

刘天煦 编著



分析化验中 **常遇问题**的处理方法



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

分析化验中常遇问题的处理方法

刘天煦 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化验中常遇问题的处理方法/刘天煦编著.
北京: 化学工业出版社, 2006. 2
ISBN 7-5025-8223-1

I. 分… II. 刘… III. ①化学工业-工业分析
②实验室-化学分析 IV. ①TQ014②0652

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 006625 号

分析化验中常遇问题的处理方法

刘天煦 编著

责任编辑: 任惠敏

责任校对: 陶燕华

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 10 1/2 字数 243 千字

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8223-1

定 价: 22.00 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

本书是在我编写的《化验员基础知识问答》一书（2003年11月化学工业出版社）的基础上，进一步介绍在分析化验工作中经常遇到的问题和处理这些问题的方法。本书中不再做基础知识的介绍，只对少数增加的内容（例如有机元素检验）和扩大知识面的内容（例如纸色谱法和薄层色谱法）做了必要的基础知识介绍。

本书引用标准的门类与《化验员基础知识问答》一书相同，由于近年来部分标准有变更，特别是原化工专业标准多转化为化工行业标准；另外，《中华人民共和国药典》已出版2005年版，国家标准物质研究中心的标准物质也有了一些变更。上述变更使本书与《化验员基础知识问答》一书中的少数标准号和标准物质的特性量值有所不同。

本书处理分析化验中遇到的问题主要依据标准化知识、分析化学知识、化验的基础知识和测定中的经验，只有很少的题目是通过查阅分析化学文献（例如钙的萃取剂偶氮氧化偶氮BN）解决的。

本书采用国家标准规定的名词、术语、法定计量单位和计算式。

本书采用了问答题的形式，可能系统性稍差，但编写了章、节目录，便于读者查阅。

为了节约篇幅，对引用三次及三次以上（少数两次）的标准只在第一次引用时写出标准号和标准的全名，在第二次和第

二次以后引用时只给出标准号（或其他简称），同时给出本书第一次引用时的题号，以便于读者查阅其全名。

本书第八章中“五、折射率”是采用了 GB 3102.6—1993《光及有关电磁辐射的量和单位》规定的名称，此名称在目前化工行业的标准中称为“折光率”，这两个名称的定义有不同。“六、比旋光本领”是采用了 GB 3102.8—1993《物理化学和分子物理学的量和单位》规定的名称，此名称在目前化工行业的标准中称为“比旋光度”，这两个名称的定义和单位不同。化验人员在作产品的检验时，应依据产品标准规定的名称、检验方法和计算式进行工作。

本书可供分析化验人员学习和处理分析检验中遇到问题时参考，也可供标准制订者参考。同时可供科研单位研究人员和大专院校相关专业师生参考。

本书在编写过程中化学工业出版社提供部分专业参考书；全国化学试剂质量监测中心提供部分较新的化工标准目录和国外先进标准；丁大正、刘彤、王卫协助校对了国内外新标准。对上述单位和个人所给予的支持和协助，谨表示衷心的感谢。

限于技术水平和分析化验中的经验所限，书中若有不妥之处，敬请广大读者批评指正！

刘天煦

2005 年 8 月

内 容 简 介

分析化验人员在按标准方法作检验工作时常遇到一些问题使检验无法进行或不能判断检验结果，本书以问答题的形式介绍出现问题的原因和处理解决这些问题的方法。

本书介绍的知识面包括量值溯源和传递；常用的无机、有机化学分析和仪器分析检验方法，物理常数检验方法；检验中应用的化学计量和非化学计量方法等。各方面均特别突出标准的知识。

本书规范实用，可供化工及其他行业的分析化验人员学习和在工作中应用。可供标准制订者参考。也可做大专院校分析专业师生和科研单位研究人员的参考书。

目 录

第一章 综述	1
第一节 化验中常遇到的问题示例	1
第二节 常遇到问题产生原因分类	3
一、由量值溯源引入的问题	3
二、由仪器引入的问题	4
三、由试剂引入的问题	5
四、由试样引入的问题	7
五、检验方法不同于一般定量方法给检验引入的问题	8
六、检验方法规定不具体, 检验人员又未能正确操作 引入的问题	9
第三节 化验中常遇问题的处理概述	10
一、应侧重解决的问题和协助解决的问题	10
二、对标准中严格和灵活两部分的不同处理方法	11
三、化验人员制定检验方法时应注意的问题	12
第四节 量值溯源简介	14
一、特性量值	14
二、用标准物质作量值溯源的情况	14
三、量值溯源的选用	15
第五节 分析化验工作中的知识面和深度	16
第二章 滴定检验法	19
第一节 标定标准滴定溶液浓度的量值溯源	19
第二节 酸碱滴定法	23

一、产品主体影响测定的实例	23
二、产品中杂质影响测定的实例	26
三、预处理试样时应注意的问题实例	32
四、试剂质量影响测定的实例	33
五、非水溶液滴定实例	35
六、酸碱指示剂 pH 变色域简介	37
第三节 氧化还原滴定法	39
一、高锰酸钾氧化法实例	39
二、碘量法实例	42
三、溴量法实例	48
四、铈量法实例	49
五、重铬酸钾氧化法实例	52
六、指示剂实例和其他	53
第四节 配位滴定法	57
一、溶液 pH 值对配位滴定的影响	57
二、指示剂性质对配位滴定影响实例	59
三、对配位滴定干扰的实例	60
四、两个金属组分测定实例	61
五、置换滴定与间接滴定实例	63
六、其他配位滴定剂简介	64
第五节 沉淀滴定法	70
一、滴定终点不好判断的实例	70
二、测氯化物消除干扰的方法实例	71
三、预处理后测定氯化物实例	73
四、氯化物以外项目测定实例	75
第六节 有机产品的其他滴定方法	79
一、溴代法实例	79
二、加成法实例	80
三、三氯化钛还原法实例	81

四、重氮化法实例	82
五、有机产品中卤素和硫元素的测定	83
第七节 用卡尔·费休法测定水	90
一、卡尔·费休试剂的配制要求和特点	90
二、测定条件的选择	92
第三章 重量检验法	95
第一节 用沉淀剂先作分离的重量法	95
一、对沉淀剂要求的实例	95
二、对试样溶液酸碱度要求实例	96
三、沉淀时的温度和搅拌的影响实例	97
四、沉淀的过滤和洗涤	98
五、沉淀的干燥、灼烧和称量	100
六、测定实例	102
第二节 灼烧残渣和蒸发残渣的测定	104
一、测灼烧残渣时对灼烧的要求	104
二、与其他测定项目配合的灼烧残渣测定实例	105
三、蒸发残渣的测定实例	105
第三节 增重和减重的重量法	106
第四节 不沉淀物的测定	108
第五节 不溶物的测定	110
一、水不溶物和不溶物的测定	110
二、酸不溶物的测定	112
三、醇、苯的不溶物	113
第四章 分子吸收光谱法、比色法、比浊法	115
第一节 可见光分子吸收光谱法、比色法、比浊法	115
一、测定铁	115
(一) 用邻菲罗啉及其衍生物作试剂测定铁的实例 ..	115
(二) 用硫氰酸铵作试剂测定铁的实例	120
(三) 用 5-磺基水杨酸作试剂测定铁的实例	123

(四) 预处理中应注意的问题实例	124
二、不同条件下测定铜	124
三、用二苯基硫脲测定铅、汞、锌	126
(一) 对试剂的要求	126
(二) 测定铅、汞、锌	128
(三) 异常现象处理实例	131
四、重金属的测定	132
(一) 组试剂和底色溶液	132
(二) 测定实例	133
(三) 试样的预处理实例	137
五、用不同试剂测定铝	138
六、钙的测定	140
七、硒和锑测定实例	141
八、砷的测定实例	143
(一) 把砷还原成砷化三氢法	143
(二) 生成砷钼酸法	146
九、无机氮化合物测定实例	146
十、硼的测定实例	148
(一) 用姜黄素作试剂测定硼	148
(二) 用亚甲基蓝作试剂测定硼	151
十一、卤化物测定实例	152
十二、硫化物测定实例	157
(一) 硫化物 (S^{2-}) 的测定	157
(二) 亚硫酸盐的测定	159
(三) 硫酸盐的测定	160
(四) 二硫化碳和噻吩的测定	162
十三、硝酸盐测定实例	164
十四、磷酸盐测定实例	166
十五、硅酸盐测定实例	169

十六、羰基化合物的测定实例	172
(一) 用 2,4-二硝基苯肼作试剂测定羰基化合物	172
(二) 用品红-亚硫酸溶液作试剂测醛	173
十七、醇的测定实例	176
十八、还原性糖的测定实例	178
十九、有机酸和酯测定实例	179
二十、氨基酸和胺测定实例	181
二十一、易碳化物质和还原高锰酸钾物质的测定 实例	182
二十二、用分子吸收光谱法测定产品纯度实例	183
二十三、吸收曲线和工作曲线	184
第二节 紫外光分子吸收光谱法	185
一、综述	185
二、定性鉴别实例	187
三、定量测定实例	188
第三节 红外分子吸收光谱法	190
一、综述	190
二、定性鉴定常遇问题实例	192
三、定量测定条件和实例	196
第五章 原子吸收和火焰发射光谱法	199
第一节 综述	199
一、标准溶液	199
二、非化学计量法	200
第二节 火焰原子吸收检验法	201
一、仪器条件	201
二、萃取分离	202
三、检验方法和标准加入量	203
四、检验中常遇到问题实例	205
第三节 无火焰原子吸收检验法	208

一、方法用途和测定要求	208
二、测定程序和屏蔽气体	209
三、试样预处理实例	210
四、常遇到的问题和处理方法	211
第四节 火焰发射光谱检验法	214
第六章 电化学检验法	217
第一节 溶液 pH 值的测定	217
一、玻璃电极和甘汞电极	217
二、酸度计的定位	218
三、测定中常遇到的问题实例	220
第二节 电位滴定法	221
一、酸碱滴定实例	221
二、酸碱非水滴定法实例	222
三、氧化还原滴定法实例	224
四、沉淀滴定法实例	225
第三节 汞停滴定法	227
第四节 库仑法	228
第五节 极谱检验法	231
一、综述	231
二、极谱检验法实例	233
第六节 阳极溶出伏安检验法	235
一、综述	235
二、阳极溶出伏安检验法实例	238
第七章 色谱检验法	241
第一节 气相色谱检验法	241
一、检测器与载气	241
(一) 热导检测器	241
(二) 火焰离子化检测器	242
(三) 其他检测器	243

二、色谱柱	245
(一) 填充色谱柱	245
(二) 毛细管色谱柱	247
三、程序升温法	251
四、气相色谱用标准试剂和标准物质	252
五、测定方法实例	253
六、检验中常遇到的问题	262
第二节 高效液相色谱检验法	264
一、仪器	264
二、固定相和流动相	267
(一) 液-固色谱法	267
(二) 液-液分配色谱法	268
(三) 化学键合相色谱法	269
(四) 离子(交换)色谱法	270
(五) 凝胶色谱法	270
三、色谱柱	272
四、测定实例	274
五、化验中常遇到的问题	278
第三节 纸色谱检验法	281
一、纸色谱用的纸	281
二、展开剂	282
三、点样	283
四、展开、显色和定量测定	284
五、化验中常遇到的问题	286
六、产品检测实例	287
第四节 薄层色谱检验法	289
一、与其他色谱法的比较	289
二、薄层色谱法的固定相	290
三、制板和点样	291

四、展开剂与展开	294
五、显色	296
六、产品检测实例	298
七、常遇到的问题	301
第五节 柱色谱法常遇问题的实例	303
第八章 物理常数的测定	307
第一节 综述	307
一、仪器的校正	307
二、不同门类标准方法的差别	308
三、方法采用与注意事项	308
第二节 物理常数测定时常遇的问题	309
一、密度的测定	309
二、熔点的测定	311
三、结晶点的测定	313
四、沸程与沸点的测定	314
五、折射率测定法	315
六、比旋光本领的测定	318
七、闪点和黏度	319
主要参考文献	321

第一章 综 述

第一节 化验中常遇到的问题示例

1-1 举例介绍几个用化学检验方法作检验时常遇到的问题。

[答] 例 1 用碘量法作滴定测定时，用淀粉溶液作指示剂，在到达滴定终点时，碘和淀粉生成的是蓝紫色，不是标准中规定的蓝色。

例 2 在测定产品酯的杂质游离酸时，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定，用酚酞作指示剂，到达终点时，酚酞生成的红色很快褪色，如此反复，无法判断滴定终点。

例 3 比色法测定杂质铁时，用硫氰酸铵溶液作试剂，所生成的是橙红色，不是标准中规定的红色。

例 4 比色法测定杂质重金属时，用硫化氢溶液作试剂，生成的是黄色（或绿色），不是标准中规定的暗黑色。

1-2 举例介绍几个用仪器检验方法作检验时常遇到的问题。

[答] 例 1 用气相色谱法作检验时，所用色谱柱的柱效达不到标准的要求。

例 2 用火焰原子吸收光谱法测定产品硫酸亚铁铵中杂质锰时，按标准规定用 10% 浓度的试样溶液直接测定，测定不出准确吸光度值。

例 3 用红外光谱法作产品定性检定时，产品的光谱图与标准规定的标准图对不上。

例 4 作阳极溶出伏安法测定时，使用玻碳电极作工作电极，测不出应有的电化学溶出峰。

1-3 举例介绍因量值溯源不同，使检验工作遇到的问题。

[答] **例 1** 在标定盐酸标准滴定溶液浓度时，分别使用基准试剂（容量）碳酸钠和我国国家标准物质研究中心提供的二级标准物质碳酸钠作量值溯源，所得盐酸标准滴定溶液浓度不同。

例 2 量值溯源改用三（羟甲基）氨基甲烷作标准物质标定盐酸标准滴定溶液的浓度，这与用碳酸钠作标准物质所得浓度不同。

1-4 举例介绍检验结果不好判断的问题。

[答] **例 1** 检验产品主体含量时，测定结果为 105%，不好判断。

例 2 检验产品杂质含量时，测定结果为负值，不好判断。实例见 4-31 题。

例 3 测定数值重现性不好，不好判断。

1-5 举例介绍标准中检验方法规定不具体，使检验人员没有依据的问题。

[答] **例 1** 用重量法作测定时，对沉淀过滤后的洗涤在标准中规定的不具体，包括：

① 洗涤次数，每次洗涤用多少洗涤溶液等未规定。

② 在要求洗涤至无氯化物时，未规定取多少体积的洗涤过沉淀的洗涤液；也未规定怎样检测氯化物。

例 2 用火焰原子吸收光谱法测定时，对外推法中加入杂质标准溶液的量未规定。

例 3 用阳极溶出伏安法测定时，对外推法中加入杂质标准溶液的量不作规定。

例 4 GB/T 601—2002《化学试剂标准滴定溶液的制备》中“4.9 碘标准滴定溶液”浓度的标定有两个方法：一个是

用基准试剂三氧化二砷的直接标定法；另一个是用硫代硫酸钠标准滴定溶液的间接标定法。在标准中没有规定哪个方法是仲裁法，使检验人员对两个方法所得碘标准滴定溶液浓度的不同不好判断。详见 1-24 题和 2-3 题。

1-6 介绍我国检验方法较费时间或未采用较先进方法的实例。

[答] 例 1 化工产品测磷酸盐含量时，多采用沉淀为磷酸铵镁，再灼烧成焦磷酸镁的重量法，这比滴定法费时间。

例 2 化工产品测钾盐含量时，多采用沉淀为四苯硼酸钾的重量法，这比先作离子交换，后作滴定测定费时间。

例 3 对较多有机产品的定性检定，在《中华人民共和国药典》（2005 年版，二部）中多采用较先进的红外光谱法；我国化工产品多采用物理常数测定法。

例 4 对有机酸酯类产品的含量测定，可以采用气相色谱法，我国化工标准中多采用化学分析法中的皂化法。

1-7 举例介绍少数检验方法的局限性。

[答] 如采用测定丙三醇产品折射率的方法，以判定丙三醇产品的含量。这个方法的条件是在丙三醇产品中只含有杂质水，若含有其他杂质，例如乙二醇，则此方法是不能用的，这样的方法是结合产品生产工艺制订的，有其局限性，不能简单地引用，详见 8-18 题。

第二节 常遇到问题产生原因分类

一、由量值溯源引入的问题

1-8 在标定标准滴定溶液浓度时，使用标准物质和基准试剂（容量）作量值溯源有什么不同？

[答] 标准物质有准确的含量数值，例如国家标准物质研究中