

化学

分析原理与应用研究

刘娟丽 王丽君 刘艳凤 编著

—• HUA XUE

FENXI YUANLI YU YINGYONG YANJIU



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

化学

分析原理与应用研究

刘娟丽 王丽君 刘艳凤 编著

— HUA XUE

FENXI YUANLI YU YINGYONG YANJIU



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书是作者在总结近年来分析化学学科进展的基础上编撰而成的。全书包括导言、分析误差与数据处理、滴定法分析、光谱分析、色谱分析、电化学分析、生化分析、复杂物质分析、质谱分析、新型化学应用进展几大类,每一类中都涉及与其相关的具体分析方法的原理与应用的阐述。

本书内容丰富,文字表述简明扼要、重点突出,是一本适合分析化学研究爱好者阅读的实用性强的学术著作,对相关院校专业的师生和相关领域的研究人员而言,也是一本颇为有益的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学分析原理与应用研究 / 刘娟丽, 王丽君, 刘艳凤编著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2014. 7
ISBN 978-7-5170-2320-3

I. ①化… II. ①刘… ②王… ③刘… III. ①化学分析—研究 IV. ①065

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第178411号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:石永峰 封面设计:崔 蕾

书 名	化学分析原理与应用研究
作 者	刘娟丽 王丽君 刘艳凤 编著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:mchannel@263.net(万水) sales@waterpub.com.cn
经 售	电话:(010)68367658(发行部)、82562819(万水) 北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京鑫海胜蓝数码科技有限公司
印 刷	三河市天润建兴印务有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 18.25印张 444千字
版 次	2015年1月第1版 2015年1月第1次印刷
印 数	0001—3000册
定 价	64.00元



凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

分析化学是研究物质的组成、结构、形貌和含量的表征理论、方法、技术及相关信息的一门科学。其研究范围和应用领域非常广泛,在推动科学技术进步和社会可持续发展中具有十分重要的作用。在学科间的交叉、渗透和融合过程中,分析化学的新理论、新方法和新技术层出不穷,导致了分析对象的多样性、不确定性与复杂性的急剧增加,使得分析化学面临着新的机遇与挑战。

本书共分 10 章,第 1 章分析化学导言,简要介绍了分析化学的发展史、前沿领域、分类、任务和作用;第 2 章对分析化学中的误差与数据处理的相关知识进行了阐述,包括试样的采集、制备、分解,测定方法的选择,测定结果分析,误差分析,有效数字表示,数据的统计等;第 3~9 章为化学分析部分,分为滴定法分析、光谱分析、色谱分析、电化学分析、生化分析、复杂物质分析、质谱分析几大类,每一类中都涉及与其相关的具体的分析方法,着重介绍了各类方法的原理、相应的仪器,并给出了具体的应用实例。此外,为了更好的突出本书知识的先进性,在本书的第 10 章中也就当前分析化学应用的新领域展开了讨论,包括酶法分析、药物分析、免疫分析、活体分析、危险物品分析、环境分析化学、分析化学信息、高分子材料性能分析等内容。

本书在编撰过程中,力求体现较高的科学性和先进性,在内容编排上尽量做到简明扼要、重点突出。本书的写作特点可以总结为:

(1)改变传统编排体系,将众多分析方法按大类进行写作,更好地与社会发展趋势与需求完美结合。

(2)内容选择方面做到与时俱进,增加新的知识,强调对学习者的创新意识的培养,同时交代清楚各种分析方法的发展脉络。

(3)注重理论的前沿性,在传统分析技术的基础上引入新型分析技术,以增强理论的先进性。

(4)编撰过程中力求做到阐述时语言简明扼要,文字流畅通顺,避免重复叙述。

(5)科学、有层次地阐述基本内容、理论知识。

本书在编撰的过程中参考了大量书籍,得到了多位同行的大力支持,并咨询了资深研究人员的修改意见,在此对相关作者和支持者表示衷心的感谢!由于作者水平有限,本书虽经过多次修正,仍难免有疏漏和不当之处,热忱欢迎专家、学者批评指正,帮助我们在实践过程中不断完善和提高。

作 者

2014 年 6 月

目 录

前言	1
第1章 分析化学导言	1
1.1 化学分析的发展简史及前沿领域	1
1.2 化学分析方法的分类	4
1.3 化学分析的任务和作用	5
第2章 分析化学中的误差与数据处理	7
2.1 试样的采集、制备和分解	7
2.2 测定方法的选择及分析结果的表示	13
2.3 定量分析误差	16
2.4 有效数字的表示与计算规则	18
2.5 随机误差的正态分布	22
2.6 有限次测定数据的统计处理	23
2.7 提高分析结果准确度的方法	29
第3章 滴定法分析的原理与应用	33
3.1 酸碱滴定法	33
3.2 氧化还原滴定法	41
3.3 沉淀滴定法	53
3.4 配位滴定法	66
3.5 电位滴定法	76
3.6 电导滴定法	79
3.7 永停滴定法	81
第4章 光谱分析法的原理与应用	84
4.1 紫外-可见分光光度法	84
4.2 红外光谱法	91
4.3 分子发光光谱法	101
4.4 原子光谱法	111
4.5 拉曼光谱法	134
4.6 X射线光谱法	138
第5章 色谱分析法的原理与应用	149
5.1 气相色谱分析法	149
5.2 高效液相色谱分析法	153

5.3	超临界色谱分析法	162
5.4	平面色谱分析法	164
5.5	离子色谱分析法	168
第6章	电化学分析法的原理与应用	175
6.1	电解分析法	175
6.2	库仑分析法	179
6.3	极谱分析法	182
6.4	伏安分析法	194
6.5	化学修饰电极法	196
第7章	生化分析技术的原理与应用	199
7.1	信号放大技术	199
7.2	生物免疫分析技术	202
7.3	细胞电化学分析技术	205
7.4	分子印迹分析技术	206
第8章	复杂物质分析思路研究	208
8.1	分离及富集方法	208
8.2	复杂物质分析思路及示例	220
第9章	质谱分析技术的原理与应用	223
9.1	质谱分析的原理及表示方法	223
9.2	质谱仪	225
9.3	离子的类型及开裂方式	235
9.4	色谱-质谱联用技术	239
9.5	质谱法的应用	251
第10章	分析化学应用的新进展	253
10.1	酶法分析	253
10.2	药物分析	258
10.3	免疫分析	264
10.4	活体分析	268
10.5	危险物品分析	270
10.6	环境分析化学	277
10.7	其他分析化学应用的前沿领域	283
参考文献		285

第 1 章 分析化学导言

1.1 化学分析的发展简史及前沿领域

分析化学是化学学科的重要分支,它通过建立、改进和应用分析方法,对物质的化学组成、结构及现象进行定性鉴别和定量检测的科学。分析化学的基本任务是建立和改进分析方法,鉴别物质的化学组成与结构,测定其组成的含量,以及确定产生特定化学效应的物质基础等。现代科学技术的发展促进了分析化学迅速发展,同时,分析化学的发展也为现代科学提供了更多的关于物质组成和结构的信息。

1.1.1 化学分析的发展简史

分析化学是一门获得物质的组成和结构信息的科学,这些信息对于生命科学、材料科学、环境科学和能源科学都是必不可少的,因此分析化学被称为科学技术的眼睛,是进行科学研究的基础。

分析化学应该起始于人们对物质组成奥秘的探索,在其过程中必然涉及一些技术和方法的使用,如通过简单的分离或提纯手段,逐步加深对组成物质中不同组分特性的了解与认识。反之,又依据物质组分特性,改进和发展使用的技术和方法。所以,分析化学作为人们认识物质世界运动规律的有效手段与工具,在不断的“实践、认识,再实践、再认识”的往复过程中逐步形成和发展。其显著的特点表现在:

①人们对物质世界的深入探索进程中,对新的分析技术与方法的需求不断加剧。

②其他学科以及化学相关学科的发展,尤其是与这些学科的交叉、渗透和结合,引起分析化学的革命性变革。

③科学技术研究和国民经济发展的各个领域所面对的复杂问题,促使分析技术与方法不断改进和创立。

就近代分析化学而言,一般认为分析化学经历了三次巨大的变革。

第一次变革是在 20 世纪初,随着物理化学的溶液平衡理论(酸碱平衡、氧化还原平衡、配位平衡、沉淀平衡)的建立,并且被引入到分析化学,从而使分析化学由一种检测技术发展成为一门具有系统理论的科学,确立了作为化学分支学科的地位。

第二次变革是在 20 世纪 40 年代以后,由于物理学和电子学、半导体以及原子能技术的发展,促进了分析化学中物理方法的发展,出现了以光谱分析、极谱分析为代表的仪器分析方法,改变了以化学分析为主的局面,使经典分析化学发展成为现代分析化学。

第三次变革是 20 世纪 70 年代末至今,由于生命科学、环境科学、新材料科学等发展的要求,生物学、信息科学、计算机技术的引入,分析化学的内容和任务不断地扩大和复杂;再者,由于学科之间的相互交叉与促进,特别是与生物学、信息学、计算机技术等学科的交叉与渗透,使

得分析化学的新理论、新技术、新方法、新仪器不断产生和发展,已经成为人们获取物质全面信息,进一步认识自然、改造自然的重要科学工具,标志着分析化学已经发展到具有综合性和交叉性特征的分析科学阶段。

分析化学在许多涉及人类健康和生命安全的领域得到了充分的发挥,如食品安全、环境保护、突发事件的处理等。化学分析是建立在高灵敏度、高选择性、自动化和智能化的新方法基础上的,这必然要求分析化学的分析手段越来越灵敏、准确、快速、简便和自动化。由此可以看出,诸多学科的理论 and 实际问题的解决越来越需要分析化学的参与。

综上所述,我们可以将分析化学的发展趋势概括为:

- ①在分析理论上与其他学科相互渗透。
- ②在分析方法上趋于各类方法相互融合。
- ③在分析技术上趋于更灵敏、快速、实用、遥测、仪器化、自动化、信息化、智能化和仿生化。

1.1.2 化学分析的前沿领域

现代分析化学完全能提供各种物质的组成、含量、结构、分布、形态等全面的信息。而微区分析、无损分析、联用技术、在线检测等新技术、新方法的应用正使分析化学向更高的境界发展,孕育着新的飞跃。

分析化学将进一步吸取生物学、微电子学、计算机学、数学、材料科学等学科的新成就,朝着提高选择性,提高灵敏度,提高分析速度的方向发展。提高分析技术的智能化水平,尽可能地获取复杂体系的多维化学信息,充分利用与挖掘化学信息。同时分析化学将由现在的化学模式转变为生物-化学模式。分析化学家将更加关注生物活性物质和生命体本身的研究。

下面简单介绍分析化学信息、环境分析化学、高分子材料性能分析等进展。

1. 分析化学信息的发展

21 世纪人类已经进入信息化时代,国际的人流、物流和信息流在不断地交换和更迭,信息所包含的内容也在不断地扩展和延伸。信息具有普遍性、无限性、时效性、真伪性和保密性等多种特征。真实的信息反映客观事物的运动状态及变化规律,只有真实的信息才成为科学决策的依据。

按照载体的不同,信息可分为纸质印刷型和非纸质印刷型。纸质印刷型是目前最为主要、最为普遍的信息媒体类型,如图书、期刊等;非纸质印刷型利用的是光、电、磁技术所建立的现代信息媒体,如缩微胶片、计算机阅读型的各种文件、数据库及机读电子出版物等,特别是建立在现代计算机技术和通信技术基础上的网络系统,可以使人们以前所未有的速度和容量获取信息。

分析化学是人们利用分析方法研究物质组成、含量和结构等化学信息的科学,在科学研究和社会发展的不同领域中应用十分广泛,产生了“海量”的分析数据和分析结果,形成了巨大的分析化学信息资源,并随着计算机技术和网络技术的飞速发展而迅速传播、交流和扩展。所以,学习和掌握有效地获取与利用分析化学信息资源的基本知识,应是分析化学专业的重要内容之一。

2. 环境分析化学的发展

世界上重大环境污染事件不断出现,就不断地向分析化学提出了新课题,促进环境分析化学在解决没完没了的新难题中得到新生,引人注目的水俣病事件(甲基汞)、骨痛病事件(cd)、米糠油事件(多氯联苯)、毒大米(黄曲霉素严重超标)、瘦肉精(盐酸克伦特罗)、农药蔬菜等。

1999年3月,比利时发生二噁英污染事件。先是从鸡蛋和鸡肉中发现了二噁英,继而在饲料、乳制品、其他畜禽产品中也发现了二噁英。由于二噁英是世界上已知毒性最强的化合物,被列为一级致癌物,致癌性超过了黄曲霉毒素,因此人心惶惶。二噁英组成复杂,分为多氯二苯并二噁英和多氯二苯并呋喃,它们分别由75个和135个同族体构成,常写成PCDD/Fs。氯原子取代数目不同而使它们各有8个同系物,而每个同系物随氯原子取代位置的不同又存在众多异构体,这些异构体毒性可相差1000倍。另外,二噁英具有高度脂溶性,它先溶于脂肪,再渗入细胞核,与蛋白质结合紧密,难以分离和提取。二噁英含量甚低,进行超痕量分析易受基质中其他成分影响。所以测定前需要复杂、冗长的分离和富集步骤。二噁英的测定需用高效毛细管色谱法加高分辨质谱联用,过程耗时,花费甚高,难以推广普及。

由此可知,发展快速简便的分析方法为当务之急。目前,免疫分析法显示了一定的优越性。无机分析的难点是元素的化学形态分析,化学形态包括价态、化合态、结合态和化学结构态等。只测定污染物的含量很难说明其污染行为。例如: Cr^{6+} 的毒性比 Cr^{3+} 的毒性高100倍;亚砷酸盐的毒性比砷酸盐的毒性高60倍;同是含N的 NO_3^- 和 NH_4^+ ,在土壤中被吸附和淋溶的能力相去甚远。形态分析是一种超痕量分析,需要发展灵敏度高、检出限低的新方法。

由于环境体系的开放性、多变性,以及污染物具有时空分布的特点,需要创新,发展新的原理、新仪器,实现环境分析的连续自动化。当前,各种方法和仪器的联用,取长补短,发挥各自特点,有助于解决复杂的、重大的环境难题,如HPLC-ICP, HPLC-ICP-MS联用等。

3. 高分子材料性能分析进展

高分子材料作为材料领域的后起之秀,与传统的金属和无机材料相比具有许多十分突出的性能,而且来源丰富、加工方便、价格低廉。一个世纪以来,高分子材料的生产和应用取得了突飞猛进的发展,发展速度远远超过了其他传统材料。

目前,世界高分子合成材料的年产量已达2亿吨,并且在现代工业、农业、能源、交通、建筑、国防等各个领域都获得了广泛应用。在当今许多尖端技术领域,例如微电子、光电信息技术、生物技术、空间技术、海洋工程等,高分子材料也已成为不可或缺的重要材料。

高分子材料的优异性能与其特殊结构密切相关。结构是决定高分子材料使用性能的基础,而材料的性能则是其内在结构在一定条件下的表现。要知道高分子材料有什么特殊性能、可以在哪些领域应用,必须对聚合物材料的结构有必要的了解。

此外,材料的性能是决定该材料能否在特定条件下使用的依据。人们在从事高分子材料合成、加工和应用的过程中,通常需要对产品质量进行控制和评价,因此需要分析测试聚合物的各种性能。

聚合物的结构和性能分析除了使用一些经典的分析方法,还需要使用现代分析方法和技

术。例如,聚合物的结构分析就涉及红外光谱、拉曼光谱、电子能谱、核磁共振、X 射线衍射、电子衍射、中子散射、电子显微镜、原子力显微镜、热分析等多种现代分析仪器的使用。而对于聚合物材料的性能测试而言,由于材料的性能非常宽泛,包括力学性能、耐热性能、电性能、光学性能、流变性能等,所涉及的测试仪器和试验方法就更多了。

1.2 化学分析方法的分类

分析化学所面对的物质是多种多样和复杂的,不可能有一种分析方法或一台分析仪器能够解决所有的分析问题。因此,分析化学中包含大量分析方法,通常按照分析任务、测定原理、分析对象的不同进行分类,如表 1-1 所示,以方便读者了解分析方法的特殊作用和实际应用。

表 1-1 常用分析方法分类

	依 据	名 称	应 用
I	分析任务	定性分析 定量分析 结构分析	鉴别物质是由哪些元素、原子团或化合物所组成 测定物质中有关组分的含量 研究物质的分子结构、晶体结构或分子形态
II	分析对象	无机分析 有机分析	无机物质,如冶金分析、地质分析、材料分析等 有机物质,如药物分析、生物分析等
III	测定原理	化学分析 仪器分析	以物质的化学反应及其计量关系为基础的分析方法,又称经典分析法,如重量分析法、容量分析法等 以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法,又称物理分析法和物理化学分析法
IV	试样用量 组分含量	常量分析 半微量分析 微量分析 超微量分析	试样质量>0.1 g,或试液体积>10 mL,或被测组分含量>1% 试样质量 0.01~0.1 g,或试液体积 1~10 mL 试样质量 0.1~10 mg,或试液体积 0.01~1 mL,或被测组分含量<0.01%~1% 试样质量<0.1 mg,或试液体积<0.01 mL,或被测组分含量<0.01%
V	任务性质	例行分析 仲裁分析	一般分析实验室对日常生产流程中的产品质量指标进行检查控制的分析 不同企业部门间对产品质量和分析结果有争议时,提请权威分析测试部门进行的裁判分析

随着分析化学的发展,仪器分析已成为分析化学的主体内容,且不断丰富和发展。主要的仪器分析方法包括光学分析法、电化学分析法、色谱分析法和其他分析法等,如表 1-2 所示。

表 1-2 主要仪器分析的分类

类 别		基本原理	具体方法
光学分析法		基于被测物质与电磁辐射的相互作用产生辐射信号变化,而建立的分析方法	分子光谱法、原子光谱法、化学发光法
电化学分析法		根据物质在溶液中的电化学性质及其变化规律,而建立的分析方法	电位分析法、库仑分析法、伏安分析法、极谱分析法等
色谱分析法		基于物质的物理化学性质及相互作用特性,而建立的分离分析方法	气相色谱法、高效液相色谱法、毛细管电泳法等
其他分析法	质谱分析法	物质被电离形成带电离子,在质量分析器中按离子质荷比进行测定的分析方法	有机质谱法、生物质谱法
	热分析法	基于物质的质量、体积、热导或反应热等与温度之间关系,建立的分析方法	差热分析、热重法、差示扫描量热法
	放射分析法	利用物质的放射性同位素进行分析的方法	放射化学分析法、放射免疫分析法

各种分析方法都有其各自的特长和局限性,且有其特定的应用范围。近年来,仪器分析法应用越来越广泛,所占的比重也越来越大,然而化学分析法仍旧有着其重要的作用,始终为整个分析化学的基础。如仪器分析法通常要与样品处理、富集、分离和掩饰等化学手段相结合,并且依靠化学方法给出“标准物质”作相对分析。其实化学分析法和仪器分析法是相互补充、相辅相成的。

1.3 化学分析的任务和作用

分析化学是通过建立、改进和应用分析方法,对物质的化学组成、结构及现象进行定性鉴别和定量检测的科学。分析化学与物质的理化性质有关,从分析技术与方法的建立,到物质化学特征与相关信息的获取、解析和确定,均依赖于物质所特有的物理性质或化学性质。

分析化学的最基本任务是解决未知化学物质的构成和含量问题。除此之外,现代分析化学还在不断发展和应用各种方法、理论、仪器和策略,以获取物质在空间和时间方面的组成和性质。现代分析化学与计算机技术的密切结合,使得现代分析化学成为化学中的信息科学。因此,分析化学在广义上可定义为各种化学信息的获取、评价、挖掘和处理等的学科。分析化学的任务就是通过各种分析手段来确定物质的化学组成,研究与表征物质的分子结构、晶体结构与性质,及为此所进行的各种分析方法(包括创建有关实验技术、研制新型仪器设备和装置)和相关理论的研究。

用一句话来概括,分析化学的主要任务就是获取关于物质化学组成、含量以及结构等方面的信息。

由于分析化学任务的不同,它可以分成相互联系又互有区别的三大部分,即定性分析、定

量分析和结构分析。定性分析的任务是鉴定物质由哪些成分组成,这些成分可以是元素、离子、基团或化合物等多种信息;定量分析的任务是测定物质组成中各成分的相对含量;结构分析的任务则主要是确定某物质的结构。例如,通过结构分析可以确定食品所含成分,以及这些成分中哪些是营养元素,哪些是有害元素。这常常用在刚开发研制的新食品批量生产上市以前,因为我们要明确它含有的营养成分(如蛋白质或氨基酸、碳水化合物、脂肪、维生素、色素、风味物质和微量元素等)及有害成分(如有毒生物碱、糖苷、酚类、萜类、肽类等以及汞、砷、铅、镉等有害微量元素)。如果我们想进一步测定某种或几种成分的含量,就必须借助定量分析才能实现。如果还想更进一步深入了解某种成分的结构方面的详细信息,就必须通过结构分析来确定。

几乎任何领域,只要涉及化学现象,分析化学都发挥着重要作用。比如,在环境保护方面,要利用化学分析的手段去研究环境污染物的种类和成分,并对它们做定性、定量和结构分析。我们知道,当代全球存在着十大环境问题(大气污染、臭氧层破坏、全球变暖、海洋污染、淡水资源紧张和污染、土地退化和沙漠化、森林锐减、生物多样性减少、环境公害、有毒化学品和危险废物污染)。由于这些问题直接或间接地与化学物质污染有关,因而分析化学的作用越来越受到人们的重视。另外,在对大气、水质变化的连续监测,生态平衡的研究,环境评价以及对废气、废水、废渣的处理和综合利用过程中都需要分析化学发挥其作用。分析化学能在解决环境中的化学问题时起关键作用,在认识环境过程和保护环境中起核心作用。

可见,分析化学被人们视为一门工具科学,与很多学科密切相关,在科学研究、工农业生产、经济建设等诸多领域,起着“眼睛”的作用。其应用范围涉及经济和社会发展的各个方面,在解决各种理论和实际问题上起着较大的作用。

第2章 分析化学中的误差与数据处理

2.1 试样的采集、制备和分解

试样的采集、制备与分解是分析测试工作诸多步骤中重要的一环,作为先行的步骤更是分析测试工作成本和数据是否可靠的先决条件。

2.1.1 试样的采集

进行物质的定量分析,首先要保证所采集试样具有代表性。如果所取试样没有代表性,则分析结果毫无意义。通常遇到的分析试样多种多样,例如矿物原料、煤炭、金属材料、化工产品、石油、天然气、工业废水等,但按各个组分在试样中的分布情况来看,可将分析试样分成组成分布比较均匀的试样和组成分布不均匀的试样两类。

1. 组成分布比较均匀试样的采集

组成分布比较均匀的物料有气体、液体和某些固体。对于气体和液体试样,由于其组成分布一般比较均匀,因此采集与制备试样比较简单。任意取一部分或稍加搅匀后取一部分即成为具有代表性的试样,但应力求避免可能产生不均匀性的一些因素。另外,在采集样品前,还必须把容器,如样瓶或管道等,清洗干净,并用被采集的气体或液体冲洗3~5次,然后再取样,以免混入杂质。

(1) 气体试样的采集

气体易扩散,通常各种气体之间都可以以任意比例均匀混合,一般不存在分层现象,可以认为气体物料在组成上是处处均匀的。同时气体往往具有压力,存在着容易渗透、易污染、难保存等特点。气体试样的采集一定要考虑气体样品所处的压力状态,若气体处于常压时,采取改变密封液位的方法导出气体试样;若气体处于负压时,要用真空泵抽取气体试样;若气体处于正压时,要在设备取样管口与取样容器间连一缓冲瓶,再进行取样。

常压气体采样是指气体的压力等于大气压,或与大气压接近时的状况。常压采样通常采用低负压方法抽取气体样品。典型的气体采集方法是用吸气瓶采样如图2-1所示。

采样时,先将气体瓶1中灌满封闭液,瓶口管道3和采样点连接,打开控制瓶口管道旋塞4,再降低封闭液瓶,打开封闭液瓶与吸气瓶管道上的弹簧夹5,使吸气瓶中的封闭液流出至封闭液瓶2,制造吸气瓶的负压,将气体吸进瓶内。可以通过弹簧夹5控制封闭液的流出速度,调节吸入气体的速度。取足需要体积的气体后,关闭旋塞4,夹紧弹簧夹5,将瓶口管道3脱离采样点管道即可。

(2) 液体试样的采集

若液体处于静止状态,用长玻璃管在不同位置 and 不同深度取样混合;若溶液处于正在输送

的管道上,要考虑压力状态采用与气体相同的方法,通过安装在管道上的取样阀取样。

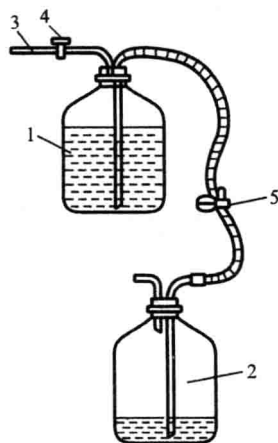


图 2-1 常压气体吸气瓶

1—气样瓶;2—封闭液瓶;3—瓶口管道;4—旋塞;5—弹簧夹

由于液体试样一般比较均匀,取样单元可以较少,当物料的量较大时,应从不同的位置和深度分别采样,混合均匀后作为分析试样,以保证它的代表性。例如,采取水样时,在保证样品的代表性的前提下,可视具体情况,采用不同的方法。当采取水管中的水样时,取样前需要将水龙头或阀门打开,先放水 10 min 左右,然后再用干净的瓶子收集水样,收集时最好在水龙头处连接乳胶管,另一端插入瓶底,使水样自下而上充满样品瓶,当样品瓶盛满水溢出一段时间后,取出乳胶管,塞好瓶塞。当采集池、河中的水样时,可将干净的空样品瓶盖上塞子,塞子上拴一根绳,瓶底缀一铁砣或石头,沉入所需要的深度,然后拉绳拔开塞子,让水样灌满瓶后拿出水面,立即盖好瓶塞。按不同深度或部位取几份样品混合后,取体积不少于 500 ml 的样品作为分析试样。

(3) 金属试样的采集

对于固体试样,金属及合金、多数固体化工产品,组成一般比较均匀,常常在不同部位、不同深度、多孔取样,混合均匀即可制得分析试样。在采样时还要注意清除污染的表层。切削或钻取时,速度不宜过快,以免金属发热导致硫、碳等易挥发组分的流失,影响分析结果。

2. 组成分布不均匀试样的采集

组成和分布不均匀的试样多为固体试样,如矿石、煤炭以及农业生产经常遇到的土壤、肥料、食品、饲料、动植物组织等。这些颗粒大小不均匀、成分复杂、组成不均匀的试样,选取具有代表性的试样是一项较为复杂的操作。为了使采取的试样具有代表性,必须按一定的程序,从物料的各个不同部位,取出一定数量大小不同的颗粒,并且取出的份数越多,越具有代表全部物料的可能性。

一般而言,平均试样选取量与试样的均匀度、粒度、易破碎度有关,根据俄国切乔特从实践中得出的经验,试样的最小采样量可用下面的采样公式表示:

$$m = Kd^a \tag{2-1}$$

式中, m 为采取平均试样的最低质量,单位 kg; d 为试样中最大颗粒的直径,单位 mm; K 、 a 为经验常数,根据物料的均匀程度和易破碎程度等而定,可由实验求得, K 值在 0.02~0.15 之

间, α 值通常为 1.8~2.5。

地质部门将 α 值规定为 2, 因此, 式(2-1)可表示为

$$m=Kd^2$$

例如, 在采集赤铁矿额试样时, 若此矿石最大颗粒的直径为 20 mm, 矿石的 K 值为 0.06, 则根据 $m=Kd^2$ 计算最少取样量为

$$m=0.06\times 20^2=24\text{ kg}$$

可以看出采取的最低量为 24 kg。这样取得的试样, 组成不均匀, 质量很大, 不适于直接用作试样分析。从式 $m=Kd^2$ 可知, 试样的颗粒越小, 所需采样质量也越小。如果将上述试样最大颗粒破碎至 4 mm, 则采集试样的最低质量应该为

$$m=0.06\times 4^2=0.96\text{ kg}$$

因此, 采集后必须通过破碎、混合、缩减试样量来制备成适合用作分析的试样。

2.1.2 试样的制备

采集的原始试样的量一般很大, 欲将其处理为 100~300 g 左右的分析试样, 通常需要经过多次破碎、过筛、混匀、缩分等步骤, 直到符合分析要求为止。

1. 破碎

破碎是指使用机械或者人工的方法将样品逐步破碎, 其过程大致可以分为粗碎、中碎和细碎等阶段。

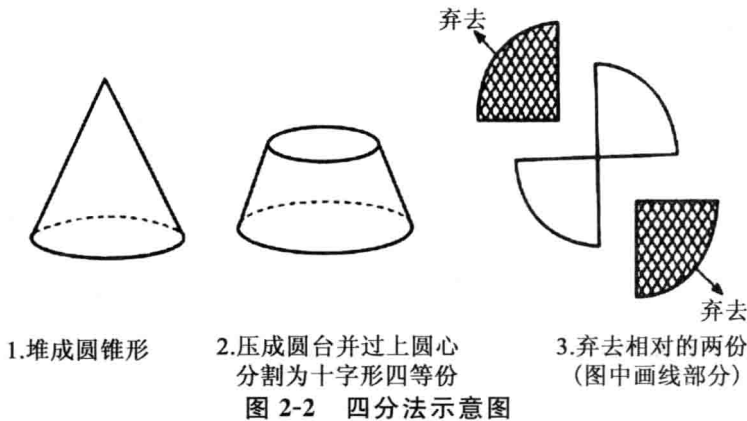
- ①粗碎。使用颚式碎样机或者球磨机把试样粉碎至通过 4~6 号筛。
- ②中碎。使用盘式碎样机把粗碎后的试样磨碎至通过 20 号筛。
- ③细碎。使用盘式碎样机进一步把中碎后的试样细磨至合适的粒度, 且必要时进行研钵研碎, 一般要求通过 100~200 号筛。

表 2-1 标准筛的筛号与筛孔

筛号(网目)	筛孔直径/mm
3	6.72
6	3.36
10	2.00
20	0.83
40	0.42
60	0.25
80	0.177
100	0.149
120	0.125
140	0.105
200	0.074

2. 缩分

缩分的目的是使粉碎试样的量减少,同时又不是其代表性,缩分可以用手工或者机械进行。常用的手工缩分法为“四分法”,如图 2-2 所示。



先将已经破碎的样品充分混匀,堆成圆锥形,将其压成圆饼形,通过中心按照十字形切为大致相等的四份,舍弃任意对角的两份,使试样缩减为原来的一半。因为样品中不同粒度、不同比重的颗粒大体上分布均匀,所以留下的样品的量仍能代表原试样的成分。如此重复操作,连续浓缩,直到所剩样品稍大于分析测定所需要的量为止。然后将所留样品进一步粉碎、缩分,最后制备成 100~300 g 的分析试样。

需要注意的是,缩分的次数不是随意的,在每次缩分后,试样的粒度与保留的试样量之间,都应符合取样公式,否则就应该进一步破碎,才能缩分。

2.1.3 试样的分解

由于许多分析测定工作是在溶液中进行的,因此对于一些难溶的试样,为了使其转变为可溶性的物质,选择适当的分解方法和分解用的试剂,常常是分析工作能否顺利地进行的键。一般试样的分解应遵循如下要求和原则:

①试样分解必须完全,处理后的溶液中不得残留原试样的细屑或粉末,这是分析测定工作的首要条件。

②试样分解过程中待测组分不应挥发损失。分解试样往往需要加热,有些甚至蒸至近干。这些操作往往会发生暴沸或溅跳现象,使待测组分损失。此外,加入不恰当的溶剂也会引起组分的损失。

③不应引入被测组分和干扰物质。

常用的分解方法有溶解法、干灰化法和熔融法等。根据试样性质的不同,通常将试样分为无机试样和有机试样两大类。

1. 无机试样的分解处理

(1)溶解分解法

溶解分解法常用的溶剂有水、各种酸和碱等。

①水溶法。对于可溶性无机盐,如碱金属盐、铵盐、硝酸盐、大多数碱土金属盐、卤化物和硫酸盐等,可以用蒸馏水为溶剂制备试液供分析测定用。

②酸溶法。常用的酸溶剂有硫酸、盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、混合酸(如王水、逆王水等)等。

• 硫酸分解法。硫酸的主要特点是沸点高(338°C),许多矿样以及大多数的金属和合金,在这种高温下常常可较快地溶解。热的浓硫酸具有强的脱水能力和氧化能力,而且分解试样速度快,因此硫酸也是分解试样的一种重要的溶剂。由于硫酸的沸点较高,当 HNO_3 、 HCl 、 HF 等低沸点酸的阴离子干扰测定时,可加入硫酸,加热蒸发至冒 SO_3 白烟,就可将这些挥发性酸除去。

• 盐酸分解法。常用的浓盐酸,其浓度为 $12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右;在加热煮沸过程中 HCl 挥发逸去,浓度降低至 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,这时盐酸的恒沸溶液,其沸点约为 110°C 。对于许多金属氧化物、硫化物、碳酸盐以及电动序位于氢以前的金属,盐酸是一种良好的溶剂,主要是利用盐酸中的 H^+ 和 Cl^- 的还原性以及 Cl^- 与某些金属离子的配位作用进行溶解。

• 硝酸分解法。硝酸具有强氧化性,除铂、金和某些稀有元素外,浓硝酸能分解几乎所有的金属试样。但是铝、铬、铁在硝酸中,由于表面上生成氧化膜,产生钝化现象,阻碍了它们的溶解。钨、锡、锑与浓硝酸作用时,因生成难溶的钨酸、偏锡酸和偏锑酸沉淀,而使它们难以溶解。但溶解试样后,将沉淀过滤,就可以使这些化合物和其他可溶性组分分离。几乎所有的硫化物及其矿石皆可溶于硝酸,但是应在低温下进行,否则将析出硫黄。可加入混合溶剂(KClO_4 或 Br_2 等)使硫氧化成硫酸根离子以除去。

• 氢氟酸分解法。氢氟酸虽是弱酸,但氟离子具有强的配位能力,分解无机试样也经常用到。氢氟酸常与氧化性(HNO_3)或强酸性(H_2SO_4)的酸一起使用,用于分解硅酸盐岩石和矿石以及含钨、铌、钛等的试样,例如硅能和氢氟酸形成 SiF_4 而除去。特别说明的是,氢氟酸分解试样,器皿应使用铂皿或聚四氟乙烯容器,温度不能超过 250°C ,否则将产生有毒气体全氟异丁烯。还应该注意防止氢氟酸碰到皮肤,以免烧伤。

• 高氯酸分解法。浓热的高氯酸是一种强氧化剂,可使多种铁合金(包括不锈钢)溶解。由于浓热高氯酸具有强的脱水和氧化能力,72%的浓高氯酸沸点为 203°C ,所以用高氯酸分解试样时,当加热到冒出高氯酸白烟时,可以除去低沸点的酸和破坏有机物,所得残渣加水很容易溶解。由于高氯酸的强氧化性,浓热的高氯酸与有机物质或其他易被氧化的物质一起加热时,要发生剧烈的爆炸。因此当试样中含有机物质时,应先加浓硝酸加热,破坏有机物后再加入 HClO_4 ;由于高氯酸的沸点较高,蒸发时溢出的浓烟已在通风橱及管道中凝聚。为了防止这种凝聚的高氯酸在热蒸气通过时,与有机物接触引起燃烧或爆炸,当需要经常加热蒸发高氯酸时,应使用特殊的通风橱。因此,使用高氯酸分解试样时要特别注意安全。一般来说,使用高氯酸必须有硝酸的存在,这样才比较安全。

• 混合酸分解法。利用各种矿物酸配成的混合溶剂,或在矿物酸中加入氧化剂配制成各种氧化性混合溶剂,常常具有更强的溶解能力,或能加速溶解反应的进行。如王水、逆王水等。所谓王水是指浓硝酸与浓硫酸 1+3(体积比)混合的混合酸,逆王水则是 3+1 混合。可用来氧化硫和分解各种难以分解的合金。

③碱溶法。常用的碱溶剂有氢氧化钠和氢氧化钾或再加入少量的过氧化钠(Na_2O_2)和过