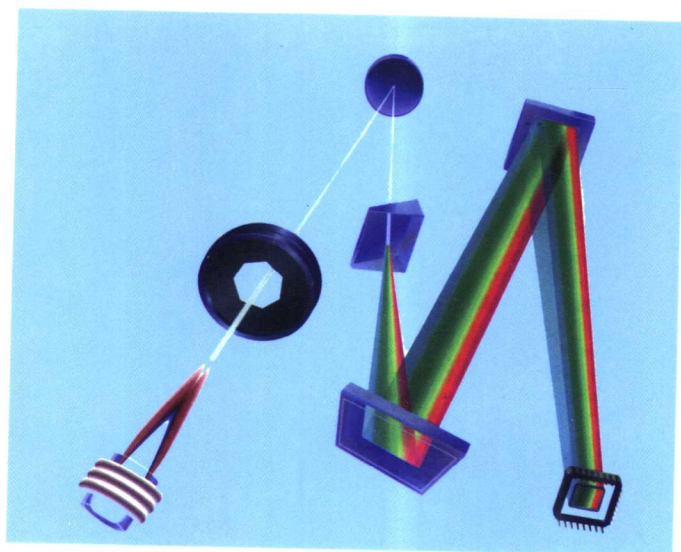
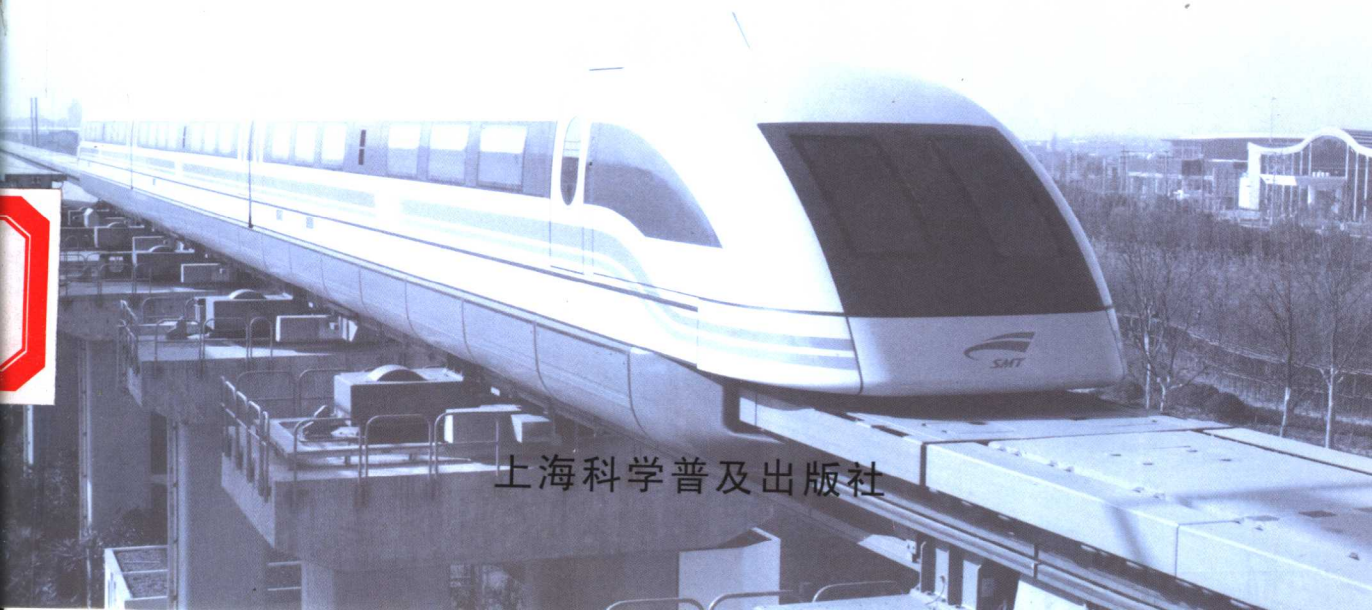


机械工业理化检验人员培训教材



化学分析

机械工业理化检验人员技术培训和资格鉴定委员会 编



上海科学普及出版社

机械工业理化检验人员培训教材

化 学 分 析

机械工业理化检验人员技术培训和资格鉴定委员会 编

上海科学普及出版社

内 容 提 要

机械工业理化检验人员培训教材《化学分析》卷是在 1989 年原机械电子工业部理化检验人员资格培训教材《化学分析》(一、二级人员教材)的基础上编写而成的。按照权威性、先进性和实用性的原则,将原一、二级教材合并为一卷,内容及篇幅均有很大的变动和增删,使之理论知识与操作技能并重,重点更加突出,特色更加鲜明。书中的分析实例以现行国家标准和行业内广泛认同的可靠方法为基础,对方法原理仅作扼要介绍,而对分析步骤、操作要点和注意事项尽可能予以详尽叙述。本书还对一些新的分析技术、标准分析方法和标准物质以及不确定度等内容也作了更详细的介绍。

本书共分六章:化学分析基础知识;化学分析基本方法;金属元素的分析;非金属元素的分析;原子光谱分析方法简介;标准分析方法、标准物质及分析数据的处理。

本书主要供机械工业一、二级理化检验人员《化学分析》课程资格培训使用,也可作为三级化学分析人员的基础参考书,同时也可供冶金、有色金属、航天、航空、兵器等行业从事材料分析的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学分析/机械工业理化检验人员技术培训和资格鉴定委员会编. —上海:
上海科学普及出版社, 2003. 5
机械工业理化检验人员培训教材
ISBN 7-5427-2372-3
I. 化... II. 机... III. 金属分析: 化学分析—技术培训—教材 IV. TG115.3
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 012902 号

机械工业理化检验人员培训教材

化 学 分 析

机械工业理化检验人员技术培训和资格鉴定委员会 编

上海科学普及出版社出版发行

(上海中山北路 832 号 邮政编码 200070)

各地新华书店经销 上海新文印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 23.25 字数 561000

2003 年 5 月第 1 版 2003 年 5 月第 1 次印刷

印数 1—5300

ISBN 7-5427-2372-3/TH·16 定价: 58.00 元

本书如有缺页、错装或损坏等严重质量问题
请向出版社联系调换

机械工业理化检验人员培训教材

编辑委员会名单

主任委员: 杨学桐 (中国机械工业联合会)

副主任委员: 贺大钝 (上海材料研究所)

阎育镇 (中国机械工业联合会)

房士义 (山东省机械工业办公室)

委 员: 鄢国强 (上海材料研究所)

王 滨 (上海材料研究所)

马冲先 (上海材料研究所)

蔡宏伟 (上海材料研究所)

陈世朴 (上海交通大学)

马宝钿 (西安交通大学)

云大泰 (天津市检测技术研究所)

刘世良 (一汽集团公司工艺处)

杨明宪 (四川省机械工业理化计量中心)

王承忠 (上海钢铁研究所)

张 乔 (沈阳铸造研究所)

编审人员名单

总 主 编: 鄢国强 (上海材料研究所教授级高级工程师)

《力学性能试验》

卷 主 编: 王 滨 (上海材料研究所教授级高级工程师)

编 写: 陈运远 (上海材料研究所教授级高级工程师)

凌树森 (上海材料研究所教授级高级工程师)

奚建法 (上海材料研究所工程师)
李振厦 (上海材料研究所教授级高级工程师)
王承忠 (上海钢铁研究所教授级高级工程师)
凌霄 (上海材料研究所高级工程师)
丁富连 (宝钢股份有限公司技术中心高级工程师)
李嘉清 (上海材料研究所高级工程师)
何伟康 (上海汽轮机有限公司高级工程师)

卷 主 审: 凌树森 (上海材料研究所教授级高级工程师)
陈运远 (上海材料研究所教授级高级工程师)

《金 相 检 验》

卷 主 编: 蔡宏伟 (上海材料研究所高级工程师)
编 写: 曾振鹏 (上海交通大学教授)
李 晋 (上海材料研究所教授级高级工程师)
强明道 (上海材料研究所高级工程师)
龚应时 (上海材料研究所高级工程师)
张静江 (上海汽车工业质量检测研究所高级工程师)
陆 慧 (上海材料研究所助理工程师)
袁家栋 (上海工具厂高级工程师)
杨 力 (上海材料研究所高级工程师)

卷 主 审: 唐汝均 (上海材料研究所教授级高级工程师)

《化 学 分 析》

卷 主 编: 马冲先 (上海材料研究所教授级高级工程师)
编 写: 胡晓燕 (北京钢铁研究总院教授级高级工程师)
戴亚明 (上海材料研究所高级工程师)
葛 皓 (杭州制氧机研究所高级工程师)
张宏鹤 (上海材料研究所工程师)
陶美娟 (上海材料研究所工程师)
刘 瑾 (上海材料研究所工程师)

卷 主 审: 吴 诚 (上海材料研究所教授级高级工程师)

前 言

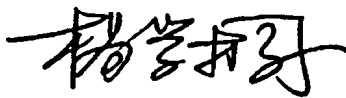
《机械工业理化检验人员培训教材》经编委会和编审组全体人员的努力,经过多位专家、作者的辛勤工作,现和广大理化检验人员见面了。

理化检验工作是一项理论和实践性都很强的工作,对于提高机械工业产品的内在质量和企业竞争力,对于开拓市场和提高用户满意度都是十分重要的,而切实提高机械工业理化检验人员的理论水平、业务素质及实际操作能力是当前机械工业理化检验工作的重要环节和基础工作。

机械工业理化检验工作有着非常良好的专业基础和规范性的科学程序,曾为机械工业的发展做出了重要的贡献。近年来,随着机械工业的发展和信息技术在机械工业的广泛应用,新技术、新材料、新仪器、新理论都不断对机械工业理化检验工作提出了新要求,而由于种种原因,机械工业理化检验工作没有得到应有的发展,理化检验人员也没有得到相应的重视和培养,这种局面必须得到改善。

这套教材就是为了在加强机械工业理化检验人员培训过程中,根据现行标准和技术要求精心编写的,作者皆为长期从事该项工作的专家,因此,这套教材具有先进性、实用性、科学性和权威性。

机械工业理化检验工作一贯得到质检总局有关司局领导的支持和帮助,得到上海材料研究所等单位的支持和协助,对此,一并表示感谢。



2003 年 2 月

目 录

第一章 化学分析基础知识	1	二、重量分析法的操作	34
第一节 试样的采取、制备与分解	1	三、分析实例	41
一、试样的采取	1	思考题	42
二、制备分析试样的一般规则与 注意事项	4	第二节 滴定分析法	43
三、试样的分解	4	一、滴定分析法的基本原理	43
思考题	7	二、滴定分析法的计算	46
第二节 分析天平	8	三、滴定分析法的应用	47
一、分析天平的分类和结构原理	8	思考题	85
二、天平的正确使用和维护	10	第三节 分光光度法	85
三、砝码的使用和保养	11	一、概述	85
四、试样的称量方法和称量误差	11	二、分光光度法的基本原理	87
思考题	12	三、显色反应及其影响因素	92
第三节 pH 计	12	四、示差分光光度法	103
一、pH 计的基本原理和结构	12	五、双波长分光光度法	106
二、pH 计的使用与维护	14	六、分光光度计	109
思考题	14	思考题	114
第四节 实验器皿	14	参考文献	115
一、玻璃容量器皿	14	第三章 金属元素的分析	116
二、非玻璃器皿	20	第一节 铝的测定	116
思考题	22	一、概述	116
第五节 试剂、分析用水及溶液浓度	22	二、溶样和分离技术	116
一、分析用试剂	22	三、分析方法	117
二、分析用水	24	四、分析实例	119
三、溶液浓度的表示方法	25	思考题	122
思考题	26	第二节 铁的测定	123
第六节 化验室安全知识和废水处理	26	一、概述	123
一、概述	26	二、溶样和分离技术	123
二、化验室安全知识及三废处理	26	三、分析方法	124
三、常见的化学毒物及中毒预防和 急救	29	四、分析实例	127
四、化验室废水处理	31	思考题	130
思考题	32	第三节 镁的测定	130
参考文献	32	一、概述	130
第二章 化学分析基本方法	33	二、分离技术	130
第一节 重量分析法	33	三、分析方法	131
一、重量分析法的基本原理	33	四、分析实例	134
		思考题	136
		第四节 锡的测定	136

一、概述	136	二、溶样和分离技术	186
二、溶样和分离技术	137	三、分析方法	187
三、分析方法	138	四、分析实例	189
四、分析实例	141	思考题	194
思考题	143	第十二节 钒的测定	194
第五节 铜的测定	143	一、概述	194
一、概述	143	二、溶样和分离技术	194
二、溶样和分离技术	143	三、分析方法	195
三、分析方法	144	四、分析实例	197
四、分析实例	147	思考题	201
思考题	151	第十三节 钴的测定	201
第六节 铅的测定	151	一、概述	201
一、概述	151	二、溶样和分离技术	201
二、溶样和分离技术	152	三、分析方法	203
三、分析方法	152	四、分析实例	206
四、分析实例	156	思考题	208
思考题	159	第十四节 钼的测定	208
第七节 锌的测定	159	一、概述	208
一、概述	159	二、溶样和分离技术	208
二、溶样和分离技术	159	三、分析方法	210
三、分析方法	161	四、分析实例	214
四、分析实例	163	思考题	217
思考题	166	第十五节 钨的测定	217
第八节 锰的测定	166	一、概述	217
一、概述	166	二、溶样和分离技术	217
二、溶样和分离技术	167	三、分析方法	218
三、分析方法	167	四、分析实例	223
四、分析实例	169	思考题	225
思考题	172	第十六节 铌的测定	226
第九节 镍的测定	172	一、概述	226
一、概述	172	二、溶样和分离技术	226
二、溶样和分离技术	172	三、分析方法	227
三、分析方法	173	四、分析实例	230
四、分析实例	175	思考题	232
思考题	179	第十七节 铍的测定	232
第十节 钛的测定	179	一、概述	232
一、概述	179	二、溶样和分离技术	232
二、溶样和分离技术	180	三、分析方法	233
三、分析方法	180	四、分析实例	235
四、分析实例	182	思考题	237
思考题	185	第十八节 铈的测定	237
第十一节 铬的测定	186	一、概述	237
一、概述	186	二、溶样和分离技术	238

三、分析方法·····	239	二、分析方法·····	288
四、分析实例·····	241	三、分析实例·····	289
思考题·····	243	思考题·····	292
第十九节 稀土的测定·····	243	参考文献·····	292
一、概述·····	243	第五章 原子光谱分析方法简介 ·····	293
二、溶样和分离技术·····	244	第一节 原子吸收光谱法·····	293
三、分析方法·····	246	一、原子吸收光谱分析原理·····	293
四、分析实例·····	249	二、原子吸收光谱仪器的结构·····	295
思考题·····	251	三、原子吸收光谱仪器的测定方法·····	304
参考文献·····	251	四、原子吸收测定条件的选择·····	305
第四章 非金属元素的分析 ·····	253	思考题·····	307
第一节 碳的测定·····	253	第二节 电感耦合等离子体原子发射 光谱法·····	307
一、概述·····	253	一、电感耦合等离子体原子发射光 谱分析原理·····	307
二、分析方法·····	253	二、电感耦合等离子体原子光谱仪 器基本结构·····	310
三、添加剂的作用·····	255	三、原子发射光谱仪器的测定方法·····	316
四、定碳仪(气体容量法)·····	256	四、电感耦合等离子体发射光谱测 定条件的选择·····	317
五、分析实例·····	260	思考题·····	318
思考题·····	262	第三节 光电直读光谱法·····	318
第二节 硫的测定·····	262	一、光电法光谱分析的原理和特点·····	318
一、概述·····	262	二、光电直读光谱仪的基本结构·····	320
二、分析方法·····	263	三、光电法光谱分析的测定方法·····	324
三、分析实例·····	264	思考题·····	326
思考题·····	267	参考文献·····	327
第三节 硅的测定·····	267	第六章 标准分析方法、标准物质 及分析数据的处理 ·····	329
一、概述·····	267	第一节 标准分析方法·····	329
二、分离方法·····	268	一、标准·····	329
三、分析方法·····	268	二、标准分析方法·····	329
四、分析实例·····	271	思考题·····	331
思考题·····	273	第二节 标准物质和标准样品·····	331
第四节 磷、砷的测定·····	274	一、标准物质和标准样品的产生·····	331
一、概述·····	274	二、标准物质和标准样品的定义·····	332
二、分离与富集·····	274	三、分类、分级和管理·····	332
三、分析方法·····	275	四、标准物质和标准样品的特性·····	336
四、分析实例·····	279	五、标准物质在测量中的作用·····	338
思考题·····	282	六、标准物质选择原则·····	338
第五节 硼的测定·····	282	七、标准物质的使用·····	339
一、概述·····	282	八、标准物质的研制·····	340
二、分离技术·····	283		
三、分析方法·····	283		
四、分析实例·····	285		
思考题·····	287		
第六节 氮的测定·····	288		
一、概述·····	288		

九、标准物质的主要技术规范及	
标准	341
思考题	342
第三节 偏差、误差、精密度及准确度	342
一、误差的性质和分类	343
二、准确度与误差	344
三、精密度与偏差	345
四、准确度与精密度的关系	348
五、平均值的置信界限	349
思考题	350
第四节 分析结果的数据处理	350
一、有效数字	350
二、有效数字的运算规则	352
三、分析结果的数据处理	352
思考题	355
第五节 分析结果与不确定度	355
一、分析结果的报出	355
二、不确定度的基本概念	357
思考题	359
参考文献	359

第一章 化学分析基础知识

第一节 试样的采取、制备与分解

一、试样的采取

试样的采取与制备是化学分析工作的第一环节,既基础又重要。所采制的试样必须具备良好的均匀性和高度的代表性,如果制备不当,仔细认真的分析过程和最终结果并不能代表试样的真实情况,会引起人力、物力的浪费,甚至酿成严重误报结果的后果。因此,化学分析人员对取样的要求应有所了解,对制备试样的方法应正确掌握。

(一) 气体试样的采取

1. 常压 一般用吸气装置如吸筒、抽气泵,使盛气瓶产生真空,自由吸入气体试样或将其充入干净无污染的瘪的可膨胀的气袋。
2. 高于常压 可由球胆、盛气瓶直接接通盛取试样。
3. 低于常压 也可将取样器抽成真空,再和取样管接通采取试样。

(二) 液体试样的采取

(1) 大容器中液体,先用搅拌方法混合均匀,然后用 10 mL 左右的玻璃管在容器的各个不同部位和不同深度取样混合后供分析用。

(2) 同一批分数个小容器分装的液体应按该产品规定抽取一定数量分装样品后,混匀于一较大容器,再分取一定体积供分析用。

(3) 密闭容器中液体(如锅炉水),可事先放出前面一部分,弃去;然后再采取一定量供分析。

(4) 水管中取样,先放去管内的静水,然后再采取一定量供分析用。

(三) 固体原料试料的采取

对一些颗粒大小及组成不均匀的如矿石、煤焦、砂土等原始样品的采取,一般按物料的千分之一至万分之三采集。将物料堆成一定高度,按纵横方向分隔 0.5~1 m 划一直线,然后在 2~3 m 取一点,在深度 0.3~0.5 m 处取样,总和为平均试样。要获得均匀的、供分析用的少量试样,必须经过多次粉碎和缩分才能达到目的。制备试样一般包括四个步骤:粉碎、过筛、混匀、缩分。可先用粉碎机或其他粉碎器具将样品制成较小颗粒,再用球磨机或钢钵等器皿粉碎成更小颗粒。每经一次粉碎就过筛、混匀、缩分一次。缩分采用四分法:将试样混匀后,堆成圆锥形(见侧视图 1-1a)并略为压平(见侧视图 1-1b),通过中心为四等分,把任意对角的两份弃去(见俯视图 1-1c),其余对角的两份收集在一起混匀,这样就缩减了一半,根据需要可将试样再度粉碎至更细的颗粒并缩分之。如此反复处理直至留下所需量为止。

试样的最后细度应便于试样的分解,一般矿样,耐火材料应全部通过筛孔边长 ≤ 0.125 mm 筛网。铁合金应全部通过筛孔边长 ≤ 0.085 mm 筛网。特别难熔的试样要求能通过筛孔边长 ≤ 0.053 mm 筛网。

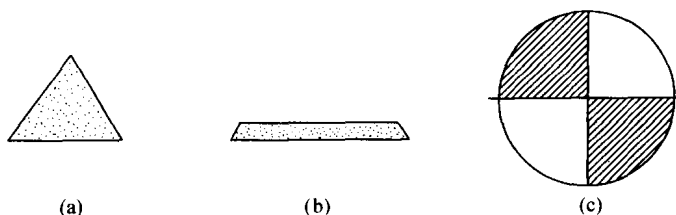


图 1-1 试样的缩分

(四) 钢铁和有色金属锭块或其制件试样的采取

一般用钻、刨、割、切削、击碎等方法,按锭块或制件的采样规定采取试样。如无明确规定,则从锭块或制件的纵横各部位采取,如送样单位有特殊要求,可协商采取之。具体如下:

1. 炉前样 用一把烘热的铁铲快速地横向掠过从样勺中正倒下的熔融的细金属流,形成薄片试样,取其中部试样,用剪样机切成碎屑供分析用。

2. 成品样

(1) 圆柱体锭(见图 1-2)。直径大于 100 mm: 在截面的半径上由圆心到距边缘 5~7 mm 间取均匀分布的数点(至少 3 点)钻取相等深度的孔。直径小于 100 mm: 垂直于纵轴钻至中心,钻孔数视分析用量而定(也可用车刨法加工制备)。



图 1-2 圆柱体取样部位

(2) 圆锥形铸块(见图 1-3)。由小端起,在高度 $1/3$ 处钻至中轴。

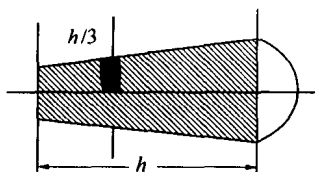


图 1-3 圆锥型铸块取样部位

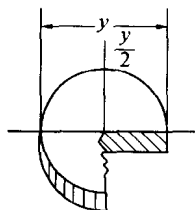


图 1-4 圆饼型铸块取样部位

(3) 圆饼形铸块(见图 1-4)。垂直于平面,由半径 $1/2$ 处向下钻取。厚度小于 30 mm 时,钻孔底部距底面 2~3 mm;厚度大于 30 mm 时,钻孔最少达厚度 $1/2$ (也可用刨取法加工制备)。

(4) 圆管状(见图 1-5)。垂直于纵轴钻取。钻孔达底壁 0.5~1 mm 时即停止(也可用车刨法加工制备)。

(5) 线材(见图 1-6)。

1) 用铰样机铰碎,也可先剪取一段敲成薄片后剪碎。

2) 截成三段,束在一起用本身线材扎紧,在一端车制。

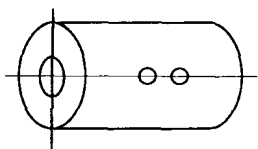


图 1-5 圆管状取样部位

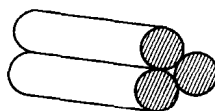


图 1-6 线材取样部位

(6) 方形铸块。边长小于 60 mm，垂直于平面向下钻取，厚度小于 30 mm 钻至近透，厚度大于 30 mm 时钻至 $1/2$ 处(图 1-7)。边长大于 60 mm，钻三个孔。一个垂直于平面的中间部位，其余两个各在中心孔横对称的两边，也可在均匀分布的位置上钻两个以上的孔。孔的深度同上。

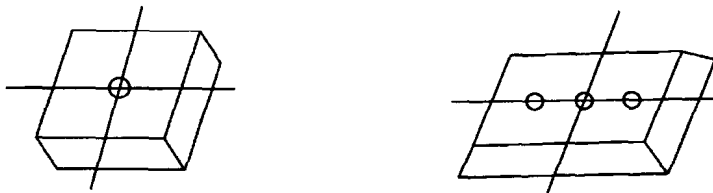


图 1-7 方形铸块取样部位

(7) 方钢。厚度大于 100 mm：在横截面上钻取，由宽 $1/2$ 处到距边缘 5~7 mm 至厚度 $1/2$ 处均匀钻取三个孔，各孔深度相等。厚度 30~100 mm：在宽 $1/2$ 垂直于平面钻至厚度 $1/2$ (见图 1-8)。



图 1-8 方钢取样部分

(8) 其他钢铁和有色金属型材。取样点，如下图 1-9 所示。槽型、工字型所钻孔要接

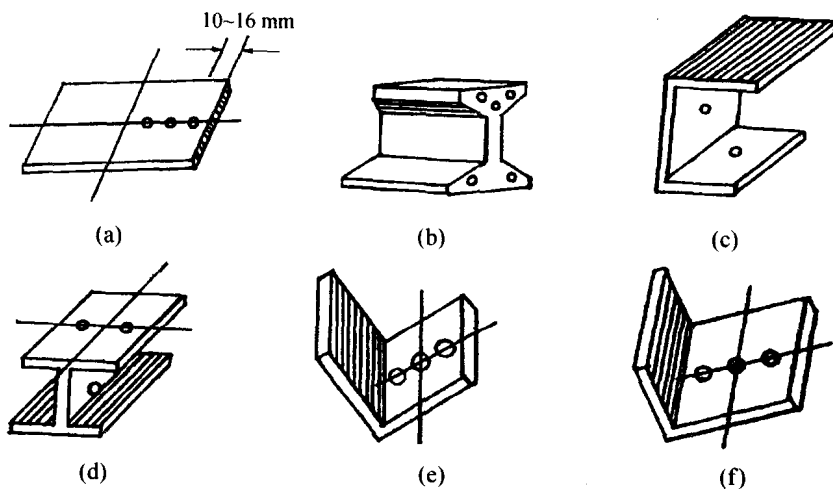


图 1-9 其他钢铁和有色金属型材取样部位

近钻透。工字槽内在 $1/4 \sim 3/4$ 长度上各有一孔。不等边角型材,所钻孔要在不等边的长边上钻取,但铅锡、铅锑、铅钙等样品视大小以网格线式围环锯成粉屑采取。

(五) 特殊试样的采取

1. 焊件 先把堆焊部分清理干净,根据堆焊部位的大小,选取合适的钻头,在钻床上钻取堆焊部分成屑即可。钻样时切不可钻到本底基体上。

2. 焊丝 当其中夹有松香时,先应烧熔去除松香,然后锯成粉屑使用。

3. 涂层样 根据客户要求,有溶去涂层后做内层样品分析,也有利用内层不溶、外层熔解进行涂层中有关元素分析,但要注意换算时两部分质量的归属。

4. 极为不均匀试样 根据客户要求,要选择有统计意义的不均匀分散样品进行重熔浇铸(如金属)取样后分析或粉碎按“(三)”处理后分析。

二、制备分析试样的一般规则与注意事项

收到样品和送检单时,认真检查分析项目了解试样来源,按规定数量取用,有问题立即向送检者提出,明确后才收样登记,及时制样或妥善保管,防止试样混料。

(1) 制样现场和工具设备(如钻床、刨床、车床、钢钵、捣杆、筛子、扫帚等)盛样器具应清洁而无油污或其他杂物,以确保试样的纯净。

(2) 试样表面有油污,应在制备样品前用汽油、乙醚等溶剂洗净,风干;如果有锈垢及其他附着物,应清除后再制样。

(3) 钢铁试样有缩孔及气泡(这种样品成分往往会有严重偏析)应及时与送样单位联系以重新送样为好。

(4) 捣碎试样用的钢钵、钢杆,应该用硬质高锰钢制成。钢钵、钢杆用完后应将附着的残余试样清除干净。在用玛瑙、陶瓷研钵研磨试样后,如发现研钵有痕迹时应用少许浓盐酸进行洗涤。

(5) 钻取或车床制取试样(特别是有色金属),转速不能太快,以防止金属材料表面氧化。若钢铁试样呈蓝黑色则应重新制取。制成的试样应为细粉或细屑,不得制取大块薄片或长卷钢屑。

(6) 制样工具必须专用。钻取各种有色金属的钻头更要分开,不能混用。制取试样时不得使用水、油或其他润滑剂。

(7) 粉碎、研磨、过筛及试样装袋时,应防止试样粉末漏失,粉碎、研磨时用力不当溅出的颗粒必须回收。在粉碎、研磨一种试样的现场不应同时进行另一种试样的粉碎、研磨工作。

(8) 在过筛时,凡不通过筛的颗粒决不能丢弃,必须反复粉碎、研磨,使所有颗粒都能通过筛孔进入原样,以保证所得样品能真实反映出被测物料的平均组分。

(9) 盛样用磨口玻璃瓶洗净后,应在 $105 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干。如用纸袋盛样,则纸袋必须使用细密、光滑、不带绒毛的纸质制成。

(10) 供分析用试样数量,一般要求是单项目或全分析分析用量的 $6 \sim 8$ 倍。

(11) 装试样的瓶或袋的标记应在制样前填写清楚,在试样装入前应进行 $1 \sim 2$ 次仔细核对。

(12) 试样应按规定的保管期予以妥善保管,备查。

三、试样的分解

除液体和气体试样采样后直接进行分析或固体中可用于干法分析(如光电直读光谱仪、

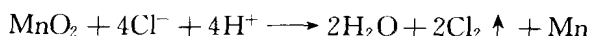
X-射线荧光光谱仪和差热分析仪等)之外,其他固体试样通常均须将试样分解,使其被测成分完全成为真溶液状态,然后才能进行分析。因此,试样分解是分析过程中的重要步骤,对制订快速准确的分析方法,取得可靠的分析结果意义重大。分解试样的方法一般有两种:溶解和熔融。

(一) 溶解分解法

试样以溶解方式分解比较简单、快速,所以尽可能采用溶解的方式。在试样不能溶解或溶解不完全时才采用熔融法。

1. 盐酸 盐酸是分解试样的重要强酸之一,它能分解许多金属活动顺序表排在氢以前的元素,如铁、钴、镍、铝、铬、锡、镁、锌、钛、锰等。它与金属作用放出氢气,生成可溶性的氯化物。盐酸还能分解许多金属的氧化物及碳酸盐矿物。

盐酸也是弱还原剂,如在溶解锰矿时,它可还原 MnO_2 而加速溶解:



磷酸盐、硫化物、氟化物一般都可溶于盐酸。

2. 硝酸 硝酸具有强的氧化性,所以硝酸溶样兼有酸的作用及氧化作用,溶解能力强,溶解速度快。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会阻碍试样溶解。钨、铋、锡与硝酸作用则生成不溶性的酸。硫化物及有些矿石皆可溶于硝酸中。

3. 硫酸 稀硫酸没有氧化性,而热浓硫酸是一种相当强的氧化剂。除钡、锶、钙、铅的硫酸盐外,其他硫酸盐一般都溶于水。硫酸可溶解钛、铋、铌、钽等金属及其合金和铝、铍、锰、钛等的矿石。硫酸的沸点高(338°C),可在高温下分解矿石,加热蒸发到冒出三氧化硫白烟,可除去试样中挥发性的盐酸、硝酸、氢氟酸及水等。

4. 氢氟酸 主要应用于分解硅酸盐,生成挥发性四氟化硅,还能与许多金属离子形成络合能力很强的络离子。在分解硅酸盐及含硅化合物时,它常与硫酸混合应用,分解作用在铂坩埚或聚四氟乙烯器皿中于通风柜内进行。

5. 高氯酸 热的高氯酸(72.4%,水、酸恒沸混合物)几乎能与所有金属(除金和一些铂族金属外)起作用,并能把它们氧化成最高氧化态。只有铅和锰仍然保持着较低的氧化态,分别呈铅二价锰二价,但在有过量的磷酸下,锰也可能被氧化为锰三价。

非金属也能与高氯酸起反应。特别重要的是磷及其各种化合物能被氧化成磷酸盐,硫化物样品中的硫,因歧化反应会部分成为硫化氢损失。因此,湿法测定金属中的硫时,不能单用高氯酸分解样品。高氯酸常用来分析钢和其他铁合金,因为它不仅能快速溶解这些样品,而且能把常见元素同时氧化为最高氧化态,高氯酸使硅酸迅速脱水后所得到二氧化硅很容易滤出。

6. 磷酸 磷酸最重要的用途是溶解并测定铬铁矿及不溶解于氢氟酸的各种硅酸盐中的二价铁。很多硅酸盐都能溶于磷酸,例如高岭土、云母、长石,磷酸还可用来溶解氧化铁矿、炉渣,剩下不溶解的二氧化硅以便测定。它还往往与硫酸一起混合使用,在冒烟时能络合钨、铌、钛、钼等离子,使这类试样不析出沉淀。

7. 混合溶剂 混合溶剂具有溶解能力强、溶解速度快等特点,所以在实际工作中常使用混合溶剂。常用的混合溶剂有:

(1) 混合酸：硫酸—磷酸、硫酸—硝酸、盐酸—硝酸、盐酸—高氯酸等。

(2) 酸中加氧化剂：盐酸加过氧化氢、盐酸加溴水等。

(3) 酸中加络合剂：硫酸加氢氟酸等。

(4) 酸中加氧化剂并络合剂：盐酸加过氧化氢加氢氟酸等。

例如，由 3 份浓盐酸和 1 份浓硝酸混合而成的王水，由于硝酸的氧化作用及盐酸的络合能力，因此，它的溶解能力更强，可溶解铂、金等贵金属耐酸合金等。钢铁分析中常应用的硫酸与磷酸的混合酸能最大程度地分解试样，溶解与保持各种需测的元素。盐酸和过氧化氢的混合液具有很强的溶解能力，溶解速度快，常用作不锈钢试样的溶解酸等。

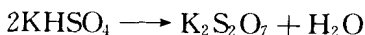
8. 氢氧化钠溶液 300~400 g/L 的氢氧化钠溶液加过氧化氢能剧烈分解铝及其合金。反应可在银或聚乙烯塑料杯中进行。另外，氢氧化钠溶解后的溶液用硝酸、硫酸酸化并将金属残渣溶解，在所得溶液中可测定各组成。

(二) 熔融分解法

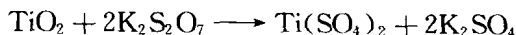
某些不能被溶剂分解的金属或化合物，往往采用熔融分解法。熔融反应一般都属高温下的复分解反应。为了使反应进行完全，往往使用过量的熔剂，一般为试样的 6~8 倍。

碱性材料(试样)选用酸性熔剂，酸性材料(试样)采用碱性熔剂。根据熔剂性质将熔融法分为酸熔法和碱熔法两种。

1. 酸熔法 常用的酸性熔剂有焦硫酸钾($K_2S_2O_7$)或硫酸氢钾($KHSO_4$)，硫酸氢钾加热脱水后也生成焦硫酸钾：

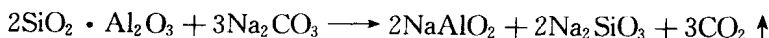


所以两者是同一作用物。这种熔剂的氧化性很弱，在 300℃ 以上可以与碱性或中性氧化物作用而生成可溶性硫酸盐。例如分解金红石(TiO_2)：



其他还可对三氧化二铝、三氧化二铬、四氧化三铁、二氧化锆、钛铁矿、中性耐火材料(铝砂、高铝砖)及碱性耐火材料(如镁砂、镁砖)等也都可用此熔剂分解。

2. 碱熔法 常用的碱性熔剂有碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、过氧化钠或它们的混合熔剂等。酸性试样如酸性氧化物(硅酸盐、黏土等)、酸性炉渣($w_{CaO} : w_{SiO_2} < 1$)以及酸不溶性残渣等均可用碱熔法分解之。例如长石($2SiO_2 \cdot Al_2O_3$)的分解：



经高温熔融后转化为可溶于酸的化合物。由于熔融均在高温下进行，而熔剂又具有很大的化学活性，所以合理选择熔融的容器至关重要，不仅要使坩埚不受损坏，还要保证分析的准确度。如以焦硫酸钾($K_2S_2O_7$)进行熔融时可以在铂、石英甚至瓷坩埚中进行。但在分析含有铝、钛的试样时就必须考虑不能在瓷坩埚中熔融，因为将会引入瓷中的组分(铝、钛)。

(三) 密闭溶解法

内胆为聚四氟乙烯加盖有气孔的溶解小杯，内置样品和合适的酸，中胆的杯和盖却无孔，压紧，具有不漏气的密闭性。外罐为不锈钢体，较厚，坚固，具有加热升压时的防爆作用。上班后，放入烘箱升温(控温最大不超过 220℃，一般为 180℃)。恒温时间一般 4~8 h。下

班时,关电源自然冷却至第二天,开启取用已溶解好的样品。该法优点是常压下的不溶解的有些物质能被溶解,如高温烧结过的三氧化二铝、氧化锆等;一定情况下还可避免被测元素形成挥发性的反应产物的损失;能做熔剂熔融不能做的碱和碱金属元素。

(四) 微波消解法

有一个或多至十几个溶解小罐,电脑自动调控加热温度,用光导纤维监测溶解反应正常与否,有紧急泄气阀门。该法优点是溶样酸简单,溶解速度快,微量元素不易沾污,甚至生化样品、有机颗粒也能迅速消解干净,但设备较为昂贵。

(五) 分解试样溶(熔)剂的选择

要得到准确的分析结果,试样必须分解完全,这是选择分解方法和选择溶(熔)剂时首先要考虑的问题。为此,首先要考虑试样的化学组成、结构和有关性质。例如,绝大部分的碱金属化合物,大多数氯化物(除银、亚汞、铅的氯化物外)、硝酸盐(除锡、铋的硝酸盐外)、硫酸盐(除钙、锶、钡、铅的硫酸盐外)等都可用水溶解。活动次序位置在氢以前的金属,可用非氧化性的强酸分解。金属活动次序位置在氢以后的金属,可用氧化性的强酸或混合酸来溶解,如试样为混合物,则酸性试样(如酸性炉渣)用碱溶(熔)解法,碱性试样(如镁砂)用酸溶(熔)解法;对还原性试样(如硫化物矿石)则用氧化性的溶(熔)剂来分解。

有时试样由于化学组成相同而结构不同则需要采用不同的溶(熔)解方法。如用作试剂的三氧化二铝可溶于盐酸,但天然的三氧化二铝(刚玉之类)就不溶于盐酸而需用熔融法分解,但也可用密闭溶解法溶解。

分解试样及选择溶(熔)剂还应考虑样品中被测组分的性质。一般地讲,一个试样经分解后可测定多种组分,但有时同一个试样中的几种被测组分必须采用不同的分解方法。通常要求试样溶解成溶液后被测元素应成离子形态或者是不影响测定的络离子形态,而不能使其成为气态逸出、固态沉淀而影响测定。

在试样分解过程中常常会引进阴离子或其他金属离子,因此,选择分解方法及溶(熔)剂时要考虑对以后测定的影响。尽可能不引进干扰离子,如果非引进不可,则需要进一步消除。

以上讨论的是一般在选择分解方法和溶(熔)剂时的一些原则。在实际工作中还需要根据具体情况,对各种因素进行全面考虑。

(六) 试样制备过程中引入的误差

在试样制备过程中往往会引入误差,引入误差的主要原因有以下几个方面:

- (1) 组分没有全部转化成分析状态;
- (2) 制备过程中被测成分成雾状损失;
- (3) 制备过程中挥发损失;
- (4) 制备过程中与容器反应造成损失;
- (5) 制备过程中由于沾污而引入误差。

思 考 题

1. 熟悉各种形状的钢铁和有色金属试样的加工部位和方法。
2. 熟悉盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、高氯酸、磷酸和硫酸作为溶剂的性质及用途。
3. 举例说明试样在分解过程中的“挥发损失”。
4. 选择试样分解方法和溶(熔)剂时应考虑的原则是什么?