

理化检验技术人员培训专题讲座

化学分析概要

鄢国强
上海材料研究所

基本概念

- 分析化学（**analytical chemistry**）：是发展和应用各种理论、方法、仪器和策略以获取有关物资在相对时空内的组成和性质的信息的一门科学，又被称为分析科学。

徐寿先生(1818-1884)：考质求数之学，乃格物之大端，而为化学之极致也。

- 分析化学在经济、科技、国防等方面举足轻重：从工业原料的选择、工艺流程条件的控制、成品的质量检测；资源勘探、环境监测、海洋调查、武器和新材料研制；医药、食品的质量分析和突发公共卫生事件的处理等。

吴继祖先生(1926-1999)：分析工作既要起到对工业生产全过程中的原材料、产品质量进行监控的“把关”作用，又要起到对新材料、新工艺的应用提供信息、促进产品的更新换代、提高质量的“闯关”作用。“闯关”应该是引进、消化、吸收、提高工作的重要环节，而且也是企业的一项长期战略任务。

方法的分类

- 定性分析、定量分析和结构分析
- 化学分析和仪器分析
- 无机分析和有机分析
- 常量分析 ($>100\text{mg}$ 或 $>10\text{mL}$)、半微量分析 ($10-100\text{mg}$ 或 $1-10\text{mL}$)、微量分析 ($0.1-10\text{mg}$ 或 $0.01-1\text{mL}$) 和超微量分析 ($<0.1\text{mg}$ 或 $<0.01\text{mL}$)
- 常量组分分析 ($>1\%$)、微量组分分析 ($0.01\%-1\%$)、痕量组分分析 ($<0.01\%$) 和超痕量组分分析 (约 0.0001%)
- 例行分析和仲裁分析

基础知识

- 试样采取、制备与分解
- 分析天平
- 酸度计
- 器皿的使用
- 试剂
- 分析用水
- 溶液浓度
- 实验室安全知识和废水处理

化学分析基本方法

- 重量分析法

- 滴定分析法

酸碱滴定法
氧化还原滴定法
络合滴定法
沉淀滴定法

直接滴定法
返滴定法
置换滴定法
间接滴定法

指示剂
光度计
电位计

- 吸光光度法

原子光谱分析方法

- 原子吸收光谱分析法
- 电感耦合等离子体原子发射光谱分析法
- 光电直读光谱法

GB/T 14203-1993 钢铁及合金光电发射光谱分析法通则

GB/T 4336-2002 碳钢及中低合金钢光电发射光谱分析

GB/T 11170-1989 不锈钢光电发射光谱分析

GB/T 7999-2007 铝及铝合金光电发射光谱分析

材料分析

- 钢铁及合金，C、Mn、Si、P、S、Cr、Ni、Mo、Cu、Ti、V、W、RE
- 铜及铜合金
- 铝及铝合金
- 锌及锌合金
- 镁及镁合金
- 镍及镍合金
- 钛及钛合金

化学分析标准方法

- GB/T 222-2006钢的成品化学成分允许偏差
- GB/T 223钢铁及合金
- GB/T 5121铜及铜合金
- GB/T 6987铝及铝合金
- GB/T 12689锌及锌合金
- GB/T 13748镁及镁合金
- GB/T 4698钛及钛合金

方法的选择

- 测定的具体要求，待测组分及其含量范围，欲测组分的性质；
- 共存组分的信息及其干扰影响，拟定分离富集方法，以提高方法的选择性；
- 测定正确度、灵敏度的要求与对策；
- 现有条件、测定成本及完成测定的时间要求。

分析结果差错来源分析

取样造成的差错

- 测定球墨铸铁中碳，不能采用钻、刨样屑，否则由于取样时球状石墨从基体中脱落、飞散，导致碳的结果严重偏低（约0.6%）；共晶铸铁（ $C > 4.3\%$ ）及重型铸件测定碳的炉前分析，均应速冷，取白口铸铁，以求碳的真值。
- 铁合金试样必须反复研磨，全部过筛。
- 在分析松香焊剂芯焊料时，应用甘油或乙醇-苯（10+1）洗出松香，否则结果偏低。

分解试样过程中造成的差错

● 容易水解、聚合的组分

1. 硅：光度法时， H_4SiO_4 或 H_2SiF_6 。 H_4SiO_4 在酸性溶液允许存在的最高限量与酸的种类、酸的浓度、加热时间等有关。在稀硫酸中允许存的量最高，依次为盐酸、硝酸及高氯酸。在稀硝酸中 $>0.4mgSiO_2 \cdot 100ml^{-1}$ 就有可能发生聚合。这就是为什么铸铁、硅钢等高硅的试样需用稀硫酸（5+95）溶解，而稀硝酸（1+3）只能作为含硅较低的碳钢溶解酸的原因。

有些高硅试样，如铁合金、铜合金、矿石、炉渣是采用硝酸、氢氟酸溶解试样，以保证全部硅成 H_2SiF_6 形态存在。但应控制温度不超过 $80^\circ C$ ，否则结果有偏低的倾向。

2. 锆：很容易聚合的离子，在 $0.75mol \cdot ml^{-1}$ 硝酸或盐酸中煮沸5min以上，锆就聚合。在 $\geq 1mol \cdot ml^{-1}$ 硝酸或盐酸中即使煮沸20min也未发现有聚合。已聚合的锆离子，在 $3mol \cdot ml^{-1}$ 的硝酸中煮沸5min就可以完全解聚。
3. 钛：变色酸光度法，用氨水调节酸度（溴酚蓝指示剂），虽然有抗坏血酸的络合保护，钛、铁离子不水解，但当铬（III）离子存在时，仍能导致钛离子的水解，使结果偏低，偏低幅度随着铬（III）的增加而增大。如果没有抗坏血酸的络合保护，钛离子将全部水解而不显色。
4. 铝、铁：和钛一样，不宜在没有络合保护剂存在下调节测定铝、铁的试液至近中性。
5. 钨：在微酸性溶液中容易聚合，必须在有草酸存在下调节中性或碱性被测溶液至微酸性。

分解试样过程中造成的差错

● 存在酸不溶组份

1. 硼：钢中硼以固溶体、氮化物、氧化物、碳化物的形态存在。固溶硼是能提高钢淬透性的有效硼，其他为无效硼。关于钢中硼的形态，至今尚无统一的划分。金属学上分为有效硼、无效硼；金相学上分为固溶硼和硼化物；化学分析中分为酸溶硼和酸不溶硼。三者之间有些联系，又不尽相同。1971年鞍钢标准会议建议统一规定以 $c(1/2H_2SO_4)5mol/L$ 硫酸〔不加任何氧化剂〕溶解试样，测得之硼为酸溶性硼。酸溶硼主要为固溶硼、硼氧化物、铁碳硼化合物，而酸不溶硼则主要是氮化硼。由于氮化硼有高度的稳定性，酸不溶硼的分解一般采用碳酸钠熔融的方法。一般高合金钢、镍基高温合金中含铌、钽、钛、铝等元素，对氮的亲合力远大于硼，因此很少形成氮化硼，经硫磷酸冒烟后可得全硼量。而对碳素钢、中低合金钢有时可得全硼量，有时介于酸溶硼和全硼之间。
2. 铝：钢中铝存在酸溶铝（固溶铝和氮化铝）及酸不溶铝（氧化铝和硅酸铝）两种形态。用高氯酸冒烟溶样处理后得到的残余不溶铝作为酸不溶铝是比较恰当的。1971年以后的ASTM及1981年后的JIS改为只测总铝。
3. 碳化物：分析钢铁中Cr、V、Mo、W时，有时必须在硫磷酸或高氯酸冒烟的温度条件下滴加硝酸使黑色碳化物分解，否则结果偏低。

分解试样过程中造成的差错

● 污染造成的差错

1. 玻璃器皿：稀酸分解试样或高氯酸冒烟，玻璃中会溶出微量的铝和硅，如用50ml H_2SO_4 (5+95) 在烧杯中煮沸10min，溶出硅10 μg ；30min，溶出硅30 μg 。测定微量铝和硅时应分别选用石英及塑料器皿。
2. 滤纸：Whatman No.40 7cm每张含Ti0.26 μg ；杭州产11cm红带滤纸每张含Ti1.3 μg ，Al4.4 μg 。在测定这些元素的痕量酸不溶物时要注意扣除试剂包括滤纸中的空白。
3. 冒烟操作：磷酸于高温能侵蚀玻璃，形成 $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ ；Sn离子容易附着于玻璃器壁。这些附着的离子用水是洗不净的，所以分析P和Sn的器皿最好专用，或者用HCl (1+1) 加数滴HF清洗器皿。
4. 试剂：在测定有色金属中磷的方法中采用 H_2O_2 作为亚磷酸的氧化剂，但是要注意 H_2O_2 中加有微量磷酸盐作稳定剂的。实际上测定有色金属中磷时，在 HNO_3 或 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 溶液中煮沸数分钟，P和As均能氧化到高价，而无需借助 H_2O_2 或次溴酸钠的辅助氧化。
5. 瓷舟：用燃烧法测定痕量碳时，所用瓷舟应在通氧气氛中高温处理冷却后立即使用，在空气放置太长时间，瓷舟会吸附 CO_2 而使空白偏高且不恒定。

分解试样过程中造成的差错

● 能挥发的组份

1. 氟化砷：由于氟化砷易挥发，用HF分解铁合金、矿石试样测定砷时，将得到偏低40%的结果。
2. 氯化铬酰：用HClO₄冒烟使铬氧化到高价进行铬的测定时，应注意不能强烈加热， $\text{HClO}_4 = \text{H}^+ + \text{Cl}^- + 2\text{O}_2$ ，这将导致Cr成CrO₂Cl₂挥发损失。冒烟应控制在2/3处回流，不要全部出瓶口。
3. 氯化钒酰：高铬钢中测定钒，用HClO₄冒烟使铬成CrO₂Cl₂挥发分离时，如果V > 0.5%，V也少量成VOCl₃挥发损失，特别是用盐酸比用氯化钠损失多，含V 1.1%的试样经去铬处理，前者偏低0.03-0.04%，后者偏低0.01-0.02%。
4. 磷化氢：用还原性酸溶解钢铁试样测定磷时，部分磷成磷化氢形式挥发损失，但当试样中含铬（大于磷的7倍）、钼、钒时，磷基本不会挥发损失。

试样的取量

- 为使分析结果能达到所要求的分析正确度，常量分析中试样的取量应达到一定的量，使测试数值（重量、滴定溶液的体积在**20-50ml**和吸光度值在**0.2-0.8**）能反映较好的准确度与精密度。
- 采用电解重量法测定纯铜中铜时，应称取**5g**试样。

工作曲线（检量线）

- 朗伯-比尔定律得先决条件是单色光，分光谱带越窄，符合比尔定律的浓度范围越宽，测得的摩尔吸光系数也会相对大些。
- 显色溶液本身会因离解、缔合、形成新化合物等因素导致有色溶液对光的吸收偏离比尔定律。
- 不能把不符合直线线形（即不符合比尔定律）部分的检量线勉强绘制成直线。这时测试的标准点应布得多一些，特别是弯曲部分，否则会发生差错。
- 采用直接换算法的前提条件是：检量线从原点开始；检量线是直线。

标准物质（标准样品）

- 标准物质标准值的准确性应该是保证的，但由于某些认识不到的因素，也会出现一些差错。如钢中酸溶硼早年的结果往往偏高；英国**BCS149**中硅**0.003%**，但实际仅为**0.0012%**，玻璃器皿中有部分被溶蚀所致。
- 标准物质的某些组份（如**C、S、P**）会由于长期贮存而发生变化，如材字**224**，硫标准值**1974**年为**0.050%**，**1984**年变为**0.0465%**；**NBS361**硫标准值**1979**年**0.017%**，**1981**年变为**0.0143 ± 0.0003 %**。

分析方法的问题

● 某些标准方法存在一些不足甚至是错误：

1. 重铬酸钾测定铁忽视指示剂校正就会使按理论值计算产生差错，由于重铬酸钾氧化指示剂，所以应该考虑指示剂的校正值，用铬（VI）滴定铁（II）时校正值小，用铁（II）滴定铬（VI）时校正值大。在无铁或含微量铁的酸性溶液中， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化指示剂显色，但可被 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 Fe^{2+} 间的反应所诱导氧化，所以测定空白时得不到明确的终点，扣除空白反而容易造成差错。由于滴定法测定的铁含量较高，一般可以忽略试剂空白的校正，如果要进行校正，需在空白溶液中补加亚铁溶液，以促使指示剂的响应。
2. 工业纯硅中硅的测定，应采用硅酸脱水沉淀分离，高温灼烧重量法。而不宜采用加氢氟酸使硅挥发后称量残留组份的重量法测定，因为工业纯硅含有0.4-2%的氧，直接挥发法将造成结果偏高的差错。
3. 硅钼蓝光度法测定硅，当溶液中含有氧化氮时，显色溶液带有黄色。如果试样用硝酸或含硝酸的混合酸溶解，常因煮沸时间的不同，氧化氮或多或少的残留，这样就导致显色溶液的吸光度有0.01-0.02的偏差。这对于高要求来说也是一个缺陷，在溶液中加入尿素分解氧化氮后显色是可取的。

试剂的问题

- 光谱纯试剂不等于化学纯度高，也不意味着含量 $>99.99\%$ 。如某些元素 **C**、**H**、**O**、**N**、**S** 在摄谱方法检测中是反映不出来的，因此有些金属或氧化物由于表面氧化或含有氢氧化物、 CO_3^{2-} 、吸收水分而不能达到化学纯度的要求。
- 一些有机显色剂，如铬天青 **S**、邻苯二酚紫、二甲酚橙、偶氮胂 **III** 等，质量必须优良，纯度高，否则显色灵敏度低。
- 试验用的试剂并不都要求高质量，如光度法测定硅就可用工业草酸；**HPTA** 光度法测定硼只能用工业电池用硫酸，比纯硫酸硼空白低。

共存离子的干扰

- 用邻菲罗啉光度法测定黄铜中铁时，一般从电解铜后的溶液中分取一部分试液进行显色，如果不增加邻菲罗啉的用量或用**EDTA**作掩蔽剂，往往得到偏低的结果，这是因为大量锌离子的存在，锌与邻菲罗啉不显色，却与邻菲罗啉形成更稳定的络合物而消耗邻菲罗啉。
- 用二安替比林甲烷光度法测定蒙乃尔中钛时，试样用王水溶解经硫酸冒烟，由于磷酸对钛有络合作用，使钛（IV）与二安替比林甲烷的反应进行缓慢，至少要放置**45min**才能显色完全。

实验室质量控制

- 定期使用有证标准物质；
- 参加实验室间的比对或能力验证计划；
- 利用相同或不同方法进行重复检测；
- 对存留物品进行再检测；
- 分析一个物品不同特性结果的相关性；
- 采用统计技术对结果进行审查；
- 绘制质量控制管理图。

分析结果报告

- 有效数字

不许连续修约

- 在重复性条件下所得测试结果可接受性的检查方法

如果两个测试结果之差的绝对值不大于 r 值，这两个结果可以接受。

- 测量结果不确定度报告有以下两种形式：

① $m_s=100.021\ 47\text{g}$, $U=0.70\text{mg}$; $k=2$ 。

② $m_s=(100.021\ 47\pm 0.000\ 70)\text{g}$; $k=2$ 。

重视仪器研制

“工欲善其事,必先利其器。”

“人惟求旧,器惟求新。”

珍惜老朋友

仪器新的好

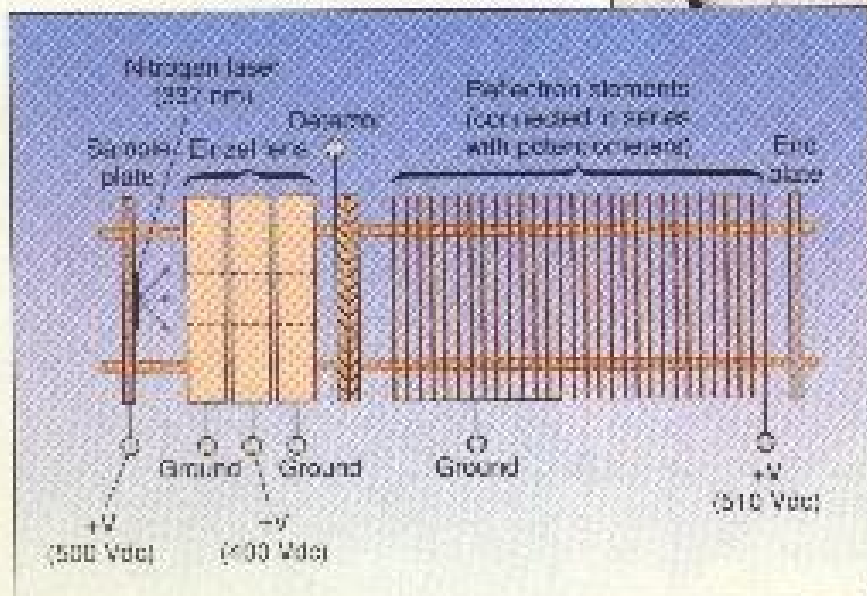
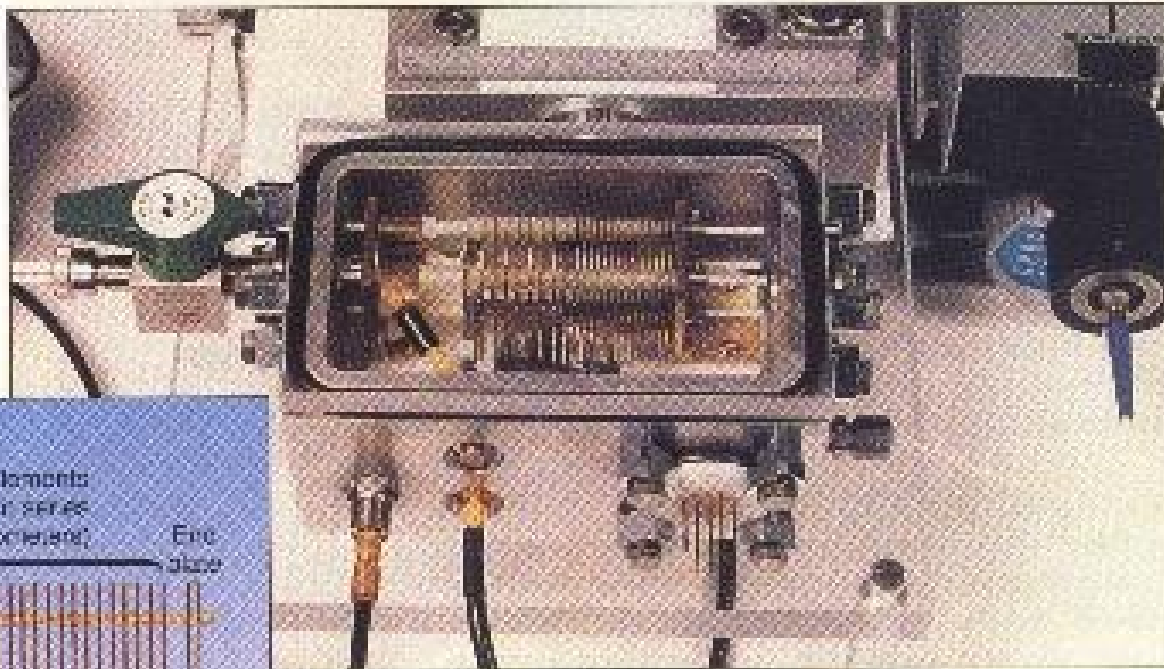
科技发展不断提出新的分析任务,
要求不断研发新的分析仪器。

Tiny MALDI TOF MS

战场上使用微型质谱仪

伊拉克核查人员的装备：
1991大卡车
2003密码箱

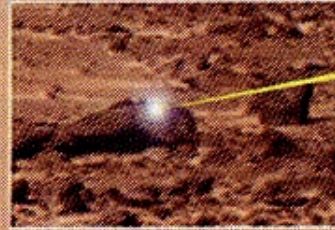
Matrix Assisted Laser
Desorption/ Ionization
Folded- path TOF



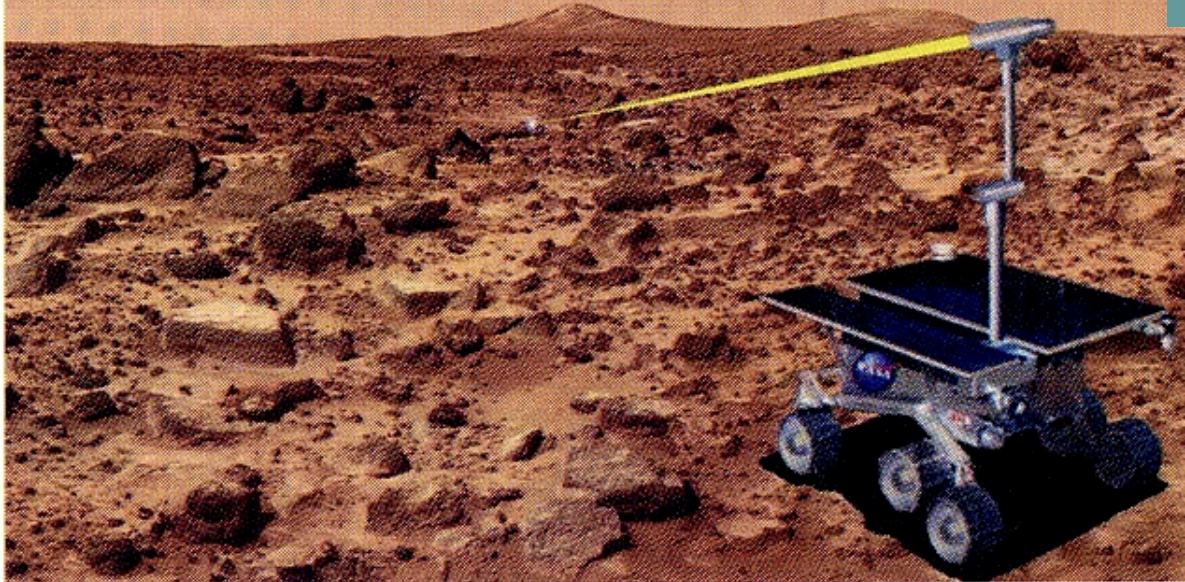
N₂ laser including battery:
3 X 10 X 15 cm

TOF: 6 X 6 x 8 cm

The whole instrument plus a laptop
can be put into a briefcase..

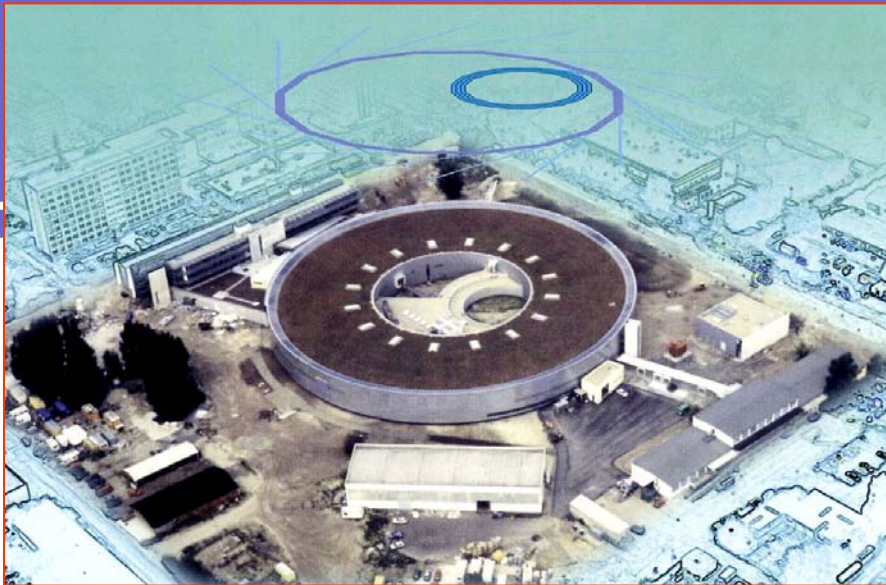


Mars Rover-
mounted *Laser
Induced
Breakdown
Spectrometer*
for rock and soil
analysis

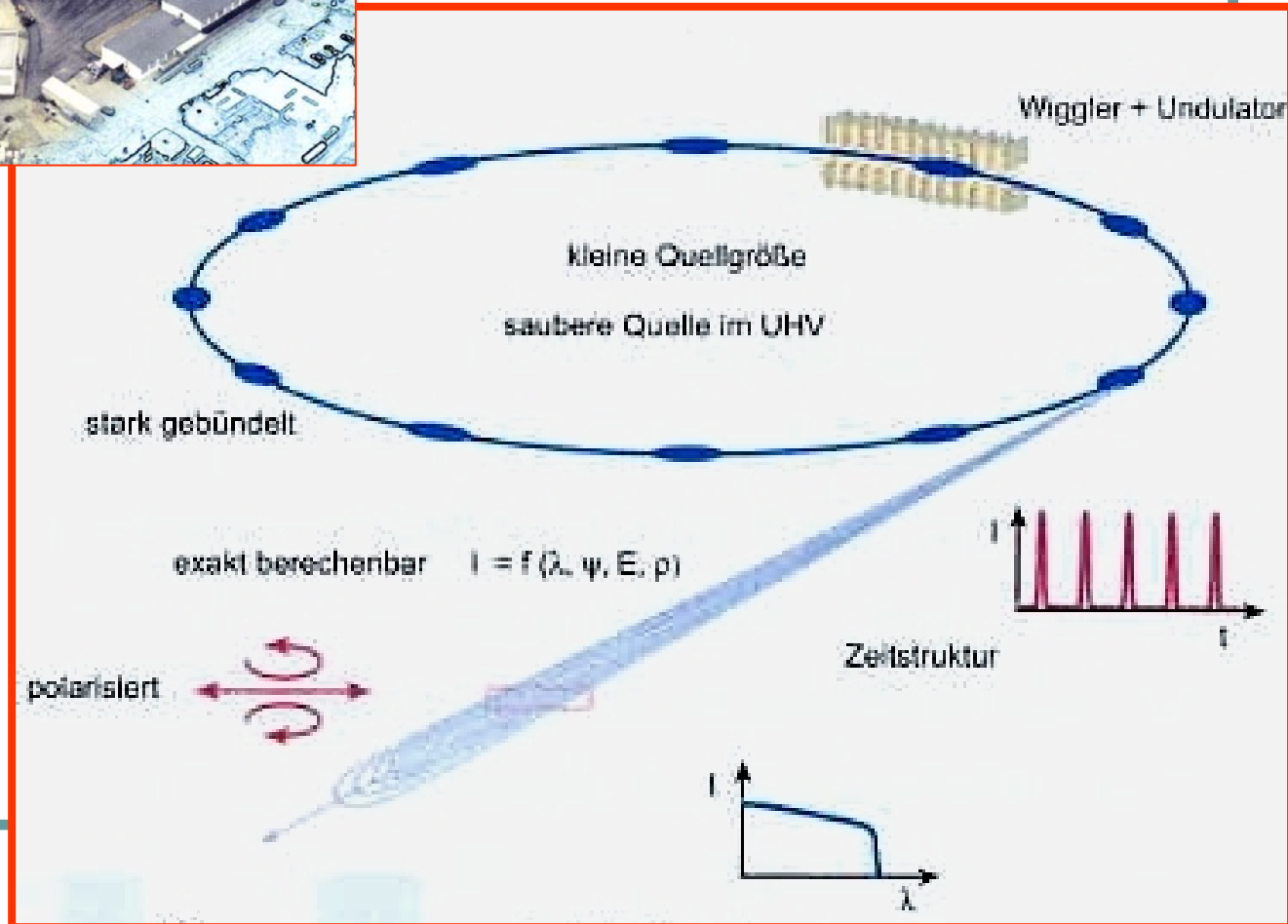


NASA/JET PROPULSION LAB.

Synchrotron— Most intense source



中国将有三座，
分析方面只报道过一点XRF
方面的工作。
应加强在分析
光谱学上的应用研究。



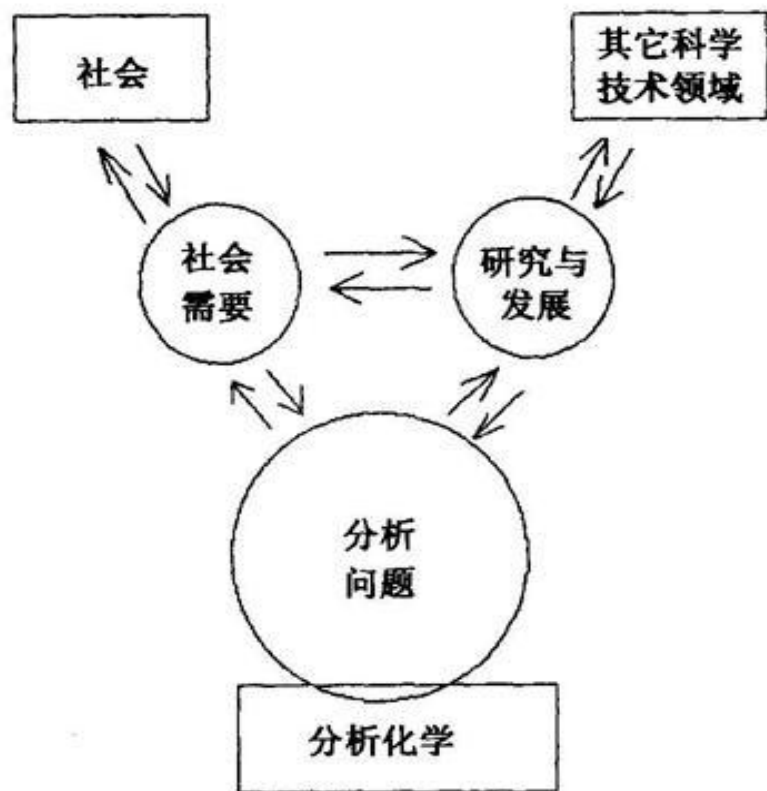
分析化学的发展

● 分析化学的三次变革

- 1、20世纪初，物理化学溶液理论的发展，建立了溶液中四大平衡的理论，为分析化学提供了理论基础，使分析化学由一种技术发展为一门学科；
- 2、20世纪中叶，由于物理学和电子学的发展，分析化学突破了以经典化学分析为主的局面，开创了仪器分析的新时代；
- 3、20世纪70年代以来，要求分析化学不仅能确定分析对象中的元素、基团和含量，而且能回答原子的价态、分子的结构和聚集态、固体的结晶形态、短寿命反应中间产物的状态和生命化学物理过程中的激发态。不但能提供空间分析的数据，而且可作表面、内层和微区分析，甚至三维空间的扫描分析和时间分辨数据。尽可能快速、全面和准确地提供丰富的信息和有用的数据。显然，这是近代物理学、化学、生命科学、环境科学、能源科学、材料科学、医药卫生和工业技术中面临而必须解决的问题。

分析化学的发展

● 现代分析化学与社会和其它科学技术的关系



美国每年用于产品质量控制分析的费用超过500亿美元，每天要进行2.5亿次以上的分析测试，影响着美国全国2/3产品的质量。由美国科学院组成的以Pimentel教授为首的350位专家调查，经综合分析出版的“化学中的机会”(Opportunities in Chemistry)一书中把分析化学列为美国化学七个优先发展的领域之一，并指出分析化学在推动我们弄清环境和生命中的化学问题起着关键作用。

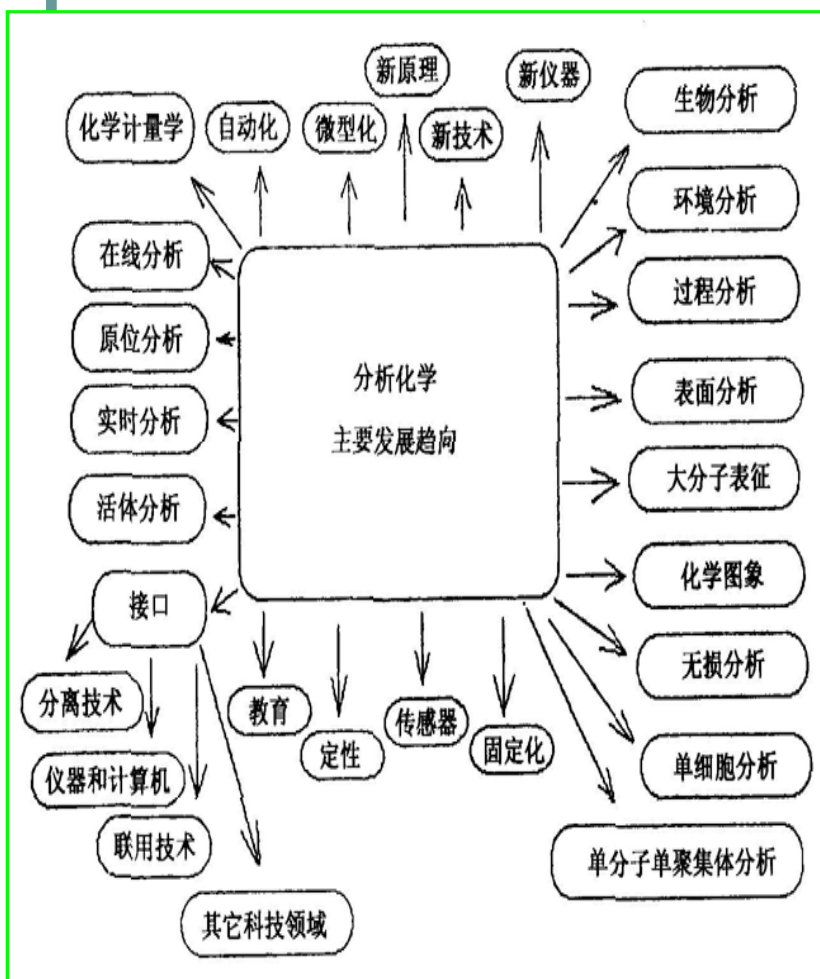
分析化学的发展

- **21世纪社会和科技发展都需要分析化学**

当今全球竞争已从政治转向经济，实际上就是科技竞争。整个社会要长期发展必须考虑人类社会的五大危机：资源、能源、人口、粮食和环境，以及四大理论：天体、地球、生命、人类的起源和演化问题的解决，这些都与分析科学密切相关。21世纪科技热点包括可控热核反应，信息高速公路、生命科学方面的人类基因，生物技术征服癌症、心脑血管疾病和艾滋病等，纳米材料与技术，智能材料以及环境问题等都对分析科学有所要求。

21世纪分析化学展望

● 分析化学主要趋向



1、现代分析化学的目标就是要求消耗少量材料，缩短分析测试时间，减小风险，少支经费而获得更多更有效的化学信息。2、分析化学发展方向是高灵敏度（达原子级、分子级水平），高选择性（复杂体系）、快速、自动、简便、经济、分析仪器自动化、数字化和计算机化并向智能化、信息化纵深发展。3、生物和环境分析是现代分析化学发展的前沿领域，它们将推动现代分析化学的发展。4、各类分析方法的联用是分析化学发展的另一热点，特别是分离与检测方法的联用。5、建立有效而实用的原位（in situ）、在体（in vivo）、实时（really time）、在线（on line）和高灵敏度、高选择性的新型动态分析检测和无损探测方法及多元多参数的检测监视方法，从而研制出相应的新型分析仪器也将是21世纪分析化学发展的主流。

谢谢!

鄢国强

上海材料研究所

TEL: +862165557357

E-MAIL: gqyan@ptcai.org