

分析化学实验

主编 龚凡 主审 马玲俊

哈尔滨工程大学出版社



分 析 化 学 实 验

主编 龚 凡
主审 马玲俊

哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

本书分三部分:分析化学实验的基本知识和基本操作技术、演示实验、定量分析实验。定量分析实验包括 25 个基本实验,其中有滴定分析、重量分析、分光光度法、原子吸收光谱法、电位学分析方法、气相色谱法等实验内容。本书可作为高等工科院校分析化学课程实验教材。也可供从事分析工作的有关技术人员参考。

分析化学实验

主编 费 凡

责任编辑 崔法祺

*

哈尔滨工程大学出版社出版发行

哈尔滨市南通大街145号 哈工程大学11号楼

发行部电话:(0451)2519328 邮编:150001

新 华 书 店 经 销

肇 东 粮 食 印 刷 厂 印 刷

*

开本 787mm×1 092mm 1/16 印张 9.5 字数 219 千字

2000 年 3 月第 1 版 2000 年 3 月第 1 次印刷

印数:1~1000 册

ISBN 7-81007-995-6

O·72 定价:13.00 元

前 言

本《分析化学实验》教材是根据高等工科院校分析化学课程教学基本要求,结合我校多年分析化学实验教学实践和分析化学的发展而编写的,可作为高等工科院校分析化学实验教材。

分析化学是一门实践性很强的学科,分析化学实验又是分析化学课程的重要组成部分。作为一门独立的实验课,既要密切配合分析化学课的课堂教学,注意与讲授内容的衔接,又要保持实验课的完整性和独立性。因此,在教材内容安排上,力求通过实验训练,使学生加深对分析化学基本理论、基本知识和基本方法的理解,理论联系实际。训练学生准确、熟练地掌握分析化学实验的基本操作技能;培养学生观察现象、提出问题、分析问题、做出结论和初步进行科学实验的能力。进一步培养学生严谨地工作作风和实事求是的科学态度,严格地树立“量”的概念,为今后继续深造或参加生产和科研打下一个良好的基础。

本书内容包括三个部分:分析化学实验的基本知识和基本操作技术、演示实验、定量分析实验。另外还有附录和参考文献。

由于编者水平有限,书中难免有不妥和错误之处,恳请读者批评指正。

编者

1999年12月

目 录

第一部分 分析化学实验的基本知识和基本操作技术

1.1 分析化学实验的基本知识	1
1.1.1 分析化学实验的目的和要求	1
1.1.2 实验室规则	2
1.1.3 实验室安全知识	2
1.1.4 化学试剂的一般知识	3
1.1.5 实验室用水的规格和制备	4
1.1.6 物质的一般分析步骤	6
1.2 定量分析常用仪器及基本操作	11
1.2.1 定量分析中的常用仪器	11
1.2.2 玻璃器皿的洗涤	11
1.2.3 玻璃量器及其使用方法	13
1.2.4 分析天平的使用和称量方法	20
1.2.5 重量分析法基本操作	25
1.2.6 分光光度计的使用	31
1.2.7 分析化学实验数据处理常用计算机程序	33

第二部分 演示实验

2.1 分析天平的使用(电视教学录像片)	41
2.2 滴定分析基本操作(电视教学录像片)	41
2.3 酸碱滴定法滴定终点的确定	41
2.4 摩尔法测定 Cl^- 时,指示剂用量演示	42
2.5 络合滴定中掩蔽剂的使用——石灰石中钙的测定	43
2.6 控制酸度法进行混合离子的连续滴定(EDTA法)	44
2.7 氧化还原滴定法中的自动催化作用—— KMnO_4 法测定 过氧化氢含量	46
2.8 分光光度计使用和显色剂用量选择	47

第三部分 定量分析实验

实验一 分析天平的称量练习	49
---------------	----

实验二	容量仪器的校准	50
实验三	滴定分析基本操作练习	52
实验四	酸碱标准溶液的配制和浓度标定	54
实验五	碱灰中总碱度的测定	57
实验六	碱液中 NaOH 及 Na ₂ CO ₃ 含量的测定(双指示剂法)	59
实验七	氯化物中氯含量的测定(莫尔法)	61
实验八	氯化物中氯含量的测定(佛尔哈德法)	63
实验九	EDTA 标准溶液的配制和标定	65
实验十	水的总硬度的测定(络合滴定法)	68
实验十一	铅、铋混合液中铅、铋含量的连续测定	70
实验十二	水样中化学耗氧量(COD _{Cr})的测定	72
实验十三	高锰酸钾标准溶液的配制和标定	74
实验十四	过氧化氢含量的测定(KMnO ₄ 法)	77
实验十五	褐铁矿中铁含量的测定(K ₂ Cr ₂ O ₇ 法)	78
实验十六	硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定	81
实验十七	硫酸铜中铜含量的测定(碘量法)	84
实验十八	氯化钡中钡含量的测定(硫酸钡重量法)	86
实验十九	钢铁中镍含量的测定(丁二酮肟镍有机试剂沉淀重量法)	89
实验二十	邻二氮杂菲分光光度法测定铁	91
实验二十一	水样中六价铬的测定(分光光度法)	95
实验二十二	水泥熟料中 SiO ₂ 、Fe ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃ 、CaO 和 MgO 等含量的测定 (综合实验)	97
实验二十三	水中微量氟的测定(离子选择电极法)	104
实验二十四	C ₁ —C ₃ 的混合气的分析(气相色谱分析)	107
实验二十五	排放水中铜、铬、锌及镍的测定(原子吸收光谱分析法)	110

附 录

附录一	国际相对原子质量表(Ar1989 年)	114
附录二	国际相对分子质量表(Mr)	115
附录三	常用酸碱溶液的配制	117
附录四	常用指示剂	118
附录五	弱酸和弱碱的离解常数	123
附录六	常用缓冲溶液的配制	125
附录七	常用干燥剂	126

附录八	常用基准物及其干燥条件	127
附录九	常用洗涤剂	128
附录十	常用坩埚	129
附录十一	金属络合物的累积稳定常数	130
附录十二	金属离子与氨羧络合剂形成的络合物的稳定常数($\lg K_{MY}$)	132
附录十三	难溶化合物的溶度积常数(18°C)	133
附录十四	标准电极电位($18\sim 25^{\circ}\text{C}$)	135
附录十五	条件电极电位 $\varphi^{\circ'}$	138
附录十六	滤器及其使用	140
附录十七	定量分析仪器单	142
参考文献		144

第一部分 分析化学实验的基本知识和基本操作技术

1.1 分析化学实验的基本知识

1.1.1 分析化学实验的目的和要求

1. 目的

分析化学是一门实践性很强的学科。分析化学实验主要是结合实验室实践,使学生加深对基本分析方法和基本原理的理解,掌握分析化学的基本操作技能,以及分析结果的处理方法,为学习后续课程和今后解决生产与科学研究中的有关问题打下基础。因此,分析化学实验独立设课,学生通过分析化学实验课的学习应达到下述目的:

(1) 正确、熟练地掌握分析化学实验的基本操作技术,加深对分析化学基础理论的理解,学习并掌握典型的分析方法。

(2) 运用所学的分析化学理论知识指导实验,提高实验技术、动手能力和统筹能力。

(3) 确立“量”、“误差”(尤其是相对误差)和“有效数字”的概念,正确掌握实验数据的处理方法。

(4) 掌握影响分析结果的关键环节,学会正确、合理地选择实验条件和实验仪器,以保证实验结果的可靠性。

(5) 通过自拟实验方案,训练和考查学生理论联系实际、提出问题、独立分析问题和解决实际问题的能力。

(6) 培养学生实事求是的科学态度和认真细致的工作作风

2. 要求

为了达到上述教学目的,要求学生做到以下几点:

(1) 实验前要自拟实验方案,写好预习报告。预习报告要清楚简练地写明实验目的、原理、步骤及注意事项,并要求列好实验记录表格,查好有关数据。通过预习,理解实验原理,熟悉实验步骤,明确实验目的。

(2) 所有实验数据,必须随时记录在预先编好的实验记录表格里。实验数据不得任意涂改。如果记错了,可以在原数字上划一直线,再将正确的数字清晰地写在其旁边。

(3) 常量分析的基本实验,其平行实验数据之间的相对差值和实验结果的相对误差,一般要求不超过 $\pm 0.2\%$ 。如果达不到,要自觉地重做实验,千万不要私自凑数据。

(4) 实验课开始时应认真阅读“实验室使用规则”和“天平室使用规则”,要遵守实验室的各项制度。

(5) 在实验过程中,要保持实验台面清洁,仪器摆放整齐、有序,要注意节约使用试剂、滤纸、纯水及自来水等。洗仪器用水要遵循“少量多次”的原则,还要树立环境保护意

识。在保证实验准确度要求的情况下,尽量降低化学物质(特别是有毒有害试剂及洗液、洗衣粉等)的消耗。

(6) 要认真写好实验报告。实验报告一般包括题目、日期、目的、原理、步骤、原始记录、结果(附计算公式)和讨论。上述各项内容的繁简取舍,应根据各个实验的具体情况而定,以清楚、简练、整齐为原则。

(7) 要求教师做到:做好指导实验的准备工作,及时指出学生前次实验存在的问题,抓好本次实验的关键。认真传授实验基本知识,检查学生实验预习报告,及时发现和指出学生的操作错误与不良学风,仔细批改学生实验报告等。

1.1.2 实验室规则

分析化学实验室是进行科学实验及对学生科学训练的场所。进入实验室做实验的学生都应遵守以下规则:

1. 严格遵守操作规程,注意安全。
2. 除实验用物品(如实验讲义,记录本等)外,其它一律不准带入实验室。
3. 遵守实验室秩序,保持实验安静、整洁,不要大声喧哗。
4. 根据节约原则,按量取用试剂并注意防止沾污试剂。回收试剂应倒入回收瓶。
5. 公用药品和仪器用后随时放回原处。不得擅自挪用邻桌的仪器和药品。
6. 实验做完后,要把用过的器皿洗干净,放回原处。检查试剂瓶的盖子或滴管等是否完整无缺,水、电等开关是否关闭。
7. 学生离开实验室前应将记录本交给指导教师批阅、签字。
8. 实验结束后,值日生要认真打扫整理实验室,检查安全。

1.1.3 实验室安全知识

实验室安全包括人身安全及实验室仪器、设备的安全。分析化学实验室在安全方面主要应预防化学药品中毒、操作过程的烫伤、割伤、腐蚀等人身安全和高压气体,易燃易爆化学品等可能产生火灾、爆炸等事故。针对这些可能发生的事故,特将有关常识和安全规定作一简介,希望同学们认真学习并切实遵守。

1. 实验室内禁止饮食、吸烟,切勿以实验用容器代替水杯、餐具使用,防止化学试剂入口,实验结束后要洗手。
2. 使用 KCN、As₂O₃、HgCl₂ 等剧毒品时要特别小心,不可将化学试剂带出实验室。
3. 使用浓酸、浓碱及其它具有强烈腐蚀性的试剂时,操作要小心,防止腐蚀皮肤和衣物等。浓酸、浓碱若溅到身上应立即用水冲洗,洒到实验台上或地面上时,要立即用水冲稀而后擦掉。
4. 产生有毒气体、腐蚀性气体的实验(包括用 HNO₃、HCl、HClO₄、H₂SO₄ 等溶样),均应在通风橱中进行。操作时头部应在通风橱外面,以免中毒。
5. 普通的玻璃瓶和容量器皿均不可加热,也不可倒入热溶液以免引起破裂或使容量不准。

6. 灼热的器皿应放在石棉网或石棉板上,不可和冷物体接触,以免破裂;也不要立即放入柜内或桌面上,以免引起燃烧或烙坏桌面。

7. 电烘箱、高温炉、电炉等不用时应及时将电源断开。

8. 酒精灯使用完毕后,立即盖上盖子熄灭,不允许吹灭,更不允许酒精灯在点燃时添加酒精(防止失火),一定要熄灭酒精灯后再添加酒精。

9. 使用自来水后要及时关闭阀门,遇停水时要立即关闭阀门,以防来水后发生跑水。离开实验室前应再检查自来水阀门是否完全关闭。

10. 使用可燃性有机试剂时,要远离火焰及其它热源。试剂用后要随手盖紧瓶塞,置阴凉处存放。

11. 使用高压气体钢瓶时,要严格按操作规程进行操作。钢瓶在更换前仍应保持一部分压力。

12. 在使用仪器时,要在阅读仪器操作规程后或经教师讲解后再动手操作仪器。不要随便拨弄仪器,以免损坏或发生其它事故;。

1.1.4 化学试剂的一般知识

1. 常用化学试剂的规格

化学试剂的规格是以其中所含杂质多少来划分的,一般可分为四个等级,其规格和适用范围见表 1.1。

表 1.1 试剂规格和适用范围

等 级	名 称	英文名称	符 号	适用范围	标签标志
一级品	优级纯 (保证试剂)	guarante reagent	G. R.	纯度很高,适用于精密分析工作和科学研究工作	绿色
二级品	分析纯 (分析试剂)	analytical reagent	A. R.	纯度仅次于一级品,适用于多数分析工作和科学研究工作	红色
三级品	化学纯	chemical pure	C. P.	纯度较二级差些,适用于一般分析工作	蓝色
四级品	实验试剂 医 用	laboratorial reagent	L. R.	纯度较低,适用作实验辅助试剂	棕色或其他颜色
	生物试剂	biological reagent	B. R. 或 C. R.		黄色或其他颜色

此外,还有光谱纯试剂、基准试剂、色谱纯试剂等。

光谱纯试剂(符号 S. P.)的杂质含量用光谱分析法已测不出或者其杂质的含量低于某一限度,这种试剂主要用作光谱分析中的标准物质。

基准试剂的纯度相当于或高于保证试剂。基准试剂用作滴定分析中的基准物,也可用于直接配制标准溶液。

在分析工作中,选用的试剂的纯度要与所用方法相当,实验用水、操作器皿等要与试

剂的等级相适应。选用试剂还要注意节约的原则,不要盲目追求纯度高,应根据具体要求取用。

2. 取用试剂应注意事项

(1) 取用试剂时应注意保持清洁。瓶塞不许任意放置,取用后应立即盖好,以防试剂被其他物质沾污或变质。

(2) 固体试剂应用洁净干燥的小勺取用。取用强碱性试剂后的小勺应立即洗净,以免腐蚀。

(3) 用吸管吸取试剂溶液时,决不能用未经洗净的同一吸管插入不同的试剂瓶中吸取试剂。

(4) 所有盛装试剂的瓶上都应贴有明显的标签,写明试剂的名称、规格及配制日期。千万不能在试剂瓶中装入不是标签上所写的试剂。没有标签标明名称和规格的试剂,在未查明前不能随便使用。书写标签最好用绘图墨汁,以免日久褪色。

(5) 在分析工作中,试剂的浓度及用量应按要求适当使用,过浓或过多,不仅造成浪费,而且还可能产生副反应,甚至得不到正确的结果。

3. 试剂的保管

试剂的保管在实验室中也是一项十分重要的工作。有的试剂因保管不好而变质失效,这不仅是一种浪费,而且还会使分析工作失败,甚至会引起事故。一般的化学试剂应保存在通风良好、干净、干燥的房子里,防止水分、灰尘和其他物质沾污。同时,根据试剂性质应有不同的保管方法:

(1) 容易侵蚀玻璃而影响试剂纯度的,如氢氟酸、氟化物(氟化钾、氟化钠、氟化铵)、苛性碱(氢氧化钾、氢氧化钠)等,应保存在塑料瓶或涂有石蜡的玻璃瓶中。

(2) 见光会逐渐分解的试剂如过氧化氢(双氧水)、硝酸银、焦性没食子酸、高锰酸钾、草酸、铋酸钠等,与空气接触易逐渐被氧化的试剂如氯化亚锡、硫酸亚铁、亚硫酸钠等,以及易挥发的试剂如溴、氨水及乙醇等,应放在棕色瓶内,置冷暗处。

(3) 吸水性强的试剂,如无水碳酸盐、苛性钠、过氧化钠等应严格密封(蜡封)。

(4) 相互易作用的试剂,如挥发性的酸与氨,氧化剂与还原剂,应分开存放。易燃的试剂如乙醇、乙醚、苯、丙酮与易爆炸的试剂如高氯酸、过氧化氢、硝基化合物,应分开贮存在阴凉通风、不受阳光直接照射的地方。

(5) 剧毒试剂如氰化钾、氰化钠、氢氟酸、二氯化汞、三氧化二砷(砒霜)等,应特别妥善保管,经一定手续取用,以免发生事故。

1.1.5 实验室用水的规格和制备

1. 规格及技术指标

分析化学实验对水的质量要求较高,既不能直接使用自来水或其他天然水,也不应一律使用高纯水,而应根据所做实验对水质量的要求合理地选用适当规格的纯水。

我国已颁布了“分析实验室用水规格和试验方法”的国家标准(GB6682-92),该标准参照采用了国际标准(ISO 3696-1987)。国家标准中规定了分析实验室用水的级别、技术指标、制备方法及检验方法。

表 1.2 分析实验室用水的级别及主要技术指标(引自 GB 6682-92)*

指 标 名 称	一 级	二 级	三 级
pH 值范围(25℃)	—	—	5.0~7.5
电导率(25℃)($\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$)	≤ 0.01	≤ 0.10	≤ 0.50
可氧化物质(以 O 计)($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	—	< 0.08	< 0.4
蒸发残渣($105\pm 2^\circ\text{C}$)($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	—	≤ 1.0	≤ 2.0
吸光度(254nm, 1cm 光程)	≤ 0.001	≤ 0.01	
可溶性硅(以 SiO_2 计)($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 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,对其 pH 值范围不做规定。

② 由于在一级水的纯度下,难于测定其可氧化物质和蒸发残渣,因此,对其限量不做规定。可用其他条件和制备方法来保证一级水的质量。

表 1.2 中所列的技术指标可满足通常的各种分析实验的要求。实际工作中,若有的实验对水还有特殊的要求,则还要检验有关的项目。

电导率是纯水质量的综合指标。一级和二级水的电导率必须“在线”(即将测量电极安装在制水设备的出水管道内)测量。纯水在贮存和与空气接触过程中,由于容器材料中可溶解成分的引入和吸收空气中的 CO_2 等杂质,都会引起电导率的改变。水越纯,其影响越显著,一级水必须临用前制备,不宜存放。在实践中人们往往习惯于用电阻率衡量水的纯度,若以电阻率来表示,则上述一、二、三级水的电阻率应分别等于或大于 $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $0.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

2. 制备方法

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 $0.2\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤来制取。一级水主要用于有严格要求的分析实验,包括对微粒有要求的实验,如高效液相色谱分析用水。

二级水:可用离子交换或多次蒸馏等方法制取。二级水主要用于无机痕量分析实验,如原子吸收光谱分析、电化学分析实验等。

三级水:可用蒸馏、去离子(离子交换及电渗析法)或反渗透等方法制取。三级水用于一般化学分析实验。

制备分析实验室用水的原水应当是饮用水或其他适当纯度的水。

三级水是最普遍使用的纯水,一是直接用于某些实验,二是用于制备二级水乃至一级水。过去多采用蒸馏(用铜质或玻璃蒸馏装置)的方法制备,故通常称为蒸馏水。为节约能源和减少污染,目前多改用离子交换法、电渗析法或反渗透法制备。

3. 检验

如果制备各级纯水所用的原水质量好,则生产出的纯水,可以其电导率值作为主要质量指标,一般的分析实验都可参考这项指标选择适用的纯水。特殊情况下及生物化学、医药化学等方面的某些实验用水往往还需要对其他有关项目进行检验。在此,只介绍电导率的测定。

测量电导率时应选用适于测定高纯水的电导率仪,其最小量程为 $0.02\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。测量一、二级水时,电导池常数为 $0.01\sim 0.1$,进行在线测量;测量三级水时,电导池常数为

0.1~1,用烧杯接取约 400mL 水样,立即进行测定。

如果电导率仪无温度补偿功能,则应在测定电导率的同时测定水温,再根据下式换算成 25℃ 时的电导率,因为表 1.2 中的技术指标都规定为 25℃。

$$\kappa_{25} = \alpha_t(\kappa_t - \kappa_{p,t}) + 0.00548$$

式中: κ_{25} ——25℃ 时各级水的电导率($\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$);

κ_t —— t ℃ 时各级水的电导率($\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$);

$\kappa_{p,t}$ —— t ℃ 时理论纯水的电导率($\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$);

α_t —— t ℃ 时的换算系数;

0.00548——25℃ 时理论纯水的电导率($\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$)。

式中 α_t 值和 $\kappa_{p,t}$ 值可查得。

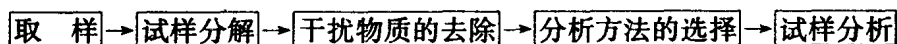
4. 纯水的合理选用

分析实验中所用纯水来之不易,也较难于存放,要根据不同的情况选用适当级别的纯水。在保证实验要求的前提下,注意节约用水。

在定量化学分析实验中,主要使用三级水,有时需将三级水加热煮沸后使用,特殊情况下也使用二级水。仪器分析实验中主要使用二级水,有的实验还需使用一级水。

1.1.6 物质的一般分析步骤

物质的一般分析步骤是:



下面作简略介绍。

1. 试样的采取和制备

实际工作中需要分析的对象是多种多样的,就其状态来说,有固态的、液态的和气态的;就其性质及均匀程度而言,有些物料的组成不均匀,有些则较为均匀。在分析实验室中,用于分析的试样,其质量只占整个原始物料的很小部分。通过对试样的分析,其结果能否真实地反映出被分析总体的特性,主要决定于试样有无代表性。若采样方法不合理,就会提供错误的数椐而给实际工作带来不良后果。因此,如何根据分析对象的不同特性和均匀的程度,选用合理的采样处理步骤,就成为分析步骤中十分重要的环节。

(1) 组成分布较为均匀的试样的采取和处理方法。

对于组成比较均匀的物料的采样一般较为方便。通常是从整体物料的各个不同部位按一定的规则采取少量的样品后加以混合,即可制成具有代表性的试样。

① 化工产品、粮食等颗粒状固体物料。若物料是包装成桶、袋、箱、捆等形式,则首先可用下面的公式来确定从总件数(N)中随机抽取若干件数(S),

$$S = \sqrt{\frac{N}{2}}$$

然后再用取样器从抽出的每件包装的上、中、下不同部位采取样品,经混匀处理后即为有代表性的试样。

② 金属、合金试样。对这类试样的制备应十分注意采样的部位和切削的粒度。常用

的制备方法有:刨取法、车取法、钻取法等。从铸件的不同部位、不同深度取得一定粒度的金属屑,经混合即成分析试样。

③ 液体样品。通常液体物料的组成比较均匀,但有时也得注意可能存在的不均匀性,例如在采取表层水样时,由于在表层水与大气相接触的界面上形成的水膜能富集非极性有机物质和微量的金属,因此应取水深在 20~50cm 处的水样,以便消除这类影响。

若液料为小包装时,可将其滚动混匀后再取样;若液料贮于大的容器中无法混均时,应采用水样采集瓶在容器的上、中、下各部位分别取样,将各部位采得的液料混匀后进行分析。

④ 气体样品。气体样品的组成一般比较均匀,但气样的采集仍应根据被测组分在气样中存在的状态(气态、蒸气、气溶胶)、浓度以及所用的测定方法的灵敏度等因素而采用不同的采样方法。若测定的是被测气体的瞬间浓度或短时间内的平均浓度,则可用集气法(真空瓶法、置换法、采气袋法等)在一容器内收集气样;若被测组分的浓度极低,则可采用富集法采样,用吸收法或冷冻浓缩法把一段时间内的气体浓集起来,从而测得在采样时间内的平均浓度。

(2) 组成分布不均匀的试样的采取和处理方法

对于一些颗粒大小不一,组成极不均匀的试样(如矿石、煤炭、土壤等),制备成具有代表性的均匀试样是一项较为复杂的操作过程。操作过程可分下述两个阶段。

① 先从大批物料的不同部位和深度选取多个采样点,并根据切乔特经验公式 $Q = Ka^2$ 计算采样量。

式中, Q 为采取试样的最低质量(kg); d 为试样中最大颗粒的直径(mm); K 为特性常数,其数值大小与颗粒大小、品位、均匀程度等有关,(见表 1.3)。

表 1.3 各类矿石的 K 值表

矿 种	K
铁、锰	0.1~0.2
铜、铅、钨	0.1~0.5
镍(硫化物)、钴	0.2~0.5
铝土矿	0.3~0.5
菱镁矿、石灰石、白云岩	0.05~0.1
脉金(颗粒基本上小于 0.1mm)	0.2
脉金(颗粒基本上不大于 0.6mm)	0.4
铌、钽、锆、钨、铍、锂、铯、钪及稀土元素	0.1~0.2, 一般为 0.2
磷灰石(矿物分布均匀者)、萤石、黄铁矿、粘土	0.1~0.2
明矾、石膏、硼矿	0.2

采样点数目多少与物料本身的不均匀程度以及对分析方法准确度要求的高低有关,即与试样的质量有关。若物料很不均匀或对于分析方法的准确度要求很高时,则相应的采样点就要多一些。但是随着采样点的增加,制备试样的成本会成倍增加。因此,一味追求高的试样质量而忽视成本问题是不可取的,应在满足预期准确度的前提下选用最少的采样点。

② 根据切乔特公式采得的试样量往往很大,且颗粒大小很不均匀,需要通过多次的破碎、过筛、混匀、缩分等步骤,以制得少量有代表性的、均匀粉末状的分析试样。

用于破碎样品的装置有许多种。对于较硬的大颗粒可用颚式压碎机,中等硬度或较软的可用锤击式粉碎机,接着可用滚磨机或球磨机作进一步的研细。有时也可采用手工方法进行破碎。常用的工具有冲击钵和玛瑙研钵。玛瑙是一种贵重的矿物,它不与大多数化学药品发生作用,且硬度很大,故广泛用于研磨各类试样。

(3) 特殊试样的处理方法

有些试样,由于本身性质不够稳定或受环境的影响而使其组成容易发生变化。对于这类特殊试样,在采样后需进行一定的后处理,以保持待测组分含量不变。

① 水样

一般水样,采样和分析的时间间隔愈短,分析结果愈可靠。对于某些物理性质和组分的测定,以进行现场分析为宜,因为在放置期间内可能发生变化。

一般认为,各种水样允许的放置时间为:

清洁水	72h
轻度污染水	48h
严重污染水	12h

水样如不能及时分析,则针对不同的被测组分,应加入不同的保护剂或建立不同的保存条件进行保存,以防止在保存时间内,组分由于挥发、吸附、细菌分解等因素而发生变化。例如在测定水样中金属含量时,加入适量的硝酸可防止金属离子沉淀或被容器壁所吸附;测定水样中的油脂、化学耗氧量(COD)时,加入硫酸可抑制细菌的分解作用;在测定水样中氰化物、硫化物时,氢氧化钠的加入可阻止这类物质的挥发。

② 气样

气样采集后,一般要求立即分析,但有些项目,由于受条件的限制,不能立即进行,可以放入冰箱中(4℃)保存。

近年来,用固体吸附剂富集采样的方法逐渐增加。把大气中的被测组分吸附富集在采样管中,密封管口,则可在相当长的时间内,使有关成分保持不变。例如,用活性炭管采集空气中的苯蒸气,采样后的富集管密封放置两个多月含量稳定不变。

③ 土样、生物样

土样和生物样品在放置过程中,往往会发生氧化、生菌、酶变等作用。通常需根据它们的作用不同,选用一种或几种方法进行保护。例如需测定土壤中金属元素的不同形态和价态时,必须控制其氧化作用。一般可采用低温(4℃)或在氮气气氛中保存的方法;又如为了防止细菌的侵蚀,土样可用紫外线或 γ -射线灭菌,生物样可加入防腐剂(苯甲酸钠、氯化汞等);由于酶的作用,可使生物样品中的金属形态发生变化或使有机物和农药发生降解,采用冷冻干燥的方式可抑制酶的作用。

(4) 样品的保存

试样取得后,除一部分用于测定外,尚需保存一定数量的样品,注明样品的名称、来源和保存日期,以备查考之用。

2. 试样的分解

分解试样的目的是把固体试样转变成溶液,或将组成复杂的试样处理成为组成简单的、便于分离和测试的形式。因此选择合适的分解方法,对于拟定准确而又快速的分析方法是十分重要的。

衡量一个分解方法是否合适,应考虑到:所选用的试剂和分解条件应使试样中的被测组分全部进入溶液;所选用的试剂应不干扰以后的测定步骤,也不可引入待测组分;不能使待测组分在分解过程中有所损失;试样的分解过程最好能与干扰组分的分离结合起来,以简化分析步骤。

常用的分解方法有溶解法、熔融法和半熔法(又称烧结法)。

(1) 溶解法

溶解过程比较简单、快速,因此分解试样尽量采用此法。常用的方法有酸溶解法、碱溶解法和加压溶解法。下面介绍酸溶解法。

酸溶解法是用酸作为溶剂。除利用酸的氢离子效应外,不同酸还具有不同的作用,如氧化还原作用、络合作用等。由于酸易于提纯,过量的酸(磷酸、硫酸除外)又易于除去;溶解过程操作简单,且不会引入除氢离子以外的阳离子,故在分解试样时尽可能用酸溶解。常用的酸溶剂有盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、高氯酸、氢氟酸等。

在实际工作中常使用混合溶剂,混合溶剂具有更强的溶解能力。常用的混合剂有混合酸(王水、硫酸+磷酸、硫酸+氢氟酸等)、酸+氧化剂(浓硝酸+过氧化氢、浓盐酸+氯酸钾、浓硫酸+高氯酸等)和酸+还原剂(浓盐酸+氯化亚锡)等等。

(2) 熔融法

对于一些用酸或其它溶剂不能完全溶解的试样,可用熔融法加以分解。熔融法是将熔剂与试样相混后,在高温下熔融。利用酸性或碱性熔剂与试样在高温下的复分解反应,使试样转变成易溶于水或酸的化合物。常用的酸性熔剂有硫酸氢钾或焦硫酸钾;碱性熔剂有碳酸钠(或碳酸钾)、氢氧化钠(或氢氧化钾);氧化性熔剂有过氧化钠等。

(3) 半熔法(烧结法)

半熔法是在低于熔剂熔点的温度下,使试样与最低量固体熔剂进行反应,由于所用的温度较低、熔剂用量又限于低水平,因此可以减轻熔融物对坩埚的侵蚀作用。例如在测定矿石或煤中的硫含量时,用碳酸钠—氧化锌作熔剂用 800℃ 温度加热,这时碳酸钠起熔剂作用,氧化锌起疏松通气作用,使硫化物氧化成 SO_4^{2-} ,并将硅酸盐转化成 ZnSiO_3 沉淀。用作半熔法的熔剂还有碳酸钙—氯化铵、碳酸钠—氧化镁等。

3. 定量分析中的分离方法

定量分析的对象往往是复杂物质,在测定其中某一组分时常受到其它组分的干扰,这不仅影响测定结果的准确性,有时甚至无法测定。消除干扰最简便的方法是控制分析条件或使用掩蔽剂,但在许多情况下使用这些方法还是不能消除干扰。这时必须根据试样的具体情况,采用适当的分离方法,把干扰组分分离除去,然后才能进行定量测定。

常用的分离方法有沉淀分离法、溶剂萃取分离法、层析分离法、离子交换分离法等。选择何种分析方法在很大程度上取决于以后选用的测量方法、样品的性质和数量、欲测成分的含量、对分析时间的要求和对分析结果准确度的要求等。

(1) 沉淀分离法

在待测试样溶液中,加入适当的沉淀剂,使欲测组分沉淀出来,或将干扰组分沉淀除去。这种利用沉淀反应使欲测组分与干扰组分分离的方法,称为沉淀分离法。常用的分离方法有以氢氧化物沉淀形式分离、以硫化物沉淀形式分离、使用有机沉淀剂分离和共沉淀分离等。

(2) 溶剂萃取分离法

溶剂萃取是利用不同溶质在两种互不相溶的溶剂中溶解度的差别,以分离混合物中不同组分的方法。在分析化学中的溶剂萃取通常是指在常温下不溶于水的有机溶剂把某种溶质从水溶液中提取出来的过程。根据被萃取组分与萃取剂所形成化合物的不同,可把萃取体系分为两大类,一类是形成螯合物的萃取体系,另一类是形成离子缔合物的萃取体系。

(3) 层析分离法

层析分离法又称色谱法,是一种物理化学分离方法。它利用试样中各组分的物理化学性质(如吸附、溶解、络合、离子交换等)的差异,使各组分不同程度地分布在两相中。其中一相是固定相,另一相是流动相。当两相作相对运动时,试样中各组分在两相中进行反复的分配,由于各组分在两相之间的分配系数不同,它们的移动速度也不一样,从而互相分离。层析分离法可分为柱层析法、纸层析法和薄层层析法等。

(4) 离子交换分离法

利用离子交换树脂与溶液中离子之间发生交换作用来使各种离子分离的方法称为离子交换分离法。它是分析化学中的重要分离方法之一。既可用于分离带相反电荷的离子,也能用于分离带相同电荷的离子,对分离性质相近的离子尤为特效,并可用于微量组分的富集和纯物质的制备。离子交换树脂的种类有阳离子交换树脂、阴离子交换树脂和螯合树脂等。

4. 分析方法的选择

每种元素一般可用几种方法测定,例如测定 Fe 含量的方法就有氧化还原滴定法、络合滴定法、比色法和重量法等。而氧化还原滴定法又有 KMnO_4 法、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法和铈量法等之分。因此在实际工作中遇到某个具体样品时,就有一个选择合适的分析方法的问题。由于实际试样种类繁多,测定要求又不尽相同,所以选择测定方法是一个复杂的问题,这里仅简单地归纳一些选择测定方法的原则。

(1) 根据测定的具体要求选择

接受分析任务时,必须要明确分析的目的和要求,确定所需测定的组分以及对准确度的要求和完成时间。如仲裁分析、标准样品的分析,准确度是主要的;高纯物质的分析、微量组分的分析,灵敏度就成为主要的了;若是生产过程中的控制分析,则分析速度是关键问题。所以应根据分析的目的和要求,选择适宜的分析方法。

(2) 根据被测组分的含量选择

测定常量组分,多选用滴定分析法和重量分析法。在滴定分析法和重量分析法均可采用的情况下,一般采用滴定分析法。测定微量组分多采用灵敏度高的仪器分析方法。滴定分析法和重量分析法测定的准确度高、相对误差小,但测定微量组分有困难。仪器分析法能满足微量组分测定对准确度的要求。

(3) 应考虑被测组分的性质

一般说,分析方法都基于被测组分的某种性质,如大部分金属离子均可以与 EDTA 形成稳定的螯合物,因此,络合滴定法是测定金属离子的重要方法;又如某些元素具有多种价态,则可选用氧化还原滴定法等。

(4) 应考虑共存元素的状况