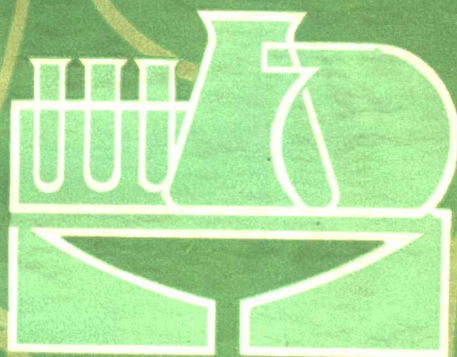


新编轻工业材料学

廖沛珠 编著



轻工业出版社

实用玻璃搪瓷材料 化学分析

廖沛珠 编著

轻工业出版社

内 容 介 绍

在玻璃搪瓷工业实现生产现代化中,如何培训科技人员,并如何进一步提高科研单位和工厂化验室人员的技术水平,都需要有适合各种水平的技术读物,用以满足广大读者迫切的需要。为此,本书以常规的化学分析为主,介绍了在玻璃工业和搪瓷工业中常用的容量比色法,也少量涉及到先进的仪器分析,可供广大的化学分析人员学习参考,也可用作培训化验员的教材。

实用玻璃搪瓷材料化学分析

廖沛珠 编著

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路8号)

北京印刷二厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092 毫米 1/32 印张: 8 18/32 字数: 143 千字

1980年12月第一版 第一次印刷

印数: 1-6,000 定价: 0.54元

统一书号: 15042·1517

前 言

随着社会主义建设事业的飞跃发展，轻工业生产和科研战线对分析化学也提出了新的要求。鉴于目前国内尚不能普遍采用现代化的仪器分析手段的情况下，各生产科研单位如何简便、快速、准确地进行化学分析，仍属十分必要。

玻璃和搪瓷的化学分析方法，也应在实践中不断发展，不断提高。编者根据多年从事化学分析的经验，总结了科研和生产中常见的一些化学分析方法，内容以容量比色法为主，尽量避免使用有毒试剂如氰化钾等。由于编者时间和水平的限制，有不足或错误的地方尚望读者予以指正。

编著者 于1979年4月

目 录

第一章 基本概念	(1)
第一节 溶液浓度计算	(2)
(一) 当量浓度	(2)
(二) 滴定度	(3)
(三) 克分子浓度	(4)
第二节 容量分析的主要方法	(4)
(一) 中和法	(4)
(二) 氧化还原法	(5)
(三) 络合滴定法	(6)
第三节 简单仪器分析	(13)
(一) 比色法	(13)
(二) 分光光度法	(17)
(三) 火焰光度法	(20)
第二章 试样的采取和分解	(26)
(一) 试样的采取和干燥	(26)
(二) 试样的分解	(27)
第三章 原料分析	(31)
第一节 碳酸钠的化学分析	(31)
第二节 碳酸钾的化学分析	(33)
第三节 碳酸锂的化学分析	(34)
第四节 石灰石及白云石的化学分析	(35)
第五节 碳酸钡的化学分析	(44)

第 六 节	硼酸的化学分析	(46)
第 七 节	硼砂的化学分析	(48)
第 八 节	硅氟化钠的化学分析	(49)
第 九 节	氧化铁的化学分析	(51)
第 十 节	氧化铈的化学分析	(54)
第十一节	氧化锌的化学分析	(55)
第十二节	氧化镧的化学分析	(56)
第十三节	氧化铈的化学分析	(57)
第十四节	氧化铜的化学分析	(59)
第十五节	二氧化锡的化学分析	(63)
第十六节	红丹的化学分析	(66)
第十七节	亚砷酸的化学分析	(72)
第十八节	锰矿的化学分析	(73)
第十九节	二氧化钛的化学分析	(78)
第二十节	氧化铝的化学分析	(79)
第二十一节	石英的化学分析	(88)
第二十二节	萤石的化学分析	(98)
第二十三节	粘土及长石的化学分析	(103)
第二十四节	锆钢玉及锆英石的化学分析	(114)
第二十五节	绿柱石的化学分析	(123)
第四章	玻璃部分	(133)
第 一 节	硼玻璃的化学分析	(133)
第 二 节	铍玻璃的化学分析	(143)
第 三 节	铅铍玻璃的化学分析	(149)
第 四 节	锡铍玻璃的化学分析	(156)
第 五 节	玻璃中微量钴的比色测定 (亚硝基-R 盐比色法)	(161)

第 六 节	玻璃中微量铜的比色测定	(163)
第 七 节	玻璃中微量铬的测定	(167)
第 八 节	玻璃中微量钼的测定	(170)
第五章	搪瓷部分	(174)
第 一 节	搪瓷底釉的化学分析	(174)
第 二 节	钛锌搪瓷的化学分析	(184)
第 三 节	锌、锑、钼酸钡搪瓷的化学分析	(191)
附 录		(199)
一、	使用铂器皿应注意事项	(199)
二、	高氯酸的使用注意事项	(200)
三、	比色分析中滤光片选择示意表	(201)
四、	常用浓酸和氨水的比重及近似当量	(202)
五、	有关酸类的最高沸点	(202)
六、	一些常用有机溶剂的物理常数	(203)
七、	EDTA与金属离子络合稳定常数	(204)

第一章 基本概念

定量分析化学，是推动科学及工业发展的一种不可缺少的工具，是发展工农业生产，实现四个现代化不可缺少的组成部分。我们根据所用物质性质的不同，分析方法可分为两大类。

第一类化学分析 根据物质化学性质的不同来测定其含量的方法。

(一) 重量分析

将被测试样配制成溶液后，利用适宜的化学反应使之生成难于溶解的沉淀，经分离灼烧等手续，称其重量，求得被测物质组成的含量。

(二) 容量分析

将被测物质配制成溶液以后，用反应所需已知浓度的标准溶液滴定，直达反应完成点（即当量点），根据所消耗的标准溶液体积，计算出被测组分的含量。

(三) 气体分析

根据反应前后气体体积的变化，测定被测组分的含量。

第二类物理化学分析（仪器分析） 利用物质的物理化学性质，借助于光电仪器来测定物质含量。一般又分为光学分析和电化学分析法。

(一) 光学分析

利用物质的性质和光学性质的关系，亦即根据配制的溶液颜色深浅，测定物质含量的方法。其中有目视比色法，光

电比色法，分光光度法，发射光谱法，火焰光谱法，原子吸收光谱法及荧光分析法等。

(二) 电化学分析

利用物质的电学性质以测定物质组分含量的方法。其中有电解法，电位滴定法，电导滴定，库伦滴定，极谱分析，离子选择电极分析等方法。

在生产和科研工作中，化学分析和仪器分析两种分析方法是相辅相成的。重量分析方法较为准确，但操作繁杂而费时。容量分析比重量分析法简便，亦具有一定的准确度，两者皆可作为常量分析的方法。仪器分析则具有快速和灵敏的特点，适用于快速和微量组分的测定。可是仪器分析亦离不开使用化学方法处理试样，分离杂质，检验方法的精确度等。仪器分析的缺点是某些设备比较复杂，亦很昂贵，例如发射光谱，原子吸收光谱等，目前尚不能在全国工厂或试验单位普遍推广使用。

第一节 溶液浓度计算

表示溶液浓度的方法：

(一) 当量浓度

一升溶液中所含溶质的克当量数（通常以 N 表示）。

1. 酸、碱、盐溶液的当量浓度

1 克当量酸：酸的克分子量除以酸分子中含氢的数目。

例 HCl : $36.468 \div 1 = 36.468$ 克

H_2SO_4 : $98 \div 2 = 49$ 克

H_3PO_4 : $98.044 \div 3 = 32.681$ 克

1 克当量碱：碱的克分子量除以碱分子中含有氢氧根的数目。

例 NaOH : $40 \div 1 = 40$ 克

$\text{Ca}(\text{OH})_2$: $74 \div 2 = 37$ 克

$\text{Fe}(\text{OH})_3$: $106.84 \div 3 = 35.6$ 克

1 克当量盐: 盐的分子量除以盐分子中的金属原子数与金属原子价的乘积。

例 NaCl : $58.46 \div 1 = 58.46$ 克

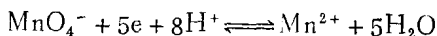
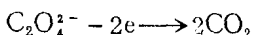
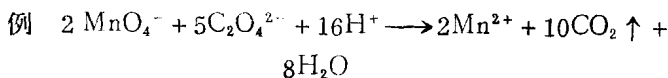
BaSO_4 : $253.44 \div 2 = 126.72$ 克

2. 氧化还原剂配制成的标准溶液的当量浓度

氧化还原反应是电子转移的反应, 氧化还原当量是物质的分子量除以每个分子在反应过程中得失电子的数。

$$\text{氧化当量} = \frac{\text{氧化剂分子量}}{\text{得到电子数}}$$

$$\text{还原当量} = \frac{\text{还原剂分子量}}{\text{失去电子数}}$$



一个草酸根失去二个电子, 一个高锰酸根得到 5 个电子。

$$1 \text{ 克当量 } \text{KMnO}_4 = \frac{158.03}{5} = 31.61 \text{ 克}$$

$$1 \text{ 克当量 } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{134.01}{2} = 67.01 \text{ 克}$$

(二) 滴定度

滴定度是每毫升溶液中所含物质的克数或相当于某被测物质的克数。有两种表示方法:

1. 按配制标准溶液的物质表示的滴定度

例如 1 升标准溶液中含有 40 克氢氧化钠。则其滴定度为 0.04 克/毫升氢氧化钠。

2. 按被测物质表示的滴定度

设若氢氧化钠标准溶液每毫升与 0.03646 克盐酸作用，则此氢氧化钠标准溶液对盐酸的滴定度为 0.03646 克/毫升盐酸。

一般都采用第二种表示方法。

(三) 克分子浓度

1 升标准溶液中含有溶质的克分子数（通常以 M 表示）。

1 克分子氢氧化钠为 40 克。1 升标准溶液中若含有 40 克氢氧化钠，则此溶液为 1 克分子浓度，即 $1M$ 。

第二节 容量分析的主要方法

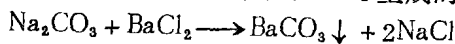
(一) 中和法

备有任何酸的标准溶液，就可以进行各种碱的定量分析，相反的备有碱的标准溶液，就可以进行各种酸的定量分析。

1. 标准溶液的制备

0.15 N 盐酸溶液的制备：量取浓盐酸 12.5 毫升，注入 1 升容量瓶中，稀释至刻度，摇匀备用。

0.15 N 氢氧化钠标准溶液的制备：称取氢氧化钠 6 克，溶解于 1 升已煮沸赶去 CO_2 的蒸馏水中，加入数毫升 2 N 氯化钡溶液，贮于密闭瓶中，用前过滤于塑料瓶中。加入氯化钡是为了去除氢氧化钠在空气中吸收 CO_2 生成的碳酸钠。



2. 酸碱标准溶液浓度的比较

精确量取 25 毫升氢氧化钠标准溶液于 250 毫升三角瓶中。

加入 2 滴甲基橙指示剂，用标准盐酸溶液进行滴定至溶液刚呈红色为止。由此可以计算出盐酸标准溶液的浓度。

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}}$$

3. 标准溶液的校正

氢氧化钠标准溶液浓度的校正：精确称取基准物邻苯二甲酸氢钾 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.5~1 克于 250 毫升烧杯中，加入沸水 100 毫升使溶解，冷却，用 0.15N 氢氧化钠滴定，以酚酞作指示剂，直到溶液呈红色为止。

按下式计算氢氧化钠的当量浓度：

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{W}{\frac{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}{1000} \times V_{\text{NaOH}}} = \frac{W}{0.2042 \times V_{\text{NaOH}}}$$

式中 W——邻苯二甲酸氢钾重量，克；

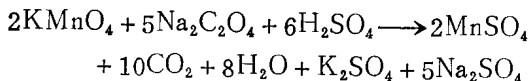
V——氢氧化钠标准溶液消耗的体积，毫升。

$$\frac{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}{1000} = \text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \text{ 的毫克当量。}$$

(二) 氧化还原法

高锰酸钾具有较高的氧化电势，是应用很广的氧化剂。由于高锰酸钾常常含有少量杂质，因此配制标准溶液所需蒸馏水应煮沸冷却，配制成的溶液放置暗处 7~10 天或煮沸 1 小时，然后滤去杂质。溶液中的有机物亦被氧化。

高锰酸钾溶液浓度一般多用草酸钠来标定：



1. 高锰酸钾标准溶液的配制 0.1N

称取 3.16 克高锰酸钾，溶解于 1 升煮沸冷却的蒸馏水中，放置暗处数日，滤入棕色玻璃瓶中贮存。

2. 标准高锰酸钾溶液的校正

精确称取于105~110°C烘箱中干燥2小时以上的纯草酸钠0.2~0.3克，置于300毫升烧杯中，加入200毫升蒸馏水及1:1硫酸10毫升，加热近沸，用0.1N高锰酸钾标准溶液滴定至溶液出现紫红色，经30秒钟不变为止。

高锰酸钾当量浓度按下式计算：

$$N = \frac{W}{\frac{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2000} \times V} = \frac{W}{0.067 \times V}$$

式中

W——草酸钠重量，克；

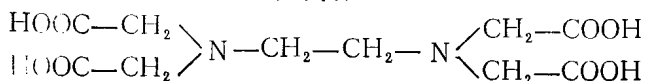
V——消耗高锰酸钾标准溶液体积，毫升；

$$\frac{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2000} \text{——草酸钠的毫克当量。}$$

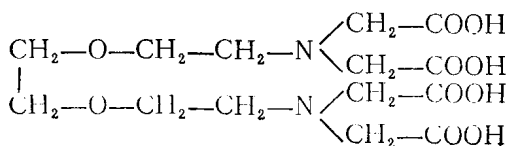
(三) 络合滴定法

氨酸络合剂是含有氨基(—N—)和羧基(—COOH)的有机络合剂，它们是以氨基二乙酸—N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases}$ 为主体的衍生物

例、乙二胺四乙酸：简称EDTA

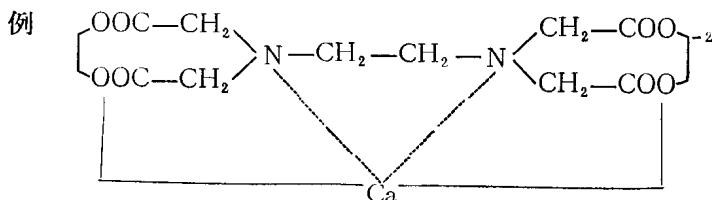


乙二醇二乙醚二胺四乙酸：简称EGTA

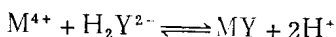
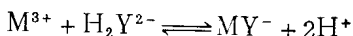


EDTA 是一个四元酸；在水中溶解度不大，在分析工作中多应用 EDTA 的二钠盐。EDTA 的二钠盐易溶于水，亦易提纯，反应式以 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 表示，习惯上亦总称为 EDTA。

EDTA 有六个供给电子对的地方，其中有两个氮原子和四个带有负电的氧原子，与金属离子络合形成了多环的稳定的内络合物。



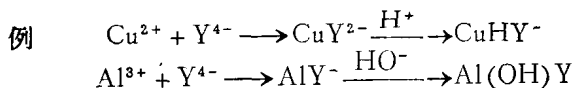
EDTA 与金属离子络合时的特点是不论金属离子是 2 价、3 价或 4 价，它们与 EDTA 以 1:1 的比例进行络合，而同时放出 2 个氢离子。



计算上比较方便。通常皆以克分子浓度来表示 EDTA 的浓度，并且用毫克分子数相等的原则进行计算。

大多数情况下，络合滴定应掌握正确的 pH、温度、时间，络合剂及辅助络合剂的浓度等，使络合尽可能完成，以保证质量，这是络合滴定中一个重要问题。

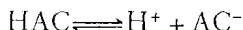
金属离子和 EDTA 络合时，除了形成 MY 的络合物外，某些金属离子在酸性溶液中（一般在 $\text{pH} < 3$ 时），尚可形成 MHY 的酸式络合物；还有一些金属离子在碱性溶液中能形成 $\text{M}(\text{OH})\text{Y}$ 型碱式络合物（羟络合物）。



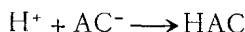
还有些离子，在一定条件下，生成 $\text{M}(\text{NH}_3)\text{Y}$ 型， $\text{M}(\text{H}_2\text{O}_2)\text{Y}$ 型络合物。这些混合型络合物的生成，并不影响金属离子和 EDTA 成 1:1 的计算关系。

由此控制 pH 在络合滴定中具有非常重要的意义，必须调整溶液的 pH 到规定范围，才能进行成功的滴定。通常滴定过程中反应析出酸而使 pH 变化，因之需要加入缓冲溶液，一般用弱酸、弱碱及其盐来配制，并采用 pH 计比较正确。

例 醋酸及醋酸钠缓冲溶液，在水中的平衡



当加入少量强酸时，强酸即被醋酸根离子中和。生成不易解离的醋酸。



当加入少量强碱时，强碱即被中和，生成不易分解的醋酸盐。



因之，当强酸或强碱加入具有醋酸-醋酸钠缓冲溶液时， $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ 的变化就不如加入水中显著，这就是缓冲作用。

1. EDTA 标准溶液的制备

称取 EDTA 二钠盐配制，其精确度一般多用基准化合物或纯金属进行标定。纯金属最好纯度在 99.99，一般采用光谱纯。如有氧化层，应先用酸洗去，并用水或乙醇洗涤，最后用乙醚或丙酮洗涤，在 110°C 烘干数分钟（不宜过久，以免再生氧化膜），一般常用金属锌。基准化合物则应具有符合分子式的组成，除了应用保证试剂，基准试剂外，还应该进行某些预处理，例如重结晶，烘干，在一定湿度的干燥器

中保存（以防止风化）等，一般多用碳酸钙。

0.2M EDTA 标准溶液的配制：溶解 7.44 克 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于少量水中，如有不溶物过滤，加水稀释至 1000 毫升。

0.02M 硫酸铜标准溶液的配制：称取 5 克硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，溶解于含有数滴硫酸 (1:1) 的蒸馏水中，过滤，稀释至 1000 毫升。

0.02M 醋酸锌标准溶液的配制：称取 4.5 克醋酸锌 [$\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]，溶解于水中，以冰醋酸调节 $\text{pH} \approx 5.7 \sim 6$ (用 pH 计)。

0.02M 碳酸钙标准溶液的配制：精确称取于 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥 2 小时以上的基准碳酸钙 2.0018 克于小烧杯中，以少量水润湿，加入少量 6N 盐酸，加热至 CO_2 气泡停止发生，冷却，移入 1000 毫升容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

2. 标准 EDTA 溶液和醋酸锌溶液的比较

精确量取 EDTA 15 毫升，置于三角瓶中，加入 5 毫升醋酸铵-醋酸缓冲溶液 ($\text{pH} \approx 5.7 \sim 6$)，滴入二滴二甲酚橙指示剂，用标准醋酸锌溶液滴定至溶液由黄色变为紫红色为终点。

$$K = \frac{a}{b}$$

式中 K —— 每 1 毫升醋酸锌标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的毫升数；

a —— EDTA 标准溶液毫升数；

b —— 醋酸锌标准溶液毫升数。

3. EDTA 标准溶液和醋酸硫酸铜标准溶液的比较

由滴定管精确量取 15 毫升 0.02M 标准 EDTA 标准溶液，置入三角烧瓶内，用水稀释至 50 毫升，加 30% 醋酸铵溶液 5 毫升，以硫酸铜 (0.02M) 标准溶液滴定，以 PAN 为指示

剂，近终点时加入10毫升乙醇以增加终点灵敏度，溶液突然变为红紫色即为终点。

$$K = \frac{a}{b}$$

式中 K —— 每 1 毫升标准硫酸铜溶液相当于 EDTA 标准溶液的毫升数；

a —— EDTA 标准溶液毫升数；

b —— 硫酸铜标准溶液毫升数。

4. EDTA 标准溶液的标定

由滴定管精确量取已知浓度的标准碳酸钙溶液50毫升，置于250毫升三角烧瓶中，用水稀释至约100毫升，加入三乙醇胺1:1 3毫升，用20%氢氧化钠调节溶液 $\text{pH} \approx 12 \sim 14$ ，加入少量钙指示剂，用标准 EDTA 滴定至溶液由红色转变为纯蓝色，是为终点。

EDTA 标准溶液浓度按下式计算：

$$M = \frac{V_1 \times M_1}{V}$$

式中 V —— EDTA 标准溶液的毫升数；

V_1 —— 碳酸钙标准溶液的毫升数；

M_1 —— 标准碳酸钙溶液的克分子浓度。

5. 络合滴定常用指示剂

选用指示剂必须具备的条件是：

(A) 金属指示剂能够和金属生成络合物，生成的络合物颜色应和指示剂本来的颜色有显著的区别。

(B) 金属离子与指示剂生成络合物的不稳定常数，较金属离子与 EDTA 生成络合物的不稳定常数大，因此直接滴定时，EDTA 夺取其中的金属离子生成络合物，从而使指