

面向21世纪高等学校课程教材

工业分析

魏琴 曹伟 付佩玉 周春华 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

工业分析

魏 琴 曹 伟 付佩玉 周春华 编著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书是编者根据当前教学改革的精神及工业分析教学的新形势,结合多年的教学实践而编写的。全书分十三章,内容包括:绪论、试样的采取与制备、水质分析、煤质分析、气体分析、硅酸盐分析、钢铁分析、有色金属分析、肥料分析、化工生产分析、高聚物性能测试、化学建材性能测试、快速分析及在线分析技术。内容既有较广的适用性,又注重体现新内容、新方法,使学生能够对工业分析的方法原理、特点等有比较深入的了解,再结合实验锻炼学生的实验技能,以培养、提高学生的创新精神和实践能力。

本书可作为高等学校化学与化工类以及冶金、煤炭、石油、环保等有关专业本科生用书和参考书,或为研究生选用,还可供厂矿企业、科研单位从事工业分析工作的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

工业分析 / 魏琴等编著. —北京:国防工业出版社, 2005. 1

ISBN 7-118-03740-6

I. 工... II. 魏... III. 化学工业-工业分析 IV. TQ014

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 005833 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 24 1/4 字数 600 千字

2005 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 38.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

为了深化高教改革,提高教学质量,培养适应 21 世纪社会发展需要的人才,编者根据当前教学改革的精神及工业分析教学的新形势,结合多年的教学实践,编写了工业分析教材。这部教材的编写是以转变教育思想和观念为先导,在遵循教育规律,适应教育发展趋势的前提下,注重学生的素质教育,重视学生创新精神及实践能力的培养和个性发展。

在教材内容的处理上力求做到接近现代工业生产,既有较广的适用性,又注重体现新内容、新方法,使读者能够对工业分析的方法原理、特点等有比较深入的了解,既能掌握现行的分析方法,又具备改进、提高或设计新方法的能力,再结合实验锻炼学生的实验技能,以培养、提高学生的创新精神和实践能力。尤其是硅酸盐分析、试样的采取与制备、钢铁分析等章节,涉及内容全面、详细、系统,突出了特色;增设化学建材性能分析、高聚物性能分析、快速分析及在线分析技术等,开阔了读者的视野;在水质分析的编写中也考虑了环境指标的检测,使该书的使用面更为广泛。

实验内容贯彻我国最新标准及规范,按生产实际编写,尽量与国际标准接轨。同时介绍了一些生产中常用的、成熟的、行之有效的快速分析方法,使学生既能着眼现代工业生产的需要,又能了解未来工业分析技术发展的需要。为了避免溶液的重复配制,将其内容归类于附录十,并在每章的试剂部分注明出处。

本书为山东省高等教育面向 21 世纪教学改革内容和课程体系改革计划项目(立项教材),全书内容丰富、新颖、实用,较好地贯彻了理论与实践相结合的编写原则。由魏琴教授担任主编并编写第一、二、六、七、八章,曹伟教授编写第三、四、五、十三章,付佩玉教授编写第九、十章,周春华副教授编写第十一、十二章。由于作者水平有限,书中疏漏和错误在所难免,恳请读者批评指正。

本书承蒙山东大学化学与化工学院司志坤教授细心审阅,在此致以衷心的感谢。

作 者
2004 年 10 月

目 录

第一章 绪 论

§ 1.1 工业分析的任务和作用	(1)
§ 1.2 工业分析的特点	(1)
§ 1.3 工业分析的方法	(2)
§ 1.4 标准物质	(3)
§ 1.5 消除干扰的方法	(5)
§ 1.6 测定方法的选择	(8)
§ 1.7 工业分析的发展	(9)
习题	(9)

第二章 试样的采取与制备

§ 2.1 概述	(10)
§ 2.2 采样方法	(11)
§ 2.3 试样的制备	(17)
§ 2.4 试样的分解	(19)
习题	(28)

第三章 水质分析

§ 3.1 概述	(29)
§ 3.2 工业用水分析	(30)
§ 3.3 废水及环境水样分析	(40)
习题	(55)

第四章 煤质分析

§ 4.1 概述	(56)
§ 4.2 煤的工业分析	(60)
§ 4.3 煤中硫的测定	(68)
§ 4.4 煤发热量的测定	(71)
§ 4.5 工业分析结果计算煤的发热量	(77)
习题	(80)

第五章 气体分析

§ 5.1 概述	(81)
----------------	------

§ 5.2 气体的分析方法	(81)
§ 5.3 气体分析仪	(87)
§ 5.4 半水煤气分析	(90)
§ 5.5 大气污染物分析	(92)
§ 5.6 气相色谱法	(99)
习题	(104)

第六章 硅酸盐分析

§ 6.1 概述	(106)
§ 6.2 水泥及其原材料的分析	(107)
§ 6.3 玻璃及原材料主要成分的分析	(145)
§ 6.4 陶瓷及原料主要成分的分析	(148)
§ 6.5 耐火材料及其原料主要成分的分析	(150)
习题	(154)

第七章 钢铁分析

§ 7.1 概述	(157)
§ 7.2 碳的测定	(162)
§ 7.3 硫的测定	(171)
§ 7.4 磷的测定	(173)
§ 7.5 硅的测定	(176)
§ 7.6 锰的测定	(179)
§ 7.7 其他测定法介绍	(182)
习题	(187)

第八章 有色金属及合金分析

§ 8.1 概述	(188)
§ 8.2 铝及铝合金分析	(190)
§ 8.3 铜及铜合金分析	(196)
§ 8.4 锌及锌合金分析	(202)
§ 8.5 钛及钛合金分析	(204)
§ 8.6 铅、锡及其合金分析	(206)
§ 8.7 镁及镁合金分析	(208)
习题	(210)

第九章 肥料分析

§ 9.1 概述	(211)
§ 9.2 氮肥分析	(211)
§ 9.3 磷肥分析	(223)

§ 9.4 钾肥分析	(230)
习题	(233)

第十章 化工生产分析

§ 10.1 硫酸生产分析	(235)
§ 10.2 工业硫酸分析	(242)
§ 10.3 工业碳酸钾生产过程分析	(249)
§ 10.4 碳酸钾产品分析	(253)
§ 10.5 纯碱生产过程分析	(257)
§ 10.6 纯碱产品分析	(260)
习题	(262)

第十一章 高聚物性能测试

§ 11.1 概述	(263)
§ 11.2 高聚物物性参数测试	(263)
§ 11.3 高聚物力学性能测试	(271)
§ 11.4 高聚物耐热性能测试	(283)
§ 11.5 高聚物阻燃性能测试	(286)
§ 11.6 工艺性能测试	(288)
§ 11.7 橡胶的表面电阻系数与体积电阻系数的测定	(290)
§ 11.8 红外光谱法鉴定聚合物	(293)
习题	(294)

第十二章 化学建材性能测试

§ 12.1 概述	(296)
§ 12.2 胶黏剂性能测试	(296)
§ 12.3 涂料性能测试	(301)
§ 12.4 防水材料性能测试	(310)
§ 12.5 混凝土外加剂性能测试	(315)
习题	(318)

第十三章 快速分析及在线分析技术

§ 13.1 概述	(320)
§ 13.2 在线分析技术及应用	(320)
§ 13.3 高速分析技术及应用	(331)
习题	(336)
附录一 相对原子量	(337)
附录二 常用酸碱的密度和浓度	(337)
附录三 常用酸碱指示剂	(338)

附录四	缓冲溶液	(338)
附录五	常见化合物的摩尔质量表	(341)
附录六	常用熔剂、坩埚、试剂用量及适用对象	(343)
附录七	常用掩蔽剂一览表	(344)
附录八	气体容量法测定碳的温度、气压校正系数表	(346)
附录九	水泥、钠钙硅玻璃及钢铁化学分析允许差	(350)
附录十	各类试剂的配制	(351)
参考文献		(377)

第一章 绪论

工业分析是分析化学在工业生产上的具体应用。在学习工业分析课程时,要用到分析化学的基础理论和方法,还会用到各种仪器分析方法,对仪器分析的方法和原理应有一定的了解,对实际生产的工艺、流程也应有一定的了解。学习中,要灵活运用所学过的知识,同时应注重理论联系实际。通过本门课程的学习,可以掌握如何把分析化学中学过的理论和方法应用于工业分析中。

§ 1.1 工业分析的任务和作用

工业分析的任务是研究工业生产的原料、辅助材料、中间产品、最终产品、副产品以及生产过程中各种废物的组成的分析检验方法。

通过工业分析能评定原料和产品的质量,检查工艺过程是否正常,从而能够及时地、正确地指导生产,并能够经济合理地使用原料、燃料,及时发现、消除生产中的缺陷,减少废品,提高产品质量。因此,工业分析起着指导和促进生产的作用,是国民经济的许多生产部门(如化学、化工、冶金、煤炭、石油、环保、建材等等)中不可缺少的生产检验手段,分析化学被誉为“工业生产的眼睛”,由此可见工业分析在工业生产中所起的重要作用。

§ 1.2 工业分析的特点

由工业生产和工业产品的性质决定了工业分析具有如下一些特点:

1. 工业生产中原料、产品等的量是很大的,往往以千吨、万吨计,而其组成又很不均匀;但在进行分析时却只能测定其中很小的一部分,因此,正确采取能够代表全部物料的平均组成的少量样品,是工业分析中的重要环节,是获得准确分析结果的先决条件。

2. 对所采取的样品,要处理成适合分析测定的试样。多数分析操作是在溶液中进行的,因此,在工业分析中,应根据测定样品的性质,选择适当的方法来分解试样。

3. 工业物料的组成是比较复杂的,共存的物质对待测组分可能会产生干扰,因此,在研究和选择工业分析方法时,必须考虑共存组分的影响,并且采取相应的措施消除干扰。

4. 工业分析的一个重要作用,是用来指导和控制生产的正常进行,因此,必须快速、准确地得到分析结果,在符合生产所要求的准确度的前提下,提高分析速度也是很重要的;有时不一定要达到分析方法所能达到的最高准确度。

由于上述特点,分析工作者首先应正确地选用适当的分析方法,以满足工业生产的需要,不断研究更先进、更完善的分析方法,使分析化学充分发挥服务于生产的作用,并不断发展进步。

§ 1.3 工业分析的方法

按在生产上完成分析的时间和所起的作用,工业分析方法可分为快速分析法和标准分析法。

一、快速分析法

主要用以控制生产工艺过程中最关键的阶段,要求能迅速得到分析结果,而对准确度则允许在符合生产要求的限度内适当降低,此法多用于车间生产控制分析。

二、标准分析法

(一)定义

标准分析法是用来测定生产原料及其产品的化学组成,并以此作工艺计算、财务核算和评定产品质量的依据,所以此法必须准确度高,完成分析的时间可适当长些。此项工作通常在中心实验室进行。该方法也可用于验证分析和仲裁分析。

从目前分析方法的发展趋势来看,标准分析法向快速化发展,快速分析法也向较高准确度方向发展,这两类方法的区别正在逐渐消失。有些方法既能保证准确度,操作又简便快速,既可作为标准分析法,也可作为快速分析法。

(二)标准方法

制定和采用标准方法是质量保证的重要措施。国际标准化组织(ISO)为此下设 162 个技术委员会(TC),制定各种标准方法。他们每年都颁布一些新的标准方法,每 5 年对已有的方法进行修改。但 ISO 标准不带强制性。

我国的标准分析法是由国家技术监督局或有关主管业务部委审核、批准并作为“法律”公布施行。前者称为国家标准(代号 GB);后者称为部颁标准(代号:各个部不同),如化工部标准(HB)、石油部标准(SY)和轻工部标准(QB)等。此外,还有地方或企业标准,但只在一定范围内有效。

一些部委的主管部门为了贯彻国家标准,根据具体测试要求,参照国家标准,使其具体化,制定出本行业标准,并注明与国家标准等效。国家标准也可参照国际标准法进行制定,使之与其等效。

国家技术监督局和各部委根据生产的发展和对产品质量要求的不断提高,每隔一段时间(一般 4 年 1 次)发布新标准,新标准公布后,旧标准即相应作废。

分析测试的标准方法即标准分析法一般分为绝对测量法、相对测量法和现场法。绝对测量法其测定值为绝对值,与质量、时间等基本单位或导出量直接有关,准确性最好。如质量法有分析天平直接称量待测物质和库仑法测定物质的纯度;相对测量法(或标准参考方法)其测定值是相对量,以标准物质或基准物质含量为标准,确定待测物质的含量。该类方法已被证明没有系统误差。若存在系统误差,可以校正。滴定分析法及大多数仪器分析法都属于这一类方法。现场方法能及时测定数据,指导生产和监控为主要目标,对准确度的要求即可降低。

(三)允许误差

允许误差(或允许差)又称公差,允许误差是指某一分析方法所允许的平行测定值间的绝

对偏差。或者说,是指按此方法进行多次测定所得的一系列数据中最大值与最小值的允许界限即极差。它是主管部门为了控制分析精度而规定的依据。标准分析法都注有允许误差(或允许差),允许误差是根据特定的分析方法统计出来的,它仅反映本方法的精确度,而不适用于另一种方法。一般工业分析只做两次平行测定,若两次平行测定的绝对偏差超出允许差,称为超差,则必须重新测定。

允许误差分为同一实验室的允许误差(简称室内允许差)和不同实验室的允许误差(简称室间允许差)。室内允许差是指:在同一实验室内,用同一种分析方法,对同一试样独立地进行两次分析,所得两次分析结果之间在 95% 置信度下可允许的最大差值。如果两个分析结果之差的绝对值不超过相应的允许误差,则认为室内的分析精度达到了要求,可取两个分析结果的平均值报出;否则,即为超差,认为其中至少有一个分析结果不准确。例如,用氯化铵重量法测定水泥熟料中的二氧化硅含量,国家标准规定 SiO_2 允许差范围为 0.15%,若实际测得数值为 23.56% 和 23.34%,其差值为 0.22%,已超过允许误差 0.07%,必须重新测定。如果再测得数据为 23.48%,与 23.56% 的差值为 0.08%,小于允许误差,则测得数据有效,可以取其平均值 23.52% 作为测定结果。室间允许差是指:两个实验室,采用同一种分析方法,对同一试样各自独立地进行分析时,所得两个平均值 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{x}_2$ 之间在 95% 置信度下可允许的最大差值。两个结果的平均值之差符合允许差规定,则认为两个实验室的分析精度达到了要求;否则就叫做超差,认为其中至少有一个平均值不准确。水泥化学分析方法国家标准(GB176-96)、钠钙硅玻璃成分化学分析方法国家标准(GB8285-88)中规定的允许差如附录九所示。

在钢铁分析及铁合金的化学分析国家标准中规定,此允许差仅为保证与判断分析结果的准确度而设,与其他部门不发生任何关系,在平行两份或两份以上试样时,所得之分析数据的极差值不超过所载允许差两倍者(即 $\pm$ 允许差以内),均应认为有效,以求得平均值。用标准试样校验时,结果偏差不得超过所载允许差。碳、硫、硅、锰、磷的允许差如附录九所示。

工业分析方法是根据生产需要和实践拟定的,常是多种分析方法的综合应用。每种方法都有其各自特点,只有深入地全面地了解物质的性能和特征,把化学的、物理的、快速的、标准的分析方法配合应用,才能简便而快速地获得准确度较高、重现性较好的分析结果。

§ 1.4 标准物质

分析测试中,绝大多数采用相对测定方法,如光化学分析等其他现代仪器分析,都是以待测样品与已知组成的样品进行比较从而获得分析结果。按照国际标准化组织的定义,所谓标准物质是具有一种或多种充分证实了的特性,用来校正测量器具、评定测量方法或给材料定值的物质或材料。

一、标准物质的种类

标准物质的品种很多。

(一) 按技术特性分类

1. 化学成分和纯度标准物质,如钢铁、合金、矿石、炉渣和基准试剂等标准物质;
2. 物理化学特性标准物质,如燃烧热、pH 值、高聚物分子量等标准物质;
3. 工程类标准物质,如橡胶、工程塑料的机械性能、电性能的标准物质。

在工业分析中使用的标准物质一般限于第一类,即化学成分和纯度标准物质,常用的有基准试剂和标准试样(简称标样)。

(二)按照特性值的准确度水平分类

一级标准物质、二级标准物质和工作标准物质,其中一级水平最高,二级次之,工作标准物质最低,可有科研部门和企业根据规定要求自己制备。我国标准物质编号为 GBW,如一级标准物质:GBW 06101,基准试剂碳酸钠;GBW 07210 - 07212,3 种磷矿石成分分析标准物质;GBW 013101 - 13237,7 种 pH 标准物质。二级标准物质:GBW(E)060001 - 060017,17 种化工产品成分分析标准物质;GBW(E)080009 - 080038,盐酸、硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐等标准溶液系列;GBW(E)080064 - 080096,水中各种成分分析标准物质。

三、标准物质的制备

标准物质作为统一量值的计量单位,必须具备定值准确、稳定性好、均匀性好三个基本条件。除此之外,还要考虑能小批量生产、具备制备上再现性好等。标准物质通常由下列几条途径获取。

(一)纯物质制备

化学气体标准物质,就是采用高纯气中加入一种或几种特定成分气体的方法配制的。

(二)直接由高纯度的物质作为标准物质

如作热量值用的标准物质苯甲酸,可以用升华法制备。也可以用重结晶法、色谱分离法等制取高纯度的物质。基准试剂是由一般化学试剂提纯制得,它是纯度极高的单质或化合物,至少相当于保证试剂(优级纯试剂或一级试剂,缩写 GR),更好的是光谱纯试剂(缩写 SP)。

(三)由生产物料中选取

如无机固体物、矿物、化肥、水泥、钢铁等,可以从生产物料中选取有代表性的样品,按照试样的制备方法制得标准物质。

(四)特殊的制备

如高聚物分子量窄分布的标准物质,可以用柱分离技术制得。

水泥、玻璃、陶瓷、钢铁、合金、矿石和炉渣等标准物质习惯上叫做标准试样,简称标样。标样的研制过程比较复杂,一般需从社会要求调查开始,进行认真地设计和制备,由国内相关的科研单位或企业组织生产,其中某些主要组分的含量由有经验的分析人员用最可靠的方法测定出来,大量数据经数理统计处理得出准确可靠的量值,发行后还要进行质量和效果的追踪调查。国家计量局早在 20 世纪 50 年代开始研制标准物质,现在冶金、机械、化工、地质、环保、建材和中科院等部门已研制出了近 1000 种标准物质,门类也有数 10 种,特别是近几年来发展十分迅速。国家计量局还专设标准物质管理委员会,负责鉴定、审核标准物质的生产和发行。

四、标准物质在工业分析中的作用

1. 作为参照物质,检验测定结果的可靠性。标准物质与试样进行平行分析,比较测定值与标准值之间的差异,是检验结果可靠性的最好方法之一。

2. 标准物质用于定标仪器或标定标准滴定溶液(基准试剂还可直接法配制标准滴定溶液,即基准溶液)。仪器在使用前或使用中,须用标准物质定标或制作校正曲线,才能给出正确的分析结果。

3. 作为已知试样用以发展新的测量技术和新的仪器。当采用不同方法或不同仪器进行测量时,标准物质帮助我们判断测量结果的可靠程度。

4. 在仲裁分析和进行实验室质量考核中经常采用标准物质作为评价标准。

5. 采用标准试样消除基体效应。解决基体效应最好的办法是采用标准试样作为分析测试的标准。对基体效应明显的待测试样,在组成和性质上与标准试样越接近,测定结果越准确。这是基准试剂所不及的。

§ 1.5 消除干扰的方法

试样分解后制成的试验溶液中,往往有多种组分(离子)共存,测定时常常会彼此干扰,不仅影响分析结果的准确性,有时甚至使测定无法进行。必须预先除去干扰组分。通常采用的方法有掩蔽法(含解蔽)和分离法。

一、掩蔽法

掩蔽法是通过加入某种适当试剂与干扰离子作用,使其转变成不干扰测定的状态,保证待测离子的测定顺利进行。与此相反,将组分从掩蔽状态释放出来,恢复参与反应的能力,这一过程称为解蔽。常用的掩蔽剂如附录七所示。

(一)掩蔽法分类

常用的掩蔽法有配位掩蔽法、沉淀掩蔽法和氧化还原掩蔽法。

1. 配位掩蔽法

利用干扰离子与掩蔽剂生成稳定的配位化合物,降低干扰离子的浓度以消除其干扰的方法,称为配位掩蔽法。此法是应用最为广泛的掩蔽方法。例如,在 pH10 的缓冲介质中测定钙镁含量,可采用三乙醇胺与共存离子 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 形成稳定的配合物消除影响,使用三乙醇胺时,应在酸性溶液中加入,然后再调节至碱性,以防高价离子水解,达不到掩蔽目的。

2. 沉淀掩蔽法

利用沉淀反应使干扰离子与掩蔽剂形成难溶化合物,以消除其干扰的方法,称为沉淀掩蔽法。例如 EDTA 滴定钙,采用 pH12 以上条件,使少量 Mg^{2+} 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,从而消除其干扰。该掩蔽法有一定的局限性,如沉淀反应不完全,掩蔽效率不高,常伴有共沉淀现象且沉淀对指示剂有吸附作用,影响终点观察等。所以沉淀掩蔽法并非理想的方法。

3. 氧化还原掩蔽法

用氧化还原反应改变干扰离子的价态,以消除其干扰的方法,称为氧化还原掩蔽法。氧化还原掩蔽法的应用范围比较窄,只限于那些能发生氧化还原反应的金属离子,其氧化型或还原型又不干扰测定的情况。因此,目前只有少数几种离子可用这种方法来消除其干扰。最常用的是抗坏血酸和盐酸羟胺。例如, pH1 时用 EDTA 滴定 Bi^{3+} 时,可采用抗坏血酸将干扰离子 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,由于 Fe^{2+} 在此酸度下几乎不与 EDTA 反应,从而消除其干扰。

掩蔽法的特点是简化测定手续。但掩蔽量不能太大,一般干扰组分是待测组分的 7~10 倍,可用掩蔽法。干扰组分含量再高时掩蔽效果不太理想,必须考虑分离法。

(二)掩蔽剂类型

掩蔽剂按其性质一般分为无机掩蔽剂和有机掩蔽剂两大类。最常见的无机掩蔽剂有氰化

物和氟化物,由于氟化物剧毒,正逐渐被其他试剂代替。有机掩蔽剂按其官能团分为 OO 配位体掩蔽剂、NN 配位体掩蔽剂、ON 配位体掩蔽剂和含硫配位体掩蔽剂。其中,OO 配位体掩蔽剂常见有酒石酸、柠檬酸、草酸、抗坏血酸及磺基水杨酸;NN 配位体掩蔽剂常见有邻二氮菲、乙二胺及同系物;ON 配位体掩蔽剂常见有三乙醇胺;含硫配位体掩蔽剂又可分为 SS、SN、SO 三种类型,常见有巯基乙酸、二巯基丙醇、硫脲、巯基乙胺、二巯基丙烷磺酸钠及 β -巯基丙酸。掩蔽剂使用情况见附录七。

二、分离法

在许多情况下,需要采用适当的分离方法,把待测组分分离出来,或把干扰组分分离除去,然后再进行定量测定。常用的分离方法有沉淀分离法、萃取分离法、离子交换树脂分离法、色谱分离法及挥发和蒸馏分离法等。

(一)沉淀分离法

沉淀分离法是利用沉淀反应进行分离的方法。一般是在试验溶液中加入适量的沉淀剂,使待测组分或干扰组分与沉淀剂生成难溶化合物析出,经过滤、洗涤从而达到分离的目的。沉淀分离是一种沿用已久的分离方法,操作较简单,有时还可以结合试样的分解进行,在分析工作中应用较广。其缺点是费时,某些组分分离不够完全,沉淀剂有时对下一步操作产生影响等。常用的沉淀分离法有氢氧化物沉淀法、硫化物沉淀法、有机试剂沉淀法和共沉淀分离法四种。硅酸盐分析中最常用的是氢氧化物沉淀分离法。

例如,黏土、高铝质耐火材料中钙、镁的测定,大量铝、铁、钛产生严重干扰。通常采用控制溶液 pH 为 6~7,滴加氨水(1+1)使 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 TiO^{2+} 形成氢氧化物沉淀而与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 分离。铝的氢氧化物表现出显著的两性:



试验溶液的酸度太大或太小都不能使铝沉淀完全,铝通常在 pH 约为 4 时开始沉淀, pH 6.5~7.5 之间沉淀最完全。为了控制 pH,可采用甲基红作指示剂,它在 $\text{pH} \leq 4.4$ 时呈红色, $\text{pH} \geq 6.2$ 时呈黄色。这样当溶液出现黄色时,氨水已加足量,表明铝可以沉淀完全。中和时产生的氯化铵为强电解质,可以促进氢氧化物的凝聚,抑制氨水的离解,并阻止 Ca^{2+} 尤其是 Mg^{2+} 的沉淀。

有些硅酸盐试样(如陶瓷成品、长石、铬刚玉、铬矿渣等)中铁、钛、铝的测定,通常都是在除硅后的试验溶液中,加入氨水沉淀铁、铝、钛,过滤、洗涤使之与其他组分分离,或灼烧沉淀测其总量,分光光度法测定铁、钛,差减法得铝量;或用酸再溶解沉淀,用配位滴定法分别测定其含量。

(二)萃取分离法

溶剂萃取分离法,常称为萃取分离法。这种方法是利用一种与水互不相溶的有机溶剂与试验溶液一起振荡,静置分层后,把待测组分或干扰组分从水相转移到有机相中,从而达到分离目的。根据反应类型,萃取体系可分为螯合物萃取体系、离子缔合物萃取体系、溶剂化合物萃取体系和某些无机共价化合物的萃取体系等。

如黏土、高铝质或半硅质耐火材料和锆质耐火材料(锆刚玉、锆英石、锆莫来石)等试样中的 Al_2O_3 的测定,常采用铜铁试剂-氯仿萃取分离,以 EDTA 配位滴定法测定。该方法比较准

确。在酸性溶液中,铜铁试剂具有与锆、钛、铁(Ⅲ)等生成沉淀而与铝、铬、镍、钴、锌、碱土及碱金属分离的专属性,并溶于有机溶剂,加三氯甲烷振荡萃取,从而可消除这些离子对铝的测定干扰。在分离干扰离子后的溶液中加入过量的 EDTA 溶液,在 pH5.5 左右的六次甲基四胺溶液中,可以二甲酚橙为指示剂,用 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准滴定溶液返滴定法测定铝。

萃取分离法具有所需仪器设备比较简单,操作简便快速,分离效果好的特点,既可用于常量组分的分离,又适用于痕量物质的分离和富集。但萃取用的试剂和溶剂常是易挥发、易燃和有毒的,而且需手工操作,分析大批量试样时劳动强度高。在分析测试中,萃取分离法多数属于元素的分离与富集,当被萃取组分是有色物质时,便可取有机相直接进行光度测定。萃取光度法具有较高的灵敏度和选择性。

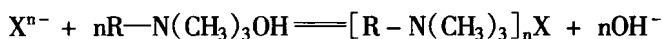
(三)离子交换树脂分离法

离子交换树脂分离法是利用离子交换剂与溶液中的有关离子进行交换作用,使待测组分与干扰组分分离的方法。

常用的离子交换剂是离子交换树脂,离子交换树脂是能进行离子交换的一类高分子聚合物,具有立体网状结构,难溶于水、酸、碱和一般有机溶剂,物理性质和化学性质稳定。其主要特征是在树脂的网状骨架上,有许多能离解出离子的活性基团,如:磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、羧基($-\text{COOH}$)、季胺碱基($-\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$)等。活性基团固定在网状骨架上不能自由移动,但活性基团上可离解的离子可以自由地移动,在适当的条件下这些离子可以与外部溶液中其他带相同电荷的离子发生交换反应,这种反应是可逆的。离子交换树脂按照活性基团的性质不同,可分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。阳离子交换树脂只能交换阳离子,阴离子树脂只能交换阴离子。

在分析工作中,离子交换分离法主要应用于制备去离子水、除去干扰离子和富集痕量的待测组分。

用离子交换树脂柱制备去离子水时,首先让自来水通过阴离子交换树脂柱(如 717 型阴离子交换树脂),以除去水中的阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 S^{2-} 、 NO_3^-)等:



再通过阳离子交换树脂柱(732 苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂),除去水中的阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+)等



最后再通过阴阳离子混合交换柱,流出来的水即是去离子水,可代替蒸馏水使用。

被交换饱和的树脂,可以用酸(阳离子树脂)或碱(阴离子树脂)进行再生。再生后的树脂可循环使用

(四)挥发和蒸馏分离法

挥发和蒸馏分离是利用化合物的挥发性的差异进行分离的。基于这一性质进行分离的方法有蒸馏、挥发和升华法。此法是使原来在试样中的某些组分,经一定的方法处理后成为气体而逸出,达到分离目的。一些非金属的氟化物如硅的氟化物,高价元素的卤化物等都具有易挥发的特性,均可采用此法分离。该法在许多情况下是结合试样的分解进行的。硅酸盐玻璃、耐火材料的许多样品的处理常借助于此法。如石英玻璃、硅质耐火材料、石英砂、硅砂等高硅试样中铁、铝、钙、镁等的测定常采用 $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 挥散法处理试样,除去 SiO_2 的影响。

§ 1.6 测定方法的选择

每一种组分的测定往往有几种分析方法,选择何种测定方法,直接影响分析结果的可靠性。例如铁的测定方法常用的有配位滴定法、氧化还原滴定法、氢氧化物重量法和邻二氮菲光度分析法等。应根据测定的具体要求,待测组分的含量和性质,共存组分的影响等方面加以综合考虑,选择适当的测定方法。鉴于试样的种类较多,测定要求又不尽相同,本节仅从原则上,讨论在选择测定方法时应注意的一些问题。

一、根据测定的具体要求

当遇到分析任务时,首先要明确分析的目的和要求,即要求测定的组分、准确度以及要求完成测定的时间。一般对标准样品和成品分析的准确度要求较高,应选用准确度较高的标准分析方法以及分光光度法等灵敏度较高的仪器分析方法;而生产过程中的控制分析则要求快速简便,应在能满足所要求准确度的前提下,尽量采用各种快速分析方法。

二、根据待测组分的含量范围

不同的试样其待测组分的含量是不同的。对试样中常量组分(质量分数 $\geq 1\%$)的测定,多选用滴定分析法和重量分析法。由于滴定分析法准确、简便、快速,所以在两者均可采用的情况下,一般选用前者。对于试样中的微量组分(质量分数 $< 1\%$)的测定,一般选用灵敏度较高的仪器分析法。例如铁矿石、水泥生料中 Fe_2O_3 的测定,常采用氧化还原滴定法或配位滴定法;而玻璃、石英砂、白云石中 Fe_2O_3 的测定,通常采用分光光度法或原子吸收光谱法。

三、根据待测组分的性质

了解待测组分的性质,有助于分析方法的选择。如大部分金属离子可与 EDTA 形成稳定的配合物,因此配位滴定法是测定金属离子的重要方法之一。玻璃、水泥及其原料,陶瓷原料等的系统分析中,除二氧化硅外,铁、铝、钙、镁、钛、锰、锌等均可采用 EDTA 配位滴定法测定;有些组分具有氧化性或还原性,可采用氧化还原滴定法测定; Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 均能与显色剂显色,故可用分光光度法测定;硅酸盐中的 K^+ 、 Na^+ 由于与 EDTA 的配合物不稳定,又不具备氧化还原性质,但在一定条件下能发射或吸收一定波长的特征谱线,因此可以用火焰光度法或原子吸收光谱法测定;再如有的物质具有酸碱的性质或能与酸碱定量反应,可用酸碱滴定法测定。

四、根据共存组分的影响

在选择分析方法时,必须考虑其他组分对测定离子的影响,尤其是分析复杂的工业分析样品时,各种组分往往相互干扰,因此应尽量选用选择性较强的方法。如果没有适宜的方法,就必须考虑如何避免共存组分的干扰,然后再进行测定。此外还应根据本单位实验室的设备条件、试剂纯度等,尽可能采用新的测试技术和方法。

§ 1.7 工业分析的发展

工业分析的方法是根据生产需要和实践拟定的,目前我国,化学分析法仍是较多使用的方法,随着科学技术水平的不断发展以及工业生产自动化程度的提高,对工业分析也提出了更高的要求,所以工业分析本身也在不断地发展,许多新的方法被应用到工业分析之中。

为适应工业生产的需要,对分析速度和准确度也有了更高的要求。比如各种在线分析仪,可以在生产过程中即时测出分析结果,以便于及时控制和调整生产。再比如我国发展起来的高速分析以及多元素快速测定仪,可以在很短的时间里测出几种主要元素的含量,这对于提高产品质量,维持生产正常进行起到了重要的作用。

化学计量学的发展与计算机的应用,也对工业分析的发展起到了很大的推动作用,并提出了过程分析化学的概念。在现代化的自动化生产中,过程质量控制分析是保证产品质量的关键,产品质量的保证及改善取决于生产过程中化学成分(或元素含量)的控制。

过程分析化学的主要任务是研究及开发尖端的在线分析仪器及分析方法,使之成为自动化生产过程的组成部分。研究课题包括采样;仪器装置传感器;多参数数据分析方法(如校正、模式识别、统计方法等);自动化控制等方面,化学计量学在这些课题研究中发挥主导作用。过程分析化学由化学、化工、电子工程、工艺过程及自动化控制等学科领域相互渗透交叉组成。各种现代分析技术如分子光谱、原子光谱、电化学分析、色谱、质谱及波谱等都已用于过程质量分析,例如,可利用 ICP·AES 进行在线分析,以控制锅炉水的化学处理过程。

总之,随着科学技术水平的提高,工业分析将向着准确、高速、自动化、在线分析以及与计算机结合以实现过程质量控制分析的方向发展,在这方面还有许多工作有待于分析工作者去完成。希望大家在学习了有关课程之后,在从事工业分析工作的过程中,能为提高我国工业分析的水平作出自己的贡献。

习 题

1. 什么是工业分析? 其任务和作用是什么?
2. 工业分析的特点是什么? 工业分析的方法是什么? 什么是允许差?
3. 什么是标准物质? 工业分析中常用的标准物质指哪些? 当基体效应显著时,应注意什么问题?
4. 消除干扰离子的方法有哪些? 哪种方法最简便?
5. 利用调节酸度、掩蔽和解蔽等手段,采用配位滴定法测定下列各组离子的分析流程图:(1) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ; (2) Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} ; (3) Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Zn^{2+} 。
6. 掩蔽剂有哪些类型? 通过查阅相关资料,总结各类常见有机掩蔽剂的应用条件。
7. 选择分析方法时应注意哪些方面的问题?
8. 通过查阅资料,概述工业分析的发展。