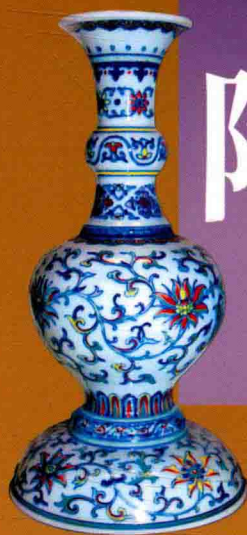




高职高专材料工程技术专业项目式课程丛书



陶瓷

原料分析技术

TAOCI YUANLIAO FENXI JISHU

(第二版)

费文媛 主编



中国轻工业出版社

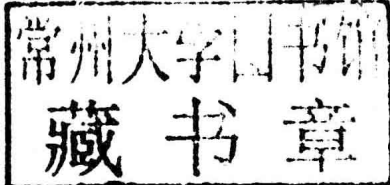
全国百佳图书出版单位

高职高专材料工程技术专业项目式课程丛书
“十二五”江苏省高等学校重点教材
(编号 2015-1-028)

陶瓷原料分析技术

(第二版)

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. —2 版. —北京: 中国轻工业出版社, 2016. 8

(高职高专材料工程技术专业项目式课程丛书)

“十二五”江苏省高等学校重点教材

ISBN 978 - 7 - 5184 - 1007 - 1

I. ①陶… II. ①费… III. ①陶瓷—原料—化学分析—高等学校—教材 IV. ①TQ174. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 145972 号

责任编辑: 李建华 责任终审: 滕炎福 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 宋振全 责任校对: 燕 杰 责任监印: 张 可

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: 2016 年 8 月第 2 版第 1 次印刷

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 9.75

字 数: 224 千字

书 号: ISBN 978 - 7 - 5184 - 1007 - 1 定价: 28.00 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

160297J2X201ZBW

前言（第二版）

近年来，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，其中《陶瓷原料分析技术》于2012年6月出版发行。经过三年多的使用，编写组决定在原编写思路不变的基础上，对教材第一版进行修订。

教材修订主要在以下几方面：一是对原教材中一些错误的地方进行更正，二是对某些内容编排上进行调整，三是增加部分相关的内容，教材整体没做大的变动，保持了原来项目式教材的风格。

本教材以工作过程为主线，以陶瓷原料全分析为载体，按照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。

全书分为九个项目，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、氧化钙和氧化镁含量的测定、氧化钾和氧化钠含量的测定及陶瓷原料全分析综合实训。

本书由无锡工艺职业技术学院费文媛担任主编，编写了项目一、三、四、五、六、七、八；江苏拜富色釉料有限公司化验室主任吴群芳担任副主编，编写了项目二；无锡工艺职业技术学院张瑛编写了项目九；无锡工艺职业技术学院陆小荣担任主审。本教材在编写过程中得到了江苏拜富色釉料有限公司化验室各位的指导和帮助，并提供了许多宝贵的资料和意见，在此表示感谢。

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
2016年4月

前言（第一版）

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	4
知识点三 滴定分析法	9
知识点四 标准溶液	12
任务一 分析天平的使用	14
任务二 滴定分析仪器的使用	19
任务三 典型标准溶液的配制	25
思考与习题	26
项目二 陶瓷原料中灼烧减量的测定	28
知识点一 陶瓷原料分析的一般程序	28
知识点二 陶瓷原料中灼烧减量的测定方法	31
知识点三 称量分析法简述	31
任务一 陶瓷原料的采取与制备	32
任务二 陶瓷原料试样的熔融	32
任务三 灼烧减量的测定	33
思考与习题	34
项目三 陶瓷原料中二氧化硅含量的测定	35
知识点一 陶瓷原料中二氧化硅的测定方法	35
知识点二 沉淀称量法操作过程	36
知识点三 沉淀的基本知识	38
知识点四 沉淀称量法的结果计算	40
知识点五 酸碱理论及酸度计算	42
知识点六 酸碱缓冲溶液	45
知识点七 酸碱指示剂	48
知识点八 酸碱滴定曲线	51
任务一 沉淀称量法测定 SiO_2 含量	57
任务二 氟硅酸钾法测定 SiO_2 含量	58
思考与习题	60

项目四 陶瓷原料中氧化铝含量的测定	62
知识点一 陶瓷原料中氧化铝含量的测定方法	62
知识点二 配位滴定法概述	63
知识点三 配位滴定法原理	68
知识点四 金属指示剂	70
知识点五 提高配位滴定选择性的方法	74
知识点六 配位滴定方式	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
思考与习题	83
项目五 陶瓷原料中氧化铁含量的测定	84
知识点一 陶瓷原料中氧化铁含量的测定方法	84
知识点二 分光光度法测定原理	85
知识点三 可见分光光度计	89
知识点四 定量分析方法	92
任务一 配位滴定法测定 Fe_2O_3 含量	93
任务二 邻二氮菲分光光度法测定 Fe_2O_3 含量	94
思考与习题	96
项目六 陶瓷原料中二氧化钛含量的测定	97
知识点 陶瓷原料中二氧化钛含量的测定方法	97
任务一 过氧化氢比色法测定 TiO_2 含量	98
任务二 二安替比啉甲烷比色法测定 TiO_2 含量	99
项目七 陶瓷原料中氧化钙和氧化镁含量的测定	101
知识点一 陶瓷原料中氧化钙和氧化镁含量的测定方法	101
知识点二 原子吸收分光光度法基本原理	102
知识点三 原子吸收分光光度计	104
知识点四 定量分析方法	108
知识点五 原子吸收分光光度法中的干扰及消除	111
任务一 配位滴定法测定 CaO 、 MgO 含量	113
任务二 原子吸收分光光度法测定 CaO 、 MgO 含量	114
思考与习题	116
项目八 陶瓷原料中氧化钾和氧化钠含量的测定	117
知识点一 陶瓷原料中氧化钾和氧化钠含量的测定方法	117

知识点二 原子发射光谱分析基本原理	118
知识点三 火焰光度分析法基本原理	119
知识点四 火焰光度计	119
知识点五 定量分析方法	120
任务 火焰光度法测定 K_2O 、 Na_2O 含量	121
思考与习题	123
 项目九 陶瓷原料全分析综合实训	124
I 陶瓷原料全分析项目及流程	124
II 分析测定	125
一、灼烧减量的测定——质量分析法	125
二、 SiO_2 的测定——氟硅酸钾容量法	125
三、 Fe_2O_3 的测定——邻二氮菲比色法	126
四、 TiO_2 的测定——二安替比林甲烷比色法	128
五、 Al_2O_3 的测定——氟化钠置换 EDTA 配位滴定法	129
六、 CaO 、 MgO 的测定——EDTA 配位滴定法	130
七、 Na_2O 、 K_2O 的测定——火焰光度法	132
 附录	134
附录 1 弱酸、弱碱在水中的离解常数 ($25^{\circ}C$)	134
附录 2 常用酸碱溶液的密度和浓度	136
附录 3 常用基准物质的干燥条件和应用	136
附录 4 常用坩埚	137
附录 5 EDTA 配合物的 lgK_{MY}	137
附录 6 国际相对原子质量表	138
附录 7 部分化合物的相对分子质量	139
附录 8 陶瓷材料常用标准	141
 参考文献	143

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）陶瓷原料认知

陶瓷是陶器和瓷器的总称。中国人早在公元前 8000 ~ 2000 年（新石器时代）就发明了陶器。陶瓷材料的成分主要是氧化硅、氧化铝、氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、氧化铁、氧化钛等。陶瓷生产中所用的原料通常是由地球天然资源如黏土、石英、长石等经过加工而成的。



陶瓷工业中使用的原料品种很多,从它们的来源来分,一种是天然矿物原料,另一种是通过化学方法加工处理的化工原料。天然矿物原料通常可分为可塑性原料、瘠性原料、助熔原料和有机原料四类。

1. 可塑性原料——黏土

黏土主要由铝硅酸盐岩石(火成的、高质的、沉积的)如长石岩、伟晶花岗岩、斑岩、片麻岩等长期风化而成,是多种微细矿物的混合物。黏土通常分为以下四种:

(1) 高岭土 也称瓷土,为高纯度黏土,烧成后呈白色,主要用于制造瓷器。

(2) 陶土 也称微晶高岭土,较纯净,烧成后略呈浅灰色,主要用于制造陶器。

(3) 砂质黏土 含有多量细砂、尘土、有机物、铁化物等,是制造普通砖瓦的原料。

(4) 耐火黏土 也称耐火泥,此种黏土含杂质较少,熔剂大多少于10%,在自然条件下其颜色甚多,但经熔烧后多为白色、灰色或淡黄色。耐火黏土的耐火度在1580℃以上,为制造耐火制品、陶瓷制品及耐酸制品的主要原料。

黏土具有韧性,常温遇水可塑,微干可雕,半干可压,全干可磨;烧至900℃可成陶器能装水;烧至1230℃则瓷化,可完全不吸水且耐高温、耐腐蚀。

2. 瘠性原料

在干燥的过程中,揉成可塑泥料的黏土,由于水分排出,粒子互相靠拢而发生收缩。烧制过程中的一系列变化,也会引起坯体收缩。为了防止坯体收缩所产生的缺陷,常掺加无可塑性而在焙烧范围内不与可塑性物料起化学作用并在坯体和制品中起骨架作用的物料,称其为瘠性物料或非可塑性物料,如石英等。

3. 助熔原料

助熔原料也称助熔剂,在焙烧过程中能够降低可塑性物料的烧结温度,同时增加制品的密实性和强度,但会降低制品的耐火度、体积稳定性和高温下抵抗变形的能力。

常用的助熔剂有长石一类的自溶性助熔剂和铁化物、碳酸盐一类的化合性助熔剂。

4. 有机原料

有机原料主要包括天然腐殖物或由人工加入的锯末、糠皮、煤粉等,它们能提高物料的可塑性。在焙烧过程中,还能碳化成强还原剂,使氧化铁还原成氧化亚铁,并与二氧化硅生成硅酸亚铁,起辅助助熔剂的作用。若其含量过多,会使制品产生黑色熔洞。

(二) 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、瘠性原料和助熔原料三大类,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、二氧化钛、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,是高职高专类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。

(三) 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,不仅种类很多,



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。

(四) 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，然后加以校正，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

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

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



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

用标准偏差表示精密度比用平均偏差更合理，能更好地反映数据的分散程度。

(3) 极差 极差是指一组测量值内最大值 $x_{\max}$ 与最小值 $x_{\min}$ 之差，以 R 表示，即

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

相对极差 R_r 是指极差在平均值中所占的百分率，即

$$R_r = \frac{R}{\bar{x}} \times 100\%$$

极差是最简单评价一组数据离散度的方法，极差越大，离散度也就越大。

(4) 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) 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 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。

(三) 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 $(0.3280 \pm 0.0001)\text{g}$ 范围内的某一数值。此时称量的绝对误差为 $\pm 0.0001\text{g}$ ，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 $(0.328 \pm 0.001)\text{g}$ 范围内的某一数值，此时绝对误差为 $\pm 0.001\text{g}$ ，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	0.7568 g (分析天平称量)	四位有效数字
滴定剂体积	21.52 mL (滴定管读取)	四位有效数字
试剂体积	12 mL (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	$K_{MY} = 1.00 \times 10^{9.6}$	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:

$$\begin{aligned} 0.52664 &\rightarrow 0.5266 & 0.36266 &\rightarrow 0.3627 \\ 10.2350 &\rightarrow 10.24 & 250.650 &\rightarrow 250.6 \\ 18.0852 &\rightarrow 18.09 \end{aligned}$$

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。

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。