

化学自主设计实验的探索与实践 ——以TiCN基合金中N含量测定为例

何英*, 李青

湖南工业大学生命科学与化学学院, 湖南 株洲 410007

摘要: 不同于大学低年级的基础化学实验课, 高年级开设自主设计实验, 侧重于独立思考、主动探索。以“TiCN基合金中N含量测定”为例, 介绍自主设计实验全过程, 包含自选题目、设计方案、固体样品的消解、待测物质的提取、分析测试、数据处理与评估, 将理论知识引入到实际问题中, 用实验手段将两者深度融合, 提高了学生判断思维、解决问题的能力以及综合素质。

关键词: 自主设计; TiCN基合金; N含量; 化学实验

中图分类号: G64; O659.21

Exploration and Practice of Self-Design Experiments in Chemical Experiment: Determination of Nitrogen Content in TiCN-Based Alloys

Ying He*, Qing Li

College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, Hunan Province, China.

Abstract: Different from the basic chemistry experiment course in the lower grades of the university, the higher grades offer self-designed experiments, focusing on independent thinking and active exploration. Taking the "determination of N content in TiCN-based alloys" as an example, this paper introduces the whole process of self-designed experiments, including the digestion of solid samples, the extraction of substances to be measured, analysis and testing, data processing and evaluation, and introduces theoretical knowledge into practical problems, and uses experimental methods to deeply integrate the two, improving students' ability to judge, solve problems and comprehensive quality.

Key Words: Self-designed; TiCN-based alloys; Nitrogen content; Chemical experiment.

1 学情背景

化学实验对于培养学生动手能力、创新能力、科学素养等综合素质具有非常重要的作用。大学低年级学生主要按照实验教材在有限时间内完成固定的内容, 侧重于对基础操作、基本技能、基础理论的理解, 对夯实学生基本实验功底必不可少, 同时, 也会将科学素养、创新意识、能力的培养融入其中。到了高年级, 学生掌握了基本实验技能, 可以尝试复杂的实验, 不再局限于教材, 而要侧重于能力的提高^[1], 包括思考问题、解决问题的方式方法, 科研素养的提升, 独挡一面的魄力, 以及“有志者事竟成”的志气。“化学实验周”契合这一要求而生, 开设在大三下学期。学生自己寻找

课题, 查阅资料, 分析问题, 利用现存的实验条件设计方案分析解决问题, 教师起主导作用, 只在大方向上把关, 其余放手让学生自己去做, 学生是真正的学习主体。为期2周, 2学分。

2 化学实验周流程

选题。学期初下达任务, 教师发送试剂仪器库存清单, 2个月时间学生选题, 所需试剂仪器不超出库存清单, 查资料, 以3-4人为一小组, 初步形成研究方案。不占学时。

定题。以小组为单位提交初步方案。明显有问题者发回重新选题, 基本方向无大问题者定题并完善方案, 直到合格, 统一组织答辩, 教师把握尺度。答辩过程也是理清思路的过程, 不求完美, 有创新点、有值得探求的地方都可。4课时。

实验准备。细化方案, 包括溶液的浓度、配制方法。凡能在实验室之外完成的工作任务都由学生自己抽时间完成, 不占用实验室, 不占课时。

实验进行。此阶段为化学实验周核心时段, 之前的方案是纸上谈兵还是能落实到位, 遇到的问题实践操作中能否解决, 理论与实际能否吻合, 科学素养、动手能力等该课程要达到的教学目的能否达到, 均在这时段体现。为期7-9天。

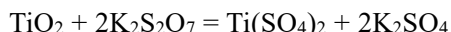
收工、总结、完成论文。实验以组为单位, 实验报告或者论文则独立完成。学生总结, 把体会内化为成长。1-3天。

应用化学专业每年2个班80多人, 20多个小组中, 总会产生出相当不错的选题。如, 家住农村的同学A感觉自家井水烧开后总有漂浮物, 设计题目“井水全方位分析”; 爱吃橘子的同学B想研究橘子气味芳香的原因, 设计题目“橘子皮提取物定性检测”。有个学生, 在一次校企合作生产实习过程中, 接触到了金属陶瓷, 对此很感兴趣, 设计题目“TiCN基合金中N含量测定”。这个题目包含的内容很丰富。现以该题目, 陈述自主设计实验的过程。

3 TiCN基合金中N含量测定实验过程

3.1 原理

碳氮化钛TiCN为光泽性的黑色粉末, 是一种“零维”的三元固溶体, 兼具TiC和TiN的优点^[2], 具有良好的导热性、导电性和化学稳定性^[3]。TiCN基金属陶瓷具有良好的实用性能, 其中N含量的测定是控制合金质量的关键因素之一^[4]。N的测定有很多种方法^[5-7], 凯氏定氮是经典之一, 学生理论上已经掌握, 该课题的重点在于从原料中提取氮以及自行组装装置。根据TiCN性质, 选择被用作“熔矿剂”的焦硫酸钾作熔剂。已知的反应:



TiCN并不是分子式, 只能预测: $\text{TiCN} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 产物应该有 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 CO_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 其中的N全部转化为硫酸铵, 需要酸性环境, 熔剂里应该加入硫酸。

生成的铵根离子再与高浓度过量的NaOH反应, 产生氨气蒸馏出来, 用过量硼酸吸收, 吸收液再用标准硫酸溶液滴定, 计量点pH约为5.1, 可选用甲基红-溴甲酚绿混合指示剂, 终点颜色紫灰色。

$$\text{计量关系: } m_{\text{N}} = 2c_{\text{H}_2\text{SO}_4} V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times M_{\text{N}} \text{ mg}$$

式中: $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为硫酸标准溶液的浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为滴定消耗硫酸标准溶液的体积, mL; M_{N} 为氮原子摩尔质量 $14.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$$\text{样品中氮的含量: } w_{(\text{N})} = \frac{m_{\text{N}}}{m_{\text{s}}} \times 100\%$$

3.2 试剂浓度及用量的估算

从合作企业拿到的TiCN样品编号20c-22, 企业检测其中氮含量15%左右(准确值14.65%, 暂时对学生保密)。为节省试剂, 每次称取样品0.1 g左右, 以此为依据估算其它溶液的浓度。

硫酸标液: 滴定一次消耗体积20-25 mL (如果是50 mL滴定管则滴定一次消耗体积20-40 mL), 则硫

酸合适浓度 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。

实际配制： $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.02893 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

NaOH： $500 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ； H_3BO_3 ： $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ；甲基红-溴甲酚绿指示剂：体积比1:1混合；硫酸氨标准溶液：含氮 $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

浓硫酸；硫酸钾；焦硫酸钾。分析纯。

仪器：电炉(电热板)；滴定用器皿；蒸馏用器皿。

3.3 样品预处理

无损消解样品是本课题的难点之一。学生总结问题的焦点：熔剂的种类及用量、容器的种类。通过学习分析化学理论课可知，消解耐高温、耐腐蚀、高强度性质的试样，宜采用熔融法。熔融法分酸熔法和碱熔法^[8]，酸熔法适合于碱性试样，如分解钛铁矿用熔剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ^[9]。于是初步决定采用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ，温度不能超过 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ，以防止产生的 SO_3 过多，熔剂被过早消耗掉。

熔样用容器可以选择坩埚或者锥形瓶，两者对结果影响不大，坩埚更容易操作，且坩埚最高可耐热 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右，适用于 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 酸熔法熔融样品。

查阅资料可知，熔融法需将试样与熔剂研匀^[10]。

该组同学试验了不同配方的熔剂，结果见表1，以 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 最好，熔样时间短，反应10–30 min即趋于平静。

结果表明：10–15 mL H_2SO_4 、3–5 g K_2SO_4 、1–3 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 能快速完全分解试样，为了测定结果一致性，每次加热分解20 min为准。

表1 熔剂种类

熔剂种类	现象	15 min后内容物状态	反应趋于平静所需时间/min
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$	白烟	液体，少许不溶颗粒	60
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	白烟	液体，少许不溶颗粒	40
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	大量白烟	液体	30
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	大量白烟	液体	10

3.4 蒸馏过程

经小组讨论，该环节问题的焦点在于：如何组装仪器；提取氨气最佳条件。

3.4.1 设计装置

试样分解后的溶液中含有 NH_4^+ ，按凯氏定氮原理，需加入NaOH生成 NH_3 ，蒸馏出来，用过量 H_3BO_3 吸收，再用硫酸标准溶液滴定分析。全过程需保证 NH_3 全部蒸馏出来，不能泄露。经过多番讨论和淘汰，最后采取的装置见图1。

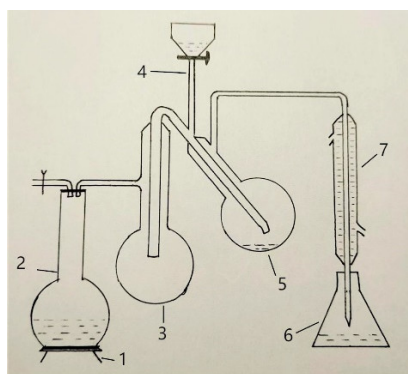


图1 蒸馏装置示意图

1-电炉；2-蒸汽发生器；3-缓冲瓶；4-漏斗；5-蒸馏瓶；6-锥形瓶；7-冷凝管

3.4.2 蒸馏条件

为节省实验成本,用硫酸氨标准溶液进行蒸馏条件探索。取20.00 mL浓度 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 硫酸氨标准溶液于图1的蒸馏瓶(5)中,从漏斗(4)中加入一定量的NaOH溶液,且先于图1的三角瓶(6)中加入定量的吸收液 H_3BO_3 。在蒸馏过程中,前期摸索了影响结果的因素,主要有:

1) 蒸馏时间和速度:为了使试液中 NH_4^+ 完全转化成 NH_3 释出,需掌握好蒸馏的速度和时间。蒸馏速度太快则引起试液翻滚,易使碱液随水蒸汽带出;太慢则分析周期长。本实验通过控制加热功率(用蒸馏时间表示)达到控制蒸馏速度的目的。单因素试验发现,蒸馏6–10 min,结果较好。

2) 碱液的用量:为了使试液中的 NH_4^+ 转化成 NH_3 而被水蒸汽蒸馏出来,需使用过量的NaOH溶液。NaOH用量在30 mL以下时,没有 NH_3 被蒸出。原因是试液中剩余的酸尚需被中和,溶液呈酸性,不可能蒸出 NH_3 ;当碱量大于40 mL时 NH_3 才能被蒸出。过量的碱是必要的。

3) 馏出液的体积:馏出液体积太多对后面的滴定不利。单因素试验发现:馏出液50–90 mL时结果较好。

4) 吸收液用量:单因素实验结果表明,硼酸吸收液的用量对N的测定结果也有影响。

为了综合考察上述主要因素对结果的影响,学生设计了正交实验,利用四因素三水平正交实验表安排实验考察对氮测定值的影响。结果见表2。

表2 正交试验与结果分析*

序号	A 碱液的用量/mL	B 蒸馏时间/min	C 馏出液体积/mL	D 吸收液用量/mL	氮量平均值/mg
1	40	6	50	20	19.23
2	40	8	70	30	19.57
3	40	10	90	40	19.89
4	60	6	70	40	19.84
5	60	8	90	20	19.98
6	60	10	50	30	20.02
7	80	6	90	30	19.87
8	80	8	50	40	20.03
9	80	10	70	20	20.01
k_1	58.69	58.94	59.28	59.22	–
k_2	59.84	59.58	59.42	59.60	–
k_3	59.91	59.92	59.74	59.76	–
R	1.22	0.98	0.46	0.54	–

* $L_9(3^4)$, $n = 5$

可见, $R_A > R_B > R_D > R_C$, 碱液用量对结果影响最大,要严格控制。蒸馏时间影响次之,馏出液体积影响最小。直观分析法, $A_3B_2C_1D_3$ 实验条件最好,即碱液的用量取80 mL,蒸馏时间8 min,馏出液体积50 mL,吸收液用量40 mL。

3.5 分析测试

确定了试样预处理和蒸馏条件,按此条件进行。吸收液以甲基红-溴甲酚绿为指示剂,用标准硫酸溶液滴定至紫灰色为终点,根据消耗的体积计算氮含量。平行多次计算结果见表3。

表3 分析结果以及精密度计算

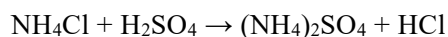
试样质量/mg	消耗硫酸标液体积/mL	氮含量 $w_{(N)}/\%$	氮含量平均值/ $\%$	RSD/ $\%$
0.1105	19.84	14.55	14.59	0.49
0.1136	20.53	14.65		
0.1078	19.50	14.66		
0.1139	20.36	14.49		
0.1091	19.64	14.59		

3.6 方法可靠性评估

如何评估自己设计方案的可靠性，学生结合理论知识和查阅文献资料，利用下面3个方面。

3.6.1 回收率

此环节学生考虑到了3个问题：标准应该加入到那个步骤？以什么物质为标准？加多少？小组查资料讨论，有文献资料加标回收加到了试样处理之后，但按照教材定义，标准应该加入到试样预处理环节，即熔融环节，因为要考虑到全过程中方法的准确性。有文献是用 NH_4Cl 作为标准。虽有反应：



但难免有部分 NH_4Cl 会分解，氨气跑掉，而 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在513 °C以上才分解，降低了氮损失的风险。所以学生此处选择 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。以固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入到熔融环节。由分析结果表4可得，TiCN样品中氮含量为14.59%，而标准加入量应不大于待测量的三倍。加标回收试验见表4。由表数据可见，回收率超过了95%。

表4 加标回收率

TiCN质量/mg	氮含量/mg	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量/g	N标准加入量/mg	测定N/mg	回收率/ $\%$
0.1001	14.60	0.0532	11.28	25.76	98.94
0.1028	15.00	0.0836	17.72	32.58	99.21
0.1035	15.10	0.0925	19.61	34.23	97.55
0.1013	14.78	0.1125	23.85	38.01	97.40
0.1025	14.95	0.1367	28.98	43.13	97.23

3.6.2 精密度

用相对标准偏差RSD描述精密度。同一批试样平行测5次，结果见表3。

相对标准偏差RSD 0.49%，符合行业要求。

3.6.3 显著性检验

理论上两种分析方法的比较包括：先用 F 检验法比较两组数据精密度是否有显著性差异，再用 t 检验法比较两组数据平均值，从而确定两种方法之间是否存在显著性差异。从合作企业拿到试样同时也拿到了该企业用Leco氧氮仪测定的结果，氮含量14.65%，但缺乏具体分析数据，不能进行 F 检验。此种情况下，假设：这个氮含量14.65%看作权威部门的分析结果，将其视为标准试样的标准值，后续可以怎么比较？学生讨论的结果：视作标准值，可以用 t 检验法检查本分析方法是否存在系统误差。通常以95%的置信度为检验标准。结果如下：

根据表3中5次结果，计算 $t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = 1.89 < t_{\text{表}} = 2.78$

无显著性差异，不存在系统误差。

4 自主设计实验的反思

实验室的工作结束后,整理数据,完成科研小论文,总结经验,提炼感悟。有的学生在实训总结中分享自己的感受:当得到的结果与企业提供的数据差不多时,心中的愉悦和成就感无可言表,对化学更感兴趣,更有热情了。也有的学生说:其实这些都是基础知识的综合,如熔样,离不开基础的无机化学反应;蒸馏,简单化学反应装置的组合;再加上酸碱滴定,在实验室用简单的原理和装置也能解决实际生产中的问题。当然,要真正应用到实际工作中还要考虑时间成本、效率等问题。还有的学生感叹:用自己的数据与标准值对比时,真正理解“显著性差异”的含义,感叹数理统计的奇妙和强大的应用。也有的学生体会到:化学世界来不得半点马虎,定量分析不得丁“点”大意。学生的这些感受和收获,在以后的学习中还会沉淀、内化,固化为自身综合素养的一部分。

在自主实验全过程中,学生是主体,教师在学生需要的地方要有指导作用。如原理部分,学生花了很多心思写方程式,未果。教师提醒:是否一定要写出完整的方程式。学生讨论得出结论:只要确保氮全部转化成氨,定量关系就存在,不用再纠结于完整的方程式。在装置设计部分,学生主要参考凯氏定氮,但文献中用到的是特殊形状的玻璃器皿,实验室并没有,自制的装置多次实验效果并不好。教师引导他们思考,装置最需要考虑的是什么?学生讨论的结论:在安全基础上保证密闭性。后用带有支管的圆底烧瓶代替凯氏定氮中的反应发生器,减少了接口,提高了密闭性。学生既要有独立思考的空间,又要能体会到问题解决后的成就感,教师的指导作用要适时适度。

5 结语

自主设计实验在我院学生中已进行了数年,其中产生了不少来自实际的好课题,也有些题目由于实验室条件和时间的限制只能遗憾舍弃,但在学生的心中,已种下了探索的种子。开设出来的所有题目都有值得探索的地方,从选题、定题、设计方案,直到实施、最后出结论全过程,学生遇到不少问题,大多数都是在验证性实验中遇不到的问题,需要学生提炼、分析和解决,在这个过程中,学生通过自我学习、自我思考、自我探索,掌握了理论联系实践的科学思维,提升了判断思维和解决问题的能力,具备了科学素养和团队合作意识,综合素质体现出台阶式的飞跃。

参 考 文 献

- [1] 肖琳, 蒋丽娟, 王晓琳. 实验室科学, 2021, 24 (3), 237.
- [2] 何明倩, 钟华. 粉末冶金工业, 2023, 33 (1), 120.
- [3] 刘嘉威, 古思勇, 陈莹, 张厚安. 粉末冶金技术, 2021, 39 (1), 89.
- [4] 何英. 粉末冶金技术, 2011, 29 (1), 41.
- [5] 陈芳, 吴林飞, 雷黎. 冶金分析, 2022, 42 (1), 71.
- [6] 藺菲, 王蓬, 孙晓飞, 李朝, 左璇. 粉末冶金技术, 2018, 36 (5), 382.
- [7] 沈学静, 王蓬, 胡少成, 杨植岗, 马红权, 杨倩倩, 高伟, 周振, 王海舟. 分析化学, 2011, 39 (10), 1555.
- [8] 武汉大学. 分析化学(上册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2022: 29-33.
- [9] 黄葡英, 唐清, 李雨. 冶金分析, 2022, 42 (5), 55.
- [10] 姬海燕, 刘家印, 张捷菲, 米雪, 刘春力, 谢满华. 有色金属(冶炼部分), 2021, No. 12, 51.