

工業 定量分析

QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS

楊思廉主編



0655
10

工業 定量分析

編 者

中華民國七十七年二月修訂版

版權所有・翻印必究
中華民國七十七年二月修訂版

工業 定量分析

特價：壹佰柒拾元正

編 者：楊 思 廉
經 銷：高立圖書有限公司
地 址：台北市襄陽路 13—2 號（三樓）
電 話：三六一五三三〇
郵 撥：一〇五六一四
經 銷：五洲出版社
地 址：台北市重慶南路一段 88 號
電 話：三五二二五二一
郵 撥：二五三八

內政部內版台字第 1423 號

序

目前五專學校所用教科書，泰半爲英文版，不僅內容未盡適合學生程度，且由於學生英文閱讀能力有限，實難以充分瞭解。徒使學生虛費寶貴時間及精力，事倍而功半，因此政府正在進行的五專教材編纂工作，確屬刻不容緩之舉。余謹期望各種教材能早日出版以俾利學生之研習。

思廉君畢業於台大化工系，執教多年，教學經驗豐富，本校創辦之始，敦聘爲化學工程科主任，歷年來對科務之建立，設備之充實，頗多建樹。今又推動該科同仁於課餘之暇，合力編著「工業定量分析」一書，取材謹嚴，內容充實，其符合政府之決策，嘉惠青年學生及便利社會人士之處，何待贅言。余既賀其辛勤之有成，乃樂爲之序。

私立明志工業專科學校校長

丁瑞神

自序

近年來由於化學工業的急速發展，在定量分析方面頗多改進，而坊間的定量分析教科書，因囿於傳統的編排方式，內容方面無法充分發揮，實不敷實際需要。編者有鑒於此，乃推動本科同仁合力編輯「工業定量分析」一書，期對於吾國工業教育及化學工業之發展略盡綿薄。

為配合大專及高職的教學單元與進度，本書共分為五篇。第一、二、三篇可用做一學期每週六小時之定量分析教材。第四篇可用做兩學期每週三小時之工業分析教材。第五篇可用做一學期每週三小時之儀器分析教材。

近年來，隨着科學技術的進步，化學工業亦邁入連續化及自動化的時代，在流程中對管制品質所必須之化學分析，若使用繁冗的普通分析方法實不足以應付，因此本書特增闢儀器分析乙篇，將工業上所通用的儀器分析裝置，精選其具有代表性者加以介紹。此外，一般研究機構及工廠研究室中所使用的直示天秤及EDTA 滴定法亦詳為解說。

本書各種化學名稱，均依據教育部所頒定的「化學名詞」，「化學儀器設備名詞」及「化工工程名詞」。其他無據可循者，編者均加以適當的翻譯，且附註英文原名以備查考。至於一般積非成是的名稱（如毫克當量、支持電解質等）亦一併予以匡正，以利使用。

編者才疏學淺，誤謬之處在所難免，盼讀者先進不吝指教。本書編印期間承蒙本科化學實驗室涂漢欽與劉天郎兩位先生熱心參與校正工作，特此致謝。

楊思廉 謹識

於明志工專化工科

参考書

Hamilton: Quantitative Chemical Analysis (12th Ed.)

Ewing: Instrumental Methods of Chemical Analysis
(2th Ed.)

Willard: Instrumental Methods of Analysis (4th Ed.)

Siggia Stolton: An Introduction to Modern Organic
Analysis

平野四藏：工業分析化學實驗（上下冊）

分析化學研究會：定量分析實驗書

武藤柳田：機器分析實驗

日本分析化學會：機器による化學分析

目 次

第一篇 緒論

第一章 分析化學

1-1 定量分析化學·····	1
1-2 學習定量分析化學的目的·····	2

第二章 基本操作

2-1 試料的採取·····	3	2-2 試料的溶解·····	3
2-3 溶液的蒸發·····	3	2-4 沉澱·····	3
2-5 濾紙·····	4	2-6 濾竭·····	5
2-7 沉澱的過濾·····	6	2-8 沉澱的洗滌·····	6
2-9 沉澱的再溶解·····	7	2-10 坩堝·····	7
2-11 沉澱的灼熱·····	7	2-12 乾燥劑·····	8
2-13 乾燥器·····	9		

第三章 分析數據的誤差與處理

3-1 實驗的誤差·····	11	3-2 平均值、中位數與真值·····	12
3-3 分析結果的精確度·····	13	3-4 分析結果的準確度·····	15
3-5 測定次數與測定值的取捨·····	15		
3-6 有效位數與計算規則·····	16		

第四章 分析天秤

4-1 天秤的原理·····	19	4-2 分析天秤的構造·····	19
4-3 使用分析天秤應注意的事項·····	20		
4-4 分析天秤用砝碼·····	21	4-5 分析天秤的操作·····	21
4-6 物重的稱量·····	22	4-7 稱量誤差的校正·····	25
4-8 直示天秤·····	28		

第二篇 容量分析

第五章 容量分析的基本操作

5-1 容量分析的類別·····	31	5-2 滴定管·····	32
5-3 吸管·····	32	5-4 量瓶·····	32
5-5 容量儀器之誤差容許量·····	33		
5-6 洗滌液之配製·····	33	5-7 滴定管之清洗·····	34
5-8 滴定管刻度的讀法·····	34	5-9 容量儀器的校正·····	36
5-10 滴定管的校正·····	36	5-11 滴定之操作方法·····	37

第六章 中和滴定曲線

6-1 終點、當量點與中和點·····	39
6-2 指示劑·····	39
6-3 滴定時氫離子濃度之變化及指示劑之選擇·····	41

第七章 酸鹼滴定法

7-1 標準溶液·····	48	7-3 中和滴定之規定溶液·····	48
7-4 酸鹼濃度比值之測定·····	49		
7-5 化學計算·····	50	7-6 標定劑·····	52
7-7 氫氧化鈉溶液之標定·····	52		
7-8 鹽酸溶液之標定·····	54	7-9 化學計算·····	54
7-10 鹼灰中總鹼度之定量·····	55		
7-11 有機酸總酸度之定量·····	56		
7-12 化學計算·····	56	7-13 間接滴定法·····	57
7-14 雙指示劑滴定法·····	58	7-15 磷酸鹽混合物之滴定·····	61

第八章 氧化還原法

8-1 電流與氧化還原反應·····	64
8-2 標準極電位·····	64
8-3 氧化還原反應與半反應·····	65
8-4 濃度與極電位·····	66

第九章 氧化還原滴定法

9-1 氧化還原滴定標準液·····	70
9-2 氧化劑與還原劑的克當量·····	70

第十章 高錳酸鉀法

10-1 高錳酸鉀一般用法·····	74	10-2 標準液之配製·····	75
--------------------	----	------------------	----

10-3 濃度比值之測定.....	76	10-4 高錳酸鉀溶液之標定...	76
10-5 化學計算.....	77	10-6 褐鐵礦之分析.....	79
10-7 化學計算.....	81	10-8 其他直接滴定法.....	82
10-9 在中性溶液中之滴定方法.....	83		
10-10 軟錳礦氧化力之分析.....	83		
10-11 化學計算.....	84		

第十一章 重鉻酸鉀滴定法

11-1 概說.....	87	11-2 氧化還原指示劑.....	87
11-3 液外指示劑.....	87	11-4 重鉻酸鉀法.....	88
11-5 標準溶液之配製.....	88		
11-6 重鉻酸鉀與亞鐵溶液之濃度比值.....	88		
11-7 重鉻酸鉀溶液之標定.....	89		
11-8 鐵之定量.....	89	11-9 鉻鐵礦中鉻之定量.....	90

第十二章 碘滴定法

12-1 碘滴定之一般用法.....	92
12-2 0.1N I_2 及 0.1N $Na_2S_2O_3$ 的配製.....	93
12-3 澱粉液的配製.....	93
12-4 求 0.1N I_2 與 0.1N $Na_2S_2O_3$ 的濃度比值.....	94
12-5 $Na_2S_2O_3$ 溶液的標定.....	94
12-6 碘溶液的標定.....	95
12-7 化學計算.....	96
12-8 吐酒石含銻量的分析.....	97
12-9 輝銻礦含銻量的分析.....	97
12-10 化學計算.....	98
12-11 硫酸銅的含銅量分析.....	98
12-12 銅礦含銅量的分析.....	99
12-13 漂白粉有效氯含量的分析.....	100
12-14 碘滴定法的其他用途.....	101
12-15 碘酸鹽滴定法.....	101
12-16 溴酸鹽滴定法.....	102

第十三章 沉澱滴定法

13-1 Gay Lussac 法.....	104	13-2 Volhard 法.....	104
------------------------	-----	---------------------	-----

13-3 Mohr 法	105	13-4 Fajan 法	105
13-5 0.1N AgNO_3 及 0.1N KCNS 溶液的配製	106		
13-6 AgNO_3 溶液與 KCNS 溶液的濃度比值	106		
13-7 AgNO_3 溶液及 KCNS 溶液的標定	107		
13-8 溶性氯化物含氯量的分析	107		

第十四章 錯鹽滴定法

14-1 錯鹽的一般用法	110	14-2 Liebig 法	110
14-3 氰化物與鹵化物混合試料的定量	111		
14-4 鎳之定量	112	14-5 EDTA 滴定法	113
14-6 EDTA 法的水硬度測定	116		
14-7 EDTA 法的鎳定量	118		
14-8 EDTA 法的硫酸根定量	118		
14-9 化學計算	119		

第三篇 重量分析

第十五章 重量分析之原理

15-1 概說	121	15-2 分離	121
15-3 揮發法	122	15-4 萃取法	122
15-5 錯離子之生成	123	15-6 電解分離法	123
15-7 應用溶解度之原理	124	15-8 離子交換層析法	124
15-9 化合物稱重法	124	15-10 有機試藥	124
15-11 沉澱的形狀	126	15-12 Von Weimarn 比值	126
15-13 共沉	127	15-14 減少共沉效應的方法	127
15-15 二次沉澱	128	15-16 化學計算	128

第十六章 重量分析的基本實驗

16-1 坩堝的恒量測定	130	16-2 濾紙灰的定量	130
16-3 結晶水的定量	131		

第十七章 溶性鹽之分析

17-1 溶性氯化物之氯含量分析	134		
17-2 化學計算	135	17-3 鉀明礬中硫酸根之定量	136
17-4 硫酸亞鐵銨之鐵含量分析	137		
17-5 鉀明礬中鋁之定量	139		

17-6 碳酸鈣中鈣含量之分析·····	140
----------------------	-----

第四篇 工業分析

第十八章 窯業礦物分析

18-1 水泥分析·····	142
18-2 石灰石及白雲石的分析·····	149
18-3 黏土分析·····	150
18-4 玻璃分析·····	150

第十九章 鋼鐵分析

19-1 鋼鐵的組成·····	154
19-2 錳分·····	154
19-3 硫分·····	155
19-4 磷分·····	156
19-5 碳分·····	156
19-6 矽分·····	158

第二十章 黃銅分析

20-1 黃銅的組成·····	160
20-2 錫分·····	160
20-3 鉛分·····	161
20-4 銅分·····	161
20-5 鐵分·····	162
20-6 鋅分·····	162

第二十一章 水質分析

21-1 水質·····	164
21-2 物理檢定·····	164
21-3 水的硬度·····	166
21-4 鉍離子·····	167
21-5 亞硝酸根·····	168
21-6 硝酸根·····	169
21-7 還原力(高錳酸鉀消耗量)·····	169
21-8 氯·····	170
21-9 鐵離子·····	170

第二十二章 煤炭分析

22-1 概說·····	172
22-2 煤炭試料的採取·····	172
22-3 水分·····	173
22-4 灰分·····	173
22-5 揮發性物質·····	174
22-6 固定碳·····	174
22-7 硫黃總量·····	174
22-8 發熱量·····	175

第二十三章 油脂分析

23-1 酸價·····	179
23-2 皂化價·····	179
23-3 碘價·····	180

第二十四章 肥料分析

24-1 氮質肥料·····	182	24-2 磷質肥料·····	189
24-3 鉀質肥料·····	192		

第二十五章 氣體分析

25-1 概說·····	194	25-2 吸收劑·····	194
25-3 黑培爾氏氣體分析裝置·····	195		
25-4 奧塞氏氣體分析裝置·····	196		
25-5 燃燒法·····	197		

第五篇 儀器分析

第二十六章 儀器分析概論

26-1 儀器分析與化學工業·····	199
26-2 儀器分析的分類·····	199
26-3 儀器分析的特點·····	200
26-4 實驗上應注意的事項·····	200

第二十七章 光度分析法

27-1 吸光分析法·····	202	27-1-1 Lambert-Beer法則·····	202
27-1-2 光電光度法的原理·····	203		
27-1-3 吸收曲線及檢量線的製作·····	207		
27-1-4 鎳的定量·····	210	27-2 螢光分析法·····	211
27-2-1 螢光分析法的原理·····	211		
27-2-2 螢光光度計·····	212	27-2-3 維生素B ₁ 的定量·····	212
27-2-4 鋁的定量·····	215		

第二十八章 電化學分析法

28-1 pH 值的測定·····	217	28-1-1 pH 計·····	216
28-1-2 pH 值的測定實驗·····	221		
28-2 電位差滴定·····	221	28-2-1 概說·····	221
28-2-2 酸鹼滴定實驗·····	222	28-2-3 氧化還原滴定實驗·····	222
28-3 導電度滴定·····	225		
28-3-1 導電度與電解質溶液之濃度·····	225		
28-3-2 導電度滴定法·····	227	28-3-3 導電度曲線之製作·····	227
28-3-4 中和滴定·····	228	28-4 極譜分析法·····	230

28-4-1 概說.....	230	28-4-2 極譜分析法之原理...	231
28-4-3 基礎理論.....	233	28-4-4 作圖法.....	234
28-4-5 定量分析法.....	235	28-4-6 實驗時之注意事項...	235
28-4-7 ZnO中之微量成分測定 (標準物添加比較法)	236		
28-5 電解重量分析.....	239	28-5-1 電解重量分析裝置...	241
28-5-2 硫酸銅的電解重量分析.....	241		

第二十九章 層析法

29-1 層析法的原理及分類.....	243
29-2 液-液相層析法.....	244
29-2-1 陽離子的定性分析 (濾紙層析法)	245
29-3 液-固相層析法.....	247
29-3-1 依離子交換層析法定量硫酸銅.....	248
29-3-2 依離子交換層析法定量Ni及Co.....	250
29-4 氣相層析法.....	251
29-4-1 測定原理.....	251
29-4-2 測定機構.....	253
29-4-3 定性分析.....	254
29-4-4 定量分析.....	254
29-4-5 實驗注意事項.....	256
29-4-6 煤氣成分的檢定...	257
29-4-7 空氣成分的檢定.....	258
29-4-8 苯-甲苯混合試料的定量.....	259

附 錄

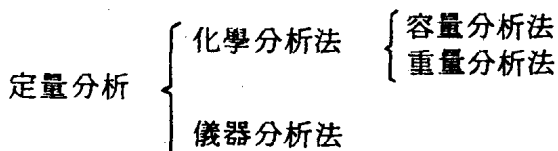
1. 新儀器簡介.....	261
2. 試劑.....	268
3. 解離常數.....	275
4. 標準極電位.....	274
5. 分子量.....	276
6. 最新國際原子量表.....	279
7. 常用對數表.....	281

第一篇 緒 論

第一章 分析化學

測定物質組成的科學稱為分析化學，分為定性分析化學與定量分析化學兩大部門。前者係測定物質組成的成分是什麼，後者係測定物質含有該成分的份量是多少。欲測定成分的份量，必須先曉得何種成分，故在定量分析中所用的試料皆須是已知其組成之成分者。

1-1 定量分析化學 定量分析化學大致可以分類如下：



容量分析法係將一定量的試料製成溶液，而使用一已知濃度的溶液來測定此試料溶液的濃度，結果可求出試料中含有某成分的份量。重量分析法係將試料轉變為一已知組成的固體，稱其重量後，可計算此固體中含有試料之某成分的份量。儀器分析法係利用物質的光學、電學等物理性質來從事物質組成的定量分析的方法。

定量分析化學係隨着新式儀器的導入而日臻完善。早期由於精密天秤的發明才使重量分析能夠應用。隨後由於發現了精確校正玻璃容器的方法，才有使分析時間大為節省的容量分析法產生，而以容量儀器來測定氣體成分的氣體分析法也接着出現。直到十九世紀末葉，以上各種方法都還是定量分析中的主流；雖時光譜儀在這時已發明，但只限於定性分析方面的應用。近年來由於光電管的發明，光譜分析在定量方面的應用已有迅速的進展。同時利用電學的測定法如電位差法，導電率法，電量法等分析方法已不需使用指示劑來判斷滴定的終點，因此深色或混濁狀溶液也能夠用容量分析法來分析，使其應用範圍更加擴大。其他如氣相層析法，吸收紅外線分析法，X光分析法，質

譜儀分析法，放射線分析法等應用物理化學的分析方法相繼發明，對於晚近科學之研究，化學工廠的程序控制等方面大有貢獻。

1-2 學習定量分析化學的目的 定量分析在工廠品管部門是控制原料與產品的規格的主要工具；在化學研究上也是一個不可或缺的方法。因此學習定量分析只求熟練分析的操作方法是不夠的，必須還要具備無機化學及有機化學的各種反應，定性與定量分析的各種原理，現有的分析方法的缺點與誤差的來源等知識，以期能改良現有的分析方法並進而能發現新的分析方法以使分析操作更為迅速，分析結果更為精確。為達到這種目的，在學習定量分析化學的時候，須要注重下列各點：

- (1)應熟稔現有的分析方法，並了解其所根據的理論。
- (2)應了解每一種方法適用的對象以及誤差的程度。
- (3)應講求以正確的方法使用儀器，並提高分析速度。
- (4)應養成清晰而有系統地記錄實驗數據的習慣。
- (5)應能從化學文獻裡找出有關某一分析方法的參考資料。
- (6)應能根據實驗數據作迅速而準確的計算以求出結果。

第二章 基本操作

2-1 試料的採製 定量分析所用的試料，用量都很少。如果物料太多時，應先採取一部分可代表其平均成分的樣品；譬如每隔一定距離採取適當量，經壓碎後，用四分法（註），取適當量，置於研鉢中磨細。試料若含水分時，勿研磨太久或過於劇烈，以免生熱而使水分蒸發。磨細的程度，以適當的溶劑能在合理的時間內溶解即可。如有不易溶解或須熔融的試料，可用篩網篩分，不能篩過的粗粒再置於研鉢中研細，如此反覆到全部篩完為止。

若試料為合金時，因為表裏成分不一，須用特製硬鑽從各部分鑽取。

2-2 試料的溶解

水及無機酸為最常用的溶劑。溶解速度太慢時，可加熱幫助溶解。加熱時不可使溶液沸騰，同時須用錶玻璃蓋住燒杯口。

2-3 溶液的蒸發

溶液蒸發只須靜置隔夜。加熱蒸發常用的熱源是水浴鍋或電熱板。切忌沸騰蒸發以及乾燥。含有懸浮物的溶液蒸發時，應加沸石或礬化矽防止暴沸。

2-4 沉澱 除非特別指明，試劑的用量應事先估計。由於共同離子效應，沉澱之溶解度將稍為減少，故所加的量應比估計量稍多（約 10 %），以使反應完全。但切勿過量，有些沉澱物可與沉澱劑

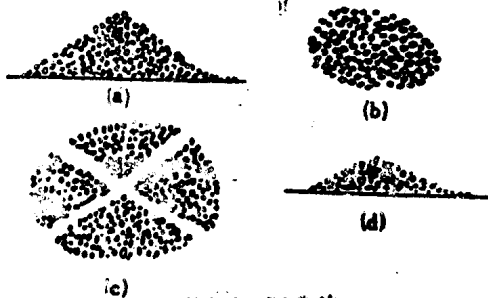


圖 2-1 四分法

〔註〕 四分法：將試料堆成錐狀，四分之，取其相對角之二分，（另二分捨棄），重新混合堆成錐狀，再四分之，取其相對角之二分，（如圖 2-1）如此反覆直到適於實驗之量，其平均成分與原物料相同。

作用，形成錯離子而溶解。

爲確定沉澱是否完全，可加少量試劑於上澄液或濾液中試之。沉澱完全後，最好靜置一段時間，以使沉澱顆粒增大易於過濾。

2-5 濾紙：

A. 規格： 定量分析用濾紙在製造時已經用鹽酸與氫氟酸處理過，燃燒後僅餘微量之灰分。常用的濾紙直徑有 9 cm 與 11 cm 兩種，其灰分大都少於 0.1mg，除最精密的分析外，可忽略其灰分之重量。

濾紙不僅直徑不同，濾孔的大小亦有區別；濾孔大的適於膠狀（如氫氧化鐵）及大顆粒（如磷酸銨鎂）的過濾。細密的濾紙，適於小顆粒沉澱的過濾。市面通用的東洋濾紙，其種類與規格詳如表 2.1。

表 2.1 濾紙的種類（東洋濾紙）

種 類	灰 分 (克 / 枚)		濾孔大小 (μ)	用 途
	直徑 9 cm	直徑 11 cm		
No. 1				一般定性分析用，過濾速度大，微細沉澱不適用。
No. 2				標準定性分析用
No.101				生化用
No.131				半硬質，定性分析用
No. 3	0.0004	0.0006		簡單定量分析用
No. 4	0.00016	0.00022	0.6	硬質濾紙，抽氣過濾用
No.5A	0.00009	0.00016	3.8	迅速定量用，粗大沉澱適用
No.5B	0.00009	0.00016	2.2	一般定量用
No.5C	0.00009	0.00016	1.2	BaSO ₄ 用，微細沉澱用
No. 6	0.00006	0.00008	1.5	標準定量用
No. 7	0.00002	0.00004		最高級定量用

B. 摺疊法： 濾紙的摺法有下列二種，摺好後張開的角度都稍大於漏斗的角度，可使濾紙上端與漏斗密合，下端則留有空隙。

〔摺法一〕 將濾紙對摺，再摺成一半成直角扇形，從中間張開即可。（如果漏斗的角度稍大，則濾紙第二次摺疊時應稍大於直角）。將摺好的濾紙放入漏斗中，先以少量的水潤濕再以指頭輕壓濾紙上端，沿圓周使與漏斗密合。如先將濾紙一端撕去一角將有助於密合。