



普通高等教育“十二五”规划教材

工业分析与分离

张书圣 万 均 牛淑妍 主编



科学出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

工业分析与分离

张书圣 万 均 牛淑妍 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书根据工业分析与分离课程与工业生产密切联系的特点,紧密结合国家标准和企业标准,同时跟踪学科的前沿和发展,引入新的分析方法、分析仪器及分离手段;在内容的安排上,将工业分析与工业分离相结合,同时还增加了分析标准、现代分离技术等章节。

本书共 17 章,包括复杂物质分离的有关内容及各类工业分析方法,比较详细地介绍了试样的采取、制备方法;复杂样品的分离方法,气体、水质、硫酸、肥料、硅酸盐、钢铁、煤、石油产品、工业污染等的分析检验原理和方法。章末附有思考题,有利于突出基础和重点,培养读者思考问题、解决问题的能力。附录中编写了与理论教学相配套的十个综合实验,每个实验均介绍了分析原理、实验方法等内容,便于读者全面了解所学的理论知识。

本书可作为高等院校化学、化工类专业及相关专业本、专科学生教材,也可供其他相关专业教师、工业分析化学工作者及实验室组织管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

工业分析与分离/张书圣,万均,牛淑妍主编. —北京:科学出版社,2011.6
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-03-031517-5

I. ①工… II. ①张… ②…万 ③…牛 III. ①工业分析-高等学校-教材②分离法-高等学校-教材 IV. ①TB4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 112741 号

责任编辑:陈雅娴 丁 里 王国华 / 责任校对:刘亚琦

责任印制:张克忠 / 封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 6 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2011 年 6 月第一次印刷 印张:15

印数:1—3 500

字数:381 000

定价:32.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

工业分析与分离是分析化学在工业生产中的具体应用,内容涉及与化学化工相关的主要制造业。本书在内容安排上,将工业分析与复杂物质分离相结合,克服以往教材只有工业分析或仅有分离方法的局限,同时增加了分析标准、现代分离技术等章节,涵盖了目前主要的工业分析技术和常用分离方法。除介绍各类工业分析、分离方法的基本原理、步骤、结果处理及分析分离中应注意的问题外,还注重各类分析、分离方法在工业生产中的应用,使学生对工业分析与分离的方法原理、特点等有比较深刻的理解。

本书的章节按照人们习惯的工业分类安排,首先是复杂物质分离的有关内容,比较详细地介绍试样的采取、制备方法以及复杂样品的分离方法;然后是各类工业分析方法,包括气体、水质、硫酸、肥料、硅酸盐、钢铁、煤、石油产品、工业污染等的分析检验原理和方法。本书主要以国家标准分析方法为依据,注重理论与实际的紧密联系,使学生能够对工业分析的方法原理、特点等有比较深刻的理解,并附有参考文献以便于学生自学和深入探讨。附录中编写了与理论教学相配套的十个综合实验,章末附有思考题,有利于突出基础和重点,培养学生思考问题、解决问题的能力。

本书由青岛科技大学化学与分子工程学院工业分析与分离课程组负责编写,其中牛淑妍教授负责编写第一章至第五章,王世颖讲师负责编写第六章、第十章至第十二章,张书圣教授负责编写第七章及附录,万均副教授负责编写第八章、第九章、第十四章至第十七章,王明慧副教授负责编写第十三章,全书由张书圣教授负责统稿。

青岛科技大学化学与分子工程学院李明教授对本书的编写提出了宝贵的意见,并对本书的出版给予大力的支持,特此感谢。

由于编者的水平和能力有限,本书难免有不足和疏漏之处,敬请广大读者批评指正,不胜感谢。

编 者

2011 年 1 月

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
第二节 工业分析的特点和方法	1
第三节 化工厂中心实验室和车间化验室的组织	4
思考题	5
第二章 试样的采取、制备和分解	6
第一节 试样的采取	6
第二节 试样的制备	8
第三节 试样的分解和溶解	9
第四节 微波及超声波在样品处理中的应用	13
思考题	18
第三章 沉淀分离	19
第一节 无机沉淀剂分离法	19
第二节 有机沉淀剂分离法	22
第三节 均相沉淀及共沉淀分离法	24
思考题	31
第四章 溶剂萃取分离法	32
第一节 萃取分离的基本参数	32
第二节 萃取过程和萃取体系的分类	34
第三节 有机物的萃取	39
第四节 萃取方式与萃取装置	40
第五节 溶剂萃取分离的实际应用	44
思考题	45
第五章 色谱分离法	46
第一节 概述	46
第二节 常压柱色谱分离法	47
第三节 薄层色谱分离法	51
第四节 纸色谱	59
思考题	60
第六章 离子交换分离法	61
第一节 离子交换树脂的作用、性能和分类	61
第二节 离子交换的基本理论	67
第三节 离子交换分离操作方法	71

第四节 柱上离子交换分离法	76
第五节 离子交换分离实例	77
第六节 离子交换层析法	80
思考题	83
第七章 现代分离技术	84
第一节 超临界流体萃取技术	84
第二节 固相萃取技术	88
第三节 亲和色谱	91
思考题	97
第八章 气体分析	98
第一节 概述	98
第二节 气体的化学分析法	99
第三节 气体分析技术的发展	103
思考题	105
第九章 水质分析	106
第一节 概述	106
第二节 水的分析	107
第三节 水质指标间的关系	111
思考题	112
第十章 硫酸生产过程分析	113
第一节 矿石或炉渣中硫的测定	113
第二节 净化气或转换气中 SO_2 的测定	116
第三节 转化气或尾气中 SO_3 的测定	117
第四节 成品硫酸的分析	118
思考题	122
第十一章 肥料分析	123
第一节 概述	123
第二节 氮肥分析	123
第三节 磷肥分析	127
第四节 钾肥分析	130
思考题	130
第十二章 硅酸盐分析	132
第一节 概述	132
第二节 硅酸盐的系统分析	135
第三节 水分及灼烧减量测定	136
第四节 二氧化硅的测定	137
第五节 铁、铝、钙、镁的测定	139
思考题	142

第十三章 钢铁分析	144
第一节 概述	144
第二节 钢铁试样的分解	144
第三节 碳的测定	145
第四节 硫的测定	150
第五节 磷的测定	154
第六节 硅的测定	156
第七节 锰的测定	160
第八节 碳素钢和中低合金钢的光电发射光谱分析	164
第九节 ICP 发射光谱法测定钢铁中的五害元素	166
第十节 铁矿石中全铁量的测定	169
思考题	171
第十四章 煤的分析	172
第一节 概述	172
第二节 煤的工业分析	173
思考题	179
第十五章 石油产品的检验	181
第一节 馏程测定	181
第二节 密度的测定	183
第三节 黏度的测定	186
第四节 闪点和燃点的测定	188
第五节 水分的测定	189
思考题	190
第十六章 工业污染监测	191
第一节 概述	191
第二节 工业废气的监测	192
第三节 工业废水的监测	197
思考题	206
第十七章 工业分析标准	208
第一节 分析工作的标准化和标准的编制	208
第二节 标准的等级	209
第三节 标准物质	211
思考题	216
参考文献	217
附录 实验	218
实验一 水样中化学耗氧量的测定	218
实验二 水中溶解氧的测定——碘量法	219
实验三 水中微量挥发酚的测定	221
实验四 合成氨原料气全分析——吸收容量法	222

实验五	硅酸盐水泥中硅、铁、铝、钙、镁的测定·····	225
实验六	氮肥分析——氨态氮的测定·····	227
实验七	磷肥分析——有效磷含量的测定·····	228
实验八	深色石油产品硫含量测定法——管式炉法·····	229
实验九	硫酸产品中氮氧化合物的测定·····	230
实验十	铁矿石中全铁量的测定·····	231

第一章 绪 论

第一节 概 述

在工业生产中,常需要对工业生产过程中的有关原料、辅助材料、中间产品、副产品、最终产品等的化学组成进行定性定量的分析,这种分析就称为工业分析。工业分析有指导和促进生产的作用。例如,生产前的配料计算,需要对原料和辅助材料进行分析;生产过程中控制生产条件,保证成品质量,需要对各种中间产品随时进行监测分析;为了评定产品质量,需要对成品进行分析;开发新产品、新工艺,需要分析研究国内外同行的产品,并研究同行的技术趋向;为了避免环境污染,还要对“三废”排放进行分析等。因此,通过工业分析才能评定原料和产品的质量,检查工艺过程是否正常,从而做到正确地组织生产,最合理地使用原料、燃料,及时发现生产缺陷,减少废品,提高产品质量。

工业分析的试样通常是复杂的物质,试样中其他组分的存在常会影响某些组分的测定,干扰严重时甚至使分析工作无法进行,这时必须根据试样的具体情况采取适当的分离方法,把干扰组分分离除去,然后才能进行测定。如果要进行试样的全分析,往往需要把各种组分适当分离,而后分别加以鉴定或测定。而对于试样中的某些痕量组分,在进行分离的同时往往也进行了必要的浓缩和富集,因此复杂样品的分离和富集是定量分析不可缺少的步骤。

第二节 工业分析的特点和方法

一、工业分析的特点

工业分析的特点是由生产和产品的性质决定的。

1. 试样的多样化

工业分析的样品有固态、液态和气态等,而且往往不纯净,因此在取样、处理样品和选择分析方法时必须考虑杂质的干扰。

2. 工业物料数量大且不均匀

工业物料有时成千上万吨,而用于分析的样品量很少,因此正确采取具有代表性的少量样品是工业分析的重要环节。

3. 分析方法要求简便快捷

工艺条件是否需要改变、投料比例是否应该调整,以及反应过程是否可以结束等,都是以反应物或反应产物的分析结果为依据的。显然,如果分析结果不能迅速地提供给生产部门,势必影响生产一线及时做出正确的决定,甚至可能引起生产废品和浪费原料等问题,故分析工作应在保证准确度的前提下,尽量提高分析速度。

二、工业分析方法的分类

1. 按照分析方法所依据的原理分类

工业分析方法可分为化学分析法、物理或物理-化学分析法。化学分析法是基于定量的化学反应测定物质的含量；物理或物理-化学分析法是利用物质的物理或物理-化学性质，借助某些特殊仪器进行分析，又称仪器分析法，如电化学分析法、光谱分析法、色谱分析法等。利用物质的物理性质，如折光分析、偏光分析及密度、沸点、黏度、表面张力的测定，在工业分析中也被普遍应用。

2. 按照分析任务分类

工业分析方法可分为定性分析、定量分析、结构分析、形态分析等分析方法。

3. 按照分析对象分类

工业分析方法可分为无机分析和有机分析。

4. 按照试剂用量分类

工业分析方法可分为常量分析、微量分析和痕量分析。

5. 按照分析要求分类

工业分析方法可分为例行分析和仲裁分析。

6. 按照分析测试程序分类

工业分析方法可分为离线分析和在线分析。

7. 按照完成分析的时间和所起的作用分类

工业分析方法可分为快速分析和标准分析。

快速分析法主要用于控制生产工艺过程中的关键部位，其测定结果是生产车间检查工艺过程是否正常或判断反应过程是否应该结束的依据。其特点是快速，而准确度则可以视生产和要求的不同而适当降低，主要用于车间控制分析。

标准分析法又分为国际标准分析法、国家标准分析法、行业标准分析法、地方标准分析法和企业标准分析法等，是进行工艺计算、财务核算及质量评定的依据。它常用来测定原料、半成品和成品的化学组成，也用于校核和仲裁分析。其特点是准确，完成分析工作的时间容许较长等。

国际标准是指由国际性组织所制定的各种标准，如最著名的国际标准化组织制定的 ISO 标准。

我国的国家标准是由国务院标准化行政主管部门国家标准局发布，代号“GB”表示强制性国家标准，代号“GB/T”表示推荐性国家标准。

总之，工业分析方法是根据生产需要和实际情况拟定的，常是许多分析方法的综合应用。大量分析检验的科研及生产实践表明，只有把化学的、物理的分析方法综合应用，才能做到深入全面地了解物质的性质和特征。同时，分析方法的自动化、计算机化要求分析工作者不仅要

有扎实广泛的化学知识,而且应具备物理学、电工学、电子学的基本知识,只有这样才能在实际工作中灵活、熟练地运用各种分析手段为生产服务。

三、工业分析方法的选择和统一

各种工业分析方法的准确度各不相同,因此,同一试样采用不同的分析方法其测定结果会有出入。即使采用同一分析方法,如果试剂纯度、仪器规格和性能等分析条件不相同,所得分析结果也不尽相同。因此,选择合适的分析方法非常重要。通常,分析方法的选择要考虑以下几个因素:

(1) 有国家强制性标准方法的必须选择国家标准方法,没有国家标准方法的可以选择行业标准、地方标准或企业标准。

(2) 从分析方法的准确度和灵敏度方面考虑,应首先选择能满足分析目的要求的方法。

(3) 从分析速度方面考虑,在能满足分析结果准确度要求的基础上,优先选择分析速度比较快的方法。因为分析工作进行的速度有时也能影响工业生产的完成时间,影响效益。

(4) 从分析成本方面考虑,在能满足分析结果要求的基础上,尽量选择分析成本较低的方法。因为分析成本的降低也有助于企业提高效益。

(5) 从环境保护方面考虑,应尽量选择不使用或少使用有毒有害的试剂、不产生或少产生有毒有害物质且符合环保要求的方法。

在选择分析方法时,还应考虑分析样品的性质、共存物质的情况、实验室的实际条件等多方面因素,权衡利弊,科学合理地进行选择。

为了使同一试样中同一组分的分析无论是从何单位还是何人来进行,所得结果都一致,故有必要统一分析方法,即标准分析法。同时对分析条件和制度做出严格规定,包括取样方法、工具、试剂规格、溶液配制等。

标准分析法不是永恒不变的,随着科学的发展、技术的革新,旧方法不断地被新方法代替,新标准公布实施后,旧标准同时作废。

标准分析法都有允许误差(或公差)。公差是某分析方法所允许的平行测定间的绝对偏差。这些数据是将多次分析实践数据经数学处理而确定的。在生产实际中必须以公差作为判断分析结果是否合格的依据,两次平行测定数据的偏差不得超过方法的允许误差,否则必须重新测定。表 1-1 为艾士卡法测煤中全硫的允许误差。

表 1-1 艾士卡法测煤中全硫的允许误差

全硫分/%	平行测定结果的允许绝对误差/%
<1	0.05
1 ~ 4	0.1
4 ~ 8	0.2
>8	0.3

如果实际测得数据分别为 2.56% 及 2.80%, 其算术平均值为 2.68%, 与测得值之差为 0.12%, 已经超过允许误差, 必须重新测定。但是如果测得数据分别为 2.56% 及 2.74%, 其算术平均值为 2.65%, 与测得值之差为 0.09%, 此值小于允许误差, 则测定数据有效, 可以取其算术平均值作为测定结果。

四、分析结果的表示方法

1. 分析结果的表示方法

在工业分析中,分析结果的表示方法常因试样的种类和被测元素在试样中的存在状态不同而不同。

(1) 气体试样的分析结果一般用体积分数或 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 等表示,同时注明温度、压力。

(2) 液体试样的分析结果一般用物质的量浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或质量浓度 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示,痕量组分用 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 等表示。

(3) 固体试样的分析结果一般用质量分数表示。

(4) 如果被测成分在试样中的存在状态不能确定,则以元素或氧化物的质量分数表示。究竟采用何种表示形式则取决于分析目的,如铁矿石以 $\text{Fe}\%$ 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ 表示。

2. 准确度和精密度

准确度表示测定值与真值接近的程度,以误差表示。误差越小,准确度越高。

绝对误差 = 测得值 - 真值

相对误差 = 绝对误差 / 真值 $\times 100\%$

由于在实际工作中真值常未知,因此精密度就成为人们衡量测定结果的重要因素。精密度是指一组平行测定结果相互接近的程度,通常用偏差衡量。偏差越小,精密度越高。

绝对偏差 = 测得值 - 平均值

相对偏差 = 绝对偏差 / 平均值 $\times 100\%$

如果两试样中待测组分的实际含量相差太大,相对误差更能体现测量的准确度高低。例如,某两种试样中 SiO_2 的真实含量分别为 36.20% 和 0.20%,测得值分别为 36.19% 和 0.19%,则绝对误差分别为 $36.19\% - 36.20\% = -0.01\%$ 和 $0.19\% - 0.20\% = -0.01\%$,而相对误差分别为 $-0.01/36.20 \times 100\% = -0.03\%$, $-0.01/0.20 \times 100\% = -5\%$ 。

值得注意的是精密度低的测定结果是不可靠的,因而不准确的。但是精密度高的测定值也可能包含有系统误差的影响,只有在消除系统误差的前提下,精密度高其准确度必然也高。

3. 有效数字的保留

为了得到准确的分析结果,不仅要进行准确的分析测量,而且还要正确地记录与计算结果。分析结果的有效数字应保留一位可疑数字。因为分析结果不仅表示待测组分含量的高低,还表明了分析的准确程度。

通常在报告结果时,为了表明精密度还要算出平均偏差附后。但在有公差规定并且测定结果在公差范围以内时,则可以只报告平均结果而省去结果的平均偏差。

第三节 化工厂中心实验室和车间化验室的组织

为了保证化工生产的正常进行,及时、准确地提供生产工艺所需的化学数据,化工厂常设相应的组织机构,如中心实验室、车间化验室等。

中心实验室一般规模较大,属厂部或质检处管辖。它是为企业各车间服务的,把质量关。

较大企业的中心实验室下设分工齐全的化学室、仪器室、制样室、试剂室、资料室、办公室等。其中化学室、仪器室是中心实验室的重要部分。中心实验室在配合企业各部门共同突破生产关键、解决产品质量及技术改造中起重要作用,还对各车间化验室的分析数据进行定期抽查,一般担负着下列任务:

(1) 承担各种试样的分析、验证分析、外来委托样品分析,以及中心实验室各专业研究室或研究所研究开发实验项目的检测分析等。

(2) 分析方法的拟定和推广。例如,开发新产品,配合进行分析方法的研究,组织化学分析和仪器分析结合进行方法验证,以达到快而准,保证技术攻关。

(3) 进行技术管理。包括抽查验证分析、技术规程制定、制度的修订和审核、组织技术交流、人才培养等。

(4) 控制生产关键。

车间化验室设在各车间中,专做该车间的材料、中间产品和成品的日常分析。

中心实验室、研究所和车间化验室的关系极为密切。通过它们的分工和配合,在化工生产中,除了及时、准确地提供所需数据、起着“眼睛”的作用外,在提高产品质量及技术改造中也起着重要的作用。

目前,我国的工业分析水平初具规模,大中型企业中分析队伍基本形成,分析方法基本满足需要,一般依据国家标准、部颁标准或企业标准分析方法,分析手段以化学分析为主。随着工业生产的发展,自动化程度的提高,近年来新引进和使用了各种较先进的仪器,如发射光谱仪、色谱仪、紫外-可见光谱仪、红外光谱仪等。但中、小企业的工业分析尚处于陈旧的、经典的化学分析水平,对产品的全分析、纯产品中痕量杂质的分析、环境监测等还难于开发。

目前,科学和技术突飞猛进,现代工业生产向着自动化的方向发展,这种趋势对工业分析不断提出更高的要求。

今后工业分析的发展方向,主要应在以下几个方面努力:

(1) 进一步提高分析速度和准确度。

(2) 开发适合于各种新材料的新的、灵敏的、特效的分析方法。

(3) 重视和发展环境分析、痕量分析。

(4) 设计制造物美价廉的自动化分析仪器,以便逐步推广应用各种仪器分析方法,以实现工业分析的快速、准确的基本特点。

(5) 吸收、消化引进分析手段的应用功能和开发。

思 考 题

1. 工业分析在化工生产中的作用是什么?
2. 复杂物质的分离对分析测定的重要性是什么?
3. 工业分析有什么特点?
4. 工业分析有哪几种分类方法?
5. 什么是标准分析法?我国目前常用的标准分析法有哪几种?
6. 什么是公差?
7. 在工业分析中,分析结果的表示方法有哪些?
8. 厂矿企业中心实验室和车间化验室的作用和地位如何?各自的主要任务是什么?
9. 我国工业分析的现状如何?工业分析的今后发展方向是什么?

第二章 试样的采取、制备和分解

工业分析一般有四个基本步骤,即试样的采取与制备、样品的分解或溶解、分析测定、结果的计算与报出。试样的采取、制备和分解是工业分析中首先要遇到的问题。由于实际工作中要分析的试样是各种各样的,因此试样的采取、制备和分解方法也就各不相同,具体方法可参考相关的国家标准和部颁标准,这里就一些原则性问题做一简单介绍。

第一节 试样的采取

在进行分析前,首先要保证所取得的试样具有代表性,即试样的组成和被分析物料整体的平均组成相一致,这是采样的基本原则,否则随后的分析工作是无意义的。

下面将从采样数量、采样单元和采样方法三个方面加以讨论。

一、采样数量

为了采取具有代表性的试样,采样量应满足下列采样公式:

$$Q = K \times d^\alpha \quad (2-1)$$

式中, Q 为应采取试样的最低质量,kg; d 为物料中最大颗粒的直径,mm; K 、 α 为经验常数,随物料的均匀程度和易破碎的程度而不同,一般 K 为0.02~0.15, α 为1.8~2.5。

例如,某矿石样品,若试样最大粒径为10 mm, K 为0.5, α 为2,则最低采样量为 $0.5 \times 10^2 = 50(\text{kg})$ 。

式(2-1)只考虑了试样的质量,没有考虑采样点问题,实际上对于不均匀的物料,为了取得具有代表性的试样,更重要的是考虑应选取多少个采样点。

二、采样单元

根据统计学,采样单元(采样点)的多少由下面两个因素决定:

(1) 试样中组分的含量与整批物料中组分平均含量之间所允许的误差,即对采样准确度的要求。准确度要求越高,则采样单元应越多。

(2) 物料的不均匀程度。物料越不均匀,采样单元应越多。物料的不均匀性既表现在物料中各颗粒的大小上,又表现在组分在颗粒中的分散程度上。

对于组成极不均匀的物料,要取得具有代表性的试样是比较困难的,既要考虑物料的物理状态、储存条件等,也要考虑对准确度的要求等因素,同时还要考虑以后在试样处理上花费的人力、物力。因此,在讨论采样数量时,应选用能达到预期准确度的最节约的采样单元。

1. 一步采样公式

如果整批物料由 N 个单元组成,则采样单元数 n 应为

$$n = \left(\frac{t\sigma'}{E} \right)^2 \quad (2-2)$$

式中, E 为试样中组分含量与整批物料中组分平均含量之间所允许的误差; σ' 为各试样单元间标准偏差的估计值; t 为某选定置信水平下的概率系数, 可查 t 值表获得。

σ' 由下列几种方式获得:

- (1) 按物料生产过程的统计规律预先估计。
- (2) 根据以前各批类似物料在相同情况下取样时所得标准偏差进行估算。
- (3) 如果无法获得估计值, 可以预先测定。

例如, 某物料各试样单元间标准偏差估计值为 0.15% , 置信度为 95% , 允许误差 E 为 0.1% , 测定次数为 6 次, 查 t 值表, 置信度为 95% 时 $t = 2.571$, 则采样单元数为

$$n = \left(\frac{t\sigma'}{E} \right)^2 = \left(\frac{2.571 \times 0.15\%}{0.1\%} \right)^2 \approx 15$$

即应从 15 个采样点分别采取一份试样, 混合后经过适当处理, 送去分析; 也可分别处理, 分别分析后取其平均值。

2. 二步采样公式

某些物料的采样单元可分基本的和次级的两种, 如一车化工产品共有 N 袋, 采样时首先选取若干袋(基本单元), 然后从这些袋中分取试样若干份(次级单元), 这种采样方法就是二步采样法。一般来说, 整批物料明显地分成许多单元(如桶、箱、包、捆等)都可以用二步采样法。采样单元计算公式为

$$n = \frac{N(\sigma'_w{}^2 + n'\sigma'_b{}^2)}{n'N\left(\frac{E}{t}\right)^2 + n'\sigma'_b{}^2} \quad (2-3)$$

式中, n 为采取试样的基本单元数; N 为整批物料总单元数; n' 为从每份试样的基本单元中采取试样的次级单元数; σ'_w 为各基本单元间的标准偏差的估计值; σ'_b 为各基本单元内的各次级单元间的标准偏差的估计值; E 和 t 意义同式(2-2)。

对于特定的物料, 在一定的 E 、 t 下, n 随着 n' 值的改变而变化。考虑到采取与处理试样的费用, n' 有一个最佳值:

$$n' = \frac{\sigma'_w}{\sigma'_b} \sqrt{\frac{C_1}{C_2}} \quad (2-4)$$

式中, C_1 、 C_2 分别为采取和处理基本单元、次级单元时的平均费用。

三、采样方法

1. 固体物料的采取

1) 各种金属材料

由于在冷却、凝固过程中, 杂质向内部移动, 铸件越大, 不均匀现象越严重, 因此不能仅从物体的表面取样, 应在不同部位钻孔穿过整个物体厚度或厚度的一半, 或把金属材料在不同部位锯断, 收集锯屑。

2) 原料、矿石、煤炭等露天堆放物料

由于相对密度不同易出现分层, 故应从物料的不同部位、不同深度分别取样。为了不破坏物料的储存条件而引起物料组成的变化, 一般用相互垂直的线将物料分成若干区域(单元), 用锹或铲以深 $0.5 \sim 0.7$ m 处各取一份作为试样。运输皮带上取样较容易, 只要每隔一定时间

在紧贴皮带全宽度上取样即可。

桶、袋、箱装等形式的物料,首先应从一批包装中确定若干件,然后用适当的取样器采取。

2. 液体物料的采取

液体物料的组成一般比较均匀,采样相对比较容易,采样数量可以较少,但采样时应注意以下两点:

(1) 采样容器和采样用管道必须清洁,在取样前应用被采取的物质冲洗。

(2) 在取样过程中要避免物质组分发生任何变化,必要时采取一定的保护措施。

对于静态物质要在不同的部位采取,通常视储存容器的大小采用采样瓶、虹吸管或移液管采取。对于流动物质要在不同的时间采取。在管道上装上取样管或机械控制自动取样,实现在线采取样品。

3. 气体物质的采取

由于气体分子的扩散,物质组成都较均匀,因而要采取具有代表性的试样,主要考虑取样时如何防止杂质的混入。正压气体直接用储样器接入气体即可;常压或负压气体可用封闭液法或抽气泵抽气法采取。

气体组分含量低,取样时可将其通过一定的吸收液或固体吸附剂进行浓缩富集。若有机杂质可加过滤管;若气体温度较高,需加冷却管。一般采样流程如下:输送管道→采样管→过滤管→冷却管→吸收液(气体容器)→抽气泵,上述各部分在气体样品采集时并非一定都要配备,应视具体情况而定。

总之,无论何种状态的物质在采集时都应保证:①不使待测组分损失;②不掺入干扰杂质。

第二节 试样的制备

试样的处理是试样分析中最费时、最容易产生误差的环节之一。制备分析试样需要有一定的化学和分析化学方面的知识。但无论是简单样品还是复杂样品,样品的制备都必须遵守以下五个基本原则:

(1) 样品制备过程中不能损失任何被分析组分。

(2) 在样品制备过程中,应将被分析组分转变成适于分析方法测定的状态。

(3) 样品制备过程包括除掉基体中干扰物质的分离过程。

(4) 在样品制备过程中,不能引入其他干扰物质。

(5) 样品制备应采取适当的浓缩和稀释手段,使被分析组分的浓度处于分析方法的最佳范围内。

以固体无机物的制备为例。固体无机物料(如矿石、煤等)的试样制备一般包括破碎、过筛、混合、缩分等步骤。

1. 破碎

样品破碎(粗碎、中碎、细碎)可以采用手工破碎,如铁锤击碎、研钵研磨或机械破碎等方法。对于较硬的样品可以采用颚式破碎机、滚磨机等,中等硬度或较软的样品可以采用球磨机等。

在破碎过程中要防止试样组成的改变:①防止水分含量的变化;②防止破碎机表面的磨损引入杂质;③防止研磨过程中因发热而使易挥发组分逸去或由于空气氧化使组分改变;④防止坚硬组分飞溅,软组分成粉末而损失。因此粉碎的粒度只要能保证组成均匀和易分解,不必过分研细。

2. 过筛

破碎过程中要常过筛,不能通过筛孔的继续研磨不可丢掉,直至全部通过要求的筛孔。

3. 混合

经破碎、过筛后的试样应混合均匀。对于大量的试样可用堆锥法。用铲子将试样堆成一个圆锥,堆时每一铲都应倒在圆锥顶上。当全部堆好后,仍用铲将试样铲下,堆成另一个圆锥。如此反复直至混合均匀。对于较少量的试样,可将试样放在光滑的纸上,依次提起纸张的一角,使试样在纸上来回滚动,直至混合均匀,也可用机械法混合均匀。

4. 缩分

缩分是在不改变试样组成的前提下,减少试样的处理量。常用的缩分方法是四分法。将试样堆成圆锥形,将圆锥形试样堆压平成扁圆锥,然后用相互垂直的两直径将试样堆平分为四等份。弃去对角的两份,而把其余的两份收集混合。也可用格槽缩样器来缩分试样,格槽缩样器能自动地把相间的格槽中的试样收集起来,而与另一半试样分开,以达到缩分的目的。

缩分次数遵循采样公式。例如,一矿样质量为 2 kg,已全部通过 20 目筛($d=0.84$ mm),需要缩分出有代表性的样品最小质量,求至少缩分几次。已知 $K=0.2$, $\alpha=2$ 。根据已知 $K=0.2$, $d=0.84$ mm, $\alpha=2$,则缩分后最小量为 $Q_{\text{缩分}} \geq Kd^2 = 0.2 \times 0.84^2 = 0.141$ (kg),缩分次数 $m = (\lg Q_{\text{采样}} - \lg Q_{\text{缩分}}) / \lg 2 = (\lg 2 - \lg 0.141) / \lg 2 = 3.8$,计算结果说明只允许缩分 3 次,否则试样将失去代表性。

试样中常含有水分,其含量在制备样品的过程中随温度、湿度及试样的分散程度不同而改变,从而使试样的组成因所处环境及处理方法的不同而发生波动。要解决这个问题,可采取以下措施:①先测定水分,用干基表示其他组分含量;②先驱除水分;③使水分含量保持恒定。

第三节 试样的分解和溶解

分解试样就是将试样中的待测组分全部转变为适合于测定的状态,这是一个复杂而重要的问题,一般要求:①试样分解完全;②待测组分不损失;③不能引入含有待测组分的物质;④不能引入对待测组分有干扰的物质。根据样品的性质不同,分解的方法也不相同,正确选择分解方法是比较重要的。

一、无机试样的分解和溶解

1. 溶解法

溶解法包括水溶解、酸溶解和碱溶解。常用的酸包括: HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HF 、混合酸等;处理以酸性为主的两性氧化物,如 As_2O_3 或铝合金,一般采用浓度为 20%~30% 的 NaOH 溶液溶解,溶解反应在白金器皿或聚四氟乙烯容器中进行。