

高等 教育 规划 教材

工业分析化学

第二版

张 燮 罗明标 主编



化学工业出版社

高 等 教 育 规 划 教 材

工业分析化学

第二版

张 燮 罗明标 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

本书以“试样采集制备、试样分解、分离富集、测定”为主线，建立完整的学科体系。集理论性、技术性与知识性于一体，体现系统性和科学性；选材以国内外成熟的理论、技术和方法为重点，体现最新成果及先进性。全书包括：绪论、固体试样的分解、分离和富集、岩石全分析、核工业原料分析、稀土元素分析、金属材料分析、化工产品的分析、水质分析、食品分析、进出口商品检验概论、过程分析化学等内容。

本书可作为高等学校理工科的化工、应用化学（工业分析专业）、食品分析、商品检验专业的本科生教材，也可供相关技术人员参考。

图书在版编目（CIP）数据

工业分析化学/张燮，罗明标主编. —2版. —北京：
化学工业出版社，2013.7
高等教育规划教材
ISBN 978-7-122-17443-7

I. ①工… II. ①张…②罗… III. ①工业分析-高等
学校-教材 IV. ①TQ014

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2013）第 109850 号

责任编辑：何 丽
责任校对：陈 静

文字编辑：刘志茹
装帧设计：关 飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 装：大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 19½ 字数 522 千字 2013 年 9 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：35.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《工业分析化学》于 2003 年 8 月出版后受到了广大同行读者的青睐和好评，2004 年教材获江西省首届高校优秀教材奖。至今，全国使用过或正在使用的学校 40 余所，已印刷多次。但时过十年，工业分析化学学科有了新的发展，使用教材学校学生毕业后的就业形势也发生了很大变化，因此，根据教学需要和化学工业出版社编辑的建议对本教材进行了修订再版。

本教材的修订，本着加强学生创新能力和实践能力的素质培养要求，在保持第一版特色的基础上，删去陈旧、繁琐内容，精炼文字，增补在相关方面的新进展，特别是现代仪器分析方法在工业分析中应用的新标准和新趋势，同时新增加食品分析和进出口商品检验两章内容，以扩大学生知识面和适应新的就业形势。

为适应新形势下多媒体教学的需要，新版书同时提供配套的电子课件。

本书保留了第一版的十个章节，其中第十章改为第十二章，并由原作者修订编写，新增两章由刘淑娟（第十章）、牛建国（第十一章）编写，全书由张燮、罗明标负责统稿。

本书修订过程中，得到了化学工业出版社的领导和编辑以及阅读或使用本教材的专家、教授和同学们的大力支持与帮助。同时，作者在教学与修订（新增章节）时参阅和引用了相关书籍和期刊、标准方法等有关资料，在此一并表示诚挚的感谢。

编者

2013 年 4 月

于江西东华理工大学

第一版前言

工业分析化学是工业生产中的物质信息与测量科学，其内容极为丰富。本教材为满足我院应用化学专业工业分析方向（原工业分析专业）和商品检验方向的专业必修课教学需要而编写。

本教材是作者从事工业分析教学、科研、生产三十余年来的经验总结，以“试样采集制备—试样分解—分离富集—测定”为主线建立一个完整的科学体系，集理论性、技术性与知识性于一体，以体现理论课教材的系统性、科学性。教材内容的选材以当前国内外成熟的理论、技术和方法为重点，以确保教材内容准确，同时尽量将国内外 20 世纪 80~90 年代的最近成果反映到教材中来，以体现教材的先进性。工业分析涉及面广，内容多，本着“打好基础、拓宽专业、保持特色”的精神，在充分反映工业分析发展历程和完整学科体系的同时，考虑到教学时数的限制，在研究对象的选择上尽可能考虑工业建设各个行业不同分析对象的代表性，以供不同专业特色的院校教学选用和满足学生就业面广的需要。

本书共分十章：第一章从采样理论出发，讨论采制样的重要性、取样误差、取样量、取样单元、取样方式及取制样方法；第二章以岩矿试样为代表，讨论固体试样分解的原理、规律及方法；第三章概述各种分离富集方法的原理、技术及应用；第四章以硅酸盐岩石为代表讨论岩石全分析的理论与方法；第五章以铀和钍的分析为代表讨论核工业原料分析的理论、技术与方法；第六章介绍稀土元素的分离与测定原理及方法；第七章以钢铁和铝及铝合金为代表介绍金属材料分析；第八章介绍基本无机化工产品 and 基本有机化工产品的检验原理、方法和技术；第九章概略介绍各种水质分析项目的要求及环境与放射性水质主要分析项目的测定，并简略介绍了 IAEA 天然地热水数据库及地热水分析比对试验；第十章简略介绍了过程分析化学及其应用。

本书由东华理工学院张燮（第一章至第四章、第八章、第十章）、宋金如（第五章、第六章）、张晓敏（第七章）和罗明标（第九章）编写，张燮负责统稿。

湖南省核工业局吴铁民高级工程师和中国核工业地质总局中南 230 研究所吕应松高级工程师曾对本书第一稿的第一、二、四、五、六章内容进行过认真审稿并提出了很多宝贵的修改意见。另外，作者在教学及书稿成稿时除参阅书后所附的主要参考资料外，还参阅和引用了其他一些书籍和期刊的相关资料，在此对有关作者一并表示诚挚的感谢。

由于编者水平所限，书中不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2003 年 4 月

目 录

绪论	1
一、工业分析化学的研究对象、 任务和意义	1
二、工业分析的特点	1
三、工业分析的方法	2
习题和复习题	3
第一章 试样的采集与制备	4
第一节 采制样的重要性	4
第二节 取样理论及其在采制样中的 应用	4
一、取样误差	4
二、取样量	5
三、取样单元	7
四、取样方式	7
第三节 试样采集方法	9
一、固态物料的采样	9
二、液态物料的采样	10
三、气态物料的采样	11
第四节 固体试样的制备	12
一、制样的基本程序	13
二、试样加工流程	14
三、特殊样品的制样	14
四、样品的沾污、损失及制样的 质量要求	15
习题和复习题	15
第二章 固体试样的分解	16
第一节 概述	16
第二节 岩矿试样湿法分解的一般 原理	17
一、矿物晶体的溶解性	17
二、溶剂的性质——酸在试样分解 中的作用	19
三、矿物晶体与溶剂的相互作用 特性	22
第三节 湿法分解法	23
一、盐酸分解法	23
二、硝酸分解法	24
三、硫酸分解法	24
四、氢氟酸分解法	24
五、磷酸分解法	25
六、高氯酸分解法	25
第四节 干法分解法	26
一、碱金属碳酸盐分解法	26
二、苛性碱熔融分解法	28
三、过氧化钠分解法	28
四、硫酸氢钾（或焦硫酸钾） 分解法	28
五、硼酸和硼酸盐分解法	29
六、铵盐分解法	29
第五节 其他分解技术	29
一、增压（封闭）溶解技术	29
二、超声波振荡溶解技术	30
三、电解溶解技术	31
四、微波加热分解技术	31
第六节 有机试样的分解与溶解	31
一、有机试样的分解	32
二、有机试样的溶解	33
习题和复习题	34
第三章 分离与富集方法	35
第一节 分离方法的分类	35
一、分离科学中对分离方法的 分类	35
二、分析化学中对分离方法的 分类	37
第二节 沉淀和共沉淀分离法	37
一、沉淀分离法	38
二、共沉淀分离法	40
三、沉淀和共沉淀分离法的应用	41
第三节 溶剂萃取分离法	43

一、萃取分离的基本参数	43	三、离子交换色谱分离法	59
二、萃取体系的分类	45	四、平面色谱分离法	62
三、溶剂萃取的操作方法	48	第五节 其他分离方法	63
四、溶剂萃取的应用	49	一、气态分离法	64
五、萃取分离富集的新技术	49	二、电化学分离富集法	64
第四节 色谱分离法	56	三、泡沫浮选分离法	65
一、色谱分离和色谱分析	56	四、磁性分离法	66
二、色谱法的分类	56	习题和复习题	67
第四章 岩石全分析	68		
第一节 概述	68	七、锰	98
一、岩石全分析的意义	68	八、磷	99
二、岩石的组成和分析项目	69	九、钠和钾	101
三、全分析的试样分解方法	70	十、水分	103
第二节 全分析中的分析系统	72	十一、烧失量	105
一、系统分析和分析系统	72	十二、CO ₂ 和有机碳	105
二、硅酸盐岩石分析系统	73	十三、硫	107
三、碳酸盐岩石分析系统	78	十四、氟和氯	108
四、磷酸盐岩石分析系统	79	十五、多组分的仪器分析	109
第三节 岩石中各组分的测定方法	79	第四节 全分析结果的表示和 计算	111
一、硅	79	一、分析结果的表示	111
二、铝	86	二、对分析结果的要求	111
三、铁	89	三、分析结果的审查和校正	112
四、亚铁	92	四、岩石全分析总量的计算	114
五、钛	93	习题和复习题	115
六、钙和镁	95		
第五章 核工业原料分析	117		
第一节 铀的分析	117	测定	149
一、铀的重要分析化学特性和试样 分解方法	117	第二节 钍的分析	150
二、铀的分离和富集方法	120	一、钍的主要化学特性及试样 分解方法	150
三、铀的测定方法	132	二、钍的分离富集方法	152
四、铀的形态分析	147	三、钍的测定方法	159
五、铀、钍、镭的同位素比值 测定	149	习题和复习题	164
第六章 稀土元素分析	166		
第一节 概述	166	分离方法	170
一、稀土元素在自然界存在的 特点	166	二、稀土元素的分组分离	173
二、稀土试样的分解方法	167	三、稀土元素之间的分离	174
三、稀土元素的重要分析化学 特性	167	第三节 稀土元素的测定方法	176
第二节 稀土元素的分离方法	170	一、稀土总量的测定	176
一、稀土元素与非稀土元素的 分离方法	170	二、稀土元素的分组测定	180
		三、单个稀土元素的测定	182
		习题和复习题	184
第七章 金属材料分析	185		
第一节 钢铁分析	185	一、钢铁中的主要化学成分及钢铁	

材料的分类·····	185	分析的取样方法·····	196
二、试样的采集、制备与分解		二、铝及铝合金试样的分解	
方法·····	186	方法·····	197
三、钢铁中主要元素分析·····	188	三、铝的分析·····	197
四、钢铁中合金元素分析·····	192	四、铝合金中其他元素的测定·····	198
第二节 铝及铝合金分析·····	196	习题和复习题·····	201
一、变形铝及铝合金化学成分			
第八章 化工产品分析 ·····	202		
第一节 通常项目检测·····	202	二、碱类·····	209
一、密度·····	202	三、无机盐和氧化物类·····	210
二、熔点和凝固点·····	204	四、产品中杂质含量的测定·····	211
三、沸点和沸程·····	204	第三节 基本有机化工产品分析·····	213
四、折射率·····	205	一、醇类·····	213
五、水分·····	206	二、醛和酮·····	214
六、色度·····	207	三、羧酸和酯·····	216
第二节 无机化工产品分析·····	208	习题和复习题·····	217
一、酸类·····	208		
第九章 水质分析 ·····	219		
第一节 水质指标和水质分析·····	219	关系·····	222
一、水质、水质指标的概念和		第三节 水质指标测定方法·····	223
分类·····	219	一、无机物指标的测定·····	223
二、水质标准·····	219	二、有机物污染指标的测定·····	226
三、水样的采集与保存·····	220	三、放射性及放射性核素的	
四、水质分析技术·····	220	测定·····	227
第二节 水质指标间的关系·····	221	第四节 IAEA 天然地热水分析·····	231
一、阴、阳离子平衡关系·····	221	一、IAEA 亚太地区天然地热水	
二、离子总量的一致性·····	221	数据库·····	231
三、溶解性固体物质与各种成分		二、IAEA 天然地热水分析及比对	
总量的关系·····	222	实验·····	231
四、碱度、硬度与其他离子之间		习题和复习题·····	232
的关系·····	222		
五、pH 值与其他离子浓度的			
第十章 食品分析 ·····	233		
第一节 样品的采集、制备与		五、柱色谱法·····	237
保存·····	233	第三节 食品的一般成分分析·····	237
一、样品的采集·····	233	一、水分的测定·····	237
二、样品的制备·····	234	二、灰分测定·····	239
三、样品的保存·····	234	三、糖类的测定·····	239
第二节 样品的预处理·····	234	四、蛋白质的测定·····	242
一、有机物破坏法·····	235	五、氨基酸的测定·····	244
二、蒸馏法·····	235	六、脂肪的测定·····	244
三、溶剂提取法·····	235	七、维生素的测定·····	245
四、化学分离法·····	236	第四节 食品添加剂的检测·····	247

一、甜味剂的检测·····	248	三、兽药残留的检测·····	258
二、酸度调节剂的检测·····	249	四、食品中黄曲霉毒素的测定·····	259
三、防腐剂的检测·····	250	五、食品中亚硝基化合物的 测定·····	260
四、护色剂的检测·····	251	六、食品中苯并[a]芘的 测定·····	260
五、食品漂白剂的检测·····	252	七、食品中三聚氰胺的检测·····	261
六、抗氧化剂的检测·····	252	八、食品中苏丹红的检测·····	262
七、色素的检测·····	253	九、白酒中甲醇的检测·····	262
第五节 食品中污染物的检测·····	254	习题和复习题·····	263
一、重金属污染的检测·····	254		
二、农药残留的检测·····	256		
第十一章 进出口商品检验概论 ·····	264		
第一节 概述·····	264	六、卫生·····	271
一、商检学及其研究对象和 内容·····	264	第三节 进出口商品检验形式·····	271
二、商检的产生和发展·····	265	一、自行检验·····	272
三、商检工作的地位和作用·····	267	二、共同检验·····	272
四、WTO 与商检相关的法律法规 要求·····	269	三、委托检验·····	272
第二节 进出口商品检验的内容·····	269	四、认可检验·····	272
一、品质·····	269	第四节 检验鉴定工作程序·····	273
二、规格·····	270	一、受理报验·····	273
三、数量和重量·····	270	二、抽样·····	276
四、包装·····	270	三、检验、鉴定·····	277
五、安全·····	271	四、签证与放行·····	281
		五、统计与归档·····	282
		习题和复习题·····	282
第十二章 过程分析化学 ·····	283		
第一节 概述·····	283	三、固体散状物料的自动取样 装置·····	294
一、过程分析化学的产生与 发展·····	283	四、自动取样和样品预处理系统 的技术性能指标·····	294
二、过程分析化学的任务及研究 范围·····	284	第四节 化学传感器·····	295
三、过程分析化学的特征·····	284	一、质量型化学传感器·····	295
第二节 过程分析仪器·····	285	二、电化学传感器·····	296
一、过程分析仪器的分类·····	285	三、光化学传感器·····	297
二、过程分析仪器的组成·····	285	四、生物传感器·····	299
三、过程分析仪器的特点·····	286	五、传感器组阵列·····	300
四、过程分析仪器的的发展·····	286	第五节 过程分析化学计量学·····	300
第三节 自动取样和样品预处理 系统·····	287	一、过程分析化学计量学在过程 分析化学中的地位与作用·····	300
一、气体自动取样与试样预处理 系统·····	288	二、过程分析化学计量学方法·····	300
二、液体自动取样与样品预处理 系统·····	290	三、人工神经网络及其在过程 分析化学中的应用·····	301
		习题和复习题·····	303
参考文献 ·····	304		

绪 论

一、工业分析化学的研究对象、任务和意义

工业分析是分析化学在工业生产上实际应用的一个分支，它是研究鉴定工业生产中的原料、辅助材料、燃料、中间产品、最终产品、副产品和各种废弃物的组成及测定其中各组分的含量和赋存状态的分析方法及其原理的一门学科，是工业生产中的物质信息与测量科学。

在工业生产中，工业分析的任务是客观、准确地评定原材料和产品的质量，适时或连续地检查或监测工艺生产过程，以指导和促进生产，不断提高生产效率、经济效益和产品质量。

工业部门是一个广阔的领域，工业分析的具体对象从岩石、矿物、矿石、煤炭、石油、天然气、天然水到各工业生产的原料、材料、中间产品、最终产品、副产品以及工业“三废”等，内容十分广泛。而且这些天然生成体、人工产品及工业废弃物的分析，并不局限于工业部门，在农林生产建设、国防建设、科学研究、环境保护、医疗保健、经济贸易等方面也同样适用。因此，工业分析不仅是工业生产中不可缺少的生产检验与监控手段，而且在农林、国防、科研、环保、商检、医疗保健等许多部门也具有重要作用。总之，工业分析在经济建设及国计民生中具有重要的意义。

随着分析化学学科本身的发展和现代化工业生产对工业分析要求的提高，工业分析化学自 20 世纪 80 年代中期进入了它发展的新阶段——过程分析化学（process analytical chemistry，简称 PAC）的兴起与发展阶段。PAC 是一门关于发明和发展新的、完善的原位分析（in situ analysis）方法和仪器，并使之成为自动化过程的有机组成部分，以实现对工业生产过程的监测与控制的一门综合性的新兴学科。在工业生产中应用 PAC 之后，可使整个生产过程合理，生产成本降低，产品质量提高，环境污染减少。

二、工业分析的特点

工业生产和工业产品的性质决定了工业分析有许多特点。

首先是分析对象的复杂性。例如原材料分析，岩石、矿物、矿石等天然形成体，不仅其无机物的组成复杂，而且其中所含有机物随岩石演化过程与条件不同，有机质种类、数量及形态也不同；工艺过程中，由于中间产品和最终产品的质量不仅受原材料和工艺条件的影响，而且常常随着时间变化而迅速变化，过程控制分析必须针对具体对象来确定分析方法；工业产品质量控制中有严格的要求，产品分析必须十分准确，对于产品痕量杂质的检测又要足够的灵敏，产品结构鉴定必须准确无误。

其次是分析方法的多样性。对于试样中某一组分的测定，随着具体分析对象和分析目的要求的不同，测定步骤乃至分析方法常常是不同的。就测定方法来说，各种化学分析方法和仪器分析方法都在工业分析中得到了广泛的应用。即使针对某一样品中某一特定组分的测定，其方法也是多种多样的。例如矿石中铀的测定，依其含量和要求不同，可使用重量法、滴定法、分光光度法、示波极谱法、固体荧光法、激光荧光法、质谱法、原子发射光谱法和放射性分析法等。

第三是显著的实践性。工业分析是一门应用学科，坚持理论联系实际，实践第一，是它最显著的特点之一。作为一个分析工作者，不仅要理解与掌握本学科的基础知识和基本理论，而且必须熟练掌握各种基本操作技术和技能，必须学会正确地运用有关理论来分析与解决分析实践中的各种实际问题。

第四是本课程与其他课程联系密切。工业分析是一门专业课,它不仅要运用无机化学、有机化学、物理化学、结构化学、配位化学、分析化学、仪器分析等专业理论和技能,而且还要应用工程数学、物理学、生物学、岩石矿物学、化学工艺学、环境科学、计算科学、管理科学等工业生产和工业分析中所涉及领域的知识。因此,学好有关的基础课和专业基础课是学好本课程的基础和条件,也是将来成为一个具备科技创新能力的分析工作者的基本条件之一。

三、工业分析的方法

工业分析对象广泛,各种分析对象的分析项目及测定要求也多种多样,因此工业分析中所应用的分析方法几乎包括了分析化学中的各类分析方法。

(一) 工业分析方法的分类

工业分析中所涉及的分析方法,依其原理、作用的不同,有不同的分类方法。

按方法原理分类,可分为化学分析法、物理化学分析法和物理分析法。后两者常需使用较为复杂的仪器,又统称为仪器分析法。

按分析任务分类,可分为定性分析、定量分析和结构分析、表面分析、形态分析等。

按照分析对象分类,可分为无机分析和有机分析。

按试剂用量及操作规模分类,可分为常量分析、半微量分析、微量分析、超微量分析、痕量分析和超痕量分析。

按分析要求分类,可分为例行分析和仲裁分析。

按完成分析任务的时间和所起作用的不同分类,可分为快速分析法和标准分析法。

快速分析法主要用于控制生产工艺过程中的关键部位,要求能迅速得到分析数据。对于准确度则可以视生产的要求不同而适当降低。快速分析法主要用于例行分析中的车间生产控制分析或地球化学找矿中大面积普查的基体成分相对稳定的样品分析。

标准分析法是经国家标准局或有关业务主管部门审核、批准并作为“法律”公布施行的,有经验的分析工作者应用它能得出准确分析结果的方法。标准分析法的分析结果是地质勘探中进行储量计算、工业生产中进行工艺计算、财务核算及评定产品质量的依据。因此,要求有较高的准确度,完成分析工作的时间容许适当地长一些。标准分析方法主要用于测定原料、半成品、成品的化学成分,也用于校核或仲裁分析。标准分析法都注明有允许误差(或公差)。公差是某分析方法所允许的平行测定结果之间的绝对偏差。这些数值都是将多次分析实践的数据经过统计处理而确定的。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。

标准方法,按其性质可分为强制性标准和推荐性标准;按照标准的审批权限和作用范围分类,可分为国家标准、行业标准、地方标准和企业标准四级。

标准分析法不是永恒不变的,而是随着科学技术的发展而改变,旧方法不断地被新方法代替。新标准公布以后,旧标准即应作废。

(二) 工业分析方法的评价

工业分析方法很多,对于方法优劣的评价常和生产实际的需要有关。分析数据的应用目的不同,对分析方法的要求也常常不同。但一般来说,一个方法的优劣主要从下述六个方面来衡量。

(1) 准确度 是指方法的准确程度,即测定值与真实值符合的程度,一般用误差来表示。误差越小,准确度越高。它是衡量方法优劣的主要技术指标。

(2) 灵敏度 可以测定某组分的最小量。该量越小,表示方法的灵敏度越高。一般来说,方法的灵敏度愈高,愈有利于痕量组分的准确测定。所以对痕量分析而言,提高了方法灵敏度也就相应地提高了准确度。

(3) 选择性 即专属性, 特效性。它是衡量一种方法在实践过程中受其他因素影响程度大小的一种尺度。一般来说, 方法选择性高受其他因素影响的程度就小, 适用范围就广。

(4) 速度 分析工作进行的速度有时也会严重影响工业生产和科学研究工作的完成时间, 影响效益和质量。因此, 相对快速也应该是评价一个分析方法的条件之一。

(5) 成本 分析成本与工业生产、科学研究的其他环节相比, 相对来说是低的。但在实际工作中也应注意重视成本, 一般在满足生产、科研等实际需要的前提下, 方法所消耗的成本越低越好。同时也有益于分析方法的准确度和分析速度的提高。

(6) 环境保护 在满足生产需要的准确度和灵敏度的同时还必须考虑环境保护问题。方法所造成的环境污染越小越好。

以上六个指标中, 1~4 是最主要的, 被分析化学界的一些学者形象地喻为“海上采油平台的四根支柱”。

(三) 工业分析方法的选择

进行某一成分或对象分析时, 往往有多种测定方法可供选择, 在生产实际中如何选择分析方法? 一般来说, 主要考虑如下几个因素。

(1) 分析样品的性质及待测组分的含量 分析样品的性质不同, 其组成、结构和状态不同, 试样的预处理方法也不同。样品中待测组分的含量范围不同, 分析方法也应不同。因为每种分析方法都只适用于一定的测定对象和一定的含量范围。例如, 对于含量为 $10^{-2} \sim 10^0$ 级的样品, 可用重量法、滴定法、X 射线荧光法等; 而含量为 10^{-3} 级及更低级别的样品, 则宜用分光光度法及其他较灵敏的仪器分析方法。

(2) 共存物质的情况 任何一种分析方法, 其选择性都是有限的。也就是说任何一个分析方法其抗干扰能力都是有限的。样品中共存物质的种类和含量不同, 应选择不同的分析方法, 以便较为迅速地得到准确的分析结果。

(3) 分析的目的和要求 分析目的不同, 对分析结果的要求不同, 选择的分析方法也应不同。对于矿石品位分析、工业产品质量检定以及仲裁或校核分析宜用准确度较高的标准分析方法, 对于地质普查找矿中的野外分析、生产工艺过程中的控制分析, 则宜选择较快速的分析方法。

在制药工业、科学研究中, 有时还要求对待测组分的形态、活性、手性进行表征与测定, 这时宜选用形态分析方法。

(4) 实验室的实际条件 在满足生产、科研所需要的灵敏度、准确度、完成分析的时间的前提下, 要考虑实验室的设备、试剂和技术条件等。

习题和复习题

- 0-1 工业分析的研究对象、任务和特点是什么? 它在国民经济中有何意义?
- 0-2 工业分析方法分几类? 何谓快速分析法和标准分析法?
- 0-3 在实际工作中, 应如何评价和选择分析方法?

第一章 试样的采集与制备

工业分析的主要任务是测定大宗工业物料的平均组成。这些工业物料的聚集状态可以是气态、液态或固态。对于气态和液态物料的分析，其基本程序一般为：采样→（预处理）→测定。对于固态物料来说，其一般程序为：采样→制样→试样分解→（分离富集）→测定。本章先介绍各种状态试样采集的一般原理和方法及固体试样的制备。

第一节 采制样的重要性

工业分析的具体对象是大宗物料（千克级、吨级，甚至万吨级），而实际用于分析测定的物料却又只能是其中很小的一部分（克甚至毫克量）。显然，这很小的一部分物料必须能代表大宗物料，即和大宗物料有极为相近的平均组成。否则，即使分析工作十分精密、准确，其分析结果因不能代表原始的大宗物料而没有意义，甚至可能把生产引入歧途，造成严重的生产事故。这很小一部分用于分析测试中的物料称为分析试样。为了获得分析试样，常需从大宗物料的若干取样点采集，并经过加工才能得到具有代表性的试样。在规定的采样点采集的规定量物料称为“子样”（或小样、分样）。合并所有的子样得到“原始平均试样”或称为“送检样”。应采取一个原始平均试样的物料总量，称为“分析化验单位”（或称基本批量）。由送检样制备成分析试样的过程，称为样品制备（或称样品加工）。

显然，样品的采集与制备是工业分析工作的一部分，是分析结果准确可靠的前提与基础。经前人研究得知，分析结果总的标准偏差 S_0 是与取样（含制样）的标准偏差 S_s 和分析操作（含分析方法本身）的标准偏差 S_a 有关的，并且符合下述关系式：

$$S_0^2 = S_s^2 + S_a^2 \quad (1-1)$$

显然，样本变异的方差分量与测量变异的方差分量具有同等重要性。然而，过去许多分析工作者主要着力于降低分析测量的不确定度，而忽视样本质量问题。W. J. Youden 曾指出，一旦分析的不确定度降低到样本不确定度的三分之一或更低时，再进一步降低分析的不确定度就没有什么意义了。对于样品中待测组分呈不均匀分布的固体试样，这一点尤其突出。另外，样品中待测组分含量愈低，所采用的分析测定方法的灵敏度愈高，样本变异对分析结果影响愈大。

第二节 取样理论及其在采制样中的应用

工业分析中的试样采集及制备，起初大多是基于经验。随着现代分析化学的发展和工业技术对测定结果要求的提高以及人们的经验的积累，发展了取样理论。取样理论的研究，重点是取样误差理论的研究，对于取样量、取样单元数的确定以及取样方式的研究，也是取样理论的重要研究对象。

一、取样误差

取样误差的研究，很早就引起了人们的极大注意，从不同对象和不同角度进行了各种研究。

早在 1928 年，B. Baule 等就对固体样品的取样误差提出式(1-2) 进行估计：

$$S_s = \left| \frac{\rho_2 q}{100 \rho \sqrt{m}} \sqrt{a^3 w (100 \rho_1 - w \rho)} \right| \times 100\% \quad (1-2)$$

式中, S_s 为取样的标准偏差; w 为混合物的矿石含量; ρ_1 为矿石的密度; q 为矿石中的金属含量; ρ_2 为矿渣的密度; m 为样品质量; ρ 为混合物的密度; a 为颗粒的边长。

从式(1-2)可见, 矿石特性、样品粒度与质量及待测组分含量对取样误差有明显的影响。

N. H. 普拉克辛根据误差理论, 在把各项偏差代入平均偏差的基本公式之后, 得出取样误差的计算公式为

$$y = \frac{0.6745}{\sqrt{n-1}} \sqrt{x(1-x)} \quad (1-3)$$

式中, y 为取样体积误差; n 为样品的颗粒数; x 为物料中所测组分的体积含量的近似值。

从式(1-3)可以看出, 取样误差与样品的颗粒数及组分的含量密切相关。

W. E. Harrs 等在 1974 年发表文章指出, 在由 A 和 B 所组成的二元总体的情况下, 当纯组分颗粒 A 的分数很小时, 若要相对取样标准偏差小至可以忽略, 则样品的颗粒数就要非常多。Beneditti-Pichler 进一步证明, 在一个颗粒数为 n , 待测组分为 A 的试样中, 取样误差 Δn 与组分质量分数的取样误差 ΔP_{av} 有以下关系:

$$\Delta P_{av} = \frac{\Delta n \rho_A \rho_B}{n \rho^2} (w_A - w_B) \quad (1-4)$$

式中, ρ_A 、 ρ_B 分别为组分 A 和 B 的密度; w_A 和 w_B 分别为组分 A 和 B 的质量分数; ρ 为平均密度。

从式(1-4)可见, 样品中颗粒数 n 愈小, 颗粒 A 和 B 中被测组分的质量分数之差愈大, 取样误差也愈大。

几十年来, 许多学者对取样误差做了大量研究工作, 但是至今没有建立一个适合各种取样对象的系统的、统一的误差计算公式。然而从上述公式可以看出, 取样误差与样品特性(样品的密度、分散均匀性等)、样品质量、样品的颗粒直径及颗粒数、样品中待测组分的含量等有密切关系。

二、取样量

在充分保证样品代表性的前提下, 取样量愈小, 取制样的工作量也愈少。但取样量太少则不能保证其代表性。能代表研究对象整体的样品最小量, 称为样品最低可靠质量。在满足取样误差要求的前提下, 确定最小取样量就显得十分重要。

对于某一特定测定对象, 样品的特性和其中待测组分的含量是客观存在的, 只是样品的粒度和取样量的多少可由采制者所控制。因此, 根据试样粒度的大小确定采集试样的最小质量, 以及确定制样程序和最后粒度, 就成为取样理论的基本问题之一。

早在 1908 年理查德 (Richards R.) 就提出了根据试样质量确定试样颗粒极限度的“理查表”。之后, 前苏联学者 P. O. 切乔特根据理查表中的数据, 于 1932 年提出适合最小样品质量与颗粒大小关系的理查-切乔特公式:

$$Q = Kd^2 \quad (1-5)$$

式中, Q 为最小样品质量 (或称为样品最低可靠质量), 以 kg 计; d 为最大颗粒直径, 以 mm 计; K 为与试样密度等有关的矿石特性系数。

捷蒙德和哈尔费尔达里在进行一系列研究之后, 提出了较理查-切乔特公式较为完善的计算公式:

$$Q = Kd^a \quad (1-6)$$

式中, Q 、 K 、 d 含义与理查-切乔特公式相同, α 为随矿石类型和粒度而变化的一个系数, 并且 $\alpha < 3$ 。

但是, 他们认为用数学方法难以解决试样质量问题, 而必须用实验方法来确定。而且, 为了简化计算, 长期以来, 国内外工业分析工作者仍广泛采用理查-切乔特公式。

理查-切乔特公式的应用, K 值的确定一般都是用实验的方法。常用求取 K 值的方法有两种: 一是连续缩分法, 另一是预定不同 K 值法。

连续缩分法: 设有需要确定 K 值的铀矿石 480kg, 破碎至 $d \leq 10\text{mm}$, 混匀。然后将此样品连续缩分 8 次, 得到质量不同的 8 组, 即每组质量分别为 240kg、120kg、60kg、30kg、15kg、7.5kg、3.75kg、1.875kg。将每组样品等分成 5~8 份, 分别粉碎至分析方法所需的粒度, 用相同的或等精度的分析方法, 测定每组各份样品中某一元素或几个元素的含量, 并计算每组分析结果的平均相对偏差。根据各组相对偏差的比较, 即可确定该样品破碎到某一粒度时, 缩分后能代表全样的样品最小质量 [如图 1-1(a) 所示], 并进一步计算出 K 值。

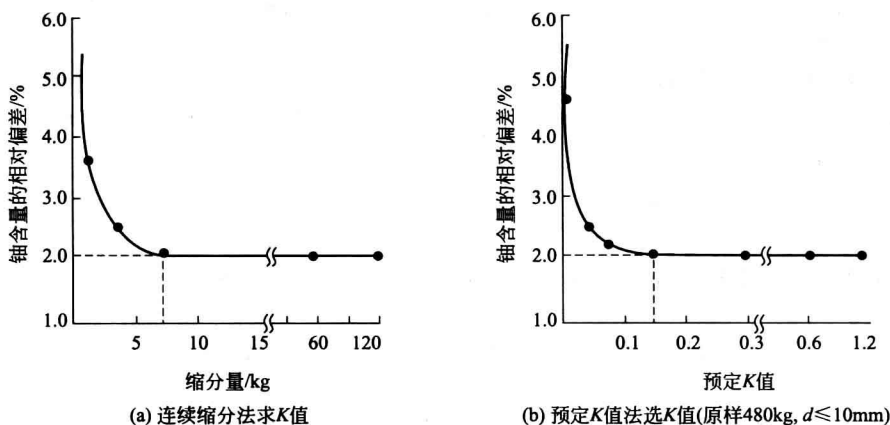


图 1-1 用两种方法求缩分系数

预定不同 K 值法: 将所采具有代表性样品破碎至一定粒度, 分成若干份 (4~8), 然后分别用不同 K 值进行缩分, 制成分析试样, 进行分析, 将分析结果进行对比, 以确定 K 值。如上例 480kg 铀矿石, 破碎到 $d \leq 10\text{mm}$ 。然后, 假定 1.2、0.6、0.3、0.15、0.075、0.0325、0.0163 这些 K 值。将这些 K 值代入理查-切乔特公式, 从 $d \leq 10\text{mm}$ 的原样中分取七组试样, 再将每组试样分成 5~8 份, 分别粉碎后进行分析, 计算每组分析结果的相对偏差, 并作图 1-1(b)。由图 1-1(b) 确定样品的合适 K 值。

图 1-1(a) 表明, 该铀矿石破碎至 $d \leq 10\text{mm}$ 后缩分, 样品的最小质量为 7.5kg, $K = 7.5/10^2 = 0.075$ 。图 1-1(b) 表明, 对于同一矿石, 合适的 K 值为 0.15。从而可知, 对于这一类型样品, 在制样时, 所取的缩分系数应为 0.075~0.15。

求样品缩分系数时需注意两个问题: 一是所用分析方法应是高精度的方法; 二是除分析主要元素之外, 还应选择样品中若干重组分和轻组分进行分析, 并综合考虑其分析结果, 最后确定 K 值。因此, 样品缩分系数的确定是比较繁琐的工作。在实践中, 基层实验室一般都不做求取 K 值的工作, 根据样品的种类和性质, 按上级主管部门规定的 K 值制样。有关部门经实验确定的各类岩石矿物的 K 值见表 1-1。

在近代分析化学中, Ingamells 对取样理论的发展也作出了贡献。他和斯威泽尔一起, 提出了应用“取样常数法”估计最小取样量, 其计算公式为

$$WR^2 = K_s \quad (1-7)$$

式中, W 为当置信度为 68% 时的样品质量; R 为样品间的相对标准偏差, 以 % 计; K_s 。

为 Ingamells 取样常数, 是样品相对标准偏差等于 1% 时的取样量, 并可通过初步测定值来估计 K_s 值。

表 1-1 各类矿石的缩分系数的参考值

矿石种类	K 值	矿石种类	K 值	矿石种类	K 值
铁矿(接触交代沉积)	0.1~0.2	铅矿、钨矿	0.2	镍矿(硅酸盐)	0.1~0.3
铁矿(风化型)	0.2	铝土矿	0.1~0.3	钼矿	0.1~0.5
锰矿	0.1~0.2	脉金($d < 0.5\text{mm}$)	0.2	锑矿、汞矿	0.1~0.2
铜矿	0.1~0.2	脉金($d < 0.6\text{mm}$)	0.4	铀矿	0.5~1.0
铬矿	0.2~0.3	脉金($d > 0.6\text{mm}$)	0.8~1.0	磷灰石	0.1~0.15
铅矿	0.2~0.3	镍矿(硫化物)	0.2~0.5		

三、取样单元

从统计学的观点出发, 为了取得具有代表性的试样, 最重要的是要考虑应选取多少个取样单元, 而不是应取多少质量样品的问题。一般来说, 取样单元数愈多, 即取样份(子样)数多, 取样误差就愈小。但取样单元数多了, 给取样、制样以及测定都可能造成麻烦。因此适当确定取样单元数, 也是取样理论研究的重要问题之一。

取样单元的多少, 主要取决于物料的均匀性和对取样准确度的要求。物料愈不均匀或要求取样误差愈小, 则取样单元数就愈多。对于这方面的研究, 早在 20 世纪 30 年代 T. A. 克拉克就做过不少工作。他指出, 取样的平均误差随取样时份样数的增加而急剧下降, 并提出了矿石物料取样时份样数(即取样单元数)的计算公式:

$$n = \left(\frac{r}{mR} \right)^2 \quad (1-8)$$

式中, n 为取样单元数(份样数); r 为份样的或然误差; R 为总样的或然误差; m 为系数值, 它随取样的可靠程度而变。

取样单元是根据对分析结果的置信水平要求来确定的, 克拉克公式有些不甚明确。后来人们在进一步研究中提出了一些较为完善的公式估计:

$$n = \frac{t^2 S_s^2}{R^2 \bar{X}^2} \quad (1-9)$$

式中, t 为给定置信水平的 Student 值; S_s^2 为采样方差(σ_s^2)的估计值; R 为分析结果的相对标准偏差; $\bar{X}$ 为分析结果的均值。

当试样与总体比较, 试样构成总体的显著部分, 这时需要考虑“有限总体”校正。这时, 取样单元数依据不同情况应有不同估计公式。

① 当 $\bar{X} > \sigma_s^2$, 即分析对象服从正态分布或正二项分布时

$$n = \frac{t^2 S_s^2 N}{R^2 \bar{X}^2 N + t^2 S_s^2} \quad (1-10)$$

式中, N 为总体可分割的样本数。

② 当 $\bar{X} = \sigma_s^2$, 分析对象服从 Poisson 分布时

$$n = \frac{t^2}{R^2 \bar{X}} \quad (1-11)$$

③ 当 $\bar{X} < \sigma_s^2$, 即分析对象服从负二项分布时

$$n = \frac{t^2}{R^2} \left(\frac{1}{\bar{X}} + \frac{1}{K} \right) \quad (1-12)$$

式中, K 为结块指数。

四、取样方式

从统计学上讲, 为了获得具有代表性的样品, 不仅要考虑取样单元, 而且要考虑取样方

式。研究取样方式的目的,是选取尽可能少的试样(样本),而使所获得的结果又能最大程度地反映被研究对象全体(总体)的特征。

取样方式,长期采用随机取样,到20世纪70年代初逐步发展到系统取样、分层取样和第二步取样等规则取样方式。在实际过程中还常将随机取样与规则取样结合起来应用。

随机取样又称概率采样,其基本原理是物料总体中每份被取样的概率应相等。例如,将取样对象的全体划分成不同编号的部分,应用随机数表进行取样,在某些情况下是行之有效而且简单方便的取样方法。

分层取样,即当物料总体中有明显的不同组成时,将物料分成几个层次,按层数大小成比例地取样。分层时,层间物料组成可以有较明显的差别,但层内物料应是均匀的。

系统取样是按已知的变化规律取样。例如,按时间间隔或物料量的间隔取样。

第二步取样是将物料分成几个部分(例如,袋装或桶装的物料就可按袋或桶计),首先用随机取样方式从物料批中取出若干个一次取样单元,然后再分别从各单元中取出几个份样。

因此,一个成功采集的试样(样本),从统计学上应满足下述要求:①样本均值应能提供总体均值的无偏估计,一般来说,随机取样是保证这种无偏性的基本方法;②样本分析结果应能提供总体方差的无偏估计,例如系统取样,应能提供分析对象有关参量随时间的变化等;③在给定的时间和人力消耗下,采样方法应给出尽可能精密的上述估计。将随机取样与规则取样巧妙地结合,能收到良好的效果。例如,把8筒粉末样品每瓶按上、中、下三部分各100层构成,每层样品分装到400小瓶中,则可装成960000小瓶。若随机抽取1%的样本,则需要分析9600瓶。而考虑到8个筒之间的差异要比一筒内差异大;而一筒内的差异是由于粉末状物的密度、粒度不完全一致所造成的,从一筒的上、中、下部位取样,能充分反映筒内的不均匀性。对筒内的每一层来说是均匀的,任取一瓶均可代表本层,而在100层中随机抽5%,这样既充分保证其代表性,还可减少取份样数:

$$5 \times 3 \times 8 = 120$$

即分析120瓶就可以了。

上述各取样方式中,从分析结果的方差出发,取份样数或一次取样单元数的计算公式如下。

(1) 单纯随机取样

$$n = \left(\frac{\sigma_b}{\sigma_s} \right)^2 \quad (1-13)$$

(2) 分层取样

$$n = \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_s} \right)^2 \quad (1-14)$$

(3) 系统取样

$$n = \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_s} \right)^2 \quad (1-15)$$

(4) 第二步取样

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} \times \frac{\sigma_w}{\sigma_b} \quad (1-16)$$

$$m = \frac{M\sigma_b^2 + (M-1)\sigma_w \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}}{(M-1)\sigma_s^2 + \sigma_b^2} \quad (1-17)$$

上述式(1-13)~式(1-17)中, n 为从一批物料中采取的份样数; m 为在第二步取样中第一步取出的一次取样单元数; M 为构成一批的取样单元总数; $\bar{n}$ 为第二步取样中从一次取样单元