

高职高专材料工程技术专业
(陶瓷工艺方向)项目式课程丛书

陶瓷

原料分析技术

TAOCI YUANLIAO FENXI JISHU

费文媛 主编



中国轻工业出版社

高职高专
(陶瓷工艺方向) 项目式课程教材

陶瓷原料分析技术

费文媛 主 编
吴群芳 副主编
陆小荣 主 审

图书在版编目 (CIP) 数据

陶瓷原料分析技术/费文媛主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2012. 6

高职高专材料工程类专业 (陶瓷工艺方向) 项目式课程丛书

ISBN 978-7-5019-8710-8

I. ①陶… II. ①费… III. ①陶瓷—原料—分析—高等职业教育—教材 IV. ①TQ174.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 038862 号

内容提要

本书以实际工作任务组织教学内容, 以职业能力发展为目标, 以陶瓷企业目前使用及国家标准推广的分析方法为依据, 主要介绍了陶瓷材料分析的基本知识及陶瓷材料全分析项目的分析检测技术。本书主要以陶瓷材料全分析的九大项目为线索编制成八部分内容, 为了便于教学, 每部分内容前面有学习目标、知识要求和技能要求, 后面配有思考题, 突出了教材的实用性。

本书适合高职高专材料工程类专业 (陶瓷工艺方向) 的教学使用, 也可作为中等专业学校和陶瓷企业职工培训的教材。

责任编辑: 李建华 责任终审: 劳国强 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 宋振全 责任校对: 吴大鹏 责任监印: 吴京一

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印刷: 北京君升印刷有限公司

经销: 各地新华书店

版次: 2012 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

开本: 787 × 1092 1/16 印张: 9

字数: 212 千字

书号: ISBN 978-7-5019-8710-8 定价: 26.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

120129J2X101ZBW

前 言

近年来,我们通过市场调研与人才需求分析,针对陶瓷企业岗位职业能力的要求,遵循职业教育规律,创新人才培养模式,优化人才培养方案,重新构建了材料工程技术专业(陶瓷工艺方向)的课程体系,参照行业职业标准,组织教学内容,以就业为导向,能力培养为目标,采用项目式教学,组织教师与企业生产一线的工程技术人员一起,编写了高职高专材料工程技术专业(陶瓷工艺方向)项目式课程丛书。本套丛书包括陶瓷原料分析技术、陶瓷坯釉料制备技术、陶瓷成型技术、陶瓷烧成技术、陶瓷装饰技术、陶瓷生产检测技术等。

本教材是根据我国高职高专材料工程技术专业(陶瓷工艺方向)人才培养方案及“陶瓷原料分析技术”课程标准,结合陶瓷企业目前使用及国家标准推广的分析方法,由学校教师与企业一线专家合作共同编写而成。

本教材以工作过程为主线,以陶瓷原料全分析为载体,按陶瓷原料全分析项目组织内容,把原先分析化学中按分析方法介绍的理论知识体系分解到各项目任务中进行介绍,这样既让学生掌握了各分析项目的测定过程,又使学生理解了各分析方法的理论基础。各项目的测定方法均以国家标准为依据,参考企业目前的实际分析测定情况而编制,突出了教材的实用性,力求缩短课堂和企业相关岗位之间的距离,实现无缝对接。

全书分为八个项目,包括陶瓷原料分析基础、灼烧减量的测定、二氧化硅含量的测定、氧化铝含量的测定、氧化铁含量的测定、二氧化钛含量的测定、氧化钙与氧化镁含量的测定和氧化钾与氧化钠含量的测定。

本书由无锡工艺职业技术学院费文媛担任主编,宜兴拜富色釉料有限公司化验室主任吴群芳担任副主编,无锡工艺职业技术学院陶瓷工艺系主任陆小荣担任主审。无锡工艺职业技术学院费文媛编写项目一、三、四、五、六、七、八;宜兴拜富色釉料有限公司化验室主任吴群芳编写项目二,并对本书的编写提供了许多宝贵的资料和意见。

由于作者水平有限,书中不当之处在所难免,恳请专家和读者批评指正。

编 者

2012年3月

目 录

项目一 陶瓷原料分析基础	1
知识点一 陶瓷原料分析概述	1
知识点二 误差和数据处理	3
知识点三 滴定分析法	8
知识点四 标准溶液	11
任务一 分析天平的使用	13
任务二 滴定分析仪器的使用	18
任务三 典型标准溶液的配制	24
思考题	25
项目二 陶瓷原料灼烧减量的测定	28
知识点一 分析试样的采取和制备	29
知识点二 称量分析法简述	30
任务一 陶瓷原料的采取与制备	31
任务二 灼烧减量的测定	31
思考题	32
项目三 陶瓷原料二氧化硅含量的测定	33
知识点一 试样的分解和干扰消除	34
知识点二 沉淀称量法操作过程	35
知识点三 沉淀的基本知识	37
知识点四 沉淀称量法的结果计算	39
知识点五 酸碱理论及酸度计算	41
知识点六 酸碱缓冲溶液	44
知识点七 酸碱指示剂	47
知识点八 酸碱滴定曲线	50
任务一 陶瓷原料试样的熔融	56
任务二 沉淀称量法测定 SiO_2 含量	57
任务三 氟硅酸钾法测定 SiO_2 含量	58
思考题	59
项目四 陶瓷原料氧化铝含量的测定	62

知识点一	配位滴定法概述	63
知识点二	配位滴定法原理	68
知识点三	金属指示剂	70
知识点四	提高配位滴定选择性的方法	74
知识点五	配位滴定的方式	77
任务一	EDTA 标准溶液的配制和标定	78
任务二	EDTA 快速配位滴定法测定 Al_2O_3 含量	80
任务三	NaF 置换 EDTA 配位滴定法测定 Al_2O_3 含量	81
思考题		83
项目五	陶瓷原料氧化铁含量的测定	85
知识点一	分光光度法测定原理	86
知识点二	定量分析方法	90
知识点三	可见分光光度计	92
任务一	配位滴定法测定 Fe_2O_3 含量	94
任务二	邻二氮菲分光光度法测定 Fe_2O_3 含量	95
思考题		97
项目六	陶瓷原料二氧化钛含量的测定	98
任务一	过氧化氢比色法测定 TiO_2 含量	99
任务二	二安替比啉甲烷比色法测定 TiO_2 含量	100
项目七	陶瓷原料氧化钙、氧化镁含量的测定	102
知识点一	原子吸收分光光度法基本原理	103
知识点二	原子吸收分光光度计	105
知识点三	定量分析方法	109
知识点四	原子吸收分光光度法中的干扰及消除	112
任务一	配位滴定法测定 CaO 、 MgO 含量	114
任务二	原子吸收分光光度法测定 CaO 、 MgO 含量	115
思考题		117
项目八	陶瓷原料氧化钾、氧化钠含量的测定	118
知识点一	原子发射光谱分析基本原理	119
知识点二	火焰光度分析法基本原理	120
知识点三	火焰光度计	120
知识点四	定量分析方法	121
任务一	火焰光度法测定 K_2O 、 Na_2O 含量	122
思考题		124

附录 125

附录 1 弱酸、弱碱在水中的离解常数 (25℃) 125

附录 2 常用酸碱溶液的密度和浓度 127

附录 3 常用基准物质的干燥条件和应用 127

附录 4 常用坩埚 128

附录 5 EDTA 配合物的 $\lg K_{MY}$ 128

附录 6 国际相对原子质量表 129

附录 7 部分化合物的相对分子质量 130

附录 8 陶瓷原材料常用标准 132

参考文献 134

项目一 陶瓷原料分析基础

学习目标

1. 了解陶瓷原料分析的主要内容
2. 了解陶瓷原料分析的误差,能进行数据处理
3. 能进行分析测定的基本操作

知识要求

1. 了解陶瓷原料分析的任务和作用
2. 了解陶瓷原料全分析项目及分析程序
3. 了解陶瓷原料分析的误差及数据处理方法
4. 了解滴定分析的基本知识
5. 熟悉标准溶液的配制方法

技能要求

1. 能进行滴定分析的计算
2. 能正确使用分析天平
3. 能规范操作滴定分析仪器
4. 会准确配制标准溶液

知识点一 陶瓷原料分析概述

陶瓷原料分析技术是陶瓷材料专业一门重要的实用技术课程,该课程突出了工学结合的特色和实用性,注重培养学生分析问题和解决问题的能力。

(一) 陶瓷原料分析的任务和作用

陶瓷原料分析是分析化学在陶瓷工业生产上的具体应用,它是研究陶瓷生产中所用的原料和辅助材料化学组成的分析化学及其相关理论的一门学科。



分析化学是化学学科的一个重要分支,是研究物质化学组成、含量、结构的分析方法及有关理论的一门学科。按分析任务可分为定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是确定物质由哪些组分(元素、离子、官能团或化合物)组成,也就是确定物质“是什么”;定量分析的任务是测定物质中各组成成分的含量,也就是确定物质中被测组分“有多少”。在进行物质分析时,首先要确定物质有哪些组成成分,然后选择适当的分析方法来测定各组分的含量。在实际生产中,大多数情况下物料的基本组成是已知的,只需对原料、半成品、成品及其他辅助材料进行准确的定量分析。

在日用陶瓷生产中,用于陶瓷坯体的主要原料有可塑性原料、瘠性原料和熔剂原料三大类,如黏土、石英、长石等;此外陶瓷生产中还需用到一些辅助原料,如石膏、耐火材料、增塑剂等。这些原料和辅助材料的组成都比较复杂,为了产出合格的产品,提高企业的经济效益,就必须进行陶瓷原料全分析。通过对陶瓷原料的全分析,可以掌握原料质量的优劣,指导合理使用原料,正确配方和制订恰当的工艺线路。

陶瓷原料的组成一般都比较复杂,含有的元素种类较多,但除硅、铝、铁、钛、钙、镁、钾、钠8种元素外,其他元素及其化合物的总量较小,对陶瓷产品质量影响不大,故一般全分析中不予考虑。因此在陶瓷原料全分析中常规的分析项目包括灼烧减量、二氧化硅、氧化铁、氧化铝、氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠9项。当需要测定其他项目时,必须特别指明。

陶瓷原料分析技术是一门实践性很强的课程,是以实验为基础的应用型科目,是高职高专陶瓷材料专业学生必须掌握的一项基本技能。在学习过程中,一定要理论联系实际,注重培养实践技能。通过本课程的学习,要求学生掌握分析化学的基本原理和基本分析方法,树立准确的量的概念;加强基本操作技能的训练,培养严谨、求实的工作作风和科学态度;提高分析问题和解决问题的能力,提高综合素质,为学习后续课程和将来进行实际应用打下坚实基础。

(二) 陶瓷原料分析的基本方法

分析化学的分析方法内容很丰富,从不同的角度有不同的类别。按任务分为定性分析和定量分析;按分析对象分为无机分析和有机分析;按试样用量分为常量分析、半微量分析和微量分析;按被测组分含量范围分为常用量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析;按分析目的分为例行分析、快速分析和仲裁分析等,但这些分类都没涉及分类方法的核心——方法原理。根据方法原理不同,分析化学的方法可分为化学分析法和仪器分析法两大类。

1. 化学分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。主要有称量分析法和滴定分析法。称量分析法是根据反应产物的质量来确定待测组分含量的分析方法;滴定分析法是根据滴定过程中与被测物反应所消耗标准溶液的量来确定待测组分含量的分析方法。

化学分析法主要用于常量组分的分析测定。

2. 仪器分析法

以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法。这类

方法由于需要特殊的仪器来进行测定,通常又称为仪器分析法。仪器分析法主要有光学分析法(分光光度法、原子吸收光谱法、火焰光度法等)、电化学分析法(电位分析法、电导分析法等)、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等,种类很多,而且新的分析方法还在不断出现。

仪器分析法快速、灵敏,主要用于微量和痕量组分的分析测定。

(三) 陶瓷原料分析结果的表示方法

分析结果通常表示为试样中某组分的相对含量,这就需要考虑组分的表示形式和含量的表示方法。

某组分在试样中有一定的存在形式,如试样中的氮,可能以铵盐(NH_4^+)、硝酸盐(NO_3^-)、亚硝酸盐(NO_2^-)等形式存在,按理应以其本来的存在形式表示氮的测定结果,但有时组分的存在形式是未知的,或同时以几种形式存在,而测定时难以区别其各种存在形式,这时,结果的表示形式就不一定与存在形式一致。结果的表示形式主要从实际工作的要求和测定方法原理出发考虑,某些行业也有特殊的或习惯上常用的表示形式。常用的表示形式有:

以被测组分实际存在形式表示:如混合碱中的 NaOH 含量的测定。

以离子形式表示:如水中氯含量的测定,以 Cl^- 含量表示。

以元素形式表示:如有机物中的氮含量的测定。

以氧化物形式表示:如陶瓷原料中铁含量的测定,以 Fe_2O_3 含量表示。

以特殊形式表示:有些测定方法是按专业上的需要而拟定的,只能用特殊的形式表示结果。如“灼烧减量”,表示在一定温度下灼烧试样所损失的质量,包括了全部挥发性成分及分解了的有机物。

分析结果含量的表示方法常用被测组分的相对量如质量分数(w)、体积分数(φ)和浓度如质量浓度(ρ)、物质的量浓度(c)来表示。

陶瓷原料分析结果主要以氧化物形式表示被测组分,以质量分数表示组分含量,如 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (单位:%)。

知识点二 误差和数据处理

(一) 定量分析中的误差

定量分析的任务是测定试样中组分的含量。要求测定的结果必须达到一定的准确度,方能满足生产和科学研究的需要。不准确的分析结果会导致生产的损失、资源的浪费、科学上的错误结论。

在分析测试过程中,由于分析人员、仪器、环境、方法设计等多方面因素的影响,使得测定结果不可能与真实值完全一致,也就是分析过程中误差是不可避免的,是客观存在的。因此在进行分析测定时,不仅要得到被测组分的含量,而且必须对分析结果进



行评价,判断分析结果的可靠程度,检查产生误差的原因,并采取相应的措施把误差降到最小,使分析结果尽可能接近真实值。

1. 误差的表征——准确度与精密度

准确度是指测定结果与真实值相接近的程度。它们之间的差值越小,则分析结果的准确度越高。

在实际分析中,真实值是不知道的,为了获得可靠的分析结果,人们总是在相同条件下对试样平行测定几份,然后取平均值。所谓精密度就是几次平行测定结果相互接近的程度。如果平行测定的几个数据比较接近,说明分析结果的精密度高。

精密度和准确度是评价分析结果的两个方面:

(1) 精密度是保证准确度的先决条件。精密度差,所测结果不可靠,就失去了衡量准确度的前提。在分析工作中,首先要重视测量数据的精密度。

(2) 高的精密度不一定能保证高的准确度,但可以找出精密而不准确的原因,而后加以校正,就可以使测定结果既精密又准确。

2. 误差的表示方法

(1) 误差 误差的大小用来衡量准确度的高低,表示测定结果与真实值的差异。误差一般用绝对误差和相对误差来表示。

绝对误差 E 表示测定值 x_i 与真实值 μ 之差,即

$$E = x_i - \mu \quad (1-1)$$

相对误差 E_r 是指绝对误差在真实值中所占的百分率,即

$$E_r = \frac{E}{\mu} \times 100\% \quad (1-2)$$

绝对误差和相对误差都有正、负之别。正误差表示测定值大于真实值,负误差则反之。

由于相对误差能反映误差在真实值中所占的比例,因此用相对误差来比较各种情况下测定结果的准确度要比绝对误差更合理些。

(2) 偏差 偏差的大小用来衡量精密度的好坏,反映平行测定结果间互相接近的程度。各次测定值与平均值的差值称为偏差。偏差越小,说明测定结果的精密度越好。

绝对偏差 d_i 是某测定值 x_i 与平均值 $\bar{x}$ 之间的差值,即

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-3)$$

平均偏差 $\bar{d}$ 是指多次测定结果的绝对偏差的平均值,即

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad (1-4)$$

相对平均偏差 $\bar{d}_r$ 指平均偏差占平均值的百分率,即

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-5)$$

标准偏差 S 又称均方根偏差,其表达式为

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (1-6)$$

相对标准偏差也称变动系数，用 CV 表示，表达式为

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$
 (1-7)

用标准偏差表示精密度的比用平均偏差更合理，能更好地反映数据的分散程度。

(3) 公差 由前述可知，误差与偏差具有不同的含义。误差是以真实值为标准，偏差是以多次平行测定的平均值为标准。实际工作中，人们只能通过多次反复的测定，得到一个接近于真实值的平均结果，代替真实值来计算误差。显然，这样计算出来的误差还是偏差。因此，生产部门对误差与偏差两个概念并不严格区分，而用“公差”范围来表示允许误差的大小。

公差是生产部门对分析结果允许误差的一种限量，又称为允许误差，简称允差。如果分析结果超出允许的公差范围称为超差。遇到这种情况，则该项分析应该重做。公差范围一般是根据试样组成的复杂情况和所用分析方法的准确程度而确定的。对于每一具体的分析项目，各主管部门都规定了具体的公差范围。例如，国家标准规定了陶瓷材料及制品各单项分析测定结果的允许误差，如表 1-1 所示。

表 1-1 陶瓷材料及制品化学分析测定结果允许误差

化学成分	含量范围/%	允许差/%	化学成分	含量范围/%	允许差/%
SiO ₂	≤60	0.30	K ₂ O 或 Na ₂ O	1.01 ~ 5.00	0.25
	>60	0.40		5.01 ~ 10.00	0.35
Al ₂ O ₃	≤10.00	0.10		>10.00	0.45
	10.01 ~ 20.00	0.30	MnO	≤0.10	0.02
	>20.00	0.40		0.11 ~ 0.50	0.05
Fe ₂ O ₃	≤0.50	0.05		0.51 ~ 1.00	0.10
	0.51 ~ 1.00	0.10	P ₂ O ₅	≤0.20	0.02
	1.01 ~ 2.00	0.15		0.21 ~ 0.50	0.04
TiO ₂	≤0.30	0.05		≤0.50	0.08
	0.31 ~ 1.00	0.10	SO ₃	0.51 ~ 2.00	0.10
	>1.00	0.15		2.01 ~ 5.00	0.20
CaO 或 MgO	≤0.10	0.05		>5.00	0.30
	0.11 ~ 1.00	0.10	灼烧减量	≤1.00	0.05
	>1.00	0.15		1.01 ~ 5.00	0.10
K ₂ O 或 Na ₂ O	≤1.00	0.15		>5.00	0.15

3. 误差的分类

定量分析中的误差，大致可以分为两大类，即系统误差和偶然误差。

(1) 系统误差 系统误差是由某些固定的原因造成的，它有一定的规律性：单向性和重复性。系统误差的大小可以测定出来，故也称为可测误差，并能加以校正或



消除。

系统误差产生的原因主要有：

①方法误差：由分析方法本身造成。例如在称量分析中，当沉淀的溶解度过大时，会造成结果偏低而产生负误差。

②试剂误差：由于所用试剂不纯或蒸馏水中含有微量杂质所引起的误差。

③仪器误差：主要是仪器本身不够准确所引起的误差。

④操作误差：由于操作人员的主观原因造成的。例如由于个人的习惯和偏见，对终点颜色变化的判断过早或过迟，使读数偏低或偏高。

(2) 偶然误差 也叫随机误差，它是由一些偶然的因素造成的。例如测量时环境温度、湿度和气压的微小波动，仪器性能的微小变化、操作时的微小出入等。在同一条件下多次测定所出现的随机误差，其大小、正负不定，是非单向性的，因此不能用校正的方法来减少或消除此项误差，只能设法减小。

(二) 有效数字及其运算规则

1. 有效数字及位数

为了得到准确的分析结果，不仅要准确测量，而且还要正确地记录和计算，即记录的数字不仅表示数量的大小，而且要正确地反映测量的精确程度。例如用分析天平称得试样的质量为 0.3280g，这一数值中，0.328 是准确的，最后一位数字“0”是可疑的，可能有 ± 1 的误差，即其真实质量在 (0.3280 ± 0.0001) g 范围内的某一数值。此时称

量的绝对误差为 ± 0.0001 g，相对误差为 $\frac{\pm 0.0001}{0.3280} \times 100\% = \pm 0.03\%$ 。

若将上述结果记录为 0.328，则该试样的实际质量将为 (0.328 ± 0.001) g 范围内的某一数值，此时绝对误差为 ± 0.001 g，相对误差则为 $\pm 0.3\%$ 。由此可见，记录数据时在小数点后少写一位“0”数字，反映的测量精密度无形中被缩小了 1/10。

这种在分析工作中实际能测量得到的数字称为有效数字，其最末一位是估计的，可疑的，是“0”也不能省略。有效数字的位数包括所有准确数字及最后一位可疑数字。

分析化学中常用的一些数值的有效数字位数如下：

试样的质量	0.7568g (分析天平称量)	四位有效数字
滴定剂体积	21.52mL (滴定管读取)	四位有效数字
试剂体积	12mL (量筒量取)	两位有效数字
标准溶液的浓度	0.01082 mol/L	四位有效数字
被测组分含量	56.68%	四位有效数字
配合物稳定常数	$K_{MY} = 1.00 \times 10^9$	三位有效数字
相对误差	0.3 %	一位有效数字
pH	5.02	两位有效数字

2. 数字修约规则

分析测定过程中，往往包括几个测量环节，然后根据测量所得数据进行计算，最后求得分析结果。但各个测量环节的测量精度不一定完全一致，因而几个测量数据的有效数字位数可能也不相同，在计算中要对多余的数字进行修约。

我国的国家标准对数字修约采用“四舍六入五留双”原则。即当尾数 ≤ 4 时则舍去；尾数 ≥ 6 时进位；当尾数等于5且5后面的数为0时，若5前面为偶数时则舍去，为奇数时则进位；若5后面还有不为0的任何数时，无论5前面是奇数还是偶数，皆进位。

例如，将下列数据修约为四位有效数字：

$$0.52664 \rightarrow 0.5266$$

$$0.36266 \rightarrow 0.3627$$

$$10.2350 \rightarrow 10.24$$

$$250.650 \rightarrow 250.6$$

$$18.0852 \rightarrow 18.09$$

在修约有效数字时，只允许对原数据一次修约至所需要位数，而不能分次修约。例如将35.457修约至两位，应一次修约为35。若按下列修约35.457 $\rightarrow$ 35.46 $\rightarrow$ 35.5 $\rightarrow$ 36，则是错误的。

3. 有效数字的运算规则

(1) 加减运算 当几个数据相加、减时，结果应以小数点后位数最少的数据为依据进行取舍。例如，将0.0121、25.64和1.05182三数相加，应在运算前先进行数字的修约，弃去不必要的数字，然后相加。正确的运算是：

$$0.0121 + 25.64 + 1.05182 = 0.01 + 25.64 + 1.05 = 26.70$$

(2) 乘除运算 几个数据相乘除时，积或商的有效数字保留，应以有效数字位数最少的为准。例如，0.0121、25.64和1.05182三数相乘，结果应保留三位有效数字。同样在计算前先将各数修约至三位再相乘：

$$0.0121 \times 25.64 \times 1.05182 = 0.0121 \times 25.6 \times 1.05 = 0.325$$

在对数运算时，所取对数位数应与真数的有效数字位数相等，例如：

$$c(\text{H}) = 2.1 \times 10^{-13} \text{ mol/L}, \text{pH} = 12.68$$

在计算和取舍有效数字时，还要注意以下几点：

①若某一数据中第一位有效数字大于或等于8时，则有效数字的位数可多算一位。如8.15可视为四位有效数字。

②在分析化学计算中，经常会遇到一些常数、分数，这些数可不考虑其有效数字位数，计算结果的有效数字位数应由其他测量数据决定。

③在计算过程中，为了提高结果的可靠性，可以暂时多保留一位有效数字位数，得到结果时，再根据修约规则弃去多余的数字。

④在分析化学计算中，对于各种化学平衡常数，一般保留两位或三位有效数字；对于各种误差取一位即可，最多取两位；对于pH的计算，通常只取一位或两位有效数字。

⑤定量分析的结果，对于高含量组分（ $\geq 10\%$ ），要求分析结果为四位有效数字；对于中含量组分（ $1\% \sim 10\%$ ），要求有三位有效数字；对于微量组分（ $\leq 1\%$ ），一般只要求为两位有效数字。

(三) 分析结果的数据处理

分析结果的数据处理，是指对测定结果优劣的评价、真实值的范围、可疑值的取舍等多项内容。在分析工作中，最后处理分析数据时，都要在校正系统误差和去除错误测



定结果后进行。

在例行分析中,一般对单个试样平行测定两次,两次测定结果差值若不超过公差的2倍,即可取它们的平均值报出分析结果,若超过,则需重做。

在常量分析中,一般对单个试样平行测定2~3次,若其相对平均偏差 $\leq 0.1\%$,认为符合要求,可取其平均值报出分析结果,否则需重做。

对准确度要求非常高的分析测定,如标准试样成分的测定,考核新拟定的分析方法等,则要用统计学的方法进行处理。

知识点三 滴定分析法

滴定分析是常用的化学分析法,是将一种已知准确浓度的试剂溶液,通过滴定管滴加到待测组分的溶液中,直到标准溶液和待测组分恰好完全定量反应为止。然后根据所用标准溶液的浓度和体积求得待测组分的含量。

滴定分析法常用于含量 $\geq 1\%$ 的常量组分的测定。此方法准确度高,测定的相对误差为 $0.1\% \sim 0.2\%$,操作简便、快速,应用范围广。

滴定分析法根据滴定反应类型的不同分为酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法四大类。

(一) 滴定分析常用术语

(1) 标准溶液 已知准确浓度的溶液。在滴定分析中用来标定溶液的浓度或测定组分的含量。

(2) 滴定、滴定剂和滴定反应 滴加溶液的操作过程称为滴定。通常使用滴定管进行滴定操作。盛在滴定管中的溶液称为滴定剂,通常是标准溶液。滴定时发生的化学反应称为滴定反应。

(3) 化学计量点(等量点) 所加标准溶液和被测物质恰好定量完全反应的时候,称为化学计量点。

(4) 指示剂和滴定终点 滴定分析时在被测溶液中加入的用来判断化学计量点到达的试剂称为指示剂。滴定过程中指示剂颜色变化,停止滴定这一点称为滴定终点。通常情况下滴定终点和化学计量点是不会完全符合的,在实际分析测定中用滴定终点代替化学计量点。

(5) 终点误差 由于滴定终点和化学计量点不一致所引起的误差称为终点误差。终点误差的大小取决于滴定反应和指示剂的性能、操作人员的习惯等。

(二) 滴定反应的条件

适用于滴定分析的化学反应必须满足下列条件:

(1) 反应要按一定的化学方程式进行,即有确定的化学计量关系。

(2) 反应必须定量完成, 通常要求反应程度达到 99%。

(3) 反应速度要快。滴定反应要求在瞬间完成, 对于速度较慢的反应, 有时可通过加热或加催化剂的方法来加快反应的速度。

(4) 要有简便可靠的方法确定滴定的终点。

(三) 滴定方式

1. 直接滴定法

凡能满足滴定反应要求的, 可用标准溶液直接滴定被测物质, 这种滴定方式称为直接滴定法。例如用 HCl 标准溶液滴定 NaOH 溶液。

直接滴定法是最常用的滴定方式。如果反应不能完全符合滴定分析的条件, 难以直接进行滴定时, 可采取以下方式进行滴定。

2. 返滴定法

当反应速度较慢时, 可先加入一定量过量的标准溶液, 待反应完全后, 再用另一种标准溶液来滴定剩余的第一种标准溶液, 这种滴定方式称为返滴定法。

例如 Al^{3+} 含量的测定中, 因 EDTA 与 Al^{3+} 反应慢, 不能直接滴定, 常采用返滴定法。即在一定 pH 条件下, 于待测试液中先加入过量的 EDTA, 加热至 $50 \sim 60^\circ\text{C}$, 待反应完全后, 再用 Zn^{2+} 标准溶液返滴定剩余的 EDTA 溶液, 从而计算试样中铝的含量。

3. 置换滴定法

对于不一定按反应式进行、并伴有副反应的被测物, 可先用适当试剂与被测物定量反应生成另一种可被滴定的物质, 再用标准溶液滴定反应产物, 这种滴定方式称为置换滴定法。

4. 间接滴定法

某些待测物不能直接与标准溶液反应, 但可通过其他的化学反应, 最终通过滴定分析法间接测定其含量, 这种滴定方式称为间接滴定法。

例如溶液中 Ca^{2+} 没有氧化还原性, 但利用它与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 作用形成 CaC_2O_4 沉淀, 过滤后, 加入 H_2SO_4 使沉淀溶解生成 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 再用 KMnO_4 标准溶液滴定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 从而计算出 Ca^{2+} 含量。

由于返滴定法、置换滴定法、间接滴定法的应用, 扩大了滴定分析法的应用范围。

(四) 滴定分析的计算

滴定分析中要涉及到一系列的计算问题, 如溶液浓度的计算、被测组分含量的计算等。不管是哪一类型的计算, 最终还是归结到待测物和标准溶液之间物质的量的关系。

1. 滴定分析的计算依据

假定 A 为标准溶液, B 为待测组分, A 和 B 直接发生作用, 反应式如下:



当滴定达到化学计量点时, 即 A 与 B 按化学计量关系完全反应时, 则

$$a : b = n_A : n_B$$

故

$$n_A = \frac{a}{b} n_B \quad \text{或} \quad n_B = \frac{b}{a} n_A \quad (1-8)$$



式(1-8)称为等物质的量原则, $\frac{b}{a}$ 或 $\frac{a}{b}$ 称为化学计量系数比。

2. 滴定分析的计算实例应用

(1) 待测组分浓度 c_b 的计算 设待测组分溶液的体积为 V_B , 标准溶液的浓度为 c_a 及体积为 V_A , 则

$$c_b V_B = \frac{b}{a} c_a V_A \quad (1-9)$$

实际应用中, 常用基准物质标定溶液的浓度, 若称取基准物质质量为 m_A , 则

$$c_b V_B = \frac{b}{a} \cdot \frac{m_A}{M_A} \quad (1-10)$$

(2) 待测组分含量的计算 设待测组分的质量为 m_B , 标准溶液的浓度和体积分别为 c_a 和 V_A , 则

$$\frac{m_B}{M_B} = \frac{b}{a} c_a V_A \quad (1-11)$$

$$m_B = \frac{b}{a} \cdot c_a V_A M_B \quad (1-12)$$

若称取试样的质量为 m_s , 则待测组分 B 的质量分数为

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_s} \times 100\% = \frac{\frac{b}{a} c_a V_A M_B}{m_s} \times 100\% \quad (1-13)$$

【例 1-1】中和 200.00mL 0.1890mol/L NaOH 溶液, 用去 H_2SO_4 溶液 18.90mL, 计算硫酸溶液的浓度。

解: 滴定反应为:



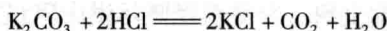
由式(1-9)得

$$c_{H_2SO_4} V_{H_2SO_4} = \frac{1}{2} c_{NaOH} V_{NaOH}$$

$$c_{H_2SO_4} = \frac{1}{2} \cdot \frac{c_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{H_2SO_4}} = \frac{1}{2} \times \frac{0.1890 \times 20.00}{18.90} = 0.1000 \text{ (mol/L)}$$

【例 1-2】不纯 K_2CO_3 试样 0.5000g, 滴定时用去 0.1046mol/L HCl 溶液 27.31mL, 计算试样中 K_2CO_3 的质量分数。

解: 反应式为:



由式(1-13)得

$$\omega_{K_2CO_3} = \frac{c_{HCl} V_{HCl} M_{K_2CO_3}}{2m_s} \times 100\%$$

$$= \frac{0.1046 \times 27.31 \times 138.21 \times 10^{-3}}{2 \times 0.5000} \times 100\%$$

$$= 40.16\%$$