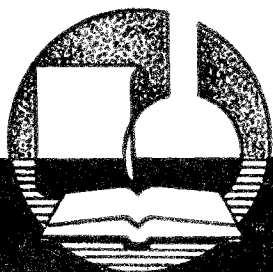


中等专业学校教材

化工分析

张振宇 主编



HUAGONG

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是根据1987年3月审定的化工中专“化工分析”教学大纲编写的。按教学大纲的规定,本书只编写化工分析课程的讲授内容。关于实验内容,单独编成教材。本教材内容少而精,简明扼要。根据我国推行法定计量单位制的要求,主要采用了符合法定计量单位制的一些术语并贯穿全书。为了扩大学生的视野,在阐述基本内容的同时,适当介绍了一些近年来国内外分析技术的进展。

本书共九章,包括绪论、滴定分析法、酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、气体分析、比色和分光光度分析法、气相色谱分析法。每章后都有问题和习题。

本书供四年制化工中专工艺类专业学生使用,也可作为化工工人业余教学用书及从事化工生产分析及管理人员参考。

中等专业学校教材

化 工 分 析

张振宇 主编

责任编辑:王秀鸾

封面设计:季玉芳

*

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 $8^{7/8}$ 字数196千字

1989年5月第1版 1989年5月北京第1次印刷

印 数 1—27,800

ISBN 7-5025-0361-7/G·59 (课)

定 价 1.60 元

编写说明

本书系根据化工部化工中专基础化学教材编审委员会1987年3月审定的化工分析教学大纲编写的，适用于四年制化工中专工艺类专业。与1980年出版的化工分析试用教材相比，本书具有以下特点：

按照教学大纲的规定，本书只编写化工分析课程的讲授内容。关于实验内容，单独编成实验教材，另册出版。根据化工工艺专业对分析课程的要求和少而精的原则，本书以滴定分析、吸光光度分析和气相色谱分析为重点，删去了称量分析和非水滴定等章。保留了气体分析一章。

根据中专教育的培养目标，本着“理论降调，加强实践”的精神，简明扼要地说明分析方法原理，应用部分力求结合化工生产实际。例如，以电离理论为起点，不讲酸碱质子理论；提出光吸收定律，但不推导公式；不讲气相色谱塔板理论和速率理论等。另一方面，充实了化工分析中比较适用的内容，如以中位值报告分析结果；汞量法测定氯化物；费休法测水；紫外光度法测定某些有机物等。

根据我国推行法定计量单位制的要求，本书主要采用物质的量浓度进行滴定分析的计算，采用了符合法定计量单位制的一些术语，并贯穿全书。考虑到学生可能查找文献资料的需要，在注释中简单介绍了当量浓度的概念以及和物质的量浓度之间的换算关系。

为了扩大学生视野，在阐述课程基本内容的同时适当

介绍一点近年来国内外分析技术的进展。例如，新的基准物质；滴定碳酸钠用混合指示剂；三元络合物在光度分析中的应用；气相色谱中的化学键合固定相等。书中一些专用名词术语，第一次出现时加注了英文。

书中在各章正文之后编写了“本章小结”，指出教学重点和必须掌握的基本问题，以利于学生复习巩固所学知识。每章最后都列出了较多的问题和习题，供学生思考和练习，以培养分析问题和解决问题的能力。

参加本书编写工作的有吉林化工学校张振宇（第一、二、三、七、八、九章），河北化工学校靳东来（第四、五、六章），并由张振宇统一修改定稿。

河北化工学校朱永泰担任主审。参加审稿的还有湖南化工学校柳明现，北京化工学校王芝，兰州化工学校毕务贤，徐州化工学校顾明华，常州化工学校黄一石、沈吕星。他们对初稿提出了宝贵的意见，特此一并致谢。

由于编者业务水平、教学经验有限，加之时间仓促，书中错误在所难免。特别是采用法定计量单位制以后一些计算公式的处理，理论教材与实验教材的衔接等方面可能有欠妥之处，欢迎读者提出批评和指正，不胜感谢。

编 者

一九八八年二月

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 化工分析的任务和作用	1
第二节 定量分析的方法	2
第三节 分析试样的采取、制备和溶解	7
第四节 分析数据和误差	10
本章小结	21
问题和习题	22
第二章 滴定分析法	25
第一节 滴定分析概述	25
第二节 标准溶液	27
第三节 滴定分析的计算	31
本章小结	37
问题和习题	39
第三章 酸碱滴定法	41
第一节 水溶液中的酸碱电离平衡	41
第二节 酸碱指示剂	50
第三节 滴定曲线及指示剂的选择	55
第四节 酸碱标准溶液的配制和标定	68
第五节 酸碱滴定方式和应用	70
本章小结	75
问题和习题	78
第四章 沉淀滴定法	81
第一节 莫尔法——铬酸钾作指示剂	82
第二节 佛尔哈德法——铁铵矾作指示剂	85
第三节 法扬司法——吸附指示剂	88

本章小结	90
问题和习题	91
第五章 配位滴定法	93
第一节 EDTA与金属离子的配位反应	94
第二节 酸度对配位滴定的影响	97
第三节 金属指示剂	104
第四节 提高配位滴定选择性的方法	108
第五节 配位滴定方式及应用	111
本章小结	113
问题和习题	116
第六章 氧化还原滴定法	118
第一节 电极电位	118
第二节 氧化还原滴定反应的平衡和速度	120
第三节 滴定曲线与氧化还原指示剂	124
第四节 高锰酸钾法	127
第五节 碘量法	131
第六节 溴量法	137
第七节 氧化还原滴定计算示例	138
本章小结	143
问题和习题	145
第七章 气体分析	148
第一节 概 述	148
第二节 气体主成分的分析	151
第三节 气体微量成分的分析	163
本章小结	167
问题和习题	169
第八章 比色和分光光度分析法	171
第一节 概 述	171
第二节 物质对光的选择性吸收	173

第三节 光吸收定律及其应用	177
第四节 显色反应及影响因素	182
第五节 比色及光度分析的方法和仪器	187
第六节 应用实例	197
本章小结	200
问题和习题	202
第九章 气相色谱分析法	204
第一节 概 述	204
第二节 气相色谱分离的基本原理和条件	211
第三节 气相色谱检测器	226
第四节 定性和定量分析方法	235
第五节 应用实例	247
本章小结	255
问题和习题	257
附表	261
一、弱酸和弱碱的离解常数	261
二、难溶化合物的溶度积	262
三、配位化合物的稳定常数	264
四、氧化还原半反应的电极电位	265
五、各种化合物在热导检测器上的相对响应值和相对 校正因子	267
六、各种化合物在氢焰检测器上的相对质量响应值和相 对质量校正因子	271
七、常见化合物的摩尔质量 M	274
八、国际原子量表 (1985年)	276

第一章 绪 论

第一节 化工分析的任务和作用

化工分析是以分析化学的基本原理和方法为基础,解决化工生产中实际分析任务的学科。

分析化学 (Analytical chemistry) 是研究物质化学组成的测定方法及有关理论的科学。它包括定性分析 (Qualitative analysis) 和定量分析 (Quantitative analysis) 两部分。定性分析的任务是检出和鉴定物质是由哪些元素、离子、官能团或化合物组成的; 定量分析的任务是进一步测定有关组分的含量。

在化工生产中, 大多数情况下物料的基本组成是已知的, 主要是对生产中的原料、辅助材料、中间产物和产品进行定量分析。国家颁布了各种化工产品的质量检验标准, 规定了合格产品的纯度及杂质的允许含量。每批产品出厂之前都要通过分析来检验是否合乎标准。另一方面, 为了确保产品质量还必须对生产过程进行中间控制分析。例如, 在合成氨生产中要根据不同的原料组成来确定造气、变换和净化的工艺条件; 为了保证合成氨装置正常运转, 要求净化后的氢氮混合气中微量 $\text{CO} + \text{CO}_2 < 30\text{ppm}$, 且 $\text{H}:\text{N}_2 = 3:1$ 。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, 需要高纯单体——聚合级乙烯、丙烯和丁二烯等, 要求它们仅含有极微量的杂质。这些工艺指标的测定就是靠化工分析来完成的。通过分析检验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，化工技术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进行有效地调节，以保证优质、高产、低耗和安全地进行生产。

在中等专业学校化工工艺各专业中，化工分析是一门树立准确“量”概念的课程。通过本课程的教学，能够培养学生严格认真和实事求是的科学态度，观察、分析和解决问题的能力，精密、细致地进行实验操作的技能。因此，在教学中要注意理论联系实际，对学生加强基本技能训练，为学习后继课程和今后从事化工生产控制、管理和质量检验工作打下良好基础。

第二节 定量分析的方法

定量分析的任务是测定样品中存在的某一或某些成分的含量。为此，首先必须由大宗物料中抽取少量有代表性的样品，并将样品处理成可供分析的状态。例如，固体样品一般需要溶解成溶液。若样品中含有影响定量分析的干扰物质，还需要加以分离或掩蔽，然后才能对指定成分进行测定。因此，定量分析的全过程一般包括：

- (1) 取样；
- (2) 样品处理（包括试样的溶解，必要的分离或掩蔽）；
- (3) 对指定成分进行测定；
- (4) 计算和报告分析结果。

对于初学者，一般不要求对定量分析的全部过程都进行

操作，只要求对指定成分进行测定以及分析结果的计算等得到基本训练。

关于定量分析的方法，可以按照样品用量、被测成分含量、测定原理、操作方法及测定对象的不同，分为许多种类。

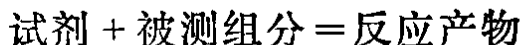
按样品用量不同，可分为常量分析（试样量在0.1 g以上）、半微量分析（试样量在0.01~0.1 g之间）、微量分析（试样量在0.001~0.01 g之间）和超微量分析（试样量在0.001 g以下）等。

按样品中被测成分相对含量不同，可分为主成分分析（含量1%以上），微量成分分析（含量0.01~1%）和痕量成分分析（含量0.01%以下）等。

按测定原理及操作方法的不同，定量分析的方法可分为化学分析法和仪器分析法两大类。

一、化学分析法

化学分析法是以物质的化学计量反应为基础的分析方法，可用通式表示为



由于采取的具体测定方法不同又分为称量分析法^①和滴定分析法。

1. 称量分析法

根据称量反应产物的质量来计算被测组分质量的分析方法称为称量分析法。这类方法又可分为沉淀法和气化法。

① 称量分析法习惯上称为重量分析法。在人民生活和贸易中，质量习惯称为重量。但在科学上质量与重量具有完全不同的概念。质量是衡量物体惯性大小的物理量；重量表示一定质量物体所受地球引力的大小。我们用天平称量物体实际上是称其质量。因此本书不再提及“重量”和“重量分析法”。

沉淀法是在被测组分的溶液中加入适当过量的沉淀剂，将被测组分以难溶化合物形式沉淀出来，用过滤的方法使沉淀与溶液分离，洗去过量的沉淀剂，在适宜的温度下烘干或灼烧为具有确定组成的化合物。然后称量其质量，由称得结果推算被测组分的含量。例如，测定试样中硫酸盐的含量时，在试液中加入稍过量的 BaCl_2 溶液，使 SO_4^{2-} 生成难溶的 BaSO_4 沉淀，经过滤、洗涤、灼烧后，称量 BaSO_4 的质量，便可求出试样中硫酸盐的含量。

气化法适用于测定挥发性组分。如测定固体试样中湿存水或结晶水时，把一定量试样在 105°C 温度下烘干至质量恒定，试样减少的质量就是所含水分的质量。

2. 滴定分析法

将一种已知准确浓度的试剂溶液滴加到被测物质溶液中，直到所加试剂恰好与被测组分定量反应为止（通常加入某种指示剂，滴定终点时发生颜色变化）。根据试剂溶液的用量和浓度计算被测组分的含量。这种分析方法称为滴定分析法（也称容量分析法）。例如，测定试样中硫酸盐含量，也可以采用滴定分析法。通常使用已知浓度的 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液滴加到试液中，直到全部 SO_4^{2-} 都生成难溶的 BaSO_4 沉淀为止（这时指示剂变色）。由 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液的浓度和所消耗的体积，即可求出试样中硫酸盐的含量。

称量分析法和滴定分析法通常用于试样中主成分分析，有时也能测定微量成分。称量分析法准确度高，至今还有一些测定项目是以称量分析法作为标准分析方法；但称量分析法操作繁琐费时，目前应用较少。滴定分析法操作简便、快速，测定结果准确度也较高，在化工分析中得到了广泛的应用。此外，由于一些化工生产过程离不开气体，尤其是生产

中间控制分析往往需要采用一些特殊的方法进行气体分析。

二、仪器分析法

仪器分析法是以物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法。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。根据测定原理不同，又可分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法等等。

1. 光学分析法

基于物质的光学性质而建立起来的分析方法，称为光学分析法。有些物质能吸收一定波长的光，其吸光度与浓度有关。如 KMnO_4 溶液越浓，颜色越深，吸光度越大。利用这一性质可作锰的比色或分光光度测定。属于这类分析法的有紫外分光光度法、红外分光光度法和原子吸收分光光度法。此外，还有发射光谱分析法和荧光分析法等。

2. 电化学分析法

基于物质的电学或电化学性质而建立起来的分析方法，称为电化学分析法。如果一项滴定分析不是靠指示剂来指示滴定终点，而是借助于溶液电导、电位或电流的变化找出滴定终点，则分别称为电导滴定、电位滴定和电流滴定。属于电化学分析法的还有直接电位法、库仑分析法和极谱分析法等。

3. 色谱分析法

基于物质在不同的两相中的吸附或分配特性而建立起来的分离分析方法，称为色谱分析法（或层析法）。例如，流动的氢气携带少量空气样品通过一根装有分子筛吸附剂的柱管后，可将空气分离为氧和氮，并能对各组分进行定性、定量分析，这种方法就是气相色谱法。属于这类分析方法的还有高效液相色谱法、纸层和薄层色谱法等。

4. 其它分析法

例如，质谱分析，X-射线分析，核磁共振分析，放射化分析等。

仪器分析法灵敏度高、分析速度快，适合于微量或痕量成分分析和生产过程控制分析，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。

随着科学技术和现代化生产的迅速发展，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，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。特别是电子计算机(或微处理机)与分析仪器联用，不但可以自动报出分析数据，对生产工艺进行自动调节，而且还可以控制分析工作的程序和仪器的操作条件，使分析过程自动化。由于仪器分析法中关于试样处理、方法准确度的校验等往往需要应用化学分析法的内容，因此化学分析仍是所有分析方法的基础，各种分析方法必须互相配合，互相补充。

在实际工作中，应根据分析对象、分析项目和分析要求选择分析方法。一般考虑四个方面的要求——准确度、灵敏度、选择性和分析时间。分析任务不同，对分析要求的侧重点也不同。例如，化工产品分析，要检验是否达到了国家规定的质量标准，应选择准确度较高的分析方法；仲裁分析是生产厂家和用户对分析结果有争议时，要求作出裁判，当然要求准确度高的分析方法，而较少考虑分析时间；生产中间控制分析首先要求快速，在规定时间内报出分析结果，而对准确度要求较低；对于环境试样的分析，由于组成可能比较

复杂，有害物质含量可能很少，一般应采用灵敏度高、选择性好的仪器分析法。

本书主要讨论目前国内化工分析中普遍应用的滴定分析法、气体分析、比色及分光光度法和气相色谱法。关于其它分析方法可查阅有关分析化学专著。

第三节 分析试样的采取、制备和溶解

工业上所处理的物料往往数量很大，其组成又不一定均匀，而分析时只能从中抽出少量试样，因此正确地取样是获得可靠分析结果的第一步。否则，分析方法再好，分析技术再精也不能得到符合实际的分析结果。取样的基本要求是从大宗物料中，在机会均等的情况下取出少量样品，而获得良好的代表性。

可能遇到的分析对象是多种多样的，有固体、液体和气体；有均匀的和不均匀的等等。显然，应根据分析对象的性质、均匀程度、数量等决定具体的取样和制样步骤。这些步骤的细节可参阅有关产品的国家标准或部颁标准。这里仅讨论液体试样的采取和固体试样采取、制备及溶解的基本原则。关于气体试样的采取问题将在第七章中介绍。

一、液体试样的采取

对于水、酸碱溶液、石油产品、有机溶剂等液体物料，任意采取一部分或稍加混合后取一部分，即成为具有代表性的分析试样。尽管如此，还应根据物料性质和贮存容器的不同，力求避免产生不均匀的一些因素。

自大型贮罐或槽车中取样，一般应在不同深度取几个样品混合后作为分析试样。取样工具可以使用装在金属架上的玻璃瓶，或特制的采样器。用绳索将取样容器沉入液面下一

定深度，然后拉绳拨塞，让液体灌入瓶中，取出。

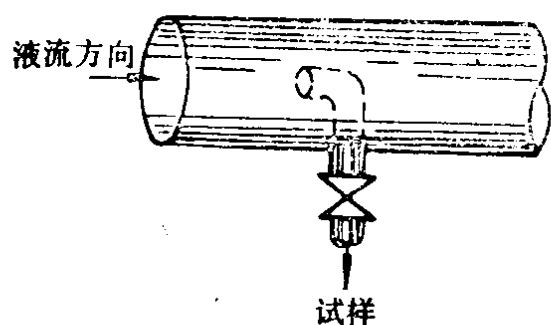


图 1-1 装在管道上的取样阀

自小型容器中取样，可以使用长玻璃管，插入容器底部后塞紧管的上口，抽出取样管，将液体样品转移到试样瓶中。

对于化工生产过程控制分析，经常需要测定管道中正在输送的液体物料，这种情况下要通过装在管道上的取样阀（图1-1）取样。根据分析目的，按有关规程每隔一定时间打开取样阀，最初流出的液体弃去，然后取样。取样量按规定或实际需要确定。

应当指出，采取液体试样前，取样容器必须洗净，且要用少量欲采取的试样润冲几次，以防止取样容器沾污样品。

二、固体试样的采取和制备

对于组成较为均匀的化工产品、金属等取样比较简单。对一些颗粒大小不匀、组成不均匀的物料，如矿石、煤炭等，选取具有代表性的试样是一项既复杂又困难的工作。现以采取煤样为例来说明。

第一步是采取大量的“粗样”。采取粗样的量取决于颗粒大小和颗粒的均匀性。粗样是不均匀的，但应能代表整体的平均组成。如果煤是在传送带上移动着的，可以在一个固定的位置，每隔一定时间取一定份量的试样；如果煤是堆放着的，应根据堆放情况，从不同部位和不同深度各取一定份量的试样。

粗样经破碎、过筛、混合和缩分后，制成分析试样。常用的缩分法为四分法：将试样混匀后，堆成圆锥形，略为压

平，通过中心分为四等分，把任意对角的两份弃去，其余对角的两份收集在一起混匀，如图 1-2 所示。这样每经一次处理，试样就缩减了一半。根据需要可将试样再粉碎和缩分，直到留下所需量为止。在试样粉碎过程中，应避免混入杂质，过筛时不能弃去未通过筛孔的粗颗粒，而应再磨细后使其通过筛孔，以保证所得试样能代表整个物料的平均组成。

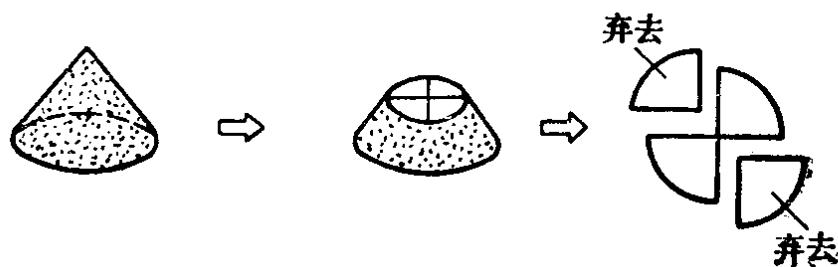


图 1-2 四分法缩分试样

三、样品的溶解

定量分析的大多数方法都需要把试样制成溶液。有些样品溶解于水；有些可溶于酸；有些可溶于有机溶剂；有些既不溶于水、酸、又不溶于有机溶剂，则需经熔融，使欲测组分转变为可溶于水或酸的化合物。

在溶解试样时必须注意：①试样必须完全溶解，处理后的溶液中不得残留原试样的细屑或粉末；②试样溶解过程中待测组分不应挥发损失；③不应引入被测组分和干扰物质。由于试样的来源和性质不同，溶解的方法也有所不同。这里简要介绍常用的试剂和溶解的方法。

(1) 水 多数分析项目是在水溶液中进行的，水又最易纯制，不引进干扰杂质。因此，凡是能在水中溶解的样品如多数无机盐和部分有机物，应尽可能用水作溶剂，将样品制成水溶液。有时在水中加入少量酸，以防止某些金属阳离

子水解而产生沉淀。

(2) 有机溶剂 许多有机样品易溶于有机溶剂。例如, 有机酸类易溶于碱性有机溶剂, 有机碱类易溶于酸性有机溶剂; 极性有机化合物易溶于极性有机溶剂, 非极性有机化合物易溶于非极性有机溶剂。常用的有机溶剂有醇类、酮类、芳香烃和卤代烃等。

(3) 无机酸 各种无机酸常用于溶解金属、合金、碳酸盐、硫化物和一些氧化物。常用的酸有盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸、氢氟酸等。在金属置换序中, 氢以前的金属以及多数金属的氧化物和碳酸盐, 皆可溶于盐酸。盐酸中的 Cl^- 可与很多金属离子生成稳定的配离子。硝酸具有氧化性, 它可以溶解金属置换序中氢以后的多数金属, 几乎所有的硫化物及其矿石皆可溶于硝酸。硫酸沸点高 (338°C), 可在高温下分解矿石、有机物或用以逐去易挥发的酸。用一种酸难以溶解的样品, 可以采用混合酸, 如 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 等。

(4) 熔剂 对于难溶于酸的样品, 可加入某种固体熔剂, 在高温下熔融, 使其转化为易溶于水或酸的化合物。常用的碱性熔剂有 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaOH 、 Na_2O_2 或其混合物, 它们用于分解酸性试样如硅酸盐、硫酸盐等。常用的酸性熔剂有 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 或 KHSO_4 , 它们用于分解碱性或中性试样如 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_3O_4 等, 可使其转化为可溶性硫酸盐。

第四节 分析数据和误差

在化工分析中, 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