

工业化学分析工

检测基础与计算

李启华 余锦 马英 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

工业化学分析工 检测基础与计算

李启华 余锦 马英 编著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

工业化学分析工检测基础与计算 / 李启华, 余锦, 马英编著. —北京: 国防工业出版社, 2006. 6

ISBN 7-118-04536-5

I. 工... II. ①李... ②余... ③马... III. ①工业化学—化学分析—检测②工业化学—化学分析—计算
IV. TQ014

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 046662 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 10% 字数 274 千字

2006 年 6 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 24.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 68428422 发行邮购: (010) 68414474

发行传真: (010) 68411535 发行业务: (010) 68472764

编委会名单

主 编 李启华 余 锦 马 英

参加编写成员

李启华	余 锦	马 英
樊 华	吴立凤	詹廷伟
刘菊英	宁 静	吴治萍

前 言

为适应机器制造工业现代化生产的快节奏,提高化学检测工作效率及质量,更好地为工业化学分析工、工厂实验室、科研单位和大专院校等有关科技人员提供实实在在的帮助,加强化学检测人员能力培训的引导工作,编者根据机器制造工业化学检测生产及科研的实际经验、相关最新实用基础国家标准资料、历年工业化学分析工岗位培训教学经验等精心撰写了《工业化学分析工检测基础与计算》。

本书由基础知识、化学检测方法、化学检测计算与相关例题、数据处理和重复性与再现性等章节组成。覆盖了分析化学基础知识;化学分析专业知识,包括原子吸收分光光度计、光电直读光谱分析仪、红外碳硫分析仪、电化学分析仪、色谱分析仪、ICP 光谱分析仪等现代分析仪器专业知识;重复性和再现性;误差及数据统计处理;法定计量单位知识;有机化学知识;分析质量保证知识;标准物质应用知识;实验室管理;不确定度知识;安全知识等。

本书主要由长安汽车(集团)有限责任公司李启华研究员级高级工程师、余锦高级工程师和马英工程师共同撰写、统稿和整理。樊华、吴立凤、詹廷伟、刘菊英、宁静、吴治萍同志参与了部分书稿的编写、校对、打印等工作。

在本书的编写过程中,长安汽车(集团)有限责任公司特种机器厂理化计量处刘兴智处长、王志强副处长、陈军主任给予了大力支持和鼓励;杨学彬工程师、郑莉莉同志热情提供技术资料等帮助,在此一并致以衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中不足和错误之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

李启华

2006 年 2 月

目 录

第一章 基础知识	1
第一节 术语	1
第二节 牌号表示方法	84
一、钢铁产品牌号表示方法	84
二、变形铝及铝合金牌号表示方法	90
第二章 化学检测方法	93
第一节 试样取样方法	93
一、生铁化学分析用试样取样方法	93
二、钢的化学分析用试样取样方法	94
三、变形铝及铝合金化学分析用试样取样方法	96
第二节 化学实验室安全技术	98
一、安全技术基本规程	98
二、灭火与急救	104
第三节 分析实验室用水的规格	105
第四节 化学分析方法标准编写规则	107
第五节 制备要求	113
一、标准滴定溶液的制备要求	113
二、杂质测定用标准溶液的制备要求	133
三、实验方法中所用试剂及制品的制备要求	134
第六节 分析方法通则	134
一、化学分析分光光度法通则	134
二、火焰原子吸收光谱法通则	136
三、电感耦合高频等离子体原子发射光谱法通则	140
四、工作基准试剂(容量)称量滴定法通则	142
五、金属材料中氢、氧、氮、碳和硫分析方法通则	144

第三章 化学检测计算与相关例题	148
第一节 化学检测常用计算公式	148
第二节 化学反应、一般溶液、缓冲溶液、标准滴定溶液、 微量分析用离子标准溶液例题	159
第三节 酸碱滴定法、氧化还原滴定法、配位滴定法、 沉淀滴定法、重量法、分光光度法等例题	208
第四节 密度、黏度例题	250
第四章 数据处理和重复性与再现性	255
第一节 数据处理和重复性与再现性常用计算公式	255
第二节 误差与准确度、偏差与精密度、有效数字、分析 方法准确度检验、测定值的检验、置信界限、 不确定度分量例题	275
第三节 重复性、再现性例题	312
附录 1 常用酸和氨水的密度、质量分数及物质的量浓度	317
附录 2 常用法定计量单位	317
附录 3 常用化学检测基础标准目录	320
参考文献	325

第一章 基础知识

第一节 术语

1. 凹面光栅

在凹面镜表面刻制的衍射光栅,同时起衍射和聚焦作用,从而降低光学系统中的吸收,主要用于远紫外及红外光域。

2. 暗电流(漏电流)

没有光照射在光阴极上时,光电倍增管的输出电流。这是由光阴极表面的热电子发射及电极间所加电压产生的电流造成的。

3. 暴沸

液体在接近沸点的温度下加热,发生爆发性沸腾的现象。加入沸石,可防止暴沸。

4. 半微量分析

试料量为 0.01g~0.1g 的化学分析。

5. 变色点

在指示剂的变色间隔内,其颜色变化最明显之处。例如甲基橙在 pH 值为 3.1 时为红色,pH 值为 4.4 时为黄色,pH 值为 4.0 时呈显著的橙色,此即甲基橙的变色点,以 pT 表示。

6. 变色域

(1)与指示剂开始变色至变色终了相对应的有关特定值(如 pH 值)的变化范围(GB/T 14666—2003)。

(2)可目视到的指示剂变色的 pH 范围。指示剂的变色域位于该指示剂 pKa 两侧(GB/T 17433—1998)。

7. 标定

(1)确定标准溶液的准确浓度的操作(GB/T 14666—2003)。

(2)利用与基准物质(或已知准确浓度的溶液)的化学反应来确定某溶液准确浓度的操作(GB/T 17433—1998)。

8. 标准物质

具有一种或多种准确确定的特性量值,且足够均匀的物质。标准物质用于校准测量仪器、评价测试方法或确定材料特性量值。化学分析中的标准物质,其化学成分均匀、稳定,并已准确确定其含量。

9. 标准溶液

(1)由用于制备该溶液的物质而准确知道某种元素、离子、化合物或基团浓度的溶液(GB/T 14666—2003)。

(2)已确定其主体物质浓度或其他特性量值的溶液(GB/T 17433—1998)。

10. 标准氢电极

氢气压力为 101.325kPa 和氢离子活度为 1 的氢电极。它在任何温度时的电位都指定为 0。

11. 标准加入法

为消除干扰物质引入的系统误差所采用的一种分析方法。取几份(例如 4 份)等量的试样溶液,除一份(浓度为 c_0)外,其余按顺序加入不同量的被测组分的标准溶液,并稀释至一定的相同体积。设 c_0 、 c_1 、 c_2 、 c_3 分别代表它们的浓度,所测得的物理量对应地为 M_0 、 M_1 、 M_2 、 M_3 。将被测物理量 M 对浓度 c 作图,得到的直线外延与浓度坐标相交,交点为 c_x ,即为试样中被测组分的浓度。

12. 标准试剂

用于衡量被测物质化学量的,并按国家标准进行严格检验的试剂。

13. 标准气体

具有一种或多种准确确定的特性量值的气体物质。

14. 标准样品、标准参考样品

成分和性能为国家授予的权威性标准化机构所确认的一种参考物质,简称标样。

15. 标样组

一组标样或一套标样,是由组分、含量各自不同的同类标样组成的一系列标样。

16. 标准滴定溶液

(1)用于滴定分析的已知准确浓度的试剂溶液。又称滴定剂(GB/T 17433—1998)。

(2)已知准确浓度的用于滴定分析的溶液(GB/T 20001.4—2001)。

17. 标准比对溶液

已知或已确定有关特性(如色度、浊度)的并用于评定实验溶液各该特性的溶液。

注1:“标准比对溶液”这个术语仅用于此类溶液的统称,其每个溶液通常用适当的形容词精确地定义(如“标准比色溶液”、“标准比浊溶液”)。

注2:它可由标准滴定溶液、基准溶液、标准溶液或具有所需特性的其他溶液制备。

18. 补偿溶液

有的分光光度法不宜使用溶剂作参比溶液,需要用“空白”试液、不发色的试液或者发色后再褪色的试液等作参比溶液。这些试液统称为补偿溶液。

19. 背景吸收

消除干扰后,试液中除待测元素与显色剂生成的吸光物质外,其他元素形成的离子、分子、化合物或络合物产生的吸收。

20. 玻璃砂坩埚

用于过滤的、以烧结玻璃粒子制成的多孔性滤板为底的坩埚。

21. 表面皿

(1)凹形的圆形玻璃(GB/T 14666—2003)。

(2)圆形凹面玻璃片。用以覆盖烧杯、蒸发皿、漏斗等,以免溶液溅出或灰尘落入(GB/T 17433—1998)。

22. 玻璃电极

用特殊玻璃制作的敏感玻璃球,球内装有一定组成的溶液和
内参比电极,玻璃表面形成的膜与溶液间发生离子交换过程,其膜
电位与待测溶液的氢离子活度符合能斯特公式的离子选择电极。

23. 铂电极

以铂为基体用以指示氧化还原体系电位的一种惰性金属
电极。

24. 波长

(1)在周期波传播方向上,相位相同的两点间的距离。其符号
为 λ ,单位为 m(GB/T 14666—2003)。

注 1:媒质中的波长等于真空中的波长除以介质的折射率。
除另有说明外,波长值通常是指空气中的值。标准空气(在光谱学
中, $t=15^{\circ}\text{C}$, $p=101325\text{Pa}$)可见辐射的折射率位于 1.00027 ~
1.00029 之间。

注 2:波长与频率之间的关系是 $\lambda=\nu/\nu$ 。式中 λ 是媒质中的
波长; ν 是该媒质中的相速度; ν 是频率。

注 3:在光辐射测量中,波长常用单位是 nm 或 μm 。

(2)在周期波传播方向上,同一瞬间两相邻同相位点间的距离
(GB/T 9259—1988)。

25. 波数

(1)每厘米中所含波的数目,即等于波长的倒数。单位用
 cm^{-1} (GB/T 14666—2003)。

(2)单位长度内波的数目,即真空中波长的倒数。波数的常用
单位为 cm^{-1} ,亦称为 kayser, $k=\text{cm}^{-1}$ (GB/T 9259—1988)。

26. 波长定位的抗偏差性

仪器提供辐射的波长与标称波长相一致的能力,这一能力因
波长不同而有变化。

27. 波长定位的重复性

在考虑波长定位系统误差的情况下,对给定波长反复定位时,
仪器提供同一辐射波长的能力。

28. 比色法

利用待测溶液本身的颜色或加入试剂后呈现的颜色,用目测比色对溶液颜色深度进行比较,或者用光电比色计进行测量以测定溶液中待测物质浓度的方法。

29. 比色计

用可见光作光源,对有色溶液的颜色深度进行比较或测量的分析仪器。

30. 比浊分析法

根据测量光线通过悬浮液后透射光的强度进行分析的方法。

31. 不确定度

(1)表征被测定的真值处在某个数值范围的一个估计(GB/T 14666—2003)。

(2)由于测量误差的存在,导致分析结果不能肯定的程度(GB/T 17433—1998)。

32. 变形合金

主要通过塑性变形加工成产品的合金。

33. 箔(GB/T 11086—1989)

矩形横截面、厚度均一且不大于 0.05mm 的扁平轧制产品。通常纵向剪边,成卷供应。从电解液中沉积生产有特定用途的铜箔,称“电积铜箔”。

34. 箔材(GB/T 8005—1987)

横断面呈矩形,厚度均一并小于或等于 0.20mm 的轧制产品。

35. 不可热处理(强化)合金

只能用冷加工强化,实质上不能通过热处理强化的合金。

36. 冰铜

主要由硫化亚铜和硫化亚铁组成的中间产品。

37. 扁锭

一种横截面呈矩形的铸造产品。通常用于轧制板材、带材或型材。

38. 棒

沿整个长度方向上具有均一的横截面,以直状供应的实心加工产品。直径小于或等于 12mm 的拉制棒亦可成卷供应。横截面形状有圆形、椭圆形、正方形、矩形、等边三角形和正多边形。

正方形、矩形、等边三角形、正多边形横截面的棒材,沿长度方向的棱边可以有倒圆角。矩形棒的厚度应不小于宽度的 1/10。

矩形横截面包括“扁平圆形”或“近似矩形”,其一组对边呈凸出的圆弧形,另一组对边为长度相等的平行边。

39. 不完全退火

使冷加工后的金属或合金的强度降低到一定程度所采用的一种热处理。

40. 巴邢—龙格装置

入射狭缝和凹面光栅均固定在罗兰圆上,由狭缝所发出的光射在光栅上,衍射成各级光谱,这些光谱聚焦在这个圆上。这种装置常用于制造光电直读光谱仪。

41. 变动系数、相对标准偏差(GB/T 9259—1988)

单次测量标准偏差对测量平均值的相对值,以百分数表示。又称变异系数、变差系数、波动系数。

42. 半强宽度

在谱线轮廓上强度等于最大强度一半的两点间的波长间隔。

43. 采样

从总体中取出有代表性试样的操作。

44. 测定

(1)取得物质的特性量值的操作。

注:平行测定——取几份同一试样,在相同的操作条件下对它们进行的测定(GB/T 14666—2003)。

(2)通过实验获得某一物质的物理或化学特征信息的全部操作(GB/T 17433—1998)。

(3)通过实验确定试样的性质、成分或浓度的过程(GB/T 9259—1988)。

45. 测定范围

在一定允许差下,某一分析方法的测定上限至测定下限的范围。

46. 测定上限

在一定允许差下,某一分析方法实际可测定到的某组分的大量或浓度。

47. 测定下限

在一定允许差下,某一分析方法实际可测定到的某组分的最小量或浓度。

48. 测定值

由测定得到的数值。

49. [测量]误差

测量结果减去被测量的真值。

注 1:由于真值不能确定,实际上用的是约定真值。

注 2:当有必要与相对误差相区别时,此术语有时称为测量的绝对误差。注意不要与误差的绝对值相混淆,后者为误差的模。

50. 陈化

(1)沉淀生成后,为减少吸附的和夹带的杂质离子,经放置或加热到易于过滤的粗颗粒沉淀的操作(GB/T 14666—2003)。

(2)在沉淀形成之后,将沉淀与母液一起放置一段时间,使沉淀内部发生不可逆的结构变化,从而获得晶形完整、粗大且纯净的晶形沉淀的过程。加热和搅拌可缩短陈化时间(GB/T 17433—1998)。

51. 纯度

化学物质中,主成分在该物质中所占的分数。

52. 残渣

(1)试样在一定温度下蒸发、灼烧或经规定的溶剂提取后所得的残留物(GB/T 14666—2003)。

(2)经溶解、加热、蒸发等操作后的残留物(GB/T 17433—1998)。

53. 常量分析

试料量为 0.1g 以上的化学分析。

54. 超微量分析

试料量小于 0.001g 的化学分析。

55. 超痕量分析

对待测组分的质量分数小于 0.0001% 的分析。

56. 称量分析[法]

通过称量操作,测定试样中待测组分的质量,以确定其含量的一种分析方法。

57. 沉淀滴定[法]

利用沉淀的产生或消失进行的滴定。

58. 沉淀滴定法

利用沉淀反应进行滴定的分析方法。

59. 参考物质(标准物质)

具有一种或多种足够均匀和很好地确定了特性,用以校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的一种材料或物质。

(1)一级标准物质。其特性量值采用绝对测量方法或其他准确、可靠的测量方法,测量准确度达到国内最高水平并附有证书的标准物质。此类标准物质由国家最高计量行政部门批准、颁布并授权生产。

(2)二级标准物质。其特性量值采用准确、可靠的测量方法或直接与一级标准物质相比较的测量方法,测量准确度满足现场测量的需要并附有证书的标准物质。此类标准物质经有关业务主管部门批准并授权生产。

60. 参比柱

在双流路色谱系统中,参比流路使用的色谱柱。

61. 参比溶液

用来与待测物质的吸收溶液进行比较的溶剂或补偿溶液。

62. 冲洗时间

曝光前用试样溶液冲洗进样系统的时间。

63. 成分试样

为测定份样或批样的化学成分,按规定制样方法制得的供化学成分分析用的试样。

64. 成品分析

成品分析是指在经过加工的成品钢材(包括钢坯)上采取试样,然后对其进行的化学分析。成品分析主要用于验证化学成分,又称验证分析。由于钢液在结晶过程中产生元素的不均匀分布(偏析),成品分析的值有时与熔炼分析的值不同。

65. 成品化学成分允许偏差

成品化学成分允许偏差是指熔炼分析的值虽在标准规定的范围内,但由于钢中元素偏析,成品分析的值可能超出标准规定的成分范围。对超出的范围规定一个允许的数值,就是成品化学成分允许偏差。

66. 重复性条件

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内从同一被测对象取得相互独立测试结果的条件。

67. 重复性限

一个数值,在重复性条件下,两次测试结果的绝对差值不超过此数的概率为 95%。重复性限符号为 r 。

68. 重复性

(1)在重复性条件下,相互独立的测试结果之间的一致程度(GB/T 14666—2003;GB/T 20001.4—2001)。

(2)同一分析人员在同一条件下于短时期内重复测定同一量时,测定结果相互接近的程度(GB/T 17433—1998)。

(3)在给定的水平下,由同一操作者,用同一仪器及同一试剂,在同一实验室用同一方法测定同一试样所得的一组结果之间相一致的度。它表示同一实验室的精密度(GB/T 4470—1998)。

69. 操作误差

由于操作不当所引起的误差。

70. 差减法

用 100%减去试样中非欲测成分的定量值(质量分数),以得

到的差值表示被测组分的含量。

71. 常温

指其温度在 $15^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 。

72. 常压

标准大气压,即 101325Pa 。

73. 常规分析

又称例行分析,指日常作业进行的化学分析。

74. 超纯水

经过蒸馏、离子交换、反渗透及超过滤等多步纯化手段而制得的水。其电导率 $\leq 0.1\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

75. 萃淋树脂

一种含有液态萃取剂的树脂,它是以苯乙烯—二乙烯苯为骨架的大孔结构和有机萃取剂的共聚物,兼有离子交换和萃取的作用。

76. 萃取剂

进行萃取分离时所使用的一类有机试剂。它们能与被萃取物结合,并溶于有机相。萃取剂可分为酸性萃取剂、中性萃取剂和离子缔合萃取剂(或称碱性萃取剂)三类。

77. 沉淀剂

使之发生沉淀反应所用的试剂。包括无机沉淀剂和有机沉淀剂两大类。

78. 称量瓶

精确称量分析试样或基准物时所用的玻璃容器。一般为圆筒形,并带有磨口瓶盖。

79. 称量

将被称物和砝码在天平上进行比较,以求得被称物质量的操作。称量方法有增量法和减量法两种。

80. 参比电极

测量电极电位时,提供电位标准的电极。常用的参比电极有标准氢电极、甘汞电极、银—氯化银电极等。