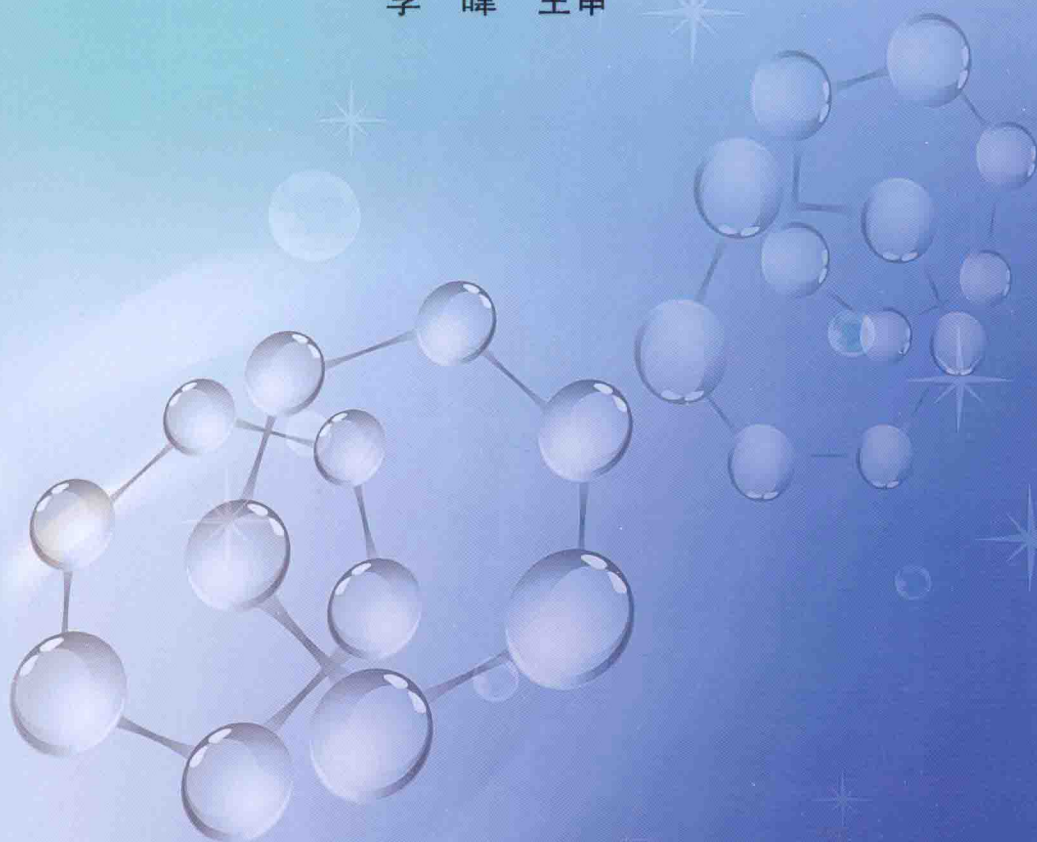


分析化学实验

陈立钢 廖丽霞 牛 娜 主编

李 暉 主审



科学出版社

分析化学实验

陈立钢 廖丽霞 牛娜 主编
李 暉 主审



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书共包括 6 章:分析化学实验基础知识、定量分析仪器和基本操作、基础实验、应用实验、设计实验和分析化学实验基本操作练习题。实验部分精选了 20 个基础实验、17 个应用实验,编写了 40 个设计性实验预选题目。

本书在培养学生牢固掌握分析化学实验基础知识、基本操作技能的同时,增加了实际样品分析实验的比例,可供不同专业的学生选做,突出分析化学实验在不同本科专业人才培养中的重要地位,适用性更强,应用性更为广泛。

本书可作为高等学校化学、化工、食品、环境、生物、医药、材料等专业的分析化学实验教材,也可作为从事上述相关工作人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学实验/陈立钢,廖丽霞,牛娜主编. —北京:科学出版社,2015. 1
ISBN 978-7-03-042733-5

I. ①分… II. ①陈… ②廖… ③牛… III. ①分析化学-化学实验
IV. ①VO652. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 288809 号

责任编辑:陈雅娴/ 责任校对:包志虹

责任印制:徐晓晨/ 封面设计:华路天然工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 1 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2015 年 1 月第一次印刷 印张:16 3/4

字数:338 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

分析化学实验是与分析化学理论课紧密结合的独立课程,通过该课程的学习,学生可加深对分析化学基本理论的理解,并熟练掌握分析化学实验基本操作技能。更重要的是,一系列严格的实验操作能使學生树立准确的“量”的概念,并培养学生严谨、认真的科学态度和实事求是的工作作风,提高分析和解决问题的能力,为今后专业课的学习、相关领域的科学研究以及技术开发工作打下坚实的基础。

在本书编写过程中,注重突出教材的基础性、应用性和综合性,在内容的选择及编排上具有以下特点:

(1) 对分析化学基础知识进行系统介绍,使学生对定量分析化学实验过程,以及实验室用水、化学试剂、溶液的配制方法、数据的记录处理、实验报告的书写、文献检索、实验室安全等基本知识有较为全面的了解。

(2) 在介绍定量分析仪器基本操作的同时,给出考核参考指标,并且选编一定数量的分析化学实验基本操作练习题,对学生的基本实验操作进行规范。

(3) 在强化基本实验技能训练的同时,增加实际样品分析的应用性实验比例,以适应不同专业人才培养的需求,且增强分析化学实验基础课程与不同专业课程之间的联系,使教材的适用性更强,应用性更为广泛。

(4) 编写一定数量的设计实验题目,并给出相应的实验信息、分析任务以及必要的分析方法提示,启发学生的思路,帮助学生自拟合理的实验方案,从而培养学生的自主创新能力。题目的选择强调知识的实用性、趣味性和综合性,并考虑学生各方面的差异性,实验题目按其难度分成三个级别。

本书是编者及其相关人员在多年的教学实践和研究的基础上,参考大量书籍、文献编写而成的。本书由东北林业大学理学院分析化学教研室陈立钢(第1章,第5章和第6章)、廖丽霞(第3章和第4章实验一~实验十二)、牛娜(第2章,第4章实验十三~实验十七和附录)共同编写。全书由陈立钢统稿。在本书编写过程中得到了分析化学教研室多位老师的指导和帮助,其中李暉老师对本书进行了审阅,在此表示感谢。

由于时间仓促,编者水平有限,书中难免存在疏漏,恳请读者批评指正。

编 者

2014年10月

目 录

前言

第 1 章 分析化学实验基础知识	1
1.1 分析化学实验的目的和基本要求	1
1.2 定量分析化学实验过程	3
1.2.1 分析样品的采集与保存	3
1.2.2 分析样品的分解	5
1.2.3 分析方法的选择	8
1.2.4 分析结果的计算	9
1.2.5 分析化学的质量控制	10
1.3 分析实验室用水	14
1.3.1 源水的杂质	15
1.3.2 水的纯化方法	16
1.3.3 分析实验室用水的规格和选用	18
1.4 化学试剂及有关知识	19
1.4.1 化学试剂的分类	19
1.4.2 化学试剂的合理选用	21
1.4.3 引起化学试剂变质的原因	22
1.5 溶液的配制方法	23
1.5.1 标准溶液的配制	23
1.5.2 一般酸、碱、盐溶液的配制	25
1.5.3 缓冲溶液的配制	27
1.5.4 指示剂的配制	31
1.6 数据的记录、处理和实验报告	35
1.6.1 有效数字	35
1.6.2 实验数据的记录	39
1.6.3 实验数据的取舍	39
1.6.4 实验数据的处理	40
1.6.5 实验结果的表达	41
1.6.6 实验报告	43
1.7 分析化学文献检索	45

1.7.1 分析化学文献简介	45
1.7.2 分析化学文献检索步骤	47
1.7.3 几种常用的科技文献检索数据库	48
1.8 实验室安全	54
1.8.1 防止中毒、化学灼伤、割伤	54
1.8.2 防火、防爆	54
1.8.3 化学毒物及中毒的救治	56
1.8.4 有毒化学物质的处理	60
1.8.5 电气安全	61
第2章 定量分析仪器和基本操作	64
2.1 分析化学实验常用玻璃器皿	64
2.1.1 常用玻璃器皿简介	64
2.1.2 玻璃器皿的洗涤	67
2.1.3 玻璃器皿的干燥	70
2.1.4 玻璃器皿的保管	71
2.1.5 使用玻璃器皿常见问题的解决方法	71
2.2 分析天平基本操作	72
2.2.1 分析天平简介	72
2.2.2 分析天平的使用	75
2.2.3 分析天平的称量方法	77
2.3 滴定分析仪器基本操作	78
2.3.1 滴定管的使用	78
2.3.2 容量瓶的使用	84
2.3.3 移液管和吸量管的使用	85
2.3.4 容量仪器的校准	86
2.4 重量分析基本操作	90
2.4.1 样品的溶解	90
2.4.2 试样的沉淀	91
2.4.3 沉淀的过滤和洗涤	91
2.4.4 沉淀的干燥、灼烧及恒量	95
2.4.5 高温电阻炉的使用	97
2.4.6 干燥器的使用	100
2.5 分光光度计基本操作	101
2.5.1 722 型光栅分光光度计原理	101
2.5.2 722 型光栅分光光度计结构	101

2.5.3 722 型光栅分光光度计使用方法	101
2.6 分析化学实验基本操作考核参考指标	103
第 3 章 基础实验	104
基础实验一 分析天平称量练习	104
基础实验二 滴定分析基本操作练习	106
基础实验三 酸碱标准溶液的比较滴定	109
基础实验四 容量器皿的校准	111
基础实验五 酸碱标准溶液浓度的标定	114
基础实验六 食醋中总酸度的测定	117
基础实验七 混合碱中各组分含量的测定	119
基础实验八 有机酸摩尔质量的测定	123
基础实验九 甲醛法测定铵盐中氮含量	125
基础实验十 EDTA 标准溶液的标定	127
基础实验十一 自来水硬度的测定	130
基础实验十二 铋铅混合液中铋、铅含量的分析	133
基础实验十三 高锰酸钾溶液的标定和过氧化氢含量的测定	135
基础实验十四 铁矿石中铁含量的测定	137
基础实验十五 间接碘量法测定铜盐中铜含量	140
基础实验十六 莫尔法测定可溶性氯化物中氯含量	143
基础实验十七 福尔哈德返滴定法测定可溶性氯化物中氯含量	145
基础实验十八 沉淀重量法测定可溶性钡盐中钡含量	147
基础实验十九 微波干燥恒量法测定可溶性钡盐中钡含量	149
基础实验二十 邻二氮菲分光光度法测定微量铁	151
第 4 章 应用实验	155
应用实验一 尿素中氮含量的测定	155
应用实验二 阿司匹林药片中乙酰水杨酸含量的测定	156
应用实验三 离子交换树脂交换容量的测定	158
应用实验四 福尔马林中甲醛含量的测定	161
应用实验五 食品中蛋白质含量的测定	162
应用实验六 铝合金中铝含量的测定	164
应用实验七 氢氧化铝药片中铝和镁的测定	166
应用实验八 葡萄糖酸钙制剂中钙含量的测定	168
应用实验九 橡胶中锌含量的测定	170
应用实验十 水样中化学耗氧量的测定	171
应用实验十一 石灰石中钙含量的测定	174

应用实验十二 漂白粉中有效氯的测定	176
应用实验十三 维生素 C 制剂及果蔬中抗坏血酸含量的测定	177
应用实验十四 云杉树叶片中纤维素含量的测定	179
应用实验十五 土壤中有效磷的测定	181
应用实验十六 水泥熟料中主要成分含量的测定	183
应用实验十七 加碘食盐的质量检验	187
第 5 章 设计实验	193
5.1 设计实验的目的和要求	193
5.2 设计实验的一般步骤	194
5.2.1 选题	194
5.2.2 设计实验方案	194
5.2.3 实验前准备	194
5.2.4 完成实验	194
5.2.5 实验报告	195
5.3 设计实验案例一 NaOH- Na_3PO_4 混合液中各组分含量的测定	195
实验方案	195
实验报告	198
5.4 设计实验案例二 黑木耳中钙、镁、铁含量的测定	203
实验方案	203
实验报告	207
5.5 设计实验预选题目及提示	211
设计实验 I 级预选题目及提示	211
设计实验 II 级预选题目及提示	215
设计实验 III 级预选题目及提示	223
第 6 章 分析化学实验基本操作练习题	228
参考文献	241
附录	242
附录 1 弱酸及其共轭碱在水中的解离常数(25 °C, $I=0$)	242
附录 2 氨羧配位剂类配合物的稳定常数	244
附录 3 标准电极电位(18~25 °C)	246
附录 4 部分氧化还原电对的条件电极电位	250
附录 5 微溶化合物的溶度积(18~25 °C, $I=0$)	251
附录 6 相对原子质量表(1999 年)	253
附录 7 常用化合物的相对分子质量表	254
附录 8 常用分析化学实验名词术语汉英对照	257

第 1 章 分析化学实验基础知识

1.1 分析化学实验的目的和基本要求

分析化学是化学的重要分支学科之一。分析化学理论课和分析化学实验课是化学化工等相关专业本科生的重要基础课。很多高等学校将两者单独设课,且后者占有更多的学时。学生通过分析化学实验课程的学习,可以加深对分析化学基础理论、基本知识的理解,树立严格的“量”的概念,正确和熟练地掌握分析化学实验的基本操作技能,提高细致观察、分析和解决问题的能力,培养严谨的科学态度、科学的思维方法、良好的实验习惯和实事求是的工作作风,培养运用知识创新的能力。在整个实验课程教学中,特别要强调的是培养学生严谨的科学态度、实事求是和一丝不苟的科学作风,以及良好的科学实验习惯,为后继课程的学习、未来的科学研究及实际工作打下良好的基础。

为了达到上述目的,要求学生做到:

(1) 课前必须认真阅读实验教材、参考教材和理论教材中的有关内容,领会实验原理,熟悉实验步骤,明确实验内容和注意事项。查好有关已知量的数据,列好数据表格,写好简明扼要的预习报告。经教师检查,预习不合格者不得进行实验。

(2) 学生在进入分析化学实验室后应认真阅读“实验室使用规则”和“学生实验守则”等实验室各项规章制度。要养成良好的科学实验习惯,实验中保持肃静,遵守纪律,注意安全,节约使用试剂、滤纸、纯水、自来水、洗涤剂等。注意安全使用电器。

(3) 实验中要严格按照操作规范进行,仔细观察实验现象,及时记录。要善于思考,学会运用所学理论知识解释实验现象,研究实验中的问题。遇到疑难问题时,可与他人讨论或请教指导教师。

(4) 所有实验数据尤其是各种测量的原始数据,必须及时记录在实验记录本上,不得将数据记录在纸片上或其他地方,不得伪造和涂改原始数据。及时、准确地进行数据处理。

(5) 实验中要保持室内安静,以利于集中精力做好实验。将仪器摆放整齐,保持实验台和整个实验室的整洁。按操作规程和教师指导认真进行操作。实验中损坏仪器后及时到实验准备室登记赔偿并领取相应仪器。

(6) 设计新实验和做规定以外的实验时,应先经指导教师允许。

(7) 实验数据需经指导教师审阅并签字。将公用仪器放回原有的位置,清点

并整理好实验器皿,方可离开教室。

(8) 实验课不能迟到、缺课。迟到 10 min 及以上者取消当次实验资格。因病或重大事情不能上实验课的,必须事先请假,以后与指导教师联系再补做所缺的实验。

(9) 实验课程结束后,学生应自觉完成值日任务。

(10) 要认真写好和及时递交实验报告。实验报告一般包括题目、日期、实验目的、实验原理、原始记录、结果(附计算公式)和讨论。上述各项内容的繁简应根据各实验的具体情况而定,以清楚、简练、整齐为原则。实验报告书写潦草者应重写。实验报告中的有些内容如原理、表格、计算公式等,要求在预习实验时准备好,其他内容则可在实验过程中以及实验完成后记录、计算和撰写。若抄袭他人或伪造实验数据,实验成绩记为“0”分。

实验指导教师在学生实验过程中起着主导作用。为此要求教师做到以下几点:

(1) 上好实验课。在首次实验课中,要强调实验的重要性,讲述整个实验安排、注意事项和成绩评定方法等。另外,应在设计实验之前集中讲授设计方案的原则和示例等。

(2) 认真做好指导实验的准备工作。例如,指出学生前次实验和实验报告中存在的问题,指出做好本次实验的关键及注意事项,检查学生预习实验的情况,传授实验基本知识,演示实验操作,通知下次实验内容等。

(3) 指导实验时,应坚守工作岗位,及时发现和指出学生的操作错误与不良习惯,集中精力指导实验,不做其他杂事。

(4) 仔细批改学生的实验报告并按时返回给学生,及时归纳学生实验和实验报告中存在的问题,以便下次实验前总结。

(5) 指导教师应积极支持学生有创新的实验活动,鼓励学生在确保安全的原则下尝试新内容、新方法。

实验成绩的评定包括:实验操作技能;预习情况及实验态度,实验结果的正确性与精密度;实验原理和实验基本知识的理解;实验报告的书写,实验结果的讨论;设计性或综合性实验完成水平。实验成绩的考核既要注意课程要求的全面性,又要注意各测定方法的特殊性,更要注意在实践中对学生解决问题能力的考核。具体评分标准(评分比例)为

实验报告、实验态度	30%
实验操作及技能	20%
设计实验水平	25%
实验知识考试	25%

学生学习期间如果有两次(含两次)以上无故不上实验课,则不能参加实验考核,实验课总成绩记为不合格,必须重修。

1.2 定量分析化学实验过程

1.2.1 分析样品的采集与保存

1. 分析样品的采集

试样的采集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。否则,无论分析工作做得怎样认真、准确,所得结果也毫无实际意义,更有害的是提供了无代表性的分析数据,会给实际工作造成严重的混乱。因此,慎重地审查试样的来源,并采用正确的取样方法是非常重要的。

通常分析试样的聚集状态主要分气态、液态和固态三种类型。不同的试样类型有不同的特点,因而其采集的方式和要求也有差别。

1) 气体试样的采集

根据气体试样的性质和用量可以选用注射器、塑料袋或球胆、抽气泵等直接采样。对于大气污染物的测定,通常选择在距地面 50~180 cm 的高度用大气采样仪采样。采样时使空气通过适当的吸收剂,使被测组分通过吸收剂吸收浓缩后再进行测定。

2) 液体试样的采集

由于液体的流动性较大,试样内各组分的分布比较均匀,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。考虑到工业废水、生活污水等对水质的污染而使组分的分布有所不同,在采集江河、湖泊水样时,应按有关规定在不同的地点和深度采样,所取样品按一定的规则混合后供分析用。

3) 固体试样的采集

固体试样通常可分为组成分布较均匀样和组成分布不均匀样两类。

(1) 组成分布较均匀样的采集。

金属及其制品的组成一般比较均匀。因此,对于片状或丝状试样,剪取一部分即可用于测定。对于钢锭和铸铁而言,由于生产过程中其表面和内部的凝固时间不同,其表面和内部的组成不均匀,采样时应将其表面清理,然后在不同的部位、不同的深度钻取碎屑,混合均匀后作为分析样。

盐类、化肥、农药和精矿等组成比较均匀,可从总体中按有关规定随机抽样,并将随机抽到的多个样混匀后供分析用。

(2) 组成分布不均匀样的采集。

矿石、煤炭、土壤等颗粒大小不等,硬度相差也大,组成极不均匀。若是堆成锥形,应从底部周围几个对称点向对顶点画线,再沿底线按均匀间隔、一定比例采样。若物料是用输送带运送的,可在带的不同横断面取若干份样品。若物料是用车(或船)运送的,可按散装固体随机抽样,再在每车(或船)中的不同部位多点采样,以克

服运输过程中的偏析作用。取出份数越多,试样的组成越具有代表性,但处理时所耗人力、物力将大大增加。

根据经验,平均试样采取量与试样的均匀度、粒度、易破碎度有关,可按下面经验采样公式估算:

$$Q=Kd^2 \quad (1-1)$$

式中, Q 为采取平均试样的最低质量,kg; d 为试样中最大颗粒的直径,mm; K 为表征物料特性的缩分系数,可由实验求得,一般为0.1~1。

由式(1-1)可知,样品的颗粒越大,采样量应越多。为减少采样量,常将原始试样进行破碎、过筛、混匀和缩分。

用机械或人工方法把试样逐步破碎,一般分为粗碎、中碎和细碎等阶段。在破碎过程中,要尽量避免由于设备的磨损或不干净等而混进杂质,试样每次破碎后应进行过筛操作。在过筛时,通不过筛孔的颗粒绝不能丢弃,因为这部分不易研细的颗粒往往具有不同的组成,所以必须反复研磨,使所有细粒都通过筛孔。经过细碎后的试样应全部通过100~200目的筛孔。

试样每经过一次破碎后,使用机械或人工方法取出一部分有代表性的试样,再进行下一步处理,这样就可以将试样量逐渐缩小,这个过程称为缩分。常用的缩分方法为四分法。

四分法取样是将采集来的样品充分混合后堆成一堆,从锥顶向下画一个十字,将十字对角的两份取出,进一步破碎、过筛后混合均匀并堆成一堆,如上所述进一步缩分,直至达到需要的细度和数量为止。潮湿的样品应先风干或烘干,以免堵塞筛孔。

2. 分析样品的保存

分析样品按其成分的稳定性来分,可分为稳定样品和不稳定样品,不稳定样品中待测组分的含量可能因某种原因会随着时间的变化而变化。例如,生物样品、食品等可能因为样品中微生物等的作用而发生变质;盛于容器中的水样可能因为容器壁的吸附作用、离子交换作用,水体中微生物的新陈代谢作用,化学作用或物理化学作用等而发生一系列的变化。这些变化可能导致检测数据失去真实性、可靠性、代表性,造成错误的结论和评价。

对于稳定性较差的样品,应按有关规定对样品进行及时处理和分析,对于不能及时分析的样品,应根据情况采取恰当的保存方法进行保存处理。例如,将样品冷藏以抑制微生物的活动,减缓物理和化学作用的速率;加入保存剂(如微生物抑制剂、强酸、强碱、氧化剂、还原剂等)增加待测组分的稳定性;密封、干燥以防止样品受潮等。

1.2.2 分析样品的分解

根据分解试样时所用试剂的不同,分解方法可分为湿法和干法。湿法是用酸、碱或盐的溶液来分解试样,干法则是用固体盐、碱来熔融或烧结分解试样。

1. 酸分解法

酸较易提纯,过量的酸(除磷酸外)较易除去,分解时不引进除氢离子以外的阳离子,操作简单,使用温度低,对容器腐蚀性小,因此酸分解法应用较广。酸分解法的缺点是对某些矿物质的分解能力较差,某些元素可能挥发损失。

1) 盐酸

浓盐酸的沸点为 108°C ,故溶解温度最好低于 80°C ,否则盐酸蒸发太快,试样分解不完全。

易溶于盐酸的物质有 Fe、Co、Ni、Cr、Zn 以及普通钢铁、高铬钢、多数金属氧化物(如 MnO_2 、 Pb_3O_4 、 Fe_2O_3 等)、过氧化物、氢氧化物、硫化物、碳酸盐、硼酸盐等。

不溶于盐酸的物质包括灼烧过的 Al、Be、Cr、Fe、Ti、Zr 和 Th 的氧化物, SnO_2 、 Sb_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、磷酸锆,独居石,磷钇矿,铈、钡和铅的硫酸盐,尖晶石,黄铁矿,汞和某些金属的硫化物,铬铁矿,铈和钽矿石以及各种钍和铀的矿石。

As(Ⅲ)、Sb(Ⅲ)、Ge(Ⅳ)、Se(Ⅳ)、Hg(Ⅱ)、Sn(Ⅳ)、Re(Ⅷ)容易从盐酸溶液中(特别是加热时)挥发失去。在加热溶液时,试样中的其他挥发性酸(如 HBr、HI、 HNO_3 、 H_3BO_3)和 SO_3 也会失去。

2) 硝酸

易溶于硝酸的物质包括:除金和铂系金属及易被硝酸钝化的金属,晶质铀矿(UO_2)和钍石(ThO_2),铅矿,几乎所有铀的原生矿物,碳酸盐、磷酸盐、钡酸盐、硫酸盐。

硝酸不宜用于分解氧化物以及元素 Se、Te、As。很多金属浸入硝酸时形成不溶的氧化物保护层,因而不被溶解,这些金属包括 Al、Be、Cr、Ga、In、Nb、Ta、Th、Ti、Zr 和 Hf。而 Ca、Mg、Fe 能溶于较稀的硝酸。

3) 硫酸

浓硫酸可分解硫化物、砷化物、氟化物、磷酸盐、锑矿物、铀矿物、独居石、萤石等。它还广泛用于氧化金属 Se、As、Sn 和 Pb 的合金及各种冶金产品,但铅会沉淀为 PbSO_4 。溶解完全后,能方便地借加热至冒烟的方法除去部分剩余的酸,但这样做将失去部分砷。硫酸还经常用于溶解氧化物、氢氧化物、碳酸盐。由于硫酸钙的溶解度低,因此不适于溶解以钙为主要组分的物质。

4) 磷酸

磷酸可用来分解许多硅酸盐矿物、多数硫化物矿物、天然的稀土元素磷酸盐、四价铈和六价铈的混合氧化物。磷酸最重要的分析应用是测定铬铁矿、铁氧体和各种不溶于氢氟酸的硅酸盐中的二价铁。

尽管磷酸有很强的分解能力,但通常仅用于一些单项测定,而不用于系统分析。磷酸与许多金属甚至在较强的酸性溶液中也能形成难溶的盐,给分析带来许多不便。

5) 高氯酸

温热或冷的稀高氯酸水溶液不具有氧化性。较浓的高氯酸(60%~72%)虽然冷时没有氧化能力,但热时是强氧化剂。纯高氯酸是极其危险的氧化剂,放置时极易爆炸,因而绝不能使用。操作高氯酸、水和乙酸酐或浓硫酸等脱水剂的混合物时应格外小心,当高氯酸与性质不明的化合物混合时也应极为小心。

热的浓高氯酸几乎与所有的金属(除金和一些铂系金属外)发生反应,并将金属氧化为最高价态,只有铅和锰呈较低氧化态,即Pb(II)和Mn(II)。但在此条件下,Cr不被完全氧化为Cr(VI)。若在溶液中加入氯化物可保证所有的铈都呈四价。高氯酸还可溶解硫化物矿、铬铁矿、磷灰石、三氧化二铬以及钢中夹杂的碳化物。

6) 氢氟酸

氢氟酸分解极其广泛地应用于分析天然或工业生产的硅酸盐,同时适用于许多其他物质,如Nb、Ta、Ti和Zr的氧化物,Nb和Ta的矿石及含硅量低的矿石。另外,含铈铈钢、硅钢、稀土、铈等矿物也均易用氢氟酸分解。

许多矿物用氢氟酸分解有困难,包括石英、绿柱石、锆石、铬铁矿、黄玉锡石、刚玉、黄铁矿、蓝晶石、十字石、黄铜矿、磁黄铁矿、红柱石、尖晶石、石墨、金红石、硅线石和某些电气石。

7) 混合酸

混合酸常能起到取长补短的作用,有时还会具有更强的溶解能力。王水($V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{HCl}} = 1 : 3$)可分解贵金属和辰砂、镉、汞、钙等多种硫化矿物,也可分解铈的天然氧化物、沥青铀矿和许多其他的含稀土元素、钍、铀的衍生物,以及某些硅酸盐、钒矿物、彩铅矿、钼钙矿、大多数天然硫酸盐类矿物。

磷酸-硝酸:可分解铜和锌的硫化物和氧化矿物。

磷酸-硫酸:可分解许多氧化矿物,如铁矿石和一些对其他无机酸稳定的硅酸盐。

高氯酸-硫酸:适于分解铬尖晶石等很稳定的矿物。

高氯酸-盐酸-硫酸:可分解铁矿、镍矿、锰矿石。

氢氟酸-硝酸:可分解硅铁、硅酸盐及含钨、铌、钽等的试样。

2. 熔融分解法

用酸或其他溶剂不能分解完全的试样,可用熔融的方法分解。此法是将熔剂和试样混合后,于高温下将试样转变为易溶于水或酸的化合物。熔融方法需要高温设备,且引进大量熔剂的阳离子和坩埚物质,这对有些测定是不利的。

1) 熔剂分类

碱性熔剂:如碱金属碳酸盐及其混合物、硼酸盐、氢氧化物等。

酸性熔剂:包括酸式硫酸盐、焦硫酸盐、氟氢化物、硼酐等。

氧化性熔剂:如过氧化钠、碱金属碳酸盐及氧化剂混合物等。

还原性熔剂:如氧化铅和含碳物质的混合物、碱金属和硫的混合物、碱金属硫化物和硫的混合物等。

2) 选择熔剂的基本原则

一般说来,酸性试样采用碱性熔剂,碱性试样采用酸性熔剂,氧化性试样采用还原性熔剂,还原性试样采用氧化性熔剂,但也有例外。

3) 常用熔剂简介

(1) 碳酸盐。通常用 Na_2CO_3 或 KNaCO_3 作熔剂来分解矿石试样,如分解钠长石、重晶石、铌钽矿、铁矿、锰矿等。熔融温度一般为 $900\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$,时间为 $10\sim 30\text{ min}$,熔剂和试样的比例[熔剂的体积(mL)与试样的质量(g)比]因不同的试样而有较大区别,如对铁矿或锰矿为 $1:1$,对硅酸盐约为 $5:1$,对一些难熔的物质如硅酸锆、釉和耐火材料等则为 $10:1\sim 20:1$ 。熔融操作通常用铂坩埚。

碳酸盐熔融法的缺点是一些元素会挥发失去,汞和铊全部挥发,硒、砷、碘在很大程度上失去,氟、氯、溴损失较小。

(2) 过氧化钠。过氧化钠常被用来溶解极难溶的金属和合金、铬矿以及其他难以分解的矿物,如钛铁矿、铌钽矿、绿柱石、锆石和电气石等。

缺点是过氧化钠不纯且不能进一步提纯,一些坩埚材料常混入试样溶液中。为克服此缺点,可加 Na_2CO_3 或 NaOH 。 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以下可用铂坩埚, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下可用锆或镍坩埚。可能采用的材料还有铁、银和刚玉。

(3) 氢氧化钠(钾)。碱金属氢氧化物熔点较低(如 NaOH 熔点为 $318\text{ }^\circ\text{C}$, KOH 熔点为 $360\text{ }^\circ\text{C}$),熔融时可在比碳酸盐熔点低得多的温度下进行。对硅酸盐(如高岭土、耐火土、灰分、矿渣、玻璃等)特别是对铝硅酸盐熔融十分有效。此外,还可用来分解铅、钒、Nb、Ta、硼矿物、许多磷酸盐以及氟化物。

对氢氧化物熔融,镍坩埚和银坩埚优于其他坩埚。熔剂用量与试样量比为 $8:1\sim 10:1$ 。此法的缺点是熔剂易吸潮,因此熔融时易发生喷溅现象。优点是速度快,而且固化的熔融物容易溶解, F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、As、B 等也不会损失。

(4) 焦硫酸钾(钠)。焦硫酸钾可用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 或 KHSO_4 脱水而得。熔融时温度

不应太高,持续的时间也不应太长。如果试样很难分解,最好不时冷却熔融物,并加数滴浓硫酸,尽管这样做不十分方便。

对 BeO 、 FeO 、 Cr_2O_3 、 Mo_2O_3 、 Tb_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和稀土氧化物以及这些元素的非硅酸盐矿物,如钛铁矿、磁铁矿、铬铁矿、铌铁矿、钽铁矿等,焦硫酸盐熔融特别有效。铂和熔凝石英是进行这类熔融常用的坩埚材料,前者略被腐蚀,后者较好。熔剂的体积(mL)与试样的质量(g)之比为 15 : 1。焦硫酸盐熔融不适于许多硅酸盐,此外,锡石、锆石和磷酸锆也难以分解。焦硫酸盐熔融的应用范围因许多元素的挥发损失而受到限制。

在熔融分解过程中,一些常用坩埚及其使用条件见表 1-1。

表 1-1 常用坩埚及其使用条件

坩埚材料	最高使用温度/℃	适用试剂	备注
瓷	1100	除氢氟酸、强碱、碳酸钠、焦硫酸盐外都可用	膨胀系数小,耐酸,价廉
刚玉	1600	碳酸钠、硫代硫酸钠	耐高温,质坚,易碎,不耐酸
铂	1200	熔融碱、氢氟酸	质软,易划伤
银	700	苛性碱及熔融过氧化钠	高温时易氧化,不耐酸,尤其不能接触热硝酸
镍	900	过氧化钠及熔融碱	价廉,可替代银坩埚使用,不易氧化
铁	600	过氧化钠等	价廉,可替代镍坩埚使用
石英	1000	焦硫酸钾、硫酸氢钾等	不可使用氢氟酸、苛性碱
聚四氟乙烯	200	各种酸、碱	主要代替铂坩埚用于氢氟酸分解试样

1.2.3 分析方法的选择

一种组分可能有多种测定方法,如铁的测定就有氧化还原滴定法、配位滴定法、重量分析法以及分光光度法等,而分光光度法又有硫氰酸盐法、磺基水杨酸法和邻二氮菲法等。

一个理想的分析方法应该灵敏度高、精密度佳、准确度高、操作简便且快速,但实际上往往很难同时满足这些要求,因此在选择分析方法时应抓分析任务的主要矛盾,并进行综合分析。一般应根据如下几方面进行选择。

1. 测定的具体要求

首先明确测定的重点和要求,其中主要是需要测定的组分、准确度及完成测定的速度等。例如,对标样分析和成品分析,准确度是主要的;对高纯物质中痕量组

分的测定,灵敏度是主要的;对生产过程中的控制分析,速率便成为主要考虑的问题。所选择的分析方法应是在能满足所要求准确度的前提下,测定步骤越简便、完成测定的时间越短越好。

2. 待测组分的性质

了解待测组分的性质,常有助于测定方法的选择。例如,酸碱性物质首先选用酸碱滴定法;大多数金属离子可用 EDTA 配位滴定法;有氧化或还原性质的物质可选用氧化还原滴定法;有适当沉淀剂的物质可选用沉淀滴定法。

3. 待测组分的含量范围

常量组分的测定一般用滴定分析法或重量分析法,因为这类分析方法相对误差可达千分之几,能达到测定准确度的要求。微量组分的测定应选用灵敏度较高的仪器分析方法,其相对误差一般为百分之几,虽然相对误差比较大,但已能满足微量分析的要求。

4. 共存组分的影响

在选择分析方法时,必须考虑共存组分对测定的影响,应尽量采用选择性较好、干扰较小的分析方法。如果没有适宜的方法,则应采取适当的分离方法,在除去干扰组分之后再进行测定。

5. 实验室的条件

选择分析方法还要根据实验室的具体设备条件、特效试剂的有无、标准试样的具备情况、仪器灵敏度的高低以及操作人员的技术素质等,综合加以考虑。

1.2.4 分析结果的计算

表示被测组分的含量,首先要确定被测组分的化学形式。可用元素形式表示,如 C、H、O、Fe、Cu 等;可用氧化物形式表示,如 CaO、Fe₂O₃、SiO₂ 等;也可用离子或化合物形式表示,如 SO₄²⁻、NO₃⁻、KCl、CaCO₃、C₆H₁₂O₆ (葡萄糖)等。然后按照确定的形式对测定结果进行换算和表达,比较普遍的是以质量分数表示。组分 B 的质量分数的定义是:被测组分 B 的质量与试样的质量之比,即

$$\omega_B = m_B / m_s \quad (1-2)$$

式中, ω_B 为组分 B 的质量分数; m_B 为被测组分 B 的质量; m_s 为试样的质量。该质量分数常以百分数形式表示,如表示为 $\omega_{NaCl} = 16.05\%$ 。

对于液体试样,除了用质量分数表示外,还可用体积分数和质量浓度表示。体积分数就是被测组分 B 的体积与液体试样的体积之比,即