

教3.134

高等師範學校交流教材

定量分析化學

東北師範大學化學系
吳立民編



說 明

- 一、 參考此項教材的學校應對教材內容切實提出意見，並按關於高等師範學校交流教材的具體辦法的規定，將意見複寫兩份，一份寄原編學校，一份寄中央教育部。
- 二、 關於一九五三學年度各院校普遍交流的自編教材均按關於高等師範學校交流教材的具體辦法的規定辦理。
- 三、 各院校對交流教材如有任何意見，請用書面隨時向我部提出以改進今後工作。

中央人民政府教育部高等師範教育司

一 九 五 三 年 十 二 月

第一章 緒論

1. 概說

分析化學包括定性分析化學和定量分析化學兩部份。從一個礦石、化合物或混合物當中，怎麼樣檢查其中究竟含有什麼成份，根據什麼原理來進行；用什麼方法來確証某種離子之存在與否，這些是由定性分析化學來討論的。我們已經學習過了。再進一步，根據定性分析的結果，怎麼樣精密地測定此礦石、化合物或混合物它們所含各成份間的比率，應用什麼方法才可以達到這種目的，以及所根據的原理等等，這便是定量分析化學要加以討論的事項了。由於這種說法，可以看出，從定性分析我們可以檢查出來物質是含有什麼成份，譬如分析生鐵試樣時，檢查出有 Fe ， Si ， S ，等元素存在，但要確定這裡面含鐵量佔百分之幾，或者含 Si 量佔百分之幾等等，則必須由定量分析進行測定。

定量分析因要求的目的不同可分為元素分析和組成分析兩種。例如作合金之分析時，是要測定它裡面所含各元素的百分比的。我們叫作元素分析。又如作煤之分析時，普通僅測定其水份、揮發質、碳質、灰分及含硫量等五項組成而已，像這樣測定一物質內之某些成份，在分析過程中，可以分離出來，能夠單獨地加以測定的分析，叫作組成分析。

又于一分析中，有時只分析其中成份之一部分，有時則必將其成份之全部。前者稱為部分分析，後者稱為總分析或完全分析。例如分析鉛礬土礦時，如只要求測知 Al_2O_3 之含量，則須行部分分析即可決定。但對於未知礦石之檢查，則完全分析恆為必要。例如海城產之黑稀金礦 (*Euxerite*) 為含

十八九種元素，若不經完全分析，實無從得知也。

定量分析之結果，恒以百分比表示之。普通係表示重量百分比，即以其種標之重量為 100，測定其中所含某元素或某根之重量為百分之若干者。但有時因試樣之特殊情形，例如鉍鐵，硫酸等液體試樣之分析時，除以重量百分比表示外，有時更以濃度如 12N, 18N, 36N 等表示。

2. 定量分析與其他科學之關係

(1) 定量分析與化學各門各科及其他科學的關係

化學為研究物質之組成、性質和變化的科學，怎麼樣知道物質發生了變化、變化成了什麼東西，變化了多少等問題，是需要定量分析來解決的。簡單地說，要認識物質定量分析是不可少的一個重要工具。

同時解釋化學上各種現象的假說，以及各種定律的真偽，實驗進行之結果等審查的方法也是應用定量分析為工具的。例如由於定量分析之結果，証實化學各基本定律之正確無疑，從而奠定化學發展之基礎。所以致力於化學研究者，不論其為有機、無機、理論、工業，均與定量分析有密切之關係。

對於其他應用化學知識的科學如礦物學、地質學、生物學、藥物學、醫學等科學之發展，定量分析亦有其相當之貢獻。蓋求自然現象之澈底明瞭，必須詳細明白其間的定量關係，為達到此目的，則定量分析之幫助，實不可少。

(2) 定量分析與工礦及其他工業之關係

定量分析除同其在科學上的基本地位外，因有實用關係，故對於國家之經濟建設亦佔有相當重要之地位。例如檢驗礦石是否合乎開採之條件，工廠出品是否合乎需要之規格等。

問題，必須取決於定量分析之結果，以爲研究和改良的準繩。

3. 定量分析之方法

(1) 數測物質的測定，是由直接或間接地測定重量、容積而進行者，屬於這一類的有重量分析 (Gravimetric Analysis) 容積分析 (Volumetric Analysis) 氣體分析 (Gas Analysis) 等。

(2) 數測物質的測定，是利用該物質的某種物理性質而進行者。這種方法普通稱爲物理化學方法 (Physico-chemical method) 或器械方法 (Instrumental methods)，因為這種方法，是需要特殊儀器方能進行。例如色量法 (colorimetry) 之比色計，光譜分析之分光儀，电位測定之电位計等。

但是第一類的方法是定量分析的基礎。初學分析的人必須掌握其所包括的兩種 (重量分析、容積分析) 分析方法的基本理論和操作方法，然後才能循序而進。這部講義及其所屬的實驗的內容，是本著這個目的編寫的。

4. 定量分析之程序

作一未知試樣之完全分析時，其分析步驟如下

- (1) 採集試樣
- (2) 預先檢查 (預備實驗)
- (3) 將試樣磨細
- (4) 定性分析
- (5) 乾燥於 $100^{\circ}-105^{\circ}\text{C}$
- (6) 稱量
- (7) 製成溶液。以適當溶劑將未知試料。

(8) 重量分析之準備

製造适于沉澱之溶液

(9) 沉澱

(10) 過濾及洗滌

(11) 沉澱之乾燥及灼熱

(12) 冷卻后稱量至恒重為止。

(13) 計算結果

如有標準溶液 (*standard solution*)

(8) 容量分析之準備

製成适于滴定之溶液

(9) 滴定

(10) 計算結果

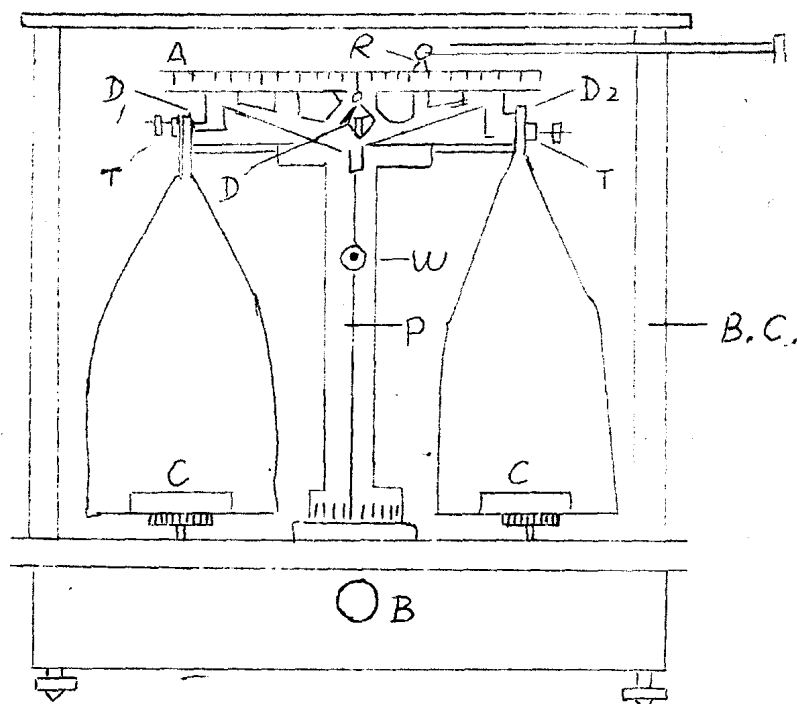
可供利用時則容量分析遠較重量分析為省事。因重量分析之沉澱過濾洗滌乾燥及稱量均費時甚多也。但重量分析亦有其決定性之優點，即欲測之成份可以檢出并可測定性的或定量的方法檢查其純度，因而更行使之純潔。

因普通應用之試樣，其所含之成分恒為一定。故于基本的處理過程中，常省略若干步驟，以免費時太多。一般分析常自(5)項乾燥開始或自(6)項直接稱量開始。

(5) 化學天平

在第一節我們已經談到定量分析是要測定——物質內各成份存在的比例的。我們再取一定量的物質，測定它裡面含有各成份的百分比。怎樣才能測得準確？雖然實驗方法的內容，實驗者的技巧，以及減少誤差之避免等，都有重要的關係。但首先是測定重量的天平必須具有高度的準確性。否則，天平如果是不準確，那麼便無法要求以後實驗結果的可靠了。

(一) 定量分析上使用的天平，叫做化學天秤或分析天平。它主要的構成部分是如下圖所示。



- A. 天平架 B. 手柄 C. 称盘
 D. D₁, D₂ 刀叉 R. 游码 D. 指针
 T. 调平衡螺旋 W. 重心调节栓 B.C. 天平箱

普通使用的化学天平，有着100~200g的「称量」(能够安全且正确地测定的最大限度)。它能把100g的物质一直称量到0.0001g，当我们想到100cm的长度要打算测到0.0001cm是何等困难的时候，便自然会了解：它实在是一种精确而又灵敏的测定器。

天平另外还附带着砝码。「称量」200g的天平，附有下列一套砝码：

甲. 整数砝码：100g⁽¹⁾ 50g⁽¹⁾；20g⁽¹⁾；10g⁽²⁾；5g⁽¹⁾；
 2g⁽¹⁾；1g⁽³⁾。(200g)

乙. 分数砝碼: $0.5g(1)$; $0.2g(1)$; $0.1g(2)$; $0.05g(1)$;
 $0.02g(1)$; $0.01g(2)$; $0.005g(1)$; $0.002g$
 (2) ; $0.001g(1)$ 。(1000mg)

丙. 游碼 (Rider) ($0.01g$) (2)

(2) 天平的灵敏度

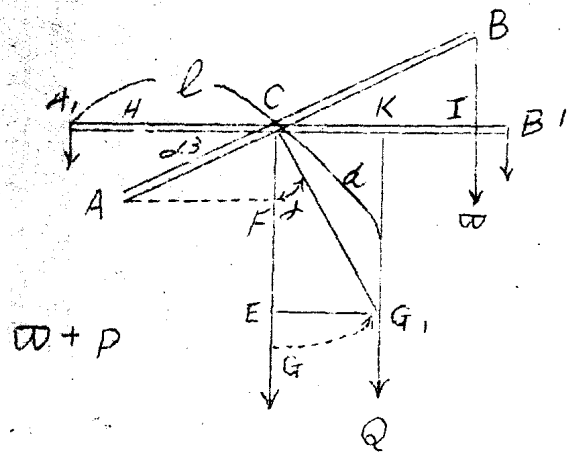
良好的化学天平，必須滿足下面的要求：

(a) 連續微量次數，能測到一定的而又正確的數值。
 這需要天平梁的左右長度相等；天平梁很強固，載上相當重量也不彎曲；三個刀叉及 *nife-edge* 沒有摩擦，在同一平面上，彼此平行。

(b) 需要安定，振動之後仍舊能恢復到水平的位置。
 因此，便要求天平梁（連同指針在一起）的重心，在一個適當的位置上。

(c) 必須具有相當的灵敏度。就是說，在載有適當的重量時，我們會很容易地辨別 $0.1mg$ 的差別。

所有上面這些條件綜合在一起，集中地表現為天平的灵敏度。現在讓我們看灵敏度是什麼？我們曉得，天平是應用「槓桿」和「擺」的原理所製成的機械，它的灵敏度可以表示如下：



在天平梁的一側載上小重量 P 時，天平梁便傾斜起來以保持均衡狀態。這時的均衡根據槓桿原理：

$$(W+P) \times CH = W \times CI + Q \times CK$$

$$CH = CI = AF \quad CK = G'E$$

$$(W+P) AF = W AF + Q G'E$$

简化之，則得：

$$P \cdot \overline{AF} = Q \cdot \overline{GE} \quad (1)$$

(Q 是天平梁和指針的重量， W 是天平盤的重量)

$$\overline{AF} = l \cdot \cos \alpha$$

$$G'E = Q \cdot \sin \alpha$$

(d 是支点 C 到重心 G 的距离)

因而，(1) 可寫作：

$$P \cdot l \cdot \cos \alpha = Q \cdot d \cdot \sin \alpha$$

$$\therefore \frac{P \cdot l}{Q \cdot d} = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} \tan \alpha$$

当 α 甚小時 $\tan \alpha \approx \alpha$ (度角)

$$\text{故 } \alpha = \frac{P \cdot l}{Q \cdot d}$$

$$\text{或 } \frac{\alpha}{P} = \frac{l}{Q \cdot d}$$

$\frac{\alpha}{P}$ 是指針对于单位重量所表現的偏倚，此種偏倚的程度以刻度的移動來表示的。实际上，就是在各種載重下兩方互相平衡時，因在某側多加上 1 mg 的重量而致使天平指針偏倚。此偏倚以刻度所表示的數值，便是靈敏度。

注 (2) 式我們可以看出：(a) 天平梁要長；(b) 天平梁要輕；(c) 重心和支点的距離要小，如果這三項條件若能滿足的話，則靈敏度便會很大了。然而，筆者並不這樣簡單，(a) 與 (b) 是兩相矛盾的條件；此外，(a) 項條件是使擺動的週期增大，而 (c) 項條件却是使擺動的週期減小的，因此也是互相矛盾的條件，所以，一個實際的天平的裝配，乃是把這些矛盾的條件，统一到某種程度，盡量使它能夠達到便於稱量的地步。另外，天平的擺動週期不可過長，分析天平之擺動週期以 10 秒為度，過長則稱量時費時太多，此為實際之上需要者。

天平之灵敏度，在理論上講，是和載重的多少沒有關係，應該是一個常數。但是在實際上天平梁不會是完全剛體，常因載重的加大而有或多或少的彎曲，此外天平的摩擦也是存在的。所以，普通的天平，它的灵敏度恆因載重增加而減低。原因是天平梁向下彎曲，三個刀叉便不在一個平面上了。如下圖所表示：



這樣 $\alpha = \frac{P \cdot l}{Q \cdot d}$ 式中之 α 便形增大，於是 α 之位減小

，是以減低其灵敏度。

天平的灵敏度曲線就是表示這種由於載重增加而灵敏度減小的關係的。下圖是表示一天平之灵敏度和載重的關係。看下表，天平之灵敏度是隨載重之增加而減小的。當載重增至某種程度，而灵敏度降低到只為最大灵敏度之 40% 時，則此天平已達到安全的極限程度，過此則可使天平損壞。所以普通稱量均應在此種限度以內。例如下表。天平最大之灵敏度為 3.95 (或 4)；其 40% 為 1.6。根據測定結果推斷，該天平之安全稱量限度大概在 150 克以下。

根據這個圖表，應用此天平稱量時，可以估計載重量 100 克以內的相當重量的灵敏度，並可以正確的稱量。每個天平都有它個別的灵敏度，所以在我們稱量時，應當先測定在各種載重時它的灵敏度。然後繪成右圖所表示的灵敏度曲線，以備稱量時的應用。下面的例子，說明灵敏度的測定方法。

(1) 它測定天平之零点。(天平之零点為不載重時，天平之平衡位置，天平之靜止點為載重后天平之平衡位置)，調整

後，讀取指針之擺動，
連續取五次。（有時讀取
三次亦可）。

左	右
(i) 5.3	
(iii) 5.7	(ii) 15.2
(v) 6.0	(iv) 14.9
平均 5.7	15.1

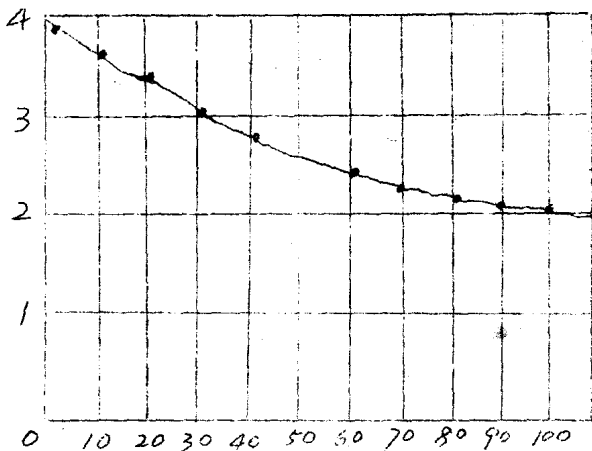
$$\text{中數} = \frac{5.7 + 15.1}{2}$$

10.4 = 零點

如測出之零點，超過
標格之中心綫（10）
一格以上，如在9或
11以外時，則須先行
調整（以調節用螺旋
調整之），然後再行
測定零點。

(ii) 測定天
平之靈敏度。

於天平梁之一方
，置游碼於 1 mg 之
位置上，再行測定天
平之靜止點。



稱盤上之克數

天平之靈敏度曲綫圖

靈敏度，每毫克之格數

每個稱盤之載重 (克數)	靈敏度 (每毫克指針偏倚之格數)
0.1 mg.	3.95
10g. 10.001g.	3.60
20g. 20.002g.	3.25
30g. 30.003g.	3.00
40g. 40.004g.	2.75
50g. 50.005g.	2.60
60g. 60.006g.	2.50
70g. 70.007g.	2.35
80g. 80.008g.	2.20
90g. 90.009g.	2.10
100g. 100.010g.	2.00

w/ow

第一 章

	左	右
	4.2	
	3.9	8.8
	3.6	8.5
平均	3.9	8.7

中数 $= \frac{(3.9 + 8.7)}{2} = 6.3$

天平之零点 $= 10.4$

載重 1mg. 時之靜止點 $= 6.3$

∴ 載重 1mg. 時之靈敏度 $= 10.4 - 6.3 = 4.1$ 格度

即 1mg. $= 4.1$ 格度

或 $\frac{0.001}{4.1} = 0.00024 = 0.2 \text{ mg.} / \text{一格度.}$

照這樣進行可以測定天平載重 10g., 20g., 30g., 40g., 50g. 時之靈敏度。

實驗 I: 天平靈敏度之測定, 及靈敏度曲線之繪製

(1) 使天平的手續和應注意的事項

(i) 安置天平應注意的事項

分析天平是精密的測量儀器, 我們應當研究它的最好的保護方法和使用方法, 以便能好好的發揮它的功效。首先, 我們先談安置天平時應該注意的事項。

- ① 安置在不發生腐蝕性氣體的房間, 堅固的桌上。
- ② 要求很少振盪並且溫度不生驟變的屋子 (北側的房間)
- ③ 天平的左右兩側, 要沒有溫度的差別。
- ④ 天平放置 (以附屬的水準儀為標準, 調節專供水平用的天平足)。

⑤ 選擇濕氣少的地方。(如果在濕氣多的季節，或是在我國的東南或西南地區，是要把乾燥劑放到天平箱裡去的，以便吸收濕氣，而使天平保持乾燥，乾燥劑最好不使用濃硫酸，而以使用 $CaCl_2$ 為佳)。

(ii) 使用天平的手續

① 先檢查天平的位置是否是水平位置，如果不是水平位置的話，則應當首先調節。調節的方法是鬆動天平足之螺旋以升高或降低。

② 使用者坐的位置要端正的對準天平的中央，以免發生視察。

③ 開關天平柄時，要尽可能的輕輕放，倘若指針擺動得不够充分，可將柄反覆幾次的開關幾次，或者用手輕輕地向秤盤送一些小風，以使指針适当地擺動起來。

④ 讀取感點，如果擺動的不規律（看下節天平感點之測定），則須作必要的調節。

⑤ 除了必需的手續的當時，如調節指針的擺動，稱量物質時加入砝碼等，要開天平箱以外，天平箱必須關好。

⑥ 在秤盤上取放東西之前，以及取放游碼以前，都必須把天平柄關閉，使天平固定住。除了記錄擺動以外，天平總是要固定起來的。

(iii) 使用天平時注意事項

① 準備稱量的物品，要和室溫相同，如果打算稱量加過熱的物質，必須等它冷卻到室溫以後再稱量。但過分地拖長時間放置也不算好。

② 玻璃器具要用清潔的布巾擦乾，在天平室裡放置數分鐘後再進行稱量，如果是大的玻璃容器，那還需要

更長一些的時間。

③ 藥品是不允許直接放到称盤上去称量的。(這點並不限於化學天平)。是把藥品盛到表玻璃上或称量瓶裡去称量。如果想增加或減少款別物質的數量時，要重拿到天平箱外面來搞。

④ 液体或者揮性固体，都要裝在有蓋的称量瓶裡去称量。如果有腐蝕性的蒸氣發生的話，那是不許在天平室裡搞的。

⑤ 砝碼只允許用附帶的撮子夾取。大的砝碼要放在称盤的中央。

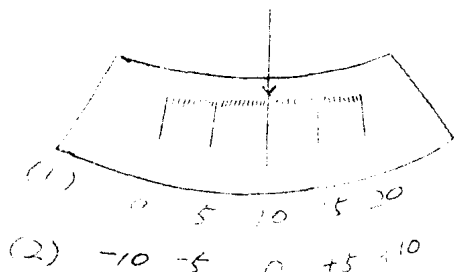
⑥ 称量完畢以後，在溢盤上取去砝碼之前，要這砝碼盒的空席計算一下所使用的砝碼之總重量；溢称盤上取去時，再計算一次，看是否錯誤發生。

⑦ 称量結束後，称盤上，天平箱裡都不要留下任何東西。要是不慎把藥品洒到天平箱裡的話，要立刻就打掃乾淨。

⑧ 称量完了，必須把天平箱關好。

(2) 零點之測定

天平指針擺動的標格



刻度標尺上沒有標明數字。普通有兩種表示方法。

(1) 自左起始為 0.5, 10, 15, 20, 中心點為 10!

(2) 以中心點為 0, 自零點向左為 -5, -10, 自零點向右為 +5, +10。

首先，要把秤盤上的塵埃用羽毛打掃乾淨，輕快地使天平柄轉動，使指針自由的擺動，在刻度 $5 \longleftrightarrow 15$ ($-5 \longleftrightarrow +5$) 間擺動最為理想的。當擺動比較規律的時候，把指針所指的刻度數，連續讀取五次或三次，並記錄如以下的形式。

左	右
(1) 5.0	(2) 15.8
(3) 5.4	
平均 5.2	$\text{零點} = \frac{5.2 + 15.8}{2} = \underline{\underline{10.5}}$

零點沒有必要一定要它在“10”處，但若離開中心點太遠時，如在 9 或 11 之外（即離中心點一格以上時），則應當加以調節。調節的方法，可以扭動安裝在天平梁左右兩端的螺旋。

(3) 灵敏度之測定及灵敏度曲線

首先測定天平未載重時的灵敏度，再依次測定載重 1g, 2g, 5g, 10g, 20g, 30g, 40g, 50g, 的灵敏度。

測定天平未載重時灵敏度的方法是測定天平之零點后，將其游碼放在 1mg 之位置（普通放在右方），再測定其新的靜止點。這一靜止點和零點之差就是天平未載重時的灵敏度。

照這樣子，在天平左右兩個秤盤上各置 1g 之砝碼后，測定其靜止點，再將游碼放在 1mg 之位置，然後測其新的靜止點。這新靜止點和以前靜止點之差，就是天秤載重 1mg 時的灵敏度。

如此繼續測定至 50g 為止，然後將結果繪出。（如上節所述），便是天秤灵敏度曲線。

(3) 使用天平的稱量法

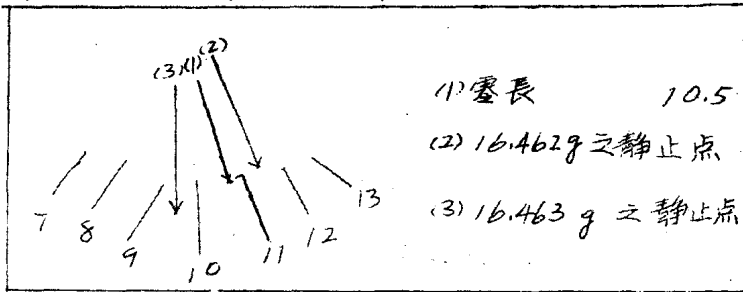
在我們定量分析的學習上，我們要稱量的固體物質，總是應用坩鍋和稱瓶稱量的。首先我們決定天平的零點。然后把準備稱量的東西（稱瓶或稱瓶+物質）放在左側的稱盤上，右側的稱盤戴上砝碼。這是一起手柄，觀察指針的偏倚情形。砝碼要先放上比估計的重量只重一些的，如果不合，再漸漸放上輕的，看指針還在怎樣偏倚。這樣一來，不會使獲得結果的時間拖得很長。

舉例來說：我們估計某物的重量在15—20g之間，那麼我們便把20g的砝碼放到右側的稱盤上。如果指針偏左；那我們便知道：這物件的重量不會超過20g。然後，我們再換上一顆10g的砝碼時，指針偏到右方，也就是過輕了。所以再把5g的加上去。這樣，繼續的放上較輕的砝碼，有步驟的去換，直到0.01g為止都這樣做。例如最後我們決定到16.46g過輕，而16.47g又過重的地步。現在，不再用0.005g以下的砝碼了，而開始用游碼（Rider），游碼的重量是0.01g，但由於它所處的地位之不同而呈現着不同的重量。因此，我們可以把它放在天平梁上適當的位置上，以求得均衡。動用游碼時必須把天平箱關閉，用游碼橫縱桿使它懸掛或者移動。當然不用不說，處理游碼時，是需要把手柄關閉，該天平固定起來的。

例如，把游碼懸在天平梁的「3」處之靜止點，像求零點那樣求出的數值，我們設它是9.6；放在「2」時設為11.1。如果當初零點為10.5時，那就是被夾在游碼在「3」時和在「2」時的兩個靜止點之間了。同時，也可以知道：我們所假定的重量乃是在16.463g和16.462g中間。

而這時的分敏度則是： $11.1 - 9.6 = 1.5$ （刻度）

下面，我們便要開始計算了。



- (1) 零長 10.5
- (2) 16.462g 之靜止點
- (3) 16.463g 之靜止點

零點
是 10.5
16.462
g 時底
靜止點
是 11.1

；所以

被稱量的物質比 16.462g 還重一些。為了讓兩方能恰好平衡，是必須向右移動 11.1 - 10.5 = 0.6 個刻度的。移動這些刻度所需要的重量可依照下面的比例式計算出來：

$$1 \text{ mg} : 1.5 = x : 0.6 \quad \therefore x = \frac{0.6}{1.5} = 0.4 \text{ mg}$$

所以，我們想要稱量的物質底準確的重量，乃是 16.4624g。到此為止；從頭到尾地一次稱量，是必須經過一共三次的測定靜止的手續的。現在我們把上邊這一例子的稱量經過，這樣地記錄在筆記本上：

(1) (零點)	(2) (16.463g 時)	(3) (16.462g 時)
$\begin{array}{r} 5.0 \\ 5.4 \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} 15.8 \\ \\ \end{array}$	$\begin{array}{r} 4.4 \\ 4.6 \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} 14.7 \\ \\ \end{array}$	$\begin{array}{r} 6.7 \\ 7.0 \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} 15.3 \\ \\ \end{array}$
平均 5.2 15.8	4.5 14.7	6.9 15.3
靜止點 $\frac{5.2+15.8}{2} = 10.5$	$\frac{4.5+14.7}{2} = 9.6$	$\frac{6.9+15.3}{2} = 11.1$

灵敏度 $11.1 - 9.6 = 1.5$

偏倚 = $11.1 - 10.5 = 0.6$

應加之重量 = $\frac{0.6}{1.5} = 0.4 \text{ mg}$

所求重量 = $16.462 \text{ g} + 0.4 \text{ mg} = 16.4624 \text{ g}$

以上的計算方法，是臨時測定灵敏度的。在 [實驗 I]