



面向21世纪高等学校规划教材（食品工程类）

Mianxiang 21shiji Gaodeng Xuexiao Guihua Jiaocai

分析化学

■ 彭珊珊 夏湘 主编

FENXI HUAXUE



中国计量出版社

CHINA METROLOGY PUBLISHING HOUSE



面向21世纪高等学校规划教材 (食品工程类)

Fenxi Huaxue

分析化学

彭珊珊 主编
夏 湘



中国计量出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/彭珊珊, 夏湘主编. —北京: 中国计量出版社, 2007. 8

面向 21 世纪高等学校规划教材. 食品工程类

ISBN 978-7-5026-2674-7

I. 分… II. ①彭…②夏… III. 分析化学—高等学校—教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 115204 号

内 容 提 要

本书重点介绍分析化学的知识和技能, 是作者结合多年来的教学实践, 并吸取了近年来国内外分析化学教材的许多优点编写而成。该书分分析化学理论和实验两部分, 主要讨论的是分析化学三大分支之一的定量分析化学。通过学习, 使学生对分析化学有一全面系统的了解, 掌握定量分析的基本原理, 树立准确的“量”的概念。同时必须重视实验课程的学习, 加强基本操作的训练, 认真地培养严谨求实的科学态度, 提高分析问题、解决问题的能力。

本书内容翔实、简明扼要, 具有可读性、指导性、实用性强的特点, 可作为高等院校非化学专业教材, 同时也可供从事有关分析化学专业人员参考。

中国计量出版社 出版

地 址 北京和平里西街甲 2 号 (邮编 100013)
电 话 (010) 64275360
网 址 <http://www.zgjl.com.cn>
发 行 新华书店北京发行所
印 刷 北京市媛明印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1 16
印 张 18.5
字 数 440 千字
版 次 2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 1 次印刷
印 数 1--3 000
定 价 32.00 元

如有印装质量问题, 请与本社联系调换
版权所有 侵权必究

编写说明

近年来,随着食品科技的迅速发展和食品新产品的不断推出,人们不仅对各类食品的安全使用问题日益重视,而且对与食品安全相关的各类知识也日益关注。另一方面,为了保障与人民生命和生活息息相关的各类食品的使用安全,政府的相关部门也加大了对食品生产各环节的监管的力度。经过各食品相关主管部门的不懈努力,我国已基本形成并明确了卫生与农业主管部门抓原材料监管、质监部门抓各类食品生产环节的监管、工商部门从事食品成品监管的制度完善的食品监管体系。

目前,食品质量问题已成为全社会关注的焦点。为了适应当前的经济发展,为了从根本上解决与食品质量相关的各类实际问题,需要从最基础的专业教育抓起。这就对我国食品类高校的教育工作提出了更高的要求。

当前,食品行业的快速发展和结构性调整使其对本行业的技术水平、知识结构和人才特点提出了更加具体的要求。因此,为了进一步提高食品专业教材的编写水平,以适应市场对素质全面、适应性强、有创新能力的高技术专门人才的需求,由中国计量出版社牵头组织了西南大学(原西南农业大学)、南京农业大学、山东农业大学、湖南农业大学、四川农业大学、陕西科技大学、吉林农业大学和中国农业大学等59所高校参与食品质量与安全以及食品科学与工程专业高校教材编写与出版工作。此次的教材编写的出版工作旨在为各食品类相关院校在教材建设方面的信息交流搭建一个平台,以促进各院校之间在教学内容方面相互取长补短,从而使该套教材的参编与使用院校的课程设置更趋合理化,最终培养出更加适应当前社会经济发展的应用型人才。为了达到这一要求,我们必须严把教材写作质量关,想方设法使参编教师的丰富教学实践很好地融入教学理论体系之中,从而推出教师好教、学生好用

的优秀教材。为此，我们特别邀请了许多所知名高校及科研机构的专家从事相关教材的审稿工作，从而为我们成功推出该套框架好、内容新、适应面广并且与国际接轨的好教材提供了必要的保障，以此来满足食品专业高等教育的不断发展和当前全社会范围内食品安全体系建设的迫切需要。

本次教材的编写尤其注重了理论体系的前沿性，不仅将食品科技发展的新理论合理融入教材中，而且使读者通过教材的学习可以深入把握国际食品科技发展的全貌，这对我国新世纪应用型人才的培养大有裨益。相信该套教材的推出必将会推动我国食品类高校教材体系建设的逐步完善和不断发展，从而对国家新世纪人才培养战略起到积极的促进作用。

教材编委会

2007年6月

前言

• FOREWORD •

为了适应我国工业迅猛发展的新形势，根据教学和生产的需要，怎样在本课程中形成自己的特色，使学生能够尽快切入实际，这是我们多年教学所探索的，本书就是这方面探索的一个结果。为了更好地体现高等院校学生的教学体系特点，我们在教材中极力贯彻以下几个原则：高等性、创新性、实践性。结合多年来的教学实践的改进和完善，并吸取了近年来国内外分析化学教材的许多优点，我们编著了《分析化学》一书。

全书包括定量分析化学基础理论和实验两部分，供不同专业选用。本教材为适应教学改革的需要，在该教材的编写过程中，力求做到语言简练，文字流畅，概念确切，思路清晰，重点突出，便于阅读；注意理论和实验的紧密配合；考虑到各方面的不同需要，力求深度和广度的适宜；在保持本学科系统性的基础上，删除了一些与普通化学重复的内容，各校可根据课时多少及专业实际需要自行调整。

本书可作为高等院校非化学专业本科生的教材，同时也可作为从事有关分析化学专业人员的参考书。

本书在编写过程中，得到了南昌大学、浙江工业大学、海南大学、山西农业大学、韶关学院、邵阳学院、嘉应学院等许多高等院校和中国农业科学院等各级领导和教师的大力支持、帮助和关心，在此谨致以诚挚的谢意。需要特别说明的是本书在编写过程中，参考或引用了不同专业的专著、研究论文和期刊，因篇幅所限，参考文献不能一一列出，在此谨向各作者表示谢意。

限于我们的编写水平和条件，书中难免有误或不足之处，敬请读者指正。

编者

2007年5月

目 录

• CONTENTS •

第一章 绪论	(1)
第一节 分析化学的任务和作用	(1)
第二节 分析方法的分类	(2)
第三节 分析化学的发展概况	(3)
思考题与习题	(4)
第二章 定量分析的一般步骤	(5)
第一节 试样的采取和制备	(5)
第二节 试样的分解	(8)
第三节 测定方法的选择	(12)
思考题与习题	(13)
第三章 误差及分析数据的处理	(14)
第一节 分析化学中的误差及其产生原因	(14)
第二节 测定值的准确度与精密度	(15)
第三节 随机误差的正态分布	(17)
第四节 分析数据的统计处理	(21)
第五节 有效数字及运算规则	(29)
第六节 回归分析	(31)
第七节 提高分析结果准确度的方法	(33)
思考题与习题	(35)
第四章 滴定分析法概论	(37)
第一节 滴定分析法简介	(37)
第二节 滴定分析对化学反应的要求与滴定方式	(37)
第三节 标准溶液	(38)
第四节 滴定分析法的计算	(41)
思考题与习题	(46)



第五章 酸碱滴定法 (47)

- 第一节 酸碱质子理论 (47)
- 第二节 酸碱平衡体系中各型体的分布系数 (50)
- 第三节 酸碱溶液中氢离子浓度的计算 (53)
- 第四节 酸碱缓冲溶液 (59)
- 第五节 酸碱指示剂 (61)
- 第六节 强酸(碱)和一元弱酸(碱)的滴定 (63)
- 第七节 多元酸碱的滴定 (68)
- 第八节 酸碱滴定法的应用 (70)
- 思考题与习题 (73)

第六章 配位滴定法 (76)

- 第一节 配位剂 (76)
- 第二节 配位平衡 (79)
- 第三节 配位滴定的基本原理 (84)
- 第四节 配位滴定指示剂 (87)
- 第五节 滴定终点误差和准确滴定的条件 (91)
- 第六节 提高配位滴定选择性的方法 (94)
- 第七节 配位滴定的方式和应用 (96)
- 思考题与习题 (98)

第七章 氧化还原滴定法 (100)

- 第一节 氧化还原平衡 (100)
- 第二节 氧化还原反应的速率 (106)
- 第三节 氧化还原滴定曲线 (109)
- 第四节 氧化还原滴定中的指示剂 (114)
- 第五节 氧化还原滴定前的预处理 (116)
- 第六节 常用的氧化还原滴定方法 (118)
- 第七节 氧化还原滴定结果的计算 (125)
- 思考题与习题 (127)

第八章 沉淀滴定法 (129)

- 第一节 概述 (129)
- 第二节 银量法 (129)
- 第三节 沉淀滴定法的应用 (135)
- 思考题与习题 (135)

第九章 重量分析法 (137)

- 思考题与习题 (157)

第十章 吸光光度法	(159)
第一节 物质对光的选择性吸收	(159)
第二节 光的吸收基本定律	(161)
第三节 显色反应及其影响因素	(163)
第四节 吸光光度分析及仪器	(165)
第五节 光度测量误差及测量条件的选择	(169)
第六节 吸光光度法的应用	(171)
思考题与习题	(172)
第十一章 常用的分离和富集方法	(174)
第一节 回收率和分离率	(174)
第二节 沉淀分离法	(175)
第三节 溶剂萃取分离法	(182)
第四节 离子交换分离法	(195)
第五节 纸色谱法	(206)
思考题与习题	(209)
第十二章 分析化学实验	(210)
第一节 分析化学实验的基本知识	(210)
第二节 分析化学实验基本操作及常用度量仪器的使用	(214)
第三节 分析化学实验内容	(234)
附录	(255)
主要参考文献	(282)

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的一个重要分支,它是获取物质化学组成和结构信息的科学。分析化学的任务是确定物质由哪些元素、离子、官能团或化合物所组成(定性分析);测定有关组分的含量(定量分析);确定物质的存在形态(氧化—还原态、配位态、结晶态等)和结构(化学结构、晶体结构、空间分布等)等,以获得物质及其变化的全面信息。

分析化学不仅对化学各学科的发展起着重要的作用,而且在国民经济、国防建设、资源开发等方面都有广泛的应用。在化学领域里,只要涉及物质及其变化的研究,如有机合成、催化机理、溶液理论等,都需要由分析化学的结果加以确证。许多学科,如材料、环境、生命、食品以及空间科学的研究中,分析技术都是不可缺少的手段。近年来出现的两项世界瞩目的尖端课题——高温超导材料及室温核聚变的研究,分析方法的可靠程度和灵敏度,已被公认为是深入探讨其理论基础和解决争端的关键之一。分析化学在工业生产中的重要性主要表现在原料分析、工艺流程的控制和产品质量的检验。产品质量的控制是企业市场竞争中永保活力的基础。在农业方面,分析化学在水土成分的调查,化肥、农药及其残留物和农产品质量检验中占据重要地位;控制和管理生产,保证和监督食品的质量,为食品新资源和新产品的开发、新技术和新工艺的探索等提供可靠的依据。在以生物科学技术和生物工程为基础的“绿色革命”中,分析化学在细胞工程、基因工程、发酵工程和蛋白质工程的研究中发挥着重要的作用。在国防建设中,分析化学在核武器的燃料、武器结构材料、航天材料及环境气氛的研究中都有着广泛的应用。在煤炭、石油、天然气以及矿藏的探测、开采和炼制过程中,更是离不开分析测试。所以人们常常把分析化学比喻为生产、科研中的“眼睛”,它在实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化的进程中有着不可缺少的重要作用。

由此可见,分析化学在为我国实现工业、农业、国防和科学技术现代化的进程中,肩负着极其重要的任务。

随着科学技术的发展,分析化学正处在变革之中,生命科学、环境科学、新材料科学发展的要求,生物学、信息科学、计算机技术的引入,使分析化学已发展成为获取物质尽可能全面的信息,进一步认识自然、改造自然的科学。快速跟踪、无损和在线监测等新的分析方法和技术应运而生。由于计算机科学和仪器自动化的飞速发展,分析化学工作者已不仅仅是分析数据的提供者,而正逐步成为生产和科研中实际问题的解决者。分析化学正处在一个新的发展阶段。

分析化学是化学、化工、生物、农业、食品、林业等多专业的基础课程之一。分析化学与无机化学、有机化学和物理化学一起,构成四门重要的化学基础课。基础分析化学主要内容是定量化学分析。它是一门树立准确“量”的概念的课程,通过本课程的学习,要求学生掌握分析化学的方法及有关基本理论;培养严谨、认真和实事求是的科学作风;正确掌握基础分析化学的基本操作,并初步具有分析问题和解决问题的能力,锻炼创新能力,为后继课



程的学习以及今后从事科学研究和生产工作打下良好的基础,能够更好地解决生产实践和科学研究中的问题。

第二节 分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、测定原理、操作方法和具体要求的不同,分析方法可分许多种类。

一、结构分析、定性分析和定量分析

按分析任务分,分析化学可分为结构分析、定性分析和定量分析等。结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构。定性分析的任务是鉴定物质是由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成的。定量分析的任务则是测定物质中有关组分的含量。定量分析法又包括重量法和滴定法。滴定法(容量法)又包括酸碱滴定法、氧化还原滴定法、络合滴定法和沉淀滴定法四种。

二、无机分析和有机分析

按分析的对象分,分析化学可分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机物,有机分析的对象是有机物,对象不同,要求有所不同。

在无机分析中,由于组成无机物的元素多种多样,因此,通常要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成的,各成分的百分含量是多少,有时也要求测定它们的存在形式(物相分析)。在有机分析中,由于组成有机物的元素虽为数不多,但结构却很复杂,所以不仅要求鉴定组成元素,更重要的是要进行官能团分析和结构分析。

三、化学分析和仪器分析

按测定原理分,分析化学可分为化学分析和仪器分析。

以物质的化学反应为基础使被测成分在溶液中与试剂作用,由生成物的量或消耗试剂的量来确定组分和含量的分析方法称为化学分析法。化学分析历史悠久,是分析化学的基础,所以又称经典分析法,主要有重量分析法和滴定分析法(容量分析法)等。

以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法。由于这类方法都需要利用光电仪器等较特殊的仪器,故一般又称为仪器分析法。物理分析法是通过测定密度、粘度、折光率、旋光度等物质特有的物理性质来求出被测组分含量的方法。如密度法、旋光法等。物理化学分析法是通过测量物质的光学性质、电化学性质等物理化学性质来求出被测组分含量的方法。它包括光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等。仪器分析法具有灵敏、快速、操作简单、易于实现自动化等优点。

化学分析法是农产品检测、食品分析等分析工作的基础。即使是现代的仪器分析,也都是用化学方法对样品进行预处理及制备标准样品,而且仪器分析的原理大多数也是建立在化学分析的基础上的。为检验仪器分析的准确度和精密度,还需用规定的或推荐的化学分析标准方法做对照,以确定两种方法分析结果的符合程度。因此,化学分析法是最基本的、最重要的分析方法。大多数成分的分析都可以靠化学分析方法来完成。

四、常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量及操作方法不同,分析化学可分为常量、半微量和微量分析,见表 1—1 所列。

表 1—1 各种分析方法的试样用量

方法	试样重量	试液体积
常量分析	$>0.1\text{ g}$	$>10\text{ mL}$
半微量分析	$0.01\sim0.1\text{ g}$	$1\sim10\text{ mL}$
微量分析	$10.1\sim10\text{ mg}$	$0.01\sim1\text{ mL}$
超微量分析	$<0.1\text{ mg}$	$<0.01\text{ mL}$

这种分类方法完全是人为的,不同的国家或部门有不同的分类方法。在无机定性化学分析中,一般采用半微量分析方法,而在经典定量化学分析中,一般采用常量分析方法。而常量、半微量和微量分析并不表示它们与被测组分的百分含量之间的关系。通常根据被测组分的百分含量,又粗略地分为常量组分($>1\%$)、微量组分($0.01\sim1\%$)和痕量组分($<0.01\%$)的分析。

五、例行分析和裁判分析

根据分析要求不同,分析化学可分为例行分析和裁判分析。

例行分析又叫常规分析,是指一般化验室日常生产中的分析。裁判分析又称仲裁分析,通常是指不同单位对某一产品的分析结果有争论时,要求某(权威)单位用指定的方法进行准确的分析,以判断原分析结果是否准确。

第三节 分析化学的发展概况

分析化学具有悠久的历史。在科学发展史上,无机定性分析曾一度是化学科学的前沿,它对元素的发现和地质、矿产资源的勘探等起过重要的作用;另一方面,定量分析对于工农业生产的发展,特别是对于许多化学基本定律的确立,做出过巨大的贡献。但是,分析化学发展成为一门独立的学科,则是在 20 世纪初。

分析化学学科发展史上的第一个重要阶段,大约是在 20 世纪最初的二、三十年间。在这一历史发展阶段中,人们借助当时物理化学所取得的成就,例如,物理化学中的溶液平衡理论、动力学理论及实验方法等,深入研究分析化学中的一些最基本的理论问题,如沉淀的生成和共沉淀现象、指示剂作用原理、滴定曲线和终点误差、催化反应和诱导反应、缓冲作用原理等,大大地丰富了分析化学的内容,并使分析化学向前迈进了一大步。

20 世纪 40 年代以后的几十年间,是分析化学学科发展史上的第二个重要阶段。在这一历史发展阶段中,原子能科学技术的发展、半导体技术的兴起,要求分析化学能提供灵敏、准确、快速的分析方法。而其最显著的特点,是各种仪器分析方法和分离技术的广泛应用。在这期间,分析化学在生产实际和科学技术所做的贡献,是前所未有的。

当前分析化学正处在一个新的历史发展阶段中。分析化学发展的方向是向高灵敏度(达



原子级、分子级水平)、高选择性(复杂体系)。快速启动、简便、经济、分析仪器自动数字化和计算机化并向智能化、信息化纵深发展。各类分析方法的联用是分析化学发展的另一热点,特别是分离与检测方法的联用。

现代分析化学发展目标是:高灵敏度或低检测限;更好的选择性或更少的基体干扰;高准确度或高精密度;高分析速度,高自动化程度;更完善的多元素(分析物)同时检测能力;更完善的形态分析;更小的样品用量要求,并且实现微损或无损分析;原位、活体内实时分析;更大的应用范围,如:遥测、极端或特殊环境中的分析;高分辨成像等。总之,就是消耗少量的材料,尽可能缩短分析测定的时间,越少风险和经费开支而获得更多、更有效的化学信息。

计算机与分析仪器联用,极大地提高了分析化学提供信息的功能。同时,分析化学面临着环境科学、材料科学、宇宙科学和其他科学提出的许多新的、更为复杂的任务。例如,在环境、生命科学的研究中,人们不仅要求了解试样中各组分的含量,而且要求了解各组分的价态和存在形式,即要求进行化学状态分析。在材料科学的研究中,人们不仅要求了解材料的化学成分,而且要求了解材料的结构状态,特别是微区结构状态和表面状态等,即要求进行微区分析和表面分析等。总之,当前分析化学所面临的任务是极其艰巨的,而要完成好这些任务,必须进一步提高分析方法的灵敏度、准确度和选择性,发展快速、自动和遥测分析方法,广泛应用电子计算机科学和其他科学的新技术,开展化学状态分析、微区分析和表面分析,充分运用数学和统计学方法来处理分析化学信息,深入开展各种化学分析法、仪器分析法和分离技术的基础理论研究等。可以预计,分析化学在完成这些新任务的过程中,将得到进一步的发展。



思考题与习题

1. 简述分析化学的任务、作用。举例说明分析化学工作的意义。
2. 简述分析方法的分类。
3. 分析化学主要内容是什么?

第二章 定量分析的一般步骤

定量分析的试样种类繁多，成分复杂，来源不一，分析的目的、项目和要求也不尽相同，但是，不论哪种类型试样的分析，试样定量分析一般包括以下几个步骤：取样，制备，试样分解，干扰组分的分离，测定，数据处理及分析结果的表示。

第一节 试样的采取和制备

在分析实践中，常需测定大量物料中某些组分的含量，但是在实际分析时，只能称取几克或更少的试样进行分析。这样少的试样所得的分析结果，要求能反映整批物料的真实情况，分析试样应具有高度的代表性。因此，首先要进行试样的采取和制备。

试样的采取和制备，是指从大批物料中抽取一定数量，并将有代表性的一部分样品作为检验样品（原始试样），然后再制备成供分析用的最终试样（分析试样）。

试样的采取和制备必须保证所取试样具有代表性，即分析试样的组成能代表整批物料的平均组成；并且采样过程中要保持原有的理化指标，防止待测成分逸散或带入杂质。否则，无论分析工作怎样认真、准确，所得结果也毫无实际意义；甚至可能因为提供了无代表性的分析数据，给实际工作造成严重的混乱。因此，采用正确的取样和制备方法是非常重要的。

一、试样的采取和制备方法

试样的采取工作（取样）是分析的首项工作。取样一般可分三步：收集原始试样（粗样）；将每份粗样混合或粉碎、缩分至适合分析所需的数量；制成符合分析用的样品。

根据原始试样的物理性质不同，取样和处理的各步细节会有很大差异。为了保证取样有足够的准确性，又不致花费过多的人力、物力，正确取样应满足以下几个要求。

- (1) 大批试样（总体）中所有组成部分都有同等的被采集的几率；
- (2) 根据给定的准确度，采取有次序的和随机的取样，使取样的费用尽可能低；
- (3) 将 n 个取样单元（如车、船、袋或瓶等容器）的试样彻底混合后，再分成若干份，每份分析一次，这样比采用分别分析几个取样单元的办法更优化。

试样种类繁多，形态各异，试样的性质和均匀程度也各不相同。针对不同的形态和不同种类的物料采用不同的取样方法。

组成比较均匀的物料，包括气体、液体和某些固体。

装在大容器里的液体物料，只要在储槽的不同深度、不同部位取样后混合均匀即可作为分析试样。对于分装在小容器的液体物料，应从每个容器里取样，然后混匀作为分析试样。例如，采取水样时，应根据具体情况，采用不同的方法。当采取水管中或有泵水井中的水样时，取样前需将水龙头或泵打开，先放水 15 min，然后再用干净瓶子收集水样至满瓶即可。当采取池、河中的水样时，可将干净的空瓶盖上塞子，塞上系一根绳，瓶底系一铁铤或石头，沉入离水面在不同深度，然后拉绳拔塞，让水灌满瓶后取出，取几份水样混合后，作为分析试样。



对于气体试样的采取,例如,大气样品的采取,通常选择距地面 50~180 cm 的高度采样,使与人的呼吸空气相同。对于烟道气、废气中某些有毒污染物的分析,可将气体样品采入空瓶或大型注射器中。

在采取液体或气体试样时,必须先把容器及通路洗净,再用要采取的液体或气体冲洗数次或使之干燥,然后取样,以免混入杂质。

固体试样种类繁多,经常遇到的有矿石、合金、食品和盐类等。例如,矿石试样的采取和制备,在取样时要根据堆放情况,从不同的部位和深度选取多个取样点。应取试样的量与矿石的均匀程度、颗粒大小等因素有关。通常试样的采取量可按下面的经验公式(亦称采样公式)计算。

$$Q = kd^a$$

式中: Q ——采取试样的最低重量(kg);

d ——试样中最大颗粒的直径(mm);

k 和 a ——经验常数,可由实验求得,通常 k 值在 0.02~1 之间, a 值在 1.8~2.5 之间。

地质部门规定 a 值为 2,则上式为:

$$Q = kd^2$$

由公式可知,试样的颗粒越大,应采的试样越多。

分析试样制备的方法分为破碎、过筛、混匀和缩分四个步骤。

大块矿样先用压碎机(如颚氏碎样机、球磨机等)破碎成小的颗粒,以便试样能通过要求的标准筛的筛孔(为保证试样的代表性,筛上物不能随便丢弃,必须反复的研磨试样,使所有细粒都能通过筛孔),然后混匀,再进行缩分。缩分的目的是使粉碎后的试样量逐步减少,常用的缩分方法为“四分法”,即将试样粉碎之后混合均匀,堆成锥形,然后略为压平,通过中心分为四等分,把任何相对的两份弃去,其余相对的两份收集在一起混匀,这样试样便缩减了一半,称为缩分一次。每次缩分后的最低重量也应符合采样公式的要求。如果缩分后试样的重量大于按计算公式算得的重量,则可连续进行缩分直至所剩试样稍大于或等于最低重量为止。然后再进行粉碎、过筛、混匀、缩分。不同性质的试样要求磨细的程度不同,一般要求分析试样能过 100~200 目筛。最后制备成 100~300 g 的分析试样,装入瓶中,贴上标签供分析之用。

注意在试样粉碎过程中,要尽量避免由于设备的磨损等原因而混进杂质,并应防止粉末的飞散。

金属或金属制品试样组成比较均匀,因此,对于片状或丝状试样,剪取一部分即可进行分析。但对于钢锭和铸铁,由于表面和内部的凝固时间不同,铁和杂质的凝固温度也不一样,因此,表面和内部的组成是很不均匀的,取样时应先将表面清理,然后用钢钻在不同部位、不同深度钻取碎屑混合均匀,作为分析试样。对于那些极硬的样品如白口铁、硅钢等,无法钻取,可用钢锤砸碎之后,再放入钢钵内捣碎,然后再取其一部分作为分析试样。

常见的粉状或松散物料如盐类、化肥、农药和精矿等,其组成比较均匀,因此,取样点可少些。

若物料是采用输送带运送的,可在带的不同横断面取若干份样品。如是用车或船运的,

可按散装固体随机抽样,再在每车(或船)中的不同部位多点取样,以克服运输过程中的偏析作用。

食品分析常在理化检验前或同时进行感官检验,这时就应在感官检验后再取样进行理化检验。对于组成不均匀的固体食品,例如,肉、鱼、果品、蔬菜等,肉类可根据不同的分析目的和要求而定,有时从不同部位取样,混合后代表该只动物;有时从一只或很多只动物的同一部位取样,混合后代表某一部位的情况。体积较小的果蔬,随机取若干个整体,切碎混匀,缩分到所需数量;体积较大的果蔬,可按成熟度及个体大小的组成比例,选取若干个个体,对每个个体按生长轴纵剖分4份或8份,取对角线2份,切碎混匀,缩分到所需数量。小包装食品,例如,罐头、袋或听装袋奶粉等,这类食品一般按班次或批号连同包装一起采样。如果小包装外还有大包装(如纸箱),可在堆放的不同部位抽取一定量(如 $\sqrt{\text{总件数}/2}$)大包装,打开包装,从每箱中抽以小包装(瓶、袋等),再缩减到所需数量。

罐头按生产班次取样,取样量为 $1/3000$,尾数超过1000罐者,增取1罐,但每班每个品种取样量基数不得少于3罐。某些罐头生产量较大,则以班产量总罐数20 000罐为基数,取样量按 $1/3000$ 。超过20 000罐的罐数,取样量按 $1/10\ 000$,尾数超过1000罐者,增取1罐。个别生产量过小,同品种,同规格罐头可合并班次取样,但并班总罐数不超过5000罐,每生产班次取样量不少于1罐,并班后取样基数不少于3罐。如果按杀菌锅取样,每锅检取1罐,但每批每个品种不得少于3罐。

罐头样品,例如,水果罐头在捣碎前需清除果核;肉禽罐头应预先清除骨头;鱼类罐头要将调味品(如葱、蒜、辣椒等)分出后再进行捣碎。常用捣碎工具有高速组织捣碎机等。

袋、听装袋奶粉按批号采样,自该批产品堆放的不同部位采取总数的1‰,但不得少于2件,尾数超过500件者应加抽一件。

取样的注意事项:一切取样工具,如采样器、容器等都应清洁,不应将任何有害物质带入样品中。保持样品原有微生物状况和理化指标,进行检测之前不得污染,不发生变化。感官性质不相同的样品,不可混在一起,应分别包装,并注明其性质。

制好的试样应放在密封洁净的容器内,分装成两瓶,一瓶作为正样供分析用,另一瓶作为副样备查。盛装样品的器具上要贴上标签,注明样品名称、采样地点、采样日期、样品批号、采样方法、采样数量、采样人及检验项目。

制好的试样,为防止其水分或挥发性成分散失以及其他待测成分含量的变化,一般应尽快分析,以免发生变化。否则也应置于阴暗处妥善保存,避免试样受潮、风干或变质等。易腐败变质的样品应保存在 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 的冰箱里,但保存时间也不宜过长,否则样品容易变质或待测物质分解。特殊情况下,样品中可加入适量的不影响分析结果的防腐剂或稳定剂,或将样品置于冷冻干燥器内进行升华干燥来保存。此外,样品保存环境要清洁干燥,存放的样品要按日期、批号、编号摆放,以便查找。

二、湿存水的处理

一般固体试样往往含有湿存水。湿存水是试样表面及孔隙中吸附的空气中的水分,其含量随样品的粉碎程度和放置时间而改变,因而试样各组分的相对含量也随湿存水的多少而变化。为了便于比较,试样各组分相对含量的高低常用干基表示。干基是不含湿存水的试样的



质量。因此,在进行分析之前,必须先将试样烘干(对于受热易分解的物质采用真空干燥等方法干燥)。湿存水的含量,即可根据烘干前后试样的质量计算。

湿存水的含量也是决定原料的质量或价格的指标之一。

第二节 试样的分解

一般分析工作中,除干法分析(如光谱分析、差热分析等)外,通常采用湿法分析,即先将试样分解制成溶液再进行分析,因此,试样的分解是分析工作的重要步骤之一。它直接关系到待测组分转变为适合的测定形态,也关系到以后的分离和测定。如果分解方法选择不当,就会增加不必要的分离手续,给测定造成困难和增大误差,甚至使测定无法进行。

分解试样时必须注意:分解要完全,待测组分不能损失,避免引入待测组分和干扰成分。

由于试样的性质和分析项目不同,分解方法也不同。

一、无机物的分解

无机物的分解常采用溶解法和熔融法。溶解法是用酸或碱溶液来分解试样,一般称为湿法。熔融法则用固体碱或酸性物质熔融或烧结来分解试样,一般称为干法。此外,还有一些特殊分解法,如热分解法、氧瓶燃烧法、定温灰化法、非水溶剂中金属钠或钾分解法等。

1. 溶解法

溶解法溶解试样常用的溶剂除水以外,还有盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸、氢氟酸、氢氧化钠等。

(1) 盐酸

利用酸中 H^+ 和 Cl^- 的还原性及 Cl^- 与某些金属离子的络合作用,主要用于弱酸盐(如碳酸盐、磷酸盐等)、一些氧化物(如 Fe_2O_3 、 MnO_2 等)、一些硫化物(如 FeS 、 Sb_2S_3 等)及电位次序在氢以前的金属(如 Fe 、 Zn 等)或合金的溶解,还可溶解灼烧过的 Al_2O_3 、 BeO 及某些硅酸盐。

盐酸加 H_2O_2 或 Br_2 等氧化剂,常用来分解铜合金和硫化物矿等,同时还可破坏试样中的有机物,过量的 H_2O_2 和 Br_2 可加热除去。在溶解钢铁时,也常加入少量 HNO_3 以破坏碳化物。

用盐酸分解试样和蒸发其溶液时,必须注意 $Ge(IV)$ 、 $As(III)$ 、 $Sn(IV)$ 、 $Se(IV)$ 、 $Te(IV)$ 和 $Hg(II)$ 等氯化物的挥发损失。

(2) 硝酸

几乎所有的硝酸盐都易溶于水,且硝酸具有强氧化性,除铂、金和某些稀有金属外,浓硝酸能分解几乎所有的金属试样。但铁、铝、铬等在硝酸中由于生成氧化膜而钝化,铋、锡、钨则生成不溶性的酸(偏铋酸、偏锡酸和钨酸),这些金属不宜用硝酸溶解。几乎所有硫化物及其矿石皆可溶于硝酸,但宜在低温下进行,否则将析出硫黄。可用 $HNO_3 + KClO_4$ 或 $HNO_3 + Br_2$ 等混合溶剂使硫氧化成 SO_4^{2-} 。

浓硝酸和浓盐酸 1+3 (体积比) 混合的王水,或 3+1 混合的逆王水,可用来氧化硫和分解黄铁矿及铬-镍合金钢、钨-铁合金、铜合金等。

用硝酸溶解试样后,溶液中往往含有 HNO_2 和氮的低价氧化物,它们常能破坏某些有机