

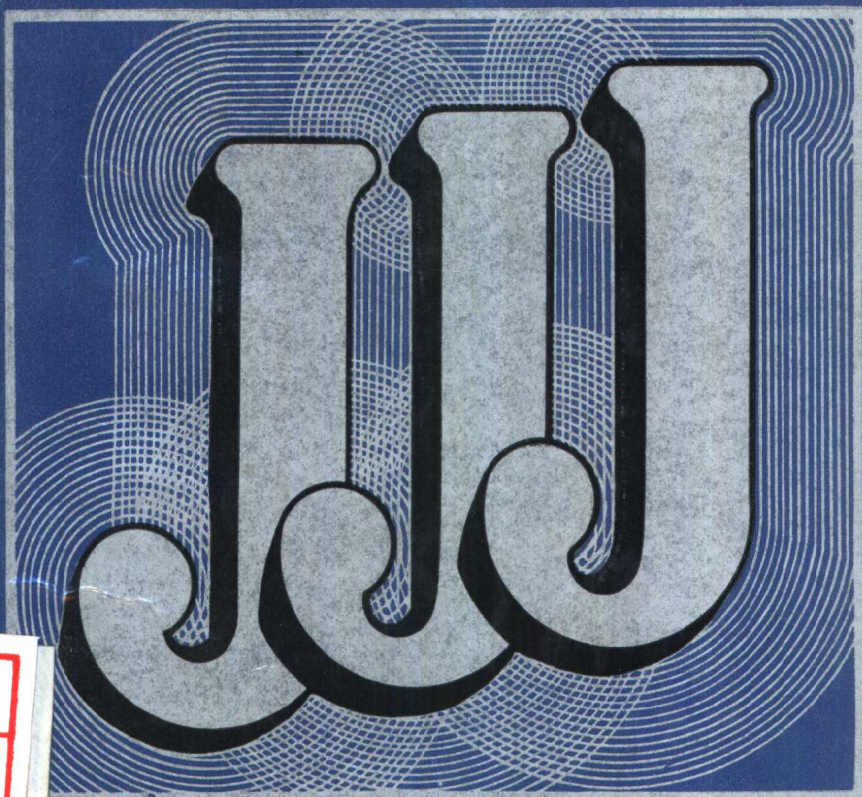
国家机械工业委员会统编

化学分析

(高级工业化学分析工适用)

机械工人技术理论培训教材

JIXIE GONGREN JISHULILUN PEIXUN JIAOCAI



机械工业出版社

机械工人技术理论培训教材

化 学 分 析

(高级工业化学分析工适用)

国家机械工业委员会统编



机 械 工 业 出 版 社

本书内容包括化学分析概述、滴定分析及元素的定量分离三部分。在化学分析概述中,较详细地述及了有关标准试样标定的必备知识,如分析天平及玻璃仪器的检定、试剂的提纯与精制以及检量线的绘制与其形状分析等。在滴定分析中,讨论了非水酸碱滴定,并以常用的钢铁中碳的非水滴定为例,予以阐明;其它各类滴定法亦均以实际常用方法,结合理论叙述。在元素的定量分离中,详细地叙述了元素的分离和微量、痕量元素的富集方法。

本书由上海市机械制造工艺研究所严兆璋、上海汽车拖拉机公司中心试验室唐诗雄、上海柴油机厂王智汉编写。由国家机械工业委员会上海材料研究所吴诚、吴毅审稿。

化 学 分 析

(高级工业化学分析工适用)

国家机械工业委员会统编

*

责任编辑:荆宏智 版式设计:乔 玲
封面设计:林胜利 方 芬 责任校对:李广孚

*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南里一号)

(北京市书刊出版业营业许可出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

机械工业出版社发行·新华书店经销

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $4 \frac{5}{8}$ · 字数 101 千字

1988年12月北京第一版·1988年12月北京第一次印刷

印数 00,001—16,800 · 定价:1.95 元

*

ISBN 7-111-01188-0/O·33

前 言

1981年，原第一机械工业部为贯彻、落实《中共中央、国务院关于加强职工教育工作的决定》，确定对机械工业系统的技术工人按照初、中、高三个阶段进行技术培训。为此，组织制定了30个通用技术工种的《工人初、中级技术理论教学计划、教学大纲（试行）》，编写了相应的教材，有力地推动了“六五”期间机械行业的工人培训工作，初步改变了十年动乱造成的工人队伍文化技术水平低下的状况，取得了比较显著的成绩。

鉴于原机械工业部1985年对《工人技术等级标准（通用部分）》进行了全面修订，原教学计划，教学大纲已不适应新《标准》的要求，而且缺少高级部分；编写的教材，由于时间仓促、经验不足，在内容上存在着偏深、偏多、偏难等脱离实际的问题。为此，原机械工业部根据新《标准》，重新制定了33个通用技术工种的《机械工人技术理论培训计划，培训大纲》（初、中、高级），于1987年3月由国家机械工业委员会颁发，并根据培训计划、大纲的要求，编写了配套教材149种。

这套新教材的编写，体现了《国家教育委员会关于改革和发展成人教育的决定》中对“技术工人要按岗位要求开展技术等级培训”的有关精神，坚持了文化课为技术基础课服务，技术基础课为专业课服务，专业课为提高操作技能和分析解决生产实际问题的能力服务的原则。在内容上，力求以

基本概念和原理为主，突出针对性和实用性，着重讲授基本知识，注重能力的培养，并从当前机械行业工人队伍素质的实际情况出发，努力做到理论联系实际，通俗易懂，具有工人培训教材的特色，同时注意了初、中、高三级之间合理的衔接，便于在职技术工人学习运用。

这套教材是国家机械工业委员会委托上海、江苏、四川、沈阳等地机械工业管理部门和上海材料研究所、湘潭电机厂、长春第一汽车制造厂、济南第二机床厂等单位，组织了200多个企业、院校和科研单位的近千名从事职工教育的同志、工程技术人员、教师、科技工作者及富有生产经验的老工人，在调查研究和认真汲取“六五”期间工人教材建设工作经验教训的基础上编写的。在新教材行将出版之际，谨向为此付出艰辛劳动的全体编、审人员，各地的组织领导者，以及积极支持教材编审出版并予以通力合作的各有关单位和机械工业出版社致以深切的谢意！

编好、出好这套教材不容易；教好、学好这些课程更需要广大职教工作者和技术工人的奋发努力。新教材仍难免存在某些缺点和错误，我们恳切地希望同志们在教和学的过程中发现问题，及时提出批评和指正，以便再版时修订，使其更完善，更好地发挥为振兴机械工业服务的作用。

国家机械工业委员会
技工培训教材编审组
1987年11月

本教材适用于高级工业 化学分析工

本工种需学习下列课程

初级：无机化学、电工常识、分析化学（初级工业化学分析工适用）

中级：光学基础、分析化学（中级工业化学分析工适用）

高级：金属材料常识*、化学分析（高级工业化学分析工适用）、光度分析（高级工业化学分析工适用）、仪器分析（高级工业化学分析工适用）、工业分析（高级工业化学分析工适用）、工厂试验室建设和管理（高级工业化学分析工适用）。

注：带*者未编写

第一章 化学分析概述

第一节 分析天平与砝码的检定

一、天平的计量性能及检定

天平是化验室中必备的、最基本的质量计量工具^①。新安装的天平、搬动过的天平或者使用一定时间以后的天平,都应该进行检定。除个别单位设有专人负责天平和砝码的检定外,绝大多数单位的天平和砝码都由归口计量部门进行检定。但是,作为一个天平的使用者,学习、了解天平的计量性能及其检定方法,对于了解天平的性能,选用合适规格的天平,判断天平质量的好坏,检查天平的故障还是很有必要的。

1. 天平的计量性能指标 各级天平的计量性能见表1-1。

2. 天平的检定

(1) 外观检查

1) 天平水平脚的安装应保证天平放置平稳;螺栓与螺母的配合应松紧适度,便于调整水平。天平外框应严密,前门、边门应启闭灵活、轻便。

2) 制动器动作应平稳,不使天平任何部件产生震动,关闭天平时不跳动。托盘举升高度适当(即休止的天平,轻轻推动称盘,称盘晃动几下后即受托盘摩擦停止晃动)。休止的天平,在空载和全载时,各刀刃与刀承均应保持一定宽

① 在天平上衡量的应是物体的质量,而在化学分析中习惯上将在天平上衡量的质量称为重量。

表1-1 各级天平的计量性能指标

精度 级别	允差 示值变动性 (分度)	标牌分度值								横梁不等臂性 (分度)				骑马标 尺称量 误差 (分度)
		具有阻尼器的微分标 牌天平 (分度)						普通标牌天平 (mg)		具有阻尼器的微分标牌天平		普通标牌天平		
		使用中			修理后			空载与全载之差	左盘与右盘之差	使用中	修理后	使用中	修理后	
		空载全差	与左盘之差	与右盘之差	空载全差	与左盘之差	与右盘之差							
1~3	1	±2						空载时 ±1	2	1/8		9 3 6 3		1
4~6								全载时 +2 -1		1/5				
7~10										1/3				

度的间隙，中刀间隙必须大于两边刀的间隙，以便使两边刀口首先承重，保护中间刀刃。

3) 开启天平时，不应有下列现象（如有，应先调整后在进行检定）。

跳针：看到指针前后跳动；

横梁扭动；

带针：开始称量时，指针先向一侧显著偏移，然后才进入自由摆动；

耳折：吊耳不是平稳地接触到边刀上，而是左右或前后晃动一下；

持续的称盘摇晃。

4) 微分标牌天平的读数光源应在刀与刀承接接触前接通。调零杆运动要灵活，但不得有自动移位现象。

5) 天平各刀的刀刃不得有崩缺、毛刺等缺陷。

6) 具有机械加减砝码装置的天平, 不得有挂码不落槽或挂码架晃动而影响天平稳定性的现象。

(2) 计量性能的检定 天平的不等臂性、示值变动性和灵敏性是它的三项基本计量性能。

1) 不等臂性

① 不等臂性及国家规定指标 理论上要求等臂天平的两臂应等长, 不等臂天平的两臂长应有固定的比例。实际上由于受制造工艺、技术水平的限制, 装配应力的变更等的影响, 会使天平两臂的比例关系有所改变, 造成等臂天平的两臂也不绝对相等。

《天平检定规程 JJG98—72 (试行本)》中规定, 对具有阻尼器的微分标牌电光天平, 全载等量砝码交换称量的停点偏差应小于三个分度值; 使用中的天平, 变换两边砝码前后两次停点的偏差应小于 9 个分度值。

② 不等臂性产生的原因及其调修

a. 刀盒或刀的固定螺钉拧得太紧, 使用后发生松动。可将螺钉紧固。

b. 温度的改变是造成横梁臂长改变、产生不等臂误差的主要原因。例如两臂的热膨胀系数不等, 受热后臂长的增长不同; 或两臂受热不均, 使受热的一臂增长; 或因刀的各固定螺钉热膨胀系数不同, 受热后迫使刀的位置发生改变, 因而改变了臂长。因此, 在使用中应注意减少温度的变化。

c. 对于机械结构不良、制造工艺粗糙、技术水平不高等原因造成的过大的不等臂性误差, 需请计量部门进行调修。

2) 示值变动性

① 示值变动性及国家规定指标 示值变动性是指天平在相同条件下多次称量同一物体时，测定结果的最大差异。《天平检定规程 JJG98—72（试行本）》中规定，1~10级的分析天平的示值变动都不得超过一个分度值。

② 示值变动产生的原因及其调修

a. 温度的变化可导致机械结构的改变而产生平衡失调。天平两臂受热不均或天平受外界的不均匀辐射都会引起示值变动。

b. 天平外罩不严或操作时门未关紧，外部空气会陆续进入天平内，使其不易停稳而表现为示值变动。

c. 外界震动会引起刀口和刀承的接触状态随着震动频率发生瞬时变化；刀在刀承上颠簸，使天平摆动异常而产生示值变动。

d. 环境不清洁，刀和刀承上落有灰尘、纤维或其它污物；环境湿度大，在刀口与刀承上附有一层水汽，增大了刀在刀承上的摩擦阻力。

以上均属因环境因素造成的示值变动，故应从改善环境条件着手，以保证天平的示值稳定不变。

e. 天平的刀口和刀承配置状态不好，当把砝码放在同一称盘的不同位置进行称量时，会出现明显的“四角误差”（可参看天平检定规程中“压四角”检验法）。

此外，刀口或刀承加工精度不高，刀刃有缺损、毛刺，三个刀刃互不平行，刀或刀盒在横梁上固定不牢而发生微量位移，也都能使示值发生变动。这就需要改变刀与刀承的配置状态，或调换相应的零件，以改善示值变动性。

f. 当使用的游码落位不一致，甚至有不落槽的现象时，示值也会变动。操作时应注意保证游码能准确落位。

g. 当因横梁上零部件（平衡螺钉、重心铈、指针以及微分标牌）固定不好影响示值变动时，应仔细地查出松动部件，及时紧固之。

h. 天平的底脚螺钉与螺母配合过松，在外界震动下或进行开关天平、升降托盘、交换砝码等操作时，施加的外力会使天平的水平状态改变，从而引起示值变动。遇有这类现象发生时，应及时紧固螺钉，调整水平，并应注意：操作时要轻稳，以避免示值变动。

3) 灵敏性

① 灵敏性及国家规定指标 天平的灵敏性是指天平能反应出放在称盘上的物体重量改变量的能力。天平所能反应的重量改变量越小，其灵敏性越好，也即天平的灵敏度越高。双盘阻尼电光天平的灵敏性是由指针偏斜（即反应在微分标牌上的读数偏移）决定的。国家规定，使用中的天平，当在称盘上放置 10mg 砝码时，指针偏斜的停点反应在微分标牌上的 10mg 刻度线与投影屏上的标线误差不得大于 2 个分度值（即在 $10 \pm 0.2\text{mg}$ 范围内），空载时不超过 $+2$ 、 -1 个分度。全机械加码的微分标牌是双向刻度的，则需在两臂上核查之，误差不得大于两个分度；使用中天平误差不得大于 4 个分度。

② 影响天平灵敏性的原因及其调修 就天平的结构而言，臂长、横梁的重量、重心矩、游码标尺读数系统都对天平的灵敏性有影响。臂长增加时，天平的灵敏性反而降低；而重心升高、指针加长、光学系统放大倍数扩大则可提高天平的灵敏性。

已投入使用的天平，以上条件都已基本固定，只可通过升降横梁重心来调节其灵敏度。灵敏度过大时，可下降重心。

铊；灵敏度过小时，可升高重心铊。如果是全机械加码天平，还需要检查两侧灵敏度是否符合要求并相等；若不相等，则表示指针与横梁两侧的夹角不相等，应加以调整。整个调整过程中还必须注意，重心铊位置的变化会影响横梁两端的平衡而使停点偏移。产生这种情况时，应调节平衡铊，待其恢复平衡后再调灵敏度（需反复调节）。

当中刀的刀刃高于或低于两边刀刃连线、三刀刃不在同一平面内而影响天平的灵敏度时，如果空载灵敏度较大，则需升高一边刀匣（将固定螺钉旋进）；如果空载灵敏度较小，则需降低一边刀匣（将固定螺钉旋出）。天平刀刃的位置，在天平出厂时都已调整好，不要轻易地去调整。一般只要求会检查。如发现灵敏度太低，就要请专门计量机构来进行调修。

二、砝码的检定

分析天平所用的砝码必须具有相当的准确度。在普通的分析工作中，要求准确度能达到 0.0001 g 。所以，使用砝码时要十分小心仔细，尽量防止损坏和沾污，以免砝码的重量有所改变。但是，砝码在使用过程中，它的重量总会略有些改变，这就需要定期地加以检定校准。

对于许多分析工作来说，并不一定要求砝码的真实重量与其标示的重量完全符合，但要求一组砝码中各个重量之间必须保持正确的比例关系，即 20 g 的砝码应是 10 g 的2倍， 50 mg 的砝码应是 100 mg 砝码的 $1/2$ ，等等。这样，在同项分析测定工作中，只要使用的是同一组砝码，由砝码重量所引起的误差就可以互相抵消。

对于一般分析工作来说，使用砝码的名义重量即能满足要求；但对于精确的分析工作，就有必要在计算中引入砝码

的校正值。

为了避免天平两臂可能不等造成的影响，检定砝码时必须采用交换法或替代法。一般分析化学书中均有砝码相对校正方法的介绍。在进行校正时，必须注意检定精度与砝码校正值的有效数字要相当。例如，要使用小数点以后两位（以 mg 为单位）的校正值，必须用感量为 0.01mg 的天平去校正砝码。

把被检定的砝码看作是被测量物体，与作为重量单位的标准砝码相比较，借以确定被检定砝码中包含有该重量单位的若干倍数或分数，这个过程就叫做检定砝码。

下面介绍较常使用的替代法的检定步骤：

（1）将作为标准用的砝码 B 放到天平的一个盘里，以相当的重物 T 置于另一盘中平衡之。开启天平后，记取四个连续读数或两次静止点读数，关上天平。

（2）取下标准砝码 B ，并在此称盘中放上同名义重量的被检砝码 A 。开启天平后，如天平的平衡状态破坏，则需在较轻的一边添加标准小砝码 a ，使之恢复平衡。记取四个连续读数或两次静止点读数，关上天平。

（3）若在此载荷下的分度值事先没有测定，则可将标准小砝码 r 加于任一盘中，记取四个连续读数或两次静止点读数。关上天平。小砝码 r 所改变的天平平衡位置应和交换法所规定的分度数相同。

（4）将检定所得的读数记入记录表的有关栏内，见表1-2。

（5）按上述方法，依次将被检砝码组内其它砝码，分别与作为标准用的同名义重量的砝码相比较。

根据检定所测得的数据，即可按下列公式计算出被检砝

表1-2 检定记录表

观察 顺序	左 盘	右 盘	读 数				平衡位置① L	添加的小砝码	
			L_1	L_2	L_3	L_4		左 盘	右 盘
1	T	B	15.5	4.8	15.3	5.0	$L_H = 10.15$	—	—
2	T	A	13.0	5.0	12.8	5.2	$L_A = 9.00$	10mg	—
3	T	$A + r$	16.6	7.6	16.4	7.8	$L_r = 12.10$	10mg	—

① 平衡位置按公式 $L = \frac{L_1 + L_2 + L_3 + L_4}{4}$ 计算。

码的重量:

$$A = B \pm (L_A - L_B) S \pm a$$

其中

$$S = \frac{r}{|L_r - L_A|}$$

计算公式中，括号前面的符号取“+”还是取“-”，与天平盘的零点位置和被检（或标准）砝码放在哪一称盘有关。若标牌零点在右端或零点在中间，则左为正，右为负；替代砝码置于左盘，被检砝码（或标准砝码）置于右盘时，括弧前面应取“+”号；零点在



图1-1 普通标牌

左端或零点在中间，则左为负右为正，砝码位置不变时，应取“-”号。公式中 a 前面的符号，应根据标准小砝码的加放位置选取：若 a 与被检砝码加在一起，则 a 前面应取“-”号；若与标准砝码加在一起，则 a 前面应取“+”号。

例如，设 A 为200 g 的受检砝码； B 为200.004 g 的标准砝码； a 为10mg 的标准砝码； r 为5 mg 的标准砝码。各

表1-3 各等砝码的用途

名称	用途
一等砝码	主要在计量部门用以检定二等砝码, 也可供精密测定物质重量或试用
二等砝码	在计量部门用以检定三等砝码, 或供微量化学分析时测定物质重量之用
三等砝码	在计量部门用以检定四等砝码, 或供化学分析及衡量贵重物质之用
四等砝码	在计量部门用以检定五等砝码和各种秤, 以检定不等臂秤上的定量砝码(包括铊)
五等砝码	在1/2000以下的台秤上使用(包括增铊); 在架盘天平上和和其它相当精度的秤上使用

表1-4 各等砝码允差表

等级 允差 (mg)	一等	二等	三等	四等	五等
名义重量 (g)	重量允差	重量允差	重量允差	重量允差	重量允差
200	± 0.5	± 1.5	± 4	± 10	± 50
100	± 0.4	± 1.0	± 2	± 5	± 25
50	± 0.3	± 0.5	± 2	± 3	± 15
20	± 0.15	± 0.3	± 1	± 2	± 10
10	± 0.10	± 0.2	± 0.8	± 2	± 10
5	± 0.05	± 0.15	± 0.6	± 2	± 10
2	± 0.05	± 0.10	± 0.4	± 2	± 10
1	± 0.05	± 0.10	± 0.4	± 2	± 10
0.5	± 0.03	± 0.05	± 0.2	± 1	± 5
0.2	± 0.03	± 0.05	± 0.2	± 1	± 5
0.1	± 0.03	± 0.05	± 0.2	± 1	± 5
0.05	± 0.02	± 0.05	± 0.2	± 1	—
0.02	± 0.02	± 0.05	± 0.2	± 1	—
0.01	± 0.02	± 0.05	± 0.2	± 1	—
0.005	± 0.01	± 0.05	± 0.2	—	—
0.002	± 0.01	± 0.05	± 0.2	—	—
0.001	± 0.01	± 0.05	± 0.2	—	—

注: 新制一等砝码的重量允差应为规定值的 $\frac{1}{2}$, 使用中的一等砝码, 其重量正负允差可扩大一倍。

次测量结果如表 1-2 所示。普通标牌零点一般在右端，共 20 个有效分度，见图 1-1。

按以上公式计算，得：

$$\begin{aligned} A &= 200.004 + (9.00 - 10.15) \times \frac{0.0050}{12.10 - 9.00} + 0.0100 \\ &= 200.004 - 1.15 \times 0.0016 + 0.0100 \\ &= 200.0122 \quad \text{g} \end{aligned}$$

如果不加小标准砝码 a ，则砝码 A 的真实重量为：

$$\begin{aligned} A &= 200.004 + (9.00 - 10.15) \times \frac{0.0050}{12.10 - 9.00} \\ &= 200.0022 \quad \text{g} \end{aligned}$$

各等砝码的用途和各等砝码的允许误差见表 1-3、1-4。

第二节 玻璃量器的校准

一、量器的等级和偏差

由于制作工艺等原因，量器的容量不可能绝对符合其标称值，根据国家计量总局批准试行的计量器具检定规程《基本玻璃量器》JJG196—79 中的规定，量器可按以下条件划分为不同的等级。

1. 精度（容量的允许偏差） 指的是量器的实际容量与标称容量在限定范围内的差值，见表 1-5、1-6。

2. 流出时间 流出时间是指量出式量器内充满液体至全量标线后，按规定方式排出全部水量所需的时间，见表 1-7、1-8。

二、量器的校准

目前，我国生产的量器的准确度可以满足一般分析工作

表1-5 标准温度20°C时全量和零至任意分量时的允差表

名称 允差 (mL)	测定管及微量滴定管			吸		管			快流式及吹出式
				无分度吸管		完全流出式(慢)及不完全流出式			
	A级	A ₂ 级	B级	A级	B级	A级	A ₂ 级	B级	
标称容量(mL)									
100	±0.10	±0.15	±0.20	±0.08	±0.16	—	—	—	—
50	±0.050	±0.075	±0.100	±0.050	±0.10	±0.10	±0.15	±0.20	—
25	±0.010	±0.060	±0.080	±0.030	±0.060	±0.050	±0.075	±0.10	±0.10
10	±0.025	±0.038	±0.050	±0.020	±0.040	±0.050	±0.075	±0.10	±0.10
5	±0.010	±0.015	±0.020	±0.015	±0.030	±0.025	±0.038	±0.05	±0.05
2	±0.005	±0.008	±0.010	±0.010	±0.020	±0.010	±0.015	±0.02	±0.025
1	±0.005	±0.003	±0.010	±0.007	±0.015	±0.008	±0.012	±0.016	±0.020
0.5	—	—	—	—	—	—	—	±0.010	±0.015
0.25	—	—	—	—	—	—	—	±0.005	±0.008
0.2	—	—	—	—	—	—	—	±0.005	±0.006
0.1	—	—	—	—	—	—	—	±0.003	±0.004

表1-6 标准温度20°C时量瓶的标称容量允差表

标称容量 (mL)	标准温度20°C时量瓶的标称容量允差表								(mL)
	5	10	25	50	100	200	250	500	1000
A级	±0.02	±0.02	±0.03	±0.05	±0.10	±0.15	±0.15	±0.25	±0.40
B级	±0.04	±0.04	±0.06	±0.10	±0.20	±0.30	±0.30	±0.50	±0.80
									±1.20