

## 第二章：误差及分析数据的统计处理

### 思考题

1. 正确理解准确度和精密度，误差和偏差的概念。

答：准确度是测定平均值与真值接近的程度，常用误差大小来表示，误差越小，准确度越高。精密度是指在确定条件下，将测试方法实施多次，所得结果之间的一致程度。精密度的大小常用偏差来表示。

误差是指测定值与真值之差，其大小可用绝对误差和相对误差来表示。偏差是指个别测定结果与几次测定结果的平均值之间的差别，其大小可用绝对偏差和相对偏差表示，也可以用标准偏差表示。

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；(3) 重量分析中杂质被共沉淀；(4) 天平称量时最后一位读数估计不准；(5) 以含量为 99% 的邻苯二甲酸氢钾作基准物标定碱溶液。

答：(1) 引起系统误差，校正砝码；(2) 引起系统误差，校正仪器；(3) 引起系统误差，校正仪器；(4) 引起系统误差，做对照试验；(5) 引起偶然误差；(6) 引起系统误差，做对照试验或提纯试剂。

4. 如何减少偶然误差？如何减少系统误差？ 答：在一定测定次数范围内，适当增加测定次数，可以减少偶然误差。

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。

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。

$$\text{解： } \bar{x} = \left( \frac{41.24 + 41.27 + 41.23 + 41.26}{4} \right) \% = 41.25\%$$

各次测量偏差分别是

$$d_1 = -0.01\% \quad d_2 = +0.02\% \quad d_3 = -0.02\% \quad d_4 = +0.01\%$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \left( \frac{0.01 + 0.02 + 0.02 + 0.01}{4} \right) \% = 0.015\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.01)^2 + (0.02)^2 + (0.02)^2 + (0.01)^2}{4-1}} \% = 0.018\%$$

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

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% 时的置信区间。

$$\text{解： } \bar{x} = \frac{20.39 + 20.41 + 20.43}{3} \% = 20.41\% \quad s = \sqrt{\frac{(0.02)^2 + (0.02)^2}{3-1}} \% = 0.02\%$$

查表知, 置信度为 95%,  $n=3$  时,  $t=4.303$   $\therefore \mu = (20.41 \pm \frac{4.303 \times 0.02}{\sqrt{3}}) \% = (20.41 \pm 0.05) \%$

7. 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,  $t_{(0.95, n=4)} = 3.18$   $t_{\text{计算}} > t_{\text{表}}$

说明新方法存在系统误差, 结果偏低。

## 第三章 滴定分析

### 思考题

1. 什么叫滴定分析? 它的主要分析方法有哪些

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。

按照所利用的化学反应不同, 滴定分析法一般可分成酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法和氧化还原滴定法等分析方式。

2. 能用于滴定分析的化学反应必须符合哪些条件?

答: 化学反应很多, 但是适用于滴定分析法的化学反应必须具备下列条件:

- (1) 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。
- (2) 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。
- (3) 能用较简便的方法确定滴定终点。

凡是能满足上述要求的反应, 都可以用于直接滴定法中, 即用标准溶液直接滴定被测物质。

3. 什么是化学计量点? 什么是终点?

答: 滴加的标准溶液与待测组分恰好反应完全的这一点, 称为化学计量点。

在待测溶液中加入指示剂, 当指示剂变色时停止滴定, 这一点称为滴定终点。

4. 下列物质中哪些可以用直接法配制标准溶液? 哪些只能用间接法配制?  $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{KOH}, \text{KMnO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{KIO}_3, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

答:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{KIO}_3$  可以用直接法配制标准溶液, 其余只能用间接法配制。

5. 表示标准溶液浓度的方法有几种? 各有何优缺点?

答: 常用的表示标准溶液浓度的方法有物质的量浓度和滴定度两种。

(1) 物质的量浓度 (简称浓度) 是指单位体积溶液所含溶质的物质的量, 即  $C = \frac{n}{V}$ 。

在使用浓度时，必须指明基本单元。

(2) 滴定度是指与每毫升标准溶液相当的被测组分的质量，用  $T_{\text{被测物/滴定剂}}$  表示。

特别适用于对大批试样测定其中同一组分的含量。有时滴定度也可以用每毫升标准溶液中所含溶质的质量来表示，如  $T_{I_2} = 0.01468 \text{ g/mL}$ 。这种表示方法应用不广泛。

6. 基准物条件之一是要具有较大的摩尔质量，对这个条件如何理解？

答：作为基准物，除了必须满足以直接法配制标准溶液的物质应具备的三个条件外，最好还应具备较大的摩尔质量，这主要是为了降低称量误差，提高分析结果的准确度。

7. 若将  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  基准物长期放在硅胶的干燥器中，当用它标定  $\text{NaOH}$  溶液的浓度时，结果是偏低还是偏高？

答：偏低。因为  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  失去了部分结晶水，用它作基准物时，消耗  $\text{NaOH}$  溶液的体积偏大，导致测定结果  $C_{\text{NaOH}}$  偏低。

8. 什么叫滴定度？滴定度与物质的量浓度如何换算？试举例说明。

答：滴定度是指与每毫升标准溶液相当的被测组分的质量，用  $T_{\text{被测物/滴定剂}}$  表示，如  $T_{\text{Fe/KMnO}_4} = 0.005682 \text{ g/mL}$ ，即表示 1 mL  $\text{KMnO}_4$  溶液相当于 0.005682 克铁。

滴定度与物质的量浓度之间的换算关系为： $T_{A/B} = \frac{a}{b} C_B M_A \times 10^{-3}$

例如用  $\text{NaOH}$  滴定  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的反应为  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

则滴定度为： $T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{NaOH}} = \frac{1}{2} C_{\text{NaOH}} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times 10^{-3}$ 。

11. 滴定 0.1560 g 草酸的试样，用去  $0.1011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  22.60 mL。求草酸试样中  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的质量分数。

解：滴定反应为  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1}{2} n_{\text{NaOH}}$

$$w_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{m_s} = \frac{\frac{1}{2} C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{m_s} \\ = \frac{0.1011 \times 22.60 \times 10^{-3} \times 12607}{2 \times 0.1560} = 92.32\%$$

## 第四章 思考题

### 思考题 4—1

1. 写出下列酸的共轭碱： $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ， $\text{NH}_4^+$ ， $\text{HPO}_4^{2-}$ ， $\text{HCO}_3^-$ ， $\text{H}_2\text{O}$ ，苯酚。

答： $\text{HPO}_4^{2-}$ ， $\text{NH}_3$ ， $\text{PO}_4^{3-}$ ， $\text{CO}_3^{2-}$ ， $\text{OH}^-$ ， $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$

2. 写出下列碱的共轭酸： $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ， $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ， $\text{HPO}_4^{2-}$ ， $\text{HCO}_3^-$ ， $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。

答： $\text{H}_3\text{PO}_4$ ， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ， $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ， $\text{H}_2\text{CO}_3$ ， $\text{H}_3\text{O}^+$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$

4. 从下列物质中，找出共轭酸碱对：

$\text{HOAc}$ ， $\text{NH}_4^+$ ， $\text{F}^-$ ， $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$ ， $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ， $\text{CN}^-$ ， $\text{OAc}^-$ ， $\text{HCO}_3^-$ ， $\text{H}_3\text{PO}_4$ ， $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ， $\text{NH}_3$ ， $\text{HCN}$ ， $\text{HF}$ ，

$\text{CO}_3^{2-}$

答:  $\text{HOAc}-\text{OAc}^-$ ,  $\text{NH}_4^+-\text{NH}_3$ ,  $\text{F}^- - \text{HF}$ ,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+-(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CN}^- - \text{HCN}$ ,  $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$

7. 欲配制 pH 为 3 左右的缓冲溶液, 应选下列何种酸及其共轭碱(括号内为  $\text{pK}_a$ ):  $\text{HOAc}(4.74)$ , 甲酸(3.74), 一氯乙酸(2.86), 二氯乙酸(1.30), 苯酚(9.95)。

答: 由  $\text{pH} \approx \text{pK}_a$  可知, 应选  $\text{C}_2\text{HClCOOH}-\text{C}_2\text{HClCOO}^-$  配制 pH 为 3 左右的缓冲溶液。

8. 下列各种溶液 pH 是=7, >7 还是<7, 为什么?

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 处于大气中的  $\text{H}_2\text{O}$ 。

答:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{NH}_4^+ \text{pK}_a = 10^{-9.26}$  是弱酸;  $\text{NH}_4\text{OAc}$  溶液  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) \approx \text{pK}_b(\text{OAc}^-)$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{pK}_a(\text{Na}^+) \approx \text{pK}_b(\text{SO}_4^{2-})$ ; 处于大气中的  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{pH} < 7$ , 处于大气中的  $\text{H}_2\text{O}$  的溶有  $\text{CO}_2$ 。

63 页第 10 题、

习题 5 计算下列溶液的 pH: (1)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; (2)  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{HPO}_4$ 。

解: (1)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$

$$\because c \cdot K_{a_2} = 0.1 \times 10^{-7.20} > 10K_w \quad \frac{c}{K_{a_1}} = \frac{0.1}{10^{-2.12}} = 13.16 > 10$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} = \sqrt{10^{-7.20} \times 10^{-2.12}} = 2.19 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.66$$

(2)  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{HPO}_4$

$$\because c \cdot K_{a_3} = 0.05 \times 10^{-12.38} = 2.2 \times 10^{-14} < 10K_w \quad \frac{c}{K_{a_1}} = \frac{0.05}{10^{-7.20}} > 10$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_3} \cdot c + K_w}{\frac{c}{K_{a_2}}}} = \sqrt{\frac{10^{-12.38} \times 0.05 + 10^{-14}}{\frac{0.05}{10^{-7.20}}}} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.70$$

83 页 2. 酸碱滴定中指示剂的选择原则是什么?

答: 酸碱滴定中指示剂的选择原则是使指示剂的变色范围处于或部分处于滴定的 pH 突跃范围内; 指示剂的变色点等于或接近化学计量点的 pH。

## 习题 4-2

4.1 用  $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  溶液滴定  $20.00 \text{ mL } 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液时, 化学计量点时 pH 为多少? 化学计量点附近的滴定突跃为多少? 应选用何种指示剂指示终点?

解:  $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

化学计量点的  $\text{pH} = 7.00$

计量点前 NaOH 剩余 0.1% 时

$$[OH^-] = \frac{0.01000 \times 0.02}{20.00 + 19.98} = 5.00 \times 10^{-6}$$

pH=8.70

计量点后, HNO<sub>3</sub> 过量 0.02mL

$$[H^+] = \frac{0.01000 \times 0.02}{20.00 + 20.02} = 5.0 \times 10^{-6}$$

pH=5.30

滴定突跃为 8.70-5.30, 选中性红为指示剂

97 页

3. 标定 NaOH 溶液的浓度时, 若采用: (1) 部分风化的 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O;

(2) 含有少量中性杂质的 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O;

则标定所得的浓度偏高, 偏低, 还是准确? 为什么?

答: (1) 因为  $c(NaOH) = \frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \times V(NaOH)}$

当 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 有部分风化时, V(NaOH) 增大, 使标定所得 NaOH 的浓度偏低。

(2) 当 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 含有少量中性杂质时, V(NaOH) 减少, 使标定所得 NaOH 的浓度偏高。

4. 用下列物质标定 HCl 溶液浓度:

(1) 在 110℃ 烘过的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;

(2) 在相对湿度为 30% 的容器中保存的硼砂,

则标定所得的浓度偏高, 偏低, 还是准确? 为什么?

答: (1)  $c(HCl) = \frac{m(Na_2CO_3)}{M(Na_2CO_3) \times V(HCl)}$

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 应在 270℃ 烘干, 当用 110℃ 烘过的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作基准物时, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中可能有一些水分, 滴定时消耗 HCl 溶液减少, 使标定 HCl 溶液浓度偏高。

(2) 当空气相对湿度小于 39% 时, 硼砂容易失去结晶水, 故用在相对湿度为 30% 的容器中保存的硼砂标定 HCl 溶液浓度时, 会使标定 HCl 溶液浓度偏低。

4.15 称取混合碱试样 0.9476g, 加酚酞指示剂, 用 0.278 5 mol · L<sup>-1</sup> HCl 溶液滴定至终点, 计耗去酸溶液 34.12mL, 再加甲基橙指示剂, 滴定至终点, 又耗去酸 23.66 mL。求试样中各组分的质量分数。

解: 因为 V<sub>1</sub>=34.12mL > V<sub>2</sub>=23.66mL, 所以, 混合碱中含有 NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

$$Na_2CO_3\% = \frac{23.66 \times 10^{-3} \times 0.2785 \times 105.99}{0.9476} \times 100\%$$

$$= 73.71\%$$

$$NaOH\% = \frac{(34.12 - 23.66) \times 10^{-3} \times 0.2785 \times 40.01}{0.9476} \times 100\%$$

$$= 12.30\%$$

## 1. EDTA 与金属离子的配合物有哪些特点?

答: (1): 配位比 1: 1, 具有较高的稳定性。配位反应完全。

(2): 带电荷, 水溶性好, 反应速度快。

(3): 无色金属离子与 EDTA 形成的配合物仍为无色容易用指示剂判断滴定终点。

但有色金属离子与 EDTA 形成的配合物颜色加深。

以上三个特点刚好符合滴定分析要求，适合滴定。

## 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：(1): 稳定常数所表现的环境为只存在着主反应，大小只与温度有关；而条件稳定常数表现的环境存在着诸多副反应。更符合实际情况。

(2): 因为副反应对主反应有着不同程度的影响，所以要引用条件稳定常数来反映（描述）这些副反应对主反应的影响程度。

## 3. 在配位滴定中控制适当的酸度有什么重要意义？实际应用时应如何全面考虑选择滴定时的 pH？

答：(1): 用缓冲溶液控制适当的酸度，使 EDTA 的酸效应不致太大， $K'_{MY} \times c \geq 10^6$  否则，主反应不能反应完全；另一方面，使金属离子稳定存在于溶液中，不致因羟基配位效应而沉淀，导致无法滴定。

(2): 选择滴定时的 pH 时，既要考虑酸效应，又要考虑羟基配位效应，从而选出最合适的 pH 范围。

## 4. 金属指示剂的作用原理如何？它应具备哪些条件？

答：(1): 金属指示剂是一些有机配位剂，可与金属离子形成有色配合物，其颜色与游离指示剂不同，因而能指示滴定过程中金属离子浓度的变化情况。

(2): 在滴定的 pH 范围内，游离指示剂和指示剂金属离子配合物两者的颜色应有显著的差别，这样才能使终点颜色变化明显。

(3): 指示剂金属离子配合物应易溶于水。

## 5. 为什么使用金属指示剂时要限定 pH？为什么同一种指示剂用于不同金属离子滴定时，适宜的 pH 条件不一定相同？

答：(1): 只有限定适宜的 pH，指示剂与金属离子配合物颜色的变化才显著。

(2)

滴定过程要求选择的配位指示剂在 pM 突跃范围内变色。滴定终点和化学计量点的关系可以表示为:

$$pM_{ep} = pM_{sp} \pm \Delta pM$$

其中  $pM_{ep}$  是化学计量点，与  $K'_{MY}$  有关； $\Delta pM$  是误差允许的突跃范围； $pM_{ep}$  是滴定终点，一方面指示剂的变色范围必须落在  $pM_{ep}$  以内。

另一方面指示剂的变色范围和酸碱指示剂类似与  $K_{MIn}'$  大小有关， $K_{MIn}'$  大小决定于金属离子种类，溶液 pH 值等条件。因此改变 pH 值可以影响  $K_{MIn}'$ ，也就影响了变色范围；使  $pM$  落在  $pM_{ep}$  以内。

综上所述，该思考题可以简答为：同一种指示剂用于不同金属离子滴定时，不同金属离子和指示剂配位的  $K_{MIn}'$  不同，必须调整 pH 使  $pK_{MIn}'$  落在滴定突跃范围之内。造成适宜的 pH 条件也不一定相同。

附金属指示剂理想变色条件

$$pM = \lg K_{MIn}' - \lg \frac{[MIn]}{[In']} \quad pM = \lg K_{MIn}' \pm 1$$

## 6. 什么是金属指示剂的封闭和僵化？如何避免？

答：如果指示剂与金属离子形成更稳定的配合物而不能被 EDTA 置换，则虽加入过量的 EDTA 也达不到终点，这种现象称为指示剂的封闭。想避免这种现象，可以加入适当的配位剂来掩蔽能封闭指示剂的离子。

指示剂与金属离子形成的配合物如果是胶体或沉淀，在滴定时指示剂与 EDTA 的置换作用将因进行缓慢而使终点拖长，这种现象称为指示剂的僵化。想避免这种现象，可以加入有机溶剂或将溶液加热，以增大有关物质的溶解度及加快反应速率，接近终点时要缓慢滴定，剧烈振摇。

## 7. 两种金属离子 M 和 N 共存时，什么条件下才可用控制酸度的方法进行分别滴定？

答：M 和 N 的金属配合物的稳定性常数差值  $\Delta \lg K \geq 5$  时即可。

## 8. 掩蔽的方法有哪些？各运用于什么场合？为防止干扰，是否在任何情况下都能使用掩蔽方法？

答：(1)：配位掩蔽法，其适用场合为：

a：干扰离子与掩蔽剂形成的配合物远比与 EDTA 形成的配合物稳定，且形成的配合物应无色或浅色的，不影响终点的判断。

b: 掩蔽剂不与待测离子配位, 即使形成配合物, 其稳定性也应远小于待测离子与 EDTA 配合物的稳定性。

(2): 沉淀滴定法, 其使用场合为:

a: 生成的沉淀物溶解度要小, 使反应完全。

b: 生成的沉淀物是无色或浅色致密的, 最好是晶形沉淀, 其吸附能力很弱。

(3): 氧化还原掩蔽法, 其使用场合为:

干扰离子的氧化性或还原性较强, 可用还原剂(如: 坏血酸, 羟胺, 联胺, 硫脲, 半胱氨酸等)和氧化剂(如铬离子)使之变成不同价态的与 EDTA 配合物稳定常数较低的离子。

9.10.11.12 无答案 126 页

5.9 用  $0.01060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 标准溶液滴定水中钙和镁的含量, 取  $100.0 \text{ mL}$  水样, 以铬黑 T 为指示剂, 在  $\text{pH}=10$  时滴定, 消耗 EDTA  $31.30 \text{ mL}$ 。另取一份  $100.0 \text{ mL}$  水样, 加 NaOH 使呈强碱性, 使  $\text{Mg}^{2+}$  成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀, 用钙指示剂指示终点, 继续用 EDTA 滴定, 消耗  $19.20 \text{ mL}$ 。计算:

(1) 水的总硬度(以  $\text{CaCO}_3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  表示)

(2) 水中钙和镁的含量(以  $\text{CaCO}_3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $\text{MgCO}_3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  表示)

$$\text{答案: (1) 总硬} = \frac{c_{\text{EDTA}} M_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{水}} \times 10^{-3}} = \frac{0.01060 \times 31.30 \times 100.1}{100.0 \times 10^{-3}} = 332.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(2) \text{ 钙含量} = \frac{c_{\text{EDTA}} M_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{水}} \times 10^{-3}} = \frac{0.01060 \times 19.20 \times 100.1}{100.0 \times 10^{-3}} = 203.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{镁含量} = \frac{c_{\text{EDTA}} M_{\text{MgCO}_3}}{V_{\text{水}} \times 10^{-3}} = \frac{0.01060 \times (31.30 - 19.20) \times 84.32}{100.0 \times 10^{-3}} = 108.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

## 第六章 氧化还原滴定法

### 思考题答案

1. 处理氧化还原平衡时, 为什么引入条件电极电位? 外界条件对条件电极电位有何影响?

答: (1) 在能斯特方程中, 是用离子的活度而非离子的浓度计算可逆氧化还原电对的电位。实际上通常知道的是离子的浓度而不是活度, 往往忽略溶液中离子强度的影响, 以浓度代替活度进行计算。但实际上, 溶液浓度较大时, 溶液中离子强度不可忽略, 且溶液组成的改变(即有副反应发生)也会影响电极的电对电位, 为考虑此两种因素的影响, 引入了条件电极电位。

(2) 副反应: 加入和氧化态产生副反应(配位反应或沉淀反应)的物质, 使电对电极电位减小; 加入和还原态产生副反应(配位反应或沉淀反应)的物质, 使电对电极电位增加。另外有  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  参加的氧化还原半反应, 酸度影响电极电位, 影响结果视具体情况而定。离子强度的影响与副反应相比一般可忽略。

3. 如何判断氧化还原反应进行的完全程度? 是否平衡常数大的氧化还原反应都能用于氧化还原滴定中? 为什么?

答: (1) 根据条件平衡常数判断, 若滴定允许误差为  $0.1\%$ , 要求  $\lg K \geq 3(n_1 + n_2)$ , 即

$$(E_1^0 - E_2^0) n / 0.059 \geq 3(n_1 + n_2), \quad n \text{ 为 } n_1, n_2 \text{ 的最小公倍, 则}$$

$$n_1 = n_2 = 1, \quad \lg K \geq 3(1+1) \geq 6, \quad E_1^0 - E_2^0 \geq 0.35 \text{ V}$$



$$n_1=1, n_2=2, \lg K \geq 3(1+2) \geq 9, E_1^{\ominus} - E_2^{\ominus} \geq 0.27V;$$

$$n_1=n_2=2, \lg K \geq 3(1+1) \geq 6, E_1^{\ominus} - E_2^{\ominus} \geq 0.18V \quad (E^{\ominus} = \phi^{\ominus})$$

(2) 不一定。虽然  $K'$  很大, 但如果反应不能以一定的化学计量关系或反应的速率很慢, 都不能用于氧化还原滴定中。

4. 影响氧化还原反应速率的主要因素有哪些? 如何加速反应的进行?

答: 影响氧化还原反应速率的主要因素有反应物的浓度, 温度, 催化剂, 诱导作用; 增加反应物的浓度, 或升高溶液的温度, 或加入正催化剂, 或有诱导反应存在等都可加速反应的完成。

6. 哪些因素影响氧化还原滴定的突跃范围的大小? 如何确定化学计量点时的电极电位?

答: (1) 对于反应  $n_2\text{Ox}_1 + n_1\text{Red}_2 = n_2\text{Red}_1 + n_1\text{Ox}_2$

$$\text{化学计量点前 } 0.1\%: \varphi = \varphi_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\ominus} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}} = \varphi_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\ominus} + \frac{3 \times 0.059}{n_2}$$

$$\text{化学计量点后 } 0.1\%: \varphi = \varphi_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\ominus} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{\text{Ox}_1}}{c_{\text{Red}_1}} = \varphi_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\ominus} - \frac{3 \times 0.059}{n_1}$$

所以凡能影响两条件电极电位的因素(如滴定时的介质)都将影响滴定突跃范围, 此外与  $n_1, n_2$  有关, 但与滴定剂及被测溶液的浓度无关。

(2) 对于可逆对称氧化还原反应:  $\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1\varphi_1^{\ominus} + n_2\varphi_2^{\ominus}}{n_1 + n_2}$ , 与氧化剂和还原剂的浓度无关;

对可逆不对称氧化还原反应  $n_2\text{Ox}_1 + n_1\text{Red}_2 = a n_2\text{Red}_1 + b n_1\text{Ox}_2$

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1\varphi_1^{\ominus} + n_2\varphi_2^{\ominus}}{n_1 + n_2} + \frac{0.059}{n_1 + n_2} \lg \frac{b[\text{Ox}_2]^{b-1}}{a[\text{Red}_1]^{a-1}} \quad \text{与氧化剂和还原剂的浓度有关}$$

对有  $\text{H}^+$  参加的氧化还原反应, 还与  $[\text{H}^+]$  有关。

7. 氧化还原滴定中, 可用哪些方法检测终点? 氧化还原指示剂为什么能指示滴定终点?

答: (1) 电位滴定法可用指示剂(自身指示剂、专属指示剂和氧化还原指示剂)确定终点。

(2) 氧化还原指示剂本身具有氧化还原性质, 其氧化态和还原态具有不同颜色, 可利用其氧化或还原反应发生颜色变化以指示终点。

8. 氧化还原滴定之前, 为什么要进行预处理? 对预处理所用的氧化剂或还原剂有哪些要求?

答: (1) 将被测物处理成能与滴定剂迅速、完全, 并按照一定化学计量关系起反应的价态, 或处理成高价态后用还原剂滴定, 或处理成低价态后用氧化剂滴定。

(2) 反应能定量完成且反应速率要快; 反应具有一定的选择性; 过量的氧化剂或还原剂要易于除去。

6.11 将 1.000g 钢样中的铬氧化成  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , 加入 25.00 mL  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4$  标准溶液, 然后用  $0.0180 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$  标准溶液 7.00 mL 回滴剩余的  $\text{FeSO}_4$  溶液。计算钢样中铬的质量分数。

答案:

有关反应为:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

故:  $2\text{Cr} \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 6\text{Fe}^{2+} \quad \text{MnO}_4^- \sim 5\text{Fe}^{2+}$

$$\omega_{Cr} = \frac{\frac{1}{3}(n_{Fe^{2+}} - 5n_{MnO_4^-}) \cdot M_{Cr}}{m_{样}} \times 100\%$$

$$= \frac{\frac{1}{3}(0.1000 \times 25.00 - 5 \times 0.0180 \times 7.00) \cdot 10^{-3} \times 52.00}{1.000} \times 100\% = 3.24\%$$

## 第八章 电位分析法

### 思考题

1. 参比电极和指示电极有哪些类型？它们的主要作用是什么？

答：参比电极包括标准氢电极（SHE），标准氢电极是最精确的参比电极，是参比电极的一级标准。实际工作中常用的参比电极是甘汞电极和银-氯化银电极。

参比电极电位恒定，其主要作用是测量电池电动势，计算电极电位的基准。

指示电极包括金属-金属离子电极，金属-金属难溶盐电极，汞电极，惰性金属电极，离子选择性电极。

指示电极能快速而灵敏的对溶液中参与半反应的离子活度或不同氧化态的离子的活度比，产生能斯特响应，主要作用是测定溶液中参与半反应的离子活度。

2. 直接电位法的依据是什么？为什么用此法测定溶液 pH 时，必须使用标准 pH 缓冲溶液？

答：直接电位法是通过测量电池电动势来确定待测离子活度的方法，其主要依据是  $E = \Phi_{参比} - \Phi_{M^{n+}/M} = \Phi_{参比} - \Phi_{M^{n+}/M}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$  式中  $\Phi_{参比}$  和  $\Phi_{M^{n+}/M}^0$  在温度一定时，都是常数。由此式可知，待测离子的活度的对数与电池电动势成直线关系，只要测出电池电动势 E，就可求得  $a_{M^{n+}}$ 。

测定溶液的 pH 时是依据： $E = \Phi_{Hg_2Cl_2/Hg} - \Phi_{AgCl/Ag} = K + 0.059 \text{ pH}_{试} + \Phi_L$ ，式中  $\Phi_{Hg_2Cl_2/Hg}$ ， $\Phi_{AgCl/Ag}$ ，K， $\Phi_L$  在一定的条件下都是常数，将其合并为  $K'$ ，而  $K'$  中包括难以测量和计算的不对称电位和液接电位。所以在实际测量中使用标准缓冲溶液作为基准，并比较包含待测溶液和包含标准缓冲溶液的两个工作电池的电动势来确定待测溶液的 pH 值，即：25℃时  $E_s = K_s' + 0.059 \text{ pH}_s$ ， $E_x = K_x' + 0.059 \text{ pH}_x$ ，若测量  $E_s$  和  $E_x$  时的条件保持不变，则  $K_s' = K_x'$ ， $\text{pH}_x = \text{pH}_s + (E_x - E_s) / 0.059$ ，由此可知，其中标准缓冲溶液的作用是确定  $K'$ 。

3. 简述 pH 玻璃电极的作用原理。

答：玻璃电极的主要部分是一个玻璃泡，泡的下半部是对  $H^+$  有选择性响应的玻璃薄膜，泡内装有 pH 一定的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 内参比溶液，其中插入一支 Ag-AgCl 电极作为内参比电极，这样就构成了玻璃电极。玻璃电极中内参比电极的电位是恒定的，与待测溶液的 pH 无关。玻璃电极之所以能测定溶液 pH，是由于玻璃膜产生的膜电位与待测溶液 pH 有关。

玻璃电极在使用前必须在水溶液中浸泡一定时间。使玻璃膜的外表面形成了水合硅胶层，由于内参比溶液的作用，玻璃的内表面同样也形成了内水和硅胶层。当浸泡好的玻璃电极浸入待测溶液时，水合层与溶液接触，由于硅胶层表面和溶液的  $H^+$  活度不同，形成活度差， $H^+$  便从活度大的一方向活度小的一方迁移，硅胶层与溶液中的  $H^+$  建立了平衡，改变了胶-液两相界面的电荷分布，产生一定的相界电位。同理，在

玻璃膜内侧水合硅胶层 - 内部溶液界面也存在一定的相界电位。其相界电位可用下式表示：

$$\Phi_{\text{外}} = k_1 + 0.0591 \lg a_1/a_1' \quad \Phi_{\text{内}} = k_2 + 0.0591 \lg a_2/a_2'$$

式中  $a_1$ 、 $a_2$  分别表示外部溶液和内参比溶液的  $H^+$  活度； $a_1'$ 、 $a_2'$  分别表示玻璃膜外、内水合硅胶层表面的  $H^+$  活度； $k_1$ 、 $k_2$  分别为由玻璃膜外、内表面性质决定的常数。

因为玻璃膜内外表面性质基本相同，所以  $k_1=k_2$ ，又因为水合硅胶层表面的  $Na^+$  都被  $H^+$  所代替，故  $a_1' = a_2'$ ，因此  $\Phi_{\text{膜}} = \Phi_{\text{外}} - \Phi_{\text{内}} = 0.0591 \lg a_1/a_2$ ，由于内参比溶液  $H^+$  活度  $a_2$  是一定值故： $\Phi_{\text{膜}} = K + 0.0591 \lg a_1 = K + 0.059 \text{pH}_{\text{试}}$ ，说明在一定的温度下玻璃电极的膜电位与试液的 pH 呈直线关系。

4. pH 的实用定义（或 pH 标度）的含意是什么？

答：pH 的实用定义为： $\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{2.303RT/F}$ ，其中  $\text{pH}_s$  为是标准缓冲溶液的 pH 值，是已确定的

数值。也就是说，以  $\text{pH}_s$  为基准，通过比较  $E_x$  和  $E_s$  的值而求出  $\text{pH}_x$ 。

5. 试讨论膜电位、电极电位和电动势三者之间的关系。

答：在一定的温度下，离子选择性电极的膜电位与待测离子的活度的对数呈直线关系。即： $\Phi_{\text{膜}} = K \pm \frac{2.303RT}{nF} \lg a$ ，电极电位等于内参比电极的电位加上膜电位，即：

$\Phi_{\text{电极}} = \Phi_{\text{参比}} + \Phi_{\text{膜}}$ ，电动势等于外参比电极的电位与离子选择性电极电位之差，即：

$E = \Phi_{\text{参比}} - \Phi_{\text{内参比}} - \Phi_{\text{膜}}$ 。

9. 直接电位法测定离子活度的方法有哪些？哪些因素影响测定的准确度？

答：直接电位法测定离子活度的方法有标准曲线法和标准加入法。影响测定的准确度因素有温度、电动势测量的准确度、干扰离子的干扰作用、溶液的酸度、待测离子的浓度、电位平衡时间。

10. 测定  $F^-$  浓度时，在溶液中加入 TISAB 的作用是什么？

答：TISAB 是一种高离子强度缓冲溶液，可维持溶液有较大而稳定的离子强度，把 TISAB 加入到标准溶液和试液中，使溶液中离子强度固定，从而使离子的活度系数不变。使试液与标准溶液测定条件相同。 $K'$  值保持基本一致，因此可用标准曲线法来测定离子的浓度。同时也起到控制溶液的酸度和掩蔽  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  的作用，以消除对  $F^-$  的干扰。

11. 电位滴定法的基本原理是什么？有哪些确定终点的方法？

答：电位滴定法是通过测量滴定过程中电位的变化，根据滴定过程中化学计量点附近的电位突跃来确定终点。确定终点的方法有 E-V 曲线法， $\Delta E/\Delta V$ -V 曲线法，二级微商法。

2. 当下列电池中的溶液是  $\text{pH} = 4.00$  的缓冲溶液时，在  $25^\circ\text{C}$  测得电池的电动势为  $0.209\text{V}$ ：玻璃电极 |  $H^+ (a = X) \parallel \text{SCE}$

当缓冲溶液由未知溶液代替时，测得电池电动势如下：

(a)  $0.312\text{V}$ ；(b)  $0.088\text{V}$  (c)  $-0.017\text{V}$ 。试计算每种溶液的 pH。

解：(a)  $\text{pH} = 4.00 + \frac{0.312 - 0.209}{0.059} = 5.75$

(b)  $\text{pH} = 4.00 + \frac{0.088 - 0.209}{0.059} = 1.95$

$$(c) \text{ pH} = 4.00 + \frac{-0.017 - 0.209}{0.059} = 0.17$$

## 第九章 吸光光度法

### 习 题

1.  $0.088\text{mg Fe}^{3+}$ , 用硫氰酸盐显色后, 在容量瓶中用水稀释到 $50\text{mL}$ 用 $1\text{cm}$ 比色皿, 在波长 $480\text{nm}$ 处测得 $A=0.740$ 。求吸收系数 $a$ 及 $\kappa$ 。

解:  $A = abc$

$$c = \frac{A}{ab} = \frac{0.740}{\frac{0.088}{50} \times 1} = 4.2 \times 10^2 \text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\kappa = Ma = 55.85 \times 4.2 \times 10^2 = 2.35 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{答: } a = 4.2 \times 10^2 \text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \kappa = 2.35 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

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

解:  $A = -\lg T = \kappa bc$

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

$$\text{答: } \kappa = 1.8 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

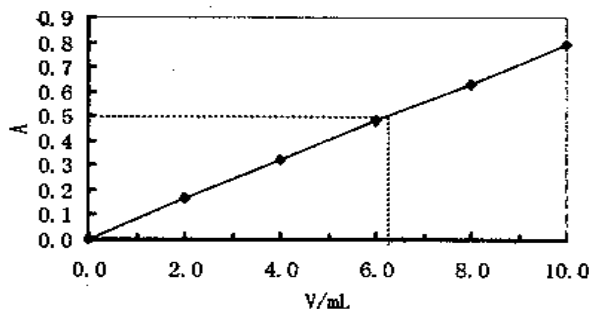
3. 用磺基水杨酸法测定微量铁。标准溶液是由 $0.2160\text{g NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶于水稀释至 $500\text{mL}$ 配成的。根据下列数据, 绘制标准曲线。

标准铁溶液的体积 $V/\text{mL}$	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 $5.00\text{mL}$ , 稀释至 $250\text{mL}$ 。取此稀释液 $2.00\text{mL}$ , 与绘制标准曲线相同条件下显色和测定吸光度。测得 $A=0.500$ 。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: 绘制标准曲线如右侧:

由标准曲线上查得当 $A=0.500$ 时所对应的标准铁标准溶液的体积为 $6.2\text{mL}$ , 则



## 第九章 吸光光度法

### 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。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, 吸收的光的波长也不同。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? 什么是透光度? 什么是吸光度? 二者之间关系是什么?

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、不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( $I$ )与入射光强度( $I_0$ )之比。 $T=I/I_0$ 。

③ 吸光度( $A$ )指溶液对光吸收的程度。 $A=\lg \frac{I_0}{I}=abc$  或  $A=kbc$

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? 其大小和哪些因素有关? 在分析化学中 $k$ 有什么意义?

(1) 摩尔吸收系数 $k$ 的物理意义:  $k$ 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)  $k$ 的大小与入射光的波长和溶剂种类及物质种类有关。

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

4. 什么是吸收光谱曲线? 什么是标准曲线? 它们有何实际意义? 利用标准曲线进行定量分析时可否使用透光度 $T$ 和浓度 $c$ 为坐标?

答: (1) 将不同波长的光透过某一固定浓度和厚度的有色溶液, 测量每一波长有色溶液对光的吸光度( $A$ ), 然后以波长( $\lambda$ )为横坐标, 以吸光度 $A$ 为纵坐标作图, 所得曲线为吸收曲线(即吸收光谱曲线)。

(2) 在固定液层厚度及入射光的波长和强度的情况下, 测定一系列不同浓度的标准溶液的吸光度, 以吸光度为纵坐标, 标准溶液浓度为横坐标作图。所得曲线(过原点)叫标准曲线或工作曲线。

(3) 吸收曲线是吸光光度法定量分析时选择测定波长的重要依据。(一般选最大吸收波长为测定时的波长)。也可利用吸收曲线进行初步定性分析。

标准曲线用于吸光光度法的定量分析中。即在与绘制标准曲线相同的条件下测得液的吸光度，从工作曲线上就可查得试液的浓度（这就是工作曲线法）。

（4）利用标准曲线进行定量分析时不可使用透光度 $T$ 和浓度 $C$ 为坐标。（因为它们不成直线关系）。

5. 当研究一种新的显色剂时，必须作哪些实验条件的研究？为什么？

答：必须作显色剂用量、酸度、显色温度、显色时间、干扰的消除的实验条件的研究。

因为吸光度法是测定显色反应达平衡后溶液的吸光度，而显色剂用量、酸度将影响显色反应的平衡，而显色温度和显色时间将影响反应达到平衡的时间，所以只有对上述条件进行适当的控制，同时排除干扰，才能使显色反应完全和稳定，并使试样的显色条件与绘制标准曲线时的条件一致，才能得到重现性好而准确度高的分析结果。

6. 分光光度计有哪些主要部件？它们各起什么作用？

答：主要部件有：光源、单色器、吸收池、检测系统。

作用：

光源：提供吸光度测量中所需波长范围内的连续光谱且具有足够的光强度并在一定时间内能保持稳定的光。

单色器：将光源发出的连续光谱分解为单色光。

吸收池：即比色皿。用于盛吸收试液，能透过所需光谱范围内的光线的器皿。

检测系统：将光强度转换成电流（这种光电转换器称为光电检测器），采用毫伏表作读数装置，可直接读出 $A$ 或 $T$ 。现代仪器常与计算机联机、在显示屏上显示结果。

7. 测定金属钴中微量锰时，在酸性溶液中用 $KIO_3$ 将锰氧化为高锰酸根离子后进行吸光度的测定。若用高锰酸钾配制标准系列，在测定标准系列及试液的吸光度时应选什么作参比溶液？

答：测标准系列的吸光度时用纯水作参比溶液；测试液的吸光度时应选不加 $KIO_3$ 的试液作参比溶液。

8. 吸光度的测量条件如何选择？为什么？普通光度法与示差法有何异同？图9-18的测定是以什么作参比液的？

答：（1）吸光度测量条件的选择：

入射光波长的选择：应根据吸收曲线来选，以选择溶液具有最大吸收时的波长为最佳（因为此波长处的 $\kappa$ 值最大，使测定的灵敏度较高，同时，在此波长处的一个较小的范围内，吸光度变化不大，不会造成对比耳定律的偏离，而使测定有较高的准确度）。但当在最大吸收波长处干扰物质有强烈吸收或吸收波长不在仪器可测波长范围内时应选非最大吸收处的波长，且应尽可能选择