

# 分析化学

(生物专业用)

甄谓先 耿秀 编

北京师范大学出版社

66-35

# 分析化学

(生物专业用)

甄谓先 耿秀 编

北京师范大学出版社

责任编辑：刘秀兰

## 分 析 化 学

(生物专业用)

甄谓先 耿秀 编

\*

北京师范大学出版社出版发行

新华书店北京发行所发行

人民交通出版社印刷厂印刷

---

开本：850×1168 1/32 印张：10.25 字数：267千

1988年10月 第1版 1988年10月 第1次印刷

印数：1—5 000

---

ISBN7-303-00184-0/O·49

定价：2.35 元

## 内 容 简 介

本书是北京师范大学生物系使用的分析化学教材。作者结合多年生物系分析化学的教学经验，编写了这本基础课教材。本教材的内容尽可能符合生物系各专业对化学基础知识的要求。全书共十章，除注意巩固和加深酸碱、络合、氧化还原及沉淀四大平衡理论外，将定性分析单列为一章，重点解决常见离子的分析特性及反应条件。鉴于生物系没有单设仪器分析课，将常用的两种仪器分析法（光度分析法、色谱分析法）编入本教材中。本书可作为高等师范院校生物系各专业的基础课教材或教学参考书。

## 前 言

参照原教育部制定的有关教学大纲，结合北京师范大学生物系分析化学教学经验，我们编写了这本教材。

针对生物系分析化学基础课开设的目的要求，分析化学知识面要宽些、浅些。为了使掌握分析化学的基本原理、基本知识和基本技能，在编写这本教材的过程中，注意体现下面几个特点。

1. 将定性分析单列为一章，重点解决常见离子的分析特性及反应条件，要求每种离子掌握一种鉴定方法。将常见离子及化合物的重要性质列成表，以便学生查阅，灵活运用所学知识解决离子的分离和鉴定问题。

2. 注意巩固和加深酸碱、络合、氧化还原及沉淀四大平衡理论，突出酸碱平衡，重点叙述酸碱滴定法，并适当联系生物专业的实际，举一反三地解决其余三大平衡理论及其滴定分析法的有关问题，避免繁琐重复。

3. 鉴于生物系没有单设仪器分析课，将生物系常用的两种仪器分析法——光度分析法及色谱分析法编入本教材中。

4. 鉴于生物系设有概率统计课程，本教材仅介绍有关误差和分析数据处理的内容。

5. 本教材使用的单位按国际单位制的要求作了较大的变动，以物质的量“摩尔”代替了“当量”，以“(多少)摩尔”物质代替了“摩尔数”，以化学计量点代替了“等当点”，以反应物的“摩尔比”关系代替“当量”关系进行计算。为了使读者看现行有关书籍方便起见，在个别章节以小字注出“当量”计算关系。

6.本教材力求简明扼要,对基本概念、基本理论和基本知识的叙述,力求准确、明了。

每章配有思考题和习题,便于学习复习、讨论、理解和巩固讲授内容。

本教材编写过程中,得到了北京师范大学化学系分析教研室许多同志的关心、帮助和教研室领导的支持、鼓励。李启隆副教授对教材逐章、逐节作了仔细审阅和修订;张铁坦副教授写了第十章的初稿;迟兴婉副教授对部分章节的内容提出了修改意见;赵慧春同志在使用本教材初稿过程中,对某些内容也提出了修改意见,编者在此表示衷心的感谢。

由于我们的学识水平有限,不妥与错误之处在所难免,恳请读者给予批评指正。

编者 1987.9.23

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
1-1 分析化学的任务和作用 .....	1
1-2 分析方法的分类 .....	2
1-3 分析结果的准确度和精密度 .....	3
1-4 有效数字及计算规则 .....	9
思考题.....	12
习题.....	12
<b>第二章 定性分析</b> .....	14
2-1 概述 .....	14
2-2 阳离子分析 .....	18
2-3 阴离子分析 .....	40
2-4 单盐分析 .....	48
思考题.....	50
习题.....	50
<b>第三章 滴定分析法概论</b> .....	53
3-1 滴定分析法对化学反应的要求及滴定方式 .....	53
3-2 标准溶液和基准物质 .....	55
3-3 滴定分析的计算 .....	56
思考题.....	63
习题.....	64
<b>第四章 酸碱滴定法</b> .....	65
4-1 酸碱质子理论 .....	65
4-2 酸度对酸碱平衡体系中存在的各型体 分布的影响 .....	70
4-3 酸碱溶液中的 $H^+$ (或 $OH^-$ ) 浓度的计算 .....	75

4-4	缓冲溶液	89
4-5	酸碱指示剂	94
4-6	滴定曲线和指示剂的选择	99
4-7	酸碱滴定的应用	112
	思考题	121
	习题	122
<b>第五章</b>	<b>络合滴定法</b>	<b>125</b>
5-1	概述	125
5-2	乙二胺四乙酸的性质及其络合物	127
5-3	络合物在溶液中的离解平衡	130
5-4	络合滴定的基本原理	149
5-5	混合离子的选择滴定	161
5-6	络合滴定法的应用	164
	思考题	167
	习题	168
<b>第六章</b>	<b>氧化还原滴定法</b>	<b>170</b>
6-1	概述	170
6-2	氧化还原反应的方向	171
6-3	影响氧化还原反应方向的因素	174
6-4	氧化还原反应进行的程度	176
6-5	影响氧化还原反应速度的因素	178
6-6	氧化还原滴定曲线	179
6-7	氧化还原指示剂	183
6-8	氧化还原滴定前的预处理	186
6-9	常用的氧化还原滴定法	187
	思考题	198
	习题	199
<b>第七章</b>	<b>沉淀滴定法</b>	<b>201</b>
7-1	概述	201
7-2	几种银量滴定法	201



7-3 银量法的应用 .....	207
思考题 .....	208
习题 .....	208
<b>第八章 重量分析法</b> .....	<b>209</b>
8-1 概述 .....	209
8-2 沉淀的溶解度及其影响因素 .....	211
8-3 沉淀的形成 .....	214
8-4 影响沉淀纯净的因素 .....	216
8-5 沉淀条件的选择 .....	218
8-6 重量分析结果的计算 .....	220
思考题 .....	221
习题 .....	221
<b>第九章 吸光光度法</b> .....	<b>223</b>
9-1 概述 .....	223
9-2 朗伯-比耳定律 .....	226
9-3 光度分析法及其仪器 .....	231
9-4 吸光光度法的误差 .....	239
9-5 显色反应及分析条件的选择 .....	242
9-6 光度法的应用 .....	251
思考题 .....	261
习题 .....	262
<b>第十章 色谱分析法</b> .....	<b>265</b>
10-1 概述 .....	265
10-2 色谱法基本理论 .....	266
10-3 气相色谱法 .....	274
10-4 薄层色谱法 .....	287
10-5 纸色谱法 .....	293
思考题 .....	294
<b>附录</b> .....	<b>295</b>
表一 弱酸、弱碱在水中的离解常数 .....	295

表二	标准电极电位表.....	297
表三	某些氧化还原电对的克式量电位.....	301
表四	微溶化合物的溶度积.....	302
表五	化合物的式量表.....	305
表六	金属络合物的稳定常数.....	309
表七	指数加法表.....	313
表八	原子量表.....	315
	主要参考书.....	317

# 第一章 绪 论

## 1-1 分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质的化学组成、化学结构、测定方法及有关理论的一门学科。它的主要任务是确定物质的化学组分、化学结构及各组分的相对含量。这就是定性分析、结构分析及定量分析所研究的内容。本课程主要讨论定性分析和定量分析。

分析化学是研究物质及其变化的重要手段之一。它不仅对化学各学科的发展起着重要的作用，而且对与化学有关的各科学领域的发展具有重大的实际意义，如生物学、医学、地质学及矿物学也都广泛地用到分析化学。

在国民经济建设中，分析化学也起着重要的作用。例如，工业生产中，原料、材料、半成品、成品的检验，新产品的试制及废气、废水、废渣的处理和利用等都要用到分析化学。在农业生产方面，农药、化肥、土壤的性质及防治作物的病虫害都离不开分析化学。

在国防建设中，如武器装备的生产和研制，侦察、破获敌特活动及刑事犯罪活动等都需要分析化学的密切配合。现代技术的应用，如计算机用于生产和科研等方面的自动控制，需要分析化学知识测定有关参数。

分析化学是一门实践性很强的学科，在学习过程中一定要重视实验，使理论密切联系实际。通过学习掌握分析化学的基本原理及测定方法，树立量的概念，培养严谨的工作作风和实事求是的科学态度，掌握实验的基本操作和技能，提高分析问题和解决问题的能力。

## 1-2 分析方法的分类

根据分析的目的和任务、分析对象、测定原理、操作方法及具体要求的不同，可分成多种分析方法。

### 一、结构分析、定性分析和定量分析

结构分析：研究物质的分子结构和晶体结构。

定性分析：鉴定物质是由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成的。

定量分析：测定物质中有关组分的含量。

### 二、无机分析和有机分析

无机分析：分析对象是无机物，主要进行定性、定量分析，有时也进行物相分析。

有机分析：分析对象是有机物，鉴定组成是元素，更重要的是进行官能团分析和结构分析。

### 三、化学分析和仪器分析

化学分析：以物质的化学反应为依据，进行定性和定量分析。

仪器分析：以物质的物理或物理化学性质为依据的分析方法称为物理或物理化学分析法。因为这类方法都需要特殊仪器，故又称为仪器分析法。

### 四、常量分析、半微量分析和微量分析

根据分析时所需试样的量和操作方法的不同，可分为如下表所示的方法。

方 法	试样重量 (mg)	试液体积 (mL)
常 量 分 析	>100	>10
半 微 量 分 析	10~100	1~10
微 量 分 析	0.1~10	0.01~1

必须指出，上述这种分类方法完全是人为的，不同的国家和部门有不同的分类。

还应注意，常量、半微量和微量分析并不表示它们与被测组分的百分含量之间的关系。根据被测组分的百分含量，可大致分为常量组分 ( $>1\%$ )、微量组分 ( $0.01\sim 1\%$ ) 及痕量组分 ( $<0.01\%$ ) 分析。

### 1-3 分析结果的准确度和精密度

定量分析中，要求分析结果具有一定的准确度。因为不准确的分析结果会给生产、科学研究带来损失和资源浪费，甚至威胁人类的生命和安全。

分析过程中误差是客观存在的。即使是操作很熟练的分析工作者，用最理想的仪器和分析方法，对同一试样进行多次测量，也得不到完全一致的结果。这就说明误差的客观存在。因此，需要找出误差产生的原因，研究减免误差的方法，以提高分析结果的准确度。

#### 一、误差的分类

##### (一) 系统误差

系统误差是由于某种固定的原因造成的误差，使测定结果系统地偏高或偏低，具有“单向性”。它对分析结果的影响比较固定，在同一条件下重复测定时，它会重复出现。它的大小、正负是可测的，所以又称可测误差。例如，称量时使用的砝码被腐蚀，所用的试剂不纯等都会引起系统误差。

根据系统误差的性质及产生的原因可分为：

##### 1. 方法误差

这种误差是由分析方法本身造成的。例如，在滴定分析中，化学反应不完全、指示剂指示的滴定终点与化学计量点不一致及干扰离子的影响等，导致分析结果系统地偏高或偏低，都属于方法误差。

## 2. 仪器和试剂误差

由于测量仪器不够精确，例如，容量器皿刻度和仪表刻度不准确等造成的误差为仪器误差。试剂不纯造成的误差为试剂误差。例如，试剂和蒸馏水中含有被测物质或干扰物质，就会造成误差。

## 3. 个人误差

个人误差是由操作人员的主观原因造成的。例如，个人对颜色的敏感程度不同，在辨别滴定终点的颜色时，有人偏深，有人偏浅；在读取仪器刻度时，有人偏高，有人偏低等都会引起误差。

### (二) 偶然误差

偶然误差也叫随机误差或不定误差。它是由于某些随机的偶然原因造成的。例如，测量时环境温度、湿度及气压的微小变动等原因，都会使分析结果在一定范围内波动，引起偶然误差。因为偶然误差是由一些不确定的偶然原因引起的，所以有时大，有时小，有时正，有时负，是可变的。例如某人用同一架天平称取一个洁净的瓷坩埚，得到如下克数：

29.3245、29.3243、29.3244、29.3246

为什么四次称得的克数不一样呢？原因可能有：取天平指针读数总不免偏左或偏右一点，天平本身有一定的变动性；天平箱内温度的微小变化；空气中尘埃降落速度的不恒定等。究竟是哪个原因起作用，是很难作出确切的回答的。表面上看偶然误差似乎没有什么规律，但在多次测量中，便可以找出规律性，用统计方法研究，发现它遵从正态分布，如图 1-1 所示。因此，偶然误差有如下规律：

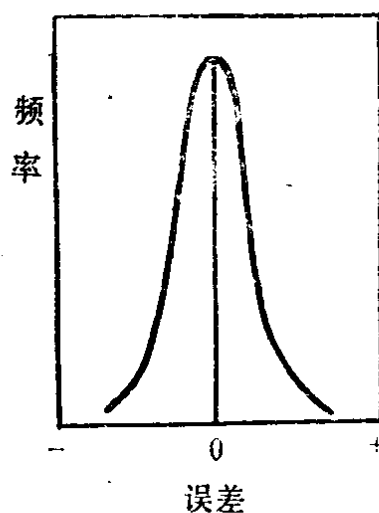


图1-1 误差的正态分布曲线

1. 误差为零的测量值出现的频率最高。
2. 绝对值相等的正误差和负误差具有相同的频率（对称性）。
3. 随着误差绝对值的增加，频率减小。

## 二、准确度和精密度

分析结果与真实值之间的差值叫做误差。准确度是表示分析结果与真实值接近的程度。误差越小，分析结果的准确度越高。

精密度表示多次平行测定的结果相互接近的程度。如果几次分析结果的数值很接近，则表示分析结果的精密度高。

准确度高，精密度一定要高；但精密度高，准确度不一定高，因为有时有系统误差存在。精密度是保证准确度的前提，精密度低说明分析结果不可靠，因而它的准确度也就不高。

## 三、误差与偏差

上面已经讲过，分析结果与真实值之间的差值称为误差。误差可用绝对误差和相对误差来表示。

绝对误差( $E$ )表示测定值( $X$ )与真实值( $X_T$ )之差，即

$$E = X - X_T \quad (1-1)$$

当  $X > X_T$  时，绝对误差为正值，表示测定结果偏高； $X < X_T$  时，绝对误差为负值，表示测定结果偏低。

相对误差( $RE$ )表示误差在真实值中所占的比例，通常用百分率表示，即

$$RE\% = \frac{E}{X_T} \times 100 \quad (1-2)$$

相对误差的正负由绝对误差的正负来决定。

在实际工作中，真实值往往是不知道的，无法求出准确度，因此对分析结果的评定，常用精密度，以偏差来衡量精密度。

单次测量结果的偏差分为绝对偏差和相对偏差。

绝对偏差( $d$ )，用单次测量值( $X$ )与多次测定的算术平均值( $\bar{X}$ )之间的差来表示，即

$$d = X - \bar{X} \quad (1-3)$$

绝对偏差和绝对误差一样也有正负之分。

相对偏差( $Rd$ )是绝对偏差在其算术平均值中所占的百分率, 即

$$Rd\% = \frac{d}{\bar{X}} \times 100 \quad (1-4)$$

相对偏差的正负, 由绝对偏差的正负来决定。

如有一组测量数据为  $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_n$ , 其算术平均值  $\bar{X}$  为

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (1-5)$$

$$n\bar{X} = \sum_{i=1}^n X_i \quad (1-6)$$

各单次测量值与平均值的偏差为

$$d_1 = X_1 - \bar{X}$$

$$d_2 = X_2 - \bar{X}$$

.....

$$d_i = X_i - \bar{X}$$

.....

$$d_n = X_n - \bar{X}$$

可见, 在这些绝对偏差中, 一些是正偏差, 一些是负偏差, 还有一些偏差可能是零。若将各单次测量值的绝对偏差相加, 得到

$$\sum_{i=1}^n d_i = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) = \sum_{i=1}^n X_i - n\bar{X}$$

将式(1-6)代入上式中, 得到

$$\sum_{i=1}^n d_i = n\bar{X} - n\bar{X} = 0 \quad (1-7)$$

结果说明各单次测量结果的绝对偏差之和等于零, 因此就不能用绝对偏差之和来表示一组分析结果的精密度。为了说明分析结果的精密度, 通常用单次测量绝对偏差的绝对值的平均值即平均偏



差( $\bar{d}$ )来表示精密度, 表达式为

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} \quad (1-8)$$

单次测量结果的相对平均偏差( $R\bar{d}$ )

$$R\bar{d} \% = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100 \quad (1-9)$$

平均偏差和相对平均偏差都为正值。

#### 四、提高分析结果准确度的方法

为了获得准确的分析结果, 必须减小分析过程中的误差。提高分析结果准确度的主要方法有:

##### 1. 选择合适的分析方法

各种分析方法的准确度和灵敏度是不同的。要根据具体要求不同而选择合适的方法。例如, 滴定分析法和重量分析法灵敏度不太高, 但对高含量组分的测定, 相对误差为千分之几, 可得到准确的分析结果。对低含量组分的测定, 就必须选择灵敏度高, 相对误差虽然较大, 但也能满足低含量组分测定要求的方法, 通常用仪器分析法。

##### 2. 减小测量误差

对于任何的分析方法都离不开测量, 必须减小测量误差, 才能保证分析结果的准确度。如在滴定分析中, 需要称量和滴定, 这时就应设法减小称量和滴定两步的误差。用感量为 0.0001 克的分析天平, 以减量法称量, 可能引起的最大绝对误差为  $\pm 0.0002$  克, 为使称量的相对误差小于 0.1%, 可计算所需试样的重量为:

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{试样重}} \times 100\%$$

$$\text{试样重} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{相对误差}} = \frac{0.0002}{0.1\%} = 0.2(\text{g})$$

可见试样重量必须在 0.2g 以上。