

苏联高等医学院校教学用书

定量分析

人民卫生出版社

蘇聯高等醫學院校教學用書

定 量 分 析

K. A. 謝 列 茲 涅 夫 著

鄧仁風 俞紹楨 李春芳



人 民 衛 生 出 版 社

一 九 五 六 年 。 北 京

Док. К. А. Селезнев

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

(учебное пособие)

Под редакцией
проф. И. М. Кореньмана

Допущено Министерством высшего образования СССР
в качестве учебного пособия для медицинских вузов

Медгиз • 1949 • Москва

定 量 分 析

开本: 850×1168/32 印张: 5 5/16 字数: 132 千字

鄭 仁 風 等 譯

人 民 衛 生 出 版 社 出 版

(北京書刊出版業營業許可證出字第〇四六號)

• 北京崇文區綏子胡同三十六號 •

上海市印刷五厂印刷 • 新華書店發行

統一書号: 14048 • 0390

定 价: (9) 0.70 元

1953 年 12 月 第 1 版—第 1 次印刷

1956 年 12 月 第 1 版—第 6 次印刷

(上海版) 印数: 20,501—23,000

序 言

在培養具有科學思想，能掌握實驗室研究的現代技術的醫生的體系中，定量分析佔有相當重要的地位。

但是，對於第一學年醫科學生來說，要清楚瞭解定量分析是有相當困難的。現有的一些定量分析教科書，主要是專為高等化學學校學生所編的，並未照顧到在醫學院教程中定量分析這門課程所佔時間為數不多這一點。

因此，久已感到迫切需要按照高等醫學校教學大綱編寫一本專為醫科學生用的，材料精簡，而同時却包含為實際操作需要的一切技術指示的簡明教材。

考慮到這些情況和在高等醫學校講授這門化學特殊性，我們依據醫學院的教學大綱，編成了這本定量分析簡明教材。

這本簡明教材在敘述各種實際操作之前，先講一些基本原理。同時定量分析的具體實習例題，我們提供的比較不多，僅舉出一些對醫科學生有實用意義的。

每一個分析過程的敘述皆力求使學生能夠完全獨立地理解操作的細節，並在操作中能做到毋需別人幫助。為了在使用實驗室儀器和容器時養成一定的實際技巧，並掌握定量測定方法起見，本教材特別注意對於化學容器，實驗室設備物品以及定量分析一般操作技術的敘述。

考慮到初學定量分析的學生們，在計算上會遇到的困難，本教材對各種計算充分加以注意。幾乎每一個測定都附一些計算實例。為了更好地掌握已學習過的材料，並獲得計算技能起見，在敘述每一分析方法之後，提出許多問題和算題，使學生們去獨立解答和演算。

K. A. 謝列茲涅夫

序於高爾基城基洛夫醫學院

緒 論

目前實難指出一門不運用分析化學的自然科學。醫學、法醫化學、藥物化學、食品化學、生物學、農業化學和其他科學，都要利用分析化學來解決某些問題。

分析化學的任務，在於說明被測物質的組成，也就是測定它含有那些元素（定性分析）與其中每個元素的含量（定量分析）。

在進行樣品的定量分析以前，必須知道它的組成，因為測定個別組份的方法將取決於樣品的組成。所以在進行定量分析前須先做定性分析。因而定量分析是化學分析的一部分，又好像是定性分析的繼續。視採用方法的不同，定量分析可分為重量分析、容量分析、氣體分析和比色分析等等。在這本簡明教材中僅將敘述重量和容量分析兩種。

證明了化學作用過程中質量不滅定律的實驗，就是定量分析的第一個實例。M. B. 羅莫諾索夫 (M. B. Ломоносов) 乃是定量分析的創造者，他是利用天平測量法來檢查化學變化中量的變化的第一人。

定量分析在化學科學和藉用化學研究成果的其他科學的發展上，起了很大作用。誰都知道，還是在羅莫諾索夫時代，定量分析在化學的一些基本定律的發現上就起了非常大的作用。就是現在，定量分析仍舊是鑑定各種日用品和工業產品質量的有價值的方法。運到工廠裡來的生產原料之是否適用和生產過程的檢查，多半都是根據定量分析的結果來確定的。

生物學家利用定量分析測定動物器官和組織中及植物機體中物質的量之比例，闡明在正常和病理狀態下動物機體中的新陳代謝。

醫學上，根據尿、胃液、血液等等的定量分析，可獲得一些易於識別病症和觀察疾病過程的資料。藉用定量分析，可以解決醫療藥劑之適用問題。

從上面所說的這些事實中，已經可以瞭解，勿論在人類的實際活動中，或對周圍自然界的認識，定量分析是起着多麼偉大與繁複的作用！

我國從 М. В. 羅莫諾索夫的時代起，已經成爲一個先進的化學科學的國家了。Н. Н. 齊寧 (Н. Н. Зинин)，А. М. 布特列洛夫 (А. М. Бутлеров)，特別是 Д. И. 門得列也夫 (Д. И. Менделеев)，在世界科學界中取得了俄國化學的優先地位。傑出的分析化學家 Н. А. 門樹特金 (Н. А. Меншуткин)，А. С. 考麻洛夫斯基 (А. С. Комаровский)，Н. А. 什依洛夫 (Н. А. Шилов)，С. Г. 克拉皮維恩 (С. Г. Крапивин)，和其他許多學者都是在分析化學中獨立俄國學派的奠基者。如門樹特金所著的分析化學教科書，曾被譯成多種文字，並有許多外國學生用爲教材，已足以說明這一點。

偉大十月社會主義革命以後，分析化學達到了特殊的發展。蘇維埃政權成立以來，出現了大批著名的分析化學家，如 Н. А. 塔那那也夫 (Н. А. Тананаев)，И. П. 阿里麻林 (И. П. Алимарин)，И. М. 高列曼 (И. М. Коренмен)，В. С. 斯羅高姆斯基 (В. С. Сырокомский)，А. К. 巴布克 (А. К. Бабко)，Ю. А. 切爾尼霍夫 (Ю. А. Черников)，及其他學者。蘇維埃的化學家們有成就的繼承着門得列也夫，秋哈也夫 (Чугаев)，庫爾納可夫 (Курнаков) 的光榮傳統。

目 次

序 言	6
緒 論	7

重 量 分 析

概 論	1
分析天平	3
天平的構造、砝碼組、對分析天平的要求、在分析天平上 稱量、分析天平的使用和稱量規則。	
重量分析用儀器	11
燒杯、漏斗、玻璃棒、洗瓶、蒸發皿、錶面玻璃、坩堝、 過濾用坩堝（古氏坩堝）、乾燥器、稱量用小玻璃瓶、稱 量瓶、水浴鍋、泥三角、坩堝鉗、鐵絲網、乳鉢、乾燥箱、濾 器。	
重量分析的一般操作法	22
選擇平均的分析試料、乾燥、試料的採取、試料的溶解、 沉澱、過濾、沉澱的洗滌、沉澱的乾燥與灼燒。	
重量分析實例	30
氯化鋇($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的分析	30
硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的分析	39
磷酸氫二鈉中磷酸的測定	42
問題和習題	44

容 量 分 析

總 論	47
-----	----

理論部分	48
化學平衡	48
溶液中的離解（電離）	50
弱電解質的離解	51
水的離解	54
關於溶液的 pH 的概念	55
鹽類的水解	56
強鹼與弱酸所成的鹽類的水解	56
弱鹼與強酸所成的鹽類的水解	56
弱鹼與弱酸所成的鹽類的水解	57
應用於定量分析的溶液及其濃度的表示法	57
關於克當量與當量度的概念	57
關於標準溶液和滴定度的概念	59
克分子溶液	59
實驗溶液	60
當量溶液	60
容量分析測定中的計算	62
容量分析法的分類	64
問題和習題	64
量 器	66
量筒、容量瓶、移液管、滴定管。	
液滴體積之測定	73

中 和 法

指 示 劑	74
中和曲線	78
用鹼中和強酸	78
用鹼中和弱酸	79

用强酸中和弱鹼	81
用弱鹼中和弱酸(或反之)	81
幾種指示劑的簡單介紹	82
測定滴定終點的指示劑的選擇	83
標準溶液的製備	84
標定滴定度用基準物質	86
近似 0.1N 氫氧化鈉(NaOH)溶液的製備	88
近似 0.1N 鹽酸(HCl)溶液的製備	91
問題和習題	93
酸定量法和鹼定量法測定的實例	95
氫氧化鈉的測定	95
市售品硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)的測定	96
水的硬度測定	96
水溶液中氫量的測定	98
溶液中酸量的測定	100
問題和習題	101

氧化——還原法

高錳酸鉀法	105
氧化劑與還原劑的克當量	106
KMnO_4 標準溶液的製備	107
高錳酸鉀法定量實例	111
過氧化氫的測定	111
亞鐵鹽的滴定	112
問題和習題	113
碘定量法	114
澱粉溶液的製備	116
硫代硫酸鈉標準溶液的製備	117

碘標準溶液的製備	122
碘定量法的定量測定實例	123
水溶液中氯及溴的測定	123
漂白粉中有效氯的測定	124
甲醛 (HCHO) 的測定	125
硫化氫 (H ₂ S) 的測定	126
亞砷酸或其鹽類的測定	126
問題和習題	128

沉 澱 法

莫 氏 法	129
近似 0.1N 硝酸銀溶液的製備與其滴定度及當量度的標定 ..	131
弗 氏 法	132
硫氰酸鉀或硫氰酸銨標準溶液的製備與其當量度的標定	133
定量測定的實例	135
根據莫氏法測定氰化鈉	135
根據弗氏法測定食鹽中 NaCl 的含量	135
問題和習題	136
附 錄	138
I. 元素的原子量 (1947)	138
II. 當 量	139
III. 在 25°C 時幾種酸的離解常數	140
IV. 在 25°C 時幾種鹼的離解常數	141
V. 幾種電解質溶液的電離度	142
VI. 在不同溫度下水的離子積	143
VII. 幾種化合物的溶解度積	143
VIII. 在 15°C 時強酸的比重	144
IX. 在 17.5°C 時磷酸的比重	146

X. 在15°C時醋酸的比重	147
XI. 在15°C時氫氧化鉀和氫氧化鈉溶液的比重	148
XII. 在15°C時氫氧化銨的比重	149
XIII. 濃酸和氨的水溶液的比重及分子濃度	149
XIV. 對 數	150
XV. 反 對 數	155

重 量 分 析

概 論

重量分析是化學定量分析方法中的一種，這種分析法是藉稱量來確定一定組份的量。在重量分析的理論與實際問題的發 展 中，H. A. 塔那那也夫氏起了巨大的作用。

重量分析的本質，就是利用各種操作使被分析物質中要測定的組份，定量地，即完全地，成沉澱析出，把沉澱收集在過濾網上過濾，使之乾燥後，放在鉑或瓷坩堝裡面灼燒，然後加以稱量。知道了所得沉澱的重量，可以按照這一沉澱物質的分子式，來決定其中欲求物質的含量。

實例。假定需要測定氯化鋇 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 中鋇的百分含量。

在分析天平上稱取氯化鋇的試料（設為0.4125克），溶解於水，用鹽酸酸化，加熱，然後向此溶液中逐量加進硫酸。

此時，溶液中所有全部的鋇，實際上都變成不溶於水的硫酸鋇 BaSO_4 ，成白色結晶形沉澱由溶液中析出。

待沉澱下沉，溶液澄清時，再加少量硫酸，來確認所加進的硫酸是否足額，和溶液中是否還有鋇的存留。然後經過濾器將上清液傾出，非常小心地將沉澱移到濾器上，勿使損失，再用熱水來洗滌全部沉澱，直到洗液中不再有硫酸反應時為止。

將濾紙連同沉澱一起放在預先加以灼燒並稱量過的坩堝中烘乾，灰化，灼燒，在乾燥器中放冷後稱量。

灼燒與稱量的操作，反覆地進行直到已達恒量，即直到接連兩

次灼燒和稱量後的結果，坩堝重量相等或相差不大於0.0002克時為止。由所得重量減去原坩堝重量和濾紙灰量，便等於硫酸鋇的重量。

我們知道，在1克分子硫酸鋇 233.44 克中含有1克原子鋇即 137.37克鋇，由此可以計算灼燒過的硫酸鋇中鋇的含量。

233.44克 BaSO_4 中含 137.37克 Ba;

0.3941克 BaSO_4 中應含 x 克 Ba;

所以：

$$x = \frac{0.3941 \times 137.37}{233.44} = 0.2319 \text{ 克 Ba.}$$

再算出氯化鋇 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中鋇的百分含量：

0.4125克 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中鋇的百分含量：

0.4125克 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中含0.2319克 Ba.

100克 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中應含 y 克Ba,

所以：

$$y = \frac{0.2319 \times 100}{0.4125} = 56.23\% \text{ Ba}$$

重量分析中，有時並不測定沉澱的重量，而是測定被測物質經過處理（乾燥，灼燒，及其它），後所減失的重量。

有時候把要測定的組份變成一定成分的氣體化合物，然後用適當的吸收劑將氣體全部吸收，按照吸收劑增加的重量來決定氣體的重量。

譬如，在有機元素分析中便是利用這種方法測定碳，把被分析的物質灰化，使碳變成二氧化碳 CO_2 ，用預先稱量過的苛性鉀溶液來吸收。

在臨床分析中，重量分析用於測定尿中的硫酸和硫酸鹽，在衛生化驗上用來測定水中的硫酸鹽等。

分 析 天 平

天 平 的 構 造

在定量化學分析的重量法中最重要而又常做的操作是稱量。稱量應該有很大的正確性。普通天平因為沒有具備足夠的靈敏度，用作定量分析是不適宜的。因此不管進行哪一種化學研究，都使用特殊的所謂分析天平。這種天平與普通的不同，可以準確地稱量到萬分之幾克（通常到0.0002克）。

這種天平的最高載重量一般是 200 克。這種天平的構造十分精細，所以要保持它們的精確度和靈敏度必須特別慎重地來使用。因此關於天平的構造和使用必須詳盡地講述一下。

分析天平是一個等臂槓桿（圖 1）。

天平的主要部分是平柱和平梁。

平柱佔中央，柱上端固定有一塊由瑪瑙或鋼做成的，經過仔細磨光的小平板，平梁就架在這上面。在平梁下面的正中位置上，與樑軸垂直嵌了一個瑪瑙或鋼的三稜柱，其稜角向下並架在平柱上面磨光平板上。

平梁兩端，在距中央稜柱相等的位置上也嵌着兩個稜柱，但稜角朝上。在這兩個稜柱上懸掛平盤。

製造得正確的天平，所有這三個稜柱的刃口應該在一個水平面上。

天平在使用時間內，稜柱的銳利的稜角因逐漸被磨損而發鈍，結果磨擦力增大，天平的靈敏度因而減低。

爲了減輕稜柱的磨損，天平上裝有一種叫做升降樞的特殊裝置，當不用天平的時候，可將稜角從平板稍微提起一些，用天平的

時候，可再放到平板上面去。

因此，這個簡單的裝置主要是用作預防磨損稜柱和平板——儀器的極重要而貴重的部分。當往天平盤上放什麼或由天平盤上取什麼的時候，必須把平樑提起。

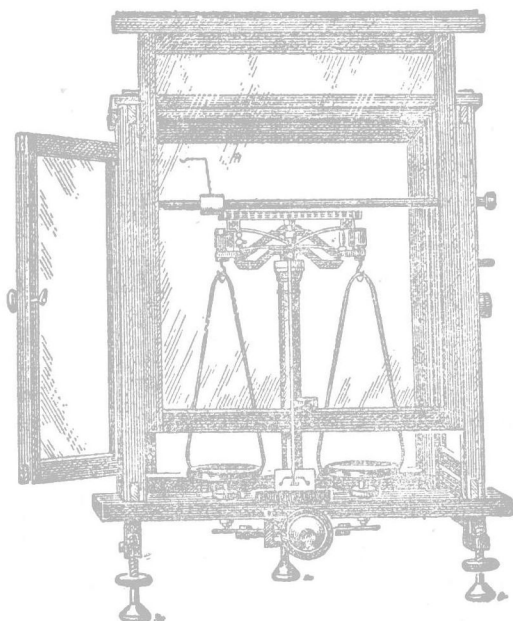


圖 1 分 析 天 平

天平的平樑，有各種不同的形狀。最常用的平樑是三角形的或直角形的。平樑必須是等臂的；若平樑的一臂長度稍有改變，就會引起兩臂的重量不等，這樣稱量就不會準確。為調整平樑兩臂，在平樑兩端設兩個帶螺絲的小軸，可使小螺釘帽在這上面移動，來回轉動任意一端的螺釘帽，可以消除引起平樑兩臂重量不等的誤差。

分析天平應放在絕對水平的棹子或特製的台子上，為了消除這

方面的不準確度，在天秤匣子的腿上設有調節裝置，匣子裡面並吊有懸錘，用來測定平柱的垂直位置。

在平樑上面，從中央稜柱起始到兩端掛着天平盤的重點為止，分別記有刻度。兩邊的刻度都分為10格；每格又分成5或10個更小的刻度。這些刻度專供在稱量中使用所謂游碼時用。

游碼是用鋁或鉑線作成馬蹄形狀的小砝碼，上面帶一個小圈（圖2）。

藉用特殊裝置，可使游碼順着平樑朝必要的方向移動。

游碼是用來代替操作中使用不方便的最小的砝碼（小於10毫克的），且可稱量至十分之一毫克。

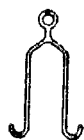


圖2 游碼

游碼的重量等於10毫克。把游碼放到零點上，它對天平盤並無影響，所以其度數為零。把游碼放在刻度尺盡頭的刻度上，就等於在天秤盤加上相等於游碼的重量，即10毫克的砝碼。向着零點方向移動游碼，就相當於減少天平盤的稱載量。

比如將重10毫克的游碼放到3.5刻度上，就等於把3.5毫克的砝碼放到同一端的天平盤上一樣。所以使用游碼像使用小砝碼一樣，而且還很便利。

為了更清楚地看出平樑向哪一方面傾斜，在平樑的下部固定着一個指針。當天平擺動時，指針下部的尖端沿着被固定在平柱底部的刻度板做有節奏地來回擺動。刻度板中央是零度，表示平樑的水平位置或天平的平衡點。由此零度向左右各分十格。更方便的是，如果以左端為零度向右方共分20刻度，那麼刻度板的中央正在第10刻度上。在指針的上部有一個能上下移動的小螺釘帽，它可以增減天平的靈敏度，當向上轉動時，靈敏度增大，這是因為重心和支點接近的緣故；反過來，若把它向下轉動，則靈敏度減小（平樑的擺動加快）。

當平樑的重心在支點的下面，也就是在中央稜柱的尖端下面時

平樑才會穩定。

圓形的平盤是爲了在稱量時取放砝碼或待稱物。天平盤的表面上鍍有一薄層金、鉻或鎳，以避免氧化。天平盤用一鐙形架懸掛在吊鉤上。

在鐙形架的上部或在吊鉤上有一專爲懸掛物品用的小鉤，在天平盤和吊鉤上標有不同的記號（點或號碼1、2），用以指明它們應套在哪邊稜柱上，在左邊還是右邊。

爲了防止灰塵、濕氣、空氣的急流和熱輻射，把天平裝在鑲有玻璃的木匣中，木匣有兩個小旁門，還有可以升起的前門，因爲在門框中懸有平衡錘，此門可升起並可停在任意高度。

砝 碼 組

在分析天平上稱量，有一套砝碼，並且這套砝碼在特殊的匣子裡面放着，匣子裡面給每個砝碼都做成專用的槽。

單個的就叫砝碼，而一套則稱爲砝碼組。

砝碼的次序常是5:2:2:1或5:2:1:1:1，也就是說，在匣子裡面有50克、20克、20克、10克和5克、2克、2克、1克的砝碼，或者有50克、20克、10克、10克、10克和5克、2克、1克、1克、1克的砝碼。

在這套砝碼裡還有比1克小的砝碼，同時爲了容易區分這些小砝碼，把它們做成各種樣式的：0.5和0.05克的小砝碼是六角形的，0.2和0.02克的是正方形，最後，0.1和0.01克的是三角形。

在好的砝碼組裡大砝碼通常是用黃銅做的，同時還鍍着一層鉑或金，而小砝碼是用鋁、鎳或任何其他不易被氧化的金屬製成的。

砝碼在匣裡是按着一定的便於使用的順序放着（圖3），500毫克以下的砝碼放在匣中特殊的位置上，上面還蓋着一塊厚玻璃片。砝碼不許直接用手取拿，所以在每匣裡都有一個頭上帶有骨頭或電