

浙江省重点教材

Materials Analysis Techniques

材料剖析技术

周永强 主 编
翟兰兰 刘海涛 副主编

清华大学出版社

Materials Analysis Techniques

材料剖析技术

周永强 主 编
翟兰兰 刘海涛 副主编

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书由两篇共 11 章构成,内容包括材料剖析的化学分析和仪器分析原理及高分子材料、无机非金属材料、金属材料的剖析技术。本书以材料剖析原理为基础,以材料剖析技术的应用为重点,着重培养学生的材料剖析技能和分析解决问题的能力,可作为高等学校材料科学与工程专业、高分子材料与工程专业、无机非金属材料工程专业、金属材料工程专业的本科生教材,也可供科研、生产等相关单位的研究人员和技术人员参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

材料剖析技术/周永强主编. --北京: 清华大学出版社, 2014

ISBN 978-7-302-36927-1

I. ①材… II. ①周… III. ①化学分析 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 131273 号

责任编辑: 柳萍 洪英

封面设计: 常雪影

责任校对: 刘玉霞

责任印制: 沈露

出版发行: 清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址: 北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编: 100084

社 总 机: 010-62770175 邮 购: 010-62786544

投稿与读者服务: 010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈: 010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者: 北京密云胶印厂

经 销: 全国新华书店

开 本: 185mm×260mm
版 次: 2014 年 11 月第 1 版

印 张: 22.5

字 数: 549 千字

印 次: 2014 年 11 月第 1 次印刷

印 数: 1~2000
定 价: 49.00 元

产品编号: 058209-01

前言

FOREWORD

材料剖析技术是一门关于材料剖析理论及技术的课程,是一门实践性很强的学科,目前国内尚没有正式出版的相应教材。本书是专门针对地方性高等院校为培养应用型人才新增设的材料剖析技术课程而编写的教材。

本书在编写过程中紧密围绕地方性高等院校培养科研、生产一线所需要的应用型人才的目标,突破了以往教材理论性过强的局限性,本着理论够用、突出应用、培养技能的原则进行编写。本书内容涉及材料剖析原理及在高分子材料、无机材料、金属材料方面的应用,以材料剖析原理为基础,材料剖析技术的应用为重点,坚持理论与实际相结合,学以致用,精选了最常规的分析手段,避免对仪器细节和公式推导的过多铺陈,着重介绍原理和实例,重点突出分析问题的基本思路和关键点,构建了一个内容脉络清晰、结构体系严密、符合认识规律的内容体系,使学生能较好地学习和掌握当今的材料剖析理论与技术及技能,提高学生分析和解决问题的能力。

本书由两篇共 11 章内容构成,第 1 篇为材料剖析原理,包括化学分析原理和仪器分析原理两章内容;第 2 篇为材料的剖析,包括高分子材料、无机非金属材料、金属材料的物理剖析、化学剖析和仪器剖析等 9 章内容。本书可作为高等院校材料科学与工程专业、高分子材料与工程专业、无机非金属材料工程专业、金属材料工程专业材料剖析技术课程及相近的材料研究方法(包括材料分析测试方法、材料现代分析方法等)课程的教学用书,也可供相关科研、生产等单位的研究人员和技术人员参考。

本书主编周永强,副主编翟兰兰、刘海涛,参编尹德武、钟家松、刘若望、邵玉蕾、宋小芳、樊宏斌、邹超、刘建平。编写分工如下:周永强编写绪论、第 6 章、第 8 章、第 9 章;宋小芳、邵玉蕾编写第 1 章;刘海涛、翟兰兰、邵玉蕾、尹德武、邹超、樊宏斌、刘建平编写第 2 章;刘若望编写第 3 章;翟兰兰编写第 4 章、第 5 章;钟家松编写第 7 章;尹德武编写第 10 章;刘海涛编写第 11 章。王荷、曹力力参加了书稿文献资料的收集和校对工作。全书由周永强负责统稿,田一光、向卫东、张军杰审阅。

由于本书内容广泛,受编者的学术水平所限,不完善之处在所难免,欢迎同行和读者批评指正,以便再版时加以提高和完善。

编 者

2014 年 8 月

目 录

CONTENTS

绪论	1
----	---

第 1 篇 材料剖析原理

第 1 章 化学分析原理	7
--------------	---

1.1 称量分析	7
1.1.1 称量分析法的特点和分类	7
1.1.2 称量分析对沉淀的要求	8
1.1.3 沉淀的溶解度及其影响因素	9
1.1.4 沉淀的类型和形成	13
1.1.5 沉淀条件的选择	15
1.1.6 影响沉淀纯度的因素	16
1.1.7 沉淀剂	19
1.1.8 称量分析操作技术	22
1.1.9 称量分析的计算	24
1.2 滴定分析	25
1.2.1 概述	25
1.2.2 滴定分析的特点和分类	25
1.2.3 滴定分析对化学反应的要求和滴定方式	25
1.2.4 滴定分析的基本操作	26
1.2.5 滴定分析的有关计算	27
1.2.6 酸碱滴定法	29
1.2.7 络合滴定法	37
1.2.8 氧化还原滴定法	46
1.2.9 沉淀滴定法	58
第 2 章 仪器分析原理	61

2.1 X 射线衍射分析法	61
2.1.1 基本原理与应用	61

2.1.2 X射线衍射物相分析	62
2.2 红外光谱法	67
2.2.1 红外光谱的基本原理	67
2.2.2 样品的制备	71
2.2.3 红外光谱仪	72
2.2.4 红外光谱图的分析方法	72
2.3 激光拉曼光谱法	75
2.3.1 拉曼光谱的基本原理	75
2.3.2 激光拉曼光谱仪	76
2.3.3 激光拉曼光谱与红外光谱的比较	77
2.3.4 拉曼光谱的优点	78
2.3.5 样品的制备	78
2.3.6 拉曼光谱图的分析方法	79
2.3.7 拉曼光谱的应用	80
2.4 核磁共振谱法	80
2.4.1 核磁共振的基本原理	81
2.4.2 核磁共振谱仪	81
2.4.3 化学位移和自旋偶合	82
2.4.4 样品的制备	83
2.4.5 核磁共振的应用	84
2.5 色谱法	85
2.5.1 高效液相色谱法	86
2.5.2 气相色谱法	90
2.5.3 薄层色谱法	92
2.5.4 凝胶色谱法	93
2.6 紫外-可见光谱法	94
2.6.1 紫外-可见吸收光谱法概述	94
2.6.2 紫外-可见吸收光谱产生机理	95
2.6.3 朗伯-比尔定律	97
2.6.4 紫外-可见吸收光谱法的特点及其影响因素	97
2.6.5 紫外-可见吸收光谱仪的工作原理	97
2.6.6 紫外-可见吸收光谱法的应用	98
2.7 热分析法	99
2.7.1 差热分析法	99
2.7.2 差示扫描量热法	104
2.7.3 热重法	106
2.8 电子显微镜法	108
2.8.1 概述	108
2.8.2 透射电子显微镜	109

2.8.3 扫描电子显微镜.....	115
2.9 其他仪器分析方法	122
2.9.1 质谱分析法.....	122
2.9.2 原子发射光谱法.....	126
2.9.3 原子吸收光谱法.....	130
2.9.4 原子荧光光谱法.....	134
2.9.5 电化学分析法.....	136

第 2 篇 材料的剖析

第 3 章 高分子材料的物理剖析.....	147
3.1 高分子材料概述	147
3.1.1 高分子材料的分类和命名.....	147
3.1.2 高分子材料的外观和用途.....	149
3.2 高分子材料的简单定性分析	161
3.2.1 燃烧试验.....	161
3.2.2 干馏试验.....	165
3.2.3 显色试验.....	167
3.2.4 密度.....	171
3.2.5 溶解性.....	173
3.2.6 综合性鉴别方法.....	176
第 4 章 高分子材料的化学剖析.....	177
4.1 高分子材料的分离和提纯	177
4.1.1 溶解-沉淀法	178
4.1.2 萃取法.....	178
4.2 元素检测	181
4.2.1 钠熔法.....	182
4.2.2 氧瓶燃烧法.....	183
4.2.3 特征元素的定性分析.....	186
4.2.4 特征元素的定量分析.....	188
4.2.5 高分子材料鉴别的元素分析.....	191
4.3 各类高分子材料的特殊定性鉴别和定量分析	194
4.3.1 聚烯烃.....	194
4.3.2 苯乙烯类高分子.....	194
4.3.3 含卤素高分子.....	197
4.3.4 杂链高分子.....	199
4.3.5 聚氨酯.....	203
4.3.6 橡胶.....	204

4.4 添 4.4.1 塑 4.4.2 橡	206 206 210
第5章 高分子材料的仪器剖析	216
5.1 红 5.1.1 谱 5.1.2 元 5.1.3 最 5.1.4 流 5.1.5 高 5.1.6 高	216 216 217 220 220 220 224
5.2 激 5.2.1 高 5.2.2 高	224 225 227
5.3 紫 5.3.1 定 5.3.2 结	229 229 231
5.4 核 5.4.1 高 5.4.2 ¹³ C-	231 232 237
5.5 色 5.5.1 气 5.5.2 反 5.5.3 裂 5.5.4 凝	239 239 241 241 246
5.6 热 5.7 X	249 251
5.7.1 大 5.7.2 小	251 254
第6章 无机非金属材料的物理剖析	257
6.1 无 6.1.1 无 6.1.2 无	257 257 258
6.2 无 6.2.1 玻 6.2.2 陶 6.2.3 水	259 259 261 269

第 7 章 无机非金属材料的化学剖析	271
7.1 玻璃的化学组成分析	271
7.1.1 普通硅酸盐玻璃的分析	271
7.1.2 铅玻璃的分析	275
7.2 水泥的化学组成分析	277
7.2.1 通用水泥的分析	277
7.2.2 铝酸盐类水泥的分析	279
7.3 陶瓷的化学组成分析	280
7.3.1 传统陶瓷和建筑陶瓷的分析	280
7.3.2 氧化铝陶瓷的分析	283
第 8 章 无机非金属材料的仪器剖析	285
8.1 红外光谱和激光拉曼光谱法在无机非金属材料剖析中的应用	285
8.1.1 红外光谱法在无机非金属材料剖析中的应用	285
8.1.2 激光拉曼光谱法在无机非金属材料剖析中的应用	286
8.2 X 射线衍射法在无机非金属材料分析中的应用	288
8.2.1 原料的分析	289
8.2.2 材料主要结晶相的鉴定	290
第 9 章 金属材料的物理剖析	293
9.1 金属材料概述	293
9.1.1 金属材料的定义及特点	293
9.1.2 金属材料的分类和用途	293
9.1.3 几种重要金属的分类和用途	294
9.2 金属材料的简单定性分析	301
9.2.1 色标鉴别法	302
9.2.2 火花鉴别法	302
9.2.3 断口宏观鉴别法	305
9.2.4 音色(响)鉴别法	305
第 10 章 金属材料的化学剖析	306
10.1 称量分析在有色金属材料分析中的应用	306
10.2 滴定分析在金属材料分析中的应用	312
10.2.1 酸碱滴定法在金属材料分析中的应用	312
10.2.2 络合滴定法在金属材料分析中的应用	313
10.2.3 氧化还原滴定法在金属材料分析中的应用	314
10.2.4 沉淀滴定法在金属材料分析中的应用	318

第 11 章 金属材料的仪器剖析	319
11.1 分光光度法在有色金属材料剖析中的应用	319
11.1.1 铝合金	319
11.1.2 铜合金	327
11.1.3 镁合金	336
11.2 电感耦合等离子体光谱在有色金属材料剖析中的应用	342
11.2.1 铝基体样品	342
11.2.2 铜基体样品	342
11.2.3 银基体样品	343
11.3 原子吸收光谱在有色金属材料剖析中的应用	344
11.3.1 火焰原子吸收光谱法测定铜镍合金中的镁	344
11.3.2 火焰原子吸收光谱法测定铜镍合金中的铅	345
11.4 质谱在金属材料剖析中的应用	346
11.4.1 辉光放电质谱法分析高纯锑	347
11.4.2 辉光放电质谱法分析高纯钽	347
参考文献	349

绪论

INTRODUCTION

1. 材料的分类和涉及的领域

材料是人类赖以生存和发展的物质基础与先导。材料与人类社会的出现和发展有着密切的联系,各种社会、经济活动都离不开材料。在历史上,每一次大的社会进步,都是以新材料的出现与应用为前提的。因而材料的名字已被认为是人类文明的一种标志。人类的发展经历了石器时代、青铜器时代、铁器时代,今天,已步入了先进材料时代。在当今社会,人们把材料、能源、信息作为现代文明的三大支柱,又把新材料与信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志。材料发展与应用水平的高低,已成为衡量一个国家国力强弱、科学技术进步程度、人民生活水平高低的主要标志。因此,无论过去、现在,还是将来,材料在国民经济与社会进步中的基础与先导的地位是不会改变的。

1) 材料的定义和分类

材料一般是指人类用以制造生活和生产所需的物品、器件、构件、机器和其他产品的物质。材料是物质,但不是所有的物质都可以称为材料。只有那些可为人类社会接受而又能经济地制造有用器件的物质,才叫做材料。但是这个定义也并不那么严格,如炸药、固体火箭推进剂等,有人便称之为“含能材料”。材料总是和一定的用途相联系,可由一种或若干种物质制成。同一种物质,由于制备方法或加工方法不同,可能会成为类型、性质不同而且用途迥异的材料。

由于材料的种类繁多,用途广泛,因此它有许多不同的分类方法。依据材料的来源可将其分为天然材料和人造材料两类。目前正在大量使用的天然材料有石料、木材、橡胶等,并且用量也在逐渐减少,许多原先使用天然材料的领域正在日益被人造材料取代。如,铁道上的钢筋水泥轨枕在代替枕木,人造橡胶在代替天然橡胶,化学纤维在代替植物纤维等。

从研究材料的角度来看,可按物理化学属性将材料分为金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料四大类,每一大类又可分为若干小类,如图 0-1 所示。金属材料、无机非金属材料、高分子材料因原子间的相互作用不同,在各种性能上表现出极大的差异。它们相互配合,取长补短,构成了现代工业的三大材料体系。复合材料是由上述三类材料相互之间复合而成,它结合了不同材料的优良性能,在强度、刚度、耐腐蚀性等使用性能方面比单一材料更优越,具有广阔的发展前景。材料按物理化学属性分类的性能比较见表 0-1。

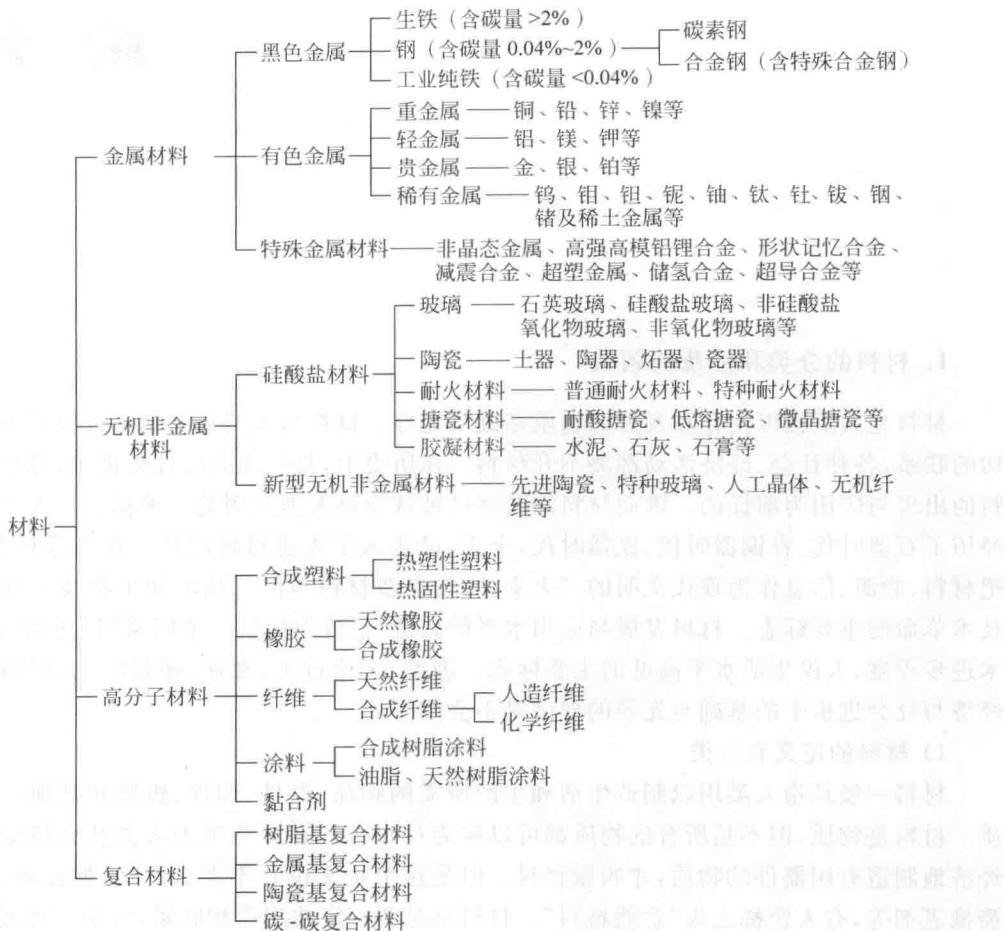


图 0-1 材料的分类

表 0-1 材料按物理化学属性分类的性能比较

材料种类	化学组成	结合键	主要特征
金属材料	金属元素	金属键	有光泽、塑性、导电、导热、较高强度和刚度
无机非金属材料	氧和硅或其他金属的化合物、碳化物、氮化物	离子键、共价键	耐高温、高强、耐蚀、具特殊物理性能(功能)、脆、无塑性
高分子材料	碳、氢、氧、氮、氯、氟等	共价键、分子键	轻、比强度高、橡胶具有高弹性、耐磨、耐蚀、易老化、刚度小、耐高温差
复合材料	两种或两种以上不同材料组合而成		比强度和比模量高、抗疲劳、高温和减振性能好、功能复合

按材料的用途分类,还可分为电子材料、航空航天材料、建筑材料、核材料、生物材料等。

常见的分类方法还有两种。一种是从材料的使用性能考虑,将材料分为结构材料和功能材料两类,前者以力学性能为基础,用于制造以受力为主的构件。当然,结构材料对物理性能和化学性能也有要求,如光泽、热导率、抗辐照、抗腐蚀、抗氧化能力等。对性能的要求

因材料用途而异。功能材料则主要是利用物质独特的物理性质、化学性质或生物功能等而形成的一类材料。一些材料往往既是结构材料又是功能材料,如铁、铜、铝等。另一种是分为传统材料和新型材料(又称新材料或先进材料)。传统材料是指已经成熟且在工业中已批量生产并得到广泛应用的材料,如钢铁、水泥、塑料等,这类材料由于用量大、产值高、涉及面广,又是很多支柱产业的基础,所以又称为基础材料;新型材料则是指刚刚投产或正在发展但是有优异性能和应用前景的材料。新型材料与传统材料之间并没有绝对的界限,传统材料可以发展成为新型材料,新型材料在经过长期生产与应用之后也会成为传统材料。传统材料是发展新型材料的基础,而新型材料又往往能推动传统材料的进一步发展。

随着现代科学技术的发展,材料的分类方法也在发展。现在,人们常将能源的开发、转换、运输、储存所需的材料统称为能源材料。信息储存和传播方面的进展,同样也离不开材料的发展。今天的社会,信息与材料也是相互依靠的,为了强调这种关系,也常将信息的接收、处理、储存和传播所需的材料统称为信息材料,与传统意义上的功能材料不同,人们又将通过光、电、磁、力、热、化学、生物化学等作用后具有特定功能的新材料称为功能材料。这种材料涉及面很广,大致有电、磁功能,光功能,分离功能,生体功能,形状记忆功能材料等。这一新兴功能材料的应用,对航天、导弹等先进技术的发展起着重要的作用。

2) 材料涉及的领域

由于材料与人类社会的生产、生活息息相关,因此、材料涉及的领域也十分广泛,除了日常生活领域以外,还涉及建筑、化学化工、地质、冶金、机械、仪器仪表、航空航天、交通运输、环境、生物、能源、电子信息等领域。

2. 材料剖析的定义、内容及意义

材料分析是关于研究材料的成分、组织、结构和缺陷等化学信息的分析方法及理论的一门科学,是分析化学的一个重要分支。它的主要任务是鉴定材料的化学组成(元素、离子、官能团或化合物)、测定材料有关组分的含量、确定材料的结构和缺陷及其组成、结构与材料性质之间的关系等。材料分析根据分析对象的不同可分为未知材料的分析和已知材料的分析两类。

材料剖析是材料分析中以鉴别未知材料为主的一种分析,广义上也可以理解为对材料(未知材料和已知材料)未知信息(组成、结构、缺陷等)的一种分析,对已知材料在生产过程中产生的缺陷和性能改变原因的分析也属于材料剖析的范畴。它是以鉴定未知材料的化学组成(元素、离子、官能团或化合物)(定性分析)为主,也涉及测定材料的有关组分的含量(定量分析),确定材料的结构(化学结构、晶体结构、空间分布、价态、配位态)和缺陷以及组成、结构与材料性质之间的关系等。

材料的品种繁多,生产过程各异,应用也极其广泛。无论是企业、科研及检测分析单位还是个人在材料的研究、设计、开发、生产、使用和回收利用等方面都离不开材料的剖析和分析技术,因此材料的剖析和分析已成为非常实用的一门技术。在日常生活中,人们需要鉴别材料的真假(如宝石、玉石的真假,不锈钢的真假,金银首饰的真假和成色),材料制品的种类(陶还是瓷),各种食品包装材料(瓶、罐、袋)是否无毒、无害,或识别织物是什么纤维;当材料制品破损时,要知道其组成以便选用适当的材料和方法修补。在生产中,分析人员需进行材料控制分析,监视生产过程;需对原料和产品进行分析,寻找出现质量问题的原因;需对

使用中的材料产品进行跟踪分析,观察材料的疲劳、老化、失效情况;需对竞争企业的产品进行评价,掌握发展动态;需区分回收的材料废料,以便分类利用。因此,材料剖析对于正确的识别和选用材料,合理回收、利用材料,跟踪竞争企业材料产品的发展动态等都有重要的意义和作用。

3. 材料剖析的方法和程序

材料剖析的方法有3种:材料的物理剖析法、化学剖析法和仪器剖析法。

(1) 材料的物理剖析法是根据材料的物理性质来分析、鉴别材料。它主要包括观察法(即利用人们的眼、耳、鼻、舌等感官感知的方法,也称感官法)和测量法,具体涉及对材料的外观状态、颜色、气味、熔点、硬度、导热性、延展性以及融化、凝固、升华、挥发情况等的分析。如可以通过观察材料的颜色、状态、熔点和溶解性鉴别材料;可以通过闻气味鉴别材料;也可以用仪器测量物质的熔点、密度、硬度、导电性、导热性和延展性等鉴别材料。

(2) 材料的化学剖析法是根据材料的化学性质来测定材料的组成及相对含量。它又可分为滴定分析法和称量分析法。

(3) 材料的仪器剖析法是根据材料的物理性质或材料的物理化学性质借助仪器来测定材料的组成、结构等信息。但不能认为用到仪器就一定是仪器分析法。例如,称量分析法开始于用天平称量样品,结束于再用天平称沉淀重量。天平是物理仪器,称量也是物理过程,但称量分析法却是公认的典型化学分析法,原因是称量分析主要靠欲测离子与沉淀剂作用而定量析出沉淀来进行分析。

也有介乎化学分析法和仪器分析法二者之间的方法。原子发射光谱法和原子吸收光谱法基本上采用湿法预处理,然后在相应仪器中测定,可认为是介于二者之间的方法,也可看作是化学分析法与仪器分析法的联合使用。

仪器分析法的具体方法很多,根据测定的方法原理不同,通常可分为电化学分析法、光学分析法、色谱分析法和其他分析法4大类。

在实际的材料剖析过程中,有的时候用一种剖析方法就可鉴别材料;而更多的是经常要用到两种或三种剖析方法,才能准确地鉴别材料。例如,要鉴别一种材料,一般我们都是首先用物理剖析法初步地判断一下它的大致种类,它属于四大类材料的哪一类,然后再用化学剖析或仪器剖析的方法分析出它究竟是什么材料。

对一个未知材料试样进行剖析时,首先应该尽可能地了解其来源和生产及使用情况等信息。这些信息对指引下一步的剖析方向是很重要的,常可以使我们在剖析时少走弯路。材料剖析的程序应遵循先简单后复杂的原则,一般先用观察法鉴别,然后再用测量法或化学剖析法、仪器剖析法鉴别。

第1篇

PART 1

材料剖析原理

化学分析原理

1.1 称量分析

称量分析法是指将待测组分与试样中的其他组分分离，并转化为一定的称量形式(单质或化合物)，然后通过称量测定被测组分含量的定量分析法。它是一种经典的以物质的化学反应为基础的分析方法，且必须借助于精密分析天平进行称量，传统上使用“重量”这一物理量的名称，因此历史上称为重量分析法，但是准确地说，天平衡量的结果是物体(物质)的质量。在现代国际单位制(SI)中“重量”被定义为一种力，单位是 N(牛[顿])，而质量是 7 个国际单位制的基本量之一，其单位是 kg(千克)，重量和质量是两个已标准化的完全不同的物理量。因此，这里用“称量分析法”替代“重量分析法”的名称。

1.1.1 称量分析法的特点和分类

1. 称量分析法的特点

- (1) 直接称量分析，不需基准物质、标准物质或标准溶液，是一种绝对分析法。
- (2) 引入误差小，准确度高，相对误差约为 0.1%~0.2%。
- (3) 操作烦琐，分析周期长，不能满足快速分析的要求。

2. 称量分析法的分类

根据被测组分分离方法的不同，称量分析一般分为 3 类。

1) 沉淀法

沉淀法是称量分析法的主要方法。该法是使被测组分以微溶化合物的形式从溶液中沉淀出来而分离，经过滤、洗涤、干燥或灼烧，最后称量，计算其含量。例如，测定高钛渣、金红石中硫的含量，是将试样中的硫转化为 SO_4^{2-} ，然后加入过量的 BaCl_2 溶液，使 SO_4^{2-} 生成 BaSO_4 沉淀，经过滤、洗涤、灼烧、称量，根据 BaSO_4 沉淀的质量，即可求出试样中硫的质量分数。

2) 电解法

利用电解原理，控制适当的电压，用电子作沉淀剂，使被测组分在电极上析出而分离，然