

中等职业教育规划教材

化工分析

第二版

附练习册

郭小容 李乐 主编



化学工业出版社

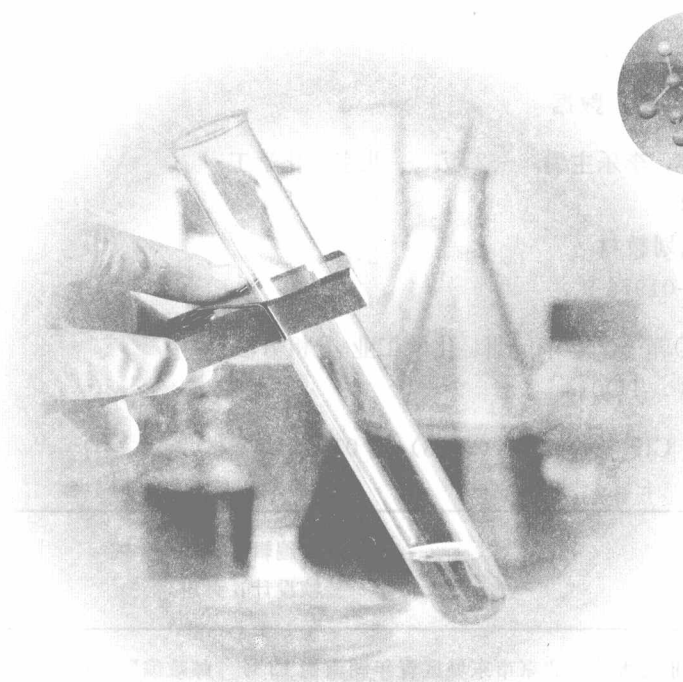
中等职业教育规划教材

化工分析

第二版

● 附练习册 ●

郭小容 李乐 主编



化学工业出版社

北京

责任编辑：刘建群

（责任编辑）刘建群 00.01：付 家

本书是在 1999 年出版的《化工分析》基础上修订而成的。全书采用新的国家标准和行业标准以及法定计量单位。在内容上,删去了一般化工分析教材中的重量分析法,而增加了电位分析法。同时,对新一代分析天平的构造和使用作了较详细的介绍。对应用日益广泛的气相色谱法增加了部分内容。

本书共九章,包括绪论、滴定分析法总论、酸碱滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法、氧化还原滴定法、电位分析法、比色法及分光光度法和气相色谱法等内容。

本书既可作为中等职业学校化工工艺专业的教材,又可供从事分析工作的有关人员参考自学及工人培训使用。

图书在版编目(CIP)数据

化工分析/郭小容,李乐主编. —2 版. —北京:化学工业出版社,2008.2

中等职业教育规划教材

ISBN 978-7-122-01976-9

I. 化… II. ①郭…②李… III. 化学工业-分析方法-专业学校-教材 IV. TQ014

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 010074 号

责任编辑:王文峡

文字编辑:李仙华

责任校对:宋 夏

装帧设计:尹琳琳

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:北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 18 $\frac{3}{4}$ 字数 456 千字 2008 年 3 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:29.00 元(附练习册)

版权所有 违者必究

前 言

本书第一版于1999年11月出版,得到广大师生的认可,实现了多次重印。随着时代的前进,技术的进步,分析检测方法和仪器的不断完善更新以及教学改革的不深入,本书第一版中有些内容和提法等已跟不上时代的脉搏,因此我们对本书做了修订。修订中编者广泛收集了各兄弟学校的改进意见和建议,在基本保持原书结构和框架的基础上,主要对以下内容作了增减。

1. 增加了电子天平的内容,并配置了相关的实验、习题,使学习者掌握目前较先进的、操作既简便又迅速的计量仪器的使用。

2. 增加了弱电解质电离平衡、间接滴定法和沉淀滴定法的内容,使滴定分析内容更加完善。

3. 增加了部分实验,如EDTA、 NH_4SCN 标准溶液的制备、KI含量测定,色谱混合气体分离测定等,使实验内容更加充实,选择面更大。

4. 增加了数显精密酸度计、带液晶显示屏的ZDJ-4A电位滴定仪等的内容,使较现代的、电子自动化的仪器能更多地用于化工分析。

5. 删除了原第七章气体分析的全部内容,对配套练习册的内容也做了相应的增减。

本书由郭小容、李乐修订,张荣主审。在修订过程中得到王波、陈本寿、李布生、欧蜀云、曾祥燕、杨兵等的大力支持协助,在此表示衷心的感谢,同时得到化学工业出版社编辑的指导,在此一并表示衷心的感谢。

本书深度较之第一版有所提升,既可作为中等职业化工工艺及相关专业的分析化学教材,也可用作分析工、操作工的初、中级技术培训用书,还可作为有关工作人员的参考用书。

由于编者水平、时间有限,书中不足之处在所难免,欢迎各位读者指正,谢谢!

编 者

2008年1月

第一版前言

本书根据 1997 年原化学工业部颁发的全国化工技工学校《化工工艺专业教学计划》和 1998 年原化学工业部技工学校教学指导委员会分析专业组制订的《化工分析教学大纲》编写。

针对教学对象和培养目标,以及化工分析课程实践性强的特点,在编写过程中特别注意并力求达到以下几点:①加强针对性,认真精选教材内容,在基本理论部分关注了有关周边学科知识。②全书统一使用国家法定计量单位。③引用最新的国家标准或行业标准,对化工分析的有关概念、术语进行了规范表述。④突出操作技能训练,加强实验,全书设置 27 个实验,实验课时占总课时的 40%,设置的实验大都是化工生产分析中常用的、较简单的、适于课堂教学的分析实验,拟定分析方法时,尽量使用最新国家标准或行业标准。⑤为适应分析自动化技术的高速发展,本书编写了适量的仪器分析内容。

对各章中打有※号的实验,有条件的学校应尽量完成。各学校也可以结合本地区、本企业生产实际选作实验。为了满足教学的需要,按章、节编写了与本书配套的《化工分析练习册》。

本书由重庆化工技工学校郭小容主编和统稿,西南师范大学潘银山副教授主审。全书共十章。第一章由重庆化工技工学校胥朝褪编写,第二、四、五、十章由重庆化工技工学校郭小容编写,第三章由广西石化技工学校黄祖海编写,第六章由重庆化工技工学校王波编写,第七、八章由西安化工医药技工学校郭一明编写,第九章由大连化学集团有限责任公司职工总校潘学军编写。参加本书审稿的有四川泸州火炬化工厂技工学校许廷富,上海吴泾化工总厂技工学校贺葵、上海氯碱总厂技工学校黄志竞参加了教学大纲和编写大纲的编审工作。从大纲到教材的整个编写过程中,化工出版社给予了帮助和指导。此外,在编写中还得到各级领导和兄弟单位的大力支持和帮助,在此一并表示感谢。

本书可供化工技工学校工艺专业教学使用,也可作为化工操作人员及初级分析工的培训教材。同时还可作为从事化工生产、化工分析及化工管理人员的参考书。

由于编者水平有限,经验不足,加之时间仓促,书中难免存在某些缺点和疏漏之处,恳切希望使用本教材的师生及时提出宝贵意见。

全国化工技工学校教学指导委员会

分析专业组

1998 年 12 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 化工分析的任务和作用	1
一、化工分析在化工生产中的任务和作用	1
二、化工工艺操作人员与化工分析	1
第二节 化工分析的方法	2
一、化学分析	2
二、仪器分析	3
第三节 试样的采取、制备和分解	4
一、采样	4
二、试样处理	5
第四节 误差和有效数字	6
一、误差、偏差及公差	6
二、误差的种类、产生原因及减免方法	10
三、有效数字及其运算规则	10
第五节 分析天平	13
一、分析天平的分类	13
二、天平的称量原理	13
三、分析天平的结构和使用方法	14
四、分析天平的使用规则	19
五、电子天平	20
六、试样的称量方法	21
本章提要	22
※实验 1-1 半自动双盘电光天平的使用及直接称样法练习	24
实验 1-2 不等臂单盘电光天平的使用和递减称样法练习	26
实验 1-3 电子天平的使用及称量方法的练习	27
第二章 滴定分析法总论	29
第一节 概述	29
一、滴定分析法基本概念	29
二、滴定分析法的分类	29

三、滴定分析法的特点及其对化学反应的要求	30
第二节 物质的量和等物质的量反应规则	30
一、物质的量 (n)	30
二、物质的量的有关导出量	31
三、等物质的量反应规则	34
第三节 标准溶液和一般溶液	35
一、标准溶液	35
二、一般溶液浓度的表示和配制	37
第四节 滴定方式及分析结果的计算	40
一、直接滴定法	40
二、返滴定法	40
三、置换滴定法	41
四、间接滴定法	41
第五节 滴定分析仪器	42
一、滴定管	42
二、移液管和吸量管	44
三、容量瓶	45
四、玻璃容量仪器的校准	46
本章提要	46
※实验 2-1 滴定分析仪器的洗涤和使用	48
 第三章 酸碱滴定法	51
第一节 概述	51
一、酸碱的定义	51
二、酸碱反应	52
三、弱电解质的电离平衡	52
四、溶液 pH 值的计算	54
第二节 酸碱指示剂	55
一、酸碱指示剂的变色原理	55
二、指示剂的变色范围	56
三、指示剂的用量	57
第三节 酸碱滴定曲线及指示剂的选择	57
一、强碱滴定强酸或强酸滴定强碱	57
二、强碱滴定弱酸或强酸滴定弱碱	60
第四节 酸碱标准溶液的配制和标定	61
一、酸标准溶液的配制和标定	61
二、碱标准溶液的配制和标定	62
第五节 酸碱滴定法的应用	63
一、工业烧碱中 NaOH 和 Na ₂ CO ₃ 含量的测定	63
二、混合碱中总碱量的测定	64

本章提要	65
※实验 3-1 HCl 及 NaOH 标准溶液的配制和标定	66
※实验 3-2 工业硫酸纯度的测定	69
※实验 3-3 冰醋酸 (HAc) 中总酸量的测定	70
实验 3-4 工业烧碱中 NaOH 和 Na_2CO_3 含量的测定	71
实验 3-5 尿素中氮含量的测定	72
实验 3-6 工业甲醛中甲醛及游离酸含量的测定	73
第四章 配位滴定法	76
第一节 概述	76
一、配合物	76
二、配位平衡	76
三、配位滴定法	77
第二节 EDTA 配位滴定法	77
一、乙二胺四乙酸及其二钠盐	78
二、EDTA 与金属离子配位具有的特点	78
三、MY (略去电荷) 配合物的稳定常数	79
四、酸度对 EDTA 配位滴定的影响	79
第三节 金属指示剂	81
一、金属指示剂的作用原理	81
二、金属指示剂必须具备的条件	81
三、常用的金属指示剂	82
第四节 EDTA 配位滴定法的应用	84
一、EDTA 标准溶液的配制	84
二、EDTA 配位滴定法的应用	85
本章提要	86
实验 4-1 EDTA 标准溶液的配制和标定	88
※实验 4-2 工业循环冷却水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量的测定	89
※实验 4-3 镍盐中镍含量的测定	90
第五章 沉淀滴定法	93
第一节 概述	93
一、基本概念	93
二、银量法的分类	93
三、溶度积	94
四、溶度积的应用	94
第二节 莫尔法	95
一、滴定原理	95
二、滴定条件	96
三、应用范围及特点	97

四、 AgNO_3 标准溶液的配制	97
第三节 佛尔哈德法	98
一、直接滴定法	98
二、返滴定法	98
第四节 法扬司法	99
一、吸附指示剂的作用原理	99
二、使用条件	99
三、应用范围	100
本章提要	100
※实验 5-1 工业用水中氯离子含量的测定	102
实验 5-2 硫氰酸铵标准溶液的制备和标定	104
实验 5-3 碘化钠含量测定	105
第六章 氧化还原滴定法	106
第一节 氧化还原滴定法的基本原理	106
一、电极电位	106
二、氧化还原滴定曲线	109
三、氧化还原滴定指示剂	110
第二节 常用的氧化还原滴定法	111
一、高锰酸钾法	111
二、重铬酸钾法	113
三、碘量法	114
四、溴量法	117
本章提要	118
※实验 6-1 高锰酸钾标准溶液的配制和标定	119
※实验 6-2 工业双氧水中 H_2O_2 含量的测定	120
※实验 6-3 重铬酸钾标准溶液的制备及硫酸亚铁铵含量的测定	122
实验 6-4 维生素 C 含量的测定	124
实验 6-5 苯酚含量的测定	125
第七章 电位分析法	127
第一节 概述	127
第二节 电位分析法的基本原理	127
一、基本原理	127
二、参比电极	128
三、指示电极	129
第三节 直接电位法	132
一、电位法测定 pH 值	132
二、离子活度(浓度)的测定	137
三、直接电位法的特点	139

第四节 电位滴定法	139
一、电位滴定的仪器装置	140
二、确定终点的方法	140
三、电位滴定中电极的选择	144
本章提要	145
※实验 7-1 玻璃电极法测定溶液的 pH 值	145
实验 7-2 电位滴定——以 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+}	147
实验 7-3 硝酸银标准溶液的标定	149
 第八章 比色法及分光光度法	 151
第一节 概述	151
一、比色法及分光光度法的特点	151
二、物质对光的吸收	151
第二节 光吸收定律	153
一、朗伯-比耳定律	153
二、偏离朗伯-比耳定律的因素	154
第三节 显色反应	154
一、显色反应	154
二、显色剂	155
三、影响显色反应的因素	156
第四节 比色法和分光光度法及其仪器	157
一、目视比色法	157
二、分光光度法	158
本章提要	163
※实验 8-1 工业废水中挥发酚的测定	164
※实验 8-2 工业纯碱中铁含量的测定	167
实验 8-3 大气中氨含量的测定	168
实验 8-4 大气中氮氧化物含量的测定	170
 第九章 气相色谱法	 173
第一节 概述	173
一、色谱法分类	173
二、气相色谱法中的两相	173
三、气相色谱法分析流程	174
第二节 气相色谱法基本原理和色谱图	174
一、气相色谱法基本原理	174
二、色谱图及其相关术语	175
三、色谱参数	176
第三节 气相色谱仪	176
一、气相色谱仪的基本结构	177

二、气相色谱仪的使用规则.....	180
三、使用高压气瓶的注意事项.....	180
第四节 气相色谱法的定性和定量分析.....	181
一、定性分析.....	181
二、定量分析.....	181
本章提要.....	184
※实验 9-1 载气流速的测量和校正	185
※实验 9-2 乙醇中少量水分的测定	187
实验 9-3 苯、甲苯、乙苯混合物的分析	188
实验 9-4 利用气-固色谱法分析 O ₂ 、N ₂ 、CO 及 CH ₄ 混合气体	190
附录.....	192
表 1 元素相对原子质量	192
表 2 强酸、强碱、氨溶液的质量分数 (w) 与密度 (ρ) 及物质的量浓度 (c) 的 关系	192
表 3 化合物的相对分子质量	194
表 4 标准电极电位	196
表 5 EDTA 螯合物的 $\lg K_{\text{稳}}$	199
表 6 难溶化合物的溶度积	200
表 7 热导、氢焰相对质量校正因子	201
表 8 常用试剂的配制	202
参考文献.....	204

第一章 绪 论

科学技术是第一生产力。化工分析是科学技术庞大体系中的一部分，也是一种重要的生产力。化工分析对科学技术和经济的发展，对人民生活水平的提高均起着重要作用。

第一节 化工分析的任务和作用

一、化工分析在化工生产中的任务和作用

分析化学主要研究测定物质化学组成的方法和相关理论。测定物质化学组成的分析包括两个方面：一是检测物质中元素、原子团或最简单的化合物等成分而进行的分析，叫定性分析；一是测定物质中各组分的相对含量而进行的分析，叫定量分析。分析化学的应用涉及到国民经济、国防、科研的各个部门，十分重要，因此，被喻为科学研究的“尖兵”和生产的“眼睛”。

把分析化学的基本原理和方法用于解决化工生产中实际分析任务而形成的学科，叫化工分析。化工分析的主要任务是对化工生产中的原料、中间产物、产品以及辅助材料、副产品、燃料、工业用水、“三废”等进行定量分析。由于上述物质在化工生产中都是已知的，所以在化工分析中一般不对其进行定性分析。化工分析的任务可分为以下几方面。

(1) 对原材料进行有效成分含量的分析，评定其质量，以便合理使用，减少次品和废品。

(2) 对生产过程进行中间控制分析，判定生产过程的优劣，以便及时调整工艺条件，确保产品的质量。

(3) 对产品进行质量分析，检查是否达到国家、行业或企业规定的质量标准。

(4) 对燃料进行热值分析，使之能合理利用，以降低成本。

(5) 对工业用水进行水质分析，判定水质是否符合国家规定的标准，以便正确使用。

(6) 对“三废”（废渣、废水、废气）进行成分及其含量分析，判定是否符合国家规定的排放标准，以达治理“三废”并合理回收利用的目的。

由此可见，化工分析在化工生产中具有十分重要的作用。

二、化工工艺操作人员与化工分析

化工工艺专业培养化工生产的操作人员。化工生产经历原料、中间产品、产品几个阶段，整个过程中，物料的组成经常发生变化。化工生产中操作人员的主要职责或任务，就是要通过调节仪器仪表以控制生产过程在设计规定的工艺条件下正常进行，使物料的组成满足设计的要求朝合格产品的方向转化。如何确定生产过程中各个时段或每个部位物料的组成

呢？这就必须通过化工分析，把分析结果输入控制仪表或计算机，即可对生产过程进行控制。由此可见，化工生产和化工分析密不可分，即化工分析对化工生产过程起着监督控制作用。

化工生产过程中的这种化工分析，通常叫做控制分析。现在许多化工厂，其生产操作岗位的控制分析由化工工艺操作人员一并负责，这对及时调整工艺条件，保证生产正常进行很有好处。为此，国家颁布的《工人技术等级标准》对化工操作工的化工分析知识和技能作了明确的要求。鉴于上述原因，化工工艺操作人员必须学好化工分析的基本知识和基本技能，以适应就业和生产的需要。

要学好化工分析，必须首先学好有关的基本概念、基本理论和基本知识，因为这些概念、理论和知识是学习各种分析方法的智力基础；必须正确识别各类分析仪器、设备和药品，并掌握其用途和正确使用方法，因为这些仪器、药品、设备是化工分析的物质基础；必须学会各种分析方法的原理、操作技能和结果处理，这是化工分析的核心；必须有正确的学习态度和严谨的作风，因为态度和作风是学好化工分析的动力和保证；必须有正确的学习方法，善于动脑，勤于动手，善于观察，勤于总结，因为学习方法是学好化工分析的重要条件。总之，化工分析是一门智力和技能并重的学科，只要有认真的态度、正确的方法，就一定能够学好它。

第二节 化工分析的方法

化工分析的方法有很多种，按照分析测定的原理和使用仪器的不同可分为两大类，即化学分析和仪器分析。

一、化学分析

对物质的化学组成进行以化学反应为基础的定性或定量的分析方法，叫化学分析。化学分析是化工分析的基础。

根据化学反应类型和操作方法的的不同，化学分析又分为下列三类。

1. 称量分析法（重量分析法）

是通过称量操作，测定试样中待测组分的质量，以确定其含量的一种分析方法。称量分析中，一般先将被测组分转化为一定形式的可称量的化合物从试样中分离出来，然后用称量的方法测定该化合物的质量，计算出被测组分的含量。

按照被测组分与试样中其他组分分离方法的不同，称量分析又可分为气化法、沉淀法等。称量分析法准确度高，但操作繁琐，耗时较长，目前使用较少，本书不作介绍。

2. 滴定分析法

通过滴定操作，根据所需滴定剂的体积和浓度，确定试样中待测组分含量的一种分析方法。滴定分析中，一般是将一种已知准确浓度的滴定剂溶液（即标准溶液），滴加到一定量的被测物溶液中，至二者刚好反应完全（通过所加指示剂的颜色变化来确定），再根据标准溶液所消耗的体积和浓度，计算被测组分的含量。滴定分析法设备操作简便，耗时少，准确度较高，因此在生产、科研中被广泛应用。

根据滴定分析的化学反应类型，可将滴定分析法分为四类：酸碱滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法。

（1）酸碱滴定法 利用酸碱之间质子传递反应进行的滴定。

(2) 氧化还原滴定法 利用氧化还原反应进行的滴定。根据使用的标准溶液的不同,氧化还原滴定法又可分为高锰酸钾法(利用高锰酸盐标准溶液进行的滴定)、重铬酸钾法(利用重铬酸盐标准溶液的氧化作用进行的滴定)、碘量法(利用碘的氧化作用或碘离子的还原作用进行的滴定。一般使用硫代硫酸钠标准溶液进行滴定)、溴量法(利用溴酸盐标准溶液进行的滴定)、铈量法(利用硫酸铈标准溶液进行的滴定)等。

(3) 沉淀滴定法 利用沉淀的产生或消失进行的滴定。其中银量法应用较多。根据确定终点所用的指示剂不同,银量法又分为莫尔法、佛尔哈德法和法扬司法。

(4) 配位滴定法 利用配合物的形成及解离反应进行的滴定(配合物也称络合物)。

3. 气体分析法

以气体物质为分析对象的分析。一般是通过测定化学反应中所生成气体的体积或气体与吸收剂反应生成的物质的质量,以确定试样中待测组分的含量。

二、仪器分析

使用光、电、电磁、热、放射能等测量仪器进行的分析方法,叫仪器分析。

仪器分析是以物质的物理化学性质为基础并借助特殊的仪器测定试样中待测组分含量的方法。根据测定原理和测定仪器的不同,仪器分析又可分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法、X射线分析法、放射化学分析法和核磁共振波谱分析法等,现择要介绍如下。

1. 光学分析法

根据物质的光学性质,使用光学测量仪器进行的分析。光学分析法又分为紫外分光光度法、红外分光光度法、原子吸收分光光度法、发射光谱分析法、荧光分析法和比色法及分光光度法等。

2. 电化学分析法

根据物质的电学或电化学性质,使用电学测量仪器进行的分析。电化学分析法又分为电位法、电导法、电解法、极谱法和库仑分析法等。

3. 色谱分析法

利用试样中各组分在固定相和流动相中不断地分配、吸附和脱附或由两相中其他作用力的差异,而使组分得到分离的方法。色谱法是将物质中的各组分进行分离,然后再用各种检测器测定各组分的含量。在色谱法中,根据流动相性质的不同,又分为气相色谱法、高效液相色谱法、超临界流体色谱法以及薄层色谱法和纸色谱法等。

4. 质谱分析法

是通过将样品离子质量和强度的测定,来进行成分和结构分析的一种分析方法。它是使试样电离后,形成不同质荷比的离子,根据这些离子的质量数和相对丰度分析试样的方法。这里所说的质荷比系指离子的质量与离子所带的电荷数之比。

化学分析和仪器分析是化工分析中的两大重要分析方法,它们各有优缺点,并且相辅相成。仪器分析速度快、灵敏度高,能测出含量极低的物质的含量,特别适用于微量或痕量成分的分析以及生产过程的控制分析,是化工分析的发展方向。而化学分析则因历史悠久,使用较仪器设备简单,对含量较高物质的测定准确度高,同时在仪器分析中关于方法准确性的校验以及试样的处理等都需要用到它,故仍然被生产、科研等领域广泛采用,起着基础性的作用。但化学分析一般耗时长,对微量物质的分析准确度较差,所以在部分领域也被仪器分析所取代。

第三节 试样的采取、制备和分解

化工分析的过程，一般包括采样、试样处理、测定和结果计算四大部分。

一、采样

1. 采样和试样

采样，就是从总体中取出有代表性的试样的操作。这是化工分析重要而关键的步骤。

试样，是指用于进行分析以便提供能代表该总体特征量值的少量物质。

试样只有代表它所从属的总体的特征量值，才可能使分析结果准确、有效。因此，采样的基本原则是样品具有充分的代表性。

化工分析的物料是多种多样的。按物质在常温下的状态分有固体、液体和气体之别；按物料中各组分的分布情况有均匀物料和非均匀物料之分。气体、液体和其他均匀物料的取样过程比较简单，只要取样容器干净，并且经过样品物料气体或液体置换即可达到取样要求。而非均匀性的固体物料，要使从其中取出的试样具有代表性，则是比较困难的。

2. 固体试样的采取

在固体物料中，如系均匀的化工产品、金属等，其试样的采取过程比较简单，只要取其中一部分即可。一般是取物料内部的试样而不取物料表面的试样。但对大多数固体物料而言，其颗粒大小和组成都不均匀，要从中取出有代表性的试样就必须按一定的方法和步骤进行。

固体试样采取的第一步是采取大量的“粗样”。粗样是不均匀的，但要求它必须能代表物料总体的组成。粗样量的多少由粗样颗粒的大小和均匀性而定。

采“粗样”时，如果物料是在传送带或其他器械上有规律地移动，则可以在一个固定的位置上，每隔一定的时间取一定量的试样，然后加以混合即可；如果物料是堆放着的，则应从不同的部位和不同的深度各取一定量的试样，然后加以混合。

用上面的方法采取的“粗样”，可以代表物料总体的平均组成。但在测定这个平均组成时，不能对“粗样”的全量进行分析，而只能分析其中的一部分。要使分析的这一部分样品能准确地代表“粗样”，进而代表原始物质的平均组成，就必须要对“粗样”按下述过程进行进一步处理：破碎→过筛→混合→缩分。经过这个处理过程后，即得到分析试样。

在粗样的破碎过程中，应避免混入杂质。过筛时，不能把未通过筛孔的粗颗粒弃去，而应把它们磨细后再全部通过筛孔，这样做的目的是为了保证最后所得的分析试样能代表原始物料的平均组成。经过几次过筛后，再把几次过筛的样品混合，然后进行缩分。

缩分，是把经过破碎、过筛、混合的样品，按照科学的方法缩减成满足分析要求的最小量的方法（或过程）。固体物料的缩分一般用“四分法”。

“四分法”是指从总体中取得试样后，采用圆锥四等分，任意取对角二份试样，弃去剩余部分，以缩减试样量的操作。具体操作时将试样堆成锥形，然后将它压平成圆台形，再通过中心按正“+”字形切分成四等分，把任意的两对角部分去掉而将剩下的另两对角部分收集混匀，这个过程如图 1-1 所示。经过这样处理一次，试样量缩减一半，再按这样的方法处理一次，试样量再缩减

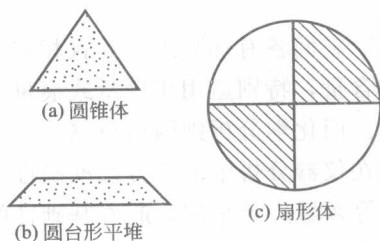


图 1-1 四分法缩分示意图

一半。这个过程一直重复到所得试样量满足分析测定的需要量为止。

二、试样处理

试样处理是指采取分析试样后到对分析试样进行分析测定之前的这一阶段对分析试样的处理过程。最主要的是指对分析试样的分解。

1. 试样分解的一般原则

- (1) 试样必须完全分解。
- (2) 试样分解时, 不应使待测组分挥发损失。
- (3) 试样分解时, 不得引入被测组分和对测定有干扰的物质。

在选择分解试样的方法时, 必须严格遵守上述三条原则。

2. 试样分解的方法

试样分解的方法视试样的性质不同而不同, 常用的有两大类, 即溶解法和熔融法。

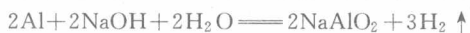
(1) 溶解法——将试样溶解在一定的溶剂中形成溶液的试样分解方法。

在溶解法中, 常用的溶剂为水、酸、碱和有机溶剂。

① 用水作溶剂的试样分解法叫水溶法。水溶法一般只能溶解可溶性的盐类和部分有机物试样。由于水最易纯制, 同时不会在溶解时引进被测组分和干扰物质, 所以凡能溶于水的试样都尽可能用水作溶剂。为防止某些盐中的金属阳离子在遇水时发生水解而产生沉淀, 故在溶解这些试样时常在水溶液中加入少量酸。

② 用酸作溶剂的试样分解方法叫酸溶法。它是利用酸的酸性、氧化性(或还原性)和配合性使试样中的被测组分进入溶液中, 然后进行分析。常作溶剂的酸有盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、氢氟酸、高氯酸以及它们的混合酸。各种纯金属及合金(包括钢铁), 氧化物类矿物, 磷酸盐类矿物, 部分硫化物类矿物以及碳酸盐类矿物等试样, 可用酸溶法进行溶解。

③ 用碱作溶剂的试样分解方法叫碱溶法。常用作溶剂的碱是 20%~30% 的 NaOH 溶液。用碱溶法可以分解 Al、Zn、Sn、Pb 等金属以及它们的合金试样。碱溶法分解 Al、Zn 等试样的原理如下:



碱溶法必须在 Ag、Pt 或聚四氟乙烯容器中进行, 而不能在玻璃或陶瓷容器中进行, 这是因为玻璃、陶瓷会和 NaOH 溶液起反应, 使溶液组成发生变化, 影响分析过程和结果。

④ 用有机溶剂分解试样。这类方法适用于有机试样的分解。关于物质的溶解, 有一个经验规律, 叫“相似相溶”, 即结构(或性质)相似的物质容易相互溶解, 如极性有机溶剂易溶解极性有机化合物; 非极性有机溶剂易溶解非极性有机化合物。

另外, 有的有机溶剂呈酸性或碱性, 则这些有机溶剂可以相异互溶, 即酸性有机溶剂易溶解碱性有机物, 而碱性有机溶剂则易溶解酸性有机物。

常用的有机溶剂有醇类、酮类、芳香烃、卤代烃等有机物。

用溶解法分解试样时操作比较简单, 速度较快, 所以在分析化学中被广泛采用。但当试样不能被各种溶剂溶解或溶解不完全时, 就只能采取熔融法或烧结法对试样进行分解。

(2) 熔融法——将固体试样与固体熔剂混合, 在高温下进行复分解反应, 使试样中的全部组分转化为易溶于水或酸的化合物(如钠盐、钾盐、硫酸盐及氯化物等)的试样分解方法。熔融法中所用的熔剂分酸性熔剂和碱性熔剂两大类, 为此, 熔融法也分为酸熔法和碱熔法两大类。

① 酸熔法 用酸性熔剂分解试样的方法。酸熔法主要用于分解碱性氧化物及中性氧化物类试样。酸熔法中所用的酸性熔剂主要有 KHSO_4 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (焦硫酸钾), 二者的作用相同, 它们分解到最后都是生成 SO_3 , 反应如下:



SO_3 再和碱性氧化物及中性氧化物类试样反应, 生成可溶性硫酸盐。例如用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 分解 TiO_2 , 反应如下:



对生成的可溶性硫酸盐进行分析, 即可测得试样中被测组分的含量。

用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 作熔剂分解样品时, 熔融温度不宜太高, 时间也不宜太长, 否则生成的硫酸盐会分解成难溶性氧化物以及 SO_3 而大量挥发。

酸熔法常应用于分解 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_3O_4 、 TiO_2 等氧化物类矿物以及中性、碱性耐火材料。

② 碱熔法 用碱性熔剂分解试样的方法。碱熔法主要用来分解酸性氧化物、酸性炉渣以及酸不溶残渣等试样。碱熔法中所用的碱性熔剂主要有 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 KOH 、 NaOH 、 Na_2O_2 和它们的混合物。

K_2CO_3 和 Na_2CO_3 多用于硅酸盐、硫酸盐等的分解。在具体操作时, 常把 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 混合使用, 这样可使熔融的温度降低到 700°C 左右。 KOH 和 NaOH 是纯碱性的低熔点熔剂, 主要用于铝土矿、硅酸盐类矿物的分解。

Na_2O_2 是具有强氧化性、强腐蚀性的碱性熔剂, 主要用于分解铬铁、硅铁等合金以及含 As、Sb、Cr、Mo、Sn 的矿石等难溶物质。在使用时, 不能有有机物存在, 否则会产生爆炸。

混合熔剂是半熔法 (或烧结法) 中所用的熔剂。半熔法是把试样和熔剂混合, 在低于熔点的温度下, 小心加热至熔结 (半熔物缩结成整块) 而未全熔的熔融法。常用的半熔混合熔剂有以下几种:



(1 份) (2 份)



(2 份) (3 份)



(1 份) (3 份)

这种方法的优点是熔融的温度低, 不易损坏熔融的容器——坩埚, 但反应时间较长。此法主要用于矿石的分解和煤的全硫分析。在使用不同的熔剂时, 要选择使用不同材质的坩埚。

熔融法的分解能力比溶解法强得多, 但由于需使用大量熔剂, 所以熔剂本身的离子和杂质就易带入试液中, 再加上对坩埚的腐蚀, 都会使试液受到污染。因此, 一般情况不使用熔融法, 而只有当溶解法无能为力时才使用。

第四节 误差和有效数字

分析测定的结果都是用数据表示的, 但是由于种种原因, 表示测定结果的数据和客观的真值之间都有一定的差距, 即二者之间存在误差。为了对测得值相对于真实值作出相对准确的估计, 就必须对分析测定出的数据进行处理。

一、误差、偏差及公差

1. 分析结果的准确度与误差