

中等专业学校试用教材



化工分析

吉林化工学校等合编
张振宇 主编

化学工业出版社

中等专业学校试用教材

化 工 分 析

吉林化工学校等合编

张振宇 主编

化学工业出版社

本书系根据一九七八年三月召开的“化工部化工中专教材工作会议”精神及同年五月召开的“全国化工中专基本有机化工专业教材会议”所通过的“化工分析”编写大纲编写的。

全书共分十一章，其内容包括绪论，重量分析、容量分析（分为：中和法、氧化还原法、沉淀滴定法、络合滴定法几章介绍），非水滴定法、气体分析、比色分析、气相色谱分析方面的基本理论及实验。

与过去已出版的同程度教材相比，本教材充实了化工分析基本理论方面的内容，补充了在实践中有较大的指导意义的若干基本问题及示例，如：分析的可能性，氧化还原式量电位，络合滴定表观稳定常数和酸效应曲线，酸碱质子理论和非水滴定，气相色谱校正因子的查阅方法和使用等。

本书主要供无机化工，有机化工专业教学使用，也可作为化工类其它专业教学和有关厂矿业余教学用书。

中等专业学校试用教材

化 工 分 析

吉林化工学校等合编

张振宇 主编

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $11^{3/4}$ 字数261千字 印数1—21,650

1980年6月北京第1版 1980年6月北京第1次印刷

书号15063·3194 (K-211) 定价0.93元

编 者 的 话

本书系根据“化工部化工中专教材工作会议”所制定的“化工分析”编写大纲编写的。全书共分十一章，各章均附有实验内容和必要的练习。书中所选题材主要供无机化工、有机化工专业教学使用，也可作为有关化工专业教学参考。

本着化工专业对分析课程的要求，参考国内外高校工科分析教材和化工中专教材内容，本书以化学定量分析和常用仪器分析法为基础，以无机化工、有机化工生产中的主要产品的中间控制分析和成品检验为主要实验内容，力求做到理论联系实际。在定量分析理论方面除保留了以前同类课本中所编入的重要的基本理论外，还补充了在实践中具有重要指导意义的若干基本问题。如分析的可能性；氧化还原式量电位；络合滴定表观稳定常数和酸效应曲线；酸碱质子理论和非水滴定；气相色谱定量校正因子的查阅方法和使用示例等。同时，还适当地介绍了近年来国内外分析方法的某些发展趋势。

鉴于学生在学完无机化学、有机化学、物理化学、电工学之后开设化工分析课，因此本书凡涉及与上述课程有关的基础知识时便不再重复。考虑到本书为无机化工、有机化工专业通用教材，在内容选编上适当地兼顾了两个专业的需要。各校可根据实际情况选择讲授。书中对某些理论问题或资料，用小号字体排印，供教学和自学参考。

参加本书编写的有吉林化工学校（原吉林省石油化工学校）张振宇、周世韵，吉林化学工业公司化工学院（原吉化公

司化工学校) 贾德明等同志。书的初稿由天津市化工学校、陕西省石油化工学校、安徽化工学校、武汉化工学校等兄弟学校部分教师参加了审定。最后由张振宇同志修改定稿。由于编者水平有限, 实践经验不足, 加之时间仓促, 书中还会有不少缺点甚至错误, 殷切地希望读者提出批评和指正。

“化工分析”编写组

一九七八年十二月

35339

目 录

第一章 绪论	1
第一节 化工分析在生产中的意义	1
第二节 化工分析的方法	2
第三节 分析误差和数据处理	3
第四节 分析天平	10
实验1-1 分析天平的称量练习	17
第二章 重量分析	20
第一节 概述	20
第二节 沉淀法的理论基础	23
第三节 沉淀法的操作技术	34
第四节 应用实例	40
实验2-1 煤(焦)的工业分析	42
第三章 容量分析总论	48
第一节 容量分析的方法	48
第二节 标准溶液的制备	50
第三节 容量分析的计算	52
第四节 容量分析仪器及其使用	58
第四章 中和滴定法	64
第一节 基本原理	64
第二节 酸碱指示剂及其选择	76
第三节 电导滴定	82
第四节 中和滴定法的应用	85
实验4-1 酸碱标准溶液的配制与标定	89
实验4-2 气氨和氨水的分析	92

实验4-3	尿素中含氮量的测定	95
实验4-4	混合碱的分析	97
实验4-5	工业甲醛中甲醛及游离酸含量的测定	102
实验4-6	乙酸乙酯的皂化值和游离酸含量测定	104
第五章	氧化还原滴定法	108
第一节	基本原理	108
第二节	常用的氧化还原滴定法及其应用	124
第三节	电位滴定	131
实验5-1	硫代硫酸钠标准溶液的制备与标定	139
实验5-2	醋酸铜氨液中总铜的测定	140
实验5-3	苯酚纯度的分析	141
第六章	沉淀滴定法	146
第一节	滴定曲线	146
第二节	滴定终点的测定方法	149
实验6-1	工业用水中氯含量的测定	155
第七章	络合滴定法	159
第一节	络合滴定反应与EDTA	159
第二节	酸度对络合滴定的影响	163
第三节	络合滴定终点的指示	175
第四节	络合滴定法的应用	179
实验7-1	水的总硬度的测定	181
第八章	非水滴定法	185
第一节	原理	185
第二节	应用	191
实验8-1	工业酒精中水分的测定	196
第九章	气体分析	201
第一节	概述	201
第二节	常量气体分析	205
第三节	微量气体分析	217
实验9-1	半水煤气的全分析	222

实验9-2 合成氨原料气中微量 CO 、 CO_2 的测定	227
第十章 比色分析	237
第一节 基本原理	238
第二节 显色反应	248
第三节 比色分析的方法和仪器	256
实验10-1 工业纯碱中铁含量的测定	266
实验10-2 工业废水中挥发酚含量的测定	268
第十一章 气相色谱分析	272
第一节 概述	272
第二节 色谱柱	276
第三节 检测器	299
第四节 定性及定量方法	308
第五节 气相色谱在化工分析上的应用	323
实验11-1 半水煤气的色谱分析	334
实验11-2 二甲苯异构体的色谱分析	338
附表	343
一、难溶化合物的溶度积	343
二、络合物的稳定常数	345
三、标准电极电位	346
四、常用氧化还原体系的式量电位	349
五、弱酸和弱碱的电离常数	351
六、热导池检测器的相对响应值和相对校正因子	354
七、氢焰离子化检测器的相对响应值	360
八、常用式量表	363
九、原子量表	368

第一章 绪 论

第一节 化工分析在生产中的意义

化工分析是分析化学的一部分，是分析化学在化工生产上的应用。

分析化学是研究物质组成的测定方法及其原理的一门科学。根据任务的不同，分析化学可分为定性分析和定量分析。如果要检查物质中含有哪些组分，就需要进行定性分析。如果要进一步准确地测定物质中各组分的含量，则需要进行定量分析。

在化工生产中，大多数情况下物料的基本组成是已知的，只需要对生产中的原料、产品，生产过程的各种中间产物以及常用的其它物料（如燃料、水……）进行及时准确地定量分析。例如，在合成氨生产中要根据不同的原料组成来确定造气、变换和净化原料气的工艺条件，为了保证合成系统的正常运转，要求净化后的氢氮混合气中微量（ $\text{CO} + \text{CO}_2$ ） $< 30\text{p.p.m.}$ ，且 $\text{H}_2:\text{N}_2 = 3:1$ 。在 高 分 子 化 学 工 业 中，为了生产高质量的聚乙烯、聚丙烯、乙丙橡胶和顺丁橡胶，需要高纯度的单体——聚合级乙烯、丙烯、丁二烯，要求它们仅含有 p.p.m. 数量级的微量杂质。这些工艺指标的测定就是靠化工分析来完成的。通过分析的结果来评定原料和产品的质量，检查工艺过程是否在正常进行，从而使我们在生产上能最经济地使用原料和燃料，减少废品和次品，及时消

除生产事故，保护环境卫生。因此，生产人员必须掌握化工分析的要点和方法，才能熟悉整个生产过程的全貌，根据各控制点的分析数据及时进行有效的调节，以保证多快好省地进行生产。

可见，化工分析是应用定量分析的基本理论和方法解决化工生产中实际分析任务的科学。它是生产的耳目，起着指导生产的作用，在化工生产中具有十分重要的意义。

第二节 化工分析的方法

在化工生产中最常用的定量分析方法，可分为两大方面，即化学分析法和仪器分析法。

一、化学分析法

化学分析法是以能定量完成的化学反应为基础的分析方法。即：



式中 X——为欲测组分；

R——为所加试剂；

XR——为反应产物。

由于采取的具体测定方法不同又分为：

1. 重量分析法 根据反应产物的重量来确定欲测组分的含量。

2. 容量分析法 将被测试样制成溶液后，滴加已知浓度的试剂溶液（标准溶液），根据恰好反应完全时所消耗的标准溶液的体积及其浓度来计算被测组分的含量。

3. 气体分析法 根据反应前后气体体积的变化来测定被测组分的含量。

在这些方法中，容量分析较为简单，速度又快，并具有

一定的准确度，得到了广泛的应用。但一般不适宜测定含量过低的物质。

二、仪器分析法

仪器分析法主要是以物质的物理性质或物理化学性质（如颜色、光谱、电导率、溶解度、吸附性、放射性等）的不同为基础的分析方法。由于这类方法需要比较复杂和精密的仪器，所以称为仪器分析法。常用的有：

1. 光化学分析法 如比色法、光谱分析法等。
2. 电化学分析法 如电导法、电位法、库仑分析法等。
3. 其它分析法 如色谱法、质谱法、核磁共振法等。

仪器分析方法灵敏度高、分析速度快，适合于微量成分分析，能够完成许多化学分析不能解决的分析任务，但其仪器设备一般比较精密复杂，价格昂贵。

随着科学技术和生产水平的迅速发展，对分析方法不断提出更高更新的要求，尤其是石油化工的飞跃发展，促进了分析方法的不断改革，在大规模的现代化生产部门许多经典的化学分析项目已被先进的仪器分析所代替。近年来，我国分析仪器的大批生产和广泛应用已取得了令人鼓舞的成绩。但仪器分析方法中关于试样的处理，方法准确度的校验等却需要应用化学分析法，故化学分析法仍是所有分析方法的基础。所以各种分析方法必须互相配合，互相补充，以达到灵敏、准确、简便、快速的现代分析要求。

第三节 分析误差和数据处理

在化工分析中，我们不仅要测定试样中某种组分的含量，还要善于判断分析结果是否准确可靠，只有准确的分析结果才能对生产起到指导作用。如果分析结果不可靠，就会

产生很坏的后果。为此，必须讨论分析结果准确度的表示方法和保证达到准确度的措施。

一、误差与偏差

分析结果的准确度是指测得数值与真实数值之间的接近程度。通常用误差的大小来表示：

$$\text{绝对误差} = \text{测得值} - \text{真实值}$$

显然，绝对误差越小，说明测定结果越准确。但是绝对误差不能反映误差在测定结果中所占的比例。比如，对于两个重量不同的样品，若称量的绝对误差相同，其中重量较大的样品误差所占的比例就较小，即结果就较准确。故常用相对误差来衡量测定结果的准确度，即：

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}} \times 100\%$$

因测得值可能大于或小于真实值，所以绝对误差和相对误差都有正、负之分。

在定量分析中，欲测组分的真实值一般是不知道的。这样，要衡量测定结果是否准确就有困难。因此在分析化学上常用测量结果的重现性又叫精密度来表示分析结果的可靠程度。

所谓精密度就是指在相同条件下，对同一试样进行几次测定（平行测定），所得结果互相接近的程度。通常用偏差的大小来表示精密度。

如果测定次数为 n ，则各次测定结果 ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$) 的算术平均值 $\bar{x}$ 为：

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x}{n}$$

绝对偏差 d 是个别测定结果与它们的算术平均值 $\bar{x}$ 的差

数。即，

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

平均偏差 $\bar{d}$ 是各次测定的绝对偏差（不计正负号）的平均值。即：

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{\sum |d|}{n}$$

表示精密度的一种更好的方法是采用各个测定值的均方根偏差（或称标准偏差），即：

$$s = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$$

例如，一种有机液体含有 1 % 以下的水。用微量分析法做了 5 次实验，得出表 1-1 的结果。

表 1-1 有机液体中水的百分数及偏差

n	$x_i\%$	$ d_i $	d_i^2
1	0.48	0.05	0.0025
2	0.37	0.06	0.0036
3	0.47	0.04	0.0016
4	0.40	0.03	0.0009
5	0.43	0.00	0.0000

$$\bar{x} = 0.43 \quad \sum |d| = 0.18 \quad \sum d^2 = 0.0086$$

则平均偏差：
$$\bar{d} = \frac{0.18}{5} = 0.036$$

标准偏差：
$$s = \sqrt{\frac{0.0086}{5-1}} = 0.046$$

即这一组测定的精密度可用平均偏差 0.036 来表示，也可以

用标准偏差 0.046 来表示。 $\bar{d}$ 和 s 的数值越小, 说明各次测定值之间越接近, 精密度越高。关于误差的理论研究指出: 对于一组测定, 平均偏差总是小于标准偏差。用平均偏差表示的精密度大于实际的精密度。用标准偏差表达实验结果更为可靠。

由上可知, 误差是以真实结果为标准, 偏差是以平均结果为标准, 它们具有不同的含义。由于真实结果仅仅是一个哲学上的抽象量, 我们只能通过多次反复的实践, 测得一个相对正确的平均结果, 视作“真实结果”。因此, 二者又很难严格分开, 实际上很少去追究误差与偏差的区别, 而用“公差”来表示允许误差。如果分析结果超出允许的公差范围, 称为“超差”, 则该项分析应该重做。公差范围的确定要考虑需要和可能两个方面。一般原材料和成品分析对准确度要求较高, 而生产中间控制分析或微量杂质分析对准确度要求较低。对于具体的分析项目, 各主管部门都规定了具体的公差范围, 分析工作者必须严格执行。

二、分析误差的来源和减免方法

1. 系统误差 这是由于分析过程中某些经常的原因造成的。在多次平行测定中可重复出现, 即偏高总是偏高, 偏低总是偏低, 对分析结果的影响比较固定。具体来源有以下几种:

(1) 试剂误差 系所用试剂和蒸馏水不纯, 含有杂质所造成。

(2) 仪器误差 系所用仪器精度不够所造成。例如所使用的滴定管刻度数与真实值不相符而引起的误差。

(3) 方法误差 系分析方法本身的缺欠所造成。例如滴定终点和化学反应等当点不一致所引起的滴定误差。

(4) 个人误差 系分析人员主观因素所造成。例如对指示剂颜色变化感觉迟钝等等。

系统误差的产生是化学分析中误差的主要来源，对分析结果的准确度影响很大。如果有系统误差存在，即使测定结果的精密度很高，也不能说明这个结果很准确，只有设法使系统误差减小或消除，才能根据精密度来估计算术平均值的可靠程度。因此必须采取有效措施尽量减免系统误差。如试剂误差可通过空白试验来校正；仪器误差可通过仪器的校准来消除；方法误差可采用标准试样进行对照试验来校正，或与公认的标准方法进行方法比较而找出校正系数；个人误差则以加强责任心和以科学态度对待工作来解决。

2. 偶然误差 这种误差是由于偶然的非人力所能控制的原因所产生的。例如实验环境的温度、压力、湿度的变化，操作中偶然未被发觉的微小丢失或沾污所造成的。偶然误差的存在直接影响分析结果的精密度，由于这类误差产生的原因是多种多样的，时时在变化，所以误差的大小和正负也在变化。表面看来这种误差似乎没有规律，但当进行多次测定，通过数理统计便可发现：(1) 同样大小的正负误差，几乎有相等的出现机会；(2) 小误差出现的机会多；(3) 大误差出现的机会少。此规律可用图 1-1 表示。

为了减少偶然误差，应多作几次平行实验，取其平均值就能够使正负偶然误差相抵消，提高分析结果的精密度。如果再采取必要措施消除系统误差，这样多次测定结果的平均值就可较好地接近于真实数值，即可得到较高的准确度了。

3. 过失 操作错误或粗枝大叶必然会导致错误的分析结果，如看错砝码，错读滴定管读数等。这种过失只要工作认真细致，操作正确，是完全可以避免的。在分析操作中，

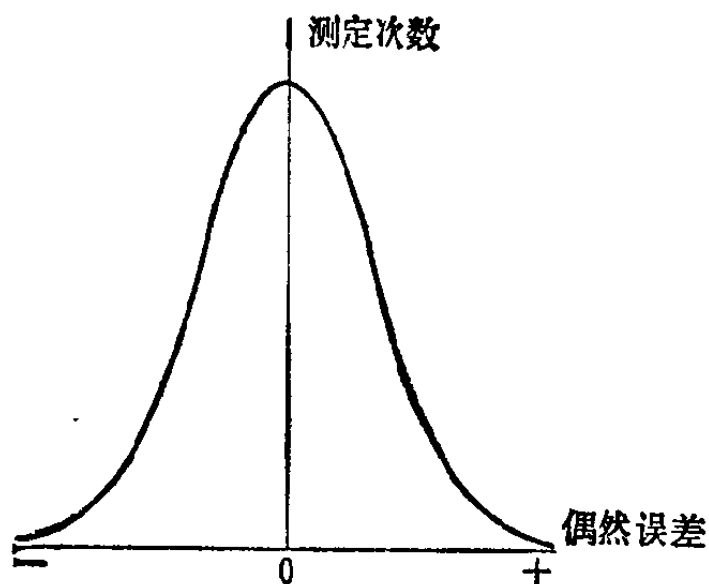


图 1-1 偶然误差的分布规律

明显的过失容易被察觉出来，觉察到过失的数据自然应当废弃不用。但有时过失未被察觉，那么如何从多次测定结果中认定哪些数据可能是过失造成的以及应否舍弃？处理这个问题可先将各次测定结果中确知有过失的数据舍弃，而后求出余下的各次测定结果的算术平均值 $\bar{x}$ 及标准偏差 s 。根据误差理论，测定值落入 $\bar{x} \pm 3s$ 范围内的可能性为 99.7%。故可用 $\bar{x} \pm 3s$ 的数值范围来衡量各次测定结果。超出此范围的数据可以认为是过失造成的，应于舍弃。对于前述有机液体含水量测定的实例，各个测定值没有超出此范围的，因此没有必要舍弃之数值。

$$\bar{x} \pm 3s = 0.43 \pm 3 \times 0.046 = 0.43 \pm 0.14$$

4. 抽样与备样的代表性 工业上所处理的物料往往数量很大，而其组成又不均匀，分析时只能从中抽出少量试样，故正确地抽样（或称取样）是获得可靠分析结果的第一步。否则，分析方法再好，分析技术再精，也不可能得到符合实际的分析结果。抽样的基本要求是从大宗物料中，在机会均等的情况下抽取少量样品而获得较好的代表性。究竟抽

样多少为合适呢？有人提出从大量物料中抽取十五份左右的样品，可以得到可靠的量度。为了得到供分析的试样，还需将抽取来的较多样品进行无损失地缩分，如采用“四分法”缩分固体试样，才能得到“实验室样品”。根据经验和统计抽样法则，在国家技术标准局公布的产品检验标准中，对各种物料的抽样要求都有明确规定，分析工作者应严格执行。

三、分析数据的记录与计算

定量分析的每一个项目都需要经过一系列的实验过程，最后通过计算得出分析结果。这就要求计算的准确程度要与各步分析步骤的准确程度相适应。为此，在记录实验数据和计算分析结果时应当注意“有效数字”的保留问题。

所谓有效数字是指有意义的数字，一般是指测定时所用仪器与方法的准确度能够达到的数字。在有效数字中只有最末一位数字是可疑的，可能有正负1的偏差。比如，在可以称出0.0001克的分析天平上称一坩埚的重量为13.3500克，这样记录是正确的，与该天平所能达到的准确度相适应，这个结果中有六位有效数字，它表明坩埚的真实重量在13.4499~13.3501克之间。如果把结果记为13.35克，显然是错误的，因为后者表明坩埚重在13.34~13.36克之间。

在计算过程中，有效数字的适当保留同样是十分重要的。如用台秤称得一称量瓶重为20.14克，用分析天平称一样品重为0.2103克，这时二者之和却不能简单地写成 $20.14 + 0.2103 = 20.3503$ 克，因为20.14中最后的“4”已是可疑数字，于是20.3503中最后的“03”就没有什么实际意义，故两者之和应写成20.35克方才合理。

又如，求某溶液的浓度和体积之乘积， $NV = 0.1034 \times 2.34 = ?$ 由于0.1034实际上是 0.1034 ± 0.0001 ，其百分误差