

高等学校教材

工业分析

李广超 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书集理论性与实践性为一体，在考虑知识系统性的同时，注重实用性，体现新标准、新方法、新仪器。

全书共分十一章，比较详细地介绍了试样的采集和制备、煤质分析、硅酸盐分析、冶金工业分析、石油产品分析、化工生产分析、肥料分析、气体分析、工业用水和工业污水分析、农药分析等内容，简单介绍了制浆造纸、塑料和合成橡胶以及日用化学品分析等内容。

本书可作为高等院校工业分析专业或应用化学专业工业分析方向的教材，也可以作为高等职业院校相关专业、中等职业教育相关专业以及从事分析工作人员的参考书。



图书在版编目(CIP)数据

工业分析/李广超编. —北京：化学工业出版社，
2007.7
高等学校教材
ISBN 978-7-122-00398-0

I. 工… II. 李… III. 工业分析-高等学校-教材
IV. TB4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 063142 号

责任编辑：王文峡
文字编辑：李锦侠
责任校对：徐贞珍
装帧设计：韩 飞

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：北京市彩桥印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 15 字数 380 千字 2007 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519680） 售后服务：010-64519661
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：24.00 元

版权所有 违者必究

前 言

工业分析是分析化学在工业生产中的应用，其内容十分广泛，涉及制造业中的 30 个小类。

本教材的章节是按照人们习惯的工业分类安排的，比较详细地介绍了试样的采集和制备、煤质分析、硅酸盐分析、冶金工业分析、石油产品分析、化工生产分析、肥料分析、气体分析、工业用水和工业污水分析、农药分析等内容，简单介绍了制浆造纸、塑料和合成橡胶及日用化学品分析等内容。既体现了内容和知识的系统性，又与同类教材的体系安排相对一致，使读者容易接受，力求做到既有较广泛的适用性，又注重实用性。如将以往相关教材中的“水质分析”一章改为“工业用水和工业污水分析”，所讲述的内容也是以工业锅炉用水和循环冷却水等有关分析项目和国家标准方法为基础编写的，以区别环境监测中有关的水分析项目和方法，更符合工业分析所应该讲述的内容。近年来，我国矿石等原材料进口量逐年增加，成为金属矿石进口大国，全国各地的出入境检验检疫局及相关单位对从事金属矿石检验工作的人员要求不断增加。为此将金属矿石分析增加到钢铁分析和有色金属分析的内容中，并合并为“冶金工业分析”一章，既充实了冶金工业分析的内容，又加强了教材的适用性。

本教材以介绍国家标准方法为主要内容，并采用小字简单介绍了有关项目分析的新方法和新仪器，不但可以拓宽读者的视野，而且可以加强理论和实际的紧密联系，使学生在走上工作岗位前就能了解这些仪器，这对学生综合素质的提高和快速适应工作岗位的要求会有一定的帮助。

在编写上尽量避免相似内容的重复，力求做到语言简练，以减少篇幅。另外，在第一章至第九章后安排了填空题、选择题和计算题等不同类型的练习题，便于加强学生对所学知识的巩固了解和练习。

本书由李广超编写，在编写过程中得到了卢菊生等同行的帮助，顾明华、黄一石、袁红兰、丁敬敏、凌昌都、张小康、穆华荣、杨永杰、王炳强、王凯、吉分平、李志富、盛晓东、丁邦东、张红、王利人等提出了宝贵建议。化学工业出版社在本书的编写和出版方面给予了大力支持，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，难免有疏漏和欠妥之处，诚望广大读者批评指正。

编者

2007 年 5 月

目 录

绪论	1	习题	41
一、工业分析的任务和作用	1	第三章 硅酸盐分析	42
二、工业分析的研究对象和特点	1	第一节 概述	42
三、工业分析项目	2	一、硅酸盐的种类	42
四、工业分析方法	3	二、硅酸盐的分析项目与全分析结果的表示	44
习题	4	第二节 硅酸盐系统分析	44
第一章 试样的采集、制备与分解	5	一、经典分析系统	44
第一节 试样的采集	5	二、快速分析系统	45
一、采样的基本术语、采样原则和基本要求	5	第三节 水分和烧失量的测定	47
二、固体样品的采集	6	一、水分的测定	47
三、液体样品的采集	10	二、烧失量的测定	47
四、气体样品的采集	13	第四节 二氧化硅含量的测定	48
第二节 试样的制备	15	一、氯化铵重量法	48
一、制样的基本程序	15	二、氟硅酸钾容量法	51
二、样品的保存	16	第五节 三氧化二铁含量的测定	53
第三节 试样的分解	16	一、EDTA 滴定法	53
一、湿法分解法	17	二、原子吸收分光光度法	55
二、干法分解法	17	第六节 三氧化二铝含量的测定	55
三、其他分解法	18	一、EDTA 直接滴定法	56
习题	19	二、铜盐返滴定法	56
第二章 煤质分析	21	三、铬天青 S 分光光度法	57
第一节 概述	21	第七节 二氧化钛含量的测定	58
一、煤的组成和分类	21	第八节 氧化钙和氧化镁含量的测定	59
二、煤的分析项目	21	一、氧化钙含量的测定——EDTA 配位滴定法	59
第二节 煤的工业分析	23	二、氧化镁含量的测定	60
一、水分的测定	23	习题	63
二、灰分的测定	26	第四章 冶金工业分析	64
三、挥发分的测定	28	第一节 金属矿石分析	64
四、煤中固定碳含量的计算及各种基的换算	30	一、铁矿石中全铁的测定—— $\text{SnCl}_2\text{-TiCl}_3\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法	64
第三节 煤中全硫的测定	32	二、铜矿石中铜的测定——碘量法	65
一、艾氏卡法	32	三、锰矿石中锰的测定	66
二、高温燃烧-酸碱滴定法	33	四、锌矿石中锌的测定	67
三、库仑滴定法	35	五、铅矿石中铅的测定	68
第四节 煤发热量的测定	37	六、铀矿石中铀的测定	69
一、发热量的表示方法	37	第二节 钢铁分析	69
二、发热量的测定方法——氧弹式量热计法	38	一、钢铁中碳的测定	70

二、钢铁中硫的测定	75	三、氧化试验	130
三、钢铁中磷的测定	79	四、醛的测定	131
四、钢铁中锰的测定	81	五、杂醇油的测定	133
五、钢铁中硅的测定	84	六、甲醇的测定——变色酸比色法	135
六、钢铁中合金元素的测定	85	七、酯的测定	136
第三节 有色金属及合金分析	86	习题	137
一、铜及铜合金分析	86	第七章 肥料分析	138
二、铝及铝合金分析	87	第一节 氮肥分析	138
三、锌及锌合金分析	90	一、氮含量的测定	138
四、钛和钛合金分析	91	二、尿素的质量分析	140
五、其他有色金属及合金分析	91	第二节 磷肥分析	145
习题	92	一、有效磷含量的测定	145
第五章 石油产品分析	93	二、游离酸含量的测定	149
第一节 密度的测定	93	第三节 复混肥分析	150
一、密度瓶法	93	一、复混肥中钾含量的测定——四苯硼酸钠	
二、密度计法	94	重量法	150
三、韦氏天平法	94	二、复混肥中游离水分的测定——真空烘	
第二节 馏程的测定	95	箱法	151
第三节 黏度的测定	99	习题	152
一、绝对黏度的测定	99	第八章 气体分析	153
二、运动黏度的测定	101	第一节 气体化学吸收法	153
三、条件黏度的测定	102	一、吸收体积法	153
第四节 闪点和燃点的测定	103	二、其他吸收方法	158
一、开口杯法	104	第二节 燃烧法	159
二、闭口杯法	105	一、燃烧方法	159
第五节 其他项目的测定	107	二、可燃性气体燃烧后的计算	160
一、苯胺点的测定	107	第三节 其他分析法简介	162
二、水分的测定	108	一、气相色谱法	162
三、碘值的测定	109	二、电导法	163
四、车用汽油辛烷值的测定	109	三、库仑法	163
习题	110	四、热导法	163
第六章 化工生产分析	111	五、红外光谱法	163
第一节 概述	111	六、气体分析仪	163
一、基础化学原料	111	第四节 气体分析应用实例	165
二、化学原料生产分析	112	一、天然气的组成分析——气相色	
第二节 硫酸生产分析	112	谱法	165
一、矿石中硫的测定	112	二、半水煤气分析	168
二、净化气和转化气分析	114	习题	172
三、工业硫酸分析	117	第九章 工业用水和工业污水分析	173
第三节 碳酸钠生产分析	122	第一节 工业用水分析	173
一、母液分析	122	一、pH值的测定	174
二、工业碳酸钠分析	124	二、电导率的测定	175
第四节 工业乙醇分析	128	三、浊度的测定（福马胂浊度）	177
一、乙醇含量的测定	129	四、悬浮固形物和溶解固形物的测定	179
二、硫酸试验	129	五、碱度的测定	180

六、硬度的测定	181	第三节 农药分析实例	209
七、氯化物含量的测定	183	一、氧乐果含量分析	209
八、硫酸盐含量的测定	184	二、多菌灵原药含量分析	211
九、磷酸盐含量的测定	184	三、氰戊菊酯原药分析	214
十、溶解氧的测定	185	第十一章 其他工业生产分析简介	216
十一、铜含量的测定	188	第一节 制浆造纸分析	216
第二节 工业污水分析	189	一、概述	216
一、高氯废水中化学需氧量 (COD) 的		二、造纸植物纤维原料的化学成分	
测定	189	分析	217
二、挥发酚的测定——蒸馏后 4-氨基安替		三、纸浆化学成分分析	218
比林分光光度法	193	四、化学助剂分析	219
三、铬的测定——二苯碳酰二肼分光光		第二节 塑料和合成橡胶分析	220
度法	194	一、概述	220
四、铅含量的测定	195	二、增塑剂主要性能指标分析	221
五、镉含量的测定	197	三、防老剂、硫化促进剂分析	222
六、汞含量的测定	198	四、丁苯橡胶生产分析	224
七、氰化物含量的测定	199	第三节 日用化学品分析	227
习题	202	一、洗涤用品分析	227
第十章 农药分析	204	二、化妆品分析	227
第一节 概述	204	三、香料分析	227
一、农药分类	204	附录	229
二、商品农药采样方法	205	附录一 实验室常用酸碱的相对密度、质量	
第二节 农药理化性能测试	206	分数和物质的量浓度	229
一、水分的测定	206	附录二 实验室常用基准物质的干燥方法	
二、乳液稳定性的测定	207	(干燥温度和干燥时间)	229
三、热贮稳定性的测定	207	附录三 常用化合物的相对分子质量	
四、低温稳定性的测定	208	(1985 年)	229
五、丙酮不溶物的测定	208	参考文献	232
六、乳化剂苯不溶物的测定	209		

绪 论

一、工业分析的任务和作用

工业分析 (technical analysis) 的任务是研究工业生产的原料、辅助材料、中间产品、最终成品、副产品及各种废物组成的分析检验方法, 它不仅是分析化学在工业生产中的具体应用, 而且是一门融化学、物理、物理化学及数理统计等知识为一体的综合性应用学科。

工业分析的作用是客观、准确地评定原料和产品的质量, 检查工艺流程是否正常, 从而能够及时正确地组织生产, 经济合理地使用原料、燃料, 及时发现问题, 减少废品, 提高产品质量, 提高企业的经济效益等。因此, 工业分析有指导和促进生产的作用, 是国民经济行业制造业中不可缺少的一种专门技术, 被誉为工业生产的“眼睛”, 在工业生产中起着“把关”的作用。

二、工业分析的研究对象和特点

在最新的《国民经济行业分类》标准 (GB/T 4754—2002) 中, 共分为 20 个行业门类, 95 个行业大类, 396 个行业中类, 913 个行业小类。在 20 个行业门类中, 与工业分析内容有关的大都归属于制造业。在制造业中, 又分为 30 个小类 (见表 1), 从大的范围来说, 这 30 个制造业小类都应属于工业分析的研究对象, 可见工业分析的研究对象非常广泛。本教材只介绍 30 个小类中的一部分, 主要包括: 化学原料及化学制品制造业、石油加工业、非金属矿物制品业、金属冶炼及制品业、塑料制品业、橡胶制品业、造纸及纸制品业等。

表 1 我国制造业分类表

序号	制造业小类	序号	制造业小类
1	食品制造业	16	化学纤维制造业
2	饮料制造业	17	橡胶制品业
3	烟草制造业	18	塑料制品业
4	纺织业	19	非金属矿物制品业
5	皮革、毛皮制品业	20	黑色金属冶炼及压延加工业
6	纺织服装、鞋、帽制造业	21	有色金属冶炼及压延加工业
7	皮革、毛皮、羽毛(绒)及制品业	22	金属制品业
8	木材加工及木、竹、藤、棕、草制品业	23	通用设备制造业
9	家具制造业	24	专用设备制造业
10	造纸及纸制品业	25	交通运输设备制造业
11	印刷业和记录媒介的复制	26	电气机械及器材制造业
12	文化体育用品制造业	27	通信设备、计算机及其他电子设备制造业
13	石油加工、炼焦工业及核燃料加工业	28	仪器仪表及文化、办公用机械制造业
14	化学原料及化学制品制造业	29	工艺品及其他制造业
15	医药制造业	30	废弃资源及废旧材料回收加工业

工业生产和工业产品的性质决定了工业分析具有如下特点。

1. 分析对象的物料量大

工业分析所涉及的物料量非常大, 往往数以千吨、万吨计, 但进行分析时只能测定其中

很少的一部分，因此，科学合理地采取具有代表性的分析试样是工业分析的重要环节，是获得准确可靠的分析结果的先决条件。

2. 分析对象的组成复杂

工业物料的组成是比较复杂的，在分析测定某组分时，常常受到共存组分的干扰，因此，在选择分析方法时，必须考虑到共存组分的影响。另外，测定同一种组分，可选择的方法也有多种，因此选择一种能满足准确度要求的分析方法是一个分析工作者需要认真考虑的问题。

3. 分析试样的处理复杂

分析中的反应一般在溶液中进行，但有些物料却不易溶解，需要采用熔融或烧结的方法来制备分析溶液。由于对试样处理的成功与否将直接影响分析结果，因此，试样处理也是工业分析的重要环节。要求分析工作者必须选择适当的试样分解方法，以利于分析测定。

4. 分析的任务广

工业分析的研究对象十分广泛，不同的工业产品具有不同的分析项目和分析方法，即便是同一产品也有多个分析项目，分析任务十分广泛。分析时要求在保证一定准确度的前提下，尽可能地快速化。

三、工业分析项目

工业分析项目是由工业产品质量特性所决定的。各种工业产品的质量特性可以概括为：适用性、可靠性、安全性、寿命和经济性等。其中，工业产品的适用性是指产品适合一定的用途，满足人们需要所具备的特性。它包括产品的内在特性，如产品的结构、物理性能、化学成分、可靠性、精度、纯度等；也包括产品的外在特性，如形状、外观、色泽、气味、包装等；还有经济特性如成本、价格、使用维修费等，以及其他方面的特性如污染公害等。工业产品的不同特性，区别了各种产品的不同用途，同时也决定了具有不同的工业分析项目。

工业分析主要注重于化学成分和部分物理性能的测试，概括起来可以分为以下几个方面。

1. 物理性能测试

工业产品的物理性能与物质的本质、结构和纯度等有着密切关系，是检验产品质量的重要参数。常见的物理性能主要包括：密度、粒径、黏度、光泽度、白度、硬度、比旋光度、折光率、沸点和沸程、熔点、结晶点、闪点和燃点等。

2. 水分的测定

产品质量标准对许多工业产品中水分的含量有明确要求，因此，水分的含量是工业分析的一项重要分析项目。常见的测定方法有：重量法、蒸馏法、卡尔·费休法、近红外线分光光度法、气相色谱法等。

3. 灰分和烧失量的测定

物质经过高温灼烧后的残留物称为灰分，表示被测定物质中无机物成分大致含量。在灼烧过程中失去的质量称为烧失量，表示被测定物质中有机物大致含量。这些指标可以作为某些工业产品质量控制的重要指标。

4. pH值和酸碱度的测定

pH是测定样品中 H^+ 的浓度，酸度是指能与强碱作用的物质的量，碱度是指能与强酸作用的物质的量。在工业分析中，工业用水、工业污水、工业废弃物及某些工业产品需要测定pH值和酸碱度。常用电位法测定pH值，用酸碱滴定法测定酸碱度。

5. 元素和化合物的测定

元素和化合物的测定是工业中最多见的和最重要的分析项目。从元素来说有金属元素和非金属元素；从化合物来说有金属化合物和非金属化合物，有无机物和有机物。

四、工业分析方法

由于工业分析对象广泛，分析项目和测定要求是多种多样的，因此分析方法也是多种多样的。按照方法原理，可分为化学分析法、物理化学分析法和物理分析法；按照分析任务，可分为定性分析、定量分析和结构分析、表面分析、形态分析等；按照分析对象，可分为无机分析和有机分析；按照试剂用量，可分为常量分析、微量分析和痕量分析；按照分析要求，可分为例行分析和仲裁分析；按照完成分析的时间和所起的作用不同，可分为快速分析和标准分析；按照分析测试程序的不同，可分为离线分析和在线分析。

1. 快速分析法和标准分析法

快速分析法的特点是分析速度快，但分析误差往往比较大。常用于车间控制分析（俗称中控分析），主要是控制生产工艺过程中的关键部位。

标准分析法的特点是准确，是进行工艺计算、财务核算和评定产品质量的依据。常用来测定原料、半成品和成品的化学组成，也用于校核和仲裁分析。

标准方法中又分为国际标准、国家标准、行业标准、地方标准和企业标准。

国际标准是指由国际性组织所制定的各种标准。其中最著名的是由国际标准化组织制定的 ISO 标准和由国际电工委员会制定的 IEC 标准。

中国的国家标准是由国务院标准化行政主管部门国家标准局发布，代号“GB”表示强制性国家标准，代号“GB/T”表示推荐性国家标准。

2. 离线分析和在线分析

通过现场采样，把样品带回实验室处理后进行测定的方法称为离线分析（off-line analysis）。采用自动取样系统，将试样自动输入分析仪器中进行分析的方法称为在线分析（on-line analysis）。

离线分析是传统的工业分析方式，得到的分析结果相对滞后于实际生产过程。因此，当出现生产异常情况时不能及时进行调整，有可能会影响生产的正常进行，甚至出现事故。为了及时了解实际生产的真实情况，需要及时得到分析结果，这就需要采用在线分析技术。

在线分析是伴随着生产过程的自动化而出现的，从 20 世纪 30 年代开始把分析仪器直接用于钢铁工业、化学工业和火力发电等工业生产流程上。20 世纪 60 年代以后，在线分析的研究和应用更加普遍，特别是随着电子技术的发展和计算机的广泛应用，使在线分析技术有了很大的发展。由于在线分析具有分析速度快、自动化程度高、结果准确、操作简单、可实现连续监测等优点，目前已在冶金工业、石化工业、煤炭工业、化肥工业、水泥工业、食品工业、原子能工业及环境保护方面得到了广泛应用。

3. 工业分析方法的选择

工业分析方法很多，选择合适的分析方法是非常重要的。通常，选择分析方法要考虑以下几个因素。

① 有国家强制性标准方法的必须选择国家标准方法，没有国家标准方法的可以选择行业标准、地方标准或企业标准。

② 从分析方法的准确度和灵敏度方面考虑，应首先选择能满足分析目的要求的方法。

③ 从分析速度方面考虑，在能满足分析结果准确度要求的基础上，优先选择分析速度

比较快的方法。因为分析工作进行的速度有时也能影响工业生产的完成时间，影响效益。

④ 从分析成本方面考虑，在能满足分析结果要求的基础上，尽量选择分析成本较低的方法。因为分析成本的降低也有助于企业提高效益。

⑤ 从环境保护方法考虑，应尽量选择不使用或少使用有毒有害的试剂、不产生或少产生有毒有害物质而符合环保要求的方法。

在选择分析方法时，还应考虑分析样品的性质、共存物质的情况、实验室的实际条件等多方面的因素，权衡利弊，科学合理地进行选择。

习 题

1. 从互联网查找《国民经济行业分类》标准（GB/T 4754—2002），了解国民经济行业分类中的大类、中类和小类。

2. 通过互联网分别查找 5 个有关工业产品的强制性国家标准分析方法和推荐性国家标准分析方法。

第一章 试样的采集、制备与分解

第一节 试样的采集

从被检的总体物料中取得有代表性的样品的过程叫采样。采样的目的是采取具有代表性的分析试样。若分析试样不能代表原始物料的平均组成，即使后面的分析操作很准确，也是徒劳的，其分析结果也是不可靠的。因此，用科学的方法采取供分析测试的分析试样是分析工作者的一项十分重要的工作。

一、采样的基本术语、采样原则和基本要求

1. 采样的基本术语

(1) 采样单元 (sampling unit) 具有界限的一定数量物料。这里的界限可能是有形的，如一个容器；也可能是无形的，如物料流的某一时间或时间间隔。

(2) 份样 (increment) 用采样器从一个采样单元中一次取得的一定量的物料。

(3) 样品 (sample) 从一个采样单元中取得若干个份样。

(4) 原始样品 (primary sample) 合并所采取的所有份样所得的样品。

(5) 实验室样品 (laboratory sample) 为送往实验室供分析检验而制备的样品。

(6) 参考样品 (reference sample) 与实验室样品同时同样制备的样品，在有争议时，它可为有关方面接受用作实验室样品。

(7) 试样 (test sample) 由实验室样品制备的，从中抽取试料的样品。

(8) 试料 (test portion) 从试样中取得的，并用来进行检验或观测的一定量的物料。

2. 采样的原则

采样的基本原则就是使采得的样品具有充分的代表性。

对于均匀物料的采样，原则上可以在物料的任意部位进行，要求在采样过程中不应带进任何杂质，且尽量避免引起物料的变化（如吸水、氧化等）。

对于非均匀物料，应随机采样。对所得样品分别进行测定，汇总所有样品的检测结果，可以得到总体物料的特性平均值和变异性的估计量。

3. 采样的基本要求

采样时首先要设计采样方案。影响采样方案的因素主要包括：被采总体物料的性质、物理状态和范围；总体物料在生产时或产出后被污染或变质的可能性；可以接受的采样误差；被检物料的规格；物料判定标准的特性定义；检测方法的精密度；物料的价值；简化采样操作的可能性。采样方案的基本内容包括：确定总体物料的范围、采样单元和二次采样单元；确定样品数、样品量和采样部位；规定采样操作方法和采样工具、样品的加工方法以及采样安全措施。

(1) 样品数和样品量 为使所采的样品具有代表性，所采取的样品数应足够多。采取的样品量必须满足制样处理、测定、留存备考样品等方面的需要。在满足需要的前提下，能给出所需信息的最少样品数和最少样品量为最佳样品数和最佳样品量。

对于一般的化工产品，可用多单元物料来处理。采样操作分两步，即先选取一定数量的采样单元，然后对每个单元按物料特性值的变异性类型分别进行采样。

若总体物料的单元数小于 500，采样单元的选取数可按表 1-1 的规定确定；若总体物料的单元数大于 500，采样单元数可按总体单元数立方根的三倍数，即 $n=3 \times \sqrt[3]{N}$ （ N 为总体的单元数）来确定。

注意：如有小数时，则进为整数。如单元数为 538，则 $n=3 \times \sqrt[3]{538} \approx 24.4$ ，将 24.4 进为 25，即选用 25 个单元。

表 1-1 选取采样单元数的规定

总体物料的单元数	选取的最少单元数	总体物料的单元数	选取的最少单元数
1~10	全部单元	182~216	18
11~49	11	217~254	19
50~64	12	255~296	20
65~81	13	297~343	21
82~101	14	344~394	22
102~125	15	395~450	23
126~151	16	461~512	24
152~181	17		

在满足需要的前提下，样品量至少应满足以下要求：至少满足三次重复检测的需求；当需要留存备考样品时，应满足备考样品的需求；对采得的样品物料如需进行制样处理时，还应满足加工处理的需要。

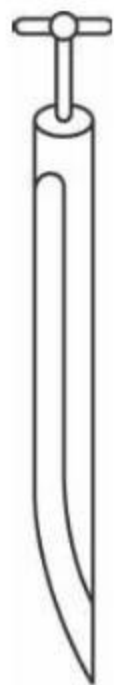
(2) 采样记录和采样报告 采样时应记录被采物料的状况和采样操作，如物料的名称、来源、编号、数量、包装情况、存放环境、采样部位、所采样品数和样品量、采样日期、采样者等。必要时可填写详细的采样报告。

(3) 采样安全 为确保采样操作的安全进行，采样时应注意以下几个方面：采样地点要有出入安全的通道、照明和通风条件；在贮罐或槽车顶部采样时要防止摔下；采样前必须了解各种危险物质的基本规定和处理办法，采样时须有防止阀门失灵、物料溢出的应急措施；采样时不能单个人进行，要求必须有陪伴者。

二、固体样品的采集

(一) 采样工具

常见的固体样品采样工具有采样探子、采样钻、气动和真空探针。



1. 采样探子

采样探子是由一根金属管构成的，材质是钢、铜、合金等，依需要而定（一般探子长约 750mm，外径 18mm，槽口宽 12mm）。管子的一端有一个“T”形手柄，另一端有一个锥形钝点，管子的一侧切掉，使金属管成“U”形，如图 1-1 所示。采样时，将采样探子按一定角度插入物料，插入时，应使槽口向下，把探子转动两三次，小心地把探子抽回，并注意抽回时应保持槽口向上，再将探子内物料倒入样品容器内。

采样探子适用于粉末、小颗粒、小晶体等固体化工产品采样，又分为末端开口的采样探子，末端封闭的采样探子、可封闭的采样探子和关闭式

图 1-1 采样探子 采样探子。

可封闭的采样探子是由两根紧密配合的金属管构成的，外管的一侧切一组槽子，内管的一侧也相应地切开一组槽子，如图 1-2 所示。

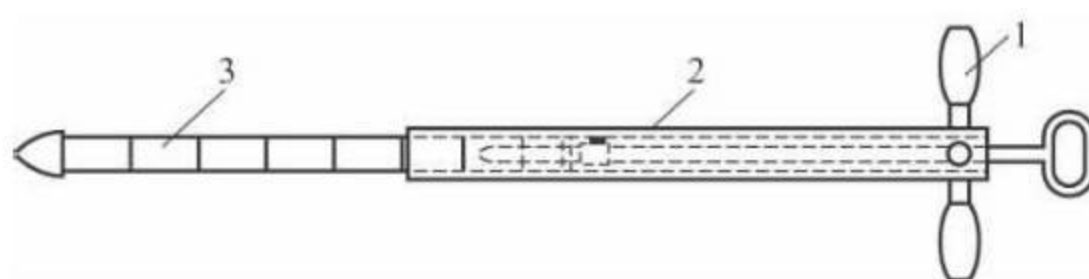


图 1-2 可封闭采样探子
1—柄；2—外管；3—内管隔仓

关闭式采样探子的内管的另一侧远离手柄的一端切两个槽，可用来采部位样品（如图 1-3 所示）。槽宽至少应为所采物料最大直径的 3 倍，固定两管的手柄用的套管上有标记，并应和槽子的中心线相对应。

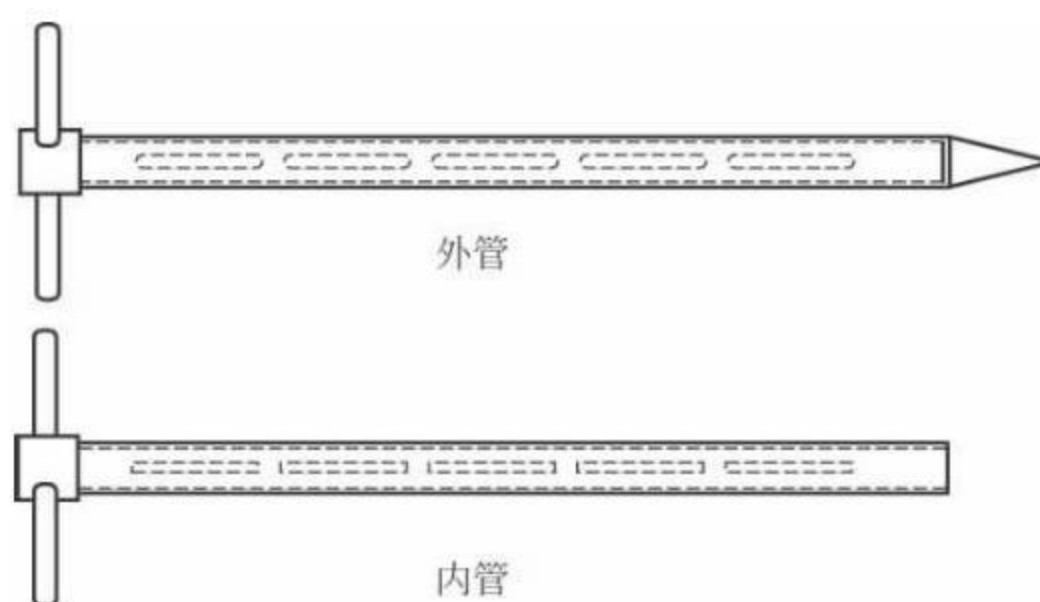


图 1-3 关闭式采样探子

当内、外管线上的标记成一线时，槽开启。如果要取代表或定向样品时，旋转内管，使所有的槽相配合；如果要取部位样品，须使较下面的槽相配合以便取样。如果物料粒子堵在两管之间而有碍两管间的相对运动，可用一根比外管长 150mm 的金属棒或木棍代替内管与外管一起插入物料，若采集代表样或定向样品，将棒全部抽出；若取部位样品，则只抽出一部分。

若采集代表样或定向样品，将棒全部抽出；若取部位样品，则只抽出一部分。

2. 采样钻

对于较坚硬的固体采样常使用采样钻。关闭式采样钻是由一个金属圆筒和一个装在内部的旋转钻头构成的，如图 1-4 所示。关闭式采样钻的使用方法是牢牢地握住外管，旋转中心棒，使管子稳固地进入物料，必要时可稍加压力，以保持均等的穿透速度。到达指定部位后，停止转动，提起钻头，反转中心棒，将所取样品移进样品容器中。

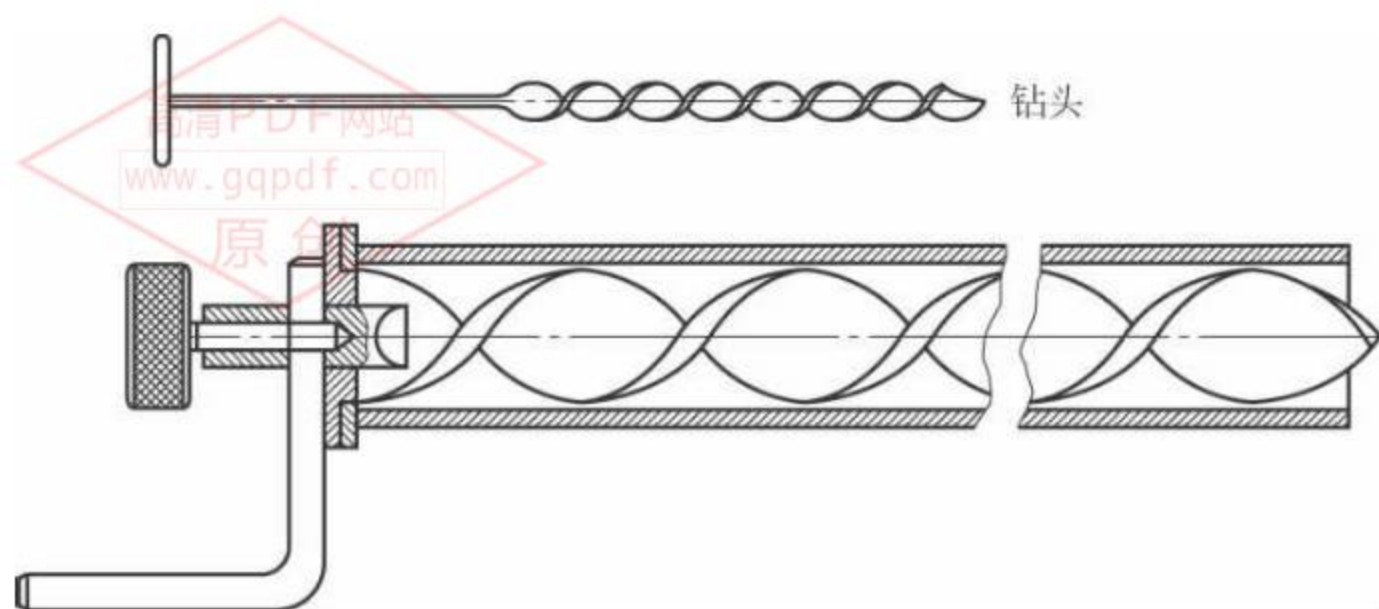


图 1-4 窗板关闭式采样钻

3. 气动探针和真空探针

气动探针和真空探针都适用于粉末和细小颗粒等松散物料的采样。

气动探针是由一个软管将一个装有电动空气提升泵的旋风集尘器和一个由两个同心管组成的探子构成的，如图 1-5 所示。开动空气提升泵，使空气沿着两管之间的环形通路流至探头，并在探头产生气动而带起样品，同时使探针不断地插入物料。

真空探针是由一个真空吸尘器通过装在采样管上的探针把物料插入样品容器中，如图 1-6 所示。容器的盖上装有一个金属网过滤器，组织空气中的飞尘进入真空吸尘器。探针是由内管和一节套筒构成的，一端固定在采样管上，另一端开口。套筒可在内管上自由滑动，

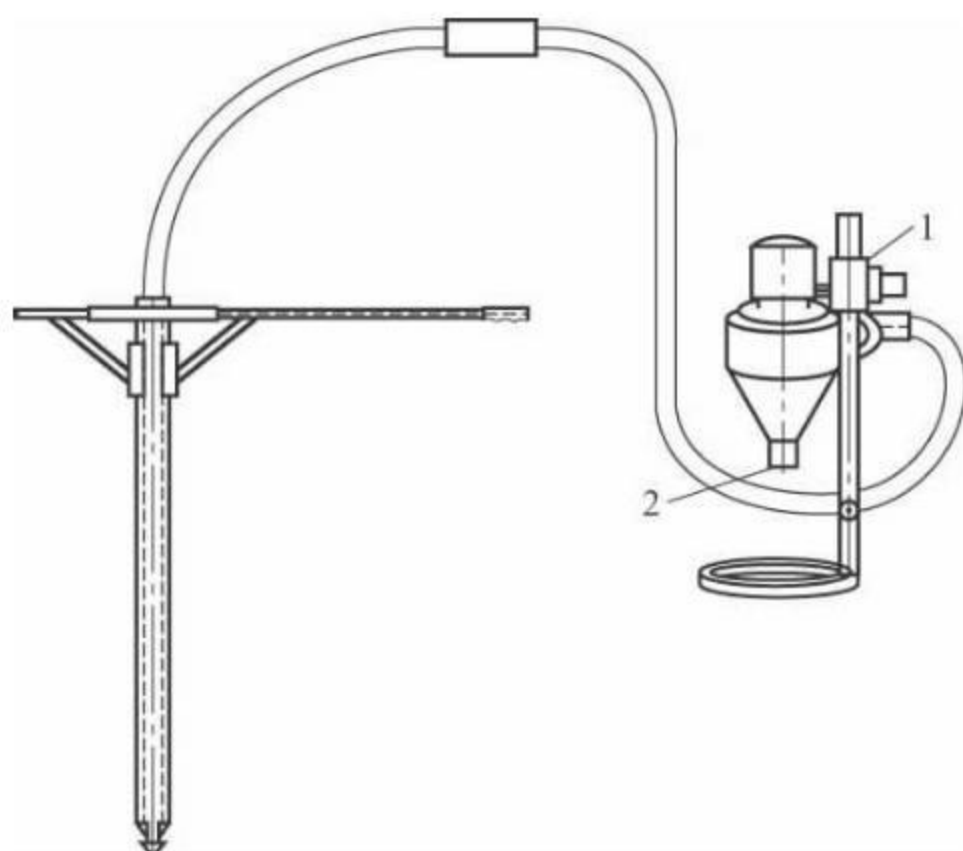


图 1-5 气动探针

1—电动空气提升泵；2—样品出口

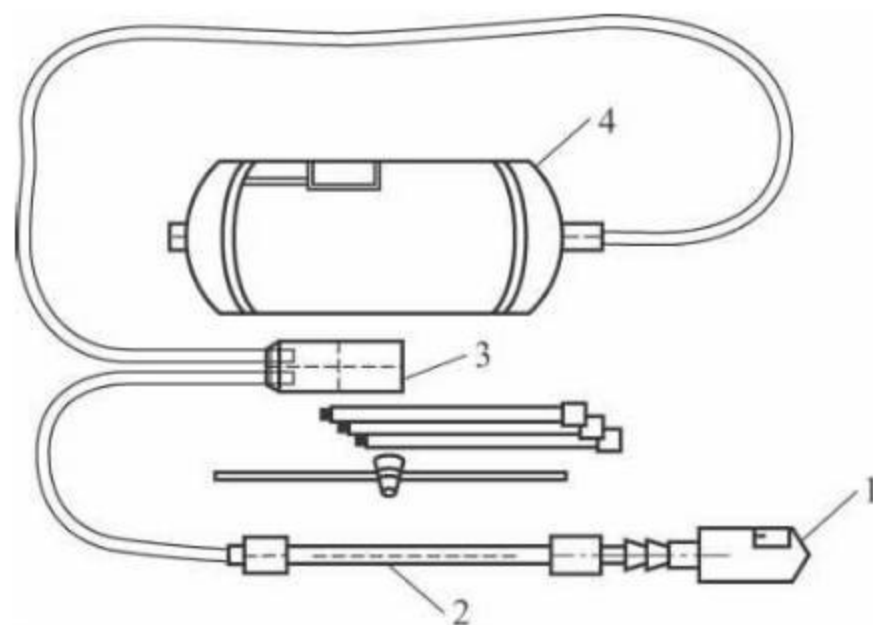


图 1-6 真空探针

1—采样探子；2—采样管；3—采样容器；4—真空清洁器

但受套筒上伸入内管的销子的限制，套筒的允许行程恰能使其上的孔完全开启和关闭。套筒的上部带一个凸缘，采样时由于物料的阻力，使探针处于关闭状态，提取采样管，使内管后滑，由于物料堵住凸缘，套筒不动，使孔开启，把采样管上端连到玻璃样品容器上，使用真空吸尘器，把样品吸入容器中。

（二）采样量

一般而言，对于颗粒比较均匀的工业产品，其采样方法比较简单。而对于某些颗粒不均匀的产品，采样量与产品的性质、颗粒大小、均匀程度及被测组分含量的高低等因素有关。对于不均匀的物料，可采用下列经验公式计算：

$$m_Q \geq kd^\alpha \quad (1-1)$$

式中 m_Q ——采取实验室样品的最低可靠质量，kg；

k ——经验常数，一般 k 值在 0.02~1 之间，颗粒越不均匀， k 值越大；

d ——实验室样品中的最大颗粒直径，mm；

α ——经验常数，一般取值在 1.8~2.5 之间。

由式(1-1)可知，物料的颗粒越大，最低采样量越多；样品越不均匀，最低采样量也越多。

【例】 采集某矿石样品时，若此矿石的最大颗粒直径为 20mm， k 值为 0.06，问应采取实验室样品的最低可靠质量是多少？若将矿石破碎后，其最大颗粒直径为 4mm，则应采取实验室样品的最低可靠质量又是多少？（ $\alpha=2$ ）

解：若矿石的最大颗粒直径为 20mm 时：

$$m_Q \geq kd^\alpha = 0.06 \times 20^2 = 24 \text{ (kg)}$$

即应采取实验室样品的最低可靠质量为 24kg。

若矿石的最大颗粒直径为 4mm 时：

$$m_Q \geq kd^\alpha = 0.06 \times 4^2 = 0.96 \text{ (kg)} \approx 1\text{kg}$$

即应采取实验室样品的最低可靠质量为 1kg。

（三）采样方法

1. 从物料堆中采样

对于散装物料，当批量少于 2.5t 时，一般设 7 个采样单元；当批量为 2.5~80t 时，设

置采样单元数按 $\sqrt{\text{批量}(t)} \times 20$ 进行计算,结果取整数;当批量大于80t时,一般设40个单元。在实际工作中,不同的物料要求也不同。采样时,根据物料堆的形状和份样数目,将份样分布在堆的顶、腰和底部。底部采样时,采样点应距地面0.5m。顶部采样时,应先除去0.2m的表面层后,再沿垂直方向用铲一类的工具进行挖取。

2. 从物料流中采样

所谓物料流是指输送带上传送的物料。在输送带物料流中采样时,大都是使用自动化的采样器,定时、定量连续采样。

当采用相同的时间间隔采取时,若物料流的流量均匀,则采样的时间间隔 T 可用下式计算:

$$T \leq \frac{60Q}{nG} \quad (1-2)$$

式中 T ——采样的时间间隔, min;

Q ——物料批量, t;

n ——份样数目, 个;

G ——物料的流量, t/h。

3. 从运输工具中采样

从运输工具中采样,应根据运输工具的不同,选择不同的布点方法,常用的布点方法有斜线三点法、斜线四点法和斜线五点法。一般来说,当车皮容量低于30t时,采用三点法,如图1-7(a)所示;当车皮容量在30~50t时,采用四点法,如图1-7(b)所示;而当车皮容量超过50t时应采用五点法,如图1-7(c)所示。布点时应将份样分布在车皮的一条对角线上,首、末采样点至少距车角1m,其余份样点等距离分布在首、末两份样点之间。

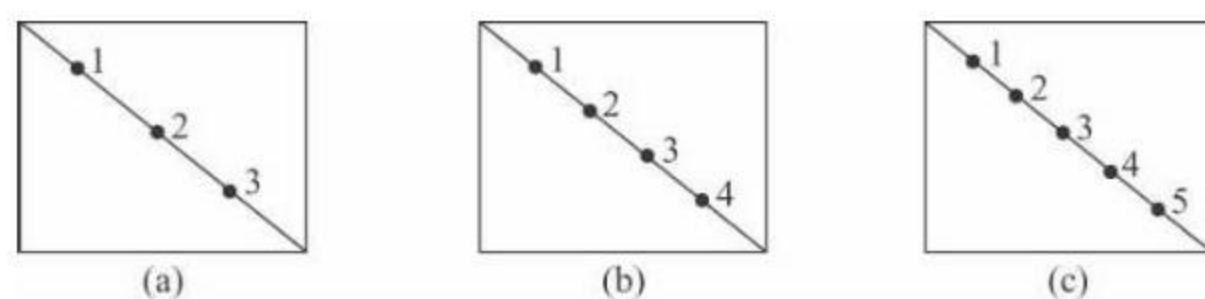


图 1-7 常用的布点方法示意图

(四) 固体物料采样实例——商品煤样的采取方法

1. 份样数和份样质量

若煤量为1000t时,份样数目见表1-2。

表 1-2 煤量为1000t时的最少份样数目

品 种		煤流	火车	汽车	船舶	煤堆
原煤、筛选煤	干基灰分 $>20\%$	60	60	60	60	60
	干基灰分 $\leq 20\%$	30	60	60	60	60
精煤		15	20	20	20	20
洗煤(包括中煤)和粒度大于100mm的块煤		20	20	20	20	20

若煤量超过1000t时,份样数目按下式计算:

$$n_1 = n \sqrt{\frac{m}{1000}} \quad (1-3)$$

式中 n_1 ——实际应采份样数目, 个;

n ——表 1-2 中的份样数目，个；

m ——煤量，t。

若煤量少于 1000t 时，份样数目可根据表 1-2 中规定数目按比例递减，但最少不能少于表 1-3 中规定的数目。

表 1-3 煤量少于 1000t 时的最少份样数目

品 种	干基灰分	煤流	火车	汽车	船舶	煤堆
原煤、筛选煤	>20%	表 1-2 规定数 目的 1/3	18	18	表 1-2 规定数 目的 1/2	表 1-2 规定数 目的 1/2
	≤20%		18	18		
精煤	6		6			
其他洗煤(包括中煤)和粒度大于 100mm 的块煤	6		6			

每个份样的最小质量，可根据煤的最大粒度进行计算，也可以按照表 1-4 中的规定来确定。

表 1-4 商品煤采样量与粒度关系表

商品煤最大粒度/mm	0~25	25~50	50~100	>100
每个份样最小采样质量/kg	1	2	4	5

2. 采样方法

(1) 煤堆采样 根据煤堆的形状和份样数目，将份样按地点分布在煤堆的顶、腰、底部（距地面 0.5m），对于不规则形状的煤堆，可按不同区域的实际存放量的多少按比例布设采样点。采样时应先除去 0.2m 表面层后再挖取。

(2) 从煤流中采样 根据式 (1-2) 计算出采样时间间隔。在煤流下落点，根据煤的流量和传送带宽度，以一次或分多次用接斗横截煤流的全断面采取一个份样。

(3) 从运输工具中采样

① 从火车车皮中采样 份样数目和份样质量分别按表 1-2~表 1-4 中规定确定。对于原煤和筛选煤不论车皮容量大小，每车至少采取 3 个份样，按 3 点法布点；对于精煤、其他洗煤和粒度大于 100mm 的块煤，按 5 点循环方式，每车至少取 1 个份样。

在矿山采样时，应在装车后立即采取。在采样点位置挖开表面 0.4m 的表层后，采取一定数量的样品，采样前应将滚落在坑底的煤块清除干净。

② 汽车中采样 无论原煤、筛选煤、精煤、其他洗煤或粒度大于 100mm 的煤块，均沿车厢对角线方向，按 3 点（首尾两点各距车角 0.5m）循环方式采取份样。当 1 辆车上需要采取 1 个以上份样时，与火车顶部的采样方法相同，将份样分布在对角线或整个车厢表面。

③ 船舶采样 直接在船上采样，一般以一舱煤为一个采样单元，也可将一舱煤分成多个采样单元。将船舱分成 2~3 层，每 3~4m 为一层，将份样均匀分布在各层表面上，在装货或卸货时采取。

3. 试样的保存

煤样采取后，应装入密封容器或袋中，立即送至制样室。同时应注明煤样质量、煤种、采样地点和采样时间，还应登记车号和煤的发运数量。

三、液体样品的采集

液态样品具有流动性，组成比较均匀，易采得均匀样品。液体产品一般是在容器中贮存

和运输的，所以采样前应根据容器情况和物料的种类来选择采样工具和确定采样方法。

(一) 采样工具

常见的液体采样工具有采样勺和采样杯、采样管、采样瓶和采样罐。

1. 采样勺

采样勺由不与被采取物料发生化学作用的金属或塑料制成，分为表面样品采样勺、混合样品采样勺和采样杯。表面样品采样勺边沿成锯齿形，齿高10mm，齿底角 60° ，大小视样品量及能否进入容器而定，如图1-8(a)所示。混合样品采样勺和采样杯用于物料混匀后的随机采样，如图1-8(b)和图1-8(c)所示。

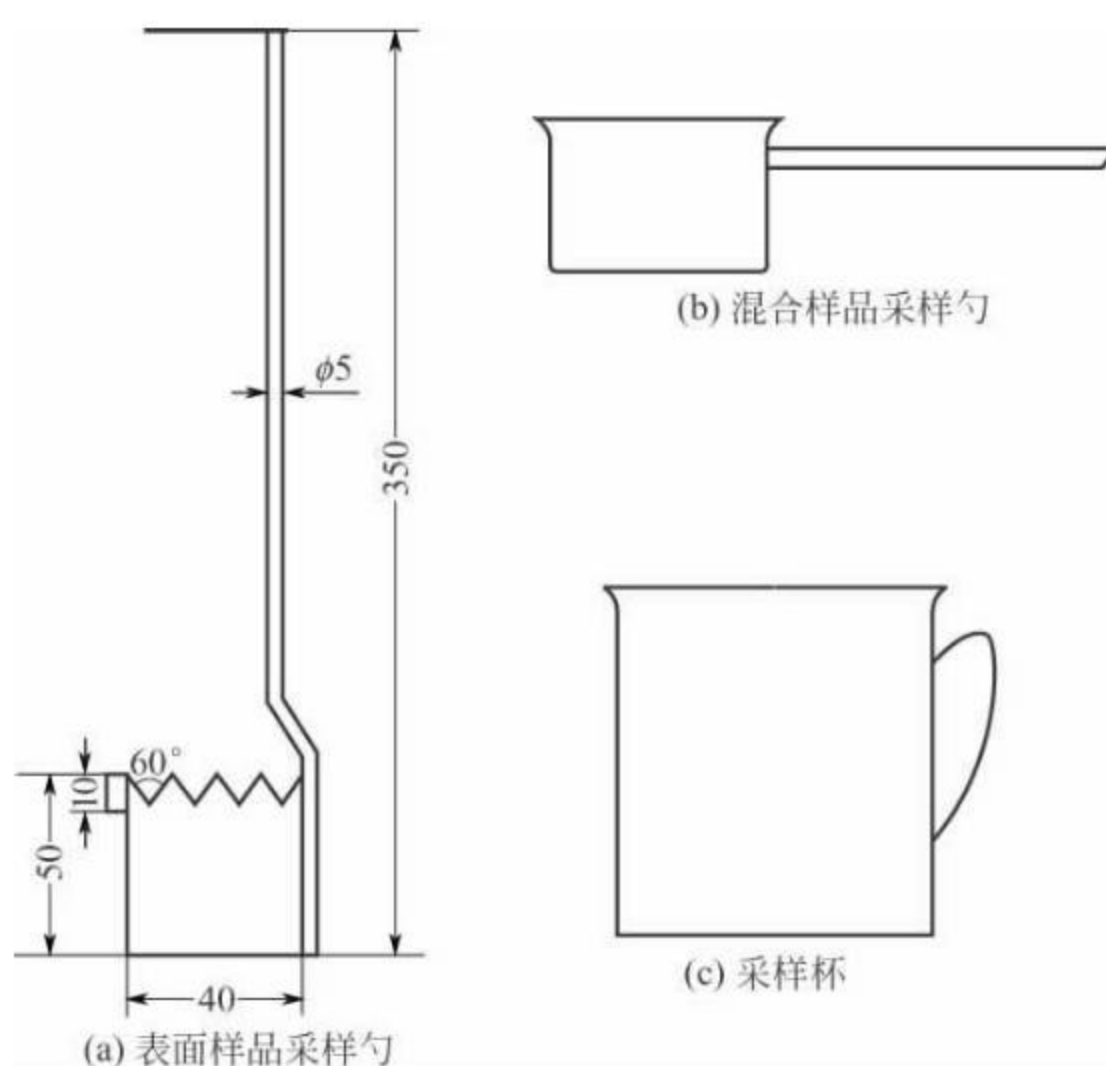


图 1-8 采样勺和采样杯 (单位: mm)

2. 采样管

采样管是一个由玻璃、金属或塑料制成的管子，能插入到桶、罐、槽车中所需要的液面上。它也可以用于从一个选择的液面上采取点样或采取底部样，以检查存在的污染物，或者当其设计和处置适宜并插入缓慢时，也可以用于从液体的纵向截面采取代表性的样品。

对于大多数桶装物料用管长以750mm为宜，对其他容器可增长或缩短。管上端的口径收缩到拇指能按紧，一般为6mm；下端的口径视被采物料黏度而定，黏度近似于丙酮和水的物料取口径为3mm，黏度较小的取口径为1.5mm，较大的取口径为5mm，如图1-9(a)和图1-9(b)所示。对于桶装黏度较大的液体和黏稠液、多相液，也可采用不锈钢制双套筒采样管，如图1-9(c)所示。

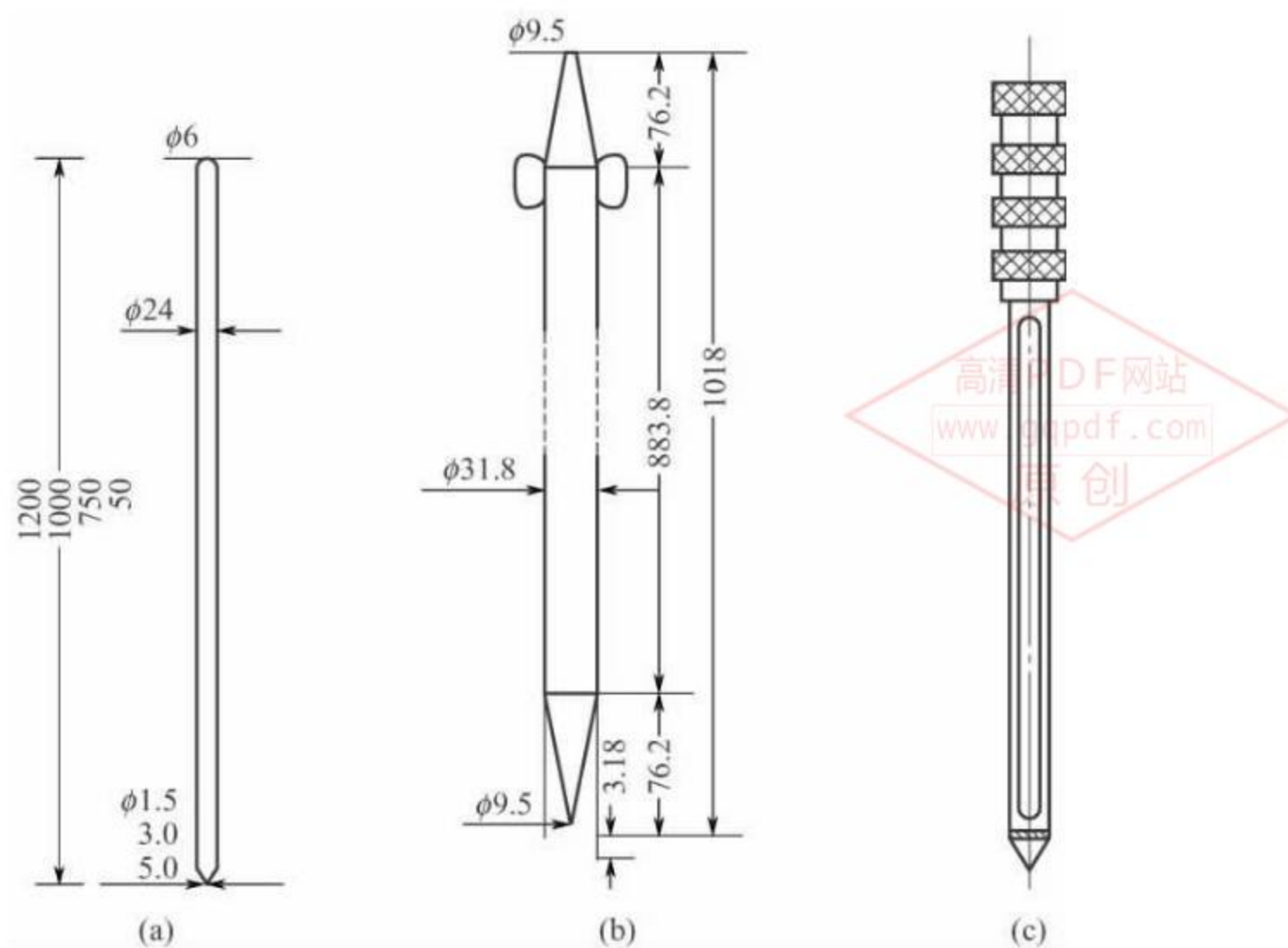


图 1-9 采样管 (单位: mm)

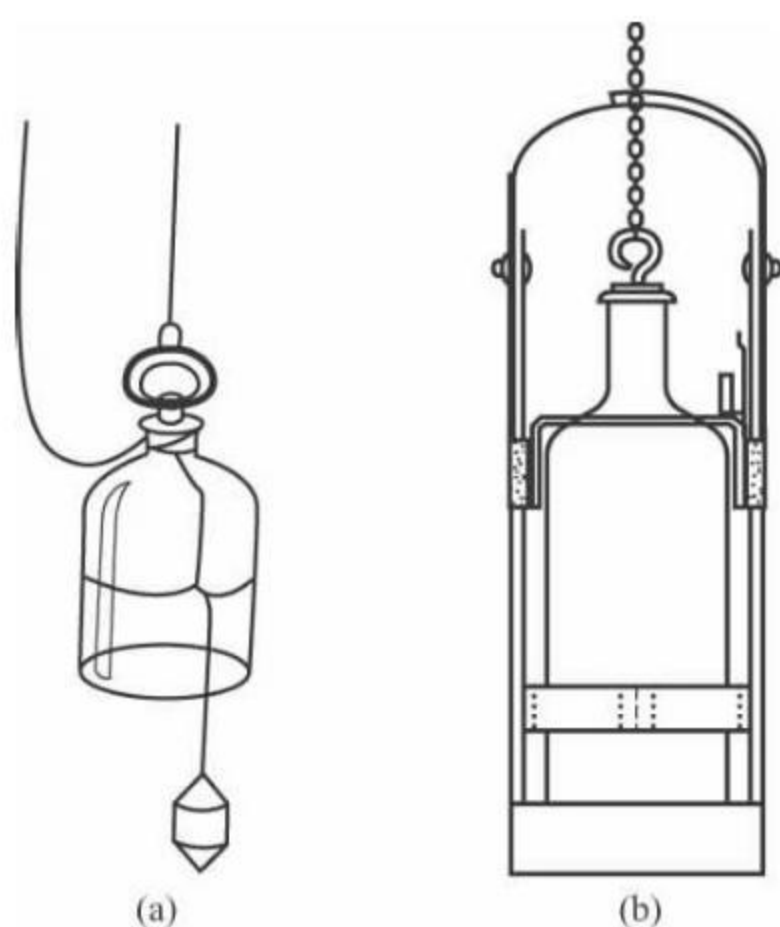


图 1-10 采样瓶

3. 采样瓶

玻璃采样瓶一般为 500mL 具塞玻璃瓶，套上加重铅锤，如图 1-10(a) 所示。有时把具塞金属瓶或具塞玻璃瓶放入加重金属笼罐中固定而成，如图 1-10(b) 所示。

(二) 采样方法

1. 从小贮存容器中采样

对于容量小于 25mL 的小瓶装产品，采样时将各瓶摇匀后分别倒出等量液体，混合均匀作为样品。对于小瓶装产品 (25~500mL) 按采样方案随机采得若干瓶产品，各瓶摇匀后分别倒出等量液体混合均匀作为样品。对于大瓶装产品 (1~10L) 或小桶装产品 (约 20L)，采样时经人工搅拌或摇匀后，用适当的采样管采取混合样品。对于大桶装产品 (约 200L)，可

可以在静止情况下用开口采样管采全液位样品或采部位样品后混合成混合样品；也可以在滚动或搅拌均匀后，用采样管采得混合样品。

2. 从大贮存容器中采样

(1) 立式圆形贮罐采样 立式圆形贮罐主要用于暂时贮存原料、成品等液体物料。采样时可以从固定采样口采样，也可以从顶部进口采样。当贮罐装满物料时，从贮罐侧壁安装的上、中、下采样口阀门分别采得部位样品。由于截面一样，所以按等体积混合三个部位样品成为平均样品。如罐内液面高度达不到上部或中部采样口时，建议按下列方法采得样品。

① 如果上部采样口比中部采样口更接近液面，则从中部采样口采 2/3 样品，而从下部采样口采 1/3 样品。

② 如果中部采样口比上部采样口更接近液面，从中部采样口采 1/2 样品，从下部采样口采 1/2 样品。

③ 如果液面低于中部采样口，则从下部采样口采全部样品。

当贮罐没有安装上、中、下采样管时，也可以从顶部进口采样。采样时，把采样瓶从顶部进口放入，降到所需位置，分别采上、中、下部位样品，等体积混合成平均样品。

(2) 卧式圆柱形贮罐采样 在卧式贮罐一端安装上、中、下采样管，外口配阀门。采样管伸进罐内一定深度，管壁上有直径为 2~3mm 的均匀小孔。当贮罐装满物料时，从各采样口采上、中、下部位样品并按一定比例混合成平均样品。若贮罐没有安装上、中、下采样管时，可根据液体深度用采样瓶等从顶部进口放入，在表 1-5 中规定的采样液面位置采取上、中、下部位样品，按表 1-5 所列比例混合成为平均样品。

(3) 槽车采样 槽车是汽车、火车经常使用的用于进行液体物料运输的容器。采样时，用采样瓶或金属采样管从顶部进口放入槽车内，放到所需位置采上、中、下部位样品，然后按一定比例混合成平均样品。由于槽车罐是卧式圆柱形或椭圆形的，所以采样位置和混合比例可以按表 1-5 进行，也可采全液位样品。若在顶部无法采样。而且物料又较为均匀时，也可在槽车的排料口采样。

(4) 船舱采样 把采样瓶放入船舱内降到所需位置采上、中、下部位样品，以等体积混合成平均样品。对装载相同产品的整船货物采样时，可把每个舱采得的样品混匀成平均样品。当舱内物料比较均匀时，可采一个混合样或全液位样品作为该舱的代表性样品。

表 1-5 卧式圆柱形贮罐采样部位和比例/%

液体深度(直径百分比)	采样液位(离底直径百分比)			混合样品时相应的比例		
	上	中	下	上	中	下
100	80	50	20	3	4	3
90	75	50	20	3	4	3
80	70	50	20	2	5	3
70	—	50	20	—	6	4
60	—	50	20	—	5	5
50	—	40	20	—	4	6
40	—	—	20	—	—	10
30	—	—	15	—	—	10
20	—	—	10	—	—	10
10	—	—	5	—	—	10

3. 从输送管道采样

在管道出口端放置一个样品容器，容器上放置漏斗以防外溢。采样时间间隔和流速成反比，混合体积和流速成正比。

若管道直径较大，可在管内装一个合适的采样探头。探头的安装应尽量减少分层效应和被采液体中较重组分下沉。

若管线内流速变化大，难以用人工调整探头流速接近管内线速度时，可采用自动管线采样器采样。

四、气体样品的采集

1. 常压气体物料的采样

压力与大气压相等或接近的气体都称为常压气体。对于这类气体物料，可用如图 1-11 所示的采样装置进行采样。图中瓶 1 为气样瓶，放置在高位，瓶 2 为封闭瓶，放置在低位。封闭瓶内装有与被采气体不发生反应的液体，称为封闭液。两瓶用橡胶管连接，橡胶管中间夹上一个止水夹。瓶 1 的胶塞上装上带有活塞开关的玻璃管和连接气体物料出口的橡胶管。具体采样操作如下。

① 先将瓶 2 提高，打开止水夹 5 和瓶 1 上的活塞，让瓶 2 的封闭液流入瓶 1，并将瓶 1 充满，此时瓶 1 中的空气全部被排出。

② 夹紧止水夹 5，关闭旋塞 4，然后将橡胶管 3 与气体物料管相接。注意：在接橡胶管之前，将滞留在排气口的气体物料排走，并继续排放 1~2min。

③ 将瓶 2 放在低位处，然后打开止水夹 5 和旋塞 4，气体物料即可进入瓶 1 中。待气体物料进入瓶 1 至所需量时，关闭旋塞，夹紧止水夹，即完成气体样品的采集。

2. 正压气体物料的采样

气体压力远远高于大气压的气体称为正压气体。正压气体的采样较为简单，一般采用球胆、气袋和采样管等。

对于一些特殊的气体要使用特制的采样容器进行采样，如卡式气罐、液氯钢瓶、金属杜瓦瓶等。

卡式气罐如图 1-12 所示，由金属材料制成，瓶口配有气密阀门，容积约为 500mL，与适当的采样导管和接口相连接，可用于

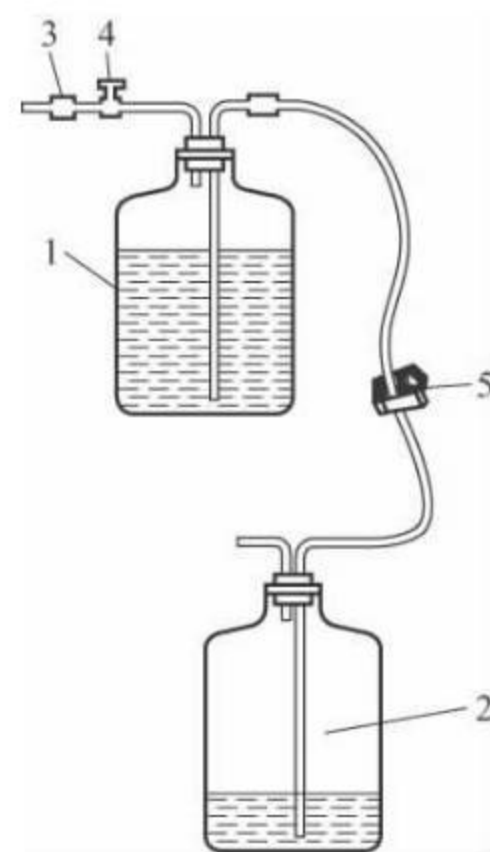


图 1-11 气体采样瓶

1—气样瓶；2—封闭瓶；
3—橡胶管；4—旋塞；
5—止水夹

高压气体和液化气体的采样和样品贮存。

液氯钢瓶如图 1-13 所示，由适宜的钢材制成，容积可为 0.5~10L，带有一长一短双内管连通双阀门的瓶头，在瓶头上对应于长管和短管的各阀门上应作好标志。经检验符合规定压力的水压试验和规定压力的气密性试验后方准使用，可用于有毒化工液化气体产品如液氯等的采样。

金属杜瓦瓶如图 1-14 所示，由金属材料制成，隔热良好，用于从贮罐中采取低温液化气体（如液氮、液氧和液氨等）的液体样品。

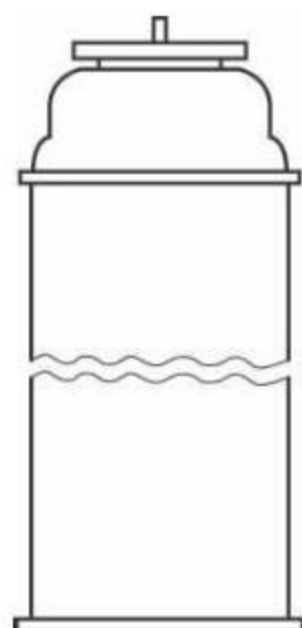


图 1-12 卡式气罐

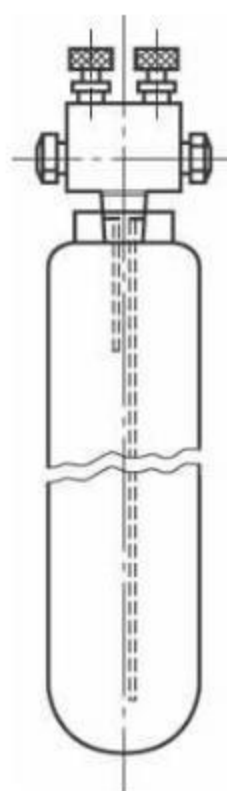


图 1-13 液氯钢瓶

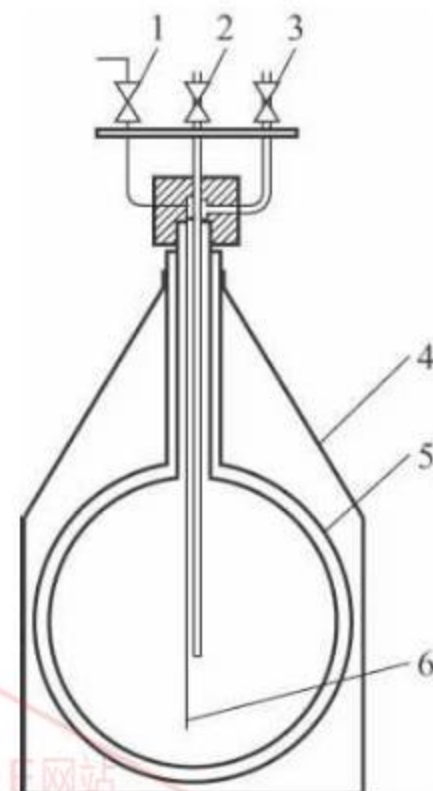


图 1-14 金属杜瓦瓶

1—排出阀；2—注入阀；3—排气阀
4—金属箱；5—杜瓦瓶；6—毛细管

3. 负压气体物料的采样

气体压力远远低于大气压的气体称为负压气体，又分为低负压气体和超低负压气体。对于低负压气体物料，可用抽气泵减压法采样。常见的有流水真空泵采样装置（如图 1-15 所示）和机械真空泵采样装置（如图 1-16 所示）。

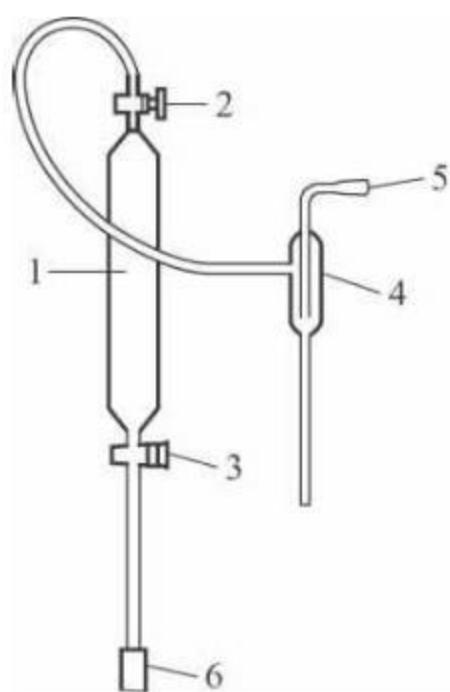


图 1-15 流水真空泵采样装置

1—气样管；2、3—旋塞；4—流水
真空泵；5、6—橡胶管

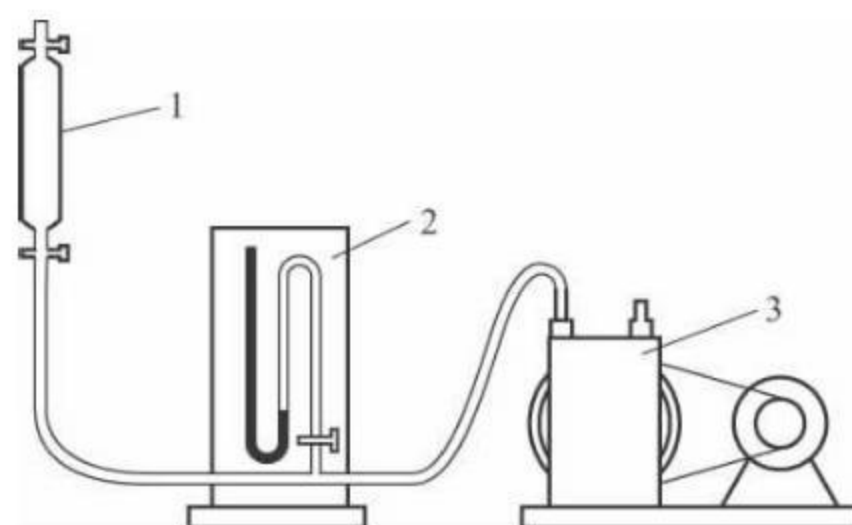


图 1-16 机械真空泵采样装置

1—气样管；2—压力计；3—真空泵

当气体负压过高时，应采用抽真空容器采样，如图 1-17 所示。抽空容器一般是容积为 0.5~3L 的厚壁优质玻璃瓶或管，瓶（管）上有旋塞。采样前将其抽至内压降至 8~13kPa

以下，关闭瓶（管）上的旋塞，然后称量，用橡胶管将集气瓶与采样装置连接，开启集气瓶上的旋塞，气体物料即进入集气瓶。

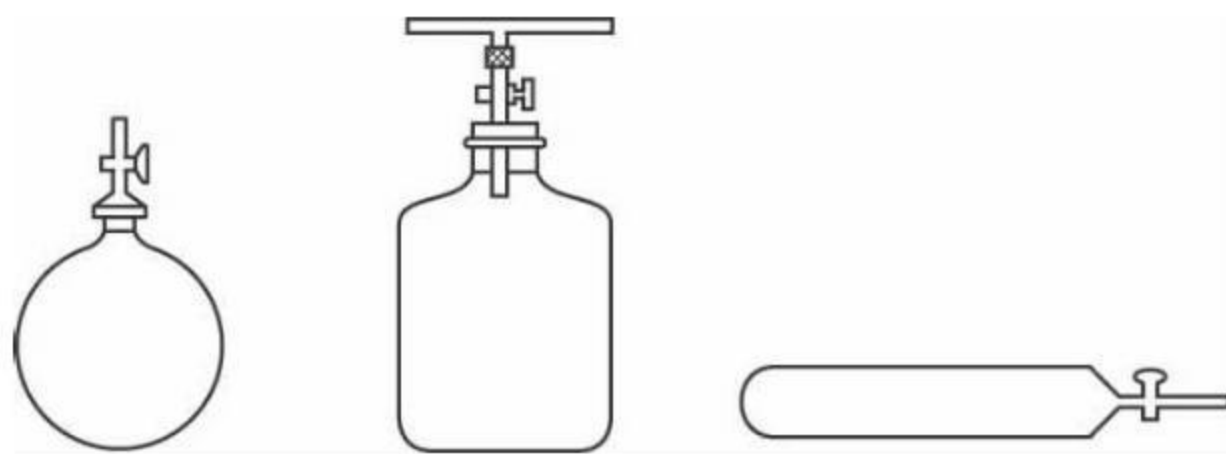


图 1-17 负压采样的抽空容器

第二节 试样的制备

原始平均试样一般不能直接用于分析，必须经过制备处理，才能成为供分析测试用的试样。对于液态和气态物料，由于易于混合均匀，而且采样量较少，经充分混合后，即可取一定的量进行分析测试；对于固体物料的平均试样，除粉末状和均匀细颗粒的原料或产品外，往往都是不均匀的，不能直接用于分析测试。一般要经过制备才能成为分析试样。

一、制样的基本程序

试样制备的流程一般经过破碎、过筛、混匀和缩分四个程序。

1. 破碎

通过机械或人工方法将大块的物料分散成一定细度物料的过程，称为破碎。常用的破碎工具有颚式破碎机、锥式轧碎机、锤击式粉碎机、圆盘粉碎机、铁碾槽、球磨机等。有的样品不适宜用钢铁材质的粉碎机械破碎，只能由人工用锤子逐级敲碎。

2. 过筛

粉碎后的物料需经过筛分。在筛分之前，要将物料干燥，以免过筛时黏结或将筛孔堵塞。常用的筛子为标准筛，其材质一般为铜网或不锈钢网。筛分有人工操作和机械振动两种方式。

筛的规格通常用“目”表示。筛网的目数是指 25.4mm (1in) 长度内的筛孔数目。筛号越大，筛子的孔径就越小，如 100 目筛的孔径是 0.152mm，而 200 目筛的孔径是 0.065mm。

3. 混匀

混匀的方法有人工混匀和机械混匀两种。

人工混匀法是将原始平均试样或经破碎后的物料置于木质或金属材质、混凝土质的板上，用堆锥法进行混匀。具体的操作方法是：用铁铲将物料堆积成圆锥，然后将已堆好的物料，用铁铲从堆底开始一铲一铲地将物料铲起，在距圆锥一定距离的地方再堆成圆锥，这样反复操作 3 次，即可认为混合均匀。操作时，每一铲的物料必须从锥堆顶自然洒落，以保证混匀。

机械混匀法是将欲混匀的物料倒入机械混匀（搅拌）器中，启动机器，经一段时间运作，即可将物料混匀。

另外，经缩分、过筛后的小量试样，也可采用一张四方的油光纸或塑料、橡胶布等，反复对角线掀角，使试样翻动数次，将试样混合均匀。

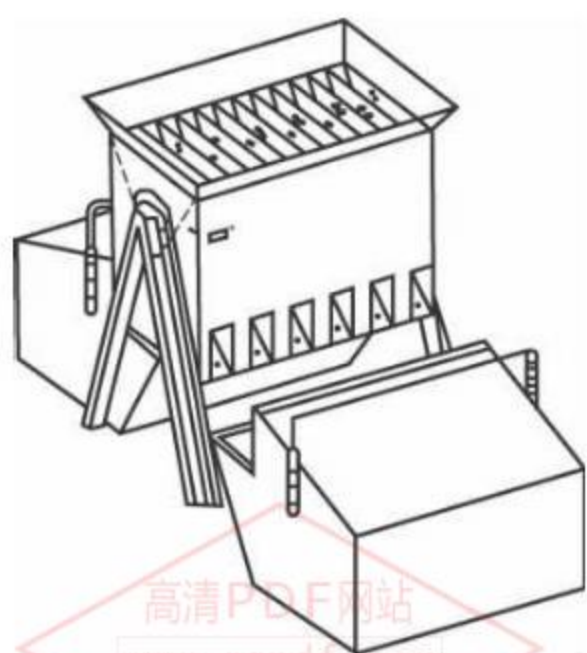


图 1-18 格槽式分样器

4. 缩分

常用的缩分法有分样器缩分法、四分法和棋盘缩分法。

(1) 分样器缩分法 图 1-18 所示为格槽式分样器。分样操作时，用铲子将待缩分的物料缓缓倾入分样器中，进入分样器的物料顺着分样器的两侧流出，被平均分成两份。将一份弃去（或保存备查），另一份则继续进行再破碎、混匀、缩分，直至所需的试样量。用分样器对物料进行缩分，具有简便、快速、减少劳动强度等特点。

(2) 四分法 将物料堆成圆锥，用平板在圆锥体状物料的顶部垂直下压，使圆锥体成为圆台体。然后将圆台体物料平均分成 4 份，取其中对角线作为一份物料，另一份弃去或保存备查。重复操作，直至取用的物料量符合要求，操作过程如图 1-19 所示。

(3) 棋盘缩分法 将混匀的样品铺成正方形的均匀薄层，然后将其划分成若干个小正方形，用小铲子将一定间隔内的小正方形样品全部取出，放在一起混合均匀，如图 1-20 所示。其余部分弃去或保存备查。

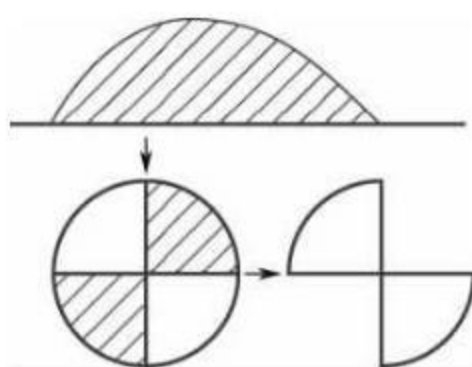


图 1-19 四分法示意图

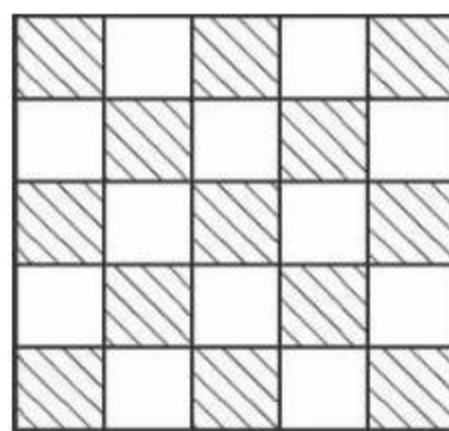


图 1-20 棋盘法示意图

二、样品的保存

应将样品保存在对样品呈惰性的包装材质中（如塑料瓶、玻璃瓶等），贴上标签，写明物料的名称、来源、编号、数量、包装情况、存放环境、采样部位、所采样品数和样品量、采样日期、采样人等，详见表 1-6。

样品保存时间一般为六个月，根据实际需要和物料的特性，可以适当延长和缩短。

表 1-6 采样记录标签

样品登记号		样品名称	
采样地点		采样数量	
采样时间		采样部位	
采样日期		包装情况	
采样人		接收人	

第三节 试样的分解

分解试样的目的是将固体试样处理成溶液，或将组成复杂的试样处理成简单、便于分离和测定的形式。在分解试样的过程中要求试样分解必须完全，防止待测组分损失，不能引入与被测成分相同的物质。另外还要求选择的试样分解方法应与组分的测定方法相适应。

常见的分解方法可以分为湿法分解法和干法分解法。

一、湿法分解法

湿法分解法是将试样与溶剂相互作用，使待测组分转变为可供分析测定的离子或分子的溶液。湿法分解所使用的溶剂主要有水、有机溶剂、酸、碱等，其中应用最广泛的是酸。常用的酸有盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、氢氟酸、高氯酸等。几种常见的酸可以用来分解的样品见表 1-7。

表 1-7 几种常见酸的适用范围

酸的种类	适用范围
盐酸	(1) 铁、铝、镁、锰、锌、锡、钛、铬、稀土等金属及合金 (2) 大多数的碳酸盐、氧化物、氢氧化物、磷酸盐、硼酸盐、硫化物等化合物 (3) 软锰矿、褐铁矿、硅酸盐矿 (4) 水泥
硝酸	(1) 铁、铜、镍、钼等金属及合金 (2) 碳酸盐、磷酸盐、硫化物、氧化物等化合物
硫酸	(1) 稀硫酸不具备氧化性，可以溶解氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫化物及砷化物矿石等 (2) 热浓硫酸具有很强的氧化性和脱水性，可以分解锑、氧化砷、锡、铅的合金以及冶金工业的产品 (3) 几乎所有的有机物都能被热浓硫酸氧化
磷酸	(1) 合金钢 (2) 铬矿、氧化铁矿和炉渣等一些难溶矿样
氢氟酸	(1) 难分解的硅酸盐 (2) 与硝酸、高氯酸、磷酸或硫酸混合使用，可以分解硅酸盐、磷矿石、银矿石、石英、富铝矿石、铌矿石等
高氯酸	(1) 硫化物、氟化物、氧化物、碳酸盐等 (2) 铀、钍、稀土的磷酸盐等矿物

在实际工作中，常常将两种或两种以上的酸按比例混合使用。表 1-8 列出了混合酸分解试样的示例。

表 1-8 混合酸分解试样示例

样品及质量	混合酸及比例
钢, 0.5g	2.5mL 浓 HNO ₃ + 5mL 浓 HCl + 3mL H ₂ O
铜合金, 0.25g	2.5mL 浓 HNO ₃ + 2.5mL 浓 HCl + 5mL H ₂ O
黄铁矿, 0.5g	10~20mL 混合酸(浓 HNO ₃ : 浓 HCl = 3 : 1)
钼钢, 1g	30mL 王水 + 6mL HF(40%)

二、干法分解法

干法分解法是将不能完全被溶剂所分解的样品，将其与熔剂混匀，在高温下使其转变为易被水或酸溶解的物质。然后用水或酸浸取，使样品中待测组分转变为可供分析测定的离子或分子的溶液。

干法分解法分为熔融和烧结两种。烧结法是指在低于熔点的温度下使试样与固体试剂发生反应，又称半熔法。其分解程度取决于试样的细度和熔剂与试样混匀程度，一般要求有较长的时间和过量的熔剂。此法同时可达到分离目的。

熔融法使用的熔剂按酸碱性可分为酸性熔剂和碱性熔剂。常见的酸性熔剂有氟化氢钾、

焦硫酸钾(钠)、硫酸氢钾(钠)、强酸的铵盐等。碱性熔剂主要有碱金属碳酸盐、苛性碱、碱金属过氧化物等。常用熔剂性质、用量及应用见表 1-9。

表 1-9 常用熔剂性质、用量及应用

熔剂	用量	温度/℃	适用坩埚	应用
无水碳酸钠	6~8 倍	950~1000	铂、铁、镍、刚玉	用于分解硅酸盐岩石、不溶性矿渣、黏土、耐火材料、不溶于酸的残渣硫酸盐等
碳酸氢钠	12~14 倍	900~950		
1 份无水碳酸钠+1 份无水碳酸钾	6~8 倍	900~950		
6 份无水碳酸钠+0.5 份硝酸钾	8~10 倍	750~800	铂、铁、镍、刚玉	用于测定矿石中的全硫、砷、铬、钒等
3 份无水碳酸钠+2 份硼酸钠	10~12 倍	500~850	铂、瓷、刚玉、石英	用于分解铬铁矿、钛铁矿
2 份无水碳酸钠+1 份氧化镁	10~14 倍	750~800	铂、铁、镍、瓷、刚玉、石英	用来分解铁合金、铬铁矿(测定铬、锰)
1 份无水碳酸钠+2 份氧化镁	4~10 倍	750~850	铂、铁、镍、瓷、刚玉、石英	用来分解铁合金,测定煤中的硫
2 份无水碳酸钠+1 份氧化锌	8~10 倍	750~800	瓷、刚玉、石英	用来测定矿石中的硫
4 份碳酸钾钠+1 份酒石酸钾	8~10 倍	850~900	铂、瓷、刚玉	用来分离铬(Cr)与钒(V ₂ O ₅)
过氧化钠	6~8 倍	600~700	铁、镍、刚玉	用于测定矿石和铁合金中的硫、铬、钒、锰、硅、磷、钨、钼、钽、铀、稀土等试样分解
5 份过氧化钠+1 份无水碳酸钠	6~8 倍	650~700	铁、镍、银、刚玉	
4 份过氧化钠+2 份无水碳酸钠	6~8 倍	650~700	铁、镍、银、刚玉	
氢氧化钾(钠)	8~10 倍	450~600	铁、镍、银	用来分解硅酸盐等矿物
6 份氢氧化钾(钠)+0.5 份硝酸钾(钠)	4~6 倍	600~700	铁、镍、银	用来代替过氧化钠
4 份碳酸钠+3 份硫	8~10 倍	850~900	瓷、刚玉、石英	用来分解有色金属矿石焙烧后的产品
硫酸氢钾	12~14 倍	500~700	铂、瓷、石英	熔融钛、铝、铁、铜的氧化物,分解硅酸盐测定二氧化硅,分解钨矿石分离钨和硅
焦硫酸钾	8~12 倍	500~700	铂、瓷、石英	
1 份氟化氢钾+1 份焦硫酸钾	8~12 倍	600~800	铂	分解锆矿石
氧化硼	5~8 倍	600~800	铂	分解硅酸盐测定碱金属
硫代硫酸钠	8~10 倍		瓷、刚玉、石英	用来分解有色金属矿石焙烧后的产品
混合铵盐	12~20 倍		瓷、刚玉、石英	用来分解硫化物、硅酸盐、碳酸盐、氧化物、磷酸盐等矿物

三、其他分解法

1. 增压溶解法

对于在常压下难溶的物质,采用密闭容器,用酸或混合酸加热分解试样,由于蒸气压增高,酸的沸点也提高,从而使酸溶解的效率提高。例如用 HF-HClO₄ 在加压下可分解刚玉(Al₂O₃)、钛铁矿(FeTiO₃)、铬铁矿(FeCr₂O₄)、铌钽铁矿[FeMn(Nb,Ta)₂O₅]等。

目前普遍采用的加压装置是类似一种微型高压锅的双层罐状容器,内层用铂或聚四氟乙

烯制成，外层用不锈钢制成（如图 1-21 所示）。聚四氟乙烯内衬适宜于 250℃ 使用，若要更高的温度必须使用铂内衬。

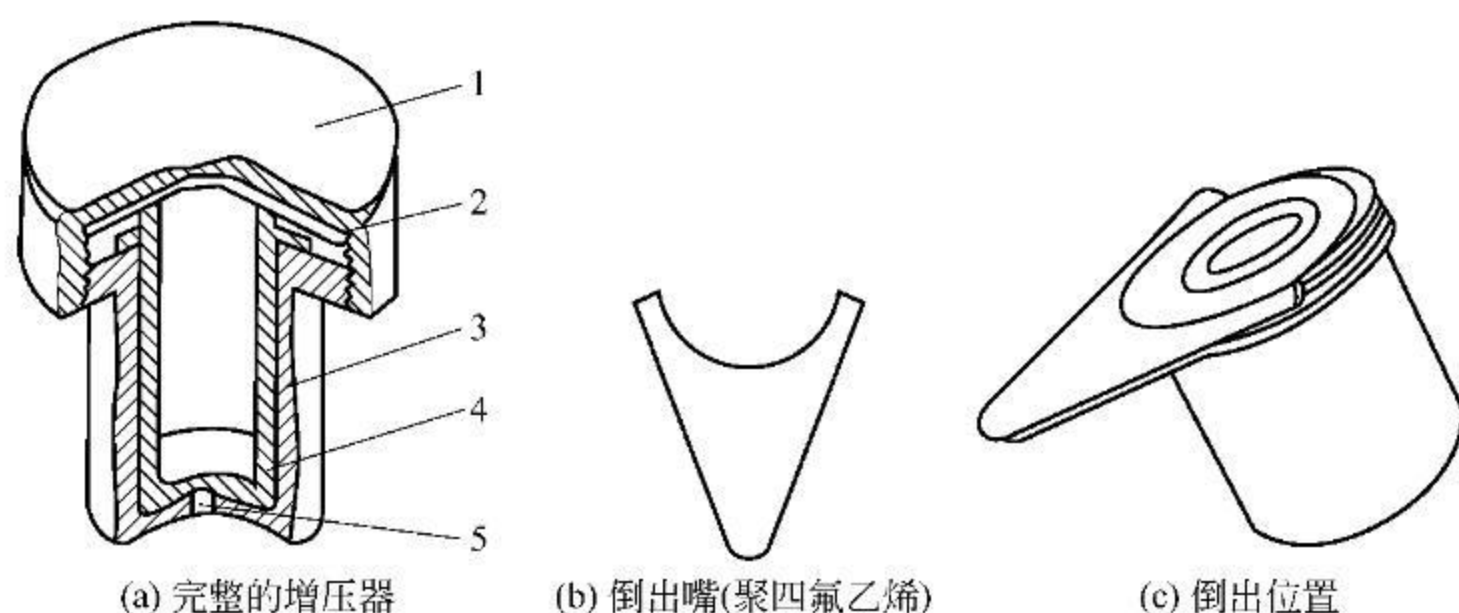


图 1-21 聚四氟乙烯内衬增压溶解装置

1—盖子；2—密封垫板；3—钢外壳；4—聚四氟乙烯内衬；5—气孔

2. 电解溶解法

可通过外加电源使阳极氧化的方法，溶解金属。把用作电解池阳极的一块金属放在适宜电解液中，通过外加电流，可使其溶解。用铂或石墨作阴极，如果电解过程的电流效率为 100%，可用库仑法测定金属溶解量。电解溶解法是分离提取和富集某些元素的有效方法。

3. 微波溶解法

利用微波的能量溶解试样是近年来发展起来的新技术，它是将微波快速加热与密封溶样的优点结合起来，与烧杯加热或常规的密封溶样相比，有快速、易控制、洁净、节能和易自动化等优点，已广泛用于地质、冶金、环境、生物以及各种无机和有机工业物料分析。

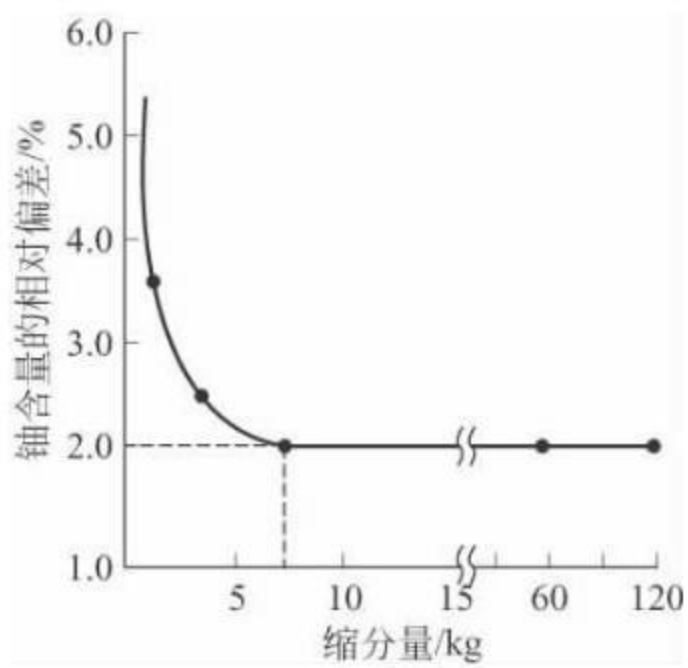
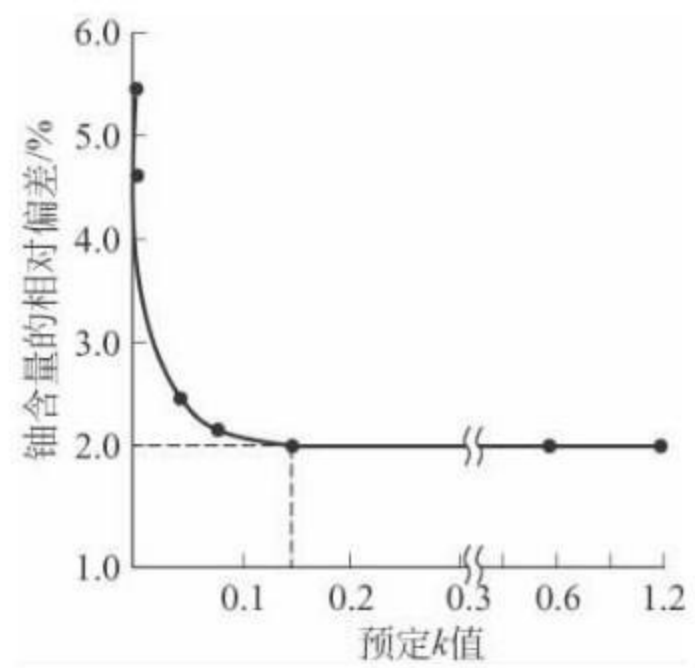
微波溶样的装置由专用微波炉和密封溶样罐组成。反应罐由聚四氟乙烯、聚碳酸酯等材料制成，它们可透过微波而本身不被加热，能抗化学腐蚀，可承受一定的压力。由于金属对微波反射，溶解时不能使用金属容器。

4. 超声波振荡溶解法

对于难溶盐的熔块进行溶解时，使用超声波振荡可加速试样溶解，一般适宜在室温下溶解样品。溶解样品时，把盛有样品和溶剂的烧杯置于超声换能器内，把超声波变幅杆插入烧杯中，根据需要调节功率、频率，使之产生振荡，在使试样粉碎变小的同时，还可使被溶解的组分离开样品颗粒的表面扩散到溶液中，降低浓度梯度，从而加速试样溶解。

习 题

1. 某矿石样品的最大粒径为 20mm， k 值为 0.08，利用理查-切乔特公式计算应采取的最小样品质量。（理查-切乔特公式： $m_Q \geq kd^2$ ）
2. 原始样品质量为 16kg，若该样品的 k 值为 0.5，当破碎至颗粒直径为 4mm 时，最低可靠质量是多少？样品是否可以缩分？若可以缩分，可缩分几次？（ $\alpha=2$ ）
3. 有铀矿石 480kg，破碎至 $d \leq 10\text{mm}$ ，混匀。将此样品连续缩分 8 次，得到 8 组质量分别为 240kg、120kg、60kg、30kg、15kg、7.5kg、3.75kg、1.375kg 的样品。然后将每组样品等分成 5~8 份，用相同的分析方法测定每组样品中的铀的含量，并计算出每组分析结果的相对平均偏差。以分析结果的相对平均偏差对缩分量作图，如图 1-22 所示。试根据理查-切乔特公式确定该铀矿石的特性系数 k 值。
4. 有铀矿石 480kg，破碎至 $d \leq 10\text{mm}$ ，混匀。假定 k 值为 1.2、0.6、0.3、0.15、0.075、0.0325、0.0163，将这 7 个 k 值代入理查-切乔特公式，得到 7 组不同质量的试样。然后将每组样品等分成 5~8 份，

图 1-22 连续缩分法求 k 值图 1-23 预定 k 值法确定 k 值

用相同的分析方法测定每组样品中的铀的含量，并计算出每组分析结果的相对平均偏差。以分析结果的相对平均偏差对预定 k 值作图，如图 1-23 所示。试确定该铀矿石的特性系数 k 值。

5. 用火车运输的 1000t 灰分大于 20% 的原煤，最大粒度为 40mm，试设计合理的采样方案。
6. 有一堆散装物料约 60t，用传送带输送到船上，传送带输送能力 20t/h，则最大采样间隔时间应为多少？
7. 归纳总结常用熔剂的如下内容：(1) 熔剂名称；(2) 熔剂性质；(3) 分解试样时的用量；(4) 适用的坩埚；(5) 分解试样的温度。



第二章 煤质分析

第一节 概述

一、煤的组成和分类

煤是由一定地质年代生长的繁茂植物在适宜的地质环境下,经过漫长岁月的天然煤化作用而形成的生物岩,是一种组成、结构非常复杂而且极不均匀的包括许多有机和无机化合物的混合物。根据成煤植物的不同,可将煤分为两大类,即腐殖煤和腐泥煤。由高等植物形成的煤称为腐殖煤,它又可分为陆殖煤和残殖煤,通常讲的煤就是指腐殖煤中的陆殖煤。陆殖煤分为泥炭、褐煤、烟煤和无烟煤四类。煤炭产品主要有原煤、精煤、商品煤等。它们主要作为固体燃料,也可作为冶金、化学工业的重要原料。

煤是由有机质、矿物质和水组成的。有机质和部分矿物质是可燃的,水和大部分矿物质是不可燃的。

煤中的有机质主要由碳、氢、氧、氮、硫等元素组成,其中碳和氢占有机质的95%以上。煤燃烧时,主要是有机质中的碳、氢与氧的化合并放热。硫在燃烧时也放热,但燃烧产生的二氧化硫气体,不但腐蚀设备而且污染环境。

矿物质主要是碱金属、碱土金属、铁、铝等的碳酸盐、硅酸盐、硫酸盐、磷酸盐及硫化物。除硫化物外,矿物质不能燃烧,但随着煤的燃烧过程,变为灰分。正是由于矿物质的存在使煤的可燃部分比例相应减少,影响煤的发热量。

煤中的水分,主要存在于煤的孔隙结构中。水分的存在会影响燃烧稳定性和热传导,本身不能燃烧放热,还要吸收热量气化为水蒸气。

煤在隔绝空气的条件下,加热干馏,水及部分有机物裂解生成的气态产物挥发逸出,不挥发部分即为焦炭。焦炭的组成和煤相似,只是挥发分的含量较低。

二、煤的分析项目

煤的分析项目很多,一般可分为工业分析、元素分析、物理性质测定、工艺性质测定和煤灰成分分析等。工业上最重要和最常见的分析项目是煤的工业分析和元素分析。

1. 工业分析

煤的工业分析 (proximate analysis of coal),又叫煤的技术分析或实用分析。它包括煤的水分 (moisture)、灰分 (ash)、挥发分 (volatile matter) 和固定碳 (fixed carbon) 等指标的测定。煤的水分、灰分、挥发分通常是直接测出的,而固定碳是用差减法计算出来的。有时也将水分、灰分、挥发分和固定碳四个项目的测定称为煤的半工业分析,再加上发热量和全硫的测定称为煤的全工业分析。但现在一般将煤的全硫测定和发热量的测定作为单独的测定项目。

煤的工业分析是了解煤质特性的主要指标,也是评价煤质的基本依据。根据分析结果,可以大致了解煤的经济价值和某些基本性质。根据煤的水分、灰分、挥发分及其焦渣特征等

指标，就可以比较可靠地算出煤的高位发热量和低位发热量，从而初步判断煤的种类和工业用途；根据工业分析数据还可计算出焦化产品的产率等。因此煤的工业分析是煤的生产或使用部门最常见的分析项目。

2. 元素分析

煤的元素分析通常是指煤中碳、氢、氧、氮、硫等项目的分析。元素分析结果是对煤进行科学分类的主要依据之一，在工业上是作为计算发热量、干馏产物的产率和热量平衡的依据。元素分析结果表明了煤的固有成分，更符合煤的客观实际。

煤中的稀散元素很多，但一般是指有提取价值的锗、镓、铀、钒、钼等元素。当煤中的锗、镓等稀散元素含量超过一定值时即有提取价值。

除硫外，煤中还含有一些有害元素，如磷、氯、砷、氟、汞等。可以根据特殊的需要进行检测。

3. 煤的工艺性质

煤的工艺性质包括煤的黏结性和结焦性指数、煤的发热量和燃点、煤的反应性、煤灰熔融性和结渣性等。

(1) 煤的黏结性和结焦性指数 煤的黏结性 (caking property) 是煤粒 ($d < 0.2\text{mm}$) 在隔绝空气受热后能否黏结其本身或惰性物质 (即无黏结力的物质) 成焦块的性质；煤的结焦性 (coking property) 是煤粒隔绝空气受热后能否生成优质焦炭的性质。两者都是炼焦煤的重要特性之一。

(2) 煤的发热量和燃点 煤的发热量是指单位质量的煤完全燃烧时所产生的热量，也称为热值，用 Q 表示，单位是 J/g 。发热量是供热用煤或焦炭的主要质量指标之一。燃煤或焦炭工艺过程的热平衡、煤或焦炭耗量、热效率等的计算，都以发热量为依据。发热量可以直接测定，也可以由工业分析的结果粗略地计算。现行企业中测定煤的发热量不属于煤常规分析项目。

煤的燃点是将煤加热到开始燃烧时的温度，也称着火点、临界温度或发火温度。测定煤的燃点的方法很多，一般是将氧化剂加入或通入煤中，对煤进行加热，使煤发生爆燃或有明显的升温现象，然后求出煤爆燃或急剧升温的临界温度作为煤的燃点。我国测定燃点时采用亚硝酸钠作氧化剂，在燃点测定仪中进行测定。煤的燃点随煤化度增加而增高，风化煤的燃点明显下降。

(3) 煤的反应性

煤的反应性 (reactivity of coal) 又叫反应活性，是指在一定温度条件下，煤与不同的气体介质 (二氧化碳、氧气和水蒸气) 相互作用的反应能力，是煤或焦炭在燃烧、气化和冶金中的重要指标。我国测定煤的反应性的方法是测定高温下煤或焦炭还原二氧化碳的性能，以二氧化碳还原率表示。反应性强的煤，在气化燃烧过程中，反应速率快、效率高。

(4) 煤灰熔融性和结渣性

煤灰熔融性 (ash fusibility) 又称灰熔点，是动力和气化用煤的重要指标。煤灰是由各种矿物质组成的混合物，没有一个固定的熔点，只有一个熔化温度的范围。煤的矿物质成分不同，煤的灰熔点低于任一单个成分的灰熔点。灰熔点的测定方法常用角锥法，将煤灰与糊精混合塑成三角锥体，放在高温炉中加热，根据灰锥形态变化确定变形温度 (deformation temperature, DT)、软化温度 (softening temperature, ST) 和熔化温度 (flow temperature, FT)。一般用 ST 评定煤灰熔融性。

4. 煤的物理性质

煤的物理性质是煤的一定化学组成和分子结构的外部表现。它是由成煤的原始物质及其聚积条件、转化过程、煤化程度、风化和氧化程度等因素所决定的。包括颜色、光泽、密度、硬度、脆度、断口及导电性等。其中，除了密度和导电性需要在实验室测定外，其他项目根据肉眼观察就可以确定。煤的物理性质可以作为初步评价煤质的依据。

5. 煤灰成分分析

煤样在规定的条件下完全燃烧后所得到的残留物，称为灰分。灰分是由二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、氧化钠、氧化钾、氧化锰、三氧化硫、五氧化二磷等成分组成的。其中主要成分是二氧化硅（约 60%）和三氧化二铝（约 12%~20%）。在煤的工业分析中，往往只测定灰分的产率，而不测定灰分的成分。

煤的分析项目很多，这里主要介绍煤的工业分析、煤中全硫的测定及发热量的测定。

第二节 煤的工业分析

一、水分的测定

煤的水分，是煤炭计价中的一个辅助指标。煤的水分直接影响煤的使用、运输和储存。煤的水分增加，煤中有效成分相对减少，且水分在燃烧时变成蒸汽要吸热，因而降低了煤的发热量。煤的水分增加，还增加了无效运输，并给卸车带来了困难。特点是冬季寒冷地区，经常发生冻车，影响卸车，影响生产。因此，水分是煤质评价的基本指标，煤中水分的含量越低越好。

（一）煤中水分的存在形态

根据煤中水分的结合状态可分为游离水和化合水两大类。

1. 游离水

以物理吸附或附着方式与煤结合的水分称为游离水分，又分为外在水分和内在水分两种。

外在水分又称自由水分（free moisture）或表面水分（surface moisture）。它是指附着于煤粒表面的水膜和存在于直径大于 10^{-5} cm 的毛细孔中的水分，用符号 M_f 表示。此类水分是在开采、贮存及洗煤时带入的，覆盖在煤粒表面上，其蒸气压与纯水的蒸气压相同，在空气中（一般规定温度为 20°C ，相对湿度为 65%）风干 1~2 天后，即蒸发而失去，所以这类水分又称为风干水分，即在一定条件下煤样与周围空气湿度达到平衡时所失去的水分。除去外在水分的煤叫风干煤。

内在水分（moisture in the air dried sample）是指吸附或凝聚在煤粒内部直径小于 10^{-5} cm 的毛细孔中的水分，用符号 M_{inh} 表示。由于毛细孔的吸附作用，这部分水的蒸气压低于纯水的蒸气压，故较难蒸发除去，需要在高于水的正常沸点的温度下才能除尽，这种在一定条件下煤样达到空气干燥状态时所保持的水分被称为空气干燥煤样水分，用符号 M_{ad} 表示。除去内在水分的煤叫干燥煤。

煤的外在水分和内在水分的总和称为全水分（total moisture），用符号 M_t 表示。

2. 化合水

以化合的方式同煤中的矿物质结合的水，即通常所说的结晶水。比如存在于石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）中的水。游离水在 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 的温度下经过 1~2h 即可蒸发掉，而结晶水要在 200°C 以上才能解析。

在煤的工业分析中常测定原煤样的全水分和空气干燥煤样水分，一般不测定化合水。

(二) 煤中全水分的测定

国家标准 GB/T 211—1996 中规定了煤中全水分测定的四种方法。其中方法 A 适用于各种煤，方法 B 适用于烟煤和无烟煤，方法 C 适用于烟煤和褐煤，方法 D 适用于外在水分高的烟煤和无烟煤。

1. 方法 A (通氮干燥法)

用预先干燥并称量过的称量瓶迅速称取 10~12g 粒度小于 6mm 的煤样，并平摊在称量瓶中。打开称量瓶盖，放入预先通入干燥氮气并已加热到 105~110℃ 的干燥箱中。烟煤干燥 1.5h，褐煤和无烟煤干燥 2h 后，从干燥箱中取出称量瓶，立即盖上盖。在空气中放置约 5min，然后放入干燥器中，冷却到室温后称量。然后进行检查性干燥，直到连续两次干燥煤样质量的减少量不超过 0.01g 为止。根据煤样的质量损失计算出水分的含量。

$$M_t = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (2-1)$$

式中 M_t ——煤样的全水分；

m ——煤样的质量，g；

m_1 ——煤样干燥后减轻的质量，g。

2. 方法 B (空气干燥法)

用预先干燥并称量过的称量瓶迅速称取粒度小于 6mm 的煤样 10~12g，平摊在称量瓶中。打开称量瓶盖，放入预先鼓风并已加热到 105~110℃ 的干燥箱中。在鼓风条件下，烟煤干燥 2h，无烟煤干燥 3h 后，从干燥箱中取出称量瓶，立即盖上盖。在空气中冷却约 5min，然后放入干燥器中，冷却至室温后称量。计算公式同式 (2-1)。

3. 方法 C (微波干燥法)

微波干燥法是将煤样置于微波炉内，使煤样中水分在微波发生器产生的交变电场作用下，引起摩擦发热，使水分迅速蒸发。

测定时，称取粒度小于 6mm 的煤样 10~12g，置于预先干燥并称量过的称量瓶中，摊平。打开称量瓶盖，放入测定仪旋转盘的规定区内。关上门，接通电源，仪器按预先设定的程序工作，直到工作程序结束。打开门，取出称量瓶，盖上盖，立即放入干燥器中，冷却到室温后称量。计算公式同式 (2-1)。

该方法具有如下的特点：

① 能量转换过程是在被加热物体内部和表面同时进行的。因此，受热均匀，水分蒸发速率快。

② 微波发生器的交变电场越强，被加热介质的极性分子摆动的幅度就越大；频率越高，分子间摩擦和碰撞的次数就越频繁。这两种作用都会加剧受热物质受热。

③ 在同一电场作用下，不同介质的分子极化程度不尽相同，水分子比其他分子易极化，因此，容易受热变成蒸汽放出。

④ 微波干燥法不适合无烟煤和焦炭等导电性较强的试样。

4. 方法 D

(1) 一步法 用已知质量的干燥、清洁的浅盘称取粒度小于 13mm 的煤样 500g，并均匀地摊平，然后将煤样放入预先鼓风并加热到 105~110℃ 的干燥箱中，在不断鼓风的条件下，烟煤干燥 2h，无烟煤干燥 3h。将浅盘取出，趁热称量。然后进行检查性干燥，直到连续两次干燥煤样质量的减少量不超过 0.5g 为止。计算公式同式 (2-1)。

(2) 两步法 准确称量全部粒度小于 13mm 的煤样，平摊在浅盘中，在温度不高于 50℃ 的环境下干燥到质量恒定（连续干燥 1h，质量变化不大于 1%），称量。然后将煤样破碎到粒度小于 6mm，在 105~110℃ 下测定内在水分，然后按式 (2-2) 计算出全水分百分含量。

$$M_t = M_f + \frac{100\% - M_f}{100\%} \times M_{inh} \quad (2-2)$$

式中 M_t ——煤样的全水分；
 M_f ——煤中外在水分；
 M_{inh} ——煤样的内在水分。

(三) 空气干燥煤样水分的测定

空气干燥煤样水分又叫空气干燥基水分，测定方法有三种，其中方法 A 和方法 B 适用于所有煤种；方法 C 仅适用于烟煤和无烟煤。

在仲裁分析中遇到有空气干燥煤样水分进行基的换算时，应用方法 A 测定空气干燥煤样的水分。

1. 方法 A (通氮干燥法)

用预先干燥和称量过的称量瓶称取粒度为 0.2mm 以下的空气干燥煤样 (1.0 ± 0.1)g，精确至 0.0002g，平摊在称量瓶中。打开称量瓶盖，放入预先通入干燥氮气（在称量瓶放入干燥箱前 10min 开始通气，氮气流量以每小时换气 15 次计算）并已加热到 105~110℃ 的干燥箱中。烟煤干燥 1.5h，褐煤和无烟煤干燥 2h。从干燥箱中取出称量瓶，立即加盖，放入干燥器中冷却至室温（约 20min）后称量。然后进行检查性干燥，每次 30min，直到连续两次干燥煤样质量的减少量不超过 0.001g 为止。水分在 2% 以下时，不必进行检查性干燥。

空气干燥煤样的水分按式 (2-3) 计算：

$$M_{ad} = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (2-3)$$

式中 M_{ad} ——空气干燥煤样的水分含量；
 m_1 ——煤样干燥后失去的质量，g；
 m ——煤样的质量，g。

2. 方法 B (甲苯蒸馏法)

称取 25g 粒度为 0.2mm 以下的空气干燥煤样（精确至 0.001g），移入干燥的圆底烧瓶中，加入约 80mL 甲苯。为防止沸溅，可放适量碎玻璃片或小玻璃球。安置好蒸馏装置（如图 2-1 所示）。

与蒸馏烧瓶和冷凝管相连的叫水分测定管，量程 0~10mL，分度值 0.1mL。水分测定管须经过校正（每毫升校正一点），并绘出校正曲线方能使用。

在冷凝管中通入冷却水，加热蒸馏瓶至内容物达到沸腾状态。控制加热温度使在冷凝管口滴下的液滴数约为每秒 2~4 滴。连续加热直到馏出液清澈并在 5min 内不再有细小水泡出现为止。

取下水分测定管，冷却至室温，读数并记下水的体积（mL），并按校正后的体积由回收曲线上查出煤样中水的实际体积（V）。

用微量滴定管准确量取 0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL、6mL、7mL、8mL、9mL、10mL 蒸馏水，分别放入蒸馏烧瓶中。每瓶

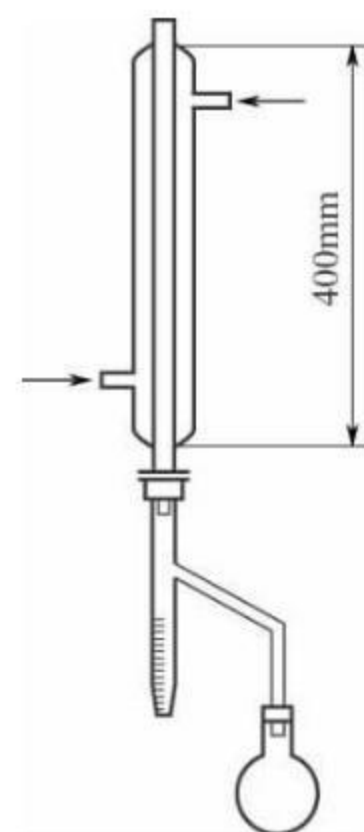


图 2-1 蒸馏装置

各加 80mL 甲苯，然后按上述方法进行蒸馏。根据水的加入量和实际蒸出的体积 (mL) 绘制回收曲线。更换试剂时，需重作回收曲线。

空气干燥煤样的水分按式(2-4) 计算：

$$M_{\text{ad}} = \frac{V\rho}{m} \times 100\% \quad (2-4)$$

式中 M_{ad} ——空气干燥煤样的水分含量；

V ——由回收曲线图上查出的水的体积，mL；

ρ ——水的密度，20℃时取 1.00g/mL；

m ——煤样的质量，g。

3. 方法 C (空气干燥法)

用预先干燥并称量过的称量瓶称取粒度为 0.2mm 以下的空气干燥煤样 (1.0 ± 0.1)g，精确至 0.0002g，平摊在称量瓶中。打开称量瓶盖，放入预先鼓风并已加热到 105~110℃ 的干燥箱中。在一直鼓风的条件下，烟煤干燥 1h，无烟煤干燥 1~1.5h。从干燥箱中取出称量瓶，立即加盖，放入干燥器中冷却至室温 (约 20min) 后称量。

空气干燥煤样的水分按下式计算：

$$M_{\text{ad}} = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (2-5)$$

式中 M_{ad} ——空气干燥煤样的水分含量；

m_1 ——煤样干燥后失去的质量，g；

m ——煤样的质量，g。

二、灰分的测定

煤的灰分是指煤完全燃烧后剩下的残渣，是煤中矿物质在煤完全燃烧过程中经过一系列分解、化合反应后的产物。煤灰的成分十分复杂，主要有二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化钙、氧化镁等。由于灰分的组成和含量不同于煤中原有的矿物质，因此煤的灰分应称为灰分产率。

灰分是煤中的无用物质，灰分越低煤质越好。在工业利用上，灰分低于 10% 的为特低灰煤，灰分在 10%~15% 之间的为低灰煤，灰分在 15%~25% 之间的为中灰煤，灰分在 25%~40% 之间的为高灰煤，灰分 >40% 的为富灰煤。

煤的灰分增加，不仅增加了无效运输，更重要的是影响煤作为工业原料和能源的使用。当煤用作动力燃料时，灰分增加，煤中可燃物质含量相对减少，煤的发热量低。同时，煤中矿物质燃烧灰化时要吸收热量，大量排渣还要带走热量，因而也降低了煤的发热量。另外，煤中灰分增加，还会影响锅炉操作 (如易结渣、熄火)，加剧设备磨损，增加排渣量等。当煤用于炼焦时，灰分增加，焦炭灰分也随之增加，从而降低了高炉的利用系数。因此，煤的灰分是表征煤质的主要指标，也是煤炭计价的辅助指标之一。

煤灰可以用来制造硅酸盐水泥、制砖等，还可以用来改良土壤。此外，从煤灰中可提炼锆、镓、钒等重要元素，使它变“废”为宝。

煤的灰分的测定分为缓慢灰化法和快速灰化法。缓慢灰化法为仲裁法，快速灰化法可作为常规分析方法。

1. 缓慢灰化法

测定灰分的主要仪器和设备是箱形电炉和灰皿。

对箱形电炉的基本要求是能保持温度为 $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ ，炉膛具有足够的恒温区，炉后壁的上部带有直径为 $25 \sim 30\text{mm}$ 的烟囱，下部离炉膛底 $20 \sim 30\text{mm}$ 处，有一个插热电偶的小孔，炉门上有一个直径为 20mm 的通气孔。

灰皿一般是长方形的瓷灰皿，底面为长 45mm 、宽 22mm 、高 14mm ，如图 2-2 所示。

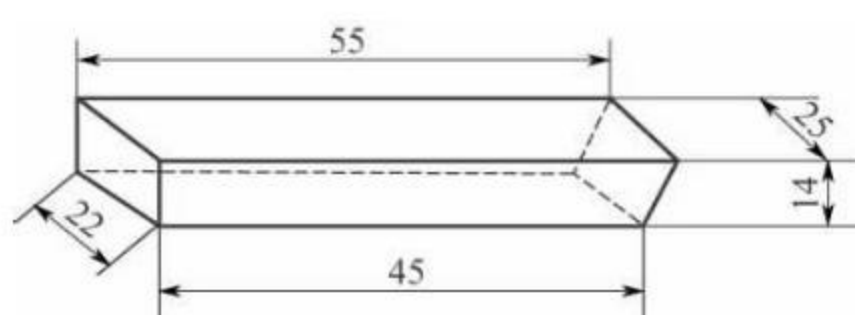


图 2-2 灰皿 (单位: mm)

测定时，用预先灼烧至质量恒定的灰皿，称取粒度为 0.2mm 以下的空气干燥煤样 $(1.0 \pm 0.1)\text{g}$ (精确至 0.0002g)，均匀地摊平在灰皿中，使其每平方厘米的质量不超过 0.15g 。将灰皿送入温度不超过 100°C 的箱形电炉中，关上炉门并使炉门留有 15mm 左右的缝隙。在不少于 30min 的时间内将炉温缓慢上升至 500°C ，并在此温度下保持 30min 。继续升到 $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ ，并在此温度下灼烧 1h 。灰化结束后从炉中取出灰皿，放在耐热瓷板或石棉板上，盖上灰皿盖，在空气中冷却 5min 左右，移入干燥器中冷却至室温 (约 20min) 后称量。

最后进行检查性灼烧，每次 20min ，直到连续两次灼烧的质量变化不超过 0.001g 为止。用最后一次灼烧后的质量为计算依据。空气干燥煤样的灰分按式 (2-6) 计算。

$$A_{\text{ad}} = \frac{m_1}{m} \times 100\%$$

(2-6)

式中 A_{ad} ——空气干燥煤样的灰分产率；

m_1 ——残留物的质量，g；

m ——煤样的质量，g。

测定时应注意以下事项。

① 煤中矿物质在测定灰分的温度下燃烧时许多组分都发生了变化，如黏土、石膏等失去结晶水；碳酸盐受热分解放出 CO_2 ； FeO 氧化成 Fe_2O_3 ；硫化铁等矿物氧化成 SO_2 和 Fe_2O_3 ；在燃烧中生成的 SO_2 与碳酸钙分解生成的 CaO 和氧作用生成 CaSO_4 。

② 为了减少 SO_2 被 CaO 固定在灰中，应采取了以下措施：

- a. 炉后装有 $25 \sim 30\text{mm}$ 的烟囱，以保证炉内通风良好，使生成的 SO_2 及时排出；
- b. 测定时炉门留有 15mm 左右的缝隙，以保证有足够的空气通入；
- c. 煤样在 100°C 以下送入高温炉中，并在半小时内缓慢升至 500°C ，并保温 30min ，使煤样燃烧时产生的二氧化硫在碳酸盐（主要是碳酸钙）分解前（碳酸钙在 500°C 以上才开始分解）能全部逸出；
- d. 煤样在灰皿中厚度小于 $0.15\text{g}/\text{cm}^2$ 。

③ 从 100°C 升到 500°C 的时间控制为半小时，以使煤样在炉内缓慢灰化，防止爆燃，否则部分挥发性物质急速逸出将矿物质带走会使灰分测定结果偏低。

④ 最终灼烧温度之所以定为 $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ ，是因为在此温度下，煤中碳酸盐分解结束而硫酸盐尚未分解。一般纯硫酸盐在 1150°C 以上才开始分解，但如与硅、铁共存，实际到 850°C 即开始分解。

⑤ 当灰分低于 15% 时，不必进行检查性灼烧。

2. 快速灰化法

快速灰化法分为方法 A 和方法 B，可作为日常分析用。一般情况下，应将快速灰化法的测定结果与缓慢法进行比较，在允许误差之内的方可使用。

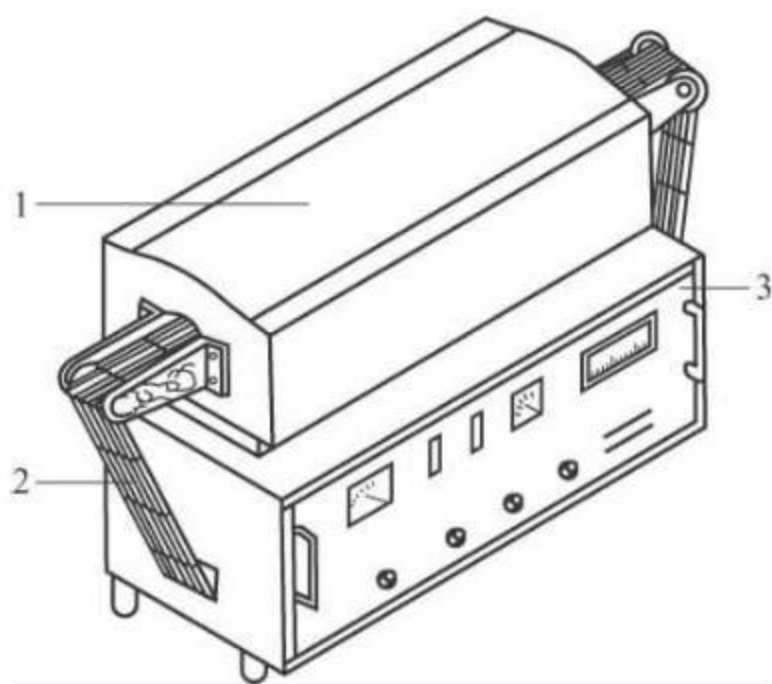


图 2-3 快速灰分测定仪

1—马蹄形管式电炉；2—传送带；3—控制仪

(1) 方法 A 快速灰分测定仪如图 2-3 所示，它由马蹄形管式电炉、传送带和控制仪三部分组成。

测定时，将灰分快速测定仪预先加热至 $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。开动传送带并将其传送速度调节到 $17\text{mm}/\text{min}$ 左右。用预先灼烧至质量恒定的灰皿，称取粒度为 0.2mm 以下的空气干燥煤样 $(1.0 \pm 0.1)\text{g}$ ，精确至 0.0002g ，均匀地摊平在灰皿中。将盛有煤样的灰皿放在灰分快速测定仪的传送带上，灰皿即自动送入炉中。当灰皿从炉中送出时，取下，放在耐热瓷板或石棉板上，在空气中冷却 5min 左右，移入干燥器中冷却至室温（约 20min ），称量。空气干燥煤样的灰分按式 (2-7) 计算。

$$A_{\text{ad}} = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (2-7)$$

式中 A_{ad} ——空气干燥煤样的灰分产率；

m_1 ——残留物的质量，g；

m ——煤样的质量，g。

(2) 方法 B 用预先灼烧至质量恒定的灰皿，称取粒度为 0.2mm 以下的空气干燥煤样 $(1.0 \pm 0.1)\text{g}$ ，精确至 0.0002g ，均匀地摊平在灰皿中，使其每平方厘米的质量不超过 0.15g 。将盛有煤样的灰皿预先分排放在耐热瓷板或石棉板上。将马弗炉加热到 850°C ，打开炉门，将放有灰皿的耐热瓷板或石棉板缓慢地推入马弗炉中，先使第一排灰皿中的煤样灰化。待 $5\sim 10\text{min}$ 后，煤样不再冒烟时，以每分钟不大于 2mm 的速度把二排、三排、四排的灰皿顺序推入炉内炽热部分（若煤样着火发生爆燃，试验应作废）。关上炉门，在 $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ 的温度下灼烧 40min 。从炉中取出灰皿，放在空气中冷却 5min 左右，移入干燥器中冷却至室温（约 20min ），称量。

最后进行每次 20min 的检查性灼烧，直到连续两次灼烧的质量变化量不超过 0.001g 为止。以最后一次灼烧后的质量为计算依据。如遇检查灼烧时结果不稳定，应改用缓慢灰化法重新测定。灰分低于 15% 时，不必进行检查性灼烧。空气干燥煤样的灰分按式 (2-8) 计算。

$$A_{\text{ad}} = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (2-8)$$

式中 A_{ad} ——空气干燥煤样的灰分产率；

m_1 ——残留物的质量，g；

m ——煤样的质量，g。

三、挥发分的测定

煤在规定条件下隔绝空气加热进行水分校正后的质量损失即为挥发分。去掉挥发分后的残渣叫焦渣。挥发分不是煤中原来固有的挥发性物质，而是煤在严格规定条件下，加热时的热分解产物，因此煤中挥发分应称为挥发分产率。

煤在隔绝空气下加热，当温度低于 100°C 时煤中吸附的气体和部分水逸出，低于 110°C 游离水逸尽；当温度达到 200°C 时化合水逸出；当温度升至 250°C 时，第一次热解开始，有

气体逸出；当温度超过 350℃ 时，有焦油产生，550~600℃ 焦油逸尽；当温度超过 600℃ 时，第二次热解开始，气体再度逸出，气体冷凝后得高温焦，900~1000℃ 分解停止，残留物为焦炭。

煤的挥发分主要是由水分、碳氢氧化物和碳氢化合物（CH₄ 为主）组成，但物理吸附水（包括外在水和内在水）和矿物质生成的二氧化碳不属于挥发分范围。

1. 主要仪器和设备

(1) 挥发分坩埚 带有配合严密的盖的瓷坩埚，形状和尺寸如图 2-4 所示。坩埚总质量为 15~20g。

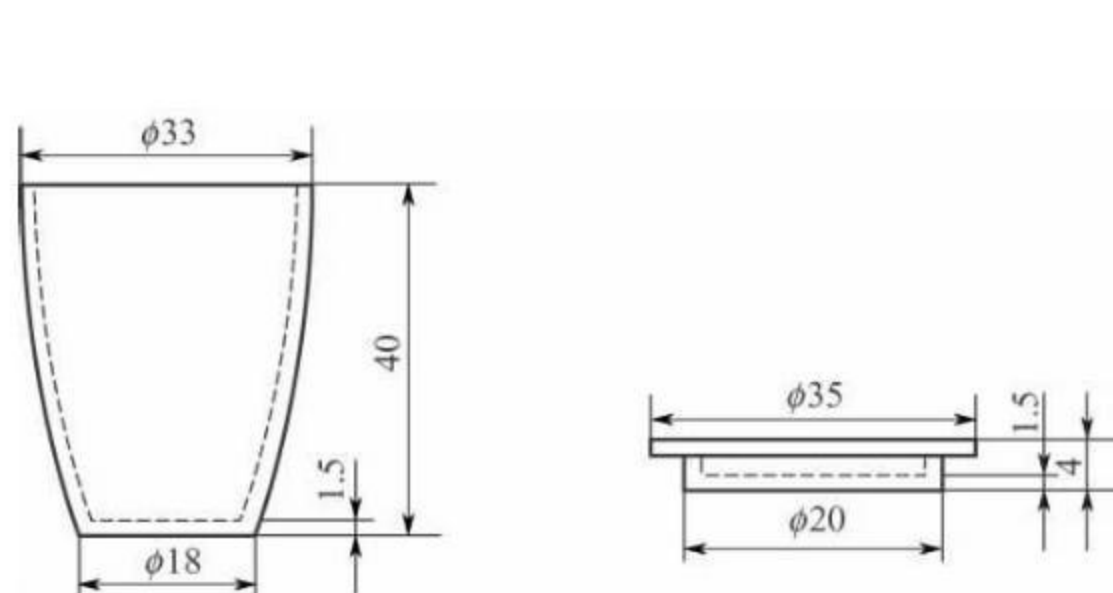


图 2-4 挥发分坩埚 (单位: mm)

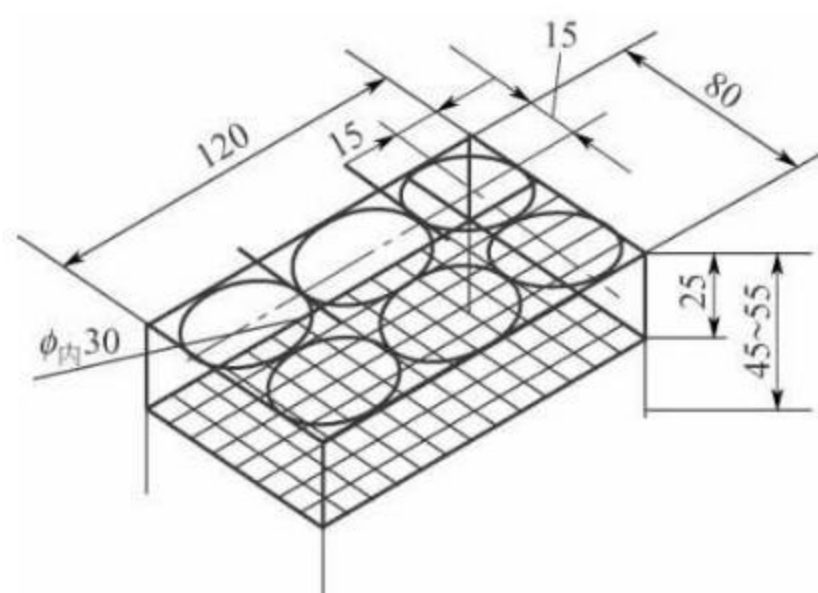


图 2-5 坩埚架 (单位: mm)

(2) 马弗炉 带有高温计和调温装置，能保持温度在 (900±10)℃，并有足够的恒温区。炉子的热容量为当起始温度为 920℃ 时，放入室温下的坩埚架和若干坩埚，关闭炉门后，在 3min 内恢复到 (900±10)℃。炉后壁有一排气孔和一个插热电偶的小孔。小孔位置应使热电偶插入炉内后其热接点在坩埚底和炉底之间，距炉底 20~30mm 处。

(3) 坩埚架 用镍铬丝或其他耐热金属丝制成。其规格尺寸以能使所有的坩埚都在马弗炉恒温区内，并且坩埚底部位于热电偶热接点上方并距炉底 20~30mm 为宜，如图 2-5 所示。

(4) 压饼机 螺旋式或杠杆式压饼机，能压制直径约 10mm 的煤饼。

2. 测定步骤

用预先在 900℃ 下灼烧至质量恒定的带盖瓷坩埚，称取粒度为 0.2mm 以下的空气干燥煤样 (1.0±0.01)g，精确至 0.0002g，然后轻轻振动坩埚，使煤样摊平，盖上盖，放在坩埚架上。

注意：褐煤和长焰煤应预先压饼，并切成约 3mm 的小块。

将马弗炉预先加热至 920℃ 左右。打开炉门，迅速将放有坩埚的架子送入恒温区内并关上炉门，准确加热 7min。

注意：坩埚及架子刚放入后，炉温会有所下降，但必须在 3min 内使炉温恢复至 (900±10)℃，否则此试验作废。加热时间包括温度恢复时间在内。

从炉中取出坩埚，放在空气中冷却 5min 左右，移入干燥器中冷却至室温（约 20min）后称量。

3. 结果计算

空气干燥煤样的挥发分按式(2-9) 计算：

$$V_{ad} = \frac{m_1}{m} \times 100\% - M_{ad} \quad (2-9)$$

当空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳含量为 2%~12% 时，按式(2-10) 计算：

$$V_{ad} = \frac{m_1}{m} \times 100\% - M_{ad} - (CO_2)_{ad} \quad (2-10)$$

当空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳含量大于 12% 时, 应用式(2-11) 计算:

$$V_{ad} = \frac{m_1}{m} \times 100\% - M_{ad} - [(CO_2)_{ad} - (CO_2)_{ad}(\text{焦渣})] \quad (2-11)$$

式中 V_{ad} ——空气干燥煤样的挥发分产率;
 m_1 ——煤样加热后减少的质量, g;
 m ——煤样的质量, g;
 M_{ad} ——空气干燥煤样的水分含量;
 $(CO_2)_{ad}$ ——空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳的含量 (按 GB 212 测定);
 $(CO_2)_{ad}(\text{焦渣})$ ——焦渣中二氧化碳对煤样量的百分数。

4. 注意事项

① 因为挥发分测定是一个规范性很强的试验项目, 所以必须严格控制试验条件, 尤其是加热温度和加热时间。测定温度应严格控制在 $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$, 总加热时间 (包括温度恢复时间) 要严格控制在 7min, 用秒表计时。

② 坩埚从马弗炉取出后, 在空气中冷却时间不宜过长, 以防焦渣吸水。坩埚在称量前不能开盖。

③ 褐煤、长焰煤水分和挥发分很高, 如以松散状态放入 900°C 炉中加热, 则挥发分会骤然大量释放, 把坩埚盖顶开并带走碳粒, 使结果偏高, 而且重复性差。因此应将煤样压成饼, 切成 3mm 小块后, 使试样紧密可减缓挥发分的释放速率, 因而可有效地防止煤样爆燃、喷溅, 使测定结果可靠。

四、煤中固定碳含量的计算及各种基的换算

1. 固定碳含量的计算

煤中固定碳含量不是实测的, 而是从测定煤样挥发分后的残渣中减去灰分后的残留物。固定碳含量按下式计算:

$$FC_{ad} = 100\% - (M_{ad} + A_{ad} + V_{ad}) \quad (2-12)$$

式中 FC_{ad} ——空气干燥煤样的固定碳含量;

M_{ad} ——空气干燥煤样的水分含量;

A_{ad} ——空气干燥煤样的灰分含量;

V_{ad} ——空气干燥煤样的挥发分含量。

2. 各种基准的换算

(1) 煤质分析结果的表示方法 煤质分析结果的有关术语和符号见表 2-1。

表 2-1 煤质分析结果的有关术语和符号

术语名称	英文术语	定义	符号	曾称
收到基	as received basis	以收到状态的煤为基准	ar	应用基
空气干燥基	air dried basis	以与空气湿度达到平衡状态的煤为基准	ad	分析基
干燥基	dry basis	以假想无水状态的煤为基准	d	干基
干燥无灰基	dry ash-free basis	以假想无水、无灰状态的煤为基准	daf	可燃基
干燥无矿物质基	dry mineral-free	以假想无水、无矿物质状态的煤为基准	dmmf	有机基
恒湿无灰基	mois ash-free basis	以假想含最高内在水分、无灰状态的煤为基准	maf	
恒湿无矿物质基	mois mineral matter free basis	以假想含最高内在水分、无矿物质状态的煤为基准	m, mmf	

(2) 空气干燥基与其他基的换算

收到基煤样的灰分和挥发分按式(2-13) 换算:

$$X_{\text{ar}} = X_{\text{ad}} \times \frac{100\% - M_{\text{ar}}}{100\% - M_{\text{ad}}} \quad (2-13)$$

干燥基煤样的灰分和挥发分按式(2-14) 换算:

$$X_{\text{d}} = X_{\text{ad}} \times \frac{100\%}{100\% - M_{\text{ad}}} \quad (2-14)$$

干燥无灰基煤样的挥发分按式(2-15) 换算:

$$V_{\text{daf}} = V_{\text{ad}} \times \frac{100\%}{100\% - M_{\text{ad}} - A_{\text{ad}}} \quad (2-15)$$

当空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳含量大于 2% 时, 按式(2-16) 换算:

$$V_{\text{daf}} = V_{\text{ad}} \times \frac{100\%}{100\% - M_{\text{ad}} - A_{\text{ad}} - (\text{CO}_2)_{\text{ad}}} \quad (2-16)$$

式中 X_{ar} ——收到基煤样的灰分产率或挥发分产率;
 X_{ad} ——空气干燥基煤样的灰分产率或挥发分产率;
 M_{ar} ——收到基煤样的水分含量;
 X_{d} ——干燥基煤样的灰分产率或挥发分产率;
 V_{daf} ——干燥无灰基煤样的灰分产率或挥发分产率。

煤工业分析仪简介

早在 1983 年由美国 Leco 公司研制的 MAC-500 型工业分析仪就已经投放市场了。该测定仪可以连续测定煤的水分、灰分、挥发分, 并能计算固定碳。分单炉和双炉两种类型, 即一台控制仪可带一个炉子, 也可带两个炉子。仪器内部有一个呈圆盘形的加热炉, 炉子下部装有电子分析天平, 天平的支座伸入炉内, 通过圆盘传送带转动, 每 7s 可以自动称量一只坩埚。传送带上一次可以装 20 个坩埚, 其中 19 个坩埚内装试样, 1 个作空白, 以校正因温度变化及其他变量改变而造成坩埚质量的改变, MAC-500 型工业分析仪将电子天平和微型计算机引用到工业分析中。炉温在氮保护气氛中保持在 106℃ 测定水分, 等所有坩埚质量恒定后, 计算机自动计算并打印出水分测定结果。随即炉温升高到



图 2-6 YX-GYFX/D 型全自动工业分析仪

900℃后持续7min, 这时损失的质量就是挥发分, 计算机自动计算并打出结果。然后去掉坩埚盖, 改变炉内为氧气气氛, 温度降至815℃, 保持此温度到灼烧至质量恒定, 坩埚内的剩余物即为煤的灰分, 计算机记录下煤的灰分产率。根据水分、挥发分和灰分三项结果计算出固定碳的含量。

目前, 市场上的工业分析仪多是国产的, 常见型号有: YX-GYFX/D型全自动工业分析仪(见图2-6)、5E-MAC/GⅢ全自动工业分析仪、SDTGA5000工业分析仪、MAC-2000型工业分析仪等。YX-GYFX/D型全自动工业分析仪在150min左右可以连续进行23个试样的测定, 并自动计算出该样品的发热量、固定碳和氢含量。

第三节 煤中全硫的测定

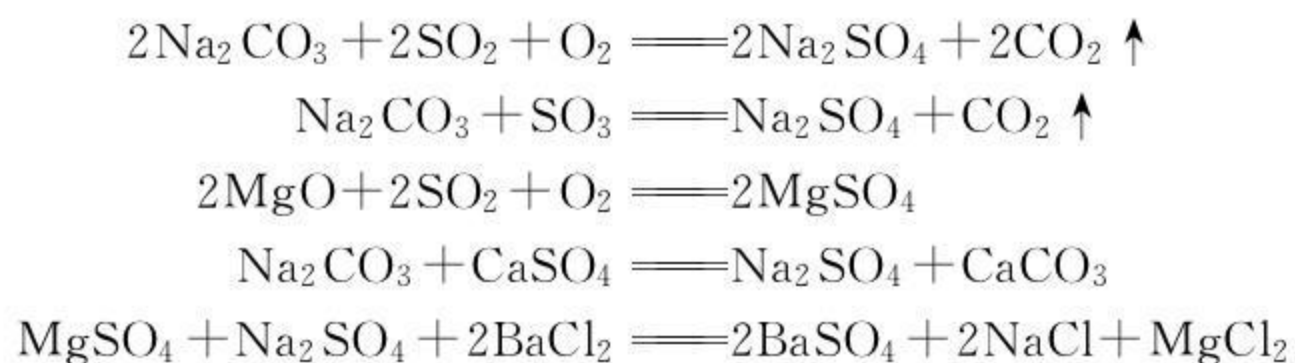
煤中的硫通常以无机硫和有机硫两种状态存在。无机硫以硫化物和硫酸盐形式存在。硫化物主要存在于黄铁矿中, 在某些特殊矿床中也含有其他金属硫化物(例如ZnS、PbS、CuS等)。硫酸盐中主要以硫酸钙存在, 有时也含有其他硫酸盐。有机硫通常含量较低, 但组成却很复杂, 主要是以硫醚、硫醇、二硫化物、噻吩类杂环硫化物及硫醚等形式存在。焦炭中的硫则主要以FeS状态存在。煤中的硫对燃烧、炼焦、气化都是有害的, 因此, 硫含量的高低是评价煤或焦炭质量的重要指标之一。

煤中总硫是无机硫和有机硫的总和。在一般分析中不要求分别测定无机硫或有机硫, 而只测定全硫。全硫的测定方法有很多, 主要有艾氏卡法、高温燃烧中和法、高温燃烧碘量法、库仑法等多种方法。

一、艾氏卡法

1. 方法原理

将煤样与艾氏卡试剂(2份质量的氧化镁+1份质量的无水碳酸钠)混合于850℃下燃烧, 煤中硫生成硫酸盐, 然后使硫酸根离子生成硫酸钡沉淀, 根据硫酸钡的质量计算煤中全硫的含量。



2. 测定步骤

在30mL坩埚内称取粒度小于0.2mm的空气干燥煤样1g(精确至0.0002g), 与2g艾氏卡试剂混合均匀, 再用1g艾氏卡试剂覆盖。将装有煤样的坩埚移入通风良好的马弗炉中, 在1~2h内从室温逐渐加热到800~850℃, 并在该温度下保持1~2h。将坩埚从炉中取出, 冷却至室温。用玻璃棒将坩埚中的灼烧物仔细搅松捣碎(如发现未烧尽的煤粒, 应在800~850℃下继续灼烧30min), 然后转移到400mL烧杯中。用热水冲洗坩埚内壁, 将洗液收入烧杯, 再加入100~150mL刚煮沸的水, 充分搅拌。如果此时尚有黑色煤粒漂浮在液面上, 则本次测定作废。

用中速定性滤纸以倾泻法过滤, 用热水冲洗3次, 然后将残渣移入滤纸中, 用热水仔细

清洗至少 10 次，洗液总体积约为 250~300mL。向滤液中滴入 2~3 滴甲基橙指示剂(20g/L)，加盐酸 (1+1) 中和后再过量 2mL，使溶液呈微酸性。将溶液加热到沸腾，在不断搅拌下滴加 10mL 氯化钡溶液 (100g/L)，在近沸状况下保持约 2h，使溶液体积为 200mL 左右。

将溶液冷却或静置过夜后，用无灰定量滤纸过滤，并用热水洗至无氯离子为止（用浓度为 10g/L 硝酸银溶液检验）。将带沉淀的滤纸移入已恒重并称量过的瓷坩埚中，灰化后，在温度为 800~850℃ 的马弗炉内灼烧 1h，取出坩埚，在空气中稍加冷却后放入干燥器中冷却到室温，称量。

煤中全硫含量按式 (2-17) 计算：

$$S_{t,ad} = \frac{(m_1 - m_2) \times \frac{M_S}{M_{BaSO_4}}}{m} \times 100\% \quad (2-17)$$

式中 $S_{t,ad}$ ——空气干燥煤样中全硫含量；

m_1 ——硫酸钡质量，g；

m_2 ——空白试验的硫酸钡质量，g；

M_S ——硫的摩尔质量，g/mol；

M_{BaSO_4} ——硫酸钡的摩尔质量，g/mol；

m ——煤样质量，g。

3. 注意事项

(1) 每配制一批艾氏卡试剂或更换其他任一试剂时，应进行 2 个以上的空白试验，硫酸钡质量的极差不得大于 0.0010g，取算术平均值作为空白值。

(2) 必须在通风条件下进行半熔反应，否则煤粒燃烧不完全而且部分硫不能转化为 SO_2 。

(3) 调节酸度到微酸性，同时加热，使 CO_3^{2-} 生成 CO_2 ，从而消除 CO_3^{2-} 的影响。

二、高温燃烧-酸碱滴定法

1. 方法原理

煤样在催化剂作用下在氧气流中燃烧，煤中硫生成硫的氧化物，用过氧化氢吸收形成硫酸，用氢氧化钠溶液滴定，根据消耗氢氧化钠溶液的体积，计算出煤中全硫含量。

2. 主要仪器和试剂

(1) 管式高温炉 能加热到 1250℃，并有 80~100mm (1200±5)℃ 的高温恒温带，附有铂铑-铂热电偶测温 and 控温装置，如图 2-7 所示。

(2) 异径燃烧管 耐温 1300℃ 以上，管总长约 750mm，一端外径约 22mm，内径约 19mm，长约 690mm；另一端外径约 10mm，内径约 7mm，长约 60mm。如图 2-8 所示。

(3) 干燥塔 容积 250mL，下部 2/3 装碱石棉，上部 1/3 装无水氯化钙。

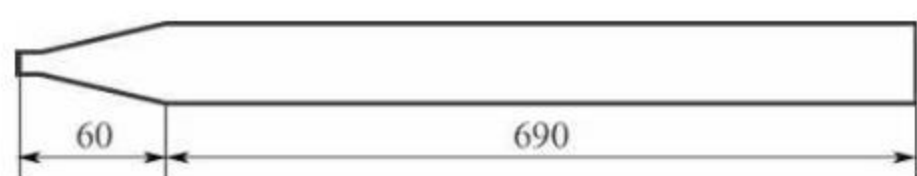


图 2-8 异径燃烧管 (单位: mm)

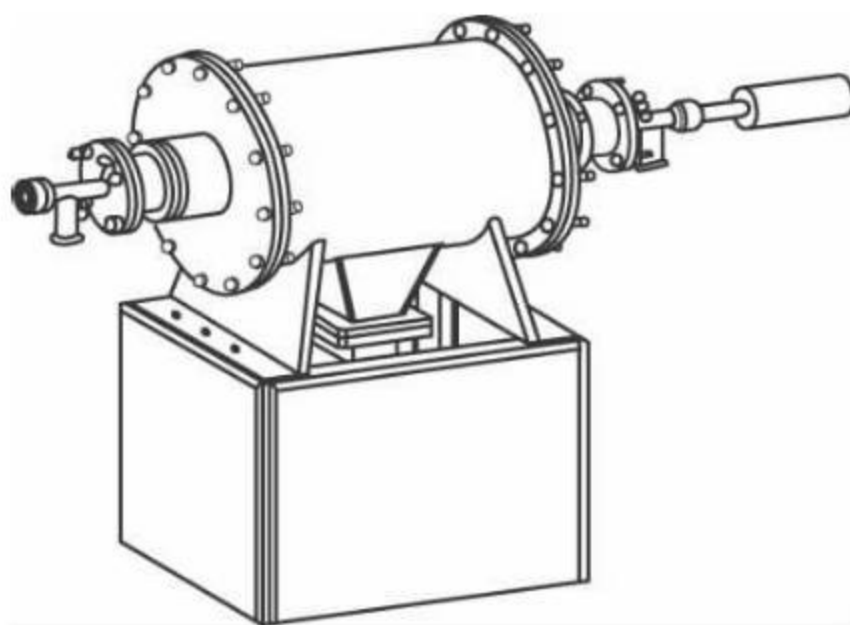


图 2-7 管式高温炉

(4) 过氧化氢溶液的配制 取 30mL 30% 过氧化氢加入 970mL 水，加 2 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂，用稀硫酸或稀氢氧化钠溶液中和至溶液呈钢灰色。此溶液于使用当天中和配制。

(5) 甲基红-亚甲基蓝混合指示剂 将 0.125g 甲基红溶于 100mL 乙醇中, 另将 0.083g 亚甲基蓝溶于 100mL 乙醇中, 分别贮存于棕色瓶中, 使用前按等体积混合。

(6) 氢氧化钠标准溶液对硫的滴定度的标定 称取 0.2g 左右标准煤样 (称准至 0.0002g), 置于燃烧舟中, 再盖上一薄层三氧化钨。按测定步骤进行试验并记下滴定时氢氧化钠溶液的用量, 按式(2-18) 计算滴定度。

$$T_{S/NaOH} = \frac{mS_{t,ad}^s}{V} \quad (2-18)$$

式中 $T_{S/NaOH}$ ——氢氧化钠标准溶液对硫的滴定度, g/mL;

m ——标准煤样的质量, g;

$S_{t,ad}^s$ ——标准煤样的硫含量;

V ——氢氧化钠溶液的用量, mL。

(7) 羟基氰化汞溶液 称取约 6.5g 羟基氰化汞, 溶于 500mL 水中, 充分搅拌后, 放置片刻, 过滤。滤液中加入 2~3 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂, 用稀硫酸溶液中和至中性, 贮存于棕色瓶中。此溶液应在一星期内使用。

3. 测定步骤

测定装置按图 2-9 所示连接好, 将高温炉加热并稳定在 $(1200 \pm 5)^\circ\text{C}$, 测定燃烧管内高温带、恒温带及 500°C 温度带部位和长度。

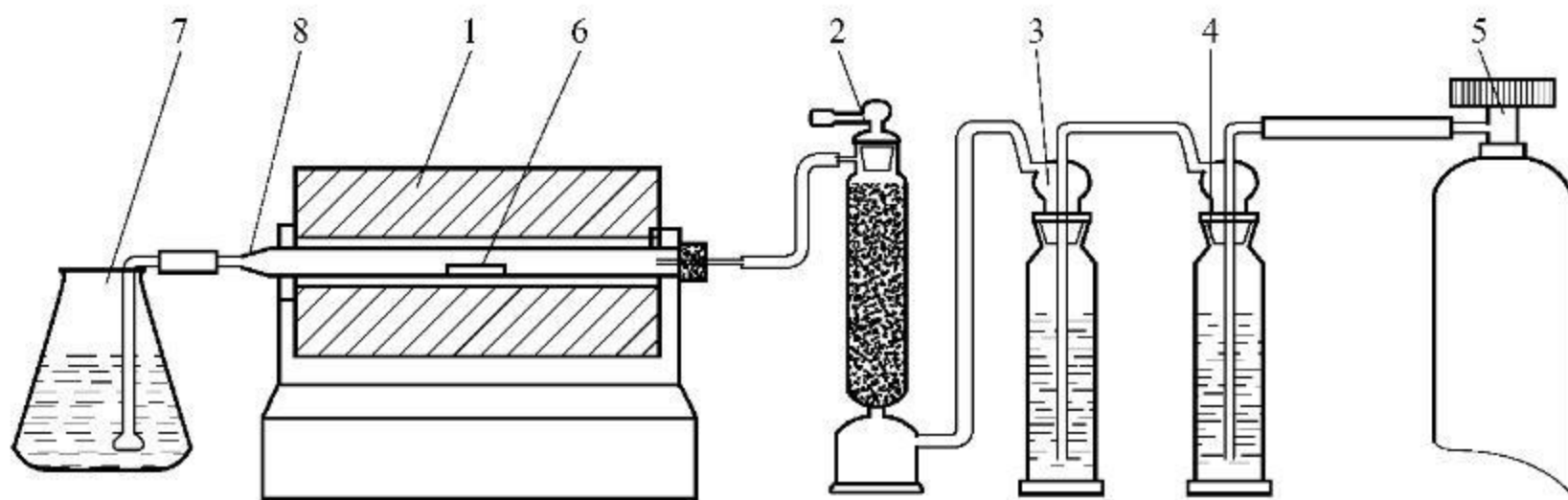


图 2-9 测硫装置

1—管式炉; 2—干燥塔; 3, 4—洗气瓶 (内装硫酸);
5—氧气瓶; 6—燃烧舟; 7—气体吸收瓶; 8—异径管

将高温炉加热并控制在 $(1200 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。用量筒分别量取 100mL 已中和的过氧化氢溶液 (每升含 30mL 30% H_2O_2), 加入吸收瓶中。

称取 0.2g (精确至 0.0002g) 煤样于燃烧舟中, 盖上一薄层三氧化钨。将盛有煤样的燃烧舟放在燃烧管入口端, 用镍铬丝推棒将燃烧舟推到 500°C 温度区, 以 350mL/min 的流量通入氧气, 5min 后再将舟推到高温区, 使煤样在该区燃烧 10min。停止通入氧气, 取下吸收瓶, 用水清洗气体过滤器 2~3 次。向吸收瓶内加入 3~4 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂, 用 0.02mol/L NaOH 标准溶液滴定至溶液由桃红色变为灰色, 记下氢氧化钠溶液的用量。同时进行空白试验。

4. 结果计算

(1) 氢氧化钠标准溶液的浓度计算

$$S_{t,ad} = \frac{\frac{1}{2}(V-V_0)c \times 32.07 \times f \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad (2-19)$$

式中 $S_{t,ad}$ ——空气干燥煤样中全硫含量；

V ——煤样测定时，氢氧化钠标准溶液的用量，mL；

V_0 ——空白测定时，氢氧化钠标准溶液的用量，mL；

c ——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

32.07——硫的摩尔质量，g/mol；

f ——校正系数，当 $S_{t,ad} < 1\%$ 时， $f = 0.95$ ；当 $S_{t,ad}$ 为 1~4 时， $f = 1.00$ ；当 $S_{t,ad} > 4\%$ 时， $f = 1.05$ ；

m ——煤样质量，g。

(2) 用氢氧化钠标准溶液对硫的滴定度计算

$$S_{t,ad} = \frac{(V_1 - V_0)T_{S/NaOH}}{m} \times 100\% \quad (2-20)$$

式中 $S_{t,ad}$ ——空气干燥煤样中全硫含量；

V_1 ——煤样测定时，氢氧化钠标准溶液的用量，mL；

V_0 ——空白测定时，氢氧化钠标准溶液的用量，mL；

$T_{S/NaOH}$ ——氢氧化钠标准溶液对硫的滴定度，g/mL；

m ——煤样质量，g。

(3) 氯的校正 当试样中氯含量高于 0.02% 时，或用氯化锌减灰的精煤应进行氯的校正。

在氢氧化钠标准溶液滴定到终点的试液中加入 10mL 羟基氰化汞溶液，用硫酸标准溶液 (0.01mol/L) 滴定到溶液由绿色变为灰色，记下硫酸标准溶液的用量，按式(2-21) 计算全硫含量。

$$S_{t,ad} = S_{t,ad}^n - \frac{\frac{1}{2}cV_2 \times 32.07 \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad (2-21)$$

式中 $S_{t,ad}$ ——空气干燥煤样中全硫含量；

$S_{t,ad}^n$ ——按式(2-19) 或式(2-20) 计算的全硫含量；

c ——硫酸标准溶液的浓度，mol/L；

V_2 ——硫酸标准溶液的用量，mL；

32.07——硫的摩尔质量，g/mol；

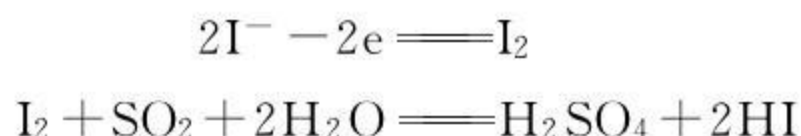
m ——煤样质量，g。

三、库仑滴定法

1. 方法原理

煤样在催化剂作用下，于空气流中燃烧分解，煤中硫生成二氧化硫并被净化过的空气流带到电解池内，并立即被电解池内的 I_2 氧化为 H_2SO_4 。由此导致溶液中的 I_2 浓度降低，而 I^- 浓度则增加，指示电极间的电位改变，仪器自动启动电解，又产生出 I_2 。这样电解产生的 I_2 使 SO_2 全部氧化，并使电解液回到平衡状态。根据电解产生 I_2 所耗电量的积分，再根

据法拉第电解定律计算出试样中全硫的含量。反应式如下：



2. 仪器设备

测定所使用的仪器是库仑测硫仪，由以下几部分构成。

(1) 管式高温炉 能加热到 1200℃ 以上，(1150±5)℃ 的高温区长度超过 90mm，附有铂铑-铂热电偶测温及控温装置，炉内装有耐温 1300℃ 以上的异径燃烧管。

(2) 电解池和电磁搅拌器 电解池高 120~180mm，容量不少于 400mL。内有面积约 150mm² 的铂电极和面积约 15mm² 的指示电极。指示电极响应时间应小于 1s，电磁搅拌器转速约 500r/min，且连续可调。

(3) 库仑积分器 电解电流 0~350mA 范围内积分线性误差应小于 ±0.1%。配有 4~6 位数字显示器和打印机。

(4) 送样程序控制器 可按指定的程序前进、后退。

(5) 空气供应及净化装置 由电磁泵和净化管组成。供气量约 1500mL/min，抽气量约 1000mL/min，净化管内装氢氧化钠及变色硅胶。

3. 测定步骤

将管式高温炉升温至 1150℃，用另一组铂铑-铂热电偶高温计测定燃烧管中高温带的位置、长度及 500℃ 的位置。调节送样程序控制器，使煤样预分解及高温分解的位置分别处于 500℃ 和 1150℃ 的部位。在燃烧管出口处填充洗净、干燥的玻璃纤维棉，在距出口端约 80~100mm 处，充填厚度约 3mm 的硅酸铝棉。将程序控制器、管式高温炉、库仑积分器、电解池、电磁搅拌器和空气供应及净化装置组装在一起。开动抽气泵和供气泵，将抽气流量调节到 1000mL/min，然后关闭电解池与燃烧管间的活塞，如抽气量降到 500mL/min 以下，证明仪器各部件及各接口气密性良好，否则需检查各部件及其接口。

将管式高温炉升温并控制在 (1150±5)℃。开动供气泵和抽气泵并将抽气流量调节到 1000mL/min。在抽气下，将 250~300mL 电解液加入电解池内，开动电磁搅拌器。在瓷舟中放入少量非测定用的煤样，按下述方法进行测定（终点电位调整试验）。如试验结束后库仑积分器的显示值为 0，应再次测定直至显示值不为 0。于瓷舟中称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样 0.05g，称准至 0.0002g，在煤样上盖一薄层三氧化钨。将瓷舟置于送样的石英托盘上，开启送样程序控制器，煤样即自动送进炉内，库仑滴定随即开始。试验结束后，库仑积分器显示出硫的量 (mg) 或百分含量，并由打印机打印出结果。

当库仑积分器最终显示为硫的质量时，全硫含量按式(2-22) 计算。

$$S_{t,ad} = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (2-22)$$

式中 $S_{t,ad}$ ——空气干燥煤样中全硫含量；

m_1 ——库仑积分器显示值，mg；

m ——煤样质量，mg。

4. 注意事项

① 使用的催化剂是三氧化钨。

② 电解液的配制方法是将碘化钾和溴化钾各 5g、冰醋酸 10mL，溶于 250~300mL 水中。

③ 要求燃烧舟长 70~77mm，素瓷或刚玉制品，耐热 1200℃ 以上。

YX-DL 一体化定硫仪

YX-DL 一体化定硫仪将裂解炉、电解池、搅拌器、送样机构、空气净化系统等部件巧妙地装配在整个箱体内，如图 2-10 所示。在 Windows 平台上，程序控制可以完成自动升温、控温、送样、退样、电解、计算，结果自动存盘、打印。最高炉温达 1300℃，控温精度 $<5^{\circ}\text{C}$ ，测硫范围 $>0.01\%$ ，完成一个样品的测定时间约为 5min。



图 2-10 YX-DL 一体化定硫仪

第四节 煤发热量的测定

一、发热量的表示方法

煤的发热量是指单位质量的煤完全燃烧时所产生的热量，以符号 Q 表示，也称为热值，单位用“J/g”表示。发热量是供热用煤或焦炭的主要质量指标之一。燃煤或焦炭工艺过程的热平衡、煤或焦炭耗量、热效率等的计算，都以发热量为依据。

发热量可以直接测定，也可以由工业分析的结果粗略地计算。现行企业中测定煤的发热量不属于常规分析项目。

发热量的表示方法有弹筒发热量、恒容高位发热量和恒容低位发热量三种。

(1) 弹筒发热量 单位质量的试样在充有过量氧气的氧弹内燃烧，其燃烧产物组成为氧气、氮气、二氧化碳、硝酸和硫酸、液态水以及固态灰时放出的热量称为弹筒发热量。

(2) 恒容高位发热量 单位质量的试样在充有过量氧气的氧弹内燃烧，其燃烧产物组成为氧气、氮气、二氧化碳、二氧化硫、液态水以及固态灰时放出的热量称为恒容高位发热量。

高位发热量即由弹筒发热量减去硝酸和硫酸校正热后得到的发热量。

(3) 恒容低位发热量 单位质量的试样在充有过量氧气的氧弹内燃烧，其燃烧产物组成为氧气、氮气、二氧化碳、二氧化硫、气态水以及固态灰时放出的热量称恒容低位发热量。

低位发热量即由高位发热量减去水（煤中原有的水和煤中氢燃烧生成的水）的汽化热后得到的发热量。

国家标准（GB/T 213—1996）中规定了煤的高位发热量的测定方法和发热量的计算方法，适用于泥炭、褐煤、烟煤、无烟煤和碳质页岩以及焦炭的发热量测定。测定方法以经典的氧弹式热量计法为主，在此简要介绍氧弹式热量计法和发热量的计算法。

二、发热量的测定方法——氧弹式量热计法

1. 方法原理

将一定量的分析试样置于密封的氧弹热量计中，在充有过量氧气的氧弹内完全燃烧。燃烧所放出的热量被氧弹周围一定量的水和量热系统所吸收，水温的上升与试样燃烧放出的热量成正比。氧弹热量计的热容量可以通过在相似条件下燃烧一定量的基准量热物苯甲酸来确定，根据试样点燃前后量热系统产生的温升，并对点火热等附加热进行校正即可求得试样的弹筒发热量。

从弹筒发热量中扣除硝酸形成热和硫酸校正热（硫酸与二氧化硫形成热之差）后即得高位发热量。对煤中的水分（煤中原有的水和氢燃烧生成的水）的汽化热进行校正后求得煤的低位发热量。由于弹筒发热量是在恒定体积下测定的，所以它是恒容发热量。

2. 仪器

我国氧弹量热法采用的量热计有恒温式和绝热式两种，两者的基本结构相似，其区别在于热交换的控制方式不同，前者在外筒内装入大量的水，使外筒水温基本保持不变，以减少热交换；后者是让外筒水温随内筒水温而变化，故在测定过程中内、外筒之间可以认为没有热交换。恒温式量热计如图 2-11 所示，主要由氧弹、内筒、外筒、量热温度计、点火装置等组成。

(1) 氧弹 由耐热、耐腐蚀的镍铬钼合金制成，如图 2-12 所示。氧弹应不受燃烧过程中出现的高温和腐蚀性产物的影响而产生热效应；能承受充氧压力和燃烧过程而产生的瞬时高压；在试验过程中能保持完全气密等性能。弹筒的容积为 250~350mL，弹盖上应装有供充氧气和排气的阀门以及点火电源的接线电极。

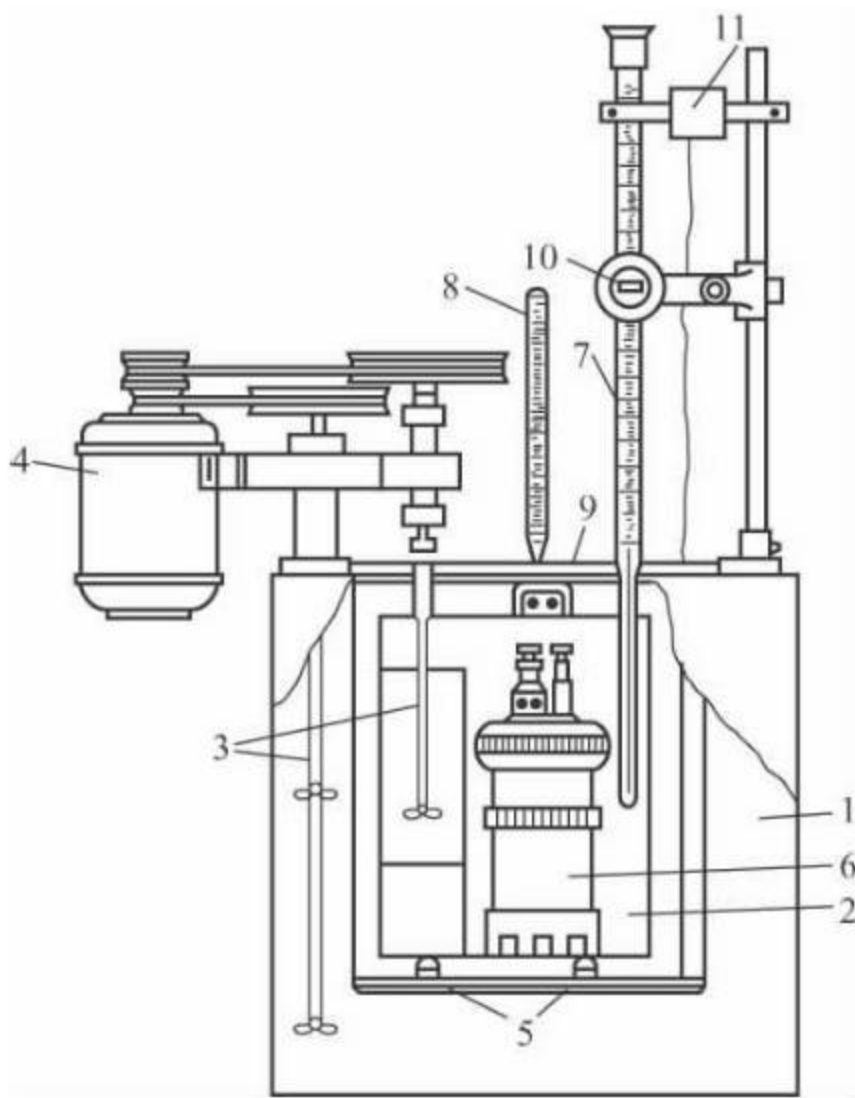


图 2-11 恒温式量热计

1—外筒；2—内筒；3—搅拌器；4—马达；5—绝缘支柱；
6—氧弹；7—量热温度计；8—外筒温度计；
9—电极；10—放大镜；11—振荡器

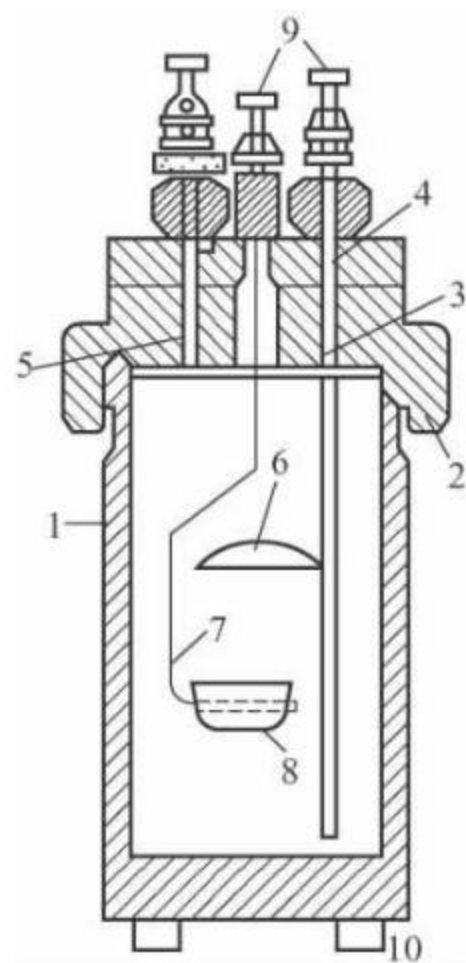


图 2-12 氧弹

1—弹体；2—弹盖；3—进气管；4—进气阀；
5—排气管；6—遮火罩；7—电极柱；8—燃烧皿；
9—接线柱；10—弹脚

(2) 内筒 由紫铜、黄铜或不锈钢制成，断面可为圆形、菱形或其他适当形状。氧弹装入内筒中，加水 2000~3000mL，将氧弹浸没。为使内筒中水温均匀，装有搅拌器进行搅拌。内筒外表面应电镀抛光，以减少与外筒的热辐射。

(3) 外筒 用金属制成的双层容器，一般外壁是圆形，内壁的形状则以内筒的形状而定，内外筒之间保持 10cm 的距离。外筒要光亮，尽量减少辐射作用。

(4) 量热温度计 内筒温度测量误差又是发热量测量误差的主要来源，因此要使用具有 0.001℃ 精度的贝克曼温度计或者数字显示的精密温度计等。在使用贝克曼温度计时，为了能够准确读取数值，常安装有大约 5 倍的放大镜和照明灯等附属设备。为了克服水银温度计中水银柱和毛细管间的附着力，常装有电动振荡器（若无电动振荡器，也可用套有橡皮套的细玻璃棒轻轻敲击温度计）。

(5) 点火装置 将一根已知热值的细金属丝接在氧弹内的两电极之间，通电后金属丝发热，最后熔断，将煤试样引燃。根据金属丝的量计算出其燃烧时产生的热量，在测定的总热量值中扣除。

3. 测定步骤

称取粒度为 0.2mm 以下的空气干燥煤样 1~1.1g（精确至 0.0002g），置于燃烧皿中。取一段已知质量的点火丝，两端接在氧弹内的两个电极柱上，注意使点火丝与试样保持接触或保持有一小段距离。将 10mL 蒸馏水加入氧弹中，用以吸收煤燃烧时产生的氮氧化物和硫氧化物，然后拧紧氧弹盖。接好氧气导管，缓慢将氧气充入氧弹中，直至压力达到 2.6~2.8MPa，充氧气时间不得少于 30s。

准确称取一定质量的水加入到内筒里（以将氧弹完全浸没的水量为准），所加入的水量与标定仪器的热容量时所用的水量质量一致。先调节好外筒水温使之与室温相差在 1℃ 以内。而内筒温度的调节以终点时内筒温度比外筒温度高 1℃ 左右为宜。

将装好一定质量水的内筒小心放入外筒的绝缘支架上，再将氧弹小心放入内筒，同时检漏。接上点火电极插头，装好搅拌器和量热温度计，并盖上外筒的盖子。温度计的水银球应与氧弹主体的中部在同一水平上。在靠近量热温度计的露出水银柱的部位，应另悬一支普通温度计，用以测定露出柱的温度。

开动搅拌器，5min 后开始计时和读取内筒温度 (t_0)，并立即通电点火。随后记下外筒温度 (t_j) 和露出柱温度 (t_c)。外筒温度至少读至精度 0.05℃，内筒温度借助放大镜读至精度 0.001℃。每次读数前，应开动振荡器振动 3~5s。

注意观察内筒温度，如在 30s 内温度急剧上升，则表明点火成功。点火后 100s 时读一次内筒温度 (t_{100s})。在接近终点时，以每间隔一分钟读取一次内筒温度，以第一个下降温度作为终点温度 (t_n)。

实验完成后停止搅拌，取出内筒和氧弹，开启放气阀，放出燃烧废气，打开氧弹，仔细观察弹筒和燃烧皿内部。如果有试样燃烧不完全或有炭黑存在，试验作废。

找出未烧完的点火丝，量出长度，用于计算实际消耗量。用蒸馏水充分冲洗氧弹内各部位、放气阀、燃烧皿内外和燃烧残渣。把全部洗液收集在烧杯中，可供测硫使用。

4. 结果计算

(1) 弹筒发热量 $Q_{b,ad}$ 按式(2-23) 计算

$$Q_{b,ad} = \frac{EH[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0) + C] - (q_1 + q_2)}{m} \quad (2-23)$$

式中 $Q_{b,ad}$ ——分析煤样的弹筒发热量, J/g;

E ——热量计的热容量, J/°C;

H ——贝克曼温度计的平均分度值;

t_0 ——点火时的温度, °C;

t_n ——终点温度, °C;

h_0 ——点火时温度校正值, 由贝克曼温度计检定证书中查得;

h_n ——终点温度校正值, 由贝克曼温度计检定证书中查得;

C ——辐射校正系数或冷却校正系数, °C;

q_1 ——点火丝扣除剩余部分的发热量, J;

q_2 ——添加物如包纸等产生的总热量, J;

m ——空气干燥煤样的质量, g。

注意: 若使用绝热式量热计, 则式(2-23)中的 $C=0$ 。

(2) 恒容高位发热量 $Q_{gr,V,ad}$ 按式(2-24) 计算

$$Q_{gr,V,ad} = Q_{b,ad} - (95S_{b,ad} + \alpha Q_{b,ad}) \quad (2-24)$$

式中 $Q_{gr,V,ad}$ ——分析煤样的恒容高位发热量, J/g;

$Q_{b,ad}$ ——分析煤样的弹筒发热量, J/g;

$S_{b,ad}$ ——由弹筒洗液测得的硫含量 (通常用煤的全硫量代替);

95——硫酸生成热校正系数 (为 0.01g 硫生成硫酸的化学生成热和溶解热之和), J;

α ——硝酸生成热校正系数, 当 $Q_{b,ad} \leq 16.70 \text{kJ/g}$ 时, $\alpha = 0.001$;

当 $16.70 \text{kJ/g} < Q_{b,ad} \leq 25.10 \text{kJ/g}$ 时, $\alpha = 0.0012$;

当 $Q_{b,ad} > 25.10 \text{kJ/g}$ 时, $\alpha = 0.0016$ 。

(3) 恒容低位发热量 $Q_{net,V,ad}$ 按式(2-25) 计算

$$Q_{net,V,ad} = Q_{gr,V,ad} - 25(M_{ad} + 9H_{ad}) \quad (2-25)$$

式中 $Q_{net,V,ad}$ ——分析煤样的恒容低位发热量, J/g;

M_{ad} ——煤的空气干燥基水分;

H_{ad} ——分析煤样中氢的含量;

25——常数, 相当于 0.01g 水的蒸发热, J。

5. 注意事项

① 对于燃烧时易跳溅的煤, 可用已知质量的擦镜纸包紧, 或先用压饼机将煤样压成饼状, 再将其切成 2~4mm 的小块。而对于不易燃烧完全的煤样, 可先在燃烧皿底铺上一层石棉垫, 但注意不能使煤样漏入石棉垫底部, 否则燃烧不完全。若加了石棉垫仍燃烧不完全, 则可提高充氧压力促进燃烧。若采用石英燃烧皿时, 不必加石棉垫。

② 对易跳溅的煤样要特别注意点火丝不能接触燃烧皿, 两电极之间或燃烧皿与另一电极之间也不能接触, 以免发生短路, 造成点火失败甚至烧毁燃烧皿。

③ 在拧紧氧弹盖时应注意避免由于震动而使调好的燃烧皿与点火丝的位置发生改变, 造成点火失败。

YX-ZR/Q 全自动量热仪器

YX-ZR/Q 全自动量热仪采用可自动充氧放气的单头氧弹和自动充氧放气装置及氧弹自动升降机构，每次实验只需将装好试样的氧弹挂在升降机构的挂钩上，程序控制氧弹自动下降到设定位置即自动充氧，做完试验后自动将氧弹提升并通过导出气管自动将废气排出实验室外，可始终保持实验室环境清洁，如图 2-13 所示。另外，YX-ZR/Q 全自动量热仪还采用半导体制冷型水循环系统，可根据前次发热量决定制冷量，平衡循环水系，使水温保持相对恒定。测温范围 $5\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，温度分辨率达 0.0001°C ，精密度 $\text{RSD}\leq 0.1\%$ ，测试时间约 8min 左右。

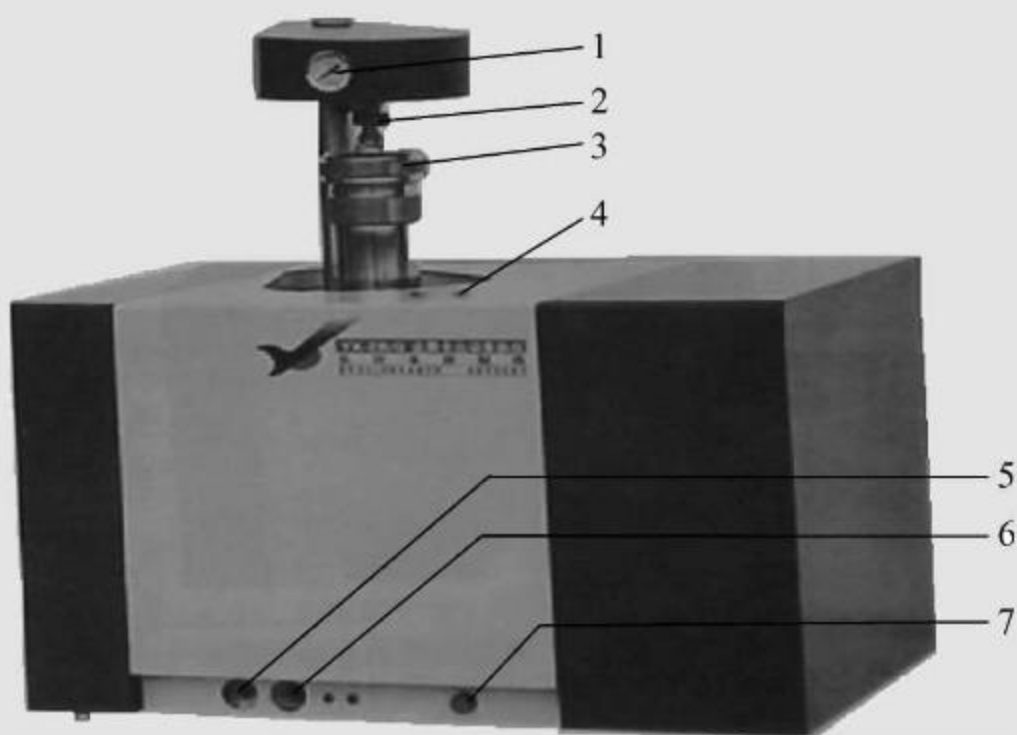


图 2-13 YX-ZR/Q 全自动量热仪

1—氧气压力表；2—点火电极；3—氧弹；4—注水口；
5—溢水口；6—放水口；7—电源开关

习 题

1. 填空：

- (1) 煤的工业分析包括_____、_____、_____和_____四个项目的测定。
- (2) 艾氏卡试剂是指 2 份质量的_____和 1 份质量的_____的混合物。
- (3) 燃烧库仑滴定法中使用的催化剂是_____。
- (4) 从弹筒发热量中扣除硝酸形成热和硫酸校正热为_____，对煤中的水分的汽化热进行校正后的热量为_____。由于弹筒发热量是在恒定体积下测定的，所以它是_____。
2. 称取空气干燥煤样 1.000g，测定其空气干燥煤样水分时失去质量为 0.0600g，求煤样的分析水分。
3. 称取分析基煤样 1.2000g，测定挥发分时失去质量为 0.1420g，测定灰分时残渣的质量为 0.1125g，如已知煤样的分析水分为 4%，求该煤样中的挥发分、灰分和固定碳的质量分数。
4. 称取分析基煤样 1.2000g，灼烧后残余物的质量是 0.1000g，已知外在水分是 2.45%，分析煤样水分为 1.5%，求应用基和干燥基的灰分质量分数。
5. 称取空气干燥基煤样 1.000g，测定挥发分时，失去质量为 0.2842g，已知空气干燥基煤中水分为 2.50%，灰分为 9.00%，收到基水分为 5.40%，分别求以空气干燥基、干燥基、干燥无灰基、收到基表示的挥发分和固定碳的质量分数。

第三章 硅酸盐分析

第一节 概 述

一、硅酸盐的种类

硅酸盐 (silicates) 是硅酸中的氢被铁、铝、钙、镁、钾、钠及其他金属离子取代而生成的盐。硅酸盐可分为天然硅酸盐和人造硅酸盐两类。

1. 天然硅酸盐

天然硅酸盐包括硅酸盐岩石和硅酸盐矿物等，在自然界分布很广，是构成地壳岩石、土壤和许多矿物的主要成分。在已知的 2000 种矿石中，硅酸盐矿石就多达 800 余种。在地质学上，通常根据 SiO_2 含量的大小，将硅酸盐矿石分为五种类型，即极酸性岩 ($\text{SiO}_2 > 78\%$)、酸性岩 ($65\% \sim 78\%$)、中性岩 ($55\% \sim 65\%$)、基性岩 ($38\% \sim 55\%$) 和超基性岩 ($\text{SiO}_2 < 38\%$)。

常见的天然硅酸盐矿石主要有：正长石 [$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$]、钠长石 [$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$]、钙长石 [$\text{Ca}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)_2$]、滑石 [$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$]、白云母 [$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$]、高岭土 [$\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$]、石棉 [$\text{CaMg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{12})$]、石英 (SiO_2) 等。

2. 人造硅酸盐

人造硅酸盐是以天然硅酸盐为主要原料，经加工而制得的各种硅酸盐材料和制品。传统的人造硅酸盐材料及制品主要有硅酸盐水泥及制品、玻璃及制品、陶瓷及制品、耐火材料等。

(1) 硅酸盐水泥 凡细磨成粉末状，加入适量水后可成为塑性浆体，既能在空气中硬化又能在水中继续硬化，并能将砂、石等胶结在一起的水硬性胶凝材料，通称为水泥。

水泥的种类有很多，按其用途和性能，可将水泥分为通用水泥、专用水泥和特性水泥等；按其所含的主要水硬性矿物的不同，可将水泥分为硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥等。

硅酸盐水泥分两种类型，一种是由硅酸盐水泥熟料及少量石膏制成的，称为 I 型硅酸盐水泥，代号 P. I；另一种是由硅酸盐水泥熟料、5% 以下混合材料及适量石膏制成的，称为 II 型硅酸盐水泥，代号 P. II。

由硅酸盐水泥熟料、6%~15% 的混合材料及适量石膏制成的水硬性胶凝材料，称为普通硅酸盐水泥，代号为 P. O。

注意：这里所说的硅酸盐水泥熟料是指以适当成分的生料，经高温煅烧至部分熔融，所得以硅酸钙为主要成分的烧结块料。这里所说的混合材料分为活性的和非活性的两种，活性混合材料是指活性指标符合 GB/T 203 的粒化高炉矿渣，符合 GB/T 1596 的粉煤灰，符合 GB/T 2847 的火山灰质混合材料；非活性混合材料是指活性指标低于标准要求的粒化高炉

矿渣、粉煤灰、火山灰质混合材料以及石灰石和砂岩。掺活性混合材料时，最大掺量不得超过 15%，其中允许用不超过水泥质量 5% 的窑灰或不超过水泥质量 10% 的非活性混合材料来代替。掺非活性混合材料时，最大掺量不得超过水泥质量的 10%。

若在硅酸盐水泥中掺入 20%~70% 的粒化高炉矿渣，则称为矿渣水泥，代号为 P.S；若在硅酸盐水泥中掺入 20%~50% 的火山灰质混合材料，则称为火山灰水泥，代号为 P.P；若在硅酸盐水泥中掺入 20%~40% 的粉煤灰，则称为粉煤灰水泥，代号为 P.F。

(2) 玻璃 普通硅酸盐玻璃的主要成分为： SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 等。几种常见玻璃的化学成分见表 3-1。

表 3-1 几种常见玻璃中的化学成分含量

玻璃类型	化学成分大致含量/%							
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	PbO
钠钙镁玻璃	69~75	—	0~2.5	5~10	1~4.5	13~15	0~2	—
钠铝硅酸盐玻璃	5~55	0~7	20~40	—	—	—	—	—
硼硅酸盐玻璃	60~80	10~25	1~4	—	—	2~10	2~10	—
低铝玻璃	55~62	—	0~1	—	—	10~20	2~10	—
高铝玻璃	30~50	—	—	—	—	5~10	5~10	35~69

用于制备玻璃配合料的各种物质统称为玻璃原料，分为主要原料和辅助原料。常用的主料有石英岩、硅砂、白云石、方解石、石灰石、菱镁石、重晶石等矿物，以及纯碱、芒硝、硼酸和硼砂等化工原料。辅助原料根据其作用的不同可分为澄清剂、着色剂、氧化剂、还原剂、乳浊剂和脱色剂等。

日常玻璃生产中，主要分析对象有玻璃配合料、主要原料、辅助原料及玻璃成品等。玻璃及其原料中主要测定项目有： SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 B_2O_3 等。

(3) 陶瓷 陶瓷有普通陶瓷和特种陶瓷之分，普通陶瓷是指以黏土为主要原料，与其他矿物原料经过破碎、混合、成型，经过烧制而成的制品。特种陶瓷是指具有某些特殊性能的陶瓷制品，广泛应用于电子、航空、航天、生物医学等领域。

陶瓷制品最基本的原料是石英、长石和黏土三大类硅酸盐矿物，同时也使用一部分碱土金属的硅酸盐、硫酸盐和其他矿物原料，如石灰石、方解石、白云石、萤石、石膏等。

陶瓷原料的主要化学成分为： SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaF_2 、 SO_3 等。

(4) 耐火材料 耐火材料是耐火温度不低于 1580℃ 并能在高温下经受结构应力和各种物理作用、化学作用和机械作用的无机非金属材料。大部分耐火材料是以天然矿石（如耐火黏土、硅石、菱镁矿、白云石等）为原料制造的。按化学成分可分为酸性耐火材料、中性耐火材料和碱性耐火材料，其中酸性耐火材料都含有相当数量的 SiO_2 ，一般硅质耐火材料含 SiO_2 高达 90% 以上，半硅质的 SiO_2 含量超过 65%，而黏土质的耐火材料中 SiO_2 含量为 40%~50%。 SiO_2 含量越高，其耐酸性也越强。

耐火材料的主要测定项目有：烧失量、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 等。有时根据材料或制品的特性要求，还要测定 MnO 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、 P_2O_5 、 FeO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 PbO 等。

二、硅酸盐的分析项目与全分析结果的表示

1. 硅酸盐的分析项目

在硅酸盐工业中，应根据工业原料和工业产品的组成、生产过程控制等要求来确定分析项目，一般测定项目为水分、烧失量、不溶物、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 MnO 、 Na_2O 、 K_2O 等。依据物料组成的不同，有时还要测定F、Cl、 SO_3 、硫化物、 P_2O_5 、 B_2O_3 、FeO等。本节简单介绍水分和烧失量的测定。

2. 硅酸盐全分析结果的表示

硅酸盐全分析报告中各组分的测定结果应按该组分在物料中的实际存在状态表示。硅酸盐矿物、岩石可认为是由组成酸根的非金属氧化物和各种金属氧化物构成的，故均表示为氧化物的形式。对于高、中、低含量的分析结果，一般均以百分含量表示。

硅酸盐全分析的结果，要求各项的百分含量总和应在 $(100.0 \pm 0.5)\%$ 范围内，一般不应超过 $\pm 1\%$ 。如果加和总结果远低于 100% ，则表明有某种主要成分未被测定或存在较大偏差因素。反之，若加和总结果远高于 100% ，则表明某种成分的测定结果存在较大偏高因素，应从主要成分的含量测定方面查找原因。也可能是在加和总结果时将某些成分的结果重复相加。例如， CaF_2 的含量已包括在 CaO 和F的结果中，不溶物的含量已包括在 SiO_2 和 Al_2O_3 等结果中。

为了获得全分析的可靠数据，必须严格检查与合理处理分析数据。除内外检查和单项测定的误差控制外，常用计算全分析各组分百分含量总和的方法来检查各组分的分析质量。

根据硅酸盐岩石的组成，其全分析的测定项目和总量计算方法为：

总量 = $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{烧失量}$

注意：若需要测定化合水、二氧化碳、有机碳的含量，则不测烧失量，而将此三组分的含量计入总量。

第二节 硅酸盐系统分析

硅酸盐试样的系统分析，已有100多年的历史。从20世纪40年代以来，由于试样分解方法的改进和新的测试方法与测试仪器的应用，至今已有多种分析系统，习惯上可粗略地分为经典分析系统和快速分析系统两大类。

一、经典分析系统

硅酸盐经典分析系统基本上是在沉淀分离和重量法的基础上的，可以说是定性分析化学中元素分组法的定量发展。

在经典分析系统中（如图3-1所示），通常准确称样 $0.5 \sim 1.0\text{g}$ ，于铂坩埚中用 Na_2CO_3 在 $950 \sim 1000^\circ\text{C}$ 熔融分解，熔块用水提取，盐酸酸化，蒸干后在 110°C 烘约1h，用HCl浸取，滤出沉淀。滤液重复蒸干、熔烘、酸浸、过滤，把两次滤得的沉淀置于铂坩埚中灼烧、称重。用 $\text{H}_2\text{F}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 驱硅，灼烧并称量残渣，失重部分即为 SiO_2 质量。

残渣经 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融，用稀硫酸提取后并入滤出 SiO_2 后的滤液。滤液用氨水两次沉淀铁、铝、钛等的氢氧化物，灼烧、称重，测得氧化物（ R_2O_3 ）含量。再用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融灼烧称重过的 R_2O_3 残渣，稀硫酸提取，溶液分别用重铬酸钾或高锰酸钾滴定法测定 Fe_2O_3 含量，用过氧化氢光度法测定 TiO_2 ，用差减法计算 Al_2O_3 含量。将酸提取时的不溶性白色残

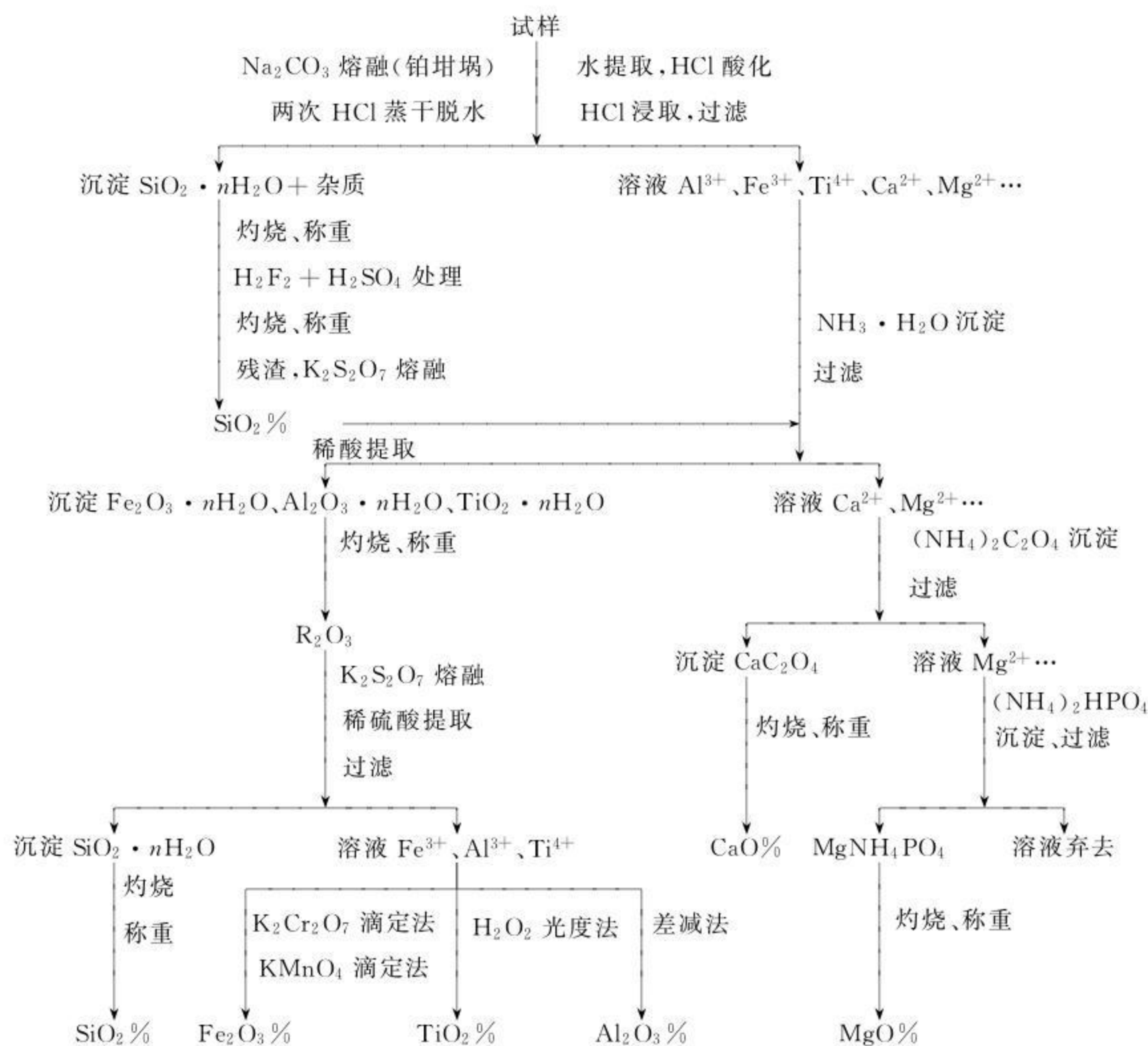


图 3-1 硅酸盐岩石全分析的经典分析系统

渣滤出，灼烧称重，在 R_2O_3 中减去此量并加入 SiO_2 含量中。

在分离氢氧化物沉淀后的滤液中，用草酸铵沉淀钙，并于 $950\sim 1000^\circ C$ 灼烧成氧化钙，用重量法测定钙含量；或将草酸钙沉淀溶于硫酸，用高锰酸钾滴定草酸，以求出 CaO 含量。

在分离草酸钙后的滤液中，在有过量氨水存在下加入磷酸氢二铵，使镁以磷酸铵镁形式沉淀，在 $1000\sim 1050^\circ C$ 温度下灼烧成 $Mg_2P_2O_7$ 后称重，即可求得 MgO 含量。

在经典分析系统中，一份样只能测定 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 六项，而 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 、 P_2O_5 须另取试样测定，故不是一个完善的全分析系统。目前，经典分析系统已几乎完全被一些快速分析系统代替。但是，由于其分析结果比较准确，适用范围较广泛，在标准试样的研制、外检试样分析及仲裁分析中仍有应用。然而，在采用经典分析系统时，除 SiO_2 的分析过程仍保持不变外，其余项目常综合应用配位滴定法、分光光度法和原子吸收光度法进行测定。

二、快速分析系统

根据分解试样的方法不同，可将快速分析系统分为碱熔、酸溶、锂硼酸盐熔融三类。

1. 碱熔快速分析系统

碱熔快速分析系统如图 3-2 所示，它是以 Na_2CO_3 、 Na_2O_2 或 $NaOH$ (KOH) 等碱性熔剂与试样混合，在高温下熔融分解，熔融物以热水提取后用盐酸或硝酸酸化，过滤后，滤液即可直接分别进行铝、锰、铁、钙、镁、磷、钛的测定，而钾和钠须另外取样用火焰光度法测定。

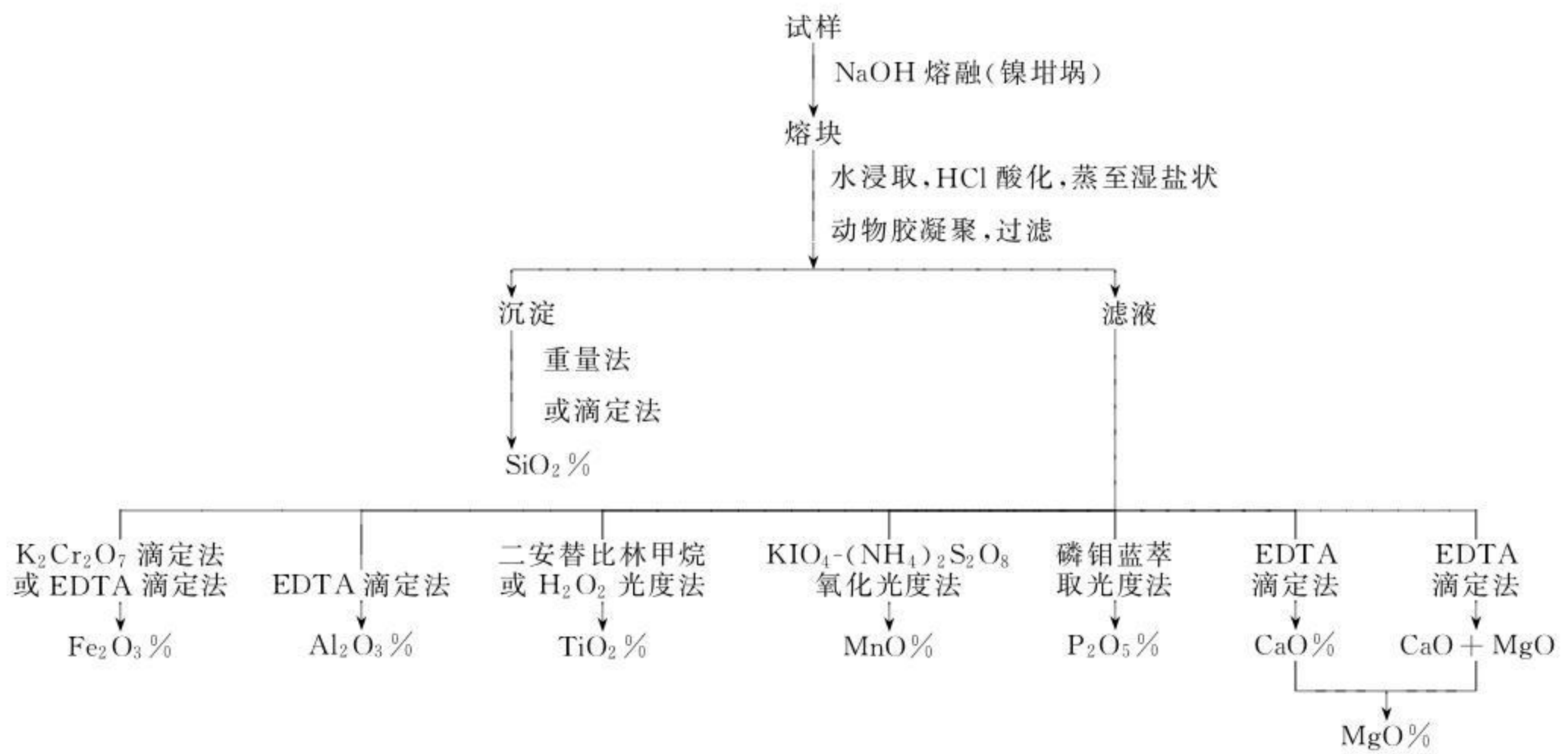


图 3-2 碱熔快速分析系统

2. 酸溶快速分析系统

酸溶快速分析系统是将试样在铂坩埚或聚四氟乙烯烧杯中用 H_2F_2 或 $\text{H}_2\text{F}_2\text{-HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{F}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 分解，驱除 H_2F_2 ，制成硫酸或盐酸-硼酸溶液。分离后，分别测定铁、铝、钙、镁、钛、磷、锰、钾、钠。与碱熔快速分析相类似，硅可用无火焰原子吸收光度法、硅钼蓝光度法、氟硅酸钾滴定法测定；铝可用 EDTA 滴定法、无火焰原子吸收光度法、分光光度法测定；铁、钙、镁常用 EDTA 滴定法、原子吸收分光光度法测定；锰多用分光光度法、原子吸收光度法测定；钛和磷多用光度法测定，钠和钾多用火火焰光度法、原子吸收光度法测定。图 3-3 和图 3-4 所示的是酸溶快速分析系统流程的两个实例。

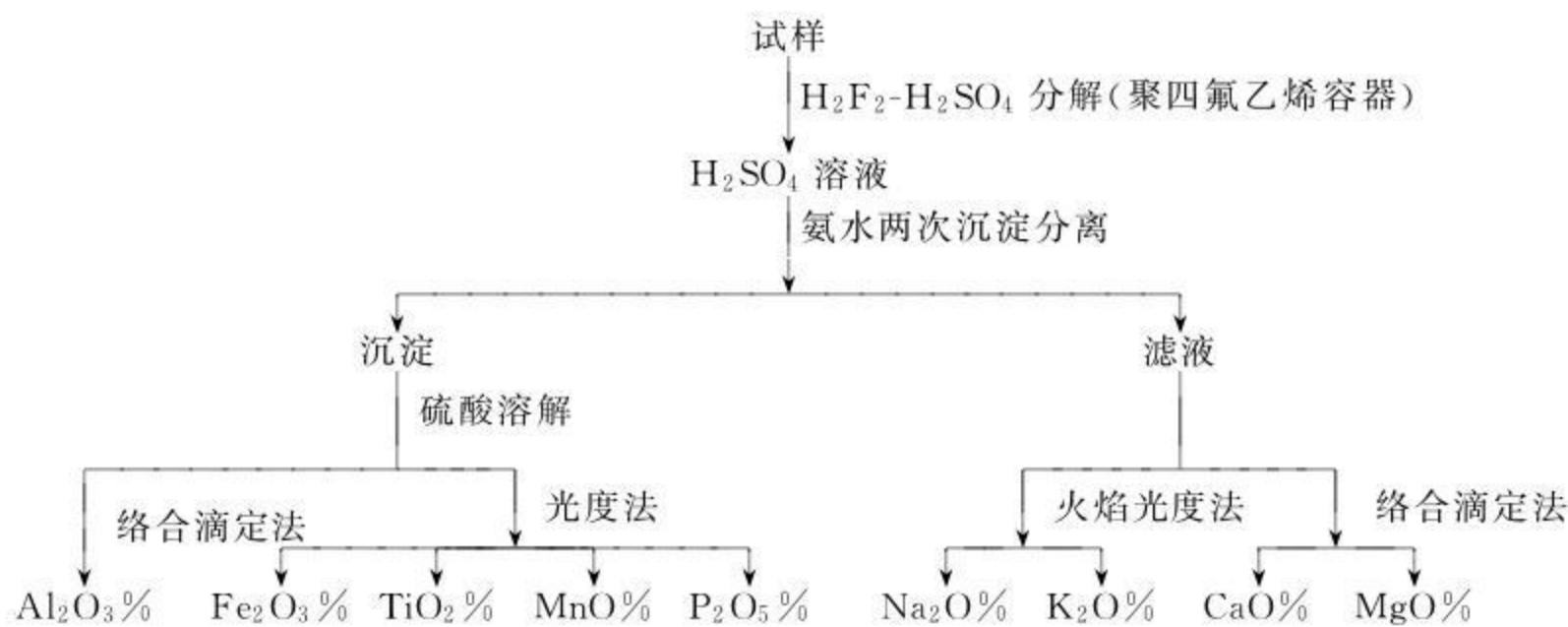


图 3-3 酸溶快速分析系统 I

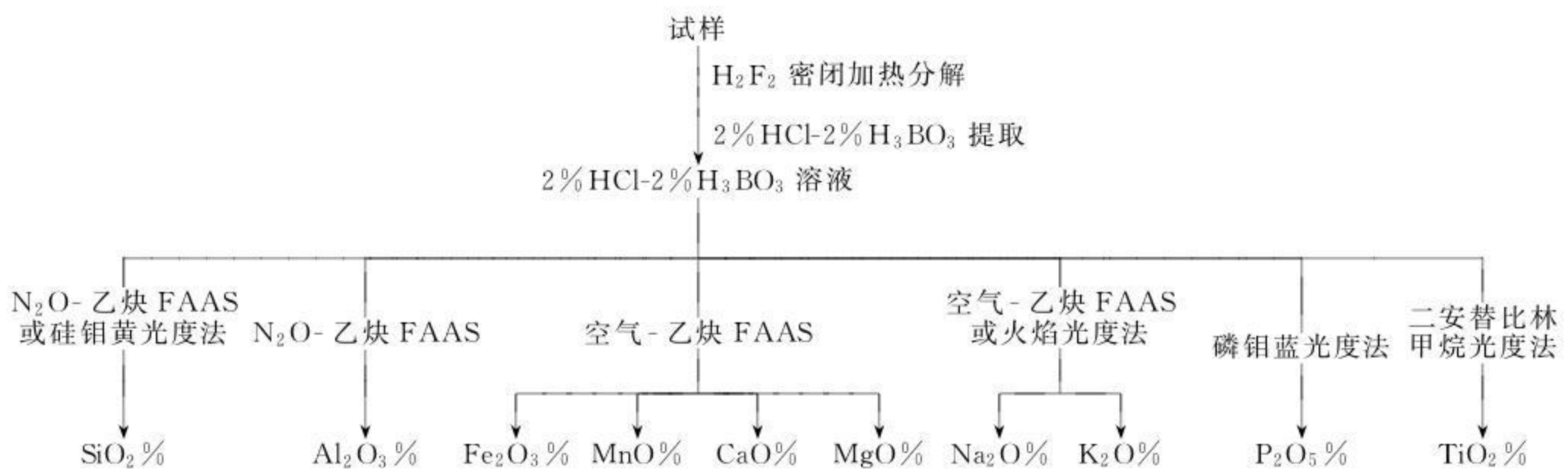


图 3-4 酸溶快速分析系统 II

3. 锂盐熔融分解快速分析系统

锂盐熔融分解快速分析系统是在热解石墨坩埚或用石墨粉作内衬的瓷坩埚中用偏硼酸锂、碳酸锂-硼酸酐(8+1)或四硼酸锂于850~900℃熔融分解试样,熔块经盐酸提取后以CTMAB凝聚重量法测定硅。分离后以EDTA滴定法测定铝,二安替比林甲烷光度法和磷钼蓝光度法分别测定钛和磷,原子吸收光度法测定钛、锰、钙、镁、钾、钠;也有用盐酸溶解熔块后制成盐酸溶液,以光度法测定硅、钛、磷,以原子吸收光度法测定铁、锰、钙、镁、钠;也有用硝酸-酒石酸提取熔块后,用笑气-乙炔火焰原子吸收光度法测定硅、铝、钛,用空气-乙炔火焰原子吸收光度法测定铁、钙、镁、钾、钠。图3-5所示为锂硼酸盐熔融分解快速分析系统实例。

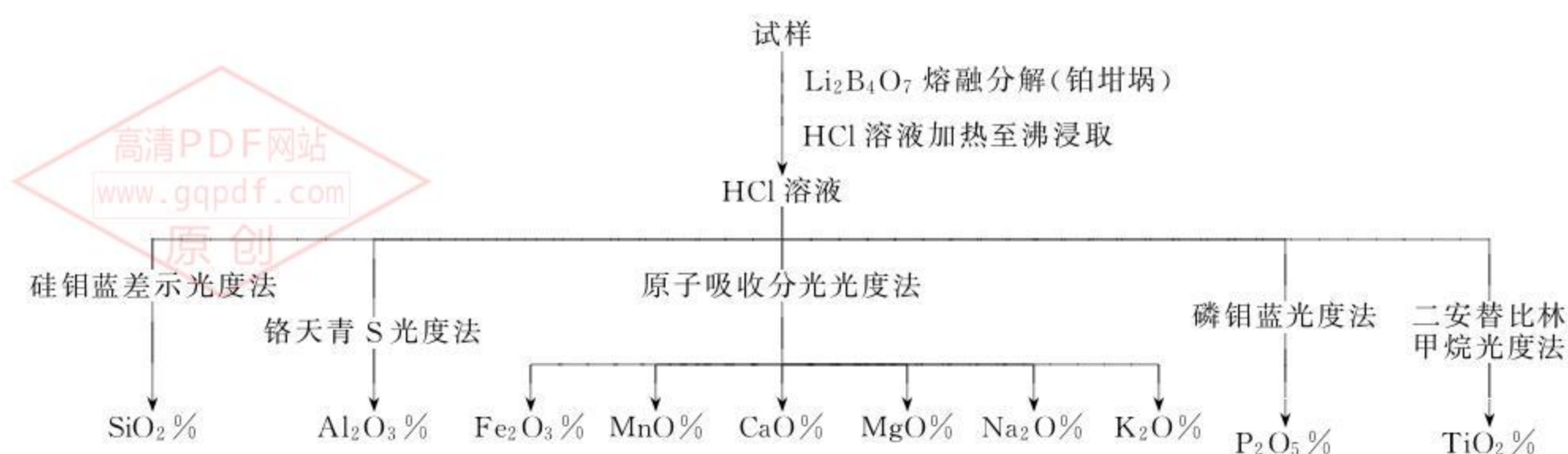


图 3-5 四硼酸锂熔融分解快速分析系统

第三节 水分和烧失量的测定

一、水分的测定

根据水分与岩石、矿物的结合状态不同,可以将水分分为吸附水和化合水两类。

1. 吸附水的测定

对于一般样品,取风干样品于105~110℃下烘2h;对于含水分多或易被氧化的样品,宜在真空恒温干燥箱中干燥后称重测定或在较低温度(60~80℃)下烘干测定。

由于吸附水并非矿物内的固定组成部分,因此在计算总量时,该水分不参与计算总量。对于易吸湿的试样,则应在同一时间称出各份分析试样,测定吸附水并加以扣除。

2. 化合水的测定

化合水包括结晶水和结构水两部分。结晶水是以H₂O分子状态存在于矿物晶格中,如石膏CaSO₄·2H₂O等,通常在较低的温度(低于300℃)下灼烧即可排出,有的甚至在测定吸附水时就可能部分逸出。结构水是以化合状态的氢或氢氧根存在于矿物的晶格中,需加热到300~1300℃才能分解而放出的水分。

化合水的测定方法有重量法、气相色谱法、库仑法等。

二、烧失量的测定

烧失量,又称为灼烧减量,是试样在1000℃灼烧后所失去的质量。烧失量主要包括化合水、二氧化碳和少量的硫、氟、氯、有机质等,一般主要指化合水和二氧化碳。在硅酸盐全分析中,当亚铁、二氧化碳、硫、氟、氯、有机质含量很低时,可以用烧失量代替化合水等易挥发组分,参加总量计算,使平衡达到100%。但是,当试样的组成复杂或上述组分中

某些组分的含量较高时，高温灼烧过程中的化学反应比较复杂，如有机物、硫化物、低价化合物被氧化，碳酸盐、硫酸盐分解，碱金属化合物挥发，吸附水、化合水、二氧化碳被排除等。有的反应使试样的质量增加，有的反应却使试样的质量减少，因此，严格地说，烧失量是试样中各组分在灼烧时的各种化学反应所引起的质量增加和减少的代数和。在样品较为复杂时，测定烧失量就没有意义了。

在建筑材料、耐火材料、陶瓷配料等物料的全分析中，烧失量的测定结果对工艺过程具有直接的指导意义。若烧失量的取舍不当，将造成分析结果总量的偏高或偏低。例如，对于试样组成比较简单的硅酸盐岩石，可测烧失量，并将烧失量测定结果直接计入总量；对于组成较复杂的试样，应测定水分、二氧化碳、硫、氟、氯等组分，不测烧失量。

测定时，称取约 1g 试样（精确至 0.0001g），置于已灼烧恒重的瓷坩埚中，将盖斜置于坩埚上，放在马弗炉内从低温开始逐渐升高温度，在 950~1000℃ 下灼烧 15~20min，取出坩埚置于干燥器内冷却至室温，称量，直至恒重。

烧失量（以质量百分数表示）按式(3-1) 计算：

$$\text{烧失量} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (3-1)$$

式中 m_1 ——试料的质量，g；

m_2 ——灼烧后试料的质量，g。

对因烧失量变化而引起的分析结果的变动应进行校正。例如，矿渣水泥在灼烧过程中由于硫化物的氧化引起测定的误差，可采用下列方法进行校正。

校正后的烧失量(%) = 测得的烧失量(%) + 吸收空气中氧的量(%)

吸收空气中氧的量(%) = 0.8 × [水泥灼烧后测得的 SO₃ 的量(%) - 未经灼烧的 SO₃ 的量(%)]

第四节 二氧化硅含量的测定

硅酸盐中二氧化硅的测定方法较多，通常采用重量法和氟硅酸钾容量法。对于硅含量低的试样，可采用硅钼蓝光度法和原子吸收分光光度法进行测定。

一、氯化铵重量法

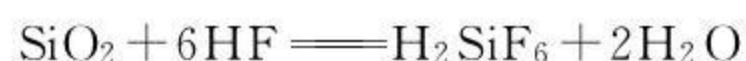
1. 方法原理

试样用无水碳酸钠烧结，使不溶的硅酸盐转化为可溶性的硅酸钠，用盐酸分解熔融块。



加入足量的固体氯化铵，于沸水浴上加热蒸发，使硅酸迅速脱水析出。沉淀用中速滤纸过滤，沉淀经灼烧后，得到含有铁、铝等杂质的不纯二氧化硅。

然后用氢氟酸处理沉淀，使沉淀中的二氧化硅量以 SiF₄ 形式挥发，失去的质量即为纯二氧化硅的量。



用分光光度法测定滤液中可溶性的二氧化硅量，二者之和即为二氧化硅的总量。此法为国家标准 GB/T 176—1996 规定的基准法。

2. 纯二氧化硅的测定

称取约 0.5g 试样 (精确至 0.0001g), 置于铂坩埚中, 在 950~1000℃ 下灼烧 5min, 冷却。用玻璃棒仔细压碎块状物, 加入 0.3g 无水碳酸钠, 混匀, 再将坩埚置于 950~1000℃ 下灼烧 10min, 放冷。

将烧结块移入瓷蒸发皿中, 加少量水润湿, 用平头玻璃棒压碎块状物, 盖上表面皿, 从皿口滴入 5mL 盐酸及 2~3 滴硝酸, 待反应停止后取下表面皿, 用平头玻璃棒压碎块状物使分解完全, 用热盐酸 (1+1) 清洗坩埚数次, 洗液合并于蒸发皿中。将蒸发皿置于沸水浴上, 皿上放一玻璃三角架, 再盖上表面皿。蒸发至糊状后, 加入 1g 氯化铵, 充分搅匀, 继续在沸水浴上蒸发至干。中间过程搅拌数次, 并压碎块状物。

取下蒸发皿, 加入 10~20mL 热盐酸 (3+97), 搅拌使可溶性盐类溶解。用中速滤纸过滤, 用胶头扫棒以热盐酸 (3+97) 擦洗玻璃棒及蒸发皿, 并洗涤沉淀 3~4 次。然后用热水充分洗涤沉淀, 直至检验无氯离子为止。滤液及洗液保存在 250mL 容量瓶中。

在沉淀上加 3 滴硫酸 (1+4), 然后将沉淀连同滤纸一并移入铂坩埚中, 烘干并灰化后放入 950~1000℃ 的马弗炉内灼烧 1h。取出坩埚, 置于干燥器中, 冷却至室温, 称量, 反复灼烧, 直至恒重 (m_1)。

向坩埚中加数滴水润湿沉淀, 加 3 滴硫酸 (1+4) 和 10mL 氢氟酸, 放入通风橱内电热板上缓慢蒸发至干, 升高温度继续加热至三氧化硫白烟完全逸尽。将坩埚放入 950~1000℃ 的马弗炉内灼烧 30min。取出坩埚, 置于干燥器中, 冷却至室温, 称量, 反复灼烧, 直至恒重 (m_2)。

在上述经过氢氟酸处理后得到的残渣中加入 0.5g 焦硫酸钾, 熔融, 熔块用热水和数滴盐酸 (1+1) 溶解, 溶液并入分离二氧化硅后得到的滤液和洗液中。用水稀释至标线, 摇匀。此溶液用来测定溶液残留的可溶性二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、二氧化钛等。

3. 可溶性二氧化硅的测定 (硅钼蓝分光光度法)

(1) 二氧化硅标准溶液的配制 称取 0.2000g 经 1000~1100℃ 新灼烧过 30min 以上的二氧化硅 (SiO_2), 置于铂坩埚中, 加入 2g 无水碳酸钠, 搅拌均匀, 在 1000~1100℃ 高温下熔融 15min, 冷却。用热水将熔块浸出, 放于盛有热水的 300mL 塑料杯中, 待全部溶解后冷却至室温, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 移入塑料瓶中保存。此标准溶液中二氧化硅的浓度为 0.2000mg/mL。

吸取 10.00mL 上述标准溶液于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 移入塑料瓶中保存。此标准溶液中二氧化硅的浓度为 0.02000mg/mL。

(2) 工作曲线的绘制 吸取 0.02000mg/mL 二氧化硅标准溶液 0mL、2.00mL、4.00mL、5.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL, 分别放入不同的 100mL 容量瓶中, 加水稀释至约 40mL, 依次加入 5mL 盐酸 (1+1)、8mL 乙醇 (95%)、6mL 钼酸铵溶液 (50g/L)。放置 30min 后, 加入 20mL 盐酸 (1+1)、5mL 抗坏血酸溶液 (5g/L), 用水稀释至标线, 摇匀。放置 1h 后, 以水作参比, 于 660nm 处测定溶液的吸光度, 绘制工作曲线或求出线性回归方程。

(3) 样品测定 从待测溶液中吸取 25.00mL 放入 100mL 容量瓶中, 按照工作曲线绘制中的测定方法测定溶液的吸光度, 然后求出二氧化硅的含量 (m_3)。

4. 结果计算

纯二氧化硅的质量百分数按式(3-2) 计算:

$$w(\text{纯 SiO}_2) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad (3-2)$$

可溶性二氧化硅的质量百分数按式(3-3) 计算:

$$w(\text{可溶 SiO}_2) = \frac{m_3 \times 10^{-3}}{m \times \frac{25}{250}} \times 100\% \quad (3-3)$$

式中 m_1 ——灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀及坩埚的质量, g;
 m_2 ——用氢氟酸处理并经灼烧后的残渣及坩埚的质量, g;
 m_3 ——测定的 100mL 溶液中二氧化硅的含量, mg;
 m ——试料的质量, g。

5. 讨论

(1) 试样的处理 由于水泥试样中或多或少含有不溶物, 如用盐酸直接溶解样品, 不溶物将混入二氧化硅沉淀中, 造成结果偏高。所以, 在国家标准中规定, 水泥试样要用碳酸钠烧结后再用盐酸溶解。若需准确测定, 应以氢氟酸处理。

以碳酸钠烧结法分解试样, 应预先将固体碳酸钠用玛瑙研钵研细, 碳酸钠的加入量要相对准确, 需用分析天平称量 0.30g 左右。若加入量不足, 试料烧结不完全, 测定结果不稳定; 若加入量过多, 烧结块不易脱坩。加入碳酸钠后, 要用细玻璃棒仔细混匀, 否则试料烧结不完全。

用盐酸浸出烧结块后, 应控制溶液体积, 若溶液太多, 蒸干耗时太长。通常加 5mL 浓盐酸溶解烧结块, 再以约 5mL HCl (1+1) 和少量的水洗净坩埚。

(2) 加入氯化铵可起到加速脱水的作用。因为氯化铵是强电解质, 当浓度足够大时, 对硅酸胶体有盐析作用, 从而加快硅酸胶体的凝聚。由于大量 NH_4^+ 的存在, 还减少了硅酸胶体对其他阳离子的吸附, 而硅酸胶粒吸附的 NH_4^+ 在加热时即可除去, 从而获得比较纯净的硅酸沉淀。

(3) 脱水的温度与时间 脱水的温度不要超过 110°C 。若温度过高, 某些氯化物 (MgCl_2 、 AlCl_3 等) 将变成碱式盐, 甚至与硅酸结合成难溶的硅酸盐, 用盐酸洗涤时不易除去, 使硅酸沉淀夹带较多的杂质, 结果偏高。反之, 若脱水温度不够或时间不够, 则可溶性硅酸不能完全转变成不溶性硅酸, 在过滤时会透过滤纸, 使二氧化硅结果偏低, 且过滤速度很慢。

为保证硅酸充分脱水, 又不致温度过高, 应采用水浴加热。不宜使用砂浴或红外线灯加热, 因其温度难以控制。

为加速脱水, 氯化铵不要在一开始就加入, 否则由于大量氯化铵的存在, 使溶液的沸点升高, 水的蒸发速率反而降低。应在蒸至糊状后再加氯化铵, 继续蒸发至干。黏土试样要多蒸发一些时间, 直至蒸发到干粉状。

(4) 沉淀的洗涤 为防止钛、铝、铁水解产生氢氧化物沉淀及硅酸, 首先应以温热的稀盐酸 (3+97) 将沉淀中夹杂的可溶性盐类溶解, 用中速滤纸过滤, 以热稀盐酸溶液 (3+97) 洗涤沉淀 3~4 次, 然后再以热水充分洗涤沉淀, 直到无氯离子为止。但洗涤次数也不要过多, 否则漏失的可溶性硅酸会明显增加。一般洗液体积不超过 120mL。另外, 洗涤的速度要快, 防止因温度降低而使硅酸形成胶冻, 以致过滤更加困难。

(5) 沉淀的灼烧 试验证明, 只要在 $950\sim 1000^\circ\text{C}$ 充分灼烧 (约 1.5h), 并且在干燥器中冷却至与室温一致, 灼烧温度对结果的影响并不显著。

灼烧后生成的无定形二氧化硅极易吸水，故每次灼烧后冷却的条件应保持一致，且称量要迅速。

灼烧前滤纸一定要缓慢灰化完全。坩埚盖要半开，不要产生火焰，以防造成二氧化硅沉淀的损失。同时，也不能有残余碳存在，以免高温灼烧时发生下述反应而使结果产生负误差。



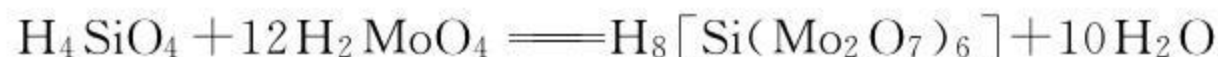
(6) 氢氟酸的处理 即使严格掌握烧结、脱水、洗涤等步骤的实验条件，在二氧化硅沉淀中吸附的铁、铝等杂质的量也能达到 0.1%~0.2%，如果在脱水阶段蒸发得过干，吸附量还会增加。消除此吸附现象的最好办法就是将灼烧过的不纯二氧化硅沉淀用氢氟酸加硫酸处理。其反应式如下：



处理后， SiO_2 以 SiF_4 形式逸出，减轻的质量即为纯 SiO_2 的质量。

(7) 漏失二氧化硅的回收 实验证明，当采用盐酸-氯化铵法一次脱水蒸干、过滤测定二氧化硅时，会有少量硅酸漏失到滤液中，其量约为 0.10% 左右。为得到比较准确的结果，在基准法中规定对二氧化硅滤液进行比色测定，以回收漏失的二氧化硅。

在一定的酸度下，硅酸与钼酸生成黄色硅钼杂多酸（硅钼黄）， $\lambda_{\max} = 350 \sim 355\text{nm}$ ，摩尔吸光系数 $\kappa = 10^3 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ，此法为硅钼黄光度法。硅酸与钼酸的反应如下：



硅钼黄可在一定酸度下，被硫酸亚铁、氯化亚锡、抗坏血酸等还原剂还原，得到蓝色硅钼杂多酸（硅钼蓝），可用于光度法测定硅， $\lambda_{\max} = 810\text{nm}$ ， $\kappa = 2.45 \times 10^4 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。通常在 650nm 波长处测定， $\kappa = 8.3 \times 10^3 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ，由于灵敏度稍低，适应于较高含量硅的测定。

当然，在水泥厂的日常分析中，既不用氢氟酸处理，又不用比色法从滤液中回收漏失的二氧化硅，分析结果也能满足生产要求。因为，一方面二氧化硅吸附杂质使结果偏高，另一方面二氧化硅漏失使结果偏低，两者能部分抵消。

二、氟硅酸钾容量法

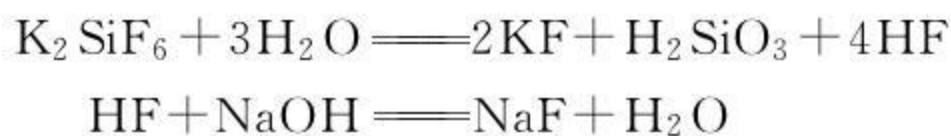
依据分离和滴定方法的不同分为硅钼酸喹啉法、氟硅酸钾法及氟硅酸钡法等。氟硅酸钾容量法确切地应称为氟硅酸钾沉淀分离-酸碱滴定法，该法应用广泛，在国家标准 GB/T 176—1996 中被列为代用法。

1. 方法原理

在试样经苛性碱熔剂（KOH 或 NaOH）熔融后，加入硝酸使硅生成游离硅酸。在有过量的氟离子和钾离子存在的强酸性溶液中，使硅形成氟硅酸钾（ K_2SiF_6 ）沉淀，反应式如下：



沉淀经过滤、洗涤及中和残余酸后，加沸水使氟硅酸钾沉淀水解，然后以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定生成的氢氟酸，终点颜色为粉红色。



2. 测定步骤

称取约 0.5g 试样（精确至 0.0001g），置于铂坩埚中，加入 6~7g 氢氧化钠，在 650~

700℃的高温下熔融 20min，取出冷却。将坩埚放入盛有 100mL 近沸腾水的烧杯中，盖上表面皿，于电热板上适当加热，待熔块完全浸出后，取出坩埚，用水冲洗坩埚和盖，在搅拌下一次加入 25~30mL 盐酸，再加入 1mL 硝酸，用热盐酸（1+5）洗净坩埚和盖，将溶液加热至沸，冷却，然后移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液供测定二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、二氧化钛用。

吸取 50.00mL 待测溶液，放入 250~300mL 塑料杯中，加入 10~15mL 硝酸，搅拌，冷却至 30℃以下，加入氯化钾，仔细搅拌至饱和并有少量氯化钾析出，再加 2g 氯化钾及 10mL 氟化钾溶液（150g/L），仔细搅拌（如氯化钾析出量不够，应再补充加入），放置 15~20min。用中速滤纸过滤，用氯化钾溶液（50g/L）洗涤塑料杯及沉淀 3 次。将滤纸连同沉淀取下置于原塑料杯中，沿杯壁加入 10mL 30℃以下的氯化钾-乙醇溶液（50g/L）及 1mL 酚酞指示剂溶液（10g/L），用 0.15mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液中和未洗净的酸，仔细搅动滤纸并擦洗杯壁直至溶液呈淡红色。向杯中加入 200mL 沸水（煮沸并用氢氧化钠溶液中和至酚酞呈微红色），用 0.15mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色。

二氧化硅的质量百分数按式(3-4) 计算：

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{T_{\text{SiO}_2} V}{m \times \frac{50}{250}} \times 100\% \quad (3-4)$$

式中 T_{SiO_2} ——每毫升氢氧化钠标准滴定溶液相当于二氧化硅的质量，g/mL；

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

m ——试料的质量，g。

3. 讨论

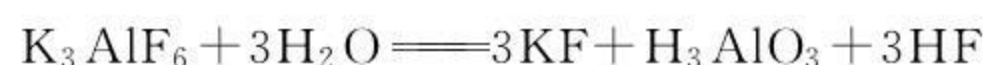
(1) 试样的分解 单独称样测定二氧化硅时，可采用氢氧化钾为熔剂，在镍坩埚中熔融；或以碳酸钾作熔剂，在铂坩埚中熔融。进行系统分析时，多采用氢氧化钠作熔剂，在银坩埚中熔融。对于高铝试样，最好改用氢氧化钾或碳酸钾熔样，因为在溶液中易生成比 K_3AlF_6 溶解度更小的 Na_3AlF_6 而干扰测定。

(2) 溶液的酸度 溶液的酸度应保持在氢离子浓度为 3mol/L 左右。在使用硝酸时，于 50mL 试验液中加入 10~15mL 浓硝酸即可。酸度过低易形成其他金属的氟化物沉淀而干扰测定；酸度过高将使 K_2SiF_6 沉淀反应不完全，还会给后面的沉淀洗涤、残余酸的中和操作带来麻烦。

使用硝酸比盐酸好，既不易析出硅酸胶体，又可以减弱铝的干扰。溶液中共存的 Al^{3+} 在生成 K_2SiF_6 的条件下亦能生成 K_3AlF_6 （或 Na_3AlF_6 ）沉淀，从而严重干扰硅的测定。由于 K_3AlF_6 在硝酸介质中的溶解度比在盐酸中的大，不会析出沉淀，从而防止了 Al^{3+} 的干扰。

(3) 氯化钾的加入量 氯化钾应加至饱和，过量的钾离子有利于 K_2SiF_6 沉淀完全，这是本法的关键之一。加入固体氯化钾时，要不断搅拌，压碎氯化钾颗粒，溶解后再加，直到不再溶解为止，再过量 1~2g。

(4) 氟化钾的加入量 氟化钾的加入量要适宜。一般硅酸盐试样，在含有 0.1g 试料的试验溶液中，加入 10mL $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液（150g/L）。如加入量过多，则 Al^{3+} 易与过量的氟离子生成 K_3AlF_6 沉淀，该沉淀水解生成氢氟酸而使结果偏高，反应式如下：



(5) 氟硅酸钾沉淀的陈化 从加入氟化钾溶液开始，以沉淀放置 15~20min 为宜。放

置时间短, K_2SiF_6 沉淀不完全; 放置时间过长, 会增强 Al^{3+} 的干扰。特别是高铝试样, 更要严格控制。

K_2SiF_6 的沉淀反应是放热反应, 所以冷却有利于沉淀反应完全, 沉淀时的温度不超过 $25^{\circ}C$ 。

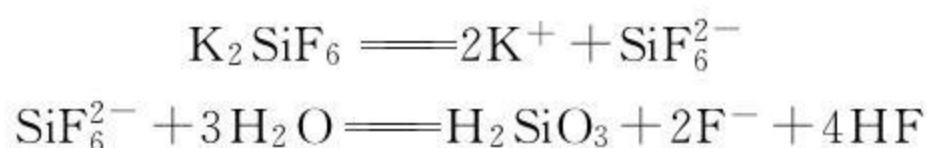
(6) 氟硅酸钾的过滤和洗涤 氟硅酸钾属于中等细度晶体, 过滤时用一层中速滤纸。为加快过滤速度, 宜使用带槽长颈塑料漏斗, 并在漏斗颈中形成水柱。

过滤时应采用倾泻法, 先将溶液倒入漏斗中, 而将氯化钾固体和氟硅酸钾沉淀留在塑料杯中, 溶液滤完后, 再用氯化钾溶液 ($50g/L$) 洗烧杯 2 次, 洗漏斗 1 次, 洗涤液总量不超过 $25mL$ 。洗涤液的温度不宜超过 $30^{\circ}C$ 。

(7) 中和残余酸 氟硅酸钾晶体中夹杂的金属阳离子不会干扰测定, 而夹杂的硝酸却严重干扰测定。当采用洗涤法来彻底除去硝酸时, 会使氟硅酸钾严重水解, 因而只能洗涤 2~3 次, 残余的酸则采用中和法消除。

中和残余酸的操作十分关键, 要快速、准确, 以防氟硅酸钾提前水解。中和时, 要将滤纸展开、捣烂, 用塑料棒反复挤压滤纸, 使其吸附的酸能进入溶液而被碱中和, 最后还要用滤纸擦洗杯内壁, 中和至溶液呈红色。中和完放置后如有褪色, 则不能再作为残余酸继续中和了。

(8) 水解和滴定过程 氟硅酸钾沉淀的水解反应分为两个阶段, 即氟硅酸钾沉淀的溶解反应及氟硅酸根离子的水解反应, 反应式如下:



两步反应均为吸热反应, 水温越高、体积越大, 越有利于反应进行。故实际操作中, 应用刚刚沸腾的水, 并使总体积在 $200mL$ 以上。

上述水解反应是随着氢氧化钠溶液的加入, K_2SiF_6 不断水解, 直到滴定终点时才趋于完全。故滴定速度不宜过快, 且以保持溶液的温度在终点时不低于 $70^{\circ}C$ 为宜。若滴定速度太慢, 硅酸会发生水解而使终点不敏锐。

第五节 三氧化二铁含量的测定

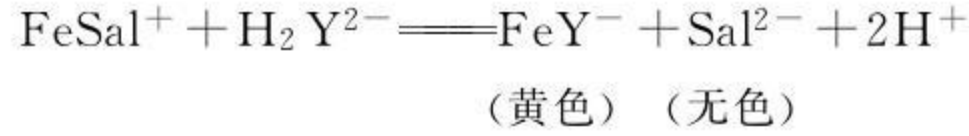
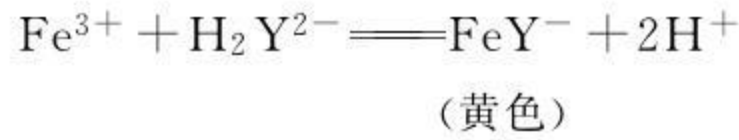
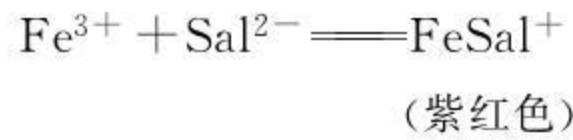
测定三氧化二铁的方法很多, 目前常用的是 EDTA 配位滴定法、重铬酸钾氧化还原滴定法和原子吸收分光光度法, 如样品中铁含量很低时, 可采用磺基水杨酸钠分光光度法和邻菲罗啉分光光度法。EDTA 络合滴定法在国家标准 GB/T 176—1996 中列为基准法, 而原子吸收分光光度法在国标 GB/T 176—1996 中列为代用法。

一、EDTA 滴定法

1. 方法原理

在 pH 为 $1.8\sim 2.0$ 及 $60\sim 70^{\circ}C$ 的溶液中, 以磺基水杨酸为指示剂, 用 EDTA 标准溶液直接滴定溶液中的三价铁离子。此法适用于 Fe_2O_3 含量小于 10% 的试样, 如水泥、生料、熟料、黏土、石灰石等。

用 EDTA 直接滴定 Fe^{3+} , 一般以磺基水杨酸或其钠盐作指示剂。在溶液 pH 值为 $1.8\sim 2.5$ 时, 磺基水杨酸钠能与 Fe^{3+} 生成紫红色配合物, 能被 EDTA 所取代。反应过程如下:



因此，终点时溶液颜色由紫红色变为亮黄色。试样中铁含量越高，则黄色越深；铁含量低时为浅黄色，甚至近于无色。若溶液中含有大量 Cl^- 时， FeY^- 与 Cl^- 生成黄色更深的配合物，所以，在盐酸介质中滴定比在硝酸介质中滴定可以得到更明显的终点。

2. 测定步骤

从待测溶液中吸取 25.00mL 放入 300mL 烧杯中，加水稀释至约 100mL，用氨水 (1+1) 和盐酸 (1+1) 调节溶液 pH 值在 1.8~2.0 之间（用精密 pH 试纸检验）。将溶液加热至 70℃，加 10 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液 (100g/L)，用 0.015mol/L EDTA 标准滴定溶液缓慢滴定至亮黄色（终点时溶液温度应不低于 60℃）。保留此溶液供测定三氧化二铝用。

三氧化二铁的质量分数按式(3-5) 计算：

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} V}{m \times \frac{25}{250}} \times 100\% \quad (3-5)$$

式中 $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——EDTA 标准滴定溶液对 Fe_2O_3 的滴定度，g/mL；

V ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

m ——试料的质量，g。

3. 讨论

(1) 准确控制溶液的 pH 值是本法的关键。如果 $\text{pH} < 1$ ，EDTA 不能与 Fe^{3+} 定量配位；同时，磺基水杨酸钠与 Fe^{3+} 生成的配合物也很不稳定，致使滴定终点提前，滴定结果偏低。如果 $\text{pH} > 2.5$ ， Fe^{3+} 易水解，使 Fe^{3+} 与 EDTA 的配位能力减弱甚至完全消失。在实际样品的分析中，还必须考虑共存的其他金属阳离子特别是 Al^{3+} 、 TiO^{2+} 的干扰。试验证明， $\text{pH} > 2$ 时， Al^{3+} 的干扰增强，而 TiO^{2+} 的含量一般不高，其干扰作用不显著。因此，对于单独 Fe^{3+} 的滴定，当有 Al^{3+} 共存时，溶液的最佳 pH 范围为 1.8~2.0（室温下），滴定终点的变色最明显。

(2) 准确控制溶液的温度在 60~70℃。在 pH 为 1.8~2.0 时， Fe^{3+} 与 EDTA 的配位反应速率较慢，因部分 Fe^{3+} 水解生成羟基配合物，需要离解时间。一般在滴定时，溶液的起始温度以 70℃ 为宜，高铝类样品一定不要超过 70℃。在滴定结束时，溶液的温度不宜低于 60℃。

(3) 溶液的体积一般以 80~100mL 为宜。体积过大，滴定终点不敏锐；体积过小，溶液中 Al^{3+} 浓度相对增高，干扰增强，同时溶液的温度下降较快，对滴定不利。

(4) 滴定近终点时，要加强搅拌，缓慢滴定，最后要半滴半滴地加入 EDTA 溶液，每加半滴，强烈搅拌数秒，直至无残余红色为止。如滴定过快， Fe_2O_3 的结果将偏高，接着测定 Al_2O_3 时，结果又会偏低。

(5) 一定要保证溶液中的铁全部以 Fe^{3+} 存在，因为在 pH 为 1.8~2.0 时， Fe^{2+} 不能与 EDTA 定量配位而使铁的测定结果偏低。所以在测定总铁时，应先将溶液中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。例如，在用氢氧化钠熔融试样且制成溶液时，一定要加入少量浓硝酸。

(6) 由于在测定溶液中的铁后还要继续测定 Al_2O_3 的含量, 因此磺基水杨酸钠指示液的用量不宜多, 以防止与 Al^{3+} 配位反应而使 Al_2O_3 的测定结果偏低。

二、原子吸收分光光度法

1. 方法原理

试样经氢氟酸和高氯酸分解后, 分取一定量的溶液, 以铯盐消除硅、铝、钛等对铁的干扰。在空气-乙炔火焰中, 于波长 248.3nm 处测定吸光度。

2. 测定步骤

(1) 三氧化二铁标准溶液的配制 称取 0.1000g 已于 950℃ 灼烧 1h 的 Fe_2O_3 (高纯试剂), 置于 300mL 烧杯中, 依次加入 50mL 水、30mL 盐酸 (1+1)、2mL 硝酸, 低温加热至全部溶解, 冷却后移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此标准溶液中三氧化二铁的浓度为 0.1000mg/mL。

(2) 工作曲线的绘制 吸取 0.1000mg/mL 三氧化二铁的标准溶液 0mL、10.00mL、20.00mL、30.00mL、40.00mL、50.00mL 分别放入 500mL 容量瓶中, 加入 25mL 盐酸及 10mL 氯化铯溶液 (50g/L), 用水稀释至标线, 摇匀。将原子吸收光谱仪调节至最佳工作状态, 在空气-乙炔火焰中, 用铁元素空心阴极灯, 于 248.3nm 处, 以水校零测定溶液的吸光度。绘制工作曲线或求出线性回归方程。

(3) 样品测定 从待测溶液中分取一定量的溶液, 放入容量瓶中 (试样溶液的分取量及容量瓶的容积视三氧化二铁的含量而定), 加入氯化铯溶液 (铯 50g/L), 使测定溶液中铯的浓度为 1mg/mL。用水稀释至标线, 摇匀。在与工作曲线绘制相同的仪器条件下测定溶液的吸光度, 求出三氧化二铁的浓度。

三氧化二铁的质量分数按式(3-6) 计算:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{cV \times 10^{-3}}{m \times \frac{V_0}{250}} \times 100\% \quad (3-6)$$

式中 c ——测定溶液中三氧化二铁的浓度, mg/mL;

V ——测定溶液的体积, mL;

V_0 ——移取试样溶液的体积, mL;

m ——试料的质量, g。

第六节 三氧化二铝含量的测定

铝的测定方法有很多, 有重量法、滴定法、可见分光光度法、原子吸收分光光度法、等离子体发射光谱法等。重量法的手续烦琐, 已很少采用。光度法测定铝的方法很多, 出现了许多新的显色剂和新的显色体系, 特别是三苯甲烷类和荧光酮类显色剂的显色体系的研究很活跃。原子吸收分光光度法测定铝, 由于在空气-乙炔火焰中铝易生成难溶化合物, 测定的灵敏度极低, 而且共存离子的干扰严重, 需用笑气-乙炔火焰, 因此限制了它的普遍应用。在硅酸盐中铝含量常常较高, 多采用滴定分析法。如试样中铝含量很低时, 可采用铬天青 S 比色法。

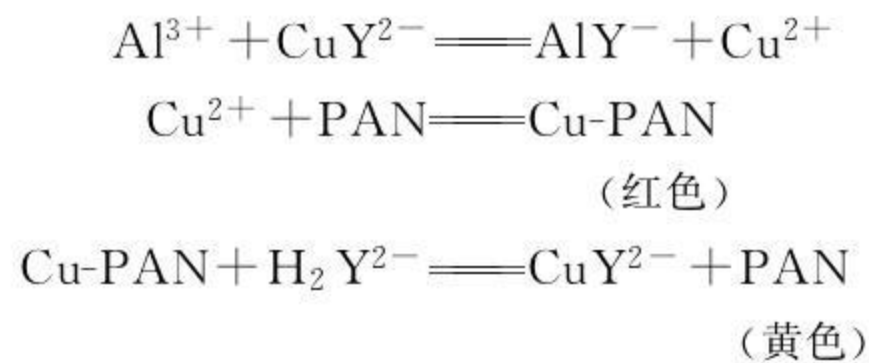
铝与 EDTA 等氨羧配位剂能形成稳定的配合物 (Al-EDTA 的 $\lg K = 16.13$; Al-CYDTA 的 $\lg K = 17.6$), 因此, 可用配位滴定法测定铝。但是由于铝与 EDTA 的配位反应较慢, 铝对二甲酚橙、铬黑 T 等指示剂有封闭作用, 故采用 EDTA 直接滴定法测定铝有一定困难。

在发现 CYDTA 等配位剂之前，滴定铝的方式主要有直接滴定法、返滴定法和置换滴定法。

一、EDTA 直接滴定法

1. 方法原理

在 pH=3 左右的条件下，加热，使 TiO^{2+} 水解为 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 沉淀，然后以 PAN 和等物质的量的 EDTA-Cu 为指示剂，用 EDTA 标准溶液直接滴定 Al^{3+} ，终点时稍过量的 EDTA 夺取了 EDTA-Cu 中的 Cu^{2+} ，使 PAN 释放出来，终点呈亮黄色。



2. 测定步骤

将滴定完铁的溶液用水稀释至 200mL，加 1~2 滴溴酚蓝指示剂溶液 (2g/L)，滴加氨水 (1+2) 至溶液出现蓝紫色，再滴加盐酸 (1+2) 至黄色，加入 15mL 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH=3)，加热至微沸并保持 1min，加入 10 滴 EDTA-铜溶液及 2~3 滴 PAN 指示剂溶液 (2g/L)，用 0.015mol/L EDTA 标准滴定溶液至红色消失，继续煮沸，滴定，直至溶液经煮沸后红色不再出现呈稳定的亮黄色为止。

三氧化二铝的质量分数按式(3-7) 计算：

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} V}{m \times \frac{V_0}{250}} \times 100\% \quad (3-7)$$

式中 $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ —— EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度，g/mL；

V —— 滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

V_0 —— 移取试样溶液的体积，mL；

m —— 试料的质量，g。

3. 讨论

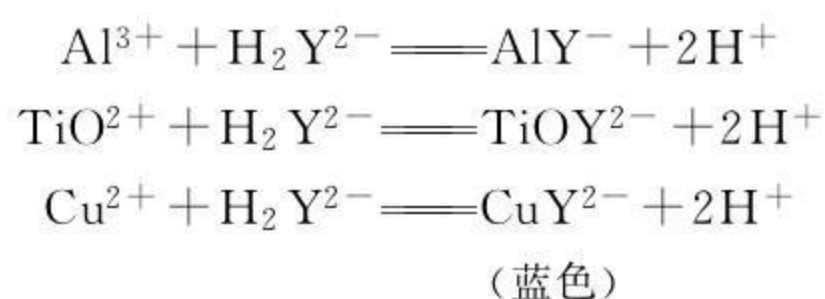
① 此法在国家标准 GB/T 176—1996 中列为基准法，只适用于一氧化锰含量在 0.5% 以下的试样。

② 指示剂的加入量以 10 滴为宜，用量太少，终点不敏锐，用量太多，随溶液中 TiO^{2+} 、 Mn^{2+} 含量增加而产生一定的误差。

二、铜盐返滴定法

1. 方法原理

在滴定铁后的溶液中，加入对铝、钛过量的 EDTA 标准滴定溶液，加热至 70~80℃，调整溶液的 pH 为 3.8~4.0，煮沸 1~2min，以 PAN 为指示剂，用铜盐标准滴定溶液返滴过量的 EDTA，终点时溶液由黄色变为亮紫色，扣除钛的含量后即三氧化二铝的含量。





2. 测定步骤

向滴定完铁的溶液中加入 0.015mol/L EDTA 标准滴定溶液至过量 10~15mL, 用水稀释至 150~200mL。将溶液加热至 70~80℃后, 加数滴氨水 (1+1) 使溶液 pH 在 3.0~3.5 之间, 加 15mL 缓冲溶液 (pH=4.3), 煮沸 1~2min, 取下稍冷, 加入 4~5 滴 PAN 指示剂溶液 (2g/L), 用硫酸铜标准滴定溶液滴定至亮紫色。

三氧化二铝的质量分数按式(3-8) 计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} (V_1 - KV_2)}{m \times \frac{V_0}{250}} \times 100\% - 0.64 \times w(\text{TiO}_2) \quad (3-8)$$

式中 $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准溶液相当于三氧化二铝的质量, g/mL;

V_1 ——加入 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积, mL;

K ——每毫升硫酸铜标准溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

$w(\text{TiO}_2)$ ——用二安替比林甲烷光度法测得的二氧化钛的质量分数;

0.64 ——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数;

m ——试料的质量, g。

3. 讨论

① 常见的返滴定法有以 PAN 为指示剂的铜盐返滴定法和以二甲酚橙为指示剂的锌盐返滴定法。前者多用于水泥化学分析中, 在国家标准 GB/T 176—1996 中列为代用法, 只适用于一氧化锰含量在 0.5% 以下的试样。后者常用于耐火材料、玻璃及其原料中铝的测定。

② 铜盐返滴定法选择性差, 主要是铁、钛的干扰, 故不适于复杂的硅酸盐分析。溶液中的 TiO^{2+} 可完全与 EDTA 配位, 因此测定的结果为 Al^{3+} 和 TiO^{2+} 的总量。工厂有时用铝钛总量表示 Al_2O_3 的含量。

若要求纯的 Al_2O_3 含量, 可采用以下方法扣除 TiO_2 的含量:

a. 在返滴定完 Al^{3+} 和 TiO^{2+} 之后, 加入苦杏仁酸 (β -羟基乙酸) 溶液, 夺取 TiOY^{2-} 中的 TiO^{2+} 离子, 从而置换出等物质的量的 EDTA, 再用 CuSO_4 标准滴定溶液返滴定, 即可测得钛含量;

b. 加入钼试剂、磷酸盐、乳酸或酒石酸等试剂掩蔽钛;

c. 另行测定钛含量。

③ Mn^{2+} 与 EDTA 定量配位的最低 pH 值为 5.2, 对配位滴定 Al^{3+} 的干扰程度随溶液的 pH 值的增加和 Mn^{2+} 浓度的增大而增强。在 pH=4 左右时, 溶液中共存的 Mn^{2+} 约有一半能与 EDTA 配位。如果 MnO 含量低于 0.5mg, 其影响可以忽略不计, 若达到 1mg 以上, 不仅使 Al_2O_3 的测定结果明显偏高, 而且使滴定终点拖长。一般对于 MnO 含量高于 0.5% 的试样, 采用直接滴定法或氟化铵置换-EDTA 配位滴定法测定。

④ F^- 能与 Al^{3+} 逐级形成 AlF^{2+} , AlF_2^+ , ..., AlF_6^{3-} 等稳定的配合物, 会干扰 Al^{3+} 与 EDTA 的配位。如溶液中 F^- 的含量高于 2mg, Al^{3+} 的测定结果将明显偏低, 且终点变化不敏锐。一般对于氟含量高于 5% 的试样, 需采取措施消除氟的干扰。

三、铬天青 S 分光光度法

铝与三苯甲烷类显色剂普遍存在显色反应, 且大多在 pH 为 3.5~6.0 的酸度下进行显

色。在 pH 为 4.5~5.4 的条件下，铝与铬天青 S（简称为 CAS）进行显色反应生成 1:2 的有色配合物，且反应迅速完成，可稳定约 1h。在 pH=5.4 时，有色配合物的最大吸收波长为 545nm，其摩尔吸光系数为 $4 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。该体系可用于测定试样中低含量的铝。

在 Al-CAS 法中，引入阳离子或非离子表面活性剂，生成 Al-CAS-CPB 或 Al-CAS-CTMAB 等三元配合物，其灵敏度和稳定性都显著提高。

第七节 二氧化钛含量的测定

钛的测定方法很多，常用的有分光光度法和返滴定法两种。分光光度法主要有二安替比林甲烷分光光度法、过氧化氢分光光度法和钛铁试剂光度法等，其中二安替比林甲烷分光光度法在国家标准 GB/T 176—1996 中列为基准法。返滴定法通常有苦杏仁酸置换-铜盐溶液返滴定法和过氧化氢-铋盐溶液返滴定法。这里只介绍二安替比林甲烷分光光度法。

1. 方法原理

在盐酸介质中，二安替比林甲烷（DAPM）与 TiO^{2+} 生成极为稳定的组成为 1:3 的黄色配合物。在波长 420nm 处测定其吸光度，摩尔吸光系数约为 $1.47 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。



2. 测定步骤

(1) 二氧化钛标准溶液的配制 称取 0.1000g 经高温灼烧过的二氧化钛，置于铂坩埚中，加入 2g 焦硫酸钾，在 500~600℃ 下熔融至透明。熔块用硫酸（1+9）浸出，加热至 50~60℃，使熔块完全溶解，冷却后移入 1000mL 容量瓶中，用硫酸（1+9）稀释至标线，摇匀。此标准溶液每毫升含有 0.100mg 二氧化钛。

吸取 100.00mL 上述标准溶液于 500mL 容量瓶中，用硫酸（1+9）稀释至标线，摇匀，此标准溶液每毫升含有 0.0200mg 二氧化钛。

(2) 工作曲线的绘制 吸取 0.02mg/mL 二氧化钛标准溶液 0mL、2.50mL、5.00mL、7.50mL、10.00mL、12.50mL、15.00mL 分别放入 100mL 容量瓶中，依次加入 10mL 盐酸（1+2）、10mL 抗坏血酸溶液（5g/L）、5mL 乙醇（95%）、20mL 二安替比林甲烷溶液（30g/L），用水稀释至标线，摇匀。放置 40min 后，以水作参比于 420nm 处测定溶液的吸光度。绘制工作曲线或求出线性回归方程。

(3) 样品测定 吸取 25.00mL 待测溶液放入 100mL 容量瓶中，加入 10mL 盐酸（1+2）及 10mL 抗坏血酸溶液（5g/L），放置 5min。加入 5mL 乙醇（95%）、20mL 二安替比林甲烷溶液（30g/L），用水稀释至标线，摇匀。用上述方法测定溶液的吸光度。

二氧化钛的质量分数按式(3-9) 计算：

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{m_{\text{TiO}_2} \times 10^{-3}}{m \times \frac{25}{250}} \times 100\% \quad (3-9)$$

式中 m_{TiO_2} ——100mL 测定溶液中二氧化钛的含量，mg；

m ——试料的质量，g。

3. 讨论

① 比色用的试样溶液可以是氯化铵重量法测定硅后的溶液，也可以用氢氧化钠熔融后的盐酸溶液。但加入显色剂前，需加入 5mL 乙醇，以防止溶液浑浊而影响测定。

② 该法有较高的选择性。在此条件下大量的铝、钙、镁、铍、锰（II）、锌、镉及

BO_3^{3-} 、 SO_4^{2-} 、EDTA、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 NO_3^- 和 100mgPO_4^{3-} 、 5mgCu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Sn^{4+} 、 3mgCo^{2+} 等均不干扰。 Fe^{3+} 能与二安替比林甲烷形成棕色配合物，铬（Ⅲ）、钒（Ⅴ）、铈（Ⅳ）本身具有颜色，使测定结果产生显著的正误差，可加入抗坏血酸还原。

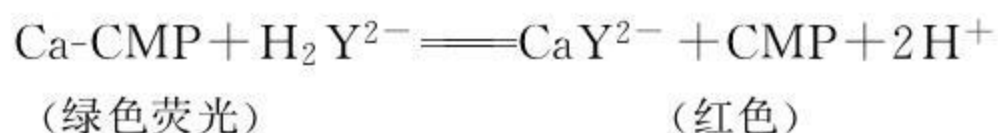
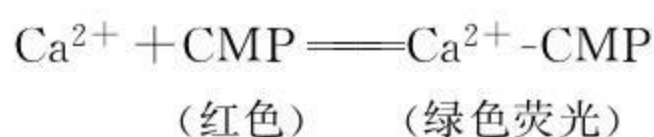
③ 反应介质选用盐酸，因硫酸溶液会降低配合物的吸光度。比色溶液最适宜的盐酸酸度范围为 $0.5\sim 1\text{mol/L}$ 。如果溶液的酸度太低，一方面很容易引起 TiO^{2+} 的水解；另一方面，当以抗坏血酸还原 Fe^{3+} 时，由于 TiO^{2+} 与抗坏血酸形成不易破坏的微黄色配合物，而导致测定结果的偏低。如果溶液酸度达 1mol/L 以上，有色溶液的吸光度将明显下降。

第八节 氧化钙和氧化镁含量的测定

一、氧化钙含量的测定——EDTA 配位滴定法

1. 方法原理

在 $\text{pH}>13$ 的强碱性溶液中，以三乙醇胺（TEA）为掩蔽剂，用钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞（CMP）混合指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定。



2. 测定步骤

移取 25.00mL 待测溶液放入 300mL 烧杯中，加水稀释至约 200mL ，加 5mL 三乙醇胺（1+2）及少许的钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂，在搅拌下加入氢氧化钾溶液（ 200g/L ），至出现绿色荧光后再过量 $5\sim 8\text{mL}$ ，使溶液 $\text{pH}>13$ 。用 0.015mol/L EDTA 标准滴定溶液滴定至绿色荧光消失并呈现红色为终点。

氧化钙的质量分数按式(3-10) 计算：

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{T_{\text{CaO}}V}{m \times \frac{25}{250}} \times 100\% \quad (3-10)$$

式中 T_{CaO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化钙的质量， g/mL ；

V ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积， mL ；

m ——试料的质量， g 。

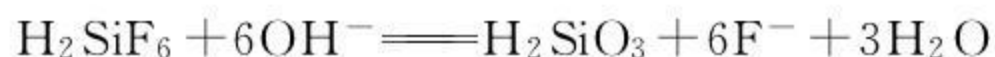
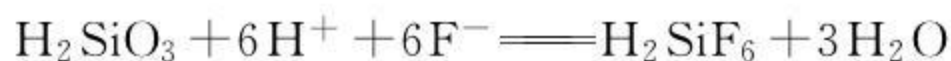
3. 讨论

① 该法在国家标准 GB/T 176—1996 中列为基准法。在代用法中，预先向酸溶液中加入适量氟化钾，以抑制硅酸的干扰。

② 钙黄绿素是一种常用的荧光指示剂，在 $\text{pH}>12$ 时，其本身无荧光，但与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 等形成配合物时呈现黄绿色荧光，对 Ca^{2+} 特别灵敏。但是，有时在合成或贮存时会分解而产生荧光黄，使滴定终点仍有残余荧光。因此，常对指示剂进行提纯处理，或以酚酞、百里酚酞溶液加以掩蔽。另外，钙黄绿素也能与钾离子、钠离子产生微弱的荧光，但钾的作用比钠弱，故应尽量避免使用钠盐。

③ 在不分离硅的试液中测定钙时，在强碱性溶液中生成硅酸钙，使钙的测定结果偏低。可将试液调为酸性后，加入一定量的氟化钾溶液，搅拌，放置 2min 以上，生成氟硅酸，再

用氢氧化钾碱化，反应式如下：



该反应速率较慢，新释出的硅酸为非聚合状态的硅酸，在 30min 内不会生成硅酸钙沉淀。因此，当碱化后应立即滴定，即可避免硅酸的干扰。

加入氟化钾的量应根据试样中二氧化硅的大致含量而定。例如，含 SiO_2 为 2~15mg 的水泥、矾土、生料、熟料等试样，应加入氟化钾溶液 (20g/L $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 5~7mL；而含 SiO_2 为 25mg 以上的黏土、煤灰等试样，则加入 15mL。若加入氟化钾的量太多，则生成氟化钙沉淀，影响测定结果及终点的判断；若加入量不足，则不能完全消除硅的干扰，两者都使测定结果偏低。

④ 铁、铝、钛的干扰可用三乙醇胺掩蔽。少量锰与三乙醇胺也能生成绿色配合物而被掩蔽，锰量太高则生成的绿色背景太深，影响终点的观察。镁的干扰是在 $\text{pH} > 12$ 的条件下使之生成氢氧化镁沉淀而消除。加入三乙醇胺的量一般为 5mL，但当测定高铁或高锰类试样时应增加至 10mL，并经过充分搅拌，加入后溶液应呈酸性，如变浑浊应立即以盐酸调至酸性。

⑤ 滴定至近终点时应充分搅拌，使被氢氧化镁沉淀吸附的钙离子能与 EDTA 充分反应。在使用 CMP 指示剂时，不能在光线直接照射下观察终点，应使光线从上向下照射。近终点时应观察整个液层，至烧杯底部绿色荧光消失呈现红色。

⑥ 如试样中含有磷，由于有磷酸钙生成，滴定近终点时应放慢速度并加强搅拌。当磷含量较高时，应采用返滴定法测 Ca^{2+} 。

⑦ 测定铝酸盐水泥、矾土等高铝试样中的氧化钙时，通常采用硼砂-碳酸钾 (1+1) 于铂坩埚中熔样。由于引入的硼与部分氟离子形成 BF_6^{3-} ，故氟化钾的加入量应为 15mL。另外，由于氟离子与硅酸的反应需在一定的酸度下进行，所以在加入氟化钾溶液前，应先加 5mL 盐酸 (1+1)。

二、氧化镁含量的测定

氧化镁的测定方法主要有三种，即焦磷酸镁重量法、原子吸收光谱法及配位滴定法。在国家标准 GB/T 176—1996 中，原子吸收光谱法被列为基准法，配位滴定法列为代用法。

(一) 原子吸收分光光度法

1. 方法原理

以氢氟酸-高氯酸分解，或用硼酸锂熔融-盐酸溶解试样的方法制备溶液，分取一定量的溶液，用铯盐消除硅、铝、钛等的干扰，在空气-乙炔火焰中，于 285.2nm 处测定吸光度。

2. 试样分解

(1) 氢氟酸-高氯酸分解试样 称取约 0.1g 试样 (精确至 0.0001g)，置于铂坩埚中，用 0.5~1mL 水润湿，加 5~7mL 氢氟酸和 0.5mL 高氯酸，置于电热板上蒸发。近干时摇动坩埚以防溅失，待白色浓烟驱尽后取下放冷。加入 20mL 盐酸 (1+1)，温热至溶液澄清。冷却后转移到 250mL 容量瓶中，加 5mL 氯化铯溶液 (铯 50g/L)，用水稀释至标线，摇匀。此溶液供原子吸收光谱法测定氧化镁、三氧化二铁、氧化锰、氧化钾和氧化钠用。

(2) 硼酸锂熔融试样 称取约 0.1g 试样 (精确至 0.0001g)，置于铂坩埚中，加入 0.5g 硼酸锂搅匀。在低温下熔融，逐渐升高温度至 1000℃ 使熔成玻璃体，取下放冷。在铂坩埚内放入一个搅拌子 (塑料外壳)，并将坩埚放入预先盛有 150mL 盐酸 (1+10) 并加热至约

45℃的 200mL 烧杯中，用磁力搅拌器搅拌溶解，待熔块全部溶解后取出坩埚及搅拌子，用水洗净，将溶液冷却至室温，移至 250mL 容量瓶中，加 5mL 氯化锶溶液（锶 50g/L），用水稀释至标线，摇匀。此溶液供原子吸收光谱法测定氧化镁、三氧化二铁、氧化锰、氧化钾和氧化钠用。

3. 测定步骤

(1) 氧化镁标准溶液的配制 称取 1.000g 已于 600℃ 灼烧过 1.5h 的氧化镁，置于 250mL 烧杯中，加入 50mL 水，再缓缓加入 20mL 盐酸（1+1），低温加热至全部溶解，冷却后移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此标准溶液每毫升含有 1.00mg 氧化镁。

吸取 25.00mL 上述标准溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此标准溶液每毫升含有 0.0500mg 氧化镁。

(2) 工作曲线的绘制 分别吸取 0.05mg/mL 氧化镁的标准溶液 0mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL、12.00mL，分别放入 500mL 容量瓶中，加入 30mL 盐酸及 10mL 氯化锶溶液（锶 50g/L）。用水稀释至标线，摇匀。将原子吸收光谱仪调节至最佳工作状态，在空气-乙炔火焰中，用镁空心阴极灯，于 285.2nm 处，以水校零测定溶液的吸光度。绘制工作曲线或求出线性回归方程。

(3) 样品的测定 从待测溶液中吸取一定量的试液放入容量瓶中（试液的分取量及容量瓶的体积视氧化镁的含量而定），加入盐酸（1+1）及氯化锶溶液（锶 50g/L）[使测定溶液中盐酸的浓度为 6%（体积分数），锶浓度为 1mg/mL]。用水稀释至标线，摇匀。采用与工作曲线绘制相同的仪器条件下测定溶液的吸光度。

氧化镁的质量分数按式(3-11) 计算：

$$\omega(\text{MgO}) = \frac{\rho(\text{MgO})V \times 10^{-3}}{m \times \frac{V_0}{250}} \times 100\% \quad (3-11)$$

式中 $\rho(\text{MgO})$ ——测定溶液中氧化镁的浓度，mg/mL；

V ——测定溶液的体积，mL；

V_0 ——移取试样溶液的体积，mL；

m ——试料的质量，g。

(二) 配位滴定法

1. 方法原理

在 pH=10 的溶液中，以三乙醇胺、酒石酸钾钠为掩蔽剂，用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂（简称 KB 指示剂），以 EDTA 标准滴定溶液滴定，测得钙、镁含量，然后扣除氧化钙的含量，即得氧化镁含量。当试样中一氧化锰含量在 0.5% 以上时，在盐酸羟胺存在下，测定钙、镁、锰总量，差减法求得氧化镁含量。

2. 测定步骤

吸取 25.00mL 待测溶液放入 400mL 烧杯中，加水稀释至约 200mL，加 1mL 酒石酸钾钠溶液（100g/L），5mL 三乙醇胺溶液（1+2），搅拌，然后加入 25mL 缓冲溶液（pH=10）及少许酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂，用 0.015mol/L EDTA 标准滴定溶液滴定，近终点时应缓慢滴定至纯蓝色。

3. 结果计算

若一氧化锰含量在 0.5% 以下时，氧化镁的质量分数按式(3-12) 计算：

$$\omega(\text{MgO}) = \frac{T_{\text{MgO}}(V_1 - V_2)}{m \times \frac{25}{250}} \times 100\% \quad (3-12)$$

式中 T_{MgO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化镁的质量, g/mL;
 V_1 ——滴定钙、镁总量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;
 V_2 ——测定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;
 m ——试料的质量, g。

若一氧化锰含量在 0.5% 以上时, 氧化镁的质量分数按式(3-13) 计算:

$$\omega(\text{MgO}) = \frac{T_{\text{MgO}}(V_1 - V_2)}{m \times \frac{25}{250}} \times 100\% - 0.57\omega(\text{MnO}) \quad (3-13)$$

式中 T_{MgO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化镁的质量, g/mL;
 V_1 ——滴定钙、镁、锰总量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;
 V_2 ——测定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;
 m ——试料的质量, g;

$\omega(\text{MnO})$ ——测得的氧化锰的质量分数;
 0.57——氧化锰对氧化镁的换算系数。

4. 方法讨论

① EDTA 滴定 Ca^{2+} 时的允许酸度为 $\text{pH} \geq 7.5$, 滴定 Mg^{2+} 时的允许酸度为 $\text{pH} \geq 9.5$ 。在实际操作中, 常控制在 $\text{pH} = 10$ 时滴定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的总量, 再于 $\text{pH} > 12.5$ 时滴定 Ca^{2+} 。

② 当溶液中锰含量在 0.5% 以下时对镁的干扰不显著, 但超过 0.5% 则有明显的干扰, 此时将三乙醇胺的量需增至 10mL, 在滴定前加入 0.5~1g 盐酸羟胺, 使锰呈 Mn^{2+} , 与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 一起被定量配位滴定, 然后再扣除氧化钙、氧化锰的含量, 即得氧化镁含量。

③ 用酒石酸钾钠与三乙醇胺联合掩蔽铁、铝、钛的干扰。但必须在酸性溶液中先加酒石酸钾钠, 然后再加三乙醇胺, 使掩蔽效果更好。

④ 滴定近终点时, 一定要充分搅拌并缓慢滴定至由蓝紫色变为纯蓝色。若滴定速度过快, 将使结果偏高, 因为滴定近终点时, 由于加入的 EDTA 夺取镁-酸性铬蓝 K 中的 Mg^{2+} , 而使指示剂游离出来, 此反应速率较慢。

⑤ 在测定硅含量较高的试样中的 Mg^{2+} 时, 也可在酸性溶液中先加入一定量的氟化钾来防止硅酸的干扰, 使终点易于观察。不加氟化钾时会在滴定过程中或滴定后的溶液中出现硅酸沉淀, 但对结果影响不大。

⑥ 在测定高铁或高铝类样品时, 需加入 100g/L 酒石酸钾钠溶液 2~3mL, 加 10mL 三乙醇胺 (1+2), 充分搅拌后滴加氨水 (1+1) 至黄色变浅, 再用水稀释至 200mL, 加入 $\text{pH} = 10$ 缓冲溶液后滴定, 掩蔽效果好。

⑦ 酸性铬蓝 K 是一种酸碱指示剂, 在酸性溶液中呈玫瑰红色。它在碱性溶液中呈蓝色, 能与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 形成玫瑰色的配合物, 故可用作滴定钙、镁的指示剂。为使终点变化敏锐, 常加入萘酚绿 B 作为衬色剂。采用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 作指示剂, 二者配比要合适。若萘酚绿 B 的比例过大, 绿色背景加深, 使终点提前到达。反之, 终点拖后且不明显。一般为 1:2 左右, 但须根据试剂质量, 通过试验确定合适的比例。

习 题

1. 填空题

- (1) 用氯化铵重量法测定硅酸盐中二氧化硅时, 加入氯化铵的作用是_____。
- (2) 可溶性二氧化硅的测定方法常采用_____。
- (3) 可以将硅钼黄还原为硅钼蓝的还原剂有_____。
- (4) 氟硅酸钾法测定硅酸盐中的二氧化硅时, 若采用氢氧化钾为熔剂, 应在_____坩埚中熔融; 若以碳酸钾作熔剂, 应在_____坩埚中熔融; 若多采用氢氧化钠作熔剂时, 应在_____坩埚中熔融。
- (5) 用 EDTA 滴定法测定硅酸盐中的三氧化二铁时, 使用的指示剂是_____。
- (6) 硅酸盐水泥及熟料可采用_____法分解试样, 也可以采用_____法溶解试样。
- (7) 用 EDTA 法测定水泥熟料中的 Al_2O_3 时, 使用的滴定剂和指示剂分别为_____和_____。

2. 称取某岩石样品 1.000g, 以氟硅酸钾容量法测定硅的含量, 滴定时消耗 0.1000mol/L NaOH 标准溶液 19.00mL, 试求该试样中 SiO_2 的质量分数。

3. 称取含铁、铝的试样 0.2015g, 溶解后调节溶液 $\text{pH} = 2.0$, 以磺基水杨酸作指示剂, 用 0.02008mol/L EDTA 标准溶液滴定至红色消失并呈亮黄色, 消耗 15.20mL。然后加入 EDTA 标准溶液 25.00mL, 加热煮沸, 调 $\text{pH} = 4.3$, 以 PAN 作指示剂, 趁热用 0.2112mol/L 硫酸铜标准溶液返滴, 消耗 8.16mL。试计算试样中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的含量。

4. 采用配位滴定法分析水泥熟料中铁、铝、钙和镁的含量时, 称取 0.5000g 试样, 碱熔后分离除去 SiO_2 , 滤液收集并定容于 250mL 的容量瓶中, 待测。

(1) 移取 25.00mL 待测溶液, 加入磺基水杨酸钠指示剂, 快速调整溶液至 $\text{pH} = 2.0$, 用 $T(\text{CaO}/\text{EDTA}) = 0.5600\text{mg/mL}$ 的 EDTA 标准溶液滴定溶液由紫红色变为亮黄色, 消耗 3.30mL。

(2) 在滴定完铁的溶液中, 加入 15.00mL EDTA 标准溶液, 加热至 $70 \sim 80^\circ\text{C}$, 加热 $\text{pH} = 4.3$ 的缓冲溶液, 加热煮沸 1~2min, 稍冷后以 PAN 为指示剂, 用 0.01000mol/L 的硫酸铜标准溶液滴定过量的 EDTA 至溶液变为亮紫色, 消耗 9.80mL。

(3) 移取 10.00mL 待测溶液, 掩蔽铁、铝、钛, 然后用 KOH 溶液调节溶液 $\text{pH} > 13$, 加入几滴 CMP 混合指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴至黄绿色荧光消失并呈红色, 消耗 22.94mL。

(4) 移取 10.00mL 待测溶液, 掩蔽铁、铝、钛, 加入 $\text{pH} = 10.0$ 的氨性缓冲溶液, 以 KB 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至纯蓝色, 消耗 23.54mL。

若用二安替比林甲烷分光光度法测定试样中 TiO_2 的含量为 0.29%, 试计算水泥熟料中 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、CaO 和 MgO 的质量分数。

第四章 冶金工业分析

第一节 金属矿石分析

地壳中具有相对固定化学组成和一定物理化学性质的天然产物称为矿石。按矿石中矿物工业性能可分为金属矿石（如铁矿石、铜矿石、钨矿石等）和非金属矿石（如萤石矿石、石棉矿石等）。金属矿石是指用来提炼各种金属元素的矿石，中国已探明贮量的金属矿产有 54 种，主要有铁矿石、锰矿石、铬铁矿、铜矿石、铝土矿、铅锌矿、镍矿石、钨矿石、钼矿石、锡矿石、汞矿石、金矿石、银矿石、稀土矿和稀有金属矿等。

矿石是冶金工业的基础原料，矿石分析是保证产品质量、控制冶炼过程和研究新工艺的必要手段，也是进行地质勘探和综合利用矿产资源的主要依据。

一、铁矿石中全铁的测定——SnCl₂-TiCl₃-K₂Cr₂O₇ 法

铁矿是钢铁工业的基础原料。铁矿石的种类很多，用来炼铁的常见矿物见表 4-1。

表 4-1 炼铁的常见矿物及铁的存在形式

铁矿石种类	铁的存在形式	含铁量/%	铁矿石种类	铁的存在形式	含铁量/%
磁铁矿	Fe ₃ O ₄	72	褐铁矿	Fe ₂ O ₃ · nH ₂ O	48~62
赤铁矿	Fe ₂ O ₃	70	菱铁矿	FeCO ₃	48
镜铁矿	Fe ₂ O ₃	70	黄铁矿	FeS ₂	

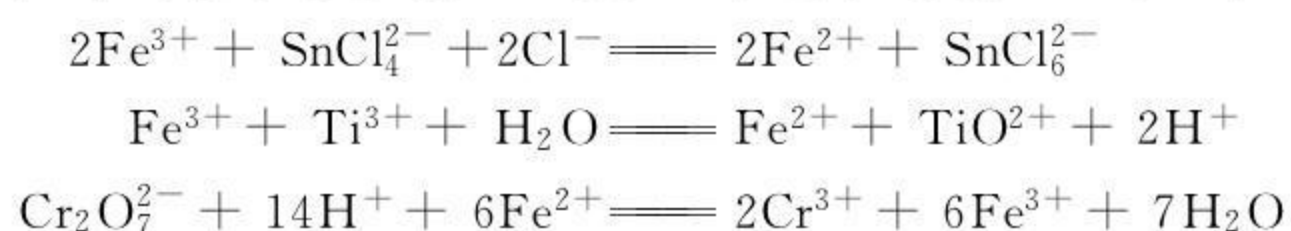
铁矿石中的铁大都以铁的氧化物形式存在，少量以硅酸盐形式存在。除含铁外，还含有二氧化硅、硫、磷、砷等。它们在冶炼过程中被还原为单质渗入生铁中。

铁矿分析一般仅测定二氧化硅、全铁、硫和磷，有时为了冶炼工艺的需要，还要测定酸性铁、氧化亚铁、氧化钙、氧化镁、氧化锰和二氧化钛等。这里只介绍铁矿石中全铁的测定。

铁矿石中铁的测定方法有重铬酸钾法、EDTA 配位滴定法、硫酸铈滴定法、碘酸钾容量法、硫代硫酸钠容量法等。这里只介绍重铬酸钾法（无汞法）。

1. 测定原理

矿石用盐酸溶解后，在热的浓盐酸溶液中用 SnCl₂ 作还原剂，将试样中大部分的 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺，再用 TiCl₃ 还原剩余的 Fe³⁺，当全部的 Fe³⁺ 被定量还原为 Fe²⁺ 后，稍过量的 TiCl₃ 可用 Na₂WO₄ 氧化去除，而 Na₂WO₄ 被还原为钨蓝，由无色变为蓝色，然后用少量的稀 K₂Cr₂O₇ 溶液将过量钨蓝氧化，使蓝色刚好消失。在硫磷混酸介质中，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用 K₂Cr₂O₇ 标准溶液滴定至溶液呈紫色为终点。主要反应方程式为：



2. 测定步骤

准确称取约 0.2g (精确至 0.0001g) 铁矿石试样, 于 250mL 锥形瓶中, 用少量水润湿, 加入 10mL 浓盐酸, 并滴加 8~10 滴 SnCl_2 溶液 (50g/L) 助溶。盖上表面皿, 在近沸的水浴中加热 20~30min, 至残渣变为白色时, 表明试样溶解完全, 此时溶液呈黄色 (若残渣有黑色或其他颜色, 可用氢氟酸或氟化铵处理)。

趁热用滴管小心滴加 SnCl_2 溶液 (50g/L), 直至溶液由棕黄色变为浅黄色, 加入 4 滴 Na_2WO_4 和 60mL 水, 加热, 在摇动下滴加 TiCl_3 至溶液出现稳定的浅蓝色。冲洗瓶壁, 并用自来水冲洗锥形瓶外壁使溶液冷却至室温。小心滴加稀释 10 倍的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 (0.001mol/L), 至蓝色刚刚消失。

将试液加水稀释至 150mL, 加入 15mL 硫磷混酸, 再加入 5~6 滴二苯胺磺酸钠指示剂 (2g/L), 立即用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至溶液呈紫色为终点。

铁矿石中铁的质量分数用式(4-1) 计算:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)VM}{m} \times 100\% \quad (4-1)$$

式中 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$ —— $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的浓度, mol/L;

V ——消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的体积, mL;

M ——铁的摩尔质量, g/mol;

m ——试样的质量, g。

3. 讨论

① 测定铁矿石中的铁含量还有 SnCl_2 - HgCl_2 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法, 该法成熟, 准确度高。但由于使用了 HgCl_2 有毒物质, 会造成环境污染, 目前普遍采用 SnCl_2 - TiCl_3 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 无汞法代替有汞法。

② 定量还原 Fe^{3+} 时, 不能单独用 SnCl_2 。因为 SnCl_2 不能使 W^{6+} 还原为 W^{5+} , 无法指示预还原的终点, 因此无法准确控制其用量。也不能单独使用 TiCl_3 还原 Fe^{3+} , 因为在溶液中如果引入较多的钛盐, 当用水稀释时, 大量的 Ti^{4+} 易水解而生成沉淀, 影响测定。因此采用 SnCl_2 - TiCl_3 联合预还原法。

③ 由于二苯胺磺酸钠也要消耗一定量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 因此不能多加。

④ 随着滴定的进行, Fe^{3+} 的浓度越来越大, FeCl_4^- 的黄色不利于终点的观察, 可借加入的 H_3PO_4 与 Fe^{3+} 生成无色的 $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2^-$ 配离子而消除。同时由于 $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2^-$ 的生成, 降低了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位, 使化学计量点附近的电位突跃增大, 提高了结果的准确度。

二、铜矿石中铜的测定——碘量法

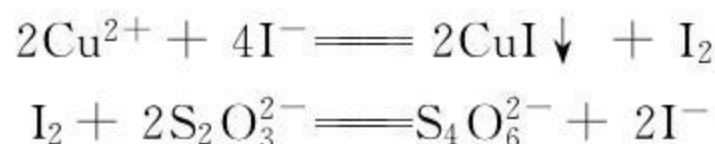
已知铜的矿物约有 170 种以上, 主要有黄铜矿 (CuFeS_2)、斑铜矿 (Cu_5FeS_4)、辉铜矿 (Cu_2S)、铜蓝 (CuS)、黑铜矿 (CuO)、赤铜矿 (Cu_2O)、孔雀石 [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] 等。铜常与铅、锌、砷、锑、铋、硒、碲、锗、镓、铟、铊等亲硫元素伴生。

测定铜的方法有很多, 对于高、中含量的铜多采用碘量法, 低含量铜可采用铜试剂、双硫脲、新亚铜灵分光光度法, 也可以采用极谱法和原子吸收光谱法。这里只介绍碘量法。

1. 方法原理

在 $\text{pH}=3\sim 4$ 的酸性溶液中, 加入 NH_4HF_2 掩蔽铁, 用碘化钾与试液中的 Cu^{2+} 反应,

生成难溶的 CuI ，同时析出相应的 I_2 。以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定，其反应式为：



2. 测定步骤

称取 0.1~0.5g (精确至 0.0001g) 试样于 250mL 烧杯中，加少量水润湿，加入 10~15mL 盐酸，低温加热 3~5min (若试样中硅含量较高时，要加入 0.5g NH_4HF_2)，取下稍冷，加 50mL 硝酸继续溶解。待全部溶解后，取下，加 5mL 硫酸 (1:1)，继续加热至冒白烟 (若试样中碳含量较高，加 5mL HClO_4 ，加热至无黑色残渣)。滴加乙酸-乙酸铵溶液 ($\text{pH}=5.0$) 至红色不再加深，并过量 3~5mL，然后滴加 NH_4HF_2 饱和溶液至红色消失并过量 1mL，摇匀。加入 2~3g 碘化钾，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加入 2mL 淀粉溶液 (0.5%)，继续滴定至浅蓝色，加入 1mL 硫氰酸钾溶液 (40%)，剧烈振摇，再滴定至蓝色刚好消失为终点。

试样中铜的质量分数用式(4-2) 计算：

$$w(\text{Cu}) = \frac{T_{\text{Cu}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V}{m} \times 100\% \quad (4-2)$$

式中 $T_{\text{Cu}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ——硫代硫酸钠标准溶液对铜的滴定度，g/mL；

V ——消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

m ——试样的质量，g。

3. 讨论

① I^- 与 Cu^{2+} 的反应有可逆性，为使 I^- 与 Cu^{2+} 反应完全， I^- 必须过量，过量的 I^- 还可以与 I_2 形成 I_3^- ，从而减少碘的挥发。

② 由于 CuI 沉淀表面会吸附少量 I_2 而导致结果偏低，在接近终点前加入硫氰酸盐使 CuI 转化为溶解度更小的 CuSCN ，可以消除 CuI 对 I_2 的吸附。但硫氰酸盐不能过早加入，否则会与游离的铜反应而使结果偏低。

三、锰矿石中锰的测定

锰在自然界中分布很广，几乎所有矿石及硅酸盐的岩石中都含有锰。最常见的锰矿是无水或含水的氧化锰或碳酸锰，如软锰矿 (MnO_2)、硬锰矿 ($\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、水锰矿 [$\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2$]、褐锰矿 (Mn_2O_3)、黑锰矿 (Mn_3O_4) 和菱锰矿 (MnCO_3) 等。除菱锰矿外，其他矿物中含锰都可达 50%~70%。

锰矿中常伴有二氧化硅、铁、铝、钙、磷、砷、镁、硫等元素。

锰的测定方法有很多，有重量法、容量法、分光光度法、电位滴定法和原子吸收分光光度法等。

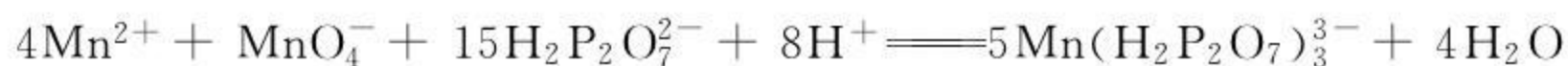
容量法测定锰大多采用氧化剂将锰氧化至三价或七价，然后用还原剂滴定。常用的氧化剂有铈酸钠、过硫酸铵、硝酸铵、高氯酸等。

微量锰的测定多采用 MnO_4^- 分光光度法。通常在磷酸介质中采用高碘酸钾或过硫酸铵将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- 。磷酸的存在不仅可防止 MnO_2 的析出，使 HMnO_4 稳定，而且可以消除 Fe^{3+} 的黄色对光度测定的影响。

电位滴定法测定锰矿石中锰的含量为国家标准方法，因此详细介绍电位滴定法。

1. 方法原理

在 pH 为 6.5~7.5 的焦磷酸钠介质中，用铂电极作指示电极，银电极作参比电极组成工作电池，用高锰酸钾标准溶液滴定试液中的 Mn^{2+} 至 Mn^{3+} ，反应式为：



2. 分析步骤

称取 0.1g (精确至 0.0001g) 试样于 250mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 7mL 盐酸，加热 10min 取下，加入 3mL 硝酸、0.5mL 高氯酸、5mL 氢氟酸，加热至试样完全溶解，并蒸发至冒白烟，剩余体积约 0.5mL，取下。加 15mL 水，煮沸至可溶性盐类溶解，冷却，迅速加入 100mL 饱和焦磷酸钠溶液，用硫酸 (1+1) 和氨水 (1+1) 调节至 pH=7.0，插入铂电极和银电极，在不断搅拌下用高锰酸钾标准溶液滴定至终点。

试样中锰的质量分数可用下式计算：

$$\omega(Mn) = \frac{T_{Mn/KMnO_4} V}{m} \times 100\% \quad (4-3)$$

式中 $T_{Mn/KMnO_4}$ —— 高锰酸钾标准溶液对锰的滴定度，g/mL；

V —— 消耗高锰酸钾标准溶液的体积，mL；

m —— 试样的质量，g。

四、锌矿石中锌的测定

锌在地壳中平均含量为 0.02%。已知锌的矿物有五十余种，主要有闪锌矿 (ZnS ，含锌 67%)、红锌矿 (ZnO ，含锌 80%)、菱锌矿 ($ZnCO_3$ ，含锌 52%)、异极矿 ($ZnSi_4 \cdot 4H_2O$ ，含锌 53%)。

单纯的锌矿是很少见的，闪锌矿常与铅的硫化物共生，常伴生有少量镉、铜、金、银、锗、铊、铟、镓、铋、铊、锡以及黄铁矿、萤石等而形成多金属矿床。锌精矿是由铅锌矿、铜锌矿或铅铜锌矿浮选而得的，其中锌含量约为 50%。

常量锌的测定常采用 EDTA 滴定法，微量锌的测定多采用极谱法和原子吸收分光光度法。本节介绍 EDTA 滴定法。

1. 方法原理

试样经酸分解，在 pH=5~6 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中，以二甲酚橙为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定。

2. 分析步骤

称取 0.2g (精确至 0.0001g) 试样于 250mL 烧杯中，用少量水润湿，加入 10mL 盐酸和几滴氢氟酸，置于低温电炉上加热溶解 5~10min，冷却后加 2g 氯酸钾，继续加热蒸发至溶液体积为 2~3mL 后取下，用水洗烧杯壁至溶液体积约为 50mL。加 5g 硫酸铵，煮沸 2min，取下，冷却。滴加氨水至氢氧化铁沉淀完全，并过量 10mL，加热煮沸 2min，取下冷却后移入预先盛有 10mL 氨水的 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。干过滤于 100mL 的干烧杯中 (弃去最初流下的 15~20mL 滤液)。

吸取 25.00mL 滤液于 250mL 烧杯中，加入 0.1g 氟化铵，加热煮沸驱除大部分的氨，取下冷却，加入 0.5g 亚硫酸钠、0.2g 抗坏血酸、1 滴甲基橙指示剂 (1%)，用盐酸 (1+1) 和氨水 (1+1) 调节至溶液为橙色。加入 1g 硫脲及 20mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，用水稀释至 100mL，加入 3 滴二甲酚橙指示剂 (0.2%)，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变为亮黄色为终点。

试样中锌的质量分数按式(4-4) 计算：

$$w(\text{Zn}) = \frac{T_{\text{Zn/EDTA}} V}{m} \times 100\% \quad (4-4)$$

式中 $T_{\text{Zn/EDTA}}$ ——EDTA 标准溶液对锌的滴定度, g/mL;
 V ——消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;
 m ——试样的质量, g。

3. 方法讨论

① 干扰元素较多, 除碱土金属和砷等少数元素外, 其他金属离子如 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 等都干扰测定。测定前须预先分离干扰成分或加入适当的掩蔽剂消除干扰。利用氨水分离可使大部分金属离子如 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 等生成沉淀与锌分离。

② 在铵盐存在下, Mn^{2+} 沉淀不完全, 需要加入氯酸钾氧化剂使 Mn^{2+} 氧化成水合二氧化锰, 与锌完全分离。

③ 当铅含量较高时, 在用氨水沉淀后应加入碳酸铵或硫酸铵, 使铅生成溶解度更小的碳酸铅或硫酸铅沉淀。

④ 加入硫脲掩蔽铜的干扰。

⑤ 加入氟化铵可以掩蔽滤液中少量的铁和铝。

五、铅矿石中铅的测定

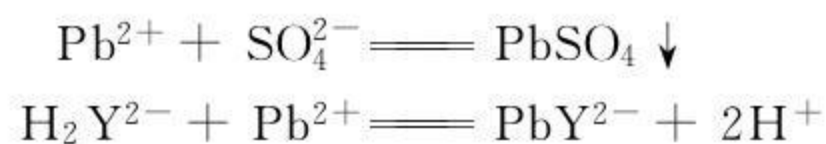
铅在地壳中的含量约占 0.0016%, 大多以硫化物、碳酸盐等形式存在, 其中硫化物约占 90% 以上。含铅矿石主要有方铅矿 (PbS , 含铅 86.6%)、白铅矿 (PbCO_3 , 含铅 77.6%)、铅矾 (PbSO_4 , 含铅 68.3%) 等。

由于方铅矿与闪锌矿经常是共生的, 因此, 除含有铅外还含有锌。另外还含有工业价值的铜、金、银、锗、镉等金属。

测定铅的方法有很多, 主要有重量法、容量法、极谱法和原子吸收分光光度法。在生产中应用最广泛的是 EDTA 滴定法。

1. 方法原理

试样用盐酸、硝酸分解, 以硫酸沉淀铅而与其他元素分离, 用乙酸-乙酸钠缓冲溶液溶解后, 控制溶液 pH 为 5.5~6.0, 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色刚变为亮黄色为终点。反应式如下:



2. 分析步骤

称取 0.2~0.5g (精确至 0.0001g) 试样于 250mL 烧杯中, 用少量水润湿, 加入 15mL 盐酸, 置于低温电炉上加热溶解, 蒸发至溶液体积为 3~5mL, 加 10mL 硝酸, 继续加热数分钟, 取下稍冷, 加 0.5g 氯酸钾, 加热使有机物完全氧化, 加入 30mL 硫酸 (1+1), 蒸发至冒白烟并保持 5min, 取下冷却, 用水洗烧杯壁至溶液体积约为 50mL, 煮沸 2min, 放置 2h 或过夜, 过滤, 用硫酸溶液 (10%) 洗涤烧杯和沉淀各 5 次, 将沉淀连同棉球放回原烧杯中, 加入 50mL 乙酸-乙酸钠溶液, 加热搅拌至沸并保持 5min, 使硫酸铅完全溶解。取下冷却, 加入 0.1g 抗坏血酸, 3 滴二甲酚橙指示剂 (0.2%), 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为亮黄色为终点。

试样中铅的质量分数按式(4-5) 计算:

$$w(\text{Pb}) = \frac{T_{\text{Pb/EDTA}} V}{m} \times 100\% \quad (4-5)$$

式中 $T_{\text{Pb/EDTA}}$ ——EDTA 标准溶液对铅的滴定度, g/mL;
 V ——消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;
 m ——试样的质量, g。

六、铀矿石中铀的测定

铀是放射性元素, 其天然同位素主要有 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{234}U 三种。在天然铀中, ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{234}U 三种同位素的含量分别为 99.28%、0.71%和 0.006%。铀是核工业的重要原料, 而 ^{235}U 是核裂变的主要元素。

分解铀矿石时一般都采用酸分解法, 分为常压和增压两种。常用的溶剂有氢氟酸、盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、高氯酸、王水等。

由于铀在矿物中总是与其他元素共生的, 而且大多数矿石中铀的含量较低, 因此在测定前需要将铀分离和富集, 以提高分析方法的选择性和灵敏度。铀的分离富集方法很多, 主要有铀共沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法、吸附法、层析法、液膜分离法、泡沫浮选法、汞阴极电解法等。

铀的分析方法很多, 如重铀酸铵重量法和 U^{6+} -8-羟基喹啉重量法; 高锰酸钾滴定法、硫酸铈滴定法、重铬酸钾滴定法和钒酸铵滴定法; U^{6+} -偶氮胂 III 分光光度法、 U^{6+} -偶氮氯膦 III 分光光度法、5-Br-PADAP 光度法以及铬天青 S 胶束增溶光度法; 铜铁试剂催化极谱法和噻吩甲酰三氟丙酮催化极谱法; 另外还有电感耦合等离子体发射光谱法、激光荧光法等。

对于铀的形态分析可以采用 X 射线衍射技术、X 射线荧光光谱法和 X 射线光电子能谱分析法。

第二节 钢铁分析

纯金属及合金经熔炼加工制成的材料称为金属材料。金属材料通常分为黑色金属和有色金属两大类。黑色金属材料是指铁、铬、锰及它们的合金, 通常称为钢铁材料。常用钢铁材料有: 钢、生铁、铁合金、铸铁及各种合金 (高温合金、精密合金等)。各类钢铁是由铁矿石及其他辅助原料在高炉、转炉、电炉等各种冶金炉中冶炼而成的产品。

钢是指含碳量低于 2% 的铁碳合金, 其成分除铁和碳外, 还有少量硅、锰、硫、磷等杂质元素, 合金钢还含有镍、铬、钼、钨、钒、钛等合金元素。钢的分类方法很多, 按化学成分可分为碳素钢和合金钢两大类。碳素钢按含碳量可分为工业纯铁 (碳 $\leq 0.04\%$)、低碳钢 (碳 $\leq 0.25\%$)、中碳钢 (碳 $0.25\% \sim 0.60\%$) 和高碳钢 (碳 $> 0.60\%$)。合金钢按合金元素总量可分为普通低合金钢 (合金元素总量 $< 3\%$)、低合金钢 (合金元素总量 $3\% \sim 5\%$)、中合金钢 (合金元素总量 $5\% \sim 10\%$) 和高合金钢 (合金元素总量 $> 10\%$); 按硫、磷含量又分为质量钢 (硫、磷 $\leq 0.04\%$)、高级质量钢 (硫 $\leq 0.03\%$, 磷 $\leq 0.035\%$) 和特殊质量钢 (硫、磷 $\leq 0.025\%$)。

生铁是含碳量高于 2% 的铁碳合金, 一般含碳 $2.5\% \sim 4\%$ 、硅 $0.5\% \sim 3\%$ 、锰 $0.5\% \sim 6\%$ 及少量的硫和磷。根据生铁中碳的存在形式可分为白口铁和灰口铁。当碳以化合形式存在时, 生铁剖面呈暗白色, 称为白口铁; 当生铁中的碳以游离态的石墨碳形式存在时, 其剖面呈灰色, 称为灰口铁。白口铁硬且脆, 难于加工, 主要用于炼钢, 因此也称为炼钢生铁;

灰口铁硬度低，流动性大，便于加工，主要用于铸造，因此也称为铸造生铁。

碳、硅、锰、硫、磷是钢铁中的五大元素，直接影响着钢铁的性能，因此成为钢铁分析中的必测项目。镍、铬、钼、钨、钒、钛等合金元素能改变钢的某些性能，因此也是钢铁分析中的测定项目。

一、钢铁中碳的测定

碳是钢铁的重要元素，它对钢铁的性能影响很大。碳是区别铁与钢、决定钢号、品质的主要标志。一般来说，钢中含碳量为 0.05%~1.7%，铁中含碳量都大于 1.7%，碳含量小于 0.03% 的钢称作超低碳钢。碳在钢铁中主要以两种形式存在，一种是游离碳，另一种就是化合碳。游离碳一般不与酸作用，而化合碳能溶解于酸。在钢中一般是以化合碳为主，游离碳只存于铁及经退火处理的高碳钢中。

在冶炼过程中了解和掌握碳含量的变化，对冶炼的控制有着重要的指导意义。在工厂化验室中，各种形态化合碳的测定属于相分析的任务，在成分分析中，通常是测定碳的总量。化合碳的含量是由总碳量和游离碳量之差求得的。对有些特殊试样（如生铁试样），有时就需要测定游离碳或化合碳含量。

总碳量的测定方法很多，通常都是将试样置于高温氧气流中燃烧，使之转化为二氧化碳再用适当方法测定。如气体容量法、吸收重量法、电导法、电量法、非水滴定法、光度滴定法、色谱法、微压法及红外吸收法等。目前应用较广泛的是燃烧后气体容量法、燃烧后非水滴定法和燃烧后库仑滴定法，近年来红外定碳仪的使用也日益增多。

（一）燃烧后气体容量法

1. 方法原理

试样于高温 1200~1300℃ 的氧气流中燃烧生成二氧化碳，混合气体经除硫后收集于量气管中，然后以氢氧化钾溶液吸收其中的二氧化碳，吸收前后体积之差即为二氧化碳体积，由此计算碳含量。

2. 测定装置

气体容量法定碳装置如图 4-1 所示。

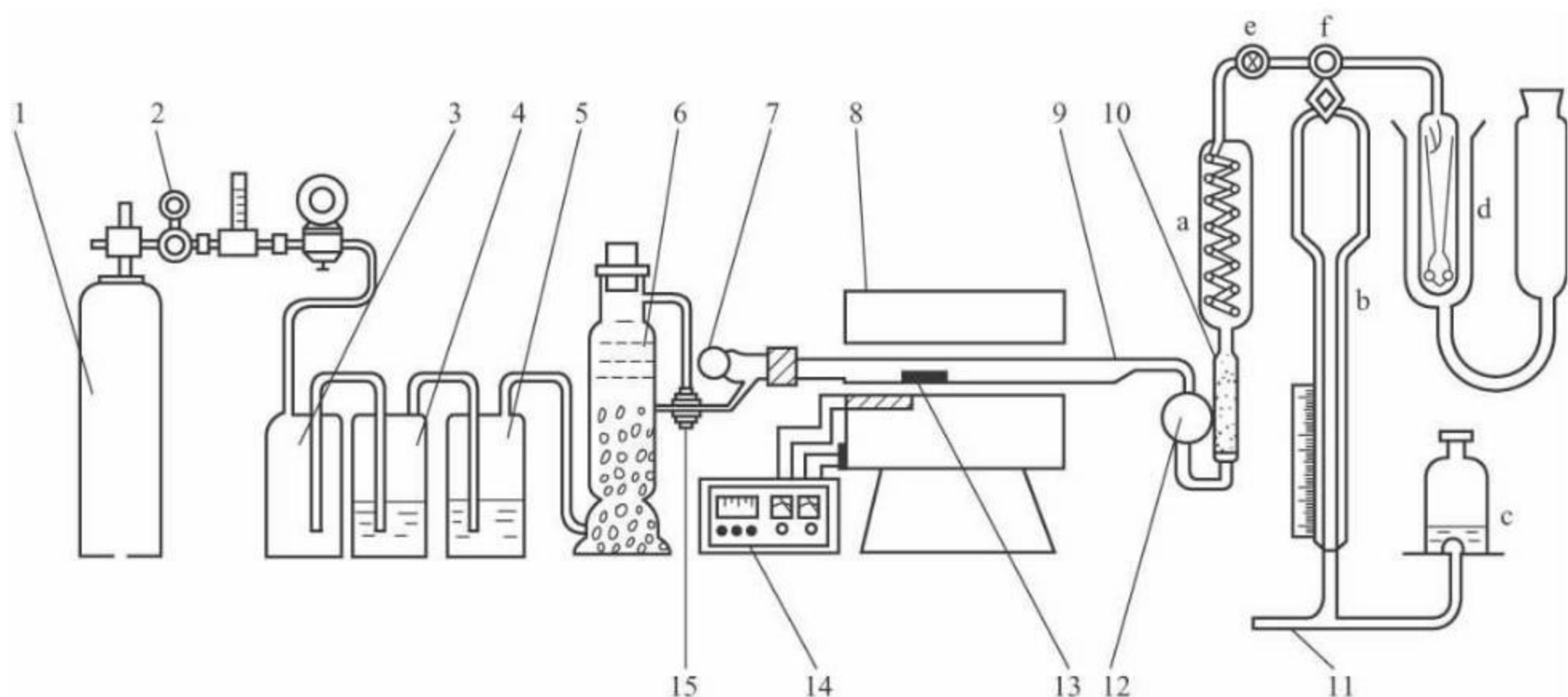


图 4-1 气体容量法定碳装置

1—氧气瓶；2—氧气表；3—缓冲瓶；4，5—洗气瓶；6—干燥塔；7—磨口塞；8—管式炉；9—瓷管；10—除硫管；11—容量定碳仪；12—球形干燥管；13—瓷舟；14—温度控制器；15—供氧活塞

(1) 洗气瓶 4 内盛氢氧化钾-高锰酸钾溶液 (1.5g 氢氧化钾溶解于 35mL 4% 的高锰酸钾溶液中), 其高度约为瓶高度的 1/3。

(2) 洗气瓶 5 内盛浓硫酸, 其高度约为瓶高度的 1/3。

(3) 干燥塔 上层装碱石灰 (或碱石棉), 下装无水氯化钙, 中间隔以玻璃棉, 底部与顶部铺玻璃棉。

(4) 管式炉 使用温度通常为 1300℃, 最高可达 1350℃, 有温度控制器控制。

(5) 球形干燥管 内装干燥脱脂棉。

(6) 除硫管 直径 10~15mm, 长 100mm 玻璃管, 内装 4g 颗粒活性二氧化锰 (或粒状钒酸银), 两端塞有脱脂棉, 除硫剂失效应重新更换。

① 活性氧化锰制备方法 硫酸锰 20g 溶解于 500mL 水中, 加入浓氨水 10mL, 摇匀, 加 90mL 过硫酸铵溶液 (25%), 边加边搅拌, 煮沸 10min, 再加 1~2 滴氨水, 静置至澄清 (如果不澄清则再加过硫酸铵适量)。抽滤, 用氨水洗 10 次, 热水洗 2~3 次, 再用硫酸 (5+95) 洗 12 次, 最后用热水洗至无硫酸反应。于 110℃ 烘箱烘干 3~4h, 筛取 20~40 目, 在干燥器中备用。

② 钒酸银的制备方法 称取钒酸铵 (或偏钒酸铵) 12g 溶解于 400mL 水中, 然后将二者混合, 用玻璃坩埚过滤, 用水稍加洗净。然后在烘箱中 (110℃) 烘干。筛取 20~40 目, 保存在干燥器中备用。

(7) 容量定碳仪 如图 4-1 所示, 蛇形管 a 套内通冷却水, 用以冷却混合气体; 量气管 b 用来测量气体体积; 水准瓶 c 内盛酸性氯化钠溶液; 吸收器 d 内盛 40% 氢氧化钾溶液; 小活塞 e 可以通过 f 使 a 和 b 接通, 也可分别使 a 或 b 通大气; 三通活塞 f 可以使 a 与 b 接通, 也可使 b 与 d 接通。

(8) 瓷管 长 600mm, 内径 23mm (亦可采用相近规格的瓷管), 使用时先检查是否漏气, 然后分段灼烧。瓷管两端露出炉外部分长度不小于 175mm, 以便燃烧时管端仍是冷却的。粗口端连接玻璃磨口塞, 锥形口端用橡皮管连接于球形干燥管上。

(9) 瓷舟 长 88mm 或 97mm, 使用前需在 1200℃ 管氏炉中通氧灼烧 2~4min, 也可于 1000℃ 高温炉中灼烧 1h 以上, 冷却后贮于盛有碱石棉或碱石灰及氯化钙的未涂油脂的干燥器中备用。

3. 测定步骤

转动三通活塞, 使量气管通大气, 固定水准瓶位置, 使量气管内的酸性氯化钠溶液水平面在零点。转动三通活塞, 使吸收器通大气, 并使吸收器中的两液面平衡, 画上标线。

将炉温升至 1200~1300℃, 检查管路及活塞是否漏气, 装置是否正常。转动三通活塞使量气管与大气接通, 提升水准瓶使量气管内充满酸性溶液, 水准瓶置于高位。

称取试样 (含碳 1.5% 以下称取 0.5000~2.000g, 含碳 1.5% 以上称 0.2000~0.5000g) 平铺于瓷舟中, 覆盖适量助熔剂 (约 0.2g), 启开玻璃磨口塞, 将瓷舟放入瓷管内, 用长钩推至高温处, 立即塞紧磨口塞。预热 1min, 转动三通活塞使冷凝管和量气管相通, 并以 2L/min 的速度通入氧气, 将水准瓶缓慢下移, 待试样燃烧完毕, 将水准瓶立即收到标尺的零点位置。当酸性氯化钠溶液液面下降到接近标尺零点时, 迅速打开胶塞, 停止通氧。液面对准零点, 转动三通活塞使量气管与吸收器相通, 将水准瓶置于高位, 将量气管内的气体全部压入吸收器, 再降下水准瓶, 调节吸收器内液面对准预先标记的标线, 此时水准瓶与量气管的液面平衡, 读取量气管上的刻度、温度和大气压 (高碳试样应进行 2 次吸收)。转动三通活塞, 使量气管与大气相通, 提升水准瓶使量气管内充满溶液, 水准瓶放至高处, 随即关闭三通活塞

即可进行下一试样分析。

4. 分析结果计算

(1) 刻度标尺 钢铁定碳仪量气管的刻度，通常是在 101.3kPa 和 16℃ 时按每毫升滴定剂相当于每克试样含碳 0.050% 刻制的。

已知 1molCO₂ 在标准状况下所占体积为 22260mL，16℃ 时饱和水蒸气压力为 1.813kPa，所以在 101.3kPa 和 16℃ 时所占体积，可根据气态方程及分压定律求出：

$$V_{16} = 22260 \times \frac{101.3}{101.3 - 1.813} \times \frac{273 + 16}{273} = 23994(\text{mL})$$

碳原子的相对质量为 12，因此 12g 的碳生成二氧化碳体积为 23994mL，每 1.00mL 二氧化碳相当碳的质量为：

$$\frac{12}{23994} = 0.00050(\text{g})$$

当试样为 1.0000g 时，每 1.00mL 二氧化碳相当于含碳 0.050%。

(2) 压力、温度校正系数 在实际测定中，当测量气体体积的温度、压力和量气管刻度规定的温度、压力不同时，须加以校正。

若测定时大气压力、温度和体积分别为 p 、 t 和 V_t ，换算为 101.3kPa、16℃ 时的体积 V_{16} 为：

$$V_{16} = \frac{p - p_t}{101.3 - p_{16}} \times \frac{16 + 273}{t + 273} \times V_t \quad (4-6)$$

式中 p_t ——测定温度为 t ℃ 时饱和水蒸气压，kPa；

p_{16} ——16℃ 时饱和水蒸气压，kPa。

通常把 101.3kPa、16℃ 时的体积 V_{16} 与测定条件下的体积 V_t 之比作为碳的校正系数，用 f 表示。

$$f = \frac{V_{16}}{V_t} = \frac{p - p_t}{t + 273} \times \frac{289}{101.3 - 1.813} = 2.905 \times \frac{p - p_t}{t + 273} \quad (4-7)$$

(3) 碳含量的计算 当标尺刻度单位是毫升时：

$$w(\text{C}) = \frac{AVf}{m} \times 100\% \quad (4-8)$$

式中 A ——温度 16℃，气压 101.3kPa，每毫升二氧化碳中含碳质量，g。（当用酸性水溶液作封闭液时， $A = 0.0005000\text{g}$ ；用氯化钠酸性溶液作封闭液时， $A = 0.0005022\text{g}$ ）；

V ——吸收前与吸收后气体的体积差，即二氧化碳体积，mL；

f ——温度、压力校正系数，采用不同封闭液时其值不同；

m ——试样质量，g。

当标尺的刻度是碳含量（例如上海产的定碳仪把 25mL 体积刻成含碳量为 1.250%；沈阳产的定碳仪把 30mL 体积刻成含碳量为 1.500%）时：

$$w(\text{C}) = \frac{20AXf}{m} \times 100\% \quad (4-9)$$

式中 X ——为标尺读数（含碳量）；

20——为标尺读数（含碳量）换算成二氧化碳气体体积（mL）的系数（即 25/1.250 或 30/1.500）。

5. 讨论

① 本方法适用于生铁、铁粉、碳钢、高温合金及精密合金中碳量的测定，测定范围是0.10%~2.0%。

② 使用的助熔剂有锡粒（或锡片）、氧化铜、五氧化二钒等，要求助熔剂中含碳量一般不超过0.005%，使用前应做空白试验，并从分析结果中扣除。

③ 更换水准瓶所盛溶液、玻璃棉、除硫剂、氢氧化钾溶液后，应做几次高碳试样，使二氧化碳饱和后，方能进行操作。

④ 如分析含硫量高的试样（0.2%以上），应增加除硫剂量，或多增加一个除硫管。

⑤ 在测定过程中，必须避免温差所产后的影响。温差是指测量过程中冷凝管、量气管和吸收管三者之间温度上的差异。为此，要适当选择定碳仪的安放地点及位置，使定碳仪远离高温炉，避免阳光的直接照射和其他形式的热辐射，并尽可能改善定碳室的通风条件等。

⑥ 测定过程中应观察试样是否完全燃烧，如燃烧不完全，需重新分析。一般来说，试样燃烧后的表面应光滑平整，如表面有坑状等不光滑之处则表明燃烧不完全。

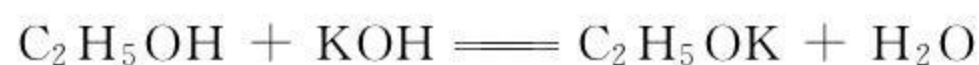
⑦ 如分析完高碳试样后，应空通一次，才能接着做低碳试样。

⑧ 新的燃烧管要进行通氧灼烧，以除去燃烧管中有机物。

(二) 燃烧后非水滴定法

1. 方法原理

试样在1150~1300℃的高温氧气流中燃烧，生成的气体经过除硫管除去二氧化硫，导入乙醇-乙醇胺介质中，乙醇胺吸收二氧化碳后生成2-羟基乙基胺甲酸，以百里酚酞-甲基红为指示剂，用乙醇钾滴定至溶液呈稳定的蓝色时即为终点。主要反应如下：



2. 测定装置

电弧炉非水滴定法定碳装置如图4-2所示。其中吸收器是一种新型吸收杯，它可以消除二氧化碳的润湿吸收现象，从而提高分析精度。为了克服玻璃与乙醇的临界表面张力的差异，涂上一层环氧树脂，以降低导气管表面张力，从而阻止非水溶液沿杯壁伸展。

3. 测定步骤

称取0.3g的铝硅热剂加于铜锅底部，并稍加分散。准确称取试样约1g（高碳试样

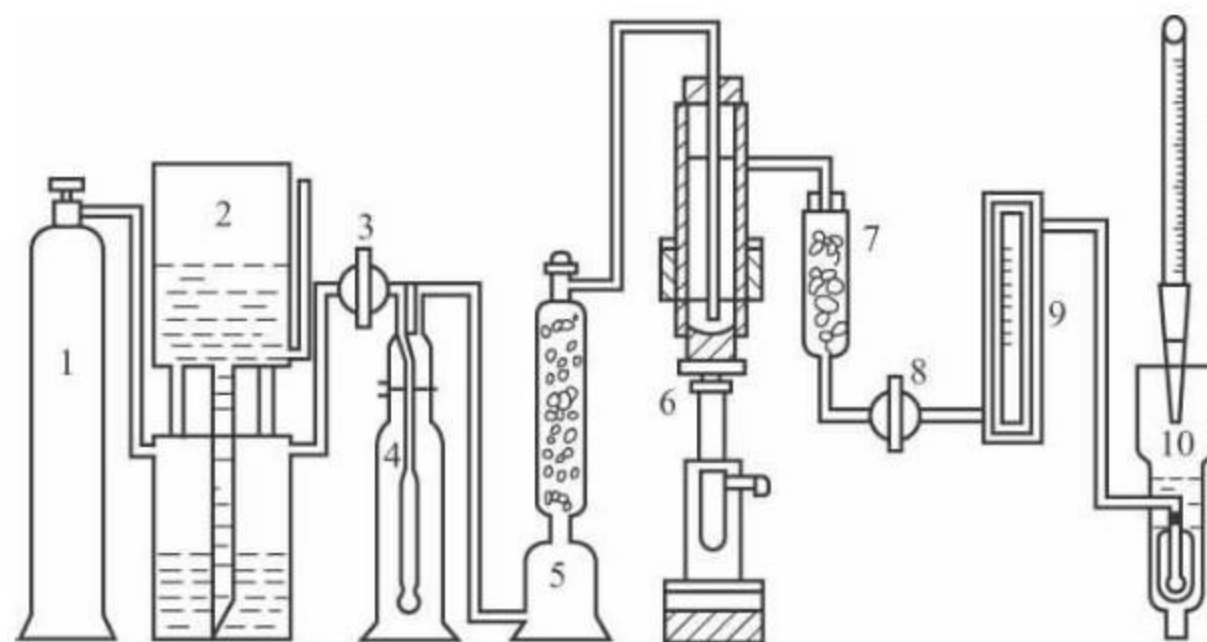


图 4-2 电弧炉非水滴定法定碳装置

1—氧气瓶；2—贮气筒；3—第一道活塞；4—洗气瓶；5—干燥塔；
6—电弧炉；7—除尘除硫管；8—第二道活塞；9—流量计；10—吸收杯

0.5g) 置于铜锅中, 并加 0.5g 锡粒。然后将铜锅移至电弧炉的托盘上, 上升手柄, 密封炉体。

将进入电弧炉的通氧活塞打开至最大, 然后部分打开吸收杯前的控制活塞, 调整进入吸收杯的氧气流量约为 1L/min。

加标准溶液于吸收杯中, 经电弧点火后, 试样随即剧烈燃烧。当 CO_2 进入吸收杯后, 吸收液蓝色开始消退时及时滴加标准溶液, 保持吸收液上层为浅蓝色, 当终点颜色不再消失时, 关闭进氧活塞片刻, 再打开继续通氧, 滴定至蓝色不褪时即为终点。重复上述测定操作, 记录每个样品消耗标准溶液的体积。

试样中碳的质量分数按下式计算:

$$w(\text{C}) = \frac{TV}{m} \times 100\% \quad (4-10)$$

式中 T ——标准滴定溶液对碳的滴定度 (可用相近类型、相近含量的标准钢样进行标定), g/mL;

V ——消耗标准溶液的体积, mL;

m ——样品的质量, g。

4. 讨论

① 吸收液兼滴定液的配制方法 称取 5.6g 氢氧化钾, 溶于 1000mL 无水乙醇中, 加入 30mL 乙醇胺、20mL 丙三醇、0.2g 百里酚酞和 0.015g 甲基红, 摇匀备用。加入乙醇胺可以增强体系对二氧化碳的吸收能力, 加入丙三醇可防止乙醇钾和碳酸钾乙酯的沉淀析出, 增强体系的稳定性。

② 为了改善滴定终点的敏锐程度, 常采用混合指示剂。常见的混合指示剂有: 百里酚酞-百里酚蓝、百里酚蓝-甲基红、百里酚酞-茜素黄、酚酞-溴甲酚绿-甲基红、百里酚酞-酚酞等。

③ 当分析的试样中含铬大于 2% 时, 应把锡粒与铝硅热剂加于试样的底部, 否则因锡粒有延缓铬氧化的趋势而使燃烧速率降低, 导致测定结果显著偏低。铝硅热剂是用 200 目左右的铝粉和化学纯二氧化硅 (粉状) 混匀制成的, 二者的混合比为 1:2 (适用于铁) 或 2:3 (适用于钢)。

④ 间隔测定时, 如间隔时间较长, 吸收液有返黄现象, 测定之前需重新调至蓝紫色。若将滴定系统的管路密封后导出, 既利于安全防火, 又可避免终点返黄现象出现, 还可减少乙醇的挥发, 使乙醇钾浓度稳定。

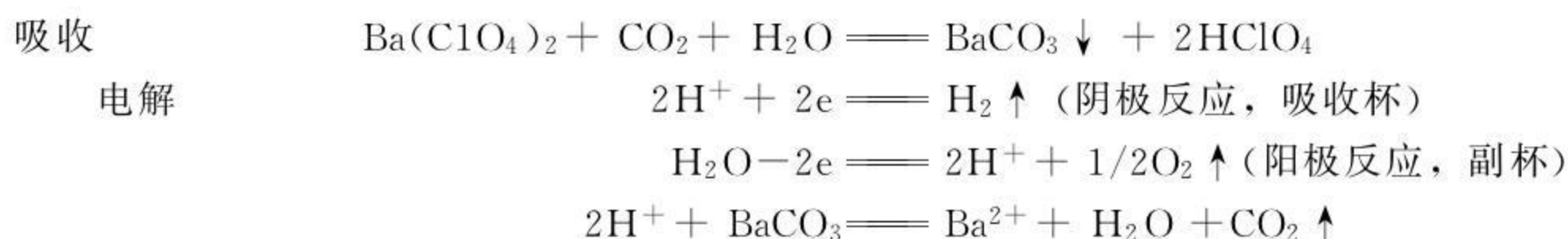
⑤ 配制滴定溶液用的氢氧化钾, 不得有过多的碳酸钾。当氢氧化钾试剂瓶密封不严时, 会吸收空气中的二氧化碳生成碳酸钾, 对测定有一定的影响。

⑥ 吸收杯长期不用时, 杯内有白色沉淀产生, 将溶液放掉后, 用水清洗, 即可全部溶解。吸收杯后装一只 8W 的日光灯, 有利于终点的观察。

⑦ 也可使用卧式高温炉使样品进行燃烧。

(三) 燃烧-库仑法

在高频炉或电阻炉中将试样通氧燃烧, 将生成的二氧化碳混合气体导入已调好固定 pH 值的高氯酸钡吸收液中, 由于二氧化碳的反应, 使溶液 pH 值改变。然后用电解生成的 H^+ 使溶液 pH 值恢复到原来的固定值。根据法拉第电解定律, 便可以求出电解生成的 H^+ 的量, 从而计算出碳的量。若通过电路设计, 使每个电解脉冲具有恒定电量, 相当于 0.5×10^{-6} g 碳, 从而可以实现数显浓度直读、自动定碳的目的。主要反应如下:



二、钢铁中硫的测定

硫在钢铁中是有害元素，主要来源于焦炭和矿石。当硫含量超过规定范围时，要降低硫的含量，生产中称为“脱硫”。硫在钢中能形成多种硫化物，如 FeS、MnS、VS、ZrS、TiS、NbS、CrS 以及复杂硫化物 $\text{Zr}_4(\text{CN})_2\text{S}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{CN})_2\text{S}_2$ 等。当钢中有大量锰存在时，主要以 MnS 形式存在，当锰含量不足时，则以 FeS 形式存在。

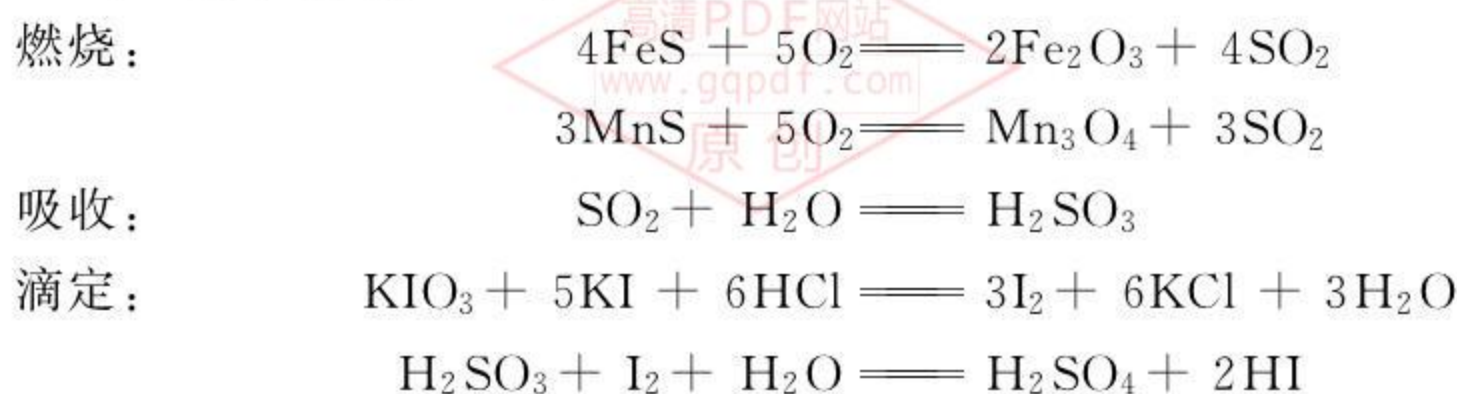
硫对钢铁性能的影响是产生“热脆”，即在热变形时工件产生裂纹，并降低钢的机械性能，特别是疲劳极限、塑性和耐磨性显著下降，影响钢件的使用寿命。另外，硫含量高时，还会造成焊接困难和耐腐蚀性下降等不良影响。但某些钢中含有适量的硫可以改善切削性等加工性能。

钢铁中硫的测定方法有很多，经典的硫酸钡重量法用于测定高硫试样。燃烧后碘酸钾滴定法因具有快速、准确及适应面广的特点，而成为国内外的标准方法。此外，还有光度法、电导法、微库仑法及硫化氢发生法等。近年来，红外吸收和碳硫测定仪的使用也得到了较好的普及。本节主要介绍燃烧-碘酸钾滴定法和碳硫测定仪。

(一) 燃烧-碘酸钾滴定法

1. 方法原理

试样在 1250~1350℃ 高温下通氧燃烧，使硫全部转化为二氧化硫。燃烧后的混合气体经除尘管除去粉尘后，进入含有淀粉的水溶液被吸收，生成亚硫酸，然后用碘酸钾标准溶液滴定至浅蓝色为终点。主要反应如下：



2. 测定装置

卧式炉燃烧法测硫装置如图 4-3 所示。洗气瓶内装浓硫酸，装入量约为洗气瓶体积的 1/3。干燥塔上层装碱石棉，下层装无水氯化钙，中间隔玻璃棉，底部及顶端也铺以玻璃棉。球形干燥管，内装干燥脱脂棉。

3. 测定步骤

将炉温升至测定所需要的温度（生铁、碳钢及低合金钢样，1250~1300℃；中、高合金及高温合金、精密合金，1300℃以上）。

准备好淀粉吸收液（硫含量小于 0.01% 的用低硫吸收杯，加入 20mL 淀粉吸收液；硫大于 0.01% 的用高硫吸收杯，加入 60mL 淀粉吸收液）。通氧（流速为 1500~2000mL/min），用碘酸钾标准溶液滴定至浅蓝色不褪，作为终点颜色，关闭氧气。

称取试样 1g（高、低硫适当增减），于瓷舟底部，加入适量助熔剂，启开燃烧管进口的

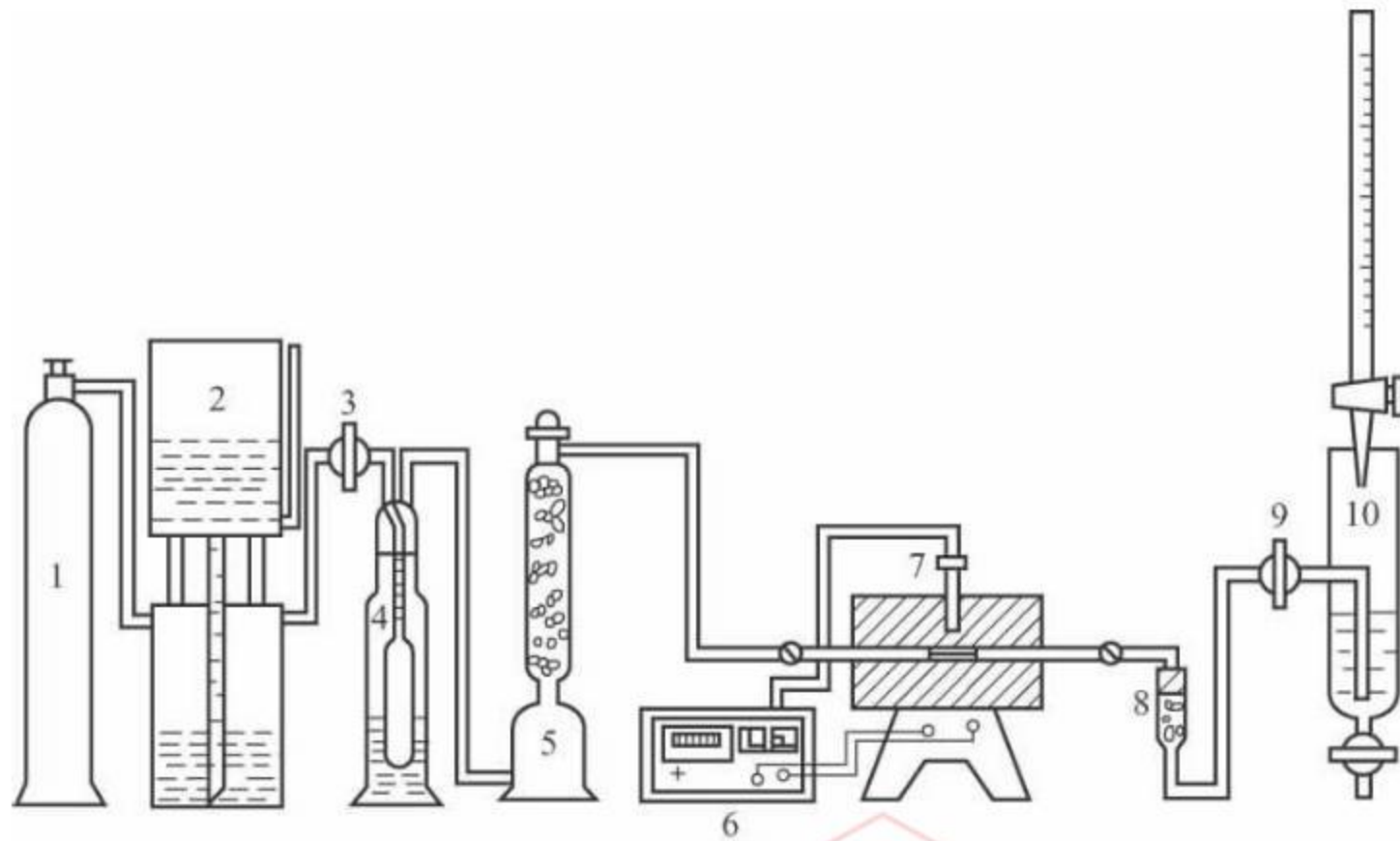


图 4-3 卧式炉燃烧法测硫装置

1—氧气瓶；2—贮气筒；3—第一道活塞；4—洗气瓶；5—干燥塔；

6—温控仪；7—卧式高温炉；8—除尘管；9—第二道活塞；10—吸收杯

橡皮塞，将瓷舟放入燃烧管内，用长钩推至高温处，立即塞紧橡皮塞，预热 0.5~1.5min，随即通氧，燃烧后的混合气体导入吸收杯中，使淀粉吸收液蓝色消退，立即用碘酸钾标准溶液滴定并使液面保持蓝色，当吸收液褪色缓慢时，滴定速度也相应减慢，直至吸收液的颜色与原来的终点颜色相同，间歇通氧后，颜色不变即为终点。关闭氧气，打开橡皮塞，用长钩拉出瓷舟，读取滴定管所消耗碘酸钾标准溶液的体积。

试样中的硫的质量分数按下式计算：

$$w(\text{S}) = \frac{T(V - V_0)}{m} \times 100\% \quad (4-11)$$

式中 T ——碘酸钾标准溶液对硫的滴定度，g/mL；

V ——试样消耗标准溶液的体积，mL；

V_0 ——空白消耗标准溶液的体积，mL；

m ——试样质量，g。

4. 讨论

① 本法适用于钢铁及合金中含 0.005% 以上硫含量的测定。由于硫的燃烧反应一般很难进行完全，因此这一方法硫的回收率不高，通常硫的回收率大约为 90%。

② 淀粉吸收液的配制方法 称可溶性淀粉 10g，用少量水调成糊状，然后加入 500mL 沸水，搅拌，煮沸 1min，冷却后加 3g 碘化钾，500mL 及 2 滴浓盐酸，搅拌均匀后静置澄清。使用时取 25mL 上层澄清液，加 15mL 浓盐酸，用水稀释至 1L。

③ 常用的助熔剂为五氧化二钒和还原铁粉以 3:1 混匀。五氧化二钒的助熔效果比较理想，优点是燃烧过程中产生的粉尘少，硫的回收率高。采用五氧化二钒、还原铁粉和碳粉为混合助熔剂，可使中低合金钢、碳钢、生铁等不同样品中硫的回收率接近一致；将五氧化二钒与二氧化硅按 1:1 混合，用作碳素锰铁的助熔剂。还原铁粉一般作为稀释剂使用，但需注意铁粉的纯度，否则还原铁粉中的硫会导致结果偏高。

早期采用锡粒为定硫的助熔剂，当用于管式炉时，硫的回收率可达 80% 左右。其主要缺点是燃烧过程中产生大量的二氧化锡粉尘，锡粒尤其不能单独用于含铬合金钢的分析，因

产生吸附能力更强的红色粉尘，使硫的回收率大幅度下降。因此近年来主张不用锡粒为助熔剂。

④ 滴定时常使用自动滴定管装置，如图 4-4 所示。

⑤ 测定硫含量时，一般要进行两次通氧。即在通氧燃烧后并滴定至终点后，应停止通氧，数分钟后再次按规定方法通氧，观察吸收杯中的蓝色是否消退，若褪色则要继续滴定至浅蓝色。

(二) 碳硫分析仪

碳硫分析仪按检测方法分为容量法碳硫分析仪、库仑碳硫分析仪和红外碳硫分析仪。按照燃烧方式分为管式炉碳硫分析仪和电弧炉碳硫分析仪。

1. 容量法碳硫分析仪

容量法碳硫分析仪有两种类型，一种是采用非水滴定法定碳，用酸碱滴法定硫，如 TP-CSA 型碳硫联测分析仪；另一种是采用气体容量法测碳，碘量法测硫，如 TP-CS3D 型碳硫分析仪。

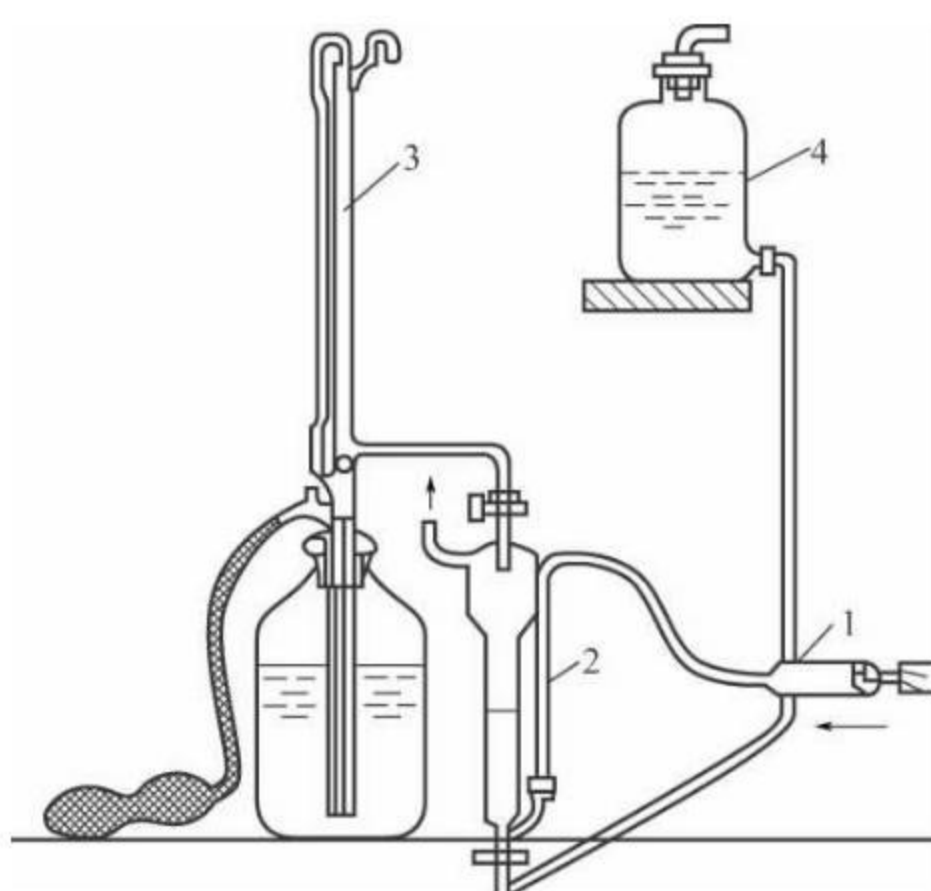


图 4-4 自动滴定管装置

1—球形过滤管；2—吸收杯；3—滴定管；4—高位瓶

TP-CSA 型碳硫分析仪

国产 TP-CSA 型碳硫联测分析仪由电弧燃烧炉和气体吸收滴定装置两部分构成（见图 4-5）。样品在电弧燃烧炉中于 1800°C 温度下燃烧，碳和硫元素分别生成二氧化碳和二氧化硫。二氧化硫用水吸收后生成亚硫酸，然后以淀粉为指示剂，用碘标准溶液滴定。将二氧化碳导入乙醇-乙醇胺介质中，然后以百里酚酞-甲基红为指示剂，用乙醇钾标准溶液滴定。适用于测定钢铁、有色金属等材料中的碳、硫的质量分数。测定碳的范围是 $0.01\% \sim 12.70\%$ ，测定硫的范围是 $0.003\% \sim 2.00\%$ 。

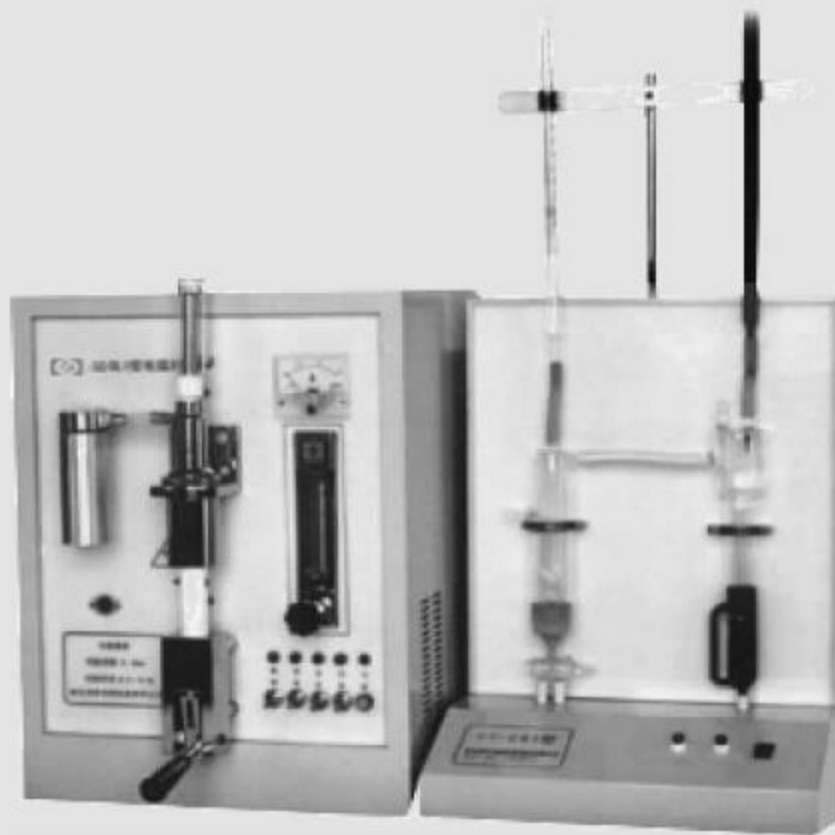


图 4-5 TP-CSA 型碳硫分析仪

TP-CS3D 型碳硫分析仪

国产 TP-CS2 型碳硫联测分析仪由电弧燃烧炉和气体吸收滴定装置两部分构成（见图 4-6）。样品在电弧燃烧炉中于 1800℃ 温度下燃烧，碳元素和硫元素分别生成二氧化碳和二氧化硫。二氧化硫用水吸收后生成亚硫酸，然后以淀粉为指示剂，用碘标准溶液滴定。将二氧化碳用氢氧化钾溶液吸收，吸收前后的体积之差即为二氧化碳的体积，由量气管读出读数，并由此计算出碳的含量。适用于测定钢铁、矿石、焦炭等材料中碳、硫的质量分数。测定碳的范围是 0.02%~6.00%，测定硫的范围是 0.003%~2.00%。



图 4-6 TP-CS3D 型碳硫分析仪

2. 库仑碳硫分析仪

库仑碳硫分析仪是根据法拉第定律，采用电位检测方法测定碳和硫的含量。将样品放入样品瓶，用不含二氧化碳的载气排空以去除空气中的二氧化碳。然后通过酸分配器添加酸来初步处理样品，使无机碳分解成二氧化碳，使硫元素分解成二氧化硫或硫化氢。样品酸解产生的气体通过特别的二氧化硫电位测量池，于是二氧化硫或硫化氢会被溶液完全吸收并被滴定。而二氧化硫气体会随载气进入二氧化硫分析仪，从而被吸收并自动滴定。

CM540 型库仑法碳硫测定仪

CM540 型库仑法碳硫测定仪带有一个样品酸化装置（以释放 CO_2 、 SO_2 或 H_2S ）和 1 个高敏感的 CO_2 检测器和 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 检测器。通过酸解和库仑滴定检测，可同时测定固体或液体样品中的碳硫含量。可选用容量为 10mL、25mL、50mL 和 100 mL 的样品瓶。固体和液体样品称重后可直接放入样品瓶中，液体样品也可以用注射器透过隔膜进样。最多可以存储 50 组数据参数，包括样品的名称、质量、容量或面积等，以计算最终结果。

3. 红外碳硫分析仪

试样经高频炉加热，通氧燃烧，使碳和硫分别转化为二氧化碳和二氧化硫，并随氧气流经红外池时产生红外吸收。根据它们对各自特定波长的红外吸收与其浓度的关系，经微机运算处理，测定出试样中碳、硫的含量。本法适用于钢、铁、铁合金等样品中碳和硫的联合测定。

RCS-8800 型高频红外碳硫分析仪

国产 RCS-8800 型高频红外碳硫分析仪，其高频燃烧系统采用 7.5kW 高频陶瓷功率管（实际使用功率大于 2.7kW）。数据处理采用动态数据积分，动态显示分析过程中的各

项实时数据和碳、硫释放曲线（如图 4-7 所示）。可以用于钢铁、合金、有色金属、焦炭、煤、石油等材料中碳和硫元素质量分数的测定。碳和硫的测量范围为 0.00001%~99.99%。

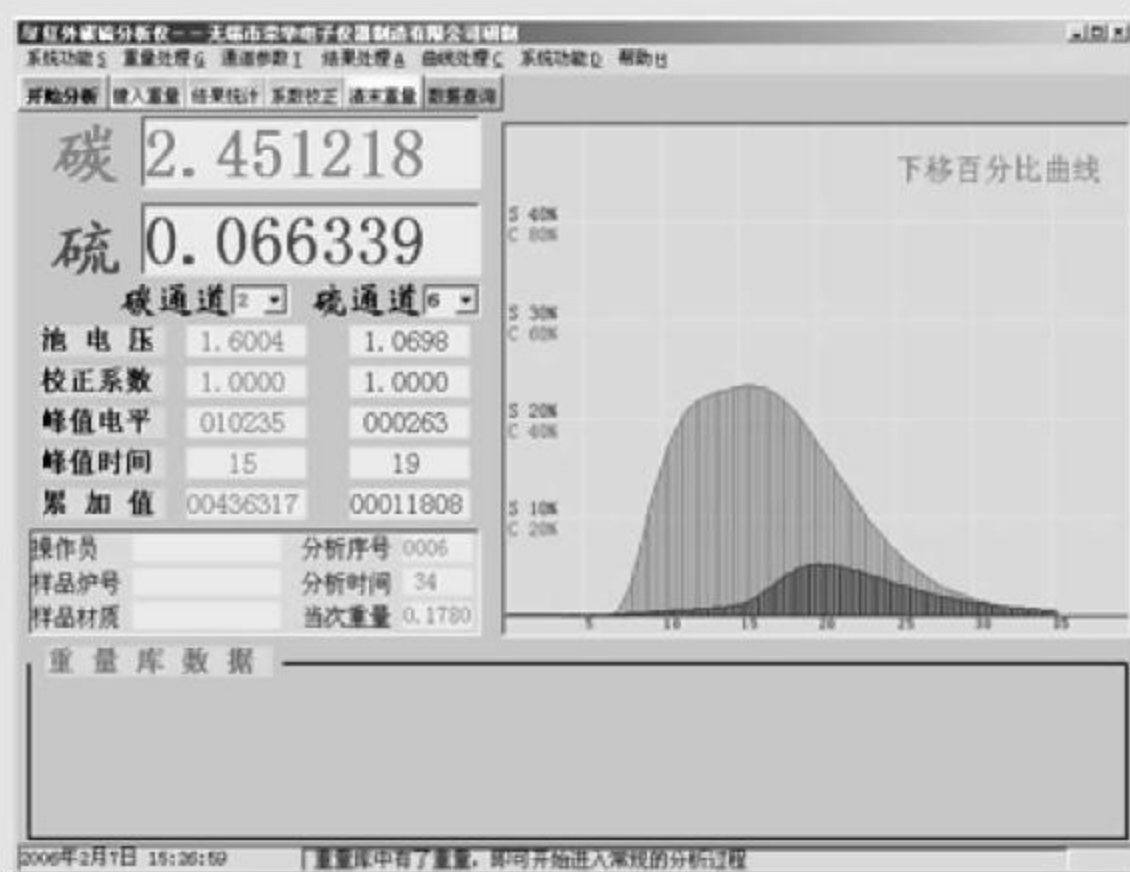


图 4-7 碳、硫释放曲线

CS600 型碳硫红外分析仪

CS600 型碳硫红外分析仪（如图 4-8 所示）由美国 LECO 公司制造。高频感应炉频率为 18MHz，功率为 2.2 kW。检测方法采用无色散的红外吸收法，碳的测定范围为 0.000006%~6.0%，硫的测定范围为 0.000006%~0.35%。测定时可进行高、低检测范围自动转换。



图 4-8 CS600 型碳硫红外分析仪

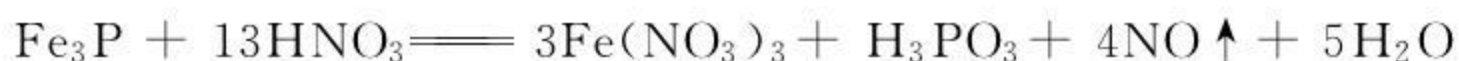
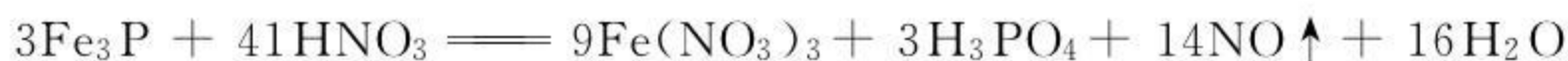
三、钢铁中磷的测定

磷为钢铁中有害元素，通常由冶炼原料带入。磷在钢铁中主要以磷化物固溶体（如 Fe_2P 和 Fe_3P ）及磷酸盐夹杂物的形式存在。由于 Fe_3P 质硬，因此影响钢铁的塑性和韧性，易发生冷脆。利用钢铁的这种脆性，可冶炼炮弹钢，以提高爆炸威力。在某些情况下，为了改善钢材的切削性能，要求有较高磷含量。另外，磷能提高钢材的抗腐蚀性，特别是钢铁中有铜存在时，效果更加显著。

测定磷的方法主要有二安替比林甲烷磷钼酸重量法、磷钼酸铵容量法测定磷量、磷钼蓝光度法、乙酸丁酯萃取光度法等。目前应用最广泛的是磷钼蓝光度法。

1. 基本原理

试样用氧化性酸溶解后，大部分磷生成 H_3PO_4 ，部分生成 H_3PO_3 ，用 KMnO_4 氧化处理后， H_3PO_3 被氧化为 H_3PO_4 。



在适当的酸度下，加入钼酸铵即可生成黄色的磷钼杂多酸，然后加入还原剂 SnCl_2 ，将配合物中部分 Mo^{6+} 还原为 Mo^{4+} ，即将黄色的磷钼杂多酸还原为磷钼蓝，其最大吸收波长为 660nm。



2. 测定步骤

(1) 样品测定 称取生铁或铸铁试样 0.1~0.2g (精确至 0.0001g) 于 150mL 烧杯中，加 10mL HNO_3 (2+3)，加热溶解，煮沸 15~20s，加热驱尽氮的氧化物。滴加 KMnO_4 溶液 (40g/L)，加热至有棕色沉淀析出，微沸 30s，缓慢滴加 NaNO_2 溶液 (100g/L) 至褐色消失，微沸 1min，立即加入 5mL 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液 (各 100g/L)，摇匀，加 20mL NaF (24g/L) - SnCl_2 (2g/L)，加 5mL 尿素溶液 (100g/L)，摇匀，冷却至室温，于 50mL 容量瓶中定容。然后立即用水作参比，于 660nm 处测定吸光度，根据工作曲线计算出试样中磷的含量。

(2) 工作曲线的绘制 准确称取 0.1~0.2g 纯铁 (磷含量 $<0.0005\%$) 6 份，溶解后各加入浓度为 $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 磷标准溶液 0mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL，按分析步骤测定各溶液的吸光度，绘制工作曲线或求出线性回归方程。

3. 讨论

① 控制适宜的酸度为 $[\text{H}^+]$ 为 0.7~1.1mol/L 有利于磷钼杂多酸的形成。若酸度低于 0.7mol/L，磷钼杂多酸被还原时，过量的钼酸铵也被还原；若酸度在 0.7~1.1mol/L，磷钼杂多酸被还原时，过量的钼酸铵不被还原，配合物的颜色稳定；若酸度在 1.1~1.4mol/L，只有部分磷钼杂多酸能被还原，若酸度高于 1.4mol/L，不能有磷钼蓝生成。

② 由于硅的存在可部分生成硅钼杂多酸，当被进一步还原为硅钼蓝时，会使磷的测定结果高。因磷钼杂多酸与硅钼杂多酸生成的酸度不同，可采用控制酸度的方法进行消除。通常控制溶液的酸度为 $[\text{H}^+] = 0.8\text{mol}/\text{L}$ ，加入钼酸铵后，立即加入还原剂可以避免硅钼杂多酸生成。另外，配制钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液，使钼酸铵生成稳定的配合物，降低了游离的 MoO_4^{2-} 的浓度，可以防止硅钼杂多酸的生成。

③ NaF 用量以掩蔽试液中 Fe^{3+} 后稍有过量为宜，若用量过多会破坏磷钼杂多酸，过少掩蔽不彻底。因此，一般控制在 17~20g/L。

④ SnCl_2 的用量的控制必须以将磷钼杂多酸定量还原为磷钼蓝，而不还原溶液中过量的钼酸铵为原则，一般控制在 1~2g/L 为宜。

⑤ 在显色时以将温度控制在 20~30℃ 为宜。若温度低于 15℃，将不显色，低于 20℃ 时需要延长显色时间，高于 30℃ 时颜色不稳定。

⑥ 大量的 Fe^{3+} 存在时会与 SnCl_2 反应，使测定结果不好控制，可加入 NaF 或 NH_4F 掩蔽。含超过 0.1% 的 As^{5+} 时，干扰测定，可以加酒石酸掩蔽。对于 Cr^{3+} 等其他有色离子的干

扰可以采用相应的参比溶液进行消除。

四、钢铁中锰的测定

锰是钢铁中有益的合金元素，一部分来自矿石，另一部分是在冶炼过程中特意加入的。锰在钢铁中主要是以固溶体（如 MnS 、 Mn_3C 、 MnSi 、 FeMnSi 等）形式存在的。

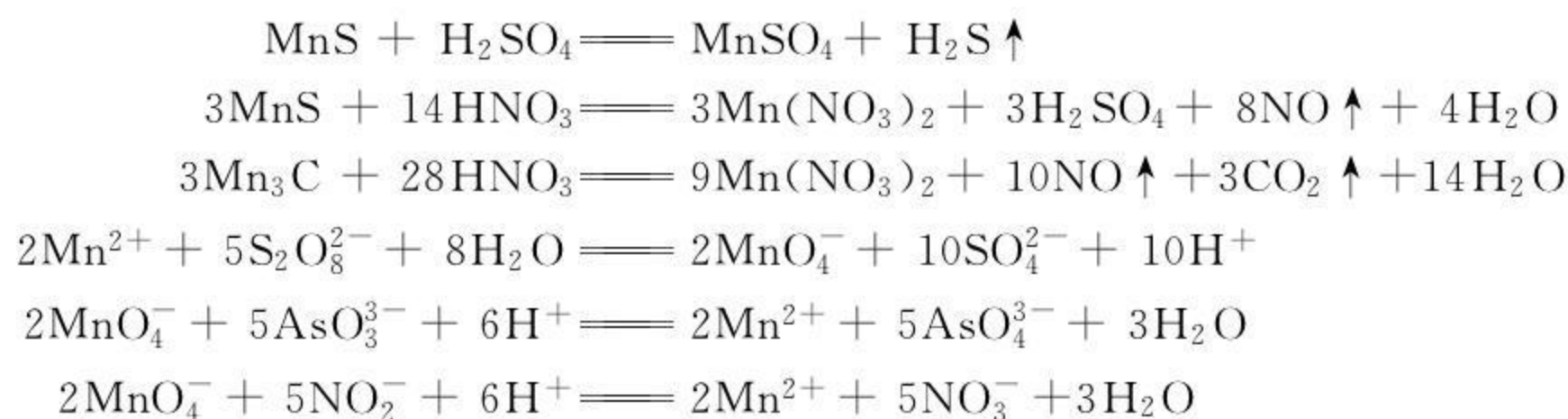
锰与氧、硫有较强的化合能力，故为良好的脱氧剂和脱硫剂，能降低钢的热脆性，提高热加工性能。锰能提高钢的可锻性和机械强度，因而加锰生产的弹簧钢、轴承钢、工具钢等，都具有良好的热处理性能。锰含量过高时，有使钢晶粒粗化的倾向，并增加钢的回火脆敏感性。锰在钢中的质量分数一般为 $0.3\% \sim 0.8\%$ ，超过 0.8% 的钢称为锰合金钢。生铁中锰的含量可达 $0.5\% \sim 2\%$ 。

钢铁中锰的测定方法较多，常见的主要有硝酸铵氧化滴定法、过硫酸铵氧化滴定法、高碘酸钠（钾）氧化光度法、火焰原子吸收光谱法等。

（一）过硫酸铵氧化滴定法

1. 方法原理

试样经混合酸（硫酸、硝酸、磷酸）溶解后，在酸性介质中，以 AgNO_3 为催化剂，用过硫酸铵将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- ，加 NaCl 除去 Ag^+ ，然后用亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液滴定至紫红色刚好消失即为终点。



本方法为测定钢铁中锰量的成熟方法，大量铬、钴等存在时会干扰测定。

2. 测定步骤

(1) 0.025mol/L 亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液配制和标定 称取 $1.6\text{gNa}_3\text{AsO}_3$ 和 0.86gNaNO_2 于 250mL 烧杯中，加 20mL H_2SO_4 (2+3) 和 50mL 水溶解并稀释至 1000mL。

称取金属锰（基准物） 0.5000g 于 250mL 烧杯中，加 20mL HNO_3 (1+3) 加热溶解，煮沸除尽氮氧化物。冷却后，转移至 1000mL 容量瓶中，定容至刻度。

移取 25.00mL 锰标准溶液于 300mL 锥形瓶中，加入 20mL 硫磷混合酸，加 20mL 蒸馏水，加 10mL AgNO_3 溶液 (5g/L) 和 10mL 过硫酸铵溶液 (200g/L)，低温加热 30s，冷至室温，加 10mL 硫酸-氯化钠混合溶液 (4g/L)，摇匀，立即用亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液滴定至紫红色刚刚消失为终点。用下式计算亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液对锰的滴定度：

$$T_{\text{Mn}} = \frac{25.00 \times 0.5000}{1000 \times V} \quad (4-12)$$

式中 T_{Mn} ——亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液对锰的滴定度，g/mL；

V ——滴定锰标准溶液消耗亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液的体积，mL。

(2) 样品测定 称取适量试样（含锰 $0.1\% \sim 1\%$ 称 0.5g ； $1\% \sim 2.5\%$ 称 0.25g ，精确至 0.0001g ），置于 300mL 锥形瓶中，加入 30mL 硫磷混合酸（高合金钢、精密合金等可先用 15mL 适宜比例的 HCl-HNO_3 混合酸溶解），加热至完全溶解后，滴加 HNO_3 破坏碳化物至无

反应。继续加热，驱尽氮氧化物。取下放置 1~2min，加 50mL H₂O，加 10mL AgNO₃ 溶液 (5g/L) 和 10mL 过硫酸铵溶液 (200g/L)，低温加热 30s，放置 2min，冷至室温，加 10mL 硫酸-氯化钠混合溶液 (4g/L)，摇匀，立即用亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液滴定至紫红色刚刚消失为终点。用下式计算试样中的锰的质量分数：

$$\omega(\text{Mn}) = \frac{T_{\text{Mn}}V}{m} \times 100\% \quad (4-13)$$

式中 T_{Mn} ——亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液对锰的滴定度，g/mL；

V ——滴定样品消耗砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液的体积，mL；

m ——样品质量，g。

3. 讨论

① 硫磷混合酸中的 H₃PO₄ 不仅可以提高 HMnO₄ 的稳定性，防止 Mn⁴⁺ 的生成，而且可以与 Fe³⁺ 生成无色的配合物 Fe(PO₄)₂³⁻，有利于对终点的判断。当试样中钨含量较高时，H₃PO₄ 还可以与钨生成易溶性的磷钨酸，有利于对终点的观察。

② 滴定过程中若单独使用 NaNO₂，虽然基本上可以将 MnO₄⁻ 还原为 Mn²⁺，但在室温下作用缓慢，试剂本身也不够稳定；若单独使用 Na₃AsO₃，可能有部分 MnO₄⁻ 被还原为 Mn³⁺ 或 Mn⁴⁺。而两者混合使用可以互相取长补短。

③ 若试样中含铬 2% 以上时会干扰对终点的判断，为此，应在溶样后把溶液调至中性，加氧化锌使 Cr³⁺ 生成 Cr(OH)₃ 沉淀，再过滤除去。若试样中有大量的钴，会因 Co²⁺ 的颜色而干扰终点判断，可在氨性溶液中加入过硫酸铵，使 Mn²⁺ 氧化并生成 MnO₂ 而沉淀，进行过滤分离。

(二) 高碘酸钠(钾)氧化光度法

1. 方法原理

试样经酸溶解后，在硫酸、磷酸介质中，用高碘酸钠(钾)将 Mn²⁺ 氧化为 MnO₄⁻，在 530nm 处测其吸光度。



本法适用于生铁、铁粉、碳钢、合金钢和精密合金中锰含量的测定，测定范围是 0.01%~2%。

2. 测定步骤

(1) 样品测定 称取合适量的试样置于 150mL 锥形瓶中，加 15mL 硝酸 (1+4)，低温加热溶解，加 10mL 磷酸-高氯酸混合酸 (3+1)，加热蒸发至冒高氯酸烟(含铬试样需将铬氧化)，稍冷，加 10mL 硫酸 (1+1)，用水稀释至约 40mL，加 10mL 高碘酸钠(钾)溶液 (50g/L)，加热至沸并保持 2~3min，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用不含还原物质的水稀释至刻度，摇匀。

将上述显色液移入比色皿中，向剩余的显色液中，边摇动边滴加亚硝酸钠溶液 (10g/L) 至紫红色刚好褪去，将此溶液移入另一比色皿中为参比，在长 530nm 处，测其吸光度，根据工作曲线计算试样中的锰含量。

(2) 工作曲线的绘制 移取 20mL 锰标准溶液 (500μg/mL)，置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 100μg 锰。

移取不同量的锰标准溶液 5 份，分别置于 5 个 150mL 锥形瓶中，加 10mL 磷酸-高氯酸混合酸，以下按分析步骤进行，测其吸光度，绘制工作曲线或求出线性回归方程。

3. 讨论

① 称样量、锰标准液加入量及选用比色皿参照表 4-2。

表 4-2 称样量、锰标准液加入量及比色皿的选用

含量范围/%	0.01~0.1	0.1~0.5	0.5~1.0	1.0~2.0
称样量	0.5000	0.2000	0.2000	0.1000
锰标准溶液浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	100	100	500	500
移取锰标准溶液体积/mL	0.50	2.00	2.00	2.00
	2.00	4.00	2.50	2.50
	3.00	6.00	3.00	3.00
	4.00	8.00	3.50	3.50
	5.00	10.00	4.00	4.00
吸收皿/cm	3	2	1	1

② 高硅试样需滴加 3~4 滴氢氟酸。

③ 生铁试样用硝酸 (1+4) 溶解时滴加 3~4 滴氢氟酸, 试样溶解后, 取下冷却, 用快速滤纸过滤于另一个 150mL 锥形瓶中, 用热硝酸 (2+98) 洗涤原锥形瓶和滤纸 4 次, 于滤液中加 10mL 磷酸-高氯酸混合酸, 然后按分析步骤进行。

④ 高钨 (含量大于 5%) 试样或难溶试样, 可加 15mL 磷酸-高氯酸混合酸, 低温加热溶解, 并加热蒸发至冒高氯酸烟, 然后按分析步骤进行。

⑤ 含钴试样用亚硝酸钠溶液褪色时, 钴的微红色不褪, 可按下述方法处理: 不断摇动容量瓶, 慢慢滴加 1% 的亚硝酸钠溶液, 若试样微红色无变化时, 将试液置于比色皿中, 测其吸光度, 向剩余试液中再加 1 滴 1% 的亚硝酸钠溶液, 再次测其吸光度, 直至两次吸光度无变化即可以此溶液为参比。

⑥ 制备不含还原物质的水, 将去离子水 (或蒸馏水) 加热煮沸, 每升用 10mL 硫酸 (1+3) 酸化, 加几粒高碘酸钠 (钾), 蒸馏。

(三) 火焰原子吸收光谱法

1. 方法原理

试样以盐酸和过氧化氢分解后, 用水稀释至一定体积, 喷入空气-乙炔火焰中, 用锰空心阴极灯作光源, 于原子吸收光谱仪波长 279.5nm 处, 测量其吸光度。

本方法适用于生铁、碳素钢及低合金钢中锰量的测定, 测定范围为 0.1%~2.0%。

2. 主要仪器

原子吸收光谱仪, 备有空气-乙炔燃烧器和锰空心阴极灯。

3. 测定步骤

(1) 试样的处理 称取 0.5g 试样 (精确至 0.0001g) 置于 300mL 烧杯中, 加入 20mL 盐酸置于电热板上加热完全溶解后, 加入 2~3mL 过氧化氢使铁氧化 (试样未完全溶解时, 不要加过氧化氢)。加热煮沸片刻, 分解过剩的过氧化氢, 取下冷却, 过滤, 用盐酸 (2+98) 洗涤, 滤液和洗液 (如试液中碳化物、硅酸等沉淀物很少, 不妨碍喷雾器的正常工作时, 可免去过滤) 移入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

(2) 吸光度的测定 将试样溶液在原子吸收光谱仪上, 于波长 279.5nm 处, 以空气-乙炔火焰, 用水调零, 测量其吸光度。根据工作曲线计算出锰的浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

(3) 工作曲线的绘制 配制锰标准溶液, 称取 1.0000g 金属锰 (含量 99.9% 以上), 置于 400mL 烧杯中, 加入 30mL 盐酸 (1+2), 加热分解, 冷却后移入 1000mL 容量瓶中, 用

水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 锰。

称取纯铁数份，每份 0.5000g，分别置于 300mL 烧杯中，加入 0~10.00mL 锰标准溶液，然后按上述步骤进行测量每份溶液的吸光度。

校准曲线系列每一溶液的吸光度减去零浓度的吸光度，为锰校准曲线系列溶液的吸光度，以锰浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线或求出线性回归方程。

4. 讨论

① 对于用盐酸分解有困难的试样可按下述方法处理：将试样置于 300mL 烧杯中，盖上表面皿，加入 30mL 王水，加热分解蒸发至干。冷却，加入 20mL 盐酸（1+2）溶解可溶性盐类，过滤，用盐酸（2+98）洗涤滤纸。将滤液和洗液移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

② 对于生铁等试样，将试样置于 300mL 烧杯中，盖上表面皿，加入 10mL 硝酸（1+1）加热分解，然后加入 7mL 高氯酸，加热至冒白烟，冷却后加少量水溶解盐类，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，干过滤。

③ 为消除基体影响，绘制校准曲线时，应加入与试样溶液相近的铁量。

五、钢铁中硅的测定

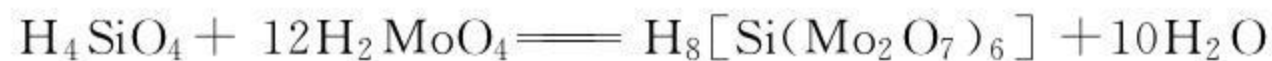
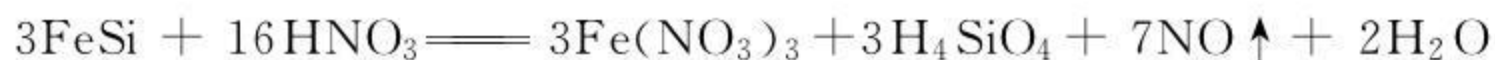
硅是钢铁中常见的有益元素之一，主要以 FeSi、Fe₂Si、FeMnSi 等形式存在。在高碳硅钢中，可能存在少量的碳化硅。硅与氧的亲合力仅次于铝和钛，而强于锰、铬、钒，是炼钢过程中常用的脱氧剂。

硅能提高钢的强度、弹性、抗氧性、耐蚀性，但硅含量过高，将使钢的塑性和韧性降低，并影响焊接性能。硅一般由矿石引入，也有在冶炼过程中加入的，一般炼钢生铁中含硅 0.3%~1.5%，铸造生铁含硅达 3%；钢中含硅通常不超过 1%，而耐酸、耐热钢含硅量较高。

目前钢铁中硅的测定方法有很多，常见的有高氯酸脱水重量法、氟硅酸钾容量法、硅钼酸盐光度法。由于光度法具有简单、快速、比较准确等特点，是目前应用最广泛的方法。

1. 方法原理

试料用稀酸溶解后，使硅转化为硅酸。加入 KMnO₄ 氧化碳化物，再用 NaNO₂ 还原过量的 KMnO₄，在弱酸性溶液中，硅酸与钼酸铵作用生成氧化型的硅钼杂多酸（硅钼黄），在草酸存在下，用硫酸亚铁铵将其还原成硅钼蓝，在波长约 810nm 处测量其吸光度。



该法适用于铁、碳钢、低合金钢中 0.03%~1.0% 酸溶硅含量的测定。

2. 分析步骤

(1) 测定试样 称取试样 0.1~0.4g（控制其硅量为 100~1000μg，精确至 0.0001g）置于 150mL 锥形瓶中。加入 30mL 硫酸（1+17），缓慢温热至试料完全溶解（不要煮沸，并不断补充蒸发失去的水分）。煮沸，滴加高锰酸钾溶液（40g/L）至析出二氧化锰水合物沉淀。再煮沸约 1min，滴加亚硝酸钠溶液（100g/L）至试液清亮，继续煮沸 1~2min（如有沉淀或不溶残渣，趁热用中速滤纸过滤，用热水洗涤）。冷却至室温，试液移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

移取 10.00mL 试液置于 50mL 容量瓶中，小心加入 5.0mL 钼酸铵溶液 (50g/L)，混匀。在室温放置 15min 或在沸水浴中加热 30s，加入 10mL 草酸溶液 (50g/L)，混匀。待沉淀溶解后 30s 内，加 5.0mL 硫酸亚铁铵溶液 (60g/L)，用水稀释至刻度，摇匀后作为显色溶液。

移取 10.00mL 试液置于 50mL 容量瓶中，加入 10.0mL 草酸溶液 (50g/L)、5.0mL 钼酸铵溶液 (50g/L)、5.0mL 硫酸亚铁铵溶液 (60g/L)，用水稀释至刻度，摇匀后作为参比溶液。

将显色溶液移入吸收皿中，以参比溶液作参比，在 810nm 处测溶液的吸光度值。计算出样品中硅的含量。

(2) 绘制工作曲线 称取 0.4279g (准确至 0.0001g) 二氧化硅 (含量大于 99.9%)，于 1000℃ 温度下灼烧 1h，置于干燥器中，冷却至室温。然后置于加有 3g 无水碳酸钠的铂坩埚中，上面再覆盖 1~2g 无水碳酸钠，先将铂坩埚于低温处加热，再置于 950℃ 高温处加热熔融至透明，继续加热熔融 3min，取出，冷却。置于盛有冷水的聚丙烯或聚四氟乙烯烧杯中至熔块完全溶解。取出坩埚，仔细洗净，冷却至室温，将溶液移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，贮于聚丙烯或聚四氟乙烯瓶中，此溶液 1mL 含 200 μ g 硅。

称取 7 份与试料质量相同已知硅含量的纯铁，置于 7 只 150mL 锥形瓶中，分别移取 0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 硅标准溶液，按分析步骤测定各溶液的吸光度。用硅标准溶液中硅量和纯铁中硅量之和为横坐标，以吸光度值为纵坐标，绘制工作曲线，或者求出线性回归方程。

3. 注意事项

① 草酸除迅速破坏磷 (砷) 钼酸后，亦能逐渐分解硅钼酸，故加入草酸后，应在 1min 内加硫酸亚铁铵，否则结果偏低。快速分析时，也可将草酸和硫酸亚铁铵于临用前等体积混合，一次加入。

② 硅标准溶液也可以采用下述方法配制：称取 0.1g (精确至 0.0001g) 经磨细的单晶硅或多晶硅，置于聚丙烯或聚四氟乙烯烧杯中，加 10g 氢氧化钠和 50mL 水，轻轻摇动，放入沸水浴中，加热至透明，冷却至室温，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，贮于聚丙烯或聚四氟乙烯瓶中，此溶液 1mL 含 200 μ g 硅。

六、钢铁中合金元素的测定

钢铁中合金元素很多，常见的有铬、镍、钼、钒、钛、铝、铜、铌等。这里简单介绍几种合金元素的测定方法。

1. 铬的测定

普通钢中铬含量小于 0.3%，铬钢中含铬 0.5%~2%，镍铬钢中含铬 1%~4%，不锈钢中含铬最高可达 20%。对于高含量铬的钢铁试样常用银盐-过硫酸铵氧化滴定法测定，对于低含量铬的钢铁试样一般采用二苯碳酰二肼分光光度法进行测定。

2. 镍的测定

镍在普通钢中的含量一般都小于 0.2%，结构钢、弹簧钢、滚球轴承钢中要求镍含量小于 0.5%，而不锈钢、耐热钢中镍含量最高可达百分之几十。镍的测定方法很多，常见的有丁二酮肟重量法、丁二酮肟分光光度法及火焰原子吸收分光光度法等。

3. 钼的测定

钼在钢中主要以固溶体及碳化物 MoC_2 、 MoC 的形态存在。普通钢中钼含量在 1% 以

下，不锈钢和高速工具钢中钼含量可达5%~9%。钼的测定常采用硫氰酸盐分光光度法。

4. 钒的测定

钢中钒的含量一般为0.02%~0.3%，一些合金钢中可达1%~4%。钒的测定主要有高锰酸钾或过硫酸铵氧化-亚铁盐滴定法以及氯仿萃取-钒试剂分光光度法。

5. 钛的测定

不锈钢中一般含钛为0.1%~2%，部分耐热合金、精密合金中钛的含量可达2%~6%。钛的测定方法有变色酸光度法和二安替比林甲烷光度法。

钢铁中合金元素的快速分析法

对于生铁样品，先加入预热的硫酸、硝酸混合酸及过硫酸铵，加热至近沸，使试样完全溶解，再加入4mL过硫酸铵溶液（30%），煮沸2~3min（若有MnO₂析出或溶液呈褐色，则滴加10%亚硝酸钠溶液使高价锰恰好还原，继续煮沸1min），冷却，在100mL容量瓶中稀释至刻度，用快速滤纸干过滤除去不溶解的炭。然后取试液分别用磷钼蓝光度法测定磷，硅钼蓝光度法测定硅，过硫酸铵氧化光度法测定锰，二苯碳酰二肼光度法测定铬，丁二酮肟光度法测定镍，硫氰酸盐分光光度法测定钼，双环己酮草酰二脲光度法测定铜。

对于碳钢和低合金钢样品，先用高氯酸和硝酸加热分解试样，并蒸发至冒白烟，冷却，用少量水溶解盐类，在100mL容量瓶中稀释至刻度。然后取试液用磷钼蓝光度法测定磷，硅钼蓝光度法测定硅，硫酸铵氧化光度法测定锰，二苯碳酰二肼光度法测定铬，硫氰酸盐分光光度法测定钼，PAR分光光度法测定钒，丁二酮肟光度法测定镍，变色酸光度法测定钛。

第三节 有色金属及合金分析

在金属材料中除钢铁以外的金属统称为有色金属。有色金属种类很多，按其密度、在地壳中的贮量和分布等情况，可将有色金属可分为轻金属（密度小于4.5g/cm³）、重金属、贵金属、半金属、稀有金属（包括稀有轻金属、难熔金属、稀有分散金属、稀土金属和稀有放射性金属）（见表4-3）。我国通常所指的有色金属包括铜、铅、锌、铝、锡、锑、镍、钨、钼、汞十种金属。

表 4-3 有色金属分类一览表

类别	元素	类别	元素
轻金属	铝、镁、钾、钠、钙、锶、钡等	难熔金属	钨、钨、钨、钨
重金属	铜、镍、铅、锡、锌、锑、钴、镉、汞、铋等	稀有分散金属	镓、铟、铊、铷等
贵金属	金、银、铂、铱、钌、钨、钨、钨、钨	稀土金属	钪、钇、镧系
半金属	硅、硒、碲、砷等	稀有放射性金属	镭、锕系

一、铜及铜合金分析

纯铜亦称紫铜，是通过电解制得的，因此又叫电解铜。电解铜的含量为98%~99.99%，杂质元素主要有铅、铋、氧、硫等，另外还有铝、锌、银、镉、镍、铁、锡等。

铜的合金有很多种，常见的有以铜和锌为主要成分的各种黄铜，如普通黄铜、铅黄铜

等；以铜和锡或其他元素为主要成分的各种青铜，如锡青铜、铝青铜等。

铜和铜合金的品种不同，其分析项目也不同。纯铜的分析项目有铜、铁、锰、镍、镉、铅、锌、铋、锑、锡、磷、硫等元素含量的测定。黄铜的分析项目有铜、铅、锌、铁、锰、锡、镍、铝、锑、铋、硅、磷、砷等元素含量的测定。

铜及合金试样仅溶于硝酸、硫酸、王水或盐酸-过氧化氢中。

高含量铜的测定可采用电解重量法、碘量法和 EDTA 滴定法，这里只介绍电解重量法。

1. 方法原理

试样以硝酸-硫酸混合酸溶解，在浸入此溶液的两个铂电极上施加适当的电压，溶液中的铜离子从阴极上得到电子并在阴极上析出。电解完成后，将铂阴极上的铜烘干称重，计算铜的质量分数。电解液中残余的铜采用分光光度法或碘量法测定，二者之和就为铜的含量。

2. 测定条件

(1) 分解电位 控制分解电位在 2.0~2.5V 之间，外加电压高时，由于氢的析出，形成多孔的难以附着的金属铜沉积出来。

(2) 电流密度 在搅拌情况下，1.5~3.0A/100cm²。

(3) 电解质 应采用硝酸盐或硫酸盐，不能使用氯化物。因为析出的氯气会侵蚀电极。

(4) 酸度 0.2mol/L 硝酸。酸度高时会使电解时间延长或电解不完全，酸度过低时金属铜易被氧化。

(5) 温度 以室温为宜，在不断搅拌下进行电解。

3. 讨论

① 电解重量法分为恒电流电解重量法和控制电位电解重量法，上面介绍的就是恒电流电解重量法。控制电位电解重量法是在溶解的试样中加入酒石酸，以消除锡、锑的干扰，加入少量尿素或氨基磺酸以除去氮化物，并加入 2 滴盐酸溶液 (0.1mol/L)，加热至 80~90℃，控制阴极电位 -0.35 ~ -0.40V，电解 4min 后，用水洗涤烧杯内壁和电极，再用酒精洗涤阴极，然后在 105℃ 下烘干并称重。

② 试样以硝酸 (1+1) 或硝酸和硫酸混酸分解，电解过程中溶液中 Ag⁺、Hg²⁺、Bi³⁺、Se⁴⁺、Te⁴⁺ 离子均易得到电子而在阴极上析出。若测定的是铜、银含量，应从含量中减去银的含量；若试样中含铋，电解时应采用低的电流密度，以减少铋的析出；若试样中含有锡，则析出 H₂SnO₃ 沉淀，可过滤分离除去；若试样中含铅，应电解除去，然后再调节酸度电解析出铜。另外，在电解中 NO₃⁻ 可以在阴极发生还原反应，生成的 HNO₂ 阻止铜的沉积。为此，在电解末期加入尿素以除去 HNO₂。

③ 电解时若发现阴极上的铜发黑，表明铜被氧化，应适当增加酸度。

④ 搅拌可增加离子在电极间的扩散速率，从而可防止或减少浓差极化作用，即使采用较大的电流密度也不至于影响铜的沉积，而且可以节省时间。

⑤ 在电解后期若阴极气泡多，铜不易沉积，可以加入少量的尿素再进行电解，但不宜加入过早，以免铜被氧化变黑。

⑥ 电解结束时，在酸溶液完全移出前不可断电，否则析出的铜又重新溶解。

二、铝及铝合金分析

铝是银白色金属，纯铝有高纯铝 (纯度 99.98%~99.99%) 和工业纯铝 (纯度 98.0%~99.7%) 之分。纯铝中加入适量的铜、镁、锰、锌、硅等元素，可得到较高强度的铝合金。

铝合金通常分为铸造用铝合金和变形铝合金。铸造铝合金按化学组成的不同分为铝镁系合金、铝硅系合金、铝铜系合金、铝硅铜系合金、铝和其他元素的合金。变形铝合金根据性能和用途的不同，可分为硬铝、防锈铝、线铝、锻铝和耐热铝等。

铝和铝合金的分析项目通常为铝、锌、硅、铜、镁、锰、铁等，根据具体情况还对镍、铬、铅、钴、铈、锆等元素进行分析。铝和铝合金的分析项目和测定方法见表 4-4。

铝及合金试样的分解常用氢氧化钠，不溶解的残渣再用硝酸溶解。有时也用盐酸溶解，不溶解的残渣再用硝酸分解。

表 4-4 铝和铝合金的分析项目和测定方法

测定项目	测定方法	测定项目	测定方法
铜	火焰原子吸收光谱法;新亚铜灵分光光度法	钛	过氧化氢分光光度法;二安替比林甲烷分光光度法
锌	火焰原子吸收光谱法;EDTA 滴定法	钒	苯甲酰苯胺分光光度法
镁	CyDTA 滴定法;火焰原子吸收光谱法	锆	二甲酚橙光度法
硅	重量法;钼蓝分光光度法	镓	丁基罗丹明 B 分光光度法
铁	邻二氮杂菲分光光度法	铈	碘化钾分光光度法
锰	高碘酸钾分光光度法	锂	火焰原子吸收光谱法
镍	丁二酮肟分光光度法;火焰原子吸收光谱法	硼	离子选择电极法
铬	火焰原子吸收光谱法;萃取分离-二苯基碳酰二肼分光光度法	铍	依莱铬氰兰 R 分光光度法
铅	火焰原子吸收光谱法	钙	火焰原子吸收光谱法
镉	火焰原子吸收光谱法	铟	火焰原子吸收光谱法
锡	苯基荧光酮分光光度法	稀土总量	三溴偶氮胂分光光度法;草酸盐重量法

(一) 铝的测定——EDTA 滴定法

试样以盐酸和过氧化氢溶解，稀释至一定体积。取出一份调至 pH=2.2，加过量 EDTA，加热使 Al^{3+} 与 EDTA 反应完全。以邻菲罗啉掩蔽 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 及微量的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子，以硝酸铅进行返滴定，计算出铝的含量。

若试样中铁、铅、铋等杂质元素含量较多时，可采用氟化铵释放法。样品以盐酸溶解，在 pH 为 5 左右，加入过量的 EDTA，加热使 Al^{3+} 和 EDTA 配合完全。以二甲酚橙为指示剂，以硝酸铅标准溶液滴定至终点，加入氟化铵使 Al-EDTA 中的 EDTA 析出，再以硝酸铅标准溶液滴定至终点，根据第二次滴定所消耗的硝酸铅标准溶液的体积计算铝的含量。

(二) 锌的测定——EDTA 滴定法

1. 方法原理

试样用盐酸溶解，蒸发除去过量的酸，用盐酸 (2mol/L) 溶解盐类，过滤除去不溶物，将滤液通过强碱性阴离子交换树脂，用盐酸 (0.005mol/L) 洗脱树脂上的锌，以双硫脲为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定锌。该法适用于铝及铝合金中 0.1% ~ 14% 的锌含量的测定。

2. 测定步骤

(1) 离子交换柱的制备 离子交换柱用直径为 20mm，高约 400mm，并配有活塞的玻璃管按如下方法制备：用盐酸 (0.005mol/L) 连续洗涤强碱性阴离子树脂 (季氨基聚苯乙烯型)，直至洗出液清亮为止，以除去细小颗粒。将树脂浸入盐酸 (0.005mol/L) 中过夜，在玻璃管底部的活塞上放入玻璃纤维以托住树脂，边摇边将树脂悬浮液倒入管中，使树脂柱

高约 150mm, 用约 100mL 盐酸 (0.005mol/L) 以 5~7mL/min 速度洗涤交换柱, 用预先已加入 0.5mL 硝酸的 200mL 盐酸 (2mol/L) 以同样的速度通过交换柱, 使之达到需要的状态。

(2) 试样分解 将试样置于 400mL 烧杯中, 盖上表面皿, 分次加入总量为 50mL 的盐酸 (1+1), 待剧烈反应停止后, 滴加过氧化氢, 缓慢加热至试样完全分解, 蒸发试液至结晶析出, 冷却后加入约 100mL 盐酸 (2mol/L), 加热使盐类溶解, 用预先以热盐酸 (1+1) 和热水淋洗的慢速滤纸过滤, 用 40mL 热盐酸 (2mol/L) 分次淋洗烧杯及滤纸, 以下根据锌量进行操作。

当锌量在 0.1%~1.5% 时, 将滤液和洗涤液收集于 300mL 烧杯中, 冷却后用盐酸 (2mol/L) 调整试液体积约 150mL, 加入 0.5mL 硝酸。当锌量大于 1.5% 时, 将滤液及洗涤液收集于 200mL 容量瓶中, 冷却后用盐酸 (2mol/L) 稀释至刻度混匀。若锌量在 1.5%~3.0% 时, 移取 100mL 试液; 若锌量在 3.0%~6.0% 时, 移取 50mL 试液; 若锌量在 6.0%~14.0% 时, 移取 25mL 试液, 分别于 300mL 烧杯中, 用盐酸 (2mol/L) 稀释至约 150mL, 加入 0.5mL 硝酸。

将试液以 5~7mL/min 的速度, 通过交换柱, 用四份 25mL 盐酸 (2mol/L) 连续洗涤烧杯和交换柱, 再用 100mL 盐酸 (1mol/L) 以 5~7mL/min 的速度洗涤树脂, 弃去洗涤液。

注意: 如合金中含有铅, 盐酸 (1mol/L) 用量增加至 200mL, 用 250mL 盐酸 (0.005mol/L) 以同样的速度通过交换柱, 洗脱被树脂吸着的锌, 洗脱液收集于 400mL 烧杯中, 浓缩至体积为 100mL。

(3) 滴定 将石蕊试纸放入洗液中边搅拌边滴加氨水直至试纸变色, 取出石蕊试纸用水淋洗一下, 加入 20mL 乙酸 (1mol/L) 和 10mL 乙酸铵溶液 (500g/L), 控制溶液的 pH 为 5.0~5.5, 用精密 pH 试纸检验, 若不在此范围可滴加乙酸 (1mol/L) 调整。冷却至室温, 加入 50mL 丙酮, 加入 2mL 双硫腙溶液 (0.25g/L), 用 EDTA 标准滴定溶液 (0.0300mol/L) 滴定至试液从红色变为橙黄色为止。

按下式计算锌的质量分数:

$$w(\text{Zn}) = \frac{c(V_1 - V_2)M_{\text{Zn}}}{m_0 \times \frac{V_3}{V_4}} \times 10^{-3} \times 100\% \quad (4-14)$$

式中 c ——EDTA 标准溶液物质的量浓度 mol/L;

V_1 ——滴定时所消耗的 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定空白试验溶液所消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL;

V_3 ——移取试液体积, mL;

V_4 ——试液总体积 mL;

M_{Zn} ——锌的摩尔质量, 65.39g/mol;

m_0 ——试料的质量, g。

(三) 稀土总量的测定——偶氮胂Ⅲ分光光度法

稀土元素主要是指原子序数为 57~71 的 15 个镧系元素, 以及与镧系元素在化学性质上相近的钪和钇。

在弱酸性介质中, 偶氮胂Ⅲ与稀土元素形成稳定的蓝绿色配合物, 最大吸收波长为 660nm, 摩尔吸光系数在 $4.5 \times 10^4 \sim 7.1 \times 10^4$ 之间, 但是选择性比较差, 常需要进行分离。

用光度法测定稀土元素总量时，应选用与待测样品稀土配分相近的混合稀土配制标准溶液，绘制工作曲线。目前，多是选择在具有代表性的矿石中提取纯度 99.9% 以上的混合稀土氧化物进行配制，也可以按照光谱半定量结果的镧、铈、镨、钕不同比例的平均值进行配制。在偶氮胂Ⅲ光度法的研究中，可以选择某些单一稀土元素以一定比例混合后，配制绘制标准曲线的标准溶液。

偶氮胂Ⅲ在 $\text{pH} < 5$ 时呈玫瑰红色，在 $\text{pH} > 5$ 时由紫色向紫蓝色过渡，最大吸收波长向长波方向移动，导致试剂空白增大，以致无法测定。当 $\text{pH} < 2.5$ 时，配合物的稳定性下降，因此用偶氮胂Ⅲ光度法测定稀土总量，一般以控制 $\text{pH} = 2.8$ 为宜。

试样经过分解后，在三乙醇胺和 EDTA 存在下，用水提取可以使稀土与铁、铝、锰、钨、钼、硅、锡、钙等元素分离。采用 PMBP-苯萃取分离时，在调节 pH 值前加入磺基水杨酸，可以掩蔽钛、锆、三价铁等元素的干扰。在萃取前加入铜试剂（2%）可以消除铅的干扰。在萃取分离时，一般控制溶液的 pH 值为 5.4~5.6。

三、锌及锌合金分析

纯锌是蓝白色有光泽的金属，在湿空气中会生成白色的碱式碳酸锌薄膜。纯锌的纯度为 99.0%~99.9%，最高可达 99.99%。锌中的杂质主要有铅、铁、镉等，有的还含有铜、锡、锑、铋等微量杂质。锌合金主要有锌铝合金和锌铜合金，锌铝合金中铝含量在 0.2%~16% 之间，锌铜合金中铜含量在 0.5%~5.5% 之间。

锌及锌合金的测定项目及化学分析方法见表 4-5。

表 4-5 锌及锌合金的测定项目及化学分析方法

测定项目	测定方法	测定项目	测定方法
铁	磺基水杨酸分光光度法；火焰原子吸收光谱法	锡	苯芴酮-溴化十六烷基三甲胺分光光度法
铜	二乙基二硫代氨基甲酸铅分光光度法；火焰原子吸收光谱法；电解法	铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、锑、镁、镧、铈	电感耦合等离子体-发射光谱
铝	铬天青 S-聚乙二醇辛基苯基醚-溴化十六烷基吡啶分光光度法；CAS 分光光度法	镧、铈含量	三溴偶氮胂分光光度法
硅	钼蓝分光光度法	镉	火焰原子吸收光谱法
砷	原子荧光光谱法	镁	火焰原子吸收光谱法
锑	原子荧光光谱法；火焰原子吸收光谱法	铅	示波极谱法

（一）锌的测定

测定锌合金中的锌可采用 EDTA 直接滴定法和甲醛解蔽 EDTA 滴定法。

1. EDTA 直接滴定法

试样用稀盐酸和少量硝酸溶解，以六次甲基四胺控制溶液 $\text{pH} = 5.5$ ，以二甲酚橙 (XO) 为指示剂，用 EDTA 标准溶液直接滴定锌。Bi³⁺、Sn⁴⁺、Pb²⁺ 可采用铋试剂 II 掩蔽，Fe³⁺、Al³⁺、Zr⁴⁺ 等金属离子的干扰可以用铜铁试剂掩蔽，而 As⁵⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Sb⁵⁺ 均不干扰测定，Mn²⁺、Ni²⁺、Co²⁺ 干扰测定，但金属锌中含量极少，可以忽略。

2. 甲醛解蔽 EDTA 滴定法

试样用盐酸和过氧化氢溶解，在 $\text{pH} = 10$ 的氨性缓冲溶液中，以三乙醇胺掩蔽 Fe³⁺、Al³⁺，以酒石酸掩蔽 Sn⁴⁺，用丙酮氰醇使 Cu²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ 形成配合物，以铬黑 T 为指示剂用 EDTA 滴定 Pb²⁺、Mn²⁺、Mg²⁺。然后加入甲醛使被丙酮氰醇掩蔽的锌解蔽

出来,再用 EDTA 标准溶液滴定释放出来的锌。由于镉与锌一起被解蔽出来,对测定产生干扰,因此该方法不适用于测定含镉的锌合金中锌的测定。

(二) 其他元素的测定

采用 N-235 萃取分离-双硫脲、镉试剂分光光度法连续测定铅和镉;采用硫氰酸盐光度法或邻菲罗啉光度法测定铁;用 EDTA 滴定法或铬天青 S 光度法测定铝;采用二乙基二硫代氨基甲酸铅分光光度法或碘量法测定铜;采用偶氮氯膦光度法测定镁;采用硅钼蓝光度法测定硅;采用孔雀绿-苯萃取光度法测定铈。

四、钛和钛合金分析

钛具有密度小、熔点高、抗腐蚀性能强的特点,主要用于航空、航天、化工机械等工业部门。常用的钛合金品种有三十多种,其中应用最多的有 Ti-6Al-4V、Ti-8Al-1Mo-1V、Ti-6Al-6V-2Sn 等。

钛及钛合金的测定项目及化学分析方法见表 4-6。

表 4-6 钛及钛合金的测定项目及化学分析方法

测定项目	测定方法	测定项目	测定方法
铝	碱分离-EDTA 配位滴定法	镍	丁二酮肟分光光度法
铁	1,10-二氮杂菲分光光度法	铈	5-Br-PADAP 分光光度法
锡	碘酸钾滴定法;火焰原子吸收光谱法	钡	氯化亚锡-碘化钾分光光度法
钼	硫氰酸盐分光光度法	锰、铬、镍、铝、钼、锡、钒、钇、铜、钴	发射光谱法测定
锰	高碘酸盐分光光度法		
硅	钼蓝分光光度法	硼	次甲基蓝萃取分光光度法
铜	铜试剂分光光度法	氯	硫化银分光光度法
镁	火焰原子吸收光谱法	碳	库仑法
钒	硫酸亚铁铵滴定法	氮	蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法
钴	EDTA 配位滴定法	氢	真空加热气相色谱法
铬	硫酸亚铁铵滴定法	氧	惰性气体熔融库仑法

五、其他有色金属及合金分析

1. 铅及铅合金化学分析

铅是一种浅灰色的金属,特点是密度大、熔点低、可塑性高、强度低,具有良好的润滑能力和高的耐蚀性。在工业上铅被广泛地用来制造蓄电池、熔断丝、子弹头、焊料、耐酸容器衬里等。

铅及铅合金的测定项目主要有铅、锡、铋、铜、银、铁、铝、锌、铍、砷、硒、铈、碲等。

铅的测定目前常采用 EDTA 直接滴定法或沉淀分离 EDTA 滴定法,锡采用铅盐返滴 EDTA 滴定法或碘量法,铋采用高锰酸钾滴定法,铜采用 BCO 分光光度法,铁采用邻菲罗啉分光光度法。

2. 锡及锡合金化学分析

锡是银白色金属,特点是耐蚀性高,可塑性大。锡的主要用途是作为各种重要制品镀锡

之用，也是制造易熔合金、焊料、锡基轴承合金、锡黄铜的主要原料。

锡及锡合金的测定项目主要有锡、铅、锑、铜、铁等。

锡的测定常采用碘量法，铜的测定采用 EDTA 滴定法或 DDTC-聚乙烯醇分光光度法。

3. 镁及镁合金

镁是一种银白色有光泽的金属，具有延展性和中等硬度。金属镁的主要用途是制造镁合金，镁能与铝、铜、锰、锌、铅、铈等多种金属制成合金，广泛地用于航空、机械制造、民用建筑等。

镁需要分析的杂质元素有铝、铁、硅、铜、锰、镍、氯等。镁合金分析的主要元素有铝、锌、锰、铜、镍、铁、硅、铅、铈等。

镁和镁合金分析中，铝的测定采用氟化物置换-EDTA 滴定法和分光光度法。铁的测定主要是邻菲罗啉分光光度法，锰的测定采用高碘酸盐分光光度法，镍的测定通常采用丁二酮肟分光光度法。

习 题

1. 填空题

(1) 钢铁中的五大元素是指 _____，其中有益元素是 _____，有害元素是 _____。

(2) 磷钼蓝分光光度法测定钢铁中磷元素，适宜的酸度是 _____，加入酒石酸钾钠的作用是 _____，加入 NaF 的作用是 _____，加入 SnCl₂ 的作用是 _____。

2. 称取钢样 1.0000g，在 20℃、101.3kPa 时，测得二氧化碳的体积为 5.00mL，求该试样中碳的质量分数。

3. 称取钢样 0.7500g，在 17℃、99.99kPa 时，量气管读数为 2.14%，试求试样中碳的质量分数。

4. 称样 0.5000g 含锰 0.40% 的标准钢样，标定亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液的浓度。滴定时消耗亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液 5.00mL，试计算亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液对锰的滴定度。



第五章 石油产品分析

石油 (petroleum) 主要是低级动植物在地层和微生物的作用下, 经过复杂的化学和生物化学变化而形成的液体矿物。经开采所得的石油称为原油 (crude petroleum)。原油经过分馏或裂化加工后就得到各种石油产品, 如汽油、柴油、沥青、石蜡等。

由于石油和石油产品是多种有机化合物的混合物, 因此石油产品很少进行化学成分分析, 通常是测定密度、馏程、沸点、黏度、闪点和燃点、水分和机械杂质等。

第一节 密度的测定

密度 (density) 是指在规定的温度下, 单位体积物质的质量, 用 ρ_t 表示, 单位为 g/cm^3 。密度是石油产品质量控制指标之一。

通常测定液体石油产品密度的方法有密度瓶法、韦氏天平法和密度计法。

一、密度瓶法

密度瓶法 (pycnometer method) 是测定密度最常用的方法, 但不适宜测定易挥发液体试样的密度。

常见密度瓶分为普通型 (如图 5-1 所示) 和标准型 (如图 5-2 所示)。标准型的密度瓶附有特制温度计, 带有磨口帽的小支管, 容积一般为 5mL、10mL、25mL、50mL 等。

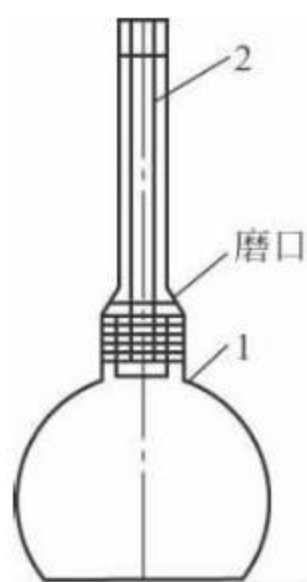


图 5-1 普通型密度瓶
1—密度瓶主体; 2—毛细管

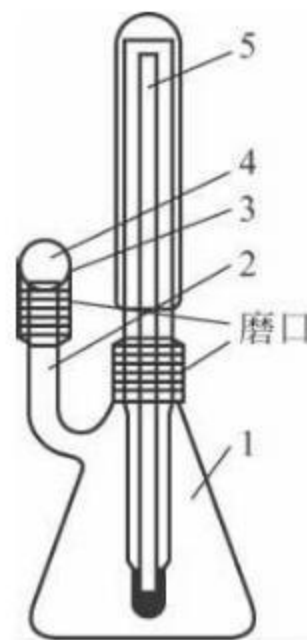


图 5-2 标准型密度瓶
1—密度瓶主体; 2—毛细管;
3—侧孔; 4—罩; 5—温度计

测定时先将密度瓶洗净并干燥, 连温度计及侧孔罩一起称重。取下温度计及侧孔罩, 用新煮沸并冷却至约 20°C 的蒸馏水充满密度瓶 (不得带入气泡), 插入温度计, 将密度瓶置于 $(20.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中, 恒温 20min, 至密度瓶中样品温度达到 20°C , 并使测管中的液面与侧管管口对齐, 立即盖上侧孔罩, 取出密度瓶, 用滤纸擦干其外壁的水, 立即称其质量。然后将密度瓶中的水倒出, 干燥后加入试样用同样的方法进行测定。结果用式 (5-1) 计算:

$$\rho_{20}^S = \frac{m_{20}^S \rho_{20}^W}{m_{20}^W} \quad (5-1)$$

式中 ρ_{20}^S —— 20°C 时样品的密度, g/cm^3 ;

m_{20}^S ——20℃时充满密度瓶的试样质量，g；

ρ_{20}^W ——20℃时水的密度，g/cm³；

m_{20}^W ——20℃时充满密度瓶的水的质量，g。

注意：由于在测定时，称量是在空气中进行的，因此受到空气浮力的影响，必要时可按式(5-2)计算密度以校正空气的浮力的影响。

$$\rho_{20}^S = \frac{m_{20}^S + A}{m_{20}^W + A} \times \rho_{20}^W \quad (5-2)$$

式中 A——空气浮力校正值，即称量时试样和蒸馏水在空气中减轻的质量，g。

二、密度计法

密度计 (hydrometer) 是一支封口的玻璃管，中间部分较粗，内有空气，放在液体中可以浮起，下部装有小铅粒形成重锤，能使密度计直立于液体中，上部较细，管内有刻度标尺，可以直接读出密度值，如图 5-3 所示。

密度计是成套的，每套有若干支，每支密度计只能测定一定范围的密度。使用时要根据待测液体的密度大小选用不同量程的密度计。

测定时先根据试样的密度选择适当的密度计，将待测定的试样小心倾入清洁、干燥的玻璃圆筒中，然后把密度计擦干净，用手拿住其上端，轻轻地插入玻璃筒内，用手扶住使其缓缓上升。要求试样中不得有气泡，密度计不得接触筒壁及筒底。待密度计停止摆动后，水平观察，读取待测液弯月面上缘的读数，同时测量试样的温度。

三、韦氏天平法

韦氏天平法测定密度的基本依据是阿基米德定律，即当物体完全浸入液体时，它所受到的浮力（所减轻的质量）等于其排开的液体的质量。因此，在一定的温度下（20℃），分别测定同一物体（玻璃浮锤）在水及试样中的浮力。由于浮锤排开水的体积和排开试样的体积相同，根据水的密度便可以计算出样品的密度。

韦氏天平的构造如图 5-4 所示。它由支架、横梁、玻璃浮锤及骑码等组成。韦氏天平附有两套骑码，最大的骑码的质量等于玻璃浮锤在 20℃ 的水中所排开水的质量（约 5g），其他骑码为最大骑码的 1/10，1/100，1/1000。各个骑码的读数见表 5-1。

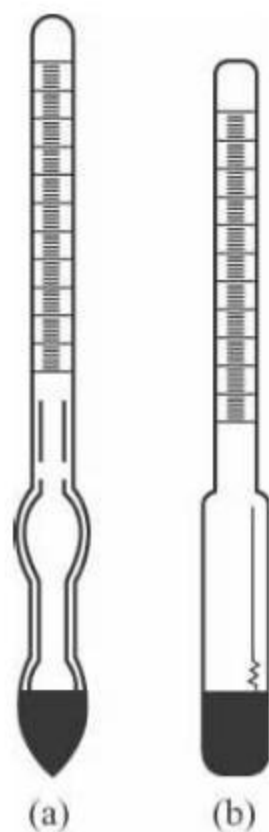


图 5-3 密度计

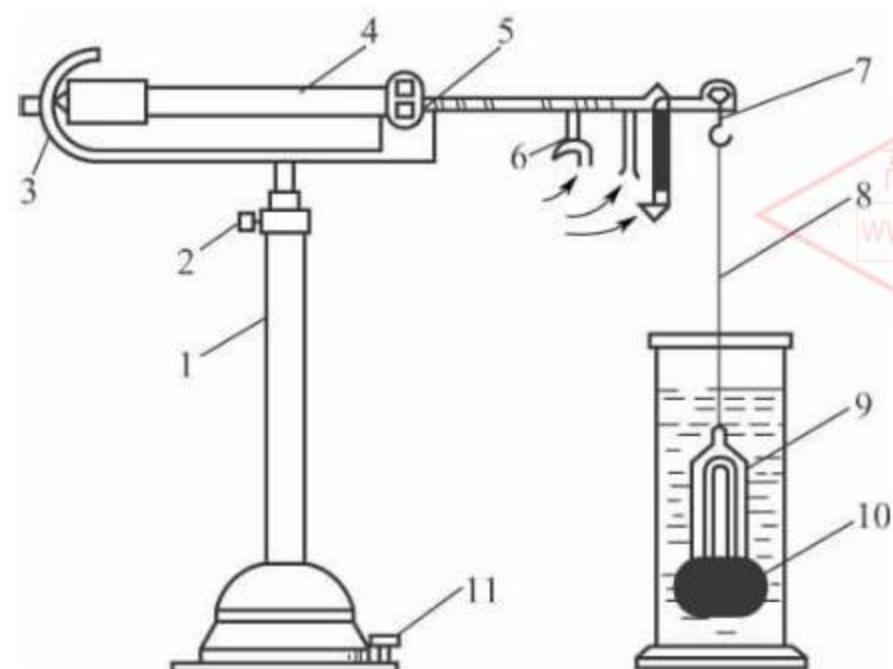


图 5-4 韦氏天平的构造

1—支架；2—支柱紧固螺钉；3—指针；4—横梁；5—刀口；6—骑码；7—钩环；8—细白金丝；9—浮锤；10—玻璃筒；11—水平调节螺钉

表 5-1 不同骑码在各个位置的读数

骑码位置	一号骑码	二号骑码	三号骑码	四号骑码
放在第十位时	1	0.1	0.01	0.001
放在第九位时	0.9	0.09	0.009	0.0009
...
放在第一位时	0.1	0.01	0.001	0.0001

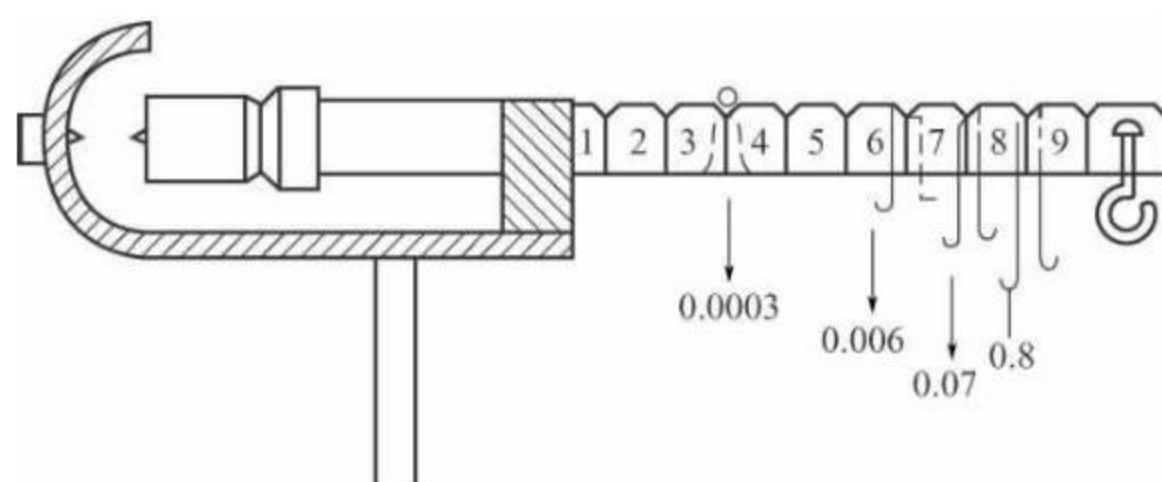


图 5-5 骑码读数法示意图

例如一号骑码在第 8 位上，二号骑码在第 7 位上，三号骑码在第 6 位上，四号骑码在第 3 位上，则读数为 0.8763，如图 5-5 所示。

测定前，检查仪器各部件是否完整无损。用清洁的细布擦净金属部分，用乙醇擦净玻璃筒、温度计、玻璃浮锤，并干燥。将仪器置于稳固的平台上，旋松支柱螺钉，使其调整至适当高度，旋紧螺钉。将天平横梁置于玛瑙刀座上，钩环置于天平横梁右端刀口上，将等重砝码挂于钩环上，调整水平调节螺钉，使天平横梁左端指针与固定指针水平对齐，以示平衡。

注意：在测定过程中不得再变动水平调节螺钉。若无法调节平衡时，则可用螺丝刀将平衡调节器上的定位小螺钉松开，微微转动平衡调节器，使天平平衡，旋紧平衡调节器上的定位小螺钉，在测定中严防松动。

取下等重砝码，换上玻璃浮锤，此时天平仍应保持平衡。

向玻璃筒内缓慢注入预先煮沸并冷却至约 20℃ 的蒸馏水，将浮锤全部浸入水中，不得带人气泡，浮锤不得与筒壁或筒底接触，玻璃筒置于 (20.0 ± 0.1)℃ 的恒温浴中，恒温 20min，然后由大到小把骑码加在横梁的 V 形槽上，使指针重新水平对齐，记录骑码的读数。

将玻璃浮锤取出，倒出玻璃筒内的水，玻璃筒及浮锤用乙醇洗涤后，并干燥。用同样的方法测定试样。

按式(5-3) 计算试样的密度：

$$\rho_{20}^S = \frac{m^S \rho_{20}^W}{m^W} \quad (5-3)$$

式中 ρ_{20}^S —— 试样在 20℃ 时的密度，g/cm³；

m^S —— 浮锤浸于试样中时的浮力（骑码读数），g；

m^W —— 浮锤浸于水中时的浮力（骑码读数），g；

ρ_{20}^W —— 水在 20℃ 时的密度（查表得到），g/cm³。

第二节 馏程的测定

沸点 (boiling point) 是液态物质的一项重要物理常数，是检验液态有机物纯度的一项重要指标。石油产品是多种有机化合物的混合物，在加热蒸馏时没有固定的沸点，而有一



定的馏程。

液体的馏程 (distillation) 是指挥发性有机液体, 在规定的条件下 (101.325kPa) 蒸馏, 第一滴馏出物从冷凝管末端落下的瞬间温度 (初馏点) 至蒸馏瓶底最后一滴液体蒸发的瞬间温度 (终馏点或干点) 之间的温度间隔。对于纯液体物质, 其馏程一般不超过 1~2℃, 若含有杂质则馏程会增大。因此测定石油化工产品的馏程是其质量控制的主要指标之一。

测定馏程的标准蒸馏装置如图 5-6 所示。支管蒸馏瓶用硅硼酸盐玻璃制成, 有效容积 100mL。测量温度计为水银单球内标式, 分度值为 0.1℃, 量程适合于所测样品的温度范围, 辅助温度计分度值为 1℃, 冷凝管为直型水冷凝管, 用硅硼酸盐玻璃制成。接收器容积为 100mL, 两端分度值为 0.5mL。

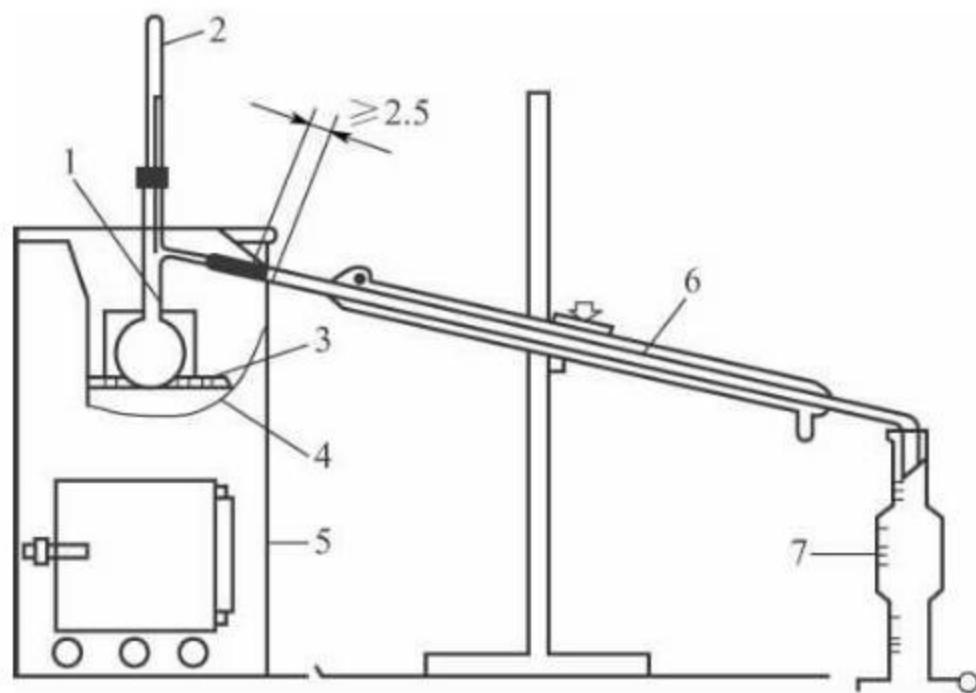


图 5-6 馏程测定装置

1—热源; 2—温度计; 3—隔热板; 4—隔热板架;
5—蒸馏瓶外罩; 6—冷凝器; 7—接收器

测定时, 按图 5-6 所示安装蒸馏装置, 使测量温度计水银球上端与蒸馏瓶和支管接合部的下沿保持水平。用接收器量取 (100±1)mL 试样, 将样品全部转移至蒸馏瓶中, 加入几粒清洁、干燥的沸石, 装好温度计, 将接收器置于冷凝管下端, 使冷凝管口进入接收器部分不少于 25mm, 也不低于 100mL 刻度线, 在接收器口塞一些棉花。调节蒸馏速度, 对于馏程温度低于 100℃ 的试样, 应使自加热起至第一滴冷凝液滴入接收器的时间为 5~10min; 对于馏程温度高于 100℃ 的试样, 上述时间应控制在 10~15min, 然后将蒸馏速

度控制在 3~4mL/min。记录规定馏出物体积对应的馏程温度或规定馏程温度范围内馏出物的体积。

试样的馏出温度按式 (5-4) 计算:

$$t = t_1 + \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_p \quad (5-4)$$

式中 t ——试样的馏出温度, ℃;

t_1 ——温度计读出的馏出温度, ℃;

Δt_1 ——温度计的校正值, ℃;

Δt_2 ——温度计水银柱外露段校正值, ℃;

Δt_p ——馏出温度随大气压的变化值, ℃。

Δt_2 和 Δt_p 分别由式 (5-5) 和式 (5-6) 求出:

$$\Delta t_2 = 0.00016(t_1 - h)(t_1 - t_2) \quad (5-5)$$

$$\Delta t_p = K(101.3 - p) \quad (5-6)$$

式中 h ——测量温度计露出塞外处的刻度;

t_2 ——辅助温度计的读数, ℃;

K ——蒸馏温度的大气压校正值 (可从表 5-2 中查到), ℃/kPa;

p ——经过校正的大气压, kPa。

p 的校正值可由式 (5-7) 求出:

$$p = p_t - \Delta p_1 - \Delta p_2 \quad (5-7)$$

式中 p ——经校正后的气压, kPa;

p_t ——室温时的气压 (经气压计器差校正的测得值), kPa;

Δp_1 ——气压计读数校正值（即温度校正值，可从表 5-3 查得），kPa；

Δp_2 ——纬度校正值（可从表 5-4 查得），kPa。

注意：若样品的沸程温度范围下限低于 80℃，则应在 5~10℃ 的温度下量取样品及测量馏出液体积（将接收器距顶端 25mm 处以下浸入 5~10℃ 的水浴中）；若样品的沸程温度范围下限高于 80℃，则在常温下量取样品及测量馏出液体积；若样品的沸程温度范围上限高于 150℃，则应采用空气冷凝，在常温下量取样品及测量馏出液体积。

表 5-2 蒸馏温度的大气压力校正表

蒸馏温度/℃	K/(℃/kPa)	蒸馏温度/℃	K/(℃/kPa)
11~21	0.26	189~199	0.42
22~32	0.27	200~210	0.43
33~43	0.28	211~221	0.44
44~54	0.29	222~232	0.45
55~65	0.30	233~243	0.46
66~76	0.31	244~254	0.47
77~88	0.32	255~265	0.48
89~99	0.33	266~276	0.49
100~110	0.34	277~288	0.50
111~121	0.35	289~299	0.51
122~132	0.36	300~310	0.52
133~143	0.37	311~321	0.53
144~154	0.38	322~332	0.54
155~165	0.39	333~343	0.55
166~176	0.40	344~354	0.56
177~188	0.41	355~365	0.57

表 5-3 气压计读数校正值

室温/℃	气压计读数/kPa							
	925	950	975	1000	1025	1050	1075	1100
10	0.151	0.155	0.159	0.163	0.167	0.171	0.175	0.179
11	0.166	0.170	0.175	0.179	0.184	0.188	0.193	0.197
12	0.181	0.186	0.190	0.195	0.200	0.205	0.210	0.215
13	0.196	0.201	0.206	0.212	0.217	0.222	0.228	0.233
14	0.211	0.216	0.222	0.228	0.234	0.239	0.245	0.251
15	0.226	0.232	0.238	0.244	0.250	0.256	0.263	0.269
16	0.241	0.247	0.254	0.260	0.267	0.273	0.280	0.287
17	0.256	0.263	0.270	0.277	0.283	0.290	0.297	0.304
18	0.271	0.278	0.285	0.293	0.300	0.307	0.315	0.322
19	0.286	0.293	0.301	0.309	0.317	0.325	0.332	0.340
20	0.301	0.309	0.317	0.325	0.333	0.342	0.350	0.358
21	0.316	0.324	0.333	0.341	0.350	0.359	0.367	0.376
22	0.331	0.340	0.349	0.358	0.367	0.376	0.385	0.394
23	0.346	0.355	0.365	0.374	0.383	0.393	0.402	0.412
24	0.361	0.371	0.381	0.390	0.400	0.410	0.420	0.429
25	0.376	0.386	0.396	0.406	0.417	0.427	0.437	0.447
26	0.391	0.401	0.412	0.423	0.433	0.444	0.455	0.466
27	0.406	0.417	0.428	0.439	0.450	0.461	0.472	0.483
28	0.421	0.432	0.444	0.455	0.466	0.478	0.489	0.501
29	0.436	0.447	0.459	0.471	0.483	0.495	0.507	0.519
30	0.451	0.463	0.475	0.487	0.500	0.512	0.524	0.537
31	0.466	0.479	0.491	0.504	0.516	0.529	0.541	0.554
32	0.481	0.494	0.507	0.520	0.533	0.546	0.559	0.572
33	0.496	0.509	0.523	0.536	0.549	0.563	0.576	0.590
34	0.511	0.525	0.538	0.552	0.566	0.580	0.594	0.607
35	0.526	0.540	0.554	0.568	0.582	0.597	0.611	0.625

表 5-4 纬度校正值

纬度	气压计读数/kPa							
	925	950	975	1000	1025	1050	1075	1100
0	-0.218	-0.255	-0.262	-0.269	-0.276	-0.283	-0.290	-0.297
5	-0.214	-0.251	-0.257	-0.264	-0.271	-0.277	-0.281	-0.291
10	-0.235	-0.241	-0.247	-0.253	-0.259	-0.265	-0.271	-0.277
15	-0.216	-0.222	-0.228	-0.234	-0.239	-0.245	-0.254	-0.257
20	-0.192	-0.197	-0.202	-0.207	-0.212	-0.217	-0.223	-0.228
25	-0.161	-0.166	-0.170	-0.175	-0.179	-0.184	-0.189	-0.194
30	-0.127	-0.130	-0.133	-0.137	-0.140	-0.144	-0.148	-0.152
35	-0.089	-0.091	-0.093	-0.095	-0.097	-0.099	-0.102	-0.105
40	-0.048	-0.049	-0.050	-0.051	-0.052	-0.053	-0.054	-0.055
45	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
50	+0.037	+0.039	+0.040	+0.041	+0.043	+0.044	+0.045	+0.046
55	+0.079	+0.081	+0.083	+0.086	+0.088	+0.091	+0.093	+0.095
60	+0.117	+0.120	+0.124	+0.127	+0.130	+0.133	+0.136	+0.139
65	+0.152	+0.156	+0.160	+0.165	+0.169	+0.173	+0.177	+0.181
70	+0.183	+0.187	+0.192	+0.197	+0.202	+0.207	+0.212	+0.217

【例】测定某石油产品的馏程时，数据如下。

室温/℃	20.0	观察的初馏点温度/℃	196.0
室温下的气压/kPa	102.035	观察的终馏点温度/℃	207.0
测量处的纬度/(°)	32	辅助温度计读数/℃	62
温度计校正值/℃	0.1	测量温度计露出塞外处的刻度	145.0

试计算该石油产品的馏程。

解：(1) 计算初馏点的校正温度

已知： $\Delta t_1 = 0.1^\circ\text{C}$ ， $t_1 = 196.0^\circ\text{C}$ ， $t_2 = 62^\circ\text{C}$ ， $h = 145.0^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned}\Delta t_2 &= 0.00016(t_1 - h)(t_1 - t_2) \\ &= 0.00016 \times (196.0 - 145.0) \times (196.0 - 62) = 1.08 (^\circ\text{C})\end{aligned}$$

查表 5-3，室温 20°C 时， $\Delta p_1 = 0.333\text{kPa}$ ；查表 5-4，并采用插入法计算得： $\Delta p_2 = -0.123\text{kPa}$ ，于是：

$$p = p_t - \Delta p_1 - \Delta p_2 = 102.035 - 0.333 - (-0.123) = 101.8 (\text{kPa})$$

查表 5-2， $t_1 = 196.0^\circ\text{C}$ ， $K = 0.420\text{kPa}/^\circ\text{C}$

$$\Delta t_p = K(101.3 - p) = 0.420 \times (101.3 - 101.8) = -0.210 (^\circ\text{C})$$

于是，初馏点的校正温度：

$$t = t_1 + \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_p = 196.0 + 0.1 + 1.08 - 0.210 = 197.0 (^\circ\text{C})$$

(2) 计算终馏点的校正温度

已知： $\Delta t_1 = 0.1^\circ\text{C}$ ， $t_1 = 207.0^\circ\text{C}$ ， $t_2 = 62^\circ\text{C}$ ， $h = 145.0^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned}\Delta t_2 &= 0.00016(t_1 - h)(t_1 - t_2) \\ &= 0.00016 \times (207.0 - 145.0) \times (207.0 - 62) = 1.44 (^\circ\text{C})\end{aligned}$$

查表 5-2， $t_1 = 207.0^\circ\text{C}$ ， $K = 0.430\text{kPa}/^\circ\text{C}$

$$\Delta t_p = K(101.3 - p) = 0.430 \times (101.3 - 101.8) = -0.215 (^\circ\text{C})$$

于是，终馏点的校正温度：

$$t = t_1 + \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_p = 207.0 + 0.1 + 1.44 - 0.215 = 208.3 (^\circ\text{C})$$

故该石油产品的馏程为 $197.0 \sim 208.3^\circ\text{C}$

第三节 黏度的测定

黏度 (viscosity) 是石油产品的一个重要物理性能, 通过黏度的测定, 可以确定该液体的输送条件和工艺。

黏度是当流体在外力作用下作层流运动时, 相邻两层流体分子之间存在内摩擦力而阻滞流体的流动, 这种特性称为流体的黏滞性。衡量黏滞性大小的物理性能称为黏度。黏度随流体的不同而不同, 随温度的变化而变化。

黏度通常分为绝对黏度 (动力黏度)、运动黏度和条件黏度。

一、绝对黏度的测定

绝对黏度是指当两个面积为 1m^2 , 垂直距离为 1m 的相邻液层, 以 1m/s 的速度作相对运动时所产生的内摩擦力, 又称动力黏度 (dynamic viscosity), 常用 η 表示。当内摩擦力为 1N 时, 则该液体的黏度为 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。在温度 $t^\circ\text{C}$ 时的绝对黏度用 η_t 表示。水在 20°C 时的动力黏度是 $1.002\times 10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

绝对黏度的测定常采用旋转黏度计, 将特定的转子浸于被测液体中作恒速旋转运动, 使液体接受转子与容器壁面之间发生的切应力, 维持这种运动所需的扭力矩由指针显示读数, 根据此读数 α 和系数 K 可求得试样的绝对黏度。

绝对黏度测定装置如图 5-7 所示。测定时, 先大约估计被测试样的黏度范围, 然后根据仪器的量程表选择合适的转子和转速, 使读数在刻度盘的 $20\%\sim 80\%$ 范围内。把保护架装在仪器上, 将选好的转子旋入连接螺杆。旋转升降旋钮, 使仪器缓慢放下, 转子逐渐浸入被测试样中至转子标线处。将试样恒温至所测温度, 调整仪器水平, 选择好转速, 放下指针控制杆, 开启电源, 待转速稳定后, 按下指针控制杆, 观察指针在刻度窗口时, 关闭电源 (若指针不在刻度窗口, 则再打开电源, 使指针在刻度窗口)。读取读数。测定完毕后, 拆下转子和保护架, 用无铅汽油洗净转子和保护架, 并放入仪器箱中。

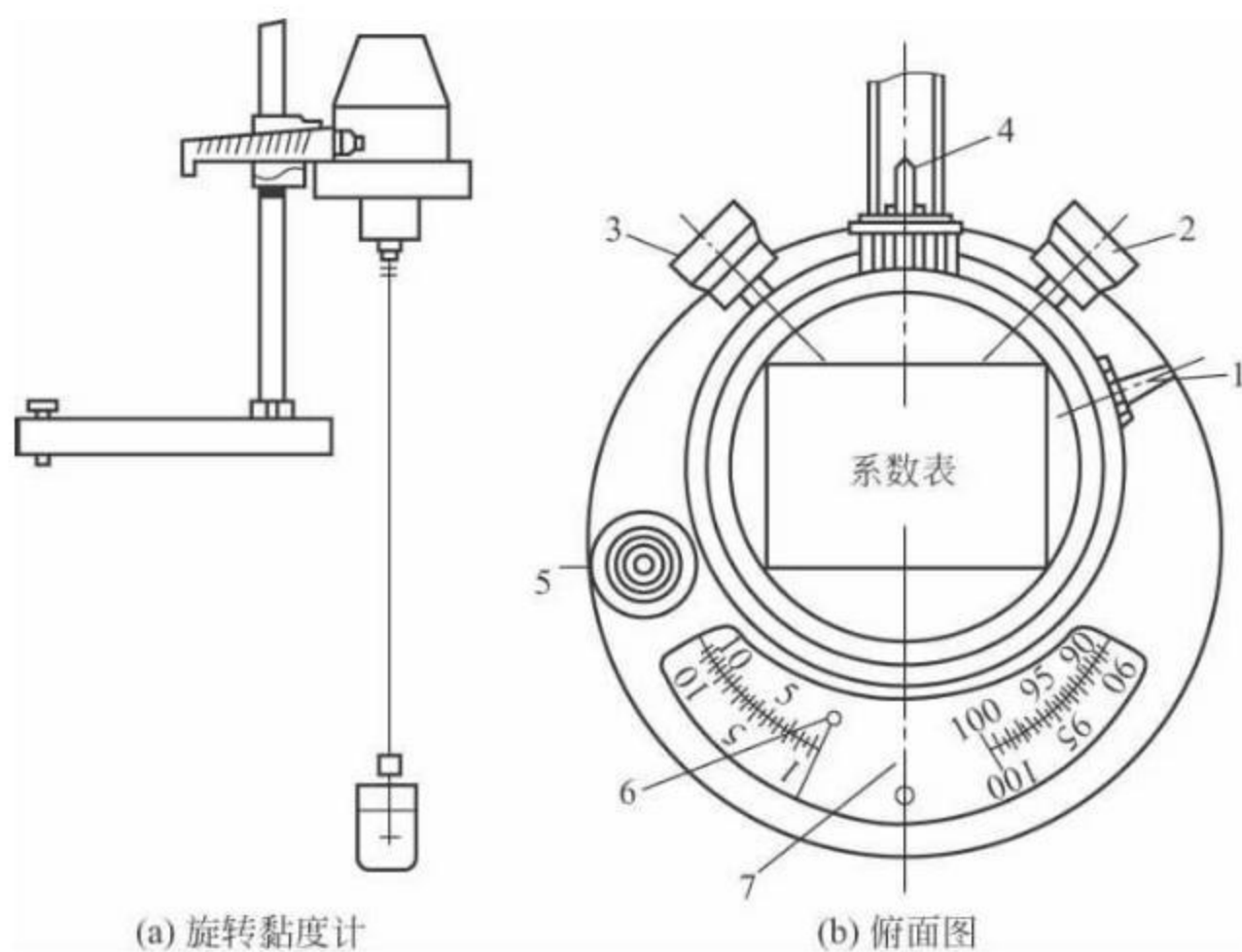


图 5-7 旋转黏度计

1—电源开关; 2—旋钮 A; 3—旋钮 B; 4—指针控制杆; 5—水准器; 6—指针; 7—刻度线

测定结果按式(5-8) 计算:

$$\eta = K\alpha \quad (5-8)$$

式中 η ——样品的绝对黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$;
 α ——旋转黏度计指针读数;
 K ——旋转黏度计指针系数。

SNB-1 数字式黏度计使用简介

SNB-1 数字式黏度计可以在程序控制下自动完成液体黏度的测量, 结果在显示屏上显示, 如图 5-8 所示。



图 5-8 SNB-1 数字式黏度计

1—液晶显示屏; 2—键盘; 3—保护架; 4—转子; 5—升降旋鈕

① 将被测液体置于直径不小于 70mm 的烧杯中。把保护架装在仪器上, 将选好的洁净的转子旋入连接螺杆。旋转升降旋鈕, 使仪器缓慢下降, 转子逐渐浸入被测试液中, 直至转子液位标线和液面相平为止。将测试容器中的试样和转子恒温至 $(20.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 并保持试样温度均匀。

② 调整仪器水平, 接通电源, 打开开关, 显示屏显示:

黏度显示	0.00Pa·s	SP: 1	← 转子代号
转速显示	OFF	20.0°C	← 温度显示

③ 仪器键盘说明:

MOTOR ON/OFF	运行/关闭键
SETSPEED	转速设置键
SELECTDISPLAY	% , η 选择键
↑	与 SETSPEED 联用, 按一次 ↑ 键, 转速增大一档
↓	按一次 ↓ 键, 转速降低一档
AUTORANGE	量程显示
SELECTSPINDLE	转子号设置键
RESET	复位键

④ 参数设置: 输入当前仪器选用的转子号, 按一次 SELECTSPINDLE 键就可以改变一个转子号。仪器配有四个转子, 从大到小的编号依次 1、2、3、4。

先按下 SETSPEED 转速设置键，再按一次 ↑ 键，转速增大一档，若按一次 ↓ 键，转速降低一档。仪器设有四挡转速，分别为 60r/min、30r/min、12r/min、6r/min。

在确定转子转速输入无误后，可以按 MOTOR ON/OFF 键，仪器进入实测状态。

⑤ 量程显示：按 AUTORANGE 键后，将显示某转子在一定转速下的满量程值。该功能有助于选择合适的转子和转速。当测量过程中出现“OVER”时，表明液体黏度超出仪器的最大测量范围，必须立即关闭电机，变换转子和转速。

注意：若估计不出被测试的样品的黏度时，可试用由小到大的转子和由低到高的转速。测定低黏度的液体时宜选用 1 号转子。

二、运动黏度的测定

运动黏度 (kinematic viscosity) 是指某流体的绝对黏度与该流体在同一温度下的密度之比，以 ν 表示，单位是 m^2/s 。在温度为 $t^\circ C$ 时的运动黏度以 ν_t 表示。水在 $20^\circ C$ 时的运动黏度是 $1.0038 \times 10^{-6} m^2/s$ 。

运动黏度的测定常采用毛细管黏度计法。在一定温度下，当液体在直立的毛细管中，以完全湿润管壁的状态流动时，其运动黏度 ν 与流动时间 τ 成正比。测定时，用已知运动黏度的液体（常用 $20^\circ C$ 时的蒸馏水为标准液体）为标准，测量水从毛细管黏度计流出的时间，再测量试样自同一黏度计流出的时间，则可计算出试样的黏度。

$$\nu_t^S = \frac{\tau_t^S}{\tau_t^W} \times \nu_t^W \quad (5-9)$$

式中 ν_t^S ——样品在一定温度下的运动黏度， m^2/s ；
 ν_t^W ——水在一定温度下的运动黏度， m^2/s ；
 τ_t^S ——样品在某一毛细管黏度计中的流出时间，s；
 τ_t^W ——水在某一毛细管黏度计中的流出时间，s。

由于在一定温度下，水的 ν_t^W 和 τ_t^W 是定值，因此对某一毛细管黏度计来说 $\frac{\nu_t^W}{\tau_t^W}$ 是一常数，称为该毛细管黏度计常数，单位为 m^2/s^2 ，用 K 表示，则式(5-9)可写成：

$$\nu_t^S = K \tau_t^S \quad (5-10)$$

毛细管黏度计一组共有 13 支，毛细管内径分别为 0.4mm、0.6mm、0.8mm、1.0mm、1.2mm、1.5mm、2.0mm、2.5mm、3.0mm、3.5mm、4.0mm、5.0mm 和 6.0mm。每支毛细管黏度计的常数 K 在出厂时都已测定好，并附在每支黏度计的包装盒内。毛细管黏度计的构造如图 5-9 所示。

选用的黏度计应使试样流出时间在 120~480s 内。在 $0^\circ C$ 及更低温度测定高黏度试样时，流出时间可增加至 900s；在 $20^\circ C$ 测定液体燃料时，流出时间可减少至 60s。

测定时先将样品吸入毛细管黏度计，使黏度计直立于恒温浴中（见图 5-10），在 $20^\circ C$ 时恒温 10min 以上。用洗耳球将样品吸至标线“a”以上少许，使液体自由流下，注意观察液面。当液面至标线“a”

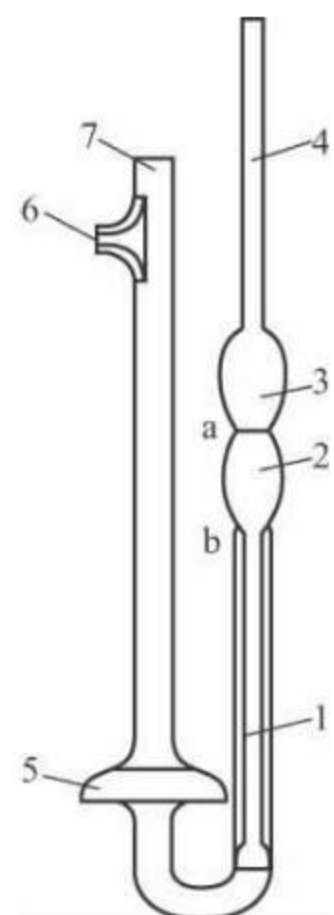


图 5-9 毛细管黏度计
1—毛细管；2,3,5—扩大部分；4,7—管身；6—支管；a,b—标线

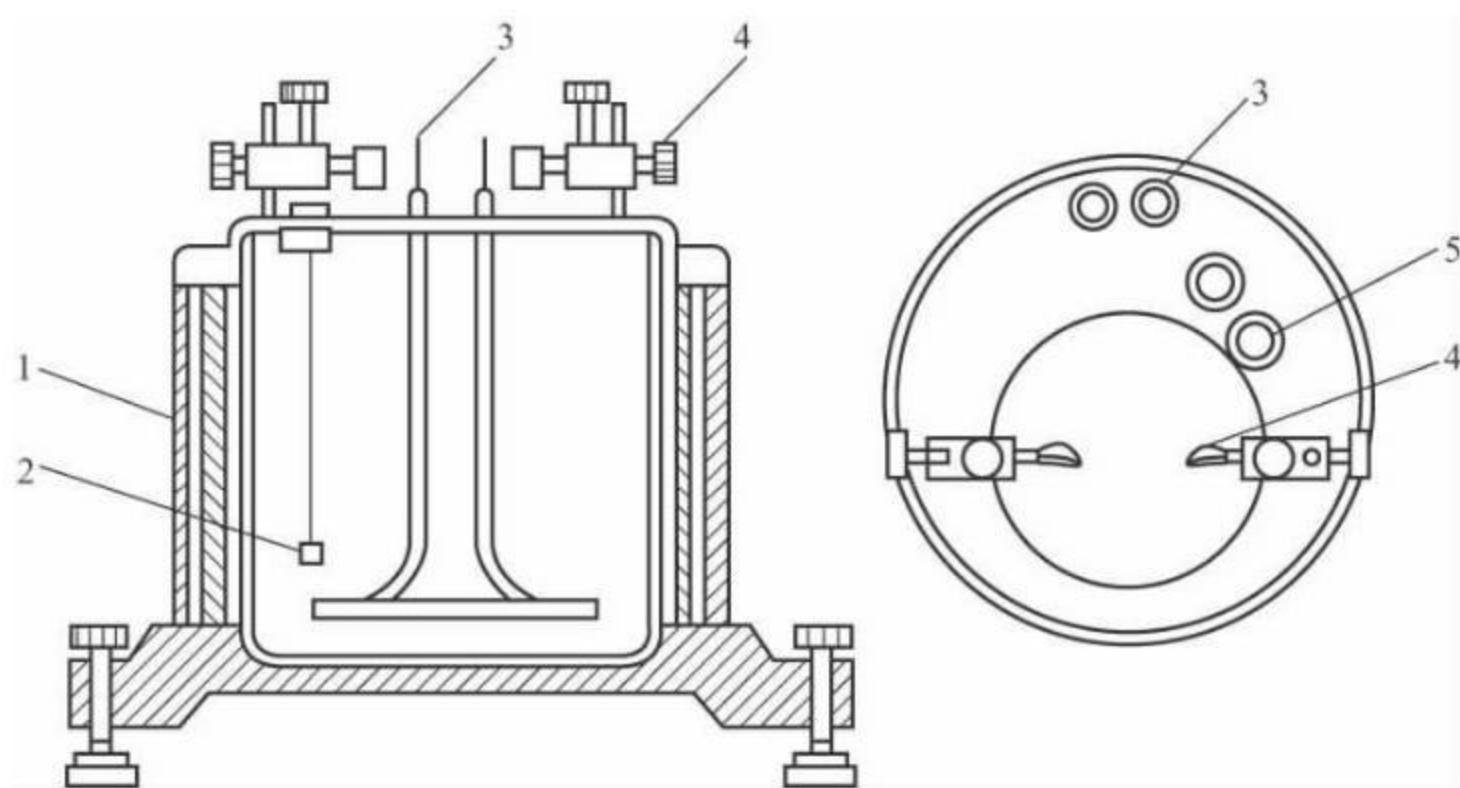


图 5-10 恒温浴缸装置

1—透明外壳；2—重锤；3—电加热器；4—黏度计夹；5—温度计插孔

时，立即启动秒表；当液面流至标线“b”时，按停秒表。记下由“a”至“b”的时间，即为样品在该毛细管黏度计中的流出时间。

三、条件黏度的测定

条件黏度是指在规定的温度下，在特定的黏度计中，流出一定量液体的时间（s）；或者是此流出时间与在同一仪器中，规定温度下的另一种标准液体（通常是水）流出的时间之比。根据所用仪器和条件的不同，条件黏度通常又分为恩氏黏度、赛氏黏度和雷氏黏度等。

恩氏黏度（Engler viscosity）是指试样在规定的温度下从恩氏黏度计中流出 200mL 所需的时间与 20℃ 时从同一黏度计中流出 200mL 水所需的时间之比，用符号 E_t 表示。赛氏黏度是指试样在规定的温度下，从赛氏黏度计中流出 60mL 所需的时间，单位为秒（s）。雷氏黏度是指试样在规定的温度下，从雷氏黏度计中流出 50mL 所需的时间，单位为秒（s）。

恩氏黏度的测定原理就是按恩氏黏度的规定，分别测定试样在一定温度下（通常为 20℃、50℃、80℃、100℃），由恩氏黏度计流出 200mL 所需的时间（s）和同样量的水在 20℃ 时由同一黏度计流出的时间，根据式(5-11) 计算得出。

$$E_t = \frac{\tau_t}{K_{20}} \quad (5-11)$$

式中 E_t ——试样在温度 t 时的恩氏黏度，°E；

τ_t ——试样在温度 t 时从恩氏黏度计中流出 200mL 所需时间，s；

K_{20} ——恩氏黏度计的水值，s。

恩氏黏度的测定装置（恩格勒黏度计）如图 5-11 所示。其结构是将两个圆形容器的套在一起，内筒装试样，外筒为热浴。内筒壁上有三个尖钉，作为控制液面高度和调节仪器水平的指示标志，底部中央有流出孔，试液可经小孔流出，流入接受量瓶。筒上有盖，盖上有堵塞棒的孔及插温度计的孔。外筒装在铁制的三角架上，足底有调整仪器水平的螺旋。黏度计热浴一般用电加热器加热并能自动调整控制温度。

接受量瓶是具有一定尺寸规格的葫芦形玻璃瓶，如图 5-12 所示。其中刻有 100mL 和 200mL 两条刻度线。

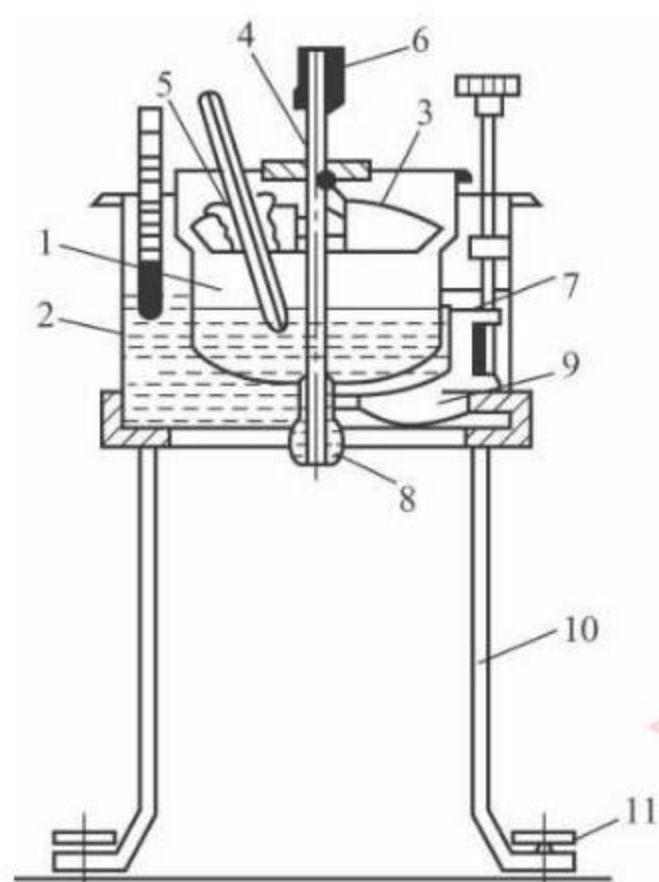


图 5-11 恩格勒黏度计

1—内筒；2—外筒；3—内筒盖；4,5—孔；6—堵塞棒；7—尖钉；
8—流出孔；9—搅拌器；10—三脚架；11—水平调节螺旋

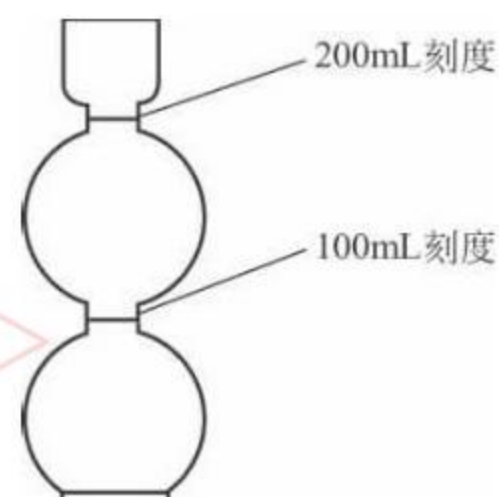


图 5-12 接受量瓶

测定时，将堵塞棒塞紧内筒的流出口，注入一定量的蒸馏水，至将要淹没三个尖钉，调整水平调节螺旋至水平，再补充蒸馏水至刚好淹没三个尖钉。盖上内筒盖，插好温度计。向外筒中注入一定量的恒温浴液（一般情况下用蒸馏水）至内筒的扩大部分，打开电加热器，选择控制温度，边加热边搅拌内、外筒，至内筒试样温度为控制温度。

将清洁干燥的接受量瓶置于流出孔下，准备好秒表，轻轻转松并稍提堵塞棒，使流出孔下端悬挂一滴试样，迅速提起堵塞棒，同时按下秒表，开始记时，当试液至 200mL 刻度线时，按停秒表，记录测定时间。要求测定水值应该在 50~52s 之间，否则要检查原因并使测定值符合此要求。按测定水值相同的方法测定样品。

平行测定的允许误差见表 5-5。

表 5-5 平行测定的允许误差

测定结果	允许误差	测定结果	允许误差
250s 以下	1s	501~1000s	5s
251~500s	3s	1000s 以上	10s

第四节 闪点和燃点的测定

在规定条件下，易燃性物质受热后所产生的油蒸气与周围空气形成的混合气体，在遇到明火时发生瞬间着火（闪火现象）的最低温度，称为该石油产品的闪点（flash point）。能发生连续 5s 以上的燃烧现象的最低温度，称为燃点（fire points）。闪点是预示出现火灾和爆炸危险性程度的指标，闪点越低越容易发生爆炸和火灾事故。通过测定闪点，不仅可以控制产品质量，还可判断其馏分轻重。一般来说，闪点愈低，馏分愈轻，表明是低相对分子质量的组分；反之则是高相对分子质量的组分。因此，利用闪点的高低可以判断出物质的大致组分。

有机易燃性产品的闪点和燃点，与其沸点有关。一般来说，沸点越低，越易挥发，在空气中的聚集密度也越大，越容易产生闪火现象，即闪点越低；沸点越高，其闪点及燃点则也越高。例如润滑油在精制过程中，可能由于混入沸点较低的溶剂或在使用中受热分解产生轻组分，使闪点明显降低。

闪点的测定有开口杯法 (open cup method) 和闭口杯法 (closed cup method) 两种。开口杯法是将样品暴露在空气中进行，而闭口杯法有杯盖将样品和空气分隔，处于封闭状态。因此，测定同一样品时，开口杯法的测定结果要高于闭口杯法约 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。这是因为用开口杯法测定时，试样蒸气的一部分逸散到空气中了，这是在样品液面上方的蒸气密度相对较少所致。一般相对分子质量越大，闪点越高。向高沸点的样品中加入少量低沸点样品，会使闪点大为降低。

一般情况下，高闪点的物质采用开口杯法，低闪点的物质采用闭口杯法测定。但这并非绝对，有的样品既可用闭口杯法，也可用开口杯法。开口杯法测定闪点时常常也要求测定燃点。

一、开口杯法

开口杯闪点测定装置如图 5-13 所示。主要由内坩埚、外坩埚、点火器、护罩等组成。内坩埚是用优质碳素结构钢制成的，上口内径 $(64\pm 1)\text{mm}$ ，底部内径 $(38\pm 1)\text{mm}$ ，高 $(47\pm 1)\text{mm}$ ，厚度约为 1mm ，内壁刻有两道环状标线，各与坩埚上口边缘的距离为 12mm 和 18mm 。外坩埚是用优质碳素结构钢制成的，上口内径 $(100\pm 5)\text{mm}$ ，底部内径 $(56\pm 2)\text{mm}$ ，高 $(50\pm 5)\text{mm}$ ，厚度约为 1mm 。点火器喷嘴直径 $0.8\sim 1.0\text{mm}$ ，能调节火焰长度，使成 $3\sim 4\text{mm}$ 近似球形，并能沿坩埚水平面任意移动。

测定时，将内坩埚用无铅汽油洗涤并干燥后，在外坩埚内铺一层经过煅烧的细砂，厚度约为 $5\sim 8\text{mm}$ [对于闪点高于 300°C 的试样，允许砂层稍薄些，但必须保持升温速度在到达闪点前 40°C 时为 $(4\pm 1)^{\circ}\text{C}/\text{min}$]。加试样于内坩埚中至标线，对于闪点在 210°C 以下的试样至上标线；对于闪点在 210°C 以上的试样至下标线。置坩埚于铁环中，插入温度计，并使水银球至试样深度的一半。

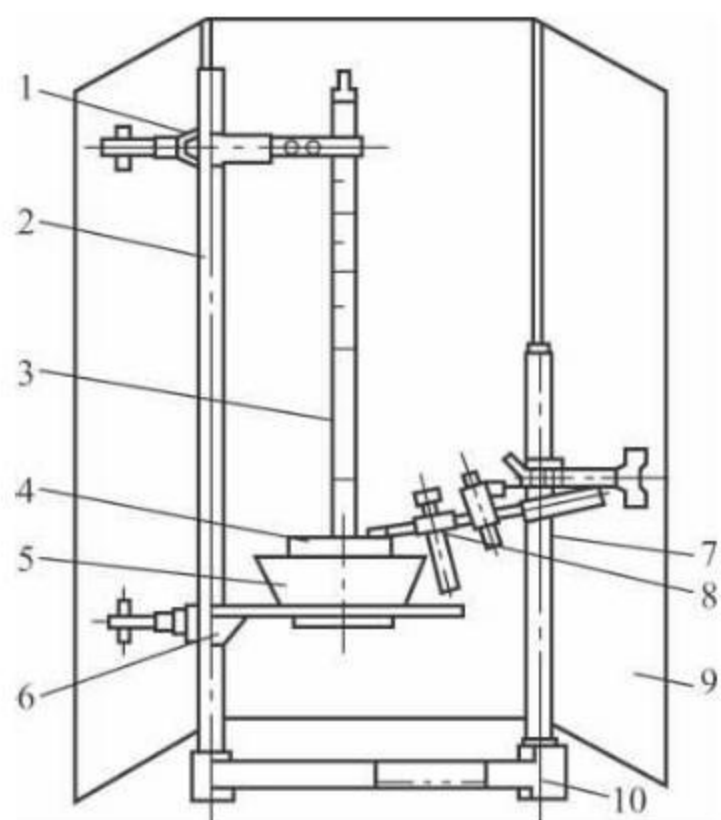


图 5-13 开口杯闪点测定装置

- 1—温度计夹；2—支柱；3—温度计；
4—内坩埚；5—外坩埚；6—坩埚托；
7—点火器支柱；8—点火器；
9—护罩；10—座

点燃点火器，调整火焰为球形，直径为 $3\sim 4\text{mm}$ 。加热外坩埚，使试样在开始加热后能迅速达到每分钟升高 $(10\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的升温速度。当达到预计闪点前约 10°C 左右时，移动点火器火焰于距试样液面 $10\sim 14\text{mm}$ 处，并沿着内坩埚上边缘水平方向从坩埚一边移到另一边，经过时间为 $2\sim 3\text{s}$ 。试样温度每升高 2°C ，重复点火试验一次。当试样表面上方最初出现蓝色火焰时，立即读出温度，同时记录大气压力。

若要测定燃点，继续加热，保持 $(4\pm 1)^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度，每升高 2°C 点火试验一次。当燃烧能持续 5s 时，立即读出测定温度，即为试样的燃点。

根据国家标准规定，若闪点低于 150°C ，则平行测定两次结果的最大允许误差为 4°C ；若闪点高于 150°C ，则平行测定两次结果的最大允许误差为 8°C 。

由于闪点的高低受外界大气压力的影响，大气压力

每变化 0.133kPa, 闪点平均变化 0.033~0.036℃。因此, 规定在大气压力为 101.325kPa 下测定的闪点为标准, 若测定不是在标准大气压进行时, 可用式(5-12) 对测定值进行压力校正。

$$T = T_p + (0.001125T_p + 0.21) \times (101.3 - p) \quad (5-12)$$

式中 T ——标准压力下的闪点,℃;

T_p ——实际测定的闪点,℃;

p ——测定闪点时的大气压力, kPa。

二、闭口杯法

闭口杯法和开口杯法的区别是仪器不同、加热和引火条件不同。闭口杯法中试样在密闭油杯中加热, 只在点火的瞬时才打开杯盖; 开口杯法中试样是在敞口杯中加热的, 蒸发的气体可以自由向空气中扩散, 测得的闪点较闭口杯法为高。

闭口杯闪点测定装置如图 5-14 所示。

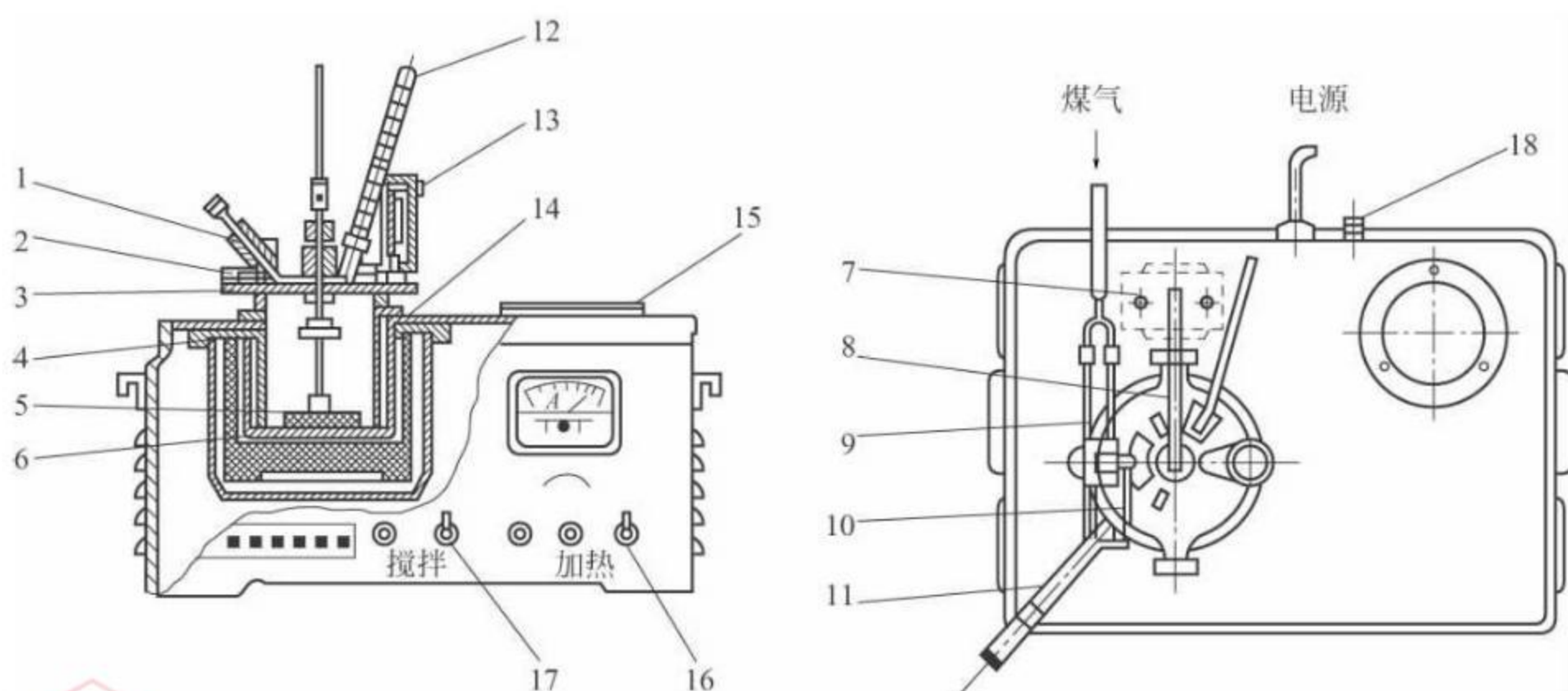


图 5-14 闭口杯闪点测定器

高清PDF网站

www.gqpdf.com

原创

1—引火器; 2—滑板; 3—油杯盖; 4—油杯; 5—搅拌器; 6—电炉; 7—电动机;
8—传动软轴; 9—煤气导管; 10—点火; 11—油杯手柄; 12—温度计; 13—旋手弹簧;
14—小面板; 15—油杯座; 16—加热器开关; 17—搅拌器开关; 18—熔断器

测定时, 油杯用无铅汽油洗涤后用空气吹干。将试样注入油杯中至标线处, 盖上清洁干燥的杯盖, 插入温度计, 并将油杯放入浴套中。点燃点火器, 调整火焰为球形, 直径为 3~4mm。开启加热器, 调整加热速度, 对于闪点低于 50℃的试样, 升温速度应为每分钟升高 1℃, 并不断地搅拌试样; 对于闪点在 50~150℃的试样, 开始加热的升温速度应为每分钟升高 5~8℃; 对于闪点超过 150℃的试样, 开始加热的升温速度应为每分钟升高 10~12℃, 并定期搅拌。当温度达到预计闪点前 20℃时, 加热升温的速度应控制在每分钟升高 2~3℃, 并不断搅拌。当达到预计闪点前 10℃左右时, 开始点火试验。对于闪点低于 104℃的试样每升高 1℃点火一次, 对于闪点高于 104℃的试样每升高 2℃点火一次 (注意点火时停止搅拌, 但点火后应继续搅拌), 点火时扭动滑板及点火器控制手柄, 使滑板滑开, 点火器伸入杯口, 使火焰在 0.5s 内降到杯口, 留在这一位置 1s 立即回到原位。若无闪火现象, 重复进行点火试验。当第一次在试样面上方出现蓝色火焰时, 记录温度。

闭口杯闪点的压力校正公式为:

$$T = T_p + 0.0259 \times (101.3 - p) \quad (5-13)$$

式中 T ——标准压力下的闪点, °C;

T_p ——实际测定的闪点, °C;

p ——测定闪点时的大气压力, kPa。

ZHK301 开口闪点全自动测定仪

ZHK301 开口闪点全自动测定仪 (见图 5-15), 按照 GB/T 267—88 方法规定的升温曲线, 由 CPU 控制加热器对样品进行加热, 通过 LCD 显示测定的状态、温度和设定值。当样品温度接近闪点时, CPU 控制气路系统自动打开气阀, 自动点火, 自动划扫。当出现闪点时仪器自动锁定闪点值, 并在 LCD 上显示, 同时打印出测定结果。

打开仪器电源开关, 通过仪器 LCD 依次进行方法选择 (选择 GB 267)→预置温度→测试闪点→设定日期→气压修正→仪器校验→样品测试。

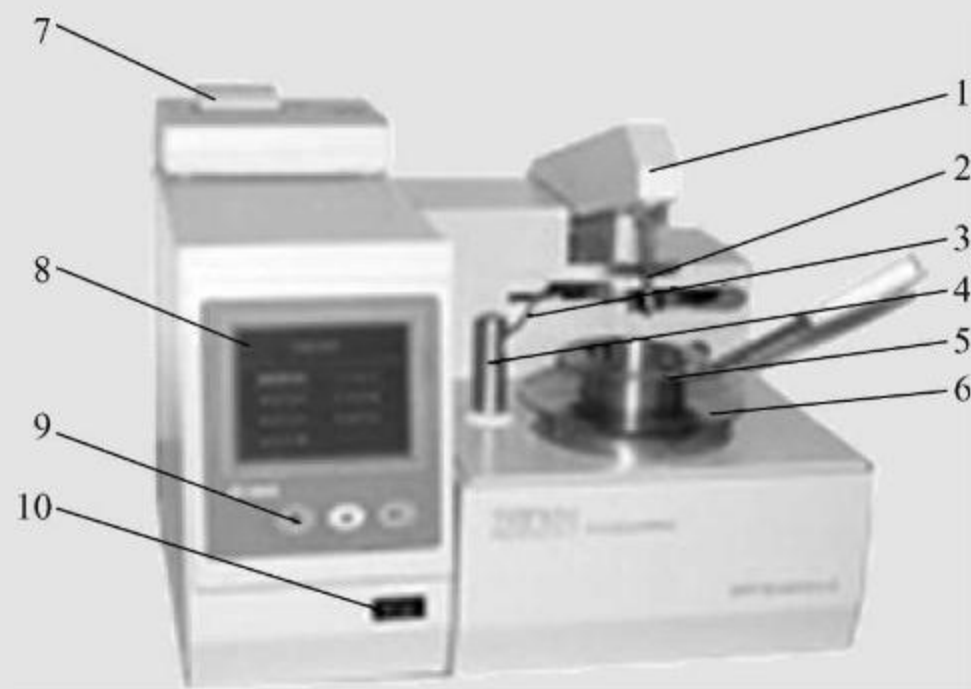


图 5-15 ZHK301 开口闪点全自动测定仪

1—测试头; 2—温度传感器; 3—点火杆; 4—点火器; 5—样品杯;
6—加热器; 7—打印装置; 8—LCD; 9—按键; 10—电源开关

ZHB201A 型闭口闪点全自动测定仪

ZHB201A 型闭口闪点全自动测定仪 (见图 5-16), 按照 GB/T 261—83 方法规定的升温曲线加热, 气点火时在温度接近闪点时微计算机控制气路系统自动打开气阀, 自动点火, 当出现闪点时仪器自动锁定结果, 显示的同时打印出测定结果。该仪器还配置了电点火装置, 采用电点火时无需使用气源。仪器出厂前安装为电点火方式, 若改用气点火方式, 需要更换点火器。

将气源接好后打开, 在主菜单中选择“仪器校验”, 再选择“气阀”, 按“确认”键, 气阀打开, 30s 后再选择“点火器”, 按确认键 (点火器加热丝亮), 调节气阀, 使点火杆的气体能被点火器点燃, 然后调节火焰符合标准方法要求 (直径 4mm 左右)。

将样品杯用石油醚或汽油清洗干净, 将样品倒入样品杯至刻度线。然后将样品杯放在加热器上。选择主菜单“测试闪点”, 按“确认”键后, 测试头自动降落到样品杯中并开始加热, 当温度达到预设温度前 10°C 时, 微计算机控制气路系统自动打开气阀, 自动点火, 温度每升高 2°C 点火一次, 当出现闪点时仪器自动记录结果。



图 5-16 ZHB201A 型闭口闪点全自动测定仪

1—测试头；2—自动点火器；3—杯盖；4—温度传感器；5—燃气调节阀；
6—样品杯；7—打印装置；8—显示屏；9—按键；10—电源开关

第五节 其他项目的测定

一、苯胺点的测定

苯胺点 (aniline point) 是指石油产品与等体积的苯胺互相溶解成为单一溶液所需要的最低温度。将规定体积的苯胺和试样置于试管 (或 U 形管) 中, 机械搅拌使其混合。以一定的速度加热使两相完全混合, 然后将混合物在速度控制下冷却, 当两相出现分离时的温度即为苯胺点。

1. 试管测定法

用两支吸量管分别吸取 5mL 苯胺和 5mL 试样, 注入清洁、干燥的试管 [直径 (25±1) mm, 长度 (150±3) mm] 中, 然后用软木塞将温度计和搅拌丝 (下端绕成环形的金属丝) 安装在试管内。

注意: 温度计的水银球中部要放在苯胺层与试样层的分界线处, 搅拌丝的金属环应浸到苯胺层。

用软木塞将试管固定在玻璃套管 [直径 (40±2) mm, 长度 (150±3) mm] 中央。把玻璃套管浸入油浴 60~70mm, 套管的上部用支持夹固定在支架上。加热油浴时, 不时搅拌试管中的混合物和油浴。

当混合物的温度达到预期苯胺点前 3~4℃时, 控制温度缓慢上升, 并不断搅拌, 当混合物呈现透明时, 将试管从油浴中提起, 搅拌, 冷却, 使混合物的冷却速度每分钟不超过 1℃。当透明的混合溶液开始呈现浑浊时, 也就是试管中的水银球刚刚模糊不清的一瞬间, 立即记录混合物的温度, 准确到 0.1℃。

2. U 形管测试法

用两支吸量管分别吸取 10mL 苯胺和 10mL 试样, 注入清洁、干燥的 U 形管中。U 形管上要套上金属罩 (罩上设有焊着一条垂直金属丝的孔口), 使罩上的孔口对准扁圆形连通管中央。在 U 形管一边的管臂中插入清洁、干燥的玻璃搅拌棒, U 形管的下部浸在油浴中,

U形管的上部用支持夹固定在支架上。在U形管的另一管臂中，用软木塞安装温度计，温度计的水银球中部要放在苯胺层与试样层的分界线。在金属罩背面安装好一个6V小灯珠，加热油浴，经常搅拌U形管中的混合物和油浴。

当混合物的温度达到预期苯胺点前3~4℃时，控制温度缓慢上升，并不断搅拌，当混合物呈现透明时，将U形管从油浴中提起，搅拌，冷却，使混合物的冷却速度每分钟不超过1℃。当透明的混合溶液开始呈现浑浊时，也就是U形管中的水银球或扁圆形连通管背后的金属丝刚刚模糊不清的一瞬间，立即记录混合物的温度，准确到0.1℃。

注意：若苯胺不符合试样要求，可先在苯胺中加入固体氢氧化钾或氢氧化钠脱水。过滤后，再进行蒸馏，收集10%~90%的馏分，保存在棕色试剂瓶中，并加入固体氢氧化钾或氢氧化钠，以防止苯胺吸水。使用时采用倾注法取出澄清的苯胺。

二、水分的测定

测定石油产品中水分的方法主要是卡尔·费休法（GB/T 11133—89）和有机溶剂蒸馏法。

1. 卡尔·费休法

卡尔·费休法该法是一种非水溶液氧化还原测定水分的化学分析方法，其测定原理是以合适的溶剂（一般选甲醇）溶解样品，用卡尔·费休试剂（碘、二氧化硫、吡啶、甲醇组成的溶液）滴定，水与I₂、SO₂、C₅H₅N进行定量反应，根据消耗卡尔·费休试剂量计算样品中水分的含量。反应式如下：



确定滴定终点的方法常采用“永停”法，其原理是在浸入溶液中的两组电极间加一电压，若溶液中有水分存在时，两极之间无电流通过，当水分反应完后，溶液中有过量的碘及碘化物存在，电流突然增加至一最大值并稳定1min即为滴定终点。

2. 有机溶剂蒸馏法

有机溶剂蒸馏法是根据两种互不相溶的液体混合物的沸点低于其中易挥发组分的沸点的原理，在试样加入这种有机溶剂并进行蒸馏时，可使试样中的水分全部分离出来。由蒸馏出水的量，即可计算出水分的含量。

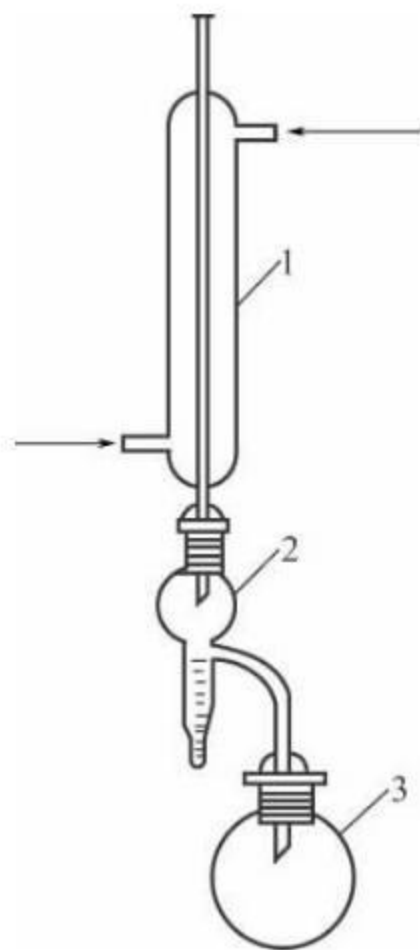


图 5-17 蒸馏装置

1—冷凝管；2—接收器；
3—圆底烧瓶

称取试样100g置于圆底烧瓶中，加入溶剂80~100mL和数粒沸石，混匀。按图5-17安装好蒸馏装置。安装时，冷凝管下端斜口面应正对接收器支管口，冷凝管上端应连接一支干燥管以防止空气中的水分进入。接通冷却水，开启电炉，缓缓加热圆底烧瓶。控制至冷凝管下端斜口每秒钟滴出2~4滴液体，直至馏出液澄清并在5min内无细小气泡出现时为止。待接收器冷却至室温后，测量水的体积。

试样中水分的质量分数按式(5-14)计算：

$$w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\rho V}{m} \quad (5-14)$$

式中 ρ ——水在室温时的密度，g/mL；

V ——接收器中收集的水的体积，mL；

m ——试样的质量，g。

试样中水分的体积分数按式(5-15)计算：

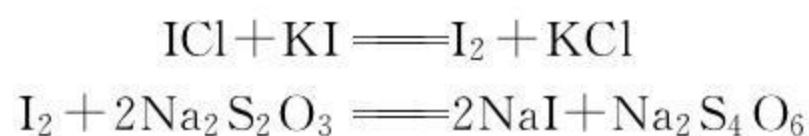
$$\varphi(\text{H}_2\text{O}) = \frac{V}{\frac{m}{\rho}} \quad (5-15)$$

式中 V ——接收器中收集的水的体积, mL;
 ρ ——加入烧瓶时试样的密度, g/mL;
 m ——试样的质量, g。

三、碘值的测定

在规定条件下, 100g 试样所吸取碘的质量 (g) 称为碘值 (iodine value), 它表示石油产品的不饱和程度。碘值可判断油品质量, 石油产品不饱和脂肪酸含量很少, 几乎为零, 故碘值也很小, 碘值超过一定指标, 即认为不合格。对不同产品有不同要求, 如航空汽油碘值不大于 10, 航空煤油碘值不大于 3.5。常要求测定碘值的有轻馏分石油产品 (如航空汽油、煤油) 和有机烃类 (如蜡)。

测定碘值的原理是过量氯化碘溶液和不饱和化合物中的双键进行定量加成反应, 反应完成后, 加入碘化钾与剩余的氯化碘作用析出碘, 以淀粉作指示剂, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定, 由滴定时消耗的体积, 计算出石油产品的碘值。反应式如下:



按式(5-16) 计算石油产品的碘值:

$$\text{碘值} = \frac{c(V_0 - V) \times 126.9 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad (5-16)$$

式中 V_0 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;
 V ——试样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;
 c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;
 m ——试样的质量, g;
 126.9——碘的摩尔质量, g/mol。

四、车用汽油辛烷值的测定

车用汽油主要成分是 $\text{C}_5\text{H}_{12} \sim \text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 的烃类混合物, 当汽油蒸气在汽缸内燃烧时, 常因燃烧急速而发生引擎不正常燃爆现象, 产生类如金属的敲击声, 称为爆震或震爆 (knocking)。引擎内产生震爆时容易造成机件伤害, 连续的震爆容易烧坏气门、活塞等机件。

辛烷值 (octane number) 是表示汽油在汽油机中燃烧时的抗震性指标, 常将异辛烷 (2,2,4-三甲基戊烷) 的辛烷值规定为 100, 正庚烷的辛烷值规定为零, 将这两种标准燃料以不同的体积比混合起来, 可得到各种不同的抗震性等级的混合液。在发动机工作相同条件下, 与待测燃料进行对比, 抗震性与样品相等的混合液中所含异辛烷百分数, 即为该样品的辛烷值。如当某种汽油的震爆性与 90% 异辛烷和 10% 正庚烷的混合物的震爆性相当时, 其辛烷值定为 90。平时所说的 90#、93# 和 97# 无铅汽油, 就是指它们的辛烷值分别为 90、93 和 97。

测定辛烷值的方法可分为马达法和研究法两种。

1. 马达法

马达法是采用一部可调整压缩比的单缸发动机, 随着压缩比的逐渐提高, 测试燃料从燃烧顺畅的状况, 逐渐调整到开始出现爆震。当爆震开始出现的时候, 就与异辛烷与和正庚烷

混合物的状况进行比较,如果出现爆震的状况时正好与 97 份异辛烷和 3 份正庚烷的测试状况一模一样,那么这个测试油料的辛烷值就是 97。

2. 研究法

研究法是通过测定车用汽油的介电常数来确定车用汽油的辛烷值,用研究法辛烷值 (RON) 表示,因此又称为介电常数法。测定仪器由主机仪表和传感器组成,具有扫描测定挡和依据车用汽油牌号划分的分段测定挡。测定前应使用标定试剂 (环己烷和甲苯) 对仪器的扫描测定进行标定,环己烷的标准值为 $85.0/\text{RON} \pm 0.5/\text{RON}$,甲苯的标准值为 $115.0/\text{RON} \pm 1.5/\text{RON}$ 。

测定时取不少于 80mL 样品,置于 100mL 烧杯中,将仪器的传感器插入烧杯中,保证杯中液面略高于传感器上平面。对已知牌号的待测试样,选择与该牌号相应的测定挡进行测定;对未知牌号的试样,先进行扫描测定,再根据扫描值选择相应挡进行测定。若扫描值 $\leq 92.0/\text{RON}$,应选择 90 挡;若扫描值为 $92.1/\text{RON} \sim 94.0/\text{RON}$,应选择 93 挡;若扫描值为 $94.1/\text{RON} \sim 96.0/\text{RON}$,应选择 95 挡。

注意:测定时还要使用标准物质对仪器进行校准,选择相应的标准物质分别校准仪器的分段测定挡。

习 题

1. 填空

(1) 液体密度的测定方法有_____、_____和_____。

(2) 馏程是指_____点与_____点之间的温度间隔。

(3) 黏度通常分为_____、_____和_____三种类型。其中绝对黏度的测定常采用_____,运动黏度的测定常采用_____。

(4) 恩氏黏度是指试样在规定温度下从恩氏黏度计中流出_____ mL 所需的时间与 20°C 时从同一黏度计中流出相同体积水所需的时间之比;赛氏黏度是指试样在规定温度下,从赛氏黏度计中流出_____ mL 所需的时间 (s);雷氏黏度是指试样在规定温度下,从雷氏黏度计中流出_____ mL 所需的时间 (s)。测定恩氏黏度时,要求测定水值为_____。

(5) 闪点的测定有_____和_____两种,测定同一样品时,开口闪点比闭口闪点_____。

(6) 平时所说的 90# 无铅汽油的“90”是指汽油的_____。

2. 根据下列测定某石油产品馏程的数据,试计算该石油产品的馏程。

室温/ $^\circ\text{C}$	20.0	观察的初馏点温度/ $^\circ\text{C}$	256.0
室温下的气压/kPa	101.8	观察的终馏点温度/ $^\circ\text{C}$	277.0
温度计校正值/ $^\circ\text{C}$	0.1		

3. 在 20°C 时运动黏度为 $3.9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 的标准样品,在毛细管黏度计中的流动时间为 372.8s。在 50°C 时,测得某试样在同一毛细管中的流动时间为 139.2s,求该试样的运动黏度。

4. 在 80°C 时测得某石油产品从恩氏黏度计中流出 200mL 所需要的时间为 462.8s, 20°C 时测定该黏度计的水值为 51.1s,计算该石油产品的黏度。

5. 在 50°C 时,测得某试样在毛细管黏度计中的流动时间是 135.0s,若使用的毛细管黏度计常数为 $2.00 \text{ mm}^2/\text{s}^2$,则该试样的运动黏度是多少?

6. 用闭口杯法测定某石油产品的闪点,出现闪火现象时仪器记录的温度是 256°C ,当时的大气压力是 100.3kPa,求标准状态下该石油产品的闪点。

第六章 化工生产分析

第一节 概 述



化工即化学工业的简称。根据《国民经济行业分类》，化工产品包括基础化学原料及化学制品。基础化学原料主要包括无机化学原料和有机化学原料；化学制品包括肥料、农药、涂料、合成材料、专用化学产品和日用化学产品等。本章主要介绍化学原料生产的有关分析，有关化学制品分析在其他章节里介绍。

一、基础化学原料

基础化学原料主要包括无机酸、碱、盐、单质和氧化物及有机化学原料，常见的无机化学原料见表 6-1，常见的有机化学原料见表 6-2。

表 6-1 常见的无机化学原料一览表

无机酸	强酸	硫酸、硝酸、盐酸、磷酸(中强酸)
	弱酸	硼酸、氢氟酸
无机碱	强碱	氢氧化钠、氢氧化钾
	弱碱	碳酸钠、碳酸氢钠、硼砂、氨水
无机盐		硫化物及硫酸盐类、硝酸盐、氯化物及氯酸盐类、磷化物、磷酸盐类、碳酸盐类
单质	固体	黄磷、赤磷、金属钠、金属镁、硫黄
	气体	氢气、氧气、氮气、氯气、氩气、氦气、氖气、氙气、氡气等
氧化物	金属氧化物	氧化镁、氧化锌、氧化铜、氧化镍
	非金属氧化物	三氧化二砷、五氧化二磷、过氧化氢

表 6-2 常见的有机化学原料一览表

烃类	脂肪烃及取代物	己烷、环己烷、三氯甲烷、四氯化碳 乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、丁二烯、三氯乙烯 乙炔
	芳烃及取代物	苯、乙苯、苯乙烯
醇类		甲醇、乙醇、乙二醇、丙三醇、聚乙烯醇、苯甲醇
酚类		苯酚、对氯苯酚、对苯二酚、2,6-二硝基苯酚
醚		乙醚、石油醚
醛		甲醛、乙二醛、正丁醛
酮		丙酮、乙酰丙酮
羧酸及 衍生物	羧酸	甲酸、乙酸、丙烯酸、乙二酸、己二酸、苯二甲酸
	酸酐	苯酐
	酯	对苯二甲酸二甲酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯
胺和腈	胺	己内酰胺、乙二胺、环己胺
	腈	丙烯腈

二、化学原料生产分析

在化工生产的各个环节，其生产的任务不同，分析的目的也各不相同。化学原料生产分析一般包括原材料分析、中间产品分析、产品和副产品分析。

1. 原材料分析

原材料是指企业生产加工的对象，可以是原始的矿物，也可以是其他企业的产品。原材料分析的主要项目为主成分及杂质，以检验主成分是否符合生产工艺要求，所含的杂质对生产工艺产生的影响等。

2. 中间产品分析

中间产品的分析又称中控分析，要求快速，以及时调节生产工艺条件，保证生产的正常进行。现代化的化工企业更多是采用在线自动分析，即通过网络系统和计算机处理系统，将各分析控制点获得的数据汇集到控制中心，由控制中心将处理结果及时反馈到各个生产控制点，自动调整工艺条件，完成自动化生产。

3. 产品质量分析

产品质量分析是对产品中相关技术指标进行分析测定，一般包括两大任务：一是对主成分进行测定，二是对杂质含量、外观和物理指标进行检验。常见的杂质分析项目主要有水分、氯化物、硫酸盐、铁、砷及水不溶物等；常见的物理指标主要有浊度、色度、熔点、沸点、密度等。

第二节 硫酸生产分析

硫酸生产主要以硫铁矿为原料，在沸腾炉焙烧，生成二氧化硫。气体经过除尘、水洗等净化和干燥后，混合气进入转化炉，通过钒触媒接触将二氧化硫氧化为三氧化硫，最后用98%的硫酸吸收，得到硫酸产品。

硫酸生产分析的主要对象是原料矿石、矿渣、中间气体及成品硫酸。主要项目有：矿石中有效硫、总硫、砷、氟含量等；矿渣中有效硫含量；净化前后和转化前后气体中二氧化硫、三氧化硫含量；成品硫酸的质量分析等。

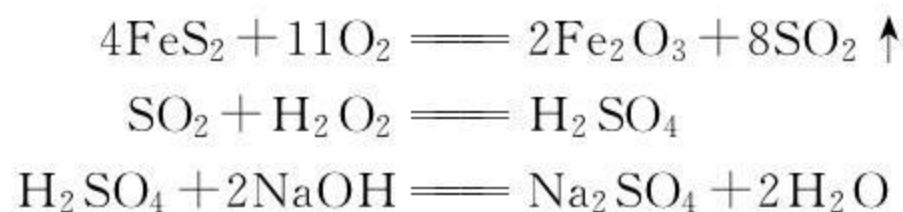
一、矿石中硫的测定

矿石中的硫主要以 FeS_2 形态和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 形态存在，前者经焙烧能转化为二氧化硫，因此称为有效硫，而后者不能转化为二氧化硫，二者之和称为总硫。由于在焙烧过程中，会有少量的有效硫转化为硫酸根，这部分转化在进行物料恒算时应该考虑，因此有必要对有效硫和总硫分别进行测定。

(一) 矿石中有效硫的测定——燃烧吸收滴定法

1. 方法原理

试样在 850°C 空气流中燃烧，使硫转变为二氧化硫气体逸出，用过氧化氢溶液吸收并将二氧化硫氧化为硫酸，以甲基红-亚甲基蓝作指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定，根据消耗的氢氧化钠标准溶液的量计算出试样中硫的含量。反应式如下：



2. 测定步骤

(1) 装置试漏 图 6-1 所示为有效硫含量测定装置。在抽气的情况下，从分液漏斗加入 60~70mL 水，关闭漏斗旋塞，将空气流量调节至 0.8L/min 左右，然后封闭干燥塔进气口，此时从洗涤器逸出的气泡逐渐减少至停止，说明装置不漏气。

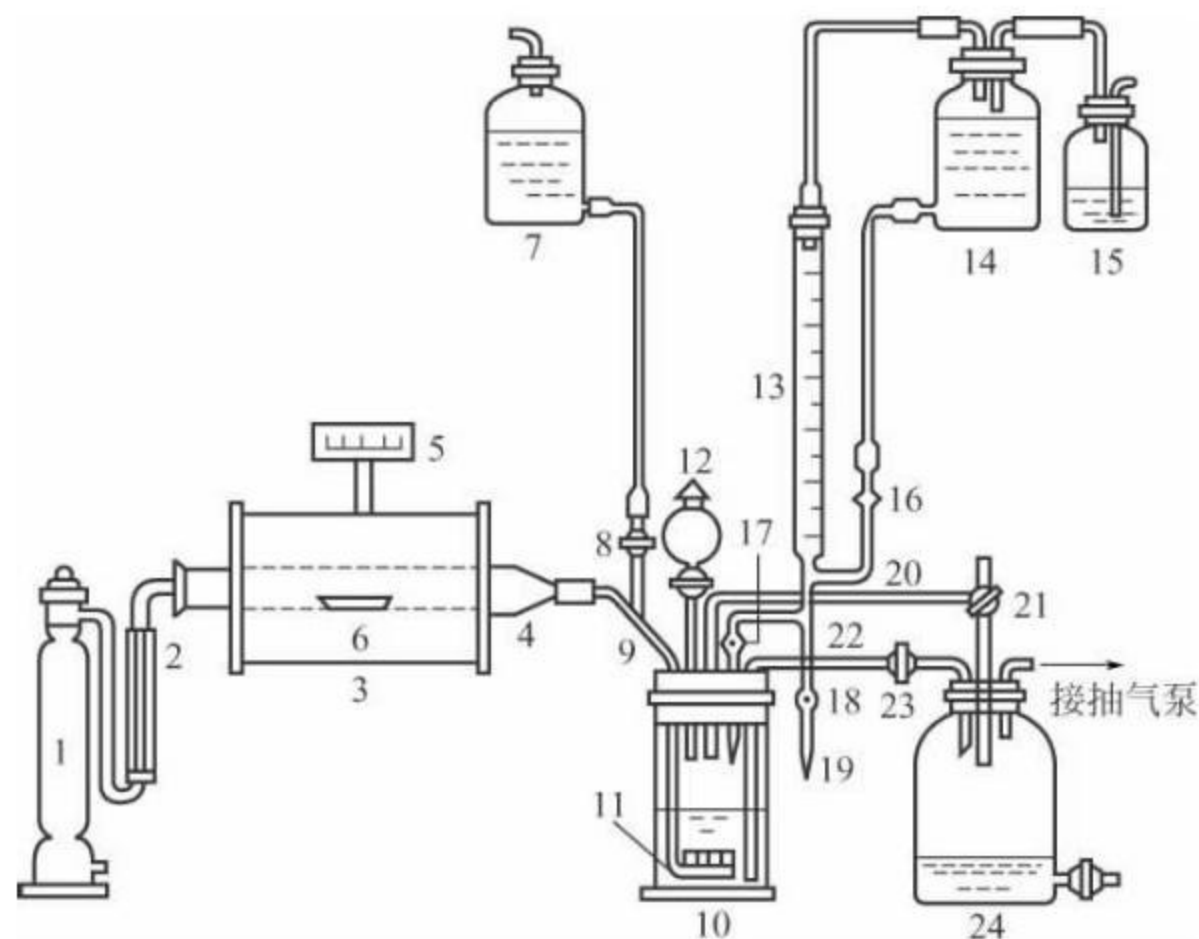


图 6-1 有效硫含量测定装置

1—气体干燥塔；2—转子流量计；3—管式电炉；4—燃烧管；5—温度控制器；6—瓷舟；
7—去离子水贮瓶；8, 21, 22, 23—二通旋塞；9—冲洗支管；10—吸收瓶；11—气体洗涤器；
12—分液漏斗；13—碱式滴定管；14—氢氧化钠标准溶液贮瓶；15—气体净化瓶；
16, 17, 18—玻璃珠滴液开关；19—碱液排放管；20—抽气管；24—废液贮瓶（缓冲瓶）

(2) 吸收液准备 关闭二通旋塞 23，打开二通旋塞 8，使二氧化硫吸收器与缓冲瓶 24 连通。将炉升温，在抽气的情况下由分液漏斗注入 20mL 过氧化氢溶液（3%）、5~6 滴混合指示剂和 80mL 水，当炉温升至 850℃ 时，滴加氢氧化钠溶液以中和过氧化氢吸收液，至溶液恰好变为亮绿色。

(3) 试样的测定 称取分析试样硫铁矿 0.2g，精确至 0.001g，平铺于瓷舟中。调节空气流量为 0.8L/min，在炉温升至 400℃ 时，将盛有样品的瓷舟送入燃烧管中部，立即塞上塞子，使在 450℃ 条件下燃烧 10min。在燃烧过程中随时用氢氧化钠标准溶液（0.1mol/L）滴定。然后逐渐升温至 850℃，并在此温度下保持 5min。试样燃烧完全后，用水冲洗 3 次（每次 5mL），继续以氢氧化钠标准溶液滴定至溶液由紫红色恰好变为亮绿色为终点。

(4) 废液的抽取 关闭二通旋塞 8，打开二通旋塞 23，抽出吸收器内废液，使其进入废液瓶 24 中，用水洗涤 3 次，然后将二通旋塞 8 和二通旋塞 23 恢复到原来的状态，以备下次测定。

3. 结果计算

有效硫的质量分数按式(6-1) 计算：

$$w(\text{S}) = \frac{\frac{1}{2}cVM_{\text{S}} \times 10^{-3}}{m} \quad (6-1)$$

式中 c ——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

V ——消耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

M_S ——硫的摩尔质量，32.07g/mol；

m ——试样的质量，g。

(二) 矿石中总硫的测定——硫酸钡重量法

1. 方法原理

试样与烧结剂混合，经烧结后生成硫酸盐，用水浸取。在碱性溶液中，用中速滤纸滤除大部分氢氧化物和碳酸盐。然后在酸性溶液中加入氯化钡溶液，生成硫酸钡沉淀，经过滤、洗涤、灼烧后，称量硫酸钡的质量，计算出试样中总硫的含量。

2. 测定步骤

称取 0.2g 硫铁矿试样，精确至 0.0001g，置于瓷坩埚中，加入 3~6g 烧结剂（3 份 Na_2CO_3 + 2 份 ZnO ），混匀，表面再覆盖一薄层烧结剂。于马弗炉中逐渐升温至 700~750℃，灼烧 1.5h。取出，冷却后放入 300mL 烧杯中，用热水浸取熔块，并洗净坩埚，使液体总体积约 150mL。煮沸 5min，用中速滤纸过滤。用 Na_2CO_3 溶液（50g/L）洗涤 3~4 次（每次约 10mL），再用热水洗涤至无 SO_4^{2-} ，此时溶液的总体积约为 270~300mL。加入甲基橙指示剂（1g/L），用盐酸溶液（1+1）调到溶液变成橙色后再过量 5~6mL，煮沸 5min 至出现大气泡。趁热缓慢滴加 10~15mL 氯化钡溶液（100g/L），边滴加边搅拌，然后盖上表面皿陈化 4h 或静置过夜。

用中速滤纸过滤，用热水洗涤至无 Cl^- 。用恒重过的瓷坩埚进行灰化，然后于马弗炉中在 850℃ 的条件下灼烧至恒重。

试样中总硫的质量分数用式(6-2) 计算：

$$w(\text{S}) = \frac{m_1 \times \frac{M_S}{M_{\text{BaSO}_4}}}{m} \quad (6-2)$$

式中 m_1 ——灼烧后硫酸钡的质量，g；

M_S ——硫的摩尔质量，32.07g/mol；

M_{BaSO_4} ——硫酸钡的摩尔质量，233.4g/mol；

m ——试样的质量，g。

3. 讨论

分解试样时可以采用逆王水溶解法。经逆王水溶解，试样中硫化物被氧化为硫酸，反应式如下：



为了防止单质硫的析出，溶解时加入一定量的氯酸钾，使单质硫也被氧化为硫酸。

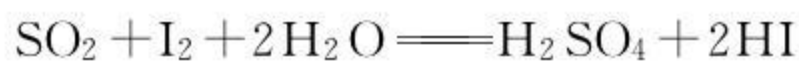
二、净化气和转化气分析

测定焙烧炉气中二氧化硫的含量可以检查焙烧炉运转情况；测定转化炉出口气体中的二氧化硫和三氧化硫含量，可以计算出二氧化硫的转化率，检查转化炉的运转情况，同时也可以衡量硫酸生产水平、设备和工艺的先进程度。

(一) 净化气或转化气中 SO_2 的测定——碘淀粉溶液吸收法

1. 方法原理

气体中的二氧化硫通过定量的含有淀粉指示剂的碘标准溶液时被氧化为硫酸，反应式为：



当碘液作用完毕时，淀粉指示剂的蓝色刚刚消失，同时将余下的气体收集于量气管中，根据消耗碘标准溶液的用量和余气的体积，可以计算被测气体中二氧化硫的含量。

2. 测定步骤

图 6-2 所示为测定气体中二氧化硫装置示意图。集气瓶中加入饱和氯化钠封闭液（含有少量硫酸及甲基橙指示剂而呈红色）。在反应管中加入 10mL 碘标准溶液（0.1mol/L 或 0.01mol/L），并加水至反应管容积的 3/4 处，加 2mL 淀粉溶液（5g/L），塞紧橡皮塞。

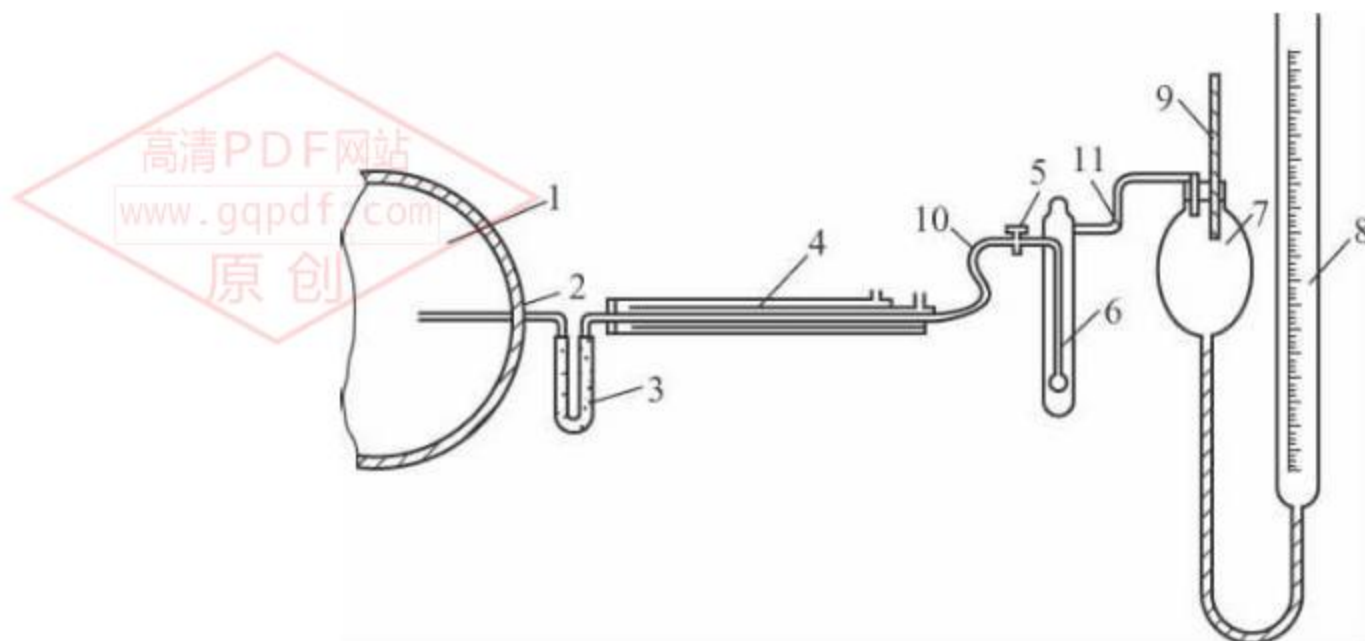


图 6-2 二氧化硫测定装置

1—气体管道；2—采样管；3—过滤管；4—水冷器；5—旋塞；
6—反应管；7—集气瓶；8—量气管；9—温度计；10,11—导气管

关闭旋塞 5，使量气管的液面与集气瓶中的液面水平，读取量气管的刻度，记为 V_1 。然后开启旋塞 5，同时缓缓降低量气管，使气流呈连续气泡冒出，直至溶液蓝色刚刚消失，立即关闭旋塞 5，再次使量气管中的水位与集气瓶中的水位成水平，读取量气管刻度 V_2 。

3. 结果计算

试样中二氧化硫的体积分数按下式计算：

$$\varphi(\text{SO}_2) = \frac{V_{\text{SO}_2}}{V_{\text{SO}_2} + V} \quad (6-3)$$

式中 V_{SO_2} ——试样中 SO_2 在标准状态下的体积 [用式(6-4) 计算]，L；

V ——吸收完 SO_2 后剩余气体的标况体积 [用式(6-5) 计算]，L。

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2} RT_0}{p_0} = \frac{c_{\text{I}_2} \times V_{\text{I}_2} \times 8.314 \times 273 \times 10^{-3}}{101.3} \quad (6-4)$$

$$V = \frac{(p - p_w) \times (V_2 - V_1) \times 10^{-3}}{273 + t} \times \frac{273}{101.3} \quad (6-5)$$

式中 c_{I_2} ——碘标准溶液的浓度，mol/L；

V_{I_2} ——碘标准溶液的体积，mL；

8.314——气体普适常数， $\text{kPa} \cdot \text{dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$ ；

p ——测定时当地的大气压力，kPa；

p_w ——在温度 t 时饱和食盐水的饱和蒸气压（可查表 6-3），kPa；

V_1 ——吸收前量气管的读数，mL；

V_2 ——吸收后量气管的读数，mL；

t ——测定时的温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

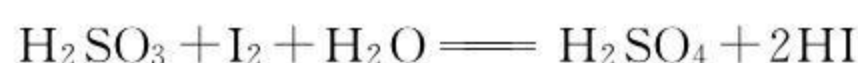
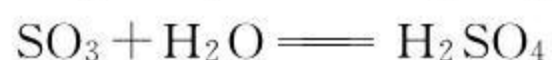
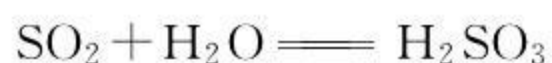
表 6-3 不同温度时氯化钠饱和溶液的饱和蒸气压

温度/℃	蒸气压/kPa	温度/℃	蒸气压/kPa	温度/℃	蒸气压/kPa
5	0.635	15	1.293	25	2.386
6	0.707	16	1.373	26	2.533
7	0.760	17	1.467	27	2.693
8	0.813	18	1.560	28	2.853
9	0.867	19	1.653	29	3.026
10	0.920	20	1.760	30	3.200
11	0.987	21	1.880	31	3.373
12	1.053	22	2.000	32	3.573
13	1.133	23	2.120	33	3.786
14	1.213	24	2.253	34	4.000

(二) 转化气中 SO₃ 的测定

1. 方法原理

炉气通过润湿的脱脂棉球，三氧化硫和二氧化硫均生成酸雾而被捕集，用水溶解被捕集的酸雾，用碘标准溶液滴定亚硫酸，再用氢氧化钠标准溶液滴定溶液中的总酸量，从而计算出三氧化硫的含量。



2. 测定步骤

按如图 6-3 所示连接好装置。称取 3g 中性脱脂棉均匀放入六连球管中，加入 2mL 中性水，使均匀润湿。将采样管插入气体管道的 1/3 处，通过排水取气瓶抽气，控制气体流量为 0.5~0.6L/min，抽取气样 5L。停止采气，取出采样管，并记录采样时间、温度、压力和采样体积。

将六连球管内的棉花移入 400mL 烧杯中，用中性水洗涤采样管及六连球管，洗涤液全部移入烧杯中，使烧杯中洗涤液和棉花的体积约为 250mL。加入 2mL 淀粉指示剂 (5g/L)，用碘标准溶液 (0.01mol/L) 滴定至淡蓝色。然后用硫代硫酸钠溶液 (0.01mol/L) 滴定至蓝色刚刚褪去，加入 2~3 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂，用氢氧化钠标准溶液

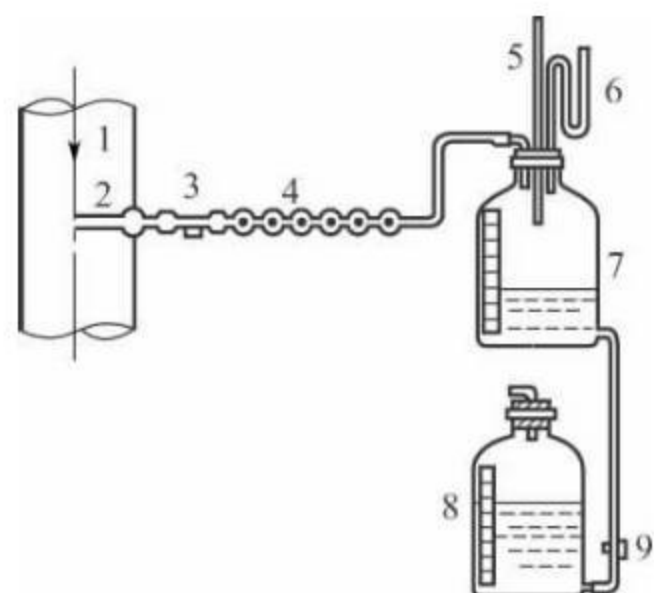


图 6-3 三氧化硫采样装置示意图

1—气体管道；2—采样管；3,9—弹簧夹；
4—六连球管；5—温度计；6—压力；
7—贮气瓶；8—封闭液贮瓶

(0.1mol/L) 滴定至灰绿色即为终点，同时做空白试验。

3. 结果计算

试样中三氧化硫的体积分数用下式计算：

$$\varphi(\text{SO}_3) = \frac{V_{\text{SO}_3}}{V_0 + V_{\text{SO}_2} + V_{\text{SO}_3}} \quad (6-6)$$

式中 V_{SO_2} —— 试样中 SO₂ 在标准状态下的体积 [用式 (6-7) 计算], L;

V_{SO_3} —— 试样中 SO₃ 在标准状态下的体积 [用式 (6-8) 计算], L;

V_0 —— 吸收完 SO₂ 后剩余气体的标况体积 [用式 (6-9) 计算], L。

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2} RT_0}{p_0} = \frac{c_{\text{I}_2} (V_1 - V_1') \times 8.314 \times 273 \times 10^{-3}}{101.3} \quad (6-7)$$

$$V_{\text{SO}_3} = \frac{\left[\frac{1}{2} c_{\text{NaOH}} (V_2 - V_2') - 2c_{\text{I}_2} (V_1 - V_1') \right] \times 8.314 \times 273 \times 10^{-3}}{101.3} \quad (6-8)$$

$$V_0 = \frac{(p - p_w) V \times 10^{-3}}{273 + t} \times \frac{273}{101.3} \quad (6-9)$$

- 式中 c_{I_2} ——碘标准溶液的浓度, mol/L;
 V_1 ——消耗碘标准溶液的体积, mL;
 V_1' ——空白试验消耗碘标准溶液的体积, mL;
 V_2 ——消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;
 V_2' ——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;
8.314——气体普适常数, kPa·dm³/(mol·K);
 p ——测定时当地的大气压力, kPa;
 p_w ——在温度 t 时饱和食盐水的饱和蒸气压 (可查表 6-3), kPa;
 V ——量气管量出剩余气体的体积, mL;
 t ——测定时的温度, °C;

三、工业硫酸分析

工业硫酸的质量标准见表 6-4, 质量标准中的指标名称即为测定项目。下面简单介绍有关项目的测定方法。

表 6-4 工业硫酸的质量标准

指标名称	特种硫酸	浓硫酸			发烟硫酸		
		优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
H ₂ SO ₄ 含量/%	≥	98.0	98.0	98.0	—	—	—
游离 SO ₃ 含量/%	≥	—	—	—	20.0	20.0	20.0
灰分/%	≤	0.02	0.03	0.10	0.03	0.03	0.10
铁(Fe)含量/%	≤	0.005	0.010	—	0.010	0.010	0.030
砷(As)含量/%	≤	8×10 ⁻⁵	0.0001	0.005	0.0001	0.0001	—
铅(Pb)含量/%	≤	0.001	0.01	—	0.01	—	—
汞(Hg)含量/%	≤	0.0005	—	—	—	—	—
氮氧化物(N)/%	≤	0.0001	—	—	—	—	—
SO ₂ 含量/%	≤	0.01	—	—	—	—	—
氯(Cl)含量/%	≤	0.001	—	—	—	—	—
透明度/mm	≤	160	50	50	—	—	—
色度/mL	≤	1.0	2.0	2.0	—	—	—

注: 1. 硫酸的含量也可以≥92.5%。

2. 供纺织或人造纤维工业用浓硫酸中的 Fe 含量≤0.015%; 供皮革或人造纤维工业用浓硫酸中的氮氧化物含量≤0.0001%; 供食品或药用的浓硫酸中砷含量≤0.0001%。

(一) 硫酸含量的测定

1. 方法原理

以甲基红-亚甲基蓝为指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴定, 即可计算出硫酸含量。反应式如下:



2. 测定步骤

用已称量的带磨口塞的 50mL 称量瓶称取 0.5g 试样，精确至 0.0001g，小心转移至盛有 50mL 水的 250mL 锥形瓶中，冷却至室温。加入 2~3 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂，用氢氧化钠标准溶液 (0.2mol/L) 滴定至溶液呈灰绿色。硫酸的质量分数按式 (6-10) 计算：

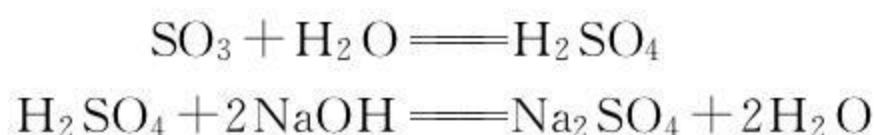
$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\frac{1}{2}cVM(\text{H}_2\text{SO}_4) \times 10^{-3}}{m} \quad (6-10)$$

式中 c ——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；
 V ——消耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；
 $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ——硫酸的摩尔质量，98.07g/mol；
 m ——试料的质量，g。

(二) 发烟硫酸中游离 SO_3 的测定

1. 方法原理

将样品溶于水后，以甲基红-亚甲基蓝为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定，求出硫酸的总量。然后通过计算求出发烟硫酸中游离的 SO_3 的质量分数。反应式如下：



2. 测定步骤

称量安瓿球，精确至 0.0001g，然后在微火上烤热球部，迅速将安瓿球的毛细管插入试样中，吸入约 0.5mL 试样，用火焰将毛细管顶端烧结封闭，擦干毛细管外壁所沾上的酸，再准确称量。

将已称好的安瓿球放入盛有 100mL 水的具磨口塞的 500mL 锥形瓶中，塞紧瓶塞，用力振摇使安瓿球破碎，继续振摇直至雾状三氧化硫气体消失。打开瓶塞，用玻璃棒轻轻压碎安瓿球的毛细管，用水冲洗瓶塞、瓶颈及玻璃棒。

在实验溶液中滴加 2~3 滴甲基红-亚甲基蓝为指示剂，用氢氧化钠标准溶液 (0.2mol/L) 滴定至溶液呈灰绿色为终点。

3. 结果计算

发烟硫酸中，游离三氧化硫的质量分数为 $w(\text{SO}_3)$ ，于是：

$$\frac{w(\text{SO}_3)m}{M(\text{SO}_3)} + \frac{w(\text{H}_2\text{SO}_4)m}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1}{2}cV \quad (6-11)$$

若不考虑其他杂质，则有：

$$w(\text{SO}_3) + w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \quad (6-12)$$

联立式 (6-11) 和式 (6-12) 解方程组，就可以求出发烟硫酸中 SO_3 的质量分数：

$$w(\text{SO}_3) = \frac{\frac{1}{2}cVM(\text{H}_2\text{SO}_4)M(\text{SO}_3) \times 10^{-3} - M(\text{SO}_3)}{m[M(\text{H}_2\text{SO}_4) - M(\text{SO}_3)]} \quad (6-13)$$

式中 c ——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；
 V ——消耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；
 $M(\text{SO}_3)$ ——三氧化硫的摩尔质量，80.07g/mol；
 $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ——硫酸的摩尔质量，98.07g/mol；

m ——试料的质量, g。

(三) 灰分的测定——重量法

灰分是指溶解在硫酸中的金属盐类经蒸发灼烧后而留下来的残渣。测定时称量 25~50g 试样于已灼烧恒重并称重的瓷坩埚中, 在沙浴上小心加热蒸发至干, 移入高温炉中, 在 $(800 \pm 50)^\circ\text{C}$ 温度下灼烧 15min。稍冷, 取出放在干燥器中, 冷却至室温, 称量, 精确至 0.0001g。灰分的质量分数按式(6-14) 计算:

$$w(\text{灰分}) = \frac{m_1}{m} \quad (6-14)$$

式中 m_1 ——灼烧后灰分的质量, g;

m ——试料的质量, g。

(四) 铁含量的测定——邻二氮菲分光光度法

1. 方法原理

将试样蒸干后的残渣用盐酸溶解, 用盐酸羟胺还原溶液中的三价铁, 在 pH 为 2~9 的范围内, 二价铁离子与邻二氮菲反应生成红色配合物, 在 510nm 波长处测定吸光度。

2. 测定步骤

(1) 标准曲线的绘制 在 10 个 50mL 容量瓶中, 按表 6-5 中的要求分别加入铁标准溶液 ($10\mu\text{g}/\text{mL}$)。然后分别加入 25mL 水、2.5mL 盐酸羟胺溶液 ($10\text{g}/\text{L}$)、5.0mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 ($\text{pH}=4.5$)、5.0mL 邻二氮菲溶液 ($1\text{g}/\text{L}$), 用水稀释至刻度, 摇匀。显色后在 510nm 处, 用 1cm 吸收池, 以试剂空白为参比, 测定溶液的吸光度。然后以吸光度 A 为纵坐标, 以铁的质量为横坐标绘制标准曲线, 或者求出线性回归方程。

表 6-5 铁标准系列溶液的配制

铁溶液的体积/mL	0	2.50	5.00	7.50	10.00	12.50	15.00	17.50	20.00	22.50
铁的质量/ μg	0	25.0	50.0	75	100	125	150	175	200	225

(2) 试液的配制 称取 10~20g 试样, 精确至 0.01g, 置于 50mL 烧杯中, 在沙浴上蒸发至干, 冷却, 加入 2mL 盐酸 ($1\text{mol}/\text{L}$)、25mL 水, 加热使其溶解, 移入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

注意: 也可以采用测定灰分的残渣来测定铁含量。

(3) 移取一定量的试液于 50mL 容量瓶中, 加水至约 25mL。然后按照标准曲线绘制的步骤测定吸光度。

铁的质量分数按式(6-15) 计算:

$$w(\text{Fe}) = \frac{m_1 \times \frac{100}{V}}{m} \quad (6-15)$$

式中 m_1 ——试样中铁的质量, g;

V ——移取试液的体积, mL;

m ——试料的质量, g。

(五) 砷含量的测定——二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

硫酸中的砷是由原料矿石引入的, 大部分已经在生产中除去, 因此成品硫酸中砷的含量很低。由于砷有剧毒, 因此用于食品或医药生产的硫酸要求含砷量不得高于 0.00001%。

1. 方法原理

在 2~3mol/L 硫酸介质中，用氯化亚锡和碘化钾将 As^{5+} 还原为 As^{3+} 。加入锌粒与酸作用，产生新生态氢，使 As^{3+} 进一步还原为砷化氢。砷化氢气体被二乙基二硫代氨基甲酸银三氯甲烷溶液吸收，生成紫红色产物，可用于砷的分光光度法测定。

2. 测定步骤

(1) 标准曲线的绘制 取 7 个 200mL 的定砷瓶，分别加入砷标准溶液 ($2.0\mu\text{g}/\text{mL}$) 0mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL，相应砷的质量分别为 $0\mu\text{g}$ 、 $2.00\mu\text{g}$ 、 $4.00\mu\text{g}$ 、 $8.00\mu\text{g}$ 、 $12.00\mu\text{g}$ 、 $16.00\mu\text{g}$ 、 $20.00\mu\text{g}$ 。加入 20mL 氯化亚锡溶液 ($400\text{g}/\text{L}$)、5mL 碘化钾溶液 ($150\text{g}/\text{L}$) 和 1mL 硫酸铜溶液 ($20\text{g}/\text{L}$)，摇匀，控制硫酸浓度 (H^+ 离子浓度为 $1.8\sim 2.6\text{mol}/\text{L}$)。在暗处放置 30~40min 后，加入 8g 无砷金属锌，立即将塞有乙酸铅棉花、盛有 5.00mL 二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙基胺三氯甲烷吸收液的吸收管按图 6-4 所示连接好，放置 30min，使反应完全。

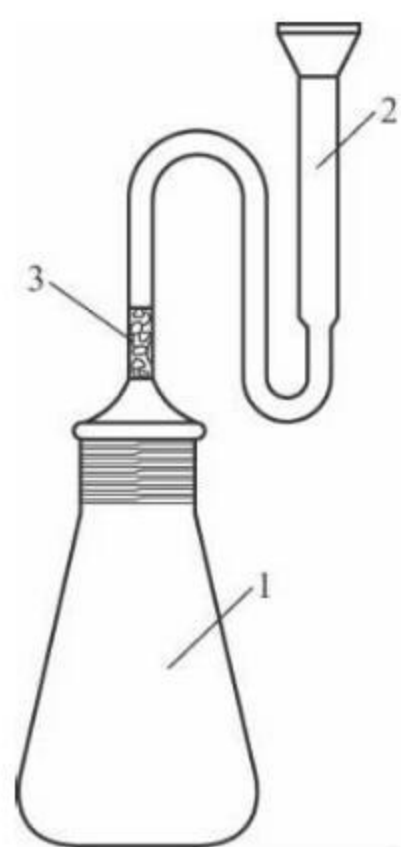


图 6-4 定砷仪

1—定砷瓶；2—吸收瓶；
3—乙酸铅棉花

注意：避免阳光直射。如果吸收液挥发太快，应及时补充三氯甲烷。

取下吸收管，用三氯甲烷将溶液补充至 5mL，混匀。在 510nm 波长处，用 1cm 比色皿，以试剂空白为参比，测定显色溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标，以砷的质量为横坐标，绘制标准曲线，或进行线性回归求出回归方程。

(2) 试液制备 称取 10~20g 试样，精确至 0.001g，移至 50mL 烧杯中，在沙浴上小心加热，蒸发至 5mL，备用。

注意：若试样中砷含量小于 $20\mu\text{g}$ ，将其慢慢倒入盛有适量水的定砷瓶中，操作时尽量保持瓶内温度接近室温，并使最后溶液体积约为 50mL，控制硫酸浓度 (H^+ 浓度为 $1.8\sim 2.6\text{mol}/\text{L}$)。

若试样中砷含量大于 $20\mu\text{g}$ ，将试样于 100mL 容量瓶中稀释至刻度，移出部分溶液于定砷瓶中（使含砷量不大于 $20\mu\text{g}$ ），操作时尽量保持瓶内温度接近室温，并使最后溶液体积约为 50mL，控制硫酸浓度 (H^+ 浓度为 $1.8\sim 2.6\text{mol}/\text{L}$)。

(3) 试样测定 按照标准曲线绘制的操作进行测定。则试样中砷的质量分数按式(6-16)计算：

$$w(\text{As}) = \frac{m_1}{m} \quad (6-16)$$

式中 m_1 ——试样中砷的质量，g；

m ——试样的质量，g。

(六) 氯含量的测定——电位滴定法

1. 方法原理

以氯电极为指示电极，甘汞电极为参比电极，在硫酸介质中用硝酸银进行电位滴定。

2. 测定步骤

(1) 称样和试样的制备 称取试样约 20g，精确至 0.01g，小心地加入预先盛有 50mL 硫酸溶液 (40%) 的烧杯中，杯外用水冷却至 30°C 以下，备用。

(2) 硝酸银标准溶液的标定 量取两份 50mL 硫酸溶液 (40%) 于 100mL 烧杯中，分别加入 5.00mL 和 10.00mL 氯标准溶液 ($0.005\text{mol}/\text{L}$ 或 $0.001\text{mol}/\text{L}$)，冷却至 30°C 以下，放入磁棒，插入指示电极与甘汞电极，连接电极与电位计，校正仪器零点后，记录起始电位

值。由滴定管加入与氯标准溶液相同浓度的硝酸银溶液，开始每次加入 1mL，待电位稳定后读数，当临近终点时，每次加入 0.1mL 硝酸银标准溶液 (0.005mol/L) 或 0.2mL 硝酸银标准溶液 (0.001mol/L)，记录加入体积与相应电位值，计算出消耗硝酸银标准溶液的体积 (V) 与滴定度 (T)。

(3) 样品测定 在盛有试液的烧杯中放入磁棒，插入指示电极和甘汞电极，连接电极与电位计。按硝酸银标准溶液标定的同样操作进行。

注意：滴定过程中，试液温度必须保持在 30℃ 以下，若高于 30℃，需用冰冷却。当氯离子浓度太低，所耗硝酸银标准溶液在 1mL 以下时，可用标准加入法进行测定。

3. 数据处理

(1) 消耗硝酸银标准溶液的体积 (V) 按式(6-17) 计算：

$$V = V_0 + V_1 \times \frac{b}{B} \quad (6-17)$$

式中 V_0 ——电位增量 ΔE_1 达到最大值前所耗用硝酸银标准溶液的体积，mL；

V_1 ——临近终点时，每次加入硝酸银标准溶液的体积，mL；

b —— ΔE_2 的最后一正值；

B —— ΔE_2 的最后一正值与第一个负值的绝对值之和。

(2) 硝酸银标准溶液对氯的滴定度 (T) 按式(6-18) 计算：

$$T = \frac{q}{V_2 - V_3} \quad (6-18)$$

式中 T ——硝酸银标准溶液对氯的滴定度，g/mL；

q ——标定用的两种氯标准溶液体积之差，换算成氯质量，g；

V_2 ——滴定 10.00mL 氯标准溶液所需硝酸银标准溶液的准确体积，mL；

V_3 ——滴定 5.00mL 氯标准溶液所需硝酸银溶液的准确体积，mL。

(3) 氯的质量分数按式(6-19) 计算：

$$w(\text{Cl}) = \frac{T(V_4 - V_5)}{m} \quad (6-19)$$

式中 T ——硝酸银标准溶液对氯的滴定度，g/mL；

V_4 ——测定时耗用硝酸银标准溶液的体积，mL；

V_5 ——试剂空白耗用硝酸银标准溶液的体积，mL；

m ——试样的质量，g。

(七) 二氧化硫的测定

1. 方法原理

在冷却条件下，用氨基磺酸除去试样中的氮氧化物，以淀粉为指示剂，用碘标准溶液滴定，由耗碘量计算出二氧化硫含量。

2. 测定步骤

称取试样约 40g，精确至 0.1g，在冷却的条件下把试样缓缓注入盛有 10mL 氨基磺酸溶液 (100g/L) 及 200mL 水的锥形瓶中，注意温度不得高于 30℃。加入 2mL 淀粉溶液 (10g/L)，用碘标准溶液 (0.01mol/L) 滴定至浅蓝色为终点。同时做空白试验。

注意：若二氧化硫含量大于 0.015%，应使用 (0.1mol/L) 碘标准溶液滴定。

二氧化硫的质量分数按式(6-20) 计算：

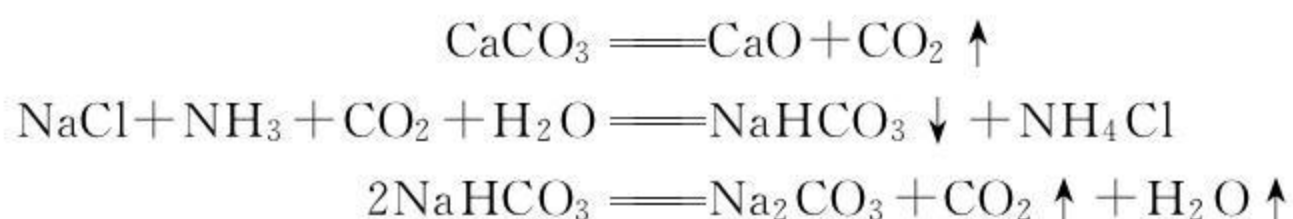
$$\omega(\text{SO}_2) = \frac{\frac{1}{2}c(V_1 - V_0)M(\text{SO}_2) \times 10^{-3}}{m} \quad (6-20)$$

式中 c ——碘标准溶液的浓度, mol/L;
 V_1 ——试样滴定耗用碘标准溶液的体积, mL;
 V_0 ——空白滴定耗用碘标准溶液的体积, mL;
 $M(\text{SO}_2)$ ——二氧化硫的摩尔质量, g/mol;
 m ——试样质量, g。

第三节 碳酸钠生产分析

碳酸钠俗称纯碱, 是重要的基础化工原料, 在国民经济中占有重要的地位。主要用于化工、玻璃、冶金、造纸、印染、合成洗涤剂、石油化工、食品工业等。

生产纯碱的方法主要有氨碱法、联合制碱法等。氨碱法是将石灰石煅烧得到二氧化碳, 用盐水吸收氨后, 再进行碳酸化得到 NaHCO_3 , 煅烧 NaHCO_3 后便得到纯碱 (Na_2CO_3)。主要反应式如下:



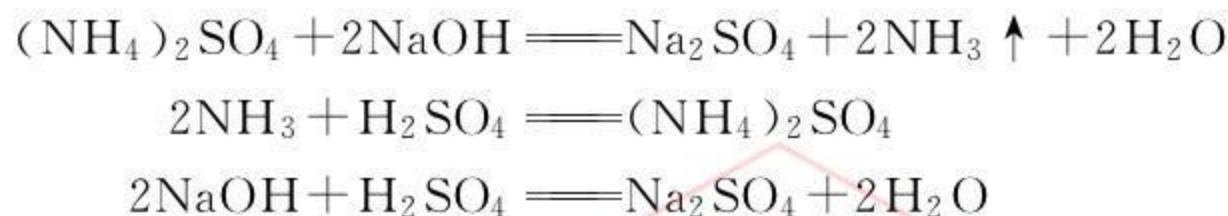
在氨碱法生产的分析中, 除了对原料和产品进行分析外, 还要对生产过程中各种母液、盐水等进行分析。分析项目主要有全氨、游离氨、全氯、二氧化碳, 以及铁、钙、镁、硫酸根和硫化物等。

一、母液分析

(一) 母液中氨的测定

1. 方法原理

母液中的氨包括游离氨和结合氨, 二者之和为总氨。游离氨主要是以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形态存在的, 可以采用甲基橙为指示剂, 用硫酸标准溶液滴定。在试样中加入氢氧化钠溶液, 结合氨与氢氧化钠作用形成游离氨, 在加热煮沸后, 与本来含有的游离氨一起随水蒸气蒸出。将蒸出的氨用硫酸标准溶液吸收, 然后用氢氧化钠标准溶液滴定过剩的硫酸, 根据所消耗的硫酸的量计算出总氨含量。总氨含量与游离氨含量的差值即为结合氨的含量。主要反应式如下:



2. 游离氨的测定

用移液管移取一定体积的母液清液, 加入 250mL 锥形瓶中, 加 2 滴甲基橙指示剂 (1g/L), 用硫酸标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙色即为终点。以质量浓度表示的游离氨含量用式(6-21) 计算:

$$\rho(\text{NH}_3) = \frac{2cV_1M(\text{NH}_3)}{V} \quad (6-21)$$

式中 $\rho(\text{NH}_3)$ ——以质量浓度表示的游离氨含量, g/L;

c ——硫酸标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗硫酸标准溶液的体积, mL;

V ——试样的体积, mL;

$M(\text{NH}_3)$ ——氨的摩尔质量, 17.03g/mol。

3. 总氨的测定

移取一定体积的母液清液, 放入盛有 250mL 水的 500mL 蒸馏瓶中, 加入 10mL 氢氧化钠溶液 (200g/L), 在吸收瓶中加入 20mL 硫酸标准溶液 (0.05mol/L) 及 2 滴甲基橙。待蒸馏瓶内的液体蒸出 2/3 后, 取下蒸馏瓶, 用水冲洗冷凝器的内壁, 取下吸收瓶, 用氢氧化钠标准溶液 (0.1mol/L) 滴定至溶液由红色变为橙色为终点。以质量浓度表示的总氨含量用式(6-22) 计算:

$$\rho(\text{NH}_3) = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) M(\text{NH}_3)}{V} \quad (6-22)$$

式中 $\rho(\text{NH}_3)$ ——以质量浓度表示的总氨含量, g/L;

c_1 ——硫酸标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——加入的硫酸标准溶液的体积, mL;

c_2 ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

V_2 ——消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

V ——试样的体积, mL;

$M(\text{NH}_3)$ ——氨的摩尔质量, 17.03g/mol。

(二) 母液中二氧化碳的测定

1. 方法原理

用过量的硫酸分解试样, 将碳酸盐和碳酸氢盐释放出的二氧化碳气体导入量气管中, 测量生成二氧化碳的体积, 计算出二氧化碳的含量。

2. 测定步骤

测定二氧化碳的装置如图 6-5 所示。旋转三通旋塞使量气管与大气相通, 将封闭液调制零位。吸取试样清液 10.00mL, 注入二氧化碳发生瓶中。吸取 3~30mL 硫酸溶液 (3mol/L) 注入发生器的内瓶中 (勿与试样接触), 塞紧瓶塞。旋转三通旋塞, 使量气管与发生器相通, 测定量气管内气体的体积。轻轻摇动发生瓶, 使硫酸与试样充分混合至反应完全, 待量气管内液面稳定后, 再次测定量气管内气体的体积。同时记录温度和大气压力。

3. 结果计算

以质量浓度表示的二氧化碳含量按下式计算:

$$\rho(\text{CO}_2) = \frac{m}{V \times 10^{-3}} = \frac{(p - p_w) V M(\text{CO}_2)}{8.314 \times (273 + t) \times V \times 10^{-3}} \quad (6-23)$$

式中 $\rho(\text{CO}_2)$ ——以质量浓度表示的二氧化碳含量, g/L;

m ——生成的二氧化碳的质量, g;

V ——试样的体积, mL;

p ——测量时的大气压, kPa;

p_w ——饱和氯化钠水溶液的饱和蒸气压, kPa;

t ——测量时气体的温度, °C;

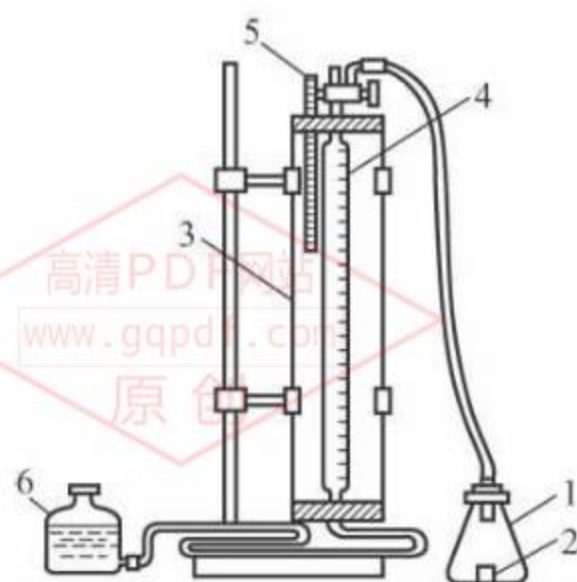


图 6-5 二氧化碳测定装置

1—二氧化碳发生器; 2—内瓶;
3—水套管; 4—具三通旋塞的
量气管; 5—温度计; 6—水准瓶

- V ——生成二氧化碳气体的体积, L;
 $M(\text{CO}_2)$ ——二氧化碳的摩尔质量, 44.01g/mol;
 8.314——气体通用常数, $\text{kPa} \cdot \text{dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

二、工业碳酸钠分析

一般以工业盐及天然碱为原料生产的工业碳酸钠的主要技术指标见表 6-6。

表 6-6 工业碳酸钠的主要技术指标

指标项目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
总碱量(以 Na_2CO_3 计)/%	≥ 99.2	98.8	98.0
氯化物(以 NaCl 计)含量/%	≤ 0.70	0.90	1.20
铁(Fe)含量/%	≤ 0.004	0.006	0.010
硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)含量/%	≤ 0.03	—	—
水不溶物含量/%	≤ 0.04	0.10	0.15

(一) 总碱量的测定

1. 方法原理

以溴甲酚绿-甲基红混合液为指示剂, 用盐酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色为终点。根据滴定所消耗盐酸标准溶液的量求得工业碳酸钠中的总碱量。

2. 测定步骤

称取试样 1.7g, 精确至 0.0001g, 置于 250mL 锥形瓶中, 用 50mL 蒸馏水溶解, 加入 10 滴溴甲酚绿-甲基红指示剂, 用盐酸标准溶液 (1mol/L) 滴定至溶液刚刚变色时, 煮沸 2min, 冷却后继续滴定至溶液呈暗红色为终点。同时做空白试验。

试样中的总碱量 (以 Na_2CO_3 计) 的质量分数可按式(6-24) 计算:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{\frac{1}{2}c(V - V_0)M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times 10^{-3}}{m} \quad (6-24)$$

式中 c ——盐酸标准溶液的物质的量浓度, mol/L;
 V ——滴定试样消耗盐酸标准溶液的体积, mL;
 V_0 ——空白试验消耗盐酸标准溶液的体积, mL;
 m ——试样的质量, g;

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ——碳酸钠的摩尔质量, 105.99g/mol。

3. 讨论

① 溴甲酚绿-甲基红指示剂是一种常用的混合指示剂, 其变色点在 $\text{pH}=5.1$, 颜色为灰色, 其酸式色为酒红色, 碱式色为绿色, 变色范围很窄, 方法误差小。配制方法是将溴甲酚绿乙醇溶液 (1g/L) 与甲基红乙醇溶液 (2g/L) 按 3:1 体积比混合, 摇匀。

② 若测定结果以干基计, 则称量的样品须在 250~270℃ 的温度下烘干至恒重, 否则测定的结果以湿基计。

③ 滴定至近终点时须煮沸溶液后再继续滴定, 否则会影响测定结果。

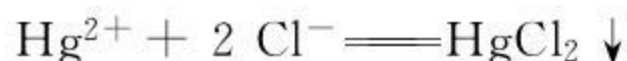
(二) 氯化物含量的测定——汞量法

纯碱的生产是以食盐水为主要原料, 虽然在工艺过程中对食盐水进行了精制, 除去了钙离子和镁离子等杂质, 但氯离子作为杂质之一, 对纯碱的质量测定仍具有重要的影响。对于

常量组分氯化物含量的测定一般采用莫尔法，国家标准（GB/T 210.2—2004）中推荐使用汞量法；对于低含量氯离子的测定可采用电位滴定法。

1. 方法原理

在微酸性的水或乙醇-水溶液中，用强电离的硝酸汞标准溶液将氯离子转化为弱电离的氯化汞，用二苯偶氮碳酰肼指示剂与过量的 Hg^{2+} 生成紫红色配合物来判断终点。反应式如下：



2. 测定步骤

(1) 硝酸汞标准溶液（0.05mol/L）的配制和标定 称取 17.13g 硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ，置于 250mL 烧杯中，加入 7mL 硝酸溶液（1+1），加入少量水溶解，必要时过滤，移入 1000mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀。

注意：若配制浓度为 0.025mol/L 的硝酸汞标准溶液时，称取 8.57g 硝酸汞，其他试剂用量也减半。

标定时，用移液管移取 25mL 氯化钠标准溶液（0.1mol/L），置于锥形瓶中，加 100mL 水和 2~3 滴溴酚蓝指示液（1g/L），滴加硝酸溶液（1+7）至溶液由蓝变黄，再过量 2~6 滴，加 1mL 二苯偶氮碳酰肼指示液（5g/L），用相应浓度的硝酸汞标准溶液滴定至溶液颜色由黄色变为紫红色。同时做空白试验。

硝酸汞标准溶液的浓度按式（6-25）计算：

$$c = \frac{\frac{1}{2}c(\text{NaCl})V_1}{V - V_0} \quad (6-25)$$

式中 c ——硝酸汞标准溶液的浓度，mol/L；

$c(\text{NaCl})$ ——氯化钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——移取氯化钠标准溶液的体积，mL；

V ——滴定所消耗的硝酸汞标准溶液的体积，mL；

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗的硝酸汞标准溶液的体积，mL。

(2) 试样的测定 称取约 2g 试样，精确至 0.01g，置于 250mL 锥形瓶中。加 40mL 水溶解试料，加入 2 滴溴酚蓝指示液（1g/L），滴加硝酸溶液（1+1）中和至溶液变黄后，滴加氢氧化钠溶液至试验溶液变蓝，再用硝酸溶液（1+7）调至溶液恰呈黄色，再过量 2~3 滴。加入 1mL 二苯偶氮碳酰肼指示液（5g/L），用硝酸汞标准溶液滴定至溶液由黄色变为与参比溶液相同的紫红色即为终点。

氯化物（以 NaCl 计）的质量分数可用式（6-26）计算：

$$w(\text{NaCl}) = \frac{2c(V - V_0)M(\text{NaCl}) \times 10^{-3}}{m(1 - w_0)} \quad (6-26)$$

式中 c ——硝酸汞标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V ——滴定中消耗硝酸汞标准溶液的体积，mL；

V_0 ——参比溶液制备中所消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积，mL；

m ——试料的质量，g；

w_0 ——烧失量的质量分数；

$M(\text{NaCl})$ ——氯化钠的摩尔质量，58.44 g/mol。

3. 讨论

① 配制硝酸汞标准溶液时，称取 10.85g 氧化汞，置于 250mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（1+1），加少量水溶解，必要时过滤，移入 1000mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀。

② 实际测定时应根据试样中 Cl^- 的含量来确定合适的硝酸汞标准溶液的浓度。一般当试样中 Cl^- 含量为 $0.01\sim 2\text{mg}$ 时, 硝酸汞标准溶液的浓度应为 $0.001\sim 0.02\text{mol/L}$; 当试样中 Cl^- 含量为 $2\sim 25\text{mg}$ 时, 硝酸汞标准溶液的浓度应为 $0.02\sim 0.03\text{mol/L}$; 当试样中 Cl^- 含量为 $25\sim 80\text{mg}$ 时, 硝酸汞标准溶液的浓度应为 $0.03\sim 0.1\text{mol/L}$ 。

③ 试样中 100g/L NaNO_3 、 100g/L KNO_3 、 70g/L NO_3^- 、 100g/L Pb^{2+} 、 30g/L Na^+ 、 40g/L K^+ 、 70g/L CO_3^{2-} (以 CO_2 计) 不干扰测定。

④ 常见干扰物质及消除方法见表 6-7。

表 6-7 常见干扰物质及消除方法

干扰物	不产生干扰的 限量/(mg/L)	原因	干扰消除方法
SO_3^{2-}	1	酸性溶液中, 与 Hg^{2+} 反应	在碱性介质中用过氧化氢将 SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-}
S^{2-}	1	与 Hg^{2+} 生成 HgS 沉淀	在碱性介质中用过氧化氢将 S^{2-} 氧化为 SO_4^{2-}
CrO_4^{2-}	1	在酸性介质中氧化二苯偶氮碳酰肼	加入适量硝酸钡可生成 BaCrO_4 沉淀, 建议采用电位滴定法
CN^-	1	与 Hg^{2+} 生成 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 沉淀	加入 2 倍于 CN^- 含量的甲醛, 放置
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$	1	与 Hg^{2+} 生成沉淀	加入 2~3 倍于试样量的硝酸锌, 过滤
SCN^-	1	与 Hg^{2+} 生成 $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ 沉淀	滴加适量 30% 过氧化氢溶液
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1	与 Hg^{2+} 生成络合物	加入 2 滴 2 mol/L 氢氧化钠溶液, 适量的 30% 过氧化氢溶液
Br^-	1	与 Hg^{2+} 反应	
I^-	1	与 Hg^{2+} 反应	
PO_4^{3-}	3.5	缓冲作用	控制 pH 值, 建议采用电位滴定法
Ag^+	0.5	生成 AgCl 沉淀	
NO_2^-	10		滴加 100 g/L 的氨基磺酸溶液
Cr^{3+}	200	影响溴酚蓝指示剂不能指示终点	滴加 1 mol/L 氢氧化钠溶液直到试液呈黄绿色, 再滴加 1 mol/L 硝酸溶液
Al^{3+}	1000	产生有吸附作用的沉淀	每升加入 5g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (在此条件下, 溶液有轻微浑浊, 仅引起轻微干扰)
Zn^{2+}	1000		
Mg^{2+}	1000		

(三) 铁含量的测定——邻二氮菲分光光度法

1. 方法原理

将试样溶解, 用盐酸羟胺还原溶液中的三价铁离子, 在 $\text{pH}=2\sim 9$ 的范围内, 二价铁离子与邻二氮菲反应生成红色配合物, 在 510nm 波长处测定吸光度。

2. 测定步骤

(1) 标准曲线的绘制 在 10 个 50mL 容量瓶中, 按表 6-8 中的要求分别加入铁标准溶液 ($10\mu\text{g/mL}$)。然后分别加入 25mL 水、 2.5mL 盐酸羟胺溶液 (10g/L)、 5.0mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 ($\text{pH}=4.5$)、 5.0mL 邻二氮菲溶液 (1g/L)。用水稀释至刻度, 摇匀。显色后在 510nm 处, 用 1cm 吸收池, 以试剂空白为参比, 测定溶液的吸光度。然后以吸光度 A 为纵坐标, 以铁的质量为横坐标绘制标准曲线, 或者求出线性回归方程。

表 6-8 铁标准系列溶液的配制

铁溶液的体积/ mL	0	2.50	5.00	7.50	10.00	12.50	15.00	17.50	20.00	22.50
铁的质量/ μg	0	25.0	50.0	75.0	100	125	150	175	200	225

(2) 试液的配制 称取 10g 试样, 精确至 0.01g , 置于烧杯中, 加少量水润湿, 滴加 35mL 盐酸溶液 (1+1), 煮沸 $3\sim 5\text{min}$, 冷却 (必要时过滤), 移入 250mL 容量瓶中, 加水

至刻度，摇匀。

用移液管移取 50 mL 试液，置于 100 mL 烧杯中；另取 7 mL 盐酸溶液 (1+1) 于另一烧杯中，用氨水 (2+3) 中和后，与试液一并用氨水 (1+9) 和盐酸溶液 (1+3) 调节 pH 值为 2 (用精密 pH 试纸检验)。分别移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

(3) 测定 移取一定量的试液于 50 mL 容量瓶中，加水至约 25 mL，加 2.5 mL 盐酸羟胺溶液 (10 g/L)、5.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH=4.5)、5.0 mL 邻二氮菲溶液 (1 g/L)，用水稀释至刻度，摇匀。选用 1 cm 吸收池，以水为参比，测定试验溶液和空白溶液的吸光度。用试液的吸光度减去空白溶液的吸光度，从工作曲线上查出相应的铁的质量。

(四) 硫酸盐含量的测定——硫酸钡质量法

1. 方法原理

溶解试样并分离不溶物，在稀盐酸介质中加入过量的氯化钡溶液使硫酸盐沉淀为硫酸钡，将得到的沉淀进行过滤、洗涤、灰化，在 $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$ 下灼烧至恒重后称量。计算出 SO_4^{2-} 的含量。

2. 测定步骤

称取约 20 g 试样，精确至 0.01 g，置于烧杯中，加 50 mL 水，搅拌，滴加 70 mL 盐酸 (1+1) 中和试样并使之酸化，用中速定量滤纸过滤并洗涤。滤液和洗涤液收集于烧杯中，控制溶液体积约为 250 mL。滴加 3 滴甲基橙指示液 (1 g/L)，用氨水中和后再加 6 mL 盐酸溶液 (1+1) 酸化，煮沸，在不断搅拌下滴加 25 mL 氯化钡溶液 (100 g/L) (约 90 s 加完)，在不断搅拌下继续煮沸 2 min。在沸水浴上放置 2 h，停止加热，静置 4 h，用慢速定量滤纸过滤，用热水洗涤沉淀，直到取 10 mL 滤液与 1 mL 的硝酸银溶液 (5 g/L) 混合，5 min 后仍保持透明为止。

将滤纸连同沉淀一起移入预先在 $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$ 下恒重的瓷坩埚中，灰化后移入高温炉中，在 $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$ 下灼烧至恒重。

硫酸盐含量以 SO_4^{2-} 的质量分数表示，可按下式计算：

$$w(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{m_1 \times \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)}}{m(1-w_0)} \quad (6-27)$$

式中 m_1 ——灼烧后硫酸钡的质量，g；

m ——试样的质量，g；

w_0 ——按烧失量测定方法测得的烧失量的质量分数；

$M(\text{SO}_4^{2-})$ ——硫酸根离子的摩尔质量，96.08 g/mol；

$M(\text{BaSO}_4)$ ——硫酸钡的摩尔质量，233.37 g/mol。

(五) 水不溶物含量的测定

1. 方法原理

水不溶物的测定方法是将试样溶于 $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的水中，将不溶物采用古氏坩埚抽滤，过滤、洗涤、干燥并称量。

2. 坩埚的铺制方法

(1) 酸洗石棉法 取适量酸洗石棉，浸泡于盐酸溶液 (1+3) 中，煮沸 20 min，用布氏漏斗过滤并洗涤至中性。再用无水碳酸钠溶液 (100 g/L) 浸泡并煮沸 20 min，后用布氏漏斗过滤并洗涤至中性 (用酚酞指示液检查)。然后用水调成糊状，备用。

将古氏坩埚置于抽滤瓶上，在筛板上下均匀地各铺一层酸洗石棉，边抽滤边用平头玻璃

棒压紧，每层厚约 3mm。用 (50±5)℃ 水洗涤至滤液中不含石棉毛。将坩埚移入干燥箱内，于 (110±5)℃ 下烘干后称量。重复洗涤、干燥至恒重。

(2) 滤纸法 将古氏坩埚置于抽滤瓶上，在筛板下铺一层石棉滤纸，在筛板上铺两层石棉滤纸，边抽滤边用平头玻璃棒压紧。用 (50±5)℃ 水洗涤滤纸。将坩埚移入干燥箱内，于 (110±5)℃ 下烘干后称量。重复洗涤、干燥至恒重。

3. 测定步骤

称取 20~40g 试样，精确至 0.01g，加入 200~400mL 约 40℃ 的水溶解，维持试液温度在 (50±5)℃。用已恒重的古氏坩埚过滤，以 (50±5)℃ 的水洗涤不溶物，直至在 20mL 洗涤液中加入 2 滴酚酞指示剂后所呈现的颜色与 20mL 水中加入 2 滴酚酞指示剂后所呈现的颜色一致为止，将古氏坩埚连同不溶物一并移入干燥箱中，在 (110±5)℃ 下干燥至恒重。

水不溶物含量的质量分数可按下式计算：

$$w = \frac{m_1}{m(1-w_0)} \quad (6-28)$$

式中 w_0 ——按烧失量测定方法测得的烧失量；

m_1 ——水不溶物的质量，g；

m ——试料的质量，g。

(六) 烧失量的测定

试料在 (250~270)℃ 下加热至恒重，加热时失去游离水和碳酸氢钠分解出的水和二氧化碳而使试样减轻，根据失去的质量计算烧失量。

测定时，称取约 2g 试样，精确至 0.002g，置于 (250~270)℃ 下恒重的称量瓶或瓷坩埚内，移入烘箱或高温炉中，在 (250~270)℃ 下加热至恒重。

烧失量按式 (6-29) 计算：

$$w_0 = \frac{m_1}{m} \quad (6-29)$$

式中 m_1 ——试料加热时失去的质量，g；

m ——试料的质量，g。

第四节 工业乙醇分析

乙醇俗称酒精，是易挥发易燃烧的无色液体。乙醇主要用于制造染料、涂料、医药、人造橡胶、洗涤剂等。以谷物、薯类、糖蜜为原料，经发酵、蒸馏而制成的含水工业酒精的质量标准见表 6-9。

表 6-9 工业酒精质量标准

项 目	优等品	一等品	合格品
乙醇(20℃)/%(体积分数)	≥ 96.0	95.5	95.0
硫酸试验/号	≤ 10	80	—
氧化实验/min	≥ 30	15	5
醛(以乙醛计)/(mg/L)	≤ 5	30	—
杂醇油(以异丁醇、异戊醇计)/(mg/L)	≤ 10	80	400
甲醇/(mg/L)	≤ 800	1200	2000
酸(以乙酸计)/(mg/L)	≤ 10	20	20
酯(以乙酸乙酯计)/(mg/L)	≤ 30	40	—
不挥发物/(mg/L)	≤ 20	25	25
色度/号	≤ 10	10	10

一、乙醇含量的测定

乙醇体积浓度，是指在 20℃ 时，乙醇水溶液中所含乙醇的体积与在同温度下该溶液总体积的百分比，以 % (体积分数) 表示。根据乙醇浓度与密度呈一定反比关系，利用酒精计进行测定。

选择 90%~100% (体积分数)，分度值为 0.1% (体积分数) 的酒精计。同时备有分度值为 0.20℃ 的温度计。

将试样注入洁净、干燥的量筒中，在室温下静置几分钟，放入洗净、擦干的酒精计，同时插入温度计，平衡 5 min，水平观测酒精计，读取酒精计与液体弯月面相切处的刻度示值，同时记录温度。根据测得的酒精计示值和温度，查表 6-10 校正成 20℃ 时的乙醇浓度 (酒精度)。所得结果精确至一位小数。

表 6-10 酒精计示值换算成 20℃ 时的乙醇浓度 (酒精度)

温度/℃	酒精计示值							
	91	92	93	94	95	96	97	98
	20℃ 时的乙醇浓度/ % (体积分数)							
5	94.5	95.4	96.3	97.1	98.0	98.9	99.7	—
6	94.3	95.2	96.1	97.0	97.8	98.7	99.5	—
7	94.1	95.0	95.9	96.8	97.6	98.5	99.4	—
8	93.9	94.8	95.7	96.6	97.5	98.3	99.2	—
9	93.6	94.5	95.5	96.4	97.3	98.2	99.0	99.9
10	93.4	94.3	95.2	96.2	97.1	98.0	98.9	99.7
11	93.2	94.1	95.0	96.0	96.9	97.8	98.7	99.6
12	92.9	93.9	94.8	95.7	96.7	97.6	98.5	99.4
13	92.7	93.6	94.6	95.5	96.5	97.4	98.3	99.2
14	92.5	93.4	94.4	95.3	96.3	97.2	98.1	99.1
15	92.2	93.2	94.2	95.1	96.1	97.0	98.0	98.9
16	92.0	93.0	93.9	94.9	95.9	96.8	97.8	98.7
17	91.7	92.7	93.7	94.7	95.6	96.6	97.6	98.6
18	91.5	92.5	93.5	94.4	95.4	96.4	97.4	98.4
19	91.2	92.2	93.2	94.2	95.2	96.2	97.2	98.2
20	91.0	92.0	93.0	94.0	95.0	96.0	97.0	98.0
21	90.7	91.8	92.8	93.8	94.8	95.8	96.8	97.8
22	90.5	91.5	92.5	93.5	94.6	95.6	96.6	97.6
23	90.2	91.3	92.3	93.3	94.3	95.4	96.4	97.4
24	90.0	91.0	92.0	93.1	94.1	95.1	96.2	97.2
25	89.7	90.7	91.8	92.8	93.9	94.9	96.0	97.0
26	89.4	90.5	91.5	92.6	93.6	94.7	95.8	96.8
27	89.2	90.2	91.3	92.3	93.4	94.5	95.5	96.6
28	88.9	90.0	91.0	92.1	93.1	94.2	95.3	96.4
29	88.6	89.7	90.8	91.8	92.9	94.0	95.1	96.2
30	88.4	89.4	90.5	91.6	92.7	93.8	94.8	96.0
31	88.1	89.1	90.2	91.4	92.5	93.6	94.6	95.8
32	87.9	88.9	90.0	91.1	92.2	93.4	94.4	95.6

二、硫酸试验

浓硫酸为强氧化剂，具有强烈的吸水性及氧化性，与分子结构稳定性较差的有机化合物混

合，在加热情况下，会使其氧化、分解、炭化、缩合，产生颜色。可与黑曾单位铂-钴色标溶液比较，确定试样硫酸试验的色度，判定是否合格。

1. 色标溶液的配制和检查

(1) 500号色标溶液 500黑曾单位铂-钴色度标准溶液，简称500号色标溶液。准确称取1.000g氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、1.2455g氯铂酸钾(K_2PtCl_6)，加入100mL浓盐酸和适量水溶解，用水稀释至1000mL，摇匀。然后用1cm比色皿，以水作参比进行分光光度测定，如溶液的吸光度在表6-11范围内，即得500号色标溶液。用棕色瓶贮于冰箱中，有效期为一年。若超过有效期，但溶液的吸光度仍在表6-11所列范围内，仍可继续使用。

表6-11 不同波长下的吸光度范围

波长/nm	430	455	480	510
吸光度	0.110~0.120	0.130~0.145	0.105~0.120	0.055~0.065

(2) n 号稀铂-钴色标系列溶液的配制 移取一定体积的500号色标溶液，用水稀释至100mL，即得所需的 n 号稀铂-钴色标溶。按此方法配成10号、15号、20号、30号、40号、50号、60号、70号、80号、100号铂-钴色标系列溶液。

注意：对于测定色度大于100号的试样，须按下面方法配制500号铂-钴色标溶液。

准确称取0.300g氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、1.500g氯铂酸钾(K_2PtCl_6)，加入100mL浓盐酸和适量水溶解，用水稀释至1000mL，摇匀。然后配成110号、130号、150号、200号、300号铂-钴色标系列溶液。

2. 分析步骤

吸取10.00 mL试样于70mL平底烧瓶中，在不断摇动下，用量筒或快速吸管均匀加入10mL硫酸(15s内)，充分混匀。立即将烧瓶置于沸水浴中计时，准确煮沸5min，取出，自然冷却。移入25mL比色管，与铂-钴色标系列溶液进行目视比色。

三、氧化试验

高锰酸钾为强氧化剂，在一定条件下试样中可以还原高锰酸钾的物质，与高锰酸钾反应使高锰酸钾颜色消退。当加入一定浓度和体积的高锰酸钾标准溶液时，在 $(15.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下反应，与标准比较，确定样品颜色达到色标时为其终点，所反应的时间即为氧化时间。氧化时间的长短，可衡量酒精中含还原性物质的多少。

1. 三氯化铁-氯化钴色标溶液的制备

(1) 三氯化铁溶液(0.0450g/mL)的配制和标定 称取4.7g三氯化铁，用盐酸溶液(1+40)溶解，并定容成100mL。用 G_4 砂芯漏斗过滤，收集滤液，贮于冰箱中备用。标定时，吸取三氯化铁滤液10.00mL于250mL碘量瓶中，加50mL水，3mL密度为1.19g/mL的盐酸及3g碘化钾，摇匀，置于暗处30min。然后加水50mL，用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定，近终点时，加1mL淀粉指示液(10g/L)，继续滴定至蓝色刚好消失为其终点。

根据计算的结果，用盐酸溶液(1+40)稀释至每毫升溶液中含三氯化铁0.0450g。

(2) 氯化钴溶液(0.0500g/mL)的配制 称取5.000g氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，精确至0.0002g，用盐酸溶液(1+40)溶解，并定容至100mL。

(3) 色标溶液 吸取0.50mL三氯化铁溶液(0.0450g/mL)和1.60mL氯化钴溶液(0.0500g/mL)于50mL比色管中，用盐酸溶液(1+4)稀释至刻度。

2. 分析步骤

用 50 mL 磨口比色管取试样 50.0 mL, 置于 $(15.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 水浴中平衡 10 min, 然后用快速吸管加 1.00 mL 高锰酸钾标准溶液 (0.005 mol/L), 立即加塞颠倒摇匀并计时, 重新快速置于水浴中, 与色标比较, 直至试样颜色与色标一致, 即为终点, 记录时间。

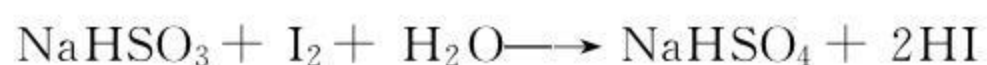
对于两次测定值之差, 若氧化时间在 30 min 以上 (含 30 min), 不得超过 1.5 min; 若氧化时间在 30 min 以下、10 min 以上 (含 10 min), 不得超过 1.0 min; 若氧化时间在 10 min 以下, 不得超过 0.5 min。

四、醛的测定

(一) 碘量法

1. 方法原理

试样中加入过量的亚硫酸氢钠, 亚硫酸氢钠与醛发生加成反应, 生成 α -羟基磺酸钠, 剩余的亚硫酸氢钠用碘氧化。加过量的 NaHCO_3 , 使加成物分解, 醛和亚硫酸氢钠重新游离出来, 再用碘标准溶液滴定分解释放出来的亚硫酸氢钠, 即可以计算出醛的含量。反应式如下:



2. 分析步骤

吸取试样 15.0 mL 于 250 mL 碘量瓶中, 加 15 mL 水、15 mL 亚硫酸氢钠溶液 (12 g/L)、7 mL 盐酸溶液 (0.1 mol/L), 摇匀, 于暗处放置 1 h。取出, 用 50 mL 水冲洗瓶塞, 以 0.1 mol/L 碘标准溶液滴定, 接近终点时, 加 0.5 mL 淀粉指示液, 改用 0.01 mol/L 碘标准溶液滴定至淡蓝色出现 (不计数)。然后加 20 mL 碳酸氢钠溶液 (1 mol/L), 微开瓶塞, 摇荡 0.5 min (呈无色), 用 0.01 mol/L 碘标准使用溶液继续滴定至蓝紫色为终点。

试样中醛 (以乙醛计) 的质量浓度用式 (6-30) 计算:

$$\rho(\text{CH}_3\text{CHO}) = \frac{c(V_1 - V_2)M}{V} \times 10^3 \quad (6-30)$$

式中 $\rho(\text{CH}_3\text{CHO})$ —— 试样中的醛含量 (以乙醛计), mg/L;

c —— 碘标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 —— 试样消耗碘标准溶液的体积, mL;

V_2 —— 空白消耗碘标准溶液的体积, mL;

V —— 试样的体积, mL;

M —— 乙醛的摩尔质量, g/mol。

(二) 碱性品红-亚硫酸分光光度法

1. 方法原理

醛和亚硫酸品红作用时, 发生加成反应, 经分子重排后, 失去亚硫酸, 生成具有醌形结构的紫红色物质, 其颜色的深浅与醛含量成正比。

2. 分析步骤

(1) 醛标准溶液 按乙醛: 乙醛氨 = 1: 1.386 的比值, 称取乙醛氨 0.1386 g 迅速溶于 10°C 左右的基准乙醇 (不含醛) 中, 并定容至 100 mL, 配制成 1 g/L 的醛标准溶液。移入棕色试剂瓶内, 贮存于冰箱中。

吸取醛标准溶液 (1 g/L) 0.30 mL、0.50 mL、0.80 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL, 分别置于已有部分基准乙醇的 100 mL 容量瓶中, 并用基准乙醇稀释至刻度。

即醛含量分别为 3mg/L、5mg/L、8mg/L、10mg/L、15mg/L、20mg/L、25mg/L、30mg/L。

(2) 测定 吸取与试样含量相近的限量指标的醛标准溶液及试样各 2.00mL，分别注入 25mL 比色管中，各加 5mL 水、2.00mL 碱性品红-亚硫酸显色剂，加塞摇匀，放置 20min（室温低于 20℃ 时，需放入 20℃ 水浴中显色）。用 2cm 比色皿于 555nm 波长处，以水为参比，分别测定其吸光度。

试样中的醛（以乙醛计）含量可用式（6-31）计算：

$$\rho(\text{CH}_3\text{CHO}) = \frac{A_1}{A} \times \rho \quad (6-31)$$

式中 $\rho(\text{CH}_3\text{CHO})$ ——试样中的醛含量（以乙醛计），mg/L；

A_1 ——试样的吸光度；

A ——醛标准溶液的吸光度；

ρ ——醛标准溶液中的醛含量，mg/L。

3. 方法讨论

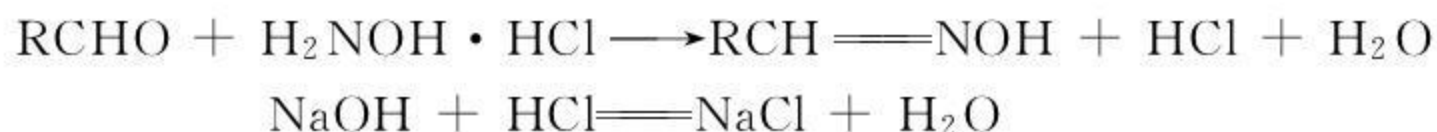
① 碱性品红-亚硫酸显色剂的配制：称取 0.075g 碱性品红溶于少量 80℃ 水中，冷却，加水稀释至 75mL，移入 1L 棕色细口瓶内，加 50mL 新配制的亚硫酸氢钠溶液（53.0g NaHSO_3 溶于 100mL 水中）、500mL 水和 7.5mL 密度为 1.84g/mL 的硫酸，摇匀，放置 10~12h，至溶液褪色并具有强烈的二氧化硫气味，置于冰箱中保存。

② 对于工业酒精，所得结果精确至整数，而食用酒精的测定结果精确至四位小数。

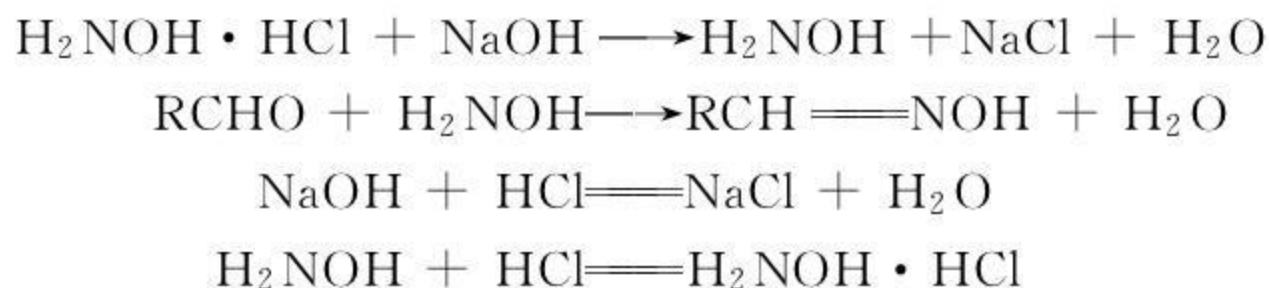
（三）羟胺肟化法

1. 方法原理

羟胺肟化法是测定醛和酮较普遍的方法，又分为直接滴定法和返滴定法。直接滴定法是使样品与盐酸羟胺进行缩合反应，用氢氧化钠标准溶液滴定生成的盐酸，从而计算出醛的量。反应式如下：



返滴定法是先加入过量的氢氧化钠标准溶液，氢氧化钠溶液与盐酸羟胺反应，生成游离的羟胺，试样中的醛与羟胺反应生成肟。反应完成后用盐酸标准溶液滴定剩余的氢氧化钠溶液，并使未反应的羟胺生成盐酸羟胺。反应方程式如下：



终点指示可使用溴酚蓝作指示剂，但最好是采用电位法指示终点。

2. 测定步骤

移取 25.00 mL 盐酸羟胺溶液（ $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$ ，0.1mol/L）与 25.00mL 氢氧化钠标准溶液（0.1mol/L）于 250mL 锥形瓶中，加入 5.00mL 试样，混匀，室温静置 30min。

加 2 滴溴酚蓝指示剂，用 HCl 标准溶液滴定。当滴定至溶液由深蓝色变为浅蓝色后，每滴定 0.5mL 记录一次 pH 值；当滴定至溶液由浅蓝色变为黄绿色后，每滴定 0.2mL 记录一次 pH 值；当滴定至溶液变为黄色后，再按每滴定 0.2mL 记录一次 pH 值，记录 5 次后停止滴定。同时进行空白试验。

注意：若不采用电位法指示终点，滴定至溶液由蓝色变为黄色即为终点。

3. 实验记录和结果计算

按下表记录盐酸体积及相应的 pH 值, 然后以 V_{HCl} 为横坐标, 以 $\Delta\text{pH}/\Delta V$ 为纵坐标绘制曲线, 曲线峰尖所对应的盐酸体积即为终点的体积。

V_{HCl}/mL	$\Delta V/\text{mL}$	pH	ΔpH	$\Delta\text{pH}/\Delta V$

试样中醛的含量 (以乙醛计) 可用式 (6-32) 计算:

$$\rho(\text{CH}_3\text{CHO}) = \frac{c(V_0 - V_1)M}{V} \times 10^3 \quad (6-32)$$

式中 $\rho(\text{CH}_3\text{CHO})$ —— 样品中醛的含量 (以乙醛计), mg/L;

V_0 —— 空白消耗盐酸标准溶液的体积, mL;

V_1 —— 试样消耗盐酸标准溶液的体积, mL;

c —— 盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

M —— 乙醛的摩尔质量, g/mol;

V —— 试样的体积, mL。

五、杂醇油的测定

(一) 毛细管气相色谱法

1. 方法原理

试样被气化后, 随同载气同时进入色谱柱, 利用被测定的各组分与固定相之间进行的气液两相间的溶解、解析等物化性质的差异, 在柱内形成组分迁移速度的差异而得到分离。分离后的组分先后流出色谱柱, 进入检测器, 根据色谱图上各组分的保留值与标样对照定性; 利用峰面积, 以内标法定量。

2. 仪器操作条件

采用氢火焰离子化检测器, 配有毛细管色谱柱的气相色谱仪。

① PEG 20M 交联石英毛细管柱, 用前应在 200°C 下充分老化。柱内径 0.25mm , 柱长 $25\sim 30\text{m}$ 。

② 采用高纯氮载气, 流速为 $0.5\sim 1.0\text{ mL/min}$, 分流比为 $20:1\sim 100:1$, 尾吹气约 30mL/min 。

③ 氢气流速 30 mL/min ; 空气流速 300 mL/min 。

④ 柱温的设定 随仪器而异, 以选择仪器最佳灵敏度的流速为准, 起始柱温为 70°C , 保持 3min , 然后以 5°C/min 程序升温至 100°C , 直至异戊醇峰流出, 以使甲醇、乙醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇和异戊醇获得完全分离为准。为使异戊醇的检出达到足够灵敏度, 应设法使其保留时间不超过 10min 。

⑤ 检测器和进样口温度均为 200°C 。

⑥ 进样量与分流比的确定 应以使甲醇、正丙醇、异丁醇、异戊醇等组分在含量 1mg/L 时, 仍能获得供测定的色谱峰为准。

3. 分析步骤

(1) 校正因子 f 值的测定 吸取 1 g/L 的正丙醇、异丁醇、异戊醇标准溶液各 0.20mL 及 1g/L 甲醇标准溶液 1.00mL 于 10mL 容量瓶中, 准确加入 1g/L 的正丁醇内标溶液 0.20mL, 然后用基准乙醇稀释至刻度, 混匀后进样 $1\mu\text{L}$, 色谱峰流出顺序依次为甲醇、乙醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇 (内标)、异戊醇。记录各组分峰的保留时间, 并根据峰面积和添加的内标量, 计算出各组分的相对质量校正因子 f 值。

(2) 试样的测定 取少量待测试样于 10mL 容量瓶中, 准确加入 1g/L 的正丁醇内标溶液 0.20mL, 然后用待测试样稀释至刻度, 混匀后, 进样 $1\mu\text{L}$ 。

根据组分峰与内标峰的保留时间定性, 根据峰面积之比计算出各组分的含量。

4. 结果计算

组分的相对质量校正因子 f 值可用式 (6-33) 计算:

$$f = \frac{A_1}{A_2} \times \frac{m_1}{m_2} \quad (6-33)$$

试样中组分的含量用式 (6-34) 计算:

$$\rho = f \times \frac{A_3}{A_4} \times 0.020 \times 10^3 \quad (6-34)$$

式中 f ——组分的相对校正因子;

ρ ——试样中组分的含量, mg/L;

A_1 ——作 f 值测定时内标的峰面积;

A_2 ——作 f 值测定时各组分的峰面积;

m_1 ——作 f 值测定时各组分的量, g/L;

m_2 ——作 f 值测定时内标的量, g/L;

A_3 ——试样中各组分相应的峰的面积;

A_4 ——添加于试样中的内标峰的面积;

0.020——试样中添加内标的质量, g/L。

试样中杂醇油的含量以异丁醇与异戊醇之和表示。

(二) 对二甲氨基苯甲醛分光光度法

1. 方法原理

除正丙醇外的高级醇, 在浓硫酸作用下, 都会脱水, 生成不饱和烃 (如异丁醇变成丁烯, 异戊醇变成戊烯)。而不饱和烃与对二甲氨基苯甲醛反应生成橙红色化合物, 与标准系列比较定量。

2. 分析步骤

(1) 杂醇油标准溶液的配制 吸取密度为 0.8020 g/mL 的异丁醇 1.25mL 及密度为 0.8092g/mL 的异戊醇 1.24mL, 分别置于已有部分基准乙醇 (无杂醇油酒精) 的 100mL 容量瓶中, 以基准乙醇稀释至刻度。再分别以基准乙醇稀释 10 倍, 即得 1g/L 异丁醇溶液及 1g/L 异戊醇溶液。

分别按异丁醇溶液 (1g/L) : 异戊醇溶液 (1g/L) = 1 : 4 的比例混合, 即得 1 号杂醇油标准溶液 (1g/L); 按 3 : 1 比例混合即得 2 号杂醇油标准溶液 (1g/L)。

取 1 号 1g/L 杂醇油标准溶液 0.20mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL 及 2 号标准溶液 2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL、20.00mL、30.00mL、40.00mL, 分别注入 100mL 容量瓶中, 以基准乙醇稀释至刻度。杂醇油含量分别为 2mg/L、5mg/L、10mg/L、15mg/L、

20mg/L及 20mg/L、40mg/L、60mg/L、80mg/L、100mg/L、200mg/L、300mg/L、400mg/L。

注意：1号杂醇油标准溶液适用于食用酒精和工业酒精的（优等品），2号适用于食用酒精的普通级和工业酒精的一等品及合格品。

(2) 工作曲线的绘制 根据样品中杂醇油的含量，吸取相近的4个以上不同浓度的杂醇油标准使用溶液各0.50mL，分别注入25mL比色管中，外用冰水浴冷却，沿管壁加10mL对二甲氨基苯甲醛显色剂，加塞后充分摇匀，同时置于沸水浴中，20min后，取出，立即用水冷却。立即用0.5cm或1cm比色皿，在波长425nm处，以水为参比，测定其吸光度。以标准溶液中杂醇油含量为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线，求出线性回归方程。

(3) 试样的测定 吸取试样0.50mL，按工作曲线绘制同样的操作测定吸光度。根据试样的吸光度在工作曲线上查出试样中的杂醇油含量，或用回归方程直接计算。

六、甲醇的测定——变色酸比色法

测定甲醇的方法有气相色谱法、变色酸比色法和品红-亚硫酸比色法，这里只介绍变色酸比色法。

1. 方法原理

甲醇在磷酸溶液中，被高锰酸钾氧化成甲醛，用偏重亚硫酸钠除去过量的KMnO₄，甲醛与变色酸在浓硫酸存在下，先缩合，然后被氧化，生成对醌结构的蓝紫色化合物。与标准系列比较定量。

2. 分析步骤

① 甲醇标准溶液 吸取1.26mL密度为0.7913g/mL的甲醇，置于已有部分基准乙醇（无甲醇酒精）的100mL容量瓶中，并以基准乙醇稀释至刻度，配制成10g/L的甲醇标准溶液。

吸取10g/L甲醇标准溶液0mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL、15.00mL、20.00mL及25.00mL，分别注入100mL容量瓶中，并以基准乙醇稀释至刻度。则甲醇含量分别为0mg/L、100mg/L、200mg/L、400mg/L、600mg/L、800mg/L、1000mg/L、1500mg/L及2500mg/L。

② 工作曲线的绘制 吸取甲醇标准溶液和试剂空白各5.00mL，分别注入100mL容量瓶中，加水稀释至刻度。根据样品中甲醇的含量，吸取相近的4个以上不同浓度的甲醇标准液各2.00mL，分别注入25mL比色管中，各加1mL高锰酸钾（30g/L）-磷酸（150mL/L）溶液，放置15min。加0.6mL偏重亚硫酸钠（Na₂S₂O₅）溶液（100g/L），使其脱色。在外加冰水冷却情况下，沿管壁加10mL变色酸（C₁₀H₆O₆S₂Na₂）显色剂，加塞摇匀，置于（70±1）℃水浴中，20min后取出，用水冷却10min。立即用1cm比色皿，在波长570nm处，以试剂空白为参比，测定其吸光度。

以标准液中甲醇含量为横坐标，相应的吸光度值为纵坐标，绘制工作曲线，或求出线性回归方程。

③ 试样的测定 取试样5.00mL，注入100mL容量瓶中，加水稀释至刻线。吸取试样和试剂空白各2.00mL按工作曲线绘制的相同操作测定吸光度。然后从标准曲线上查出甲醇的含量，也可以通过线性回归方程计算出来。

也可以吸取与试样含量相近的限量指标的甲醇标准液及试样各2.00mL，按工作曲线绘制的相同操作测定吸光度。然后按式（6-35）计算甲醇的含量。

$$\rho(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{A_1}{A} \times \rho \quad (6-35)$$

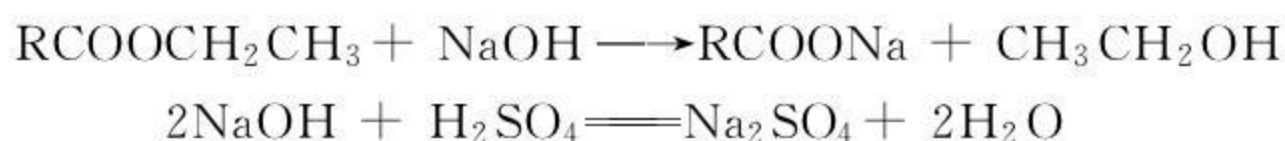
式中 $\rho(\text{CH}_3\text{OH})$ ——试样中的甲醇含量, mg/L;
 A_1 ——试样的吸光度;
 A ——甲醇标准溶液的吸光度;
 ρ ——甲醇标准溶液中的甲醇含量, mg/L。

七、酯的测定

(一) 皂化法

1. 方法原理

酯的碱性水解反应称为皂化。试样用碱中和游离酸后, 加过量的氢氧化钠标准溶液加热回流, 使酯皂化, 剩余的碱用标准酸中和, 以酚酞作指示液用氢氧化钠标准溶液回滴过量的酸。反应式如下:



2. 分析步骤

取试样 100.0mL 于磨口锥形烧瓶中加 100mL 水, 安上冷凝管, 于沸水浴上加热回流 10min。在冷凝管上顶部装上钠石灰管, 用水冷却, 取下锥形烧瓶, 加 5 滴酚酞指示液, 用 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液小心滴定至微红色 (切勿过量), 并保持 15s 内不消退。

准确加入 10.00mL 氢氧化钠标准溶液 (0.1mol/L), 放几粒沸石, 安上冷凝管, 于沸水浴上加热回流 1h。在冷凝管顶部装上钠石灰管, 用水冷却锥形烧瓶, 取下钠石灰管, 用两份 10mL 水洗涤冷凝管内壁, 合并洗液于锥形烧瓶中。

准确加入 10.00mL 硫酸标准溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1\text{mol/L}$]。然后, 用 0.05mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至微红色并保持 15s 内不消退为终点。同时用 100mL 水做空白试验。

试样中的酯 (以乙酸乙酯计) 含量可用式 (6-36) 计算:

$$\rho(\text{乙酸乙酯}) = \frac{c(V_1 - V_2)M \times 10^3}{V} \quad (6-36)$$

式中 $\rho(\text{乙酸乙酯})$ ——试样中的酯含量 (以乙酸乙酯计), mg/L;

V_1 ——滴定试样时消耗 0.05mol/L 氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定空白时消耗 0.05 mol/L 氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

c ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

M ——乙酸乙酯的摩尔质量, g/mol;

V ——取样量, mL。

(二) 分光光度法

1. 方法原理

在碱性溶液条件下, 试样中的酯与羟胺生成异羟肟酸盐, 酸化后, 与铁离子形成黄色的配合物, 与标准比较定量。

2. 分析步骤

(1) 酯标准溶液 吸取 1.11mL 乙酸乙酯 (密度为 0.9002g/mL), 置于已有部分 95.0% 基准乙醇 (无酯酒精) 的 1000mL 容量瓶中, 并以基准乙醇稀释至刻度, 配制成 1g/L 的酯标准溶液。

吸取 1g/L 酯标准溶液 1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL, 分别注入 100mL 容量瓶

中，并以基准乙醇稀释至刻度，则酯含量分别为 10mg/L、20mg/L、30mg/L、40mg/L。

(2) 测定 吸取与试样含量相近的酯标准溶液及试样各 2.00mL，分别注入 25mL 比色管中，各加 4.00mL 反应液，摇匀，放置 2min。加 2.00mL 盐酸溶液 (4mol/L)、2.00mL 三氯化铁显色剂 (100g/L)，摇匀。在 520nm 处，以水作参比溶液，测定其吸光度。

$$\rho(\text{乙酸乙酯}) = \frac{A_1}{A} \times \rho \quad (6-37)$$

式中 ρ (乙酸乙酯) —— 试样中的酯含量 (以乙酸乙酯计), mg/L;

A_1 —— 试样的吸光度;

A —— 酯标准溶液的吸光度;

ρ —— 酯标准溶液中的酯含量, mg/L。

3. 方法讨论

① 反应液的制备方法是将氢氧化钠溶液 (3.5mol/L) 与盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 溶液 (2mol/L) 等体积混合，必须当天混合当天使用。

② 三氯化铁显色剂的配制方法是称取 50g 三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于约 400mL 水中，加 12.5mL 盐酸溶液 (4mol/L)，用水稀释至 500mL。

习 题

1. 某试样仅含有 NaOH 和 Na_2CO_3 ，称量 0.3515g 试样需要 35.00mL 浓度为 0.1982mol/L 的 HCl 标准溶液滴定到酚酞变色。试计算试样中 NaOH 和 Na_2CO_3 的质量分数。

2. 称取可溶性氯化物样品 0.2266g，加入 30.00mL 浓度为 0.1120mol/L 的 AgNO_3 标准溶液，过量的 AgNO_3 用 0.1185mol/L NH_4SCN 标准溶液滴定，消耗 6.50mL。试计算试样中氯的质量分数。

3. 用亚硫酸钠法测定工业甲醛含量，甲醛的浓度是 37%，密度为 1.1g/mL。若用 0.5mol/L 盐酸溶液滴定，消耗盐酸体积在 25~30mL，试计算应取试样的体积范围是多少？

4. 移取工业乙醇试样 100mL，以酚酞为指示剂，用 0.100mol/L NaOH 标准溶液滴定，消耗 0.20mL。然后加入 10mL 0.100mol/L NaOH 溶液回流水解后，用 0.0500mol/L HCl 标准溶液回滴，消耗体积为 10.74mL，空白试验消耗盐酸标准溶液 18.60mL。试计算试样中游离酸的含量及酯的含量。

5. 以 DNP 为固定液分析苯、甲苯、乙苯和二甲苯混合物中各组分的含量，在同一色谱条件下得色谱图，各组分的峰高和峰高因子见下表，试计算试样中各组分的的质量分数。

组 分	苯	甲苯	乙苯	二甲苯
峰高/mm	103.8	119.0	66.8	44.0
峰高校正因子	1.00	1.99	4.16	5.21

6. 下表中列出了某些工业产品的分析项目，根据所学的知识，提出合适的分析方法。

工业产品	测定项目	分析方法
工业碳酸氢铵	总碱度	
	氯化物含量	
	灰分含量	
	铁含量	
	砷含量	
工业三聚磷酸钠	pH 值	
	颗粒度	
	总五氧化二磷含量	
工业盐酸	HCl 含量	
	铁含量	
	硫酸盐含量	

第七章 肥料分析

肥料按其来源、存在状态、营养元素的性质等多种分类方法。按照来源可分为自然肥料与化学肥料；根据存在状态可分为固体肥料与液体肥料；从组成上可分为无机肥料与有机肥料；从性质上可分为酸性肥料、碱性肥料与中性肥料；根据所含有效元素可分为氮肥、磷肥、钾肥；从所含营养元素的数量上可分为单元肥料与复合肥料；从发挥肥效速度方面可分为速效肥与缓效肥。另外，近年还迅速开发出部分新型肥料，如含氨基酸叶面肥 (fliar fertilizer with amino acid)、微量元素叶面肥 (foliar microelement fertilizer)。微生物肥料又分为根瘤菌肥料、固氮菌肥料、磷细菌肥料、硅酸盐细菌肥料、复合微生物肥料等。本章根据肥料所含有效元素分类法，介绍氮肥、磷肥和复混肥的分析项目和分析方法。

第一节 氮肥分析

化学氮肥主要是指工业生产的含氮肥料，主要有铵盐（如硫酸铵、硝酸铵、氯化铵、碳酸氢铵等）、硝酸盐（如硝酸钠、硝酸钙等）、尿素、氨水等。其中尿素是目前使用最广泛的一种化学氮肥。

肥料中的氮通常以氨态 (NH_4^+ 或 NH_3)、硝酸态 (NO_3^-)、有机态 ($-\text{CONH}_2$) 形式存在，因为三种状态的性质不同，所以分析方法也不同。

一、氮含量的测定

(一) 氨态氮的测定

1. 甲醛法

化学氮肥中的 NH_4^+ 在水中显酸性，由于其酸性太弱 ($K_a = 5.6 \times 10^{-10}$)，因此不能直接用氢氧化钠溶液滴定。实验室中广泛采用甲醛法，反应式如下：

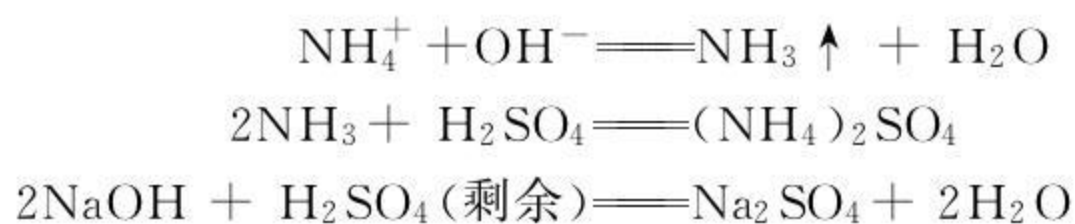


反应生成的 H^+ 和 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$ ($K_a = 7.1 \times 10^{-6}$) 可以用氢氧化钠溶液直接滴定。化学计量点时产物 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 的水溶液显碱性，可以选择酚酞为指示剂，根据氢氧化钠标准溶液消耗的量，求出氨态氮的含量。

此方法适用于硫酸铵、氯化铵等氮肥中氮含量的测定。

2. 蒸馏后滴定法

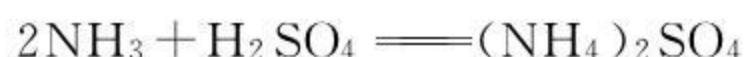
从碱性溶液中蒸馏出氨，用过量硫酸标准溶液吸收，以甲基红或甲基红-亚甲基蓝乙醇溶液为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定剩余的硫酸。根据氢氧化钠标准溶液和硫酸标准溶液的用量，求出氨态氮的含量。



此方法适用于硫酸铵、氯化铵等氮肥中氮含量的测定。

3. 酸量法

试液与过量的硫酸标准溶液作用，以甲基红或甲基红-亚甲基蓝乙醇溶液为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定剩余的硫酸，根据氢氧化钠标准溶液和硫酸标准溶液的用量，求出氨态氮的含量，反应如下：

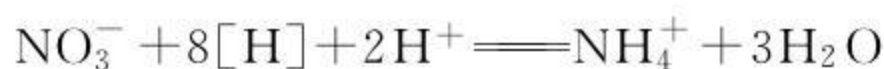


此方法适用于碳酸氢铵、氨水中氮的测定。

(二) 硝态氮的测定

1. 铁粉还原法

在酸性溶液中铁粉置换出的新生态氢使硝态氮还原为氨态氮，然后加入适量的水和过量的氢氧化钠，用蒸馏法测定。同时对试剂（特别是铁粉）做空白试验。



此方法适用于含硝酸盐的肥料，但是对含有受热分解出游离氨的尿素不适用。当有铵盐、亚硝酸盐存在时，必须扣除它们的含量（铵盐可按氨态氮测定方法求出含量；亚硝酸盐可用磺胺-萘乙二胺光度法测定其含量）。

2. 德瓦达合金还原法

在碱性溶液中德瓦达合金（铜：锌：铝=50：5：45）释出新生态的氢，使硝态氮还原为氨态氮。然后用蒸馏法测定，求出硝态氮的含量。反应如下：

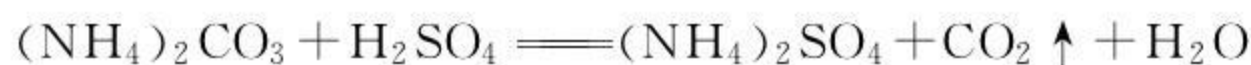
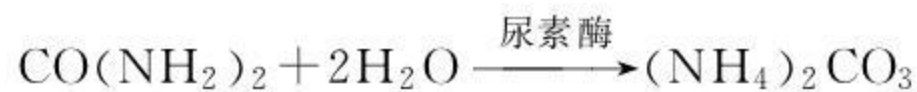


此方法适用于含硝酸盐的肥料，但对含有受热易分解出游离氨的尿素不适用。肥料中有铵盐、亚硝酸盐时，必须扣除它们的含量。

(三) 有机氮的测定

1. 尿素酶法

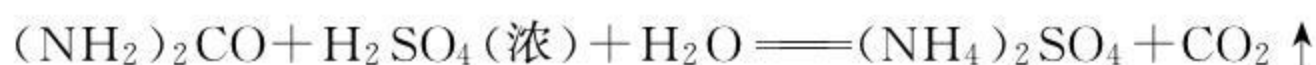
在一定酸度溶液中，用尿素酶（urease）将尿素态氮转化为氨态氮，再用酸量法测定。反应如下：

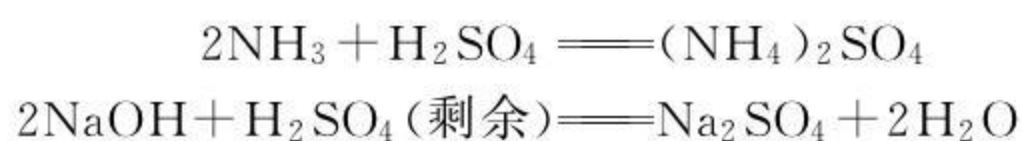


此方法适用于尿素中氮的测定。

2. 蒸馏后滴定法

在硫酸铜存在下，在浓硫酸中加热使试样中酰胺态氮转化为氨态氮，蒸馏并吸收在过量的硫酸标准溶液中，以甲基红或甲基红-亚甲基蓝为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定。





该法适用于尿素中总氮含量的测定。

3. 硫代硫酸钠还原-蒸馏后滴定法

该法先将硝态氮以水杨酸固定，再用硫代硫酸钠还原成氨基化合物。然后，在硝酸铜等催化剂存在下，用浓硫酸进行消化，使有机物分解，其中氮转化为硫酸铵。消化得到含有硫酸铵的酸性溶液，稀释后加过量碱蒸馏出氨，用硼酸溶液吸收，以硫酸标准溶液滴定，或用过量硫酸标准溶液吸收，以氢氧化钠标准溶液进行返滴定。

该法适用于含硝态氮和氨态氮中总氮含量的测定。

二、尿素的质量分析

尿素 (urea) 外观为白色圆状颗粒，易溶于水，水溶液呈中性。尿素是碳酸的酰二胺，由于氮原子为酰胺状态，因此不能被植物直接吸收，必须经过土壤中微生物分解，使它转化为氨态氮或硝态氮后，才能被植物吸收。国家标准 (GB 2440—2001) 中规定了工业用尿素和农用尿素的质量要求 (见表 7-1)。从表 7-1 可知，农用尿素通常要测定的项目主要有总氮含量、缩二脲、水分、亚甲基二脲和粒度。

表 7-1 农用尿素的质量要求

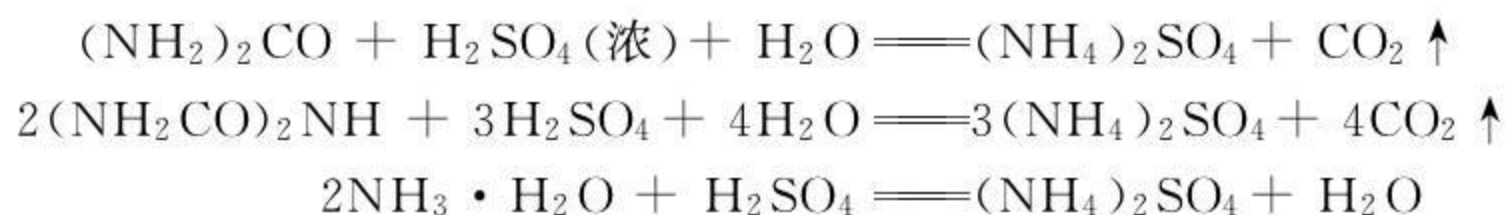
项 目		优等品	一等品	合格品
总氮(N)(以干基计)/%	≥	46.4	46.2	46.0
缩二脲/%	≤	0.9	1.0	1.5
水(H ₂ O)分/%	≤	0.4	0.5	1.0
铁(以 Fe 计)/%	≤	—	—	—
碱度(以 NH ₃ 计)/%	≤	—	—	—
硫酸盐(以 SO ₄ ²⁻ 计)/%	≤	—	—	—
水不溶物/%	≤	—	—	—
亚甲基二脲(以 HCHO 计)/%	≤	0.6	0.6	0.6
粒度	<i>d</i> 0.85~2.80 mm	93	90	90
	<i>d</i> 1.18~3.35 mm			
	<i>d</i> 2.00~4.75 mm			
	<i>d</i> 4.00~8.00 mm			

注：若尿素生产工艺中不加甲醛，可不测亚甲基二脲。

(一) 尿素中总氮含量的测定——蒸馏后滴定法

1. 方法原理

在催化剂硫酸铜存在下，尿素与过量的浓硫酸共同加热，使尿素中的酰胺态氮、缩二脲、游离氨等转化为硫酸铵，然后用蒸馏法或甲醛法测定总氮含量，反应式如下：



2. 氨蒸馏装置

氨蒸馏装置如图 7-1 所示。圆底烧瓶容积为 1L；单球防溅球管容积约 50mL；接受器是容积为 500mL 的锥形瓶，瓶侧连接双连球；直形冷凝管的有效长度约 400mm。

3. 测定步骤

(1) 溶液制备 称量约 5g 试样，精确到 0.001g，移入 500mL 锥形瓶中。加入 25mL

水、50mL 硫酸、0.5 g 硫酸铜，插上梨形玻璃漏斗，在通风橱内缓慢加热，使二氧化碳逸尽，然后逐步提高加热温度，直至冒白烟，再继续加热 20 min，取下，待冷却后，小心加入 300mL 水，冷却。把锥形瓶中的溶液，定量地移入 500mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

(2) 蒸馏 从容量瓶中移取 50.0mL 溶液于蒸馏烧瓶中，加入约 300mL 水，加几滴混合指示液和少许沸石。移取 40.0mL 硫酸标准溶液于接受器中，加水，使接受器的双连球瓶颈浸没在溶液中，加 4~5 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液。

连接好蒸馏装置，并保证仪器所有连接部分密封。通过滴液漏斗往蒸馏烧瓶中加入足够量的氢氧化钠溶液 (450g/L)，以中和溶液并过量 25mL (注意：滴液漏斗上至少存留几毫升溶液)。

加热蒸馏，直到接受器中的收集量达到 250~300mL 时停止加热，拆下防溅球管，用水洗涤冷凝管，洗涤液收集在接受器中。

(3) 滴定 将接受器中的溶液混匀，加 4~5 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液，用氢氧化钠标准溶液反滴定过量的酸，直至指示液呈灰绿色为终点。同时进行空白试验。

试样中总氮含量以氮的质量分数表示，按式 (7-1) 计算：

$$w(N) = \frac{c(V_2 - V_1)M \times 10^{-3}}{m \times \frac{50}{500} \times [1 - w(\text{H}_2\text{O})]} \quad (7-1)$$

式中 V_1 ——测定时，消耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

V_2 ——空白试验时，消耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

c ——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

$w(\text{H}_2\text{O})$ ——尿素试样中水分的质量分数；

M ——氮的摩尔质量，14.01g/mol；

m ——试样的质量，g。

(二) 尿素中缩二脲的测定——分光光度法

缩二脲 (biuret) 是尿素受热至 150~160℃ 时分解的产物，两个尿素分子脱去一个氨分子后生成缩二脲。反应式如下：



在尿素的生产过程中，加热浓缩尿素溶液时，不可避免会生成少量缩二脲。由于缩二脲会抑制幼小作物的正常发育，特别对柑橘的生长不利。因此，缩二脲是尿素化肥中的有害杂质，在生产中应控制缩二脲的含量。

1. 方法原理

在酒石酸钾钠存在的碱性溶液中，缩二脲与硫酸铜作用生成紫红色的配合物，反应式如下：



溶液颜色的深浅与缩二脲的浓度成正比，在 550nm 波长处测定吸光度，从而求出缩二脲的含量。

2. 测定步骤

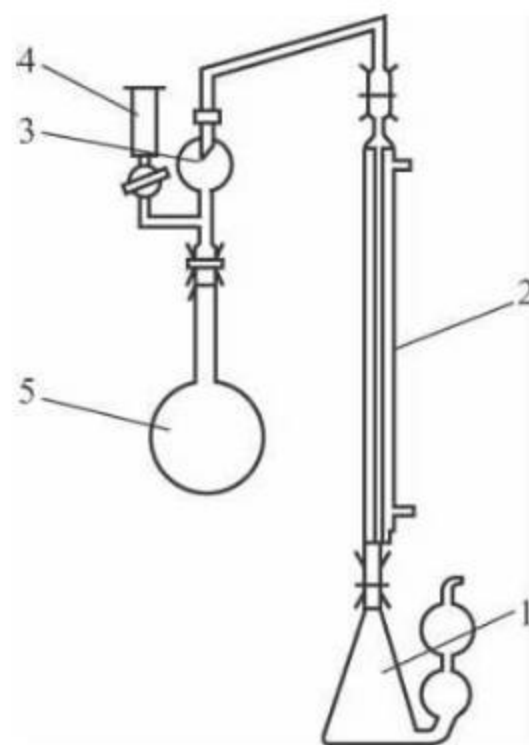


图 7-1 氨蒸馏装置

1—带双连球锥形瓶；2—冷凝管；
3—防溅球管；4—滴液漏斗；
5—蒸馏瓶

(1) 标准曲线的绘制 配制浓度为 2.00 g/L 的缩二脲标准溶液, 然后在 8 个 100mL 容量瓶中按表 7-2 所列分别配制缩二脲标准系列溶液。

表 7-2 缩二脲标准系列溶液的配制

缩二脲溶液体积/mL	0.00	2.50	5.00	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
缩二脲质量/mg	0.00	5.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0

每个容量瓶用水稀释至 50mL, 然后依次加入 20.0mL 酒石酸钾钠碱性溶液 (50 g/L)、20.0mL 硫酸铜溶液 (15g/L), 稀释至刻度, 摇匀。把容量瓶浸入 30℃ 的水浴中约 20 min, 不时摇动。在 30 min 内, 以缩二脲为零, 的溶液作参比液, 在 550 nm 波长处分别测定标准系列溶液的吸光度。然后以 A 为纵坐标, 以缩二脲的质量为横坐标, 绘制工作曲线, 或求出线性回归方程。

(2) 样品称量 根据尿素中缩二脲的不同含量, 按表 7-3 所列确定称样量后称样, 准确至 0.002g。

表 7-3 不同缩二脲含量应称取试样的质量

缩二脲(w)/%	$w \leq 0.3$	$0.3 < w \leq 0.4$	$0.4 < w \leq 1.0$	$w > 1.0$
称取试样量/g	10	7	5	3

(3) 光度测定 将称取的试样溶解, 转移至 100mL 容量瓶中, 放置至室温, 依次加入 20.0mL 酒石酸钾钠碱性溶液 (50g/L)、20.0mL 硫酸铜溶液 (5g/L), 稀释至刻度, 摇匀, 把容量瓶浸入 (30±5)℃ 的水浴中约 20 min, 不时摇动。按照绘制标准曲线的操作测定溶液的吸光度。同时做空白试验。

用式 (7-2) 计算样品中缩二脲的含量:

$$w = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-3}}{m} \quad (7-2)$$

式中 w ——样品中缩二脲的质量分数;

m_1 ——试样中测得缩二脲的质量, mg;

m_2 ——空白试验测得缩二脲的质量, mg;

m ——尿素的质量, g。

3. 讨论

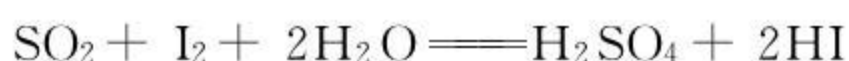
① 酒石酸钾钠的作用, 是与过量的铜离子以及试样中的铁离子等生成配合物, 以防止它们水解生成氢氧化物沉淀。如果试样中有较多的游离氨或铵盐存在, 在测定条件下会生成深蓝色的铜氨配合物, 使测定结果偏高。

② 如果试液有色或浑浊有色, 另于两个 100mL 容量瓶中, 各加入 20.0mL 酒石酸钾钠碱性溶液, 其中一个加入与显色时相同体积的试液, 将溶液用水稀释至刻度, 摇匀。以不含试液的溶液作为参比溶液, 用测定时的同样条件测定另一份溶液的吸光度, 在计算时进行扣除。如果试液只是浑浊, 则加入 3mL 盐酸溶液 (1mol/L) 剧烈摇动, 用中速滤纸过滤, 用少量水洗涤, 将滤液和洗涤液定量收集于容量瓶中, 然后按试液的制备进行操作。

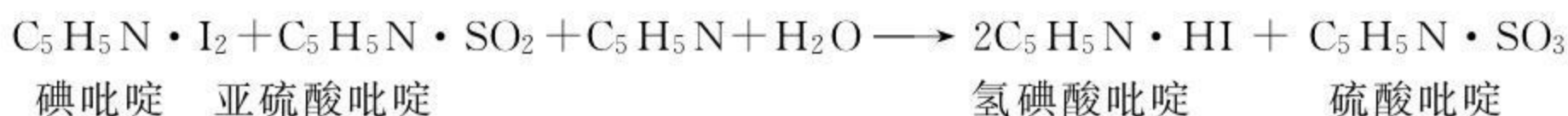
(三) 水分的测定——卡尔·费休法

1. 方法原理

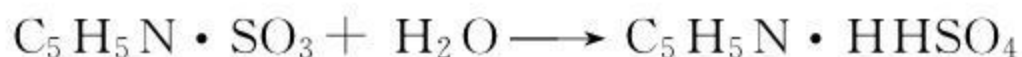
卡尔·费休法测定水分的原理是基于水存在时碘与二氧化硫能发生氧化还原反应。



此反应具有可逆性，当硫酸浓度达到 0.05% 以上时，即发生逆反应。要使反应顺利进行，需要加入适量的碱性物质，一般加入吡啶作溶剂可以满足要求。



由于生成的硫酸吡啶很不稳定，与水发生副反应而干扰测定。



若有甲醇存在，硫酸吡啶可以生成稳定的甲基硫酸氢吡啶。



由此可见，滴定操作的标准溶液是含有 I_2 、 SO_2 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 及 CH_3OH 的混合溶液，此溶液称为卡尔·费休试剂 (Karl-Fisher reagent)。



用卡尔·费休试剂滴定试样中的水，以“永停”电位法确定终点。

2. 试剂与仪器

(1) 卡尔·费休试剂 称取 85g 碘于干燥的 1L 具塞的棕色玻璃试剂瓶中，加入 670mL 无水甲醇，盖上瓶塞，摇动至碘全部溶解后，加入 270mL 吡啶混匀，然后置于冰水浴中冷却，通入干燥的二氧化硫气体 60~70 min，通气完毕后塞上瓶塞，放置暗处至少 24h 后使用。

(2) 测定装置 卡尔·费休法测定水分装置示意图如图 7-2 所示。

3. 测定步骤

(1) 仪器准备 玻璃仪器洗净、烘干，按图 7-2 所示将各部件连接好。向反应瓶中加入约 50mL 无水甲醇，并放搅拌子一颗，接通电源，打开搅拌器，调节好转速。关闭排废液的进气阀，打开贮液瓶的进气阀，然后冲气，使滴定管中充满卡尔·费休试剂。

将校正开关扳到“校正”的位置，调节校正旋钮，使检流计指针在稍有过量的卡尔·费休试剂存在时，就会向右偏转一个相当大的角度。

(2) 卡尔·费休试剂的标定 准确称取约 20~25mg 的蒸馏水，加入已经滴定到终点的含有 50mL 无水甲醇的反应瓶中，记录滴定管中卡尔·费休试剂的初始读数。打开搅拌器进行滴定，当指针达到与校正时同样大的偏转，且稳定 1min 为滴定终点。按式 (7-3) 计算卡尔·费休试剂对水的滴定度。

$$T = \frac{m_1}{V_1} \quad (7-3)$$

式中 T ——卡尔·费休试剂对水的滴定度，
mg/mL;

m_1 ——所用水-甲醇标准溶液中水的质量，mg;

V_1 ——标定消耗卡尔·费休试剂体

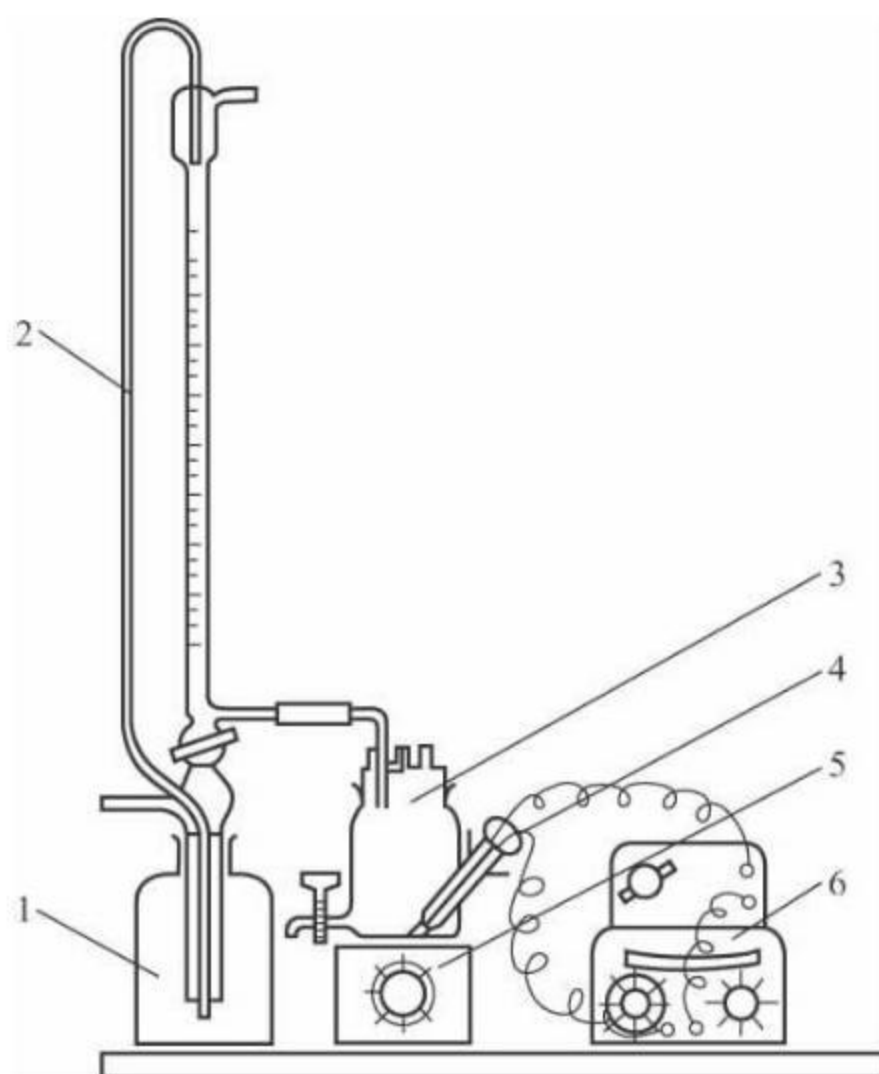


图 7-2 卡尔·费休测定水分装置
1—卡尔·费休试剂瓶；2—自动滴定管；3—反应瓶；4—电极；5—电磁搅拌器；6—检流计

积, mL。

(3) 样品测定 用称量管称取 1~5g 试样 (使试样消耗的卡尔·费休试剂不超过 20mL), 精确至 0.001g。加 50mL 甲醇于反应容器中, 甲醇用量须没过电极, 打开电磁搅拌器, 用卡尔·费休试剂滴定至电流计指针达到与标定时同样的偏转, 并保持稳定 1min。

打开加料口橡皮塞, 迅速将称量管中的试样加入滴定器中, 立即盖好橡皮塞, 搅拌使试样溶解, 用卡尔·费休试剂滴定至终点。试样中水分的质量分数用式 (7-4) 计算:

$$w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{TV \times 10^{-3}}{m} \quad (7-4)$$

式中 T ——卡尔·费休试剂对水的滴定度, mg/mL;

V ——滴定消耗卡尔·费休试剂的体积, mL;

m ——试样质量, g。

4. 注意事项

- ① 卡尔·费休试剂配制起来比较麻烦, 有市售的卡尔·费休试剂可以买来直接使用。
- ② 卡尔·费休法中所用的玻璃器皿都必须充分干燥, 外界空气也不允许进入到反应室中。
- ③ 反应瓶中测定完的混合液可以继续使用, 排出的废液收集后进行处理, 不能排到下水道。
- ④ 吡啶有臭味, 也有毒, 不要接触到皮肤上。

CBS-1A 全自动卡氏微量水分测定仪

CBS-1A 全自动卡氏微量水分测定仪 (如图 7-3 所示), 依据卡尔·费休容量法采用柱塞式滴定方法, 由单片机控制柱塞的滴定过程, 采集电极的动态信号, 自动判断停止点, 并计算测定结果。

采用中文界面操作, 在滴定中只要按照操作说明输入参数, 即可完成测试试验, 一个样品的测试时间在几分钟之内即可完成。可以测出 0.15~500mg 的微量水分值, 保证了测量结果的准确性和可靠性。

系统采用全封闭方式的一体化设计, 只要按下相关的参数键就可以自动更换溶剂 (包括排出废液、吸进溶液), 避免了化学试剂与人体的接触。



图 7-3 CBS-1A 全自动卡氏微量水分测定仪

- 1—显示屏; 2—反应器; 3—电极; 4—废液瓶;
5—甲醇贮存瓶; 6—卡尔·费休试剂贮存瓶;
7—干燥剂; 8—计量泵

(四) 粒度的测定——筛分法

根据被测物料选取一套相应范围的筛子(0.85mm和2.80mm; 1.18mm和3.350mm; 2.00mm和4.75mm; 4.00mm和8.00mm), 将筛子按孔径大小依次叠好(孔径大的放在上面, 小的放在下面, 如图7-4所示), 将筛子放在振荡器上。称量约100g试样, 精确到0.5g, 置于较大孔径的筛子上, 振荡3min, 将通过大孔径筛子及未通过小孔径筛子的物料进行称量, 以质量百分数表示试样中某孔径范围的粒度。夹在筛孔中的颗粒按不通过计。

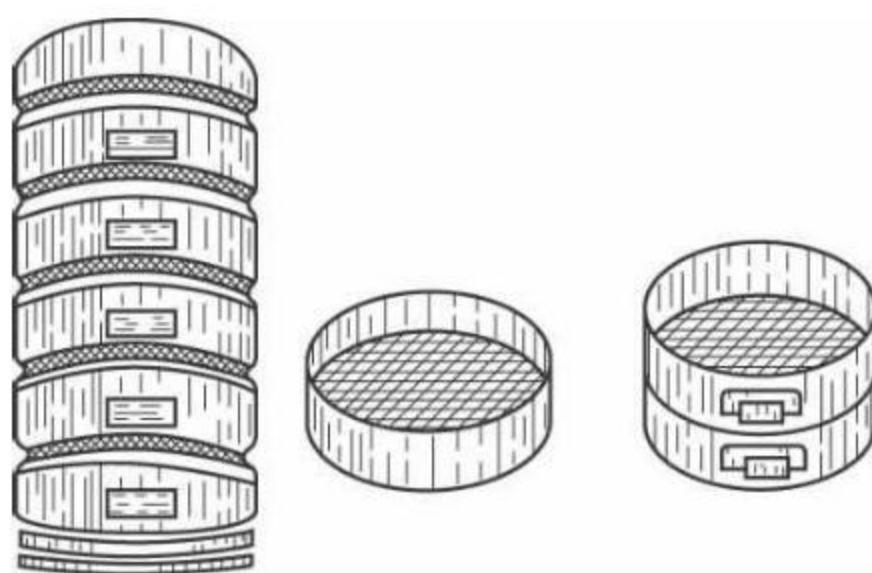


图7-4 筛子

$$d = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (7-5)$$

式中 d ——尿素在某孔径范围粒度, %;

m_1 ——通过一套大孔径筛子而未通过小孔径筛子的试样质量, g;

m ——试样质量, g。

第二节 磷肥分析

化学磷肥主要是以天然矿石为原料, 经过化学加工处理的含磷肥料。化学加工生产磷肥, 一般有两种途经。一种是用无机酸处理磷矿石制造磷肥, 称酸法磷肥, 如过磷酸钙(普钙)、重过磷酸钙(重钙)等。另一种是将磷矿石和其他配料(如蛇纹石、滑石、橄榄石、白云石)或不加配料, 经过高温煅烧分解磷矿石制造的磷肥, 称为热法磷肥, 如钙镁磷肥。

根据溶解性的不同, 可将磷肥分为水溶性磷肥、酸溶性磷肥和难溶性磷肥。

水溶性磷肥是指可以溶解于水的含磷化合物, 如磷酸二氢钙(磷酸一钙)、过磷酸钙、重过磷酸钙等。水溶性磷肥易被植物吸收利用, 故称为速效磷肥。

酸溶性磷肥是指能被植物根分泌出的酸性物质溶解后吸收利用的含磷化合物, 如结晶磷酸氢钙(磷酸二钙)、磷酸四钙($4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) 钙镁磷肥和钢渣磷肥中主要含有的柠檬酸溶性磷化合物, 故称为柠檬酸溶性磷肥。过磷酸钙、重过磷酸钙中也常含有少量结晶磷酸二钙。

难溶性磷肥是指难溶于水也难溶于有机弱酸的磷化合物, 如磷酸三钙、磷酸铁、磷酸铝等。磷矿石几乎全部是难溶性磷化合物, 化学磷肥中也常含有未转化的难溶性磷化合物。

在磷肥的分析中, 水溶性磷化合物和柠檬酸溶性磷化合物中的磷称为“有效磷”(available phosphorus)。磷肥中所有含磷化合物中含磷量的总和称为“全磷”。生产实际中, 常分别测定有效磷及全磷含量, 测定的结果以 P_2O_5 计。

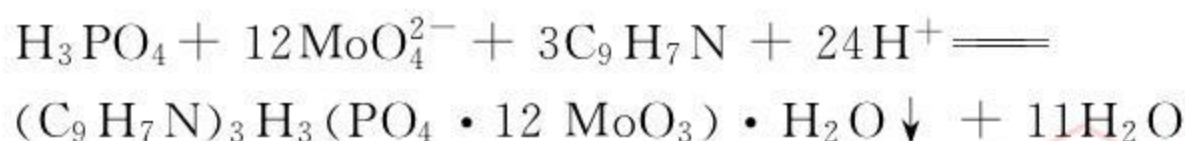
一、有效磷含量的测定

磷肥分析中磷含量的测定方法有磷钼酸喹啉重量法、磷钼酸铵容量法和钒钼酸铵分光光度法。磷钼酸喹啉重量法准确度高, 是国家标准规定的仲裁分析法。磷钼酸铵容量法和钒钼酸铵分光光度法速度快, 准确度也能满足要求, 主要用于日常生产的控制分析。

(一) 磷钼酸喹啉重量法

1. 方法原理

用水、碱性柠檬酸铵溶液提取过磷酸钙中的有效磷，提取液中正磷酸根离子在硝酸介质中与钼酸盐、喹啉作用生成黄色的磷钼酸喹啉沉淀，反应式为：



2. 测定步骤

称取 2~2.5g 试样，精确至 0.001g，置于 75mL 蒸发皿中，用玻璃棒将试样研碎，加 25mL 水重新研磨，将上层清液倾注过滤于预先加入 5mL 硝酸溶液(1+1) 的 250mL 容量瓶中，继续用水研磨三次（每次用 25mL 水），然后将水不溶物转移到滤纸上，并用水洗涤水不溶物至容量瓶中溶液体积约为 200mL 左右为止，用水稀释至刻度，混匀后得到的溶液为 A。

将含水不溶物的滤纸转移到另一个 250mL 容量瓶中，加入 100mL 碱性柠檬酸铵溶液，盖上瓶塞，振荡到滤纸碎成纤维状态为止。将容量瓶置于 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温水浴中保持 1h。开始时每隔 5min 振荡一次，振荡三次后再每隔 15min 振荡一次，取出量瓶，冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。用干燥的器皿和滤纸过滤，弃去最初几毫升滤液，所得滤液为溶液 B。

分别吸取 10~20mL 溶液 A 和溶液 B（含 $\text{P}_2\text{O}_5 \leq 20\text{mg}$ ）放于 300mL 烧杯中，加入 10mL 硝酸溶液，用水稀释至 100mL，盖上表面皿，预热近沸，加入 35mL 喹钼柠酮试剂，微沸 1min 或置于 80°C 左右水浴中保温至沉淀分层，冷却至室温，冷却过程中转动烧杯 3~4 次。

用预先在 $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱内干燥至恒重的 4 号玻璃砂芯漏斗抽滤，先将上层清液滤完，用倾泻法洗涤沉淀 1~2 次（每次约用水 25mL），然后将沉淀移入滤器中，再用水继续洗涤，所用水共约 125~150mL，将带有沉淀的滤器置于 $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱内，待温度达到 180°C 后干燥 45min，移入干燥器中冷却至室温，称重。

按照上述相同的测定步骤，进行空白试验。

试样中的有效磷含量以五氧化二磷的质量分数表示，按式 (7-6) 计算：

$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.03207}{m \times \frac{V}{500}} \quad (7-6)$$

式中 m_1 —— 磷钼酸喹啉沉淀质量，g；

m_2 —— 空白试验所得磷钼酸喹啉沉淀质量，g；

m —— 试样质量，g；

V —— 吸取试液（溶液 A+溶液 B）的总体积，mL；

0.03207 —— 磷钼酸喹啉质量换算为五氧化二磷质量的系数。

3. 方法讨论

① 有效磷提取时必须先用水提取水溶性磷化合物，再用碱性柠檬酸铵溶液提取柠檬酸溶性磷化合物。

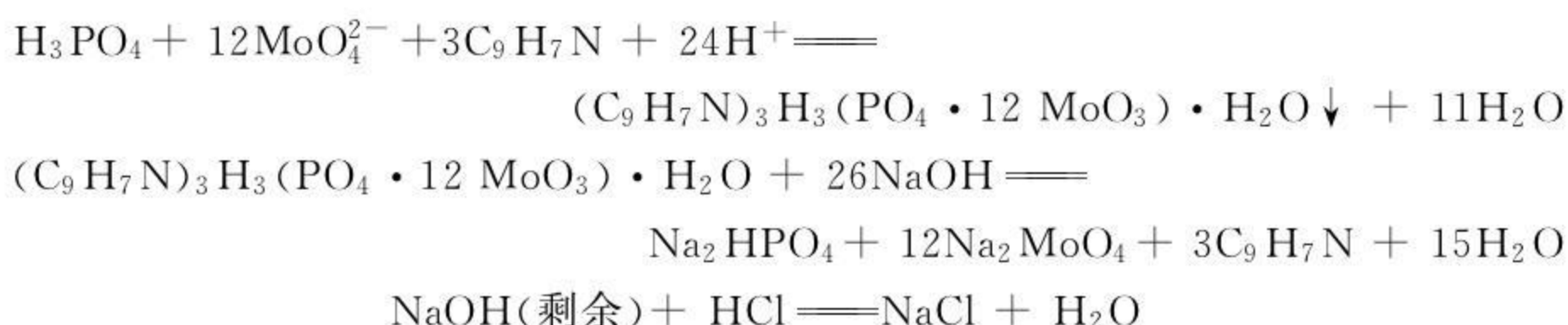
② 喹钼柠酮试剂由柠檬酸、钼酸钠、喹啉和丙酮组成，其中柠檬酸有三方面的作用。首先，柠檬酸能与钼酸盐生成电离度较小的配合物，以使电离生成的钼酸根离子浓度较小，仅能满足磷钼酸喹啉沉淀形成的需要，不至于使硅形成硅钼酸喹啉沉淀，以排除硅的干扰。但柠檬酸的用量也不宜过多，以免钼酸根离子浓度过低而造成磷钼酸喹啉沉淀不完全；其次，在柠檬酸溶液中，磷钼酸铵的溶解度比磷钼酸喹啉的溶解度大，进而排除铵盐的干扰；

第三，柠檬酸还可阻止钼酸盐在加热至沸时水解而析出三氧化钼沉淀。丙酮的作用，一是为了进一步消除铵盐的干扰，再是改善沉淀的物理性能，使沉淀颗粒粗大、疏松，便于过滤和洗涤。

(二) 磷钼酸喹啉容量法

1. 方法原理

用水、碱性柠檬酸铵溶液提取过磷酸钙中的有效磷，提取液中正磷酸根离子在酸性介质中与喹钼柠酮试剂生成黄色磷钼酸喹啉沉淀，过滤、洗涤所吸附的酸液后将沉淀溶于过量的碱标准溶液中，再用酸标准溶液返滴定。根据所用酸、碱溶液的体积计算出五氧化二磷含量。反应式如下：



2. 测定步骤

称取 2~2.5g 试样，精确至 0.001g，置于 75mL 蒸发皿中，用玻璃棒将试样研碎，加 25mL 水重新研磨，将上层清液倾注过滤于预先加入 5mL 硝酸溶液 (1+1) 的 250mL 容量瓶中，继续用水研磨三次（每次用 25mL 水），然后将水不溶物转移到滤纸上，并用水洗涤水不溶物至容量瓶中溶液体积约为 200mL 左右为止，用水稀释至刻度，混匀后得到的溶液为 A。

将含水不溶物的滤纸转移到另一个 250mL 容量瓶中，加入 100mL 碱性柠檬酸铵溶液，盖上瓶塞，振荡到滤纸碎成纤维状态为止。将容量瓶置于 (60±1)°C 恒温水浴中保持 1h。开始时每隔 5min 振荡一次，振荡三次后再每隔 15min 振荡一次，取出量瓶，冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。用干燥的器皿和滤纸过滤，弃去最初几毫升滤液，所得滤液为溶液 B。

分别吸取 10~20mL 溶液 A 和溶液 B (含 P₂O₅ ≤ 20 mg) 放于 300mL 烧杯中，加入 10mL 硝酸溶液，用水稀释至 100mL，盖上表面皿，预热近沸，加入 35mL 喹钼柠酮试剂，微沸 1min 或置于 80°C 左右水浴中保温至沉淀分层，冷却至室温，冷却过程中转动烧杯 3~4 次。

用滤器过滤（滤器内可衬滤纸、脱脂棉等），先将上层清液滤完，然后用倾泻法洗涤沉淀 3~4 次，每次用水约 25mL。将沉淀移入滤器中，再用水洗净（检验方法：取滤液约 20mL，加一滴混合指示液和 2~3 滴浓度为 4g/L 的氢氧化钠溶液至滤液呈紫色为止）。将沉淀连同滤纸或脱脂棉移入原烧杯中，加入 0.5mol/L 氢氧化钠标准溶液，充分搅拌溶解，然后再过量 8~10mL，加入 100mL 无二氧化碳的水，搅匀溶液，加入 1mL 百里香酚蓝-酚酞混合指示液，用 0.25mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液从紫色经灰蓝色转变为黄色即为终点。同时做空白试验。

3. 结果计算

以五氧化二磷质量分数表示的有效磷含量按式 (7-7) 计算：

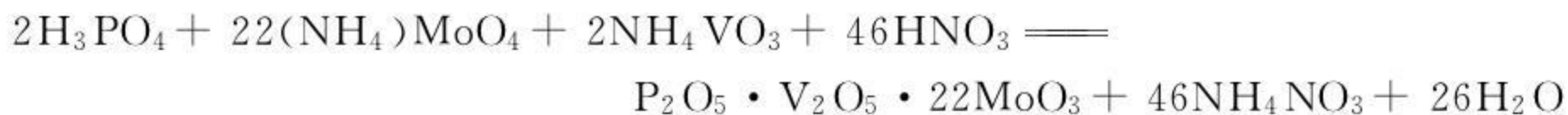
$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{\frac{1}{52} [c_1(V_1 - V_3) - c_2(V_2 - V_4)] M(\text{P}_2\text{O}_5) \times 10^{-3}}{m \times \frac{V}{V_0}} \quad (7-7)$$

式中 V_0 ——试液溶液（溶液 A+溶液 B）的总体积，mL；
 V ——吸取试液（溶液 A+溶液 B）的总体积，mL；
 V_1 ——消耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；
 V_2 ——消耗盐酸标准溶液的体积，mL；
 V_3 ——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；
 V_4 ——空白试验消耗盐酸标准滴定溶液的体积，mL；
 c_1 ——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；
 c_2 ——盐酸标准滴定溶液浓度，mol/L；
 $M(\text{P}_2\text{O}_5)$ ——五氧化二磷的摩尔质量，g/mol；
 m ——试样质量，g；

（三）钒钼酸铵分光光度法

1. 方法原理

用水、碱性柠檬酸铵溶液提取过磷酸钙中的有效磷，提取液中正磷酸根离子在酸性介质中与钼酸盐及偏钒酸盐反应，生成稳定的黄色配合物，于波长 420nm 处，用示差光度法测定其吸光度，计算五氧化二磷的含量。反应式如下：



2. 测定步骤

（1）有效磷的提取 称取 2~2.5g 试样，精确至 0.001g，置于 75mL 蒸发皿中，用玻璃棒将试样研碎，加 25mL 水重新研磨，将清液倾注过滤于预先加入 10mL 硝酸溶液（1+1）的 500mL 容量瓶中，继续用水研磨三次，每次用 25mL 水，然后将水不溶物转移到滤纸上，并用水洗涤水不溶物至容量瓶中溶液体积约为 200mL 左右为止，用水稀释至刻度，混匀。此为溶液 A。

将含水不溶物的滤纸转移到另一个 500mL 容量瓶中，加入 100mL 碱性柠檬酸铵溶液，盖上瓶塞，振荡到滤纸碎成纤维状态为止。将量瓶置于 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温水浴中保温 1h。开始时每隔 5min 振荡一次，振荡三次后再每隔 15min 振荡一次，取出量瓶，冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。用干燥的器皿和滤纸过滤，弃去最初几毫升滤液，所得滤液为溶液 B。

（2）五氧化二磷标准溶液 称取在 105°C 干燥 2h 的磷酸二氢钾 19.175g，用少量水溶解，并定量移入 1000mL 容量瓶中，加入 2~3mL 硝酸，用水稀释至刻度，混匀（此溶液 1mL 含有五氧化二磷 10mg）。再分别取 5.0mL、10.0mL、15.0mL、20.0mL、25.0mL、30.0mL、35.0mL 此溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。配制成 10mL 溶液中分别含 1.0mg、2.0mg、3.0mg、4.0mg、5.0mg、6.0mg、7.0mg 五氧化二磷的标准溶液。

（3）有效磷的测定 吸取溶液 A 和溶液 B 各 5mL（含 P_2O_5 1.0~6.0 mg）于 100mL 烧杯中，加入 1mL 碱性柠檬酸铵溶液、4mL 硝酸溶液（1+1）和适量水，加热煮沸 5min，冷却，转移到 100mL 容量瓶中，用水稀释至 70mL 左右，准确加入 20.0mL 显色试剂，用水稀释至刻度，混匀，放置 30min 后，在波长 420nm 处，用下述方法测定。

准确吸取五氧化二磷标准溶液两份，其中一份 P_2O_5 含量低于试样溶液，另一份则高于试液溶液（两者浓度相差为 1mg P_2O_5 ），分别置于 100mL 容量瓶中，加 2mL 碱性柠檬酸铵溶液、4mL 硝酸溶液（1+1），与试样溶液同样操作显色，配得标准溶液 1 和标准溶液 2。以标准溶液 1 为对照溶液（以该溶液的吸光度为零），测定标准溶液 2 和试样溶液的吸光度。用比例关系算出试样溶液中五氧化二磷的含量。

3. 结果计算

以五氧化二磷的质量分数表示的有效磷含量按式 (7-8) 计算:

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{S_1 + (S_2 - S_1) \times \frac{A}{A_2}}{m \times \frac{10}{1000} \times 1000} \quad (7-8)$$

式中 S_1 ——标准溶液 1 中五氧化二磷含量, mg;

S_2 ——标准溶液 2 中五氧化二磷含量, mg;

A ——试样溶液的吸光度;

A_2 ——标准溶液 2 的吸光度;

m ——试样质量, g;

4. 讨论

① 此法适用于含有磷酸盐的肥料, 特别适合于含磷在 10% 以下 (以 P_2O_5 计, 在 25% 以下) 的试样。但含铁较多的试样或因有机物等使溶液带有颜色时, 不宜采用此法。

② 试液中硅 (SiO_2) 的含量大于磷 (P_2O_5) 的含量时, 会产生干扰。

③ 显色试剂 溶解 1.12g 偏钒酸铵于 150mL 约 50℃ 热水中, 加入 150mL 硝酸 (1+1), 得到溶液 a; 溶解 50.0g 钼酸铵于 300mL 约 50℃ 热水中, 得溶液 b。然后边搅拌溶液 a, 边缓慢加入溶液 b, 再加水稀释至 1000mL, 贮存在棕色瓶中。保存过程中如有沉淀生成则该溶液不能使用。

二、游离酸含量的测定

1. 方法原理

过磷酸钙肥料中的游离酸主要有 H_2SO_4 和 H_3PO_4 , 用氢氧化钠溶液滴定游离酸, 根据消耗的氢氧化钠标准溶液的量, 求得游离酸含量。反应式下:



滴定终点可用酸度计法或溴甲酚绿为指示剂指示滴定终点。

2. 酸度计法 (仲裁法)

称取 5g 试样, 精确至 0.01g, 移入 250mL 容量瓶中, 加入 100mL 水, 用振荡器振荡 15min 后, 稀释至刻度, 混匀, 用干燥的器皿和滤纸过滤, 弃去最初滤液。

吸取 50mL 滤液于 250mL 烧杯中, 用水稀释至 150mL, 置烧杯于磁力搅拌器上, 将电极浸入被测溶液中, 在已定位的酸度计上一边搅拌, 一边用氢氧化钠标准溶液滴定至 pH 值为 4.5。

3. 指示剂法

吸取上述所得滤液 50mL (如滤液浑浊时, 适当减少吸取量) 于 250mL 三角烧瓶中, 用水稀释至 150mL, 加入 0.5mL 溴甲酚绿指示液 (2g/L), 用 0.1mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈纯绿色为终点。

以五氧化二磷质量分数表示的游离酸含量按式 (7-9) 计算:

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{\frac{1}{2}cVM(\text{P}_2\text{O}_5) \times 10^{-3}}{m \times \frac{V_1}{250}} \quad (7-9)$$

式中 c ——氢氧化钠标准溶液浓度, mol/L;
 V ——滴定消耗氢氧化钠标准溶液体积, mL;
 V_1 ——吸取试液的体积, mL;
 $M(\text{P}_2\text{O}_5)$ ——五氧化二磷的摩尔质量, g/mol;
 m ——试样的质量, g;

4. 讨论

① 由于滴定终点时生成 NaH_2PO_4 , 使终点不易判断。另外, 该肥料中因为常含有铁盐、铝盐等杂质, 在滴定近终点时, 由于铁、铝的水解会使试液浑浊, 也给终点的判断带来困难。因此, 酸度计法较为准确。

② 在生产控制分析中, 如果要求分别测定磷酸和硫酸, 则可根据双指示剂滴定法理论, 先以甲基红为指示剂滴定, 中和全部硫酸, 而磷酸则被中和为 NaH_2PO_4 , 然后, 再以酚酞为指示剂滴定至终点时, 则 NaH_2PO_4 转变为 Na_2HPO_4 。由两次滴定消耗的碱量, 可以分别计算硫酸及磷酸的含量。

第三节 复混肥分析

复合肥料和混合肥料统称为复混肥料 (compound fertilizers)。复合肥料是在肥料制造过程中发生明显的化学变化而形成的含有两种或两种以上营养元素的化合物, 如磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸三铵及磷酸二氢钾等。而复合肥则是一种单体肥料或复合肥料与另一种或几种单体肥料的混合物, 如尿素-过磷酸钙、尿素-粉状磷酸一铵等。复混肥料的分析项目较多, 主要分析项目及分析方法见表 7-4。

表 7-4 复混肥料常见的分析项目和分析方法

分析项目	分析方法
总氮含量	蒸馏后滴定法
有效磷含量	磷钼酸喹啉重量法
钾含量	四苯基合硼酸钾重量法
游离水含量	真空烘箱法
游离水含量	卡尔·费休法
铜、铁、锰、锌、硼、钼含量	湿灰化-原子吸收光谱法
砷含量	二乙基二硫代氨基甲酸银光度法
镉含量	原子吸收光度法、双硫脲光度法
铅含量	原子吸收光度法、双硫脲光度法

一、复混肥中钾含量的测定——四苯硼酸钠重量法

1. 方法原理

试样用稀酸溶解, 加入甲醛溶液, 使存在的铵离子转变成六次甲基四胺; 加入 EDTA 消除其他金属离子的干扰。在弱碱性介质中, 用四苯硼酸钠沉淀钾, 然后过滤, 干燥, 称量。反应式如下:



该法适用于氯化钾、硫酸钾和复混肥等肥料中钾含量的测定。

2. 测定步骤

称取试样 2~5g 试样 (含 K_2O 约 400 mg), 精确至 0.0002g, 置于 400mL 烧杯中, 加入 150mL 水, 煮沸 30min。冷却, 转移至 250mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀后过滤。

准确吸取上述试液 25mL 于 200mL 烧杯中, 加入 20mL EDTA 溶液 (100g/L), 2 滴酚酞指示剂 (5g/L), 搅匀, 逐滴加入氢氧化钠溶液 (200g/L) 直至溶液的颜色变红为止, 然后再过量 1mL。加入 5mL 甲醛溶液 (37%), 搅匀 (此时溶液的体积以约 40mL 为宜), 加热煮沸 15min。在剧烈搅拌下, 逐滴加入比理论需要量 (10mg K_2O 需 3mL 四苯硼酸钠溶液) 多 4mL 的四苯硼酸钠溶液 (20g/L), 静置 30min。用预先在 120℃ 烘至恒重的 4 号玻璃坩埚抽滤沉淀, 将沉淀全部转入坩埚内, 再用四苯硼酸钠饱和溶液洗涤五次, 每次用 5mL, 最后用水洗涤两次, 每次用 2mL。将坩埚连同沉淀置于 120℃ 烘箱内, 干燥 1h 后, 取出, 放入干燥器中冷却至室温, 称重, 直至恒重。

以质量分数表示的氧化钾 (K_2O) 含量按式 (7-10) 计算:

$$w(K_2O) = \frac{(m_2 - m_1) \times 0.1314}{m \times \frac{25}{250}} \quad (7-10)$$

式中 m_1 —— 空坩埚质量, g;

m_2 —— 坩埚和四苯硼酸钾沉淀的质量, g;

m —— 样品的质量, g;

0.1314 —— 四苯硼钾的质量换算为氧化钾质量的系数。

3. 讨论

① 四苯硼酸钠称量法和滴定法简便、准确、快速, 适用于含量较高的钾肥含钾量测定。

② 在微酸性溶液中, 铵离子与四苯硼酸钠反应也能生成沉淀, 故测定过程中应注意避免铵盐及氨的影响。如试样中有铵离子, 可以在沉淀前加碱, 并加热驱除氨, 然后重新调节酸度进行测定。

③ 由于四苯硼酸钾易形成过饱和溶液, 在四苯硼酸钠沉淀剂加入时速度应慢, 同时要剧烈搅拌以促使其凝聚析出。洗涤沉淀时, 应采用预先配制的四苯硼酸钠饱和溶液。

二、复混肥中游离水分的测定——真空烘箱法

1. 方法原理

在一定温度下, 试样在电热恒温真空干燥箱中减压干燥, 减少的质量表示为游离水分。本法不适用于在干燥过程中能产生非水分的挥发性物质的复混肥料。

2. 测定步骤

用预先干燥并恒重的称量瓶中, 称取实验室样品 2g, 称准至 0.0001g, 置于 (50±2)℃, 通干燥空气调节真空度为 64.0~70.6kPa 的电热恒温真空干燥箱中干燥 2h, 取出, 在干燥器中冷却至室温, 称量。

3. 结果计算

游离水的质量分数用式 (7-11) 计算:

$$w(H_2O) = \frac{m - m_1}{m} \quad (7-11)$$

式中 m —— 干燥前试样的质量, g;

m_1 —— 干燥后试样的质量, g。

习 题

1. 填空题

- (1) 卡尔·费休试剂是由_____、_____、_____和_____组成的。
- (2) 喹钼柠酮试剂是由_____、_____、_____和_____组成的。
- (3) 磷肥中有效磷的测定方法有_____、_____和_____，其中_____是仲裁法。
- (4) 磷肥中所有含磷化合物中的含磷量称为_____，水溶性磷化合物和柠檬酸溶性磷化合物中的磷称为_____。

2. 选择题

- (1) 可以用甲醛法测定氮含量的氮肥是 ()。
- A. NH_4HCO_3 B. NH_4NO_3 C. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ D. $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
- (2) 氮含量最高的氮肥是 ()。
- A. NH_4HCO_3 B. NH_4NO_3 C. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ D. $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
- (3) 下面关于磷钼酸喹啉重量法测定磷肥中有效磷的叙述，正确的是 ()。
- A. 用溶液 A 测定的为有效磷
B. 用溶液 A 测定的为有效磷
C. 用等体积的溶液 A 和等体积的溶液 B 测定的为有效磷
D. 用等体积的溶液 A 和等体积的溶液 B 测定的为总磷
- (4) 用磷钼酸喹啉重量法测定磷肥中有效磷时，下列关于柠檬酸所用的叙述，不正确的是 ()。
- A. 防止硅形成硅钼酸喹啉沉淀，以消除硅的干扰
B. 可以防止铵盐的干扰
C. 防止钼酸盐在加热至沸时水解而析出三氧化钼沉淀
D. 使沉淀颗粒粗大、疏松，便于过滤和洗涤
3. 称取过磷酸钙试样 2.200g，用磷钼酸喹啉重量法测定其有效磷含量。若分别从两个 250mL 的容量瓶中用移液管吸取有效磷提取液 A 和 B 各 10.00mL，得到的沉淀于 180℃干燥后质量 0.3842g，求该肥中有效磷的含量。
4. 取氨水 (2+3) 10.00mL 置于 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。从中吸取 25mL，用 0.5000mol/L H_2SO_4 溶液滴定，消耗的体积是 V_1 mL。称取 2.000g 柠檬酸配制成 250mL 溶液，吸取 25.00mL，用 0.1000mol/L NaOH 标准溶液滴定，耗去的体积是 V_2 mL。问如果要制备测定有效磷用的碱性柠檬酸铵溶液 V mL，需用氨水 (2+3) 和柠檬酸的量应如何计算？写出计算式。
5. 分析一批氨水试样时，吸取 2.00mL 试样注入已盛有 25.00mL 0.5000mol/L 硫酸标准溶液的锥形瓶中，加入指示剂后，用同浓度的氢氧化钠标准溶液滴定，至终点时耗去 10.86mL。已知该氨水的密度为 0.932g/mL，试求该氨水中的氮含量和氨含量。
6. 测定一批钙镁磷肥的有效磷含量时，以 100mL 20 g/L 柠檬酸溶液处理 1.6372g 试样后，移取其干滤液 10mL 进行沉淀反应，最后得到 0.8030g 无水磷钼酸喹啉。求该产品的有效磷含量。
7. 称取氯化钾化肥试样 24.132g，溶解于水，过滤后制成 500mL 溶液。移取 25mL，再稀释至 500mL。吸取其中 15mL 与过量的四苯硼酸钠溶液反应，得到 0.1451g 无水四苯硼酸钾。求该批产品中氧化钾的含量。

第八章 气体分析

工业气体种类很多，根据它们在工业上的用途大致可分为气体燃料、化工原料气、气体产品、废气及车间环境空气等。

气体燃料主要有天然气、焦炉煤气、石油气、水煤气等；化工原料气除天然气、焦炉煤气、石油气、水煤气外还有黄铁矿焙烧炉气（主要成分是二氧化硫，用于合成硫酸）、石灰焙烧窑气（主要成分是二氧化碳，用于制碱工业），以及 H_2 、 Cl_2 、乙炔等；常见的气体产品主要氢气、氮气、氧气、乙炔气、氦气等；废气是指各种工业用炉的烟道气，主要成分为 N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、水蒸气及少量的其他气体，以及在化工生产中排放出来的大量尾气。

气体分析的目的在于了解气体的组成及含量，了解生产是否正常；根据燃料气的成分计算出燃料的发热量；根据烟道气的成分，了解燃料的组成，计算燃料的发热量；根据烟道气的成分，了解燃烧是否正常。另外，通过对车间环境空气质量的分析，对安全生产、保护环境和工人的身体健康都是很必要的。

气体分析方法可分为化学分析法、物理分析法及物理化学分析法。化学分析法是根据气体的某一化学特性进行测定的，如吸收法、燃烧法；物理分析法是根据气体的物理特性如密度、导热系数、折射率、热值等来进行测定的；物理化学分析方法是根据气体的物理化学特性来进行测定的，如电导法、色谱法、红外光谱法等。

第一节 气体化学吸收法

一、吸收体积法

吸收体积法是利用气体的化学特性，使气体混合物和特定的吸收剂接触，吸收剂对混合气体中所测定的气体定量地发生化学吸收作用（而不与其他组分发生任何作用）。如果在吸收前、后的温度及压力保持一致，则吸收前、后的气体体积之差，即为待测气体的体积。例如 CO_2 、 O_2 、 N_2 的混合气体，当与氢氧化钾溶液接触时， CO_2 被吸收，而吸收产物为 K_2CO_3 ，其他组分不被吸收。

1. 常见的气体吸收剂

用来吸收气体的化学试剂称为气体吸收剂。由于各种气体具有不同的化学特性，所选用的吸收剂也不相同。吸收剂可分为液态和固态两种，在大多数情况下，都以液态吸收剂为主。下面简单介绍几种常见的气体吸收剂。

(1) 氢氧化钾溶液 CO_2 和 NO_2 气体的吸收剂，反应式如下：



一般使用 33% 的 KOH 溶液，1mL 此溶液能吸收 40mL 的 CO_2 ，它适用于中等浓度及高浓度（2%~3%以上）的 CO_2 测定。另外，氢氧化钾溶液也能吸收 H_2S 、 SO_2 和 NO_2 等酸性气体，在测定时必须预先除去。

注意：吸收 CO_2 时常用 KOH 而不用 NaOH，因为浓的 NaOH 溶液易起泡沫，且产生

的 Na_2CO_3 容易堵塞管路。

(2) 焦性没食子酸碱溶液 焦性没食子酸 (1,2,3-三羟基苯) 的碱溶液是 O_2 的吸收剂。焦性没食子酸与氢氧化钾作用生成焦性没食子酸钾, 反应式如下:



焦性没食子酸钾与 O_2 反应被氧化生成六氧基联苯钾, 反应式如下:

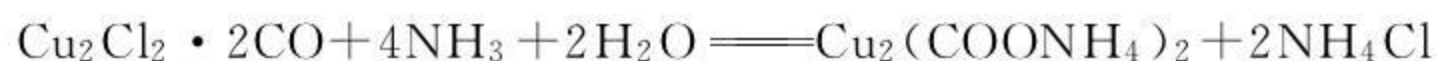


用它来测定氧时, 温度最好不要低于 15°C 。因为吸收剂是碱性溶液, 酸性气体和氧化性气体对测定有干扰, 在测定前应除去。

(3) 亚铜盐溶液 亚铜盐的盐酸溶液或亚铜盐的氨溶液是 CO 的吸收剂。 CO 与氯化亚铜作用生成不稳定的配合物 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CO}$ 。反应式如下:



若在氨性溶液中, 则进一步发生反应。



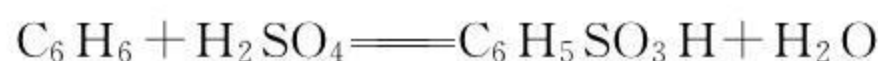
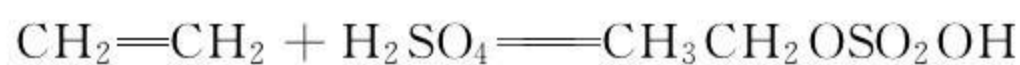
因氨水的挥发性较大, 用亚铜盐氨溶液吸收 CO 后的剩余气体中常混有氨气, 影响气体的体积, 故在测量剩余气体体积之前, 应将剩余气体通过硫酸溶液以除去氨 (即进行第二次吸收)。亚铜盐氨溶液也能吸收氧、乙炔、乙烯及酸性气体。故在测定 CO 之前均应加以除去。

(4) 饱和溴水 不饱和烃的吸收剂, 溴能和饱和烃 (乙烯、丙烯、丁烯、乙炔等) 发生加成反应并生成液态的饱和溴化物。反应式如下:



在实验条件下, 苯不能与溴反应, 但能缓慢地溶解于溴水中, 所以苯也可以一起被测定出来。

(5) 硫酸汞、硫酸银的硫酸溶液 硫酸在有硫酸银 (或硫酸汞) 作为催化剂时, 能与不饱和烃作用生成烷基磺酸、亚烷基磺酸、芳烃磺酸等。反应式如下:



(6) 硫酸-高锰酸钾溶液 二氧化氮的吸收剂, 反应式如下:



(7) 碘溶液 SO_2 的常用吸收剂, 由于碘能氧化还原性气体, 因此分析前应将试样中的还原性气体如 H_2S 除去。

2. 混合气体的吸收顺序

在混合气体中, 每一种成分并没有一种专一的吸收剂。因此, 在吸收过程中, 必须根据实际情况, 合理安排吸收顺序, 才能消除气体组分间的相互干扰, 得到准确的结果。

例如: 煤气中的主要成分是 CO_2 、 O_2 、 CO 、 CH_4 、 H_2 等, 根据所选用的吸收剂性质, 在进行煤气分析时, 应按如下吸收顺序进行: 氢氧化钾溶液 \rightarrow 焦性没食子酸的碱性溶液 \rightarrow 氯化亚铜的氨性溶液。

由于氢氧化钾溶液只吸收组分中的 CO_2 , 因此应排在第一。焦性没食子酸的碱性溶液只吸收 O_2 , 但因为是碱性溶液, 也能吸收 CO_2 气体。因此, 应排在氢氧化钾吸收液之后。

氯化亚铜的氨性溶液不但能吸收 CO ，同时还能吸收 CO_2 、 O_2 等。因此，只能把这些干扰组分除去之后才能使用。而 CH_4 和 H_2 须用燃烧法测定，剩余气体为 N_2 。

3. 常见的气体分析仪

常见的气体吸收仪有奥氏 (QF) 气体分析仪和苏式 (BTИ) 气体分析仪两种。

(1) 奥氏气体分析仪 如图 8-1 所示，为改良奥氏 QF-190 型气体分析仪，它主要由一支量气管、四个吸收瓶和一个爆炸瓶组成。它可进行 CO_2 、 O_2 、 CH_4 、 H_2 、 N_2 混合气体的分析测定。其特点是构造简单，轻便、易操作，分析速度快，但精度不高，不能适应更复杂的混合气体分析。

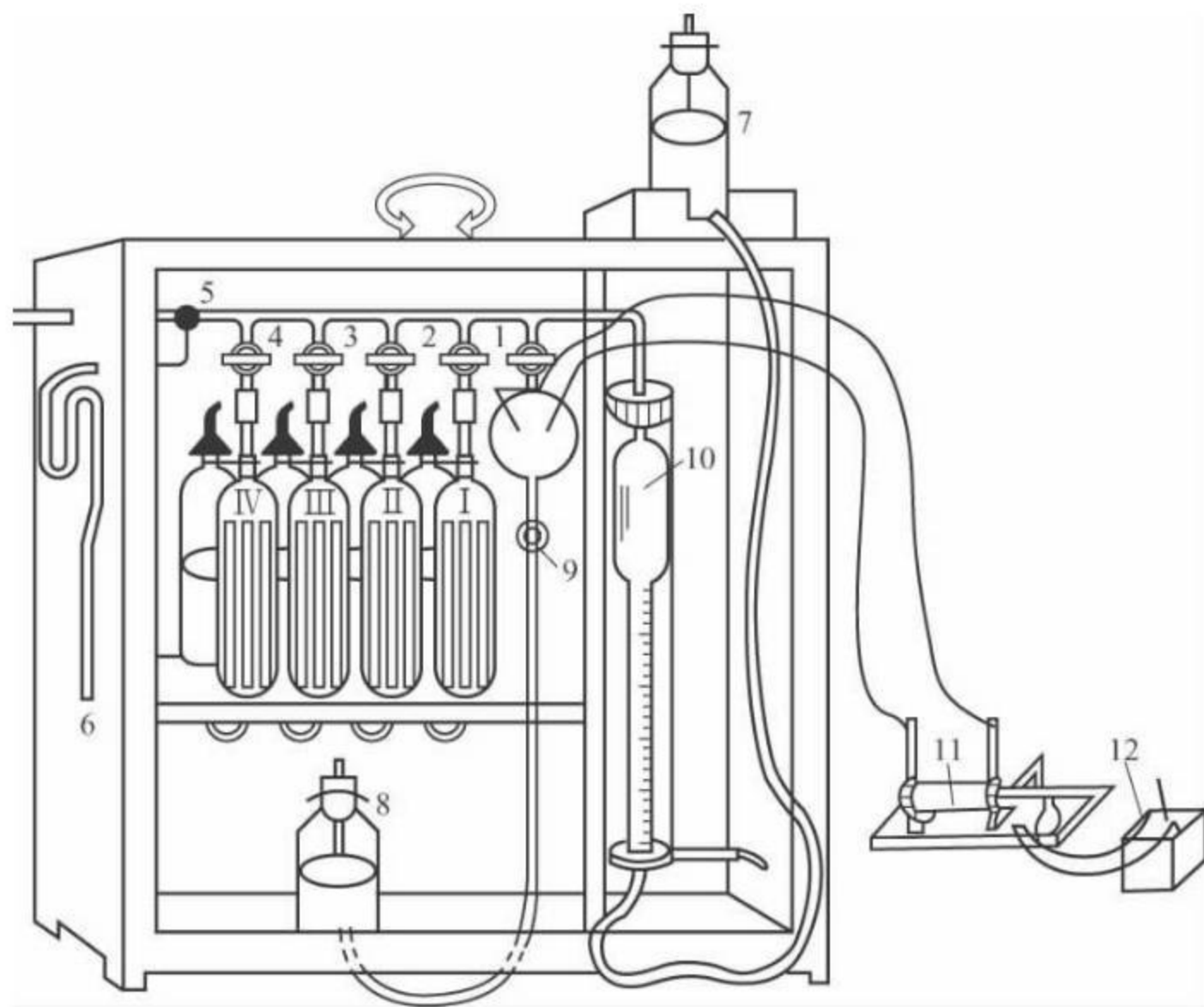


图 8-1 改良式奥氏气体分析仪

1, 2, 3, 4, 9—活塞；5—三通活塞；6—进样口；7, 8—水准瓶；10—量气管；
11—点火器；12—电源；I, II, III, IV—吸收瓶

① 量气管 该仪器使用的是单臂直式量气管，该量管为 100mL 有刻度的玻璃管，分度值为 0.2mL，可读出在 100mL 体积范围内的所示体积，如图 8-2 所示。量气管的末端用橡皮管与水准瓶相连，顶端是引入气体与赶出气体的出口，可与取样管相通。

当水准瓶升高时，液面上升，可将量气管中的气体赶出；当水准瓶放低时液面下降，将气体吸入量气管；与进气管、排气管配合使用，可完成排气和吸入样品的操作。当收集足够的气体以后，关闭气体分析器上的进样阀门，将量气管的液面与水准瓶的液面处在同一个水平面上，读出量气管上的读数，即为气体的体积。

② 吸收瓶 吸收瓶是供气体进行吸收作用的容器，分为两部分，一部分是作用部分，另一部分是承受部分。每部分的体积应比量气管大，约为 120~150mL，二者并列排列。作用部分经活塞与梳形管相连，承受部分与大气相通。使用时，将吸收液吸至作用部分的顶端，当气体由量气管进入吸收瓶中时，吸收液由作用部分流

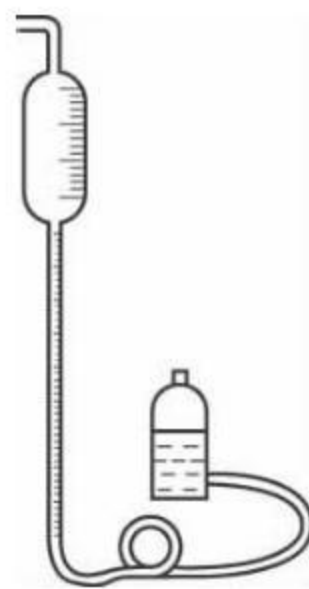


图 8-2 单臂直式量气管

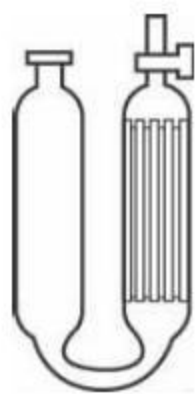


图 8-3 吸收瓶



图 8-4 爆炸瓶

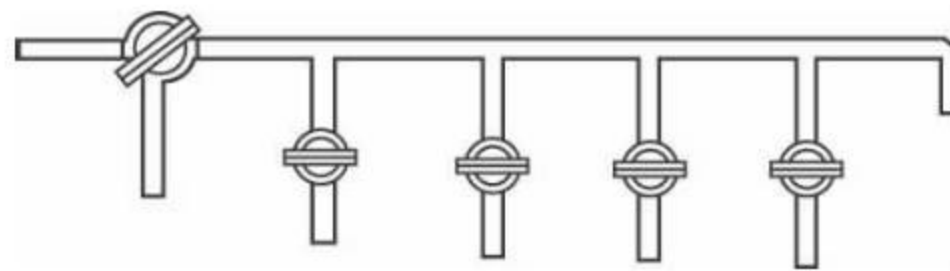


图 8-5 梳形管

入承受部分，气体与吸收液发生吸收作用。为了增大气体与吸收剂的接触面积以提高吸收效率，在吸收瓶的吸收部分装有许多直立的玻璃管，这种吸收瓶称为接触式吸收瓶（见图 8-3）。

③ 爆炸瓶 图 8-4 所示为爆炸瓶示意图，它是一个球形厚壁的玻璃容器，在球的上端熔封两条铂金丝，铂丝的外端经导线与电源连接。球的下端管口用橡皮管连接水准瓶。使用前用封闭液充满到球的顶端，引入气体后封闭液至水准瓶中，用感应线圈在铂丝间产生电火花以点燃混合气体。

注意：目前使用较为方便的是压电陶瓷火花发生器，其原理是借助两只圆柱形特殊陶瓷受到相对冲击后产生 10000V 以上高压脉冲电流，火花发生率高，可达 100%，不用电源，安全可靠，发火次数可达 50000 次以上。

④ 梳形管 用来连接量器管、吸气瓶和燃烧管，是气体流动的通路，如图 8-5 所示。

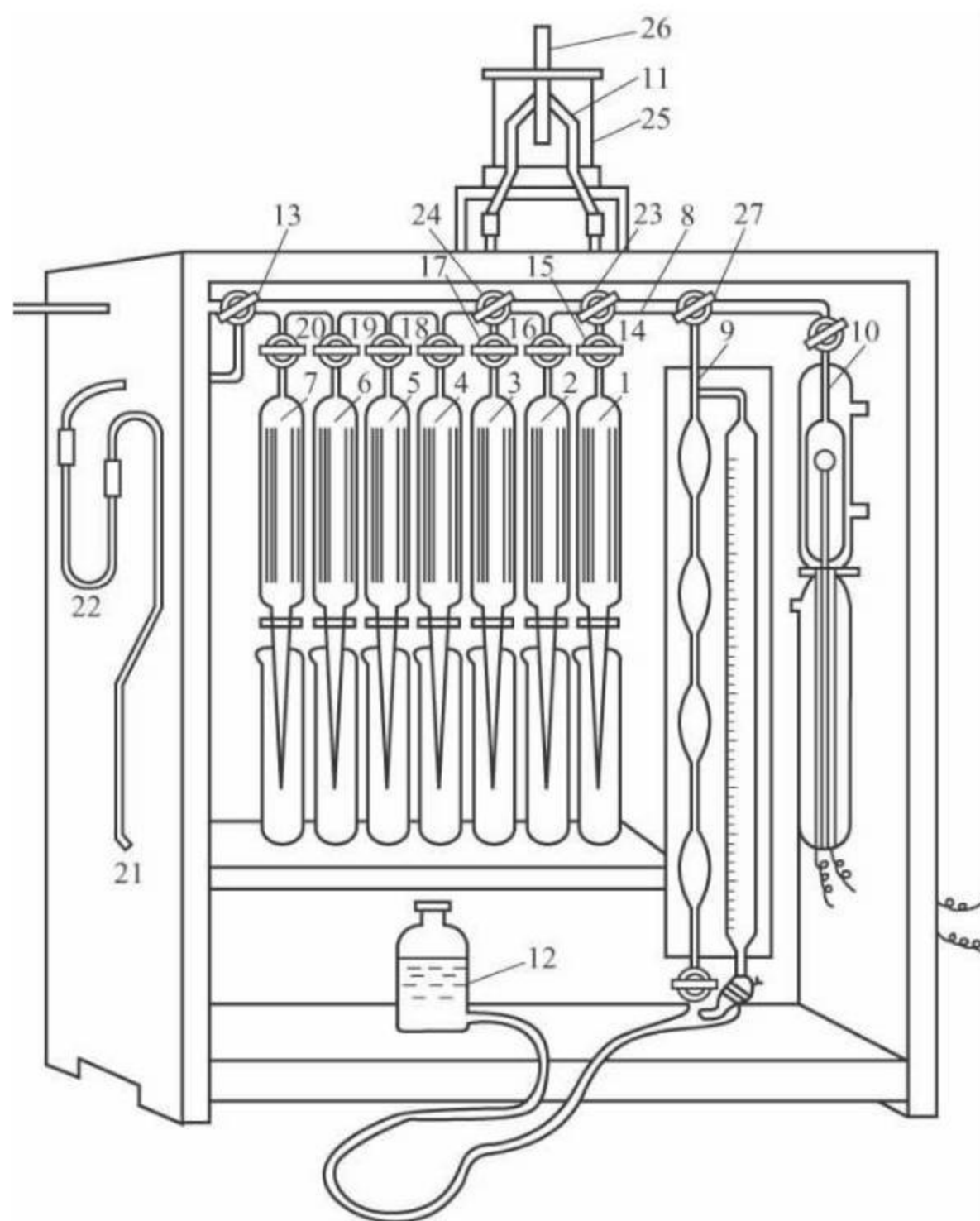


图 8-6 苏式 (ВТИ) 气体分析仪

1~7—吸收瓶；8—梳形管；9—量气管；10—缓燃管；11—氧化铜燃烧管；12—水准瓶；14~20,23—活塞；13,24,27—三通活塞；21—进样口；22—过滤管；25—加热器；26—热电偶

(2) 苏式气体分析仪 如图 8-6 所示为苏式气体分析仪，它由一支双臂式量气管、七个吸收瓶、一个氧化铜燃烧管、一个缓燃管等组成。它可进行煤气全分析或更复杂的混合气体分析。仪器构造较为复杂，分析速度较慢，但精度较高。

① 双臂式量气管 图 8-7 是双臂式量气管示意图，总体积是 100mL，左臂由四个 20mL 的玻璃球组成，右臂是分度值为 0.05mL，体积为 20mL 的细管。量气管顶端通过活塞与取样器、吸收瓶相连，下端有活塞用以分别量取气体体积，末端用橡皮管与水准瓶相连。

② 吸收瓶 苏式 (BTИ) 气体分析仪使用的吸收瓶也是接触式吸收瓶，但其作用部分和承受部分是上下排列的，如图 8-8 所示。

另外，还有一种吸收瓶，其作用部分中有一支几乎插到瓶底的气泡发生细管，气体经喷头喷出，被分散成许多细小的气泡，并不断地经过吸收液上升，然后集中在作用部分的上部，这种吸收瓶称为鼓泡式吸收瓶 (见图 8-9)，适用于黏度较小的吸收剂。

③ 燃烧管 苏式 (BTИ) 气体分析仪使用缓慢燃烧管和氧化铜燃烧管。缓燃管通常为上下排列的两支优质玻璃管 (见图 8-10)，上部为作用部分，下部为承受部分。由承受部分底部直至作用部分上部，贯穿一支玻璃管，玻璃管的上端口外熔封处有一段螺旋状铂丝，管

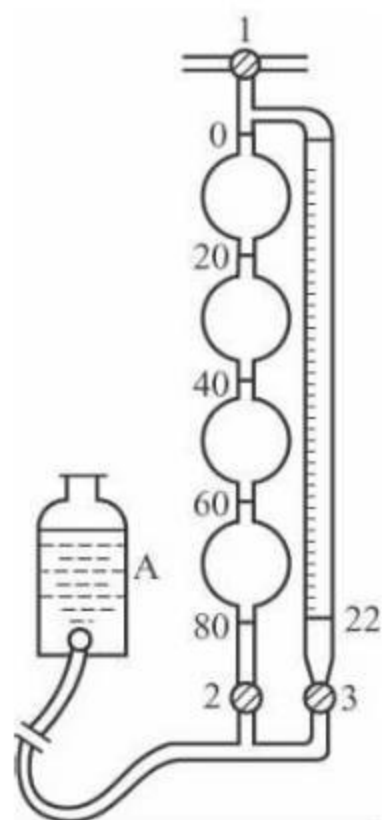


图 8-7 双臂式量气管



图 8-8 接触式吸收瓶

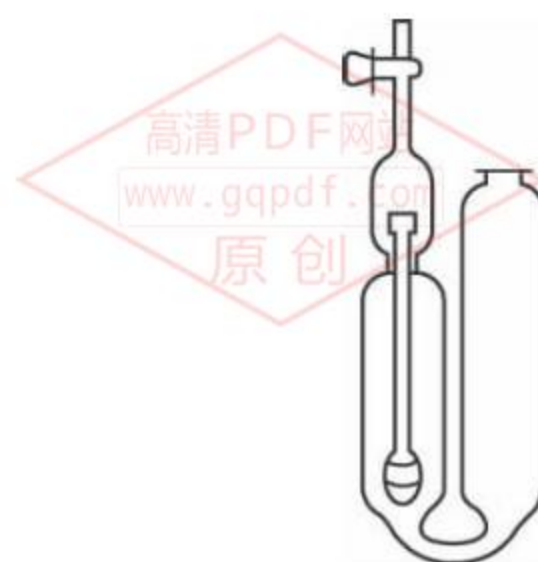


图 8-9 鼓泡式吸收瓶

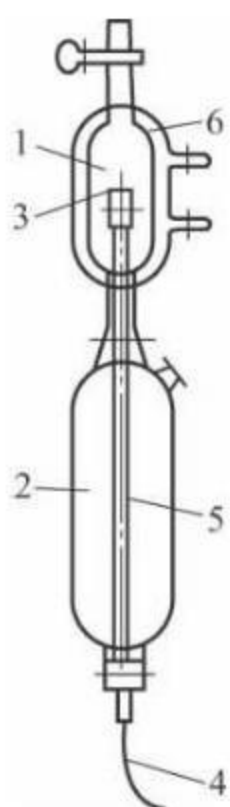


图 8-10 缓燃管

1—作用部分；2—承受部分；3—螺旋状铂丝；
4—导丝；5—玻璃管；6—水套

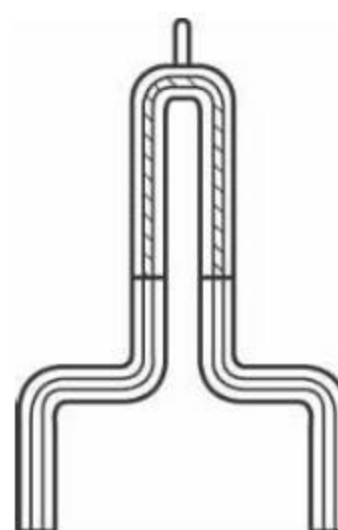


图 8-11 氧化铜燃烧管

内为钢丝导线，通过变压器及滑动电阻接电源。通入 6V 的低压电源，使铂丝炽热，则可使气体缓慢燃烧。

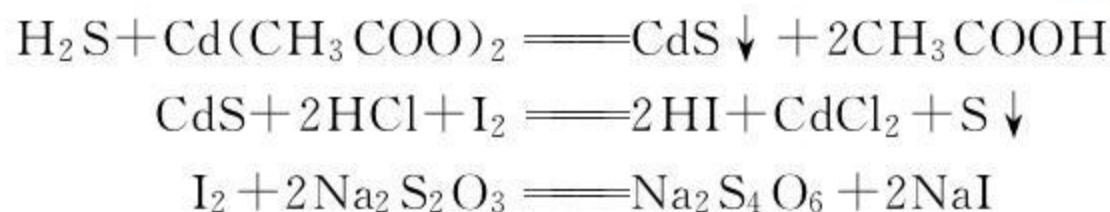
氧化铜燃烧管为 U 形石英管（见图 8-11），低温燃烧时，也可以用石英玻璃管。在管的中部长约 10cm，直径约 6mm 的一段填有棒状或粒状氧化铜。燃烧管用电炉加热，可燃性气体在管内与氧化铜发生缓慢燃烧反应。

二、其他吸收方法

1. 吸收滴定法

吸收滴定法的原理是使混合气体通过特定的吸收剂，待测组分与吸收剂发生反应而被吸收，然后在一定的条件下，用特定的标准溶液滴定，根据消耗标准溶液的体积，计算出待测气体的含量。

例如，焦炉煤气中少量硫化氢的测定，就是使一定量的气体试样通过醋酸镉溶液。硫化氢被吸收生成黄色的硫化镉沉淀，然后将溶液酸化，加入过量的碘标准溶液， S^{2-} 被氧化为 S，剩余的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定，由碘的消耗量计算出硫化氢的含量。反应式如下：



2. 吸收重量法

吸收重量法的原理是将混合气体通过吸收剂，使测气体与吸收剂发生化学反应（或物理吸附），使吸收剂增加一定的质量，根据吸收剂增加的质量，计算出待测气体的含量。

例如，测定混合气体中微量的二氧化碳时，使混合气体通过固体的碱石灰（一份氢氧化钠和两份氧化钙的混合物，常加一点酚酞而呈粉红色）或碱石棉（50% 氢氧化钠溶液中加入石棉，搅拌成糊状，在 150~160℃ 烘干，冷却研磨成小块），二氧化碳被吸收。精确称量吸收剂吸收气体前、后的质量，根据吸收剂前、后质量之差，即可计算出二氧化碳的含量。

吸收重量法还常用于有机化合物中碳、氢等元素含量的测定。将有机物在管式炉内燃烧后，氢燃烧后生成水蒸气，碳则生成二氧化碳。将生成的气体导入已准确称重的装有高氯酸镁的吸收管中，水蒸气被高氯酸镁吸收，质量增加，称取高氯酸镁吸收管的质量，可计算出氢的含量。将从高氯酸镁吸收管流出的剩余气体导入装有碱石棉的吸收管中，吸收二氧化碳后称取质量，可计算出碳的含量。实际实验过程中，将装有高氯酸镁的吸收管和装有碱石棉的吸收管串联，高氯酸镁吸收管在前，碱石棉吸收管在后。

3. 吸收比色法

吸收比色法的原理是使混合气体通过吸收剂，待测气体被吸收后与吸收剂作用产生不同的颜色，或吸收后再进行显色反应，其颜色的深浅与待测气体的含量成正比。用分光光度计测定溶液的吸光度，根据标准曲线或线性回归方程求出待测气体的含量。

例如，测定混合气体中微量的乙炔时，使混合气体通过亚铜盐的氨溶液，乙炔被吸收，生成紫红色的乙炔亚铜胶体溶液。反应式如下：



由于生成的紫红色的乙炔亚铜胶体溶液颜色的深浅与乙炔的含量成正比，因此可进行比色测定，从而得出乙炔的含量。

另外，废气中的二氧化硫、氮氧化物等均可采用吸收比色法进行测定。

第二节 燃 烧 法

燃烧法的主要理论依据是当可燃性气体燃烧时，其体积发生缩减，并消耗一定体积的氧气，产生一定体积的二氧化碳。它们都与原来的可燃性气体有一定的比例关系，可根据它们之间的这种定量关系，分别计算出各种可燃性气体组分的含量。

一、燃烧方法

使可燃性气体燃烧，常用爆炸法、缓燃法和氧化铜燃烧法。

1. 爆炸法

可燃性气体与空气或氧气混合，当其比例达到一定限度时，受热（或遇火花）能引起爆炸性的燃烧。气体爆炸有两个极限，上限与下限。上限是指可燃气体能引起爆炸的最高含量；下限指可燃性气体能引起爆炸的最低含量。如 H_2 在空气中的爆炸上限是 74.2%（体积），爆炸下限是 4.1%，即当 H_2 的体积在空气中所占比例在 4.1%~74.2%之内时，具有爆炸性。常压下，可燃气体或蒸气在空气中的爆炸极限见表 8-1。

爆炸法的特点是分析所需的时间最短。

表 8-1 常压下，可燃气体或蒸气在空气中的爆炸极限（体积分数）/%

气体名称	化学式	下限	上限	气体名称	化学式	下限	上限
甲烷	CH_4	5.0	15.0	丁烯	C_4H_8	1.7	9.0
一氧化碳	CO	12.5	74.2	戊烷	C_5H_{12}	1.4	8.0
甲醇	CH_3OH	6.0	37.0	戊烯	C_5H_{10}	1.6	—
二硫化碳	CS_2	1.0	—	己烷	C_6H_{14}	1.3	—
乙烷	C_2H_6	3.2	12.5	苯	C_6H_6	1.4	8.0
乙烯	C_2H_4	2.8	28.6	庚烷	C_7H_{16}	1.1	—
乙炔	C_2H_2	2.6	80.5	甲苯	C_7H_8	1.2	7.0
乙醇	C_2H_5OH	3.5	19.0	辛烷	C_8H_{18}	1.0	—
丙烷	C_3H_8	2.4	9.5	氢气	H_2	4.1	74.2
丙烯	C_3H_6	2.0	11.1	硫化氢	H_2S	4.3	45.5
丁烷	C_4H_{10}	1.9	8.5				

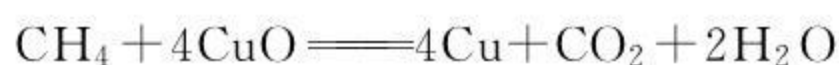
2. 缓燃法

可燃性气体与空气或氧气混合，经过炽热的铂质螺旋丝而引起缓慢燃烧，所以称为缓燃法。可燃性气体与空气或氧气的混合比例应在可燃性气体的爆炸极限以下，故可避免爆炸危险。如在上限以上，则氧气量不足，可燃性气体不能完全燃烧。缓燃法所需时间较长。

3. 氧化铜燃烧法

氧化铜燃烧法的特点在于被分析的气体中不必加入燃烧所需的氧气，所用的氧可自氧化铜被还原放出。因此，测定后的计算也因不加入氧气而简化。

例如，氢在 280℃ 左右可在氧化铜上燃烧，甲烷在此温度下不能燃烧，高于 290℃ 时才开始燃烧，一般浓度的甲烷在 600℃ 以上时在氧化铜上可以燃烧完全。反应如下：



氧化铜使用后，可在 400℃ 的条件下通入空气使之氧化即可再生。

二、可燃性气体燃烧后的计算

在某一可燃气体内通入氧气，使之燃烧，测量其体积的缩减数、消耗氧气的体积数及在燃烧反应中所生成的二氧化碳体积数，就可以计算出原可燃性气体的体积，并可进一步计算出所在混合气体中的体积分数。

1. 一元可燃性气体燃烧后的计算

如果气体混合物中只含有一种可燃性气体时，测定过程和计算都比较简单。先用吸收法除去其他组分（如二氧化碳、氧），再取一定量的剩余气体（或全部），加入一定量的空气使之进行燃烧。经燃烧后，测出其体积的缩减量及生成的二氧化碳体积。根据燃烧法的原理，计算出可燃性气体的含量。常见可燃性气体的燃烧反应和各种气体的体积之间的关系见表 8-2。

表 8-2 常见可燃性气体燃烧反应与各种气体体积关系

气体名称	燃烧反应	可燃气体体积	消耗 O ₂ 体积	缩减体积	生成 CO ₂ 体积
氢气	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	V_{H_2}	$\frac{1}{2}V_{\text{H}}$	$\frac{3}{2}V_{\text{H}_2}$	0
一氧化碳	$2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$	V_{CO}	$\frac{1}{2}V_{\text{CO}}$	$\frac{1}{2}V_{\text{CO}}$	V_{CO}
甲烷	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	V_{CH_4}	$2V_{\text{CH}_4}$	$2V_{\text{CH}_4}$	V_{CH_4}
乙烷	$2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$V_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\frac{7}{2}V_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\frac{5}{2}V_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$2V_{\text{C}_2\text{H}_6}$
乙烯	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$V_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$3V_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$2V_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$2V_{\text{C}_2\text{H}_4}$

【例 1】 有 O₂、CO₂、CH₄、N₂ 的混合气体 80.00mL，向用吸收法测定 O₂、CO₂ 后的剩余气体中加入空气，使之燃烧，经燃烧后的气体用氢氧化钾溶液吸收，测得生成的 CO₂ 的体积为 40.00mL，计算混合气体中甲烷的体积百分含量。

解：
$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

甲烷燃烧时所生成的 CO₂ 体积等于混合气体中甲烷的体积。

$$V_{\text{CH}_4} = V_{\text{CO}_2} = 40.00\text{mL}$$

$$\varphi(\text{CH}_4) = \frac{40.00}{80.00} \times 100\% = 50.0\%$$

【例 2】 有 H₂ 和 N₂ 的混合气体 40.00mL，加空气经燃烧后，测得其总体积减少 18.00mL，求 H₂ 在混合气体中的体积分数。

解：
$$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$

当 H₂ 燃烧时，体积的缩减量为 H₂ 体积的 $\frac{3}{2}$ 。

$$V_{\text{缩}} = \frac{3}{2}V_{\text{H}_2}, V_{\text{H}_2} = \frac{2}{3}V_{\text{缩}} = \frac{2}{3} \times 18.00 = 12.00(\text{mL})$$

$$\varphi(\text{H}_2) = \frac{12.00}{40.00} \times 100\% = 30.0\%$$

2. 二元可燃性气体混合物燃烧后的计算

如果气体混合物中含有两种可燃性气体组分，先用吸收法除去干扰组分，向剩余气体中加入过量的空气，使之进行燃烧。经燃烧后，测量其体积缩减量、生成二氧化碳的体积、消耗氧的体积等，列出二元一次方程组，即可求出可燃性气体的体积，并计算出混合气体中的可燃性气体的体积百分含量。

【例 3】 有 CO 、 CH_4 、 N_2 的混合气体 40.00mL，加入过量的空气，经燃烧后，测得其体积缩减 42.00mL，生成 CO_2 36.00mL。计算混合气体中各组分的体积分数。

解：根据可燃性气体的体积与缩减体积和生成 CO_2 体积的关系，得到：

$$\begin{cases} V_{\text{缩}} = \frac{1}{2}V_{\text{CO}} + 2V_{\text{CH}_4} = 42.00\text{mL} \\ V_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}} + V_{\text{CH}_4} = 36.00\text{mL} \end{cases}$$

解方程组得：

$$\begin{aligned} V_{\text{CH}_4} &= 16.00\text{mL} \\ V_{\text{CO}} &= 20.00\text{mL} \\ V_{\text{N}_2} &= 40.00 - (16.00 + 20.00) = 4.00\text{mL} \end{aligned}$$

于是混合气体中的各组分的体积分数为：

$$\begin{aligned} \varphi(\text{CO}) &= \frac{20.00}{40.00} \times 100\% = 50.0\% \\ \varphi(\text{CH}_4) &= \frac{16.00}{40.00} \times 100\% = 40.0\% \\ \varphi(\text{N}_2) &= \frac{4.00}{40.00} \times 100\% = 10.0\% \end{aligned}$$

【例 4】 由 H_2 、 CH_4 、 N_2 组成的气体混合物 20.00mL，加入空气 80.00mL，混合燃烧后，测量体积为 90.00mL，经氢氧化钾溶液吸收后，测量体积为 86.00mL，求各种气体在原混合气体中的体积分数。

解：混合气体的总体积应为：80.00 + 20.00 = 100.00(mL)

总体积缩减量应为：100.00 - 90.00 = 10.00(mL)

生成 CO_2 的体积应为：90.00 - 86.00 = 4.00(mL)

根据可燃性气体的体积与缩减体积和生成 CO_2 体积的关系，得：

$$\begin{cases} V_{\text{缩}} = \frac{3}{2}V_{\text{H}_2} + 2V_{\text{CH}_4} = 10.00 \\ V_{\text{CO}_2} = V_{\text{CH}_4} = 4.00 \end{cases}$$

解方程组得：

$$\begin{aligned} V_{\text{CH}_4} &= 4.00\text{mL} \\ V_{\text{H}_2} &= 1.33\text{mL} \\ V_{\text{N}_2} &= 20.0 - (4.00 + 1.33) = 14.67(\text{mL}) \end{aligned}$$

于是原混合气体中各气体的体积分数为：

$$\begin{aligned} \varphi(\text{CH}_4) &= \frac{4.00}{20.00} \times 100\% = 20.0\% \\ \varphi(\text{H}_2) &= \frac{1.33}{20.00} \times 100\% = 6.60\% \\ \varphi(\text{N}_2) &= \frac{14.67}{20.00} \times 100\% = 73.4\% \end{aligned}$$

3. 三元可燃性气体混合物燃烧后的计算

如果气体混合物中含有三种可燃性气体组分，先用吸收法除去干扰组分，再取一定量的剩余气体(或全部)，加入过量的空气，进行燃烧。经燃烧后，测量其体积的缩减量、耗氧量及生成二氧化碳的体积。列出三元一次方程组，解方程组可求得可燃性气体的体积，并计算

出混合气体中可燃性气体的体积分数。

【例5】有 CO_2 、 O_2 、 CH_4 、 CO 、 H_2 、 N_2 的混合气体 100.0mL。用吸收法测得 CO_2 为 6.00mL， O_2 为 4.00mL，用吸收后的剩余气体 20.00mL，加入氧气 75.00mL 进行燃烧，燃烧后其体积缩减量为 10.11mL，后用吸收法测得 CO_2 为 6.22mL， O_2 为 65.31mL。求混合气体中各组分的体积分数。

解：混合气体 CO_2 、 O_2 、 CH_4 、 CO 、 H_2 、 N_2 中的 CO_2 和 O_2 被吸收后，混合气体的组成为 CH_4 、 CO 、 H_2 、 N_2 ，其中 CH_4 、 CO 、 H_2 为可燃性组分。

由吸收法测得：

$$\varphi(\text{CO}_2) = \frac{6.00}{100.0} \times 100\% = 6.00\%$$

$$\varphi(\text{O}_2) = \frac{4.00}{100.0} \times 100\% = 4.00\%$$

燃烧后所消耗的体积为： $75.00 - 65.31 = 9.69(\text{mL})$ ，根据可燃性气体的体积与缩减体积、生成 CO_2 体积、耗氧体积的关系，得：

$$\begin{cases} V_{\text{缩}} = \frac{1}{2}V_{\text{CO}} + 2V_{\text{CH}_4} + \frac{3}{2}V_{\text{H}_2} = 10.11 \\ V_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}} + V_{\text{CH}_4} = 6.22 \\ V_{\text{耗氧}} = \frac{1}{2}V_{\text{CO}} + 2V_{\text{CH}_4} + \frac{1}{2}V_{\text{H}_2} = 9.69 \end{cases}$$

吸收法吸收 CO_2 和 O_2 后的剩余气体体积为： $100.0 - 6.00 - 4.00 = 90.00(\text{mL})$

燃烧法是取其中的 20.00mL 进行测定的，于是在 90.00mL 的剩余气体中的体积应为：

$$V_{\text{CH}_4} = \frac{3 \times 9.69 - 6.22 - 10.11}{3} \times \frac{90.00}{20.00} = 19.1(\text{mL})$$

$$V_{\text{CO}} = \frac{4 \times 6.22 - 3 \times 9.69 + 10.11}{3} \times \frac{90.00}{20.00} = 8.90(\text{mL})$$

$$V_{\text{H}_2} = (10.11 - 9.69) \times \frac{90.00}{20.00} = 1.90(\text{mL})$$

于是混合气体中可燃性气体的体积分数为：

$$\varphi(\text{CH}_4) = \frac{19.1}{100.0} \times 100\% = 19.1\%$$

$$\varphi(\text{CO}) = \frac{8.90}{100.0} \times 100\% = 8.90\%$$

$$\varphi(\text{H}_2) = \frac{1.90}{100.0} \times 100\% = 1.90\%$$

第三节 其他分析法简介

一、气相色谱法

气相色谱法可以应用于分析气体试样，不仅可以分析有机物（如甲烷、乙烷、乙烯、丙烯等），而且可以分析无机物（如氮气、氧气、一氧化碳、二氧化碳等）。测定有机物时可以使用氢火焰离子化检测器（FID）或热导池检测器（TCD），而测定无机物只能选择热导池检测器（TCD）。大气中微量一氧化碳的分析、半水煤气组分分析、金属热处理中的 CO 、

CO₂、CH₄、H₂ 和 N₂ 组分的分析以及石油气的组分分析等都采用气相色谱法。

二、电导法

测定电解质溶液导电能力的方法，称为电导法。当溶液的组成发生变化时，溶液的电导率也发生相应的变化，利用电导率与物质含量之间的关系，可测定物质的含量。如合成氨生产中微量一氧化碳和二氧化碳的测定。环境分析中的二氧化碳、一氧化碳、二氧化硫、硫化氢、氧气、盐酸蒸气等，都可以用电导法来进行测定。

三、库仑法

以测量通过电解池的电量为基础而建立起来的分析方法，称为库仑法。库仑滴定是通过测量电量的方法来确定反应终点，它被用于痕量组分的分析中。如金属中碳、硫和环境空气中的二氧化硫、臭氧、二氧化氮等都可以用库仑滴定法来进行测定。

四、热导法

各种气体的导热性是不同的，如果把两根相同的金属丝（如铂金丝），分别插在两种不同的气体中，尽管通过的电流相同，但由于两种气体的导热性不同，这两根金属丝的温度改变就不一样。随着温度的变化，电阻也相应地发生变化，所以，只要测出金属丝的电阻变化值，就能确定待测气体的百分含量。如在氧气厂中就广泛采用此种方法。

五、红外光谱法

红外光谱是利用物质的分子对红外辐射的吸收而建立的分析方法。通过对特征吸收谱带强度的测量可以求出组分的含量。常用来测定烷烃、烯烃和炔烃等有机气态化合物，以及一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮等无机气态化合物。

六、气体分析仪

市售的气体分析仪器根据测定原理可以分为红外光谱气体分析仪、电化学传感器气体分析仪和分光光度气体分析仪；按照测定的对象可以分为一氧化碳/二氧化碳分析仪、氨分析仪、甲醛分析仪和臭氧分析仪等；按照使用的范围可以分为环境空气分析仪、烟气分析仪和汽车尾气检测仪等。

红外光谱气体分析仪简介

红外光谱气体分析仪分为单组分、双组分和多组分三类，单组分的有一氧化碳分析仪和二氧化碳分析仪，双组分主要是一氧化碳和二氧化碳的测定，而多组分则包含一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮以及烷烃、烯烃和炔烃等两种或两种以上组分的测定。

常见的红外线单组分一氧化碳分析仪有国产的 GXH-3011 型红外一氧化碳分析仪、H3860A 型便携式红外一氧化碳分析仪等。常见的红外线单组分二氧化碳分析仪有国产的 GXH-3010 型便携式红外二氧化碳分析仪、H3860B 型便携式红外二氧化碳分析仪、TY-9800A 型红外二氧化碳分析仪，以及德国产的 Testo535 型二氧化碳分析仪和美国产的 TEL-7001 型红外二氧化碳分析仪。图 8-12 所示为德国产的 Testo535 型二氧化碳分析仪，测定范围为 0~9999 μ L/L。

常见的双组分红外光谱气体分析仪有 GXH-3021 型便携式红外线一氧化碳/二氧化碳分析仪、QGS-08B 型红外线气体分析仪等。图 8-13 是 QGS-08B 型红外线气体分析仪，二氧化碳的最小测量范围是 $0\sim 20\mu\text{L/L}$ ，一氧化碳的最小测量范围是 $0\sim 30\mu\text{L/L}$ 。

国产的 QGS-08C 型红外线气体分析仪可以配置 CO、CO₂、SO₂ 和 CH₄ 四种组分浓度的测定单元，GXH-1050 型红外线分析仪可以连续测定 CO、CO₂、CH₄、C₃H₈、N₂O、NH₃、SO₂、NO 等气体的浓度。

美国产的 Thermo Nicolet Antaris IGS FT-IR 傅里叶变换红外气体分析仪可同时测定上百种无机气体和有机气体。



图 8-12 Testo535 型二氧化碳分析仪



图 8-13 QGS-08B 型红外线气体分析仪

甲醛分析仪简介

甲醛分析仪常采用电化学传感器法和分光光度法进行测定。

GDYQ-205S 型便携式甲醛速测仪，采用国家标准方法（GB/T 18204.26—2000）——酚试剂分光光度法，可直接读出甲醛浓度。测量范围为 $0\sim 1.00\text{mg/m}^3$ （采样量 5L），测量精度为 10%，工作环境温度 $5\sim 40^\circ\text{C}$ 。

FP-30 型甲醛测定仪采用的是试纸光电光度法，当气体吹到浸有发色剂的纸上时，甲醛与纸上的试剂就会反应生成有色化合物，试纸的颜色就会从白色变成黄色。颜色的深浅可反映出所受光的反射光量，根据反射光量的强度变化率就可以确定甲醛的浓度。测定范围是 $0\sim 0.4\mu\text{L/L}$ （检测时间 30min）和 $0\sim 1.0\mu\text{L/L}$ （检测时间 30min）。

Formaldehyde htv 型甲醛检测仪甲醛分析仪采用电压型控制扩散电化学传感器来确定空气中甲醛的浓度，传感器是由两个贵金属电极和一个电解池组成，标准配置的测量范围是 $0.01\sim 10\mu\text{L/L}$ ，在现场测量时不需要使用辅助试剂。

4160-19.99m 型甲醛分析仪是美国 INTERSCAN 公司制造的专利产品（见图 8-14）。仪器采用 INTERSCAN 二电极电压型传感器，该传感器是一种电化学气体检测器，它是在控制扩散的条件下运行的。样气的气体分子被吸收到电化学敏感电极，经过扩散介质后，在适当的敏感电极电位下气体分子发生电化学反应，这一反应产生一个与气体浓度成正比的电流，该电流转换为电压值并送给仪表读数或记录仪记录。INTERSCAN 传感器电解质是不活动的类似于闪光灯和镍镉电池中的电解质，所以不需要考虑电池损坏或酸对仪器的损坏。游离的电解质减少将清除不希望出现的传感器噪声干扰，特别是在低浓度测

量需要高放大倍数时。INTERSCAN 传感器有一个密封的贮气室,这不仅使传感器寿命更长,而且消除了参比电极污染的可能性。不像三电极传感器需要在空气中操作,INTERSCAN 传感器可用于厌氧环境。该仪器的测定范围是 $19.99\mu\text{L/L}$, 最小检出量是 $0.01\mu\text{L/L}$ 。



图 8-14 4160-19.99m 型甲醛分析仪前面板和后面板

功能描述:

- ALARM (报警灯) 当测量值超过报警设定点时,灯会闪烁。
- SET (报警设定) 把报警点设在需要的 ppm (体积分数) 数值上 (平时不需调节)。
- SPAN (跨度校准) 在校准仪器时可使读数调到相应的校准气的浓度。
- OFF 将功能开关旋至此位,电源关闭。
- ZERO 将功能开关旋至此位,电源打开,无实际作用。
- SAMPLE 泵打开,在此位置上仪器可以调零、测量和校准。
- BAT. TEST A 开关拨到此位置显示镍镉电池的电量,这组电池为泵、报警器供电。
- BAT. TEST B 在显示屏上显示 2 号碱性电池的电量,该组电池为电路及传感器供电。
- IN (进气口) 可接 1/4in 采气管。
- OUT (出气口) 可接 1/4in 采气管 (可不接)。

第四节 气体分析应用实例

一、天然气的组成分析——气相色谱法

天然气 (natural gas) 是古生物遗骸长期沉积地下,经慢慢转化及裂解而产生的气态碳氢化合物,主要成分是甲烷,还含有少量乙烷、丙烷、丁烷、戊烷等烷烃以及氮、氧、氢、二氧化碳、硫化氢等。

气相色谱法分析天然气的组成是将具有代表性的气样和已知组成的标准混合气，在同样的操作条件下，用气相色谱法进行分离。样品中许多重尾组分可以在某个时间通过改变流过柱子载气的方向，获得一组不规则的峰，这组重尾组分可以是 C₅、C₆、C₇ 和更重组分。由标准气的组成值，通过对比峰高、峰面积或者两者均作对比，计算获得样品的相应组成。

1. 仪器与设备

(1) 检测器 选用热导检测器，要求对正丁烷摩尔分数为 1% 的气样，进样 0.25mL，至少应产生 0.5mV 的信号。

(2) 色谱柱 柱的材料对气样中的组分必须呈惰性和无吸附性，应优先选用不锈钢管。柱内填充物对被检测的组分的分离应能达到规定的要求。

2. 操作步骤

(1) 仪器准备 按照分析要求，安装好色谱柱。调整操作条件，并使仪器稳定。当仪器稳定后，两次或两次以上连续进标准气检查，每个组分响应值相差必须在 1% 以内。

(2) 气样的准备 在实验室，样品必须在比取样时气源温度高 10~25℃ 的温度下达到平衡。温度越高，平衡所需时间就越短（300mL 或更小的样品容器，约需 2h）。

如果气源温度高于实验室温度，那么气样在进入色谱仪之前需预先加热。如果已知气样的烃露点低于环境最低温度，就不需加热了。

(3) 进样 为了获得检测器对各组分，特别是对甲烷的线性响应，进样量不应超过 0.5mL。除了微量组分，使用这样的进样量，都能获得足够的精密度。测定摩尔分数不高于 5% 的组分时，进样量允许增加到 5mL。

注意：样品瓶到仪器进样口之间的连接管线应选用不锈钢管或聚四氟乙烯管，不得使用铜管、聚乙烯管、聚氯乙烯管或橡胶管。

① 吹扫法 打开样品瓶的出口阀，用气样吹扫包括定量管在内的进样系统。对于每台仪器必须确定和验证所需的吹扫量。定量管进样压力应接近大气压，关闭样品瓶阀，使定量管中的气样压力稳定。然后立即将定量管中的气样导入色谱柱中，以避免渗入污染物。

② 真空法 将进样系统抽空，使绝对压力低于 100 Pa，将与真空系统相连的阀关闭，然后仔细地将气样从样品瓶充入定量管至所要求的压力，随后将气样导入色谱柱。

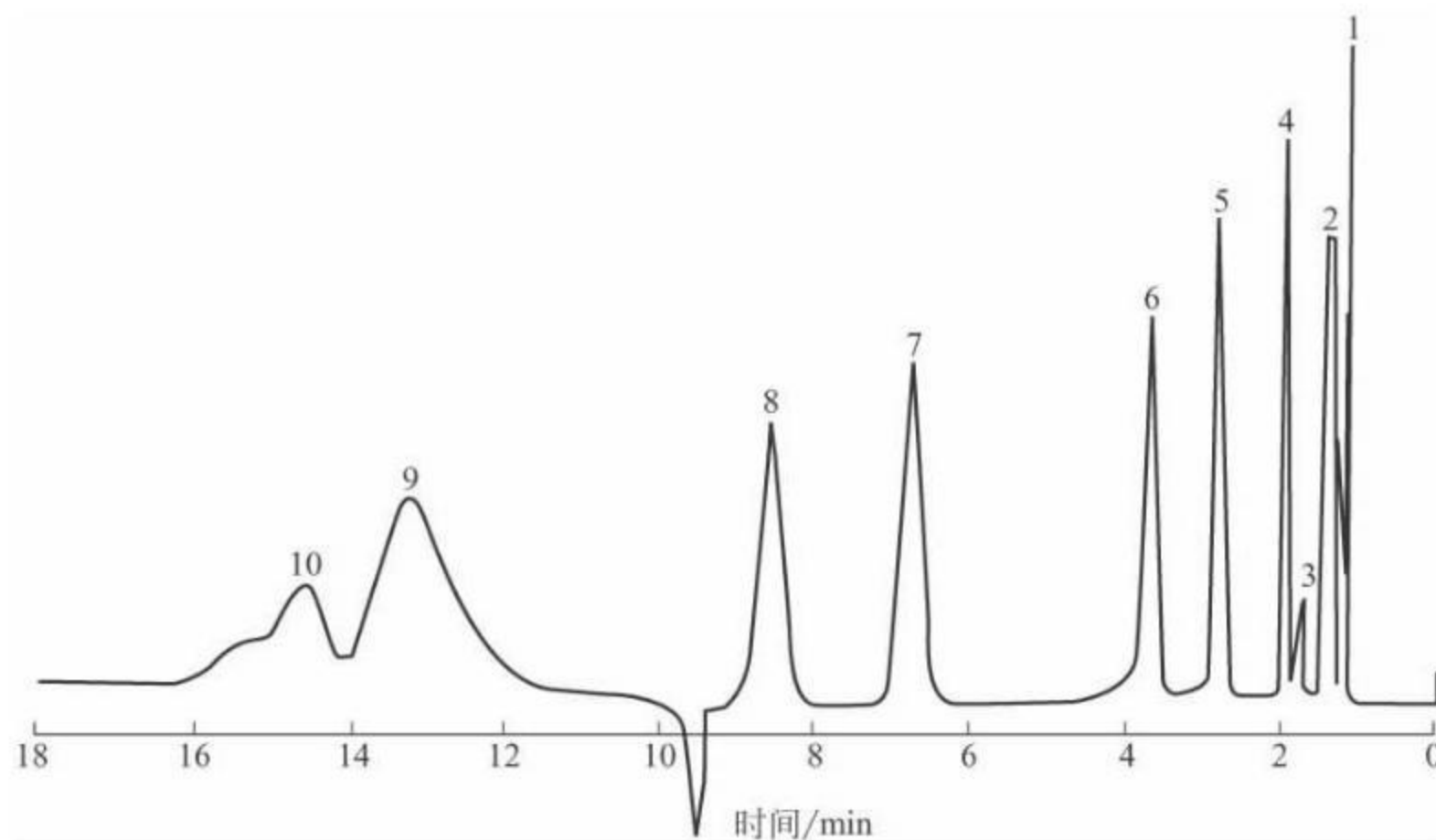


图 8-15 天然气的典型色谱图 (一)

1—甲烷和空气；2—乙烷；3—二氧化碳；4—丙烷；5—异丁烷；
6—正丁烷；7—异戊烷；8—正戊烷；9—庚烷及更重组分；10—己烷

3. 色谱图

不同的色谱条件其分离度不同，图 8-15~图 8-17 所示分别是不同条件下天然气的色谱图。

图 8-15 所示色谱图的色谱条件是：色谱柱是 25% BMEE, Chromosorb P, 柱长 7m；柱温 25℃；载气为氦气，流量 40mL/min；进样量 0.25mL。

图 8-16 所示色谱图的色谱条件是：色谱柱是 Silicone 200/500 Chromosorb P AW, 柱长 10m；载气为氦气，流量 40mL/min；进样量 0.25mL。

图 8-17 所示色谱图的色谱条件是：色谱柱是 3m DIDP+6m DMS；载气为氦气，流量 75mL/min；进样量 0.50mL。

4. 计算

(1) 采用外标法

① 对于戊烷和更轻组分 测量每个组分的峰高或峰面积，将气样和标准气中相应组分的响应换算到同一衰减，气样中 i 组分的摩尔分数 y_i 按下式计算：

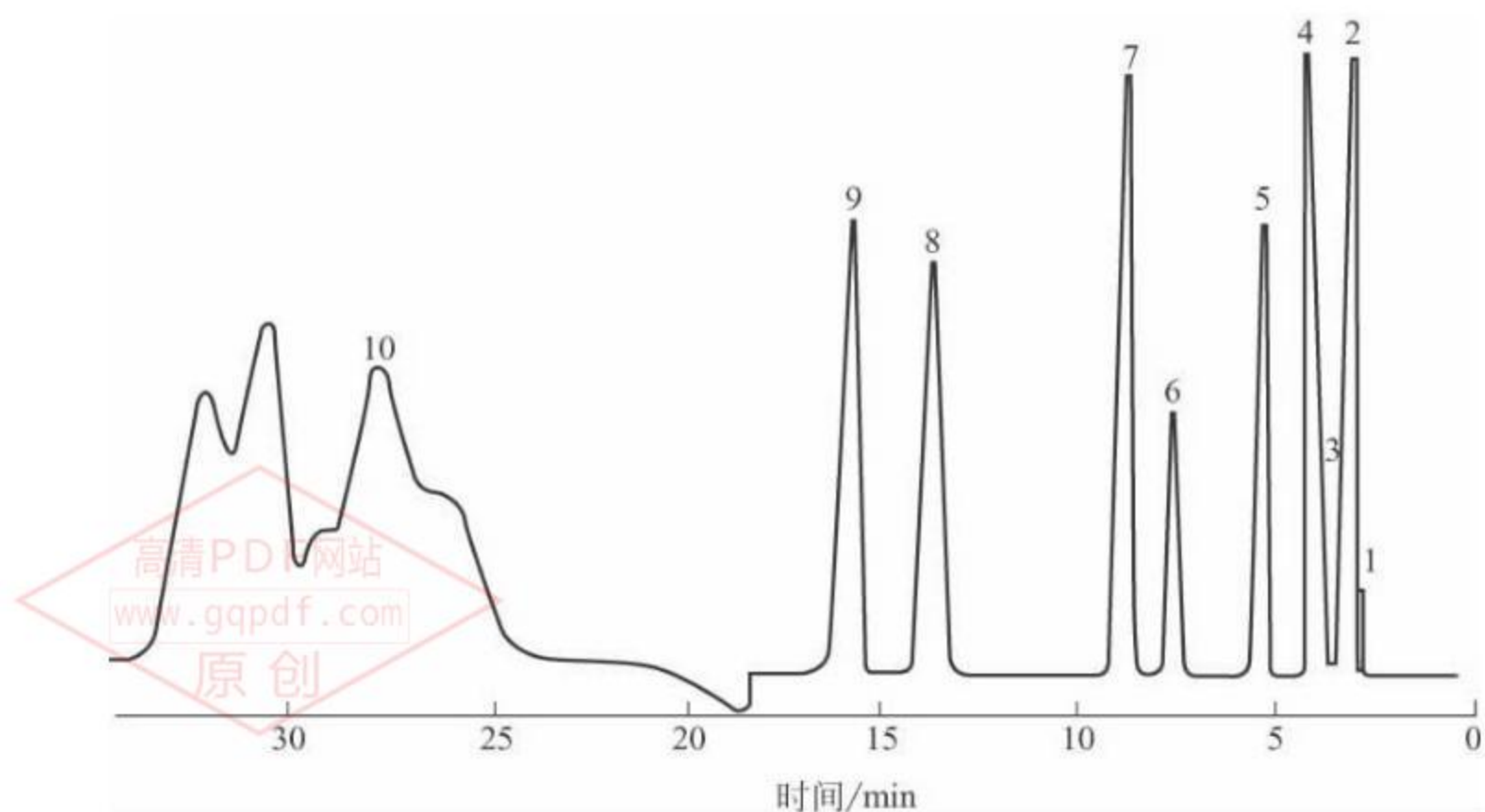


图 8-16 天然气的典型色谱图 (二)

1—空气；2—甲烷；3—二氧化碳；4—乙烷；5—丙烷；
6—异丁烷；7—正丁烷；8—异戊烷；9—正戊烷；10—己烷及更重组分

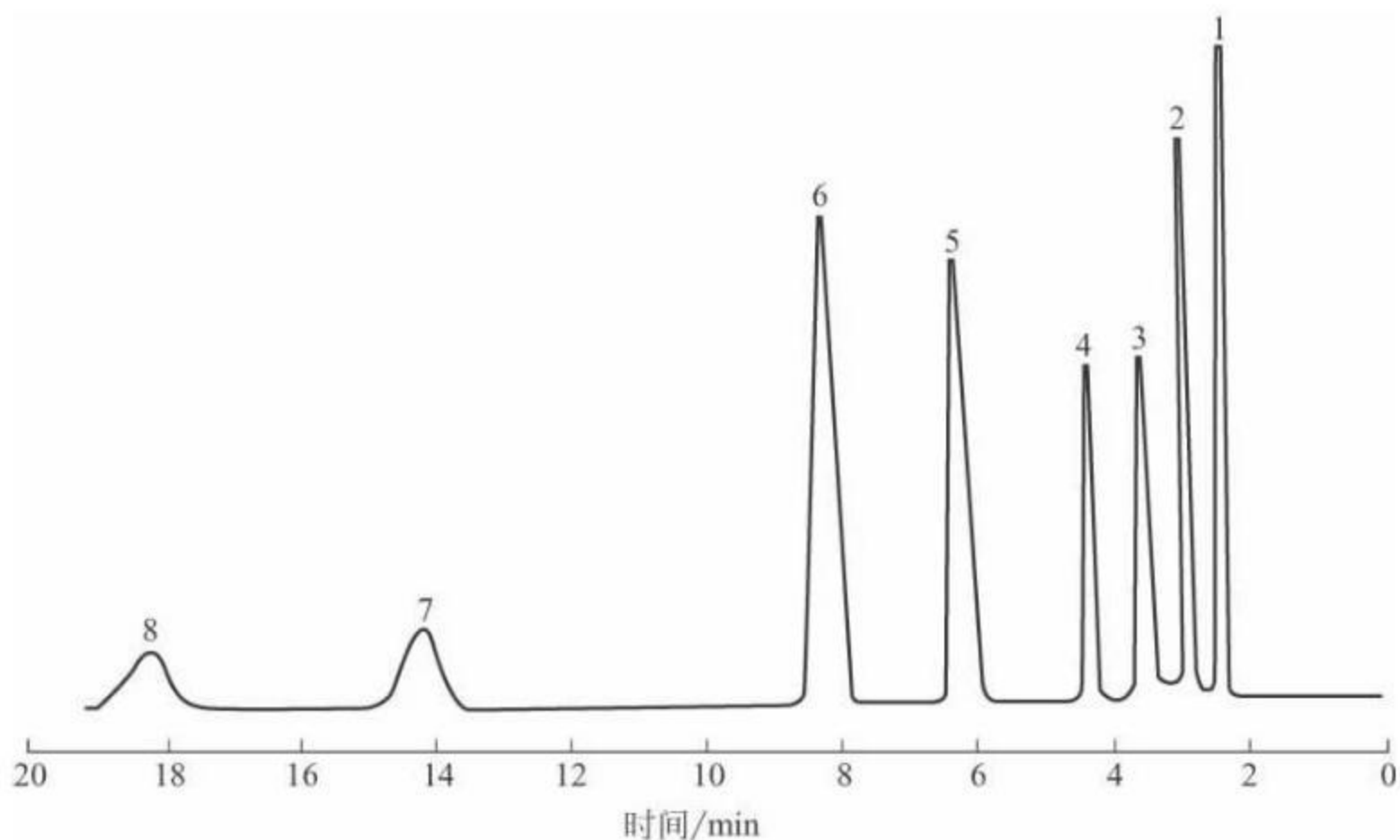


图 8-17 天然气的典型色谱图 (三)

1—甲烷和空气；2—乙烷；3—二氧化碳；4—丙烷；5—异丁烷；6—正丁烷；7—异戊烷；8—正戊烷

$$y_i = y_{si} \times \frac{H_i}{H_{si}} \quad (8-1)$$

式中 y_{si} ——标准气中 i 组分的摩尔分数, %;

H_i ——气样中 i 组分的峰高或峰面积;

H_{si} ——标准气中 i 组分的峰高或峰面积。

如果是在一定真空压力下导入空气作氧或氮的标准气, 应按下式进行压力修正。

$$y_i = y_{si} \times \frac{H_i}{H_{si}} \times \frac{p_a}{p_b} \quad (8-2)$$

式中 p_a ——空气进样时的绝对压力, kPa;

p_b ——空气进样时, 实际的大气压力, kPa。

② 对于己烷和更重组分 测量反吹的己烷、庚烷及更重组分的峰面积, 并在同一色谱图上测量正戊烷、异戊烷的峰面积, 将所有的测量峰面积换算到同一衰减。气样中己烷 (C_6) 和碳七加 (C_7^+) 的浓度按下式计算:

$$y(C_n) = \frac{y(C_5)A(C_n)M(C_5)}{A(C_5)M(C_n)} \quad (8-3)$$

式中 $y(C_n)$ ——气样中碳原子数为 n 的组分的摩尔分数, %;

$y(C_5)$ ——气样中异戊烷与正戊烷摩尔分数之和, %;

$A(C_n)$ ——气样中碳数为 n 的组分的峰面积;

$A(C_5)$ ——气样中异戊烷和正戊烷的峰面积之和;

$M(C_5)$ ——戊烷的相对分子质量, 取值为 72;

$M(C_n)$ ——碳数为 n 的组分的相对分子质量, 对于 C_6 , 取值为 86, 对于 C_7^+ , 取值为平均相对分子质量。

如果异戊烷和正戊烷的浓度已通过较小的进样量单独进行了测定, 那么就不需重新测定了。

(2) 采用归一化 将每个组分的原始含量值乘以 100, 再除以所有组分原始含量值的总和, 即为每个组分归一的摩尔分数, 所有组分原始含量值的总和与 100.0% 的差值不应超过 1.0%。

5. 讨论

(1) 脱除硫化氢 当气样中的硫化氢质量分数大于 3×10^{-4} 时, 取样或进样时在取样瓶前连接一根装有氢氧化钠吸收剂 (碱石棉) 的不锈钢管子, 以脱除硫化氢。此过程也将二氧化碳脱除, 这样获得的分析结果是无酸气基的结果。若将一根浸渍了硫酸铜的浮石管连接在色谱仪和干燥管的上游, 也可脱除硫化氢。此过程适用于硫化氢含量少的气样, 对二氧化碳影响极小。

(2) 封液置换法进样 如果气样是用封液置换法获得的, 那么可用封液置换瓶中气样吹扫包括定量管在内的进样系统。某些组分, 如二氧化碳、硫化氢、己烷和更重组分可能被水或其他封液部分脱除或全部脱除, 当精密测定时, 不得采用封液置换法。

二、半水煤气分析

合成氨原料气的生产过程称为造气。造气工段的任务一方面是使空气与含碳燃料 (焦炭或无烟煤) 反应提供热量, 同时回收部分燃烧气体作为原料气中 N_2 的主要来源; 另一方面通入水蒸气与炽热的炭层反应, 产生以 H_2 为主的水煤气。将两种气体按比例混合即为半水

煤气。半水煤气中含有 CO_2 、 O_2 、 CO 、 CH_4 、 H_2 、 N_2 和 H_2S 等，它们的含量一般为： CO_2 ，7%~11%； O_2 ，0.5%； CO ，26%~32%； H_2 ，38%~42%； CH_4 ，1%； N_2 ，18%~22%。

测定半水煤气中各成分的含量，可作为合成氨造气工段调节水蒸气和空气比例的根据。可以利用化学分析法，也可利用气相色谱法来进行分析。当用化学分析法时， CO_2 、 O_2 、 CO 可用吸收法来测定， CH_4 和 H_2 可用燃烧法测定，剩余气体为 N_2 。

(一) 化学分析法

1. 仪器与试剂

(1) 改良奥氏气体分析仪 为主要测试仪器。

(2) 氢氧化钾溶液 330g/L。

(3) 焦性没食子酸碱性溶液 称取 5g 焦性没食子酸溶解于 15mL 水中，另称取 48g 氢氧化钾溶于 32mL 水中，使用前将两种溶液混合，摇匀，装入吸收瓶中。

(4) 氯化亚铜氨性溶液 称取 250g 氯化铵溶于 750mL 水中，再加入 200g 氯化亚铜，把此溶液装入试剂瓶，放入一段铜丝，用橡皮塞塞紧，溶液应为无色。在使用前加入密度为 0.9g/mL 的氨水，两体积的氨水与一体积的亚铜盐混合。

(5) 封闭液 10% 硫酸溶液，加入数滴甲基橙。

2. 准备工作

(1) 仪器准备 将洗净并干燥好的气体分析仪各部件用橡皮管连接安装好，所有旋转活塞都必须涂抹润滑剂，使其转动灵活。依照拟好的分析顺序，将各吸收剂分别自吸收瓶的承受部分注入吸收瓶中。吸收瓶 I 中注入 33% 的 KOH 溶液；吸收瓶 II 中注入焦性没食子酸碱性溶液，吸收瓶 III、吸收瓶 IV 中注入氯化亚铜氨溶液。在水准瓶中注入封闭液，在氢氧化钾和氯化亚铜氨吸收液上部可倒入 5~8mL 液体石蜡，以防止这些吸收液吸收空气中的相关组分及吸收剂自身的挥发。

注意：不能让石蜡进入吸收部分，可从承受部分的支管口或上口加入。

(2) 排出量气管中的废气 关闭所有吸收瓶和燃烧瓶上的旋塞，将三通活塞旋至和排气口相通，提高水准瓶，排除气体至液面升至量气管的顶端标线为止（不能将封闭液排至吸收液中去）并关闭排气口旋塞。

(3) 排出吸收瓶内的空气 放低水准瓶，同时打开吸收瓶 I 的旋塞，吸出吸收瓶 I 中的空气，直至吸收瓶中的吸收液液面上升至标线，然后关闭活塞，再将量气管的气体排出。用同样方法依次使吸收瓶 II、吸收瓶 III、吸收瓶 IV 及爆炸瓶的液面均升至标线。将三通活塞旋至排空位置，提高水准瓶，将量气管内的气体排出，并使液面升至标线，然后将三通活塞旋至接通梳形管位置，将水准瓶放在底板上，如量气管内液面开始稍微移动后即保持不变，并且各吸收瓶及爆炸瓶等的液面也保持不变，表示仪器已不漏气。如果液面下降，则有漏气处。

3. 取样

(1) 洗涤量气管 各吸收瓶及爆炸球等的液面应在标线上，使气体导入管与取好试样的球胆相连，将三通活塞旋至和进样口连接（各吸收瓶的旋塞不得打开），打开球胆上的夹子，同时放低水准瓶，当气体试样吸入量气管少许后，旋转三通活塞旋至和进样口断开，升高水准瓶，同时将三通活塞旋至和排气口连接，将气体试样排出，如此洗涤 2~3 次。

(2) 吸入样品 打开进样口旋塞，旋转三通活塞至与进样口连接，放低水准瓶，将气体试样吸入量气管中。当液面下降至刻度“0”以下少许时，关闭进样口旋塞。

(3) 测量样品体积 旋转三通活塞至排空位置，小心升高水准瓶使多余的气体试样排出，使量气管中的液面至刻度为“0”处。最后将三通活塞旋至关闭位置，此时采取气体试样完毕，采取气体试样为 100.0mL，记为 V_0 。

4. 测定

(1) 吸收法测定 升高水准瓶，同时打开 KOH 吸收瓶 I 上的活塞，将气体试样压入吸收瓶 I 中，直至量气管内的液面接近标线为止。然后放低水准瓶，将气体试样抽回，如此往返 3~4 次，最后一次将气体试样自吸收瓶中全部抽回，当吸收瓶 I 内的液面升至顶端标线时，关闭吸收瓶 I 上的活塞，将水准瓶移近量气管，使水准瓶的封闭液面和量气管的液面对齐，等 30s 后，读出气体体积 (V_1)。则吸收前后体积之差 ($V_0 - V_1$) 即为气体试样中所含 CO_2 的体积。

注意：在读取体积后，应检查吸收是否完全，为此再重复上述操作步骤一次，如果体积相差不大于 0.1mL 即认为已吸收完全。

按同样的操作方法依次吸收 O_2 、 CO 气体，依次记为 V_2 、 V_3 。

(2) 燃烧法测定 上升水准瓶，同时打开三通旋塞和排空旋塞，使量气管和排气口相通，将量气管内的剩余气体排至 25.0mL 刻度线，关闭排空口旋塞，打开氧气或空气进口旋塞，吸入纯氧气或新鲜无二氧化碳的空气 75.0mL 至量气管的体积到 100.0mL。关闭氧气进气口旋塞，上升水准瓶，打开爆炸瓶的旋塞，将量气管内所有气体送至爆炸瓶中，往返几次以混匀气体样品，关闭爆炸瓶上的旋塞。

用点火器点燃，使混合气体爆燃。把燃烧后的剩余气体压回量气管中，量取体积，前后体积之差即为燃烧缩减的体积，记为 $V_{\text{缩}}$ ；再将气体压入 KOH 吸收瓶 I 中，吸收生成 CO_2 的体积，记为 $V_{\text{CO}_2}^{\text{生}}$ 。每次测量体积时记下温度与压力，以便在计算中用以进行校正。

5. 结果计算

如果在分析过程中，气体的温度和压力有所变动，则应将测得的全部气体体积换算成原来试样的温度和压力下的体积。但在通常情况下，温度和压力是不会改变的，故可直接用各测得的体积来计算出各组分的体积分数。

$$\varphi(\text{CO}_2) = \frac{V_1}{V_0} \times 100\% \quad (8-4)$$

$$\varphi(\text{O}_2) = \frac{V_2}{V_0} \times 100\% \quad (8-5)$$

$$\varphi(\text{CO}) = \frac{V_3}{V_0} \times 100\% \quad (8-6)$$

$$\varphi(\text{CH}_4) = \frac{V_{\text{CO}_2}^{\text{生}}}{V_0} \times \frac{V_3}{25} \times 100\% \quad (8-7)$$

$$\varphi(\text{H}_2) = \frac{\frac{2}{3}(V_{\text{缩}} - 2V_{\text{CO}_2}^{\text{生}})}{V_0} \times \frac{V_3}{25.0} \times 100\% \quad (8-8)$$

(二) 气相色谱法

半水煤气是合成氨的原料气，它的主要成分为 H_2 、 CO_2 、 CO 、 N_2 、 CH_4 等，在常温下 CO_2 在分子筛柱上不出峰，所以，用一根色谱柱难以对半水煤气进行全分析。通常以氢气为载气，利用 GDX-104 和 13X 分子筛双柱串联热导池检测器，一次进样，用外标法测得 CO_2 、 CO 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 等的含量，用差减法计算 H_2 的含量。现已广泛应用于合成氨生

产的中间控制分析。

1. 仪器准备

气相色谱仪一台，带有热导池检测器，采用填充色谱柱，采用六通阀进样。

(1) 色谱柱的制备 筛选 40~60 目 13X 分子筛 10g，于 550~600℃ 高温炉中灼烧 2h。筛选 60~80 目 GDX-104（高分子多孔小球）5g 于 80℃ 氢气流中活化 2h 备用，也可直接装入色谱柱中在恒温下活化。取内径为 4mm，长 2m 和 1m 的不锈钢色谱柱各一支。用 5%~10% 的热氢氧化钠溶液浸泡，洗去油污，用清水洗净烘干。将处理好的固定相装入色谱柱中，1m 柱装 GDX-104，2m 柱装 13X 分子筛。

(2) 检查气密性 将制备好的色谱柱安装在指定位置，慢慢打开钢瓶总阀、减压阀及针阀。将柱前载气压力调到 0.15MPa（表压）放空口应有气体流出。用皂液检查接头是否漏气，如果漏气要及时处理。

(3) 参数调节 用针型阀调节载气流速为 60mL/min；检查电气单元接线正常后，开动恒温控制器电源开关，将定温旋钮放在适当位置，让色谱柱和热导池都恒温在 50℃；打开热导检测器电气单元总开关，用“电流调节”旋钮将桥流加到 150mA，同时启动记录仪，记录仪的指针应指在零点附近某一位置；按仪器使用说明书的规定，用热导池电气单元上的“调零”和“池平衡”旋钮将电桥调平衡，用“记录调零”旋钮将记录仪的指针调至量程中间位置，待基线稳定后即可进行分析测定。

2. 样品测定

将装有气体试样的球胆经过滤管进入六通阀气样进口，六通阀旋钮旋到头为取样位置，这时气体试样进入定量管（可用 1mL 定量管），然后将六通阀右旋 60°，到头为进样位置，气样即随载气进入色谱柱，观察记录仪上出现的色谱峰。

在上述桥流、温度、载气流速等操作条件恒定的情况下，取未知试样和标准试样，分别进样 1mL，记录其色谱图。注意在各组分出峰前，应根据其大致的含量和记录仪的量程把衰减旋钮放在适当的位置。由得到的色谱图测量各组分的峰面积。

仪器使用完毕，依次关闭记录仪、热导电气单元、恒温控制器、电源开关，然后再关闭载气。

3. 数据处理

① 采用峰高乘半峰宽的方法计算峰面积。

② 各组分的校正系数 K_i 的计算

$$K_i = \frac{C_{ib}}{A_{ib}} \quad (8-9)$$

式中 C_{ib} ——用化学分析法对半水煤气标样进行全分析，测出的各组分体积分数；

A_{ib} ——半水煤气标样中各组分相应的峰面积。

③ 待测试样中出峰组分的体积分数计算

$$\varphi_i(\text{样}) = K_i A_i(\text{样}) \times 100\% \quad (8-10)$$

式中 $\varphi_i(\text{样})$ ——试样中 i 组分的体积分数；

K_i ——校正系数；

$A_i(\text{样})$ ——试样中 i 组分的峰面积。

H_2 的体积分数的计算：

$$\varphi(H_2) = 1 - [\varphi(CO_2) + \varphi(O_2) + \varphi(CO) + \varphi(CH_4) + \varphi(N_2)] \quad (8-11)$$

习 题

1. 选择题

(1) 煤气中的主要成分是 CO_2 、 O_2 、 CO 、 CH_4 、 H_2 等，根据吸收剂性质，在进行煤气分析时，正确的吸收顺序是 ()。

- A. 焦性没食子酸的碱性溶液→氯化亚铜的氨性溶液→氢氧化钾溶液
 B. 氯化亚铜的氨性溶液→氢氧化钾溶液→焦性没食子酸的碱性溶液
 C. 氢氧化钾溶液→氯化亚铜的氨性溶液→焦性没食子酸的碱性溶液
 D. 氢氧化钾溶液→焦性没食子酸的碱性溶液→氯化亚铜的氨性溶液

(2) 吸收高浓度 (2%~3%以上) 的 CO_2 时，常采用的吸收剂是 ()。

- A. 浓 KOH 溶液 B. 浓 NaOH 溶液 C. 硫酸-高锰酸钾溶液 D. 碘溶液

(3) 用化学分析法测定半水煤气中各成分的含量时，可用燃烧法测定的气体组分是 ()。

- A. CO 和 CO_2 B. CO 和 O_2 C. CH_4 和 H_2 D. CH_4 和 O_2

2. 含有 CO_2 、 O_2 、 CO 的混合气体 98.7mL，依次用氢氧化钾、焦性没食子酸-氢氧化钾、氯化亚铜-氨水吸收液吸收后，其体积读数依次减少至 96.5mL、83.7mL、81.2mL，求以上各组分在原体积中的百分数。

3. 某组分中含有一定量的氢气，经加入过量的氧气燃烧后，气体体积由 100.0mL 减少至 87.9mL，求氢气的原体积。

4. 含有 H_2 、 CH_4 的混合气体 25.0mL，加入过量的氧气燃烧，体积缩减了 35.0mL，生成的 CO_2 体积为 17.0mL。求各组分在原试样中的体积百分含量。

5. 含有 CO_2 、 O_2 、 CO 、 CH_4 、 H_2 、 N_2 等组分的混合气体 99.6mL，用吸收法吸收 CO_2 、 O_2 、 CO 后体积依次减少至 96.3mL、89.4mL、75.8mL；取剩余气体 25.0mL，加入过量的氧气进行燃烧，体积缩减了 12.0mL，生成 5.0mL CO_2 ，求气体中各组分的体积分数。

第九章 工业用水和工业污水分析

www.gqpdf.com

原创

第一节 工业用水分析

根据用途的不同,可以将工业用水分为工艺用水、锅炉用水、冷却用水、洗涤用水、温度和湿度调整用水及其他用水等。不同用途的水,对水质的要求也不同。

对于锅炉用水,应严格限制能导致锅炉、给水系统及其他热力设备腐蚀、结垢的化学组分(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)的含量,同时还要限制易使离子交换树脂中毒的化学组分(如溶解氧、可溶性二氧化硅、铁和氯化物等)的含量。

对于冷却用水的一般要求是:水温要低,浊度要低,不易结垢,对金属设备不易产生腐蚀等。

通过对工业用水水质分析,可以为工业用水是否符合标准提供依据,以便于采取相应措施对水进行预处理,使其符合工业用水水质标准,从而保证生产的安全正常进行。工业用水的分析项目较多,不同用途的水,其分析项目也略有不同。表 9-1 中列出了锅炉用水和工业循环冷却水的常见分析项目。

表 9-1 锅炉用水和工业循环冷却水的常见分析项目

序号	测定项目	测定方法	备注
1	pH 值	电位法	锅炉用水、冷却水
2	电导率	电导率仪法	锅炉用水、冷却水
3	浊度	分光光度法	锅炉用水、冷却水
4	碱度	强酸滴定法	锅炉用水、冷却水
5	硬度	配位滴定法	锅炉用水、冷却水
6	悬浮固形物	重量法	锅炉用水
7	溶解固形物	重量法	锅炉用水、冷却水
8	氯化物	沉淀滴定法、离子色谱法	锅炉用水、冷却水
9	磷酸盐	钼酸铵分光光度法	锅炉用水
10	溶解氧	两瓶法、碘量法	锅炉用水
11	亚硫酸盐	碘量法	锅炉用水
12	硫酸盐	重量法、离子色谱法	工业循环冷却水
13	氟化物	离子色谱法、氟离子选择电极	工业循环冷却水
14	亚硝酸根、硝酸根	离子色谱法、分光光度法	工业循环冷却水
15	二氧化硅	分光光度法	工业循环冷却水
16	铁	邻菲罗啉分光光度法	锅炉用水、冷却水
17	铜	原子吸收光谱法、分光光度法	工业循环冷却水
18	锌	原子吸收光谱法	工业循环冷却水
19	钙	原子吸收光谱法、离子色谱法	工业循环冷却水
20	镁	原子吸收光谱法、离子色谱法	工业循环冷却水
21	钠	原子吸收光谱法、离子色谱法	工业循环冷却水
22	钾	原子吸收光谱法、离子色谱法	工业循环冷却水
23	铵	离子色谱法、离子选择电极	工业循环冷却水
24	阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	工业循环冷却水
25	油	重量法	锅炉用水、冷却水

一、pH值的测定

pH值是工业用水必须考虑的重要因素，为防止金属的腐蚀，要求锅炉用水的pH值必须在7.0~8.5之间。水的化学混凝、消毒、软化、除盐和腐蚀控制等处理过程也都要考虑水的pH值。另外，在排水和废水处理方面，pH值也是一项重要指标。一般规定，工业废水排入城市市政下水道时，其pH值必须在6~9之间；废水进入天然水体必须保证混合后的pH值在6.5~8.5之间，否则就需要对废水进行必要的中和处理。

测定pH值有比色法和电位法，如果要粗略地测定水样的pH值，可使用pH试纸。

比色法基于各种酸碱指示剂在不同pH条件下的水溶液中显示不同的颜色，而每种指示剂都有一定的变色范围。在已知pH值的缓冲溶液中加入适当的指示剂，并配制成标准系列，测定时在与缓冲溶液量相同的水样中加入相同的指示剂，然后与标准系列进行比较，以确定水样的pH值。比色法不适用于有色、浑浊或含较高游离氯、氧化剂、还原剂的水样。

由于玻璃电极测定法准确、快速，受水体色度、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂及含盐量等因素的干扰程度小，因此应用最为广泛。

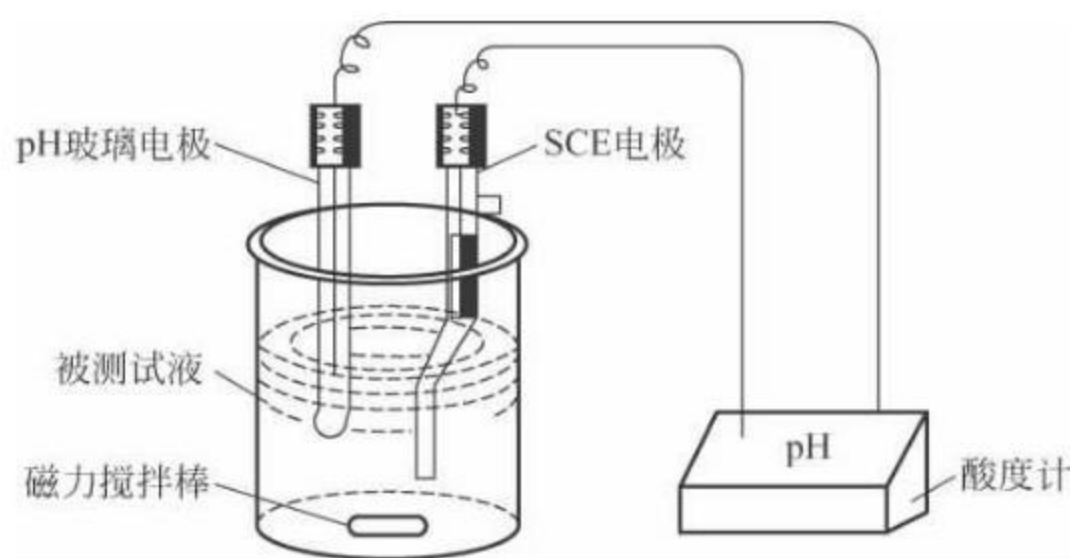


图 9-1 pH值测定装置

1. 电位法测定pH值的方法原理

电位法（玻璃电极法）测定pH值是以pH玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，将二者与被测溶液组成原电池，如图9-1所示。

若饱和甘汞电极的电极电位为 $\varphi_{\text{甘汞}}$ ，pH玻璃电极的电极电位为 $\varphi_{\text{玻璃}}$ ，则原电池的电动势为：

$$E_{\text{电池}} = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{玻璃}}$$

$\varphi_{\text{玻璃}}$ 可用能斯特方程式表示，25℃时，上式可以表示为：

$$E_{\text{电池}} = \varphi_{\text{甘汞}} - \left(\varphi_0 + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} \right) = K + \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (9-1)$$

由此可知，只要测定 $E_{\text{电池}}$ ，就能求出被测溶液的pH值。在实际测定中，要准确求得K值比较困难，因此不是采用计算方法来求溶液的pH值，而是以已知pH值的溶液作标准进行校准，用pH计直接测出被测溶液的pH值。

若测定已知pH值的标准溶液和待测溶液的电动势分别为 E_s 和 E_x ，则：

$$E_s = K + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_s \quad (9-2)$$

$$E_x = K + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_x \quad (9-3)$$

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{2.303RT/F} \quad (9-4)$$

这种以标准缓冲溶液的 pH_s 为基准，通过比较电动势 E_x 和 E_s 的值，求出待测试液的 pH_x 的方法，通常又称为pH标度法。校准方法均采用两点校准法，即选择两种标准缓冲液：一种是 $\text{pH}=7$ 的（ $\text{pH}=6.8$ 左右）标准缓冲液，第二种是 $\text{pH}=9$ 的标准缓冲液或 $\text{pH}=4$ 的标准缓冲液。

先用 $\text{pH}=7$ 的标准缓冲液对酸度计进行定位，再根据待测溶液的酸碱性选择第二种标

准缓冲液。如果待测溶液呈酸性，则选用 pH=4 的标准缓冲液；如果待测溶液呈碱性，则选用 pH=9 的标准缓冲液。不同温度时常见标准缓冲溶液的 pH 值见表 9-2。

表 9-2 不同温度时常见标准缓冲溶液的 pH 值

温度/℃	草酸盐标准缓冲溶液	苯二甲酸盐标准溶液	酒石酸盐标准缓冲溶液	磷酸盐标准缓冲溶液	硼酸盐标准缓冲溶液	氢氧化钙标准缓冲溶液
0	1.67	4.00	—	6.98	9.46	13.42
5	1.67	4.00	—	6.95	9.39	13.21
10	1.67	4.00	—	6.92	9.33	13.00
15	1.67	4.00	—	6.90	9.28	12.81
20	1.68	4.00	—	6.88	9.23	12.63
25	1.68	4.01	3.56	6.86	9.18	12.45
30	1.69	4.01	3.55	6.85	9.14	12.29
35	1.69	4.02	3.55	6.84	9.11	12.13
40	1.69	4.04	3.55	6.84	9.07	11.98

2. 酸度计

酸度计又称 pH 计，是一种通过测量电位差的方法来测定溶液 pH 值的仪器。

实验室常用的酸度计有多种型号，如国产的 pH S-25 型数字 pH 计、pH S-2F 型精密 pH 计、pH S-3B 型精密 pH 计、pH S-3C 精密 pH 计、pH S-3D 型 pH 计、pH S-3E 型数字 pH 计、pH BJ-260 型便携式 pH 计等。进口 pH 计也有多种型号，如意大利 HANNA 公司生产的 pH 211/213 型台式酸度计，美国 EUTECH 公司生产的 pH 500 系列台式酸度计等。

3. 玻璃电极、饱和甘汞电极和复合电极

(1) 玻璃电极 pH 玻璃电极是一个对氢离子具有高度选择性响应的膜电极，其敏感膜是用特殊成分的玻璃吹制而成的球状薄膜，膜厚约为 0.1mm，球内一般装有 0.1mol/L HCl 溶液，并以 Ag-AgCl 电极作内参比电极。常见的 pH 玻璃电极有 211 型、221 型、231 型等。

玻璃指示电极在使用前须在水中浸泡 24h 以上，使用后应立即清洗并浸于水中保存。若玻璃电极表面污染，可先用肥皂或洗涤剂洗。然后用水淋洗几次，再浸入盐酸 (1+9) 溶液中，以除去污物。最后用水洗净，浸入水中备用。

(2) 饱和甘汞电极 饱和甘汞电极是由金属汞、甘汞 (Hg₂Cl₂) 和饱和氯化钾溶液组成的电极。甘汞电极的电极电位随温度和氯化钾的浓度的变化而变化。

使用时拔出电极上端小孔的橡皮塞，以防止产生扩散电位影响测定结果。电极内氯化钾溶液中不能有气泡，以防止断路。溶液中应保持有少许氯化钾晶体，以保证氯化钾溶液的饱和。

(3) 复合电极 将玻璃电极与饱和甘汞电极做成一体就成为了 pH 复合电极。复合电极分为塑壳的和玻璃的两种类型。塑壳 pH 复合电极常见的有 200-C 型、201-C 型；玻璃 pH 复合电极常见的有 2501-C 型、2503-C 型、2511-C 型等。

复合电极在使用前须在水中浸泡 24h 以上，使用后应立即清洗并浸入水中保存。

二、电导率的测定

1. 方法原理

溶解于水的酸、碱、盐电解质，在溶液中解离成正离子及负离子，使电解质溶液具有导

电能力，其导电能力的大小用 25℃ 时的电导率表示。电导率的单位为 S/cm，在水质分析中常用它的百万分之一即 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 表示水的电导率。

2. 仪器和试剂

(1) 电导率仪 要求电导率仪的测量范围为 $0\sim 10^4 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

(2) 氯化钾标准溶液 称取一定量的在 105℃ 干燥 2 h 的优级纯氯化钾（或基准试剂），分别配制 1 mol/L、0.1 mol/L、0.01 mol/L、0.001 mol/L 的氯化钾标准溶液。氯化钾标准溶液在不同温度下的电导率（已扣除水的电导率）见表 9-3。

表 9-3 氯化钾标准溶液在不同温度下的电导率

氯化钾标准 溶液浓度/(mol/L)	温度/℃	电导率 /($\mu\text{S}/\text{cm}$)	氯化钾标准 溶液浓度/(mol/L)	温度/℃	电导率 /($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1	0	65176	0.01	0	773.6
	18	97838		18	1220.5
	25	111342		25	1408.8
0.1	0	7138	0.001	25	146.93
	18	11167			
	25	12856			

3. 操作步骤

① 根据水样电导率的大小，参照表 9-4 选用不同电导池常数的电极。将选择好的电极用二级试剂水洗净，再冲洗 2~3 次，浸泡备用。

表 9-4 不同电导池常数的电极的选用

电导池常数/ cm^{-1}	电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	电导池常数/ cm^{-1}	电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0.1~1.0	10~100	10~50	1000~500000
1.0~10	100~100000		

② 取 50~100 mL 水样，放入塑料杯或硬质玻璃杯中，将铂黑电极和温度计用被测水样冲洗 2~3 次后，浸入水样中进行测定。

③ 电导率仪若带有温度自动补偿，应按仪器的使用说明结合所测水样温度将温度补偿调至相应数值；若电导率仪没有温度自动补偿，水样温度不是 25℃ 时，测定数值应按式(9-5) 换算为 25℃ 的电导率值。

$$S(25^\circ\text{C}) = \frac{S_t K}{1 + \beta(t - 25)} \quad (9-5)$$

式中 $S(25^\circ\text{C})$ ——换算成 25℃ 时水样的电导率， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；

S_t ——水温为 $t^\circ\text{C}$ 时测得的电导， μS ；

K ——电导池常数， cm^{-1} ；

β ——温度校正系数（通常情况下近似等于 0.02）；

t ——测定时水样温度， $^\circ\text{C}$ 。

4. 电导池常数校正

用校正电导池常数的电极测定已知电导率的氯化钾标准溶液（温度为 $25.0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ ）的电导率。按式(9-6) 计算电极的电导池常数。若试验室无条件进行校正电导池常数时，应送有关部门校正。

$$K = \frac{S_0 + S_1}{S_2} \quad (9-6)$$

式中 K ——电极的电导池常数, cm^{-1} ;
 S_0 ——配制氯化钾所用水的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$;
 S_1 ——氯化钾标准溶液的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$;
 S_2 ——用校正电导池常数的电极测定氯化钾标准溶液的电导, μS 。

常见的电导率仪简介

目前常见的电导率仪有国产的 DDS-307A 和 HK-307 型实验室电导率仪、DDS-200 型便携式电导率仪、DDS-308/9 型智能电导率仪、DDG-5205A 型工业电导率仪, 以及 HD-DG-9533 型在线电导率仪等。进口的电导率仪有瑞士产的 S-30 型电导率仪和 S-40 型电导率仪、瑞士产的 Delta326 型电导率仪、德国产的 Cond330i 型便携式电导率仪, 以及美国产的 E53 型在线电导率仪等。

图 9-2 所示的是瑞士产的 S-30 型电导率仪, 采用一点校准 (零点固定), 并预置三种标准液、两个参比温度 (20°C 和 25°C), 能测量电导率、TDS、盐度和电阻率四项指标, 具有自动和手动两种终点方式, 对于不同样品可选择最佳的终点方式, 可以采用自动和手动两种温度补偿方式, 通过 RS232 接口连接电脑和打印机, 交流与直流两用。

图 9-3 所示为 Cond330i 型便携式电导率仪。可测试电导率、温度、盐度、TDS 四个项目, 可选线性或非线性温度补偿, 参考温度可选 20°C 或 25°C , 通过 RS232 接口可以与电脑连接, 电源可选电池或变压器, 电池供电可连续工作 3000h。



图 9-2 S-30 型电导率仪



图 9-3 Cond330i 型便携式电导率仪

三、浊度的测定 (福马胂浊度)

浊度 (turbidity) 是指水的浑浊程度, 是由水中的泥沙、黏土、浮游生物和其他微生物等悬浮物质引起的。

浊度并不是对水中颗粒物的直接量度, 而是颗粒物对光的散射情况的量度。美国公共卫生协会将浊度定义为“样品使穿过其中的光发生散射或吸收光线而不是沿直线穿透的光学特性的表征”。

工业用水特别是循环冷却水中含有的悬浮物、胶体、泥沙等, 易导致换热器及管道结垢, 不仅使换热效率下降, 严重时会导致腐蚀, 影响换热器的使用寿命。因此应严格控制工业用水的浊度。

1. 方法原理

以福马胂 (Formazine) 悬浊液作标准, 采用分光光度计比较被测水样和标准悬浊液的透过光的强度进行测定。

2. 福马胂浊度贮备标准液 (400FTU)

(1) 硫酸联氨溶液 称取 1.000g 硫酸联氨, 用少量无浊度水溶解, 移入 100mL 容量瓶中, 并稀释至刻度。

(2) 六次甲基四胺溶液 称取 10.00g 六次甲基四胺, 用少量无浊度水溶解, 移入 100mL 容量瓶中, 并稀释至刻度。

(3) 福马胂浊度贮备标准液 分别移取硫酸联氨溶液和六次甲基四胺溶液各 25mL, 注入 500mL 容量瓶中, 充分摇匀, 在 $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$ 下保温 24h 后, 用无浊度水稀释至刻度。

3. 测定步骤

(1) 工作曲线的绘制 浊度为 (40~400) FTU 的工作曲线, 按表 9-5 用移液管吸取浊度贮备标准液分别加入到一组 100mL 容量瓶中, 用无浊度水稀释至刻度, 摇匀, 放入 1cm 比色皿中, 以无浊度水作参比, 在波长为 660nm 处测定透光度, 并绘制工作曲线。

表 9-5 浊度标准液配制 (一)

储备标准液/mL	0	10.00	15.00	20.00	25.00	50.00	75.00	100.00
水样浊度/FTU	0	40	60	80	100	200	300	400

浊度为 (4~40) FTU 的工作曲线, 按表 9-6 用移液管吸取浊度贮备标准液分别加入到一组 100mL 容量瓶中, 用无浊度水稀释至刻度, 摇匀, 放入 5cm 比色皿中, 以无浊度水作参比, 在波长为 660nm 处测定透光度, 并绘制工作曲线。

表 9-6 浊度标准液配制 (二)

储备标准液/mL	0	1.00	1.50	2.00	2.50	5.00	7.50	10.00
水样浊度/FTU	0	4	6	8	10	20	30	40

(2) 水样的测定 取充分摇匀的水样, 直接注入比色皿中, 用绘制工作曲线的相同条件测定透光度, 根据工作曲线求出水样浊度。

若水样带有颜色, 可用 $0.15\mu\text{m}$ 滤膜过滤器过滤, 并以此溶液作为空白。

4. 讨论

① 国标 GB/T 15893.1—1995 中以福马胂聚合物作为浊度标准对照溶液, 采用散射浊度仪测定工业循环冷却水的浊度, 其测定原理是使光线穿过样品, 在与入射光呈 90° 的方向上检测被水中的颗粒物所散射的光强度, 因此称为的散射法。国标 GB/T 12151—2005 则是采用分光光度计测定锅炉用水和冷却水的浊度, 即福马胂浊度。

② 浊度的单位有多种, 常见的是 NTU 和 FTU。以福马胂浊度标准液校准散射光浊度仪测定浊度时, 所得浊度的单位为 NTU (Nephelometric Turbidity Unit), 若采用透射光测定时, 浊度的单位用 FTU (Formazin Turbidity Unit)。

③ 无浊度水的制备方法是将二级试剂水以 $3\text{mL}/\text{min}$ 流速经 $0.15\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 弃去 200mL 初始滤液, 使用时制备。

④ 实际工作中也常采用浊度计测定水的浊度。

常见的浊度计简介

常见的国产浊度计有 ET1180 型浊度计、TURB-2A 型精密浊度仪等。常见的进口浊度计有美国产的 DRT-15CE 型浊度计、2100P 型便携式浊度计、AQ2010 型浊度计、日本产的 TCR-30 型浊度计、德国产的 ET76020 型便携式微电脑快速测定浊度仪等。

图 9-4 所示为德国产的 ET76020 型便携式微电脑快速测定浊度仪。仪器光源采用红外硅光源或钨光源，使用 9V 直流电源。仪器采用 0.2NTU、10NTU、100NTU、1000NTU 四点校正，测量量程为 0.2~2000NTU。



图 9-4 ET76020 型便携式微电脑快速测定浊度仪

四、悬浮固形物和溶解固形物的测定

水样中被某种过滤材料分离出来的固形物称为悬浮固形物，简称悬浮物。在工业用水中，特别是在循环冷却水中，往往存在由泥土、砂粒、腐蚀产物、水垢、微生物黏泥等不溶性物质组成的悬浮物。这些悬浮物或者是从空气中进入，或者是由补充水带入的，也可能是在运行中生成的。当冷却水的流速降低时，悬浮物容易在换热器部件的表面生成疏松的沉积物，引起腐蚀。

1. 悬浮固形物的测定

测定时常采用孔径为 3~4 μm 的 G_4 玻璃过滤器或用铺有 5mm 厚的石棉层、容积为 30mL 的古氏坩埚过滤器作为过滤材料。

采用 G_4 玻璃过滤器时，要先用硝酸溶液 (1+1) 洗涤过滤器，再用蒸馏水洗净，然后置于 105~110 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 1h 取出，放入干燥器内冷却至室温，称量至恒重，并记录过滤器的质量。

取水样 500~1000mL，慢慢注入过滤器中，抽滤。将最初 200mL 滤液重新过滤一次。过滤完水样后，用蒸馏水洗涤量水容器和过滤器 2~3 次，将玻璃过滤器置于 105~110 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 1h。取出后放入干燥器中，冷却至室温后称量，然后再烘干 30min 左右，冷却后称量，直至恒重，记录过滤器的质量。

则水样中以悬浮固形物的质量浓度表示的悬浮固形物的含量可用下式计算：

$$\rho(\text{悬浮固形物}) = \frac{m_2 - m_1}{V} \times 10^6 \quad (9-7)$$

式中 $\rho(\text{悬浮固形物})$ ——悬浮固形物的质量浓度，mg/L；

m_1 ——过滤之前过滤器的质量，g；

m_2 ——过滤之后过滤器与悬浮固形物的总量, g;

V ——水样的体积, mL。

注意:若采用酸洗石棉层作为过滤材料,可按下述方法进行。

① 把优质的长纤维石棉切成长度为 0.5cm,在研钵中用水捣和,再用浓盐酸在水浴锅上煮 12~18h,然后用热蒸馏水洗涤至洗出液中无氯离子,备用。

② 将酸洗石棉放入烧杯中,加少量蒸馏水并激烈搅拌。然后加蒸馏水再次搅拌,并把上部浑浊液中含有细小的石棉纤维悬浮液倒入烧杯中,而将沉于烧杯底部较长的石棉纤维悬浮液倒入另一烧杯中。

③ 把干净的古氏坩埚安放在吸滤瓶上,将准备好的较长的石棉纤维悬浮液倒入坩埚中,徐徐地抽滤,直到酸洗石棉层厚达约 4mm。然后倒入细小的酸洗石棉纤维悬浮液抽滤,使覆盖层约 1mm。

④ 用蒸馏水洗涤制备好的酸洗石棉层,直至洗出液透明为止。

⑤ 将制备好铺有酸洗石棉层的古氏坩埚于 105~110℃烘箱内烘 1h,取出放入干燥器冷却,称重,直至恒重。

2. 溶解固形物的测定

溶解固形物是指已被分离悬浮固形物后的滤液经蒸发干燥所得的残渣。

测定时,取一定量已过滤并充分摇匀的澄清水样(水样体积应使蒸干残留物的质量在 100mg 左右),逐次注入经烘干至恒重的蒸发皿中,在水浴锅上蒸干。

注意:为防止蒸干、烘干过程中落入杂物而影响试验结果,必须在蒸发皿上放置玻璃三角架并加盖表面皿。

将已蒸干的样品连同蒸发皿移入 105~110℃的烘箱中烘 2h。取出蒸发皿放在干燥器内冷却至室温,迅速称重。在相同条件下再烘 30min,冷却后称量,直至恒重。

水样中以溶解固形物的质量浓度表示的溶解固形物含量按下式计算:

$$\rho(\text{溶解固形物}) = \frac{m_2 - m_1}{V} \times 10^6 \quad (9-8)$$

式中 $\rho(\text{溶解固形物})$ ——溶解固形物的质量浓度, mg/L;

m_1 ——蒸发皿的质量, g;

m_2 ——蒸发皿与溶解固形物的总量, g;

V ——水样的体积, mL。

五、碱度的测定

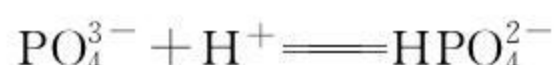
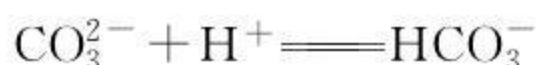
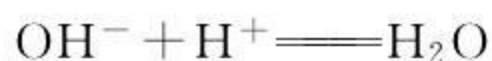
水中碱度是指水中含有能接受质子 (H^+) 的物质的总量。

水中能接受质子的物质很多,例如氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、磷酸氢盐、硅酸盐、亚硫酸盐、氨和有机碱等。

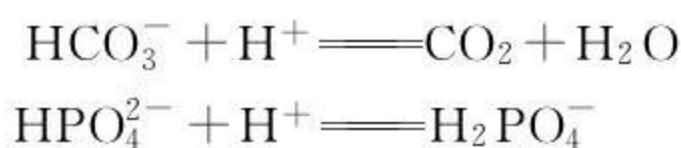
碱度的测定有指示剂滴定法和 pH 电位滴定法,常用的是指示剂滴定法。

1. 方法原理

以酚酞为指示剂,用盐酸标准溶液滴定至酚酞变色,滴定中发生下列反应:



以甲基橙为指示剂,用盐酸标准溶液继续滴定至甲基橙变色点,滴定中发生下列反应:



以酚酞作指示剂测得的碱度称为酚酞碱度，以甲基橙作指示剂继续滴定至橙色测得的碱度称为甲基橙碱度，也称总碱度。测定甲基橙碱度时，常采用溴甲酚绿-甲基红为指示剂。

2. 测定步骤

取 100.00mL 透明水样置于 250mL 锥形瓶中，加入 2~3 滴 1% 酚酞指示剂，用 0.1000mol/L HCl 标准溶液滴定至粉红色刚刚褪去，记下盐酸的用量 (V_1)。

在刚滴定过的溶液中，加入 10 滴溴甲酚绿-甲基红指示剂，用 0.1000mol/L HCl 标准溶液继续滴定至溶液由蓝色变为暗红色，记下消耗盐酸的体积 (V_2)。

酚酞碱度和甲基橙碱度分别用式(9-9) 和(9-10) 计算：

$$\text{酚酞碱度} = \frac{c(\text{HCl})V_1}{V} \times 10^3 \quad (\text{mmol/L}) \quad (9-9)$$

$$\text{总碱度} = \frac{c(\text{HCl})(V_1 + V_2)}{V} \times 10^3 \quad (\text{mmol/L}) \quad (9-10)$$

式中 $c(\text{HCl})$ ——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——以酚酞为指示剂消耗盐酸标准溶液的体积，mL；

V_2 ——以甲基橙为指示剂消耗盐酸标准溶液的体积，mL；

V ——水样的体积，mL。

3. 讨论

① 碱度的结果可以用 CaCO_3 或 CaO 的量表示：

$$\text{酚酞碱度(以 } \text{CaCO}_3 \text{ 计, mg/L)} = \frac{c(\text{HCl})V_1 M(\text{CaCO}_3)}{2V} \times 10^3$$

$$\text{总碱度(以 } \text{CaCO}_3 \text{ 计, mg/L)} = \frac{c(\text{HCl})(V_1 + V_2) M(\text{CaCO}_3)}{2V} \times 10^3$$

② 水的酸度是水中所有能与强碱相作用的物质的总量。这些物质包括：弱酸（如碳酸和有机酸等）、强酸（如盐酸、硝酸、硫酸等）、强酸弱碱盐（如硫酸亚铁、硫酸铝等可水解的盐类）。

③ 酸度、碱度和 pH 值都是水的酸碱性质的指标，三者之间既有联系又有区别。pH 值表示水中 H^+ 浓度的大小，表示水中酸碱性的强弱；而酸度、碱度是表示水中酸性物质及碱性物质的含量。一般来说，pH 值越大，碱度就越高；pH 值越小，酸度就越高。

六、硬度的测定

天然水中含有的金属化合物，除碱金属化合物外，还有钙、镁金属的化合物。通常把含有较多钙、镁金属化合物的水称为硬水，而把水中钙、镁金属化合物的含量称为硬度。

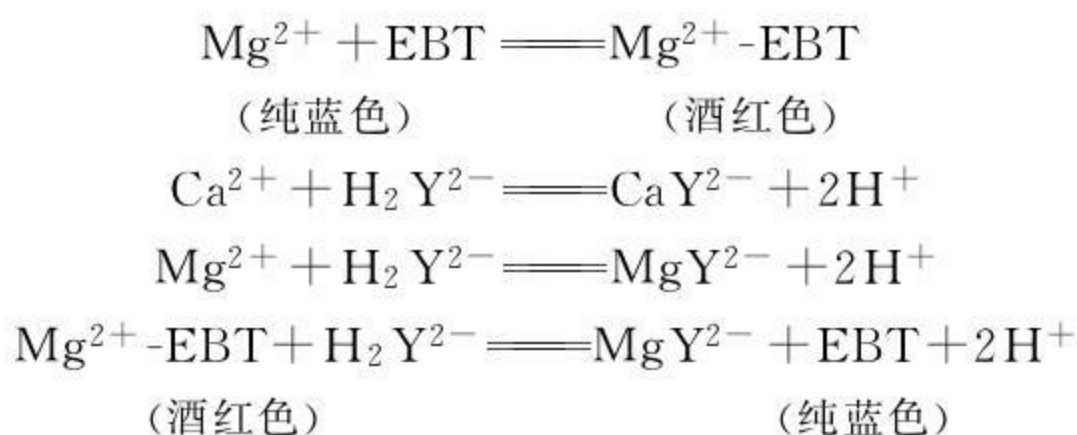
水中的钙、镁主要以 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 形式存在的硬水称为暂时硬水；水中的钙、镁主要是以硫酸盐、硝酸盐、氯化物形式存在的硬水称为永久硬水。

工业用水对钙、镁含量有十分严格的要求，硬度太高的水会对工业生产产生不利的影响。若使用硬水作为锅炉用水，加热时就会在炉壁上形成水垢，水垢不仅会降低锅炉热效率，增大燃料消耗，更为严重的是会使炉壁局部过热、软化、破裂，甚至发生爆炸。在冷却用水系统中，水垢会堵塞设备管路。此外，硬水能妨碍纺织品着色并使纤维变脆，皮革不坚固，糖不容易结晶等。因此硬度的测定是确定水质是否符合工业用水要求的重要指标。

1. 方法原理

钙离子测定是在 pH 值为 12~13 时, 以钙-羧酸为指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液测定水样中的钙离子含量。滴定时 EDTA 与溶液中游离的钙离子反应形成配合物, 溶液颜色由紫红色变为亮蓝色时即为终点。

镁离子的测定是在 pH 值为 10 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中, 以铬黑 T 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的总量, 由钙、镁总含量减去 Ca^{2+} 含量即为 Mg^{2+} 含量。反应式如下:



2. 测定步骤

(1) 钙离子的测定 用移液管吸取 50.00mL 水样于 250mL 锥形瓶中, 加 1mL 硫酸溶液 (1+1) 和 5mL 过硫酸钾溶液 (40g/L) 加热煮沸至近干, 取下冷却至室温加 50mL 水, 3mL 三乙醇胺 (1+2), 7mL 氢氧化钾溶液 (200g/L) 和约 0.2g 钙指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定, 近终点时滴加速度要缓慢, 当溶液颜色由紫红色变为亮蓝色时即为终点。

(2) 镁离子的测定 取 50.00mL 水样于 250mL 锥形瓶中 (如果水样浑浊取样前应过滤)。加 1mL 硫酸溶液 (1+1) 和 5mL 过硫酸钾溶液 (40g/L) 加热煮沸至近干, 取下冷却至室温加 50mL 水、3mL 三乙醇胺 (1+2), 用氢氧化钾调节溶液近中性, 加 5mL 氨-氯化铵缓冲溶液, 加 2~3 滴铬黑 T 指示剂。在不断摇动下, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色即为终点, 记下终点读数。

3. 结果计算

水中以钙离子的质量浓度表示的钙的含量的计算式见式(9-11):

$$\rho(\text{Ca}^{2+}) = \frac{cV_1M(\text{Ca}^{2+})}{V} \times 10^3 \quad (9-11)$$

水中以镁离子的质量浓度表示的镁的含量的计算式见式(9-12):

$$\rho(\text{Mg}^{2+}) = \frac{c(V_2 - V_1)M(\text{Mg}^{2+})}{V} \times 10^3 \quad (9-12)$$

式中 $\rho(\text{Ca}^{2+})$ ——水中钙离子的质量浓度, mg/L;

$\rho(\text{Mg}^{2+})$ ——水中镁离子的质量浓度, mg/L;

c ——EDTA 标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定水样中钙离子时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定水样中钙离子与镁离子时共消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$M(\text{Ca}^{2+})$ ——钙的摩尔质量, g/mol;

$M(\text{Mg}^{2+})$ ——镁的摩尔质量, g/mol;

V ——水样体积, mL。

4. 讨论

① 水中的干扰离子可以加入掩蔽剂进行消除, 如加入三乙醇胺可以掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的干扰, 加入硫化钠来掩蔽 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的干扰。

② 若水样中锰量超过 1mg/L, 在碱性溶液中易被氧化为高价锰, 影响指示剂颜色的观察。可以在水样中加入盐酸羟胺予以消除。

③ 常用水中钙、镁总量 (以 CaO 计) 表示水的总硬度, 单位为 mg/L 或 (°)。1° 表示 1L 水中含有 10mgCaO。

④ 测定水中的钙和镁可采用原子吸收分光光度法。

水样经雾化喷入火焰, 钙离子被热解为基态原子, 以钙共振线 422.7nm 为分析线, 以空气-乙炔火焰测定钙原子的吸光度。用标准曲线法进行钙含量测定。

镁含量测定时, 取水样品, 经雾化喷入火焰, 镁离子被热解为基态原子, 以镁共振线 285.2nm 为分析线, 以空气-乙炔火焰测定镁原子的吸光度。用标准曲线法进行定量分析。

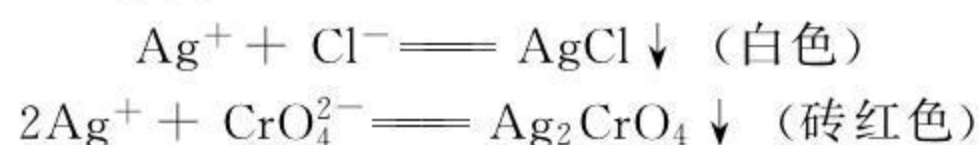
加入氯化锶或氧化镧可抑制水中各种共存元素及水处理药剂的干扰。

七、氯化物含量的测定

氯化物是水质分析中常见的测定项目, 当氯离子含量大于 10mg/L 时, 常用 Mohr 法测定。

1. 方法原理

在 pH=7 左右的溶液中, 以铬酸钾为指示剂, 用硝酸银标准溶液直接滴定。硝酸银与氯离子作用生成白色氯化银沉淀, 过量的硝酸银与铬酸钾作用生成红色铬酸银沉淀, 使溶液显橙色即为滴定终点。反应式为:



2. 测定步骤

准确移取 100mL 水样于 250mL 锥形瓶中, 加入 2 滴酚酞指示剂 (10g/L), 用 0.1mol/L 氢氧化钠溶液和 0.1mol/L 盐酸溶液调节溶液的 pH 值, 使酚酞由粉红色刚刚变为无色。加入 1mL 铬酸钾溶液 (100g/L), 用 0.01mol/L 硝酸银标准溶液滴定至溶液变为橙色即为终点, 同时做空白试验。

则水样中以氯离子的质量浓度表示的氯化物的含量用下式计算:

$$\rho(\text{Cl}^-) = \frac{c(V - V_0)M(\text{Cl}^-)}{100} \times 10^3 \quad (9-13)$$

式中 $\rho(\text{Cl}^-)$ ——水样中氯离子的质量浓度, mg/L;

c ——AgNO₃ 标准溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定水样时消耗 AgNO₃ 标准溶液的体积, mL;

V_0 ——滴定空白时消耗 AgNO₃ 标准溶液的体积, mL;

$M(\text{Cl}^-)$ ——Cl⁻ 的摩尔质量, g/mol。

3. 方法讨论

① 适宜的 pH 范围为 6.5~10.5, 因为在酸性介质中使 Ag₂CrO₄ 的溶解度增大, 而在 pH>10.5 时会生成 Ag₂O 沉淀。若水中含有 NH₄⁺ 且浓度低于 0.05mol/L 时, 应在 6.5~7.2 的 pH 范围内滴定。

② 铬酸钾指示剂的浓度不宜过大或过小。因为过大或过小会造成析出 Ag₂CrO₄ 红色沉淀过早或过晚, 导致产生较大误差。到达化学计量点时, 计算出 CrO₄²⁻ 的浓度为 1.1×10⁻² mol/L。由于铬酸钾显黄色, 影响终点观察, 实际测定时浓度应略低些, 一般控制终点时 CrO₄²⁻ 的浓度为 5×10⁻³ mol/L 比较合适。

八、硫酸盐含量的测定

硫酸盐含量的测定有重量法、铬酸钡光度法和电位滴定法。铬酸钡光度法为间接法，其原理是用过量的铬酸钡酸性悬浊液与水样中硫酸根离子作用生成硫酸钡沉淀，过滤后用分光光度法测定由硫酸根定量置换出的黄色铬酸根离子，从而间接求出硫酸根离子的含量。电位滴定法是以铅电极为指示电极，在 $\text{pH}=4$ 的条件下，以高氯酸铅标准溶液滴定 75% 乙醇体系中硫酸根离子，此时能定量地生成硫酸铅沉淀，过量的铅离子使电位产生突跃，从而求出滴定终点。水样中的重金属、钙、镁等离子可事先用氢型强酸性阳离子交换树脂除去。磷酸盐和聚磷酸盐的干扰可用稀释法或二氧化锰共沉淀法来消除。

重量法即硫酸钡沉淀重量法。测定时先用慢速滤纸过滤试样，然后用移液管移取一定量过滤后的试样，置于 500mL 烧杯中。加 2 滴甲基橙指示液，滴加盐酸溶液 (1+1) 至红色并过量 2mL，加水至总体积为 200mL，煮沸 5min，搅拌下缓慢加入 10mL 热的 (约 80°C) 氯化钡溶液，于 80°C 水浴中放置 2h。用已于 $(105\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下干燥恒重的坩埚式过滤器过滤，用水洗涤沉淀，直至滤液中无氯离子为止 (用硝酸银溶液检验)。将坩埚式过滤器置于 $(105\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重。

以硫酸的质量浓度表示的硫酸盐含量 (以 SO_4^{2-} 计) 按下式计算：

$$\rho(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{(m - m_0) \times \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)}}{V} \times 10^6 \quad (9-14)$$

式中 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ ——以 SO_4^{2-} 计的硫酸盐的质量浓度，mg/L；

m ——坩埚和沉淀的质量，g；

m_0 ——坩埚的质量，g；

V ——试样的体积，mL；

$M(\text{SO}_4^{2-})$ —— SO_4^{2-} 的摩尔质量，g/mol；

$M(\text{BaSO}_4)$ —— BaSO_4 的摩尔质量，g/mol。

九、磷酸盐含量的测定

用磷酸盐系水质稳定剂处理的循环冷却水中一般含有正磷酸盐 (如磷酸钠、磷酸氢二钠和磷酸二氢钠)、聚磷酸盐 (如三聚磷酸钠、六偏磷酸钠等) 和有机磷酸。通常把正磷酸盐和聚磷酸盐之和称为总无机磷，而把正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷酸三者之和称为总磷。

工业用水中加入一定量的正磷酸盐，不仅可以防止生成坚硬的 CaSO_4 和 CaSiO_3 ，促使水垢疏松脱落，而且还能在金属表面上形成一层保护膜，对防止锅炉腐蚀起到一定的保护作用。由于磷酸钠价格较高，一般不单独使用，通常是用少量的磷酸钠与其他药剂配成复合阻垢剂。为控制磷酸钠的用量，常测定 PO_4^{3-} 的浓度。

磷酸盐的测定方法主要有磷钼蓝分光光度法和磷钒钼黄分光光度法。磷钼蓝分光光度法可测定 3mg/L 以下的 PO_4^{3-} ，而磷钒钼黄分光光度法适应于测定 5mg/L 以上的 PO_4^{3-} 。这里只介绍磷钼蓝分光光度法。

1. 方法原理

在酸性介质中，正磷酸盐与钼酸铵反应，在钽盐存在下生成磷钼杂多酸后，立即被抗坏血酸还原，生成蓝色的配合物，在 660nm 波长处，用分光光度计测定其吸光度。

2. 测定步骤

(1) 水样消解 取 25mL 试样于锥形瓶中，加数粒玻璃珠，加 2mL 硝酸，在电热板上加热浓缩至 10mL。冷却后加 5mL 硝酸，再加热浓缩至 10mL，放冷。加 3mL 高氯酸，加热至高氯酸冒白烟，此时可在锥形瓶上加小漏斗或调节电热板温度，使消解液在锥形瓶内壁保持回流状态，直至剩下 3~4mL，放冷。

加水 10mL，加 1 滴酚酞指示剂 (10g/L)，滴加氢氧化钠溶液 (6mol/L) 至刚呈微红色，再滴加硫酸溶液 (1+36) 使微红色刚好褪去，充分混匀。移至 50mL 容量瓶中，用水稀释至标线。

注意：用硝酸-高氯酸消解需要在通风橱中进行。高氯酸和有机物的混合物经加热易发生危险，需将试样先用硝酸消解，然后再加入硝酸-高氯酸进行消解。消解时不要蒸干。如消解后有残渣，用滤纸过滤于容量瓶中，并用水充分洗涤锥形瓶及滤纸。

(2) 吸光度的测定 向消解液中加入 1mL 抗坏血酸溶液 (100g/L)，混匀，30s 后加 2mL 钼酸铵-酒石酸锑钾溶液，混匀。在室温下放置 15min 后，在 660nm 波长下，以水作参比，测定吸光度。通过标准曲线求出磷的含量。

(3) 工作曲线的绘制 取 7 个 50mL 容量瓶，分别加入 0mL、0.50mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、10.0mL、15.0mL 磷酸盐标准溶液 ($2.0\mu\text{g}/\text{mL}$)，加水至 25mL。然后按与吸光度测定同样的方法，以水作参比，测定吸光度。以吸光度 A 为纵坐标，以 PO_4^{3-} 的浓度为横坐标，绘制标准曲线，或者用最小二乘法求出线性回归方程。

3. 方法讨论

① 钼酸铵-硫酸溶液的配制方法是将 100mL 浓硫酸缓缓加入到 500mL 水中，冷却后与 400mL 钼酸铵溶液 (130g/L) 相混合。

② 如试样浑浊或有颜色时，需配制一个空白试样，然后从试样的吸光度中扣除空白试样的吸光度。

③ 在测定过程中，若不对水样进行消解处理，测定的就是水样中正磷酸盐的含量；若对水样进行消解处理，水的有机磷酸被转化为 PO_4^{3-} ，聚磷酸盐在酸性条件下也水解为正磷酸盐，则测定的就是总磷含量；若在测定时，不对水样进行消解处理，而是采用在沸水浴中煮沸的方法将水样的聚磷酸盐水解为正磷酸盐，测定的就是总无机磷的含量。

④ 砷大于 2mg/L 时干扰测定，用硫代硫酸钠去除。硫化物大于 2mg/L 时干扰测定，通氮气去除。铬大于 50mg/L 时干扰测定，用亚硫酸钠去除。

十、溶解氧的测定

溶解氧 (dissolved oxygen) 是指溶解于水中的分子状态的氧，简称 DO。实验研究表明，在一定的温度下，低碳钢的腐蚀速率随溶解氧含量的增加而增加。在冷却系统中，水中溶解氧和二氧化碳高时，能使铜的腐蚀速率增加。因此，在某些工业用水，特别是动力工业的给水中，对溶解氧含量的要求是极为严格的。如锅炉给水要求溶解氧的含量不得超过 0.05mg/L (有过热器的水管式锅炉) 或 0.1mg/L (无过热器的水管式锅炉)。

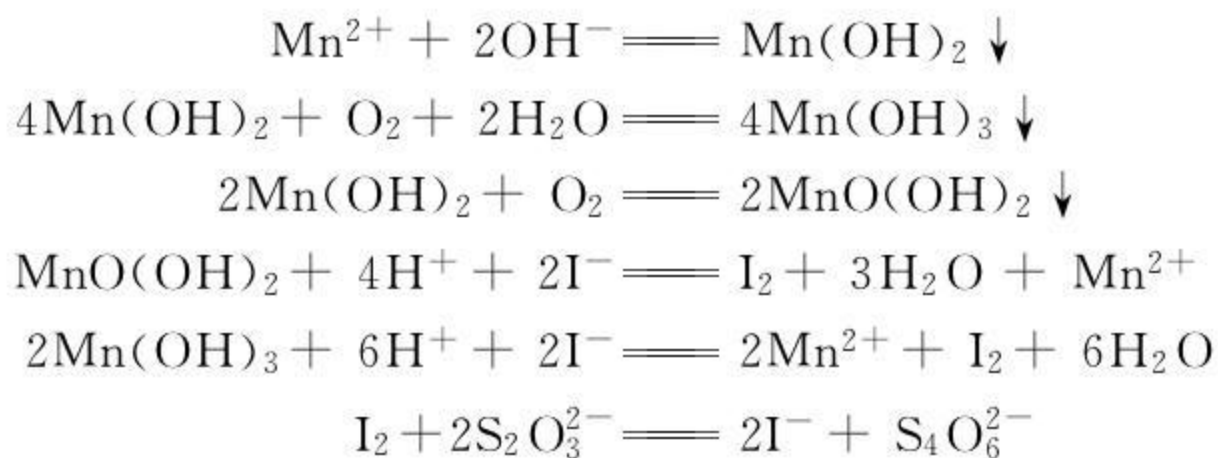
溶解氧的测定方法有碘量法、比色法和电化学探头法。

(一) 碘量法

1. 方法原理

在水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾，二价锰先生成白色的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀，但很快被水中的溶解氧氧化为三价或四价的锰，从而将溶解氧固定住。在酸性条件下，高价锰可以将

I⁻氧化为 I₂，然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定生成的 I₂，即可求出水中溶解氧的含量。主要反应方程如下：



2. 测定步骤

(1) 取样 将洗净的采样瓶置于洗净的取样桶中，取样桶至少要比取样瓶高 15cm 以上。将洗净的聚乙烯塑料管或惰性材质管插到采样瓶底，用虹吸法或其他方法将水样通过导管引入取样瓶，流速最好为 700mL/min 左右，并使水自然从瓶中溢出。

(2) 水样的预处理 若水样中含有能固定氧或消耗氧的悬浮物质，可用硫酸钾铝溶液絮凝。用待测水样充满 1000mL 带塞瓶中并使水溢出，移取 20mL 的硫酸钾铝溶液（100g/L）和 4mL 氨水于待测水样中，加塞，混匀，静置沉淀。将上层清液吸至细口瓶中，再按测定步骤进行分析。

(3) 溶解氧的固定和酸化 取样后，立即用一根细长的玻璃管吸 1mL 左右的硫酸锰溶液（340g/L），将玻璃管插入采样瓶（A 瓶）的中部，放入硫酸锰溶液。然后再用同样的方法加入 5mL 碱性碘化钾混合液（每升水中含有 30g 氢氧化钠和 20g 碘化钾），2mL 高锰酸钾溶液（0.01mol/L）。小心盖上塞子，避免带入空气泡。将样品瓶上下颠倒几次，混合均匀，并置于取样桶水层下。待该瓶中出现沉淀后，于水下打开瓶塞，再在 A 瓶中加入 5mL 硫酸溶液（1+1），盖紧瓶塞，取出摇匀。

在另一个以同样方法取样的取样瓶（B 瓶）中，先加入 5mL 硫酸溶液（1+1），然后在加入硫酸的同一位置再加入 1mL 左右的硫酸锰溶液，5mL 碱性碘化钾混合液，2.00mL 高锰酸钾标准溶液（注意：此时不得有沉淀产生，否则，应重新测试）。盖紧瓶塞，取出，摇匀，将 B 瓶置于取样桶水层下。

(4) 测定 将 A 瓶与 B 瓶中的溶液分别倒入 2 只 600mL 或 1000mL 烧杯中，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴至淡黄色，加入 1mL 淀粉溶液（10g/L）继续滴定，溶液由蓝色变无色，用被滴定溶液冲洗原 A 瓶和 B 瓶，继续滴至无色即为终点。

3. 结果计算

水样中以溶解氧的质量浓度表示的溶解氧的含量（以 O₂ 计）按式(9-15) 计算：

$$\rho(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \left(\frac{V_1}{V_A - V_A'} - \frac{V_2}{V_B - V_B'} \right) c M_{\text{O}_2} \times 10^3 \quad (9-15)$$

式中 $\rho(\text{O}_2)$ ——水样中溶解氧的质量浓度，mg/L；

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——滴定 A 瓶水样消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

V_A ——A 瓶中溶液的体积，mL；

V_A' ——A 瓶中所加硫酸锰等溶液的体积之和，mL；

V_2 ——滴定 B 瓶水样消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

V_B ——B 瓶中的溶液的体积，mL；

V_B' ——B 瓶中所加硫酸锰等溶液的体积之和，mL。

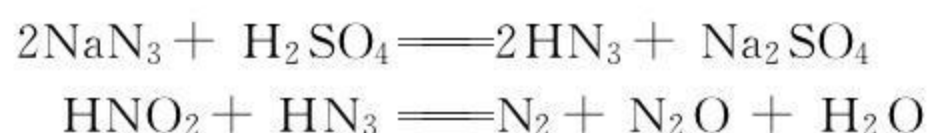
4. 讨论

① 如果水样是强酸性或强碱性，可用氢氧化钠或硫酸溶液调至中性后测定。

② 取样时要注意勿使水中含氧量有变化。在取地表水样时，应充满水样瓶至溢流，小心以避免溶解氧浓度改变；从配水系统管路中取样时，将一惰性材料管的入口与管道连接，将管子出口插入取样瓶底部，用溢流冲洗的方式充入大约 10 倍于取样瓶体积的水，最后注满瓶子，瓶壁上不得留有气泡；对于不同深度的取样，应用一种特别的取样器，内盛取样瓶，瓶上装有橡胶入口管并插入到取样瓶的底部，当溶液充满取样瓶时，将瓶中空气排出。

③ 取出水样后，最好在现场加入硫酸锰和碱性碘化钾溶液，使溶解氧固定在水中，再送至化实验室进行测定。

④ 用硫代硫酸钠滴定时，若达到终点后溶液又变为蓝色，说明水中可能含有亚硝酸盐，因为亚硝酸盐可以将 I^- 氧化为 I_2 。当水样中的亚硝酸盐浓度高于 0.05mg/L 时，可以用叠氮化钠来消除亚硝酸盐的干扰，即叠氮化钠修正法。反应方程式如下：



⑤ 若水样中的 Fe^{2+} 含量大于 1mg/L 时，可采用高锰酸钾修正法。以高锰酸钾将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，然后用氟化钾掩蔽，过量的高锰酸钾用草酸钠除去。

⑥ 若水样中游离氯大于 0.1mg/L 时，应预先加入，可先用两个溶解氧瓶，各取一瓶水样，一瓶加入 5mL 硫酸 (1+5) 和碘化钾溶液，用硫代硫酸钠标准溶液滴定游离出的碘，然后向另一瓶水样中加入与滴定消耗相同量的硫代硫酸钠标准溶液，再进行固定和测定。

(二) 电化学探头法

电化学探头法是采用一种用透气薄膜将水样与电化学电池隔开的电极来测定溶解氧的方法。所采用的探头由一小室构成，室内有两个金属电极并充有电解质，用选择性薄膜将小室封闭。水和离子不能透过该薄膜，但氧和一定数量的其他气体可以透过。在外加电压的情况下使电极间产生电位差，使金属离子在阳极进入溶液，而透过膜的氧在阴极还原。由此产生的电流与透过膜和电解质液层的氧的传递速率成正比，也就与一定温度下水样中氧的分压成正比。

根据所采用探头的类型不同，可以测定水中氧的浓度 (mg/L)，或氧的饱和百分率。该法适用于测定色度高和浑浊的水，还适宜于含铁及能与碘作用的水样的测定。水样中氯、二氧化硫、硫化氢、氨、二氧化碳、溴和碘等能扩散并通过薄膜，对测定产生干扰。另外，水样中若含有油类、硫化物、碳酸盐和藻类等，会造成薄膜堵塞，也会对测定产生影响。

溶解氧测定仪简介

常见国产溶解氧测定仪有 GDY-8 型、SJG-203A 型、JPB-607 型、JYD-1A 型、YSI-58 型、DO600 型溶解氧测定仪、SJG-9435A 型溶解氧分析仪、HK-318 型溶解氧分析仪、DO-1 型高浓度溶氧仪、JPBJ-608 型便携式溶解氧分析仪等。进口仪器有美国产的 YSI 550A 型溶解氧分析仪、德国产的 Oxi197 型和 Oxi330i 型便携式溶解氧分析仪等。

图 9-5 所示为 OXI 197 型便携式溶氧测定仪。仪器能同时显示氧气浓度和温度，氧气浓度的测量范围是 $0\sim 19.99\text{mg/L}$ 。具有快速校准、自动空气压力补偿及自动温度补偿等功能。仪器配有可以使用 600h 的可充电电池，可以存储 50 对测量数据，并具有 RS232 数字输出接口。

图 9-6 所示为 YSI 550A 型便携式溶解氧分析仪，具有防水、防撞击外壳的特点，使

用极谱法技术和热敏电阻法技术，内置校准室，自动温度补偿，盐度补偿、高度补偿输入，同时显示溶解氧和温度读数。温度的测量范围为 $-5\sim 45^{\circ}\text{C}$ ，分辨率为 0.1°C ，准确度为 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ ；溶解氧的测量范围为 $0\sim 50\text{ mg/L}$ ；分辨率为 0.01mg/L 或 0.1mg/L 。



图 9-5 OXI 197 型便携式溶解氧测定仪



图 9-6 YSI 550A 型便携式溶解氧分析仪

十一、铜含量的测定

1. 方法原理

在 pH 为 8~9.5 的氨性溶液中，铜与二乙基二硫代氨基甲酸钠作用生成黄棕色配合物，用四氯化碳萃取，在波长 440nm 处测定。该法适用于铜含量为 0.02~2.00mg/L 的工业循环冷却水及其他各种工业用水中铜的测定。

2. 分析步骤

(1) 标准曲线 分别吸取铜标准溶液 (0.00500mg/mL) 0mL、0.20mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、5.00mL 于分液漏斗中，加水至 50mL，加 5.0mL 乙二胺四乙酸二钠盐-柠檬酸溶液，加 4 滴甲酚红指示液 (0.4g/L)，用氨水 (1+1) 调至溶液由红色经黄色变为浅紫色 ($\text{pH}=8\sim 8.5$)，加 5.0mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液 (2g/L)，摇匀，静置 5min，加 10mL 四氯化碳，用力振荡 2min，静置分层后，在 1h 内进行测定。吸干漏斗颈管内壁的水分，塞入一小团脱脂棉，弃去最初流出的有机相，然后将有机相转入 1cm 吸收池内，在 440nm 波长处，以四氯化碳为参比测量吸光度。以测得的吸光度为纵坐标，以相对应的铜含量为横坐标绘制工作曲线。

(2) 试样预处理 对含有悬浮物及少量有机物的试样，可取 50.0mL 酸化后的试样于高型烧杯中，加 2mL 硝酸，盖上表面皿，在电炉上加热煮沸 10min。对含悬浮物及较多有机物的试样，加 5mL 硝酸，加热至近干，冷却后加水 20mL，加热煮沸 3min，冷却。

(3) 试样测定 将处理后的试样溶液移入分液漏斗，用水稀释至 50mL，然后按与绘制标准曲线相同的方法测定吸光度。

以铜离子的质量浓度表示的铜含量可用下式计算：

$$\rho(\text{Cu}^{2+}) = \frac{m}{V} \times 10^3 \quad (9-16)$$

式中 $\rho(\text{Cu}^{2+})$ ——铜离子的质量浓度，mg/L；

m ——由标准曲线得出的铜含量，mg；

V ——试样的体积，mL。

第二节 工业污水分析

污水综合排放标准 (GB 8978—1996) 中规定了 13 种第一类污染物排放指标和 56 种第二类污染物排放指标。第一类污染物主要有总汞、烷基汞、总镉、总铬、六价铬、总砷、总铅、总镍、总铍、总银、苯并 [a] 芘等, 第二类污染物主要有五日生化需氧量 (BOD₅)、化学需氧量 (COD)、石油类、挥发酚、总氰化合物、硫化物、氨氮、氟化物、磷酸盐、甲醛、苯胺类、硝基苯类、阴离子表面活性剂 (LAS)、总铜、总锌、总锰等。这里介绍常见的几种污染物的分析方法。

一、高氯废水中化学需氧量 (COD) 的测定

高氯废水是指氯离子含量大于 1000mg/L 的废水。由于高浓度的氯离子可以被重铬酸钾氧化, 因此重铬酸钾法 (GB/T 11914—89) 不适用于高氯废水中 COD 的测定。高氯废水中化学需氧量的测定方法有氯气校正法 (HJ/T 70—2001) 和碘化钾碱性高锰酸钾法 (HJ/T 132—2003)。

(一) 氯气校正法

1. 方法原理

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液及硫酸汞溶液, 并在强酸介质下以硫酸银作催化剂, 回流 2h 后, 以 1,10-邻菲罗啉为指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定水样中未被还原的重铬酸钾, 由消耗的硫酸亚铁铵的量计算出回流过程中消耗的重铬酸钾的量, 并换算成消耗氧的质量浓度, 即为表观 COD。将水样中未与 Hg²⁺ 配位而被氧化的那部分氯离子所形成的氯气导出, 用氢氧化钠溶液吸收后, 加入碘化钾, 用硫酸调节溶液 pH 为 2~3, 以淀粉为指示剂, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定, 由此计算出与氯离子反应消耗的重铬酸钾的量, 并换算为消耗氧的质量浓度, 即为氯离子校正值。表观 COD 与氯离子校正值的差即为所测水样的 COD。

该方法适用于氯离子含量小于 20000mg/L 的高氯废水中化学需氧量的测定, 主要用于油田、盐海炼油厂、油库、氯碱厂等的废水中 COD 的测定。

2. 主要试剂

(1) 硫酸银-硫酸试剂 向 1L 浓硫酸中加入 10g 硫酸银, 放置 1~2 天使之溶解, 并混匀, 使用前小心摇动。

(2) 重铬酸钾标准溶液 将 12.258g 在 105℃ 干燥 2h 后的重铬酸钾溶于水中, 稀释至 1000mL, 配制成浓度为 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.250\text{mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液。将该溶液稀释 10 倍使浓度变为 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.0250\text{mol/L}$ 。

(3) 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 溶解 39g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 于水中, 加入 20mL 浓硫酸, 冷却后稀释至 1000mL, 配制浓度为 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.10\text{mol/L}$ 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液。将该溶液稀释 10 倍, 配制成浓度为 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.010\text{mol/L}$ 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液。临用前必须用重铬酸钾标准溶液准确标定此溶液的浓度。

(4) 硫代硫酸钠标准溶液 (0.05mol/L) 称取 12.4g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

溶于新煮沸并冷却的水中，加 1.0g 无水碳酸钠，移入 1000mL 棕色容量瓶中，摇匀。放置一周后标定其浓度。

(5) 淀粉溶液 (10g/L) 称取 1.0g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，慢慢倒入 100mL 沸水，继续煮沸至溶液澄清，冷却后盛于试剂瓶中。

(6) 1,10-邻菲罗啉指示剂溶液 (15g/L) 溶解 0.7g 七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 于 50mL 的水中，加入 1.5g 1,10-邻菲罗啉，搅拌至溶解，加水稀释至 100mL。

3. 测定步骤

吸取水样 20.0mL 于 500mL 带管三角烧瓶中，根据水样中氯离子的浓度按照表 9-7 的要求加入相应的硫酸汞溶液 (300g/L)，摇匀，加入 10.0mL 重铬酸钾标准溶液，沸石数粒。将三角烧瓶接到冷凝管下端，接通冷凝水。通过漏斗从冷凝管上端加入合适量的硫酸银-硫酸溶液，不断振动三角烧瓶，使溶液混合均匀。在吸收瓶中加入 20mL 氢氧化钠溶液 (20g/L)，并加水至 200mL。

表 9-7 不同氯离子浓度情况下采用的试剂用量

氯离子浓度/mg/L	硫酸溶液加入量/mL	硫酸银-硫酸加入量/mL	回流后加水量/mL
3000	2.0	32	85
5000	3.3	33	89
8000	5.3	35	94
10000	6.7	37	99
12000	8.0	38	101
16000	11.0	41	109
20000	13.3	44	115

按图 9-7 所示连接好装置。通入氮气 (5~10mL/min)，加热，自溶液沸腾起回流 2 h。停止加热后，加大气流 (30~40mL/min)，继续通氮气约 30min。取下吸收瓶，冷却到室温，加入 1.0g 碘化钾，然后加入 7mL 硫酸 (2mol/L)，调节溶液 pH 为 2~3，放置 10min，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液变为淡黄色，加入淀粉指示液，然后继续滴定至溶液蓝色刚刚消失，记录消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积。待三角烧瓶冷却后，从冷凝管上端加入一定量的水，取下三角烧瓶。待溶液冷却至室温后，加入 3 滴 1,10-邻菲罗啉，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。

以 20.0mL 水代替试样进行空白试验，按照同样的方法测定消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积。

4. 结果计算

$$\text{表观 COD 值} = \frac{c_1(V_1 - V_2)M(\text{O}_2)}{4V_0} \times 10^3 (\text{mg/L}) \quad (9-17)$$

$$\text{氯离子校正} = \frac{c_2V_3M(\text{O}_2)}{4V_0} \times 10^3 (\text{mg/L}) \quad (9-18)$$

式中 c_1 ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L；

c_2 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——空白试验消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积，mL；

V_2 ——试样测定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积，mL；

V_3 ——吸收液测定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

V_0 ——试样的体积，mL；

$M(\text{O}_2)$ —— O_2 的摩尔质量，g/mol。

(二) 碘化钾碱性高锰酸钾法

1. 方法原理

在碱性条件下,在水样中加入一定量的高锰酸钾溶液,在沸水浴中反应一定时间,以氧化水中的还原性物质。加入过量的碘化钾,还原剩余的高锰酸钾,以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠滴定释放出来的碘。根据消耗的高锰酸钾的量,换算成相对应的氧的质量浓度,用 $\text{COD}_{\text{OH-KI}}$ 表示。该方法适用于油气田和炼化企业高氯废水中化学需氧量的测定。

2. 主要试剂

(1) 高锰酸钾溶液 [$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.05\text{mol/L}$]

称取 1.6g 高锰酸钾溶于 1.2L 水中,加热煮沸,使体积减少到约 1L 左右,放置 12 h,用微孔玻璃漏斗过滤,滤液贮存于棕色试剂瓶中。

(2) 重铬酸钾标准溶液 [$c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0250\text{mol/L}$] 将 1.2258g 在 105℃ 干燥 2h 后的重铬酸钾溶于水中,在 1000mL 容量瓶中稀释定容至标线,摇匀。

(3) 碘化钾溶液 (100g/L) 称取 10.0g 碘化钾溶于水中,稀释至 100mL,贮存于棕色瓶中。

(4) 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.025\text{mol/L}$] 称取 6.2g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于新煮沸并冷却的水中,加 0.2g 无水碳酸钠,用水稀释至 1000mL,贮存于棕色瓶中,使用前用重铬酸钾标准溶液 [$c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0250\text{mol/L}$] 标定。

(5) 氟化钾溶液 (300g/L) 称取 48.0g 氟化钾 ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中,用水稀释至 100mL,贮存于聚乙烯瓶中。

(6) 叠氮化钠溶液 (40g/L) 称取 4.0g 叠氮化钠 (NaN_3) 溶于水中,稀释至 100mL,贮于棕色瓶中,放在暗处。

3. 测定步骤

吸取水样 100mL 于 250mL 容量瓶中 (若 $\text{COD}_{\text{OH-KI}} > 12.5\text{mg/L}$, 水样量应酌情减少,并稀释至 100mL), 加入 0.5mL 氢氧化钠溶液 (500g/L), 摇匀。加入 10.00mL 高锰酸钾溶液 (0.05mol/L), 摇匀。将碘量瓶立即放入沸水浴中加热 60min。取出碘量瓶,用冷水冷却至室温,加入 0.5mL 叠氮化钠溶液 (40g/L), 摇匀。加入 1mL 氟化钾溶液 (300g/L), 加入 10mL 碘化钾溶液 (100g/L), 摇匀。加入 5mL 硫酸 (1+5), 加盖摇匀, 暗处放置 5min。用硫代硫酸钠标准溶液 (0.0250mol/L) 滴定至溶液呈淡黄色, 加入 1mL 淀粉溶液 (10g/L), 继续滴定至溶液蓝色刚刚消失, 记录硫代硫酸钠标准溶液的体积。另取 100mL 不含有机物的水代替试样, 进行空白试验。

水样中 $\text{COD}_{\text{OH-KI}}$ 按下式计算:

$$\text{COD}_{\text{OH-KI}}(\text{O}_2) = \frac{c(V_1 - V_2)M(\text{O}_2)}{4V_0} \times 10^3 \quad (9-19)$$

式中 $\text{COD}_{\text{OH-KI}}(\text{O}_2)$ ——水样的化学需氧量, mg/L;

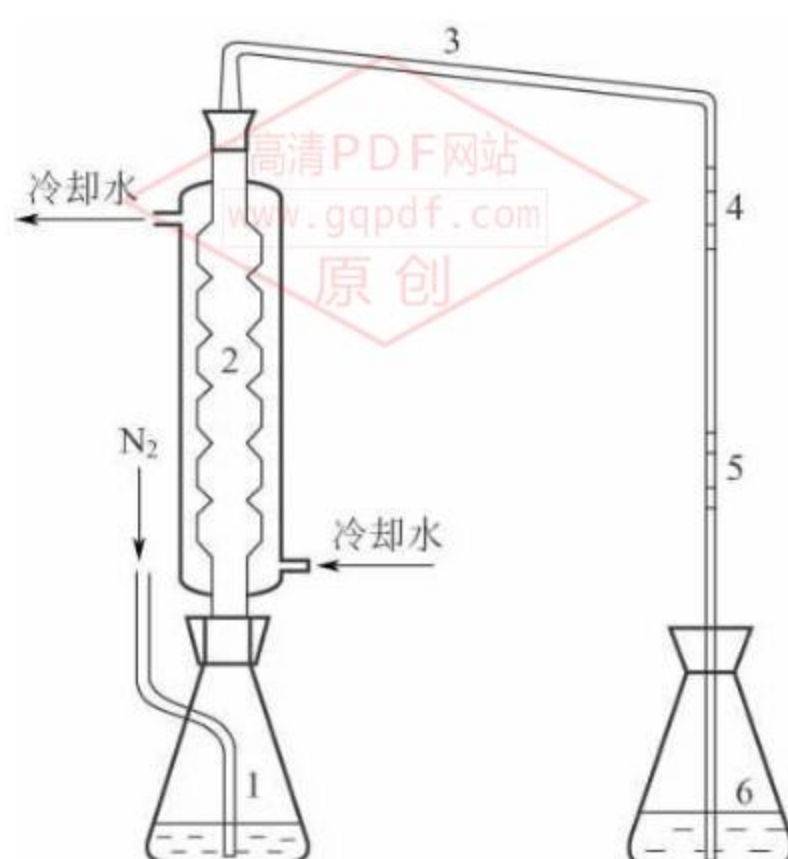


图 9-7 回流吸收装置

1—插管三角烧瓶; 2—冷凝管; 3—导出管;
4,5—硅橡胶接管; 6—吸收瓶

- c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;
 V_1 ——空白试验消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积, mL;
 V_2 ——试样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;
 V_0 ——试样的体积, mL;
 $M(\text{O}_2)$ —— O_2 的摩尔质量, g/mol。

4. 注意事项

① 水样采集于玻璃瓶后, 应尽快分析。若不能立即分析, 应加入硫酸, 调节使 $\text{pH} < 2$, 4°C 冷藏, 并在 48h 内测定。

② 若水样中含有氧化性物质, 应预先在水样中加入硫代硫酸钠去除。先移取 100mL 水样于 250mL 碘量瓶中, 加入 0.5mL 氢氧化钠溶液 (500g/L), 摇匀。加入 0.5mL 叠氮化钠溶液 (40g/L) 处理后, 再进行测定。

③ 对于水样中的 Fe^{3+} , 可以加入氟化钾溶液 (300g/L) 以消除干扰; 溶液中的亚硝酸根在碱性条件下不被高锰酸钾氧化, 在酸性条件下被氧化, 可加入叠氮化钠以消除干扰。

④ 由于碘化钾碱性高锰酸钾法与重铬酸盐法的氧化条件不同, 对同一样品的测定值也不同。而我国的污水综合排放标准中 COD 指标是指重铬酸钾法的测定结果。可按式(9-20)将 $\text{COD}_{\text{OH-KI}}$ 指换算为 COD_{Cr} 。

$$\text{COD}_{\text{Cr}} = \frac{\text{COD}_{\text{OH-KI}}}{K} \quad (9-20)$$

式(9-20)中的 K 是指碘化钾碱性高锰酸钾法的氧化率与重铬酸盐法的氧化率的比值, 可以通过分别用碘化钾碱性高锰酸钾法和重铬酸盐法测定同一有代表性的废水样品的需氧量来确定。若用碘化钾碱性高锰酸钾法和重铬酸盐法测定同一有代表性的废水样品的需氧量分别为 COD_1 和 COD_2 , 则 K 值可以用式(9-21)计算:

$$K = \frac{\text{COD}_1}{\text{COD}_2} \quad (9-21)$$

若水中含有几种还原性物质, 则取它们的加权平均 K 值作为水样的 K 值。

5. 讨论

一般水样 COD 的测定方法有重铬酸钾氧化硫酸亚铁铵滴定法 (GB 11914—89) 和重铬酸钾氧化分光光度法。重铬酸钾氧化分光光度法有专门的测定仪器, 如美国 HACH 公司生产的 H-45600 型 COD 测定仪。

H-45600 型 COD 分析仪简介

H-45600 型 COD 反应器 (见图 9-8) 是由美国 HACH 公司制造的, 可放置 25 个 16mL 的 COD 试管, 在 150°C 温度下加热回流, 通过程序编制, 反应器会在消解时间完毕之后自动关闭。配套的分光光度仪 (见图 9-9) 上具有专门的适配器可使 COD 测试管在消解完毕之后直接插入仪器进行比色测定, 并可直接读取结果。备有现成的 COD 试剂瓶中每瓶含 3mL 装所需试剂, 与样品一起加入 COD 试管, 即可以进行 COD 测定, 无需对试剂进行混合、转移和标定等操作。

微型 COD 测定仪操作步骤: ① 打开 COD 试瓶盖, 用吸液管移取 2mL 样品于试管中, 并加入预备的 COD 试剂, 再拧上试管盖; ② 将 COD 试管插入反应器中, 温度维持在 $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$, 消解 2h; ③ 将反应后的 COD 试管放入分光光度计或比色计中, 即可直接读取结果 (mg/L)。



图 9-8 H-45600 型 COD 反应器

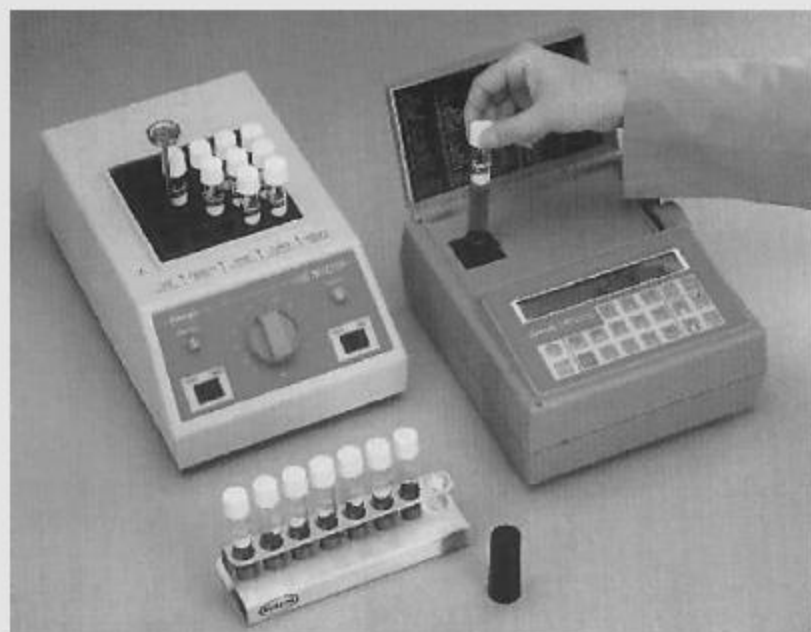


图 9-9 H-45600 型 COD 测定仪

二、挥发酚的测定——蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法

根据酚的沸点、挥发性和能否与水蒸气一起蒸出，分为挥发酚和不挥发酚。通常认为沸点在 230°C 以下的为挥发酚，沸点在 230°C 以上的为不挥发酚。水中酚类属高毒物质，人体摄入一定量会出现急性中毒症状；长期饮用被酚污染的水，可引起头痛、贫血及各种神经系统症状。酚的主要污染源有煤气洗涤、炼焦、合成氨、造纸、木材防腐和化工排出的污水。

1. 方法原理

用蒸馏法将挥发性酚类化合物蒸馏出来，与干扰物质和固定剂分离。被蒸馏出的酚类化合物，在 pH 为 10.0 ± 0.2 的介质中，在铁氰化钾存在下，与 4-氨基安替比林反应，生成橙红色的安替比林染料。用氯仿将此染料从水溶液中萃取出来，在 460nm 波长处测定吸光度，然后求出水样中挥发酚的含量（以苯酚计， mg/L ）。

该方法适合饮用水、地表水、地下水和工业废水中挥发酚的测定，测定范围为 $0.002 \sim 0.5\text{mg/L}$ 。

2. 测定步骤

(1) 水样的预蒸馏 量取 250mL 水样于蒸馏烧瓶中，加 2 滴甲基橙溶液 (0.5g/L)，用磷酸溶液 (1+9) 将水样调至橙红色 ($\text{pH}=4$)，加入 5mL 硫酸铜溶液 (100g/L) (采样未加时)，加入数粒玻璃珠，以 250mL 量筒收集馏出液，加热蒸馏，待馏出液馏出 225mL 以上时，停止加热，放冷，加入 25mL 水，继续蒸馏到馏出液为 250mL 为止。

水样预蒸馏的目的是分离出挥发酚及消除颜色、浑浊和金属离子的干扰。当水样中含有氧化剂和还原剂、油类等干扰物质时，在蒸馏前去除。

(2) 显色 将馏出液移入分液漏斗，加 2mL $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 ($\text{pH}=10.0$)。加入 1.5mL 4-氨基安替比林溶液 (20g/L)，混匀，再加入 1.5mL 铁氰化钾溶液 (80g/L)，混匀后放置 10min 。

(3) 萃取 准确加入 10.0mL 氯仿，密塞，剧摇 2min ，静置分层。用于脱脂棉拭干分液漏斗颈管内壁，于颈管内塞一小团干脱脂棉，使氯仿层通过干脱脂棉团，弃去最初的几滴萃取液后，收集于 2cm 比色皿中。

(4) 测定 在波长 460nm 处，以氯仿为参比，测定吸光度。

(5) 标准曲线 在 8 个分液漏斗中，分别加入 100mL 水，依次加入 0mL 、 0.50mL 、

波长处测定吸光度，求出水样中六价铬的含量。该方法的最低检出浓度为 0.004mg/L，测定上限为 1mg/L。

2. 样品预处理

① 若样品中不含悬浮物，是低色度的清洁水样可直接测定。若样品有色但不太深时，应对样品进行色度校正。校正的方法是另取一份试样，以 2mL 丙酮代替显色剂，其他步骤同按测定样品的步骤测定吸光度，然后将样品吸光度扣除此色度校正吸光度。

② 对浑浊、色度较深的样品可采用锌盐沉淀分离法。取适量样品（含六价铬少于 100 μ g）于 150mL 烧杯中，加水至 50mL，滴加氢氧化钠溶液（4g/L），调节溶液 pH 值为 7~8。在不断搅拌下，滴加氢氧化锌共沉淀剂 [80g/L 的硫酸锌（ZnSO₄·7H₂O）+ 氢氧化钠溶液（20g/L）] 至溶液 pH 值为 8~9。将此溶液转移至 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线。用慢速滤纸干过滤，弃去 10~20mL 初滤液，取其中 50.0mL 滤液供测定。

3. 测定

(1) 水样测定 取适量（含六价铬少于 50 μ g）无色透明试样，置于 50mL 比色管中，用水稀释至标线。加入 0.5mL 硫酸溶液（1+1）和 0.5mL 磷酸溶液（1+1），摇匀。加入 2mL 二苯碳酰二肼显色剂（2g/L），摇匀，放置 5~10min，在 540nm 波长处，以水作参比，用 1cm 或 3cm 比色皿测定吸光度。

(2) 标准曲线 向一系列 50mL 比色管中分别加入 0mL、0.20mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL 和 10.0mL 铬标准溶液（1 μ g/mL 或 5 μ g/mL），用水稀释至标线。然后按照测定试样的步骤分别测定吸光度。从测得的吸光度减去空白试验的吸光度后，绘制以六价铬的量对吸光度的曲线。

4. 方法讨论

① 在酸性溶液中，试样中的三价铬用高锰酸钾氧化成六价铬。六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物，于波长 540nm 处进行分光光度测定。用亚硝酸钠分解过量的高锰酸钾，而过量的亚硝酸钠可用尿素分解。这种方法测定的是样品中的总铬。若不用高锰酸钾氧化处理水样，测定的是六价铬，总铬量减去六价铬含量即为三价铬含量。

② 含铁量大于 1mg/L 时显色后呈黄色。六价钼和汞也和显色剂反应，生成有色化合物，但在本方法的显色酸度下，反应不灵敏，钼和汞的浓度达 200mg/L 的不干扰测定。钒含量高于 4mg/L 即干扰显色，但钒与显色剂反应 10min 后可自行褪色。

③ 二价铁、亚硫酸盐、硫代硫酸盐等还原性物质干扰测定，可加显色剂，酸化后显色，以消除干扰。

④ 次氯酸盐等氧化性物质干扰测定，可用尿素和亚硝酸钠去除。

⑤ 显色酸度一般控制 H⁺ 浓度在 0.05~0.3mol/L 范围内。

四、铅含量的测定

铅是可在人体和动植物组织中蓄积的有毒金属，其主要毒性效应是贫血症、神经机能失调和肾损伤。铅对水生生物的安全浓度为 0.16mg/L。用含铅 0.1mg/L 以上的水灌溉水稻和小麦时，作物中铅含量明显增加。铅的主要污染源有蓄电池、五金、冶金、机械、涂料和电镀工业等排放的污水。

铅的测定方法有原子吸收分光光度法、双硫腙分光光度法和阳极溶出伏安法或示波极谱法。下面主要介绍双硫腙分光光度法。

1. 方法原理

在 pH 值为 8.5~9.5 的氨性柠檬酸盐-氰化钠的还原介质中，铅离子与双硫脲反应生成红色螯合物，用三氯甲烷（或四氯化碳）萃取后，于 510nm 处测定吸光度，求出水样中的铅含量。

方法的最低检出浓度（取 100mL 水样，用 1cm 比色皿时）为 0.01mg/L，测定上限为 0.3mg/L。

2. 主要试剂

(1) 铅标准溶液 将 0.1599g 硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ （纯度高于 99.5%）溶解在约 200mL 水中，加入 10mL 硝酸，用水稀释到 1000mL 标线。也可以将 0.1000g 纯金属铅（纯度大于 99.9%）溶解在 20mL 硝酸（1+1）中，然后用水稀释到 1000mL 标线。此溶液即为每毫升含 $100\mu\text{g}$ 铅的贮备溶液。

取 20mL 铅标准贮备溶液，置于 1000mL 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀，此溶液即为每毫升含 $2.00\mu\text{g}$ 铅的标准工作溶液。

(2) 双硫脲标准溶液 称取 100mg 纯净双硫脲溶于 1000mL 氯仿中，贮存于棕色瓶中放置在冰箱内备用，此溶液即为每毫升含 $100\mu\text{g}$ 双硫脲的贮备液。

若双硫脲试剂不纯，可按下述步骤提纯：称取 0.5g 双硫脲溶于 100mL 氯仿中，用定量滤纸滤去不溶物，滤液置分液漏斗中，每次用 20mL 氨水（1+100）提取，共提取五次，此时双硫脲进入水层，合并水层然后用盐酸（0.5mol/L）中和。再用 250mL 氯仿分三次提取，合并氯仿层，将此双硫脲氯仿溶液放入棕色瓶中，保存于冰箱内备用。此溶液的准确浓度可按下述方法测定：取一定量上述双硫脲氯仿溶液，置于 50mL 容量瓶中以氯仿稀释定容，然后将此溶液置于 1cm 比色皿中，于 606nm 波长测量其吸光度，然后根据 $A = kbc$ [$k = 4.06 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$] 即可求得双硫脲的准确浓度。

取 100mL 双硫脲贮备溶液置于 250mL 容量瓶中，用氯仿稀释到标线。此溶液即为每毫升含 $40\mu\text{g}$ 双硫脲的工作溶液。

3. 采样和样品

(1) 实验室样品 水样采集后，每 1000mL 水样立即加入 2.0mL 硝酸加以酸化（pH 值约为 1.5），加入 5mL 碘溶液（0.05mol/L）以避免挥发性有机铅化合物在水样处理和消化过程中损失。

(2) 试样 若试样中不含悬浮物可直接测定。若试样比较浑浊，每 100mL 试样加入 1mL 硝酸，置于电热板上煮沸消解 10min。冷却后用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸（1+9）洗涤数次，然后用硝酸（1+9）稀释到一定体积，供测试用。对于含悬浮物和有机物较多的废水，每 100mL 试样（含铅量大于 $1\mu\text{g}$ ）加入 5mL 硝酸，在电热板上加热消解到 10mL 左右，稍冷却，再加入 5mL 硝酸和 2mL 高氯酸（注意：严禁将高氯酸加到含有还原性有机物的热溶液中，只有预先用硝酸加热处理后才能加入高氯酸，否则会引起强烈爆炸），继续加热消解，蒸发至近干。冷却后，用硝酸（1+9）温热溶解残渣，再冷却后，用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸（1+9）洗涤数次，滤液用硝酸（1+9）稀释定容，供测定用。

4. 测定步骤

(1) 显色萃取 向试样（含铅量不超过 $30\mu\text{g}$ ，最大体积不大于 100mL）中加入 10mL 硝酸（1+4）和 50mL 柠檬酸盐-氰化钾还原性溶液，摇匀后冷却到室温，加入 10mL 双硫脲工作溶液，塞紧后，剧烈摇动分液漏斗 30s，然后放置分层。

(2) 吸光度的测量 在分液漏斗的颈管内塞入一小团无铅脱脂棉花, 然后放出下层有机相, 弃去 1~2mL 氯仿层, 用 1cm 比色皿, 在 510nm 波长处测量萃取液的吸光度, 由测量所得吸光度扣除空白试验吸光度, 再根据校准曲线求出含铅量。

(3) 校准曲线 向一系列 250mL 分液漏斗中, 分别加入铅标准工作溶液 0mL、0.50mL、1.00mL、5.00mL、7.50mL、10.00mL、12.50mL、15.00mL, 各加适量无铅去离子水至 100mL, 然后按上述的步骤进行测定。将测得的吸光度扣除试剂空白的吸光度后, 绘制吸光度对含铅量的曲线。

5. 讨论

① 铋、锡和铊的双硫脲盐与双硫脲铅的最大吸收波长不同, 在 510nm 和 465nm 分别测量试样的吸光度, 可以检查干扰是否存在。从每个波长位置的试样吸光度中扣除同一波长位置空白试验的吸光度, 计算出试样吸光度的校正值。计算 510nm 处吸光度校正值与 465nm 处吸光度校正值的比值。吸光度校正值的比值对双硫脲铅盐为 2.08, 而对双硫脲铋盐为 1.07。如果求得的比值明显小于 2.08, 即表明存在干扰。另取 100mL 试样, 若试样未经消化, 加入 5mL 亚硫酸钠溶液 (50g/L) 以还原残留的碘, 根据需要, 用硝酸 (1+4) 或氨水 (1+9) 将试样的 pH 值调为 2.5, 将试样转入 250mL 分液漏斗中, 用双硫脲专用溶液至少萃取三次, 每次用 10mL, 或者萃取到氯仿层呈明显的绿色为止。然后用氯仿萃取, 每次用 20mL, 以除去双硫脲 (绿色消失)。水相备用。

② 在 pH=8~9 时 Bi^{3+} 、 Sn^{2+} 等产生干扰, 一般先在 pH=2~3 时用双硫脲三氯甲烷萃取除去, 同时除去铜、汞、银等离子。水样中的氧化性物质 (如 Fe^{3+}) 易氧化双硫脲, 在氨性介质中加入盐酸羟胺去除。加入氰化钾可掩蔽铜、锌、镍、钴等离子, 加入柠檬酸盐配位可掩蔽钙、镁、铝、铬、铁等离子, 防止氢氧化物沉淀。

五、镉含量的测定

镉是人体必需的元素, 镉的毒性很大, 可在人体蓄积, 主要损害肾脏。镉的主要污染源有电镀、采矿、冶炼、染料、电池和化学工业等排放的污水。

镉的测定方法有原子吸收分光光度法、双硫脲分光光度法、阳极溶出伏安法或示波极谱法。这里只介绍原子吸收分光光度法。

1. 方法原理

由镉空心阴极灯发射的特征谱线 (锐线光源), 穿越被测水样经原子化后产生的镉原子蒸气时, 产生选择性吸收, 使入射光强度与透射光强度产生差异, 通过测定基态原子的吸光度, 根据朗伯-比尔定律确定试样中镉的含量。

直接吸入火焰原子吸收分光光度法测定镉是将水样或用硝酸和高氯酸消解处理好的水样直接吸入火焰中测定, 适用于地下水、地表水、污水及受污染的水, 适用范围是 0.05~1mg/L; 萃取或离子交换火焰原子吸收分光光度法测定微量镉是将水样或消解处理好的水样, 在磷酸 (1+4) 介质中与吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 配合后, 用甲基异丁基甲酮 (MIBK) 萃取后吸入火焰进行测定, 适用于地下水、清洁地表水, 适用范围是 1~50 $\mu\text{g/L}$; 石墨炉原子吸收分光光度法测定微量镉是将水样直接注入石墨炉内进行测定, 适用于地下水和清洁地表水, 适用范围是 0.1~2 $\mu\text{g/L}$ 。

2. 分析步骤

(1) 标准曲线 吸取 0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、5.00mL、10.00mL 镉标准溶液 (10.00 $\mu\text{g/mL}$), 分别放入 25mL 分液漏斗中, 加水稀释至 50mL。分别加入 10mL 磷

酸、10mL 碘化钾溶液 (1mol/L)，摇匀。分别加入 10mL 甲基异丁基酮，振动 2min，静置分层后弃去水相，将有机相转入 10mL 干烧杯中。在选定的仪器工作条件下，用水饱和的甲基异丁基酮为参比，分别测定吸光度。然后以经空白校正的各标准溶液吸光度与镉含量绘制标准曲线。

(2) 试样测定 取水样 100mL 于 200mL 烧杯中，加入 5mL 硝酸，在电热板上加热消解。蒸至 10mL 左右，加入 5mL 硝酸和 2mL 高氯酸继续加热消解，直至 1mL 左右。取下冷却，加水溶解残渣，用预先酸洗过的中速滤纸滤入 100mL 容量瓶中，用水洗涤至刻线，摇匀。吸取试验溶液 50.00mL，按标准曲线绘制的步骤进行萃取和测量。测得的试样吸光度经空白校正后，根据标准曲线求出试样中镉的含量。

3. 注意事项

对于直接吸入法，共存离子在常见浓度下不干扰测定，钙离子浓度高于 1000mg/L 时抑制镉吸收；对于萃取吸收法，铁含量低于 5mg/L 时不干扰测定，铁含量高时用碘化钾-甲基异丁基酮萃取体系效果好，萃取时避免日光直射及远离热源。样品中存在强氧化剂时，萃取前应除去，否则会破坏吡咯烷二硫代氨基甲酸铵；对于石墨炉法，氯化钠对测定有干扰，每 20 μ g 水样加入 5% 磷酸钠溶液 10 μ L 消除基体效应的影响。

六、汞含量的测定

汞及其化合物属于剧毒物质，可在人体内蓄积。进入水体的无机汞离子可以转变为毒性更大的有机汞，由食物链进入人体，汞的主要污染源是仪表厂、食盐电解、贵金属冶炼、军工等的工业废水。

汞的测定常采用冷原子吸收法和冷原子荧光法，也常使用双硫脲分光光度法。这里只介绍双硫脲分光光度法。

1. 方法原理

在 95 $^{\circ}$ C 用高锰酸钾和过硫酸钾将试样消解，把所含汞全部转化为二价汞。用盐酸羟胺将过剩的氧化剂还原，在酸性条件下，汞离子与双硫脲生成橙色螯合物，用有机溶剂萃取，再用碱溶液洗去过剩的双硫脲。

取 250mL 水样测定，汞的最低检出浓度为 2 μ g/L，测定上限为 40 μ g/L。

2. 采样与样品

(1) 实验室样品 每采集 1000mL 水样后立即加入约 7mL 硝酸，调节样品至 pH \leq 1。若取样后不能立即进行测定，向每升样品中加入 4mL 高锰酸钾溶液 (50g/L)，必要时再多加一些，使其呈现持久的淡红色。样品贮存于硼硅玻璃瓶中。

注意：记录样品的体积和加入的试剂体积，以便在空白试验中进行同样的操作。

(2) 试样 向整个样品中加入盐酸羟胺溶液 (100g/L)，使所有二氧化锰完全溶解，然后立即取两份试样，每份 250mL，取时应得到溶解部分和悬浮部分均具有代表性的试样，然后立即进行测定。

3. 测定步骤

(1) 消解 将试样或已经稀释成 250mL 的部分待测试样 (含汞不超过 10 μ g)，放入锥形瓶中，小心地加入 10mL 硫酸和 2.5mL 硝酸，混匀。加入 1.5mL 高锰酸钾溶液 (50g/L)，如果不能在 15min 内维持深紫色，则混合后再加 15mL 高锰酸钾溶液以使颜色能持久，然后加入 8mL 过硫酸钾溶液 (50g/L)，在 95 $^{\circ}$ C 的水浴上加热 2h。冷却至 40 $^{\circ}$ C，加入盐酸羟胺溶液 (100g/L) 还原过剩的氧化剂，直至溶液的颜色刚好消失和所有锰的氧化物都溶

解。打开塞子，放置 5~10min，将溶液转移至 500mL 分液漏斗中，以少量水洗锥形瓶两次，并入分液漏斗中。

(2) 萃取 分别向各份消解液中加入 1mL 亚硫酸钠溶液 (200g/L)，混匀后，再加入 10.0mL 双硫脲氯仿溶液 (500nm, 1cm 比色皿, 透光率 70%)，缓缓旋摇并放气，再密塞振摇 1 min，静置分层。

将有机相转入已盛有 20mL 双硫脲洗脱液的 60mL 分液漏斗中，振摇 1min，静置分层。必要时再重复洗涤 1~2 次，直至有机相不带绿色。

(3) 测定 用滤纸吸去分液漏斗放液管内的水珠，塞入少许脱脂棉，将有机相放入 2cm 比色皿中，在 485nm 波长下，以氯仿作参比，测定吸光度。将试样的吸光度减去空白试验的吸光度后，从校准曲线上查得汞含量。

(4) 校准曲线 取 6 个 500mL 锥形瓶，分别加入新配制的汞标准溶液 (1.00 μ g/mL) 0mL、0.50mL、1.00mL、2.50mL、5.00mL、10.00mL，加水至 250mL。然后对每一标准溶液进行处理。最后分别以测定的各吸光度减去试剂空白的吸光度后，与对应的汞含量绘制校准曲线。

4. 讨论

① 对于未过滤的水样，经剧烈消解后测得的汞浓度包括无机的、有机结合的、可溶的和悬浮的全部汞，即总汞。

② 用双硫脲分光光度法测定汞含量时，在酸性条件下，干扰物主要是铜离子。在双硫脲洗脱液中加入 EDTA-Na₂ 溶液 (10g/L)，至少可掩蔽 300 μ g 铜离子的干扰。

③ 双硫脲洗脱液 将 8g 氢氧化钠溶于煮沸放冷的水中，加入 10g EDTA-Na₂，稀释至 1000mL，贮存于聚乙烯瓶中。

七、氰化物含量的测定

氰化物属于剧毒物，对人体的毒性主要是与高铁细胞色素氧化酶结合，生成氰化高铁细胞色素氧化酶而失去传递氧的作用，引起组织缺氧窒息。水体中的氰化物以简单氰化物、配合氰化物和有机氰化物形式存在。其中简单氰化物易溶于水，毒性大，配合氰化物在水体中受 pH 值、水温和光照等的影响，离解为简单氰化物。氰化物的主要污染源有电镀、选矿、焦化、造气、洗印、石油化工、有机玻璃制造、农药制造等工业排出的污水。

氰化物的测定方法有：硝酸银滴定法、异烟酸-吡唑啉酮分光光度法、吡啶-巴比妥酸分光光度法、离子选择电极法。

(一) 硝酸银滴定法

1. 方法原理

向水样中加入磷酸和 EDTA-Na₂，在 pH<2 条件下，加热蒸馏，利用金属离子与 EDTA 配位能力比与氰离子配位能力强的特点，使配合氰化物离解出氰离子，并以氰化氢的形式被蒸馏出来，用氢氧化钠吸收。

调节馏出液至 pH>11，用硝酸银标准溶液滴定，以试银灵作指示剂，氰离子与硝酸银作用形成可溶性的银氰配离子 [Ag(CN)₂]⁻，过量的银离子与试银灵指示剂反应，溶液由黄色变为橙红色即为终点。反应式如下：



2. 采样和样品

采集水样时，必须立即加氢氧化钠固定。一般每升水样加 0.5g 固体氢氧化钠。当水样

酸度较高时，应多加固体氢氧化钠，使样品的 $\text{pH} > 12$ ，并将样品存于聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶中。

若水样中含有大量硫化物时，应先加碳酸镉 (CdCO_3) 或碳酸铅 (PbCO_3) 固体粉末，除去硫化物后，再加氢氧化钠固定。否则，在碱性条件下，氰离子和硫离子作用会形成硫氰酸离子而干扰测定。

注意：检验硫化物方法，可取 1 滴水样，放在乙酸铅试纸上，若变黑色，说明有硫化物存在。

如果不能及时测定样品，采样后，应在 24h 内分析样品，必须将样品存放在冷暗的冰箱内。

3. 分析步骤

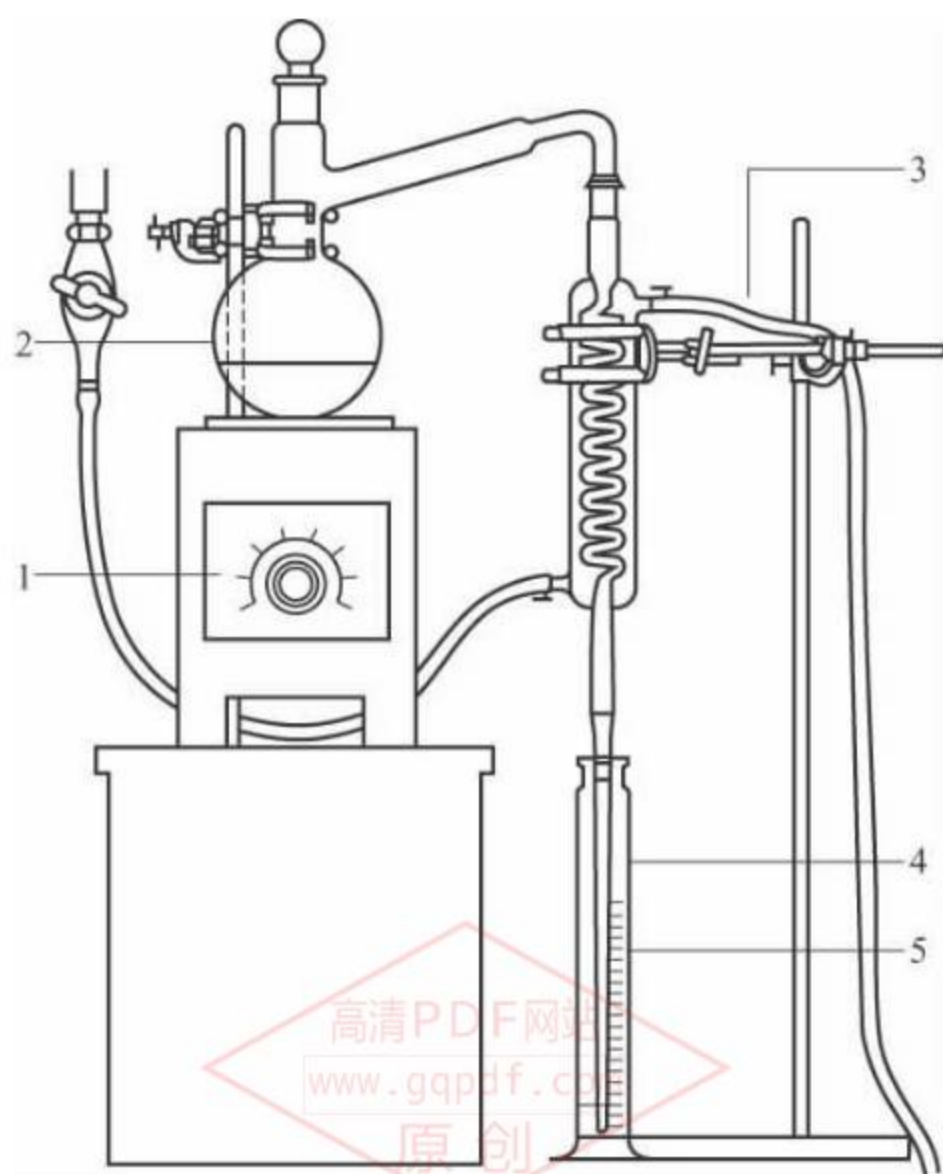


图 9-10 总氰化物蒸馏装置

1—电炉；2—蒸馏瓶；3—冷凝水出水口；
4—接受瓶；5—馏出液导管

(1) 氰化氢的释放和吸收 量取 200mL 样品，移入 500mL 蒸馏瓶中，加数粒玻璃珠。往接受瓶内加入 10mL 氢氧化钠溶液 (10g/L) 作为吸收液 (当样品中存在亚硫酸钠和碳酸钠时，可用 40g/L 的氢氧化钠溶液作为吸收液)。馏出液导管上端接冷凝管的出口，下端插入接受瓶的吸收液中，检查连接部位，使其严密，如图 9-10 所示。将 10mL EDTA- Na_2 溶液 (100g/L) 加入蒸馏瓶内。迅速加入 10mL 磷酸，当样品碱度大时，可适当多加磷酸，使 $\text{pH} < 2$ ，立即盖好瓶塞，打开冷凝水，打开可调电炉，逐渐升高温度，馏出液以 2~4mL/min 的馏出速度进行加热蒸馏。接受瓶内溶液近 100mL 时，停止蒸馏，用少量水洗馏出液导管，取出接受瓶，用水稀释至标线，待测定总氰化物含量时用。

(2) 测定 取 100mL 馏出液 (如试样中氰化物含量高时，可少取试样，用水稀释至 100mL) 于具柄瓷皿或锥形瓶中，加入 0.2mL

试银灵指示剂 (0.2g/L)，摇匀。用硝酸银标准溶液 (0.01mol/L) 滴定至溶液由黄色变为橙红色即为终点。

(3) 空白试验 用实验用水代替样品，按氰化氢的释放和吸收的操作步骤，得到空白试验馏出液。取 100 mL 空白试验馏出液于锥形瓶中，按上述测定步骤进行滴定。

以总氰化物的质量浓度表示的总氰化物含量 (以 CN^- 计)，用式 (9-22) 计算：

$$\rho(\text{氰化物}) = \frac{2c(V - V_0)M(\text{CN}^-)}{V_s} \times \frac{V_1}{V_2} \times 10^{-3} \quad (9-22)$$

式中 $\rho(\text{氰化物})$ ——以 CN^- 计的总氰化物的质量浓度，mg/L；

c ——硝酸银标准溶液浓度，mol/L；

V ——滴定水样消耗硝酸银标准溶液的体积，mL；

V_0 ——空白消耗硝酸银标准溶液的体积，mL；

V_1 ——馏出液的体积，mL；

V_2 ——滴定时所取馏出液的体积, mL;

V_s ——蒸馏时所取水样的体积, mL;

$M(\text{CN}^-)$ ——氰离子 (CN^-) 的摩尔质量, g/mol。

4. 讨论

① 在进行水样的预处理时, 若向水样中加入酒石酸和硝酸锌, 调节 $\text{pH}=4$, 加热蒸馏, 则简单氰化物和部分配合氰化物以氰化氢的形式被蒸馏出来, 用氢氧化钠溶液吸收。取此蒸馏液进行滴定, 测得的氰化物为易释放的氰化物; 向水样中加入磷酸和 EDTA, 在 $\text{pH}<2$ 的条件下加热蒸馏, 此时可将全部简单氰化物和除钴氰配合物外的绝大部分配合氰化物以氰化氢的形式被蒸馏出来, 用氢氧化钠溶液吸收, 取该蒸馏液进行滴定, 测得的结果为总氰化物含量。

② 若样品中存在活性氯等氧化剂, 由于蒸馏时, 氰化物会被分解, 使结果偏低, 干扰测定。可量取两份体积相同的样品, 向其中一份样品加入碘化钾-淀粉试纸 1~3 片, 加硫酸 (1+5) 酸化, 用亚硫酸钠溶液 (12.6g/L) 滴至碘化钾-淀粉试纸由蓝色变为无色为止。另一份样品不加试纸, 仅加上上述用量的亚硫酸钠溶液, 进行蒸馏操作。

③ 若样品中含有大量亚硝酸离子, 将干扰测定, 可加入适量的氨基磺酸分解亚硝酸离子, 一般 1mg 亚硝酸离子需要加 2.5mg 氨基磺酸。

④ 若样品中有大量硫化物存在, 将 200mL 样品过滤, 沉淀物用 1% 氢氧化钠溶液 (10g/L) 洗涤, 合并滤液和洗涤液。

(二) 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

1. 方法原理

在中性条件下, 加入氯胺 T 溶液与水样中的氰化物反应生成氯化氰 (CNCl), 再加入异烟酸-吡唑啉酮溶液, 氯化氰与异烟酸作用, 经水解后生成戊烯二醛, 最后与吡唑啉酮进行缩合生成蓝色染料, 在 638nm 波长处测定吸光度, 求出水样中氰化物的含量。

该方法的最低检出浓度为 0.004mg/L, 测定上限为 0.25mg/L。

2. 主要试剂

(1) 异烟酸-吡唑啉酮溶液 称取 1.5g 异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$) 溶于 24mL 氢氧化钠溶液 (20g/L) 中, 加水稀释至 100mL。称取 0.25g 吡唑啉酮 (3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) 溶于 20mL N,N -二甲基甲酰胺中。临用前, 将吡唑啉酮和异烟酸溶液按 1:5 混合。

(2) 氰化钾标准溶液 称取 0.25g 氰化钾溶于氢氧化钠溶液 (10g/L) 中, 并稀释至 100mL, 摇匀, 避光贮存于棕色瓶中作为贮备溶液。

吸取 10.00mL 氰化钾贮备溶液于锥形瓶中, 加入 50mL 水和 1mL 氢氧化钠溶液 (20g/L), 加入 0.2mL 试银灵指示剂 (0.2g/L), 用硝酸银标准溶液 (0.01mol/L) 滴定, 溶液由黄色刚变为橙红色即为终点。同时另取 10.00mL 实验用水代替氰化钾贮备液做空白试验。根据消耗的硝酸银标准溶液的用量计算氰化钾贮备溶液的浓度。

按需要移取一定量的氰化钾溶液, 用氢氧化钠将其稀释, 配制成氰化钾标准使用溶液 (1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。

3. 分析步骤

(1) 校准曲线 取 8 支具塞比色管, 分别加入氰化钾标准使用溶液 (1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 0mL、0.20mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL 和 5.00mL, 各加氢氧化钠溶液 (1g/L) 至 10mL。向各管中加入 5mL 磷酸盐缓冲溶液 ($\text{pH}=7.0$), 混匀, 迅速加

入 0.2mL 氯胺 T 溶液 (10g/L), 立即盖塞子, 混匀, 放置 3~5min。向各管中加入 5mL 异烟酸-吡唑啉酮溶液, 混匀, 加水稀释至标线, 摇匀, 在 35℃ 的水浴中放置 40min。在 638nm 波长下, 用 1cm 比色皿, 以试剂空白 (零浓度) 作参比, 测定吸光度, 并绘制校准曲线。

(2) 测定 分别吸取 10.00mL 馏出液于具塞比色管中, 按与绘制校准曲线相同的操作测定吸光度。吸取 10.00mL 空白试验馏出液于具塞比色管中, 按与绘制校准曲线相同的操作测定吸光度。从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

4. 结果计算

以总氰化物的质量浓度表示的总氰化物含量 (以 CN^- 计), 用式(9-23) 计算:

$$\rho(\text{氰化物}) = \frac{(m - m_0) \times \frac{V_1}{V_2}}{V} \quad (9-23)$$

式中 $\rho(\text{氰化物})$ ——以 CN^- 计的总氰化物的质量浓度, mg/L;

m ——通过校准曲线得到的所取馏出液中氰化物的含量, μg ;

m_0 ——通过校准曲线得到的空白的氰化物含量, μg ;

V_1 ——馏出液体积, mL;

V_2 ——测定时所取馏出液的体积, mL;

V ——蒸馏时所取水样的体积, mL。

5. 讨论

在中性条件下, 水样中的氰离子与氯胺 T 反应生成氯化氰, 氯化氰与吡啶反应生成戊烯二醛, 戊烯二醛再与巴比妥酸发生缩合反应, 生成红紫色染料, 于 580nm 波长处测定吸光度, 求出水样中氰化物的含量。这种方法就称为吡啶-巴比妥酸分光光度法。

习 题

1. 填空题

(1) 用电位法测定溶液 pH 值时, 使用的指示电极是_____, 常用的参比电极是_____。

(2) 用碘量法测定水中的溶解氧时, 若水样中含有氧化性物质, 应先加入_____进行消除; 若水样中含有大量的悬浮物, 可在采样瓶中加入_____进行絮凝, 然后将上层清液虹吸至溶解氧瓶中进行固氧和测定; 加入的固氧剂是_____。酸化时使用的硫酸溶液 (1+5) 的浓度大约是_____ mol/L。

(3) 高氯废水是指氯离子含量大于_____ mg/L 的废水。高氯废水中化学需氧量的测定方法有_____和_____。

2. 选择题

(1) 下列关于直接电位法测定溶液 pH 值的说法中, 不正确的是 ()。

- A. 若待测试液为酸性, 应选择 pH=4 的标准缓冲溶液
- B. 若待测试液为碱性, 应选择 pH=9 的标准缓冲溶液
- C. 若待测溶液的 pH 值大于 9, 应使用 Li_2O 玻璃电极
- D. 若待测溶液的 pH 值大于 9, 应使用 Na_2O 玻璃电极

(2) 均能用双硫脲分光光度法测定的金属离子是 ()。

- A. Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+}
- B. Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+}
- C. Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+}
- D. Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+}

(3) 总氰化物不包括 ()。

- A. 碱土金属的氰化物
- B. 铵的氰化物
- C. 钴的氰化物
- D. 镍的氰化物

(4) 测定工业废水中的溶解氧时,若水样中亚硝酸盐含量高于 0.05mg/mL ,应采用 ()。

- A. 叠氮化钠修正法
B. 高锰酸钾修正法
C. 明矾絮凝修正法
D. 硫酸铜-氨基磺酸絮凝修正法

(5) 用分光光度法测定水中的氰化物时,不干扰测定的物质是 ()。

- A. NaClO B. Na_2SO_3 C. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ D. Na_2SO_4

3. 用分光光度法测定水中 Cr^{6+} , 其校准曲线数据为:

$\text{Cr}^{6+}/\mu\text{g}$	0	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
A	0	0.010	0.020	0.044	0.090	0.183	0.268	0.351	0.441

(1) 用偏最小二乘法求回归方程,并计算线性相关系数。

(2) 若取 5.00mL 水样进行测定,测得吸光度为 0.088 ,求该水样中 Cr^{6+} 的浓度。

(3) 在同一水样中加入 4.00mL 铬标准溶液 ($1.00\mu\text{g/mL}$),测得其吸光度为 0.267 ,试计算加标回收率。



第十章 农药分析

第一节 概述

一、农药分类

农药是指用于防治或者控制危害农业、林业的病、虫、菌、草等有害生物，以及有目的地调节植物、昆虫生长的药剂的简称。

目前，全世界生产和使用的农药多达上千种。按照农药的主要防治对象、作用方式、来源和化学组成可以将农药分为不同的类型。按防治对象可以分为杀虫剂、杀螨剂、杀菌剂、除草剂、杀鼠剂和植物生长调节剂等；按照化学组成和结构可分为有机氯类、有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、苯氧乙酸类等；按制剂的形态可分为固体制剂和液体制剂等。

1. 原药和母药

原药 (technical material) 是指在制造过程中得到有效成分及杂质组成的最终产品，不能含有可见的外来物质和任何添加物，必要时可加入少量的稳定剂。

母药 (technical concentrate) 是指在制造过程中得到有效成分及杂质组成的最终产品，也可能含有少量必需的添加物和稀释剂，仅用于配制各种制剂。

2. 固体制剂和液体制剂

固体制剂又分为可直接使用的固体制剂、可分散用的固体制剂和可溶性固体制剂。可直接使用的固体制剂如粉剂 (dustable powder)、颗粒剂 (granule) 和烟剂 (smoke generator) 等；可分散用的固体制剂如可湿性粉剂 (wettable powder)、油分散粉剂 (oil dispersible powder) 和水分散粒剂 (water dispersible granule) 等。

液体制剂又分为均相液体制剂、可分散液体制剂、乳液制剂和悬浮制剂等。均相液体制剂如可溶液剂 (soluble concentrate)、油剂 (oil miscible liquid) 等；可分散液体制剂如乳油 (emulsifiable concentrate)、乳胶 (emulsifiable gel) 等；乳液制剂如水乳剂 (oil in water)、油乳剂 (water in oil) 等；悬浮制剂如悬浮剂 (aqueous suspension concentrate)、油悬浮剂 (oil miscible flowable concentrate) 等。

3. 常见的有机氯农药

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 主要是一类含氯原子的有机合成杀虫剂，也是发现和应用最早的人工合成杀虫剂。常见的有 DDT、六六六、林丹 (Lindane)、氯丹 (Chlordane)、硫丹 (Endosulfan)、毒杀芬 (Camphechlor)、艾氏剂 (Aldrin)、狄氏剂 (Dieldrin) 等。

由于大多数有机氯杀虫剂的化学性质很稳定，大量使用后，造成在农产品、食品和环境中的残留量过高，并能通过食物链浓缩，对人畜可能产生慢性毒害等问题，引起人们极大的关注。自 20 世纪 70 年代以来，滴滴涕、六六六、艾氏剂、狄氏剂等主要有机氯杀虫剂品种相继被禁用，我国也于 1983 年禁止使用滴滴涕和六六六，目前仅有甲氧滴滴涕、三氯杀虫酯、硫丹、林丹、毒杀芬等少数品种尚在使用。

4. 常见的有机磷农药

有机磷农药 (OPPs) 是指分子结构中含有 C—P 或 C—O—P、C—S—P、C—N—P 键的农药。可以作为杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂。常见的有敌敌畏 (Dichlorvos)、久效磷 (Monocrotophos)、对硫磷 (Parathion)、内吸磷 (Demeton, 1059)、乐果 (Dimethoate)、氧乐果 (Omethoate)、敌百虫 (Trichlorfon) 等。

有机磷杀虫剂具有药效高、易降解、对作物安全、价格低廉等特点, 因此它在 20 世纪 40 年代开始飞速发展, 与有机氯类、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类合称为四大杀虫剂, 目前仍被广泛使用。

5. 常见的氨基甲酸酯类农药

氨基甲酸酯类农药是指氨基甲酸的衍生物。常见的有呋喃丹 (Carbofuran)、速灭威 (Metolcarb)、甲萘威 (Carbaryl)、灭虫威 (Methiocarb)、双甲咪 (Amitraz) 等。

氨基甲酸酯类农药主要用作杀虫剂、杀螨剂、除草剂等。20 世纪 70 年代以来, 由于有机氯农药受到限制, 氨基甲酸酯类农药的用量逐年增加。

6. 常见的拟除虫菊酯类农药

拟除虫菊酯 (Pyrethroids) 是 20 世纪 80 年代发展起来的一类重要的合成杀虫剂, 具有高效、广谱、低毒和可生物降解等特性。常见的有烯丙菊酯 (Allethrin)、胺菊酯 (Tetramethin)、醚菊酯 (Ethofenprox)、氯菊酯 (Permethrin)、氰菊酯 (Fenpropanate) 等。

二、商品农药采样方法

1. 基本原则

对周期性生产流程的工艺, 将生产、加工和存放条件相同的一个工艺周期生产得到的物料视为一批, 由生产或加工者用批号标示; 对连续性生产流程的工艺, 视一个班次生产得到的物料为一批。对不同批次产品质量的检验一定要每批单独采样。如果已经证明一个批号中不同包装的产品, 由于种种原因质量不尽相同 (不均匀), 应视为多个批次进行采样。

采样应在一批或多批产品的不同部位进行, 这些位置应由统计上的随机方法确定。如不能实现随机采样, 应在采样报告中说明选定采样单元的方法。

2. 采样工具和盛样容器

采样工具由不与样品发生化学反应的材料制成, 应根据需要选用不同的采样器械。对于容易变质或易潮解的样品, 应选用可封闭的采样探子, 抽取较坚硬的样品时应选用采样钻等。

盛样容器应由不与样品发生化学反应和被样品溶解而使样品质量发生变化的材料制成。样品瓶用可密封的玻璃瓶, 对光敏感的样品应用棕色玻璃瓶或高密度聚乙烯氟化瓶。遇水易分解的农药, 不要用一般塑料瓶和聚酯瓶包装。固体样品可用铝箔袋密封包装。

3. 商品原药采样

对已包装好的产品, 采样件数取决于被采样产品的包装件总数。小于 5 件 (包括 5 件) 从每个包装件中抽取; 6~100 件, 从 5 件中抽取; 100 件以上, 每增加 20 件, 增加 1 个采样单元。采样应从包装容器的上、中、下三个部位取出, 每个采样单元的采样量应不少于 100g。对于块状的样品应破碎后缩分, 最终每份样品应不少于 100g。

对于 500kg 以上大容器包装的产品, 应从不同部位随机取出 15 个份样, 混合均匀。

注意: 对于商品液体原药如有结晶析出, 应采取适当的安全措施, 温热融化, 混匀后再进行采样。

4. 液体制剂采样

采样时，需打开包装件的数量一般应符合表 10-1 的要求。液体产品采样时，在打开包装容器前，要小心地摇动，尽量使产品均匀。

表 10-1 农药液体制剂产品采样需打开的包装件数

抽取产品的包装件数	≤10	11~20	21~260	≥210
需打开的包装件数	1	2	每增 20 件增抽 1 件	15

打开容器后应再检查一下产品是否均匀，有无结晶、沉淀或分层现象。对悬浮剂、水乳剂等贮存易分层产品，还应倒出农药进一步确认容器底部是否还有不能悬浮起来的沉淀。如当加工制剂出现沉淀不能重新使其混匀时，应在取样报告中加以说明。

对于大贮罐和槽车等应从上、中、下不同深度采样，或在卸货开始、中间和最后时间采样。每个采样单元的样品量应不少于 200mL。

液体样品的混合可在大小适宜的烧杯中进行，将采得的样品混匀后取出部分或全部，置于另一较小的烧杯中，样品不超过烧杯容积的 2/3，再次加以混合，分装成所需份数。液体制剂最终每份样品量应不少于 200mL。

注意：混合、分装应在通风橱中或通风良好的地方快速进行。

5. 固体制剂采样

采样时，需打开包装件的数量一般应符合表 10-1 的要求。从多个小包装中分别取出再制备混合样时，应从每个小包装中取出部分或全部产品，在聚乙烯袋中混合均匀，必要时用四分法进行缩分。

从较大包装中取样时，应选用插入式取样器或中间带凹槽的取样探头。所取样品应包括上、中、下三个部位。如用取样管或取样探头取样时，应从包装开口处对角线穿过直达包装底部。根据所需样品的量，决定从每个包装中取出产品的量。

固体制剂根据均匀程度每份样品量一般为 300~600g，必要时，可根据实验要求适当增加样品量。

第二节 农药理化性能测试

农药的理化性能测试项目主要有熔点、乳化剂闪点（闭口杯法）、pH 值、水分、乳液稳定性、热贮稳定性、低温稳定性以及丙酮不溶物、乳化剂苯不溶物等。由于熔点、乳化剂闪点、pH 值等项目在其他章节中已介绍过，因此这里主要介绍后面的几项。

一、水分的测定

（一）卡尔·费休法

1. 卡尔·费休-化学滴定法

将样品分散在甲醇中，用已知水含量的标准卡尔·费休试剂滴定。根据消耗卡尔·费休试剂的量计算出样品中的水分含量。该法适用于农药原药及其加工制剂中水分的测定。

标定卡尔·费休试剂有两种方法，即以水作基准物标定法和以二水酒石酸钠为基准物标定法。

以水为基准物标定时，加 50mL 甲醇于滴定容器中，用卡尔·费休试剂滴定至终点，迅

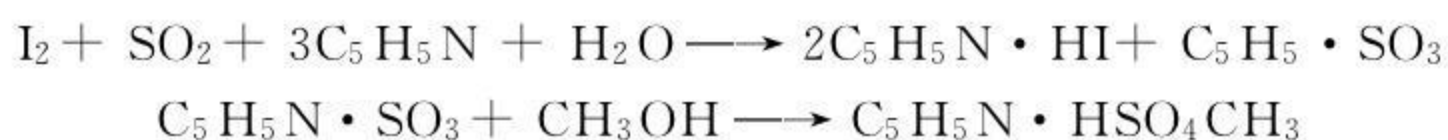
速用 0.25mL 注射器向滴定瓶中加入 35~40mg 水, 精确至 0.0002g, 搅拌 1min 后, 用卡尔·费休试剂滴定至终点。

以二水酒石酸钠为基准物标定时, 加 50mL 甲醇于滴定容器中, 用卡尔·费休试剂滴定至终点, 迅速加入 0.15~0.20g 酒石酸钠, 精确至 0.0002g, 搅拌至完全溶解, 然后以 1mL/min 的速度滴加卡尔·费休试剂至终点, 根据二水酒石酸钠的量和消耗卡尔·费休试剂的体积计算卡尔·费休试剂对水的滴定度。

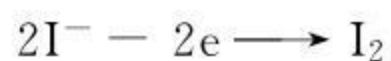
2. 卡尔·费休-库仑滴定法

微量水分测定仪是根据卡尔·费休试剂与水的反应, 结合库仑滴定原理设计而成的。

卡尔·费休试剂与水的反应式如下:



反应生成的 I^- 在电解池的阳极上被氧化成 I_2 , 反应式如下:



依据法拉第电解定律, 在阳极上析出的 I_2 的量与通过的电量成正比, 即水的量与通过的电量成正比。经仪器换算, 可以在屏幕上直接显示出被测试样中水分的含量。

(二) 共沸蒸馏法

称取含水约 0.3~1.0g 的试样 (精确至 0.01g) 置于圆底烧瓶中, 加入 100mL 甲苯。试样中的水与甲苯形成共沸二元混合物, 一起被蒸馏出来, 根据蒸出水的体积, 计算水分含量。

二、乳液稳定性的测定

乳液稳定性是指试样用标准硬水稀释放置 1h 后乳液的分层情况。

测定时, 在 250mL 烧杯中, 加入 100mL (30±2)°C 标准硬水, 用移液管吸取适量乳剂试样, 在不断搅拌的情况下慢慢加入硬水中, 使其配成 100mL 乳状液。继续用 2~3r/s 的速度搅拌 30s, 立即将乳状液移至清洁、干燥的 100mL 量筒中, 并将量筒置于恒温水浴内, 在 (30±2)°C 范围内, 静置 1h, 取出, 观察乳状液的分层情况, 若在量筒中无浮油 (膏)、沉油和沉淀析出, 则判定乳液稳定性合格。

注意: 标准硬水是指硬度 (以 CaCO_3 计) 为 0.342g/L 的硬水。

国家标准 (GB/T 1603—2001) 中规定了标准硬水的三种配制方法, 如下。

① 称取无水氯化钙 0.304g 和带结晶水的氯化镁 0.139g, 用蒸馏水溶解后, 于 1000mL 的容量瓶中稀释至刻度。

② 称取 2.740g 碳酸钙及 0.276g 氧化镁, 用少量盐酸溶解 (2mol/L), 在水浴上蒸发至干以除去多余的盐酸。然后用蒸馏水洗涤残留物, 并完全转移至 100mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 再取出 10mL 该溶液于 1000mL 的容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。

③ 移取 68.5mL 钙离子溶液 (0.04mol/L) 和 17.0mL 镁离子溶液 (0.04mol/L) 于 1000mL 烧杯中, 加入 800mL 水, 滴加 0.1mol/L 氢氧化钠溶液或 0.1mol/L 盐酸溶液, 调节溶液 pH 值为 6.0~7.0, 将溶液转移到 1000mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。

三、热贮稳定性的测定

农药的热贮稳定性是指试样在 54°C 的温度下贮存 14 天后, 其有效成分含量的变化情况。

1. 液体制剂

用注射器将 30mL 试样放在安瓿瓶（或具塞玻璃瓶）中，再将安瓿瓶放在金属容器中，于 $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的恒温箱或恒温水浴中贮存 14 天。然后在 24h 内对规定项目进行测定。

2. 粉体制剂

将 20g 试样放入烧杯中，不加任何压力，使其铺成等厚度的平滑均匀层。将一直径大小与烧杯配套，并恰能产生 2.45kPa 平均压力的圆盘压在试样上面，在 $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的恒温箱（或恒温水浴）中放置 14 天。取出烧杯，拿出圆盘，放入干燥器中，使试样冷至室温。然后在 24h 内完成对有效成分含量等规定项目的检验。

3. 将 20g 试样放入玻璃瓶中，使其铺成平滑均匀层，置玻璃瓶于 $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的恒温箱（或恒温水浴）中放置 14 天。取出，放入干燥器中，使试样冷至室温。然后在 24h 内完成对有效成分含量等规定项目的检验。

四、低温稳定性的测定

低温稳定性是指试样在 0°C 保持 1h 外观的变化情况，以及在 0°C 保持 7 天后物化指标等的变化情况。

1. 乳剂和均相液体制剂

移取 100 mL 样品置于离心管中，在制冷器中冷却至 $(0 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，保持 1h，并每间隔 15min 搅拌一次，每次 15s，检查并记录有无固体物或油状物析出。然后将离心管在 $(0 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下继续放置 7 天，取出离心管，在室温（不超过 20°C ）下静置 3h，离心分离 15min（管子顶部相对离心力为 $500 \sim 600g$ ， g 为重力加速度）。记录管子底部析出物的体积（精确至 0.05mL）。

2. 悬浮制剂

取 80 mL 试样置于 100mL 烧杯中，在制冷器中冷却至 $(0 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，保持 1h，每间隔 15min 搅拌一次，每次 15s，观察外观有无变化。将烧杯放回制冷器，在 $(0 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下继续放置 7 天，取出烧杯，恢复至室温，然后测试筛析、悬浮率或其他必要的物化指标。

五、丙酮不溶物的测定

适量样品用丙酮加热溶解，趁热过滤不溶物并干燥，丙酮不溶物含量以固体不溶物占样品的质量分数计算。

测定时，将玻璃砂心坩埚漏斗烘干（ 110°C 约 1h）至恒重（精确至 0.0002g），放入干燥器中冷却。称取 10g 样品（精确至 0.0002g），置于锥形烧瓶中，加入 150mL 丙酮并振摇，尽量使样品溶解。然后装上回流冷凝器，在热水浴中加热至沸腾，自沸腾开始回流 5min 后停止加热。装配砂心坩埚漏斗抽滤装置，在减压条件下尽快使热溶液快速通过漏斗。用 60mL 热丙酮分 3 次洗涤，抽干后取下玻璃砂心漏斗，将其放入 110°C 烘箱中干燥至恒重，取出放入干燥器中，冷却后称重（精确至 0.0002g）。

试样中丙酮不溶物的质量分数按下式计算：

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m} \quad (10-1)$$

式中 m_1 ——丙酮不溶物与玻璃坩埚漏斗的总质量，g；

m_2 ——玻璃坩埚漏斗的质量，g；

m ——试样的质量，g。

六、乳化剂苯不溶物的测定

将4号烧结玻璃漏斗洗净，在110℃烘箱中烘干至恒重（精确至0.0002g）。然后装在500mL吸滤瓶上。在150mL烧杯中称取农药乳化剂试样2g（精确至0.1g），加入苯80g，混匀。将试样倒进烧结玻璃漏斗中，在真空下抽滤。然后用100mL苯分三次洗涤烧杯及漏斗。最后再抽滤5min。将烧结玻璃漏斗取下，在110℃烘箱中烘至恒重。

注意：农药乳化剂试样如呈半固体状态或有分层沉淀现象。应将其微热，使呈均相流动态。

试样中苯不溶物的质量分数按下式计算：

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m} \quad (10-2)$$

式中 m_1 ——苯不溶物与玻璃漏斗的总质量，g；

m_2 ——玻璃漏斗的质量，g；

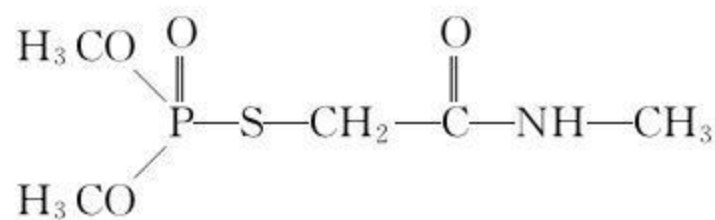
m ——试样的质量，g。

第三节 农药分析实例

一、氧乐果含量分析

氧乐果的有效成分：*O,O*-二甲基-*S*-(*N*-甲氨基甲酰甲基)硫赶磷酸酯。

结构式：



分子式： $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{SP}$ ；摩尔质量：213.2g/mol。

氧乐果含量的测定方法有薄层-溴化法和气相色谱法，其中薄层-溴化法为国标（GB 6696—86）规定的仲裁法。

（一）薄层-溴化法

1. 方法原理

通过薄层层析法将氧乐果的有效成分从样品中分离出来。采用硅胶G薄层板，使用氯仿、正己烷和冰乙酸为展开剂，氯化钼为显色剂，刮下氧乐果谱带，然后用溴化法测定。

2. 分析步骤

（1）硅胶板的制备 采用平铺法涂制（每块板约用4~5g硅胶G），放水平处风干后，在105~110℃烘箱中烘2h左右，取出，放入干燥器中备用。

（2）样品测定 称取含氧乐果有效成分约0.5g（准确至0.0002g）的原油或40%乳油于10mL容量瓶中，用无水乙醇稀释至刻度，摇匀。

吸取该乙醇溶液100 μL ，在一块已活化好的硅胶板上距底边3cm、两侧各1.5cm处，将样品点成细直线，把薄层板的两边各刮去5mm宽的硅胶，以防止展开剂沿边缘扩散。在距薄板的顶边3cm处，平行于顶边刮去1mm宽的硅胶，以此带作为展开剂展开的上限。待溶剂挥发后，将板直立于充满展开剂（氯仿：正己烷：冰乙酸=5：3：2）饱和蒸气的层析缸中，板浸入溶剂的深度为7~10mm。当展开剂上升到预先标好的界线时，从缸中取出，放

入通风柜中，在红外灯下干燥，使溶剂挥发，用氯化钯溶液（0.1%）喷雾显色，将 R_f 值为 0.35 左右的氧乐果黄色谱带，全部转移入 500mL 碘量瓶中。

用少量水冲洗瓶壁，加水至总体积约 50mL 左右，准确加入 10mL 溴酸钾-溴化钾溶液及 10mL 盐酸（1+1）或硫酸（1+4），塞紧瓶塞，摇匀，瓶口用少量水液封，于（30±1）℃ 恒温水浴中放置 10min。取出碘量瓶，加入 5mL 碘化钾溶液（15%），摇匀。放置 2~3min，用硫代硫酸钠标准溶液（0.02mol/L）滴定至淡黄色。加入 3mL 淀粉指示剂（5%），继续滴定至溶液的蓝色消失，即为终点。在同样操作条件下做空白试验。

样品中氧乐果有效成分的质量分数按式(10-3) 计算：

$$w = \frac{\frac{1}{6}c(V_1 - V_2)M}{\frac{0.1}{10}m} \times 10^{-3} \quad (10-3)$$

式中 w ——样品中氧乐果的质量分数；

V_1 ——空白试验耗用硫代硫酸钠的体积，mL；

V_2 ——试样耗用硫代硫酸钠的体积，mL；

c ——硫代硫酸钠的浓度，mol/L；

M ——氧乐果有效成分的摩尔质量，g/mol；

m ——试样质量，g。

(二) 气相色谱法

1. 方法原理

样品采用氯仿溶解，以邻苯二甲酸二丁酯为内标，使用 3% XE-60/102AW-DMCS（80~100 目）键合处理，用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪对氧乐果进行分离和测定。

2. 色谱柱的制备

(1) 载体的处理 载体一般要经过酸洗、硅烷化和键合处理。

① 酸洗（AW）处理 将 100g 102 白色载体放置于 1000mL 烧杯中，倒入约 400mL 浓盐酸，浸泡处理 3 天，可见烧杯中上层盐酸变成黄棕色。倾去上层盐酸液，用水洗载体几次，再倒入约 250mL 浓盐酸浸泡。如此处理直至上层盐酸液变为无色为止。倾去上层盐酸液，用水洗至近中性后，再以蒸馏水洗至中性、无氯离子，然后进行烘干、过筛，取 80~100 目。

② 硅烷化（DMCS）处理 将酸洗过的载体在 110℃ 下烘 2h，取 100mL 二甲基二氯硅烷（DMCS）的甲苯溶液（15%），置于小口试剂瓶中，加入 20g 载体，塞紧瓶塞，摇动 10min，过滤甲苯液，用 70mL 甲苯分两次洗载体，再用甲醇漂洗载体至中性，过滤。在 110℃ 下烘 4h。

③ 键合处理 称取 1.5g 聚乙二醇-20000，置于直径为 10cm 的结晶皿中，加 80mL 无水乙醇溶解，然后再称取 15g 经酸洗和硅烷化处理的载体，倒入结晶皿中，在通风柜内的红外灯下不断摇动结晶皿，使溶液完全挥发。再放入 110℃ 烘箱中烘 2h。然后装入不锈钢色谱柱中（ ϕ 4 mm×3 m），在柱前压力为 263445Pa，柱温 250℃ 下老化 24h。将老化后的载体从色谱柱中倒入 200mL 烧杯中，先以 100mL 二氯甲烷洗涤，倾去溶剂，再用 100mL 二氯甲烷分两次洗涤，至上层二氯甲烷溶剂不变色，弃去溶剂。载体在通风柜中的红外灯下干燥备用。

(2) 载体的涂渍 准确称取 0.15g XE-60 于 100mL 圆底烧瓶中，加入 40mL 丙酮，摇动使之溶解，再加入 5g 载体，装上回流装置，回流 2h，然后静置浸泡 12h 以上，再将其倒入直径为 10cm 的结晶皿中，在通风柜内、红外灯下不断摇动，使溶剂完全挥发。放入

110℃烘箱中烘 2h。

(3) 色谱柱的填充和老化 将涂渍好的载体装入玻璃柱中，一边缓慢地将载体倒入柱中，一边不断地以橡皮榔头轻轻敲击柱壁，要求载体在柱中装得紧密均匀。然后在色谱柱的两端塞好经硅烷化处理的玻璃棉。该色谱柱入口端与气化室相连，出口端先不接检测器。在柱温 200℃左右，氮气流量 20mL/min 的条件下老化 24h。在老化过程中，可向色谱柱中注入氧乐果的氯仿溶液，每次 1μL，约五六次，以促使柱子的老化。

3. 样品测定

(1) 气相色谱操作条件

① 温度 柱温 150℃；气化室 200℃；检测室 180℃。

② 气体流量 载气为氮气，25mL/min（柱前压力 1.4×10^5 Pa）；空气 600mL/min；氢气 35mL/min。

③ 进样方法和进样量 先用 10μL 注射器吸 0.2~0.4μL 样品溶液，然后吸 2μL 空气，一次注入气化室。

④ 相对保留时间 内标邻苯二甲酸二丁酯溶液为 1min；氧乐果为 1.37min。

⑤ 气相色谱图如图 10-1 所示。

(2) 内标溶液的配制 称取 3.0g（准确至 0.0002g）邻苯二甲酸二丁酯于 500mL 容量瓶中，加氯仿稀释至刻度，该内标溶液浓度为 0.006g/mL。

(3) 标准曲线的制作 称取氧乐果标准品 0.035g、0.055g、0.075g、0.095g（准确至 0.0002g）左右于带盖的小瓶中，用吸管依次准确加入 5mL 内标溶液，盖好瓶盖，摇匀。逐个进样进行测定，用半峰宽乘峰高求算峰面积，以氧乐果质量除以内标质量为横坐标，以氧乐果峰面积除以内标峰面积为纵坐标作图，得到一条过原点的直线，其斜率即为校正因子 \bar{f} 。

(4) 样品的测定 称取含氧乐果有效成分 0.07g（准确至 0.0002g）左右的原油或 40% 乳油于带盖小瓶中，用吸管准确吸入 5mL 内标溶液，摇匀，进行分析。

4. 结果计算

氧乐果有效成分的质量分数按式(10-4) 计算：

$$w = \frac{\bar{f} A' m_1 w_0}{m_2} \quad (10-4)$$

式中 \bar{f} ——校正因子；

A' ——氧乐果与内标物的峰面积比；

w_0 ——氧乐果标准品的质量分数；

m_1 ——内标物质量，g；

m_2 ——样品的质量，g。

二、多菌灵原药含量分析

多菌灵化学名称：N-(2-苯并咪唑基) 氨基甲酸甲酯。

结构式：

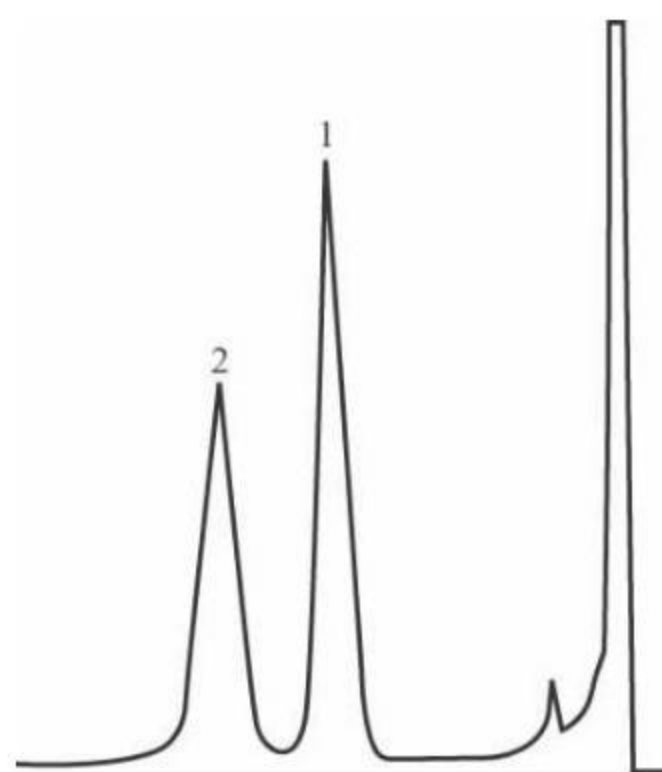
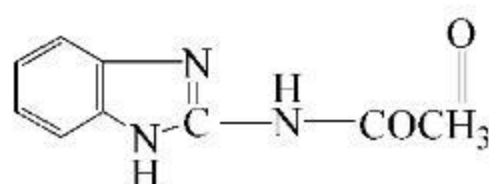


图 10-1 邻苯二甲酸二丁酯和氧乐果的气相色谱图

1—邻苯二甲酸二丁酯；2—氧乐果



分子式: $C_9H_9N_3O_2$; 摩尔质量: 191.2g/mol。

(一) 非水电位滴定法

1. 方法原理

样品经水洗, 除去邻苯二胺等干扰物, 经干燥后, 在非水介质中, 用高氯酸-冰乙酸标准溶液滴定。

2. 分析步骤

(1) 高氯酸标准溶液 (0.1mol/L) 的配置和标定 取 8.5mL 高氯酸 (70%~72%) 与 500mL 冰乙酸混合, 加 20mL 乙酸酐 (小心地分几份加入), 并用冰乙酸稀释至 1L, 混匀, 放置过夜, 备用。

称取在 150℃ 烘至恒重的苯二甲酸氢钾 0.2g (准确至 0.0002g) 置于干燥的 100mL 烧杯中, 加 40mL 冰乙酸, 充分搅拌使其溶解, 用高氯酸标准溶液进行电位滴定, 记录增量比的最大值 ($\Delta E/\Delta V$), 即为突跃点。取 40mL 冰乙酸, 以同样方法, 做空白试验。

(2) 样品测定 称取约 0.15g 样品 (准确至 0.0002g), 置于 G3 过滤漏斗中, 将该漏斗放在 500mL 抽滤瓶上, 向漏斗中加入 20mL 蒸馏水, 用玻璃棒搅拌洗涤 2min, 将抽滤瓶接上水抽, 抽干, 然后再重复洗涤三次, 每次用蒸馏水 10mL。而后将抽干的样品连同 G3 漏斗, 置于 120℃ 烘箱中, 干燥 30min, 取出冷却, 用不锈钢铲刀, 将过滤漏斗中干燥的样品转移至 100mL 烧杯中, 用 40mL 冰乙酸分四次洗涤漏斗, 用双连球鼓气加压, 将洗涤液经过滤漏斗收集到 100mL 烧杯中, 在电磁搅拌下使样品完全溶解。以玻璃电极作指示电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 用 0.1mol/L 高氯酸标准溶液进行电位滴定, 记录每次所加的体积和电压的变化值, 求得增量比最大值 ($\Delta E/\Delta V$), 即为滴定终点。同时做空白试验。

多菌灵有效成分的质量分数按式(10-5) 计算:

$$w = \frac{c(V_1 - V_2)M \times 10^{-3}}{m} \quad (10-5)$$

式中 c ——高氯酸标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定样品所消耗高氯酸标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定空白所消耗高氯酸标准溶液的体积, mL;

m ——样品质量, g;

M ——多菌灵的摩尔质量, 191.2g/mol。

(二) 非水定电位滴定法

1. 方法原理

样品经水洗, 除去邻苯二胺等干扰物, 经干燥后, 在非水介质中, 用高氯酸-冰乙酸标准溶液, 以非水定电位滴定法进行电位滴定。

2. 测定步骤

(1) 多菌灵标准电位的测定 称取约 0.15g 多菌灵标准样 (准确至 0.0002g), 置于 100mL 烧杯中, 加入 40mL 冰乙酸, 在电磁搅拌下, 使样品完全溶解, 以玻璃电极为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 根据称样量, 按式(10-6) 求出 V_1 , 然后在搅拌下, 以滴定的速度, 将 V_1 (mL) 的高氯酸标准溶液 (0.1mol/L) 加入, 并记录终点电位。

$$V_1 = \frac{mw}{cM \times 10^{-3}} + V_2 \quad (10-6)$$

式中 c ——高氯酸标准溶液的浓度, mol/L;
 w ——多菌灵标样的质量分数;
 V_2 ——滴定空白所消耗高氯酸标准溶液的体积, mL;
 m ——多菌灵标样的质量, g;
 M ——多菌灵的摩尔质量, 191.2g/mol。

(2) 样品测定 称取约 0.15g 样品 (准确至 0.0002g), 置于 G3 过滤漏斗中, 将该漏斗放在 500mL 抽滤瓶上, 向漏斗中加入 20mL 蒸馏水, 用玻璃棒搅拌, 洗涤 2min, 将抽滤瓶接上水抽, 抽干, 然后再重复洗涤三次, 每次用蒸馏水 10mL, 而后将抽干的样品连同 G3 漏斗, 置于 120℃ 烘箱中, 干燥 30min, 取出冷却, 用不锈钢铲刀, 将过滤漏斗中干燥的样品转移至 100mL 烧杯中, 用 40mL 冰乙酸分四次洗涤漏斗, 用双连球鼓气加压, 将洗涤液经过滤漏斗收集到 100mL 烧杯中, 在电磁搅拌下, 使样品完全溶解。以玻璃电极为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 用高氯酸标准溶液 (0.1mol/L) 滴定至标样的标准电位即为滴定终点, 记录所耗高氯酸标准溶液的体积。同时做空白测定。多菌灵有效成分的质量分数按式(10-5) 计算。

(三) 薄层-紫外法 (仲裁法)

1. 方法原理

样品先经薄层分离手段除去杂质, 再用紫外分光光度法在波长为 281nm 处测定。

2. 测定步骤

称取含多菌灵 0.3g(准确至 0.0002g) 的工业多菌灵原粉于 25mL 容量瓶中, 用冰乙酸溶解并稀释至刻度, 混匀。通过 G3 玻璃砂芯漏斗过滤, 吸取滤液 1mL, 在一块已活化好的硅胶板距底边 3cm、距两侧各 2cm 处将试样点成直线, 并用少量冰乙酸洗涤移液管尖端, 待溶剂挥发后, 将层析板直立于含有苯-丙酮-冰乙酸 (70+30+5) 的混合展开剂并充满饱和蒸气的层析缸中展开。层析板浸入展开剂深度约为 0.5~1cm, 当展开剂前沿上升到距原点 13cm 处时, 将板取出, 待展开剂挥发后, 把该板置于紫外灯下, 用不锈钢针把呈现暗紫色、 R_f 值约为 0.75 的多菌灵谱带区标记下来。然后用铲刀将这部分硅胶刮入 150mL 碘量瓶中, 用移液管准确加入冰乙酸 50mL, 盖上瓶塞, 在电磁搅拌器上搅动 5min, 再静置 5min。将上述溶液倒入 G3 玻璃砂芯漏斗中, 漏斗下放一个 25mL 的烧杯, 用双连球进行加压过滤, 如图 10-2 所示。

用移液管准确吸取 5mL 滤液于 25mL 容量瓶中, 并用冰乙酸稀释至刻度, 混匀。将该溶液加入 1cm 石英吸收池中, 以冰乙酸作参比, 在波长为 281nm 处测定吸光度。以同样的操作步骤, 测量由空白硅胶板的相应区域所制得的溶液的吸光度。

3. 结果计算

多菌灵的质量分数按式(10-7) 计算:

$$w = \frac{(A_1 - A_0)m_0 w_0}{(A_2 - A_0)m} \quad (10-7)$$

式中 A_1 ——在 281nm 处样品的吸光度;
 A_2 ——在 281nm 处标准品的吸光度;
 A_0 ——在 281nm 处空白的吸光度;
 m ——样品质量, g;
 m_0 ——标准品质量, g;
 w_0 ——标准品中多菌灵的质量分数。

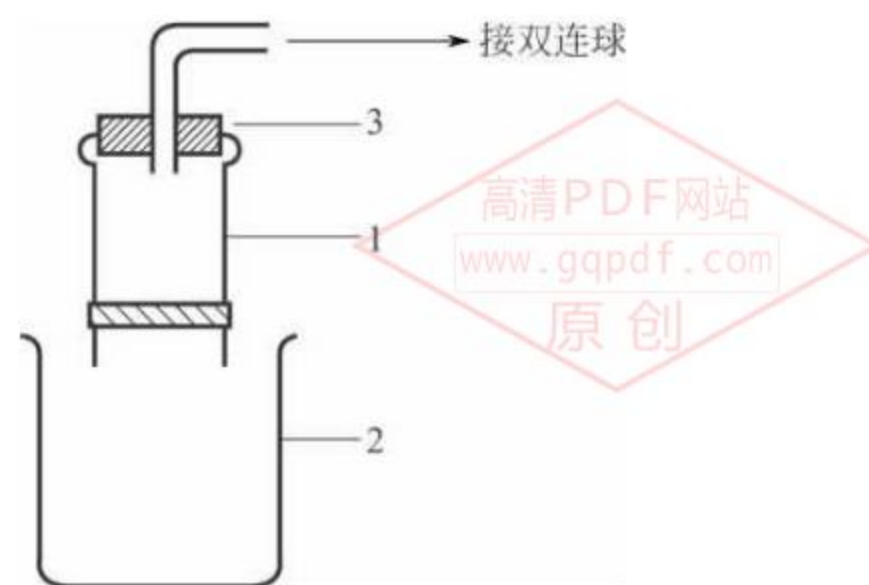


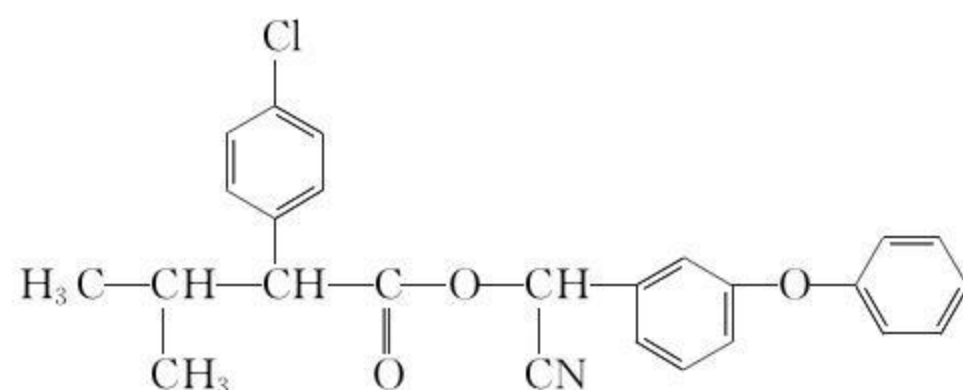
图 10-2 压滤装置

1—砂芯漏斗; 2—烧杯; 3—橡皮塞

三、氰戊菊酯原药分析

氰戊菊酯 (Fenvalerate) 的商品名称是杀灭菊酯, 化学名称是 R,S- α -氰基-3-苯氧苄基-R,S-2-(4-氯苄基)-3-甲基丁酯。

结构式:



分子式: $C_{25}H_{22}ClNO_3$; 摩尔质量: 419.9g/mol。

1. 方法原理

试样用丙酮溶解, 以邻苯二甲酸二癸酯为内标物, 使用 1.5% DC-11+5% QF-1/Chromosorb W, AW-DMCS(147~175 μ m) 为填充物的玻璃柱和氢火焰离子化检测器, 对试样中的氰戊菊酯进行气相色谱分离和测定。

2. 色谱柱的制备

(1) 固定液的涂渍 准确称取所需量的 DC-11 和 QF-1(准确至 0.0002g) 于烧杯中, 加入适量正丁醇+氯仿+丙酮 (1+1+1) 的混合溶剂 (以使溶剂恰好浸没全部载体为宜), 搅拌使之溶解, 必要时可置于水浴上微热加速溶解。将称量好的载体一次倒入上述溶液中, 轻轻摇荡使之混合均匀, 然后置于红外灯下使溶剂完全挥发, 最后在 100 $^{\circ}$ C 烘箱内烘 2h, 备用。

(2) 色谱柱的填充 将一小漏斗接到经洗涤干燥的色谱柱的端口, 分次把制备好的填充物填入柱内, 同时不断轻敲柱壁, 直至填到离柱出口 1.5cm 处为止。将漏斗移至色谱柱的入口, 在出口端塞一小团经硅烷化处理的玻璃棉, 通过橡胶管接到真空泵上, 开启真空泵, 继续缓缓加入填充物, 并不断轻敲柱壁, 使其填充得均匀紧密。填充完毕, 在入口端也塞一小团玻璃棉, 并适当压紧, 以保持填充物不移动。

(3) 色谱柱的老化 将色谱柱入口端与气化室相连, 出口端暂不接检测器, 以 10mL/min 的流量通入载气 (N_2), 分阶段升温至 245 $^{\circ}$ C, 并在此温度下, 至少老化 24h。

3. 气相色谱操作条件

- ① 柱温 230 $^{\circ}$ C, 气化室 270 $^{\circ}$ C, 检测器室 270 $^{\circ}$ C。
- ② 载气流量 15mL/min, 氢气 30mL/min, 空气 300mL/min。
- ③ 氰戊菊酯 α 体的保留时间为 22min, 氰戊菊酯 β 体为 24min, 内标物为 29min。
- ④ 氰戊菊酯原药的气相色谱图见图 10-3。

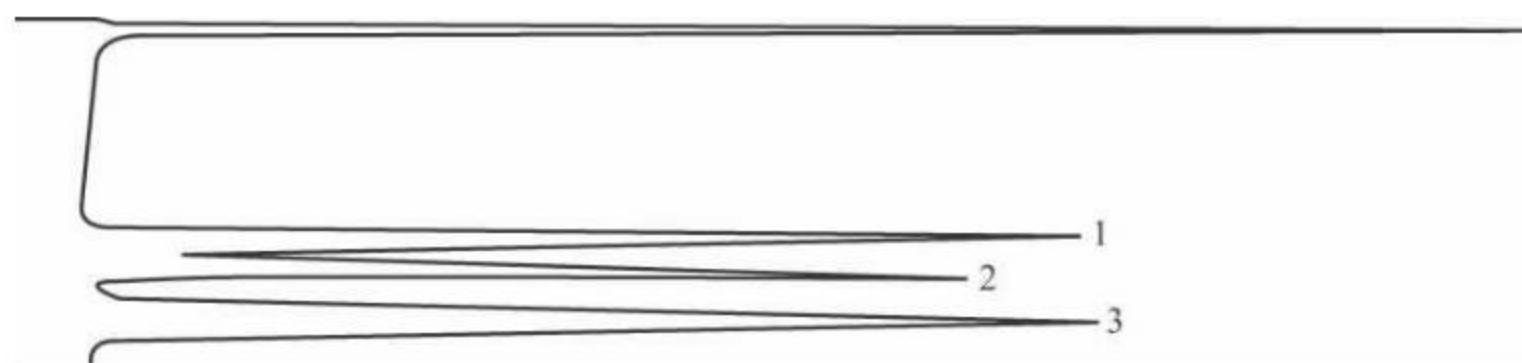


图 10-3 氰戊菊酯原药的气相色谱图

1—氰戊菊酯 α 体; 2—氰戊菊酯 β 体; 3—邻苯二甲酸二癸酯

4. 分析步骤

(1) 标样溶液的配制 称取氰戊菊酯标样 0.13g(准确至 0.0002g) 和 0.10g 邻苯二甲酸二癸酯于 10mL 容量瓶中, 用丙酮溶解并稀释至刻度, 摇匀。用移液管吸取 5mL 此溶液至另一 10mL 容量瓶中, 用丙酮稀释至刻度, 摇匀。

(2) 试样溶液的配制 称取含 0.13g(准确至 0.0002g) 氰戊菊酯试样和 0.1g 邻苯二甲酸二癸酯于 10mL 容量瓶中, 用丙酮溶解并稀释至刻度, 摇匀。用移液管吸取 5mL 此溶液于另一 10mL 容量瓶中, 用丙酮稀释至刻度, 摇匀。

(3) 样品测定 在上述操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入标样溶液, 计算各次相对响应值的重复性, 待相邻两次的相对响应值变化小于 1.0%, 按照标样溶液→试样溶液→试样溶液→标样溶液的顺序进行测定。

5. 结果计算

根据测定两次标样溶液所得的色谱图, 分别测量氰戊菊酯和内标物的峰面积, 按式(10-8)计算氰戊菊酯的定量校正因子 (f), 并求其平均值。

$$f = \frac{m_1 w_1}{m_2} \left(\frac{A_3}{A_1 + A_2} \right) \quad (10-8)$$

式中 m_1 —— 标样溶液中氰戊菊酯的质量, g;

m_2 —— 内标物的质量, g;

w_1 —— 标样中氰戊菊酯的质量分数;

A_1 —— 标样溶液中氰戊菊酯 α 体的峰面积;

A_2 —— 标样溶液中氰戊菊酯 β 体的峰面积;

A_3 —— 内标物的峰面积。

根据测定两次试样溶液所得的色谱图, 分别测量氰戊菊酯和内标物的峰面积, 按式(10-9)计算氰戊菊酯的质量分数。

$$w = \frac{\bar{f} m_4}{m_3} \times \left(\frac{A_4 + A_5}{A_6} \right) \quad (10-9)$$

式中 m_3 —— 试样溶液中试样的质量, g;

m_4 —— 内标物的质量, g;

\bar{f} —— 氰戊菊酯的平均定量校正因子;

A_4 —— 试样溶液中氰戊菊酯 α 体的峰面积;

A_5 —— 试样溶液中氰戊菊酯 β 体的峰面积;

A_6 —— 内标物的峰面积。

第十一章 其他工业生产分析简介

第一节 制浆造纸分析

一、概述

制浆造纸通常要通过制浆和抄纸两大工序，有时为使纸具有某些特殊性质，还需要对纸进行再加工。

制浆就是通过化学方法、机械方法或化学机械相结合的方法去除或克服细胞间的黏结作用，使细胞彼此分离而成为纸浆。然后再对纸浆进行洗涤、筛选和漂白。在制浆生产的工序中，蒸煮是最关键的工序。所谓蒸煮就是以化学法使植物原料离解成浆的过程，主要有碱法和亚硫酸盐法。

由制浆工段制备的浆料，经过打浆、加填、施胶、显白、净化和筛选等工序的处理，然后在造纸机上抄造成纸张或纸板产品。

在造纸的制浆、抄纸和纸加工的每个工序中都要用到化学品，制浆化学品的分类及主要成分见表 11-1，抄纸化学品的分类及主要成分见表 11-2。

表 11-1 制浆化学品的分类及主要成分

化学品分类	主要成分
蒸煮剂和蒸煮助剂	氢氧化钠、亚硫酸钠、硫酸钠 蒽醌及其衍生物、多硫化钠、羟胺、硼氢化钠、连二亚硫酸钠、绿氧、烷基磺酸盐等
漂白剂和漂白助剂	氯、次氯酸盐、二氧化氯、过氧化氢、氧、臭氧、过氧酸等 硫代硫酸钠、硼氢化钾、亚硫酸钠、硅酸钠、硫酸镁、碘化钾、氨基磺酸、尿素、甲醇、二甲亚砷、二甲基甲酰胺、乙酸等
废纸脱墨剂	表面活性剂(阴离子、阳离子、非离子、两性离子)
消泡剂	煤油、脂肪酸酯、正辛醇、聚醚、硅油等
防腐剂	卤化水杨酸、苯丙异噻唑酮、对氯间甲酚

表 11-2 抄纸化学品的分类及主要成分

化学品分类	主要成分
纸的内部施胶剂	松香胶、强化松香、乳液型松香胶、阳离子松香胶等
助留剂、助滤剂	明矾、聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、阳离子淀粉等
纸张增干强剂	淀粉、聚丙烯酰胺、聚酰胺等
纸张增湿强剂	双醛淀粉、聚乙烯亚胺、三聚氰胺甲醛树脂等
柔软剂	阳离子表面活性剂、高碳醇、改性羊毛脂、高分子蜡等
填料	高岭土、碳酸钙、二氧化钛、滑石粉、硅酸盐、三羟基铝等
色料	无机和有机颜料、染料、荧光增白剂等
表面施胶剂、增强剂	氧化淀粉、聚乙烯醇、聚丙烯酸酯、硬脂酸盐配合物等

制浆造纸分析可以分为植物纤维原料的化学成分分析、化学纸浆分析、化学助剂分析、纸和纸板分析以及化学原料分析等。

二、造纸植物纤维原料的化学成分分析

1. 造纸原料水分的测定

造纸原料水分 (moisture) 含量的大小, 直接影响蒸煮时原料对药液的渗透性, 从而影响制浆效果。因此, 正确地测定原料中的水分含量是正确执行制浆工艺的关键, 是计算和控制生产的依据。水分的测定方法有干燥法和蒸馏法。干燥法测定水分含量的方法已列为国家标准方法 (GB/T 2677.2—1993)。

2. 造纸原料灰分的测定

造纸植物原料中含有一定量的矿物质, 试样经高温燃烧和灰化后剩余的矿物质称为灰分 (Ash)。灰分含量和组成随原料种类和部位的不同而有很大差别。灰分大小对一般制浆造纸生产影响不大, 但在生产绝缘纸浆和精制浆时, 要求控制在一定数量以下。因此, 测定灰分含量也是评价造纸原料制浆造纸性能的重要指标之一, 测定方法参见 GB/T 2667.3—1993。

3. 造纸原料水抽出物含量的测定

植物纤维原料中所含有的部分无机盐类、糖、植物碱、环多醇、单宁、色素以及多糖类物质如植物黏液、淀粉、果胶质、多乳糖等均能溶于水。根据抽提条件不同, 分为冷水抽出物和热水抽出物。冷水抽出物和热水抽出物两者成分大体相同, 但因其处理条件不同, 溶出物质的量不同。热水抽出物的量较冷水抽出物多, 其中含有较多糖类物质。测定冷水抽出物是用 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的水处理 48h, 热水抽出物的测定是用 $95 \sim 100^\circ\text{C}$ 的热蒸馏水处理 3h。然后将抽提后的残渣烘干, 从而确定被抽出物的含量。

4. 造纸原料 1% 氢氧化钠抽出物含量的测定

造纸植物纤维原料 1% 氢氧化钠溶液抽出物含量在一定程度上可以说明原料受到光、热、氧化或细菌等作用而变质或腐朽的程度。一般来说, 1% 氢氧化钠溶液抽出物越多, 说明原料腐朽越严重。

测定方法是在一定条件下用 1% 氢氧化钠溶液处理试样, 残渣经洗涤烘干至恒重后, 根据处理前后试样的质量之差确定其抽出物的含量。

5. 造纸原料综纤维素含量的测定

综纤维素 (holocellulose) 是指植物纤维原料中纤维素和半纤维素的全部, 即碳水化合物总量。

纤维素 (cellulose) 是不溶于水的均一单糖, 它是由大量葡萄糖基构成的链状高分子化合物。半纤维素是指除纤维素和果胶以外的植物细胞壁聚糖。纤维素和半纤维素都是造纸植物纤维原料的主要组分之一。

测定综纤维素含量的方法有: 亚氯酸钠法、氯-乙醇胺法、二氧化氯法、过醋酸法和过醋酸-硼氢化钠法等, 目前多采用亚氯酸钠法。

亚氯酸钠法是在 pH 值为 4~5 时, 用亚氯酸钠处理已抽出树脂的试样, 以除去所含木素, 定量地测定残留物量, 即为综纤维素含量。该法的优点是分离操作简便, 木素能较迅速地除去, 适用于木材和非木材等各种植物纤维原料的测定。

6. 造纸原料酸不溶木素含量的测定

木素 (lignin) 是造纸植物纤维原料中的主要化学成分之一, 它是由苯丙烷结构单元构成的具有三度空间结构的天然芳香族高分子化合物。

在制浆造纸过程中，不论采用何种制浆和漂白方法，大都伴随着木素的脱除和木素化学结构的变化。因此，木素含量的测定是造纸工业重要的分析项目之一。

酸不溶木素含量的测定方法是用硫酸（71.9%~72.1%）水解经苯醇混合液抽提过的试样，然后定量地测定水解残余物（即酸不溶木素）的质量，即可计算出酸不溶木素的含量。

7. 造纸原料多戊糖含量的测定

半纤维素经酸水解可生成多种单糖，其中有五碳糖（木糖和阿拉伯糖）和六碳糖（甘露糖、葡萄糖、半乳糖等）。多戊糖（pentosan）是指半纤维素中五碳糖组成的高聚物的总称。造纸原料多戊糖含量的测定方法有容量法（溴化法）和分光光度法。

容量法是将试样与12%盐酸共沸，使试样中的多戊糖转化为糠醛。用溴化法定量地测定蒸馏出来的糠醛含量，然后换算成多戊糖含量。

8. 造纸原料果胶（pectin）含量的测定

果胶酸是聚半乳糖尾酸，它不溶于水。果胶酸羧基中的大部分被甲基酯化，一部分被中和成盐，使其变成部分可溶于水的物质，称为果胶质。果胶质是碳水化合物，它是一种相对分子质量在50000~300000的高分子聚合物。

测定果胶质含量的方法通常采用果胶酸钙重量法和分光光度法。果胶酸钙重量法是采用氢氧化钠水解分离出的果胶，使成为可溶性的果胶酸盐，再用氯化钙沉淀为果胶酸钙。分光光度法是利用果胶分子中含有甲氧基，在一定条件下用氢氧化钠将其水解成为甲醇，再用高锰酸钾将甲醇氧化为甲醛，使其与品红二氧化硫试剂发生显色反应，用分光光度法可测得甲醇含量，即可求得果胶含量。

三、纸浆化学成分分析

纸浆化学成分的分析项目很多，如水分、灰分、乙醚抽出物、多戊糖、酸不溶木素等已在造纸原料化学成分分析中介绍过了，这里只介绍另外的几个分析项目。

1. 纸浆 α -纤维素的测定

在化学浆加工生产人造纤维及其他纤维素衍生物的化学加工过程中，原始纸浆的碱溶解度是工业生产中的重要技术指标之一。表征纸浆纤维素抗碱性能的主要指标是测定纸浆的 α -纤维素（ α -cellulose）的含量。

在漂白化学浆中， α -纤维素包括纤维素与抗碱的半纤维素。测定方法是用氢氧化钠溶液（175g/L）处理纸浆，再用氢氧化钠溶液（95g/L）洗涤，最后用水洗涤，然后干燥、称重，从而定量地测定其残余物的量，即为 α -纤维素的量。

注意：这种方法只适用于测定漂白纸浆或已脱木素的纸浆，对于未漂纸浆和半漂纸浆，试验前必须脱除木素。

2. 纸浆高锰酸钾值的测定法

纸浆的高锰酸钾值（permanganate number）表示原料经蒸煮后残留在纸浆中的木素和其他还原性物质的相对含量，间接表示纸浆的脱木素程度。因此，纸浆的高锰酸钾值可用来评价蒸煮的效果和纸浆的可漂性，并为制定漂白工艺条件提供依据。

纸浆高锰酸钾值是指1g绝干浆在特定条件下所消耗0.02mol/L KMnO_4 溶液的体积，单位是毫升（mL）。测定原理是基于浆料在特定条件下和高锰酸钾进行氧化作用，经一定时间后用碘化钾来终止高锰酸钾对浆料的作用。然后再用硫代硫酸钠滴定析出的碘，计算消耗高锰酸钾的量。

3. 纸浆黏度的测定法

纸浆黏度 (viscosity) 主要用以测定纤维素分子链的平均长度, 可以用来表示在蒸煮和漂白等工艺过程中纤维素被降解破坏的程度。当纤维素分子被降解时, 其链状分子即被断裂, 纤维素平均长度降低, 聚合度变小, 纸浆黏度下降。

我国目前有关纸浆黏度测定的国家标准方法是铜乙二胺黏度法, 使用的黏度计为带有水套的毛细管黏度计, 如图 11-1 所示。

图 11-1(a) 所示为带有水套的标准用毛细管黏度计, 要求 25℃ 的蒸馏水在此黏度计中的流出时间约为 60s。图 11-1(b) 所示为带有水套的测定用毛细管黏度计, 要求黏度为 11mPa·s 的溶液, 流出时间为 100s。

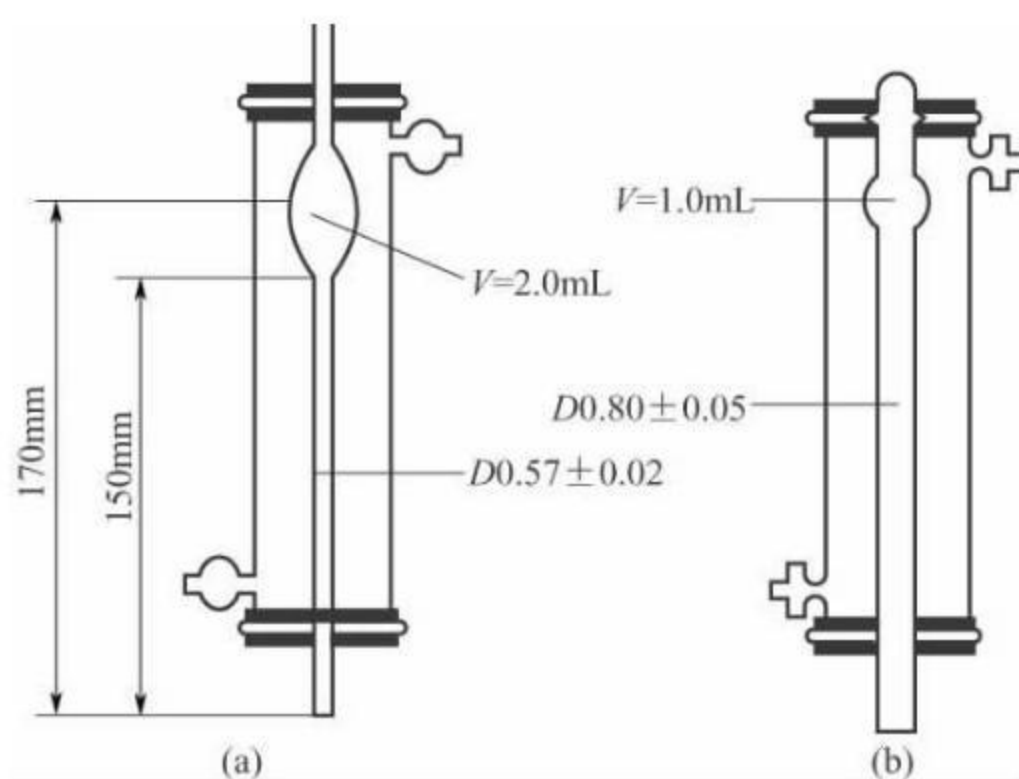


图 11-1 带水套的毛细管黏度计

4. 漂白浆铜价的测定

4. 漂白浆铜价的测定

漂白浆还原性能的测定是检定纸浆的纤维素还原性末端基含量的多少。在天然纤维素中, 还原性末端基含量很少, 但在制浆和漂白过程中, 纤维素受到氧化相水解作用, 而使还原基大大增加。纸浆还原性能的测定, 可以相对表明纤维素大分子的平均纤维长度与纸浆的变质程度, 漂白浆的返色也与其相关, 因此具有重要的实际意义。

通常采用测定铜价的方法来测定纸浆的还原性能。铜价的定义是指 100g 绝干纸浆纤维, 在碱性介质中, 于 100℃ 时将硫酸铜还原为氧化亚铜的量, 单位是克 (g)。

铜价的测定原理是基于纸浆中的醛基能将二价铜还原为一价铜, 析出一定量的氧化亚铜。在酸性条件下, 溶液中的氧化亚铜被一定量的过量的碘所氧化, 用硫代硫酸钠滴定过量的碘, 可以计算出氧化亚铜的量。

四、化学助剂分析

1. 蒽醌

蒽醌主要用作碱法蒸煮助剂, 其主要作用是加快脱木素反应速率, 保护碳水化合物, 提高制浆效率。通常进行纯度、灰分和初熔点等项目的测定。

纯度的测定方法是用浓硫酸在 80℃ 下处理试料, 使其溶解。其中的杂质由于磺化、水解等作用, 经稀释溶于水, 而蒽醌经稀释后即结晶析出。过滤后进行升华, 根据升华前后的质量差计算出蒽醌的含量。

2. 羧甲基纤维素

羧甲基纤维素 (CMC) 为白色或微黄色纤维状或粉末状物质。CMC 既可以用作表面施胶剂, 又可以作内部施胶剂, 其施胶效果较好。纸经施加 CMC 后, 能提高其干强度、耐油性和吸墨性。它既能单独使用, 也可以与聚丙烯酰胺、聚乙烯醇和尿醛树脂等合成胶料混合使用。羧甲基纤维素通常进行水分、有效成分、钠含量、黏度和 pH 值等项目的测定。

羧甲基纤维素有效成分的测定是利用 CMC 不溶于乙醇的特性, 通过向溶液中加入乙醇, 使羧甲基纤维素有效成分逐渐沉淀下来。然后进行过滤, 烘干, 称量, 即可以计算出羧甲基纤维素有效成分的含量。

3. 淀粉及其衍生物

淀粉是一种天然高分子碳水化合物, 是重要的造纸添加剂。它既可作表面施胶剂又可作内

部施胶剂。为了满足造纸施胶的要求，必须对其进行改性。改性方法包括物理改性、化学改性和生物改性。根据改性处理的方法不同，可制得各种变性淀粉，例如氧化淀粉、酸转化淀粉、酶转化淀粉、阳离子淀粉、磷酸酯淀粉、乙酸酯淀粉、羧甲基淀粉和交联淀粉等，在造纸上用得较多的是氧化淀粉和阳离子淀粉。

淀粉及其衍生物的测定项目有：水分、灰分、细度、黏度、酸度、氮含量等。

氮含量的测定采用凯氏定氮法，在催化剂存在下，用硫酸消化，然后加入氢氧化钠溶液，并进行蒸馏，使氮释放出来，用硼酸溶液吸收。最后用硫酸标准溶液进行滴定，由硫酸的耗用量计算出试料中的氮含量。

4. 聚丙烯酰胺

聚丙烯酰胺（PAM）是一种合成的水溶性高分子化合物，其平均相对分子质量由数千至数百万以上。它是一种白色、无味、呈粉末状或含有一定水分的透明胶体聚合物。在水中可以电离，根据离解基团的特性，PAM可分为阴离子型、阳离子型和非离子型三类。阳离子型PAM在造纸上的应用较广，可作絮凝剂、干强剂、湿强剂和表面施胶剂等。

聚丙烯酰胺的常见测定项目有：固体物含量、不溶物含量、特性黏度的测定等。

固体物含量是指去掉水分等挥发物后固体物质所占试料的质量分数。测定方法采用真空干燥法，即在温度为 $(105\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、真空度约为 5.3kPa 的干燥箱内烘5h。

不溶物含量的测定方法是将试样加入盛有1000mL蒸馏水的烧杯中，不断搅拌，在常温下溶解6h。然后用不锈钢网过滤溶液，将不锈钢网连同不溶物置于温度为 $(105\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、真空度约为 5.3kPa 的干燥箱内烘干4h。

特性黏度的测定方法是以一定试料溶液，测定流经毛细管黏度计规定距离所需要的时间，通过换算求得特性黏度值。

5. 聚乙烯醇

聚乙烯醇（PVA）是一种高分子聚合物，易溶于水，也溶于含有羟基的有机溶剂中。外观为白色颗粒状或粉末状，无毒无味。在造纸工业中主要用作纸的增强剂、表面施胶剂、涂料的黏合剂和防水剂等。

聚乙烯醇的测定项目主要有：挥发分、氢氧化钠含量、乙酸钠含量、纯度、透明度、平均聚合度等。

氢氧化钠含量的测定方法是将试料溶解在水中，加过量硫酸与试料中的氢氧化钠中和，再用氢氧化钠标准溶液滴定剩余的硫酸，从而求得试料中氢氧化钠的含量。

6. 聚合氯化铝

聚合氯化铝（PAC）是介于氯化铝和氢氧化铝两种物质之间的一种水溶性无机高分子聚合物，又称为碱式氯化铝或聚羟基铝。在造纸工业中，PAC除部分被用于污水和水处理外，更多地被用于松香中性施胶的沉淀剂和抄纸湿部的助留剂、助滤剂。

聚合氯化铝的测定项目有：相对密度、氧化铝含量、水不溶物和pH值等。

相对密度的测定常采用密度计法，氧化铝的测定采用EDTA配位滴定法。

第二节 塑料和合成橡胶分析

一、概述

塑料和橡胶都属于高分子材料。高分子分为天然高分子和合成高分子，合成高分子又被称

为聚合物 (polymer)。合成高分子材料主要包括：合成树脂 (塑料)、合成橡胶、化学纤维、高分子胶黏剂、高分子涂料和高分子基复合材料。

1. 塑料原材料与助剂

塑料有单成分和多成分之分。单成分塑料仅含有合成树脂，如有机玻璃就是一种单成分的聚甲基丙烯酸甲酯。而大多数的塑料除含有合成树脂外，还含有其他添加剂，这就是多成分塑料。

常见的树脂种类有：聚乙烯 (PE)、聚氯乙烯 (PVC)、聚苯乙烯 (PS)、酚醛 (PF)、脲醛 (UF)、环氧 (EP)、聚酯 (PR)、聚氨酯 (PU)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PUMA)、有机硅 (SI) 等。

塑料助剂主要有：增塑剂、热稳定剂、光稳定剂、抗氧剂、阻燃剂、发泡剂、抗静电剂、偶联剂、着色剂、润滑剂和增强剂等。

2. 合成橡胶原材料与助剂

世界橡胶产量中，天然橡胶仅占 15% 左右，其余都是合成橡胶。天然橡胶的基本组成是异戊二烯，人们用异戊二烯作为单体进行聚合反应，得到合成橡胶——异戊橡胶。异戊橡胶的结构与性能基本上与天然橡胶相同。由于当时异戊二烯只能从松节油中获得，原料来源受到限制，而丁二烯则来源丰富，因此以丁二烯为基础开发了一系列合成橡胶，如丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶等。随着石油化学工业的发展，石油气经过高温裂解和分离提纯，可以得到乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、异戊烯等合成橡胶的好原料。

合成橡胶可分为通用橡胶和特种橡胶。通用橡胶用量较大，例如丁苯橡胶占合成橡胶产量的 60%，其次是顺丁橡胶，占 15%，此外还有异戊橡胶、氯丁橡胶、丁钠橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶等。

二、增塑剂主要性能指标分析

增塑剂 (plasticizers) 是指能赋予和增加高分子合成树脂的可塑性的化学物质。常见的增塑剂可分为邻苯二甲酸酯类 (邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯)、脂肪族二元酸酯类 (己二酸二辛酯)、磷酸酯类 (磷酸三辛酯)、环氧增塑剂 (环氧大豆油)、聚酯类增塑剂 (癸二酸丙二醇聚酯)、烷基磺酸酯类等。

增塑剂绝大多数是用于聚氯乙烯软制品的加工。加入增塑剂能增加塑料的柔韧性和耐寒性，降低其软化温度，改善加工性能。

增塑剂性能的主要指标有：灰分、水分、皂化值、酯含量、外观色度、闪点、运动黏度、固化点以及热稳定性等。

1. 增塑剂灰分的测定

增塑剂经蒸发及灼烧后，其矿物成分形成的氧化物及盐类的残留物称为增塑剂的灰分。

称取试样 10g (称准至 0.01g) 于恒重的坩埚中，置电炉上慢慢加热 (防止起火)，蒸发至近干。然后将坩埚移入 (600±30)℃ 高温炉内，灼烧 1~1.5h 至残留物灰化 (难灰化的增塑剂可在残留物中加入 1~2g 硝酸铵)。残留物灰化后，将坩埚取出，稍冷，移至干燥器内，冷却至室温，称重。根据灼烧后灰分的质量和样品的质量计算出增塑剂的灰分含量。

2. 增塑剂水分的测定

增塑剂水分的测定可采用卡尔·费休法和比浊法，在进行仲裁分析时应采用卡尔·费休法。

比浊法是将增塑剂与溶剂相混，含水分时产生浑浊，且含水量越高，浑浊度也越大。根据

采用的溶剂不同,可分为两种方法。一种方法是采用苯为溶剂,称取 1g 试样(准确至 0.01g)于 20mL 具塞比色量筒中,在 15~20℃下,将 20mL 水饱和的苯分四次均匀加入,每次加入后剧烈摇动,然后观察其浑浊程度,与同体积同温度所用水饱和的苯比浊。另一种方法是采用汽油为溶剂,取试样 5mL,置于 100mL 具塞比色量筒中,在 20℃下,每次加入 5mL 汽油,剧烈摇动,直至全部体积有 100mL。每次观察其浑浊程度,与同体积的汽油比浊。

3. 增塑剂外观色度的测定

增塑剂外观色度的测定方法是比色法,将样品色与标准色度进行比较,按“铂-钴色度”单位表示其结果。

铂-钴色度单位是指溶液的色度以每升含 1mg 氯铂酸形式中的铂和 2mg 的氯化钴六水化合物($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。该方法适用于邻苯二甲酸酯类、癸二酸和己二酸酯类、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、氯化石蜡-52 等一些透明液体产品的测定。

4. 增塑剂闪点的测定

增塑剂闪点的测定方法与石油产品闪点的测定方法相同,采用克利夫兰德开口杯法。

将试样加入试验杯至规定的液面刻线,最初较快地升高试样温度,然后缓慢地以稳定的速度升温至接近于闪点,并不时地在规定的温度下以试验小火焰横扫过杯内液体表面上空,当由于火焰而引起液体表面上蒸气闪火时的最低温度就为样品的闪点。

5. 增塑剂运动黏度的测定

增塑剂运动黏度的测定方法有品氏法(Pinkevitch method)和恩氏法(Engler method)。

用品氏黏度计测定出来的黏度叫动力黏度。在相同温度下,液体的动力黏度与其密度之比称为运动黏度。

用恩氏法测定出来的黏度叫恩氏黏度,是条件黏度的一种。可以通过查表的办法将测定出来的恩氏黏度换算为运动黏度。

6. 增塑剂皂化值及酯含量的测定

皂化值(saponification value)是指皂化 1g 增塑剂所需氢氧化钾的质量,以(mg KOH/g)表示。

测定方法是将试样用氢氧化钾-乙醇标准溶液进行皂化,然后以酚酞为指示剂,用盐酸标准滴定溶液滴定过量的氢氧化钾。根据消耗盐酸标准溶液的体积计算皂化值和酯含量。

三、防老剂、硫化促进剂分析

橡胶成品在不同的环境条件下,容易发生龟裂或硬化而使橡胶物性退化的现象,称为橡胶的老化现象。为了防止橡胶发生老化,常在橡胶加工时加入防老剂。

根据防老剂对各种不同老化现象的防护作用,可将其分为抗氧剂、抗臭氧剂、抗疲劳剂或屈挠龟裂抑制剂、金属离子钝化剂及紫外线吸收剂等。按照化学结构可以将防老剂分为胺类、酚类等。常见的胺类防老剂有:苯基 α -萘胺(防老剂 A)、苯基 β -萘胺(防老剂 D)、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物(防老剂 RD)、N-异丙基-N-苯基对苯二胺(防老剂 4010NA)、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉(防老剂 AW)等;常见的酚类防老剂有:苯乙烯化苯酚(防老剂 SP)、2,5-二叔戊基对苯二酚(防老剂 DAH)等。

硫化促进剂种类繁多,根据化学结构可以将其分为噻唑类、次磺酰胺类、二硫代氨基甲酸酯类、胍类、硫脲类和醛胺类等。常见的噻唑类硫化促进剂有:硫醇基苯并噻唑(促进剂 M)、二硫化苯丙噻唑(促进剂 DM)、硫醇基苯并噻唑锌盐(促进剂 MZ)等;常见的二硫代氨基甲酸酯类硫化促进剂是二丁基二硫代氨基甲酸锌(促进剂 BZ);常见的胍类促进剂

是二苯胍（促进剂 D）；常见的硫脲类硫化促进剂有：N,N-二乙基硫脲（促进剂 DETU）、四甲基硫脲（促进剂 TMTU）等；常见的醛胺类促进剂是六甲基四胺（促进剂 H）。

（一）防老剂、硫化促进剂主要性能指标分析

橡胶防老剂、硫化促进剂的主要性能指标项目有：加热减量、灰分、软化点、熔点、凝固点、表观密度、结晶点、黏度、水溶物、盐酸不溶物和硝酸不溶物等。

1. 表观密度的测定

表观密度（apparent density）的测定方法是通过活塞或汽缸在定压作用下测定试样的体积，然后根据试样的质量和体积之比计算表观密度。

2. 结晶点的测定

在规定条件下，冷却液体试样或熔融试样，在冷却过程中，当试样出现结晶时在液相中测量到的一个恒定温度或回升的最高温度即为试样的结晶点（crystallizing point）。

3. 黏度的测定

黏度是流体的内摩擦，是一层流体与另一层流体作相对运动时的阻力，单位为帕秒（Pa·s）。

测定防老剂、硫化促进剂的黏度常采用旋转黏度计法，测定的黏度称为绝对黏度，又称动力黏度。

4. 熔点的测定

采用毛细管电热熔点测定器进行测定，该熔点测定器中的玻璃管内有 100~300W 的电阻丝，如图 11-2 所示。

5. 软化点的测定

将规定质量的钢球置于灌满试样的试样环上，以恒定的加热速率加热此组件，当试样软化并在钢球重力作用下一起坠落到规定距离时的温度即为试样的软化点（softening point）。

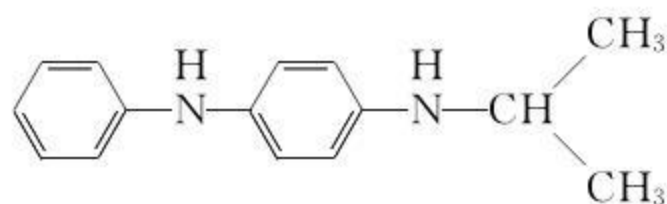
6. 盐酸不溶物的测定

用盐酸溶解试样，经洗涤、过滤、灼烧后，以重量法测定橡胶防老剂、硫化促进剂中盐酸不溶物含量的方法。该方法不仅适用于固体橡胶防老剂、硫化促进剂中盐酸不溶物含量的测定，也适用于塑料抗氧化剂中盐酸不溶物含量的测定。

（二）防老剂分析

1. 防老剂 4010NA 纯度的测定

防老剂 4010NA 的结构式：



防老剂 4010NA 的纯度用气相色谱法进行测定，采用毛细管色谱柱、SE-30 固定相、氢火焰离子化检测器，计算方法采用面积归一法。

2. 防老剂 A 游离胺的测定

芳香族一级胺可以和亚硝酸或亚硝酸盐及过量的酸在低温下生成重氮盐，根据亚硝酸盐消耗的量来计算游离胺含量。测定时，先将样品中的游离胺溶解，冷却至室温后过滤，加入 2mL 盐酸及 5mL 溴化钾溶液（100g/L），然后以碘化钾淀粉试纸作指示，用 0.1mol/L 亚硝酸钠标准溶液滴定至终点。

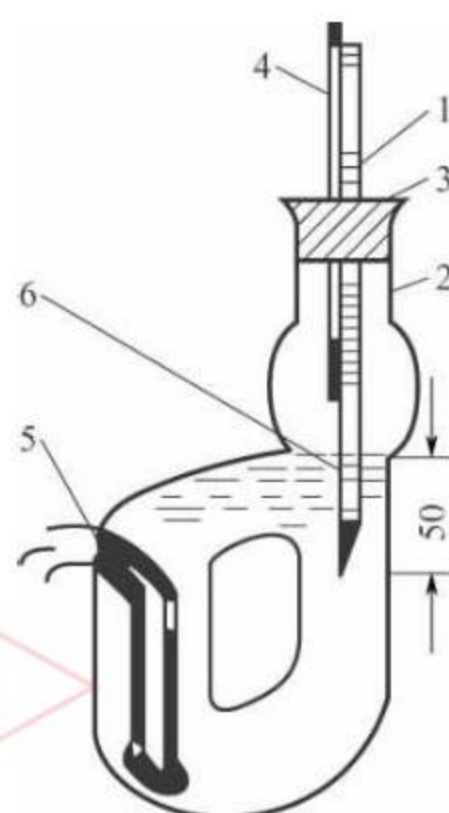


图 11-2 电热熔点测定器

1—温度计；2—电热测定器；
3—胶塞；4—辅助温度计；
5—电热丝；6—毛细管

3. 防老剂 D 中 2-萘酚含量的测定

将试样加入氢氧化钠溶液 (250g/L) 中, 在 60℃ 的水浴上加热 30min。过滤后, 冷却至 15℃, 加入 6mol/L 盐酸至刚果红试纸变蓝, 然后用 0.1mol/L 碘标准溶液滴定至淀粉变蓝 (体积不计)。然后, 加入碳酸氢钠至刚果红试纸变红, 再加入 10g 碳酸氢钠。最后, 以 0.1mol/L 碘标准溶液滴定至终点, 根据消耗的碘标准溶液的体积计算 2-萘酚的含量。

4. 防老剂 AW 挥发分的测定

称取 2g 试样, 置于预先用真空泵抽气干燥至恒重的称量瓶中, 放入装有硅胶的真空干燥器中, 用真空泵抽气 2h, 进行称量。再每次抽气 30min 并称量至两次称量之差不超过 0.0004g 为止。

5. 防老剂 AW 的苯溶解性试验

称取 10.0g 试样于 250mL 烧杯中, 加入 25mL 苯, 溶解后应为棕色透明液体, 液层的表面无不溶物。

(三) 促进剂分析

1. 促进剂 H 纯度的测定

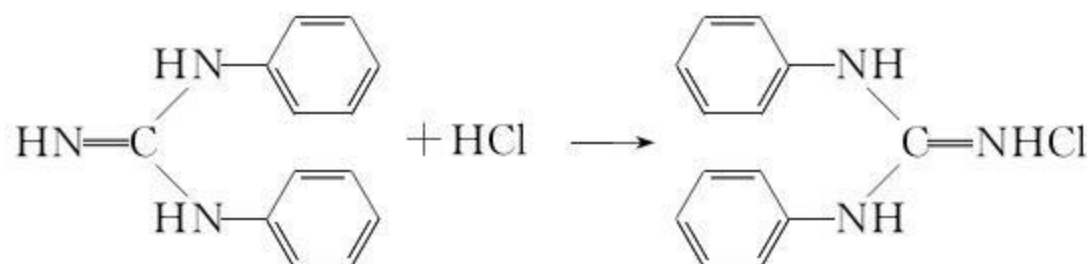
促进剂 H 与硫酸作用分解出甲醛, 剩余的硫酸用氢氧化钠标准溶液滴定, 由消耗氢氧化钠标准溶液的量计算促进剂 H 的纯度。

2. 促进剂 MZ 中锌含量的测定

将试样用氨-氯化铵缓冲溶液 (pH=10) 和乙醇在水浴上加热溶解。冷却后, 加入水、三乙醇胺及铬黑 T 指示剂, 然后以 EDTA 标准溶液滴定至紫红色变为纯蓝色即为终点。根据消耗 EDTA 标准溶液的体积计算锌含量。

3. 促进剂 D 纯度的测定

促进剂 D 的乙醇溶液呈弱碱性, 可用盐酸标准溶液直接滴定。根据消耗的盐酸标准溶液的体积计算促进剂 D 的纯度。



4. 促进剂 DM 纯度的测定

在试样中加入 50mL 0.5mol/L 氢氧化钾-乙醇溶液, 溶解后加酚酞指示剂, 用 0.5mol/L 盐酸标准溶液滴定至红色刚褪去为止。根据消耗的盐酸标准溶液的体积计算促进剂 DM 的纯度。

5. 促进剂 M 纯度的测定

促进剂 M 的乙酸溶液呈酸性, 可以用氢氧化钠标准溶液进行中和滴定。根据消耗的氢氧化钠标准溶液的体积计算促进剂 DM 的纯度。



四、丁苯橡胶生产分析

丁苯橡胶是由丁二烯与苯乙烯通过乳液法低温聚合而得到的弹性体, 是无规聚合物。其硬度随苯乙烯含量的增高而相应增强, 但弹性下降。通常, 丁苯橡胶中苯乙烯含量约为 22%~25%。

丁苯橡胶耐磨、耐老化、耐臭氧、耐水等性能均比天然橡胶好，是一种综合性能较好的通用型品种。广泛用于轮胎、胶带、胶管等橡胶制品的生产。

1. 精制丁二烯分析

精制丁二烯的分析项目主要有：丁二烯浓度、水分含量、炔烃含量、微量杂质含量等。

丁二烯浓度的测定采用气相色谱法，采用氧二丙腈和壬二酸二乙酯串联柱，样品在色谱柱中被分离后通过热导池检测器进行测定。

从石油副产品 C₄ 馏分中分离出来的丁二烯中含有炔烃，它在聚合时使橡胶分子成网状结构，促使橡胶的门尼值升高，因此是一种十分有害的杂质。炔烃含量的测定常采用气相色谱法，以氧二丙腈为固定液的色谱柱，烃类气体中炔烃在色谱柱中被分离后，通过氢火焰离子化检测器进行检测，以外标法进行定量分析。

丁二烯中的杂质（如乙腈、有机含氧化合物）在丁二烯聚合时将影响转化率，丁二烯二聚体将造成橡胶分子量下降，因此须控制杂质的含量。杂质的测定采用气相色谱法，以丙二醇-1,2-二丙腈醚为固定液，样品经色谱柱分离后，用氢火焰离子化检测器进行检测，以外标法进行定量分析。

精制丁二烯水分的测定采用卡尔·费休法。气体中的微量水分用无水甲醇捕集下来后，再与卡尔·费休试剂作用，采用“死停法”确定终点。根据消耗卡尔·费休试剂的量，即可求得水分的含量。

2. 精制苯乙烯分析

精制苯乙烯的分析项目主要是苯乙烯浓度的测定和聚合物含量的检验。

苯乙烯浓度的测定方法是在规定条件下测定样品的折射率，然后从乙苯-苯乙烯混合样建立的折射率与苯乙烯含量的工作用表中查得样品中苯乙烯的含量。

苯乙烯中聚合物含量的测定采用比浊法。准确量取苯乙烯试样 5mL 于比色管内，加入甲醛至刻度，剧烈摇匀。放置 10min 后与氯化银标准液进行比浊。

3. 碳氢相组成的测定

用膨胀密度瓶测出碳氢相的密度，再从表 11-3 中查得丁二烯与苯乙烯的组成。

表 11-3 碳氢相组成与密度的关系

碳氢相密度 /(g/mL)	丁二烯含量 /%	苯乙烯含量 /%	碳氢相密度 /(g/mL)	丁二烯含量 /%	苯乙烯含量 /%
0.7100	71.6	28.4	0.7150	69.7	30.3
0.7105	71.4	28.6	0.7155	69.5	30.5
0.7110	71.2	28.8	0.7160	69.3	30.7
0.7115	71.0	29.0	0.7165	69.1	30.9
0.7120	70.9	29.1	0.7170	69.0	31.0
0.7125	70.7	29.3	0.7175	68.8	31.2
0.7130	70.5	29.5	0.7180	68.6	31.4
0.7135	70.3	29.7	0.7185	68.4	31.6
0.7140	70.0	30.0	0.7190	68.2	31.8
0.7145	69.9	30.1	0.7195	68.0	32.0

4. 水溶液分析

丁苯橡胶生产过程中，水溶液中主要分析的项目有硫酸亚铁含量、EDTA 含量、雕白



粉含量以及碱度和干物质的测定等。

亚铁离子的测定方法是在酸性水溶液中，高锰酸钾可以定量地将亚铁离子氧化为三价铁离子，由消耗的高锰酸钾标准溶液的量来计算硫酸亚铁的含量。

水溶液中的 EDTA 以配合和游离两种状态存在，未配合 EDTA 的测定是用硝酸将溶液中的亚铁离子氧化成三价铁离子，使它与 EDTA 形成稳定的配合物，然后用铁铵矾标准溶液滴定未配合的 EDTA。配合的 EDTA 的测定方法是用过硫酸铵将 EDTA 破坏，同时将亚铁离子氧化成三价铁离子，反应完毕后除去过量的过硫酸铵，然后以磺基水杨酸钠作指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定铁，测得硫酸亚铁的含量。再由亚铁的含量换算得到水溶液中已配合的 EDTA 的含量。活化相中 EDTA 的含量等于配合态与未配合态 EDTA 含量的总和。

雕白粉是甲醛和亚硫酸氢钠的缩合物，它与碘作用，被氧化成甲醛和硫酸。其测定方法是以淀粉作指示剂，用碘标准溶液直接滴定试液。

5. 胶浆分析

胶浆的分析项目主要有胶含量、聚合转化率、游离苯乙烯含量、防老剂丁的含量及门尼黏度的测定。

胶含量的测定方法是用氯化钠溶液（200~250mg/L）作凝聚剂将胶浆凝聚，析出的橡胶经过滤、洗涤、烘干后称量，求得胶含量。

聚合转化率的测定方法是在 110℃ 的条件下，除去胶浆中的水分和未聚合的单体，残留物为干物质。由干物质含量经换算求得聚合转化率。

游离苯乙烯含量的测定方法是将胶浆用水稀释后，直接蒸馏并收集馏出物于刻度量筒中，测得苯乙烯的量。根据苯乙烯的体积、密度及未蒸馏出的苯乙烯的量计算出胶浆中游离苯乙烯的含量。

防老剂丁的测定常采用分光光度法。防老剂丁与对硝基氯化重氮苯反应生成红色的偶氮化合物，用丁醇抽提后，用分光光度计测定防老剂丁的含量。

门尼黏度是衡量橡胶平均分子量及可塑性的一个指标。将生胶、混炼胶置于门尼黏度计上，在一定温度下经一定时间用转动黏度计转子的阻力表示门尼黏度。测定时先将胶浆进行凝聚干燥后，再在门尼黏度计上进行测定。

6. 丁苯橡胶分析

测定项目有：松香酸含量、松香皂含量、游离脂肪酸含量、结合苯乙烯含量等。

丁苯橡胶中松香酸的测定方法是用乙醇-甲苯混合溶剂（7：3）提取松香酸，然后以间甲酚紫为指示剂，用 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至红色即为终点。

丁苯橡胶中松香皂的测定方法是采用测定松香酸的提取液，以间甲酚紫为指示剂，用 0.05mol/L 盐酸标准溶液滴定至红色即为终点。

结合苯乙烯含量的测定方法采用乙醇-甲苯混合溶剂（7：3）提取，将提取剩余物用苯全部溶解，取几滴溶液滴于干净的玻璃片上，制成薄膜，烘干，在 25℃ 时测定折射率 (n_D^{25})。结合苯乙烯的含量可以用式 (11-1) 计算：

$$\text{结合苯乙烯的含量} = 23.50 + 1164(n_D^{25} - 1.5346) - 3497(n_D^{25} - 1.5346)^2 (\%) \quad (11-1)$$

若测定温度不是 25℃，可以采用式 (11-2) 将 t ℃ 时的折射率换算为 25℃ 时的折射率，再计算结合苯乙烯的含量。

$$n_D^{25} = n_D^t + 3.7 \times 10^{-4} (t - 25) (\%) \quad (11-2)$$

第三节 日用化学品分析

日用化学品是人们日常生活中实用的精细化学品，主要包括洗涤用品和化妆品等。

一、洗涤用品分析

1. 肥皂的常规分析

肥皂是由原料油脂、脂肪酸或脂肪酸皂甲酯与碱反应制得的，分为钠皂、钾皂、铵皂和有机碱皂等。其化学分析项目主要有：水分、石油醚可溶物、总碱量及总脂肪物、纯皂含量、游离碱、乙醇不溶物、水不溶物、氯化物、甘油、EDTA 钠盐等。

2. 合成洗涤剂的常规分析

合成洗涤剂的组成主要有表面活性剂、泡沫稳定剂、增溶剂、溶剂、助洗剂、羧甲基纤维素、荧光增白剂、色素和香料等。

表面活性剂有阴离子型表面活性剂（如直链十二烷基苯磺酸钠和烷基磺酸钠）、非离子型表面活性剂（如辛烷基酚聚氧乙烯醚）。常用的泡沫稳定剂是烷基醇酰胺，它具有稳定泡沫、增溶及增加黏度等作用。常用的增溶剂有尿素、甲苯或二甲苯的磺酸盐，能促进活性物的溶解，使液体产品澄清透明。含磷洗涤剂中使用的助洗剂是三聚磷酸盐，而无磷洗涤剂中的助洗剂是硅酸盐。

合成洗涤剂的常规分析项目有：石油醚溶解物、乙醇溶解物、阴离子活性剂、尿素、羧甲基纤维素、过氧化物、总磷、硅酸盐、碳酸盐、氯化物、水分等。

二、化妆品分析

化妆品（cosmetics）是清洁、美化和保护人们的面部、皮肤及毛发等处的日用化学品，主要分为护肤类化妆品（如雪花膏、润肤霜等）、美容化妆品（如唇膏、胭脂、睫毛膏等）、香水类产品（如香水、花露水等）、美发类化妆品（如洗发精、染发剂、烫发剂等）、口腔卫生用品（如牙膏、含漱水等），另外还有祛斑霜、防螨霜等产品。

化妆品原料中含有油性物质，为使油性物质乳化，要加入表面活性剂；为使化妆品保持皮肤滋润，要使用保湿剂；为使化妆品对微生物具有防腐性，要使用防腐剂；为防止化妆品被氧化，要添加抗氧化剂。另外，还要添加一些香精和色素，以使化妆品具有舒适的香味和艳丽的色彩。

为了保证化妆品的使用安全，国家标准（GB 7916—87）中规定了化妆品组分中的禁用物质 359 种，限用物质 57 种，限用防腐剂 56 种，限用紫外线吸收剂 36 种。同时对汞、铅、砷、甲醇等有毒物质的含量作出了限量规定。

化妆品的分析项目很多，常见的有冷原子吸收分光光度法测定汞，原子吸收分光光度法测定铅，气相色谱法测定甲醇，二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法和砷斑法测定砷。

三、香料分析

香料（aromatics）分为天然香料和人造香料两大类，人造香料分为单离香料和合成香料，目前合成香料已达 5000 多种。不管是天然香料还是人造香料，其生产目的是为了配制香精，用于日用化学品和食品等工业产品中。

香料的分析项目主要有：冻点、闪点、旋光度、折射率、酚含量、羟基化合物、微量

氯等。

1. 冻点 (freezing point)

香料在过冷条件下由液态转变为固态释放其熔化潜热时，所观察到的恒定温度或最高温度称为冻点，又称凝固点。

2. 闪点 (flash point)

在规定条件下加热到香料的蒸气与空气的混合气接触火焰发生闪火时的最低温度称为闪点。国家标准 (GB/T 11454.10—93) 中规定香料闪点的测定采用闭口杯法。

3. 旋光度 (optical rotation)

在规定的温度条件下，用与钠光谱 D 线相一致、波长为 $(589.3 \pm 0.3)\text{nm}$ 的光线，穿过厚度为 100mm 的香料液层时所产生的偏振面称为香料的旋光度 (α'_D)，用角的度数或千分弧度来表示。若在其他厚度的液层进行测定时，其 α'_D 值应换算为 100mm 的值。将香料溶液的旋光度 α'_D 除以单位体积中香料的质量即为香料的比旋光度 ($[\alpha]'_D$)。

一般使用旋光仪进行测定。当被测定的香料产品在被测温度下呈固体、半固体或黏度较大、色泽较深时，应先配成溶液，所配溶液的浓度及所使用的溶剂应符合标准中的规定。

4. 折射率

在恒定的温度下，当具有一定波长的光线从空气射入液体香料时，入射角的正弦与折射角的正弦的比例称为香料的折射率。国家标准 (GB/T 14454.4—93) 中规定波长为 $(589.3 \pm 0.3)\text{nm}$ ，相当于钠光谱中的 D_1 线与 D_2 线。规定温度为 20°C 。若是在该温度时不呈液体的香料，则在产品标准中另作规定。

一般采用阿贝型折光仪进行测定，可直接读出从 1.3000~1.7000 的折射率。

附 录

附录一 实验室常用酸碱的相对密度、质量分数和物质的量浓度

名称	相对密度 /(g/mL)	质量分数 /%	物质的量浓度 /(mol/L)	名称	相对密度 /(g/mL)	质量分数 /%	物质的量浓度 /(mol/L)
盐酸	1.18~1.19	36~38	11.1~12.4	冰醋酸	1.05	99	17.4
硝酸	1.39~1.40	65~68	14.4~15.2	氢氟酸	1.13	40	22.5
硫酸	1.83~1.84	95~98	17.8~18.4	氢溴酸	1.49	47	8.6
磷酸	1.69	85	14.6	氨水	0.88~0.90	25~28	13.3~14.8
高氯酸	1.68	70~72	11.7~12.0				

附录二 实验室常用基准物质的干燥方法（干燥温度和干燥时间）

名称	分子式	干燥方法
无水碳酸钠	Na ₂ CO ₃	270~300℃灼烧 1h
硼砂	Na ₄ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	室温保存在装有氯化钠和蔗糖饱和溶液的干燥器内
草酸	H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O	室温下空气干燥
邻苯二甲酸氢钾	KHC ₈ H ₄ O ₄	110~120℃烘干至恒重
锌	Zn	室温下保存在干燥器中
氧化锌	ZnO	900~1000℃灼烧 1h
氯化钠	NaCl	400~450℃灼烧至无爆裂声
硝酸银	AgNO ₃	220~250℃灼烧 1h
碳酸钙	CaCO ₃	110℃烘至恒重
草酸钠	Na ₂ C ₂ O ₄	105~110℃烘至恒重
重铬酸钾	K ₂ Cr ₂ O ₇	140~150℃烘至恒重
溴酸钾	KBrO ₃	130℃烘至恒重
碘酸钾	KIO ₃	130℃烘至恒重
三氧化二砷	As ₂ O ₃	室温下空气干燥

附录三 常用化合物的相对分子质量（1985年）

化合物	M _r	化合物	M _r	化合物	M _r
Ag ₃ AsO ₄	462.53	AgSCN	165.96	Al ₂ (SO ₄) ₃	342.17
AgBr	187.77	AlCl ₃	133.33	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	666.46
AgCl	143.35	AlCl ₃ · 6H ₂ O	241.43	As ₂ O ₃	197.84
AgCN	133.91	Al(NO ₃) ₃	213.01	As ₂ O ₅	229.84
Ag ₂ CrO ₄	331.73	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	375.19	As ₂ O ₃	246.05
AgI	234.77	Al ₂ O ₃	101.96	BaCO ₃	197.31
AgNO ₃	169.88	Al(OH) ₃	78.00	BaC ₂ O ₄	225.32

续表

化合物	M_r	化合物	M_r	化合物	M_r
BaCl ₂	208.24	FeCl ₃ · 6H ₂ O	270.30	Hg(NO ₃) ₂	324.60
BaCl ₂ · 2H ₂ O	244.24	FeNH ₄ (SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	482.22	HgO	216.59
BaCrO ₄	253.32	Fe(NO ₃) ₃	241.86	HgS	232.65
BaO	153.33	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	404.01	HgSO ₄	296.67
Ba(OH) ₂	171.32	FeO	71.85	Hg ₂ SO ₄	497.27
BaSO ₄	233.37	Fe ₂ O ₃	159.69	KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	474.41
BiCl ₃	315.33	Fe ₃ O ₄	231.55	KBr	119.00
BiOCl	260.43	Fe(OH) ₃	106.87	KBrO ₃	167.00
CO ₂	44.01	FeS	87.92	KCl	74.55
CaO	56.08	Fe ₂ S ₃	207.91	KClO ₃	122.55
CaCO ₃	100.09	FeSO ₄	151.91	KClO ₄	138.55
CaC ₂ O ₄	128.10	FeSO ₄ · 7H ₂ O	278.03	KCN	65.12
CaCl ₂	110.99	FeSO ₄ · (NH ₄) ₂ SO ₄ · 6H ₂ O	392.17	KSCN	97.18
CaCl ₂ · 6H ₂ O	219.09	H ₃ AsO ₃	125.94	K ₂ CO ₃	138.21
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	236.16	H ₃ AsO ₄	141.94	K ₂ CrO ₄	194.19
Ca(OH) ₂	74.10	H ₃ BO ₃	61.83	K ₂ Cr ₂ O ₇	294.18
Ca ₃ (PO ₄) ₂	310.18	HBr	80.91	K ₃ Fe(CN) ₆	329.25
CaSO ₄	136.15	HCN	27.03	K ₂ Fe(CN) ₆	368.35
CdCO ₃	172.41	HCOOH	46.03	KFe(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	503.28
CdCl ₂	183.33	CH ₃ COOH	60.05	KHC ₂ O ₄ · H ₂ O	146.15
CdS	144.47	H ₂ CO ₃	62.03	KHC ₂ O ₄ · H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O	254.19
Ce(SO ₄) ₂	332.24	H ₂ C ₂ O ₄	90.04	KHC ₄ H ₄ O ₆	188.18
Ce(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	404.30	H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O	126.07	KHSO ₄	136.18
CoCl ₂	129.84	HCl	36.46	KI	166.00
CoCl ₂ · 6H ₂ O	237.93	HF	20.01	KHC ₈ H ₄ O ₄ (KHP)	204.22
Co(NO ₃) ₂	182.94	HI	127.91	KIO ₃	214.00
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	291.03	HIO ₃	175.91	KIO ₃ HIO ₃	389.91
CoS	90.99	HNO ₃	63.02	KMnO ₄	158.03
CoSO ₄	154.99	HNO ₂	47.02	KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	282.22
CoSO ₄ · 7H ₂ O	281.10	H ₂ O	18.015	KNO ₃	101.10
CO(NH ₂) ₂	60.06	2H ₂ O	36.03	KNO ₂	85.10
CrCl ₃	158.36	3H ₂ O	54.05	K ₂ O	94.20
CrCl ₃ · 6H ₂ O	266.45	4H ₂ O	72.06	KOH	56.11
Cr(NO ₃) ₃	238.01	5H ₂ O	90.08	K ₂ SO ₄	174.27
Cr ₂ O ₃	151.99	6H ₂ O	108.09	MgCO ₃	84.32
CuCl	99.00	7H ₂ O	126.11	MgCl ₂	95.22
CuCl ₂	134.45	8H ₂ O	144.13	MgCl ₂ · 6H ₂ O	203.31
CuCl ₂ · 2H ₂ O	170.48	9H ₂ O	162.14	MgC ₂ O ₄	112.33
CuSCN	121.62	12H ₂ O	216.19	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	256.43
CuI	190.45	H ₂ O ₂	34.02	MgNH ₄ PO ₄	137.32
Cu(NO ₃) ₂	187.56	H ₃ PO ₄	97.99	MgO	40.31
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	241.60	H ₂ S	34.08	Mg(OH) ₂	58.33
CuO	79.55	H ₂ SO ₃	82.09	Mg ₂ P ₂ O ₇	222.55
Cu ₂ O	143.09	H ₂ SO ₄	98.09	MgSO ₄ · 7H ₂ O	246.49
CuS	95.62	Hg(CN) ₂	252.63	MnCO ₃	114.95
CuSO ₄	159.62	HgCl ₂	271.50	MnCl ₂ · 4H ₂ O	197.91
CuSO ₄ · 5H ₂ O	249.68	Hg ₂ Cl ₂	472.09	Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	287.06
FeCl ₂	126.75	HgI ₂	454.40	MnO	70.94
FeCl ₂ · 4H ₂ O	198.81	Hg ₂ (NO ₃) ₂	525.19	MnO ₂	86.94
FeCl ₃	162.21	Hg ₂ (NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	561.22	MnS	87.01

续表

化合物	M_r	化合物	M_r	化合物	M_r
MnSO ₄	151.01	Na ₂ H ₂ Y · 2H ₂ O	372.24	PbS	239.27
MnSO ₄ · 4H ₂ O	223.06	NaNO ₂	69.00	PbSO ₄	303.27
NO	30.01	NaNO ₃	85.00	SO ₂	64.07
NO ₂	46.01	Na ₂ O	61.98	SO ₃	80.07
NH ₃	17.03	Na ₂ O ₂	77.98	SbCl ₃	228.15
CH ₃ COONH ₄	77.08	NaOH	40.00	SbCl ₅	299.05
NH ₄ Cl	53.49	Na ₃ PO ₄	163.94	Sb ₂ O ₃	291.60
(NH ₄) ₂ CO ₃	96.09	Na ₂ S	78.05	Sb ₂ S ₃	339.81
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	124.10	Na ₂ S · 9H ₂ O	240.19	SiF ₄	104.08
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	142.12	Na ₂ SO ₃	126.05	SiO ₂	60.08
NH ₄ SCN	76.13	Na ₂ SO ₄	142.05	SnCl ₂	189.60
NH ₄ HCO ₃	79.06	Na ₂ S ₂ O ₃	158.12	SnCl ₂ · 2H ₂ O	225.63
(NH ₄) ₂ MoO ₄	196.01	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	248.17	SnCl ₄	260.50
NH ₄ NO ₃	80.04	NiCl ₂ · 6H ₂ O	237.69	SnCl ₄ · 5H ₂ O	350.58
(NH ₄) ₂ HPO ₄	132.06	NiO	74.69	SnO ₂	150.69
(NH ₄) ₂ S	68.15	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	290.79	SnS	150.75
(NH ₄) ₂ SO ₄	132.15	NiS	90.76	SrCrO ₄	203.62
NH ₄ VO ₃	116.98	NiSO ₄ · 7H ₂ O	280.87	SrCO ₃	147.63
Na ₃ AsO ₃	191.89	OH ⁻	17.01	SrC ₂ O ₄	175.64
NaB ₄ O ₇	201.22	2OH ⁻	34.02	Sr(NO ₃) ₂	211.64
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	381.42	3OH ⁻	51.02	Sr(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	283.69
NaBiO ₃	279.97	4OH ⁻	68.03	SrSO ₄	183.68
NaCN	49.01	P ₂ O ₅	141.94	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O	424.15
NaSCN	81.08	PbCO ₃	267.21	ZnCO ₃	125.39
Na ₂ CO ₃	105.99	PbC ₂ O ₄	295.22	ZnC ₂ O ₄	153.40
NaCO ₃ · 10H ₂ O	286.19	PbCl ₂	278.11	ZnCl ₂	136.29
Na ₂ C ₂ O ₄	134.00	PbCrO ₄	323.19	Zn(CH ₃ COO) ₂	183.43
CH ₃ COONa	82.03	Pb(CH ₃ COO) ₂	325.29	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O	219.50
CH ₃ COONa ₃ · H ₂ O	136.08	Pb(CH ₃ COO) ₂ · 3H ₂ O	379.34	Zn(NO ₃) ₂	189.39
NaCl	58.44	PbI ₂	461.01	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	297.51
NaClO	74.44	Pb(NO ₃) ₂	331.21	ZnO	81.38
NaHCO ₃	84.01	PbO	223.20	ZnS	97.46
Na ₂ HPO ₄	141.96	PbO ₂	239.20	ZnSO ₄	161.46
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	358.14	Pb ₃ O ₄	685.6	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	287.57
NaHSO ₄	120.07	Pb ₃ (PO ₄) ₂	811.54		

高清PDF网站

www.gqpdf.com

原创

参 考 文 献

- [1] 张燮主编. 工业分析化学. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 张小康, 张正兢主编. 工业分析. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 张锦柱主编. 工业分析. 重庆: 重庆大学出版社, 1997.
- [4] 魏琴, 曹伟等主编. 工业分析. 北京: 中国科学技术出版社, 2002.
- [5] 陆为林编著. 实用工业分析. 南京: 东南大学出版社, 1995.
- [6] 刘书钗主编. 制浆造纸分析与检测. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [7] 化工产品采样通则. GB/T 6678—2003.
- [8] 固体化工产品采样通则. GB/T 6679—2003.
- [9] 液体化工产品采样通则. GB/T 6680—2003.
- [10] 气体化工产品采样通则. GB/T 6681—2003.
- [11] 天然气的组成分析(气相色谱法). GB/T 13610—2003.
- [12] 工业硫酸. GB/T 534—2002.
- [13] 工业碳酸钠及其试验方法. GB 210.1—2004, GB 201.2—2004.
- [14] 锅炉用水和冷却水分析方法(浊度的测定). GB/T 12151—2005.
- [15] 尿素测定方法(总氮含量的测定). GB/T 2441.1—2001.
- [16] 尿素测定方法(水分的测定). GB/T 2441.3—2001.
- [17] 有机-无机复混肥料中总钾含量的测定. GB/T 17767.3—1999.
- [18] 氧乐果含量分析方法. GB 6696—86.
- [19] 多菌灵原药含量分析方法. GB 6697—86.
- [20] 氰戊菊酯原药. GB 6694—1998.
- [21] 化妆品卫生标准. GB 7916—87.