成和化学式应完全符合。若含结晶水，其含量也应与化学式相符。
c. 性质稳定。
d. 试剂最好有较大的摩尔质量，以减少称量误差。

4、标准溶液浓度的表示方法有哪两种，它们之间的相互换算式如何表示？

答：标准溶液浓度的表示方法有物质的量浓度 C 和滴定度 T 两种表示方法。

$$T_{A/B} = \frac{a}{b} \cdot \frac{C_B M_A}{1000}$$

第四章 酸碱滴定法

一、思考题

1、写出下列酸的共轭碱： H_2PO_4^- ， NH_4^+ ， HPO_4^{2-} ， HCO_3^- ， H_2O ，苯酚。

答：上述酸的共轭碱分别为： HPO_4^{2-} ， NH_3 ， PO_4^{3-} ， CO_3^{2-} ， OH^- ， $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 。

2、写出下列碱的共轭酸： H_2PO_4^- ， HC_2O_4^- ， HPO_4^{2-} ， HCO_3^- ， H_2O ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。

答：上述碱的共轭酸分别为： H_3PO_4 ， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ， H_2PO_4^- ， H_2CO_3 ， H_3O^+ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ 。

3、从下列物质中，找出共轭酸碱对：

HOAc ， NH_4^+ ， F^- ， $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$ ， H_2PO_4^- ， CN^- ， OAc^- ， HCO_3^- ， H_3PO_4 ，
 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ， NH_3 ， HCN ， HF ， CO_3^{2-}

答：由酸碱质子理论可知，上述为共轭酸碱对的分别是： HOAc-OAc^- ， $\text{NH}_4^+-\text{NH}_3$ ， HF-F^- ， $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+-(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ， $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ， HCN-CN^- ， $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ 。

4、写出下列物质在水溶液中的质子条件：

(1) NaHCO_3 ； (2) Na_2CO_3 ； (3) NH_4HCO_3


答： (1) NaHCO_3 PBE: $[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$
 (2) Na_2CO_3 PBE: $[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-]$
 (3) NH_4HCO_3 PBE: $[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] + [\text{CO}_3^{2-}]$

5、欲配制 pH 为 3 左右的缓冲溶液，最好选下列何种酸及其共轭碱（括号内为 pK_a ）：

HOAc (4.74)，甲酸 (3.74)，一氯乙酸 (2.86)，二氯乙酸 (1.30)，苯酚 (9.95)。

答：一氯乙酸 (2.86)

6、下列各物质能否用酸碱滴定法直接滴定？如果能够，应选用什么指示剂？

NaOAc ，苯甲酸钠，酚钠 ( ^-ONa)，盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)

答： NaOAc ($K_a=1.8\times 10^{-5}$)， $\text{CK}_b < 10^{-8}$ ，不能准确滴定。

苯甲酸钠 ($K_a=6.2\times 10^{-5}$)， $\text{CK}_b < 10^{-8}$ ，不能准确滴定。

酚钠 ($K_a=1.1\times 10^{-10}$)，满足 $\text{CK}_b > 10^{-8}$ ，可以准确滴定，用甲基橙指

示终点。

盐酸羟胺 ($K_b=9.1\times 10^{-9}$), 满足 $CK_a > 10^{-8}$, 可以准确滴定, 用酚酞指示终点。

二、习题

1、已知 H_3PO_4 的 $pK_{a_1}=2.12$, $pK_{a_2}=7.20$, $pK_{a_3}=12.36$ 。求其共轭碱 PO_4^{3-} 的 pK_{b_1} , HPO_4^{2-} 的 pK_{b_2} 和 $H_2PO_4^-$ 的 pK_{b_3} 。

$$\text{解: } pK_{b_1} = 14 - pK_{a_3} = 14 - 12.36 = 1.64$$

$$pK_{b_2} = 14 - pK_{a_2} = 14 - 7.20 = 6.80$$

$$pK_{b_3} = 14 - pK_{a_1} = 14 - 2.12 = 11.88$$

2、已知琥珀酸(CH_2COOH)₂ (以 H_2A 表示) 的 $pK_{a_1}=4.19$, $pK_{a_2}=5.57$ 。试计算在 $pH=4.88$ 时 H_2A 、 HA^- 和 A^{2-} 的分布系数 δ_2 、 δ_1 和 δ_0 。若该酸的总浓度为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 求 $pH=4.88$ 时的三种形式的平衡浓度。

$$\begin{aligned} \text{解: } \delta_2 &= \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \\ &= \frac{(1.32 \times 10^{-5})^2}{(1.32 \times 10^{-5})^2 + 1.32 \times 10^{-5} \times 6.4 \times 10^{-5} + 6.4 \times 10^{-5} \times 2.7 \times 10^{-6}} = 0.145 \end{aligned}$$

$$\delta_1 = \frac{K_{a_1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}} = 0.710$$

$$\delta_0 = 1 - \delta_1 - \delta_2 = 1 - 0.10 - 0.145 = 0.145$$

$pH=4.88$, $c=0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 三种存在形式的平衡浓度分别为:

$$[H_2A] = c\delta_2 = 0.01 \times 0.145 = 0.00145\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[HA^-] = c\delta_1 = 0.01 \times 0.710 = 0.00710\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[A^{2-}] = c\delta_0 = 0.01 \times 0.145 = 0.00145\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3、已知 $HOAc$ 的 $pK_a = 4.74$, $NH_3\cdot H_2O$ 的 $pK_b = 4.74$ 。计算下列各溶液的 pH :

(1) $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}HOAc$;

(2) $0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}NH_4Cl$ 。

解: (1) $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}HOAc$

$$cK_a > 10K_w, \quad c/K_a > 105$$

所以应采用最简式计算:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.10 \times 10^{-4.74}} = 10^{-2.87} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.87$$

(3) $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$

已知 NH_3 的 $\text{pK}_b = 4.74$, 则 NH_4Cl 的 $\text{pK}_a = 14 - 4.74 = 9.26$

解: $cK_a > 10K_w$, $c/K_a > 105$

所以

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.15 \times 10^{-9.26}} = 10^{-5.04} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5.04$$

4、需配制 $\text{pH} = 5.2$ 的溶液。应在 $1\text{L} 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯甲酸中加入多少克苯甲酸钠?

解: 已知苯甲酸的 $\text{pK}_a = 4.21$

$$\text{由 } \text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{c_b}{c_a}, \text{ 得: } 5.2 = 4.21 + \lg \frac{c_b}{0.01}$$

$$\text{所以 } c_b = 0.098 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, m = 0.098 \times 144.09 \times 1 = 14\text{g}$$

5、用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAC}$ 至 $\text{pH} = 8$. 计算终点误差。

6、称取不纯的硫酸铵 1.000g , 以甲醛法分析, 加入已中和至中性的甲醇溶液和 $0.3638 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液 50.00mL , 过量的 NaOH 再以 $0.3012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液 21.64mL 回滴至酚酞终点。试计算 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的纯度。

解: 反应方程式:



所以

$$\omega_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{(0.3638 \times 50.00 - 0.3012 \times 21.64) \times 132.14}{2 \times 1000 \times 1.000} = 77.12\%$$

7、称取混合碱试样 0.9476g，加酚酞指示剂，用 $0.2785\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定至终点时，计耗去酸溶液 34.12mL，再加甲基橙指示，滴定至终点时，又耗去酸 23.66mL。求试样中各组分的质量分数。

解：由 $V_1 > V_2$ 可知，混合碱由 Na_2CO_3 和 NaOH 组成，则

$$\omega_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} \times (V_1 - V_2) \times M_{\text{NaOH}}}{1000 \times m} = \frac{0.2785 \times (34.12 - 23.66) \times 40.01}{1000 \times 0.9476} = 0.1230 = 12.30\%$$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{c_{\text{HCl}} \times V_2 \times M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1000 \times m} = 0.7371 = 73.71\%$$



第五章 络合滴定法

一、思考题

1、络合滴定中所发生的主要副反应包括？

答：EDTA 的酸效应系数、共存离子效应、金属离子的羟基配位效应和辅助配位效应。

2、配合物的稳定常数与条件稳定常数有什么不同？为什么要引用条件稳定常数？

答：配合物的稳定常数是在 M、Y 或 MY 不发生副反应情况下，衡量配合物的稳定程度的常数。条件稳定常数是考虑了副反应（酸度、配位剂、干扰离子等）时，衡量金属离子与 EDTA 形成的配合物的稳定程度的常数。在实际中，金属离子与 EDTA 配合发生主反应的同时，往往体系中也伴随副反应，这些副反应对配合物的稳定性有极大的影响，为了真实反映实际情况，应当考虑酸度、配位剂、干扰离子等与金属离子、EDTA 发生的副反应，所以要引用条件稳定常数。

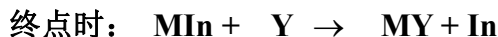
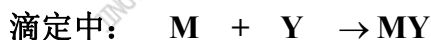
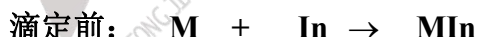
3、络合滴定化学计量点的计算公式是？

答： $[M]_{sp} \approx \sqrt{\frac{C_M^{sp}}{K_{MY}}}$ C_M^{sp} 为化学计量点时的浓度，取对数是：

$$pM_{sp} = \frac{1}{2} (pc_M^{sp} + \lg K_{MY})$$

4、金属指示剂的作用原理如何？它应该具备那些条件？

答：金属指示剂是有机配位剂，与金属离子形成有色配位物，其颜色与游离指示剂的颜色不同。



滴定前加入金属指示剂，金属指示剂与被测金属离子生成有色配合物 MIn，溶液显 MIn 颜色，滴定过程中游离金属离子与 Y 配位形成配合物 MY，终点时 Y 夺取 MIn 中的 M，将 In 游离出来，此时溶液显 In 颜色。溶液从 MIn 颜色突变到 In 颜色，从而指示滴定终点的到达。

金属指示剂具备的条件：

- (1) 在使用 pH 范围内，MIn 颜色和 In 颜色差别显著；
- (2) MIn 要有适当的稳定性， $K_{MIn} < K_{MY}$ ；
- (3) MIn 易溶于水。

5、配位滴定中，影响 pM 突跃大小的主要因素是？

答：金属离子的浓度 和 条件形成（稳定）常数。

6、络合滴定直接准确滴定的条件？用控制溶液酸度的方法进行分别滴定的条件？

答： 络合滴定直接准确滴定的条件是 $\lg C_M K'_{MY} \geq 6$;

当 $C_M=C_N$ 时， $\Delta \lg K \geq 5$ ，可用控制酸度的方法进行分别滴定

7、配位滴定中的林邦终点误差公式是？它的意义是？

答： $E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} C_M^{sp}}} \times 100\%$ 有此式可知，终点误差既与 $K'_{MY} C_M^{sp}$ 有关，

还与 $\Delta pM'$ 有关， K'_{MY} 越大，被测离子在化学计量点时的分析浓度越大，终点误差越小； $\Delta pM'$ 越小，即终点离化学计量点越近，终点误差越小。

二、习题

1、计算 pH=5.0 时 EDTA 的酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 。若此时 EDTA 各种存在形式的总浓度为 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $[Y^{4-}]$ 为多少？

$$\begin{aligned} \text{解： } \alpha_{Y(H)} &= 1 + \frac{[H^+]}{K_{a6}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a6} K_{a5}} + \dots + \frac{[H^+]^6}{K_{a6} K_{a5} K_{a4} K_{a3} K_{a2} K_{a1}} \\ &= 1 + 10^{10.26} \times 10^{-5} + 10^{16.42} \times 10^{-10} + 10^{19.09} \times 10^{-15} + 10^{21.09} \times 10^{-20} + 10^{22.25} \times 10^{-25} + 10^{23.15} \times 10^{-30} \\ &= 2.8 \times 10^6 \end{aligned}$$

$$[Y^{4-}] = \frac{[Y]}{\alpha_{Y(H)}} = \frac{0.0200}{2.8 \times 10^6} = 7.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2、pH=5 时，锌与 EDTA 配合物的条件稳定常数是多少？假设 Zn^{2+} 和 EDTA 的浓度皆为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （不考虑羟基配位等副反应）。pH=5 时，能否用 EDTA 的标准溶液滴定 Zn^{2+} ？

解： $\lg K_{ZnY} = 16.50$ ，pH=5 时， $\lg \alpha_{Y(H)} = 6.45$

$$\lg K'_{ZnY} = 16.50 - 6.45 = 10.05$$

$$\therefore \text{pH}=5 \text{ 时，} K_{ZnY'} = 10^{10.05}$$

$$\lg C_{Zn} K'_{ZnY} = \lg 10^{-2} \times 10^{10.05} = 8.05 > 6$$

可以用 EDTA 的标准溶液准确滴定 Zn^{2+} 。

3、计算用 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定同浓度的 Pb^{2+} 离子溶液时的适宜酸

度范围，选用哪种指示剂。

解：最低 pH: $\lg\alpha_{Y(H)} = \lg K_{PbY} - 8$

$$= 18.04 - 8$$

$$= 10.04$$

方法同上查得 $pH_{min}=3.3$

$$\text{最高 pH: } [OH^-] \cong \sqrt{\frac{K_{sp, Pb(OH)_2}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-15}}{0.0200}} = 2.5 \times 10^{-7}$$

$$pOH \cong 6.5$$

$$pH \cong 7.5 \quad \text{应选用 XO (pH<6) 作指}$$

示剂

适宜酸度范围: 5~6



第六章 氧化还原滴定法

一、思考题

1、氧化还原反应的实质是？处理氧化还原反应平衡时，为什么要引入条件电极电位？哪些外界条件对条件电极电位有影响？

答：氧化还原反应是电子转移的反应。

条件电极电位的大小，反映了在外界因素影响下，氧化还原电对的实际氧化还原能力。应用条件电极电位比用标准电极电位能更正确地判断氧化还原反应的方向、次序和反应完成的程度。

离子强度、副反应和酸度（有 H^+ 或 OH^- 参加氧化还原半反应）都会对条件电极电位产生影响。

2、除氧化还原电对本身的性质外，影响氧化还原反应速率的因素还有哪些？简述催化作用和诱导作用的特点和区别？

答：外界条件包括反应物浓度、温度、催化剂、诱导反应等因素。

催化反应和诱导反应是不同的：在催化反应中，由于催化剂的存在，可能产生了一些不稳定的中间价态的离子、游离基或活泼的中间配位化合物，从而改变了原来的氧化还原反应的历程，是反应速率发生变化。诱导反应是有的氧化还原反应在通常情况下不发生或反应速率极慢，但在另一个反应进行时促进这一反应的发生。催化反应中，催化剂参加反应后又变回原来的物质；在诱导反应中诱导体参加反应后变为其他物质。

3、影响氧化还原滴定突跃大小的主要因素是？如何选择氧化还原指示剂？氧化还原指示剂的理论变色范围是多少？

答：氧化还原滴定突跃范围大小的主要影响因素是两个电对的条件电极电位相差的大小。选择指示剂时，应使指示剂的条件电极电位尽量与反应的化学计量点时的电位一致。指示剂理论变色范围： $\varphi_{in}^{\theta} \pm \frac{0.059}{n} V$ 。

4、高锰酸钾法测定铁含量时，为什么滴定前要在溶液中加入硫酸锰、硫酸和磷酸的混合溶液？利用重铬酸钾法进行时有何不同？

答：（1）避免 Cl^- 存在下发生诱导反应；

（2）由于滴定过程中生成黄色的 Fe^{3+} ，在溶液中加入磷酸后， PO_4^{3-} 与 Fe^{3+} 生成无色的 $Fe(PO_4)_2^{3-}$ 配粒子，就可使终点易于观察，

重铬酸钾法测定铁时没有诱导反应发生，所以只需要加入磷酸即可。

5、间接碘量法需在什么酸度的溶液中进行？主要误差来源是什么？

答：碘和硫代硫酸钠的反应应在中性或弱酸性溶液中进行。

碘量法的主要误差来源是碘的挥发和碘在酸性溶液中易被空气中的氧所

氧化。

二、习题

1、计算在 H_2SO_4 介质中， H^+ 浓度分别为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 电对的条件电极电位。（忽略离子强度的影响，已知 $\varphi^\theta = 1.00\text{V}$ ）

解： $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 电对的半反应为



根据能斯特公式得

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} &= \varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^\theta + 0.059 \lg \frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]} \\ &= \varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^\theta + 0.059 \lg [\text{H}^+]^2 + 0.059 \lg \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]}\end{aligned}$$

其中

$$\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^{\theta'} = \varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^\theta + 0.059 \lg [\text{H}^+]^2$$

当 H^+ 浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^{\theta'} &= 1.00 + 0.059 \lg 1 \\ &= 1.00 \text{ (V)}\end{aligned}$$

当 H^+ 浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时

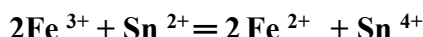
$$\begin{aligned}\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^{\theta'} &= 1.00 + 0.059 \lg 0.1^2 \\ &= 0.88 \text{ (V)}\end{aligned}$$

2、在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中用 Fe^{3+} 溶液滴定 Sn^{2+} 时，计算：（1）此氧化还原反应的平衡常数及化学计量点时反应进行的程度；（2）滴定的电位突跃范围。在此滴定中应该选用什么指示剂？用所选指示剂滴定终点是否和化学计量点一致？

解：（1）已知在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中两电对的条件电极电位分别为

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} = 0.68\text{V}, \quad \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\theta'} = 0.14\text{V}$$

反应方程式为



所以

$$\begin{aligned}\lg K &= \frac{(\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\theta'})n}{0.059} \\ &= \frac{(0.68 - 0.14) \times 2}{0.059}\end{aligned}$$

$$=18.31$$

因此

$$K = 2.0 \times 10^{18}$$

化学计量点时，因为

$$K = \frac{[Fe^{2+}]^2 [Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2 [Sn^{2+}]}$$

所以

$$\frac{(2[Sn^{4+}])^2 [Sn^{4+}]}{(2[Sn^{2+}])^2 [Sn^{2+}]} = 10^{18.31}$$

$$\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = 1.27 \times 10^6$$

$$\text{反应进行的程度为 } \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}] + [Sn^{4+}]} \times 100\% = \frac{1.27 \times 10^6 \times [Sn^{2+}]}{[Sn^{2+}] + 1.27 \times 10^6 \times [Sn^{2+}]} \times 100\% = 99.9999\%$$

(2) Sn²⁺ 剩余 0.1% 时的电位为：

$$\begin{aligned} \varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} &= \varphi^{\theta, Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \\ &= 0.14 + \frac{0.059}{2} \lg 10^3 \\ &= 0.23 \text{ (V)} \end{aligned}$$

Fe³⁺ 过量 0.1% 时的电位为：

$$\begin{aligned} \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} &= \varphi^{\theta, Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= 0.68 + 0.059 \lg 10^{-3} \\ &= 0.50 \text{ (V)} \end{aligned}$$

所以滴定的电位突跃范围为 0.23V ~ 0.50V。

化学计量点的电位为：

$$\varphi_{sp} = \frac{\varphi_1^{\theta} + 2\varphi_2^{\theta}}{1+2} = \frac{0.68 + 2 \times 0.14}{1+2} = 0.32 \text{ (V)}$$

指示剂亚（次）甲基蓝的条件电位是 0.36V，所以可以选做指示剂。

用所选指示剂时，滴定终点和化学计量点基本一致。

3、用 KIO₃ 做基准物质标定 Na₂S₂O₃ 溶液。称取 0.1500 g KIO₃ 与过量的 KI 作用完全后，用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定，用去 24.00 mL，则 Na₂S₂O₃ 溶液的浓度为多少？若此 Na₂S₂O₃

溶液用于测定某矿样中的铜，称取矿样 0.6000 g，用去 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 20.00 mL。计算矿样中铜的含量。

(已知 $M_{\text{KIO}_3} = 214.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$\text{解: } n_{\text{KIO}_3} = \frac{1}{3} n_{\text{I}_2} = \frac{1}{6} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$6 \times \frac{0.1500}{214.00} = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 24.00 \times 10^{-3}$$

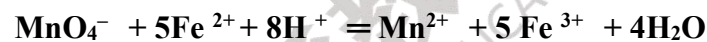
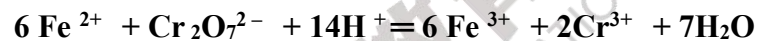
$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.1752 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{另: } n_{\text{Cu}^{2+}} = 2n_{\text{I}_2} = n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$w_{\text{Cu}} = \left(\frac{0.1752 \times 20.00 \times 63.55 \times 10^{-3}}{0.6000} \right) \times 100\% = 37.11\%$$

4、将 1.000g 钢样中的铬氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，加入 25.00 mL $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeSO_4 标准溶液，然后用 $0.0180 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液 7.00mL 回滴剩余的 FeSO_4 溶液。计算钢样中铬的质量分数。

解：有关反应式如下：



因此

$$\omega_{\text{Cr}} = \frac{2 \times (25.00 \times 0.1000 - 5 \times 0.0180 \times 7.00) \times 52.00}{6 \times 1.000 \times 1000} \times 100\% = 3.24\%$$

第七章 沉淀滴定法

思考题

1、简述沉淀滴定法对沉淀反应的要求？

- 答：(1) 生成的沉淀应具有恒定的组成，而且溶解度必须很小；
(2) 沉淀反应必须迅速、定量地进行；
(3) 能够用适当的指示剂或其它方法确定滴定的终点。

2、简述莫尔法的原理、滴定条件、应用范围。

答：莫尔法是在含有 Cl^- 或是 Br^- 的中性溶液中，加入 K_2CrO_4 指示剂，用 AgNO_3 标准溶液滴定，由于 AgCl 的溶解度比 Ag_2CrO_4 小，在用 AgNO_3 溶液滴定过程中，首先生成 AgCl 沉淀，待定量沉淀后，过量的一滴溶液才与 K_2CrO_4 反应，并立即形成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀，指示终点的到达。

莫尔法只能在中性或弱碱性 ($\text{pH}=6.5\sim 10.5$) 溶液中进行。莫尔法只能用来测定 Cl^- 或是 Br^- 。

3、简述佛尔哈德法的原理、滴定条件、应用范围。

答：佛尔哈德法是在含 Ag^+ 的酸性溶液中加入铁铵矾 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 作指示剂。用硫氰酸铵 (NH_4SCN) 标准溶液直接进行滴定，滴定过程中首先生成白色的 AgSCN 沉淀，滴定到化学计量点附近， Ag^+ 浓度迅速降低， SCN^- 浓度迅速增加，待过量的 SCN^- 与铁铵矾中的 Fe^{3+} 反应生成红色 FeSCN^{2+} 配合物，即指示终点的到达。

佛尔哈德法应该在酸度大于 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中进行。

佛尔哈德法可以直接测定 Ag^+ ，可以间接法测定卤素。

4、简述法扬司法的原理、滴定条件、应用范围。

答：法扬司法是利用有色有机化合物作为吸附指示剂，它被吸附在胶体微粒表面后，发生分子结构的变化，从而引起颜色的变化。依指示剂选择条件；除 Ag^+ 外，还测 Ba^{2+} 及 SO_4^{2-} 。

例如：用 AgNO_3 作标准溶液测定 Cl^- 含量时，可用荧光黄作指示剂。荧光黄是一种有机弱酸，可用 HFI 表示。在溶液中它可解离为荧光黄阴离子 FI^- ，呈黄绿色。在化学计量点之前，溶液中存在过量 Cl^- ， AgCl 沉淀胶体微粒吸附 Cl^- 而带有负电荷，不会吸附指示剂阴离子 FI^- ，溶液仍呈黄绿色；而在化学计量

点后,稍过量的 AgNO_3 标准溶液即可使 AgCl 沉淀胶体颗粒吸附 Ag^+ 而带正电荷,形成 $\text{AgCl}\cdot\text{Ag}^+$, 这时,带正电荷的胶体颗粒将吸附 FI^- , 并发生分子结构的变化,出现由黄绿色变成淡红的颜色变化,指示终点的到达。



第八章 沉淀重量分析法

一、思考题

1、影响沉淀溶解度的因素有哪些？它们是怎样发生影响的？在分析工作中，对于复杂的情况，应如何考虑主要影响因素？

答：影响沉淀溶解度的因素有：共同离子效应，盐效应，酸效应，配位效应，温度，溶剂，沉淀颗粒大小和结构等。共同离子效应能够降低沉淀的溶解度；盐效应通过改变溶液的离子强度使沉淀的溶解度增加；酸效应是由于溶液中 H^+ 浓度的大小对弱酸、多元酸或难溶酸离解平衡的影响来影响沉淀的溶解度。若沉淀是强酸盐，如 $BaSO_4$ ， $AgCl$ 等，其溶解度受酸度影响不大，若沉淀是弱酸或多元酸盐[如 CaC_2O_4 、 $Ca_3(PO_4)_2$]或难溶酸（如硅酸、钨酸）以及与有机沉淀剂形成的沉淀，则酸效应就很显著。除沉淀是难溶酸外，其他沉淀的溶解度往往随着溶液酸度的增加而增加；配位效应是配位剂与生成沉淀的离子形成配合物，是沉淀的溶解度增大的现象。因为溶解是一吸热过程，所以绝大多数沉淀的溶解度随温度的升高而增大。同一沉淀，在相同质量时，颗粒越小，沉淀结构越不稳定，其溶解度越大，反之亦反。综上所述，在进行沉淀反应时，对无配位反应的强酸盐沉淀，应主要考虑共同离子效应和盐效应；对弱酸盐或难溶酸盐，多数情况应主要考虑酸效应，在有配位反应，尤其在能形成较稳定的配合物，而沉淀的溶解度又不太大时，则应主要考虑配位效应。

2、简述均相成核、异相成核；聚集速度和定向速度的概念。

答：均相成核是指构晶离子在过饱和溶液中，通过离子的缔合作用，自发地形成晶核。

异相成核是指溶液中混有固体颗粒，在沉淀过程中，这些颗粒起着晶种的作用，诱导沉淀的形成。

聚集速度是由离子形成晶核，再进一步聚集成沉淀微粒的速度。

定向速度是在聚集的同时，构晶离子在一定晶格中定向排列的速度。

3、简述晶形沉淀和无定型沉淀的形成条件。

答：如果定向速度大，而聚集速度小，即离子较缓慢地聚集成沉淀，有足够时间进行晶格排列即得到晶形沉淀；反之，如果聚集速度大，而定向速度小，即离子很快地聚集生成沉淀颗粒，却来不及进行晶格排列，即得到无定形沉淀。

4、简述共沉淀和后沉淀时影响沉淀纯度的主要原因及提高沉淀纯度的相关措施。

答：当一种难溶物质从溶液中沉淀析出时，溶液中的某种可溶性杂质会被沉淀带下来而混杂于沉淀中，这种现象称为共沉淀，产生共沉淀的主要原因是表面吸附、形成混晶、吸留和包藏等。后沉淀是由于沉淀速度的差异，而在已形成的沉淀上形成第二种不溶物质，这种情况大多发生在特定组分形成的稳定的过饱和溶液中。

提高沉淀纯度的相关措施：**a.** 采用适当的分析程序和沉淀方法；**b.** 降低易被吸附离子的浓度；**c.** 针对不同类型的沉淀，选用适当的沉淀条件；**d.** 在沉淀分离后，用适当的洗涤剂洗涤沉淀。**e.** 必要时进行再沉淀。

二、习题

1、用重量法测定磷矿石中的磷含量。试样经一系列处理后，得到称重形式 $Mg_2P_2O_7$ 。试由下列数据计算试样中 P_2O_5 的质量分数：

试样含湿量：0.45%；称取试样量：0.4000g； $Mg_2P_2O_7$ 的质量：0.2480g

解：试样中 P_2O_5 的质量分数
$$\frac{0.2480 \times \frac{M_{P_2O_5}}{M_{Mg_2P_2O_7}}}{0.4(1 - \frac{0.45}{100})} \times 100 = 39.72\%$$

2、称取含有 $NaCl$ 和 $NaBr$ 的试样 0.5776g，用重量法测定，得到二者的银盐沉淀为 0.4403g；另取同样质量的试样，用沉淀滴定法测定，消耗 $0.1074 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} AgNO_3$ 溶液 25.25mL。求 $NaCl$ 和 $NaBr$ 的质量分数。

解：设试样中 $NaCl$ 和 $NaBr$ 的质量分别为 $x \text{ g}$ 和 $y \text{ g}$ ，

$$x \times \frac{M_{AgCl}}{M_{NaCl}} + y \times \frac{M_{AgBr}}{M_{NaBr}} = 0.4403 \text{ g}$$

$$x \times \frac{143.3}{58.45} + y \times \frac{187.8}{102.9} = 0.4403 \text{ g}$$

$$\frac{x}{M_{NaCl}} + \frac{y}{M_{NaBr}} = 0.1074 \times 25.25 / 1000$$

$$\frac{x}{58.45} + \frac{y}{102.9} = 0.002712$$

得 $x = 0.0909 \text{ g}$ 试样中 $NaCl$ 的质量分数 **15.73%**

$y = 0.1191 \text{ g}$ 试样中 $NaBr$ 的质量分数 **20.63%**

第九章 吸光光度法

一、思考题

1、为什么物质对光会发生选择性吸收？

答：因为分子、原子或离子具有不连续的量子化能级，如图 9-2。仅当照射光的光子能量 ($h\nu$) 与被照射物质粒子的基态和激发态能量之差相当时才能发生吸收。不同的物质由于结构不同而具有不同的量子化能级，其能量差也不相同。所以物质对光会发生选择性吸收。

2、朗伯—比尔定律的物理意义是什么？什么是透射率（即透光度）、吸光度？二者有什么关系？

答：① 朗伯—比尔定律的物理意义是：当一束平行的单色光通过单一均匀的、非散射的吸光物质溶液时，溶液的吸光度与溶液的浓度和厚度的乘积成正比。

② 透光度 (T) 指透射光强度 (I) 占入射光强度 (I_0) 的百分数。 $T=I/I_0$ 。

③ 吸光度 (A) 指溶液对光吸收的程度。 $A=\lg(I_0/I)=-\lg T = abc$ 或 $A= k b c$

④ 吸光度与透光度是负对数关系。即： $A=-\lg T$

3、摩尔吸收系数的物理意义是什么？它与哪些因素有关？在分析化学中 ϵ 有何意义？桑德尔灵敏度的意义，及二者的关系？

答：(1) 摩尔吸收系数 ϵ 是指吸光物质在特定波长和溶剂的情况下，当溶液的浓度等于 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，厚度等于 1 厘米时吸光物质的吸光度，是物质吸光能力的量度。

(2) ϵ 的大小与入射光的波长和溶剂种类及物质种类有关。

(3) ϵ 可用来作为定性的参数，也可用以估量定量方法的灵敏度： ϵ 值越大，方法的灵敏度越高。

(4) 桑德尔灵敏度 S 是指当 $A=0.001$ 时，单位截面积光程内所能检测出来的吸光物质的最低含量，其单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。S 与摩尔吸收系数 ϵ 及吸光物质摩尔质量 M 的关系为 $S = \frac{M}{\epsilon}$

4、分光光度计有哪些主要部件？

答：主要部件有：光源、单色器、吸收池、检测系统。

5、影响显色反应的主要因素？共存离子的干扰及其消除方法？

答：影响显色反应的主要因素有：溶液酸度、显色剂用量、显色反应时间、显

色反应温度、溶剂、溶液中的干扰物质。

光度分析中，共存离子如本身有颜色，或与显色剂作用生成有色化合物，都将干扰测定。要消除共存离子的干扰可采用下列方法：**a.** 加入配位掩蔽剂或氧化还原掩蔽剂，使干扰离子生成无色配合物或无色离子。**b.** 选择适当的显色条件以避免干扰，如控制酸度。**c.** 选择适当的光度测量条件（适当的波长和参比溶液），消除干扰。**d.** 分离干扰离子。

6、测量波长的选择原则和参比溶液的选择依据是什么？

答：测量波长一般选择 λ_{\max} 。因为 λ_{\max} 处摩尔吸收系数最大，有较高的灵敏度。同时，在 λ_{\max} 附近，吸光度变化不大，不会造成对朗伯-比尔定量的偏离，使测定有较高的准确度。若 λ_{\max} 不在仪器的波长范围内，或干扰物质在此波长处也有强烈的吸收，可选用非最大吸收处的波长，但应注意尽可能选择 ϵ 随波长变化不太大的区域内的波长。

选择参比溶液的依据：**a.** 如果仅待测物与显色剂的反应产物有吸收，可用纯溶剂作参比溶液。**b.** 如果显色剂或其它试剂略有吸收，可用试剂空白（即不加试样，其他试剂、溶剂及操作同样品的测定）作参比溶液。**c.** 如试样中其他组分有吸收，但不与显色剂反应，则当显色剂无吸收时。可用试样溶液作参比溶液；当显色剂略有吸收时，可在试液中加入适当的掩蔽剂将待测组分掩蔽后再加显色剂，以此作为参比。

二、习题

1、双硫腙光度法测定 Pb^{2+} 。 Pb^{2+} 的浓度为 $0.08\text{mg}/50\text{mL}$ ，用 2cm 比色皿在 520nm 下测得 $T=53\%$ ，求 ϵ 。

解： $A = -\lg T = \kappa bc$

$$\epsilon = \frac{-\lg T}{bc} = \frac{-\lg 53\%}{2 \times \frac{0.08}{50 \times 207.2}} = 1.8 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

2、某含铁约 0.2% 的试样，用邻二氮杂菲亚铁光度法 ($\epsilon=1.1 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 测定。试样溶解后稀释至 100mL ，用 1.00cm 比色皿，在 508nm 波长下测定吸光度。(1) 为使吸光度测量引起的浓度相对误差最小，应当称取试样多少克？(2) 如果所使用的光度计的透光度最适宜读数范围为 0.200 至 0.650 ，测定溶液应控制的含铁的浓度范围为多少？

解：（1）设应称试样 x 克

根据 $A=\epsilon bc$

$$0.434 = 1.1 \times 10^4 \times 1.00 \times \frac{0.2\% x}{100 \times 10^{-3} \times 55.85}$$

$$x=0.11$$

（2） $-\lg 0.200=1.1 \times 10^4 \times 1.00 C$

$$C=7.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$-\lg 0.650=1.1 \times 10^4 \times 1.00 C$

$$C=1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

答：0.11g； 含铁的浓度范围： $1.8 \times 10^{-5} \sim$

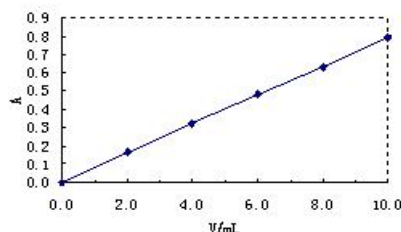
$7.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3、用磺基水杨酸法测定微量铁。标准溶液是由 $0.2160\text{gNH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中稀释至 500mL 配成的。根据下列数据，绘制标准曲线。

标准铁溶液的体积 V/mL	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
吸光度	0.0	0.165	0.320	0.480	0.630	0.790

某试液 5.00mL ，稀释至 250mL 。取此稀释液 2.00mL ，与绘制标准曲线相同条件下显色和测定吸光度。测行 $A=0.500$ 。求试液铁含量（单位： $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ）。铁铵矾的相对分子质量为 482.178 。

解：绘制标准曲线如下：



由标准曲线上查得当 $A=0.500$ 时，所对应的标准铁溶液的体积为 6.2mL ，则

$$\text{试液中铁含量} = \frac{0.2160}{482.2} \times \frac{500.0}{5.00 \times \frac{2.00}{250.0}} \times 55.85 \times 10^3 \times 6.2 = 7.7 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$



第十章 常用的分离和富集方法

思考题

1、衡量分离富集的效果时，常用待测组分的回收率。公式是？

答：回收率 = $\frac{\text{分离后所得的待测组分质量}}{\text{试样原来所含待测组分质量}} \times 100\%$

2、简述溶剂萃取分离法的原理。分别说明"分配系数"和"分配比"的物理意义。萃取率和分离系数。

答：溶剂萃取分离法是基于各种不同物质，在不同溶剂中分配系数大小不等这一客观规律达到分离的方法。

"分配系数"指当溶质 A 同时接触两种互不混溶的溶剂时，A 分配在这两种溶剂（若一种是水，另一种是有机溶剂）中，当分配过程达到平衡时， $\frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}}$ 这个平衡常数（用 K_D 表示）。

"分配比"是指溶质 A 存在于互不相溶的两相中的溶质的总浓度之比，即：

$$\frac{C_{\text{有}}}{C_{\text{水}}} = D. \text{ (在简单的萃取体系中, 溶质在两相中的存在形式又完全相同时, } D=K_D,$$

在实际情况中, $D \neq K_D$)

"萃取效率" E 是指 溶质 A 在有机相中的总含量占其在两相中的总含量的百分比。

$$E = \frac{\text{A在有机相中的总含量}}{\text{A在两相中的总含量}} \times 100\% = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}} \times 100\% , \text{ 萃取效率由分配比和体积}$$

比 $V_{\text{水}}/V_{\text{有}}$ 决定。D 愈大，萃取效率愈高。

"分离因数" β 用来表示分离效果，是两种不同组分分配比的比值。

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} .$$

3、简述离子交换分离法的原理。离子交换分离法的相关操作。

答：利用离子交换剂与溶液中的离子之间发生交换反应来进行分离的方法。这种分离方法不仅可用来分离带不同电荷的离子，也可用以分离带相同电荷的离子，以及富集微量或痕量组分和制备纯物质。

离子交换分离一般在交换柱中进行。经过处理的树脂在玻璃管中充满水的情况下装入管中做成交换柱装置。将欲交换的试液倾入交换柱中，试液流经树脂层时，从上到下一层层地发生交换过程。如果柱中装的是阳离子交换树脂，试液中的阳离子与树脂上的 H^+ 交换而留在柱中，阴离子不交换而存在于流出液中，阳离子和阴离子由此得以分离。在阴离子交换树脂上的分离情况与此类似。

