

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。

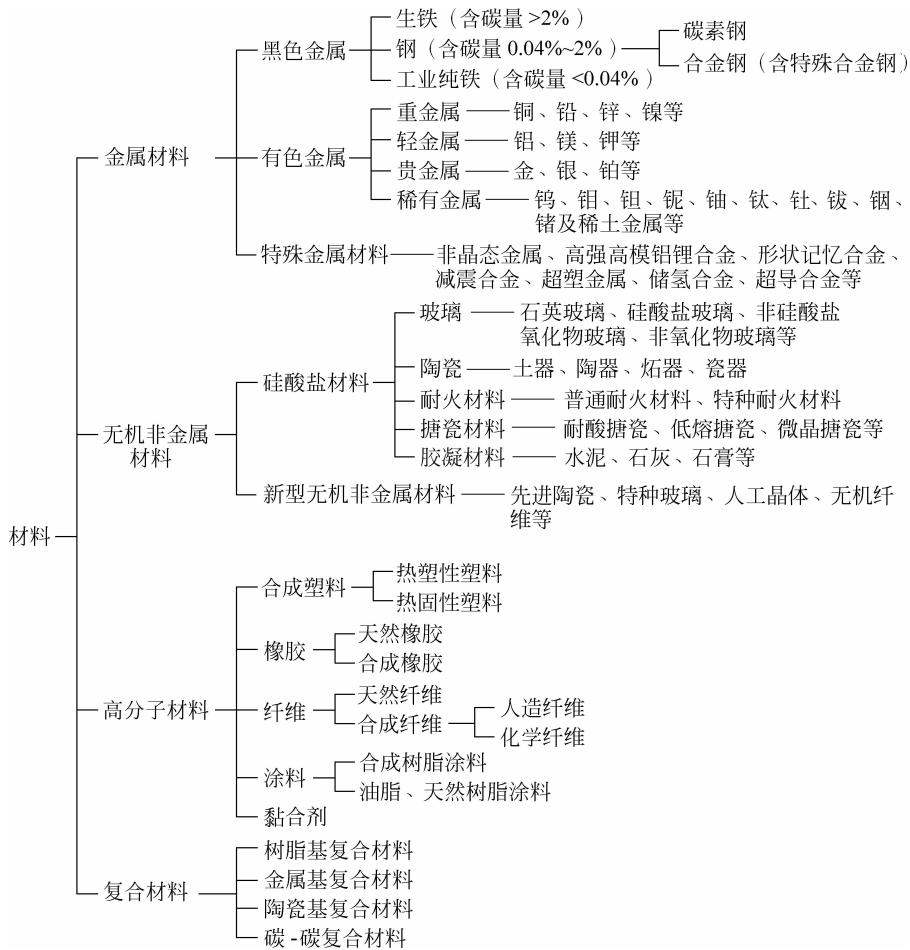


图 0-1 材料的分类

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。

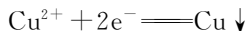
1) 沉淀法

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

后称量电极的增量,求得被测组分的质量分数。例如,电解法测定铜合金中铜的含量,在铂阴极上析出 Cu:



称量铂电极增加的质量,可求出铜的质量分数。

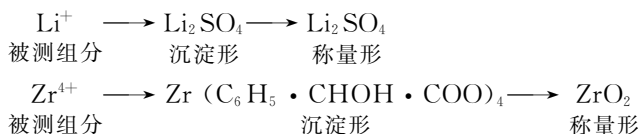
3) 汽化法

利用物质的挥发性,通过加热或其他方法使被测组分从试样中挥发逸出而分离,然后根据加热后试料减轻的质量或用吸收剂吸收逸出组分后吸收剂增加的质量,计算其被测组分的含量。例如, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的测定,将 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶体于 $120 \sim 150^\circ\text{C}$ 加热烘至恒量,根据试料减少的质量即所含水分的质量可计算出试样中结晶水的质量分数。又如,铂、钯催化剂中湿存水测定,则将试料在温度控制在 $105^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 的烘箱内加热干燥,烘至恒量,根据干燥前后的质量之差,可求出试样中湿存水的质量分数。

仪器分析法发展以后,称量分析法的使用相对减少,但是不可能全部由仪器分析法替代。对于含量不低的硅、硫、磷、镍,以及某些稀有元素(如锂、铋、钽、锆、稀土等)、贵金属元素(如金、钯、铑)的精确测定,称量分析法仍常被使用。在标准物质定值、仲裁分析中称量分析法仍占一定的比重。

1.1.2 称量分析对沉淀的要求

称量分析是根据沉淀的质量来计算被测组分的质量分数,所以对形成沉淀的形式必须有一定的要求。一般来说,沉淀可分为沉淀形和称量形两种。被沉淀剂沉淀下来的未经干燥或灼烧的沉淀称为沉淀形;经过干燥或灼烧后的沉淀称为称量形。沉淀形和称量形可以相同,也可以不同,这取决于在干燥或灼烧过程中,沉淀是否发生了化学反应。例如 Li^+ 的测定,其沉淀形和称量形都是 Li_2SO_4 ,没有发生化学变化;但 Zr^{4+} 的测定,沉淀形是 $\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COO})_4$ (苦杏仁酸锆),而称量形是 ZrO_2 ,两者不同。



1. 对沉淀形的要求

(1) 溶解度必须很小,确保被测组分沉淀完全。通常要求沉淀溶解损失不应大于分析天平的称量误差(0.2mg)。在正确度要求极高的分析中,如沉淀的溶解损失影响到结果的正确度,应将溶液中被测组分的残量用其他微量或痕量组分的分析方法进行测定,然后补差。

(2) 纯度要高,杂质应尽可能少,或在洗涤、灼烧时杂质易于除去。

(3) 易于过滤和洗涤。应尽量获得粗大的晶形沉淀,使吸附杂质少(颗粒大的沉淀比同质量的颗粒小的沉淀具有较小的总表面积),容易洗涤。对于非晶形沉淀,如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等,体积庞大疏松,总表面积大,吸附杂质较多,过滤耗时且不易洗净。这类沉淀形必须选用适当的沉淀条件,使沉淀形的结构尽可能紧密。

(4) 要易于转化为合适的称量形。

2. 对称量形的要求

(1) 必须有确定的化学组成,才能计算出正确的分析结果。

(2) 必须十分稳定,不受空气中水分、CO₂ 和 O₂ 等的影响。如测定钙时,将沉淀形 CaC₂O₄ · H₂O 转化为 CaO 就不如转化为 CaCO₃ 好,因为后者不受空气中水分和 CO₂ 的影响。

(3) 摩尔质量要大,称量形中被测组分的含量要小。这样可使称量误差及其他操作误差对分析结果的影响较小。例如在铝的测定中,用 Al₂O₃ 及 (C₉H₆NO)₃Al(8-羟基喹啉铝)为称量形分别进行测定时,如果样品中所含 Al 的量为 0.1000g,则分别可得到 0.1888g Al₂O₃ 和 1.7040g (C₉H₆NO)₃Al,由于分析天平称量误差一般为 0.0002g,因此称量 Al₂O₃ 和 (C₉H₆NO)₃Al 这两种称量形的称量相对误差为

$$E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\pm 0.0002}{0.1888} \times 100\% = \pm 0.11\%$$

$$E_{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}} = \frac{\pm 0.0002}{1.7040} \times 100\% = \pm 0.012\%$$

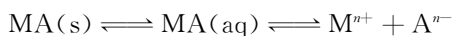
由此可见,后者称量相对误差约降低为前者的 1/10。因此,选择摩尔质量大的化合物作为称量形,能提高分析的精密性。

1.1.3 沉淀的溶解度及其影响因素

利用沉淀反应进行称量分析时,要求沉淀反应进行得越完全越好。沉淀反应是否完全,可以根据反应达到平衡时溶液中未被沉淀的被测组分的量来衡量,即可以根据沉淀溶解度的大小来判断。溶解度小,沉淀完全;溶解度大,沉淀不完全。

1. 溶解度和溶度积

微溶化合物 MA 在水溶液中的溶解过程为



若 MA 为难电离化合物,在水溶液中除存在 M⁺ 及 A⁻ 外,还有 MA 分子。按照第一步平衡,平衡常数用 S⁰ 表示,则

$$S^0 = a_{\text{MA(aq)}} / a_{\text{MA(s)}}$$

式中, a_{MA(s)}、a_{MA(aq)} 分别为 MA 在固态、水相中的活度。

当 a_{MA(s)} = 1 时,有

$$S^0 = a_{\text{MA(aq)}} \quad (1-1)$$

可见溶液中分子状态(包括离子对化合物)的浓度为一常数, S⁰ 就是该物质分子的溶解度,又称固有溶解度。

根据电离平衡,则

$$K = \frac{a_{\text{M}^{n+}} a_{\text{A}^{n-}}}{a_{\text{MA(aq)}}}$$

$$KS^0 = a_{\text{M}^{n+}} a_{\text{A}^{n-}} = K_{\text{sp}}^0 \quad (1-2)$$

式中, K_{sp}⁰ 为该微溶化合物的活度积。

若用浓度代替活度,则

$$[M^{n+}][A^{n-}] = K_{sp}^{\ominus} \quad (1-3)$$

式中, K_{sp}^{\ominus} 为该微溶化合物的溶度积。当溶液的离子强度较大时, K_{sp}^{\ominus} 和 K_{sp}^0 的数值差别较大; 离子强度较小时, K_{sp}^{\ominus} 和 K_{sp}^0 数值接近, 不必加以区别。

多数晶形沉淀固有溶解度 S^0 很小, 在计算溶解度 S 时可忽略。但对难电离的物质, 如 $HgCl_2$ 的饱和溶液, 溶解的 $HgCl_2$ 大部分仍以分子形式存在, 计算这类化合物的溶解度时, S^0 不能忽略。

对于 MA 型化合物, 有

$$S = S^0 + [M^{n+}] = S^0 + \frac{K_{sp}^{\ominus}}{[A^{n-}]}$$

对于 $M_m A_n$ 型沉淀, 溶解度与溶度积的关系式可以推导为



若 $M_m A_n$ 的溶解度为 S , 而 M 与 A 的浓度分别为 mS 及 nS , 则

$$K_{sp}^{\ominus} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n = [mS]^m [nS]^n = m^m n^n S^{m+n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}^{\ominus}}{m^m n^n}} \quad (1-4)$$

式(1-4)即溶解度与溶度积的关系式。

2. 影响沉淀溶解度的因素

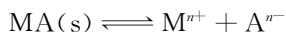
纯水介质中, 溶解度的计算较简单。但是在实际工作中, 有许多外界因素会影响沉淀的溶度积和溶解度。讨论外界条件对沉淀溶解度的影响, 主要是为了选择和控制反应条件, 降低沉淀溶解度, 使沉淀反应更为完全。

影响沉淀溶解度的因素很多, 有同离子效应、酸效应、盐效应和络合效应等。此外, 温度、介质、晶体的结构和颗粒大小, 也对沉淀的溶解度有影响。

1) 同离子效应

沉淀反应达到平衡时, 因加入适当过量的含某一构晶离子的试剂, 而使沉淀溶解度降低的效应称为同离子效应。

以 1:1 型的 MA (s) 沉淀的溶解平衡为例:



加入构晶离子 A^{n-} 适当过量至浓度为 $c_{A^{n-}}$, 根据平衡移动原理, 沉淀平衡将向左移动, 即使沉淀的溶解度 S 减小。

有同离子效应时溶解度 S 的计算如下所述。

设平衡时溶解度为 S , 则

$$[M^{n+}] = S, \quad [A^{n-}] = S + c_{A^{n-}} \approx c_{A^{n-}}$$

根据溶度积关系式

$$K_{sp}^{\ominus} = [M^{n+}][A^{n-}] = S c_{A^{n-}}$$

则

$$S = \frac{K_{sp}^{\ominus}}{c_{A^{n-}}}$$