

普通高等教育“十三五”规划教材

分离分析化学 (第二版)

SEPARATION AND ANALYSIS CHEMISTRY (SECOND EDITION)

张文清 / 主 编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

普通高等教育“十三五”规划教材

分离分析化学

(第二版)

张文清 主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

图书在版编目(CIP)数据

分离分析化学 / 张文清主编. —2 版. —上海:华东理工大学出版社,2016.7

ISBN 978-7-5628-4734-2

I. ①分… II. ①张… III. ①分离-化工过程-分析化学
IV. ①TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 161701 号

.....
项目统筹 / 焦婧茹

责任编辑 / 焦婧茹

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:021-64250306

网址:www.ecustpress.cn

邮箱:zongbianban@ecustpress.cn

印 刷 / 江苏省句容市排印厂

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 16

字 数 / 410 千字

版 次 / 2007 年 2 月第 1 版

2016 年 7 月第 2 版

印 次 / 2016 年 7 月第 1 次

定 价 / 39.00 元
.....

版权所有 侵权必究

第二版前言

本书第一版自 2007 年出版已有近 9 年时间,至今已重印多次。本书第一版得到了广大同行的关注和厚爱,全国许多高校将此书用作本科高年级学生或研究生分离技术的教材,激励我们进一步对此书进行完善和修订。此次再版保持了第一版的章节基本内容不变,对原有部分内容的阐述进行了精炼并补充了新的内容。本书在第一次的基础上更新和增加的内容有:分子间的相互作用与溶剂特性,液液萃取的乳化和去乳化,超临界萃取的操作技术,色谱分离法,电泳法,分离方法的选择等。

本书张文清教授负责第 1~5 章和第 7、第 9、第 10 章的修订,王氢副教授负责第 8 章的修订,张凌怡副教授负责第 6 章的修订。

本书可作为化学、化工、药学、材料科学、环境科学、生命科学等学科高年级本科生或研究生的教材,也可作为从事上述学科研究和技术开发工作的科技人员的参考书。

本次修订虽然力求精益求精,但限于编者的学识,书中难免仍存在不足和疏漏之处,衷心希望广大同仁多提宝贵意见。

张文清

2016 年 6 月于华东理工大学

前 言

涉及复杂物质分析的领域都离不开分离。分离方法已发展成为分析化学中的一个重要组成部分。本书主要介绍和讨论试样的采取、处理和分解,分离方法的选择以及八类分离方法,对当前重要的分离方法的理论基础和实际应用、最新的研究进展都作了较为深入的介绍和讨论。

虽然已有了《分离及复杂物质分析》及《分析化学中的分离技术》十余年的教学实践,但编者认为作为研究生教材应该能够反映最新的科研进展,所以就相关内容进行了与时俱进的调整和修改补充,对近年来各种分离技术发展进行了介绍。例如在萃取分离法一章中增加了超临界萃取、双水相萃取等;在电泳法一章中增加了毛细管电泳法,还增加了膜分离法、分离方法的选择等。

在本书编写过程中,力求理论联系实际,既注意到各种分离方法之间的内在联系,又重视各种分离方法的特殊个性,并以后者为主。本书由多位从事分离技术教学和实践的同志参与编写,具体分工如下:四川大学的方梅完成萃取分离法初稿,江苏工业学院的吴国棋完成离子交换分离法,福州大学的陈剑峰完成膜分离技术和沉淀分离法部分内容,华东理工大学的王氢完成色谱分离法,夏玮完成泡沫浮选法,崔书亚完成电泳法,上海冠生园(集团)有限公司检测中心的柴平海主任总结完成试样的采集及处理,张文清撰写了其他章节内容并审定全稿。

本书不当及不足之处,请各位同行及师生批评指正。

编 者

2006 年 11 月

目 录

第 1 章 试样的采集及处理	1
1.1 试样的采集	1
1.1.1 采样原则及方案	2
1.1.2 采样记录	2
1.1.3 采样技术	2
1.1.4 采样数和采样量	3
1.1.5 采样公式	5
1.1.6 采样方法	8
1.1.7 采样中的质量保证	10
1.2 试样的预处理	11
1.2.1 破碎	11
1.2.2 过筛	11
1.2.3 混合	12
1.2.4 缩分	12
1.3 试样的分解和溶解	13
1.3.1 溶解法	14
1.3.2 熔融法	16
1.3.3 烧结法	18
1.3.4 有机试样的分解	19
1.3.5 有机试样的溶解	20
1.3.6 微波消解技术	21
思考题	22
参考文献	23
第 2 章 沉淀分离法	24
2.1 离子的沉淀分离	24
2.1.1 沉淀的生成	24
2.1.2 沉淀类型	25
2.1.3 常量组分的沉淀分离	33
2.2 蛋白质的沉淀分离技术	40
2.2.1 盐析沉淀技术	41
2.2.2 等电点沉淀	46
2.2.3 有机溶剂沉淀	46
2.2.4 选择性热变性沉淀	47

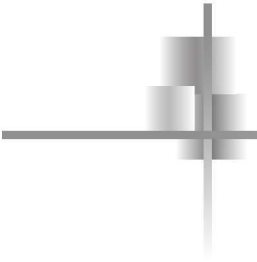
2.2.5 凝聚技术	48
2.2.6 絮凝技术	49
2.2.7 沉淀技术的组合应用	49
思考题	52
参考文献	52
第3章 萃取分离法	54
3.1 引言	54
3.2 分子间的相互作用与溶剂特性	55
3.2.1 分子间的相互作用	55
3.2.2 物质的溶解与溶剂极性	56
3.3 溶剂萃取	56
3.3.1 萃取剂、萃取溶剂和反萃取的定义	56
3.3.2 萃取分离的基本参数	60
3.3.3 几类重要的萃取体系	63
3.3.4 有机物的萃取	70
3.3.5 乳化与去乳化	71
3.4 反胶团萃取	72
3.4.1 概述	72
3.4.2 原理	73
3.4.3 影响萃取的因素	74
3.5 双水相萃取	75
3.5.1 引言	75
3.5.2 双水相萃取的理论基础	77
3.5.3 影响分配比的因素	77
3.5.4 影响双水相系统萃取过程的因素	79
3.5.5 应用	79
3.6 超临界萃取法	80
3.6.1 引言	80
3.6.2 CO ₂ 超临界流体的萃取装置	82
3.6.3 影响 CO ₂ 超临界流体溶解能力的因素	83
3.6.4 不同溶质在 CO ₂ 超临界流体中的溶解度	84
3.6.5 应用新进展	85
3.7 超声萃取法	86
3.7.1 引言	86
3.7.2 超声波的空化效应、机械效应、热效应	86
3.7.3 影响超声波协助提取的因素	87
3.7.4 特点	87
3.7.5 超声提取的新进展	87
3.8 微波协助萃取	88

3.8.1	引言	88
3.8.2	方法原理	88
3.8.3	操作注意事项	89
3.8.4	影响微波协助萃取的因素	89
3.9	结束语	90
	思考题	90
	参考文献	91
第4章	色层分析法	94
4.1	概述	94
4.2	吸附色层法	95
4.2.1	原理	95
4.2.2	吸附剂的类型及选择	97
4.2.3	流动相及其选择	101
4.3	分配层析	103
4.3.1	原理	103
4.3.2	固定相及其选择	104
4.3.3	流动相及其选择	104
4.4	亲和层析	105
4.4.1	原理	105
4.4.2	亲和吸附剂的选择	106
4.4.3	亲和吸附剂的制备	107
4.4.4	亲和吸附剂中“手臂”	110
4.4.5	亲和层析的操作	110
4.5	凝胶层析	111
4.5.1	凝胶层析的基本原理	111
4.5.2	凝胶层析的基本概念	113
4.5.3	凝胶的结构和性质	113
4.5.4	应用	116
4.6	层析实验技术	118
4.6.1	柱层析	118
4.6.2	纸层析	121
4.6.3	薄层层析	123
	思考题	144
	参考文献	145
第5章	离子交换分离法	146
5.1	概述	146
5.2	离子交换树脂的组成、分类和命名	146
5.2.1	离子交换树脂的组成	146
5.2.2	离子交换树脂的分类	147

5.2.3	离子交换树脂的名称、牌号及命名法	150
5.3	离子交换树脂的作用和性能	151
5.3.1	离子交换树脂的作用	151
5.3.2	离子交换树脂的性能	151
5.4	离子交换平衡与离子交换动力学	155
5.4.1	离子交换的基本理论——唐南理论	155
5.4.2	离子交换平衡	156
5.4.3	离子交换动力学	159
5.5	离子交换分离操作方法	161
5.5.1	离子交换树脂的选择	161
5.5.2	离子交换树脂的处理	162
5.5.3	仪器装置	162
5.5.4	柱上操作	163
5.6	柱上离子交换分离法	164
5.6.1	交换过程及交换条件的选择	164
5.6.2	洗脱过程及洗脱条件的选择	166
5.7	离子交换分离应用示例	167
5.7.1	去离子水的制备	167
5.7.2	试样中总盐量的测定	168
5.7.3	干扰组分的分离	168
5.7.4	痕量组分的富集	169
5.7.5	离子交换树脂在其他领域的应用	170
	思考题	172
	参考文献	173
第 6 章	电泳分离法	174
6.1	概述	174
6.2	电泳技术	175
6.2.1	电泳的基本原理	175
6.2.2	电泳的分类	176
6.2.3	聚丙烯酰胺凝胶电泳	176
6.2.4	其他电泳技术	177
6.3	高效毛细管电泳	177
6.3.1	高效毛细管电泳原理	178
6.3.2	高效毛细管电泳的特点	184
	思考题	185
	参考文献	185
第 7 章	泡沫浮选分离法	186
7.1	引言	186
7.2	装置与基本操作	186

7.3	离子浮选法	188
7.3.1	影响离子浮选效率的主要因素	188
7.3.2	在无机酸或络合剂溶液中的离子浮选	189
7.3.3	在有机试剂溶液中的离子浮选	191
7.4	共沉淀浮选法	192
7.4.1	影响沉淀浮选的主要因素	193
7.4.2	氢氧化物共沉淀浮选	194
7.4.3	有机试剂共沉淀浮选	196
7.5	溶剂浮选法	197
7.5.1	影响溶剂浮选的主要因素	198
7.5.2	通气浮选	198
7.5.3	振荡浮选	200
7.6	结语	201
	思考题	202
	参考文献	202
第 8 章	液相色谱分离法	203
8.1	色谱法概述	203
8.1.1	原理及发展简史	203
8.1.2	色谱法分类	203
8.1.3	色谱分离技术概述	204
8.2	液相色谱	204
8.3	色谱法术语及理论	206
8.3.1	色谱术语	206
8.3.2	色谱理论	207
8.4	制备色谱	208
8.4.1	分离对策	208
8.4.2	具体分离方法	209
8.4.3	色谱条件与仪器设备	211
8.5	高效液相色谱的分离类型	214
8.5.1	液固色谱	215
8.5.2	化学键合相色谱	217
8.5.3	排阻色谱	218
8.5.4	灌注色谱	220
8.5.5	其他色谱分离法	220
8.6	应用实例	221
	思考题	223
	参考文献	223
第 9 章	膜分离法	224
9.1	概述	224

9.2	膜分离材料分类	226
9.3	表征膜性能的参数	227
9.4	膜分离机理和传递理论	228
9.5	膜分离装备和操作方式	228
9.6	膜污染及浓差极化	229
9.7	新型膜分离技术	230
9.7.1	纳滤	230
9.7.2	渗透蒸发	231
9.7.3	膜蒸馏	232
9.7.4	亲和膜分离	233
9.8	膜分离技术的应用	234
	思考题	235
	参考文献	235
第 10 章	分离方法的选择	236
10.1	分离方法的评价	236
10.2	选择分离方法的原则	237
10.3	影响分离方法选择的因素	238
10.3.1	样品的体系、组成、性质与分离方法的关系	238
10.3.2	分离的目的、要求与分离方法的关系	239
10.4	处理问题的方法	239
	思考题	241
	参考文献	241
	主题索引	242



第 1 章

试样的采集及处理

一个完整的物质分析过程包括试样的采集、预处理、测定和结果计算分析得出结论等四个步骤,其中试样的采集及预处理,是复杂物质分析中首先要碰到的问题,也是分析过程中的关键步骤。由于实际工作中要分析的物料是各种各样的,因此试样的采集以及进行预处理的方法也各不相同,在各种产品的国家标准、部颁标准及相关的工业分析书籍中都有其具体的操作方法,在这里仅就一些共同性、原则性的问题,做一简要的介绍。

1.1 试样的采集

采集试样的基本目的是从被检的总体物料中取得具有代表性的样品,通过对样品的检测,得到在允许误差内的数据,从而求得被检物料的某一或某些特性的平均值。在进行分析前,首先要保证所取得的试样具有代表性,即试样的组成和被分析物料整体的平均组成一致。否则,如果采集的试样由于某种原因不具备充分的代表性,那么使用再先进的仪器设备、采用再精确的测试手段、得到再准确的分析结果也都毫无意义,最终也不会得到正确的结论。因为在这种情况下,分析结果只不过代表了所取试样的组成,并不能代表被分析物料整体的平均组成。更有害的是提供了错误的分析数据,可能导致科研工作上的错误结论,生产中材料的损失、产品的报废,给实际工作带来难以估计的不良后果。因此有必要扼要地讨论一下试样的采集方法。

实际工作中要分析的物料各种各样,有矿石原料、金属材料、煤炭、石油、天然气、中间产品、化工产品、食品、化妆品,以及各种废气、废水、废渣等。这些物料中,有的组成极不均匀,有的则比较均匀一致。对于组成比较均匀的物料,试样的采集相对容易;对于组成不均匀的物料,要取得具有代表性的试样,即要使大批物料的每一部分被取入试样的机会都相等,必须进行多方面的综合考虑。

采样工作在检验中是一项非常重要的工作。以食品检验的采样为例,食品采样检验的目的在于检验试样感官性质上是否有变化,食品的一般成分有无缺陷,加入的添加剂等外来物质是否符合国家或其他相关的标准规定,食品成分中是否有掺假现象,食品在生产、运输和储藏过程中是否有重金属、有害物质和各种微生物的污染以及有无变质和腐败现象。由于采样是采集很少量的样品进行检验分析,其检验结果代表着整箱、整批食品的结果,而食品由于储藏的时间不同,加工原料的差异以及组成食品的成分分布的不一致,所以食品样品的采集过程中往往需要采取一些特定的方法,如对角线采样、四分法分样或分样器分样来取得一份平均样品,使取得的平均样品中物料的组成成分能代表整批物料的成分。

另外,在食品检验分析中,除了采取正常采集样品进行检验发现问题外,经常还会碰到在食品生产、运输和储藏过程中发现个别部位或个别批次,或个别箱(桶)中出现异常现象。那么,样品采集时必须把正常样品与不正常样品分别进行抽样检验,检验结果处理时,还需要尽量把正常产品与不正常产品严格分开和分别对待。

1.1.1 采样原则及方案

根据采样的具体目的和要求以及所掌握的被采物料的所有信息制订采样方案,包括确定总体物料的范围,确定采样单元和二次采样单元,确定样品数、样品量和采样部位,规定采样操作方法和采样工具,规定样品的加工方法,规定采样安全措施。

采样方案应保证所采样品的均匀性和代表性,采样数量应能反映所采物料的真实质量情况和满足检验项目对试样量的需求。

1.1.2 采样记录

为明确采样与分析的责任,方便分析工作,采样时应记录被采物料的状况和采样操作,如物料的名称、来源、编号、数量、包装情况、存放环境、采样部位、所采的样品数和样品量、采样日期、采样人姓名等。如果发现货品有污染的迹象,应将污染的货品单独抽样,装入另外的包装内,另行化验。可能被污染的货品的堆位及数量要详细记录。必要时根据记录填写采样报告。

实际工作中例行的常规采样,可简化上述步骤,但至少记录物料的名称、规格、批号,采样数量、采样人员及日期等信息。

1.1.3 采样技术

1. 采样误差

(1) 随机误差

采样随机误差是在采样过程中由一些无法控制的偶然因素所引起的偏差,这是无法避免的。增加采样的重复次数可以缩小这个误差。

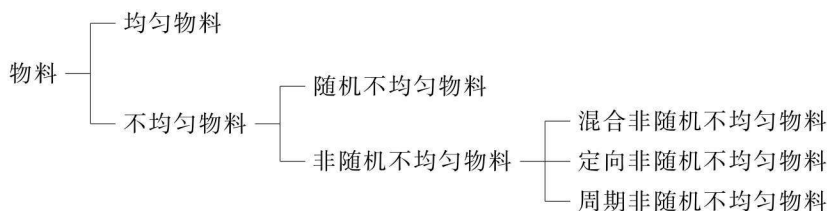
(2) 系统误差

由于采样方案不完善、采样设备有缺陷、操作者习惯性操作以及环境等的影响,均可引起采样的系统误差。系统误差的偏差是定向的,必须尽力避免。增加采样的重复次数不能缩小这类误差。

采得的样品都可能包含采样的随机误差和系统误差。在应用样品的检测数据来研究采样误差时,还必须考虑试验误差的影响。

2. 物料的类型

物料按特性值变异性类型可以分为两大类,即均匀物料和不均匀物料。不均匀物料又可细分,如下表所示:



均匀物料的采样,原则上可以在物料的任意部位进行。但要注意采样过程中不应带进杂质,避免在采样过程中引起物料变化(如吸水、氧化等)。

不均匀物料的采样,除了要注意与均匀物料相同的两点外,一般采取随机采样。对所得样品分别进行测定,再汇总所有样品的检测结果。

随机不均匀物料是指总体物料中任一部分的特征平均值与相邻部分的特性平均值无关的物料。对其采样可以随机选取,也可以非随机选取。

定向非随机不均匀物料是指总体物料的特性值沿着一定方向改变的物料。例如,化工产品在高温灌装后由近壁向中心逐渐凝固,其杂质含量必然随着凝固的先后而形成梯度的物料。对这样的物料要用分层采样,并尽可能在不同特性值的各层中采出能代表该层物料的样品。

周期非随机不均匀物料是指在连续的物料流中物料的特性值呈现出周期性变化的物料,其变化周期有一定的频率和幅度。对这类物料最好在物料流动线上采样,采样的频率应高于物料特性值的变化频率,切忌两者同步。增加采样数将有利于减少采样误差。

混合非随机不均匀物料是指用两种以上特性值变异性类型或两种以上特性平均值组成的混合物料。对这类物料,首先尽可能使各组成部分分开,然后按照上述各种物料类型的采样方法进行采样。

显然,采样技术与物料的物理状态、储存情况以及数量等条件有关。

1.1.4 采样数和采样量

为了取得具有代表性的试样,采样量应为多少?在满足需要的前提下,样品数和样品量越少越好。

早期的分析化学书籍上,采样量都参照这样的采样公式:

$$Q = Kd^a$$

式中, Q 是应采取试样的最低质量,单位为 kg; d 是物料中最大颗粒的直径,单位为 mm; K 、 a 为两个经验常数,随物料的均匀程度和易破碎程度而定,一般 K 在 0.02~0.15 之间, a 在 1.8~2.5 之间。

这个公式只考虑了应取试样的质量,而未考虑到采样点问题。况且物料的种类各种各样,很难采用同一个公式来解决所有的问题。

实际上对于不均匀的物料,为了取得具有代表性的试样,从统计的角度来看,更重要的是考虑应选取多少个采样点(或称采样单元),而不单是应取多少质量。因此 1.1.5 节中介绍另一种计算采样单元的采样公式。

采样单元的多少如何决定?根据统计学,采样单元多少由下列两个因素决定:第一,试

样中组分的含量和整批物料中组分平均含量所容许的误差,亦即对采样准确度的要求问题,准确度要求越高,要求误差越小,采样单元应越多;第二,物料的不均匀性,物料越不均匀,采样单元应越多,它既表现在物料中各颗粒的大小上,又表现在组分在颗粒中的分散程度上。

总之,采样的准确度要求越高,物料越不均匀,采样单元应越多。在实际的采样操作过程中,还要根据所采样品种类的不同,给予综合考虑。

下面以一些食品的采样为例来简单说明:食品种类繁多,有罐头类食品,有乳制品、蛋制品和各种小食品(糖果、饼干、炒货类等)等。食品的包装类型也较多,有散装(如粮食、食糖等),袋装(如糖果、蜜饯等),桶装(如蜂蜜、饮用水等),听装(如罐头、饼干等),木箱或纸盒装(禽、肉和水产品等)和瓶装(各种酒和饮料类)等。食品采集的类型也不一,有的是采集成品样,有的是半成品样,有的还是原料类型的样品。尽管食品的种类不同、包装形式不同或者类型有区别,但是采取样品一定要有代表性,即采取一部分作检验用的样品能代表整个批次的真实情况。

在食品参照的各种相关标准中都有明确的采样数量说明,举例如下:

1) 蛋制品

(1) 全鸡蛋粉、鸡蛋黄粉、鸡蛋白片等成品按生产厂一日或一班的生产数量为一批,每批抽样 10%,但至少为 5 箱,将拣取的样品充分混合,分为四份,取两对角的两份,再次混合,取两对角两份,最终得到约 0.5 kg 一瓶的平均样品。

(2) 冰鸡全蛋、冰蛋白、冰蛋黄以及巴氏冰全蛋的采样数,若是生产过程中的采样,按工厂每 4 h 生产量为一批,每隔半小时采取流动样一次,采样量约 100 g。1 h 合装 1 瓶。然后将 3 瓶样品混合成一个样品。如果是对已制成的成品采样,则按采样比例的 10%,先将马口铁箱开口处用 75%酒精消毒,而后将盖启开,用经消毒的电钻,由顶至底斜角钻入,边钻边用消毒匙将样品装入瓶内,按生产批次混合成一个平均样品。

2) 罐头食品

(1) 按生产班次采样,采样数为 1/3 000,尾数超过 1 000 罐者增采 1 罐,但每班每个品种采样基数不得少于 8 罐。

(2) 某些产品生产量较大,则按班产量总罐数 2 万罐为基数,其采样数按 1/3 000。2 万罐以上,其采样数可按 1/10 000 拣取,尾数超过 1 000 罐者增采 1 罐。

(3) 个别产品生产量过少,同品种、同规格者可合并班次采样,但并班罐数不超过 5 000 罐,每生产班次取样数不少于 1 罐,并班后取样基数不少于 3 罐。

3) 乳制品

(1) 全脂乳粉按生产班次抽样,采样数量为 1/1 000,每个样品为 250 g,甜炼乳、淡炼乳按锅取样,每锅为 1 听,奶油按日期或生产班次抽样,每 10 箱取一混合样。

(2) 生产过程中采样,以一天为批次,一批次取一混合样品。

4) 肉、禽和兔

(1) 分割肉按百分之一箱数采样,每批不少于 3 箱,每箱在不同部位采取一混合样。

(2) 家禽按千分之一采样,兔子按百分之一采样,合并后取一混合样。

5) 糖果、饼干和袋(罐)装食品

按生产日期采样,采取袋或听数的 1%,每袋(听)采样 1 只,混合后检验。

6) 袋装糖或粮食

按袋装 5%~10%,每袋分上、中、下三层采样三份;或按船舱,每舱按上、中、下不同部位

取样,然后混合成每船舱得一平均样品或不同舱位的平均样品,最后得每一个舱位平均结果。

7) 化工产品

对于化工产品的采样,一般采集的样品数都可用多单元物料来处理,采样操作一般分两步:第一步,选取一定数量的采样单元;其次是对每个单元按物料特性值的变异性类型分别进行采样。总体物料的单元数小于 500 的,一般按表 1.1 中的规定确定采样单元数;总体物料的单元数大于 500 的,可以总体单元数立方根的三倍数确定采样单元数,即 $3 \times \sqrt[3]{N}$ (N 为总体的单元数),如遇有小数时,则进为整数。

表 1.1 确定采样单元数的规定

总体物料单元数	最少采样单元数	总体物料单元数	最少采样单元数
1~10	全部	182~216	18
11~49	11	217~254	19
50~64	12	255~296	20
65~81	13	297~343	21
82~101	14	344~394	22
102~125	15	395~450	23
126~151	16	451~512	24
152~181	17		

采样时,样品量应满足以下要求:至少满足 3 次重复检测的需要;当需要留存备测样品时,必须满足备测样品的需要;对采得的样品物料如需作制样处理时,必须满足加工处理的需要。

当然,在讨论采样数量时,也应同时考虑以后在试样处理上所花费的人力、物力。显然,应选用能达到可预期准确度的最节约的采样单元。

1.1.5 采样公式

1. 一步采样公式

如果整批物料由 N 个单元组成,则采样单元数 n 应为

$$n = (t\sigma'/E)^2 \quad (1-1)$$

式中, E 为试样中组分含量和物料整体中组分平均含量间所容许的误差; σ' 为各个试样单元间标准偏差的估计值; t 是某选定置信水平下的或然率系数。

σ' 值可由下列几种方式获得:

- (1) 根据物料生产过程的统计规律预先估计;
- (2) 根据以前各批类似物料在相同情况下取样时所得标准偏差估算;
- (3) 如果无法获得估计值,可以预先测定。

t 值在一般讨论误差的书中都备有附表可查,现摘录部分数值列于表 1.2 中。

表 1.2 t 表

测定次数	自由度	置 信 水 平			
		50%	90%	95%	99%
2	1	1.000	6.314	12.706	127.32
4	3	0.765	2.353	3.182	5.841
6	5	0.727	2.015	2.571	4.032
8	7	0.711	1.895	2.365	3.500
10	9	0.703	1.833	2.262	3.250
21	20	0.687	1.725	2.086	2.845
∞	∞	0.674	1.645	1.960	2.576

从表 1.2 中可见,在选定的置信水平下,随着测定次数的增加, t 值减小;在一定的测定次数下,随着置信水平的提高, t 值增大。因而物料越是不均匀, σ' 越大;分析结果的准确度和置信水平要求越高,即 E 越小;而 t 越大,采样单元数 n 就越大。

例如当标准偏差的估计值为 0.19%,置信水平定为 95%时,容许的误差为 ± 0.15 。如果测定的次数较多,从上表可见 t 值约为 2。于是取样单元数 n 应为: $n = (2 \times 0.19/0.15)^2 = 6.3 \approx 7$,即应从七个不同的采样点,分别采取一份试样,混合后经过适当处理,送去分析;也可以分别处理,分别分析后取其平均值。

2. 二步采样公式

某些类型物料的采样单元可分为基本的和次级的两种。例如一船化肥共有 N 包,采样时首先选取若干包(基本单元),然后从这些包中分别选取试样若干份(次级单元),这种采样方法就是二步取样法。一般来讲,整批物料明显地分成许多单元(如桶、箱、坛、捆等),或者可以人为地把它分成许多单元的,都可用二步采样法。这时采样单元数应用下列公式计算:

$$n = N(k\sigma'_b{}^2 + \sigma'_w{}^2) / [kN(E/t)^2 + k\sigma'_b{}^2] \quad (1-2)$$

式中, n 为采取试样的基本单元数; N 为整批物料总单元数; k 是从每份试样的基本单元中采取试样的次级单元数; $\sigma'_b{}^2$ 是各基本单元间方差(标准偏差的平方)的估计值; $\sigma'_w{}^2$ 是各个基本单元内的各次级单元间方差平均值的估计值; E 和 t 的意义同式(1-1)。

式(1-2)所说明的问题和式(1-1)基本上是一致的。即随着方差估计值的增大(即试样越不均匀),容许误差 E 的减小(即采样准确度要求越高),采样“单元”必须增加。

对于某种物料,在某一特定的准确度要求(即一定的 E 和 t)下, n 值随着 k 值的不同而改变。但 k 有一个最佳值,此时在相同的条件下,采取和处理试样所花费的人力、物力将最为节约。这时的 k 值以 k_e 表示:

$$k_e = \frac{\sigma'_w}{\sigma'_b} \cdot \sqrt{\frac{c_1}{c_2}} \quad (1-3)$$

式中, c_1 是采取和处理试样基本单元时的平均费用; c_2 是采取和处理试样次级单元时