

化工工人岗位培训教材

化工分析

袁 骥 主编



Chemical Industry Press



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

化工工人岗位培训教材

化 工 分 析

袁 骥 主编



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化工分析/袁骥主编. —北京: 化学工业出版社,
2004. 8
化工工人岗位培训教材
ISBN 7-5025-5633-8

I. 化… II. 袁… III. 化学工业-分析方法-技
术培训-教材 IV. TQ014

中国版本图书馆CIP数据核字 (2004) 第 061126号

化工工人岗位培训教材

化 工 分 析

袁 骥 主 编

责任编辑: 周国庆 刘 哲 赵丽霞

责任校对: 陈 静 于志岩

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

中国纺织出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 14½ 字数 392 千字

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5633-8/G · 1467

定 价: 33.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

为适应市场经济发展和行业发展对职工教育培训的需要,积极配合化工企业技术工人进行职业技能鉴定及培训,提高工人理论知识和操作技能,根据国家有关部门职业技能鉴定标准,结合化工企业技术工人的现状,化学工业出版社组织了一套《化工工人岗位培训教材》,包括《化学基础》、《化工工艺基础》、《机械基础》、《化工安全技术基础》、《化工单元操作过程》、《化工电气》、《化工仪表》和《化工分析》。

《化工分析》一书按《鉴定规范》(考核大纲)对专业知识的要求编写,对无机化学分析、有机化学分析、气体分析和仪器分析的基础知识、实验室管理知识以及误差处理等都做了较全面的叙述,并尽可能从实际出发,介绍了采样、溶液配制、分析方法及仪器使用等操作过程中的技能和注意事项。

本书的第1章、第4章、第5章、第6章、第7章由李淑荣编写;第8章由史丽英编写;第9章、第10章由李雯编写;第11章由李亚秋编写;第2章、第3章和第12章由袁骥编写。全书由袁骥负责统稿。

本书文字简洁,通俗易懂,适合于广大技术工人岗位培训教材和工程技术人员自学。

在编写过程中,得到了上海化工研究院张永清和北京炼焦化学厂闫锦平的大力帮助,在此向他们表示感谢。

由于编者水平有限,错误或不妥之处在所难免,敬请各位专家、同仁以及广大读者给予批评和指教。

编 者

2004年3月

内 容 提 要

本书是《化工工人岗位培训教材》之一，依据《国家职业标准》和《职业技能鉴定规范》编写。内容涉及误差处理、无机化学分析、有机化学分析、仪器分析以及实验室管理等基础知识，力求从实际出发，介绍了采样、溶液配制、仪器使用、化学分析方法等操作中的技能和注意事项。

本书语言简练，通俗易懂，适于技术工人的岗位培训及自学。

目 录

第 1 章 试样的采集和制备	1
1.1 概述	1
1.1.1 采样的名词和术语	1
1.1.2 采样的目的	2
1.1.3 采样的基本原则	3
1.1.4 采样的基本程序	3
1.2 采集和处理固体样品	5
1.2.1 采样工具	6
1.2.2 采样方法	6
1.3 采集和处理液体样品	10
1.3.1 概述	10
1.3.2 采样工具	11
1.3.3 采样方法	12
1.4 采集和处理气体样品	18
1.4.1 采样类型	18
1.4.2 气体的存在形式	18
1.4.3 采样设备及方法	19
第 2 章 分析数据处理与误差	22
2.1 定量分析中的误差	22
2.1.1 测量误差的种类和来源	22
2.1.2 极差、偏差与精密度	23
2.1.3 公差（或允差）	26
2.2 异常值的判断与处理	27
2.2.1 判断异常值的原则	27
2.2.2 异常值的检验方法	28
2.2.3 实验室间异常值的检验	34

2.2.4	异常值的处理	39
2.3	重复性和再现性	40
2.3.1	重复性与再现性	40
2.3.2	计算实例	42
2.4	准确度与偏倚的校正	43
2.4.1	准确度	43
2.4.2	系统误差的检验方法	44
2.5	不确定度的计算	50
2.5.1	测量不确定度的概念和定义	51
2.5.2	测量误差与测量不确定度的区别	52
2.5.3	计算实例	53
第3章	滴定分析	66
3.1	概述	66
3.1.1	滴定分析的分类	66
3.1.2	对滴定反应的要求	67
3.1.3	滴定分析的方式	67
3.2	标准滴定溶液的配制	69
3.2.1	滴定分析对标准滴定溶液的要求	69
3.2.2	标准滴定溶液的制备	71
3.3	系统组成标度和标度间的换算	73
3.3.1	系统组成标度	74
3.3.2	基本单元的确定	77
3.4	等物质的量规则在滴定分析中的应用	80
3.4.1	标准滴定溶液组成标度的计算	81
3.4.2	滴定分析结果的计算	83
3.4.3	滴定分析中含量计算公式的选择	88
第4章	酸碱滴定法	89
4.1	酸碱电离平衡	89
4.1.1	酸碱电离平衡	89
4.1.2	酸、碱的浓度和酸、碱度	90
4.1.3	各种溶液 pH 值的计算	90
4.2	缓冲溶液	92
4.2.1	缓冲溶液的缓冲原理	92

4.2.2	缓冲溶液 pH 值的计算	93
4.2.3	缓冲溶液的缓冲能力	94
4.2.4	缓冲溶液的配制和选择	94
4.3	酸碱指示剂	95
4.3.1	酸碱指示剂的作用原理	95
4.3.2	常见的酸碱指示剂	97
4.3.3	混合指示剂	97
4.4	酸碱滴定中溶液 pH 值的变化规律	98
4.4.1	强碱滴定强酸	98
4.4.2	强碱滴定弱酸	101
4.4.3	强酸滴定弱碱	103
4.4.4	多元酸盐的滴定	104
4.5	指示剂的选择和终点误差	106
4.5.1	指示剂的选择	106
4.5.2	酸碱滴定可行性的判断	106
4.5.3	酸碱滴定中 CO_2 的影响	107
4.5.4	终点误差	109
4.6	酸碱滴定法的应用实例	110
4.6.1	标准滴定溶液的配制和标定	111
4.6.2	酸碱滴定法的应用	112
第 5 章	配位滴定法	118
5.1	配位滴定的基本概念	118
5.1.1	配位滴定反应的条件	118
5.1.2	配位剂	118
5.1.3	配合物的稳定性	120
5.1.4	表观稳定常数	122
5.2	配位滴定中酸度的影响	124
5.2.1	配位滴定的可行性判断	124
5.2.2	配位滴定所允许的最高酸度	124
5.3	金属指示剂	127
5.3.1	金属指示剂的作用原理	127
5.3.2	指示剂的封闭和僵化现象	128
5.3.3	常用的金属指示剂	128

5.4 提高配位滴定选择性的方法	129
5.4.1 选择滴定的条件	129
5.4.2 利用掩蔽剂进行选择滴定	129
5.4.3 控制酸度进行分步滴定	131
5.4.4 其他配合滴定剂的应用	131
5.5 配位滴定的方式	133
5.5.1 直接滴定法	133
5.5.2 返滴定法	134
5.5.3 置换滴定法	135
5.5.4 间接滴定法	136
5.6 配位滴定的应用	136
5.6.1 EDTA 标准滴定溶液的配制和标定	136
5.6.2 EDTA 配位滴定应用示例——水的总硬度测定	138
5.6.3 配位滴定法连续测定 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 含量	139
第 6 章 氧化还原滴定法	142
6.1 氧化还原滴定的基础知识	142
6.1.1 能斯特方程式	142
6.1.2 氧化还原反应的方向和速度	145
6.1.3 氧化还原滴定曲线	146
6.1.4 氧化还原滴定指示剂	150
6.1.5 氧化还原滴定的预处理	152
6.2 高锰酸钾法	153
6.2.1 基本原理	153
6.2.2 高锰酸钾法的应用	154
6.2.3 滴定方法与示例	155
6.3 碘量法	158
6.3.1 碘量法的基本原理和分类	158
6.3.2 碘量法标准滴定溶液的配制和标定	159
6.3.3 应用示例	161
6.4 重铬酸钾法	164
6.4.1 电对的标准电极电位	164
6.4.2 重铬酸钾法特点	164
6.4.3 应用示例	165

6.5 其他氧化还原滴定	166
6.5.1 溴酸钾法	166
6.5.2 铈量法	166
6.6 氧化还原滴定法的计算	166
第7章 称量分析法	171
7.1 概述	171
7.1.1 挥发法	171
7.1.2 沉淀法	171
7.2 称量分析对沉淀的要求	172
7.2.1 沉淀称量分析法对沉淀形沉淀的要求	172
7.2.2 沉淀称量分析法对称量形沉淀的要求	172
7.3 沉淀的类型和形成	172
7.3.1 沉淀的结构类型	172
7.3.2 沉淀的形成过程	173
7.4 沉淀的纯度	174
7.4.1 吸附共沉淀	174
7.4.2 包藏共沉淀	175
7.4.3 混晶共沉淀	175
7.4.4 后沉淀	176
7.4.5 共沉淀与后沉淀对分析结果的影响	176
7.5 沉淀条件的控制	177
7.5.1 晶形沉淀	177
7.5.2 无定形沉淀	178
7.5.3 均匀沉淀法	178
7.5.4 称量形的获得	179
7.6 有机沉淀剂	181
7.6.1 配合物沉淀剂	181
7.6.2 离子缔合物沉淀剂	181
7.6.3 有机沉淀剂的特点	182
7.7 称量分析的应用	182
7.7.1 称量分析法测定氯化钡含量	182
7.7.2 硅酸盐中二氧化硅的测定	184
7.7.3 磷酸盐含量的测定	184

7.7.4 复混肥中钾含量的测定	185
7.8 称量分析法的基本计算	186
7.8.1 换算系数 (F) 的计算	186
7.8.2 称量分析基本计算	187
第8章 有机定量分析	190
8.1 概述	190
8.1.1 有机定量分析特点	190
8.1.2 有机定量分析的一般方法	191
8.2 烯基化合物的测定	193
8.2.1 卤化加成法	193
8.2.2 催化加氢法	197
8.3 醇羟基的测定	198
8.3.1 概述	198
8.3.2 酰化法	199
8.3.3 多元醇含量测定——高碘酸氧化碘量法	205
8.3.4 比色法测定醇羟基总量	208
8.4 酚羟基的测定	209
8.4.1 溴代法 (溴代返滴定和直接滴定)	209
8.4.2 酸量法	213
8.4.3 比色法测定酚羟基的通用方法 (4-氨基安替比林分光 光度法)	215
8.5 羰基的测定	219
8.5.1 羟胺肟化法	219
8.5.2 亚硫酸钠加成法	222
8.5.3 比色法测定微量羰基化合物含量	224
8.5.4 双甲酮法测定醛类含量	226
8.6 氨基的测定	227
8.6.1 中和法和比色法测定氨基总量	228
8.6.2 重氮化法测定芳伯胺含量	230
8.7 硝基的测定	234
8.7.1 概述	234
8.7.2 亚钛盐还原法	235
8.7.3 亚锡盐还原法	239

8.8 糖类的测定	239
8.8.1 斐林试剂直接测定还原糖含量	240
8.8.2 次碘酸钠氧化法测醛糖	243
8.8.3 比色法测戊糖	244
8.9 总氮量的测定	245
8.9.1 直接克氏法	246
8.9.2 还原后克氏法	250
8.10 有机混合物分离	251
8.10.1 有机混合物分离的基本依据和方法	252
8.10.2 混合物分离示例	256
8.10.3 薄层层析介绍	256
第9章 原子吸收分光光度法	267
9.1 概述	267
9.1.1 原子吸收分析与紫外-可见光吸收分析相比的异同点	267
9.1.2 原子吸收分析法的特点	269
9.1.3 原子吸收分析的发展方向	269
9.2 原子吸收分析的基础知识和基本原理	270
9.2.1 相关基础知识	270
9.2.2 基本原理与特性	272
9.3 原子吸收分析仪器——原子吸收分光光度计	277
9.3.1 原子吸收分光光度计的流程	277
9.3.2 仪器主要部件简介	277
9.3.3 仪器的日常维护	282
9.3.4 仪器的常见故障分析及处理	285
9.4 原子吸收分光光度法的定量方法	290
9.4.1 标准曲线法(工作曲线法)	290
9.4.2 标准加入法	292
9.4.3 内标法	293
9.5 原子吸收分光光度法的应用及分析技巧	293
9.5.1 原子吸收分光光度法应用的共性问题	293
9.5.2 各种干扰与抑制	300
9.5.3 分析应用技巧	303
第10章 电化学分析	307

10.1 概述	307
10.1.1 电化学分析法的特点	308
10.1.2 电化学分析法分类	308
10.2 电位分析法	310
10.2.1 基本原理和相关知识	310
10.2.2 电位分析法的应用——pH 值的测定	319
10.2.3 电位分析法的应用——离子活度（浓度）的测定	325
10.2.4 电位分析法的应用——电位滴定分析法	327
10.3 电解分析法	332
10.3.1 控制电位的电解装置与电解过程	332
10.3.2 理论分解电压与析出电位	333
10.3.3 浓差极化与电化学极化	334
10.3.4 电解分析法应用——电称量分析法	334
10.3.5 电解分析法应用——库仑分析法	337
第 11 章 色谱分析法	343
11.1 概述	343
11.1.1 色谱法的特点及发展趋势	343
11.1.2 色谱法的分类	345
11.1.3 色谱流出曲线及基本关系式	348
11.1.4 色谱分析法基本理论	349
11.1.5 分离度及色谱分离方程	361
11.2 气相色谱法	363
11.2.1 气相色谱仪	364
11.2.2 气相色谱固定相	376
11.2.3 色谱分离操作条件的选择	385
11.2.4 气相色谱定性分析	387
11.2.5 气相色谱定量分析	389
11.2.6 毛细管柱气相色谱法（Capillary GC）	395
11.2.7 气相色谱法的应用	397
11.3 高效液相色谱法	399
11.3.1 概述	399
11.3.2 高效液相色谱仪	401
11.3.3 高效液相色谱的固定相和流动相	409

11.3.4	高效液相色谱的类型及分离原理	411
11.3.5	高效液相色谱分离方法的选择	415
11.3.6	高效液相色谱法的应用	416
第 12 章	实验室管理	419
12.1	实验室日常管理工作	419
12.1.1	基础技术资料的建设	419
12.1.2	实验室检验工作的管理	421
12.1.3	质量监督工作的管理	424
12.1.4	仪器设备的管理	425
12.1.5	实验室环境管理	426
12.2	实验室药品管理	427
12.2.1	常用危险化学品的分类	428
12.2.2	化学药品、试剂的贮存	432
12.2.3	影响化学药品贮存的主要因素	432
12.2.4	化学试液的管理	433
12.2.5	化验室废料的处理	434
12.3	实验室安全常识	437
12.3.1	化验室的一般安全守则	437
12.3.2	防火与防爆	438
12.3.3	实验室灭火	440
12.3.4	高压气瓶的安全使用注意事项	441
12.3.5	实验室中的毒物和中毒	443
12.3.6	化学灼伤的急救处理	448
12.4	实验室认可、计量认证和质检中心审查认可的对比	449

——第 1 章——

试样的采集和制备

1.1 概述

采样是指从分析对象总体中取出用于分析用的少量有代表性的物质，分析样品的目的是测定工业物料的平均组成。工业物料的组成复杂，数量庞大，有均匀物料，也有不均匀物料，所以，对样品最基本也是最重要的要求是具有代表性。所取出的样品的待测定的性质应与分析对象总体完全一致。如果样品不具有代表性，分析工作就毫无意义，甚至可能导致得出错误的结论。因此正确进行采样操作是分析工作中非常重要的步骤。

1.1.1 采样的名词和术语

(1) 总体 研究对象的单元集合。

(2) 采样 从分析对象总体中取出用于分析用的少量有代表性的物质的操作。

(3) 采样单元 具有界限的一定数量的物料。其界限可能是有形的，如一个容器，也可以是设想的，如物流的某一具体时间或间隔时间。

(4) 份样 用采样器从一个采样单元中一次取得的一定量物料。

(5) 样品 从数量较大的采样单元中取得的一个或几个采样单元，或从一个采样单元中取得的一个或几个份样。

(6) 原始样品 采集保持其个体性质的一组样品。

(7) 实验室样品 送进实验室供检验或测试而制备的样品。

(8) 保存样品 与实验室样品同时同样制备的，日后有可能用做实验室样品的样品。

(9) 代表样品 一种与被采物料有相同组成的样品，而此物料被认为是均匀的。

(10) 试样 由实验室制备的从中抽取试料的样品。

(11) 试料 用以检验或观测的所取得的一定量的样品。

(12) 子样 在规定的采样点采取的规定量的物料，用于提供关于总体的信息。

(13) 总样 所有的子样的集合。

采样的其他常有词汇请查阅 GB/T 4560—1998《工业用化学产品采样词汇》。

1.1.2 采样的目的

(1) 采样的基本目的 采样的基本目的为从被检的总体物料中取得有代表性的样品。通过对样品的检测，得到在容许误差内的数据，从而求得被检物料的某一或某些特性的平均值及其变异性。

(2) 采样的具体目的 采样的具体目的可以分为以下几个方面，目的不同，要求各异，在设计具体采样方案之前必须明确具体的采样目的和要求。

① 技术方面的目的 确定原材料、半成品的质量；控制生产工艺过程；鉴定未知物；确定污染的性质、程度和来源；验证物料的特性或特性值；测定物料随时间、环境的变化；鉴定物料的来源等。

② 商业的目的 确定销售价格；验证是否符合合同的规定；保证产品销售质量满足用户的要求。

③ 法律方面的目的 检查物料是否符合法令要求；检查生产过程中泄漏的有害物质是否超过允许极限；帮助法庭调查；确定法律责任；进行仲裁等。

④ 安全方面的目的 确保物料是否安全或危险程度；分析事

故发生的原因；按危险性进行物料的分类等。

1.1.3 采样的基本原则

为了掌握总体物料的成分、性能、状态等特性，往往需要按一定方案从总体物料中采得能代表总体物料的样品，通过对样品的检测来了解总体物料的情况。因此，使采得的样品具有充分的代表性，是采样的基本原则。

1.1.4 采样的基本程序

一个完整的采样过程应该包括以下几个方面：制定采样方案；采样后应及时做好采样记录；根据各产品的有关规定确定保留样品的方法；确定处理废弃物的方法。

(1) 制定采样方案 根据采样目的和要求以及所掌握的被采物料的所有信息来制定采样方案。包括确定总体物料的来源；确定采样单元和二次采样单元；确定样品数、样品量和样品部位；规定采样操作方法和采样工具；规定样品的加工方法；规定采样安全措施。

① 样品数和样品量 在满足需要的前提下，样品数和样品量越少越好。能给出所需信息的最少量的样品数和样品量是最佳的。

a. 样品数的确定。对一般化工产品，都可用多单元物料来处理。其界限可能是有形的，如一个容器，也可以是设想的，如物流的某一具体时间或间隔时间。

对多单元的被采物料，采样操作分两步，第一步，选取一定数量的采样单元，其次是对每个采样单元按物料特性值的变异性类型分别进行采样。

总体的单元数小于 500 的，采样单元的选取数，推荐按表 1-1 的规定确定。总体物料的单元数大于 500 的，采样单元数的确定，按推荐总体单元数的立方根的 3 倍计算。

$$\text{即} \quad n = 3 \times \sqrt[3]{N} \quad (1-1)$$

式中 N ——总体的单元数；

n ——采样单元数。

如遇有小数时，则进位为整数。