

影响化学分析测试数据可靠性之我见

鄢国强 *

崔可恺

(上海材料研究所, 上海, 200437) (上海科华工程成套有限公司, 200070)

在冶金、机械、电子、化工等工业部门, 化学分析在产品质量形成过程中具有十分重要的作用, 如对原材料进行检验, 监督产品质量, 推动产品的升级换代等等。为了做好这些工作, 首先要求强调化学分析本身的质量, 也就是说要保证化学分析测试数据的可靠性。吴继祖先生就金属及无机分析方面可能产生分析数据差错的诸因素作了详细论述^①。本文就非铁金属及合金的日常分析工作实践, 谈些粗浅的体会。

1 取样

制取有代表性的试样, 是保证化学分析测试数据可靠性的第一关。大多数非铁金属表面易形成一层氧化物, 取样前应用物理或化学方法予以去除。钻样时, 用力要适度, 钻速快, 有些试样易被氧化, 致使结果偏低。已被氧化的试样要经化学处理, 例如分析纯铜, 可用混合酸(500ml 浓磷酸, 220ml 浓硝酸, 280ml 冰乙酸混匀)酸洗去除表面氧化物。

铅锡合金或焊料在熔炼过程中易产生偏析现象, 取样时更应注意反映其代表性。如确有偏析现象, 不应将测得结果简单地平均处理, 而是将测得的每一个数据都报出。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(一般焊剂与焊料之比为1.7%~2.5%), 否则结果偏低。

在取样过程中, 常常混杂些铁屑, 称样前应用强磁铁仔细除去。纯铝及铝合金中, 铁是有害杂质, 只要混有少许铁屑, 就有可能降低产品的等级。值得注意的是有些含铁试样本身有磁性, 例如铜无磁性, 但含有大于

0.03% 铁的某些铜合金会有磁性。有些机械零部件经过了特殊工艺处理, 取样时更应引起注意, 对于复合金属, 取样时要注意避免不同基体相互混入, 有的复合金属有数层(如轴瓦), 还需借助金相分析, 酸蚀方法等予以判断。

2 溶样

铝合金: 溶解高硅铸造铝合金时, 加入氢氟酸钠溶液后, 一定要加热至浆状; 否则硅含量结果偏低(0.1%~0.5%), 这是由于合金中硅部分以单体硅形态存在, 必须在热的浓氢氧化钠溶液中才会溶解转化成正硅酸(H_2SiO_4)。

纯铜: 电解法测定纯铜, 溶解试样是关键的一步, 原则上应将称好的试样置于特制的电解杯中, 于低温(80℃左右)仔细溶解, 以防止由于气体产生使微量铜液溅失。

铜合金: 分光光度法测定铜合金中锰时, 若铜合金含有硅, 溶解时要滴加氢氟酸, 否则锰含量偏低。可能是由于合金中部分锰以硅化物形态存在, 硫硝酸混合酸不能完全使其分解, 这时有少量黑色粉末存在于溶液中, 必须借助于氢氟酸助溶。碘滴定法测定铜合金中锡时, 宜用盐酸(1+1)或(1+2)溶样, 而不能用浓盐酸, 否则锡会挥发损失。

耐热镍基合金、高碳耐热镍基合金: 用王水不能完全分解其中的碳化铬、碳化铜、碳化钨等碳化物, 必须借助硫磷酸冒烟的温度条件下, 滴加硝酸使黑色碳化物溶解, 否则结果严重偏低。有这样的实例, 碳 2.49%, 硅 1.46%, 铬 28.45%, 钨 14.99%, 铁 6.15%, 由

于操作不当,得到的结果仅为铬 28.04%,钨 11.74%。

银合金:溶解纯银及银合金要避免引入氯离子等。

3 分析操作

1) 方法选择:非铁金属及合金种类较多,目前只有纯铜可用恒电流电解重量法确定其纯度,其它测纯金属要采用测定杂质元素含量差减法间接确定基体的纯度。因此,针对不同的基体选择不同的方法进行测定,如分析纯铝,试样可采用光度法测定硅、铁、铜含量。

值得注意的是文献中推荐的分析方法,甚至是标准分析方法,由于存在某些不足甚至是一些错误,而影响分析结果的准确性。例如金属及合金中的稀土元素测定,通常采用偶氮胂Ⅲ光度法。某文献所拟定的分离及掩蔽方法备受推崇,并一直沿用至今。在用铜试剂分离其共存元素时,滤液中的残余锆、钛量与试样中的锆、钛含量及铜试剂分离时的酸度有关。然而锆、钛的存在严重干扰稀土的偶氮胂Ⅲ光度法测定,仅分别允许 $5\mu\text{g}$ 及 $18\mu\text{g}$ 以下。文献中介绍用磷酸二氢铵可掩蔽至少 $50\mu\text{g}$ 的残余锆,用乳酸可掩蔽 $300\mu\text{g}$ 以下的残余钛。深入研究后发现用磷酸二氢盐掩蔽锆的同时,由于锆的存在,该掩蔽剂对稀土(分别试验了镧、铈、钕、钇及混合稀土)有协同掩蔽作用,乳酸对钛的掩蔽作用甚微,只能掩蔽 $30\mu\text{g}$ 的残余钛^[2]。事实上,用磷酸二氢铵、乳酸掩蔽偶氮胂Ⅲ光度法测定含锆、钛试样(尤其是含锆试样),其结果比用氟化物分离法测得的结果低。

2) 取样量:试样的称量和试液分取量应根据所采用的方法和待测元素的大致含量来确定。如采用电解重量法测定纯铜中铜含量,应称取 5g 试样。测定高含量组分时,应使滴定体积控制在 20 ~ 50ml 或吸光度值在 0.2 ~ 0.8 之间。同样在处理结果的有效数字

时也应视测定的表观值来考虑。

3) 器皿沾污:有时两次平行分析的结果偏差很小,但却不一定可靠,其原因是较多的,然而玻璃器皿的沾污引起结果的偏差就更大,尤其是微量分析,在分析前应仔细清洗器皿,如测定铁之前应用盐酸清洗器皿。做某一元素时尽量避免使用盛过这元素作为基体试液的器皿,如分析微量铅时,不要使用前面装过铅锡合金试液的容量瓶。

4) 水解效应:一些高价金属离子如铝、铁、钛、锆等在近中性甚至微酸性就水解生成絮状沉淀。在测定这些元素时要注意其水解效应。例如用变色酸分光光度法测定铝合金中微量钛时,采用稀氨水调节酸度(溴酚蓝作指示剂),虽然抗坏血酸可络合保护钛,但是由于大量基体铝的水解,若操作不当(正确的操作为加入抗坏血酸后,溴酚蓝作指示剂,用氨水(1+1)调至溶液恰显蓝色,随即用盐酸(1+1)调至溶液恰呈黄色并过量 1 滴,加入 3ml 冰乙酸(此时溶液 pH2.5),2ml 变色酸溶液(3%))常常得到偏低的结果。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。

分光光度法测定铁时,不能在无络合剂存在下,用稀氨水调节试液至近中性,否则结果严重偏低。

5) 试剂问题:某些分析试剂,杂质含量超出允许值,如分析纯氢氧化钠中,铁含量较高,不引起注意也将影响结果的可靠性,尤其是微量分析,试剂空白试验非常重要。

在一些分析方法中,应用光谱纯试剂绘制工作曲线。对于这一点应引起足够的重视,因为光谱纯不等于化学纯,也不意味着光谱纯试剂的含量大于 99.99%。有些元素,例如碳、氢、氧、氮、硫等在通常的光谱分析中检验不出来,因此有些金属形成氧化物由于表面吸附二氧化碳、水份等而不能达到化学纯的标准。这类光谱纯试剂若不加选择的按化学计量应用,必将影响分析结果的准确

性。

此外,一些有机显色剂,如偶氮胂Ⅲ,铬天青S、邻苯二酚紫、二甲酚橙等,由于不同批号,纯度不一致。用这些显色剂光度法测定金属离子时,要注意到由于纯度不同,显色灵敏度相差甚多,例如用偶氮胂Ⅲ光度法测定铝合金中稀土时,用较好的试剂显色 $10\mu\text{g}$ 稀土吸光度值为0.267,而差的试剂却只有0.093。因此,用这类显色剂光度法测定时每次都要进行工作曲线校正。

6) 酸度:某些分析方法,在整个操作过程中不再另外进行酸度调节,因而溶解试样所用的酸以及整个操作过程必须严格按方法规定进行,以免影响酸度而导致测定失败。例如钒钼黄光度法测定黄铜中磷时,溶解过程中要在低温处加热,以防温度过高使酸蒸发过多而影响酸度($0.2 \sim 1.6\text{mol/L}$)而导致结果偏高(试样含硅时,酸度不宜低于 0.5mol/L)。邻苯二酚紫-CTMAB光度法测定纯铜、纯镍中微量锡同样要注意这一点。

7) 温度:正确掌握反应温度,对于获得可靠性的分析数据同样非常重要。某些化学反应过程,需要在一定的温度下才能迅速进行,温度低时,需要放置一段时间,反应才能进行完全。例如钒钼黄光度法测定黄铜中磷时,当室温高于 20°C 时,加入钼酸铵溶液后放置5min显色即可完全,但低于 20°C 时,应根据当天室温的高低适当延长放置时间。

然而,在某些情况下,温度太高却对测定不利。例如,钼蓝光度法测定铜合金、镍铬、蒙乃尔、锌合金、钛合金、钴基合金等中硅时,一般用硝酸或王水溶解试样,然后再滴加数滴氢氟酸,使各种形态的硅转化成氟硅酸,过量的氢氟酸加硼酸溶液络合。必须注意,滴加氢氟酸时宜在 60°C 左右($\leq 80^\circ\text{C}$)进行,否则结果偏低。

8) 共存离子:共存离子对待测元素的干扰及消除措施在分析方法中都有详细叙述,但测定的体系是千变万化的,操作时应予以

注意。例如,用邻菲罗啉光度法测定黄铜中铁,一般从电解铜的溶液中分取一定量的试液,加抗坏血酸、邻菲罗啉、乙酸-乙酸盐缓冲溶液进行显色,若不增加邻菲罗啉的用量或加EDTA作掩蔽剂(控制显色pH在 $4.5 \sim 6.0$),往往得到偏低的结果。这是由于在电解铜后的试液中还有大量的锌离子存在,锌离子虽然与邻菲罗啉不显色,却与邻菲罗啉生成更稳定的络合物而消耗邻菲罗啉。

又如用二安替比啉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)与二安替比啉甲烷的反应进行缓慢,显色后至少要放置45min才能完全显色。

9) 标准参考物质的选用:标准参考物质主要用来检验所采用的分析方法的可靠性、操作过程的正确性。因此选用标准参考物质时应选择与待测试样组成相似、待测组分含量相近的标准参考物质,并采用相同方法,按同样操作测定。有些标准参考物质,由于贮存期较长而变化如表面氧化、组分挥发损失等,在使用时应引起注意。若手头没有类似的标准参考物质,应配制合成试样来代替标准参考物质使用。

4 数据处理

近年来有关数据处理方面的文章甚多,本文不再重复。

另外,由于一些外在因素(如仪器搬移,仪器老化,试剂质量)影响工作曲线的斜率和符合比尔定律的范围。因此,必须经常用标准溶液或标准参考物质进行工作曲线的校正。

5 参考文献

- 1 吴继祖.理化检验(化),1986,22(6):370;1987,23(1):52
- 2 鄢国强.工厂实用化学分析手册,北京:机械工业出版社,1995
- 3 鄢国强.简明化验工手册(第2版),北京:机械工业出版社,1993

(收稿日期:1995-10-17)