

焦炉煤气制甲醇企业岗位培训教材



甲醇生产分析

JIACHUN
SHENGCHAN
FENXI

靳方余 主编



化学工业出版社

焦炉煤气制甲醇企业岗位培训教材

甲醇生产分析



化学工业出版社

· 北京 ·

本书从化学分析的一般知识到实际应用对甲醇生产分析进行了详细介绍，编写中结合化工企业生产实际，注重内容的基础性，同时附有习题，简化计算难度，强调思考方法，便于分析人员加深对理论知识的理解和掌握。

图书在版编目 (CIP) 数据

甲醇生产分析/靳方余主编. —北京: 化学工业出版社, 2011. 2

焦炉煤气制甲醇企业岗位培训教材

ISBN 978-7-122-10167-9

I. 甲… II. 靳… III. ①甲醇-生产工艺-技术培训-教材②甲醇-化学分析-技术培训-教材 IV. TQ223.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 249701 号

责任编辑: 白艳云

装帧设计: 史利平

责任校对: 宋 玮

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: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 13 字数 326 千字 2011 年 2 月北京第 1 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: 35.00 元

版权所有 违者必究



前言

以焦炉煤气为原料生产甲醇，具有显著的经济、环境和社会效益。山西天浩化工股份有限公司通过对国内外技术考察和研究，采用换热式焦炉煤气加压催化部分氧化法制取合成气的工艺技术（专利号：ZL01116056X），在我国第一个完成初步设计，经工程化设计优化和建设，率先实现了产业化。该项目的顺利投产，为我国焦炉煤气的合理利用开辟了一条新途径，对焦化行业的可持续发展具有积极的示范意义，符合国家的产业政策。项目自投产至今已连续运行三年多，表明其工艺技术先进成熟、设备选型合理，运行安全平稳可靠，各项工艺参数和装置负荷均达到设计要求，所产甲醇质量达到国标优等品。

近年来，国内焦炉煤气制甲醇企业得到了迅猛发展，已达数十家之多，遍布全国。为适应企业安全生产和企业发展对职工教育培训的需要，根据国家有关部门员工技能培训标准，结合焦炉煤气制甲醇企业技术人员职业技能培训及员工平时学习需求，编写此系列教材，该教材也可以作为企业管理人员的参考书。

质量是企业的生命，是一个企业在生产、经营和发展过程中永恒不变的主题。分析工作作为化工生产的眼睛，同时又是企业质量管理的一项重要内容，在企业的生产安全、质量和经营中起着至关重要的作用。《甲醇生产分析》从化学分析的一般知识到实际应用进行详细介绍，编写过程中结合化工企业生产实际，注重内容的基础性，同时附有习题，简化计算难度，强调思考方法，便于分析人员加深对理论知识的理解和掌握。

本书共分五章，第一章由靳方余编写，第二章由尤加强编写，第三章由马浩然编写，第四章由靳方余、马浩然编写，第五章由尹明德、王玲编写，全书由靳方余审核。

由于编者水平有限，不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者
2010年12月

目录

■ 第一章 化学分析的一般知识及基本操作

1

第一节	分析化学和化工生产分析的任务和作用	1
第二节	分析方法的分类	1
第三节	实验室用水的制备	3
第四节	试样的采取、制备、留存、处理方法	7
第五节	天平及试样的称量方法与称量误差	10
第六节	玻璃仪器及洗涤方法	13
第七节	滴定分析基本操作	19
第八节	重量分析的基本操作	27
第九节	定性分析常见离子的鉴定	33
练习题		44

■ 第二章 溶液配制和浓度的计算

50

第一节	溶液的基本知识	50
第二节	化学试剂	51
第三节	分析化学中的计量关系	53
第四节	溶液浓度表示方法	55
第五节	一般溶液的配制和计算	56
第六节	标准溶液的配制和计算	58
练习题		62

■ 第三章 定量分析中的误差

64

第一节	准确度和精密度	64
第二节	误差来源和消除方法	66
第三节	有效数字及运算规则	67
练习题		69

■ 第四章 化学分析方法

72

第一节	滴定分析法概述	72
-----	---------	----

第二节 酸碱滴定法	73
练习题	83
第三节 配位滴定法	89
练习题	95
第四节 氧化还原滴定法	100
练习题	105
第五节 沉淀滴定法	112
练习题	114
第六节 重量分析法	116
练习题	124
第七节 气体分析	128
练习题	144

■ 第五章 仪器分析

145

第一节 比色及分光光度法	145
练习题	157
第二节 气相色谱分析	159
练习题	177
第三节 电位分析	179
练习题	186
第四节 原子吸收光谱法	188
练习题	196

■ 参考文献

199

第一章 化学分析的一般知识及基本操作

第一节 分析化学和化工生产分析的任务和作用

一、分析化学的任务和作用

分析化学是一门研究获得物质的化学组成、结构信息、分析方法及相关理论的科学，它所解决的问题是确定物质中所含组分，这些组分在物质中是如何存在的，各个组分的相对含量是多少，以及如何表征物质的化学结构。

对于一个未知样品的分析，一般要测出物质的组成，该工作称为定性分析。然后再测出各组分的含量，这一步称为“定量分析”。随着科学技术的发展，对分析化学的要求越来越高，人们不但要知道物质的组成和含量，还要知道它们的存在形式和化学结构，特别是微观结构，这就要进行结构分析。由此可见，分析化学是由定性分析、定量分析和结构分析三大部分组成。但是基础分析化学研究的内容主要是定性分析和定量分析。

分析化学在工农业生产及科学实验等各方面均有着非常广泛的应用。如化工生产分析、地质矿岩的鉴定、环保部门的水质分析、农业部门的土壤分析、卫生部门的药物检验等。在科学实验方面常常需要用各种分析手段来解决科学研究中出现的一些问题。其他如在生物学、物理学、海洋学、天文学等方面也广泛应用到分析化学。由此可见，分析化学在国民经济中，在为我国实现现代化的进程中，肩负着极其重要的作用。

二、化工生产分析的任务和作用

化工生产分析是分析化学在化工生产中的应用。它的任务是研究有关化工生产的各种物质的分析方法，并进行分析。化工生产分析包括化工生产全过程的分析，如原材料分析、产品分析、中间过程控制分析、环保监测分析等，即从原材料进厂到中间生产过程的控制，直至最终产品出厂每个环节都离不开分析工作。

通过化工分析可以了解原材料、产品、半成品的质量，检查生产工艺过程中温度、压力等操作是否正常，评价环境质量等。以便能最经济最合理地使用原料和燃料，减少废品、次品，及时消除生产隐患，保证产品质量，避免财物的损失和浪费。由此可见，化工生产分析在生产中起着配合生产、指导生产的作用。分析工作常被称为“生产的眼睛”。

第二节 分析方法的分类

根据分析任务、测定原理、试样用量和被测组分含量、测定对象和生产要求的不同，分

析方法的分类主要有以下几种。

一、按任务的要求分类

根据分析任务的不同可分为：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是由哪些元素和离子所组成，对于有机物还需确定其官能团及分子结构。定量分析的任务是测定物质各组成部分的含量。结构分析的任务是研究物质结构、键与空间构型。

二、按测定原理分类

根据测定原理的不同可分为化学分析法和仪器分析法。

(1) 化学分析法 以化学反应为基础的分析方法，称为化学分析法，包括重量分析法和滴定分析法。化学分析法常用于常量组分的测定，即待测组分的含量一般在1%以上。

重量分析法包括沉淀法、汽化法、电解法等。

滴定分析法包括酸碱滴定法、氧化还原滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法。

(2) 仪器分析法 仪器分析法是以物质的物理或物理化学性质为基础，并利用较精密的仪器测定被测物质的分析方法。包括电化学分析、光谱化学分析、色谱分析等。

电化学分析是利用物质的电学或电化学性质建立的方法，如电位分析法、电解分析法、库仑分析法、极谱分析法和电导分析法。

光谱分析法是根据物质对特定波长的辐射能的吸收或发射建立起来的分析方法。如紫外可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、发射光谱法、原子吸收光谱法、荧光光谱法、波谱分析等。

色谱分析是以物质的吸附或溶解性能不同而建立起来的分离、分析方法。主要有气相色谱分析法和高效液相色谱分析法。

三、按试样用量和被测组分含量分类

(1) 按试样用量分类 根据试样用量的不同可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析（见表1-1）。

表 1-1 按试样用量分类

项 目	常量分析	半微量分析	微量分析	超微量分析
试样质量/g	>0.1	0.001~0.1	0.0001~0.001	<0.0001
试样体积/mL	>10	1~10	0.01~1	<0.01

(2) 按被测组分含量分类 根据被测组分含量的不同可分为常量分析、微量分析和痕量分析（见表1-2）。

表 1-2 按被测组分含量分类

项 目	常量分析	微量分析	痕量分析
试样含量	>1%	0.01%~1%	<0.01%

四、按测定对象分类

根据测定对象的不同可分为无机分析和有机分析。

(1) 无机分析 分析的对象是无机物。无机物大多是电解质，故一般都是由测定离子或

原子团表示或计算各组分的含量的。

(2) 有机分析 分析的对象是有机物。它们大多是非电解质, 由于组成有机物的元素虽不多, 但其结构非常复杂, 所以, 不仅要求鉴定其组成的元素, 更多的是要进行官能团分析或进行结构分析。

五、按生产要求分类

根据生产要求的不同可分为: 例行分析和仲裁分析。

例行分析是指一般实验室配合生产的日常分析也称常规分析。

仲裁分析是指当供需双方对产品质量发生异议时, 由国家法定的仲裁机构, 或双方同意的仲裁单位, 用指定的方法进行准确的分析, 这种分析工作称为仲裁分析。

第三节 实验室用水的制备

在分析工作中经常要用到水, 什么样的水才能符合要求呢? 大家知道, 自来水是将天然水经过初步净化处理制得的, 它仍然含有各种杂质, 主要有各种盐类、有机物、颗粒物质和微生物等, 因此只能用于初步洗涤仪器、冷却或加热用等, 不能用于配制溶液及分析工作。为此, 需要将水纯化, 制备能满足分析实验室工作要求的纯水称为分析实验室用水。

分析实验室用水有相应的国家标准, 规定了其质量, 具有一定的级别, 可视为用量最大的试剂。不同的分析方法, 如化学分析和仪器分析、常量分析和痕量分析等, 要求使用不同级别的分析实验室用水。

一、源水的杂质

纯水是由源水净化制得, 了解源水含什么杂质对选择纯化方法、制水的工艺流程、解决纯水设备因杂质污染而产生的故障很重要, 水中的杂质一般可分为以下 5 类。

(1) 电解质 水中电解质包括可溶性无机物、有机物及带电的胶体离子等。其中阳离子有 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等, 阴离子有 OH^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 $HSiO_3^-$ 、有机酸(腐殖酸、烷基苯磺酸等)离子。由于电解质的存在, 使水的电导率增加。测量水的电导率可以反映天然水中电解质杂质的含量。

(2) 有机物 水中所含有有机物主要指天然或人工合成的有机物质, 如有机酸、有机金属化合物等。这些有机物体积庞大, 常以阴性或中性状态存在, 通常用化学耗氧量法或总有机碳测定仪测定其含量。

(3) 颗粒物质 水中的颗粒物质包括泥砂、尘埃、有机物、微生物及胶体颗粒等, 可用颗粒计算器测定其含量。

(4) 微生物 水中的微生物包括细菌、浮游生物和藻类等。水中的微生物可用膜过滤法和培养法定量测定。

(5) 溶解气体 水中的溶解气体包括 N_2 、 O_2 、 Cl_2 、 H_2S 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 等, 可用气相色谱及化学法测定其含量。

二、实验室用水的纯化方法

1. 蒸馏法

将自来水(或天然水)用蒸馏器蒸馏而得到的水叫蒸馏水。用此种方法制备纯水可除去

水中非挥发性杂质，但蒸馏一次所得的蒸馏水仍含有微量杂质，只能用于定性分析或一般工业分析。

在蒸馏水中加入少量高锰酸钾的碱性溶液（破坏水中的有机物及抑制 CO_2 的逸出），用硬质玻璃或石英蒸馏器重新蒸馏，可得水质较好的二次蒸馏水（又叫重蒸馏水），用于精确的定量分析。

用石英、银、铂、聚四氟乙烯蒸馏器，同时采用各种特殊措施，例如一次蒸馏加 NaOH 和 KMnO_4 ，二次蒸馏加 H_3PO_4 除 NH_3 ，三次蒸馏用石英蒸馏器除痕量碱金属杂质，可制得 $\text{pH} \approx 7$ 的高纯水。

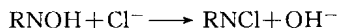
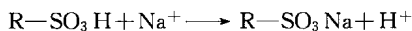
2. 离子交换法

通过离子交换树脂对水进行纯化的方法，所制得的水叫离子交换水（也称去离子水）。

阳离子交换树脂能交换阳离子的树脂，用 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ 表示。

阴离子交换树脂能交换阴离子的树脂，用 RNOH 表示。

当不纯水通过离子交换树脂时，水中的离子分别与离子交换树脂中可游离交换的同性离子进行交换，离子交换反应可用下列反应方程式表示：



交换出来的 H^+ 和 OH^- 结合成水，水中的其他阴、阳离子都吸附在树脂上，从而使水得到纯化（但不能除去有机物）。

阳、阴离子交换树脂经过交换，制出一定量合格的水后，便失效，必须分别用稀盐酸、稀氢氧化钠处理，使阳、阴树脂转为氢型和氢氧型，从而恢复交换能力，这叫树脂的再生。经再生的树脂可反复使用。

3. 电渗析法

在外电场作用下，利用阴、阳离子交换膜对溶液中离子的选择性透过而使溶液中溶质和溶剂分开，从而达到纯化水的目的。

此法除杂质的效率较低，适用于要求不很高的分析项目用水。

4. 反渗透法

自然渗透中，水是从低浓度液相向高浓度液相流动，最终达到浓度平衡；反渗透是利用外力（渗透压）使水由高浓度向低浓度流动。反渗透能有效地除去细菌等微生物及铁、锰、硅等无机物，因而可减轻这些杂质引起的离子交换树脂的污染。其缺点是装置的价格较贵，需要高压泵及高压管路，源水只有 50%~75% 被利用。

5. 超滤和微孔过滤

超滤是一种筛孔分离过程，截留的颗粒粒径范围是 $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ ，相当于相对分子质量大于 500 的各种微粒、胶体、有机物、细菌、热原质等物质，但不能截留无机离子。

微孔过滤又称为精密过滤。微孔滤膜具有较整齐、均匀的多孔结构，小于膜孔的粒子通过滤膜，大于膜孔的粒子阻拦在膜上。孔径 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜用于制水的前处理。 $0.22 \mu\text{m}$ 及 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜用于制高纯水的最后一级过滤。

6. 活性炭吸附

活性炭是水纯化中广泛使用的吸附剂，有粒状和粉状两种结构，在活化过程中，晶格间生成很多微细孔比表面积 $500 \sim 1500 \text{m}^2/\text{g}$ ，吸附能力很强。活性炭能吸附相当多的无机和有机物质，氯比有机物更易被活性炭吸附。活性炭对有机物的吸附有选择性，易于吸附的有机物有芳香溶剂、氯代芳香烃、酚和氯酚、 CCl_4 、农药、高分子染料等。

在高纯水的制造过程中，活性炭吸附柱可放在阳离子交换柱之前使用，用于除去氧化性物质和有机物，保护离子交换床。要防止活性炭粉末污染纯水系统，在后面要加微孔过滤器。

活性炭的使用方法：粉状活性炭清水浸泡清洗，装柱，用3倍体积的2% HCl和4% NaOH动态交替处理1~3次（流速18~21m/h），每次处理后均淋洗至中性。进水应先除去悬浮物和胶体。失效后可以在540~960℃再生。

7. 紫外线杀菌

微生物能污染纯水系统，因此应经常进行杀菌以防止微生物生长。紫外光照可以抑制细菌繁殖并可杀死细菌，杀菌速度快，效率高，效果好。在高纯水制备中已广泛应用。

三、实验室用水的技术标准及检验方法

1. 分析实验室用水的规格

我国国家标准 GB 6682—1992《分析实验室用水规格和试验方法》将适用于化学分析和无机痕量分析等试验用水分为以下三个级别（见表1-3）：三级水以饮用水或比较纯净的水为原料，经蒸馏或离子交换、电渗析法等方法制得；二级水可用多次蒸馏或离子交换等方法制取；一级水可用二级水经过石英设备蒸馏或离子交换混合床处理后，再经过0.2μm微孔滤膜过滤来制取。

表 1-3 分析实验用水的规格

项 目	一级	二级	三级
外观(目视观察)	无色透明液体		
pH 值范围(25℃)	①	①	5.0~7.5
电导率(25℃)/(mS/m) ≤	0.01 ^②	0.10 ^②	0.50
可氧化物质[以(O)计]/(mg/L) <	③	0.08	0.4
吸光度(254nm, 1cm 光程) ≤	0.001	0.01	—
蒸发残渣(105℃±2℃)/(mg/L) ≤	③	1.0	2.0
可溶性硅[以(SiO ₂)计]/(mg/L) <	0.01	0.02	—

① 由于在一级水、二级水的纯度下，难于测定其真实的 pH 值，因此对一级水、二级水的 pH 值范围不做规定。

② 一级水、二级水的电导率需用新制备的水“在线”测定。

③ 由于在一级水的纯度下，难于测定可氧化物质和蒸发残渣，对其限量不做规定，可用其它条件和制备方法来保证一级水的质量。

2. 分析实验室用水的标准检验方法

(1) pH 值的测定 普通纯水 pH 值应在 5.0~7.5 之间 (25℃)，可用精密 pH 试纸或酸碱指示剂检验（对甲基红不显红色，对溴百里酚蓝不显蓝色），更准确的方法是量取 100mL 水样用酸度计测定。

制备两种标准缓冲溶液，使其中一种的 pH 值大于并接近水样的 pH 值，另一种小于并接近水样的 pH 值。用这两种标准缓冲溶液校正酸度计，将温度补偿旋钮调至标准缓冲溶液的温度处，互相校正的误差不得大于 0.1pH 单位。用水样的 pH 值接近的标准缓冲溶液定位。用水冲洗电极，再用水样洗涤电极，调节水样的温度至 (25±1)℃，并将酸度计的温度补偿旋钮调至 25℃，测定水样的 pH 值。为了测得准确的结果，可将水样分成几份，重

复操作，直到 pH 值读数至少稳定 1min 为止。

(2) 电导率的测定 电导率的测定使用电导仪。测一、二级水时，配备电极常数 $0.01\sim 0.1\text{cm}^{-1}$ 的“在线”电导池，使用温度自动补偿功能。若电导仪不具有温度补偿功能，可装“在线”热交换器，使测量时水温控制在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ ，或记录水温，将实际水温下的电导率换算至 25°C 下的电导率。

测三级水的电导率，配备电极常数为 $0.1\sim 1\text{cm}^{-1}$ 的电导池，使用温度自动补偿功能。若电导仪不具温度补偿功能，可装恒温水浴槽，使待测水温控制在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ ，或记录水温，将实际水温下的电导率换算至 25°C 下的电导率。

一、二级水的测量：将电导池装在水处理装置流动出水口，调节水的流速，赶净管道及电导池内的气泡，即可进行测量。

三级水的测量：取 400mL 水样于锥形瓶中，插入电导池后即可进行测量。

(3) 可氧化物质限量测定 量取 200mL 三级水（二级水取 1000mL），注入烧杯中。加 1.0mL 20% 硫酸溶液（二级水加 5.0mL 20% 硫酸溶液），混匀。

在上述已酸化的试液中，加入 1.00mL $c(1/5\text{KMnO}_4)=0.01\text{mol/L}$ 高锰酸钾标准溶液，混匀。盖上表面皿，加热至沸并保持 5min，溶液的粉红色不得完全消失。

(4) 吸光度 将水样分别注入 1cm 和 2cm 吸收池中，于 254nm 处，以 1cm 吸收池中的水样为参比，测定 2cm 吸收池中水样的吸光度。若仪器灵敏度不够，可适当增加测量吸收池的厚度。

(5) 蒸发残渣 量取 1000mL 二级水（三级水取 500mL），分几次加入到旋转蒸发器的 500mL 蒸发瓶中，于水浴上减压蒸发至剩约 50mL 时转移至一个已于 $(105\pm 2)^\circ\text{C}$ 质量恒定的玻璃蒸发皿中，用 5~10mL 水样分 2~3 次冲洗蒸馏瓶，洗液合并入蒸发皿，于水浴上蒸干，并在 $(105\pm 2)^\circ\text{C}$ 的电烘箱中干燥恒重。残渣质量不得大于 1.0mg。

(6) 可溶性硅 量取 520mL 一级水（二级水取 270mL），注入铂皿中，在防尘条件下亚沸蒸发至约 20mL，加 1.0mL 钼酸铵溶液，摇匀，放置 5min 后，加 1.0mL 50g/L 的草酸溶液，摇匀，再放置 1min 后，加 1.0mL 对氨基酚硫酸盐溶液，摇匀，转移至 25mL 比色管中，定容。于 60°C 水浴中保温 10min，目视比色，溶液所呈蓝色不得深于 0.50mL 0.01mg/mL SiO_2 标准溶液用水稀释至 20mL 经同样处理的标准比对溶液。

3. 分析实验室用水的一般检验方法

标准检验方法严格但很费时，一般化验工作用的纯水可用测定电导率和化学方法检验。常用的化学检验方法主要如下。

(1) 阳离子的检验 取水样 10mL 于试管中，加入 2~3 滴氨缓冲液（ $\text{pH}=10$ ），2~3 滴铬黑 T 指示剂如水呈现蓝色，表明无金属阳离子（含有阳离子的水呈现紫红色）。

(2) 氯离子的检验 取水样 10mL 于试管中，加入数滴硝酸银水溶液（1.7g 硝酸银溶于水，加浓硝酸 4mL，用水稀释至 100mL），摇匀，在黑色背景下看溶液是否变白色浑浊，如无氯离子应为无色透明（注：如硝酸银溶液未经硝酸酸化，加入水中可能出现白色或变为棕色沉淀，这是氢氧化银或碳酸银造成的）。

(3) 指示剂法检验 pH 值 取水样 10mL，加甲基红 pH 指示剂 2 滴不显红色。另取水样 10mL，加溴麝香草酚蓝 pH 指示剂 5 滴不显蓝色即符合要求。

四、分析实验室用水的储存和选用

经过各种纯化方法制得的各种级别的分析实验室用水，纯度越高要求储存的条件越严

格，成本也越高，应根据不同分析方法的要求合理选用。国家标准中规定的各级水的制备方法、储存条件和使用范围见表 1-4。

表 1-4 分析实验室用水的制备、储存及使用

级别	制备与储存 ^①	使用
一级水	可用二级水经过石英设备蒸馏或离子交换混合床处理后,再经 0.2 μm 微孔滤膜过滤制取,不可储存,使用前制备	有严格要求的分析实验,包括对颗粒有要求的试验,如高压液相色谱分析用水
二级水	可用多次蒸馏或离子交换等方法制取,储存于密闭、专用聚乙烯容器中	无机痕量分析等试验,如原子吸收光谱分析用水
三级水	可用蒸馏或离子交换等方法制取储存于密闭的、专用聚乙烯容器中,也可使用密闭的、专用玻璃容器储存	一般化学分析实验

① 储存水的新容器在使用前需用盐酸溶液(20%)浸泡 2~3 天,再用待储存的水反复冲洗,然后注满,浸泡 6h 以上方可使用。

第四节 试样的采取、制备、留存、处理方法

一、采样的重要性

在实际工作中,要化验的物料常常是大量的,其组成有的比较均匀,也有的很不均匀。化验时所称取的分析试样只是几克、几百毫克或更少,而分析结果必须能代表全部物料的平均组成,因此,仔细而正确地采取具有代表性的“平均试样”,是采样的基本原则。

一般地说,采样误差大于分析误差,因此,掌握采样制样的一些基本知识是很重要的。如果采样制样方法不正确,即使分析工作做得非常仔细和正确,也是毫无意义的,有时甚至给生产和科研带来严重后果,因此必须严格按照国家标准和有关规定进行采样。

二、分析试样的采取和制备

试样的种类繁多,有无机和有机工业试样、环境试样、食品试样、药物试样、生物试样、地质试样等。归结起来,试样有气体、液体和固体三种形态。试样的采取和制备样品的具体步骤在有关产品的国家标准和部颁标准中都有详细规定,例如化工产品采样总则(GB 6678—1986),以及化学试剂取样及验收规则(GB 619—1988)等。

(1) 气体试样的采取 对于气体试样的采取,需根据被测组分在气体中存在的状态、浓度及所用的测定方法的不同而使用不同的取样方式。如大气环境中样品的采取,通常选择距地面 50~180cm 的高度采样,使样品与人的呼吸空气相同。对于管道中流动的气体则应注意在不同的时间和管壁、管中心等不同位置采样,以保证试样的代表性。对于被测组分的浓度较高或测定方法灵敏度较高的气体,可用集气法采样,将气体样品采入真空瓶、采气袋、注射器中。对于被测组分的浓度较低的气体,可用富集法采样,使大量气体通过各种收集器,将被测组分吸收、吸附或阻留下来,从而使被测组分得到浓缩。

(2) 液体试样的采取 采取贮存在大容器里的液体试样或江湖、水池中的水样时,应在不同距离和深度各取几份,混合后作为分析试样;采取分装在小容器里的液体试样时,应从每个容器里取样,然后混合均匀作为分析试样。在采取液体试样时,必须先把容器及通路洗净,再用要采取的试样冲洗数次或预先将容器干燥,然后装样,以免混入杂质。

(3) 固体试样的采取和制备 金属或合金制品的成分通常比较均匀,因此,对于片状或

丝状试样，任意截取一部分即可作为分析试样。对于钢锭等大块固体试样，取样时须先将表面清洗干净，然后用钢钻在不同的部位钻取深度不同的孔，将碎屑混合均匀后作为分析试样。矿石、煤炭、土壤等颗粒大小不一、组分含量不均的物料，要根据堆放的情况从不同的部位和深度选取多个取样点。当然，采样量越多越有代表性。但是采样量过大处理时很麻烦。

通常送到实验室的试样量是很少的。所以不均匀固体试样的制备一定要按照一定的要求，以达到既符合实验室样品的要求，又具有代表性之目的。一般而言，试样的采取量与样品的均匀程度和颗粒大小等因素有关。通常试样的采取量可按下面的经验公式估算：

$$m_Q \geq kd^2$$

式中， m_Q 为采取试样的最低可靠质量，kg， d 为试样中最大颗粒的直径，mm， k 为缩分常数的经验值， $\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ ， k 与试样的品种、均匀程度、易破碎程度等有关，通常用实验方法求得，一般取值范围在 0.05~1 之间。

采取的试样通过一次或多次破碎、过筛、混匀、缩分步骤直至制备成所需要的分析试样，加工过程如图 1-1 所示。粉碎后过筛，筛孔的直径即为通过此筛孔样品最大颗粒的直径。缩分的目的是使粉碎后的试样量按采样公式的要求逐步减少，一般缩分采用四分法，但缩分前一定要将试样充分混匀。四分法如图 1-2 所示。标准筛的筛号与筛孔直径的关系列于表 1-5。

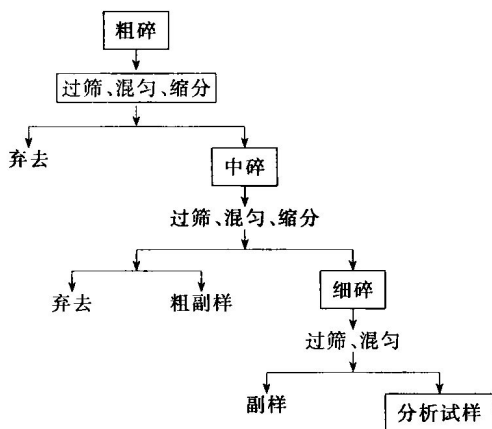


图 1-1 一般样品加工流程

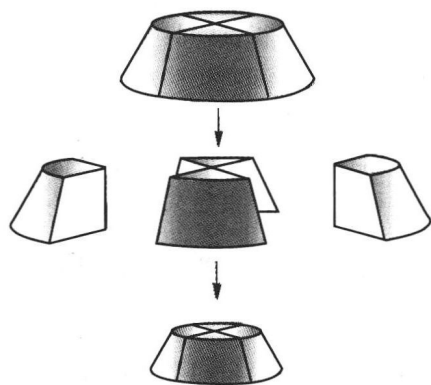


图 1-2 四分法示意

表 1-5 标准筛的筛号与筛孔直径的关系

筛号/目	10	20	40	60	100	120	140	200
筛孔直径/mm	2.00	0.83	0.42	0.25	0.177	0.149	0.105	0.074

固体试样表面及孔隙中往往会吸收空气中的水分，因此在分析之前必须先将试样在 100~105℃ 烘干，对于容易热分解的试样可在较低温度下风干或真空干燥。若测定试样中的水分，可另取烘干前的试样进行分析。

例：某矿石的最大颗粒直径为 10mm，若其 k 值为 $0.1\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ ，问至少应采取多少试样才具有代表性？若将该试样破碎，缩分后全部通过 10 号筛，应缩分几次？

解：(1) 根据经验公式 $m_Q \geq kd^2$ ，故至少采取试样 $m_Q = 0.1 \times 10^2 = 10\text{kg}$

(2) 要通过 10 号筛， $d = 2\text{mm}$ ，应保留试样 $m_Q \geq 0.1 \times 2^2 = 0.4\text{kg}$

将 10kg 的试样进行缩分： $10 \times \left(\frac{1}{2}\right)^4 = 0.625\text{kg} > 0.4\text{kg}$ ，可见需缩分 4 次方可满足

要求。

三、试样的分解

1. 分解试样的一般要求

(1) 试样应分解完全 要得到准确的分析结果，试样必须分解完全，处理后的溶液不应残留原试样的细屑或粉末。

(2) 试样分解过程中待测成分不应有挥发损失 如测定钢铁中的磷时，不能单独用 HCl 或 H_2SO_4 分解试样，而应当用 HCl (或 H_2SO_4) + HNO_3 的混合酸，将磷氧化成 H_3PO_4 进行测定，避免部分磷生成挥发性的磷化氢 PH_3 而损失。

(3) 分解过程中不应引入被测组分和干扰物质 如测定钢铁中的磷时，显然不能用 H_3PO_4 来溶解试样，测定硅酸盐中的钠时，不能用 Na_2CO_3 熔融来分解试样。在超纯物质分析时，应当用超纯试剂处理试样，若用一般分析试剂，则可能引入含数十倍甚至数百倍的被测组分。又如在用比色法测定钢铁中的磷、硅时，采用 HNO_3 溶解试样，生成的氮的氧化物使显色不稳定，必须加热煮沸将其完全除去后，再显色。

2. 分解试样的方法

分解无机试样常用的分解方法有溶解法和熔融法。

(1) 溶解法 溶解法比较简单、快速，所以分解试样尽可能采用溶解的方法，如果试样不能溶解完全时，才采用熔融法。溶解根据使用溶剂不同可分为酸溶法和碱溶法。水作溶剂，只能溶解一般可溶性盐类，如硝酸盐、铵盐，绝大部分碱金属化合物、大部分的氯化物和硫酸盐。

① 酸溶法。酸溶法是利用酸的酸性、氧化还原性和配合性使试样中被测组分转入溶液。钢铁、合金、有色金属、纯金属、碳酸盐类矿物、部分硫化物、氧化物和磷酸盐类矿物，可采用此法。

盐酸是常用的溶剂之一。盐酸是无机强酸，它可以溶解金属活动性顺序中位于氢以前的金属及很多难溶于水的金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐和多种硫化物。 Cl^- 还可以和许多金属离子生成稳定的配离子如 $FeCl_4^-$ 、 $SbCl_4^-$ 等，也有助于样品的溶解。此外 Cl^- 还有弱的还原性，也有利于一些氧化性矿物如软锰矿的分解。

几乎所有的硝酸盐都易溶于水，而且硝酸具有强氧化性，所以硝酸作为溶剂，兼有酸的作用和氧化作用，溶解能力强而且快。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，硝酸与金属作用不产生 H_2 ，这是由于所生的氢在反应过程中被过量硝酸氧化之故。硝酸还能破坏有机物和钢铁中的碳化物。用硝酸溶样后，溶液中含有残留的硝酸、亚硝酸和氮的低价氧化物，它们往往会破坏后面步骤中加入的有机试剂，应把溶液煮沸除去。

浓硫酸具有很强的氧化性，除 Ba、Sr、Ca、Pb 外，其他金属的硫酸盐一般都溶于水，因此硫酸也是常用的溶剂。浓硫酸又是强脱水剂，可破坏试样中的有机物。硫酸的沸点较高，溶样时加热蒸发到冒出 SO_2 白烟，可除去试液中挥发性的 HCl、 HNO_3 、HF 及水等。这个性质在化学分析中被广为应用，以除去上述酸的阴离子对测定可能造成的干扰，但冒白烟的时间不宜过长，否则生成难溶于水的焦硫酸盐。

磷酸有较高的沸点和很强的配位能力，磷酸常与硫酸联合使用分解含钛、钨、铬等元素的难溶矿石。

浓的高氯酸在加热至近沸点时，具有很强的氧化性和脱水性，能把 Cr、V、S 氧化成高价酸根。试样中含有有机物时，一定应先用硝酸氧化有机物，再用高氯酸分解，以免引起

爆炸。

氢氟酸与硅生成易挥发的 SiF_4 ，常与硫酸混合使用分解含硅试样。

酸分解中还常使用混合酸以提高分解效率。最常用的混合溶剂是 3 份浓盐酸和 1 份硝酸混合配成的王水具有极强的氧化性和配位性，可溶解铂、金等贵金属和辰砂 (HgS) 等难溶的试样。常用的混合溶剂还有逆王水是 1 份浓盐酸和 3 份硝酸、硫酸和磷酸、硫酸和氢氟酸、盐酸和高氯酸、盐酸和过氧化氢等。

② 碱溶法。碱溶法的溶剂主要为氢氧化钠和氢氧化钾，碱溶法常用来溶解两性金属铝、锌及其合金以及它们的氧化物、氢氧化物等。

(2) 熔融法 熔融法是将试样和固体熔剂混合后置于特定材料的坩埚中，在高温下使待测组分转变为可溶于水或酸的形式，再用水或酸浸取融块。分解能力强是熔融分解法最大的优点，但由于熔融分解的温度较高，分解时除了会引入熔剂外，往往还会引入大量的容器材料。所以尽管熔融法分解能力很强，也只有在用溶剂溶解不了时才应用。根据熔剂的性质可分为酸熔法和碱熔法。

① 酸熔法。硫酸氢钾 KHSO_4 和焦硫酸钾 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 是重要的酸性熔剂。在加热时熔剂分解析出的硫酸酐有很强的分解能力，可以与碱性或两性化合物作用生成可溶性的硫酸盐。例如可以分解金红石 (TiO_2)、铈和钽的氧化物、钛铁矿、中性耐火材料（如高铝砖）及碱性耐火材料（如镁砖）等。

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、过氧化钠以及它们的混合物。酸性氧化物（如硅酸盐、黏土等）、酸性炉渣、酸不溶性残渣等，都可以用碱溶法分解。为了降低熔融温度和提高熔剂的氧化能力，常使用混合熔剂。如在碳酸钠中加入硝酸钾、过氧化钠等。

四、试样的留存

留样就是留取、储存样品。样品经粉碎、混合、缩分后一般将其等量分为两份（液体样品把原始样缩分成 2~3 份），一份供检验用，一份留作备考。必要时封送一份给买方。

1. 留样的作用

- ① 复核备考用，考查分析人员检验数据的可靠性，做对照样品用。
- ② 查处检验用。
- ③ 比对仪器、试剂、实验方法是否存在分析误差或做跟踪检验用。
- ④ 可用来研究产品的稳定性。

2. 留样的保存和撤销

保留样品（备考样品）的量、保存环境、保存时间、撤销办法等一般在产品标准或采样操作规程都有具体规定。保留样品（备考样品）的贮存时间一般不超过六个月，根据实际需要和物质特性可适当延长和缩短。留样必须在达到或超过贮存期才能撤销，不可提前撤销。

对剧毒、危险样品的保存和撤销，除一般规定外，还必须严格遵守关于毒物或危险物品的安全规定。

第五节 天平及试样的称量方法与称量误差

一、天平

天平是精确测定物体质量的重要计量仪器。化验工作中经常要准确称量一些物质的质

量,称量的准确度直接影响测定的准确度。因此,分析工作人员掌握天平的结构、性能、使用和维护知识是非常必要的。随着科技的进步,天平经过了由摇摆天平、机械加码光学天平、单盘精密天平到电子天平的历程,现在,机械天平尤其是双盘天平已逐渐为单盘天平和电子天平取代。

1. 分析天平的分类

根据天平的构造,可分为机械天平和电子天平。

根据天平的使用目的,可分为通用天平和专用天平。

根据天平的分度值大小,可分为常量天平(0.1mg)、半微量天平(0.01mg)、微量天平(0.001mg)等。

根据天平的精度等级,分为四级:Ⅰ特种准确度(精细天平);Ⅱ高准确度(精密天平);Ⅲ中等准确度(商用天平);Ⅳ普通准确度(粗糙天平)。

根据天平的平衡原理,可分为四大类:杠杆式天平、电磁力式天平、弹力式天平和液体静力平衡式天平。

2. 天平的主要技术指标

(1) 最大称量 最大称量,又称最大载荷,表示天平可称量的最大值。天平的最大称量必须大于被称物体的可能质量。

(2) 分度值 天平的分度值,即天平标尺一个分度对应的质量。在天平某一个盘上增加平衡小砝码,其质量值 P ,此时天平指针沿标牌移动的分度数为 n ,二者之比即为分度值,以下式表示:

$$\text{分度值 } S = P/n$$

天平的最大称量与分度值之比称为检定标尺分度数,其值在 5×10^4 以上的称为高精度天平,其值越大准确度级别越高。

(3) 秤盘直径和秤盘上方的空间 天平的技术规格给出天平秤盘直径及秤盘上方空间,即高度和宽度,可以根据称量物件的大小选择天平。

3. 电子天平

电子天平是新一代的天平,它是利用电子装置完成电磁力补偿的调节,使物体在重力场中实现力的平衡,或通过电磁力矩的调节,使物体在重力场中实现力矩的平衡。电子天平最基本的功能是自动调零、自动校准、自动扣除空白和自动显示称量结果。

(1) 基本结构 电子天平的结构设计一直在不断改进和提高,向着功能多、平衡快、体积小、重量轻和操作简便的趋势发展。但就其基本结构和称量原理而言,各种型号的都差不多。

(2) 安装场所 精度要求高的电子天平理想的放置条件是室温 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $45\% \sim 60\%$ 。天平台要求坚固,具有抗震及减震性能。不受阳光直射,远离暖气与空调。不要将天平放在带磁设备附近,避免尘埃和腐蚀性气体。

(3) 电子天平的使用方法 一般情况下,只使用开/关键、除皮/调零键和校准/调整键。使用时的操作步骤如下。

① 在使用前观察水平仪是否水平,若不水平,需调整水平调节脚。

② 称量前接通电源预热30min后方可开启显示器(或按说明书要求)。

③ 校准。按天平说明书要求的时间预热天平。首次使用天平必须校准天平,将天平从一地移到另一地使用时或在使用一段时间(30天左右)后,应对天平重新校准。为使称量更为精确,亦可随时对天平进行校准。校准程序可按说明书进行。用内装校准砝码或外部