

小磷铵生产技术丛书

磷铵生产分析

化学工业部化肥司 编写组
中国磷肥工业协会

成都科技大学出版社

前 言

复合肥料是现代化肥工业的发展方向。早在1983年1月,邓小平同志就作出了“肥料,要走复合肥料的道路,质量要好,要把大力发展复合肥料作为方针定下来”的指示。磷铵是一种适合于所有土壤和作物且深受欢迎的高浓度复合肥料,属于优先发展的品种。为了迅速发展我国的磷铵工业,“七五”到“八五”期间,在建设大型磷复肥装置的同时,国务院还决定拨出专款,在全国范围内改、扩建近百套规模为3~6万吨/年的小磷铵生产装置。

由于我国磷铵工业起步较晚,与之配套的技术书籍非常缺乏,为了满足全国小磷铵生产装置建设单位对其专业技术人员、管理人员和各操作工种的培训需要,化工部化肥司组织了南化公司设计院、成都科技大学、四川银山磷肥厂和上海化工研究院等单位的专家、教授和工程技术人员,围绕3万吨/年料浆法磷铵通用设计,编写了包括工艺、设备、仪表、电气、分析、生产管理等专业丛书一套,供培训使用。

本丛书集中了我国建国以来有关磷酸磷铵生产的主要科研成果和生产经验,介绍了国内外磷酸磷铵生产技术的新进展,还用相当的篇幅讲述了指导这些技术的新理论和基础知识。故本书除作生产建设单位培训教材之外,还可供有关科研、教学和经济管理部门的人员参考。

本丛书共分六册。第一册《磷酸磷铵的生产工艺》;第二册《机器与设备》;第三册《仪表及自动化》;第四册《电气》;第五册《磷铵生产分析》;第六册《操作与管理》。其中第一册和第五册由成都科技大学负责编写,第二册、第三册、第四册由南化公司设计院编写,第六册由四川银山磷肥厂编写。丛书由林乐、魏文彦、陈玉如主持编写,姚永发参加全套丛书的审订工作。

由于我们水平有限、时间仓促,书中可能存在错误和不妥之处,恳切希望广大读者批评指正。

编 者

1990年11月

目 录

| | |
|--|----|
| 第一章 分析基础知识 | 1 |
| 1.1 分析天平和称量 | 1 |
| 一、分析天平的原理(1)二、天平的种类(1)三、半自动电光天平(2)四、单盘天平(2)五、电子天平(3)六、天平的性能(3)七、砝码(4)八、称量(4) | |
| 1.2 玻璃量器的使用和校正 | 6 |
| 一、玻璃器皿的洗涤(6)二、玻璃量器的质量选择(6)三、容量瓶及其使用(7)四、吸管及其使用(7)五、滴定管及其使用(8) | |
| 1.3 纯水的制备与质量检查 | 6 |
| 1.4 溶液的浓度 | 11 |
| 一、物质的量浓度(11)二、物质B的质量分数(12)三、物质B的质量浓度(13)四、体积比(13)五、滴定度(13) | |
| 1.5 分析误差和分析数据处理 | 13 |
| 一、误差产生的原因(13)二、准确度与误差(14)三、精密度与偏差(14)四、允许差(15)五、有效数字(15)六、分析结果的数据处理(17)七、分析结果的表示方法(19)八、一元线性回归方程及其检验(20) | |
| 第二章 化学分析基本知识 | 24 |
| 2.1 重量分析法 | 24 |
| 一、对沉淀的要求(24)二、沉淀剂的选择及用量(24)三、影响沉淀溶解度的因素(25)四、沉淀反应进行的条件(26)五、沉淀的纯化(27)六、沉淀的过滤和洗涤(27)七、沉淀的烘干与灼烧(28)八、分析结果的计算(29) | |
| 2.2 滴定分析法概述 | 30 |
| 一、滴定反应应具备的条件和滴定方式(30)二、标准溶液的配制(31)三、滴定分析法的计算(31) | |
| 2.3 酸碱滴定法 | 36 |
| 一、酸碱的定义(36)二、酸碱反应(36)三、共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 的关系(37)四、酸碱指示剂(38)五、酸碱滴定曲线(40)六、酸碱滴定法的应用(42) | |
| 2.4 氧化还原滴定分析法 | 43 |
| 一、氧化还原反应的方向和进行的程度(43)二、氧化还原反应的速度(45)三、高锰酸钾滴定法(45)四、碘量法(47) | |
| 2.5 配位滴定法 | 49 |
| 一、概述(49)二、EDTA及其与金属离子形成配位化合物的特性(50)三、提高配位滴定选择性的方法(52)四、金属指示剂(53) | |
| 第三章 仪器分析基本知识 | 58 |
| 3.1 分光光度法 | 58 |
| 一、基本原理(58)二、仪器(60)三、显色条件的选择(63)四、分光光度测定方 | |

| | |
|---|------------|
| 法(65)五、高浓度示差光度法(66)六、比浊法简介(67) | |
| 3.2 流动注射分析 | 67 |
| 一、连续流动分析(67)二、流动注射分析(68) | |
| 3.3 电位分析法 | 71 |
| 一、原电池(71)二、电极电位及其与电池电动势的关系(71)三、参比电极(72) | |
| 四、指示电极(73)五、膜电位理论(75)六、pH的电位测定(76)七、酸度计(79) | |
| 八、离子选择性电极法测定离子活(浓)度(81)九、电位滴定法(83)十、电导分析法简介(85) | |
| 3.4 原子吸收光谱法 | 87 |
| 一、基本原理(87)二、原子吸收分光光度计(88)三、仪器工作条件的选择及仪器使用方法(90)四、定量分析法(91)五、原子吸收光谱法的方法特征(92) | |
| 第四章 试样的采集、制备和保存 | 94 |
| 4.1 固体 | 94 |
| 一、磷矿(94)二、颗粒状磷酸铵产品(96)三、磷石膏(98)四、其它(99) | |
| 4.2 液体 | 100 |
| 一、工业硫酸(100)二、萃取料浆(100)三、萃取磷酸(100)四、浓缩磷酸(101) | |
| 五、其它(102) | |
| 第五章 元素分析方法 | 103 |
| 5.1 五氧化二磷 | 104 |
| 一、分析试液的制备(一)总磷(二)水溶磷(三)枸溶磷(四)有效磷(五)不溶磷(106)二、磷的测定方法(一)磷钼酸喹啉重量法(二)磷钼酸喹啉滴定分析法(三)磷钒钼黄分光光度法(四)磷钼酸铵滴定分析法(五)流动注射-分光光度法(六)流动注射-示差分光光度法(七)连续流动自动分析-比色法(114)三、磷石膏中磷(一)石膏值(二)水溶性五氧化二磷含量的测定与洗涤率(三)非水溶性五氧化二磷与转化率(118)四、五氧化二磷的定性试验(119)五、废水中磷(一)磷钼蓝分光光度法(二)磷钼蓝法(121) | |
| 5.2 氮 | 122 |
| 一、蒸馏后滴定法(一)(122)二、蒸馏后滴定法(二)(125)三、离子选择性电极法(126)四、流动注射-分光光度法(127)五、连续流动自动分析-比色法(128)六、废水中氨氮的测定(129) | |
| 5.3 钾 | 132 |
| 一、四苯硼酸钾重量法(132)二、四苯硼钠滴定分析法(133)三、火焰光度法(一)(135)四、原子吸收光谱法(135)五、连续流动自动分析(136)六、火焰光度法(二)(138)七、火焰光度法(三)(139) | |
| 5.4 钙 | 140 |
| 一、高锰酸钾间接滴定分析法(一)(141)二、高锰酸钾间接滴定分析法(二)(142)三、原子吸收光谱法(143)四、EDTA滴定分析法(一)(144)五、EDTA滴定分析法(二)(146) | |
| 5.5 镁 | 146 |
| 一、原子吸收光谱法(一)(147)二、原子吸收光谱法(二)(148)三、EDTA配位滴定法(149)四、8-羟基喹啉重量法或滴定分析法(150) | |
| 5.6 铁 | 153 |
| 一、邻菲罗啉比色法(153)二、重铬酸钾滴定分析法(一)(154)三、重铬酸钾滴定分 | |

| | |
|--|------------|
| 析法(二) (155) 四、EDTA 配位滴定法 (156) 五、原子吸收光谱法 (158) | |
| 5.7 铝 | 159 |
| 一、EDTA 配位滴定法 (159) 二、EDTA 配位滴定法连续滴定铁和铝 (160) 三、电位滴定法 (161) 四、重量法 (162) 五、原子吸收光谱法 (163) | |
| 5.8 硫酸及三氧化硫 | 164 |
| 一、工业硫酸 (164) 二、三氧化硫 (一) 硫酸钡重量法 (二) 热滴定法 (三) 硫酸钡比浊法 (四) 分光光度浊度法 (172) | |
| 5.9 氟 | 174 |
| 一、氟离子选择性电极法 (174) 二、硝酸钍滴定分析法 (179) 三、酸碱滴定法测定氟硅酸含量 (181) | |
| 5.10 氯 | 182 |
| 一、电位自动滴定法 (182) 二、分光光度浊度法 (185) | |
| 5.11 锶 | 187 |
| 5.12 钠 | 188 |
| 5.13 酸不溶物 | 189 |
| 5.14 二氧化硅 | 190 |
| 一、重量法 (一) (191) 二、流动注射-分光光度法 (192) 三、重量法 (二) (193) | |
| 5.15 灼烧失量 | 193 |
| 5.16 有机物 | 194 |
| 5.17 二氧化碳 | 196 |
| 5.18 水分 | 199 |
| 一、重量法 (199) 二、真空烘箱法 (201) 三、卡尔·费休滴定法 (201) | |
| 5.19 粒度 | 206 |
| 5.20 pH 值 | 209 |
| 5.21 中和度 | 210 |
| 一、酸碱滴定法 (一) (211) 二、酸碱滴定法 (二) (212) | |
| 3.22 电导率 | 213 |
| 3.23 相对密度 | 214 |
| 一、密度计法 (215) 二、重量法 (218) 三、韦氏天平法 (219) | |
| 5.24 液固比 | 220 |
| 5.25 悬浮物 | 221 |
| 5.26 颗粒平均抗压强度 | 224 |
| 5.27 磷酸铵类成品包装标志、包装质量的自检与抽检 | 224 |
| 第六章 微量元素 | 225 |
| 6.1 硼 | 225 |
| 一、滴定分析法 (226) 二、甲亚胺分光光度法 (227) | |
| 6.2 铜 | 229 |
| 一、原子吸收光谱法 (229) 二、二乙基二硫代氨基甲酸钠法 (230) | |
| 6.3 锌 | 231 |
| 一、原子吸收光谱法 (231) 二、二苯硫脲法 (232) | |
| 6.4 锰 | 234 |
| 一、高碘酸钾分光光度法 (234) 二、过硫酸铵-亚铁盐滴定分析法 (235) 三、原子吸收光 | |

| | |
|---|------------|
| 谱法 (236) 四、高锰酸钾滴定分析法 (236) | |
| 6.5 钼 | 238 |
| 一、硫氰酸钠分光光度法 (238) 二、原子吸收光谱法 (239) | |
| 第七章 有害元素的分析 | 241 |
| 7.1 砷 | 241 |
| 7.2 镉 | 243 |
| 一、原子吸收光谱法 (243) 二、原子捕集-原子吸收光谱法 (244) | |
| 7.3 汞 | 245 |
| 一、还原气化法 (245) 二、加热气化法 (247) | |
| 7.4 铅 | 247 |
| 7.5 铀 | 248 |
| 一、TOPO 萃取——Br-PADAP 分光光度法 (249) 二、 ^{226}Ra 的测定闪烁射 气法 (250) | |
| 第八章 磷酸、磷酸铵生产的气体分析 | 252 |
| 8.1 气体分析的目的、要求、内容 | 252 |
| 8.2 气体分析采样前的准备工作 | 252 |
| 一、采样位置和采样点 (252) 二、测量管道的系统温度 (254) 三、测量管道的含湿 量 (255) 四、压力的测量 (257) 五、流速测量和流量计算 (258) 六、排放量 (260) | |
| 8.3 粉尘的测定 | 261 |
| 8.4 氟含量的测定 | 263 |
| 8.5 氮含量的测定 | 266 |
| 第九章 废水、废气及环境中有害物质的分析 | 269 |
| 9.1 湿法磷酸生产中废水的分析 | 266 |
| 9.2 磷酸铵生产中废气的分析 | 270 |
| 9.3 磷酸铵生产环境中有害物质的分析 | 271 |
| 9.4 废渣——磷石膏的分析 | 286 |
| 附录 | |
| 附录 1 国际相对原子质量表 (1987年) | 287 |
| 附录 2 弱酸和弱碱的离解常数 | 287 |
| 附录 3 常用碱溶液和酸溶液的相对密度和浓度 | 289 |
| 附录 4 标准电极电位 (18~25℃) | 290 |
| 附录 5 条件电极电位 φ^{\prime} | 291 |
| 附录 6 金属离子与氨羧配位剂形成的配合物的稳定常数 ($\log K_{MY}$) | 292 |
| 附录 7 常用缓冲溶液的配制方法 | 293 |
| 附录 8 难溶化合物的溶度积 (18℃) | 294 |
| 附录 9 气体流速 v_s 计算表 | 295 |
| 附录 10 等速采样流量读数 Q^{\prime} 计算表 ($d = 6\text{mm}$) | 296 |
| 附录 11 等速采样流量读数 Q^{\prime} 计算表 ($d = 8\text{mm}$) | 297 |
| 附录 12 等速采样流量读数 Q^{\prime} 计算表 ($d = 10\text{mm}$) | 298 |

| | | |
|------|---|-----|
| 附录13 | 气体中水汽体积百分数 x_{S_0} 计算图 | 299 |
| 附录14 | $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 压力下空气饱和时水蒸气压力和含湿量 | 300 |
| 附录15 | 不同温度下气体的摩尔体积 | 301 |
| 附录16 | 有害物质 mg/m^3 与ppm换算数 | 301 |
| 附录17 | 十三类有害物质排放标准 | 305 |
| 附录18 | 管道风量测定记录表 | 307 |
| 附录19 | 尘粒浓度测定记录表 | 307 |
| 附录20 | 污染物质测定记录表 | 308 |
| 附录21 | 烟气成分分析记录表 | 308 |

第一章 分析基础知识

1.1 分析天平和称量

分析天平是分析工作所需的重要仪器之一，了解和掌握其原理、结构、性能、使用、维护等知识是非常必要的。

一、分析天平的原理 分析天平是根据杠杆原理制成的。杠杆是一根有支点、力点和重点三个作用力点的杆，如图1-1所示。 A 为重点， O 为支点， B 为力点， w_1 为欲称物的重量， w_2 为砝码的总重量， m_1 为欲称物的质量， m_2 为砝码的总质量。当杠杆处于平衡状态时，根据杠杆原理，支点两边的力矩相等，即

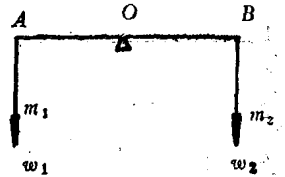


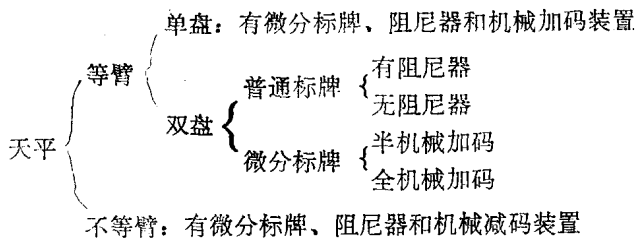
图 1-1 杆杠原理

$$w_1 \cdot OA = w_2 \cdot OB$$

如果支点 O 正好在力点 B 和重点 A 的中点，即 $OA=OB$ ，则 $w_1=w_2$ ，表明力点和重点上的重量相等。由于 $w_1=m_1g$ ， $w_2=m_2g$ ，（ g 为重力加速度）此时分析天平砝码的总质量等于欲称物的质量，即 $m_1=m_2$ 。这是制造等臂天平的原理。若支点 O 不在力点 B 和重点 A 的中点，即 $OA \neq OB$ ，但在制造时，使 OA 和 OB 有一定比例，我们仍可根据杠杆原理称量出欲称物的质量，那就是制造不等臂单盘天平的原理。

二、天平的种类 天平的种类很多，主要有按结构和精度分类的两种常用分类方法。

（一）按天平结构分类



（二）按精度分类 所谓精度，定义为天平的分度值与天平最大载荷的比值。根据天平的精度，天平可分为10级，见表1-1。

表 1-1 天平的等级

| 级 别 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 精 度 | 1×10^{-7} | 2×10^{-7} | 5×10^{-7} | 1×10^{-6} | 2×10^{-6} | 5×10^{-6} | 1×10^{-5} | 2×10^{-5} | 5×10^{-5} | 1×10^{-4} |

【例1-1】 一台分析天平，最大载荷为200g，分度值为0.1mg，其精度应为哪一级？根据精度的定义：

$$\text{精度} = \frac{0.1}{200 \times 1000} = 5 \times 10^{-7}$$

查表可知这台分析天平为三级。

在磷酸和磷铵分析中，使用最多的是三级和四级天平。

等臂双盘的半机械加码电光天平（简称半自动电光天平）和不等臂单盘天平是目前我国最常见的两种类型的天平。这里将作重点介绍。电子天平近来发展很快，也将作简单介绍。

三、半自动电光天平 半自动电光天平结构示意图见图1-2。

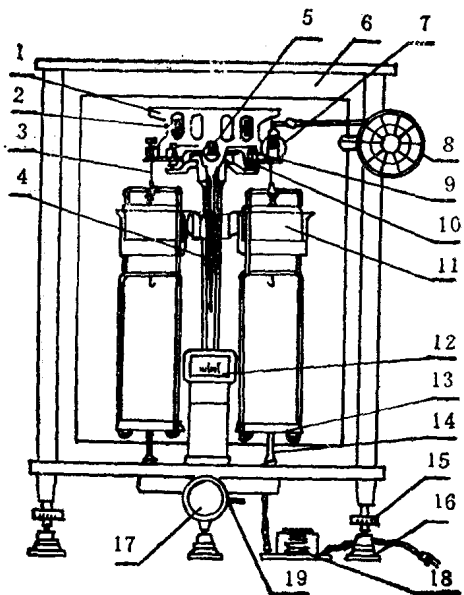


图 1-2 半自动电光天平结构示意图

- 1—横梁；2—平衡螺丝；3—吊耳；4—指针；
- 5—支点刀；6—框罩；7—圈码；8—指数盘；
- 9—支柱；10—托叶；11—阻尼筒；12—投影屏；
- 13—称盘；14—盘托；15—螺旋脚；16—垫脚；
- 17—旋钮；18—变压器；19—调屏杆

下移动，由于筒内空气阻力作用，天平能较快地停止摆动而达到平衡。

天平附有机械加码装置，砝码由指数盘8操纵。大小砝码全部由指数盘操纵的，叫全自动电光分析天平。1g以下砝码由指数盘操纵的，叫半自动电光分析天平。10mg以下的数值，借指针末端的微型刻度标牌指示指针偏移的程度，以倒影投影到投影屏12上读出。

四、单盘天平 单盘天平具有操作方便、称量快速、准确等优点。在国外出现

天平横梁上装有三个三棱柱形的玛瑙刀口，中间的刀口5架在天平柱的玛瑙平板上，它是天平横梁的支点，相当于重点和力点的另外两个刀口则在梁的两端，在这两个刀口上悬有两个吊耳3，天平称盘13分别挂在这两个吊耳上，三个玛瑙刀口的棱边完全平行，且位于同一水平面上，三个刀口的锋利程度对天平的灵敏度有很大的影响，刀口愈锋利，和刀口接触的玛瑙平板愈光滑，它们之间的磨擦愈小，天平灵敏度就愈高。

在天平梁臂下立柱的两旁，固定有两个无盖的金属圆筒，另有两个浮筒直径较小，悬挂在无盖的固定金属圆筒内，组成阻尼筒11，两筒间隙均匀，没有摩擦，天平摆动时，上浮筒能自由上

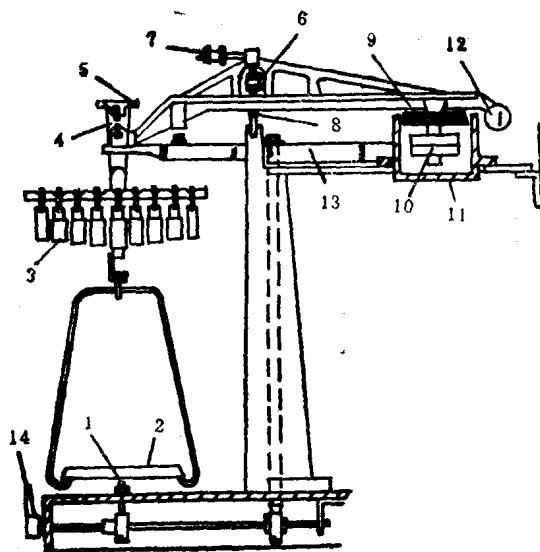


图 1-3 不等臂单盘减码式全自动电光天平的构造示意图

- 1—盘托；2—称盘；3—砝码；4—承重刀及刀垫；
- 5—补偿挂勾；6—感量螺丝；7—平衡螺丝；8—支点刀及刀垫；
- 9—空气阻尼片；10—平衡锤；11—阻尼筒；
- 12—微分标尺；13—横梁支架；14—制动器

了取代双盘天平的趋势。典型的单盘天平为不等臂单盘减码式全自动电光天平，其构造示意图见图1-3。此天平特点之一是只有两把刀：支点刀8和承重刀4。特点之二是只有一个天平称盘2，所有砝码都挂在盘的上部，在天平横梁的另一端，装有固定的平衡锤10和阻尼筒11。称量时，在称盘中放上被称物体后，转动指数盘，减去与所称物体质量相等的砝码，使天平保持全载平衡状态。于是，所减去的砝码的质量加上投影屏上微分标牌的读数，就是被称物体的质量。由于砝码和被称物始终在同一臂上，故不会因两臂长不相等而引起误差。又由于称量过程中，天平横梁始终保持全载平衡，所以天平的分度值是不变的。

五、电子天平 电子天平是天平中最新发展的一种，目前应用的主要有顶部承载式和底部承载式电子天平。最初研制的电子天平是顶部承载式。顶部承载式电子天平是根据电磁力补偿工作原理制造的，它是采用石英管梁制得的，此梁可保证天平具有极佳的机械稳定性和热稳定性。此梁上固定着电容传感器和力矩线圈，横梁一端挂有秤盘和机械减码装置。称量时，横梁围绕支承销张丝偏转，传感器输出电信号，经整流放大反馈到力矩线圈中，使横梁反向偏转恢复零位。此力矩线圈中的电流能被放大并模拟质量数字显示。

电子天平较机械天平价格昂贵，但是它称量快速、简便。把物体放到称量盘上后，几乎立即就能用数字显示出质量。它还可与打印机、计算机、记录仪等联用，以获得连续的可靠的打印记录。

六、天平的性能 天平的性能是指灵敏度、稳定性、准确性和示值不变性，它们是衡量天平好坏的重要标志。

(一)天平的灵敏度 天平的灵敏度是指平衡状态时天平盘上增加1mg的质量后所引起的指针在读数标牌上偏移的分度数，其计算式可用式1-1表示：

$$S = \frac{n}{m} \quad (1-1)$$

式中：S——天平的灵敏度，分度/mg；n——天平指针偏移的分度数，分度；m——天平盘增加的砝码的质量，mg。

在实际应用中，常用分度值（或感量）来表示天平的灵敏度，分度值就是平衡状态时使天平指针在读数标牌上偏移一个分度时所增加的砝码的质量。

$$D = \frac{m}{n}$$

式中：D——天平的分度值、mg/分度；m——增加砝码的质量，mg；n——增加砝码后天平指针偏移的分度数，分度。

显而易见，对于同一台天平，分度值与灵敏度互为倒数关系：

$$D = \frac{1}{S} \quad (1-2)$$

分度值越小，天平的灵敏度越高。

【例1-2】将10mg的砝码放在某一分析天平的称盘上，开启天平，其指针偏移100个分度，问这台天平的灵敏度和分度值各为多少？

$$S = \frac{100}{10} = 10 \text{ 分度/mg};$$

$$D = \frac{1}{10} = 0.1 \text{ mg/分度}.$$

如果砝码的质量以克为单位，则分度值为 0.1 mg/分度的分析天平，称为万分之一的天平；同理，分度值为 0.4 mg/分度的天平称为万分之四的天平。

(二) 天平的稳定性 天平梁在平衡状态受到扰动后能自动回到初始平衡位置的性质，称为天平的稳定性。影响稳定性的主要因素是天平梁的重心位置，可适当调节天平的重心螺丝使天平梁的重心位置在支点下方适当的垂线位置上。稳定性和灵敏度是相互矛盾的两种性质，降低重心螺丝位置稳定性变好了，天平灵敏度却降低了。对天平稳定性和灵敏度都要兼顾到，才能使天平处于最佳状态。

(三) 天平的准确性 天平的准确性是指天平梁两臂具有正确的固定比例，对等臂天平而言，两臂长度应该相等，即使不完全相等两臂长度之差相对于臂长也不得超过 1/40000；对不等臂天平而言，横梁两臂长度应符合规定比例的要求。

在使用过程中，保持环境温度的稳定、防止天平两臂受热不均匀，固定好刀子的螺丝等是确保天平的正确性的重要措施。

(四) 天平的示值不变性 天平的示值不变性是指天平在同一个质量的作用，各次平衡位置相重合不变的性能。习惯上将这些平衡位置之间的差异称为示值变动性。示值变动性是用多次开关天平时，天平指针达到平衡状态后在读数标牌上的最大值与最小值之差来表示，两者之差愈大，表示天平的示值不变性愈差。

天平稳定性、准确度、示值不变性与天平的结构和称量时的环境条件等因素有关。

综上所述，天平的四项性能是互相联系、互相影响、互相制约的，不能片面追求某些特性而忽略其它特性，否则将给称量带来误差。

七、砝码 供测量质量用的单个标准物体叫做砝码。砝码具有确定的质量和一定的形状，一般用非磁性不锈钢或铜合金制造。用来测定其它物体的质量。

每台天平都附有一盒配套的砝码。为了便于衡量各种不同质量的物体，需要配备一套质量由大到小、能组成任何量值的砝码，这样的一套砝码叫做砝码组。砝码组合形式有如下几种：5、2、2、1；5、2、1、1；5、3、2、1。为了区别标示值相同质量的两个砝码，在其中一个砝码上印有“·”或“*”的标记。

全自动电光分析天平，其大小砝码全部由指数盘操纵；半自动电光分析天平，只有一克以下砝码才用指数盘操纵，一克以上（含一克）砝码按固定位置放在砝码盒中。砝码是衡量物体质量的标准，它的精度直接影响称量的准确性，砝码长期使用之后，其质量或多或少总有些改变，应定期校正或检定。使用砝码时需特别注意以下几点：

1. 使用砝码盒内的砝码时，必须用带有骨质或塑料护尖的镊子夹取，不得用手拿取。砝码只可放在天平盘上或砝码盒内的固定位置上，不得放在其它地方。
2. 使用指数盘操纵的砝码时，转动要轻而缓慢。
3. 固定配套的砝码只供一台分析天平用，不得与其它天平共用。
4. 砝码要保持清洁、干燥。

八、称量 称量前应先检查分析天平是否处于水平位置，天平盘和底板是否清洁，天

平各个部件是否处于正常位置。情况正常后，按以下步骤进行称量（以半自动电光分析天平为例）：

（一）调节天平零点 所谓天平零点，就是空载天平处于平衡状态时指针的位置。调节时关闭天平各门，缓慢打开旋钮，让天平指针自由摆动，微分标牌上的零线如与投影屏上的标线不重合，可拨动调屏杆使其对准，如仍不能达到目的时，可调节横梁上的平衡螺丝直至对准重合为止。

（二）称量方法 称取试样的方法有直接称量法、递减称量法及指定质量称量法。

1. 直接称量法 调好天平零点后，将被称物体直接放在天平左盘，在天平右盘加砝码（包括转动指数盘）至天平平衡，这时砝码的质量即为物体的质量。例如称量坩埚、称量瓶、玻璃表面皿、电光纸等都属于直接称量法。

2. 递减称量法 称取试样的质量是由两次称量质量的差来确定的，这种方法叫递减称量法。常用来称取基准物和待测试样，特别适用于连续称取几份试样。

称量操作如下：将试样放入干燥洁净的称量瓶中，盖上瓶盖，放到天平左盘的中央，按直接称量法称出称量瓶加试样的准确质量，记

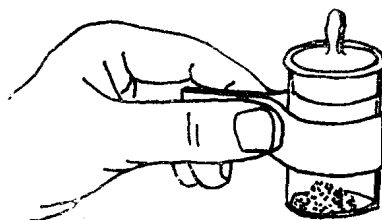


图 1-4 取称量瓶操作

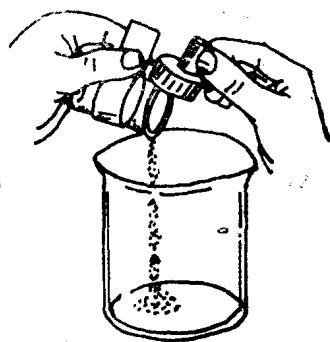


图 1-5 倾样操作

下砝码的数值。按图 1-4 操作取出称量瓶^①，拿到欲盛放试样容器（如烧杯）的上方，打开瓶盖，但瓶盖不能离开容器上方，按图 1-5 将瓶慢慢倾斜，用瓶盖轻敲瓶缘，使试样慢慢落入容器中，当倾出的试样接近欲称的质量时，慢慢地将称量瓶竖直，再用瓶盖轻敲瓶口上部，使粘在瓶口附近的试样落入容器或称量瓶内，盖好瓶盖。将称量瓶放回天平左盘，取出纸带，关好天平门，按直接称量法再称称量瓶加剩余试样的质量。两次称量读数之差即为取出试样的质量。

3. 指定质量称量法 为使计算简便，分析工作中常常用直接法配制指定浓度的标准溶液，此时需取指定质量的试样，这种称取指定质量试样的方法，称为指定质量称量法，常常用来称取基准物质或性质稳定的粉末状物质。

先将称量容器（如玻璃表面皿），放在天平左盘上，用直接称量法称出称量容器的准确质量。关闭旋钮，在右盘加上欲称试样质量的砝码，然后用药勺向左盘的容器内逐渐加入试样（此时只能半开旋钮，不可全开旋钮，以免摇晃厉害而损坏天平），直到所加试样非常接近指定质量时，全开旋钮，仔细加入试样，使投影屏上微分标牌正好移到与称量容器时的刻度相重合为止。若不慎多加入了试样，则应关闭旋钮，用药勺取出多余试样（这部分多余试样，不得倒入原试样瓶中，应弃去），重复上述操作直到合乎要求为止。

^① 也可用称量手套取称量瓶，而不用纸带取称量瓶，切不可用手直接取。

1.2 玻璃量器的使用和校正

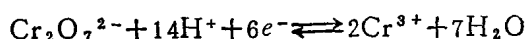
分析工作中常用的一般玻璃器皿有烧杯、锥形瓶、试剂瓶、表皿等；常用的玻璃量器有容量瓶、吸量管、移液管、滴定管、量筒、量杯等。

一、玻璃器皿的洗涤 洁净的玻璃器皿是取得良好分析结果的基本保证，因此每次测定之前都必须把所用的玻璃器皿洗涤洁净。

洗涤一般玻璃器皿的基本顺序是：选用合适的刷子，先用自来水刷洗，其次用洗涤剂刷洗，再用自来水冲洗，最后用少量纯水滴洗。洗净的玻璃器皿壁应不挂水珠。

滴定管、容量瓶、移液管、吸量管等玻璃量器和玻璃砂芯滤器、克氏定氮瓶用刷子刷洗很不方便或刷洗后由于机械磨损内壁而影响容积的准确性。通常用洗液浸泡一段时间后，用自来水冲洗，最后用少量纯水滴洗。洗液的种类较多，下面介绍用得广泛的铬酸洗液和碱性乙醇洗液。

铬酸洗液配制方法：称取20g工业纯 $K_2Cr_2O_7$ ，加40 ml H_2O ，加热溶解，冷却后，将320ml浓 H_2SO_4 沿玻璃棒慢慢加入到上述溶液中，边加边搅拌，冷却后，贮存于磨口细瓶中备用。这种红褐色洗液，由于 $K_2Cr_2O_7$ 在酸性溶液中是强氧化剂：



而浓 H_2SO_4 也是较强的氧化剂，所以它们的混合物是一种氧化性极强的酸性洗液。配好的酸性洗液应密闭保存，以免因浓硫酸吸水或混进一些还原性物质而减弱其氧化洗涤能力。用过的酸性洗液仍倒回原来的贮瓶中，可反复使用。经多次使用后，若出现绿色（ $K_2Cr_2O_7$ 被还原成 $Cr_2(SO_4)_3$ 的颜色），其氧化能力降低时，可加入适量固体 $KMnO_4$ 使其再生，酸性洗液变为黑绿色时，说明完全失效，应进行处理或倒掉。

碱性乙醇洗液配制方法：称取30~40g $NaOH$ 溶于100ml 95%乙醇中。碱性乙醇洗液主要用于洗涤油污，应贮于胶塞瓶中，并远离火源。

玻璃器皿和玻璃量器除用上述机械法和化学法外，还有蒸汽法和超声波法等，可根据具体情况选用。

二、玻璃量器的质量选择 玻璃量器按标称容量准确度分成A、A₂、B三种等级。所谓标称容量是指在标准温度(20℃)时玻璃量器上所标出的刻度和容量数值。准确度要求不

表 1-2 滴定管和吸管的容量允差 (20℃)

| 标称容量 ml | 容 量 允 差 / (±ml) | | | | | | | |
|------------|-----------------|------------------|------|-------|------------------|-------|-------|-------|
| | 滴 定 管 | | | 吸 量 管 | | | 移 液 管 | |
| | A级 | A ₂ 级 | B级 | A级 | A ₂ 级 | B级 | A级 | B级 |
| 100 | 0.10 | 0.15 | 0.20 | | | | 0.08 | 0.16 |
| 50 | 0.05 | 0.075 | 0.10 | 0.10 | 0.15 | 0.20 | 0.05 | 0.10 |
| 25 | 0.04 | 0.060 | 0.08 | 0.05 | 0.075 | 0.10 | 0.03 | 0.06 |
| 10 | 0.025 | 0.038 | 0.05 | 0.05 | 0.075 | 0.10 | 0.02 | 0.04 |
| 5 | 0.01 | 0.015 | 0.02 | 0.025 | 0.038 | 0.05 | 0.015 | 0.03 |
| 2 | 0.005 | 0.008 | 0.01 | 0.01 | 0.015 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| 1 | 0.005 | 0.008 | 0.01 | 0.008 | 0.012 | 0.016 | 0.007 | 0.015 |

表 1-3 容量瓶的容量允差 (20℃)

| 标称容量/ml | | 1000 | 500 | 250 | 200 | 100 | 50 | 25 | 10 | 5 |
|---------------|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 容量允差 (±ml) | A级 | 0.40 | 0.25 | 0.15 | 0.15 | 0.10 | 0.05 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| | B级 | 0.80 | 0.50 | 0.30 | 0.30 | 0.20 | 0.10 | 0.06 | 0.04 | 0.04 |

高的量筒、量杯等没有级别。玻璃量器的标称容量与实际容量之间允许存在的差值称为容量允差。不同等级的玻璃量器其容量允差是不相同的，见表1-2和表1-3。应根据分析的要求进行选择。对于一般工业分析、控制分析选用价格较低的B级玻璃量器就可以满足要求；但对于要求较高的科研、成品分析、仲裁分析等分析工作则选用A级。

三、容量瓶及其使用 容量瓶主要用来配制具有准确浓度的一定容积的溶液，或将准确容积的浓溶液稀释成准确容积的稀溶液，这种过程通常称为“定容”。容量瓶上标有它的容积数值，当液体充满至标线时，其体积等于瓶上的容积数值。瓶上标明的温度是标称容量时的标准温度，我国规定20℃为标准温度。此外，瓶上还标有量入式符号E，或量出式符号A。常用的容量瓶有25、50、100、200、250、500、1000ml等多种规格，可根据需要选用。

用固体配制准确浓度溶液时，先将准确称量后的固体放入烧杯中，加少量水（或溶剂）溶解，然后按图1-6小心将溶液转移到洁净的容量瓶中。转移时，玻璃棒下端贴着瓶颈内壁，使溶液通过烧杯嘴沿玻璃棒和瓶颈流入瓶内。溶液流尽后，将玻璃棒轻轻上提到烧杯中，使附在玻璃棒、烧杯嘴之间的液滴回到烧杯内。用水（或溶剂）洗烧杯和玻璃棒数次，每次均按上述操作转移到容量瓶中，转移完毕后，用水或溶剂加至容量瓶约一半处时，摇动混匀（摇动时不能用手掌握住瓶底摇！）再用水（或溶剂）稀释。用水（或溶剂）稀释至接近标线时，用滴管或洗瓶滴加水（或溶剂）至弯月液面最低点恰好与标线相切。盖紧瓶塞，反复倒转摇动十多次，使瓶内溶液充分混匀。

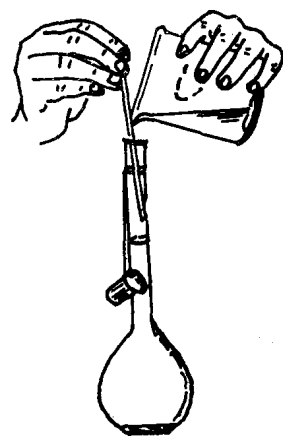


图 1-6 溶液的转移操作

配好的溶液如需较长时间保存，应将它转移到试剂瓶或聚乙烯瓶中，保存的容器应预先用少量该溶液滴洗两、三次。

四、吸管及其使用 吸管按用途的要求分为移液管和吸量管两类。前者又称无分度吸管，用来准确移取一定体积的溶液；后者又叫分度吸管，用来准确移取所需任一体积的溶液。

移取溶液前，应先将吸管洗至洁净（内壁不挂水珠），再用少量该溶液滴洗，滴洗时将管尖插入溶液中，用洗耳球慢慢吸至管容积1/4左右时，迅速用食指按住管口，将吸管取出横过来滴洗全管内壁，弃去溶液，再按上述操作滴洗二至三次，以保证转移的溶液浓度不变。然后进行移取溶液操作：把管尖直插入溶液中（切勿伸出液面），用洗耳球把溶液吸至稍高于刻度处，迅速用食指按住管口，将吸管提出液面，管尖靠在贮液瓶口的内壁上，管身直立。用姆指和中指轻轻转动吸管，轻微松动食指，让溶液徐徐流出，直至溶液弯月面最低点与刻度相切，按紧食指将吸管移出，用滤纸拭去管外面的溶液（管尖不得挂有液滴），然后将吸管移至欲接受溶液的容器中，管身垂直，容器倾斜成约45°，管尖靠着

容器内壁，放开食指，使溶液沿壁自由流下，见图1-7，流完后，停留15s，再将吸管取出。注意：切勿把残留在管尖的溶液吹出。

五、滴定管及其使用 滴定管是滴定时用来准确测量流出的标准溶液体积的玻璃量器。常用的滴定管容积有25、50ml两种，最小刻度是0.1ml，最小刻度间可估计到0.01ml，一般读数误差为 $\pm 0.02\text{ml}$ 。此外还有100、10、5、2、1ml的滴定管。滴定管按其用途分为两种，酸式滴定管和碱式滴定管。

1. **酸式滴定管** 酸式滴定管的下部具有玻璃活塞，可盛酸性、中性及氧化性溶液，但不适于盛碱性溶液，因为碱性溶液能腐蚀玻璃，长时间存放，活塞便不能转动灵活和密封。

为了使活塞转动灵活而不漏水，通常在活塞部分涂上一层均匀薄薄的润滑剂（凡士林或真空油脂）：从酸式滴定管取出活塞，用吸水纸把活塞和活塞套擦干，用手指均匀地涂一薄层润滑剂于活塞的两头，然后把活塞小心地插入活塞套内，向同一方向旋转活塞，直至润滑剂层透明为止。在活塞小头的一端套上小橡皮圈，以免活塞掉出。注意：涂润滑剂不可太多，否则容易使活塞孔堵塞；涂润滑剂太少，活塞转动不灵活且易漏水。

装入标准溶液之前，要用该溶液先滴洗滴定管2~3次，每次约8ml。滴洗完毕，关好活塞，直接将标准溶液倒入滴定管，盛满溶液后，打开活塞，使下部也充满溶液。如果下部有气泡存在，可迅速转动活塞，使溶液很快冲出，将气泡带走。然后将溶液仔细调节到最上面的零刻度，供滴定备用。

2. **碱式滴定管** 碱式滴定管的下端连接一乳胶管，管内放有玻璃珠以控制溶液的流出，乳胶管下面接一尖嘴玻璃管。碱式滴定管可盛碱性溶液，但不能盛与乳胶管起反应的溶液如酸、高锰酸钾、碘和硝酸银等溶液。

装入标准溶液前，应用该溶液滴洗2~3次，然后装满溶液，当下端出现气泡时，应将管倾斜，并使尖嘴玻璃管向上，轻捏玻璃珠侧乳胶管，使溶液从管嘴冲出带走气泡。

3. **滴定** 将滴定管垂直地夹在滴定管夹上。如用酸式滴定管，如图1-8所示，用姆指、中指和食指轻轻控制活塞转动，无名指和小指向手心弯曲，轻轻地贴着管下部。转动活塞时，注意不要使手心顶着活塞，防止将活塞顶出而漏水。如用碱式滴定管如图1-9所示，用姆指和食指捏稍高于玻璃珠旁的乳胶管（如捏珠下部胶管，则可能在珠下出现气泡），控制溶液从玻璃珠旁空隙处流出。

滴定操作可在锥形瓶或烧杯中进行，如图1-10和图1-11所示。滴定时，手要自始至终控制活塞，不能放开任其自流，与此同时，一边摇动锥形瓶，使溶液按一定方向作圆周运动，或一边用手控制碱式滴定管溶液流出速度，一边用玻棒搅动溶液。开始时，滴定速度可稍快（以滴加方式滴入，不得成线状滴入），临近终点时改为加一滴，就摇几下或搅拌均匀，最后，每加半滴，就摇动锥形瓶或用玻棒搅动烧杯溶液，直至被滴定的溶液出现明显的颜色变化为止。

滴定管的读数不准确常常是滴定分析误差的主要来源之一，因此要正确进行读数。读数时，滴定管要处于垂直状态，此时溶液在滴定管内的液面呈弧形，视线与弧形液面最低点

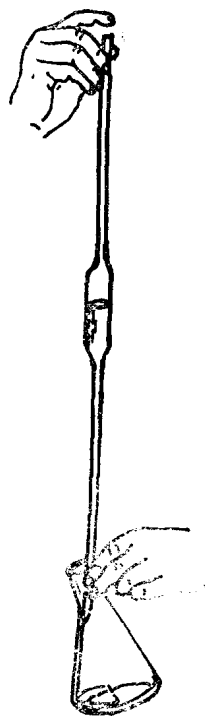


图 1-7 移取溶液操作

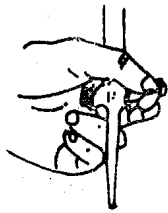


图 1-8 转动活塞操作

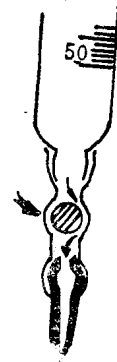


图 1-9 操纵碱式滴定管示意图

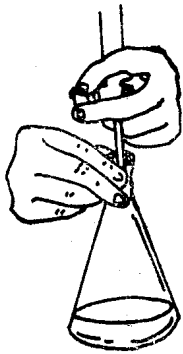


图 1-10 滴定操作

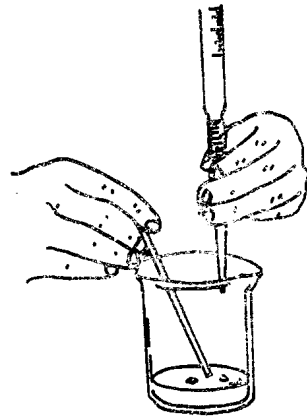


图 1-11 滴定操作

相切，并与刻度成水平，见图1-12。若溶液颜色太深，看不见弧形，则读取液面最高点。

每次滴定前溶液放至刻度零或稍下一点的位置，这样每次滴定时的读数都差不多在滴定管的同一部分，由刻度不准确而引起的误差可大为减少。每次滴定完后，应等30s至1min后才能进行读数，这样，可以减少因溶液流出迅速来不及自管壁流下而使标示不正确带来的误差。

容量瓶、吸管和滴定管应定期校正其准确度。

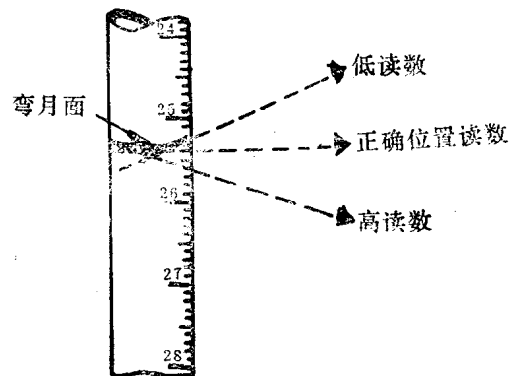


图 1-12 滴定管的正确读数

1.3 纯水的制备与质量检查

纯水是分析工作中最常用的配制溶液的溶剂和洗涤各种器皿的洗涤剂。制备纯水的方法有三种：

1. 蒸馏法 利用水和杂质具有不同挥发性的机理来制备纯水。蒸馏法能除去非挥发性杂质，又因蒸馏器的材料不同，纯水所带的杂质也不相同，经常使用的蒸馏器有：金属、化学玻璃和石英玻璃等材料。

金属蒸馏器制备的蒸馏水，常含有金属杂质，仅作一般化学分析用。

化学玻璃蒸馏器制备的蒸馏水比较纯净，但由于化学玻璃中含有一定数量硼，故制得蒸馏水不适宜于微量硼的测定。

石英玻璃蒸馏器制备的蒸馏水更纯净，适用于微量元素的测定，但成本太高。

总的说来，蒸馏法制备纯水的优点是操作简单，缺点是产量低而成本高。

2. 离子交换法 是利用离子交换树脂中可交换的离子与水中同性离子间离子交换作用机理来制备纯水，所得的纯水又称去离子水。离子交换作用能除去原水中绝大部分盐类、碱类和游离酸，但不能除去有机物。用此法制备的纯水的优点是操作简便，设备简单，产量高而成本低。

3. 电渗析法 利用在外电场的作用下阴、阳离子交换膜对溶液中离子的选择性透过而使杂质离子从原水中分离的机理来制备纯水，这种水的纯度较差，通常用作制备去离子水用。

为获得纯度较高的纯水，常将蒸馏法与离子交换法联合使用。

纯水是否符合要求，应进行质量检查，常用的检查方法有电导法和化学法。

1. 电导法 利用水中所含导电杂质与电导率的关系来确定水质纯度的方法。用电导仪或水质纯度仪来测定，水的电导度越低，表示水中阴、阳离子数目越少，水的纯度就越高。通常，水的电导率小于 1×10^{-8} s/cm时，可满足分析工作的要求。此法十分简便，用得最多。在无电导仪的情况下也可用化学法检查。

2. 化学法 化学法通常按以下五项指标检查合格者为纯水。

(1) pH值检查 用精密pH试纸（或酸度计）进行检查，纯水的pH值一般在6.5~7.5之间。

(2) 阳离子定性检查 取纯水10ml于试管中，加3~5滴氯化铵-氨水缓冲溶液（pH=10）及0.5%的铬黑T指示剂溶液2~3滴，摇匀，如溶液呈天蓝色，表示纯水合格；若呈紫红色表示有阳离子存在，表示纯水不合格。

(3) 氯离子的定性检查 取纯水10ml于试管中，加2~3滴（1+1）硝酸溶液及1%硝酸银溶液2~3滴，摇匀，无白色浑浊表示无氯离子存在。

(4) 可溶性硅的定性检查 取纯水10ml于试管中，加15滴1%钼酸铵溶液及8滴混合酸[4%草酸溶液和 $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)=8 \text{ mol/L}$ 硫酸溶液按1+3比例混合]，摇匀，放置10 min，加5滴1%硫酸亚铁铵溶液，摇匀，如溶液不呈蓝色，表示纯水合格；若溶液呈蓝色，表示该纯水不合格。

(5) 硫酸根离子的定性检查 取纯水50ml，加浓盐酸2~3滴，加10% BaCl₂溶液1滴，混匀，若无白色混浊物，表示纯水合格。

制备好的合格纯水要妥为保存，不要暴露在空气中，避免由于空气中二氧化碳、氨、尘埃以及其它杂质的污染而使水质下降，宜贮存于聚乙烯容器中。