

高等分析化学

(分析化学教研室)

中山大学

一九八五年九月·广州

前 言

分析化学就是研究物质的化学组成及其含量的测定方法和有关理论的一门科学，是化学学科的一个重要分支。化学分析法是以物质的化学反应（中和反应、沉淀反应、络合反应和氧化还原反应等）为基础的分析方法。仪器分析法是以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法。它们都是针对定量测定问题，但是在多种多样的实际试样中，成分往往是复杂的，而且会有性质相近的元素共存，互相妨碍测定。例如用重量法测定铁，可以用羰基化法使铁成 $Fe(CO)_5$ 再灼烧为 Fe_2O_3 称量，但是试样中往往有钨共存，则它们也同时沉淀，而干扰铁的测定。

人们常用控制溶液的 pH 值，加入掩蔽剂或改变离子价等方法使干扰物质不妨碍测定，例如在中性溶液中，可以用 8-羟基喹啉沉淀，但是钨也可以沉淀，如果将 pH 值控制在 5 左右，则钨的干扰可以消除；用 EDTA 络合滴定法测定钙和镁时，可以加入三乙醇胺使 $Fe(II)$ 、 $Al(III)$ 等离子掩蔽而不干扰这一反应。但是，在没有这一类方法可利用，或在痕量分析中即使没有干扰离子存在，为了便于对痕量物质的测定，都必须进行分离和富集。特别是近代技术的发展和环境保护的迫切需要要求测定 10^{-5} — 10^{-14} % 的含量，因此，在实际工作中常常采用分离富集与各种测定方法相结合，提高测定方法的灵敏度和选择性，以解决生产和科研中所提出的要求，可见分离和富集方法在分析化学中占有极其重要的地位。

在实际工作中，分离和富集常遇到几种情况。

一、大量与大量、大量与中量、中量与中量物质之间的分离。合金和矿石试样中互相干扰的元素一般是较大量的，单个元素或多种元素的分析往往需要互相分离，即将欲测定的元素分离出来或将干扰元素分离出去后再进行测定。

二、大量与小量或痕量物质之间的分离或富集。

在无机物质中微量杂质或矿石中稀散元素的测定时，大量元素常常干扰痕量组分的测定，因此要分离除去。对被测定的痕量组分要进行富集，或痕量组分尚需再进行分离富集后测定。

三、稀溶液中痕量元素的富集

在地下水、河水、海水、废水等，其中某些痕量元素必须进行富集后测定，以适应分析方法的灵敏度和准确度的要求。

由于分离与富集方法在分析化学中的重要地位，所以本课程重点学习分析化学中各种分离富集方法——溶剂萃取分离法，反相分离法，沉淀分离法、共沉淀分离法、蒸馏与挥发分离法等。本课程前两章为试样的准备与分解、分析误差与数据处理是分析工作者必须具备的基础知识。最后一章为文献的利用，文献如何搜集，是进行研究的第二步工作，故附录于此，以备将来进行毕业论文时参考。

第一章 试样的准备与处理

I 试样的准备

在分析工作中，一般是从大量物料中取很少量的试样来进行分析的。如往往称取的固体试样只有几百毫克至几克，而所代表的物质却是几吨至几千吨。因此，在进行分析以前，首先要求所取样品是均匀的，并能代表原始材料的平均组成，即所采取的分析试样必须与全部试料的化学组成极为接近，否则忽略了样品的均匀、代表性，即使分析实验做得如何认真、准确，其结果也是没有意义的，因为这样这样的分析结果，它所能说明的也仅仅是所试验那部分样品的组成，而并非代表原始试料的平均组成。更有害的是错误地使用了这无代表性的分析数据所造成的后果将是难以估计的，如将会使原料的鉴定、矿山的开发、工业冶金生产条件的控制、产品质量的评定、以及水质的鉴定发生严重的错误，不但造成社会主义经济建设的损失，甚至会给我们国家造成政治上的损失。因此，对分析工作者来说，慎重对待样品的来源，并用正确的方法选取有均匀、代表性的样品，其意义重大，决不低于进行分析时所注意的一切条件。故先熟悉取样、制样等正确的操作方法，然后再进行样品的处理是非常必要的。

实际所碰到的分析样品多种多样同时又可能是非常复杂的，它们可能是矿石、合金、炉渣、化肥、农药、煤炭、石油、天然气、工业废水、废气等。从物性来分，不外乎是固体、液体、气体三类，但按其各个组成成分在试样中分布的情况来看，不外乎有分布得比较均匀和分布得不均匀两种。因此对于不同的分析对象，要采取相应的取样方法。

一、组成分布比较均匀的试样的采取和制备

一般的说，除天然矿物外，其他物质如水、气体、金属、化工产品中组分的分布都是比较均匀的。任意采取一部分或稍加混和后取一部分，即成分具有代表性的分析试样。

(1) 金属试样：

金属经高温熔炼，组成的分布比较均匀，例如经过轧制的钢和铜片，只要任意剪取一部分即为具有代表性的分析试样。但钢铁、铸铁由于表面和内部的凝固速度不同，铁和碳质的凝固温度也不一样，因此，在钢铁或铸件的表面和内部所含的杂质不同，各组成的分布有些不均匀，为了克服这种不均匀性，可从各块试样的不同部位上钻取以及钻到一定深度的方法，将得到的试样混匀使用。

对于一般合金如钢铁样品，组成虽较均匀，但质较硬，需用一些特殊的工具如钢质研钵、砂轮、钢锉及制取样品专用的钻床和铣床等。在取样之前先将合金表面进行处理，可用砂轮磨到金属表面有光亮为止，然后进行取样。

如样品是板状或块状，可用硬质铁锤砸成几小块，然后用钢钵砸碎，也可用钢锉直接锉，或碎屑后取用，最好是用钻床在样品的各个部位钻取几次，收集碎屑使用。

片状或丝状的样品，可用剪刀剪成碎屑，若质很硬，剪如有困难则用钢锉去取。

对一些很硬的样品如白口铁、硅钢等，无法使用锯取（可能损坏锯头）或锉打，必需先用钢锤砸碎，然后再于钢钵内粉碎。

制成的样品其粉碎程度可根据要求和制样的难易程度决定，但收集的样品必须清洁、干燥、无油无锈，并应及时保存在有盖的干净玻璃瓶中，以备应用。

(2) 水样：

取样前用水样洗涤瓶子三次，水样应缓缓注入瓶中，并应留有10—20毫升空间（除测定率、硫等水样外），以防水温及气温改变时瓶塞被挤掉。水样采集后，应尽快进行分析，如遇特殊情况，不能立刻分析，可加入相应保存剂。

采集自来水或具有抽水机设备的井水时，应先放水10—15
化(85上) 020

分钟，俟瓶内在水管中的杂质洗出来，然后才收集水样。采集江河、湖、表水的水样时，样瓶的塞子系上一根绳上，瓶底系一铁线或石头，沉入水面下 20—50 厘米处，拉绳拔塞，将水样灌入瓶中，如遇水面较宽时应该在不同的地点分别采集，这样才能得到代表性水样。

生活污水的成分很复杂，变化很大。一般是每小时采集一次，将 24 小时内收集的水样混合，作为代表性样品。

工业废水成分的变化极大，由于工业生产工艺过程的特殊情况，排放的废液往往在几分钟内就有改变。如水质很不稳定时，则应每隔几分钟取样一次，然后将整个生产过程所取得的水样混合均匀，如果水质比较稳定，则可每隔 1 或 2 小时取样一次而后混合。

(3) 气体

大气样品的采取通常选择在距地面 50—180 厘米的高度采样，即与人的呼吸空气相同。采样时将空气通过吸收液或固体吸收剂，俟其中欲测定的污染物阻挡，起到一个浓缩与分离作用。烟气、废气中某些有害污染物的浓度比较高，可不用浓缩就能直接进行分析，这时可将气体样品采入空瓶、球胆或大型注射口中，带回分析室进行测定。为取得平均试样，应使气体通过采样瓶的时间延长一些，在不同地点及不同时间多采集试样。

二、组成分布不均匀的试样的采取和制备

天然矿物、煤炭、土壤等的化学组成的分布很不均匀，颗粒大小又不等，因此选取具有代表性的均匀样品（称为平均试样）并制备成分析用的试样（称为分析试样），通常考虑三个问题：

(1) 选取平均试样

如铜矿并不是以 CuCO_3 、 CuO 或 CuS 的形式单独存在，而是混杂于其它岩石（如硅酸盐等）之中，各块矿石甚至在同一块矿石中的各部分，含铜量差别很大，同时，矿石块的大小不同或比重不同，在运输和堆放时，就会发生“分层”现象，使细粒的沉积于大块堆底在表石等，此外，若矿物堆放在露天，内层和外层之间，又同受日晒雨淋，风化，氧化等的程度不同，而使化学成分发生程度不同的改变。

为了选取平均试样，各部门都订有详细的规程（包括堆中取样，车厢取样及运输带上取样等）。总的原则是：所采取的平均试样，应注意到颗粒的分布，不同的地段和不同的方位，以保证具有代表性。如一车煤，矿样，应从边、角、上下、左右、前后的一定距离取样，合并后进行破碎筛分等制备样品。

土壤样品采集的地点、层次、方法、数量、时间等，由采样分析的目的决定。多点采样，均匀混合，在 2—3 亩以内的，可在不同方位上选择 5—10 个有代表性的采样点，采样法有多种（见图 1）。污水灌溉的田块，由进水口到对角线（或在另一角再到一钝角线），把对角分成三等分（根据目的，面积、地形

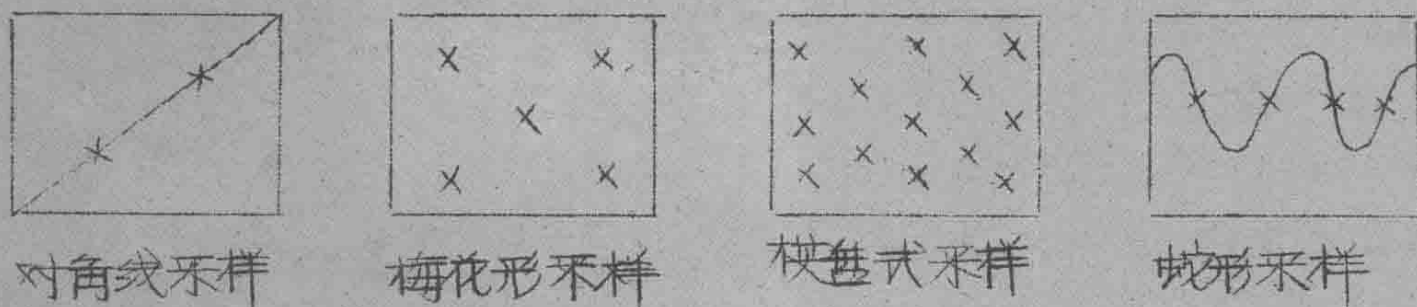


图 1 采样方法

适当变动）作为采样点。面积较小，地势平坦，土壤较均匀的田块宜用梅花形采样法，一般采样 5—10 个，中等面积、地势平坦、地形宽缓，但土壤较不均匀的田块，采用棋盘式采样法，一般采样点在 10 个以上，面积较大、地势不太平坦、土壤不够均匀，采样点较多的田块宜于蛇形采样法。如要了解污染情况，采

样深度在 15 厘米的耕层土壤和 15—30 厘米的土壤。如要了解污染深度，则应按土壤剖面层次分层取样，采样量一般为 1 公斤左右，采样时要注意采样点不要选在田边、路边、小土丘、沟岸或肥堆旁。除去植物遗体，湿度不粘铲子。采样后铺在木板阴干后装入塑料袋中以备测定之用。

(2) 选取代表性样品的最低重量

在保证取样具有代表性的前提下，应该取样至少多少才符合要求，这需要考虑三个因素：

(i) 样品颗粒的大小

颗粒愈大，则样品的最低重量愈大。

(ii) 样品的均匀程度

样品愈不均匀，如有用矿物的比至较大，则应取的最低重量也愈大。

(iii) 分析的准确度

要求愈高，允许误差愈小，则最低重量也愈大。

严格地说，任何一部分不均匀的样品的组成和全部样品是不一致的，相符合的可能性是很小的，但是试样量愈大，研得愈细，则称取试样的组成愈接近于全部样品的平均组成。通常只要它们之间的差异小于或等于允许的误差就足够了。

根据制备样品的实践经验，苏联以所特提云：对于不同的矿石，样品的最低重量大致与最大颗粒直径的平方成正比。表示如下式：

$$Q = Kd^2$$

人们通过实践和总结，得出了一个经验取样公式：

$$Q = Kd^a$$

Q 为选取平均试样的最低重量(公斤)

d 为物料中最大颗粒的直径(毫米)

K 和 α 是经验常数,根据矿石特性确定的系数,与颗粒大小、品位、均匀程度等有关。 K 值是由实验得来的,对较均匀的且易破碎的物料, $K=0.06$, $\alpha=1.8$;对中等均匀程度和较易破碎的物料, $K=0.1$, $\alpha=2$;对很不均匀且难破碎的物料, $K=0.18$, $\alpha=2.5$ 。冶金部还规定黑色金属矿石的 K 值为0.1,地质勘察样的 K 值为0.2,地质和冶金部内将 α 值规定为2,则经验取样公式为:

$$Q = Kd^2$$

按此这一公式,样品每次筛分后的重量都不允许小于 Kd^2 。所以又称样品筛分公式。

例如,在采取赤铁矿(K 值为0.1)的平均试样时,若此矿的最大颗粒直径为40毫米,则根据经验取样公式

$$Q = Kd^2 = 0.1 \times (40)^2 = 160 \text{ 公斤}$$

即至少选取160公斤的平均试样,才符合取样标准。

若上述铁矿石的最大颗粒为20毫米,则

$$Q = 0.1 \times (20)^2 = 40 \text{ 公斤}$$

故通过100号筛($d=0.14$ 毫米)后,此矿样最低只允许筛分到2.94克,即样品研得愈细,颗粒愈小,则最低重量愈小。这经验公式对大量物料的采样有实践价值,但对小量如几公斤则全样研细到分解矿样所要求的细度(如通过100号孔)便可。

实验室称取试样允许从最后的分析试样中任意抽取,不必遵循筛分公式。但应注意,有时须先将样品充分混匀,特别是比重大的矿物有向隅集中的倾向,装在广口瓶中试样,尤为正确。

层况康。

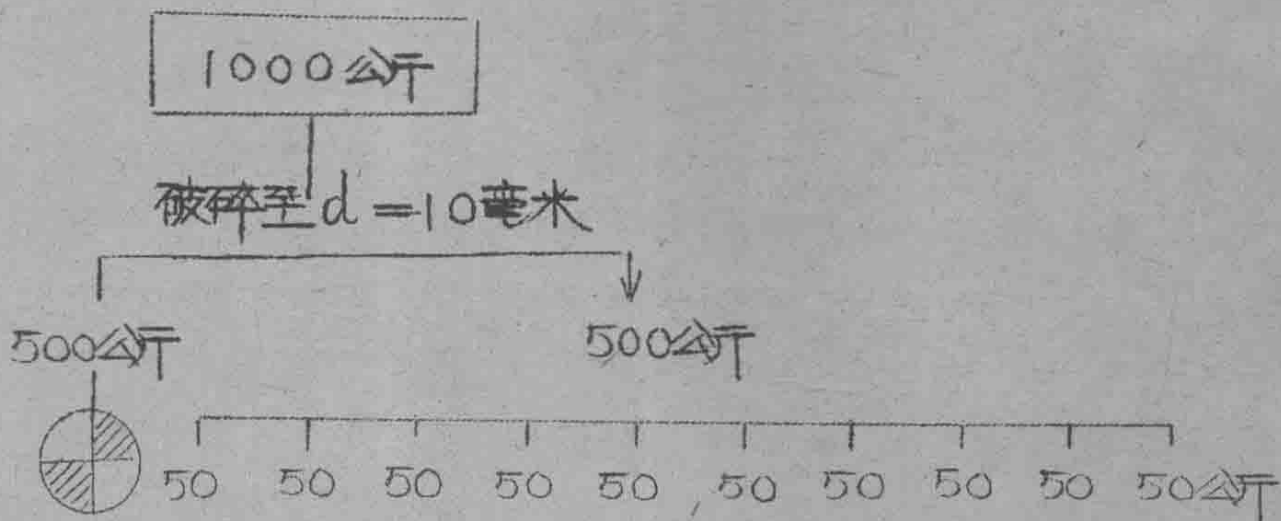
(3) K值的确定

样品筛分公式的K值，可用以下二种方法确定：

(1) 连续筛分法

设从矿区取来有代表性的含硫样品总量为1000公斤，全部破碎到10毫米后分成两份。开始筛分要考虑用一安全系数，如K值为0.5。此时样品可筛分到50公斤。首先将1000公斤样品破碎至直径为10毫米后分成两份，第一份分成十个样品，每个50公斤。第一份又分成两份，其中第一份再分成10个样品，每个25公斤。第二份又分成两份，如图2顺序分成6组或更多的样品，每组未经破碎再筛分成10个样品。考虑到每个样品全部破碎到最小粒度的工作量甚大，可将每组的每一样品破碎至1毫米后筛分到2公斤，为K值0.5所需重量 Q 的4倍，将不致因筛减而引入误差。最后将2公斤的样品粉碎到通过100—150号筛，用四分法筛分成分析试样，由有经验的工人进行分析。

根据分析结果计算出每组样品的平均含量和平均偏差，第一组样品可以认为是最可靠的，可把它作为标准；因为这组的重量最多（50公斤），代表性较可靠。从表1看出，第三组样品以后的各组就不可靠了。



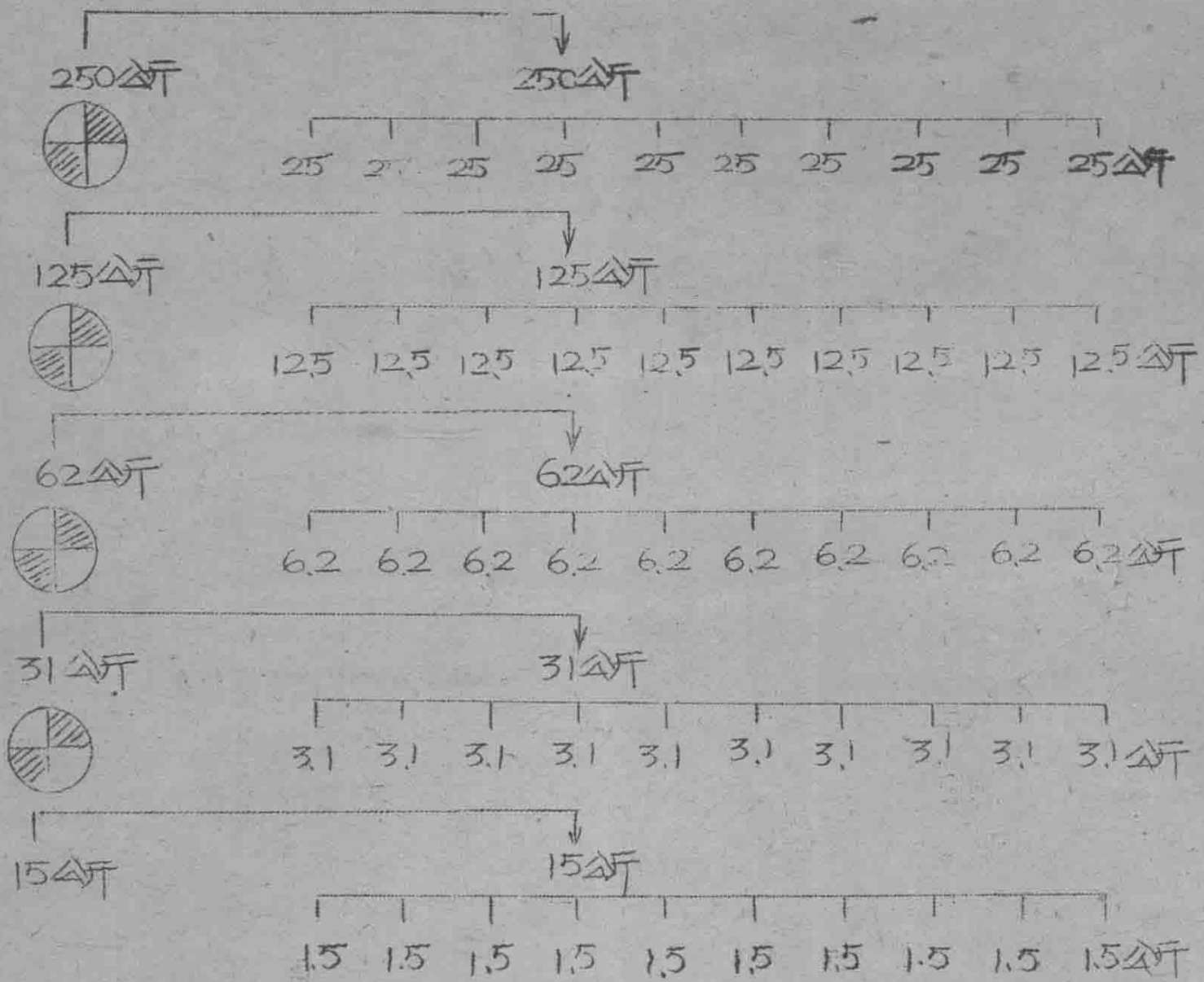


图2 K值试样样品缩分流程

将表1中试样重量对平均偏差作图，得图3，从图3可确定最小试样重量为17公斤，得K值：

$$K = \frac{Q}{d^2} = \frac{17}{100} = 0.17$$

表1中的平均偏差主要是由试样中矿物分布不均匀所决定，因而直接与缩分后试样重量有关。

表1 各组试样中硫的测定结果

组别	试样量 (公斤)	S 平均含量	平均偏差
I	50	25.40	0.30
II	25	25.20	0.28
III	12.5	25.52	0.35
IV	6.2	24.96	0.45
V	3.1	25.22	0.59
VI	1.5	24.86	0.66

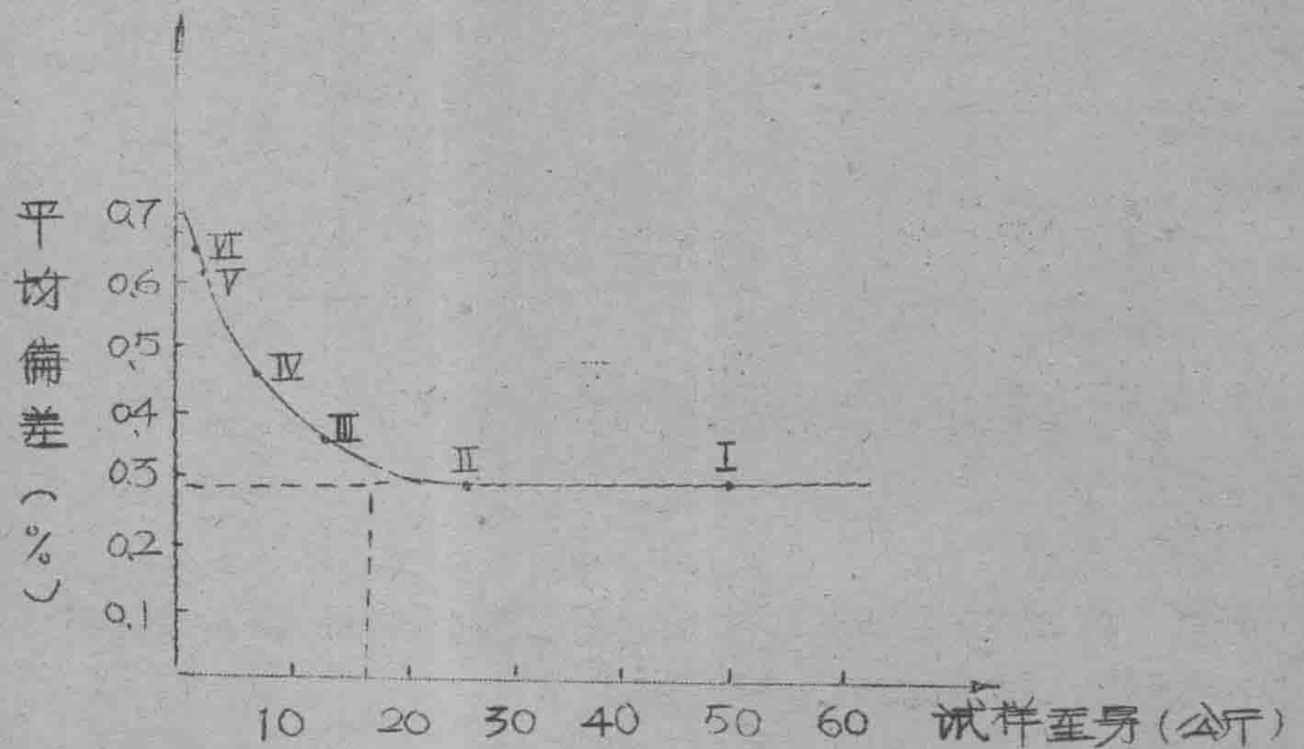


图3 K值试验最小试样重量的确定

(ii) 不同K值筛分法

采取含铁矿样1000—2000公斤，破碎至25毫米，分成4—8份，然后分别用不同K值筛分，制成分析试样，流程如图4，按不同K值筛分所得。

Q = 1000 - 2000 公斤

破碎至 25mm

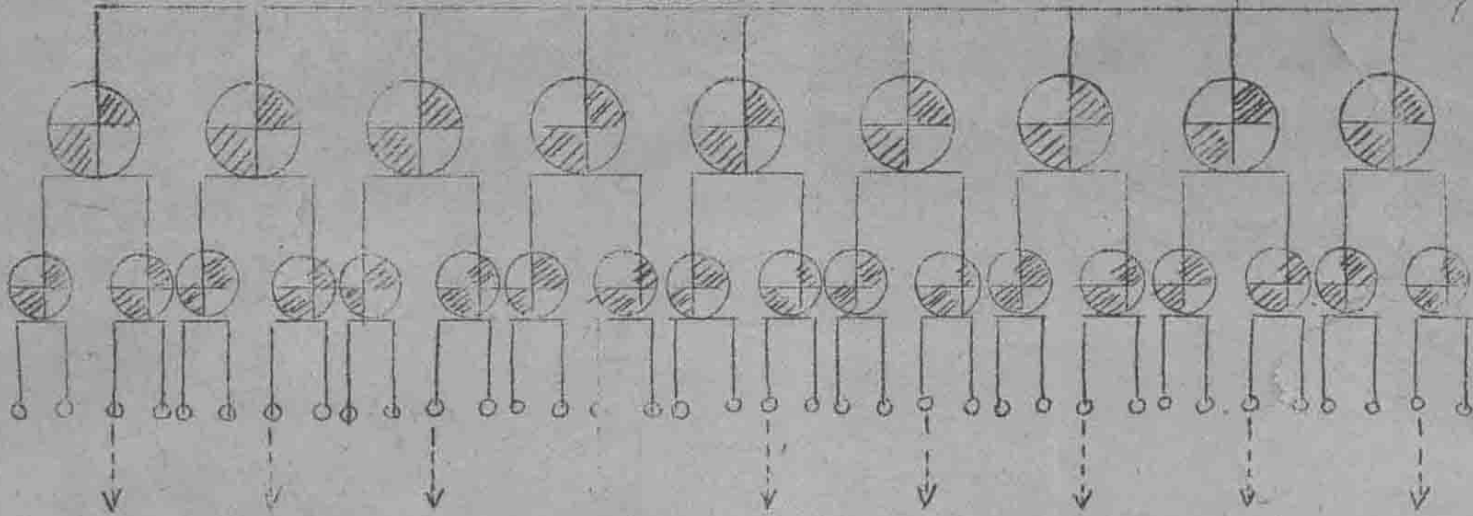


图4 按确定K值缩分矿样

8组试样, 分析结果如表2

表2 确定K值的分析结果

缩分所用K值	铁的平均含量	平均偏差
1.2	58.5	0.10
0.8	58.4	0.11
0.5	58.6	0.10
0.3	58.7	0.10
0.2	58.4	0.11
0.1	58.5	0.12
0.05	58.2	0.18
0.02	58.8	0.26

按表2, 可以确定 0.1 为缩分的K值。

根据K及d计算Q值后, 即可在原试样不同部位, 取边

化(85上)020

角、上、下、左、右、前、后有一定距离的地方选取所需量的矿石，才进行样品加工制备。

在实际应用上，地质队不一定对每一矿区都进行K值的测定，往往是引用文献上的经验数据。各种矿样常用的K值如表3 K值有一定的范围，应用时很可能只取其小的。

表3 各种矿样的K值

矿石种类	K 值
石灰石	0.3 — 0.6
黑色金属矿石 (均质的)	0.02 — 0.3
黑色金属矿石 (含黄铁矿和矽灰石)	0.5 — 2.0
有色金属矿石	0.2 — 4.0
有色金属矿石 (均质硫化矿)	0.1 — 0.5
稀有金属矿石 (钨钼)	0.2 — 2.0
石英脉金矿	1.0 — 3.0
矽矿石 (均质的)	0.1 — 0.5
长石 (陶瓷用)	0.2 — 1.0

(4) 样品的制备

为了满足分析上的要求，需要把采取量比较多、颗粒比较粗的试样进行破碎、过筛、混匀、缩分等四个步骤，最后送至化验室进行分析。如图5；根据切乔特公式，可计算样品需要缩分的次数及所需达到的颗粒直径。

(1) 破碎

产品的破碎和研磨是用机械或人工方法把样品粉碎至所需的细度，以便试样的缩分和分样。

粗碎——把颗粒直径50毫米以下样品用颚式破碎机(两块锰钢的颚板板面有牙槽,马达带动的活动颚板对向下固定颚板依周期性往复运动,时而靠近,时而分开,将试样在两颚板间压碎)或用大铁锤在钢板上打碎至25毫米以下。

中碎——把颗粒直径25毫米以下的样品用轧瓶式破碎机(由两个在平行位置上的圆柱形锰钢质的瓶筒构成,由马达带动两瓶筒依对向转动),或用较小的铁锤在铁口中捣碎至5毫米以下。

细碎——把颗粒直径5毫米以下的样品用盘式细碎机(由两块锰钢制的立式磨盘组成,盘面有花瓣状凹槽,随着磨盘的转动,样品逐渐被破碎而从磨边缝隙落下)或用草药铺用的药钵,金属研钵研磨至0.14毫米,再用玛瑙钵研磨至通过200号筛。

(ii) 过筛

在样品破碎过程中,样品颗粒大小的变动很大,为了提高破碎速度,可在破碎前,依照要达到的破碎颗粒大小的规格,选择适当筛孔过筛一次(称予筛或补筛),不通孔筛孔的样品破碎至全部能过筛为止。

筛子可分为机械筛与手筛两种,筛号及孔径大小对照如下表:

表4 筛号与孔径对照表

筛号	筛的孔径(毫米)	网丝直径(毫米)
5	4.00	1.00 — 1.47
10	2.00	0.68 — 1.00
20	0.84	0.38 — 0.55
30	0.59	0.29 — 0.42
40	0.42	0.23 — 0.33
50	0.297	0.170 — 0.253
60	0.250	0.149 — 0.222
70	0.210	0.130 — 0.187

接表4

筛号	筛的孔径(毫米)	网丝直径(毫米)
80	0.177	0.114 — 0.154
100	0.147	0.096 — 0.125
120	0.125	0.079 — 0.103
140	0.105	0.063 — 0.087
150	0.100	0.066
170	0.088	0.061
200	0.074	0.045 — 0.061
400	0.037	0.030 — 0.035

(iii) 混合

原始试样常是不均匀的，它们之间的比重、硬度等物理性能会不相同，在堆成圆锥时，比重大的都在锥底，为使试样具有代表性，所以在筛分前必须把矿样混合均匀。

混合可用人工及机械方法。对于大块颗粒的样品最简单方法是在洁净的台石上，用铁铲将样品从一堆分成另一堆，以使样品充分混合。

小块和少量（如几公斤）样品采用撒角法（或称滚法），即把样品倒在一块四方的橡皮或塑料布上，提起一角，使样品顺地滚到对角，放下这一角，提起相对角另一角，再滚过来，做两三次后，改提其它两角重复这一操作，直至混合均匀为止。

(iiii) 筛分

主要在于使样品的重量减轻，便于进一步的粉碎样品，同时要求筛分后样品的含量与原始矿样含量一致。通常采用四分法或分样皿。

四分法：样品混合后，堆成锥状，压成圆饼，用木质或金属质的十字架对准圆饼的中心放下，把样品分成为四等分。把任何相对的两份弃去，其余相对的两份收集在一起拌匀，这样就把样

后筛减了一半，如图6。必要时可再筛减一次或两次，直至试样100克左右。此法简便可行。

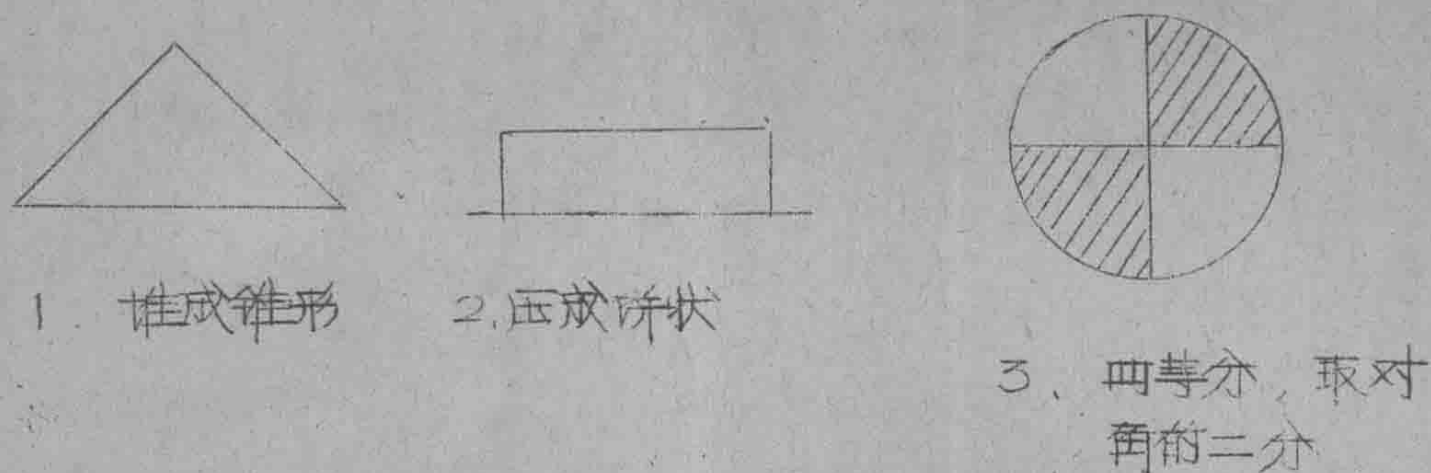


图6 四分法筛分

大身试样的筛分，可使用分样口，此法优点是不需予先混合即可筛分。

