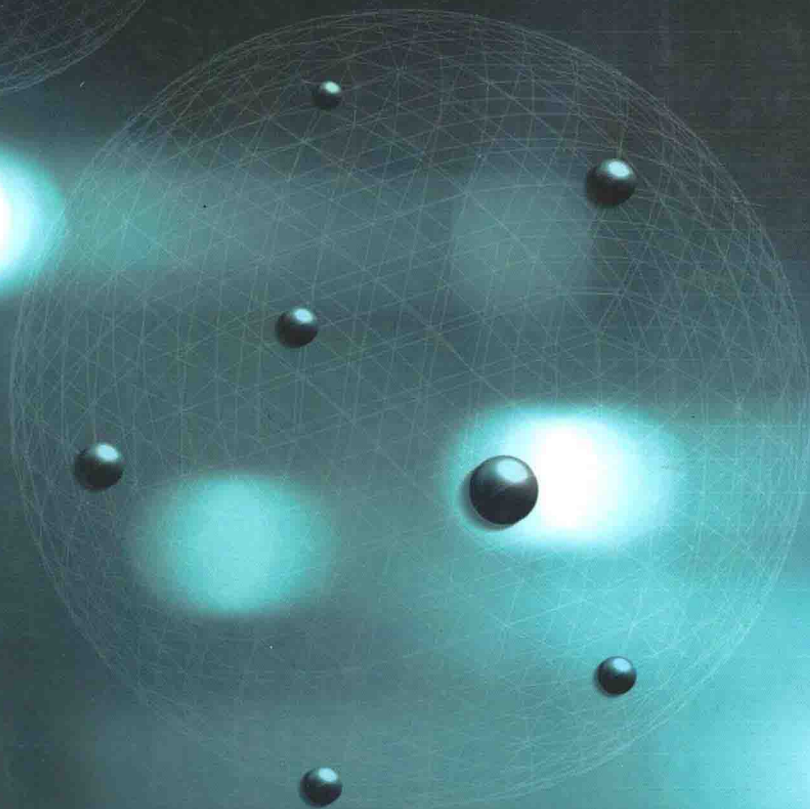
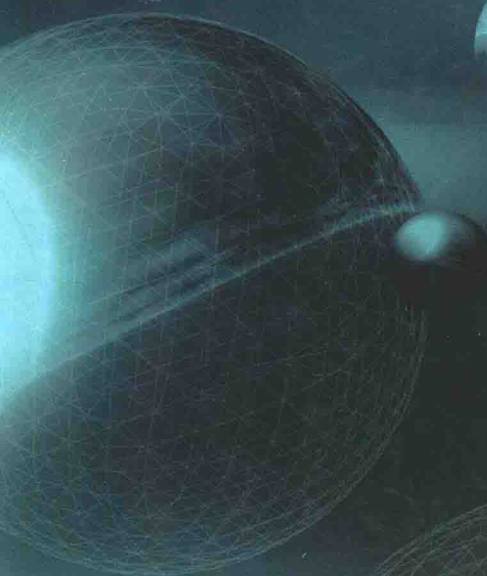


五南出版

Analytical Chemistry
分析化學

第二版 魏明通 著





Analytical Chemistry
分析化學

第二版 魏明通 著

五南圖書出版公司 印行

國家圖書館出版品預行編目資料

分析化學 / 魏明通著. -- 二版. -- 臺北市 :

五南, 2014. 03

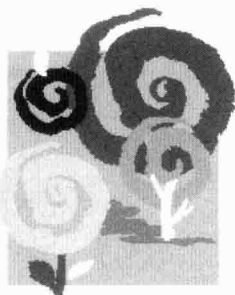
面 : 公分.

ISBN 978-957-11-7508-9 (平裝)

1. 分析化學

341

103000925



5B72

分析化學

作 者 — 魏明通(408.2)

發 行 人 — 楊榮川

總 編 輯 — 王翠華

主 編 — 王正華

責任編輯 — 金明芬

出 版 者 — 五南圖書出版股份有限公司

地 址 : 106 台北市大安區和平東路二段 339 號 4 樓

電 話 : (02)2705-5066 傳 真 : (02)2706-6100

網 址 : <http://www.wunan.com.tw>

電子郵件 : wunan@wunan.com.tw

劃撥帳號 : 01068953

戶 名 : 五南圖書出版股份有限公司

台中市駐區辦公室 / 台中市 中區 中山路 6 號

電 話 : (04)2223-0891 傳 真 : (04)2223-3549

高雄市駐區辦公室 / 高雄市 新興區 中山一路 290 號

電 話 : (07)2358-702 傳 真 : (07)2350-236

法律顧問 林勝安律師事務所 林勝安律師

出版日期 2014 年 3 月 二 版 一 刷

定 價 新 臺 幣 520 元

※版權所有·欲利用本書內容，必須徵求本公司同意※

此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

序

從事化學、化工、生物、醫學、藥學、地質學、環境科學、材料科學、資訊科學，甚至於考古學、人類學及法醫科學等的研究或工作的人常遭遇一個共同的問題，希望確知他們所接觸的某一物質的組成(**composition**)是什麼？含有什麼成分(**constituent**)？各成分有多少量(**quantity**)？因為解決這些問題時可讓他們更瞭解該物質的特性，發現其來源或尋找其最佳用途。分析化學(**analytical chemistry**)能提供解決這些問題的理論基礎及實作技術。

分析化學是探究物質組成的化學。一般分析化學分為定性分析(**qualitative analysis**)及定量分析(**quantitative analysis**)兩大部分。定性分析是利用化學方法分離(**separation**)組成物質的各成分並加予辨認(**identification**)的化學。定量分析是準確測量物質所含一特定成分的化學。近年來有些大學分析化學課程強調包括儀器分析(**instrumental analysis**)在內的定量分析部分，定性分析部分即分散於普通化學教材的趨勢。惟定性分析是訓練學者在干擾離子存在下，有系統的分離及辨認特定離子並瞭解為何這樣做的最佳教材，故本書保留定性分析做為定量分析的基礎。至於國內大學校院化學系均開設儀器分析課程而坊間已有多數儀器分析教材，故本書割愛儀器分析部分。

本書的定性分析部分以實驗融合於課文方式編寫，使學者一面實驗一面融會貫通定性分析基本理論。定量分析部分即講授教材與實驗分開編寫，使學者先明瞭各分析的基本原理與計算法後再進行實驗。每章的結束均附問答及計算的習題，使學者能充分溫故知新以增進學習效果。對於計算題部分均附加參考答案，以便核對。

衷心期望本書能在我國大學校院、專科學校化學科系及上述各分野相關科系及研究所的分析化學課程使用外，為全國各級學校理化及化學教師人手一冊的參考用書。關於內容方面如有疑問或建議，歡迎各位先進隨時指正。

魏明通 謹識

公元二〇〇二年四月

於國立台灣師範大學化學系

目 錄

1 緒論 ■

- 1-1 化學分析的程序 / 3
- 1-2 取樣 / 5
- 1-3 試樣的溶解 / 8
- 1-4 除去干擾物種的影響 / 10
- 1-5 化學分析的規模 / 10

2 陽離子的定性分析 ■

- 2-1 陽離子的分族 / 15
- 2-2 第一族陽離子的分析與辨認 / 18
- 2-3 第二族陽離子的分析與辨認 / 24
- 2-4 第三族陽離子的分析與辨認 / 37
- 2-5 第四族陽離子的分析與辨認 / 51
- 2-6 第五族陽離子的分析與辨認 / 56
- 2-7 陽離子分析試樣之處理 / 60

3 陰離子的定性分析 ■

- 3-1 陰離子的分族 / 68
- 3-2 第一族陰離子的分析與辨認 / 69
- 3-3 第二族陰離子的分析與辨認 / 70
- 3-4 第三族陰離子的分析與辨認 / 71
- 3-5 第四族陰離子的分析與辨認 / 72

4 化學分析的誤差 ■

- 4-1 實驗誤差的來源 / 79
- 4-2 精密度及準確度 / 82
- 4-3 測量值的統計處理 / 84

5 重量分析

- 5-1 重量分析的化學計量 / 98
- 5-2 沈澱的性質及沈澱劑 / 100
- 5-3 沈澱粒子之大小與過濾性 / 101
- 5-4 沈澱的純度 / 105
- 5-5 沈澱的乾燥及灼燒 / 107
- 實驗 5-1 坩堝的重量測定 / 111
- 實驗 5-2 硫酸銅晶體中結晶水的定量 / 111
- 實驗 5-3 鉀明礬中鋁的定量 / 113
- 實驗 5-4 黃銅中錫的定量 / 114
- 實驗 5-5 鋼鐵中鎳的定量 / 115

6 容量分析

- 6-1 滴定分析 / 119
- 6-2 滴定分析的計算 / 122
- 6-3 標準溶液 / 127
- 實驗 6-1 容量分析用具的校準 / 133
- 實驗 6-2 鹽酸標準溶液的配製及標定 / 136
- 實驗 6-3 氫氧化鈉標準溶液的配製及標定 / 137

7 酸鹼滴定

- 7-1 酸鹼滴定標準溶液及指示劑 / 141
- 7-2 酸鹼滴定的滴定曲線 / 144
- 7-3 強鹼滴定弱酸的滴定曲線 / 150
- 7-4 強酸滴定弱鹼的滴定曲線 / 154
- 7-5 非水溶液中的酸鹼滴定 / 155
- 實驗 7-1 食醋及葡萄酒含酸量的定量 / 165
- 實驗 7-2 阿司匹靈中乙酰柳酸的定量 / 165

8 多元酸鹼系統的滴定

- 8-1 不同強度兩種酸的滴定曲線 / 169
- 8-2 多元酸或多元鹼的滴定曲線 / 171
- 8-3 兩性物質的滴定曲線 / 179

8-4 滴定溶液的組成 / 182

實驗 8-1 鎂氧乳中氫氧化鎂的定量 / 190

實驗 8-2 鈉鹼灰中碳酸鈉的定量 / 190

實驗 8-3 碳酸鈉及碳酸氫鈉混合物之分析 / 191

9 酸鹼中和滴定的應用 ■

9-1 中和反應的試劑 / 195

9-2 中和滴定的應用 / 199

實驗 9-1 克耳達法定量胺之氮 / 209

10 沈澱滴定 ■

10-1 沈澱滴定曲線 / 215

10-2 沈澱滴定終點之決定 / 220

10-3 沈澱滴定的應用 / 226

實驗 10-1 莫而法及法楊斯法定量水溶液中的氯離子 / 230

實驗 10-2 福耳哈德法定量植物組織中的氯 / 230

11 錯合物生成滴定 ■

11-1 錯合物生成反應 / 235

11-2 錯合物生成滴定 / 238

11-3 金屬離子與乙二胺四乙酸的錯合反應 / 239

11-4 EDTA 滴定技術 / 253

實驗 11-1 EDTA 直接滴定法定量鎂 / 258

實驗 11-2 EDTA 取代滴定法定量鈣 / 258

實驗 11-3 測定水的硬度 / 259

12 氧化還原滴定 ■

12-1 電化學的基礎 / 263

12-2 能士特式 / 269

12-3 氧化還原滴定 / 274

13 氧化還原滴定的應用 ■

13-1 氧化還原滴定的前處理 / 285

- 13-2 氧化還原滴定的計量 / 288
- 13-3 過錳酸鉀的滴定 / 291
- 13-4 鈾的滴定 / 294
- 13-5 二鉻酸鉀的滴定 / 296
- 13-6 碘滴定 / 298
- 13-7 其他氧化還原滴定 / 302
- 實驗 13-1 過錳酸鉀的滴定 / 313
- 實驗 13-2 測量水中的化學需氧量 / 315
- 實驗 13-3 二鉻酸鉀的滴定 鐵礦石含鐵量的定量 / 316
- 實驗 13-4 碘滴定 / 317

附 錄 ■

- 附錄一 元素符號及原子量表 / 323
- 附錄二 溶度積常數 / 329
- 附錄三 酸游離常數 / 333
- 附錄四 標準還原電位 / 335
- 附錄五 錯合物生成常數 / 337
- 附錄六 常用化學式量表 / 339

參考書目 ■

索 引 ■

Chapter **1** 

緒 論

分析化學為探究物質組成的科學。分析化學與其他科學有密切的關係。分析化學家能夠自由引用物理、生物、工程或資訊科學等的原理研究開發分析方法及儀器，分析化學家所創的分析技術回饋於各科學分野使用。例如定量超純半導體所含痕量不純物，對資訊工程產品的良率影響很大；分析巨大蛋白質分子中二十多種胺基酸的組成，可推知其序列；汽車廢氣或工廠排氣中微量污染物之定量，對環境保護有極大影響；汽車駕駛人的呼氣監測，可避免很多交通事故；血清中游離鈣離子的定量，可幫助副甲狀腺病症的診斷；考古學者定量微量元素的濃度辨認黑曜石的來源，作為追蹤由黑曜石所製工具或武器之古代貿易途徑。分析化學與經濟建設亦息息相關。對進出口之原料或製品的品質管制、資源之探勘、原料的篩選、工廠流程的控制、成品的檢驗、環境的監測及污染物的處理等均需應用分析化學的基本理論及實際操作。

1-1 化學分析的程序

當遭遇到一個分析問題時通常有一概括的程序步驟，可做發展解題的計畫及決定採用那一分析技術的依據。圖 1-1 表示用於解決問題的化學分析程序。

1. 決定問題的定義

定義問題即是建立分析之目的。例如從一大堆黃鐵礦中，測量所含鐵的百分率或此黃鐵礦中所含微量鈷的百萬分數（part per million 簡寫為 ppm）等。

2. 選定分析方法

確定分析的問題或目的後，要選定適當的分析方法。首先要決定的是如何由一大堆的物料中取得能夠代表被測物料平均組成的試樣，即取樣(sampling)的方法。其次要決定製備分析試樣的方法。製備試樣必須考慮分析方法之特性。例如有十公斤固體粉末而只測量其水溶液的一些特性時應怎樣做？在水溶液中有干擾性離子存在時如何除去？這些過程需要有關分析成分的敘述性化學(descriptive

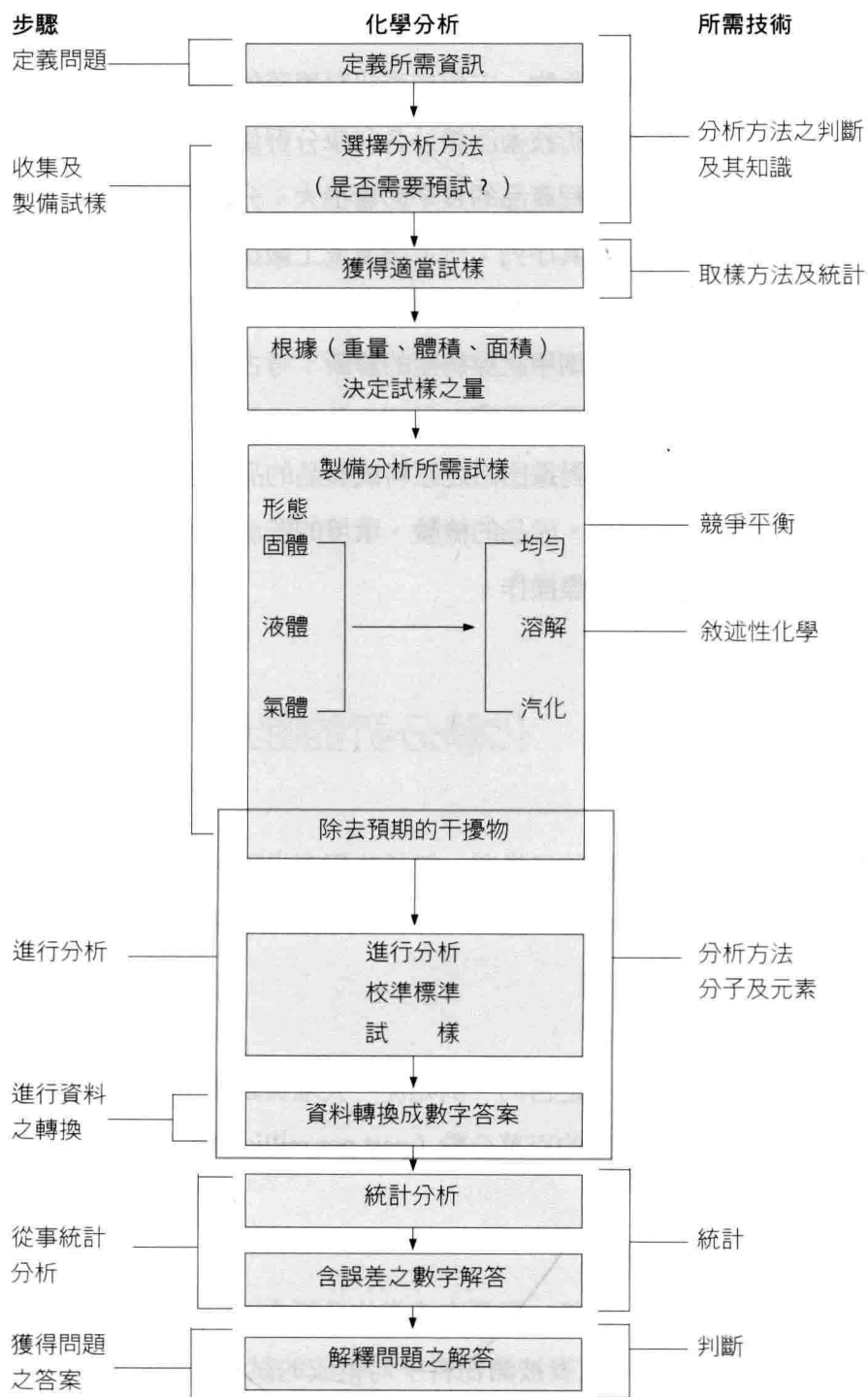


圖 1-1 用於解題之化學分析程序表

chemistry)知識做基礎。敘述性化學描述在特殊情形下，元素、化合物互相反應及反應生成物的特性等，可幫助解決化學分析的許多問題。競爭性平衡(competitive equilibria)也是敘述性化學的一部分。必須精熟俾能應用於化學分析。

此外選定分析方法需要分析者的經驗與直覺能力。往往需要考慮分析之準確度(accuracy)及經濟(economics)兩方面之妥協。分析樣品數多時，可多用些時間於組合(assembling)及校準(calibrating)並配製標準溶液等預先處理程序，分析樣品少時避免預先處理程序而選用一種程序即可。

3. 分析資料的轉換

完成實際分析工作後，將所得的資料轉換為數值。一分析器材及儀器呈現的數據往往不能代表試樣中某分析成分之量。例如加熱時試樣的重量減少或試樣溶液吸收黃色光的吸光度變化等都可以測出，但當要將此實驗數據轉換成某特定分析成分之量。設測定某試樣中的一分析成分的物理量為 X 時， X 與分析成分濃度 C_A 成正比，

$$C_A = KX$$

K 為一比例常數，通常以校準(calibration)過程決定。

統計分析(statistics analysis)幫助所得實驗結果的準確度及精密度。每一次測量結果不一定完全相同，同一物料的試樣經多次的分析可提高分析結果的可信度。本書的第 5 章開始著重在後面進行分析的過程，此處介紹前面的步驟。

1-2 取 樣

進行分析時要取到能夠代表被測定物料平均組成的試樣，此一過程稱為取樣。

1. 液體

河川、工業用水、廢水等的採取時應留意：

- (1) 所採取的試樣必須能夠代表該水的成分及性質的。

- (2) 必足夠採取正確定量所需的水量。
- (3) 採取的水樣放在密封的乾淨容器內運輸到實驗室，盡量使定量的分析成分不能起變化。故要盡量縮短採取到定量的時間。

水試樣採取後應記錄：(1)採水場所，(2)年月日，(3)水源名，(4)水源之狀態，(5)採取時之外觀，(6)天氣（前一天，當天），(7)氣溫及水溫等。

2. 固體

岩石、土壤、礦物、工業製品等固體物質的分析通常歸納為圖 1-2 所示的程序，其中取樣的過程占相當的部分。

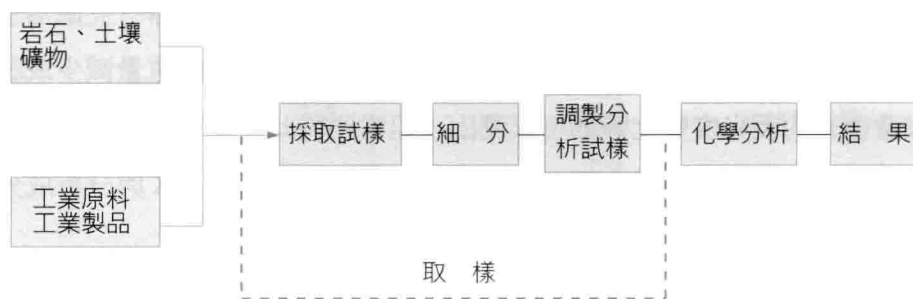


圖 1-2 取樣過程在分析程序之位置

取樣的過程可分為：(1)採取試樣，(2)試樣的細分，(3)調製分析試樣，(4)採取分析等四個步驟。因固體物件往往成分粒子大小不均一，化學組成不均一，硬度之不同及比重不同等物質之混合物所成，由多量物件中選取實際分析所用 0.1~1g 的分析試樣需要慎重的處理。例如測定礦石所含某金屬的重量百分率時，應盡量採集該礦石的各部分，充分磨細混合，以圖 1-3 所示圓錐四分法獲得能代表該礦石平均組成的試樣。

(1) 圓錐四分法

將粉碎的試樣在清潔的平面上堆積成圓錐體後，以塑膠匙底部往下壓圓錐體頂部使試樣成扁平的圓形。將此扁平的圓形試樣劃十字線成互相呈直角的四等分。取相對的兩份而棄另兩份，再堆積成圓錐體，如此反覆到得到適當量的試樣為止。

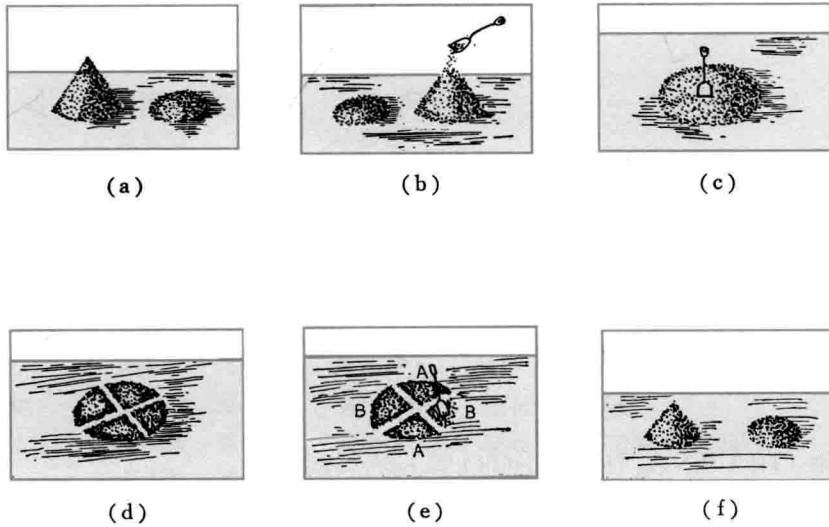


圖 1-3 圓錐四分法取樣

(2) 交鑿法

將粉碎的試樣在清潔的平面上分散堆成厚 20~30mm 以下的四方面體後，如圖 1-4 所示將其 20 等分。以小鑷子從 20 等分的各區分鑷取一鑷的試樣，混合成分析試樣。從各區分鑷取試樣的場所為隨機鑷取，鑷取時亦從各區分的底部開始以減少粒子大小所引起的誤差。必要時從獲得的試樣再反覆進行到所需要量的試樣。

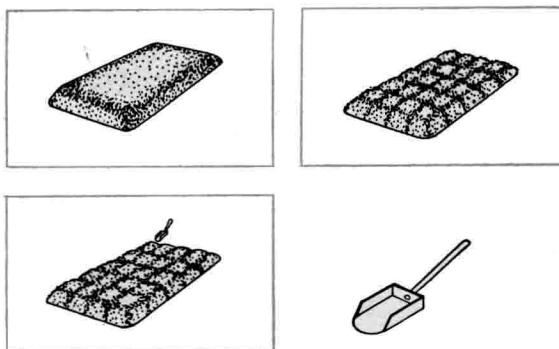


圖 1-4 交鑿法取樣

1-3 試樣的溶解

多數的分析操作都在溶液中進行，因此需要配製試樣的溶液。理想上溶劑能夠快而完全溶解整個試樣，不含有任何分析成分的損失。通常使用鹽酸、硫酸、硝酸或過氯酸溶劑，惟有矽酸鹽、高分子量的塑膠、動物組織的標本等不溶於普通溶劑需另外較費時的處理。

1. 普通酸 (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄等) 的溶解作用

(1) 使金屬還原氫離子



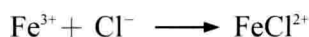
(2) 弱酸的陰離子與氫離子的反應



(3) 酸的陰離子之氧化性質



(4) 酸的陰離子生成可溶性錯離子



酸之外有時使用鹼為溶劑。表 1-1 為使用酸或鹼為溶劑的試樣。

表 1-1 酸或鹼可溶解之試樣

溶 劑	對 象
單一溶劑	
水	鹼金屬、氯化物等。
稀鹽酸	鋁合金、鎂合金、硫化鐵礦、鹼土族為主成分的礦物、白雲石等。
稀硝酸	汞齊、鉛合金、鎢合金、含磷礦石。
濃鹽酸	加德林石 (Gadolin stone, 為氧化釷)、橄欖石、黃鉛礦、含銻的鉛礦石、銻合金等。
濃硝酸	含鉍的硫化物礦、鋁合金、鋅合金、鎳礦、輝鉛礦等。

溶劑	對	象
發煙硝酸 硫酸(1:3) 氫氟酸 氫氧化鈉	硫化物礦 含鎳的礦石 矽酸鹽 鋁合金	
混合酸	王水 濃硝酸+濃硫酸+ 濃鹽酸 氫氟酸+硫酸	硒及碲礦、辰砂、鉛合金、銅合金、含鈹的硫化物礦、各金屬之砷化物、鋅合金、鎳合金、鎳礦、金製品、鐵鎢合金等。 含多量矽的鋁合金。 鹼金屬。
酸+氧化劑	濃硝酸+溴 濃硝酸+氯酸鉀 濃鹽酸+氯酸鉀	砷化物構成的礦石、硫化礦等。 砷化物構成的礦石、硫化物構成的銻礦石。 硫化礦。
酸+還原劑	濃鹽酸+氯化錫	亞氧化物礦石中的鐵。

2. 熔融法

設試樣不易溶解於普通酸或鹼時，將試樣與固體熔劑(fluxes)混合後強熱使其熔融並分解，再用水或稀酸浸取到溶液中，此方法稱為熔融法(fluxing method)。

表 1-2 為一般常用的熔劑及其特性。

表 1-2 常用的熔劑

熔劑	熔點(°C)	熔融用坩堝	應用例
Na_2CO_3	851	鉑	矽酸鹽及含矽化合物，含氧化鋁的試樣，難溶的磷酸鹽及硫酸鹽。
Na_2CO_3 +氧化劑 (如 KNO_3 , KClO_3 或 Na_2O_2)	500~700	鉑(不與 Na_2O_2) 鎳	試樣中含 S, As, Sb, Cr 等需要氧化環境的礦石。
LiBO_2	849	鉑、金 玻質碳	為極強的鹼性熔劑，用於矽酸鹽、多數礦石、礦渣、陶瓷等。
NaOH 或 KOH	318 380	金、銀、鎳	強的鹼性熔劑，用於矽酸鹽、碳化矽及一些礦物。
Na_2O_2	分解	鐵、鎳	為強力鹼性氧化性熔劑，用於硫化物；不溶於酸的 Fe, Ni, Cr, Mo, W 及 Li 的合金；鉑合金及 Cr, Sn, Zr 礦物。
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	300	鉑、瓷	難溶氧化物及含氧化物的試樣所用的酸性熔劑。
B_2O_3	577	鉑	矽酸鹽或氧化物中定量其所含鹼金屬所用的熔劑。