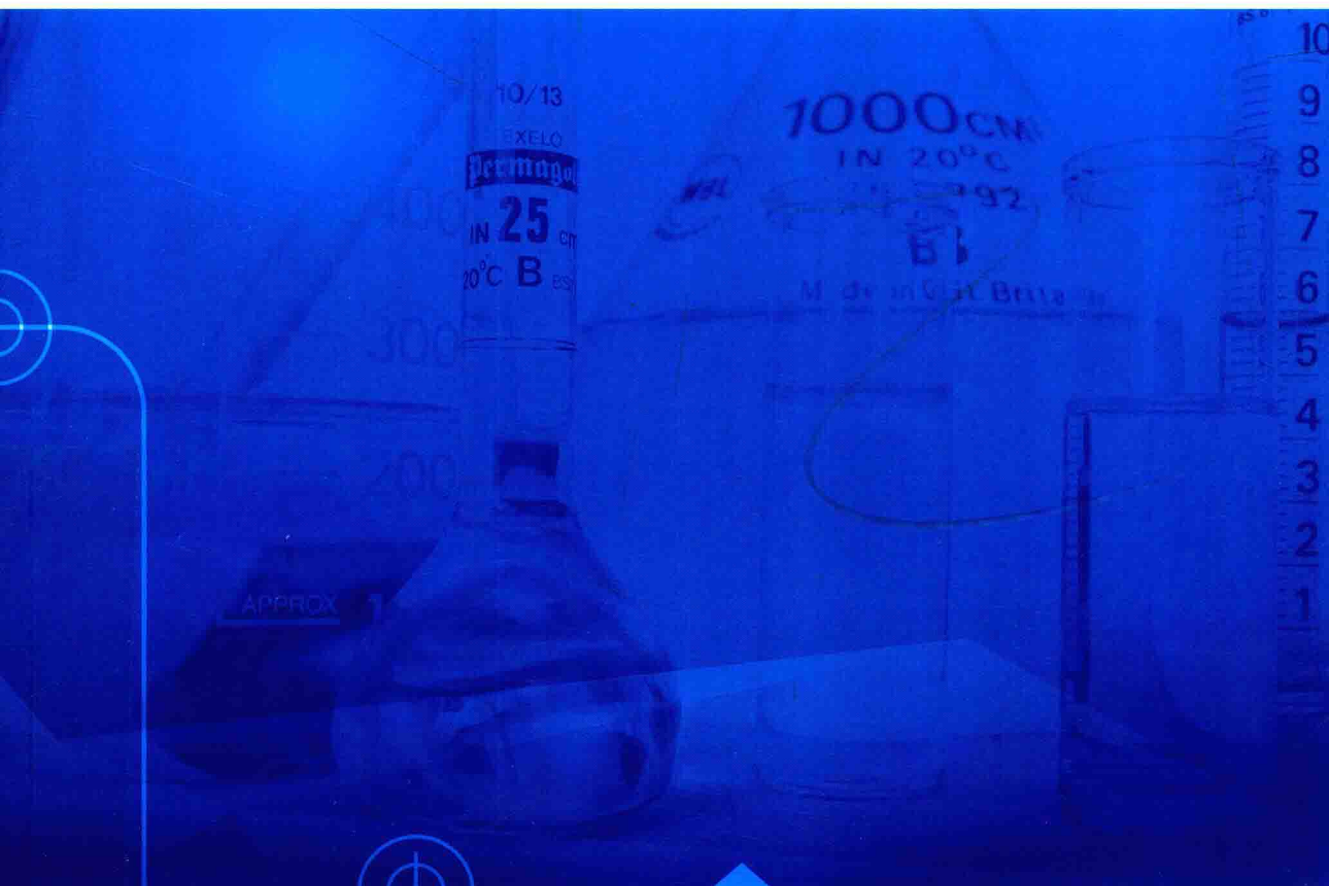


无机非金属材料 化验与检测实训

主 编 徐风广

副主编 李 磊 诸华军



中国建材工业出版社

江苏高校品牌专业建设工程资助项目 (项目编号: PPZY2015A025)
A Project Funded by the Flagship Major Development of Jiangsu Higher Education Institutions

无机非金属材料化验 与检测实训

主 编 徐风广
副主编 李 磊 诸华军



中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

无机非金属材料化验与检测实训/徐风广主编. —

北京: 中国建材工业出版社, 2018. 7

ISBN 978-7-5160-2152-1

I. ①无… II. ①徐… III. ①无机非金属材料—检测
—教材 IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 016551 号

内 容 简 介

本书共分为两篇, 第一篇简要叙述了化学分析的基本原理及必要的理论基础, 不仅包括重量分析法、滴定分析法、配位滴定法等经典的化学分析方法, 同时也引入原子吸收分光光度分析、X 射线荧光光谱分析等仪器分析技术, 反映了我国无机材料分析技术的最新水平; 第二篇着重介绍了常用无机非金属材料, 如水泥、混凝土、玻璃、陶瓷、石灰、石膏等制备过程中所涉及的各种原燃材料、半成品及成品的化学成分分析的最新方法、仪器设备、研究成果、标准和规范。

本书可供高等院校无机非金属材料类专业本科生教学使用, 也可供从事与无机非金属材料有关的生产、管理、检测、科研和施工的工程技术人员参考。

无机非金属材料化验与检测实训

徐风广 主编

李 磊 诸华军 副主编

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市海淀区三里河路 1 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京鑫正大印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 23.5

字 数: 580 千字

版 次: 2018 年 7 月第 1 版

印 次: 2018 年 7 月第 1 次

定 价: 68.00 元

本社网址: www.jccbs.com 微信公众号: zgjcgychs

本书如出现印装质量问题, 由我社市场营销部负责调换。联系电话: (010) 88386906

序 言

无机非金属材料具有良好的材料性能,在我国各个行业中发挥的重要作用越来越凸显,传统的无机非金属材料是工业和基本建设所必需的基础材料。例如水泥是国家基础建设的一种重要的建筑材料;平板玻璃、仪器玻璃和普通的光学玻璃以及日用陶瓷、卫生陶瓷、建筑陶瓷、化工陶瓷和电瓷等与人们的生产、生活息息相关;其他产品,如混凝土、氯氧镁水泥、石灰、石膏等也都属于传统的无机非金属材料。近年来,我国无机非金属材料产业飞速发展,产量持续增长,已成为世界第一生产大国,其中水泥已占到世界产量的60%以上;陶瓷总产量约占世界总产量的52%;平板玻璃总量已连续23年居世界领先,占全球总量超过50%。尽管这些传统的无机非金属材料具有产量大,用途广等特点,但在制备的过程中都存在资源利用率低、能源消耗高、产品等级低、环境污染严重等一系列问题,面对资源和环境对我国经济持续发展的严峻考验,为了使这些传统的无机非金属产品朝着节能化、环保化、智能化、多功能化方向发展,就必须对这些无机非金属材料制备过程中所用的原燃材料、半成品及成品的各种化学成分进行精确化验与检测。

材料化验与检测是无机非金属材料生产过程不可缺少的环节,是控制建材产品质量的一个重要手段,而从事材料化验与检测的人员是建材产品生产过程中必不可缺的技能型人才。为了更好地落实国家人才发展战略目标和高技能人才培养计划,加快无机非金属材料行业高素质、高技能型人才培养,以及满足无机非金属材料行业现有材料化验与检测人才的培训以及自我提高的需要,加强我校“卓越计划”材料科学与工程专业学生实践技能的培养,编者集多年教学实践经验编写而成本教材。

本教材由盐城工学院徐风广、李磊、诸华军、陈小卫编写,共分为两篇,第一篇简要叙述了化学分析的基本原理及必要的理论基础,不仅包括重量分析法、滴定分析法、配位滴定法等经典的化学分析法,同时也引入原子吸收分光光度分析、X射线荧光光谱分析等仪器分析技术,反映了我国无机材料分析技术的新水平;第二篇着重介绍了常用无机非金属材料,如水泥、混凝土、玻璃、陶瓷、石灰、石膏等制备过程中所涉及的各种原燃材料、半成品及成品的化学成分分析的最新方法、仪器设备、研究成果、标准和规范。本书在编写过程中充分吸收了有关专家、同行及专业教师的建设性意见,使之更适合应用型本科人才培养目标的要求。具体编写分工如下:李磊编写第一篇;徐风广编写第二篇中的第1章、第2章、第3章、第4章、第7章和序言;诸华军编写第二篇中第5章和第8章;陈小卫编写第二篇中的第6章。全书由徐风广负责统稿并整理。在部分章节的编写过程中得到了盐城工学院吴其胜、焦宝祥、张长森、李娟、侯海军、蔡树元等老师的支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

本教材除可作为高等学校材料与科学工程学科中无机非金属材料类专业本科生教

学用书外，也可供从事与无机非金属材料有关的生产、管理、检测、科研和施工的工程技术人员参考。

受编者水平所限，教材中难免存在一些欠缺和不足，诚恳希望从事职业教育的老师以及行业中的专家和广大读者不吝赐教，积极提出宝贵意见，以便使本教材得到进一步的完善和补充。

编 者
2018 年 2 月

目 录

第一篇 定量分析化学基本知识	1
第一章 重量分析法	1
第一节 重量分析法的分类和特点	1
第二节 沉淀的溶解度及其影响因素	2
第三节 重量分析对沉淀的要求及沉淀剂的选择	4
第四节 沉淀的生成条件与形成过程	6
第五节 沉淀的过滤、洗涤、干燥或灼烧	7
第六节 其他的重量分析法	9
第七节 重量分析法的应用	9
第二章 滴定分析法	11
第一节 滴定分析法概述	11
第二节 溶液浓度的表示方法	13
第三节 滴定分析中的计算	15
第四节 标准滴定溶液的配制与标定	15
第三章 配位滴定法	17
第一节 概述	17
第二节 乙二胺四乙酸	18
第三节 EDTA 配位滴定法中的条件稳定常数与酸效应	20
第四节 影响配位化合物稳定性的其他因素	23
第五节 配位滴定反应终点的确定	24
第六节 EDTA 配位滴定中常用的金属指示剂	26
第七节 提高配位滴定选择性的措施	27
第八节 水泥类试样中主要成分与 EDTA 的配位特性	28
第四章 比色分析法	31
第一节 比色分析法的基础知识	31
第二节 显色反应和显色剂的选择	33
第三节 实验要点	34
第五章 火焰光度法	37
第一节 火焰光度法基本原理	37

第二节	火焰光度计基本结构	37
第三节	测定方法及实验要点	38
第六章	原子吸收分光光度法	41
第一节	基本原理	41
第二节	原子吸收分光光度计	41
第三节	仪器工作条件的选择	43
第四节	定量分析方法	44
第七章	X 射线荧光分析	45
第一节	X 射线荧光光谱法分析原理	45
第二节	X 射线荧光光谱仪器的基本结构	49
第三节	X 射线荧光分析方法及应用	52
第八章	电感耦合等离子体原子发射光谱法	55
第一节	电感耦合等离子体原子发射光谱分析原理	55
第二节	电感耦合等离子体原子光谱仪器基本结构	58
第三节	ICP 原子发射光谱的测定方法	61
第四节	ICP 原子发射光谱分析的应用	62
第九章	离子选择性电极法	67
第一节	离子选择性电极法的基础	67
第二节	离子选择性电极的构造与性能	69
第三节	常用的参比电极	71
第四节	测量仪器	72
第五节	分析方法	73
第十章	离子交换分离法	74
第一节	离子交换树脂的性质及分类	74
第二节	离子的交换分离过程	76
第三节	离子交换分离的操作方法	76
第四节	离子交换树脂的处理与再生	78
第十一章	实验误差及数据处理	80
第一节	测量基本术语及其概念	80
第二节	分析结果的数据处理	84
第三节	提高分析结果准确度的方法	87
第二篇	各类试样化学分析方法	90
第一章	分析样品的制备方法	90
实验一	实验室样品的采集	90
实验二	实验室样品的制备	91

实验三 样品的分解	94
第二章 试剂的配制与标定	101
实验一 普通试剂的配制	101
实验二 标准滴定溶液的配制与标定	108
实验三 标准溶液的配制	120
第三章 水泥原材料的化验与检测	123
实验一 黏土的化学分析	123
实验二 石灰石的化学分析	130
实验三 铁矿石的化学分析	134
实验四 萤石的化学分析	140
实验五 硅酸盐水泥熟料的化学分析	143
实验六 硅酸盐类水泥化学分析	148
实验七 铝酸盐水泥化学分析	158
实验八 水泥中三氧化硫含量的测定	167
实验九 水泥不溶物含量的测定	172
实验十 水泥中氯离子含量的测定	174
实验十一 水泥中碱含量的测定	176
实验十二 水泥中混合材料（粉煤灰）掺加量的测定	177
第四章 混凝土用原材料的化验与检测	180
实验一 细集料中有机物含量的测定	180
实验二 细集料中硫化物和硫酸盐含量的测定	181
实验三 细集料中氯化物含量的测定	182
实验四 粒化高炉矿渣化学分析	183
实验五 粉煤灰化学分析	193
实验六 钢渣化学分析	199
实验七 混凝土拌和用水的化学分析	217
实验八 混凝土外加剂成分的分析	226
第五章 玻璃/陶瓷用原材料的化验与检测	234
实验一 长石的化学成分分析	234
实验二 石英砂的化学成分分析	239
实验三 陶土的化学成分分析	248
实验四 硼酸的化学分析	248
实验五 硼砂的化学分析	250
实验六 碳酸钠的化学分析	251
实验七 碳酸钾的化学分析	252
实验八 碳酸锂的化学分析	253
实验九 碳酸钡的化学分析	254

实验十 红丹的化学分析	256
实验十一 玻璃化学稳定性的测定	258
实验十二 钠钙硅铝硼玻璃的化学分析	261
实验十三 钠钙硅玻璃的化学分析	271
实验十四 陶瓷材料的化学分析	294
第六章 石膏、石灰的化验与检测	309
实验一 石膏的化学成分分析	309
实验二 石灰中有效氧化钙和氧化镁含量的测定	314
第七章 土的化验与检测	319
实验一 土的酸碱度试验	319
实验二 土的烧失量的测定	320
实验三 土的有机质含量的测定	321
实验四 土的易溶盐含量的测定	323
实验五 土壤阳离子交换量的测定	332
第八章 其他材料的化验与检测	337
实验一 煤的工业分析	337
实验二 水玻璃的化学分析	340
实验三 轻烧氧化镁活性的测定	343
实验四 轻烧氧化镁的成分分析	345
实验五 氯化镁的成分分析	353
附 录	359
附录 A 化学试剂的分类	359
附录 B 常用酸和氨水的密度和浓度	360
附录 C 常用缓冲溶液	360
附录 D 常用基准物质及其干燥条件	361
附录 E 常用洗涤剂	361
附录 F 常用溶剂和坩埚	362
附录 G 滤器及其使用	363
附录 H 分析用水	364
附录 I 国际相对原子质量表 (2001)	365
参考文献	366

第一篇 定量分析化学基本知识

第一章 重量分析法

重量分析法是通过称量来测定被测物质含量的方法。在重量分析法中，通常是用适当的方法将待测组分与试样中的其他组分分离开来，并转化为一定称量形式的化合物，再进行称量，由所得重量进行计算，由此得到待测组分的含量。重量分析法的过程大致是：首先在试验溶液中加入某种沉淀剂，利用沉淀反应使待测组分以难溶化合物的形式沉淀下来，此时得到的沉淀物称为沉淀形式。再经过滤、沉淀使之与溶液分离，经烘干或灼烧等处理使之转化为固定组成的物质，称为沉淀的称量形式。通过称量，根据称量形式的组成和质量可计算出待测组分的含量。

重量分析法是一种经典的分析方法。它直接通过分析天平称量就可获得分析结果，无需使用容量器皿测定的数据，也不需要与基准物质或标准试样作为参比，所以引入的误差小，分析结果的准确度较高。对于高含量组分的测定，重量分析法比较准确，测定的相对误差一般小于 0.1%。但重量分析法操作过程繁琐、分析周期长，不能满足日常快速分析的要求，同时，由于对低含量组分的测定误差也较大，更不适合于微量和痕量组分的测定。目前，重量分析法主要用于含量较高的 Si、S、P、Mo、W、Cu、Co、Ni、Ag、Pb、Nb、Re 等元素的分析。

第一节 重量分析法的分类和特点

根据待测组分与试样中其他组分分离方法的不同，重量分析法通常可分为以下几种。

1. 沉淀法

沉淀法是重量分析法中的最主要的一类方法，这种方法是利用沉淀反应使待测组分以难溶化合物的形式从溶液中沉淀出来，再将沉淀过滤、洗涤后，通过烘干或灼烧等将沉淀转化为称量形式，称量其质量，再根据沉淀的质量计算待测组分的含量。例如，用沉淀重量法测定钢铁中硅含量时，将试样用混合酸溶解，加热至高氯酸冒烟使其中的硅脱水转化为难溶的硅酸 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 沉淀。经过过滤、洗涤，将沉淀灼烧成二氧化硅，用分析天平称量其质量，然后计算出试样中硅的质量分数。

2. 气化法

气化法也被称为挥发法, 这种方法是利用物质的挥发性, 通过加热或其他方法使待测组分从试样中挥发逸出, 然后根据气体逸出前后试样质量之差计算该组分的含量; 或者是选择适当的吸收剂将逸出组分吸收, 然后根据吸收剂质量的增加计算待测组分的含量。

气化法主要有以下三个方面的应用。

(1) 被测组分本身是挥发分

例如, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试样中结晶水含量的测定, 可将一定质量的氯化钡试样加热, 使水分逸出至恒量, 根据氯化钡试样质量的减少来计算其中结晶水的含量; 或用吸湿剂(如高氯酸镁)来吸收逸出的水分, 根据吸湿剂质量的增加来计算试样中的含水量。

(2) 被测组分经化学反应可以生成挥发分

被测组分经过与一些物质反应生成挥发性物质, 再利用吸收剂吸收, 通过测定生成挥发性物质的质量或体积, 从而间接测定被测组分的含量。如钢铁中碳含量的测定, 可将试样置入管式炉中, 在氧气流中高温燃烧, 使碳与氧反应生成 CO_2 , 然后用一定量的 KOH 溶液(或碱石棉)吸收生成的 CO_2 , 根据 KOH 吸收溶液(或碱石棉)质量的增加量计算钢铁中碳的含量。

(3) 被测组分不挥发, 而其他组分挥发

例如灰分测定。通常将试样在高温箱式电阻炉有氧条件下 1000°C 左右加热, 残余的物质称为灰分。在上述条件下, 有机物已去除, 残余物为无机物, 即可直接称量, 残余物质量占试样质量的分数即为灰分率。

3. 电解法

利用电解原理, 控制适当的电压或电流, 通过电化学反应使待测组分转化为金属或其他形式的物质在电极上沉积, 根据电极增加的质量, 计算待测组分的含量。例如, 恒电流电解法测定纯铜中铜的含量, 试样经硝酸—硫酸混合酸溶解后, 以网状铂电极作为阴极进行电解, 溶液中的铜离子获得电子而还原成金属铜, 并在铂阴极上析出: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu} \downarrow$, 电解结束后, 将网状铂电极洗涤、烘干、称量, 根据铂电极增加的质量, 即可计算出试样中铜的含量。

4. 萃取法

萃取法是利用被测组分与其他组分在互不相溶的两种溶剂中的分配系数不同, 将被测组分从试样中萃取出来而与其他组分分离, 然后加热将萃取溶剂挥发除去, 称量残留的萃取物质量, 计算出待测组分的含量。如工业废水中石油类物质含量的测定。

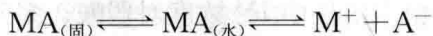
第二节 沉淀的溶解度及其影响因素

在重量分析法中, 溶解损失是主要误差来源之一, 因此希望沉淀物的溶解度要小。若沉淀物的溶解度过大, 会使化学计量点时反应不完全。所以应当了解沉淀的溶解度

及其影响因素,以控制合适的沉淀条件,减少溶解损失。

1. 溶解度和溶度积

难溶化合物 MA 在水溶液中达到平衡时,有如下的平衡关系:



式中, $\text{MA}_{(\text{水})}$ 可以是不带电荷的分子 MA, 也可以是离子对 $\text{M}^+ \text{A}^-$ 。在饱和溶液中, 温度一定时, $\text{MA}_{(\text{水})}$ 与 $\text{MA}_{(\text{固})}$ 之间的平衡常数是一定值, 称作固有溶解度, 常用符号 S° 表示。若溶液中不存在其他平衡, 则固体的溶解度 S 应为固有溶解度 S° 和离子 M^+ (或 A^-) 之和, 即

$$S = S^\circ + [\text{M}^+] = S^\circ + [\text{A}^-]$$

大多数沉淀的 S° 数值很小, 通常情况下可以忽略。这时, 可表示为:

$$S = [\text{M}^+] = [\text{A}^-]$$

根据沉淀 MA 在水溶液中的平衡关系, 得:

$$a_{\text{M}^+} a_{\text{A}^-} = \gamma_{\text{M}^+} [\text{M}^+] \gamma_{\text{A}^-} [\text{A}^-] = K_{\text{ap}}$$

K_{ap} 是离子的活度积, 称为活度积常数; γ 为离子强度。因此:

$$[\text{M}^+][\text{A}^-] = \frac{K_{\text{ap}}}{\gamma_{\text{M}^+} \gamma_{\text{A}^-}} = K_{\text{sp}}$$

溶度积常数 K_{sp} 与溶液中离子强度有关。当溶液中的离子强度不高时, 常对活度积和溶度积不加区别; 但如果溶液中的离子强度较高时, 则活度积和溶度积相差就大, 应引入溶度积进行计算。

2. 影响沉淀溶解度的因素

影响沉淀溶解度的因素很多, 如同离子效应、酸效应、盐效应、配位效应以及温度、介质、晶体颗粒大小等。

(1) 同离子效应

两种含有相同离子的盐 (或酸、碱) 溶于水时, 它们的溶解度 (或酸度系数) 都会降低, 这种现象叫做同离子效应。在沉淀反应中, 发生同离子效应的原理是在已经建立起溶解平衡的难溶电解质的溶液中, 加入含有相同离子的另一强电解质溶液时, 由于离子浓度的增加, 会使平衡向着生成沉淀的方向进行移动, 达到新的溶解平衡, 从而使难溶电解质的溶解度降低。

同离子效应是降低沉淀溶解度的有效手段。重量分析中, 一般都要加入过量的沉淀剂来减小沉淀的溶解损失。但是沉淀剂的量不是越多越好, 沉淀的溶解度不可能小于它的固有溶解度; 沉淀剂加入过多, 还可能引起盐效应等副反应, 从而使沉淀的溶解度增大。一般沉淀剂以过量 50%~100% 为宜。

(2) 盐效应

往弱电解质的溶液中加入与弱电解质没有相同离子的强电解质时, 由于溶液中离子总浓度增高, 离子间相互牵制作用增强, 使得弱电解质解离的阴、阳离子结合形成分子的机会减小, 从而使弱电解质分子浓度减小, 离子浓度相应增高, 解离度增大。这种由于强电解质的引入而使沉淀的溶解度随之增大的现象称为盐效应。

如果沉淀本身的溶解度很小, 则盐效应的影响是非常小的, 可以忽略不计。重量

分析中一般对盐效应不予考虑。只有当沉淀的溶解度本来就比较大,且溶液的离子强度又很大时,才需要考虑盐效应。

(3) 酸效应

酸效应的发生,主要是由于溶液中 H^+ 浓度对弱酸、多元酸或难溶酸离解平衡的影响。在酸性溶液中, H^+ 浓度的增大使得平衡向生成酸的方向移动。酸效应将增大弱酸或多元酸盐沉淀和氢氧化物沉淀的溶解度。在重量分析中,必须要注意由酸效应引起的溶解损失。

对于 AgCl 等强酸盐沉淀来说,如果不考虑盐效应,则在酸性溶液中,强酸盐的溶解度基本和纯水中的相同。然而,硫酸盐的沉淀例外。作为多元酸, HSO_4^- 与 SO_4^{2-} 之间存在着酸碱平衡,在酸性溶液中有酸效应存在,使溶解度有所增大,如在 0.1mol/L HCl 溶液中, BaSO_4 的溶解度是它在纯水中的 3 倍左右。

(4) 配位效应

若溶液中存在的配位剂能与生成沉淀的离子形成可溶性配位化合物,则会使沉淀的溶解度增大。配位化合物越稳定,配位剂的浓度越高,溶解度增加得越大。在重量分析中,必须要注意由配位效应所引起的溶解损失。

(5) 其他影响因素

① 温度 大多数沉淀的溶解度随温度升高而增大,但增大的程度有差异。例如,温度对 AgCl 的溶解度影响较大,对 BaSO_4 的影响则不明显。在重量分析法中,如果沉淀的溶解度很小或者对温度不敏感时,一般采用热过滤和热洗涤。热溶液的黏度低,可以加快过滤和洗涤的速度;同时,在热溶液中,杂质的溶解度也可能增大因而易洗去。

② 溶剂 大多数无机物沉淀的溶解度在有机溶剂存在时能显著降低。在重量分析中,有时需要加入一些能与水混溶的有机溶剂来降低沉淀的溶解度。

③ 沉淀颗粒大小 对于同种沉淀来说,颗粒尺寸越小,溶解度越大,这是因为小晶体比大晶体有更大的比表面积,处于表面的离子受到晶体内的吸引力小,又容易受到溶剂分子的作用,所以易于溶解进入到溶液中。利用这一性质,在沉淀完全后,将沉淀与母液一起放置一段时间,使得小晶体逐渐转化为较大的晶体颗粒,更有利于重量分析。

④ 形成胶体溶液 AgCl 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等沉淀是由胶体微粒凝聚而成,胶体粒子直径在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间,过滤时会穿过滤纸的孔隙而造成质量损失。在重量分析中,通常需要通过加入电解质和加热等方法使胶体微粒凝聚,然后才能过滤。

第三节 重量分析对沉淀的要求及沉淀剂的选择

重量分析法是根据沉淀的质量来计算试样中被测组分的含量,要获得好的分析结果,用于重量分析法的沉淀必须满足以下要求。

1. 对沉淀形式的要求

① 沉淀的溶解度要小，保证待测组分定量地沉淀完全。通常要求沉淀的溶解损失不超过 0.2mg（即应不大于分析天平的称量误差）。

② 沉淀必须纯净，杂质应尽可能少，否则不能获得准确的分析结果。

③ 沉淀应是粗大的晶形沉淀，易于过滤和洗涤，这不仅便于操作，也是保证沉淀纯度的一个重要方面。晶形沉淀易于洗涤；无定形沉淀，尤其是胶体沉淀，如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等，体积庞大疏松，总表面积大，吸附杂质较多，过滤费时且不易洗净。因此，在进行沉淀时，希望得到颗粒较大的晶型沉淀；如果只能生成无定形沉淀，也应控制沉淀条件，改变沉淀的性质，以便得到易于过滤和洗涤的沉淀。

④ 沉淀经干燥或灼烧后，易转化为组成恒定、性质稳定的称量形式。如 8-羟基喹啉铝盐，在 130°C 烘干即可称量；而氢氧化铝必须在 1200°C 灼烧才能成为不吸湿的称量形式 Al_2O_3 。因此测定铝应选前一种方法。

2. 对称量形式的要求

① 称量形式必须具有一定的化学组成，并必须与化学式完全相符，才能按照化学式计算待测组分的含量。

② 称量形式要稳定，在称量过程中不受空气中的水分， CO_2 或者 O_2 等的影响。

③ 称量形式的摩尔分子量要大，从而所得称量形式的质量较大，可以减少称量造成的误差，有利于低含量组分的测定。例如，重量法测定 Al^{3+} 时，可用氨水沉淀为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 后灼烧为 Al_2O_3 称量，也可用 8-羟基喹啉沉淀为 8-羟基喹啉铝盐 $[(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}]$ 烘干后称量。按这两种称量形式计算，0.1000g Al 可获得 0.1888g Al_2O_3 或者 1.704g $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$ 。分析天平的称量误差一般为 $\pm 0.2\text{mg}$ ，显然用 8-羟基喹啉重量法测定 Al 的准确度要比氨水法高。

3. 沉淀剂的选择

根据对沉淀的要求，待测组分以何种形式沉淀下来就成为问题的关键。因此，选择沉淀剂就决定了方法的准确度和操作简繁程度。选择沉淀剂的条件如下：

① 沉淀剂应与被测组分反应完全。生成的沉淀溶解度要小，组成不变，颗粒大，结构稳定，易于过滤和洗涤，分离后得到的沉淀纯净。

② 沉淀剂本身溶解度要大，以减少沉淀对它的吸附，而且容易在洗涤时除去。

③ 沉淀剂应具有较好的选择性和特效性，在含有多种离子的试验溶液中，它只沉淀待测组分。

④ 沉淀剂应具有较大的相对分子质量，生成的沉淀形式相对分子质量大，转化成称量形式的相对分子质量也大，带来的称量误差就较小。

⑤ 沉淀剂应是易挥发或易分解除去的物质，即使在洗涤时未除尽，灼烧时也能除尽，不至于影响称量结果。

4. 常用沉淀剂的种类及特点

沉淀剂通常分为无机沉淀剂和有机沉淀剂。常见的无机沉淀剂有 NaOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_2S 或 Na_2S 等；有机沉淀剂有 8-羟基喹啉、丁二酮肟、四苯硼酸钠、苦杏仁

酸、铜铁试剂、草酸等。

(1) 无机沉淀剂的特点

无机沉淀剂的选择性较差，生成的沉淀溶解度较大，吸附杂质较多；如果生成的是无定形沉淀，不仅吸附杂质多，而且不易过滤和洗涤。

(2) 有机沉淀剂的特点

有机沉淀剂的选择性较好，沉淀的溶解度小，有利于被测物质沉淀完全，生成的沉淀组成恒定，结构较好，吸附无机杂质少，易于分离和洗涤，分离后得到的沉淀较纯净，称量形式的相对分子质量也较大，经烘干即可称量，简化了操作，有利于提高分析的准确度，因此应用日益广泛。但是，有机沉淀剂一般在水中的溶解度较小，容易夹杂在沉淀中；有些沉淀的组成不恒定，仍需灼烧成无机氧化物后称量；有些沉淀不易被水润湿，容易粘附于容器上或漂浮于溶液表面上，带来操作上的困难。

第四节 沉淀的生成条件与形成过程

沉淀按照物理性质可分为两类：晶形沉淀与非晶形沉淀（又称为无定形沉淀或胶状沉淀）。晶形沉淀颗粒较大，内部排列较规则，结构紧密，极易沉降于容器底部。与晶形沉淀相比，无定形沉淀颗粒较小，内部排列杂乱无章，聚集松散，体积庞大，吸附的杂质较多，也不能很好地沉降于容器的底部。因此，为了使沉淀完全并得到纯净的沉淀，必须选择不同的沉淀条件。

1. 晶形沉淀的生成条件

① 沉淀要在适当的稀溶液中进行。试验溶液和沉淀剂溶液都应该是稀溶液。这样在沉淀过程中，溶液的相对过饱和度不大，晶核的生成速度较慢，易形成少数颗粒较大的晶体。

② 沉淀应在热溶液中进行。在热溶液中，一般沉淀的溶解度都增大，既可以使溶液的相对过饱和度降低，又可以减少沉淀对杂质的吸附量，还可以防止生成胶体。对于在热溶液中溶解度显著增大的沉淀，在沉淀完毕后，必须将溶液冷却后再过滤，以减少沉淀溶解的损失。

③ 应该在不断搅拌下缓慢地加入沉淀剂。如果加入过快，会导致沉淀剂局部过浓而生成多量的晶核，得到颗粒非常细小的沉淀，有时甚至漂浮在溶液表面而不沉淀下来，难以过滤和洗涤，必然造成测定误差。

④ 沉淀要进行陈化处理。在沉淀过程完毕后，将沉淀连同溶液一起放置一段时间（过夜，或放在温热处 4h 以上），这一过程称为陈化。陈化可使溶液中小晶体不断溶解，大晶体不断长大。陈化作用还能使沉淀变得更加纯净，因为小晶体吸附和包藏的杂质在陈化过程中被排除到溶液中，大晶体沉淀总表面积小，吸附的杂质质量也就减少。

2. 沉淀的形成过程

沉淀的形成是一个复杂的过程。一般认为沉淀的形成要经过晶核的形成和晶核的

长大两个过程。

(1) 晶核的形成

晶核的形成包含两种情况：一种是均相成核作用，另一种是异相成核作用。将沉淀剂加入试验溶液中，当溶液达到过饱和状态时，构晶离子由于静电作用而缔合起来自发地形成晶核，这种过程称为均相成核作用。一般认为，所形成的晶核含有 4~8 个构晶离子或 2~4 个离子对。例如 BaSO_4 的晶核由 8 个构晶离子（即 4 个离子对）组成， CaF_2 的晶核由 9 个构晶离子组成， Ag_2CrO_4 和 AgCl 的晶核由 6 个构晶离子组成。与此同时，在进行沉淀的介质和容器中，存在着大量肉眼看不见的固体微粒。烧杯壁上也附有许多 5~10 μm 长的“玻璃核”，以上外来的杂质可以起到晶核作用，这个过程称为异相成核作用。

(2) 晶核的成长

晶核形成之后，溶液中的构晶离子向晶核表面扩散并沉积在晶核上，晶核就逐渐长大成沉淀微粒。这种由离子形成晶核，再进一步聚集成沉淀微粒的速率称为聚集速率。在聚集的同时，构晶离子在一定晶格中定向排列的速率称为定向速率。如果聚集速率大，而定向速率小，即离子很快地聚集成大量的晶核，则得到非晶形沉淀；反之，如果定向速率大，聚集速率小，即离子较缓慢地聚集成沉淀，有足够的时间进行晶格排列，则得到晶形沉淀。

聚集速率可用冯·韦曼 (Van Weimarn) 的经验公式表示：

$$u_{\text{聚集}} = k \frac{Q-S}{S}$$

式中 $u_{\text{聚集}}$ 为聚集速率， k 为比例常数（与沉淀的性质、温度、溶液中存在的其他物质等因素有关）， $(Q-S)/S$ 为相对过饱和度， Q 为溶液实际浓度， S 为饱和浓度。

从冯·韦曼经验公式可以看出，聚集速率的大小由相对过饱和度决定，而相对过饱和度可通过控制沉淀条件来实现，即聚集速率由沉淀条件决定。

定向速率主要取决于沉淀物质的本性。一般极性强的盐类，如 MgNH_4PO_4 、 BaSO_4 、 CaC_2O_4 等具有较大的定向速率，易形成晶形沉淀。而高价金属离子的氢氧化物，例如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等溶解度极小，结合的 OH^- 较多，定向排列困难，定向速率小，聚集速率很大，加入沉淀剂后瞬间形成大量的晶核，使水合离子来不及脱水就聚集起来，因而一般形成非晶形沉淀或胶状沉淀。但对化合价较低的金属离子氢氧化物沉淀，例如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等，因含有 OH^- 较少，当条件适当时有可能形成晶形沉淀。因此，沉淀的类型不仅取决于沉淀的本质，也决定于沉淀时的条件，若适当改变沉淀条件，也可能改变沉淀的类型。

第五节 沉淀的过滤、洗涤、干燥或灼烧

沉淀生成后须经过滤、洗涤、烘干或灼烧等操作过程才能使沉淀形式转化为称量形式。

1. 过滤

重量分析的过滤方法有两种,即常压过滤和减压过滤。常压过滤通常使用长颈玻璃漏斗。滤纸采用无灰滤纸,分为快速、中速、慢速三种。对于一般非晶形沉淀,例如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等,应采用疏松的快速滤纸,以免过滤时间过长;对于粗粒的晶形沉淀,例如 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,可用较紧密的中速滤纸;对较细粒的沉淀,例如 BaSO_4 ,应选用最紧密的慢速滤纸。

减压过滤可选用玻璃砂芯坩埚,又称玻璃微孔坩埚,它的砂芯滤板是用玻璃粉末在高温下烧结而成,按微孔的细度分为 $G_1 \sim G_6$ 六个等级,滤孔逐渐减小,其中 G_3 用于过滤粗晶形沉淀,相当于中速滤纸; G_4 、 G_5 用于过滤细晶形沉淀,相当于慢速滤纸。

2. 洗涤

为了洗去沉淀表面的杂质和混杂在沉淀中的母液,经过滤后的沉淀需进行洗涤。洗涤时应尽量减少沉淀的溶解损失或防止形成胶体。因此,需要选择合适的洗涤剂及洗涤方法。

(1) 洗涤剂的选择原则

① 溶解度小而不容易形成胶体的沉淀,可用蒸馏水洗涤。

② 对溶解度较大的晶形沉淀,用沉淀剂的稀溶液洗涤后,再用少量蒸馏水洗涤。所选用的沉淀剂应是易挥发的,在烘干与灼烧时能挥发除去的溶剂,例如用 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 稀溶液洗涤 CaC_2O_4 沉淀。

③ 对溶解度较小但有可能分散成胶体的沉淀,应用易挥发的电解质溶液洗涤,例如用 NH_4NO_3 稀溶液洗涤 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

④ 溶解度受温度影响小的沉淀,可用热水洗涤,防止形成胶体。

(2) 洗涤方法

沉淀洗涤时既要使沉淀洗净,又不能增加沉淀的溶解损失。因此,为了提高洗涤效率,应该采用少量多次的方法,并且洗涤时须待前次的洗涤液尽可能流失后,再加入新的洗涤液进行下一次洗涤。

3. 干燥或灼烧

干燥是为了除去沉淀中的水分和可挥发的物质,使沉淀形式转化为固定的称量形式。灼烧除了有除去沉淀中的水分和可挥发物质的作用之外,有时也可能通过灼烧,使沉淀形式在高温下分解为组成固定的称量形式。干燥或灼烧的温度和时间因沉淀不同而异。如丁二酮肟镍,需在 $110 \sim 120^\circ\text{C}$ 烘 $40 \sim 60\text{min}$,即可冷却至室温后称量;而磷酸锆则需要 130°C 烘 45min 。干燥沉淀常用的玻璃砂芯过滤器和沉淀都必须烘至恒量(两次连续称量的绝对误差小于 0.3mg)。

灼烧温度一般在 800°C 以上,具体温度和时间因沉淀不同而异。如 BaSO_4 为 800°C , $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 1100°C 灼烧为焦磷酸镁 ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)。盛放沉淀常用瓷坩埚,若需用氢氟酸处理沉淀则应用铂坩埚盛放。灼烧沉淀前须预先将瓷坩埚和盖在灼烧沉淀的条件下灼烧至恒量,然后将沉淀用滤纸包好,放置在已烧至恒量的坩埚中,将滤纸烘干并灰化,再灼烧至恒量,然后根据所获得的沉淀称量形式的质量计算测定结果。