

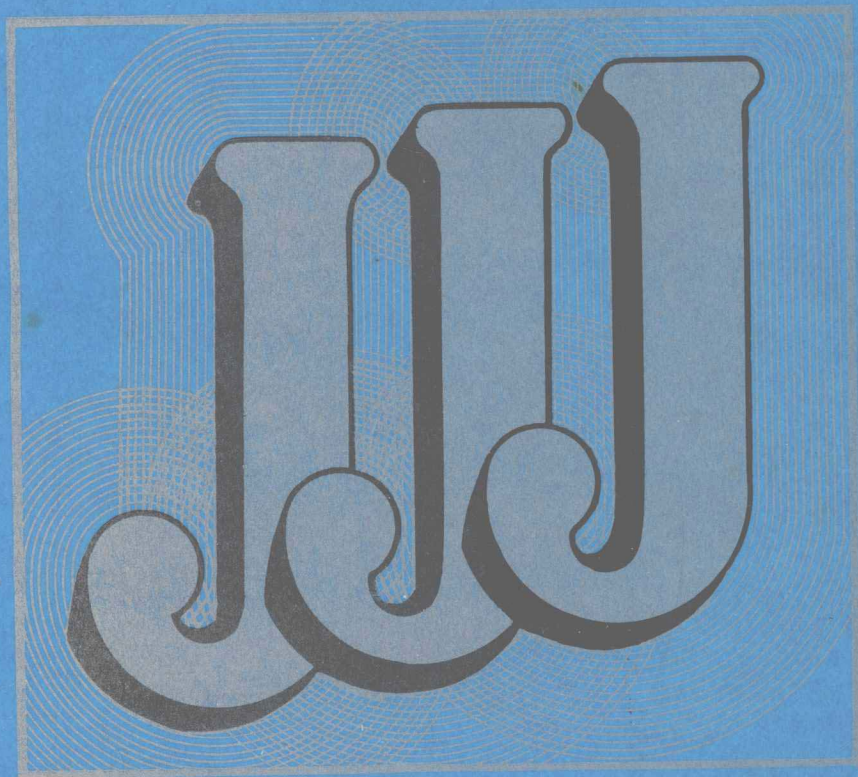
国家机械工业委员会统编

# 分析化学

(中级工业化学分析工适用)

机械工人技术理论培训教材

JIXIE GONGREN JISHULILUN PEIXUN JIAOCAI



机械工业出版社

机械工人技术理论培训教材

# 分 析 化 学

(中级工业化学分析工适用)

国家机械工业委员会统编



机械工业出版社

本书介绍了化学分析的基础理论,对金属材料分析中常用的重量分析法、吸光光度法、滴定分析法、电化学分析法等作了较全面系统的阐述,并联系应用实例。对各类方法中涉及的有机化合物的基本知识以及常用分析仪器都列章介绍。仪器分析方法主要介绍发射光谱法及原子吸收光谱法。最后对元素在金属中作用、牌号识别、分析误差和试验总结等作了介绍。

本书由国家机械委上海材料研究所胡显罗、周敏、鄢国强、沈虹、唐舜民、颜菊英、吴毅,以及上海柴油机厂王智汉、上海市拖拉机汽车公司中心试验室唐诗雄、上海市机械制造工艺研究所姚中耕等编写,由上海材料研究所吴继祖审稿。

## 分 析 化 学

(中级工业化学分析工适用)

国家机械工业委员会统编

\*

责任编辑:王明贤 版式设计:霍永明

封面设计:林胜利 方 芬 责任校对:熊天荣

\*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南里一号)

(北京市书刊出版业营业许可出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

机械工业出版社发行·新华书店经销

\*

开本  $787 \times 1092^{1/32}$  · 印张  $19^{3/8}$  · 字数 431 千字

1988年12月北京第一版·1988年12月北京第一次印刷

印数 00,001—20,000 · 定价:5.80 元

\*

ISBN 7-111-01187-2/O·32

## 前 言

1981年,原第一机械工业部为贯彻、落实《中共中央、国务院关于加强职工教育工作的决定》,确定对机械工业系统的技术工人按照初、中、高三个阶段进行技术培训。为此,组织制定了30个通用技术工种的《工人初、中级技术理论教学计划、教学大纲(试行)》,编写了相应的教材,有力地推动了“六五”期间机械行业的工人培训工作,初步改变了十年动乱造成的工人队伍文化技术水平低下的状况,取得了比较显著的成绩。

鉴于原机械工业部1985年对《工人技术等级标准(通用部分)》进行了全面修订,原教学计划、教学大纲已不适应新《标准》的要求,而且缺少高级部分;编写的教材,由于时间仓促、经验不足,在内容上存在着偏深、偏多、偏难等脱离实际的问题。为此,原机械工业部根据新《标准》,重新制定了33个通用技术工种的《机械工人技术理论培训计划、培训大纲》(初、中、高级),于1987年3月由国家机械工业委员会颁发,并根据培训计划、大纲的要求,编写了配套教材148种。

这套新教材的编写,体现了《国家教育委员会关于改革和发展成人教育的决定》中对“技术工人要按岗位要求开展技术等级培训”的有关精神,坚持了文化课为技术基础课服务,技术基础课为专业课服务,专业课为提高操作技能和解决生产实际问题的能力服务的原则。在内容上,力求以基本概念和原理为主,突出针对性和实用性,着重讲授基本

知识，注重能力的培养，并从当前机械行业工人队伍素质的实际情况出发，努力做到理论联系实际，通俗易懂，具有工人培训教材的特色，同时注意了初、中、高三级之间合理的衔接，便于在职技术工人学习运用。

这套教材是国家机械工业委员会委托上海、江苏、四川、沈阳等地机械工业管理部门和上海材料研究所、湘潭电机厂、长春第一汽车制造厂、济南第二机床厂等单位，组织了 200 多个企业、院校和科研单位的近千名从事职工教育的同志、工程技术人员、教师、科技工作者及富有生产经验的老工人，在调查研究和认真汲取“六五”期间工人教材建设工作经验教训的基础上编写的。在新教材行将出版之际，谨向为此付出艰辛劳动的全体编、审人员，各地的组织领导者，以及积极支持教材编审出版并予以通力合作的各有关单位和机械工业出版社致以深切的谢意！

编好、出好这套教材不容易；教好、学好这些课程更需要广大职教工作者和技术工人的奋发努力。新教材仍难免存在某些缺点和错误，我们恳切地希望同志们在教和学的过程中发现问题，及时提出批评和指正，以便再版时修订，使其更完善，更好地发挥为振兴机械工业服务的作用。

国家机械工业委员会  
技工培训教材编审组

1987 年 11 月

# 目 录

## 前言

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 第一章 化学分析中常见的几类有机化合物介绍 ..... | 1   |
| 第一节 绪论 .....                | 1   |
| 第二节 烃 .....                 | 3   |
| 第三节 醇、酚、醚 .....             | 28  |
| 第四节 醛和酮 .....               | 37  |
| 第五节 羧酸 .....                | 44  |
| 第六节 胺 .....                 | 52  |
| 第七节 杂环化合物 .....             | 59  |
| 复习题 .....                   | 66  |
| 第二章 重量分析法 .....             | 73  |
| 第一节 重量分析法概述 .....           | 73  |
| 第二节 重量分析对沉淀的要求 .....        | 75  |
| 第三节 沉淀的溶解度及其影响因素 .....      | 77  |
| 第四节 沉淀的纯度 .....             | 94  |
| 第五节 沉淀的类型及其沉淀条件 .....       | 99  |
| 第六节 沉淀剂 .....               | 105 |
| 第七节 应用实例 .....              | 112 |
| 复习题 .....                   | 122 |
| 第三章 滴定分析法 .....             | 124 |
| 第一节 滴定分析法概述 .....           | 124 |
| 第二节 酸碱滴定法 .....             | 143 |
| 第三节 氧化还原滴定法 .....           | 190 |

|     |                   |     |
|-----|-------------------|-----|
| 第四节 | 沉淀滴定法 .....       | 222 |
| 第五节 | 络合滴定法 .....       | 227 |
| 复习题 | .....             | 253 |
| 第四章 | 吸光光度分析法 .....     | 257 |
| 第一节 | 概述 .....          | 257 |
| 第二节 | 光吸收的基本原理 .....    | 263 |
| 第三节 | 显色反应及其影响因素 .....  | 274 |
| 第四节 | 显色剂 .....         | 293 |
| 第五节 | 标准溶液的配制 .....     | 346 |
| 复习题 | .....             | 355 |
| 第五章 | 电化学分析法 .....      | 357 |
| 第一节 | 电解分析法 .....       | 357 |
| 第二节 | 其他电化学分析法 .....    | 373 |
| 复习题 | .....             | 390 |
| 第六章 | 化学分析常用仪器的介绍 ..... | 392 |
| 第一节 | 定碳仪 .....         | 392 |
| 第二节 | pH 计 .....        | 403 |
| 第三节 | 电位滴定仪 .....       | 412 |
| 第四节 | 电解仪 .....         | 418 |
| 第五节 | 控制电位电解仪 .....     | 423 |
| 第六节 | 定氮仪 .....         | 428 |
| 第七节 | 定氧仪 .....         | 430 |
| 第八节 | 定氢仪 .....         | 434 |
| 第九节 | 分光光度计 .....       | 442 |
| 复习题 | .....             | 457 |
| 第七章 | 发射光谱分析法 .....     | 458 |
| 第一节 | 绪论 .....          | 458 |
| 第二节 | 光谱分析常用的仪器设备 ..... | 461 |
| 第三节 | 光谱的定性分析 .....     | 492 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 第四节 光谱的定量分析 .....          | 502 |
| 第五节 实验室安全 .....            | 512 |
| 复习题 .....                  | 513 |
| 第八章 原子吸收光谱法 .....          | 514 |
| 第一节 概述 .....               | 514 |
| 第二节 原子光谱 .....             | 516 |
| 第三节 原子吸收光谱的基本理论 .....      | 519 |
| 第四节 试样的原子化原理 .....         | 527 |
| 第五节 原子吸收分光光度计 .....        | 535 |
| 第六节 干扰及其消除 .....           | 559 |
| 第七节 原子吸收光谱法的灵敏度和检出限 .....  | 561 |
| 第八节 仪器工作条件的选择 .....        | 563 |
| 第九节 原子吸收光谱法的分析方法 .....     | 566 |
| 复习题 .....                  | 571 |
| 第九章 化学元素在常用金属中的作用 .....    | 574 |
| 第一节 化学元素在材料中存在的状态和作用 ..... | 574 |
| 第二节 常用钢材和有色金属牌号 .....      | 585 |
| 复习题 .....                  | 592 |
| 第十章 误差和试验总结 .....          | 593 |
| 第一节 误差的分类及产生原因 .....       | 593 |
| 第二节 准确度与精密性 .....          | 595 |
| 第三节 允许差 .....              | 601 |
| 第四节 方法试验的过程及总结的写法 .....    | 611 |
| 复习题 .....                  | 612 |

# 第一章 化学分析中常见的几类有机化合物介绍

## 第一节 绪 论

### 一、有机化合物的概念

在自然界存在单质和化合物两大类物质。根据组成、结构和特性的不同，化合物又分成无机化合物（简称无机物）和有机化合物（简称有机物）两大类。我们在无机化学中学习过的氧化物、酸、碱、盐等，都属于无机物。无机物一般指的是组成里不含碳元素的物质（除一氧化碳、二氧化碳、金属碳化物、碳酸、碳酸盐和氰化物、硫氰酸盐等）。另一类化合物如在日常生活中常见的煤油、糖、食油、塑料及橡胶等。在分析化学中常用的乙醇、氯仿、苯、甲苯等溶剂；丁二酮肟、邻菲罗啉、偶氮氯膦 I、铬天青 S 等显色剂；酚酞、铬黑 T、二苯胺磺酸钠等指示剂；8-羟基喹啉、铜试剂、苯肼酸等沉淀剂；酒石酸、三乙醇胺、乙二胺四乙酸等络合剂；乙酰丙酮、甲基异戊酮、磷酸三丁酯等萃取剂，都属于有机物。在有机物组成里都含有碳元素，因之定义为：含碳元素的化合物，叫做有机化合物，研究有机物的化学，叫做有机化学。

有机物除含碳外，大多还含有氢，有的还含有氧、氮、卤素、硫等。碳和氢组成的化合物称为“烃”；烃的氢原子被其他原子或原子团取代后的化合物称为“烃的衍生物”。烃和烃的衍生物总称有机物。这个定义更能反映有机物的组成、

## 结构、性质特征。

有机物有一系列的共同特点：

(1) 成分简单，但种类繁多(几百万种)，结构复杂；

(2) 大多数有机物都具有难溶于水而易溶于有机溶剂的性质；

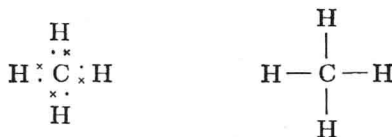
(3) 绝大多数有机物属于非电解质，不易导电，熔点和沸点都比较低，除易挥发外者受热容易分解而碳化，着火就燃烧；

(4) 有机物的化学反应进行缓慢，比较复杂，常伴有副反应。这是与无机物性质上的区别，但并不是绝对的。

## 二、有机化合物的结构和分类

有机物种类繁多，结构复杂且性质特殊，这是由于作为有机物骨干(碳架)中的碳原子的特殊性质所决定的。

碳是周期表中ⅣA族元素，外层有四个价电子，恰在电负性极强的卤族元素和电负性极弱的碱金属元素之间。碳原子既不容易失去四个价电子，也不容易夺取四个价电子，以达到最外层为“八电子结构”的稳定结构。而以电子共有的方式，即组成共价键与其他原子相结合，化合价为四价。例如：最简单的有机物甲烷( $\text{CH}_4$ )分子中是由一个碳原子和四个氢原子以共价键方式结合而成。可用下式表示：



更重要的是碳原子本身还可以自相通过共价键联结成碳链和碳环。从最少即两个碳原子到几十、几百，甚至更多的碳原子互相连接形成稳定化合物。碳原子之间也可以用一对、两

对、三对电子相互结合，分别形成单键、双键和叁键。

碳原子彼此相互结合，形成各种类型碳链和碳环的能力，是其他元素所没有或者远不及的，这就是有机物数目远远比无机物多的根本原因。

为了研究方便，可根据有机物的分子结构和化学性质，找出规律性，分门别类，纳入有机物的严整体系。

1. 按有机物中碳原子连成不同的碳架分类 分为链状化合物和环状化合物。环状化合物按环的不同又可分为脂环化合物、芳香族化合物和杂环化合物。

2. 按官能团的不同进行分类 有机物的性质除与碳架结构有关外，主要是由分子中某些特定的原子或原子团所决定。决定某些特性的原子或原子团就称该化合物的官能团。含有相同官能团的化合物具有相似的性质。这样按照所含官能团可将有机物分子分为醇、酚、酮、酸、胺等。

## 第二节 烃

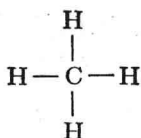
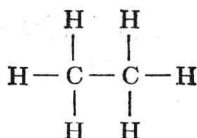
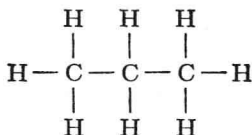
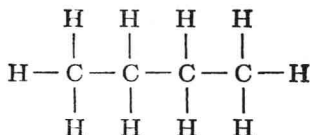
由碳和氢两种元素组成的有机物称为烃。根据烃的结构和性质，烃又分为链状烃（脂肪烃）和环状烃（脂环烃和芳香烃）。烃类不仅在元素组成上最简单，而且可以把烃类看作其它有机物的母体。

根据链状烃的结构和性质，链状烃可分为饱和链烃（烷烃）和不饱和链烃（烯烃和炔烃）。

### 一、饱和链烃——烷烃

链烃分子中碳原子彼此以单键相连，剩下的价键完全与氢原子相结合，即被氢“饱和”，这样的链烃称为饱和链烃，又称烷烃或石蜡烃。

1. 通式、同系物 烷烃包括一系列的化合物。例如：

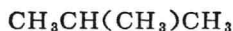
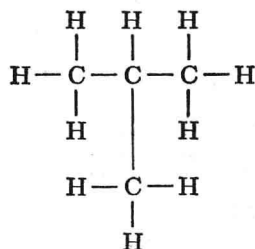
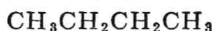
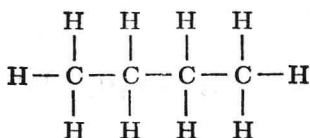
甲烷 $\text{CH}_4$ 乙烷 $\text{C}_2\text{H}_6$ 丙烷 $\text{C}_3\text{H}_8$ 丁烷 $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 

由上可见，烷烃中碳原子和氢原子在数量上有着一定的关系。任何两个烷烃之间相差一个或几个  $\text{CH}_2$  原子团。在这些烷烃分子里，如果把碳原子数定为  $n$ ，那么氢原子数必为  $2n + 2$ 。这样就能用一个通式来表示烷烃的组成，即  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ，这个式子称为烷烃的通式。根据通式就不难写出任何烷烃的分子式。例如：含有八个碳原子的辛烷，它的氢原子数目为  $2 \times 8 + 2 = 18$ ，所以辛烷的分子式为  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ 。

从以上例子可以看出，烷烃是一系列在结构上具有相同的特征（单键），在组成上相差一个或几个  $\text{CH}_2$  原子团（亚甲基），彼此化学性质也很相似的化合物。凡是结构相似而有相似的化学性质，分子组成相差一个或几个  $\text{CH}_2$  原子团，并具有同一通式的一系列化合物，称为同系列。同系列中各化合物互为同系物。甲烷、乙烷、丙烷等都是烷烃的同系物。有机物中除了烷烃外，还有其他的同系物。

2. 同分异构体 研究烷烃的组成和性质时，发现有些具有相同的分子组成的烷烃性质却不同。例如：沸点分别为  $-0.5^\circ\text{C}$  和  $-11.7^\circ\text{C}$  的烷烃，它们的分子式都是  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 。实验证

明，具有  $C_4H_{10}$  组成的烷烃，存在着两种不同的结构，一种是直链的（习惯上叫正丁烷）；另一种是带支链的（习惯上叫异丁烷）如：



正丁烷（沸点  $-0.5^\circ C$ ）      异丁烷（沸点  $-11.7^\circ C$ ）

我们把这种分子组成相同，而结构和性质不同的一类化合物，称为同分异构体，简称异构体。这种现象，叫同分异构现象。

在有机物中，同分异构现象极为普遍。当分子中的碳原子数目增多时，异构体的数目也随着增加。因此，同分异构现象是造成有机物数目繁多的原因之一。

烃分子中去掉一个（或几个）氢原子后，所剩余的原子团称为烃基。烷烃分子中失去一个氢原子所剩余的原子团称为烷基。烷基的通式是  $C_nH_{2n+1}$ ，一般用 R 表示。烷基可以根据相应的烷烃来命名。例如：

$CH_3-$  甲基

$CH_3-CH_2-$  乙基

$CH_3-CH_2-CH_2-$  正丙基

$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} > CH-$  异丙基

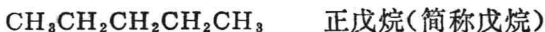
3. 命名 有机物的分子结构复杂，同分异构体多，所以有机物的命名具有很重要的意义。烷烃的命名一般有：

(1) 习惯命名法 (俗名) 习惯命名法一般只适用于简单的含碳原子较少的烷烃。基本原则是:

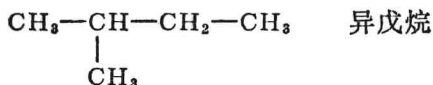
1) 根据分子中碳原子的数目而称为某烷。碳原子数从一到十个的直链烷烃分别叫做甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸烷, 碳原子数在十个以上的直链烷烃, 直接用中国数字十一、十二、十三烷等来表示。如  $C_7H_{16}$  叫庚烷,  $C_{16}H_{34}$  叫十六烷。

2) 为了区别同分异构体, 通常采用一些俗名词头来表示。如:

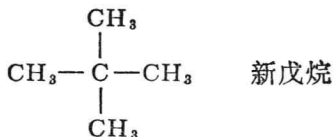
正——表示直链烷烃。但“正”字常可省略。例如,



异——①表示一切支链异构体。②通常指链端第 2 位碳原子上带有一个甲基支链的烷烃。例如,

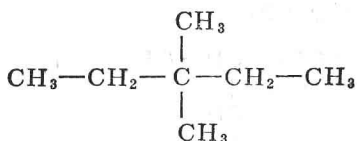


新——指链端第 2 位碳原子上带有两个甲基支链的结构。例如:

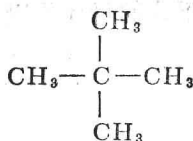


这种命名法很难反映出分子的复杂结构。

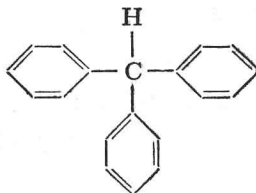
(2) 衍生命名法 衍生命名法是以甲烷作母体, 把其他的烷烃看作是甲烷的烷基衍生物 (即甲烷的氢原子被烷基取代后所得的化合物) 来命名。命名时一般选含氢原子数最少 (也即取代程度最大) 的碳原子作为甲烷的碳原子。例如:



二甲基二乙基甲烷



四甲基甲烷



三苯甲烷

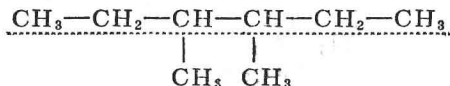
三苯甲烷型显色剂是一类应用很广的分析试剂。

这种命名法虽能清楚地表示分子的结构，但是仍不能适用于结构较复杂的烷烃的命名。

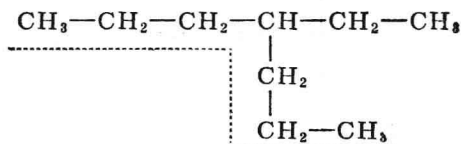
(3) 系统命名法 系统命名法是根据日内瓦命名法和 IUPAC 系统命名法在国际上通用的原则，结合我国文字特点而制定的，基本上解决了我国化学界对有机物命名原则的需要。

烷烃的系统命名法，对于直链烷烃和习惯命名法相同，对于带支链的烷烃，可以看作是直链烷烃的烷基衍生物，命名时应遵循下列原则：

1) 选择主链 从化合物的结构式中选定最长的碳链作为主链，把支链看成取代基，按主链碳原子数命名该化合物为“某烷”，这是该化合物的母体。如下式母体是己烷。



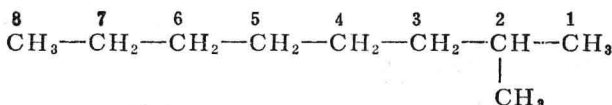
下式的母体是庚烷而不是己烷。



需要指出，主链是最长的碳链，它可以写成直的，也可以写成弯的（如上式虚线所示）。

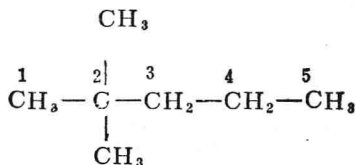
2) 编号 把主链上的碳原子用阿拉伯数字依次编号，从离开取代基最近的一端开始，这样可使取代基的位置具有最小的号码。

3) 命名 命名时将取代基名称及位置号码写在“某烷”的前面。例如：

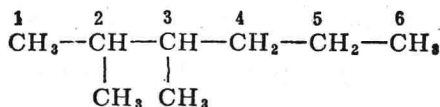


2-甲基辛烷

如果含有几个相同的取代基，则除了写出取代基的名称及其位置号码外，还要用中国数字二、三、四……来表明相同取代基的个数。例如：

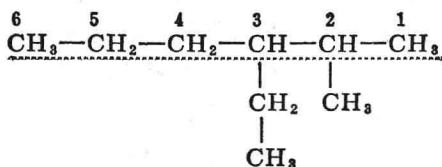


2, 2-二甲基戊烷

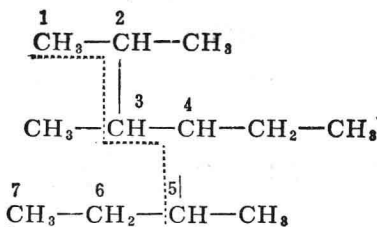


2, 3-二甲基己烷

如果含有几个不同的取代基，则把简单的写在前面，复杂的写在后面。例如：



2-甲基-3-乙基己烷



2, 3, 5-三甲基-4-乙基庚烷

4. 性质 在常温下，含 1~4 个碳原子的烷烃是无色气体，含 5~16 个碳原子的烷烃是无色液体，17 个碳原子以上的烷烃则是固体。熔点、沸点随着烷烃分子里碳原子数目的增加而逐渐增高（也有个别例外）。碳原子数相同之异构物，成直链状的，即正化合物，沸点最高。液态的密度都小于 1，但随着碳原子数目的增加而逐渐增大。烷烃难溶于水，易溶于有机溶剂。

甲烷是烷烃中第一个成员，性质不活泼，是无色、无味的可燃性气体，沸点为  $-164^{\circ}\text{C}$ ，微溶于水或醇，溶解于有机溶剂中。甲烷大量存在于自然界中，是石油气、天然气和沼气的主要部分，是由埋藏在水底或地下的生物腐烂分解时所