

JINSHU CAILIAO JIANCE



职业教育金属材料检测类规划教材

JINSHU CAILIAO HUAXUE FENXI

金属材料化学分析

司卫华 主编



赠电子课件



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

职业教育金属材料检测类规划教材

金属材料化学分析

主 编 司卫华

副主编 任俊英

参 编 贺丽丽 张 博

主 审 王大力



机械工业出版社

本书共分九个单元,内容包括定量分析化学概论、化学滴定分析方法、试样的采集与制备、固体试样的分解及分析方法的选择、常用仪器分析方法简介、钢铁及其合金分析、非铁金属及其合金分析、稀土材料分析和金属材料化学分析实验。为了便于教学,本书另配备了电子教案,选择本书作为教材的教师可来电索取(010-88379201),或登录 www.cmpedu.com 网站注册免费下载。

本书可作为高职、高专、各类成人教育金属材料检测类专业、工业化学分析类专业及无损检测类专业教学用书,也可供科研或生产单位的相关工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属材料化学分析/司卫华主编. —北京:机械工业出版社,
2009.10
职业教育金属材料检测类规划教材
ISBN 978-7-111-28443-7

I. 金… II. 司… III. 金属材料—化学分析—职业教育—
教材 IV. TG115.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第179068号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)
策划编辑:齐志刚 责任编辑:丁秀丽 版式设计:霍永明
封面设计:王伟光 责任校对:吴美英 责任印制:乔宇
北京京丰印刷厂印刷
2009年11月第1版·第1次印刷
184mm×260mm·13印张·318千字
0 001—3 000册
标准书号:ISBN 978-7-111-28443-7
定价:24.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心:(010)88361066

门户网:<http://www.cmpbook.com>

销售一部:(010)68326294

教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售二部:(010)88379649

读者服务部:(010)68993821

封面无防伪标均为盗版

前 言

为了进一步贯彻《国务院关于大力推进职业教育改革与发展的决定》的文件精神，加强职业教育教材建设，满足现阶段职业院校金属材料检测类专业教学对教材建设的需求，根据现阶段该专业教材现状，机械工业出版社于2008年8月在北京召开了“职业教育金属材料检测类专业教材建设研讨会”。在会上，确定了面向该类专业职业教育系列教材的编写计划，本书是根据高职高专人才培养目标，在多年从事高等职业教育教学实践和经验的基础上编写的，可供高职高专金属材料类、工业化学分析类及无损检测等相关专业教学使用，还可供相关技术人员参考。

本书紧密结合高等职业教育的办学特点和教学目标，强调实践性、应用性和创新性。努力降低理论深度，理论知识坚持以应用为目的，以必需、够用为度；注意内容的精选和创新，突出实践应用，拓宽知识领域，重在能力的培养。书中涉及的名词术语和相关的标准与国家最新标准一致。

本书共分为九单元，主要内容有定量分析化学概论、化学滴定分析方法、试样的采集与制备、固体试样的分解及分析方法的选择、常用仪器分析方法、钢铁及其合金分析、非铁金属及其合金分析、稀土材料分析及实验实训等内容。

为便于教学，本书另配备了电子教案，选择本书作为教材的教师可来电索取（010-88379201），或登录 www.cmpedu.com 网站注册免费下载。

本书由司卫华（第一、二、五、六单元）、任俊英（第七、八、九单元）、张博（第三单元）、贺丽丽（第四单元）共同编写，司卫华任主编，任俊英任副主编。天津渤海精细化工有限公司王大力任主审。

在本书的编写过程中，引用或参考了大量已出版的文献和资料，书后难以一一列举，在此向原作者表示衷心的感谢。特别是北京普汇恒达材料测试有限公司严范梅高级工程师给予了很多帮助，特此感谢。

由于编者学识水平和收集资料来源有限，加之时间仓促，书中难免有疏漏和不妥之处，敬请读者不吝赐教，共同商榷。

编 者

目 录

前言		第六单元 钢铁及其合金分析	101
绪论	1	模块一 金属材料的性能	101
第一单元 定量分析化学概论	4	模块二 钢铁分析	119
模块一 定量分析的一般步骤	4	模块三 锰及锰合金分析	130
模块二 滴定分析方法概述	6	模块四 铬及铬合金分析	134
模块三 分析误差与数据处理	9	综合训练	141
综合训练	18	第七单元 非铁金属及其合金分析	143
第二单元 化学滴定分析方法	20	模块一 铝及铝合金分析	143
模块一 酸碱滴定法	20	模块二 铜及铜合金分析	153
模块二 配位滴定法	30	模块三 钛及钛合金分析	161
模块三 氧化还原滴定法	36	模块四 锌及锌合金分析	170
模块四 沉淀滴定法	41	综合训练	177
综合训练	44	第八单元 稀土材料分析	178
第三单元 试样的采集与制备	46	模块一 概述	178
模块一 采制样的重要性及取样理论	46	模块二 稀土分离方法	180
模块二 试样采集方法	52	模块三 稀土分析方法	182
模块三 试样的制备	57	模块四 稀土分析应用实例	185
综合训练	60	综合训练	188
第四单元 固体试样的分解及分析方法的选择	61	第九单元 金属材料化学分析实验	189
模块一 固体试样的分解方法	61	实验一 盐酸溶液的配制与标定	189
模块二 湿法分解法	62	实验二 混合碱中碳酸钠和碳酸氢钠含量的测定	190
模块三 干法分解法	65	实验三 EDTA 标准溶液的配制与标定	191
模块四 干扰物质的分离方法	67	实验四 铁矿石中全铁含量的测定——铁的比色测定	193
模块五 分析方法的选择	75	实验五 铝合金中铝含量的测定	194
综合训练	77	实验六 燃烧气体容量法测定钢铁及合金中碳含量	195
第五单元 常用仪器分析方法简介	78	实验七 燃烧碘量滴定法测定钢铁中硫含量	198
模块一 可见分光光度法概述	78	实验八 氟硅酸钾滴定法测定硅铁中硅含量	200
模块二 电位分析法测溶液酸度	84	参考文献	202
模块三 X 射线荧光分析	89		
模块四 最新分析仪器简介	95		
综合训练	100		

绪 论

一、化学分析技术在生产中的应用

“化学分析技术”是高职高专材料工程技术类专业的一门重要的实用技术课程，与化学学科的重要分支——分析化学在原理上完全一致，但它更加突出知识的特色和实用性，注重培养学生分析和解决实际问题的基本技能。

分析化学是表征和量测的科学，是研究物质的化学组成、含量、结构的分析方法及有关理论的一门学科。按照分析化学的任务，可将其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、基团和化合物）组成，也就是确定组成物质的各组分“是什么”；定量分析的任务是测定物质中有关部分的含量，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分，然后选择适当的分析方法来测定各组分的含量。在生产中，大多数情况下物料的基本组成是已知的，只需要对原材料、半成品、成品以及其他辅助材料进行及时准确的定量分析。化学分析技术主要讲述定量分析的基本原理和方法，并着重介绍无机非金属材料原材料、半成品和成品的化学组成的分析检测技术。

化学分析技术对化学其他学科的发展起着重要的作用，促进了其他学科的发展和进步。许多化学定律和理论都是用化学分析的方法确定的，对于其他各个科学研究领域，如地质学、海洋学、矿物学、考古学、生物学、医药学、农业科学、材料科学、能源科学、环境科学等学科，都需要化学分析提供大量的信息。

不仅如此，化学分析技术对国民经济建设、国防建设和人民生活等方面都具有很重要的实际意义。例如，在工业上，资源的勘测、原料的配比、工艺流程的控制、产品检验与“三废”处理；在农业上，土壤的普查、化肥和农药的生产、农产品的质量检验；在尖端科学和国防建设中，原子能材料、半导体材料、超纯物质、航天技术等研究都要应用化学技术。对于进出口商品的质量检验、引进产品的“消化”和“吸收”，也需要化学分析技术。因此，人们常将化验室称为生产、科研的“眼睛”。化学分析技术在实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化的宏伟目标中具有重要的作用。可以说，化学分析技术的水平已成为衡量一个国家科学技术水平的重要标志之一。

化学分析技术是一门实践性很强的课程，是以实验为基础的科学，是高职高专材料工程技术类、金属材料检测类专业学生必须掌握的一项基本技术。在学习过程中一定要理论联系实际，注重培养实践技能这一重要环节。通过本门课程的学习，要求学生掌握有关物质的化学组成分析的基本原理和测定方法，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的实际应用打下坚实的基础。

二、分析方法的分类

分析化学不仅应用广泛，它所采用的方法也是多种多样。多年来，人们从不同的角度，如根据分析任务、分析对象、试样用量、组分含量和分析原理的不同对分析方法进行了

分类。

(1) 按分析任务分类 按分析任务可分为定性分析、定量分析和结构分析。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、原子团或化合物组成；定量分析的任务是测定物质中有关成分的含量；结构分析的任务是研究物质的分子结构、晶体结构或综合形态。

(2) 按分析对象分类 按分析对象可分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机物质，有机分析的对象是有机物质。两者分析对象不同，对分析的要求和使用的方法也多有不同。针对不同的分析对象，还可以进一步分类，可分为冶金分析、环境分析、药物分析、材料分析和生物分析等。

(3) 按试样用量分类 按试样用量可分为常量分析、半微量分析、微量分析和痕量分析，分类标准见表 0-1。

(4) 按组分含量分类 按组分含量可分为常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析，分类标准见表 0-2。

表 0-1 按试样用量分类

分析方法	试样用量/g	试液体积/mL
常量分析	>0.1	>10
半微量分析	0.01~0.1	1~10
微量分析	0.001~0.01	0.01~1
痕量分析	<0.001	<0.01

表 0-2 按组分含量分类

分析方法	被测组分的含量(%)
常量组分分析	>1
微量组分分析	0.01~1
痕量组分分析	<0.01

(5) 按分析原理分类 按分析原理可分为化学分析法和仪器分析法。以物质的化学反应及其计量关系为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法是分析化学的基础，又称为经典分析法，主要有重量分析法（称重分析法）和滴定分析法（容量分析法）等。

重量分析法是通过化学反应及一系列操作步骤使试样中的待测组分转化为另一种化学组成恒定的化合物，再称出该化合物的质量，从而计算出待测组分的含量。如测试样中钡的含量，可称取一定量试样溶于水（或酸）中，加入过量稀 H_2SO_4 ，使之生成 $BaSO_4$ ，然后过滤、洗涤、烘干、灼烧、称重，就可求出钡的含量。

滴定分析法是将已知浓度的标准滴定溶液滴加到待测物质溶液中，使两者定量完全反应，根据用去的标准滴定溶液的准确体积和浓度即可计算出待测组分的含量，故又称容量分析法。根据反应类型的不同，滴定分析法又可分为酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法。

化学分析法常用于常量组分的测定，即待测组分的含量一般在 1% 以上。化学分析法的特点是准确度高，误差一般小于 0.2%，在基准方法中起着重要作用。缺点是速度慢、时间长，尤其是重量分析法，灵敏度较低，比滴定分析法麻烦、费时，适用于常量组分（组分的含量大于 1%）分析。

以物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法称为物理分析法或物理化学分析法。这类方法通过测量物质的物理化学参数完成，需要较特殊的仪器，通常称为仪器分析法。最主要的仪器分析方法有光学分析法、电化学分析法、热分析法、色谱法等。

光学分析法是根据物质的光学性质和能量变化所建立的分析方法，主要包括①分子光谱法，如可见和紫外吸光光度法、红外光谱法、分子荧光及磷光分析法；②原子光谱法、化学发光分析法等。

电化学分析法是以物质在溶液中的电化学性质变化为基础建立的分析方法，主要包括电位分析法、电量法和库仑法、伏安法和极谱法、电导分析法等。

热分析法是根据测量体系的温度与某些性质（如质量、反应热或体积）间的动力学关系所建立的分析方法，主要有热重量法、差示热分析法和测温滴定法。

色谱法是以物质在互不相溶的两相中的分配系数差异为基础建立起来的分离分析方法，是一种重要的分离富集和分析方法，主要包括气相色谱法、液相色谱法（又分为柱色谱、纸色谱）以及离子色谱法。

近几十年迅速发展起来的质谱法、核磁共振法、X射线光电子能谱法、电子显微镜分析以及毛细管电泳、纳米化学传感器等仪器分析的分析方法使得分析手段更为强大。

仪器分析法准确度高、灵敏度较高，适用于微量、痕量组分的测定，分析速度快，易于实施实时、在线监测，如炼钢炉前分析。

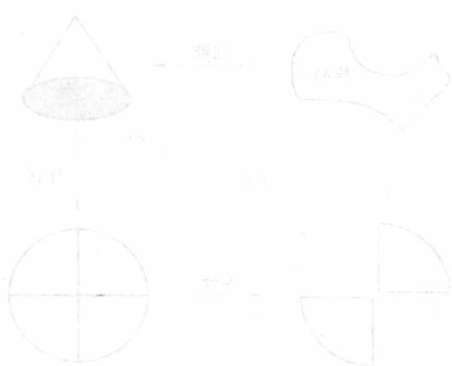
综合训练

1. 分析化学方法按照分析任务、分析对象、试样用量、组分含量和分析原理等分类方法如何进行分类？

2. 简述滴定分析法的概念及化学分析法的特点。



3. 以分析常量组分为例，说明滴定分析法中指示剂的选择原则。



指示剂的选择原则：指示剂的变色点应尽可能接近化学计量点。指示剂的变色范围应在滴定突跃范围内。指示剂在滴定过程中应不发生副反应。指示剂在溶液中应具有较高的灵敏度。指示剂在滴定过程中应具有较高的稳定性。指示剂在滴定过程中应具有较高的选择性。指示剂在滴定过程中应具有较高的准确度。指示剂在滴定过程中应具有较高的精密度。指示剂在滴定过程中应具有较高的重现性。指示剂在滴定过程中应具有较高的可靠性。指示剂在滴定过程中应具有较高的灵敏度。指示剂在滴定过程中应具有较高的选择性。指示剂在滴定过程中应具有较高的准确度。指示剂在滴定过程中应具有较高的精密度。指示剂在滴定过程中应具有较高的重现性。指示剂在滴定过程中应具有较高的可靠性。

第一单元 定量分析化学概论



【学习目标】 了解定量分析的一般步骤；了解常用的滴定分析方法及基准物质和标准溶液；了解分析误差及数据处理的方法；掌握有效数字及其运算规则。

模块一 定量分析的一般步骤

定量分析的目的是获得物质中待测组分的含量，定量分析过程一般包括采样、样品的处理、样品测量、分析结果的表示与评价这四个步骤。

一、采样

采样是实施具体分析过程的第一步，其正确与否将直接影响到最终的结论。由于分析测试的目的是从小样本中获得的数据来表征对象全体的无偏信息，这就要求所采集的样本必须首先能代表对象全体，即采样必须有代表性。

获得有代表性采样的一种简单方式是随机采样，如图 1-1 所示。具体的采样方式还需根据样品的类型和分析的目的来进行，并根据分析的准确度的要求确定采样的数量。

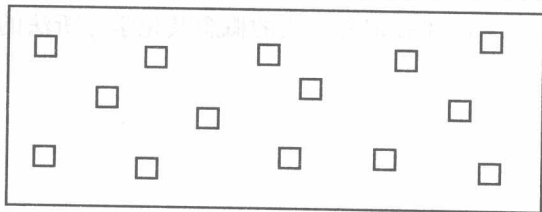


图 1-1 随机采样的示意图

二、样品的处理

1. 样品的制备

以固体样品为例，样品的制备包括样品的破碎和缩分。采集的固体样品通常并不均匀，且样品量相对较大，不适于直接用于定量分析。对采集的样品首先要经过多次破碎、研磨、过筛，使样品颗粒达到一定的粒径，以此来保证样品总体的均匀性。

对于研磨均匀的样品要进行缩分，以获得可进行定量分析的最小量。常用的缩分方式是四分法，其做法是将样品混匀后堆为锥形，然后压为圆饼状，通过中心将其分为四等份，弃去对角的两份，将保留的两份继续缩分，直至达到一定的量。样品制备的一般过程如图 1-2 所示。

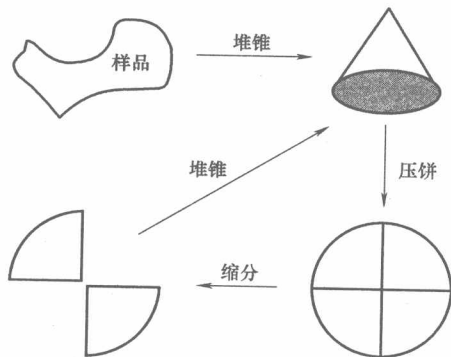


图 1-2 样品制备的一般过程

上述样品的制备过程可能要多次循环才可达到要求，最终所需试样的最小质量可用式 (1-1) 进行估计：

$$m_0 \geq kd^2 \quad (1-1)$$

式中 m_0 ——所需试样的最小质量, 单位为 kg;

d ——试样的最大粒径, 单位为 mm;

k ——缩分常数, 通常取值范围为 $0.05 \sim 1 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。

【例 1.1】有试样 20kg, 要求最终的样品粒径不大于 3.36mm, 应缩分几次? 已知 $k = 0.2 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。

解: $m_0 \geq kd^2 = 0.2 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2} \times 3.36^2 \text{ mm}^2 = 2.26 \text{ kg}$

缩分三次剩余的试样量为 $20 \times 0.5^3 = 2.5 \text{ kg}$, 与 2.26 接近, 故应缩分三次。

2. 样品的预处理

从样品制备过程中获得的样品通常包含待测组分和其他的杂质, 它们的存在形式往往也很复杂, 在进行定量分析之前, 通常要将此样品进行分解, 使待测组分定量地转入到溶液中, 并设法消除各种可能存在的干扰, 这一过程通常称为样品的预处理。

对样品进行预处理的方式有很多, 通常要根据样品的形态和分析的目的选择合适的预处理方式。对于无机固体样品, 通常采用溶解法和熔融法对样品进行分解。溶解法采用的溶剂有水、酸、碱和混合酸, 样品与溶剂作用后发生氧化还原反应从而使其溶解。例如, 盐碱通常可用于溶解纯金属类样品, 也可溶解以碱土金属为主的矿石。熔融法通常采用某些固体化合物作为熔剂, 使其与样品在高温下熔融, 再用水或酸浸取融块。例如, 测定土壤中的硅含量时, 通常将 KOH 与土壤样品共熔, 融块经溶解后再进行滴定分析。

对于有机固体样品, 通常可采用干式灰化法和湿式消化法。干式灰化法是将样品置于马弗炉中高温分解, 待有机物燃烧完后将留下的无机物残渣以酸提取制备成分析试样。湿式消化法是将硝酸和硫酸的混合物作为溶剂与样品一同加热煮解。

三、样品的测量

样品的测量应该兼顾分析的准确度与速度两个方面。当待测组分含量较高时, 要求测量的准确度也较高。例如, 当组分含量在 50% ~ 100% 的范围内时, 要求测量的相对误差在 0.01% ~ 1% 的范围内时, 对准确度的要求可放宽至相对误差为 2% ~ 10%, 此时宜采用仪器分析法。

分析速度也是实际分析过程中需要考虑的问题。例如, 现代化的化工厂通常是大规模的连续生产, 其中每一个工段的产品质量是否合格都将直接影响到整个工厂的正常运转, 这就需要采用快速的分析方法, 以便在短时间内测定中间产品的组分含量, 为工况的调整提供参数。

四、分析结果的表示与评价

1. 分析结果的表示形式

样品中的待测组分的实际存在形式有时会与其测量形式不同, 这就会涉及到分析结果的表示形式的问题。例如, 当铁矿石中的铁为待测组分时, 其可能的存在形式有 Fe_2O_3 、 FeO 等。而在实际的分析过程中, 有时是将样品中所有存在形式的铁都转化为 Fe^{3+} , 故测量结果通常是以 Fe^{3+} 含量的形式来表示。

然而, 有时也会遇到特别注重样品中某种存在形式的情况, 此时应将测量结果以需要的表示形式的方式来表示。如上例中, 分析结果也可以用 Fe_2O_3 或 FeO 等的形式来表示。

2. 分析结果的表示方法

对于固体样品, 分析结果通常以质量分数表示, 如式 (1-2) 所示:

$$w(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{m(\text{S})} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中 $w(\text{B})$ ——待测组分 B 的质量分数；

$m(\text{B})$ ——待测组分 B 的质量；

$m(\text{S})$ ——样品的质量。

当 $m(\text{B})$ 和 $m(\text{S})$ 的单位一致时, $w(\text{B})$ 通常以百分数的形式表示。当目标组分的含量非常低时, 可用 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 来表示。

对于液体样品, 分析结果通常是以待测组分的物质的量浓度来表示, 有时也以质量分数、体积分数等来表示。

对于气体样品, 分析结果通常以体积分数来表示。

3. 分析结果的评价

定量分析通常涉及多个步骤, 每一个步骤都会引入一定的误差, 而这些误差最终会传递到最后的的结果中。因而, 如何评价每一个步骤的误差及最终结果的可信度, 是定量分析必不可少的一个步骤。

模块二 滴定分析方法概述

一、滴定分析法的特点

滴定分析法充分利用了化学反应的计量关系来实现定量分析, 这种计量关系可以是直接的, 也可以是间接的。如下所示为直接滴定反应的一个例子。



根据这个反应, 如果我们要知道物质 S 的含量, 可以用已知准确浓度的 T 物质与之反应, 根据 T 物质所消耗的量就可确定 S 的含量。在这里 T 物质的溶液称为标准溶液或滴定剂, 它是以逐滴加入的方式与 S 进行反应的。当滴加的标准溶液恰好与待测物质反应完全时, 我们称滴定反应达到化学计量点。

判定滴定反应是否达到化学计量点的方法通常有化学指示剂法和仪器法。化学指示剂法是通过某种化学试剂颜色的改变来指示化学计量点; 而仪器法则根据某种装置的电位 (或其他物理量) 来指示化学计量点。后者比前者准确, 但前者比后者操作方便, 故在实际分析过程中更为常用。但是, 在采用化学指示剂法时, 由于其变色点并不一定与化学计量点一致, 以及人眼在判定颜色变化时存在一定的偏差, 故此时判定的仅仅是滴定反应的终点, 而不一定是化学反应的计量点。滴定反应终点与化学反应计量点的不一致会导致滴定误差, 称为滴定反应的终点误差。

滴定分析法要实现准确滴定, 一般要满足如下几个条件: ①滴定反应必须具备确定的化学计量关系; ②反应必须定量地进行完全; ③滴定反应有较快的反应速度; ④必须有合适的方法确定化学计量点。

二、常用的滴定方式

常用的滴定方式有直接滴定法、返滴定法、置换滴定法和间接滴定法。

1. 直接滴定法

直接滴定法是将滴定剂直接滴加到待测物质的溶液中的一种滴定方法, 它是滴定分析中

最常用和最基本的滴定方法，凡能满足前述的四个条件的体系都可以采用该法进行定量分析。

2. 返滴定法

返滴定法是先往待测组分的溶液中加入一定过量的某种标准溶液，使之与溶液中的待测组分反应完全，再用另一种标准溶液滴定前一种标准溶液剩余的量，从而实现间接的定量分析。返滴定法通常用于滴定剂与待测组分的反应很慢，或用滴定剂直接滴定固体试样的情况，有时也用于没有合适的指示剂的情况。例如， Al^{3+} 与 EDTA 的反应为慢反应，故宜加入已知量的过量的 EDTA 使二者反应完全，过量的 EDTA 可用锌标准溶液返滴定。

3. 置换滴定法

置换滴定法是用适当试剂与待测组分反应，定量地生成另一种物质，然后用标准溶液滴定该物质。置换滴定法用于直接滴定待测组分没有确定的化学计量关系时的情况，也用于存在副反应的情况。例如， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不能直接滴定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，因为在酸性溶液中滴定时 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 易发生歧化反应，生成 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 等的混合物，且反应没有确定的计量关系。此时，可以先让 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与过量的 KI 反应，定量地生成 I_2 ，然后再用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 I_2 。

4. 间接滴定法

间接滴定法通常用于某种滴定无法进行的情况。例如， Ca^{2+} 无法直接用 KMnO_4 滴定。然而，由于 Ca^{2+} 可以被 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 定量沉淀为 CaC_2O_4 ，此沉淀用酸溶解后可生成与 Ca^{2+} 等量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，用 KMnO_4 滴定生成的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 就可间接地测定 Ca^{2+} 的含量。

三、基准物质和标准溶液

1. 基准物质

滴定分析法中，能直接用于配制或标定标准溶液的物质称为基准物质。基准物质必须是纯金属或纯化合物。基准物质应满足如下要求：①基准物质的组成与化学式完全相符。如果该物质含有结晶水，其结晶水的含量应与化学式相符；②基准物质的主要成分的含量应在 99.9% 以上；③基准物质应有很好的稳定性，不易与空气中的物质发生化学反应，也不易吸附空气中的物质；④基准物质的摩尔质量要大。

2. 标准溶液

标准溶液是指其中组分浓度已知的溶液，在滴定分析中通常用作滴定剂。配制标准溶液的常用方法是直接配制法和标定法。

直接配制法是用天平准确称取一定量的某种基准物质，溶解于适量水中，然后定量转入容量瓶中定容。根据称取的质量数及容量瓶的体积，即可计算出标准溶液的浓度。

标定法用于直接配制无法进行的情况，通常是因为试剂不能满足基准物质的要求。例如，市售的盐酸中 HCl 的准确含量难以确定，故无法直接将其配制成标准溶液。要配制 HCl 标准溶液，可先用浓 HCl 溶液稀释到需配制的浓度附近，然后用硼砂或已经标定过的 NaOH 标准溶液进行标定，以此求得该溶液的准确浓度。

四、滴定分析法的计算

1. 标准溶液浓度的表示方法

标准溶液的浓度一般用物质的量浓度来表示，其计算式如下：

$$c(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{V} \quad (1-3)$$

式中 $c(\text{B})$ ——物质 B 的浓度，单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

$n(\text{B})$ ——溶液中组分 B 的物质的量，单位为 mol 或 mmol ；

V ——溶液的体积，单位为 m^3 ，在分析化学中，最常用的单位为 L （升）或 mL （毫升）。

需要说明的是，物质的量 $n(\text{B})$ 取决于所采用的基本单元，基本单元不同，其摩尔质量的数值就不同，浓度值也不同。例如，对于硫酸溶液的浓度，可以有如下几种表示方式：

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

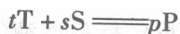
$$c(2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

在上面三个浓度表示中，硫酸分别以 H_2SO_4 、 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $2\text{H}_2\text{SO}_4$ 为基本单元。当以 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 为基本单元时，相当于将一个 H_2SO_4 分子“拆”成两个单元，摩尔数增加了一倍，故浓度相应增加一倍；而以 $2\text{H}_2\text{SO}_4$ 作为基本单元时，相当于把两个 H_2SO_4 分子“缩”减为一个单元，摩尔数减少了一倍，故浓度相应减小一倍。

在工业生产中，常用滴定度表示标准溶液的浓度。滴定度是指每毫升滴定剂相当于被测物质的量。例如，当每毫升 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液恰好能与 0.0060 g Fe^{2+} 反应时，则 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的滴定度为 $T(\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0060 \text{ g/mL}$ 。

2. 滴定分析的计量关系

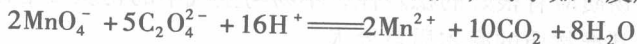
设滴定剂 T 与被滴定物质 S 之间存在如下反应：



则被滴定物质的量 $n(\text{S})$ 与滴定剂的物质的量 $n(\text{T})$ 之间存在如下反应：

$$tn(\text{S}) \longrightarrow sn(\text{T})$$

也可以通过等物质的量的规则来建立计量关系。例如，对于如下反应：



如果选择 KMnO_4 的基本单元为 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ ， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的基本单元为 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，则化学计量关系为：

$$n\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)$$

3. 标准溶液浓度的计算

对于采用标准物质直接配制的标准溶液，其浓度直接用式 (1-1) 计算。对于采用标定法配制的标准溶液，要根据所采用的标定反应的计量关系来计算其浓度，见例 1.2。

【例 1.2】 用硼砂为基准物标定由市售盐酸溶液配制的 HCl 标准溶液。称取硼砂的量为 0.4710 g ，滴定至终点时消耗 HCl 溶液的体积为 25.20 mL 。求 HCl 溶液的浓度。已知 $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381.36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：滴定反应式如下：



所以,

$$n(\text{HCl}) = 2n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$$

即:

$$c(\text{HCl})V(\text{HCl}) = \frac{2m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}$$

HCl 溶液的浓度为

$$c(\text{HCl}) = \frac{2 \times 0.4710}{381.36 \times 25.20 \times 10^{-3}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.09802 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. 待测组分含量的计算

待测组分含量的计算要根据滴定反应的计量关系式来进行。

【例 1.3】 称取铁矿石试样 0.5000g, 将其溶解且使全部铁还原为亚铁离子。用 $0.01500 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至终点时, 用去 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 33.45mL。求试样中铁的质量分数, 分别以 Fe 和 Fe_2O_3 的形式表示分析结果。

解: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} 的反应如下:



滴定反应的计量关系为

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 6n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

即

$$\frac{m(\text{Fe}^{2+})}{M(\text{Fe})} = 6 \times c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

所以,

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}^{2+}) &= 6 \times c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) M(\text{Fe}) \\ &= 6 \times 0.01500 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 33.45 \text{mL} \times 10^{-3} \times 55.85 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.1681 \text{g} \end{aligned}$$

当以 Fe 的形式表示分析结果时, 质量分数为

$$w(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe}^{2+})}{m\text{S}} \times 100\% = \frac{0.1681}{0.5000} = 33.63\%$$

当以 Fe_2O_3 的形式表示分析结果时, 由于对同一试样存在如下的计量关系:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

所以质量分数为

$$\begin{aligned} w(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= \frac{1}{2} \times \frac{m(\text{Fe}^{2+})M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}) \times m\text{S}} \times 100\% \\ &= \frac{1}{2} \times \frac{0.1681 \times 159.7}{55.85 \times 0.5000} \times 100\% \\ &= 48.08\% \end{aligned}$$

模块三 分析误差与数据处理

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。不准确的分析结果将会导致生产的损失、资源的浪费以及科学上的错误结论。

在分析测试过程中,由于主、客观条件的限制,使得测定结果不能与真实含量完全一致。即使是技术很熟练的人,用同一分析方法和同一精密的仪器,对同一试样进行多次分析,其结果也不会完全一样,而是在一定范围内波动。这就说明分析过程中客观上存在难以避免的误差。因此,人们在进行定量分析时,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,以便采取相应的措施减小误差,使分析结果尽量接近客观真实值。

1. 误差的特征——准确度与精密度

分析结果的准确度指分析结果与被测组分的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。

为了获得可靠的分析结果,在实际分析中,人们总是在相同条件下对试样平行测定几份,然后以平均值作为分析结果。如果平行测定的几个数据比较接近,说明分析方法的精密度高。所谓精密度就是几次平行测定结果相互接近的程度。

如何从精密度和准确度两方面来评价分析结果呢?甲、乙、丙、丁等人测定同一硅酸盐试样中 SiO_2 的质量分数的结果如图 1-3 所示。图中 25.15% 处的虚线表示真实值,“·”为个别测定值,“|”表示平均值。由此,可评价四

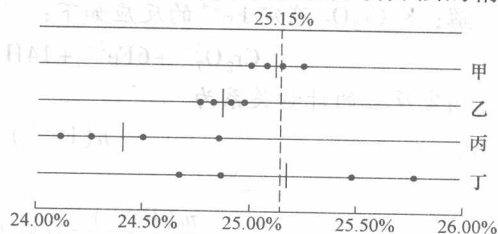


图 1-3 不同人员对同一试样的分析结果

人的分析结果如下:甲所得结果准确度与精密度均好,结果可靠;乙的精密度较好,结果可靠;乙的精密度虽高,但准确度较低;丙的精密度与准确度均很差;丁的平均值虽然也很接近于真实值,但几个数据彼此相差甚远,而仅是由于正负误差相互抵消才使结果接近真实值。如果只取 2 次或 3 次数值来平均,结果就会与真实值相差很大,因此这个结果是凑巧得来的,也是不可靠的。

小知识

准确度与精密度: 实验值与真实值越接近,则准确度越高。各实验值彼此越接近,则精密度越高。

综上所述,可以得到如下结论:

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——误差和偏差

(1) 误差 准确度的高低用误差来衡量。误差表示测定结果与真实值的差异。差值越小,误差就越小,即准确度越高。误差一般用绝对误差和相对误差来表示。绝对误差 (E_a) 是表示测定值 x_i 与真实值 μ 之差,即

$$E_a = x_i - \mu \quad (1-4)$$

相对误差 (E_r) 是指绝对误差在真实值中所占的百分率:

$$E_r = \frac{E}{\mu} \times 100\% \quad (1-5)$$

小知识

可疑值: 如果将一组测定值从小到大排列起来, 往往可以发现, 其中最小值或最大值有时会与临近的数据相差较大, 其可靠性值得怀疑, 通常将这些最小值或最大值视为可疑值。

【例 1.4】 测定硫酸铵中氮的含量为 20.84%, 已知真实值为 20.82%, 求其绝对误差和相对误差。

解: $E_a = 20.84\% - 20.82\% = 0.02\%$

$$E_r = \frac{0.02\%}{20.82\%} \times 100\% = 0.1\%$$

绝对误差和相对误差都有正值和负值, 分别表示分析结果偏高或偏低。由于相对误差能反映误差在真实值中所占的比例, 故常用相对误差来表示或比较各种情况下测定结果的准确度。

(2) **偏差** 在实际分析工作中, 并不知道真实值, 一般是取多次平行测定值的算术平均值 \bar{x} 来表示分析结果:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-6)$$

各次测定值与平均值的差称为偏差。偏差的大小可表示分析结果的精密度, 偏差越小, 说明测定值的精密度越高。偏差也分为绝对偏差和相对偏差。

绝对偏差: $d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-7)$

相对偏差: $d_{i,r} = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-8)$

(3) **公差** 由前面的讨论可以知道, 误差与偏差具有不同的含义。前者以真实值为标准, 后者是以多次测定值的算术平均值为标准。严格地说, 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, 用这个平均值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, 因此在生产部门并不强调误差与偏差的区别, 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。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。公差范围的确定一般是根据生产需要和实际情况而定, 所谓根据实际情况是指试样组成的复杂情况和所用分析方法的准确程度。对于每一项具体的分析工作, 各主管部门都规定了具体的公差范围, 例如, 国家标准 (JC/T 850—1999) 规定水泥用铁质原料分析的公差范围, 见表 1-1。

表 1-1 水泥用铁质原料分析公差范围

化 学 成 分	标样允许差 (%)	试样实验室内允许差 (%)	试样实验室间允许差 (%)
烧失量	0.20	0.25	0.40
SiO ₂	0.30	0.40	0.60
Fe ₂ O ₃	0.35	0.50	0.70
Al ₂ O ₃	0.20	0.25	0.40
CaO	0.20	0.25	0.40
MgO	0.20	0.25	0.40
SO ₃	0.20	0.25	0.50
K ₂ O	0.07	0.10	0.14
Na ₂ O	0.05	0.08	0.10

该标准规定：当平行分析同类型标准试样所得的分析值与标准值不大于表 1-1 所列的允许差时，则试样分析值有效，否则无效。当所得的两个有效分析值之差，不大于表 1-1 所列允许差，可予以平均，计算为最终分析结果。如二者之差大于允许差时，则应进行追加分析和数据处理。试样的有效分析值的算术平均值为最终分析结果，并按 GB 8170—2008 数值修约规则修约到小数点后第二位。

3. 误差的分类

在图 1-3 中，为什么乙做的结果精密度很好而准确度差呢？为什么每人所做的四次平行测定结果都有或大或小的差别呢？这是由于在分析过程中存在着各种不同性质的误差。

误差按性质不同可分为两类：系统误差和随机误差。

(1) 系统误差 这类误差是由某种固定的原因造成的，它具有单向性，即正负、大小都有一定的规律性。当重复进行测定时系统误差会重复出现。若能找出原因，并设法加以校正，系统误差就可以消除，因此也称为可测误差。乙所做的结果精密度高而准确度差，就是由于存在系统误差。

系统误差产生的主要原因如下：

1) 方法误差——分析方法本身所造成的误差。例如滴定分析中，由指示剂确定的滴定终点与化学计量点不完全符合以及副反应的发生等，都将系统地造成测定结果偏高或偏低。

2) 仪器误差——仪器本身不够准确或未经校准所引起的误差。如天平、砝码和容量器皿刻度不准等，在使用过程中就会使测定结果产生误差。

3) 试剂误差——试剂不纯或蒸馏水中含有微量杂质所引起的误差。

4) 操作误差——由于操作人员的主观原因造成的误差。例如，对终点颜色变化的判断，有人敏锐，有人迟钝；滴定管读数偏高或偏低等。

(2) 随机误差 随机误差也称偶然误差。这类误差是由一些偶然和意外的原因造成的，如温度、压力等外界条件的突然变化，仪器性能的微小变化，操作稍有出入等原因所引起的。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避免此项误差。