

# 分析化学实验课的要求

分析化学是化学的重要分支学科之一。分析化学理论课和分析化学实验课是大学化学专业及有关专业的重要基础课。两者皆单独设课，且后者占有更多的学时和学分比例。

学生通过本课程的学习，可以加深对分析化学基础理论、基本知识的理解，正确和较熟练地掌握分析化学实验技能和基本操作，提高观察、分析和解决问题的能力，培养学生严谨的工作作风和实事求是的科学态度，树立严格的“量”的概念，为学习后继课程和未来的科学研究及实际工作打下良好的基础。

为了达到上述目的，要求学生做到：

实验前认真预习，领会实验原理，了解实验步骤和注意事项，做到心中有数。实验前可以先写好实验报告的部分内容，列好表格，查好有关数据，以便实验时及时、准确地记录和进行数据处理。

实验时要严格按照规范操作进行，仔细观察实验现象，并及时记录。要善于思考，学会运用所学理论知识解释实验现象，研究实验中的问题。要保持实验台和整个实验室的整洁。

要认真写好实验报告。实验报告一般包括题目、日期、实验目的、简单原理、原始记录、结果（附计算公式）和讨论。上述各项内容的繁简取舍，应根据各个实验的具体情况而定，以清楚、简练、整齐为原则。实验报告中的有些内容，如原理、表格、计算公式等，要求在实验预习时准备好，其它内容则可在实验过程中以及实验完成后记录、计算和撰写。

实验指导教师在学生实验过程中起着主导作用。为此，要求

教师做到：上好几次实验课（例如开学初实验之前，强调实验的重要性，整个实验安排，注意事项和评分标准等。另外，可在方案设计、综合实验之前集中讲授设计方案的原则和示例等）；认真做好指导实验的准备工作，如指出学生前次实验和实验报告中存在的问题，做好本次实验的关键，对学生预习实验的检查，实验基本知识的传授，实验操作的演示，通知下次实验的内容等；指导实验时，应坚守工作岗位，“眼观六路”，及时发现和指出学生的操作错误与不良学风；集中精力指导实验，不批改作业和做其它杂事；应仔细批改学生的实验报告，及时归纳学生实验和实验报告中存在的问题，以便下次实验前总结。

学生实验成绩的评定，应包括以下几项内容：（1）预习与否及实验态度；（2）实验操作技能；（3）实验报告的撰写是否认真和符合要求，实验结果的精密度、准确度和有效数字的表达等。

# 第一章

## 分析化学实验的基础知识

### § 1-1 纯水的制备及其检定

#### 1. 纯水的规格

在分析化学实验中，应根据所做实验对水质量的要求，合理地选用不同规格的纯水。

随着制备纯水的方法不同，带来的杂质情况也不同。我国已建立了实验室用水规格的国家标准 GB 6682-92 其中规定了实验室用水的技术指标、制备方法和检验方法等。表 1-1 为实验室用水的级别及主要指标。在实际工作中，有些实验对水还有特殊的要求，有时还要对  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  离子及细菌等进行检验。

表 1-1 实验室用水的级别及主要指标

指标名称	一 级	二 级	三 级
pH 范围(25℃)	—	—	5.0~7.5
电导率(25℃)/ $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}\leq$	0.01	0.10	0.50
吸光度(254 nm, 1cm 光程) $\leq$	0.001	0.01	—
可溶性硅(以 $\text{SiO}_2$ 计)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\leq$	0.01	0.02	—

#### 2. 纯水的制备

蒸馏法：目前使用的蒸馏器有玻璃、铜、石英等。蒸馏法只能除去水中非挥发性的杂质，溶解在水中的气体杂质并不能完全除

去。蒸馏法的设备成本低，操作简单，但消耗能量大。为节约能源和减少污染，可采用离子交换法、电渗析法等方法制备。

离子交换法：用离子交换法制备的纯水称为去离子水。目前多采用阴、阳离子交换树脂的混合床装置来制备。其去离子效果好，成本低，但设备及操作较复杂，不能除去水中非离子型杂质，故去离子水中常含有微量的有机物。

电渗析法：电渗析法是在离子交换技术的基础上发展起来的一种方法。它是在直流电场的作用下，利用阴、阳离子交换膜对溶液中离子的选择性透过而去除离子型杂质。此法也不能除去非离子型杂质，仅适用于要求不很高的分析工作。

### 3. 纯水的检验及合理选用

纯水的检验有物理方法（如测定水的电导率或电阻率）和化学方法两类。检验的项目一般包括：电导率或电阻率、pH、硅酸盐、氯化物及某些金属离子如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等。

纯水制备不易，也较难以保存。应根据不同情况选用适当级别的纯水，并在保证实验要求的前提下，注意尽量节约用水，养成良好的习惯。

## § 1-2 玻璃器皿的洗涤

分析化学实验中所使用的器皿应洁净，其内外壁应能被水均匀地润湿，且不挂水珠。

实验中常用的烧杯、锥形瓶、量筒、量杯等一般的玻璃器皿可用毛刷蘸去污粉或合成洗涤剂刷洗，再用自来水冲洗干净，然后用蒸馏水或去离子水润洗三次。

滴定管、移液管、吸量管、容量瓶等具有精确刻度的仪器可采用合成洗涤剂洗涤。其洗涤方法常将配成 0.1%~0.5% 的洗涤液倒入容器中，摇动几分钟，弃去，用自来水冲洗干净后，再用蒸馏

水或去离子水润洗三次。如果未洗干净，可用铬酸洗液<sup>①</sup>洗涤。

光度分析用的比色皿，是用光学玻璃制成，不能用毛刷刷洗，应根据不同情况采用不同的洗涤方法。常用的洗涤方法是将比色皿浸泡于热的洗涤液中一段时间后冲洗干净即可。被有色物质玷污的容量瓶等用此法洗涤往往是很有效的。此外，分析化学实验室常用洗涤剂还有稀 HCl 溶液、NaOH - KMnO<sub>4</sub> 溶液、乙醇及其与盐酸或氢氧化钠的混合液等。

### § 1-3 化学试剂规格

化学试剂产品很多，门类很多，有无机试剂和有机试剂两大类，又可按用途分为标准试剂、一般试剂、高纯试剂、特效试剂、仪器分析专用试剂、指示剂、生化试剂、临床试剂、电子工业或食品工业专用试剂等。世界各国对化学试剂的分类和分级及标准不尽相同。我国化学试剂产品有国家标准 (GB) 和专业行业、ZB 标准及企业标准 QB 等。国际标准化组织 (ISO) 和国际纯粹化学与应用化学联合会 (IUPAC) 也都有很多相应的标准和规定。例如，IUPAC 对化学标准物质的分级有 A 级、B 级、C 级、D 级和 E 级。A 级为原子量标准，B 级为与 A 级最接近的基准物质，C 级和 D 级为滴定分析标准试剂，含量分别为  $100 \pm 0.02$ % 和  $100 \pm 0.05$ %，而 E 级为以 C 级或 D 级试剂为标准进行对比测定所得的纯度或相当于这种纯度的试剂。

我国的主要国产标准试剂和一般试剂的等级及用途见表 1-2。

<sup>①</sup> 铬酸洗液 (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液) 的配制：称取 10 g 工业用 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 固体于烧杯中，加入 20 mL 水，加热溶解后，冷却，在搅拌下慢慢加入 200 mL 粗浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，溶液呈暗红色，贮存于玻璃瓶中备用。因浓硫酸易吸水，应用磨口玻璃塞子塞好。由于铬酸洗液是一种酸性很强的强氧化剂，腐蚀性很强，易烫伤皮肤，烧坏衣物，且铬有毒，所以使用时要注意安全和环境保护。

表 1-2 主要国产化学试剂的级别与用途

标准试剂类别(级别)		主要用途			相当于 IUPAC 的级别
容量分析第一基准		容量分析工作基准试剂的定值			C
容量分析工作基准		容量分析标准溶液的定值			D
容量分析标准溶液		容量分析测定物质的含量			E
杂质分析标准溶液		仪器及化学分析中用作杂质分析的标准			
一级 pH 基准试剂		pH 基准试剂的定值和精密 pH 计的校准			C
pH 基准试剂		pH 计的定位(校准)			D
有机元素分析标准		有机物的元素分析			E
热值分析标准		热值分析仪的标定			
农药分析标准		农药分析的标准			
临床分析标准		临床分析化验标准			
气相色谱分析标准		气相色谱法进行定性和定量分析的标准			
一般试剂级别	中文名称	英文符号	标签颜色	主要用途	
一级	优级纯(保证试剂)	GR	深绿色	精密分析实验	
二级	分析纯(分析试剂)	AR	红色	一般分析实验	
三级	化学纯	CP	蓝色	一般化学实验	
生化试剂	生化试剂 生物染色剂	BR	咖啡色	生物化学实验	

化学试剂中，指示剂纯度往往不太明确。除少数标明“分析纯”、“试剂四级”外经常遇到只写明“化学试剂”、“企业标准”或“生物染色素”等。常用的有机溶剂、掩蔽剂等，也经常见到级别不明的情况，平常只可作为“化学纯”试剂使用，必要时需进行提纯。例如，三乙醇胺中铁含量较大，而又常用来掩蔽铁，因此使用该试剂时，必须注意。

生物化学中使用的特殊试剂，纯度表示和化学中一般试剂表示也不相同。例如，蛋白质类试剂，经常以含量表示，或以某种方法（如电泳法等）测定杂质含量来表示。再如，酶是以每单位时间能酶解多少物质来表示其纯度，就是说，它是以其活力来表示的。

此外，还有一些特殊用途的所谓高纯试剂。例如，“色谱纯”试

剂，是在最高灵敏度下以  $10^{-10}$  g 下无杂质峰来表示的；“光谱纯”试剂，它是以光谱分析时出现的干扰谱线的数目强度大小来衡量的，往往含有该试剂各种氧化物，它不能认为是化学分析的基准试剂，这点须特别注意；“放射化学纯”试剂，它是以放射性测定时出现干扰的核辐射强度来衡量的；“MOS”级试剂，它是“金属-氧化物-半导体”试剂的简称，是电子工业专用的化学试剂，等等。

在一般分析工作中，通常要求使用 AR 级的分析纯试剂。

常用化学试剂的检验，除经典的湿法化学方法之外，已愈来愈多地使用物理化学方法和物理方法，如原子吸收光谱法、发射光谱法、电化学方法、紫外、红外和核磁共振分析法以及色谱法等。高纯试剂的检验，无疑地只能选用比较灵敏的痕量分析方法。

分析工作者必须对化学试剂标准有一明确的认识，做到科学地存放和合理地使用化学试剂，既不超规格造成浪费，又不随意降低规格而影响分析结果的准确度。

## § 1-4 溶液的浓度、溶液的配制 和分析化学中的计算式

溶液的浓度、溶液的配制和分析化学中的计算式三者之间是互相联系的。首先来讨论其计算式。

### 一、溶液浓度表示方法及其计算式

#### 1. 摩尔质量 $M$

其意义是质量  $m$  除以物质的量  $n$

$$M = \frac{m}{n} \quad (1)$$

单位为  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。利用此单位作为摩尔质量的单位时，任何物质的摩尔质量，在数值上是等于该物质的相对原子质量或相对分子质量。

## 2. 摩尔体积 $V_m$

其意义是体积  $V$  除以物质的量  $n$

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (2)$$

单位为  $L \cdot mol^{-1}$ 。

## 3. 物质的量浓度 $c$

分析化学中常简称为浓度。其意义是物质的量  $n$  除以溶液的体积  $V$

$$c = \frac{n}{V} \quad (3)$$

单位为  $mol \cdot L^{-1}$ 。某物质 B 的浓度可写为  $c_B$ 。

4. 质量  $m$ 、摩尔质量  $M$ 、物质的量  $n$  和浓度  $c$  的关系  
将(1)式代入(3)式得

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} \quad (4)$$

## 5. 用固体物质配制溶液的计算式

由(4)式得

$$m = cMV \quad (5)$$

单位为  $g$ 。欲配制某物质(其摩尔质量为  $M$ )溶液的浓度为  $c$ 、须配制体积为  $V$  以  $L$  为单位时,其质量  $m$  应用(5)式是很容易计算的。

## 6. 物质的质量浓度 $\rho_B$

其意义是质量  $m$  除以溶液体积  $V$

$$\rho_B = \frac{m}{V} \quad (6)$$

单位为  $g \cdot L^{-1}$ 。在吸光光度法的标准溶液系列中,滴定分析的一

般试剂,如指示剂浓度为  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  (即以往的  $0.2\%$ )、 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$  (即以往的  $5\% \text{ KMnO}_4$ ) 等,有些教材或论文仍继续使用  $0.2\%$  和  $5\%$  等表示方法。

### 7. 质量摩尔浓度 $b_B$

其意义是物质的量  $n$  除以质量  $m$

$$b_B = \frac{n}{m} \quad (7)$$

单位为  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 它多在标准缓冲溶液的配制中使用。

根据 SI 单位,各门学科都有自己的特殊的、常用的单位。分析化学中常用的量及其单位的名称与符号如表 1-3 所示

表 1-3 分析化学中常用的量及其单位的名称和符号

量的名称	量的符号	单位名称	单位符号	代用单位
相对原子质量	$A_r$	(量纲为 1)		
相对分子质量	$M_r$	(量纲为 1)		
物质的量	$n$	摩(尔)	mol	mmol(毫摩)等
摩尔质量	$M$	千克每摩	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 等
摩尔体积	$V_m$	立方米每摩	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 等
物质的量浓度	$c$	摩每立方米	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 等
质量摩尔浓度	$b_B$	摩每千克	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	
质量浓度	$\rho_B$	千克每立方米	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 等
质量分数	$w$	(量纲为 1)		
质量	$m$	千克	kg	g, mg 等
摄氏温度	$t$	摄氏度	$^{\circ}\text{C}$	
密度	$\rho$	千克每立方米	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 等
相对密度	$d$	(量纲为 1)		
压力、压强	$p$	帕(斯卡)	Pa	1atm = 101325 Pa 1mmHg = 133.322Pa
体积	$V$	立方米	$\text{m}^3$	L, mL
试样质量	$m_s$	千克	kg	g 等

对分析化学中习惯使用的 (1+2)HCl 溶液<sup>①</sup> 的表示方法, 本教材将继续沿用, 但不作为一种浓度单位使用。

### 8. 滴定分析的计算式

对一个化学反应:

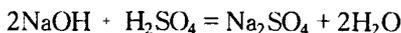


A 物质和 B 物质在反应达到化学计量点时, 其间物质的量的关系为

$$n_A = \frac{a}{b} n_B \quad \text{或} \quad n_B = \frac{b}{a} n_A \quad (9)$$

(9) 式中  $\frac{a}{b}$  或  $\frac{b}{a}$  称为 A 物质与 B 物质间的化学计量数比。

(1) 两种溶液间的计量关系 例如用 NaOH 标准溶液 (A) 滴定  $H_2SO_4$  (B) 溶液时 反应式为



其计量关系式是

$$c_A V_A = \frac{a}{b} c_B V_B \left( \frac{a}{b} = \frac{2}{1} \right) \quad (10)$$

(10) 式 如果用于配制稀酸 (盐酸等) 或稀碱 (氨水等) 时,  $\frac{a}{b} = 1$

(2) 固体物质 A 与溶液间的计量关系 例如用基准物质标定溶液浓度时, 其计算式为

$$\frac{m_A}{M_A} = \frac{a}{b} c_B V_B \quad (11)$$

(11) 式亦可很方便地用于计算所需待测物质或所需基准物质的质量, 即

<sup>①</sup> 此处为体积比:  $V_{\text{HCl}}:V_{\text{水}} = 1:2$

$$m_A = \frac{a}{b} c V M_A$$

例如，用草酸标定约  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液，欲使滴定消耗 NaOH 25mL 左右，则草酸所需质量约为

$$m = \frac{1}{2} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L} \times 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 0.16 \text{ g}$$

$$[M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

(3) 质量分数计算式 当用物质 B 标准溶液测定物质 A 的含量时，其间关系式为

$$w_A = \frac{\frac{a}{b} c_B V_B M_A}{m_s} \quad (12)$$

物质 A 的含量，根据 SI 单位是用质量分数  $0. \times \times \times \times$  表示。分析化学中可以乘 100% 用百分数表示。

(4) 滴定度的计算式 用物质 A 的标准溶液滴定物质 B 时，A 物质对 B 物质的滴定度  $T_{A/B}$  的计算式为

$$T_{A/B} = \frac{\frac{b}{a} c_A M_B}{1000} \quad (13)$$

在 (10)~(13) 式中， $c$  为物质的量浓度（单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $V$  为溶液的体积（单位为 L）， $M$  为物质的摩尔质量（单位为  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）， $w$  为物质的质量分数， $T$  为滴定度（单位为  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ）， $m_s$  为试样的质量（单位为 g）。

## 9. 基本单元的表述及其计算式

根据 SI 计量单位的规定，在使用摩尔定义时有一条基本原则：即必须指明物质的基本单元。基本单元可以是原子、分子、离子和它们的特定的组合。例如， $1 \text{ mol CaO}$ ， $1 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{ CaO}$ ，

1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 mol  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $c_{\text{KMnO}_4}$ ,  $c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4}$ ,  $c_{\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ ,  $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ,  $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  等等 这里, 1 mol  $\frac{1}{2}$  CaO 中, “ $\frac{1}{2}$ ”称为基本单元系数  $b$  而 “ $\frac{1}{2}$ CaO”称为 CaO 的基本单元。余类推。

同一物质在用不同基本单元表述时, 其摩尔质量  $M$ 、物质的量  $n$  物质的量浓度  $c$  有下面三个重要的计算式:

(1) 摩尔质量的计算式为

$$Mb_A = b \times M_A \quad (14)$$

例如, Ca 的摩尔质量  $M_{\text{Ca}} = 40.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  若以 “ $\frac{1}{2}$ Ca” 为基本单元时 则  $M_{\frac{1}{2}\text{Ca}} = \frac{1}{2} \times 40.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 20.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 物质的量  $n$  的计算式为

$$nb_A = \frac{1}{b} \times n_A \quad (15)$$

例如,  $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.5 \text{ mol}$  时 若以 “ $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>” 为基本单元 则

$$n_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)} \times 1.5 \text{ mol} = 3.0 \text{ mol}。$$

(3) 物质的量浓度  $c$  的计算式为

$$cb_A = \frac{1}{b} \times c_A \quad (16)$$

例如, 已知  $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 若以 “ $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>” 为基本单元 则  $c_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 它相当于以往教材中说的 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 0.2000  $N$  与 0.1000  $M$  的关

系。同理，以往教材中  $0.1000 N_{K_2Cr_2O_7}$ ，可写为  $c_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7} = 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $0.1000 N \text{ KMnO}_4$ ，可写为  $c_{\frac{1}{5}KMnO_4} = 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  间接碘量法中的  $0.1000 N \text{ KIO}_3$  可写为  $c_{\frac{1}{6}KIO_3} = 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  或  $c_{\frac{1}{5}KIO_3} = 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  等等。

## 二、溶液的配制方法

### (一) 一般溶液的配制方法

(5) 式  $m = cVM$  是用固体物质配制溶液最基本的公式。摩尔质量  $M$  与所配溶液浓度  $c$  的基本单元必须相对应。

例如 当欲配制  $500.0 \text{ mL } c_{\frac{1}{5}KMnO_4} = 0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  溶液时，须称取  $KMnO_4$  物质的质量为

$$m = c \times V \times M_{KMnO_4} = 0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.500 \text{ L} \times \frac{1}{5} \times 158.03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \approx 1.58 \text{ g}$$

当欲配制  $250.0 \text{ mL } c_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7} = 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  溶液时 须称取  $K_2Cr_2O_7$  物质的质量为

$$m = c \times V \times M_{K_2Cr_2O_7} = 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.2500 \text{ L} \times \frac{1}{6} \times 294.18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 1.226 \text{ g}$$

当用  $As_2O_3$  配制  $250.0 \text{ mL } c_{\frac{1}{2}H_3AsO_3} = 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  溶液时 须称取  $As_2O_3$  物质的质量为

$$\begin{aligned} m &= c \times V \times M_{As_2O_3} = c \times V \times \frac{1}{4} M_{As_2O_3} \\ &= 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.2500 \text{ L} \times \frac{1}{4} \times 197.84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 1.236 \text{ g} \end{aligned}$$

余类推。

总之，用固体试剂配制溶液时，必须正确运用 (5) 式和 (14)，

(15), (16)各式, 主要是掌握基本单元的应用。

在台秤或分析天平上称出所需量固体试剂, 于烧杯中先用适量水溶解, 再稀释至所需的体积。试剂溶解时若有放热现象, 或以加热促使溶解, 应待冷却后, 再转入试剂瓶中或定量转入容量瓶中。配好的溶液, 应马上贴好标签, 注明溶液的名称、浓度和配制日期。

有一些易水解的盐, 配制溶液时, 需加入适量酸, 再用水或稀酸稀释。有些易被氧化或还原的试剂, 常在使用前临时配制, 或采取措施, 防止氧化或还原。

易侵蚀或腐蚀玻璃的溶液, 不能盛放在玻璃瓶内, 如氟化物应保存在聚乙烯瓶中, 装苛性碱的玻璃瓶应换成橡皮塞, 最好也盛于聚乙烯瓶中。

配制指示剂溶液时, 需称取的指示剂量往往很少, 这时可用分析天平称量, 但只要读取两位有效数字即可; 要根据指示剂的性质, 采用合适的溶剂, 必要时还要加入适当的稳定剂, 并注意其保存期; 配好的指示剂一般贮存于棕色瓶中。

配制溶液时, 要合理选择试剂的级别, 不要超规格使用试剂, 以免造成浪费; 也不要降低规格使用试剂, 以免影响分析结果。

经常并大量使用的溶液, 可先配制成使用浓度的 10 倍的储备液, 需要用时取储备液稀释 10 倍即可。

## (二) 标准溶液的配制和标定

标准溶液通常有两种配制方法。

### 1. 直接法

用分析天平准确称取一定量的基准试剂, 溶于适量的水中, 再定量转移到容量瓶中, 用水稀释至刻度。根据称取试剂的质量和容量瓶的体积, 计算它的准确浓度。

基准物质是纯度很高、组成一定、性质稳定的试剂, 它是相当于或高于优级纯试剂的纯度。基准物质可用于直接配制标准溶液或用于标定溶液浓度的物质。作为基准试剂应具备下列条件:

(1) 试剂的组成与其化学式完全相符；

(2) 试剂的纯度应足够高（一般要求纯度在 99.9% 以上），而杂质的含量应少到不至于影响分析的准确度；

(3) 试剂在通常条件下应该稳定；

(4) 试剂参加反应时，应按反应式定量进行，没有副反应。

常用的基准物质见附录 5。

## 2. 标定法

实际上只有少数试剂符合基准试剂的要求。很多试剂不宜用直接法配制标准溶液，而要用间接的方法，即标定法。在这种情况下，先配成接近所需浓度的溶液，然后用基准试剂或另一种已知准确浓度的标准溶液来标定它的准确浓度。

在实际工作中，特别是在工厂实验室，还常采用“标准试样”来标定标准溶液的浓度。“标准试样”含量是已知的，它的组成与被测物质相近。这样标定标准溶液浓度与测定被测物质的条件相同，分析过程中的系统误差可以抵消，结果准确度较高。

贮存的标准溶液，由于水分蒸发，水珠凝于瓶壁，使用前应将溶液摇匀。如果溶液浓度有了改变，必须重新标定。对于不稳定的溶液应定期标定。

必须指出，使用不同温度下配制的标准溶液，若从玻璃的膨胀系数考虑，即使温度相差 30℃，造成的误差也不大。但是，水的膨胀系数约为玻璃的 10 倍，当使用温度与标定温度相差 10℃ 以上时，则应注意这个问题。

# § 1-5 滤纸及滤器

## 1. 滤纸

分析化学实验中常用的有定量分析滤纸和定性分析滤纸两种。按过滤速度和分离性能的不同又可分为快速、中速和慢速三类。我国国家标准 (GB/T 1914-93) 对定量滤纸和定性滤纸产品

规定的主要技术指标包括质量 (单位  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )、分离性能 (过滤沉淀物示例)、过滤速度、湿耐程度 (对于定量滤纸)、灰分、标志 (盒外纸条)、圆形纸直径等。

定量滤纸又称为无灰滤纸，即其灰分很低。例如每张直径为 125 mm 的定量滤纸的质量约 1 g，但灼烧后其灰分的质量不超过 0.1 mg，在重量分析实验中，可以忽略不计。定性滤纸的质量不及定量滤纸，其他杂质的含量也比定量滤纸高，但价格比定量滤纸低。在分析化学实验中应根据实际需要，合理地选用滤纸。

## 2. 烧纹 (多孔) 滤器

这是一类通过高温烧结玻璃、石英、陶瓷、金属或塑料等材料的颗粒使之粘接在一起的方法所制造的微孔滤器，其中以玻璃滤器最为常用。

我国从 1990 年起对这类滤器开始执行新的国家标准 (GB 11415-89)。这类滤器的分级和牌号见表 1-4。其牌号的规定以每级孔径的上限值前加以字母“P”表示。而过去使用多年的玻璃滤器的旧型号应注意与新型号的对照。例如分析化学实验中常用 P40(G3)和 P16(G4)号玻璃滤器，在过滤金属汞时用 G3 号过滤  $\text{KMnO}_4$  溶液时用 G4 号漏斗式，重量法测定镍时用 G4 号坩埚式过滤器。

表 1-4 实验用滤器的牌号和分级

牌 号	孔径分级/ $\mu\text{m}$	
	>	$\leq$
P1.6	—	1.6
P4	1.6	4
P10	4	10
P16	10	16
P40	16	40
P100	40	100
P160	100	160
P250	160	250

对新的滤器在使用前要经酸洗、抽滤，水洗、抽滤，晾干或烘干等处理。使用后的滤器也应及时清洗，因为滤器的滤片容易吸附沉淀物和杂质。清洗的原则是选用能分解或溶解残留物的洗涤液进行浸泡、抽滤，再用水洗净。表 1-5 列出某些沉淀物的常用化学清洗方法。

表 1-5 某些沉淀物的常用化学洗涤方法

沉淀物	洗涤液
脂肪等	$\text{CCl}_4$ 或适当的有机溶剂
各种有机物	铬酸洗液浸泡
氯化亚铜、铁斑	含 $\text{KClO}_4$ 的热浓盐酸
硫酸钡	100 的浓硫酸
汞渣	浓热硝酸
氯化银	氨水或硫代硫酸钠溶液
铝质、硅质残渣	先用 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{HF}$ 洗，继用浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 洗，立即用蒸馏水、丙酮漂洗 反复几次

### 3. 滤膜

滤膜是海水分析中的重要滤器，也是环境化学分析中的重要工具。海水分析中，通常用  $0.45 \mu\text{m}$  滤器过滤的方法来区分海水中的溶解物和颗粒物。通过这种滤器的海水试样中的全部组分（包括溶解的和分散的），都认为是溶解组分。

## § 1-6 实验数据的记录、处理和实验报告

### 1. 实验数据的记录

学生应有专门的、预先编有页码的实验记录本，不得撕去任何一页。绝不允许将数据记在单页纸或小纸片上，或记在书上、手掌上等。实验记录本可与实验报告本共用，实验后即在实验记录本上写出实验报告。

实验过程中的各种测量数据及有关现象，应及时、准确而清楚

地记录下来。记录实验数据时，要有严谨的科学态度，要实事求是，切忌夹杂主观因素，决不能随意拼凑和伪造数据。

实验过程中涉及到的各种特殊仪器的型号和标准溶液浓度等，也应及时准确记录下来。

记录实验过程中的测量数据时，应注意其有效数字的位数。用分析天平称重时，要求记录至 0.0001 g；滴定管及吸量管的读数应记录至 0.01 mL；用分光光度计测量溶液的吸光度时，如吸光度在 0.6 以下，应记录至 0.001 的读数，大于 0.6 时，则要求记录至 0.01 读数。

实验记录上的每一个数据，都是测量结果，所以，重复观测时，即使数据完全相同，也应记录下来。

进行记录时，对文字记录，应整齐清洁。对数据记录，应用一定的表格形式，这样就更为清楚明白。

在实验过程中，如发现数据算错、测错或读错而需要改动时，可将该数据用一横线划去，并在其上方写上正确的数字。

## 2. 分析数据的处理

为了衡量分析结果的精密度，一般对单次测定的一组结果  $x_1, x_2, \dots, x_n$  计算出算术平均值  $\bar{x}$  后，应再用单次测量结果的相对偏差、平均偏差、标准偏差、相对标准偏差等表示出来，这些是分析实验中最常用的几种处理数据的表示方法。

算术平均值为

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (17)$$

相对偏差为 
$$\frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (18)$$

平均偏差为 
$$\bar{d} = \frac{|x_1 - \bar{x}| + |x_2 - \bar{x}| + \dots + |x_n - \bar{x}|}{n} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (19)$$

标准偏差为 
$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (20)$$

相对标准偏差为 
$$\frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (21)$$

其中相对偏差是分析化学实验中最常用的确定分析测定结果好坏的方法。例如，用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  法五次测得铁矿石中 Fe 质量分数分别为：37.40%，37.20%，37.30%，37.50%，37.30% 其处理方法应为

序号	$w_{\text{Fe}}/\%$	$\bar{w}_{\text{Fe}}/\%$	绝对偏差/%	相对偏差/%
$x_1$	37.40	37.34	+0.06	0.16
$x_2$	37.20		-0.14	-0.37
$x_3$	37.30		-0.04	-0.11
$x_4$	37.50		+0.16	0.43
$x_5$	37.30		-0.04	-0.11

分析化学实验数据的处理，有时是大宗数据的处理，甚至有时还要进行总体和样本的大宗数据的处理。例如某河流水质调查，地球表面的矿藏分布，某地不同部位的土壤调查等等。

其它有关实验数据的统计学处理，例如置信度与置信区间、是否存在显著性差异的检验及对可疑值的取舍判断等可参考《分析化学》的有关章节和有关专著。

### 3. 实验报告

实验完毕，应用专门的实验报告本，根据预习和实验中的现象及数据记录等，及时而认真地写出实验报告。分析化学实验报告一般包括以下内容：

实验（编号）实验名称

一、实验目的

二、实验原理 简要地用文字和化学反应式说明。例如对于滴定分析，通常应有标定和滴定反应方程式，基准物质和指示剂的

选择，标定和滴定的计算公式等。对特殊仪器的实验装置。应画出实验装置图。

三、主要试剂和仪器 列出实验中所要使用的主要试剂和仪器。

四、实验步骤 应简明扼要地写出实验步骤流程。

五、实验数据及其处理 应用文字、表格、图形，将数据表示出来。根据实验要求及计算公式计算出分析结果并进行有关数据和误差处理，尽可能地使记录表格化。

六、问题讨论 包括实验教材上的思考题和对实验中的现象、产生的误差等进行讨论和分析，尽可能地结合分析化学中有关理论，以提高自己的分析问题、解决问题的能力，也为以后的科学研究论文的撰写打下一定的基础。

## § 1-7 实验室安全知识

在分析化学实验中，经常使用腐蚀性的、易燃、易爆炸的或有毒的化学试剂，大量使用易损的玻璃仪器和某些精密分析仪器及煤气、水、电等。为确保实验的正常进行和人身安全，必须严格遵守实验室的安全规则。

(1) 实验室内严禁饮食、吸烟，一切化学药品禁止入口。实验完毕须洗手。水、电、煤气灯使用完毕后，应立即关闭。离开实验室时应仔细检查水、电、煤气、门、窗是否均已关好。

(2) 使用煤气灯时，应先将空气孔调小，再点燃火柴，然后一边打开煤气开关，一边点火。不允许先开煤气灯，再点燃火柴。点燃煤气灯后，调节好火焰。用后立即关闭。

(3) 使用电器设备时，应特别细心，切不可用湿润的手去开启电闸和电器开关。凡是漏电的仪器不要使用，以免触电。

(4) 浓酸、浓碱具有强烈的腐蚀性，切勿溅在皮肤和衣服上。使用浓  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HClO}_4$ 、氨水时，均应在通风橱中操作，

绝不允许在实验室加热。夏天，打开浓氨水瓶盖之前，应先将氨水瓶放在自来水流水下冷却后，再行开启。如不小心将酸或碱溅到皮肤或眼内，应立即用水冲洗，然后用  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  碳酸氢钠溶液（酸腐蚀时采用）或  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  硼酸溶液（碱腐蚀时采用）冲洗，最后用水冲洗。

(5) 使用  $\text{CCl}_4$ 、乙醚、苯、丙酮、三氯甲烷等有机溶剂时，一定要远离火焰和热源。使用后将试剂瓶塞严，放在阴凉处保存。低沸点的有机溶剂不能直接在火焰上或热源（煤气灯或电炉）上加热，而应在水浴上加热。

(6) 热、浓的  $\text{HClO}_4$  遇有机物常易发生爆炸。如果试样为有机物，应先用浓硝酸加热，使之与有机物发生反应，有机物被破坏后，再加入  $\text{HClO}_4$ 。蒸发  $\text{HClO}_4$  所产生的烟雾易在通风橱中凝聚，如经常使用  $\text{HClO}_4$  的通风橱应定期用水冲洗，以免  $\text{HClO}_4$  的凝聚物与尘埃、有机物作用，引起燃烧或爆炸，造成事故。

(7) 汞盐、砷化物、氰化物等剧毒物品，使用时应特别小心。氰化物不能接触酸，因作用时产生剧毒的  $\text{HCN}$ ！氰化物废液应倒入碱性亚铁盐溶液中，使其转化为亚铁氰化铁盐，然后作废液处理，严禁直接倒入下水道或废液缸中。

硫化氢气体有毒，涉及到有关硫化氢气体的操作时，一定要在通风橱中进行。

(8) 如发生烫伤，可在烫伤处抹上黄色的苦味酸溶液或烫伤软膏。严重者应立即送医院治疗。实验室如发生火灾，应根据起火的原因进行针对性灭火。酒精及其它可溶于水的液体着火时，可用水灭火；汽油、乙醚等有机溶剂着火时，用砂土扑灭，此时绝对不能用水，否则反而扩大燃烧面；导线或电器着火时，不能用水及  $\text{CO}_2$  灭火器，而应首先切断电源，用  $\text{CCl}_4$  灭火器灭火，并根据火情决定是否要向消防部门报告。

(9) 实验室应保持室内整齐、干净。不能将毛刷、抹布扔在水槽中；禁止将固体物、玻璃碎片等扔入水槽内，以免造成下水道堵

塞。此类物质以及废纸、废屑应放入废纸箱或实验室规定存放的地方。废酸、废碱应小心倒入废液缸，切勿倒入水槽内，以免腐蚀下水管。

## 第二章

# 常见离子的定性分析实验

### § 2-1 定性分析基础知识

#### 一、定性分析的任务及方法

定性分析的任务是鉴定物质中所含有的组分。对于无机定性分析来说，这些组分通常表示为元素或离子，而在有机分析中所鉴定的通常是元素、官能团或化合物。本章只讨论常见的无机离子的定性分析。

无机定性分析实验的学习目的是使学生在掌握元素周期律的基础上进一步熟悉常见离子的共性和个性，以便为选择和设计离子的定性和定量分析方法提供依据。定性分析是理论与实际结合很紧密的内容，通过学习可以进一步获得运用理论知识（特别是对于平衡理论）解决实际问题的能力。定性分析的操作技术可以培养学生细致认真的态度，提高实验操作的技能、技巧。因此对于定性分析的学习不仅具有理论和实际应用价值，同时作为分析实验课的一部分又有很大的教育意义。

无机物的定性分析主要有化学分析法和发射光谱法。化学分析法由于设备简单、经济，方法灵活性大等优越性，仍为常用的方法。化学分析法所依据的是物质的化学反应。如果化学反应是在溶液中进行的，这种方法为湿法；如果反应是在固体之间进行的，这种方法称为干法。焰色反应、熔珠试验、粉末研磨法等属于干法

分析。

根据分析时试样的用量、操作技术、被检出组分量的不同，可以分为常量分析、微量分析和半微量分析。常量分析所用的试样量为 0.5~1 g 或 20~30 mL 溶液，所用的仪器和操作与普通的化学实验相同，如普通的试管、烧杯、漏斗等，使用过滤的方法分离沉淀与溶液。这种方法操作比较简便、易于掌握，但是费时，药品消耗量大。微量分析所用的试样量为常量分析的百分之一，即固体数毫克，溶液数滴。使用的仪器为小巧而特殊的仪器。半微量分析是介于上述二者之间，试样量为常量法的 1/10~1/20 即固体试样几十毫克，液体试样 1~3 mL，沉淀与溶液的分离使用离心机。离子的检出以点滴反应为主。这种方法基本上保留了常量法的优点，又有灵敏、快速、节约试剂等优点。本书在具体定性分析实验中采用半微量定性分析法。

## 二、鉴定反应的灵敏度

鉴定反应的灵敏度通常用“检出限量”和“最低浓度”表示。

检出限量是指在一定条件下，利用某反应能检出离子的最小质量 单位用  $\mu\text{g}$  表示 符号以  $m$  表示。

最低浓度是指在一定条件下，被检出离子能得到肯定结果的最低浓度。单位用  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  表示。符号以  $\rho_B$  表示。

例如用  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  鉴定  $\text{Pb}^{2+}$  当稀释至 200 000 mL 溶液中含有 1 g ( $10^6 \mu\text{g}$ )  $\text{Pb}^{2+}$  时 取一滴溶液 相当于 0.05 mL) 加入  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  试剂还能观察到黄色的  $\text{PbCrO}_4$  沉淀析出，那么可以根据所取试液的体积与检出限量、最低浓度的关系表示鉴定反应的灵敏度。

最低浓度由下式得到：

$$\rho_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1 \times 10^6 \mu\text{g}}{2 \times 10^5 \text{ mL}} = 5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

因为稀释液一般以 1 mL 相当于 1 g 计 取一滴 相当于 0.05 mL) 则

$$m = \frac{0.05 \text{ mL} \times 10^6 \mu\text{g}}{2 \times 10^5 \text{ mL}} = 0.25 \mu\text{g}$$

由于上式中 ( $10^6 \mu\text{g}/2 \times 10^5 \text{ mL}$ ) 等于最低浓度, 所以检出限量  $m$  和最低浓度  $\rho_B$  的关系为

$$m = \rho_B \cdot V$$

$V$  为鉴定时所取试液的体积。

检出限量愈低, 最低浓度愈小, 鉴定反应愈灵敏。

检出限量和最低浓度是相互关联的, 只用一种方式表示是不全面的。因为虽然达到最低浓度, 如果所取体积太小, 被测离子将达不到检出限量, 不可能观察到反应现象; 如果被测离子的量足够了, 但体积太大, 达不到最低浓度, 反应也不可能发生。

对于同一种离子, 不同的鉴定反应将具有不同的灵敏度。例如表 2-1 所示的铅离子的几种鉴定反应的灵敏度。

表 2-1 铅离子的几种鉴定反应的灵敏度

试 剂	反应产物及颜色	最低浓度 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	检出限量 $\mu\text{g}$
HCl	PbCl <sub>2</sub> , 白	500	25
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	PbCrO <sub>4</sub> , 黄	5	0.25
双硫脲	双硫脲铅, 砖红	0.8	0.04

应该指出, 灵敏度不仅与反应有关, 而且与反应进行的方法有关。同一鉴定反应由于操作条件不同, 灵敏度也不一样, 例如在滤纸上进行的鉴定反应, 一般比在点滴板上进行的高 5 倍以上。因此, 当谈到某鉴定反应的灵敏度时, 总要把这个反应同它的进行条件联系在一起。

还应该指出, 定性反应的灵敏度不是从理论上得来的计算值, 而是用逐步降低被测离子浓度的方法由实验得到的。每次平行地取多个含被测离子的溶液, 逐步稀释, 直到试验总次数的半数能得

到肯定结果，这时的浓度为最低浓度。

### 三、鉴定反应的选择性

一种试剂只与几种离子起反应，该反应称为选择性反应，该试剂为选择性试剂。如果一种试剂只与一种离子起反应，则这一反应的选择性最好，称为专属反应或特效反应，该试剂称为专属试剂或特效试剂。一种试剂能和多种离子起反应，这种反应的选择性就不好。

例如  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{NaOH}$  作用生成氨气 ( $\text{NH}_3$ ) 具有特殊气味并使红色石蕊试纸变蓝，通常认为这是  $\text{NH}_4^+$  的专属反应。而  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  与  $\text{Pb}^{2+}$  能生成黄色沉淀，但它亦能与  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  等起作用，都能生成黄色沉淀，所以当它们同时存在时，就不能断定黄色沉淀是不是  $\text{PbCrO}_4$  了，所以该反应的选择性就较差。

到目前为止，特效反应不多，而且所谓特效也并非绝对专一，而是相对于一定条件而言的。比如鉴定  $\text{NH}_4^+$  的反应如果在热的  $\text{NaOH}$  介质中， $\text{CN}^-$  也可以与其反应放出氨气。当  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  同时存在时以  $\text{CrO}_4^{2-}$  检验  $\text{Ba}^{2+}$ ，如果反应在  $\text{HAc} - \text{NaAc}$  缓冲液中进行，由于溶液的酸度足以使  $\text{CrO}_4^{2-}$  的平衡浓度降低，进而使  $\text{SrCrO}_4$  沉淀不能析出，而  $\text{BaCrO}_4$  的溶解度比  $\text{SrCrO}_4$  小，这时仍能析出沉淀，从而提高了反应的选择性。

分析化学工作者一方面要努力寻求特效试剂，另一方面要创造使干扰物质的反应不能发生的条件，这样就能使原来选择性比较差的反应的选择性有所提高，甚至变为特效反应。

提高鉴定反应选择性的途径主要是：控制溶液的酸度，加入掩蔽剂，分离干扰离子和附加补充试验等。后者是通过附加一些补充试验的办法，将鉴定离子与干扰离子加以区分。必须指出，在选择鉴定反应时，需同时考虑反应的灵敏度和选择性，应该在灵敏度能满足要求的条件下，尽量采用选择性高的反应。

### 四、系统分析和分别分析

系统分析是按一定的步骤和顺序，将离子加以分组分离，然后

进行鉴定。首先用不同的组试剂将溶液中性质相近的离子分成若干组，然后在各组内进一步分离和鉴定。组试剂是能将各组离子分开的试剂，组试剂一般是沉淀剂，采用组试剂将反应相似的离子整组分开，可使复杂的分析任务大为简化。理想的组试剂应满足下列要求：

(1) 分离完全 一些离子完全沉淀，另一些离子完全进入溶液；

(2) 反应迅速；

(3) 沉淀与溶液易于分开；

(4) 一个组内离子的种类不可太多，以便鉴定。

在其它离子共存时，不需要经过分组分离，直接检查待检出离子的方法，称为分别分析法。理想的分别分析法需采用专属反应或创造专属反应的条件。分别分析法最适于指定范围内的离子鉴定，即对试样组成大致了解，只需确定其中某些离子是否存在时进行的鉴定。

本书在阳离子分析中，采用系统分析法；在阴离子分析中，采用分别分析法。在实际工作中，应灵活地将系统分析法和分别分析法结合起来，拟定出最简便的分析方案。

## 五、空白试验和对照试验

定性分析中，选用的鉴定反应灵敏度都很高，但有时并不能完全保证鉴定的可靠性，这是因为：(1) 溶剂、辅助试剂或器皿等可能引进外来离子，从而被当作试液中存在的离子而鉴定出来；(2) 试剂失效或反应条件控制不当，而使鉴定反应的现象不明显或得出否定结果。

第一种情况可通过空白试验来解决。

空白试验即是在鉴定反应的同时，另取一份配制试样溶液用的蒸馏水代替试液，然后以同样的方法进行鉴定。

空白试验用以检查试剂或蒸馏水中是否含有被鉴定的离子。例如在试样的 HCl 溶液用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  鉴定  $\text{Fe}^{3+}$  时得到浅红色溶

液，表示有微量铁存在。为弄清这微量  $\text{Fe}^{3+}$  是否为原试样所有，可另取配制试液的蒸馏水和  $\text{HCl}$  溶液以同样的方法进行实验，如得到同样的浅红色，说明此微量  $\text{Fe}^{3+}$  并非原试样所有，若得到更浅的红色或无色，说明试样中确有微量  $\text{Fe}^{3+}$ 。

第二种情况即当鉴定反应不够明显或现象异常时，往往要作对照试验。

对照试验是用已知溶液代替试液，用同样方法进行的试验，用以检查试剂是否失效或反应条件是否控制正确。例如，用  $\text{SnCl}_2$  溶液鉴定  $\text{Hg}^{2+}$  时，未出现灰黑色沉淀，可认为无  $\text{Hg}^{2+}$  存在。但是考虑到  $\text{SnCl}_2$  溶液容易被空气氧化而失效，故取少量已知  $\text{Hg}^{2+}$  溶液加入  $\text{SnCl}_2$  溶液，如未出现灰黑色沉淀，说明  $\text{SnCl}_2$  溶液失效，此时应重新配制溶液。

应该指出，在定量分析中也用到空白试验和对照试验。它们用来检验和消除系统误差。与上面讲述的相比，其含义不尽相同。

## 六、常见阳离子的分组及 TAA 简介

本章要讨论如下一些常见阳离子： $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{As}$  (III、V)、 $\text{Sb}$  (III、V)、 $\text{Sn}$  (II、IV)、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 。

按硫化氢系统将上述阳离子进行分组，分组情况如表 2-2。

由于  $\text{H}_2\text{S}$  气体毒性较大，而且制备也不太方便，故目前多以硫代乙酰胺  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  简称为 TAA) 的水溶液代替  $\text{H}_2\text{S}$  作沉淀剂。硫代乙酰胺在不同的介质中加热时发生不同的水解作用，因而它不仅可以代替  $\text{H}_2\text{S}$ ，而且可以代替  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  或  $\text{Na}_2\text{S}$  作沉淀剂使用。

硫代乙酰胺在酸性溶液中水解生成  $\text{H}_2\text{S}$ ，因此硫代乙酰胺可以代替  $\text{H}_2\text{S}$  沉淀第 II 组阳离子。水解反应如下：

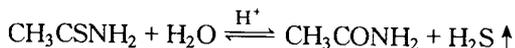


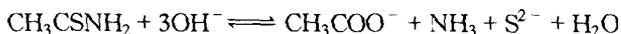
表 2-2 阳离子硫化氢系统分组方案

组别	组试剂	组内离子	组的其它名称
I	稀 HCl	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	盐酸组, 银组
II	$\text{H}_2\text{S}$ $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (HCl)	II A(硫化物不溶于 $\text{Na}_2\text{S}$ ): $\text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ II B(硫化物溶于 $\text{Na}_2\text{S}$ ): $\text{Hg}^{2+}, \text{As}(\text{III}, \text{V}), \text{Sb}(\text{III}, \text{V}), \text{Sn}(\text{II}, \text{IV})$	硫化氢组, 铜锡组 (II A——铜组) (II B——锡组)
III	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ $(\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl})$	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	硫化铵组, 铁组
IV	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $(\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl})$	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	碳酸铵组, 钙组
V	—	$\text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	可溶组, 钠组

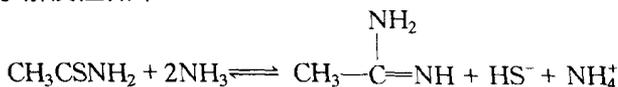
煮沸则



在碱性溶液中水解生成  $\text{S}^{2-}$  可以代替  $\text{Na}_2\text{S}$  使 II A 组与 II B 组分离。水解反应如下：



在氨性溶液中水解生成  $\text{HS}^-$ ，可以代替  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  沉淀第 III 组阳离子。水解反应如下：



水解速率随溶液酸度、温度而异，温度高水解加快，一般在沸騰水浴中进行。在碱性溶液中水解比在酸性溶液中更快。

硫代乙酰胺作为组试剂的主要特点为：

- (1) 可以减少有毒的  $\text{H}_2\text{S}$  气体逸出；
- (2) 金属硫化物是以均匀沉淀的方式得到的，性质较好，共沉淀减少，便于分离和洗涤；
- (3) 使用方便。

### 七、定性分析实验报告格式

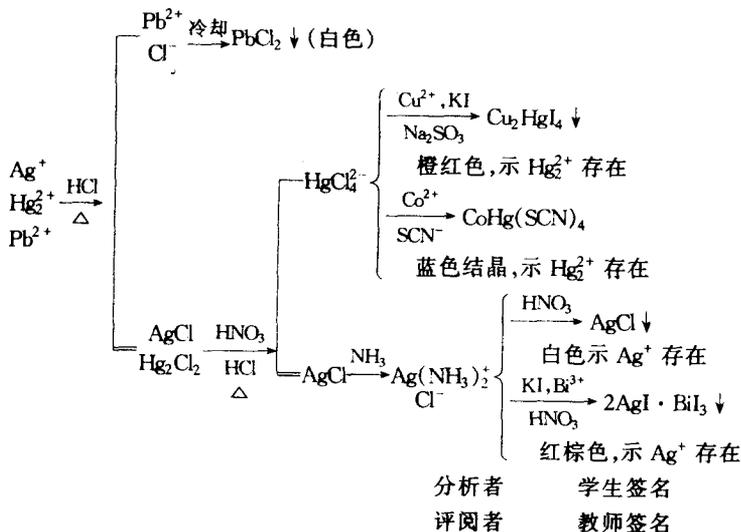
写好实验报告是实验的重要环节之一。做实验时应将观察到的现象和推理等及时记在记录本上，不允许用单页纸记录或凭记

忆去追记。实验报告应力求简明扼要，尽量采用表格形式。表格的具体形式随实验内容不同而异。下面就离子的鉴定反应和混合物分析的报告格式列表示如下。

### 1. 离子的鉴定反应

物质类别	试剂及反应条件	现象及生成物	反应式	结论及讨论
Ag <sup>+</sup>	HCl, 加热	白色 AgCl ↓	Ag <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> = AgCl ↓	Ag <sup>+</sup> 与 HCl 反应生成白色 AgCl 沉淀, 沉淀不溶于 HCl + HNO <sub>3</sub> (与 Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 不同), 沉淀加热不溶 (与 PbCl <sub>2</sub> 不同), 沉淀溶于氨水 (与 Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 不同)。与 HNO <sub>3</sub> 反应 AgCl ↓ 又析出
AgCl	加热	不溶		
AgCl	HCl + HNO <sub>3</sub>	不溶		
AgCl	加热 1 min 氨水	溶解	AgCl + 2NH <sub>3</sub> = Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub>	白色 AgCl ↓	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> = AgCl ↓ + 2NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	

### 2. 混合物分析



## § 2-2 半微量定性分析中常用 仪器及基本操作

定性分析中常用半微量定性分析的方法进行离子的分离和鉴定。现将所需用的主要仪器和操作技术简单介绍如下。

### 一、定性分析常用仪器

#### 1. 离心管

离心管是底部呈锥形的玻璃试管(图 2-1), 常用的有 3 mL, 5 mL, 10 mL 三种规格。有的离心管带有刻度, 可以读出所装溶液的体积。离心管主要用来进行沉淀的离心沉降和观察少量沉淀的生成及沉淀颜色的变化, 并可进行溶剂萃取。不能直接在火上加热。

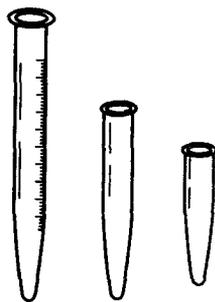


图 2-1 离心管

#### 2. 滴管和毛细管

滴管图 2-2(a)顶端装有橡皮(或塑料)乳头, 用于移取溶液。常用的滴管, 每滴约为 0.05 mL。

毛细吸管图 2-2(b)与滴管相似, 但尖端较滴管细而长, 主要用于从离心管中吸出沉淀上面的少量离心液。定性分析中常使用不装橡皮乳头的毛细吸管, 利用其细长管尖的毛细作用移取 0.001~0.05 mL 的液滴进行纸上点滴反应。用于进行点滴反应的毛细吸管的管口一定要平齐。

#### 3. 搅拌棒

搅拌棒(图 2-3)是一端拉细, 尖端烧圆呈球形的玻璃棒, 用于搅拌离心管中的液体或带有沉淀的溶液。其另一端为扁平形, 用作分取沉淀用。

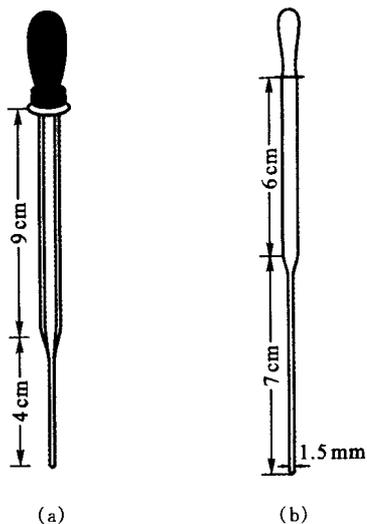


图 2-2 (a) 滴管 (b) 毛细吸管



图 2-3 搅拌棒

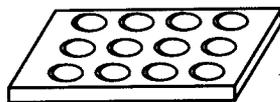


图 2-4 点滴板

#### 4. 点滴板

点滴板(图 2-4)是带有圆形凹槽的瓷板。在凹槽中进行定性反应。常见的点滴板有黑白两种。点滴板适用于一二滴试液与

一二滴试剂混合后不需要加热便能产生颜色变化、生成白色或有色沉淀的鉴定反应。

### 5. 杓皿和坩埚

图 2-5(a) 中所示的有柄小蒸发皿和图 2-5(b) 所示的瓷坩埚在定性分析中常用于蒸发溶液，灼烧分解铵盐。



图 2-5 杓皿和坩埚



图 2-6 坩埚钳

### 6. 坩埚钳

坩埚钳一般为镀铬的金属钳(图 2-6)用来夹取坩埚。

### 7. 离心机

常用的电动离心机(图 2-7)的使用方法如下。

(1) 在离心机管套底部应垫上棉花、橡皮垫或泡沫塑料等柔软物质，以防止旋转时碰破离心管。

(2) 将盛有被分离混合物的离心管放入离心机的一个管套中，离心管口稍出管套，注意要使对称位置上放有重量相近的离心管。如果只准备处理一支离心管，则对称位置上应放一盛有等量水的离心管，以保持离心机平衡。否则在转动时发生震动，易损坏离心机。

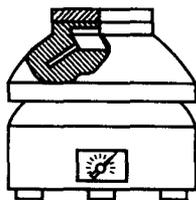


图 2-7 电动离心机

(3) 开动离心机应由慢速开始，运转平稳后再过渡到快速。

(4) 转速和旋转时间，视沉淀性状而定。晶形沉淀转速以  $1\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心  $1\sim 2\ \text{min}$  即可非晶形沉淀沉降较慢 转速可提高到  $2\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  需  $3\sim 4\ \text{min}$ 。若超过上述时间后仍未能使

固相和液相分开，则继续旋转已无效，需加热或加电解质使沉淀凝聚。

(5) 关机后，待离心机转动自行停止，然后小心地从两侧捏住离心管口边缘将其从管套中取出（或用镊子夹取）。不得在离心机转动时用手使其停止，也不准用手指插入离心管中拔取离心管。

(6) 假如在离心过程中离心机发出异常响声，必须立即停机检查。若离心管损坏，应取出管套，清除碎玻璃片，并仔细用水洗净，用布擦干以免被腐蚀。

## 二、定性分析基本操作

### 1. 仪器的洗涤

离心管等玻璃仪器应先用自来水润湿，用刷子蘸洗衣粉刷洗器壁，再用自来水冲洗，最后用蒸馏水洗 2~3 次。滴管、载片等不便或不宜用刷子刷洗的器皿，可用其它适宜的洗涤液浸洗，然后再用自来水及蒸馏水冲洗。洗净的仪器应是清洁透明不挂水珠的。

### 2. 试剂的滴加

滴加液体试剂时，滴管的尖端应略高于离心管口（图 2-8）。不得触及离心管内壁，以免玷污试剂。

使用试剂时应注意以下事项。

(1) 试剂应按次序排列，取用试剂时不得将试剂瓶自架上取下，以免搞乱顺序，寻找困难。

(2) 试剂严防玷污。不能用自己的滴管取试剂瓶中的试剂，试剂瓶上的滴管除取用时拿在手中外，不得放在原瓶以外的任何地方。如滴管被玷污，应立即用蒸馏水冲洗干净，再放回原瓶。拿滴管时，管口应始终保持低于橡皮头，不能倒置，以免试剂流入橡皮乳头内玷污试剂。

(3) 取用试剂后将滴管放回原瓶时，



图 2-8 滴加试剂

注意试剂瓶的标签与所取试剂是否一致，以免弄错，玷污试剂。如果一旦插错了滴管，必须将该试剂瓶中试剂全部倒掉，洗净试剂瓶及滴管，重装纯净的试剂溶液。

(4) 固体试剂也应该用原瓶自带的药勺取用。

(5) 使用试纸要用镊子夹取。

### 3. 加热和蒸发

离心管不得直接在火上加热，应放在水浴（图 2-9）中加热，水浴中的水应微微沸腾。如溶液需煮沸或蒸发浓缩时，应将溶液放入杓皿或瓷坩埚中在石棉网上小火加热。在空气浴（图 2-10）上加热蒸发更好。

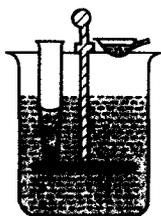


图 2-9 水浴

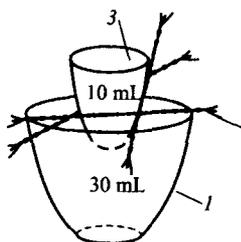


图 2-10 空气浴

1. 镍坩埚 2. 三角架  
3. 盛有被蒸发液的瓷坩埚

### 4. 蒸干和灼烧

为了除去有机物和铵盐，将溶液放在杓皿或瓷坩埚中，先在水浴或空气浴上加热蒸干，然后再在泥三角上从小火至大火逐步升温灼烧。

### 5. 沉淀的生成

(1) 在离心管中进行沉淀 将试液放入离心管中，滴加试剂，每加 1 滴试剂要用搅拌棒充分搅拌，直到沉淀完全。检验沉淀完全的方法是将沉淀离心沉降，在上层清液中沿管壁再加一滴沉淀剂，如不发生浑浊，则表示沉淀已经完全。否则应继续滴加沉淀

剂，直到沉淀完全为止。

如反应需要在一定的酸度下进行，则在加酸或加碱的同时要充分搅拌，并用搅拌棒蘸少量溶液以 pH 试纸检查（pH 试纸剪成小块，分放在干的白瓷板或表面皿上），或加酸碱指示剂于试液中，用来指示溶液的酸碱性。

(2) 在点滴板上进行沉淀 一般适用于少量试液和试剂在常温下产生沉淀的鉴定反应。若生成白色沉淀可使用黑色点滴板。

(3) 在滤纸上进行沉淀 当某种离子与适当试剂作用生成沉淀时，由于纸的毛细作用，除沉淀外的其它离子均匀扩散至沉淀区域之外，这样可同时达到分离和鉴定的目的。

#### 6. 沉淀的离心沉降和沉淀与溶液的分离

将带有沉淀的离心管放在离心机的管套中，开动离心机，沉淀微粒受离心力的作用而沉降在离心管的尖端。

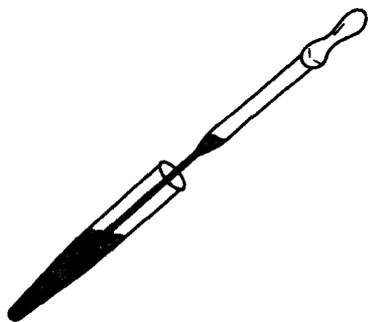


图 2-11 毛细管的使用

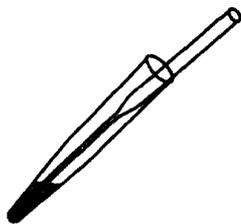


图 2-12 用毛细管吸取少量溶液

离心沉降后可用毛细管（或滴管）将离心液吸出。方法如下。先用手指捏毛细管上端的橡皮乳头，排出其中的空气，将离心管倾斜，把毛细管尖端伸入离心液液面下，但不可触及沉淀，然后慢慢放松橡皮乳头，则溶液被吸入毛细管（图 2-11）。将毛细管从溶液中取出，把溶液移入另一清洁的离心管中。如有必要可重复上

述操作。沉淀表面上少量的溶液用去掉橡皮乳头的毛细吸管更为合适(图 2-12)，方法是：将离心管倾斜，把毛细吸管的尖端小心地浸入溶液（此时毛细吸管上部应靠在离心管口），借毛细作用使液体进入毛细管中，注意毛细管尖端与沉淀表面的距离不应小于 1 mm。当液体沿毛细吸管停止上升时，将其从离心管中取出，溶液可并入同一离心管中。用这种方法可将沉淀与溶液完全分离。

### 7. 沉淀的洗涤

沉淀与溶液分离后必须仔细洗涤，否则可能被溶液中别的离子玷污，而使分析结果不正确。

洗涤沉淀的方法是：用滴管加数滴洗涤液，用搅拌棒充分搅拌后，离心沉降，用滴管或毛细吸管吸出洗涤液，每次尽可能把洗涤液完全吸尽。一般情况下洗涤 2~3 次即可。第一次洗涤液并入离心液中，第二、三次洗涤液可弃去。必要时应检验是否洗净。方法是：将一滴洗涤液放在点滴板上，加入适当试剂，检查应分离出去的离子是否还存在，如产生正反应，说明未洗净；如产生负反应，则洗涤已完成。

### 8. 沉淀的转移和溶解

沉淀如需分成几份，可在洗净的沉淀上加几滴蒸馏水，将滴管伸入溶液，挤压橡皮乳头，借挤出的空气搅动沉淀，使之悬浮于溶液中，然后放松橡皮乳头，浑浊液则进入滴管，便可将其转移到另外的容器中。

如欲溶解沉淀，可在不断搅拌下，慢慢滴加适当试剂。溶解沉淀一般都在分离和洗涤后立即进行，因经长时间放置的或已干的沉淀较难溶解。

### 9. 纸上点滴分析

(1) 应先将试剂或试液滴在点滴板上，然后用去掉橡皮乳头的毛细吸管在点滴板上取用。切不可将毛细吸管直接插入试剂瓶中吸取试剂。毛细吸管用后应洗净，并用滤纸吸干。

(2) 取用试液或试剂时，先将毛细吸管尖端浸入所需溶液中

1~2 mm处 然后将毛细吸管取出 垂直持毛细吸管 使管尖与滤纸接触 轻轻压在滤纸上 如图 2-13。纸上的潮湿斑点直径扩大成 5~10 mm 时, 再将毛细吸管迅速拿开, 在所生成的潮湿斑点中心, 依照同样规则, 用吸有适当试剂的毛细吸管与其接触。溶液绝对不得滴在滤纸上。滤纸应先做空白试验。

(3) 斑点力求圆形, 这样可保证试液或试剂均匀分布和“点滴图像”准确、清晰。

(4) 加试剂时必须按照一定的顺序, 否则可能得出错误的结论。

(5) 滤纸不要直接放在实验台上或书本上进行操作, 最好悬空操作, 即用拇指和食指水平拿着滤纸两侧, 或将滤纸放在清洁干燥的坩埚口上进行操作。

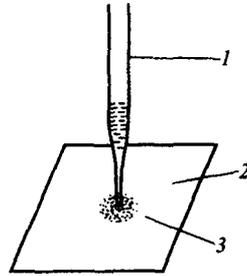


图 2-13 点滴反应方法  
1. 毛细管 2. 反应纸 3. 湿斑

## 10. 焰色反应

将镍铬丝或铂丝做成环状。用浓 HCl 溶液湿润金属环, 在煤气灯氧化焰中灼烧, 如此反复处理几次, 直到火焰不染色, 此时表示金属丝已清洁。然后再蘸取试液在氧化焰中灼烧, 观察火焰的颜色。

试验完毕后应将金属丝洗净。

注意不能将铂丝放在还原焰中灼烧, 以免生成碳化铂, 使铂丝脆断。

## 11. 气体分析

(1) 气室反应 气室是两块小表面皿合在一起构成的 (图 2-14)。先将试纸 (石蕊试纸或 pH 试纸) 或浸过所需试剂的滤纸, 润湿后贴在上表面皿凹面上, 然后再在下表面皿中放试液和试剂, 立即将贴好试纸的表面皿盖上, 在水浴上加热, 待反应发生后, 观察

试纸颜色的变化。

(2) 其它验气装置 为了检验由反应产生的气体，还可以利用另两种装置（图 2-15 图 2-16）。

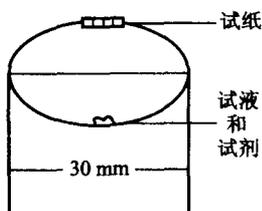


图 2-14 气室

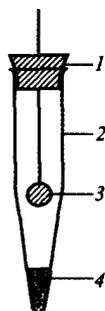


图 2-15 验气装置(1)

1. 带金属丝的塞子
2. 离心管
3. 金属环
4. 试剂

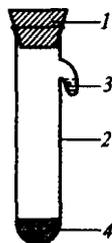


图 2-16 验气装置(2)

1. 塞子
2. 试管
3. 盲肠小管
4. 试剂

如采用图 2-15 装置时，将几滴试液放在离心管 2 中，手持带金属丝环的塞子 1，将金属丝（铜丝或镍铬丝）环 3 蘸上一滴验气试剂使之成膜。然后在离心管中加入能与试液反应产生气体的试剂 4，迅速将塞子盖好，观察环中液膜的变化。

如采用图 2-16 装置时，操作与上同，只是验气试剂用滴管直接加到盲肠小管 3 内。当气体生成后，观察盲肠小管内试剂的变化。

## § 2-3 定性分析实验

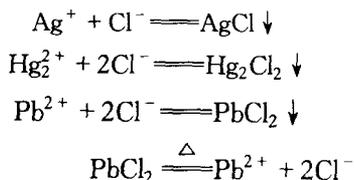
实验前指导学生观看《定性分析基本操作》录像。

## 实验 2-1 阳离子第 I 组 $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ 的分析

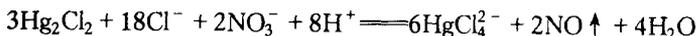
### 一、本组离子的分析方法

本组离子的组试剂为稀 HCl 溶液。

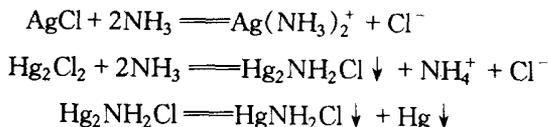
常见阳离子中只有  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的氯化物难溶于水。而  $\text{PbCl}_2$  溶解度较大，可溶于热水，而  $\text{AgCl}$ 、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  则不溶。为此可将  $\text{PbCl}_2$  加热溶解，并将其分到阳离子第 II 组，否则  $\text{Pb}^{2+}$  跨两组使得  $\text{Pb}^{2+}$  的检出困难。



$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  可溶于  $\text{HNO}_3$  与  $\text{HCl}$  的混合酸中，生成稳定的  $\text{HgCl}_4^{2-}$ 。在此条件下  $\text{AgCl}$  不溶。可采用此法将  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$  分离。其反应如下：



$\text{AgCl}$  易溶于氨水形成  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 。 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  与  $\text{NH}_3$  反应形成难溶于水的氨基化合物并析出  $\text{Hg}$ 。借此也可将两者分离：



但如有大量  $\text{Hg}_2^{2+}$  存在时则  $\text{Ag}^+$  可能被生成的  $\text{Hg}$  还原为金属银而留在沉淀中：



此时须将沉淀混合物溶于王水，这时银也溶解生成  $\text{AgCl}_3^{2-}$  或  $\text{AgCl}_4^{3-}$  稀释时生成  $\text{AgCl}$  沉淀出来。

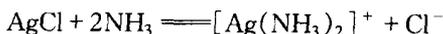
## 二、本组离子的鉴定反应

### 1. 银离子的鉴定

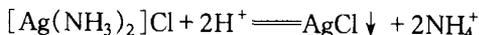
(1) 与稀  $\text{HCl}$  反应 稀  $\text{HCl}$  与  $\text{Ag}^+$  作用生成白色凝乳状的  $\text{AgCl}$  沉淀：



沉淀溶于稀氨水，形成  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  络离子：

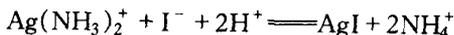
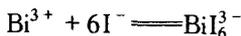


在所得的  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  溶液中加  $\text{HNO}_3$ ，则重新得到白色  $\text{AgCl}$  沉淀：



反应的检出限量为  $0.5 \mu\text{g}$  最低浓度为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

(2) 与  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{KI}$  反应  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  与  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{KI}$  生成橙色或褐色的  $\text{Ag}_2\text{BiI}_5$  沉淀：



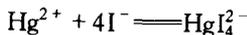
反应的检出限量为  $0.01 \mu\text{g}$  最低浓度为  $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

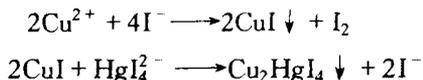
### 2. $\text{Hg}_2^{2+}$ 的鉴定反应

与  $\text{KI}-\text{CuSO}_4$  反应  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  溶于硝酸和盐酸中成为  $\text{Hg}_2\text{Cl}_4^{2-}$  形式：

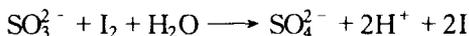


$\text{KI}-\text{CuSO}_4$  溶液与  $\text{Hg}_2^{2+}$  反应生成橙红色的  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  沉淀：





为了除去黄色的  $\text{I}_2$  用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  还原  $\text{I}_2$  :



$\text{WO}_4^{2-}$  和  $\text{MoO}_4^{2-}$  干扰反应。反应的检出限量为  $0.05 \mu\text{g}$  最低浓度  $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

### 三、本组混合物的分析

#### 1. $\text{Ag}^{+}$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$ 的沉淀与 $\text{Pb}^{2+}$ 的分离

在一支离心管中放 3 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液及  $\text{Ag}^{+}$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的试液各 2 滴，充分搅拌。待沉淀下沉后，在上层清液中再加 1 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液，如不出现浑浊，证明  $\text{Ag}^{+}$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  已沉淀完全。将离心管放在沸水浴上加热半分钟并充分搅拌，趁热分离，沉淀用热  $\text{HCl}$  水洗两次（1 mL 水加 1 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液配成）。离心液冷却后，观察是否有白色沉淀析出，弃去离心液。

#### 2. $\text{Ag}^{+}$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$ 的分离及 $\text{Hg}_2^{2+}$ 的鉴定

在  $\text{AgCl}$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  沉淀上加 2 滴浓  $\text{HNO}_3$  和 1 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液 搅拌 加热 1 min 此时  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  溶解， $\text{AgCl}$  不溶，冷却，离心分出  $\text{AgCl}$  沉淀，留作鉴定  $\text{Ag}^{+}$  时使用。离心液用于鉴定  $\text{Hg}_2^{2+}$ 。

取 2 滴离心液 加 2 滴  $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KI}$ ，2 滴  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4$  及固体  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  数粒，生成橙红色  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  示有  $\text{Hg}_2^{2+}$  存在。

#### 3. $\text{Ag}^{+}$ 的鉴定

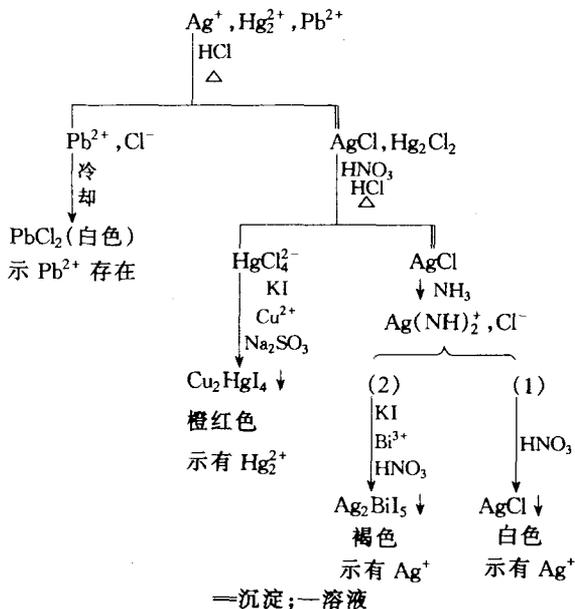
于所得  $\text{AgCl}$  沉淀上，用稀  $\text{HNO}_3$ （1 mL 水加 1 滴  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  配成）洗两次，加 4 滴  $15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水 搅拌 使  $\text{AgCl}$  沉淀溶解。按下面两种方法鉴定  $\text{Ag}^{+}$ 。

(1) 取 1 滴上述含  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+}$  的溶液加 2 滴  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{HNO}_3$  如有白色沉淀生成 示有  $\text{Ag}^+$  存在。

(2) 取 1 滴上述含  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  的溶液 加 1 滴  $\text{Bi}^{3+}$ , 2~3 滴  $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$  再加 2~3 滴  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ , 生成橙色或褐色的  $\text{Ag}_2\text{BiI}_5$  沉淀, 示有  $\text{Ag}^+$  存在。

#### 四、阳离子第 I 组分析简表



#### 五、思考题

1. 试述本组离子 ( $\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}$ ) 的沉淀条件及  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$  的分离方法。
2. 分离后的  $\text{Hg}_2^{2+}$  是以什么状态存在? 鉴定反应的原理是什么?
3. 如何鉴定  $\text{Ag}^+$ ?

### 实验 2-2 阳离子第 II A 组 $\text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$

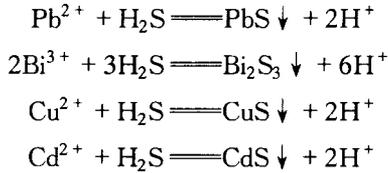
#### $\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ 的分析

##### 一、本组离子的分析方法

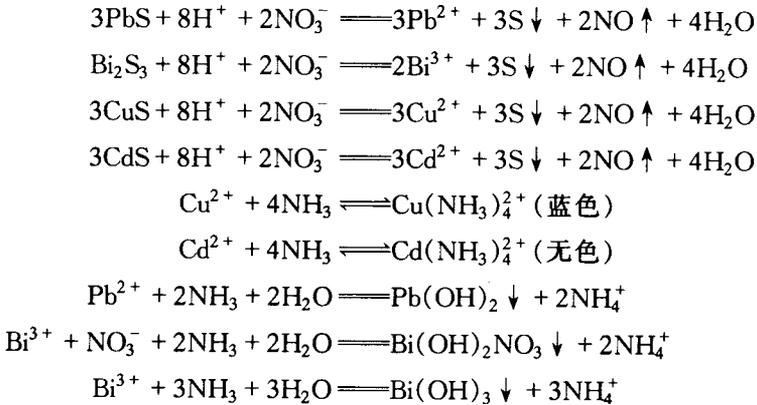
II 组离子的组试剂为  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} - \text{H}_2\text{S}$ 。可用 TAA 代

替  $\text{H}_2\text{S}$ 。

Ⅱ A 组离子  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  在组试剂作用下加热时, 生成黑色的  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuS}$ <sup>①</sup> 和橙黄色的  $\text{CdS}$  沉淀:



上述沉淀不溶于  $\text{NaOH}-\text{TAA}$  溶液。将它们溶于  $\text{HNO}_3$  后与过量氨水反应,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  分别生成  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  络离子,  $\text{Pb}^{2+}$  生成白色  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  沉淀,  $\text{Bi}^{3+}$  生成白色的碱式盐  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  沉淀, 可将  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  分离。其反应如下:



将  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  和  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  沉淀用  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  处理,  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  沉淀不溶解而  $\text{Pb}^{2+}$  进入溶液, 借此将  $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{Bi}^{3+}$

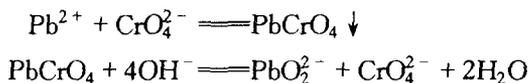
<sup>①</sup> 根据文献介绍, 主要生成  $\text{CuS}$  有少量  $\text{Cu}_2\text{S}$  生成。

分离。在热的  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液中含有  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  和  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的溶液中加入 TAA,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  反应生成  $\text{CuS}$  沉淀, 而  $\text{Cd}^{2+}$  不生成沉淀, 使  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  分离。

## 二、本组离子的鉴定反应

### 1. $\text{Pb}^{2+}$ 的鉴定

与  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  反应  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  与  $\text{Pb}^{2+}$  反应生成黄色  $\text{PbCrO}_4$  沉淀 沉淀溶于  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ :

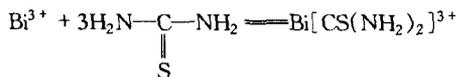


沉淀溶于浓  $\text{HNO}_3$  但难溶于稀  $\text{HNO}_3$  不溶于氨水(与  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  不同)难溶于稀醋酸(与  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  不同)。

反应的检出限量为  $0.25 \mu\text{g}$  最低浓度为  $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

### 2. $\text{Bi}^{3+}$ 的鉴定反应

(1) 与硫脲(tu)反应 硫脲与  $\text{Bi}^{3+}$  在  $0.4 \sim 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  介质中反应生成鲜黄色络合物:



常见离子在含量不特别大时, 一般不干扰反应。铋的干扰可加  $\text{NH}_4\text{F}$  使其生成  $\text{SbF}_6^-$  而被掩蔽。

反应的检出限量为  $0.5 \mu\text{g}$  最低浓度为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

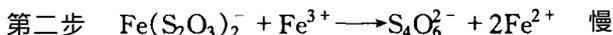
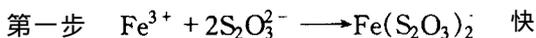
(2) 与硫脲、 $\text{CuSO}_4$  和  $\text{KI}$  反应 在酸性介质中硫脲、 $\text{CuSO}_4$  和  $\text{KI}$  与  $\text{Bi}^{3+}$  反应生成红橙色或橙色  $[\text{Bi}(\text{tu})_3\text{I}_3 \cdot \text{Cu}(\text{tu})_3\text{I}]$  络合物沉淀。本组其它离子不干扰反应。

反应的检出限量为  $2 \mu\text{g}$  最低浓度为  $40 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

### 3. $\text{Cu}^{2+}$ 的鉴定反应

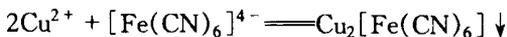
(1) 催化  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Fe}^{3+}$  反应  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} +$

$2\text{Fe}^{2+}$  此反应很慢 反应历程比较复杂,一般认为分两步进行:

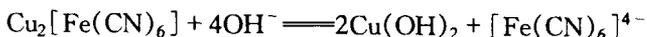
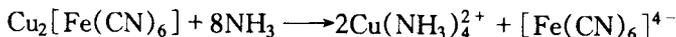


第一步反应瞬时完成,而后一反应较慢,因此生成的中间产物  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$  的紫色只能慢慢消失,如溶液中有  $\text{Cu}^{2+}$  存在时,由于  $\text{Cu}^{2+}$  的催化作用,使中间产物紫色立即褪去。反应的检出限量为  $0.02 \mu\text{g}$  最低浓度为  $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(2) 与  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  反应  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  在中性或酸性介质中反应,生成红棕色  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  沉淀:



沉淀不溶于稀酸,但溶于氨水。与碱作用时被分解:

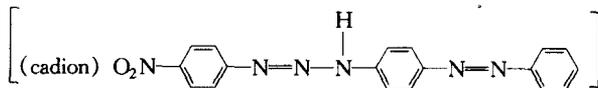


$\text{Fe}^{3+}$  和大量的  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  干扰反应。

反应的检出限量为  $0.02 \mu\text{g}$  最低浓度为  $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

#### 4. $\text{Cd}^{2+}$ 的鉴定反应

与镉试剂反应 镉试剂为



$\text{Cd}^{2+}$  与镉试剂反应呈红色,通常在纸上进行点滴反应。反应在碱性介质中进行, $\text{Cd}^{2+}$  沉淀为氢氧化镉,氢氧化镉吸附镉试剂染料而呈红色。

### 三、本组混合物的分析

#### (一) 硫化物的沉淀和溶解

取  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  溶液各 3 滴于一个离心管中，加 1 滴  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  甲基紫指示剂，如溶液为黄绿色，表示  $[\text{H}^+] \approx 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  如为紫色（中性或碱性），可用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液调到黄绿色。然后加入 25 滴  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  TAA，搅匀，在沸水浴上加热 10 min 离心。在上层清液中加 1 滴甲基紫，滴加  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水使溶液呈蓝色  $[\text{H}^+] \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，再加 6 滴 TAA 加热 5 min，使  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  沉淀完全。冷却，离心，弃去离心液。将沉淀用  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液洗两次，离心，弃去离心液。沉淀加 6 滴  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ ，加热，搅拌使沉淀溶解，不溶的硫磺沉淀离心除去。

## （二）本组离子的分离及鉴定

### 1. $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 与 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 分离

于（一）所得溶液中加 2 滴  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  并滴加浓氨水调到溶液有氨味，充分搅拌，如有  $\text{Cu}^{2+}$  存在，此时溶液应出现  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的深蓝色， $\text{Cd}^{2+}$  也生成络合物而溶解。 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  则生成白色沉淀。离心分离，用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  洗涤两次，沉淀按 2 进行试验，溶液按 4 进行试验。

### 2. $\text{Pb}^{2+}$ 与 $\text{Bi}^{3+}$ 的分离及 $\text{Pb}^{2+}$ 的鉴定

于 1 所得沉淀中加入 2~3 滴  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Ac}$ ， $\text{Pb}(\text{OH})_2$  沉淀可以溶解。离心，再用  $\text{NH}_4\text{Ac}$  重复处理一次，合并离心液，用于鉴定  $\text{Pb}^{2+}$ 。沉淀为  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  按 3 进行试验。

鉴定  $\text{Pb}^{2+}$  时，取上述离心液 2 滴加 2 滴  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ，如有黄色沉淀生成，在沉淀上加入  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液数滴沉淀溶解，示有  $\text{Pb}^{2+}$  存在。

### 3. $\text{Bi}^{3+}$ 的鉴定

取 2 所得的沉淀用  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶解后鉴定  $\text{Bi}^{3+}$ 。

（1）取溶液 1 滴于点滴板上加 1 滴  $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫脲（tu）生成鲜黄色络合物  $[\text{Bi}(\text{tu})_3]^{3+}$  示有  $\text{Bi}^{3+}$  存在。

(2) 另取试液 1 滴于点滴板上, 加 1~2 滴  $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的硫脲 (tu) 和 1 滴  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4$  溶液 搅拌 如加  $\text{CuSO}_4$  后有沉淀生成 应再加 2 滴硫脲) 再加入 1~2 滴  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KI}$  溶液 生成红橙色或橙色  $\text{Bi}(\text{tu})_3\text{I}_3\cdot\text{Cu}(\text{tu})_3\text{I}$  沉淀 示有  $\text{Bi}^{3+}$  存在。

#### 4. $\text{Cu}^{2+}$ 的鉴定

(1) 于点滴板的两个凹槽中各加 1 滴  $\text{Fe}^{3+}$  和 3 滴  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  , 此时溶液显紫色。于其中一个凹槽中加 1 滴已用 2 滴  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液酸化的 1 所得的离心液, 紫色立刻褪去, 示有  $\text{Cu}^{2+}$  存在。另一凹槽紫色褪去较慢, 作为对照。

(2) 取 1 滴 1 所得的离心液, 用 1 滴  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HAc}$  酸化 加 1 滴  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  生成红棕色  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  沉淀 示有  $\text{Cu}^{2+}$  存在。

#### 5. $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{Cd}^{2+}$ 的分离及 $\text{Cd}^{2+}$ 的鉴定

取鉴定  $\text{Cu}^{2+}$  后的其余离心液, 加 4 滴 TAA, 加热, 有黑色沉淀生成, 离心分离。于沉淀上加 2~3 滴  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液 充分搅拌,  $\text{CdS}$  溶解, 离心。再用  $\text{HCl}$  溶液重复处理一次, 合并离心液, 弃去沉淀。将离心液加热除去  $\text{H}_2\text{S}$  进行  $\text{Cd}^{2+}$  的鉴定。

于定量滤纸上加 1 滴  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  镉试剂 烘干 再加 1 滴 5 所得离心液 烘干 加 1 滴  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KOH}$  溶液, 则斑点呈红色。示有  $\text{Cd}^{2+}$  存在。

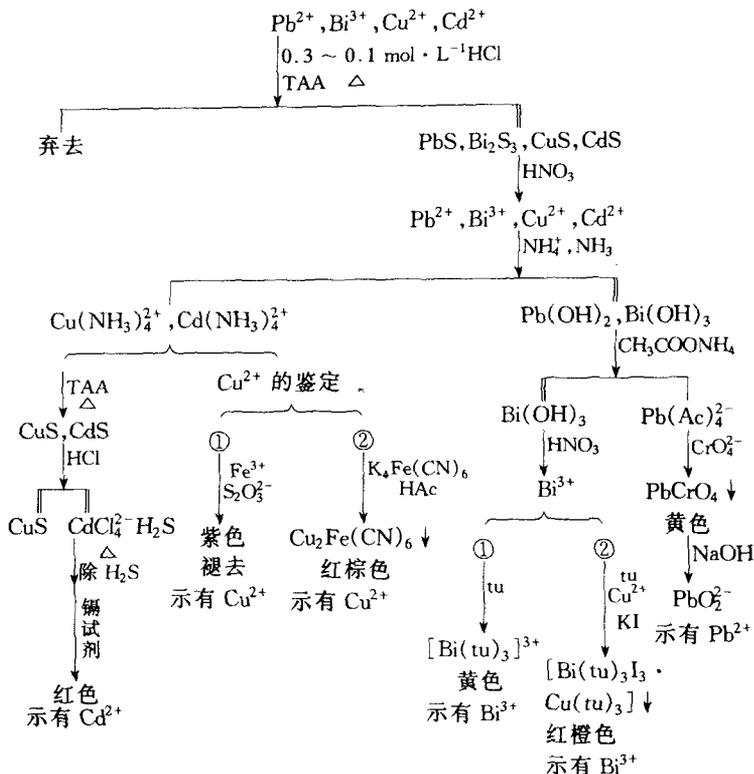
### 四、阳离子 II A 组分析简表

分析简表见下页。

### 五、思考题

1. 试述阳离子 II A 组的沉淀条件。
2.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  与  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  如何分离?
3. 如果  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Cd}^{2+}$  同时存在, 如何鉴定  $\text{Cd}^{2+}$ ?
4. 通过实验你认为哪些反应分别鉴定  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  最好?
5. 分析固体  $\text{CuSO}_4$  及  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  时, 如何鉴定  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ ? 设计一个分析方案。

### 阳离子 II A 组分析

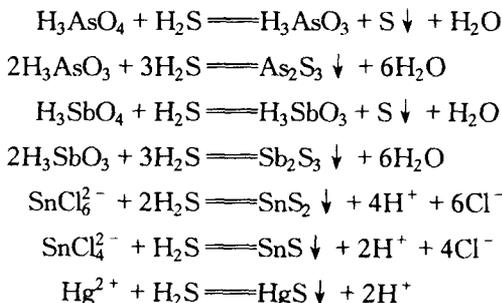


### 实验 2-3 阳离子第 II B 组 $\text{Hg}^{2+}, \text{As}(\text{III}, \text{V}), \text{Sb}(\text{III}, \text{V}), \text{Sn}(\text{II}, \text{IV})$ 的分析

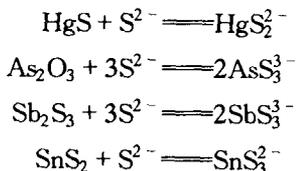
#### 一、本组离子的分析方法

本组离子与 TAA 反应均生成硫化物沉淀。TAA 有还原性 (实质上是  $\text{H}_2\text{S}$  有还原性) 可使  $\text{As}(\text{V}), \text{Sb}(\text{V})$  还原。据研究, 在热、浓  $\text{HCl} (>9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$  溶液中, 向含有  $\text{As}(\text{V})$  的溶液中通入

$\text{H}_2\text{S}$ 才能生成  $\text{As}_2\text{S}_5$  沉淀,在冷、稀  $\text{HCl}$  溶液中只能生成  $\text{As}_2\text{S}_3$  沉淀。 $\text{As}(\text{V}, \text{III})$  均生成黄色  $\text{As}_2\text{S}_3$  沉淀, $\text{Sb}(\text{V}, \text{III})$  生成桔黄色  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  沉淀, $\text{SnS}_2$  为黄色沉淀, $\text{SnS}$  为棕色沉淀, $\text{HgS}$  为黑色沉淀。反应如下:



这些硫化物均溶于  $\text{NaOH} + \text{TAA}$  溶液中,生成硫代酸盐溶液:

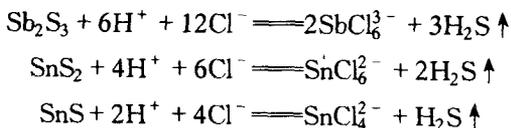


$\text{As}_2\text{S}_3$  溶于  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ :



其余硫化物则不溶,据此可将  $\text{As}(\text{III})$  与其它离子分离。

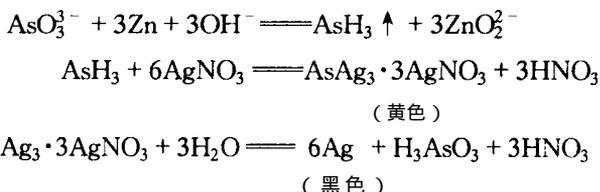
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$  和  $\text{SnS}$  能溶于  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液而  $\text{HgS}$  则不溶,据此可将  $\text{Sb}(\text{III})$ ,  $\text{Sn}(\text{IV})$  与  $\text{Hg}^{2+}$  分离。反应如下:



## 二、本组离子的鉴定反应

### 1. 砷的鉴定反应

(1) 与 Zn 及 NaOH 反应 在 NaOH 存在下用 Zn 还原 As(V), As(III) 的化合物为 AsH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> 在 AgNO<sub>3</sub> 试纸上反应, 生成产物由黄色逐渐变为黑色。



根据以上反应, AgNO<sub>3</sub> 试纸变黑, 表示砷存在。

反应的检出限量为 1 μg 最低浓度为 20 μg·mL<sup>-1</sup>。

(2) 与 I<sub>2</sub> 反应 在弱碱性溶液中 AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> 还原 I<sub>2</sub> 为 I<sup>-</sup> 离子, 故 I<sub>2</sub>-淀粉的蓝色遇到含有 AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> 的试液时褪去:



Sb(III), Sn(II) 干扰反应。反应的检出限量为 5 μg 最低浓度为 100 μg·mL<sup>-1</sup>。

Hg<sup>2+</sup> 的鉴定反应见 Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的鉴定。

## 2. 铍(III)的鉴定反应

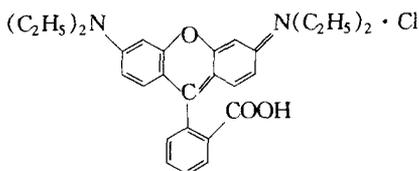
(1) 还原为金属铍 在酸性溶液中, 三价铍被金属锡还原为黑色金属铍:



当砷混入时, 也能在锡箔上生成黑色斑点 (As)。但它与铍不同, 用水洗净后加 NaBrO 则溶解。洗时一定要洗净, 否则在酸性条件下 NaBrO 也能使 Sb 的斑点消失。

反应的检出限量为 20 μg 最低浓度为 400 μg·mL<sup>-1</sup>。

(2) 与罗丹明 B 反应 罗丹明 B 为三苯甲烷类碱性染料, 其结构式为



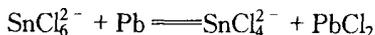
罗丹明 B

它遇  $\text{SbCl}_6^-$  生成紫色或蓝色不溶于水的离子缔合物 [罗丹明 B] $^+$  ·  $\text{SbCl}_6^-$ 。该反应产物易被苯萃取，苯层显紫红色。此法可在大量 Sn(IV) 存在下鉴定 Sb(V)。Sb(III) 不与罗丹明 B 反应，因此，可事先在浓 HCl 溶液存在下在含 Sb(III) 的溶液中加入少许  $\text{KNO}_3$  将 Sb(III) 氧化为 Sb(V)。

反应的检出限量为  $0.5 \mu\text{g}$  最低浓度  $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

### 3. 锡的鉴定反应

(1) 还原反应 在  $\text{SnCl}_6^{2-}$  试液 (浓盐酸介质) 中加铅粒将 Sn(IV) 还原为 Sn(II)：

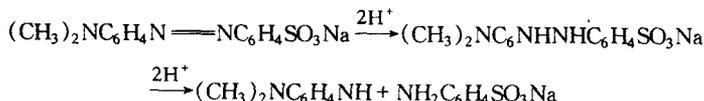


在所得溶液中加入  $\text{HgCl}_2$  溶液，锡存在时生成白色  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  和黑色 Hg 沉淀：



反应的检出限量为  $1 \mu\text{g}$  最低浓度为  $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

(2) 与甲基橙反应 在浓盐酸介质中，甲基橙被  $\text{SnCl}_4^{2-}$  还原为氢化甲基橙而褪色。 $\text{SnCl}_4^{2-}$  还能继续使氢化甲基橙还原成 N,N-二甲基对苯二胺和对氨基苯磺酸钠，其反应为



上述反应不可逆。反应选择性很好，As(III), Sb(III),  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$

均不干扰反应。

反应的检出限量为  $0.03 \mu\text{g}$  最低浓度为  $0.6 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

### 三、本组混合物的分析（兼练习 II A 和 II B 组的分离）

#### 1. 硫化物沉淀

取  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}(\text{III})$ ,  $\text{Sb}(\text{III})$ ,  $\text{Sn}(\text{IV})$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  溶液各 3 滴于 1 支离心管中, 加 1 滴甲基紫指示剂, 用  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水调至溶液显黄绿色。再加入 30 滴 TAA 并于沸水浴中加热 10 min, 充分搅拌, 离心。于上层清液中再加 1 滴甲基紫 滴加  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水至溶液显蓝色, 加热 5 min 沉淀完全后 冷却 离心 弃去离心液。沉淀用  $1\% \text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液洗两次 按 2 进行试验。

#### 2. II A 组与 II B 组的分离

将所得硫化物沉淀加 8~10 滴  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 和 6 滴 TAA 充分搅拌 加热 10 min, 离心, 分出离心液。沉淀按上述步骤重复处理一次, 两次离心液合并, 此系 II B 组硫代酸盐溶液, 按 3 进行试验。沉淀为  $\text{PbS}$  不必再试验。

#### 3. II B 组硫代酸盐的分解

将 2 所得离心液加浓 HAc 酸化 加热 则有硫化物沉淀析出, 离心, 弃去离心液。沉淀用  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{NO}_3$  洗两次, 按 4 进行实验。

#### 4. $\text{As}(\text{III})$ 与 $\text{Sb}(\text{III})$ , $\text{Sn}(\text{IV})$ , $\text{Hg}^{2+}$ 的分离及 $\text{As}(\text{III})$ 的鉴定

将 3 所得硫化物沉淀加固体  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  少许和数滴水, 充分搅拌,  $\text{As}_2\text{S}_3$  可溶解, 离心, 分出离心液。沉淀按上述步骤重复处理 2~3 次 合并离心液并用于鉴定  $\text{As}(\text{III})$ 。沉淀进行下面试验。

(1) 取 3 滴离心液于离心管中, 加 3 滴  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 及少许 Zn 粉, 在离心管上部小心塞上一小团脱脂棉, 用  $\text{AgNO}_3$  试纸盖上管口 放在水浴上加热 试纸变黑 示有  $\text{As}(\text{III})$  存在。

(2) 取离心液 2 滴于点滴板上, 加 1 粒固体  $\text{NaHCO}_3$  使溶液为  $\text{pH}\approx 8$  加 1 滴  $\text{I}_2$ -淀粉溶液, 蓝色褪去, 示有  $\text{AsO}_3^{3-}$  存在。

#### 5. $\text{Sb}(\text{III})$ , $\text{Sn}(\text{IV})$ 与 $\text{Hg}^{2+}$ 分离

于 4 所得沉淀上加 4 滴  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液 在约 70 °C 水浴上加热 3 min。若时间过长，HgS 会有少许溶解。冷却，离心分离。沉淀再用 HCl 溶液处理一次，合并离心液按 7 进行试验。沉淀用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液洗两次后按 6 进行鉴定  $\text{Hg}^{2+}$ 。

#### 6. $\text{Hg}^{2+}$ 的鉴定

于 5 所得沉淀上加 3 滴  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液和 4 滴  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KI，加热溶解 HgS 除去  $\text{H}_2\text{S}$  用  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  试纸检查  $\text{H}_2\text{S}$  是否除尽。取 2 滴溶液加 2 滴  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4$  溶液及少许固体  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  生成淡桔红色的  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  沉淀 示有  $\text{Hg}^{2+}$  存在。

#### 7. Sb(III) 的鉴定

(1) 取 5 所得离心液于锡箔上，片刻，斑点变黑，用水洗去酸，然后用 1 滴新配制的  $\text{NaBrO}$  溶液处理，黑斑不消失，示有 Sb(III) 存在。

(2) 取 5 所得离心液 1 滴于离心管中加 3 滴浓 HCl 溶液及数粒  $\text{NaNO}_2$  将 Sb(III) 氧化为 Sb(V) 当气体停止放出时加数滴苯及 2 滴罗丹明 B 溶液 苯层显紫色 示有 Sb(III) 存在。

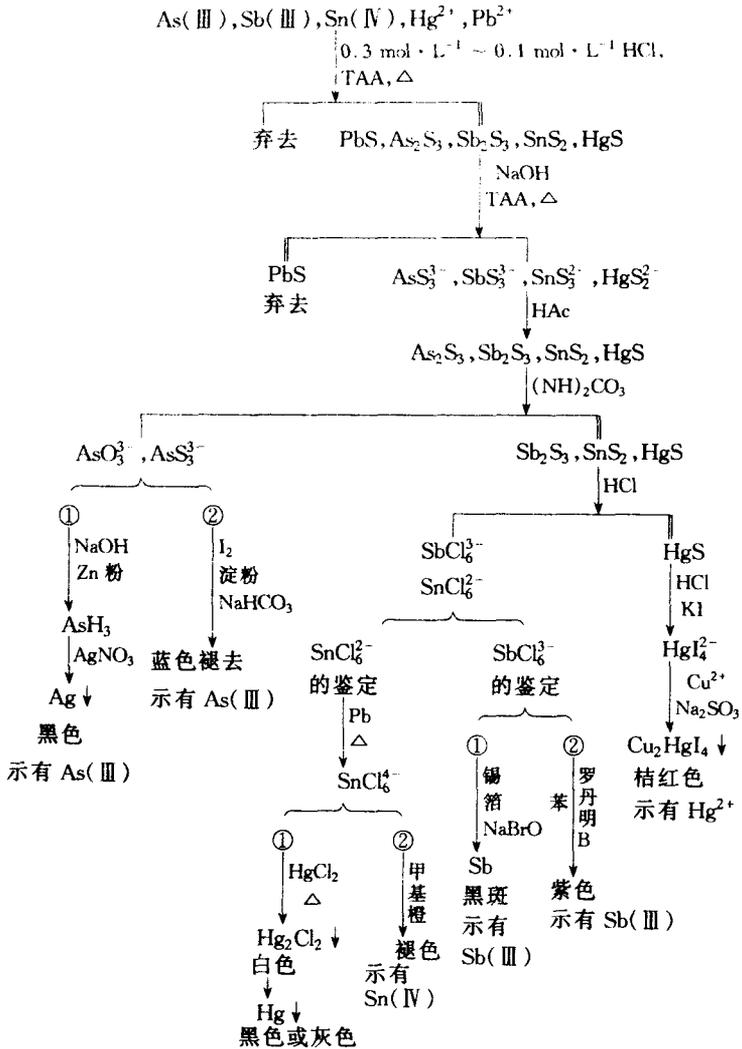
#### 8. Sn(IV) 的还原及鉴定

取鉴定 Sb 后的其余溶液，加 1 粒铅 加热 将  $\text{SnCl}_6^{2-}$  还原为  $\text{SnCl}_4^{2-}$ 。

(1) 取 2 滴上述含  $\text{SnCl}_4^{2-}$  溶液于离心管中，趁热加入 1 滴  $\text{HgCl}_2$  溶液，如有白色沉淀生成，加热不溶，并继续变成灰色，示 Sn(IV) 存在。

(2) 取 2 滴热的  $\text{SnCl}_4^{2-}$  溶液于离心管中，加 2 滴浓 HCl 溶液和 1 滴  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  甲基橙，加热，由于甲基橙被  $\text{SnCl}_4^{2-}$  还原为氢化甲基橙而褪色，示 Sn(IV) 存在。

#### 四、阳离子 II A, II B 混合组分分析简表



## 五、思考题

1. 试述阳离子 II B组硫化物的沉淀条件及与 II A组的分离条件。
2. 从本组硫代酸盐中析出硫化物为何不用 HCl 溶液而用 HAc?
3. 利用本组离子的什么性质能将它们各自分离?
4. 请设计三种方案将  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{Sn}^{2+}$  分离。
5. 用 Pb 还原  $\text{SnCl}_6^{2-}$  为  $\text{SnCl}_4^{2-}$  有何优点?

## 六、阳离子 I ~ II 组设计方案实验

1.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$
2.  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As(III)}$
3.  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Sb(III)}$
4.  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$
5.  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{As(III)}$
6.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$
7.  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sb(III)}$
8.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{As(V)}$

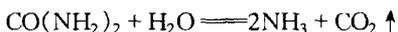
## 实验 2-4 阳离子第 III 组 $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ 的分析

### 一、本组离子的分析

本组离子的组试剂为氨水 -  $\text{H}_2\text{S}$ 。  $\text{H}_2\text{S}$  可用 TAA 代替。

在氨性介质中 ( $\text{pH} = 8 \sim 9$ ) 加入 TAA 加热。  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  生成白色  $\text{Al(OH)}_3$  和灰绿色  $\text{Cr(OH)}_3$  沉淀;  $\text{Zn}^{2+}$  生成白色  $\text{ZnS}$  沉淀;  $\text{Mn}^{2+}$  生成浅红色的  $\text{MnS}$  沉淀;  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  分别生成黑色的  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  沉淀。本组金属离子的氢氧化物和硫化物沉淀均可溶于  $\text{HNO}_3$ 。

采用尿素均匀沉淀  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$  和  $\text{Fe(OH)}_3$  反应式如下:





用  $\text{NH}_3$  和氨基乙酸  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , gl 掩蔽  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$ , 生成  $\text{Zn}(\text{gl})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{gl})_2$ ,  $\text{Co}(\text{gl})_3^-$  和  $\text{Mn}(\text{gl})_2$  络合物, 可防止  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  等离子与铝、铬、铁的氢氧化物发生共沉淀。

利用尿素均匀沉淀  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 再加  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理沉淀 1~2 次, 则  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  能很好分离。

$\text{Co}(\text{gl})_3^-$  ( $\text{p}K = 10.76$ ),  $\text{Ni}(\text{gl})_2$  ( $\text{p}K = 10.64$ ) 较  $\text{Zn}(\text{gl})_2$  ( $\text{p}K = 9.96$ ) 稳定, 且  $\text{ZnS}$  溶度积较  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$  小, 故在  $\text{pH} = 6$  介质中用氨基乙酸掩蔽  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ , 可用 TAA 沉淀  $\text{ZnS}$ 。在此条件下  $\text{Mn}^{2+}$  也被氨基乙酸掩蔽, 且  $\text{MnS}$  溶度积较大, 在此介质中难以沉淀。



## 二、本组离子的鉴定反应

### 1. $\text{Fe}^{3+}$ 的鉴定反应

(1) 与  $\text{NH}_4\text{SCN}$  或  $\text{KSCN}$  反应  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{NH}_4\text{SCN}$  或  $\text{KSCN}$  生成血红色具有不同组成的络合物:  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_5^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ 。碱能破坏红色络合物, 生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀, 故反应要在酸性溶液中进行。由于  $\text{HNO}_3$  具有氧化性, 可使  $\text{SCN}^-$  离子受到破坏:

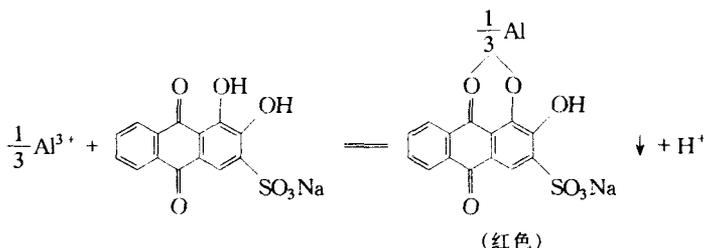


故不能将  $\text{HNO}_3$  作为酸化试剂。浓酸能破坏试剂, 反应应在稀酸介质中进行。  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  降低反应灵敏度。

反应的检出限量为  $0.25 \mu\text{g}$ , 最低浓度  $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。



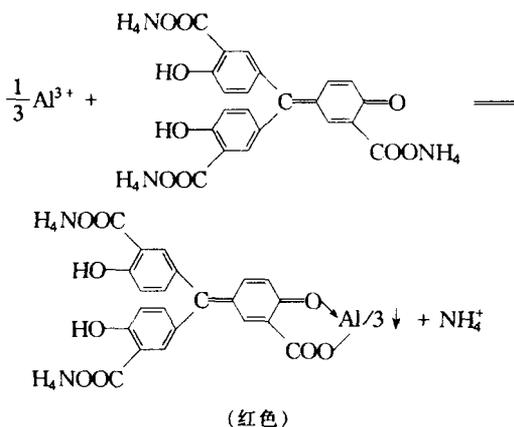
紫色 在醋酸溶液中为黄色 在 pH 为 5~5.5 介质中与  $\text{Al}^{3+}$  反应生成红色螯合物沉淀：



$\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  以及大量  $\text{Cu}^{2+}$  对反应有干扰。可采用纸上点滴反应, 先用  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  在纸上沉淀  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  不被  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  所沉淀, 扩散到水渍区, 再在水渍区用茜素磺酸钠鉴定  $\text{Al}^{3+}$ 。

反应的检出限量为  $0.15 \mu\text{g}$  最低浓度为  $3 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(2) 与铝试剂反应  $\text{Al}^{3+}$  与铝试剂在醋酸及醋酸盐的弱酸性溶液中生成红色絮状螯合物沉淀：



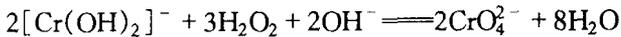
$\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  等与试剂生成深浅不同的红色沉淀;  $\text{Fe}^{3+}$  与试剂生成深紫色螯合物。它们存在时, 试剂应以

$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$  处理, 上述离子中只有  $\text{Cr}^{3+}$  以  $\text{CrO}_4^{2-}$  的形式与  $\text{AlO}_2^-$  一起留在溶液中, 但已不干扰  $\text{Al}^{3+}$  的鉴定。

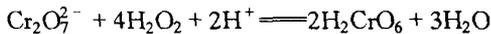
反应的检出限量为  $0.1 \mu\text{g}$  最低浓度  $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

#### 4. $\text{Cr}^{3+}$ 的鉴定反应

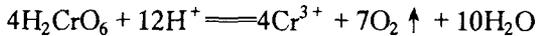
(1) 生成过铬酸  $\text{H}_2\text{CrO}_6$  的反应  $\text{Cr}^{3+}$  在碱性介质中可被  $\text{H}_2\text{O}_2$  或  $\text{Na}_2\text{O}_2$  氧化为  $\text{CrO}_4^{2-}$  :



用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化至 pH 为 2~3 这时  $\text{CrO}_4^{2-}$  转变成  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。然后  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用, 生成蓝色的过铬酸  $\text{H}_2\text{CrO}_6$  :



蓝色的  $\text{H}_2\text{CrO}_6$  在水溶液中不稳定, 蓝色很快消失, 但用戊醇萃取后很稳定。当酸度过大 (pH < 1), 则  $\text{H}_2\text{CrO}_6$  分解:



在上述反应条件下, 其它离子无干扰。

反应的检出限量为  $2.5 \mu\text{g}$ , 最低浓度为  $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

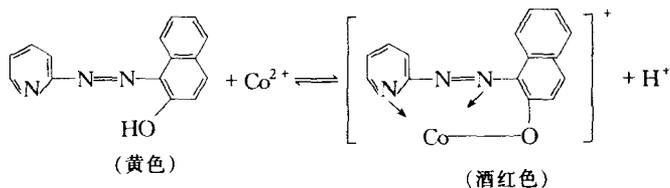
(2) 与 EDTA 反应  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  与 EDTA 用  $\text{H}_4\text{Y}$  表示 在 pH = 5 的介质中用抗坏血酸还原, 生成紫色的  $\text{CrY}^-$ 。 $\text{Cr}(\text{III})$  在水溶液中是以  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]^+$  等络离子形式存在, 这些络离子与 EDTA 反应很慢。如果铬氧化为  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , 再被抗坏血酸还原为  $\text{Cr}^{3+}$ , 那么在形成上述某种络离子之前未水化的  $\text{Cr}^{3+}$  很快与 EDTA 反应生成  $\text{CrY}^-$  络合物。 $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  干扰反应。

反应的检出限量为  $3 \mu\text{g}$ , 最低浓度为  $60 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

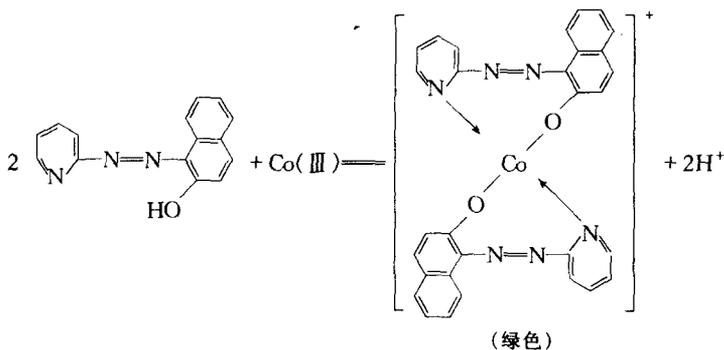
#### 5. $\text{Co}^{2+}$ 的鉴定反应

(1) 与 PAN 反应  $\text{Co}^{2+}$  与 PAN[1-(2-吡啶偶氮)-2-萘

酚在  $\text{pH}=3.5\sim 5$  介质中反应，生成酒红色的  $\text{Co}(\text{II})-\text{PAN}$ ：



当加入酸使溶液  $\text{pH}<1$  时， $\text{Co}^{2+}$  被空气氧化成  $\text{Co}^{3+}$ ，溶液变为绿色或生成绿色沉淀  $[\text{Co}(\text{III})-\text{PAN}]$ ：



反应的检出限量为  $0.4 \mu\text{g}$ ，最低浓度为  $8 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(2) 与  $\text{NH}_4\text{SCN}$  反应  $\text{Co}^{2+}$  与固体  $\text{NH}_4\text{SCN}$  在中性或酸性溶液中反应，生成蓝色  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ：

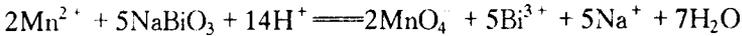


此络合物能溶于许多有机溶剂，如乙醇、戊醇、苯甲醇或丙醇等。由于  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  在有机溶剂中比在水中离解度更小，所以反应也更灵敏。为使络合平衡尽量向生成络离子的方向移动，故使用固体  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ，以保证较高的  $\text{SCN}^-$  浓度。 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  干扰反应， $\text{Fe}^{3+}$  单独存在时可加入  $\text{NaF}$  掩蔽；两者都存在时可加入  $\text{SnCl}_2$  使它们还原为低价离子。大量  $\text{Ni}^{2+}$  存在时溶液呈浅蓝色。

反应的检出限量为  $0.5 \mu\text{g}$ , 最低浓度  $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

### 6. $\text{Mn}^{2+}$ 的鉴定反应

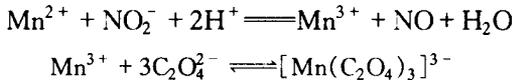
(1) 与  $\text{NaBiO}_3$  反应  $\text{Mn}^{2+}$  在稀  $\text{HNO}_3$  或稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中被  $\text{NaBiO}_3$  氧化为紫红色的  $\text{MnO}_4^-$  :



一些还原性离子如  $\text{Cl}^-$  等不应存在。必须除去  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。反应在低温下进行。

反应的检出限量为  $0.8 \mu\text{g}$  最低浓度为  $16 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(2) 与  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  及  $\text{NaNO}_2$  反应  $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{NaNO}_2$  及  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  在 pH 为 2 ~ 4 介质中反应生成稳定的  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  粉红色络合物 :

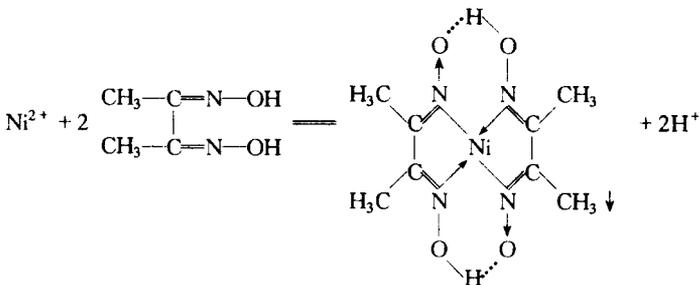


大量  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Mn}^{2+}$  共存时, 影响反应。

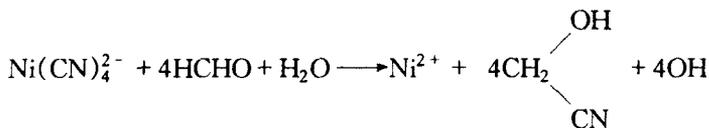
反应的检出限量为  $2.5 \mu\text{g}$  最低浓度为  $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

### 7. $\text{Ni}^{2+}$ 的鉴定反应

(1) 与丁二酮肟反应  $\text{Ni}^{2+}$  在 pH 为 5~10 介质中与丁二酮肟反应, 生成红色螯合物沉淀 :



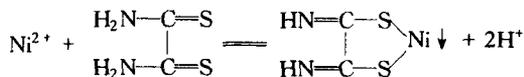
此沉淀溶于强酸、强碱和很浓的氨水中。  $\text{Fe}^{2+}$  在氨性溶液中与试剂生成红色可溶性螯合物，可加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  将其氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ 。  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等是能与氨水生成深色沉淀的离子，可加柠檬酸或酒石酸掩蔽。亦可使用纸上分离法，即在滤纸上先滴加一滴  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，使  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等与之生成磷酸盐沉淀，留在斑点中心。镍的磷酸盐溶解度大，扩散到斑点的边缘。在边缘处滴加试剂，然后在氨水瓶口上熏有  $\text{Ni}^{2+}$  存在时，边缘显鲜红色。另外当大量  $\text{Co}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Co}^{2+}$  同时存在时，它们与试剂生成棕色或红棕色  $\text{FeCoC}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_6$  沉淀。加入  $\text{CN}^-$  使之与  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  形成络离子，再加  $\text{HCHO}$ ，这时除  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  外其余络离子仍然稳定， $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  与  $\text{HCHO}$  反应， $\text{Ni}^{2+}$  游离出来，并生成羟基乙腈：



还应注意，当大量  $\text{NO}_3^-$  和其它氧化剂存在时，少量  $\text{Ni}^{2+}$  不被丁二酮肟沉淀，而是形成红色或橙色溶液。

反应检出限量为  $0.1 \mu\text{g}$ ，最低浓度为  $2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(2) 与二硫代乙二酰胺(红胺酸)反应  $\text{Ni}^{2+}$  与二硫代乙二酰胺在氨性介质中反应，生成蓝色或蓝紫色螯合物沉淀：

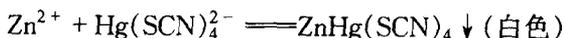


沉淀不溶于稀酸，可溶于  $\text{KCN}$  溶液。 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  干扰反应，可在滤纸上进行点滴反应来消除，为此在氨性介质中， $\text{Fe}^{3+}$  以  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  形式沉淀在斑点中央， $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  和  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  扩散到  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  外圈， $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  扩散更快，可在斑点最外圈鉴定  $\text{Ni}^{2+}$ 。

反应的检出限量为  $0.012 \mu\text{g}$  最低浓度为  $4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

### 8. $\text{Zn}^{2+}$ 的鉴定反应

与  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4 - \text{CuSO}_4$  反应 在中性或微酸性溶液中,  $\text{Cu}^{2+}$  能与  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  生成黄绿色晶体  $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$ 。然而, 只有  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度较大时才与  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  迅速反应,  $\text{CuSO}_4$  的浓度小于  $0.02\%$  时须经长时间放置,  $\text{Cu}^{2+}$  才能与  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  形成黄绿色结晶。但如有  $\text{Zn}^{2+}$  同时存在, 由于  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  生成  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$  :



加速了  $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$  的生成, 并使它们形成紫色混晶  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{CuHg}(\text{SCN})_4$ 。因此, 向试剂及  $\text{Cu}^{2+}$  含量很低 ( $w < 0.02\%$ ) 的溶液中加入  $\text{Zn}^{2+}$  试液, 在不断磨擦器壁的条件下, 若能迅速得到紫色的结晶, 表示有  $\text{Zn}^{2+}$  的存在。如果加入几滴戊醇, 紫色沉淀会聚积在水层和有机层之间, 可以提高灵敏度。

反应的检出限量为  $0.25 \mu\text{g}$ , 最低浓度为  $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

### 三、本组混合物分析

取  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  试液各 3 滴于一支离心管中, 搅匀, 备用。

#### (一) 初步试验

##### 1. $\text{Fe}^{3+}$ 的鉴定

(1) 取 1 滴混合液于点滴板上, 加 1 滴  $\text{NH}_4\text{SCN}$  生成深红色  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , 加入  $\text{NaF}$  则红色褪去 示有  $\text{Fe}^{3+}$  存在。

(2) 取 1 滴混合液于点滴板上, 加 1 滴  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  及 1 滴  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液 若立即生成蓝色沉淀 示有  $\text{Fe}^{3+}$  存在。

##### 2. $\text{Fe}^{2+}$ 的鉴定

(1) 取 1 滴混合液于点滴板上, 加 2 滴  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  邻二氮菲, 若生成桔红色的络合物  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ , 示有  $\text{Fe}^{2+}$  存在。

(2) 取 1 滴混合液于点滴板上, 加 1 滴  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 若立即生成蓝色沉淀, 示有  $Fe^{2+}$  存在。

### (二) 本组金属离子氢氧化物及硫化物的沉淀和溶解

在鉴定  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  后的混合液中, 加 6 滴  $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Cl}$  及 1 滴百里酚蓝指示剂, 用浓氨水和  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水调节溶液呈黄绿色 ( $\text{pH}\approx 8$ ), 加 16 滴 TAA 溶液, 在沸水浴中加热 5~10 min, 离心。于上层清液中加 TAA 及氨水各 1 滴 如有沉淀生成, 应补加数滴 TAA, 再加热, 使沉淀完全, 离心分离。用  $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{NO}_3$  数滴洗涤沉淀 2~3 次 洗涤时须加热搅拌 弃去离心液。

于沉淀上加 4~5 滴  $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ , 充分搅拌 并加热使其溶解。漂在液面上的不溶物为硫磺, 可弃去。

### (三) $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ 与 $Zn^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Mn^{2+}$ 的分离

在上面所得溶液中, 滴加  $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水使溶液稍呈浑浊后, 再滴加  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$  溶液使溶液刚好澄清, 然后加 10 滴氨基乙酸, 1.5 g 尿素, 搅匀, 加热 20 min, 离心分离。用  $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{NO}_3$  洗涤沉淀两次, 第一次洗涤液与离心液合并, 作鉴定  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  和分离  $Zn^{2+}$  用。沉淀用于(四)。

### (四) $Fe^{3+}$ 与 $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ 的分离

取三所得沉淀 加 10 滴  $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$  及 6 滴 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  充分搅拌 加热 离心 分出离心液 在沉淀上再用  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理一次, 合并离心液, 用以鉴定  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ 。沉淀为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 不再用于试验。

### (五) $Al^{3+}$ 的鉴定

(1) 取 1 滴(四)所得离心液 用  $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  酸化后 取 1 滴于滤纸上 加 1 滴茜素 S, 用浓氨水熏至出现桃红色斑, 立即移开氨瓶。注意, 不可长时间用氨水熏, 否则显茜素 S 的紫色, 若显紫色时, 可将滤纸放在石棉网上方稍烘一下, 则紫色褪去, 现出红

色 示有  $\text{Al}^{3+}$  存在。

(2) 取 2 滴离心液于离心管中, 用浓 HAc 调节 pH 为 6~7, 加 3 滴铝试剂 在 70 °C 水浴上加热数分钟, 生成橙红色 (示有  $\text{CrO}_4^{2-}$  存在) 或玫瑰红色 (无  $\text{CrO}_4^{2-}$  存在) 沉淀。如生成橙红色沉淀, 可离心分离, 用水洗涤沉淀两次, 即可得到玫瑰色沉淀, 示有  $\text{Al}^{3+}$  存在。

#### (六) $\text{Cr}^{3+}$ 的鉴定

(1) 取 2 滴 (四) 所得离心液于离心管中, 加 5~6 滴戊醇及 1 滴 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 滴加  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  每加 1 滴 充分振荡离心管, 以免  $\text{H}_2\text{SO}_4$  过量。若戊醇层中显蓝色, 示有  $\text{Cr}^{3+}$  存在。

(2) 取 2~4 滴 (四) 所得离心液于离心管中, 用浓 HAc 调节 pH=5, 加 4 滴  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA, 数粒固体抗坏血酸, 溶液很快变成  $\text{CrY}^-$  络离子的紫色, 示有  $\text{Cr}^{3+}$  存在。

#### (七) $\text{Co}^{2+}$ 的鉴定

(1) 取 1 滴 (三) 所得离心液于点滴板上, 加 1 滴 PAN 试剂, 溶液呈红色。再加 1 滴浓 HCl 溶液, 由于  $\text{Co}^{2+}$  被空气氧化为  $\text{Co}^{3+}$ , 它与 PAN 的络合物为绿色, 如  $\text{Co}^{2+}$  浓度大时生成绿色沉淀 示有  $\text{Co}^{2+}$  存在。

(2) 取 1 滴 (三) 所得离心液于离心管中, 加 2 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液, 戊醇数滴, 再加固体  $\text{NH}_4\text{SCN}$  数粒, 充分摇动, 生成的  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  络离子在戊醇中显蓝色, 示有  $\text{Co}^{2+}$  存在。

#### (八) $\text{Mn}^{2+}$ 的鉴定

(1) 取 1 滴 (三) 所得离心液于离心管中, 加 2 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  及少许固体  $\text{NaBiO}_3$ , 搅拌后静置  $\text{Mn}^{2+}$  被氧化为  $\text{MnO}_4^-$ , 显紫红色, 示有  $\text{Mn}^{2+}$  存在。

(2) 取 1 滴 (三) 离心液于离心管中, 用  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc - NaAc 溶液调至 pH 为 2~4, 加 2~3 滴  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  及数粒固体  $\text{NaNO}_2$ , 生成粉红色  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , 示有  $\text{Mn}^{2+}$

存在。

#### (九) $\text{Ni}^{2+}$ 的鉴定

(1) 取 1 滴 (三) 所得离心液于点滴板上, 加 2 滴丁二酮肟试剂, 生成鲜红色沉淀, 示有  $\text{Ni}^{2+}$  存在。

(2) 取 1 滴同样的离心液于滤纸上, 用  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  二硫代乙二酰胺在斑点周围画圈, 如显蓝色或蓝紫色环, 示有  $\text{Ni}^{2+}$  存在。

#### (十) $\text{Zn}^{2+}$ 与 $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ 的分离及 $\text{Zn}^{2+}$ 的鉴定

将 (三) 剩余离心液加 6 滴  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  氨基乙酸、1 滴溴百里酚蓝指示剂, 用  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 和  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水调溶液至黄色加 3 滴 TAA, 加热 5 min, 如生成白色沉淀, 离心, 弃去离心液。用  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  洗涤沉淀两次, 加 2 滴  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 和 2 滴  $\text{H}_2\text{O}_2$  加热使沉淀溶解, 赶走  $\text{H}_2\text{O}_2$  后作为鉴定  $\text{Zn}^{2+}$  试液。为此, 在离心管中加 1 滴  $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4$  溶液, 1 滴  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  溶液 搅拌 无沉淀生成 加入 1 滴试液, 如生成紫色沉淀 示有  $\text{Zn}^{2+}$  存在。

### 四、阳离子第 III 组分析简表

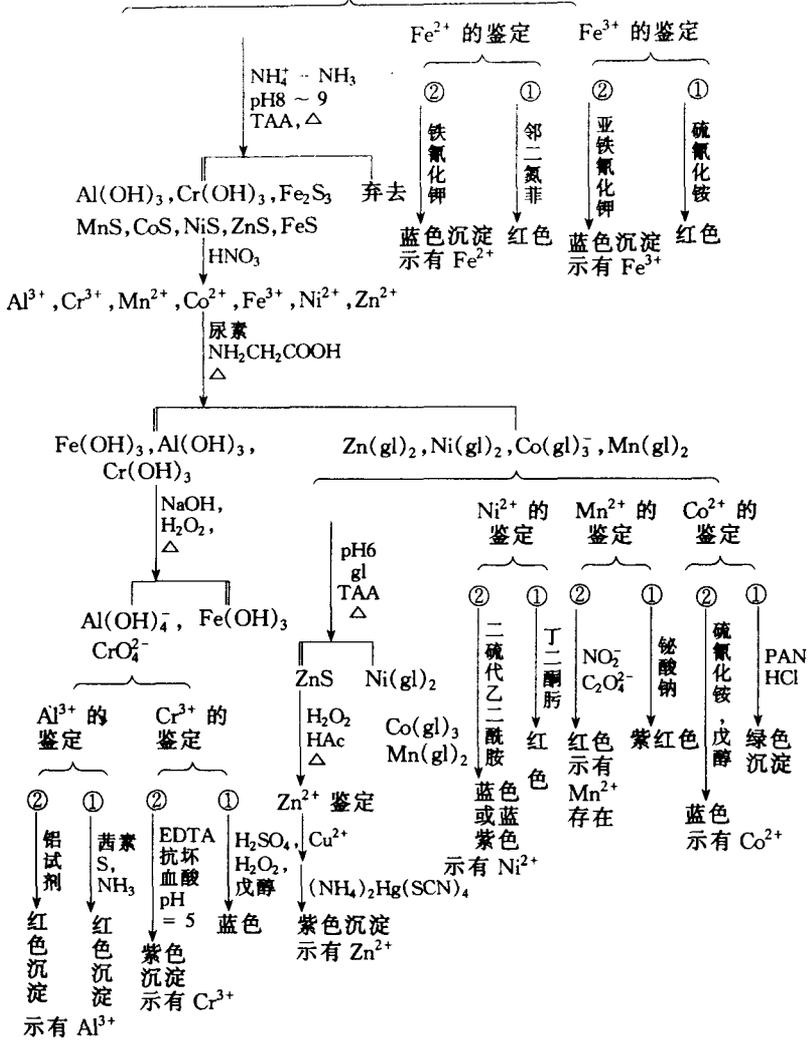
分析简表如下页所示。

### 五、思考题

1. 试述本组混合物生成氢氧化物及硫化物的沉淀条件。
2. 试述  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  用氨法分离有什么缺点 试比较用尿素 - 氨基乙酸分离的优点。
3. 如何将  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  分离?
4. 如何将  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  分离?

阳离子第Ⅲ组分析

$Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$



六、请任选一题自行设计分析方案后进行实验。

1.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$
2.  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Al}^{3+}$
3.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$
4.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$
5.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn(II)}$
6.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$
7.  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$
8.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$
9.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$
10.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$

## 实验 2-5 阳离子第 IV 组 $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ 的分析

一、本组离子的分析方法

本组离子的组试剂为  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。

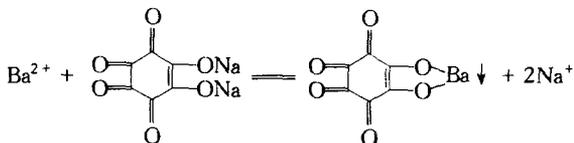
在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和氨水存在下 ( $\text{pH} = 9$ )，将溶液适当加热，用  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  将本组离子沉淀为白色的  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ 。沉淀可溶于  $\text{HAc}$ ,  $\text{HCl}$  溶液和  $\text{HNO}_3$  中。在  $\text{HAc}-\text{NaAc}$  介质中 ( $\text{pH} = 4 \sim 5$ )， $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  反应生成黄色的  $\text{BaCrO}_4$  沉淀，这时， $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  不生成沉淀，借此将  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  分离。

用玫瑰红酸钠分离  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ 。在  $\text{pH} = 6 \sim 7$  介质中玫瑰红酸钠可沉淀  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  不生成沉淀。

二、本组离子的鉴定反应

1.  $\text{Ba}^{2+}$  的鉴定反应

(1) 与玫瑰红酸钠反应  $\text{Ba}^{2+}$  与玫瑰红酸钠在中性或弱酸性介质中反应生成红棕色沉淀，加稀  $\text{HCl}$  溶液后沉淀变成鲜红色：



$\text{Sr}^{2+}$  与玫瑰红酸钠在中性或弱酸性介质中也生成红棕色沉淀，但加稀盐酸后沉淀溶解。 $\text{Ca}^{2+}$  在中性或弱酸性介质中不与玫瑰红酸钠反应，但加  $\text{NaOH}$  或  $\text{KOH}$  使溶液呈碱性后，会析出暗紫色的玫瑰红酸钙沉淀。

反应的检出限量为  $0.25 \mu\text{g}$ ，最低浓度为  $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

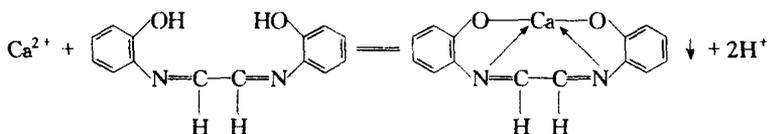
(2) 与  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$  反应  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  形成  $\text{BaSO}_4$  白色沉淀。如有  $\text{KMnO}_4$  存在，由于  $\text{K}^+$  与  $\text{Ba}^{2+}$  的离子半径很相近（分别为  $0.133 \text{ nm}$  和  $0.135 \text{ nm}$ ）， $\text{K}^+$  诱导  $\text{MnO}_4^-$  进入  $\text{BaSO}_4$  晶格，使沉淀呈红色，且  $\text{H}_2\text{O}_2$  不能还原  $\text{BaSO}_4$  晶格中的  $\text{MnO}_4^-$ ，因此加  $\text{H}_2\text{O}_2$  后溶液里过量的  $\text{MnO}_4^-$  褪色，但  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$  混晶仍然是红色的。

不能用  $\text{NaMnO}_4$  代替  $\text{KMnO}_4$ ，这是因为  $\text{Na}^+$  的离子半径小，不能起到  $\text{K}^+$  的作用。 $\text{Sr}^{2+}$  不干扰测定，但  $\text{Pb}^{2+}$  有干扰。

反应的检出限量为  $5 \mu\text{g}$ ，最低浓度为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

## 2. $\text{Ca}^{2+}$ 的鉴定反应

与 GBHA [ 乙二醛 - 双(邻-羟基缩苯胺) ] 反应  $\text{Ca}^{2+}$  与 GBHA 在  $\text{pH}$  为  $12 \sim 12.6$  时生成红色螯合物沉淀：

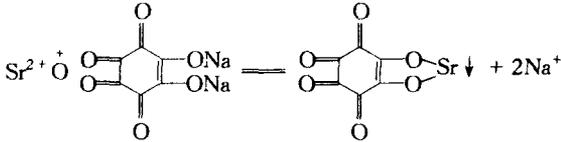


沉淀溶于  $\text{CHCl}_3$ 。 $\text{Ba}^{2+}$ ， $\text{Sr}^{2+}$  在相同条件下与 GBHA 反应，分别生成橙色和红色沉淀。但加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后， $\text{Ba}^{2+}$ ， $\text{Sr}^{2+}$  形成碳酸盐沉淀，它们的螯合物颜色变浅，而钙螯合物颜色基本不变。 $\text{Cu}^{2+}$ ， $\text{Cd}^{2+}$ ， $\text{Co}^{2+}$ ， $\text{Ni}^{2+}$ ， $\text{Mn}^{2+}$ ， $\text{UO}_2^{2+}$  等也与 GBHA 生成有色螯合物，但当用  $\text{CHCl}_3$  萃取时，只有  $\text{Cd}^{2+}$  与 GBHA 反应生成的蓝紫色沉淀被  $\text{CHCl}_3$  萃取，有机层显蓝紫色，故干扰  $\text{Ca}^{2+}$  的鉴定。

反应的检出限量为  $0.05 \mu\text{g}$ ，最低浓度为  $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

### 3. $\text{Sr}^{2+}$ 的鉴定反应

(1) 与玫瑰红酸钠的反应  $\text{Sr}^{2+}$  与玫瑰红酸钠在  $\text{pH}=6$  介质中进行反应生成红棕色沉淀：



沉淀溶于稀  $\text{HCl}$  溶液。如试液为酸性，中和时可用  $\text{KOH}$  溶液，因为大量的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Na}^+$  都妨碍玫瑰红铯沉淀。

$\text{Ba}^{2+}$  干扰此反应 如有  $\text{Ba}^{2+}$  共存，可在滤纸上进行点滴反应。 $\text{BaCrO}_4$  不与玫瑰红酸钠反应，故可先在滤纸上加饱和  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  纸干后加试液，则  $\text{BaCrO}_4$  沉淀在斑点中央，1 min 后加玫瑰红酸钠试剂，如无  $\text{Sr}^{2+}$  存在，则斑点为  $\text{BaCrO}_4$  的黄色，如有  $\text{Sr}^{2+}$  存在，则为红棕色斑点或红棕色环。

反应的检出限量为  $4 \mu\text{g}$ ，最低浓度为  $80 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(2) 焰色反应 用镍铬丝或铂丝蘸取  $\text{SrCl}_2$  溶液，在煤气灯的无色氧化焰中灼烧，火焰呈特征色洋红色。钙盐呈砖红色，故大量  $\text{Ca}^{2+}$  影响少量  $\text{Sr}^{2+}$  鉴定。

### 三、本组混合物的分析

#### 1. 本组金属离子碳酸盐的沉淀和溶解

取  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  试液各 3 滴于离心管中，加 2 滴  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$  及 1 滴百里酚蓝指示剂，用  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水调节溶液为绿色，加热至  $50\sim 60^\circ\text{C}$ ，加入少许固体  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  至沉淀完全，再加热数分钟，离心分离。弃去离心液，沉淀用热水洗涤，离心，弃去洗涤液。在沉淀上加  $5\sim 6$  滴  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HAc}$ ，加热溶解。

#### 2. $\text{Ba}^{2+}$ 与 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 的分离及 $\text{Ba}^{2+}$ 的鉴定

① 分析未知液时，可先取 1 滴试液，加  $\text{HAc}$  和  $\text{NaAc}$  各 1 滴，再加 1 滴  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液，观察有无沉淀生成。若无沉淀，则其余溶液可不必加入  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。

取 1 所得溶液 加 2~3 滴 pH 为 4~5 的 HAc-NaAc 溶液, 再滴加 3 滴  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液 生成黄色  $\text{BaCrO}_4$  沉淀 离心分离。离心液按 3 反应。沉淀用热水洗两次, 第一次洗涤液合并于离心液中。用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液溶解沉淀后鉴定  $\text{Ba}^{2+}$ 。

(1) 取 1 滴溶液于点滴板上, 加饱和 NaAc 溶液使溶液呈弱酸性或中性, 取此试液 1 滴于滤纸上, 加 1 滴  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  玫瑰红酸钠, 生成红棕色斑点, 再加 1 滴  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液, 斑点变为红色, 示有  $\text{Ba}^{2+}$  存在。

(2) 取 1 滴溶液于离心管中, 加 1 滴  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$  和 1 滴  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ , 生成紫红色沉淀。加热 2~3 min 加几滴 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 紫红色褪去, 沉淀仍为  $\text{BaSO}_4\cdot\text{KMnO}_4$  粉红色混晶, 示有  $\text{Ba}^{2+}$  存在。

### 3. 过量 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的除去及 $\text{Ca}^{2+}$ 的鉴定

于 2 所得离心液中 加  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水中和至近中性, 加少许固体  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  沉淀  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$ , 然后在水浴上加热 2~3 min, 离心, 弃去离心液。用热水洗涤沉淀两次, 然后用 4 滴  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HAc 溶解, 煮沸除去  $\text{CO}_2$ 。

取 2 滴所得溶液于离心管中, 加  $\text{CHCl}_3$  数滴 再加 4 滴  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  GBHA 试液 2 滴  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ , 2 滴  $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$  摇匀,  $\text{CHCl}_3$  层显红色 (同时进行空白试验) 示有  $\text{Ca}^{2+}$  存在。

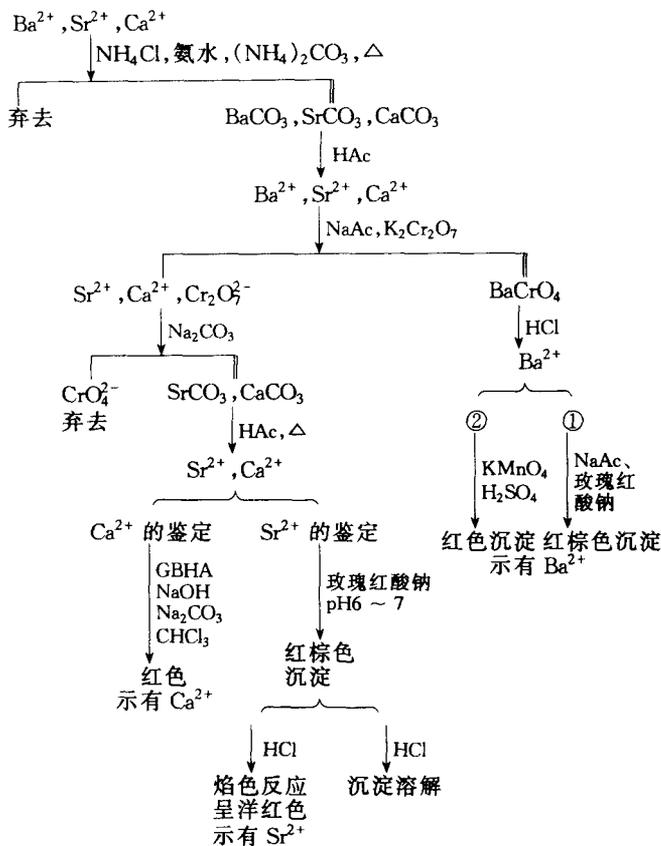
### 4. $\text{Sr}^{2+}$ 与 $\text{Ca}^{2+}$ 的分离及 $\text{Sr}^{2+}$ 的鉴定

取 3 剩余的溶液加 1 滴溴百里酚蓝指示剂, 用  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$  调溶液呈黄绿色 ( $\text{pH}=6.4$ ) 加 5 滴玫瑰红酸钠试剂, 搅拌, 放置 5 min 生成红棕色的玫瑰红酸锶沉淀, 离心分离。在上层清液中加 1 滴玫瑰红酸钠检查沉淀是否完全。沉淀用水洗涤两次, 取少许沉淀于点滴板上, 加 1 滴  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液, 如沉淀溶解 示有  $\text{Sr}^{2+}$  存在。

再用铂丝 (或镍铬丝) 蘸取玫瑰红酸锶沉淀少许在煤气灯焰旁

烤干 加 1 滴浓 HCl 溶液在铂丝上，置灯的氧化焰上灼烧，火焰呈洋红色 示有  $\text{Sr}^{2+}$  存在。

#### 四、本组阳离子分析简表



#### 五、思考题

1. 本组碳酸盐沉淀的条件是什么？如  $\text{Mg}^{2+}$  与本组离子同时存在，如何防止  $\text{Mg}^{2+}$  沉淀？
2.  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  如何分离？ $\text{Sr}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  如何分离？
3. 用 GBHA、玫瑰红酸钠是否可以分别鉴定  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  而不用进行分离？

## 实验 2-6 阳离子第 V 组 $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$

### $Mg^{2+}$ 的分析

#### 一、本组的分析方法

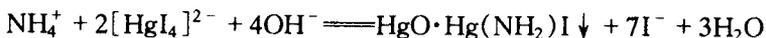
本组离子包括  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$  和  $Mg^{2+}$ 。它们的氯化物、硫化物、氢氧化物和碳酸盐都溶于水，并有选择性较好的鉴定反应，故鉴定之前不必分离。本组离子无组试剂。

#### 二、本组离子的鉴定反应

1.  $NH_4^+$  的鉴定反应  $NH_4^+$  与碱作用生成  $NH_3$  加热可促使其挥发：



生成的氨气可在气室中用湿润的红色石蕊试纸、pH 试纸或浸过奈斯勒试剂 ( $K_2HgI_4$  的 KOH 溶液) 的试纸检验。氨气可使石蕊试纸或 pH 试纸显出碱性颜色。使奈斯勒试剂出现红棕色斑点。



$NH_4^+$  与奈斯勒试剂在碱性介质中反应， $NH_4^+$  浓度大时产生红棕色沉淀， $NH_4^+$  浓度小时仅溶液变棕或黄色。

#### 2. $Mg^{2+}$ 的鉴定反应

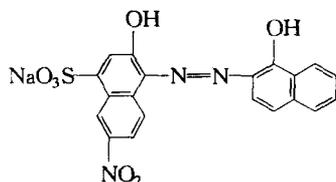
(1) 与镁试剂 I (对硝基苯偶氮间苯二酚) 反应  $Mg^{2+}$  与镁试剂 I 在碱性介质中反应生成蓝色螯合物沉淀：



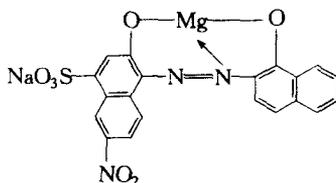
除碱金属外其余阳离子都不应存在。铵盐降低反应灵敏度，可多加 NaOH 降低  $\text{NH}_4^+$  的影响。

反应的检出限量为  $0.5 \mu\text{g}$  最低浓度为  $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(2) 与铬黑 T(EBT)反应  $\text{Mg}^{2+}$  与铬黑 T 在 pH 为 9~10 介质中生成红色络合物。铬黑 T 结构式为



与  $\text{Mg}^{2+}$  络合时其红色络合物可用下式表示：

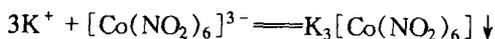


铬黑 T 在  $\text{pH} < 6.3$  时呈紫红色， $\text{pH} > 11.5$  时呈橙色， $\text{pH}$  在  $6.3 \sim 11.5$  之间呈蓝色，故反应不应在  $\text{pH} < 6.3$  或  $\text{pH} > 11.5$  介质中进行。 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  干扰反应。

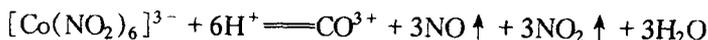
反应的检出限量为  $0.02 \mu\text{g}$ ，最低浓度为  $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

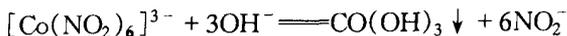
### 3. $\text{K}^+$ 的鉴定反应

(1) 与  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  反应  $\text{K}^+$  与  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  反应生成  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  黄色沉淀：

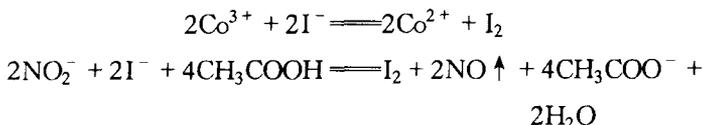


沉淀不溶于稀 HAc。强酸、强碱能使试剂分解：





$\text{I}^-$  及其它还原剂能使试剂中的  $\text{Co}^{3+}$  还原为  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$  还原为  $\text{NO}$  气体:



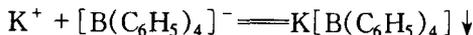
$\text{NH}_4^+$  与试剂反应, 生成橙色的  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  沉淀, 但在沸水中加热 1~2 min 后  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  沉淀完全分解:



而黄色的  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  无变化。

反应的检出限量为  $4 \mu\text{g}$ , 最低浓度为  $80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

(2) 与四苯硼化铊  $\text{NaTPB}$  反应  $\text{K}^+$  与  $\text{NaTPB}$  在中性或醋酸介质中反应, 生成白色的  $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  沉淀:



沉淀溶于强酸、强碱和丙酮中。

$\text{NH}_4^+$  干扰反应, 为了消除  $\text{NH}_4^+$  的干扰, 可在溶液中加入甲醛再用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调到酚酞指示剂变红色 ( $\text{pH} \approx 9$ ),  $\text{NH}_4^+$  与甲醛反应, 生成六亚甲基四胺:

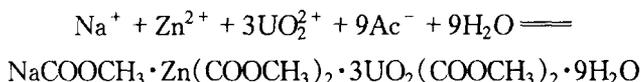


反应可进行完全。  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  在鉴定  $\text{K}^+$  的条件下均有白色沉淀生成, 故干扰反应;  $\text{Ag}^+$  与  $\text{Hg}^{2+}$  的干扰可借加入  $\text{KCN}$  消除; 其它阳离子的干扰可在  $\text{pH} \approx 5$  介质中加  $\text{EDTA}$  来消除。

反应的检出限量为  $0.5 \mu\text{g}$  最低浓度为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

#### 4. $\text{Na}^+$ 的鉴定反应

与醋酸铀酰锌  $[\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{UO}_2(\text{COOCH}_3)_2]$  反应  $\text{Na}^+$  与醋酸铀酰锌形成淡黄色醋酸铀酰锌钠沉淀：



强酸和强碱能使试剂分解，故反应在中性或醋酸溶液中进行。反应时，需加入大量过量试剂，并加入乙醇以降低反应产物的溶解度。反应时以玻璃棒摩擦管壁，用来破坏过饱和现象，促进沉淀的生成。

反应的检出限量为  $12.5 \mu\text{g}$  最低浓度为  $250 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

#### 三、本组离子的鉴定

取  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  溶液各 2 滴于离心管中，混匀，分别做下面的试验。

##### 1. $\text{NH}_4^+$ 的鉴定

取 1 滴混合液放在表面皿上，加  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  使其呈碱性，迅速用另一粘有一小块润湿的 pH 试纸（或浸过奈斯勒试剂的滤纸）的表面皿盖上作成气室，放在水浴上加热，pH 试纸变成蓝色（或浸过奈斯勒试纸有红棕色斑）示有  $\text{NH}_4^+$  存在。

##### 2. $\text{Mg}^{2+}$ 的鉴定

(1) 取 1 滴混合液于点滴板上，加 1~2 滴镁试剂 I，再加  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  使呈碱性，生成蓝色沉淀或溶液变蓝，示有  $\text{Mg}^{2+}$  存在。

(2) 取 1 滴混合液于点滴板上加 2 滴  $\text{pH} = 10$  的氨性缓冲溶液，1 滴铬黑 T 试剂，搅拌，溶液显红紫色，示有  $\text{Mg}^{2+}$  存在。

##### 3. $\text{K}^+$ 的鉴定

(1) 取 1 滴混合液于离心管中，加 2 滴  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ， $\text{K}^+$  与其生成黄色  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  沉淀。这时  $\text{NH}_4^+$  也生成橙色  $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  沉淀，但它可在热溶液中分解。为此，将离心管放在沸水

浴中加热 1~2 min，橙色沉淀分解。剩余黄色沉淀，示有  $K^+$  存在。

(2) 取 1 滴混合液于离心管中，加 10 滴 35%~40% 甲醛，1 滴酚酞指示剂，滴加  $Na_2CO_3$  溶液直至溶液为红色不褪，如有沉淀生成加热 2~3 min，离心，弃去沉淀。在离心液中检验  $NH_4^+$  如仍有  $NH_4^+$  存在，重复上面操作，直至完全除尽为止。用  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液调溶液为中性或弱酸性，加入 3~4 滴  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  四苯硼酸钠，有白色沉淀生成，示有  $K^+$  存在。

#### 4. $Na^+$ 的鉴定

取 1 滴混合液于黑色点滴板上，加 8 滴醋酸铀酰锌试剂，用玻璃棒充分搅拌，生成淡黄色醋酸铀酰锌钠沉淀，示有  $Na^+$  存在。

### 四、本组离子分析简表

Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup>							
Na <sup>+</sup> 的鉴定		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 的鉴定		Mg <sup>2+</sup> 的鉴定		K <sup>+</sup> 的鉴定	
醋酸铀酰锌	① 奈斯勒试剂	② pH 试纸	① 镁试剂 I	② EBT	① Na <sub>3</sub> Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	② NaTPB	
淡黄色 ↓	红棕色	碱性	蓝色沉淀	紫红色	黄色沉淀	白色沉淀	
示有 Na <sup>+</sup>	示有 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		示有 Mg <sup>2+</sup>		示有 K <sup>+</sup>		

### 五、思考题

1. 在  $NH_4^+$  的鉴定中，如气室没有做成之前（即粘有 pH 试纸的表面皿没有盖上之前）便放在水浴上加热，会产生什么后果？
2. 鉴定  $K^+$  的反应  $NH_4^+$  有干扰，应采取什么措施消除干扰？
3. 为什么大量  $NH_4^+$  的存在会影响镁试剂 I 鉴定  $Mg^{2+}$ ？

## 实验 2-7 阳离子 I ~ V 组离子的分析

### 1. 初步试验

(1)  $\text{NH}_4^+$  的鉴定 参看实验 2-6 二-1。

(2)  $\text{Fe}^{3+}$  的鉴定 参看实验 2-4 二-1。

(3)  $\text{Fe}^{2+}$  的鉴定 参看实验 2-4 二-1-(2)。

## 2. 阳离子第 I 组的分离

取 2 滴  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液于离心管中, 加 1 mL 试液 充分搅拌 离心沉降 在上层清液中加 1 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液 如不发生浑浊, 即可认为本组氯化物已沉淀完全, 充分搅拌, 在沸水浴上加热半分钟, 边加热边搅拌, 立刻趁热离心分离, 沉淀用热 HCl 水洗涤两次, 第一次洗涤液并入离心液中, 按 5 分析阳离子 II ~ V 组 沉淀按 3 所示步骤分析。

3.  $\text{Hg}_2^{2+}$  与  $\text{Ag}^+$  的分离及  $\text{Hg}_2^{2+}$  的鉴定

取 2 所得沉淀按实验 2-1, 二-2 进行。

4.  $\text{Ag}^+$  的鉴定

按实验 2-1, 3 所示步骤进行。

5. 阳离子 II 组与 III ~ V 组分离

取 2 所得离心液 加 1 滴甲基紫指示剂, 用  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水及  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水调节溶液为黄绿色, 加 32 滴  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  TAA, 搅匀, 沸水浴中加热 10 min, 离心沉降, 在上层清液中再加 1 滴甲基紫指示剂, 并滴加  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水调到溶液呈蓝色, 再加 6 滴 TAA 加热 5 min 沉淀完全后冷却 离心分离 离心液为 III ~ V 组离子混合液 按 10 分析 沉淀为 II 组硫化物 按 6 所示步骤进行分析。

6. 阳离子 II A 组与 II B 组的分离

取 5 所得沉淀 加 10 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 及 6 滴 TAA 充分搅拌 加热 10 min, 离心分离, 取出离心液, 再重复处理 1~2 次。两次离心液合并, 此系 II B 组硫代酸盐, 按 9 所示步骤进行分析, 沉淀为 II A 组硫化物 按 7 所示步骤进行分析。

7. II A 组硫化物的溶解

按实验 2-2 三-1 所示步骤进行。

#### 8. II A 组离子的分离及鉴定

按实验 2-2 三-2 所示步骤进行。

9. 取所得离心液按实验 2-3 二-3 所示步骤分解硫代酸盐。并按 4~8 所示步骤分离和鉴定 II B 组离子。

#### 10. 阳离子 III 组与 IV ~ V 组的分离

取 5 所得离心液于坩埚中，煮沸除去  $\text{H}_2\text{S}$  (用  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  试纸检查  $\text{S}^{2-}$  是否除尽)。将除尽  $\text{S}^{2-}$  及浓缩后的试液放入离心管中，加 1 滴百里酚蓝指示剂，用浓氨水<sup>①</sup>及  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水调节溶液显黄绿色，加 15 滴  $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  TAA 在沸水浴中加热 10 min，离心，于上层清液中加入 TAA 及氨水各 1 滴，试验沉淀是否完全，如不再产生浑浊，即示沉淀已完全，离心分离。离心液为 IV ~ V 组离子，加浓 HAc 酸化，在坩埚中加热除去  $\text{S}^{2-}$  后按 12 所示步骤进行分析，沉淀为 III 组氢氧化物及硫化物，按 11 所示步骤进行分析。

#### 11. 阳离子 III 组氢氧化物及硫化物的溶解及本组离子的分离及鉴定

按实验 2-4 二-2~10 所示步骤进行。

#### 12. 阳离子 IV 组与 V 组的分离

取 10 所得离心液加 1 滴百里酚蓝指示剂，加  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水调到溶液为绿色，加热至  $50\sim 60^\circ\text{C}$ ，加少许固体  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  使沉淀完全。离心分离。离心液为 V 组离子，按 14 所示步骤进行分析，沉淀为 IV 组碳酸盐，按 13 所示步骤进行分析。

#### 13. 阳离子 IV 组碳酸盐沉淀的溶解及本组离子的分离和鉴定

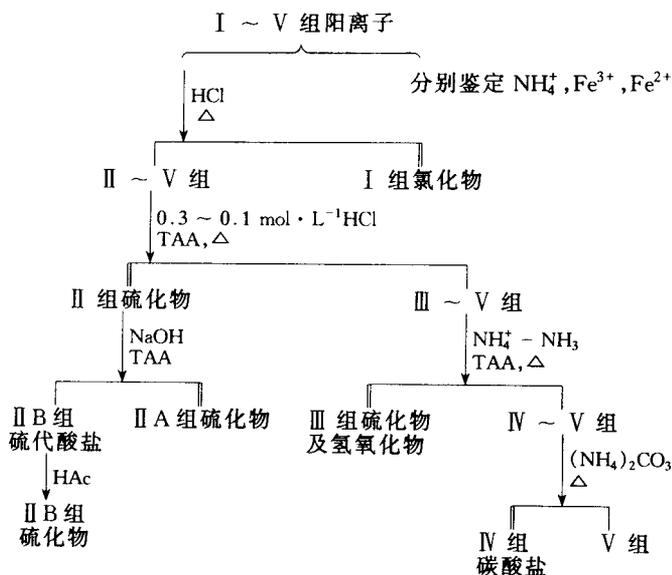
取 12 所得碳酸盐沉淀，加  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HAc 加热溶解沉淀并除去  $\text{CO}_2$ ，然后按实验 2-5 二-2~4 所示步骤进行分析。

#### 14. 阳离子 V 组的鉴定

取 12 所得离心液于坩埚中加热浓缩，使其体积约为 10 滴。再按实验 2-6 二-2~4 所示步骤鉴定  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  离子。

<sup>①</sup> 氨水不应含  $\text{CO}_3^{2-}$ 。

### 15. 阳离子 I ~ V组分析简表



### 16. I ~ V 组设计分析方案实验

- (1)  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$
- (2)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$
- (3)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Sn(II)}$
- (4)  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$
- (5)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$
- (6)  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$
- (7)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$

(8)  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{As}(\text{III})$ ,  $\text{Sn}(\text{IV})$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$

(9)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As}(\text{III})$ ,  $\text{Sb}(\text{III})$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$

(10)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sb}(\text{III})$ ,  $\text{Sn}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$

## 实验 2-8 常见阴离子的分析

### 一、阴离子的分组

根据阴离子与稀  $\text{HCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  溶液和稀  $\text{HNO}_3$  酸化的  $\text{AgNO}_3$  溶液的作用, 将常见的阴离子分为四组。但分析阴离子时, 并不用上述组试剂把各组分离, 只是用来初步检查某组离子是否存在。

第一组阴离子有:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ 。这些离子可以被组试剂稀  $\text{HCl}$  溶液分解产生气体。

第二组阴离子有:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^-$  (或  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ),  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  和  $\text{AsO}_3^{3-}$ 。它们的钡盐和钙盐不溶于水, 但易溶于稀酸 ( $\text{BaSO}_4$  和  $\text{CaF}_2$  除外)。它们的银盐也不溶于水 ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  和  $\text{AgF}$  除外) 而易溶于稀  $\text{HNO}_3$ 。

第三组阴离子有  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  及  $\text{SCN}^-$ 。它们的银盐不溶于水, 也不溶于稀  $\text{HNO}_3$ 。

第四组阴离子有:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (即  $\text{Ac}^-$ )。

### 二、阴离子分析溶液的制备

制备阴离子分析溶液的要求是能去掉大多数阳离子 (因为阳离子本身的颜色、氧化还原性质或与阴离子生成沉淀的性质等而干扰阴离子分析), 阴离子应保持原来的存在状态全部转入溶液 (不使其分解、氧化或还原)。因此对于阴离子分析试样不能用氧

化剂、还原剂或强酸制备。因为有些阴离子在酸性溶液中生成气体逸出或发生氧化还原反应，改变价态或受到许多阳离子的干扰等。因此，在进行阴离子分析时，通常将试样制成碱性溶液。但是不能用强碱，因为这样两性元素 Al, Cr 等不能除去。

阴离子分析试液的制备方法，一般是将试样与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液共煮，这样通过复分解反应，阴离子便转入溶液中；许多重金属离子生成氢氧化物、碳酸盐或碱式碳酸盐沉淀而被除去；同时  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  使溶液呈碱性，避免了某些阴离子之间的氧化还原反应。但应当注意，用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液处理试样时，某些两性氢氧化物部分溶解；某些难溶试样中的阴离子不能转化出来或转化不完全等。此外由于加入了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，故需另取原试样鉴定  $\text{CO}_3^{2-}$ 。

具体作法是取 5 mL 左右试液或 0.1~0.2 g 研细的固体试样于小烧杯中，加入 4~5 mL  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液煮沸 5~8 min(蒸发掉的水分应补充)，然后全部转移到离心管中，离心。离心液用作鉴定阴离子用。

沉淀用水洗涤三次，加  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液处理，如沉淀完全溶解，表示其中不存在  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  和卤素化合物。若沉淀没有完全溶解，则保留此残渣供分析上述阴离子用。

这样制得的除去阳离子( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  外)的阴离子分析溶液称为“制备溶液”也称试液。

### 三、初步试验

#### 1. 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 反应

(1) 于离心管中加入 2 滴试液，然后加 3~4 滴浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加热，观察放出气体的气味和颜色，判断哪些阴离子可能存在。

(2) 用  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液酸化试液，如溶液呈黄褐色，表示  $\text{I}^-$  和某种氧化性阴离子可能存在。如出现白色浑浊或析出  $\text{S}$ ，可能由于  $\text{S}^{2-}$  被氧化、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  分解、或  $\text{SO}_3^{2-}$  与  $\text{S}^{2-}$  作用的结果。

#### 2. 还原性阴离子存在的试验

(1) 取 6~8 滴试液于离心管中，加  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  数滴分

解过量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (溶液仍为弱碱性), 取 4 滴该溶液, 逐滴加入  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$  溶液 如有褐色  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  沉淀生成 表示溶液中有除  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  以外的还原剂存在。如无  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  沉淀生成, 在剩余试液中加入约  $1/4$  试液体积的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  向此溶液中逐滴滴入  $\text{KMnO}_4$  溶液 如有  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  存在,  $\text{KMnO}_4$  则褪色。

(2) 取数滴试液 加  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  使其呈酸性, 再加 1 滴  $\text{I}_2$  溶液 如  $\text{I}_2$  溶液褪色 可能有  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  等存在。

### 3. 氧化性阴离子存在的试验

(1) 取 4 滴试液 加  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  使其呈酸性 加 1 滴  $\text{KI}$  溶液, 摇匀。如析出  $\text{I}_2$  可能有  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  等离子存在, 或有  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  等氧化性阴离子存在。注意,  $\text{NO}_3^-$  浓度较大时也会与  $\text{KI}$  反应。

(2) 如无  $\text{I}_2$  析出, 在另一离心管中加 3 滴浓  $\text{HCl}$  溶液及靛蓝溶液, 使溶液呈浅蓝色, 加热近沸, 向此溶液中加入数滴试液, 如蓝色消失, 试液中有  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  存在。

### 4. 第一组和第二组阴离子存在的试验

取数滴试液, 用  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液酸化, 加热使气体逸出, 除引入的  $\text{CO}_2$  外, 由逸出的气体可判断第一组阴离子是否存在。溶液浑浊时可能有  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  存在, 此时加热使硫凝聚。在澄清的溶液中加入  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水中和, 并加入 2~3 滴  $\text{BaCl}_2 + \text{CaCl}_2$  溶液, 根据有无沉淀生成判断第二组阴离子是否存在。

### 5. 第三组阴离子存在的试验

取数滴试液 用  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  酸化 在沸水浴中加热 4~5 min 加 1~2 滴  $\text{AgNO}_3$  溶液, 有沉淀析出表示有第三组阴离子存在, 根据沉淀颜色可初步判断可能存在的离子。

根据初步试验, 判断可能存在的阴离子, 然后有针对性的对可能存在离子进行鉴定。

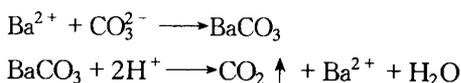
## 四、常见阴离子的鉴定

在做阴离子的鉴定反应以确定其存在时, 要特别注意这些反

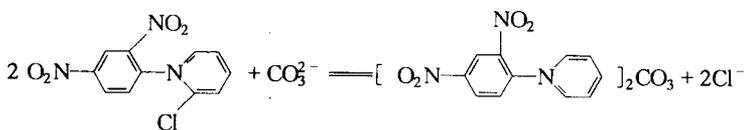
应的干扰问题，通过初步试验和鉴定反应可排除某些干扰离子，再通过不同的鉴定反应综合得出正确的结论。

### 1. $\text{CO}_3^{2-}$

(1) 取 1 滴试液于玻璃载片<sup>①</sup>上加 1 滴  $\text{BaCl}_2$  溶液小火蒸干，冷却。以水浸湿，盖上玻璃片，在盖片周围加 1 滴  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液，当  $\text{HCl}$  溶液浸入沉淀上时，仔细观察  $\text{CO}_2$  气泡的放出，示有  $\text{CO}_3^{2-}$  存在。

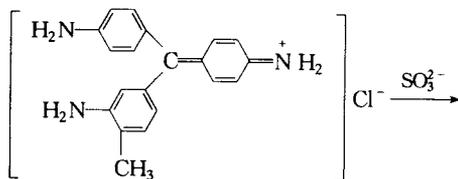


(2) 取 2 滴试液于离心管中，调节 pH 为 8~9 加入少许氯化  $N-(2,4-二硝基苯基)$  吡啶盐固体，生成橙红色沉淀，示有  $\text{CO}_3^{2-}$  存在。 $\text{PO}_4^{3-}$  干扰鉴定。 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  也有干扰，可将其氧化至  $\text{SO}_4^{2-}$  消除。 $N-(2,4-二硝基苯基)$  吡啶盐与  $\text{CO}_3^{2-}$  的反应为

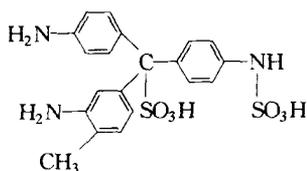


### 2. $\text{SO}_3^{2-}$

(1) 将试液用  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液中和，取 2 滴中性试液于点滴板上加入 1 滴品红试剂，如很快褪色，示有  $\text{SO}_3^{2-}$  存在。 $\text{S}^{2-}$  也能使品红褪色，须预先加  $\text{CdCO}_3$  除去  $\text{S}^{2-}$ 。反应为



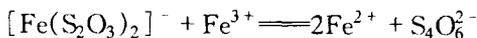
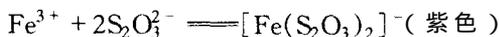
玻璃载片是厚度为 0.5~1 mm 的 20 mm×50 mm 的玻璃板。



(2) 取 2 滴中性试液 加 1 滴  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  溶液呈玫瑰红色 再加 1 滴饱和  $\text{ZnSO}_4$  溶液 使颜色加深 然后加 1 滴  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液 生成红色沉淀 示有  $\text{SO}_3^{2-}$  存在。 $\text{S}^{2-}$  干扰反应。

### 3. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

(1) 取 1 滴  $\text{FeCl}_3$  溶液于点滴板上, 加 2 滴试液, 如溶液变深紫色 且在 1~2 min 内褪色, 示有  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  存在。反应为



$\text{CN}^{-}$ ,  $\text{F}^{-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  干扰反应。

(2) 取 2 滴试液于离心管中 加 2 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液 加热, 同时管口盖上用 1 滴  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  湿润过的滤纸, 滤纸上的斑点变绿且离心管中有硫磺析出, 示  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  存在。反应为



### 4. $\text{S}^{2-}$

(1) 在点滴板上加 1 滴试液 再加 1 滴亚硝酰铁氰化钠, 溶液变成紫色 示有  $\text{S}^{2-}$  存在。此反应必须在碱性或氨性介质中进行。 $\text{SO}_3^{2-}$  有类似反应, 但生成物为玫瑰红色。



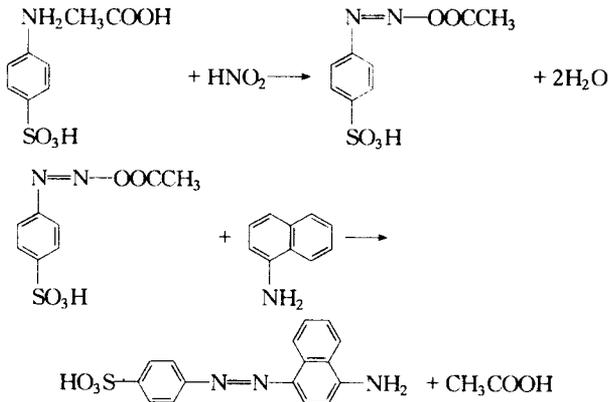
$\text{SO}_3^{2-}$   $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度不大于  $\text{S}^{2-}$  浓度的 100 倍时不干扰。

(2) 在离心管中加 2 滴试液, 用  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液酸化, 迅

速盖上用  $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})_4$  试剂浸湿的滤纸，滤纸变黑，示有  $\text{S}^{2-}$  存在。

### 5. $\text{NO}_2^-$

(1) 取 2 滴试液于离心管中，加 2 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 酸化。在点滴板上加 1 滴用 HAc 酸化的试液，然后加对氨基苯磺酸和  $\alpha$ -萘胺各 1 滴，立即出现红色，示有  $\text{NO}_2^-$  存在。如  $\text{NO}_2^-$  浓度过大，则红色很快褪去，此时试液必须稀释。反应为



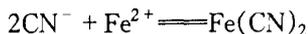
(2) 取 1 滴醋酸酸化的试液，加 2 滴硫脲，反应生成  $\text{SCN}^-$ ：



再加 2 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液及 1 滴  $\text{FeCl}_3$  溶液变为深红色示有  $\text{NO}_2^-$  存在。 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{I}^-$  干扰反应，可事先加  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  或稀  $\text{AgNO}_3$  除去。

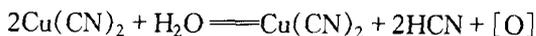
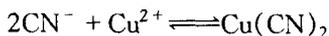
### 6. $\text{CN}^-$

(1) 取 1 滴试液用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 使溶液呈强碱性，加 1 滴  $250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4$  溶液，煮沸混合物，形成  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  加 2 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液 1 滴  $\text{FeCl}_3$  生成蓝色  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  沉淀示有  $\text{CN}^-$  存在。反应为：

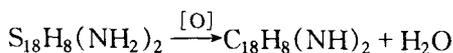


(2) 取几滴试液于小试管中，加 1~2 滴  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，立即将预先用等体积  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$  和联苯胺试剂湿润的滤纸盖在管口，滤纸出现蓝色斑点，示有  $\text{CN}^-$  存在。

醋酸联苯胺和铜盐的混合液与氰化物相遇后，由于联苯胺的氧化而形成蓝色醌式化合物：



新生氧即将新联苯胺氧化生成联苯亚胺：



$\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2$  即与第二个联苯胺的分子形成蓝色化合物：



$\text{SCN}^-$  具有相似的反应。

## 7. $\text{SCN}^-$

(1) 取 1 滴试液于坩埚中，加 1 小滴（约 0.02 mL） $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ，蒸干。残渣如呈紫色，加几滴丙酮，有机层为蓝绿色或绿色，示有  $\text{SCN}^-$  存在。



$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  不十分稳定，通常需要高浓度的试剂来促使反应向右进行。丙酮可增加络离子的稳定性，提高灵敏度。 $\text{NO}_2^-$  与  $\text{SCN}^-$  反应形成深红色  $\text{NOSCN}$ ，故干扰反应。

(2) 取 1 滴试液，加 1 滴  $\text{FeCl}_3$  溶液，溶液呈红色，示有  $\text{SCN}^-$  存在，反应为



### 8. $\text{Cl}^-$

取 1 滴试液于离心管中，加 1 滴  $\text{AgNO}_3$  试剂，生成白色  $\text{AgCl}$  沉淀，离心分离。用水洗涤沉淀 1~2 次，加 2~3 滴  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  溶液，生成黄色沉淀，示有  $\text{Cl}^-$  存在。



$\text{AgCl}$  与亚砷酸钠溶液共振摇，则转变为黄色亚砷酸银：

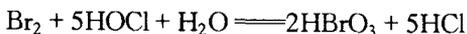
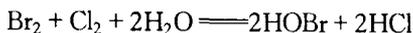
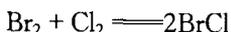


### 9. $\text{Br}^-$

(1) 取 2 滴试液于离心管中，加 4 滴  $\text{CCl}_4$ ，然后滴加 2 滴氯水，搅拌后  $\text{CCl}_4$  层显红棕色。再加过量氯水， $\text{CCl}_4$  层颜色由于生成  $\text{BrCl}$  变浅黄或生成  $\text{BrO}^-$ ， $\text{BrO}_3^-$  变为无色，示有  $\text{Br}^-$  存在。



$\text{Br}_2$  进入  $\text{CCl}_4$  层显红棕色。过量氯水变为黄色或无色：



$\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  干扰反应。

(2) 在离心管中加 2 滴试液，加少许研细的固体  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  及 2 滴浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  混匀。将一预先被  $\text{NaHSO}_3$  褪色的品红溶液浸过的滤纸放在管口上方，离心管放入水浴微热，析出的  $\text{Br}_2$  使滤纸呈紫红色，示有  $\text{Br}^-$  存在。此法可在  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$  存在下鉴定微量  $\text{Br}^-$ 。注意，滤纸应保持湿润，并不与管壁接触。当  $\text{Br}^-$  不存在时，滤纸呈现玫瑰红色。

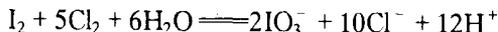
无色的品红亚硫酸（参见  $\text{SO}_3^{2-}$  的鉴定反应）与  $\text{Br}_2$  反应后则有取代产物生成，且溶液变为淡红紫色。氯和碘均不能发生上述反应，故这个反应为溴化物的特征反应。

#### 10. $\text{I}^-$

(1) 取 1 滴试液于离心管中加 1 滴  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  酸化，再加几滴  $\text{CCl}_4$ ，然后逐滴滴入氯水，用力振荡，每加 1 滴氯水都要注意观察  $\text{CCl}_4$  层中的颜色。当  $\text{CCl}_4$  层中显紫红色时，示有  $\text{I}^-$  存在。氯水过量时，颜色将褪去。 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  和  $\text{CN}^-$  干扰反应。



如果  $\text{I}^-$  存在，则  $\text{CCl}_4$  层因有  $\text{I}_2$  而呈紫色，继续加氯水， $\text{Br}^-$  被氧化成  $\text{Br}_2$ ， $\text{I}_2$  被氧化成  $\text{IO}_3^-$ ：



这时  $\text{CCl}_4$  层  $\text{I}_2$  的紫色消失。如果有  $\text{Br}^-$  存在， $\text{CCl}_4$  层因有  $\text{Br}_2$  而呈红褐色。如氯水过量，则  $\text{Br}_2$  被进一步氧化成黄色的  $\text{BrCl}$ 。

(2) 取 1 滴中性或微酸性试液，加入  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$  和硫脲溶液各 1 滴，生成红色或橙色沉淀，示有  $\text{I}^-$  存在。 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  和  $\text{NO}_2^-$  干扰反应。

$\text{I}^-$  与  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和硫脲在中性或弱酸性介质中反应，形成红色或橙红色沉淀：



$\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{IO}_4^-$ 、 $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{MnO}_4^-$  干扰反应。

#### 11. $\text{F}^-$

用毛细管加 1 滴锆 - 茜素 S 试剂于滤纸上，在空气中晾干滤纸，加 1 滴 (1+1) HAc 溶液润湿。然后，加入 1 滴中性试液于润湿

斑上，若红紫色湿斑变成黄色，示有  $F^-$  存在。大量  $SO_3^{2-}$ ， $S_2O_3^{2-}$ ， $NO_2^-$ ， $PO_4^{3-}$  和  $C_2O_4^{2-}$  干扰反应。

茜素 S 与锆盐反应生成红紫色的锆 - 茜素 S 沉淀 如有  $F^-$  存在则生成更稳定的络合物  $[ZrF_6]^{2-}$ 。因此，锆 - 茜素 S 红紫色消失 现出茜素 S 的黄绿色：



### 12. $NO_3^-$

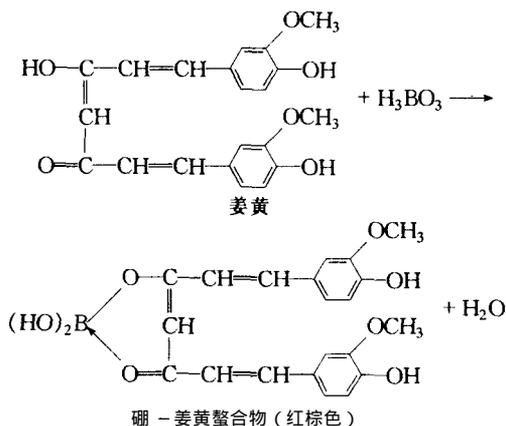
取 1 小粒  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  结晶放在点滴板上，加 1 滴试液，2 滴浓  $H_2SO_4$  反应生成  $[Fe(NO)]SO_4$ ，在  $FeSO_4$  周围形成棕色环，示有  $NO_3^-$  存在。反应为



$Br^-$ ， $I^-$ ， $S_2O_3^{2-}$ ， $SO_3^{2-}$  干扰反应， $NO_2^-$  的干扰可加氨基磺酸 ( $H_2N-HSO_3$ ) 消除。

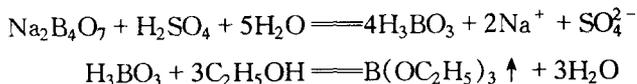
### 13. $BO_2^-$

(1) 取 1 滴酸性试液置于姜黄纸上烘干，即出现红棕色斑点，斑点加酸颜色不变，加  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  使  $\text{pH}$  为  $7.8 \sim 9.2$  时 斑点变成绿黑色或淡蓝色 示有  $BO_2^-$  存在。反应如下：



$\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  干扰，但加酸褪色。 $\text{NO}_2^-$  干扰反应。

(2) 在瓷坩埚中加几滴试液，蒸干，冷却后加 1 mL 无水乙醇湿润残渣，再加 2~3 滴浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，生成硼酸乙酯  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。用铂丝搅匀。然后将铂丝置于煤气灯的氧化焰上烧，火焰边缘呈绿色，示有  $\text{BO}_2^-$  存在。反应为



#### 14. $\text{SO}_4^{2-}$

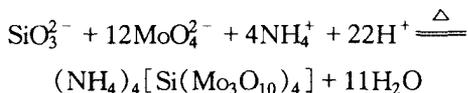
(1) 取 1 滴  $\text{Ba}^{2+}$  溶液于滤纸上，加 1 滴玫瑰红酸钠溶液，生成红棕色玫瑰红酸钡斑点，在斑点上加 1 滴试液，则斑点变为白色，示有  $\text{SO}_4^{2-}$  存在。

(2) 取 1 滴试液于离心管中，加 1 滴  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$  及 1 滴  $\text{Ba}^{2+}$  溶液，生成紫红色沉淀，加热 2~3 min，加数滴质量分数为 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，紫红色褪去，沉淀仍为粉红色  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$  混晶，示有  $\text{SO}_4^{2-}$  存在。

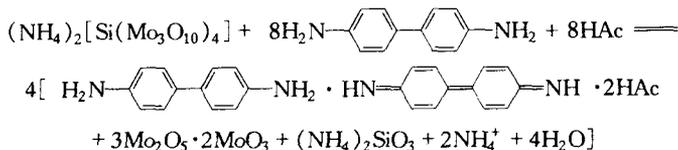
#### 15. $\text{SiO}_3^{2-}$

在滤纸上加 1 滴试液和 1 滴  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液，生成杂多酸  $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ 。烘干，再加 1 滴联苯胺醋酸溶液及 1 滴  $\text{NaAc}$  溶液，斑点显蓝色，示有  $\text{SiO}_3^{2-}$  存在。

$\text{SiO}_3^{2-}$  与  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  在  $\text{HAc}$  介质中生成硅钼酸铵，使溶液呈黄色：



硅钼酸根有较强的氧化性，能将联苯胺氧化为联苯胺蓝，本身被还原为钼蓝。反应随条件而变，一种可能的反应为

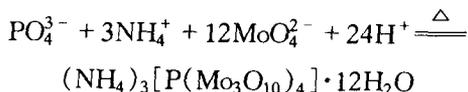


$\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{AsO}_3^{3-}$  也能与钼酸铵反应生成磷钼酸铵和砷钼酸铵沉淀，但它们不溶于  $\text{HNO}_3$ ，而硅钼酸铵溶于  $\text{HNO}_3$ ，借助于此性质可使之分离。进入溶液中的少量磷钼酸铵和砷钼酸铵可用  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  掩蔽。

#### 16. $\text{PO}_4^{3-}$

(1) 在滤纸上加 1 滴酸性试液，加 1 滴  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  试剂，生成黄色  $(\text{NH}_4)_2\text{H}[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$  沉淀。烤干，在斑点中央加 1 滴酒石酸及 1 滴联苯胺，再用  $\text{NH}_3$  熏一下，若斑点显蓝色，示有  $\text{PO}_4^{3-}$  存在。

在酸性介质中并加热的条件下， $\text{PO}_4^{3-}$  与  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  反应生成特殊的黄色晶体沉淀  $[(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]]$ 。



磷钼酸铵或磷钼酸氧化联苯胺为蓝色的联苯胺蓝，磷钼酸还原为磷钼蓝显蓝色， $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$  干扰，可加酒石酸消除。

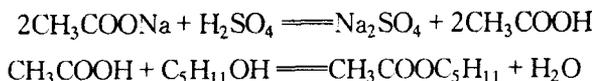
(2) 取 1 滴试剂于离心管中，调 pH 为 8~9，加入少许氯化 N-(2,4-二硝基苯基)吡啶盐固体，生成橙红色沉淀，示有  $\text{PO}_4^{3-}$  存在。

如有  $\text{CO}_3^{2-}$  同时存在时可将试液用盐酸酸化，并在水浴中加热赶走  $\text{CO}_2$ ，然后再调 pH 为 8~9 进行检验。

#### 17. $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ( $\text{Ac}^-$ )

加数滴试液于离心管中，加 2 滴浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及 3~4 滴戊醇，于水浴中加热 1~2 min，生成醋酸戊酯（梨精），再将离心管中溶液

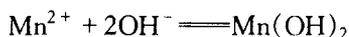
倾入一盛有冷水的烧杯内，此时可嗅到酯的特殊香味，示有  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  存在。



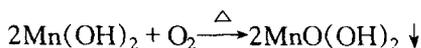
### 18. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

(1) 取 1 滴  $\text{MnSO}_4$  于离心管中，加 2 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  生成白色沉淀。在水浴上温热几分钟。离心分离，弃去离心液，此时沉淀应为棕色  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 。冷却，加 2 滴试液，再加 1~2 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  沉淀溶解 溶液呈红色为  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  示有  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  存在。

$\text{NaOH}$  与  $\text{Mn}^{2+}$  生成白色胶凝状氢氧化锰沉淀：



$\text{Mn}(\text{OH})_2$  在碱性介质中不稳定，易被空气中的氧氧化为棕色碱性氧化锰沉淀：



沉淀被酸溶解，与  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  反应生成红色的  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 。

(2) 取 2 滴试液于离心管中，加热至  $60 \sim 70^\circ\text{C}$ ，加 1 滴  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  和 1 小滴  $\text{KMnO}_4$  混合后  $\text{KMnO}_4$  紫色褪去，并有  $\text{CO}_2$  产生 示有  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  存在。反应为



$\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_2^-$  干扰反应。

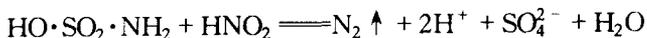
## 五、混合阴离子的分析步骤

下面讨论常见阴离子混合物的鉴定方法。

### (一) $\text{NO}_3^-$ 存在检出 $\text{NO}_3^-$

取 1 滴用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化的试液于  $\text{KI}$ -淀粉纸上，斑点变蓝，

示有  $\text{NO}_2^-$  存在。如  $\text{NO}_2^-$  存在，用  $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$  反应鉴定  $\text{NO}_3^-$  必须先除  $\text{NO}_2^-$ ，为此用最简单、最有效的方法，即加入氨基磺酸  $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ ， $\text{NO}_2^-$  可完全分解：



$\text{NO}_2^-$  除去之后，放数粒  $\text{FeSO}_4$  结晶在点滴板上，加 1 滴试液再从旁边加 1 滴浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  不要搅拌，在  $\text{FeSO}_4$  结晶周围形成棕色环。

示有  $\text{NO}_3^-$  存在。

### (二) $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 混合物的分析步骤

(1)  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  的沉淀在 3~4 滴试液中加数滴  $\text{AgNO}_3$  溶液及 2~3 滴  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 。加热，离心分离，弃去离心液，沉淀按 2) 所示步骤进行分析。

(2)  $\text{AgCl}$  的溶解及  $\text{Cl}^-$  的鉴定取 (1) 所得沉淀用  $\text{KNO}_3$  水洗两次，加 10 滴  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  充分搅拌 1 min，离心沉降，沉淀按 3) 所示步骤进行分析。离心液用于鉴定  $\text{Cl}^-$ 。

取离心液加几滴  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$  酸化，白色沉淀生成后离心分离，用水洗涤沉淀 1~2 次。加 2~3 滴  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  溶液，生成黄色沉淀，示有  $\text{Cl}^-$  存在。

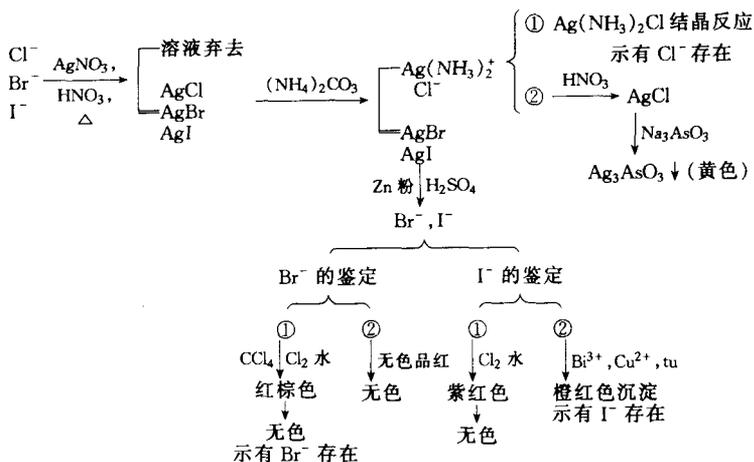
(3) 将 (2) 所得沉淀洗好后加 5~6 滴水和少许  $\text{Zn}$  粉，搅拌 1 min，然后将沉淀 (过量  $\text{Zn}$  粉及生成的金属银) 离心分离，弃去沉淀。离心液按 4) 所示步骤进行分析。

(4)  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  的鉴定取 2 滴离心液用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化，利用氯水在  $\text{CCl}_4$  存在下的作用检出  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  离子。

除上述鉴定方法外，也可以利用以下反应鉴定  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  离子：

$\text{Br}^-$  离子 将  $\text{Br}^-$  氧化成  $\text{Br}_2$ ，再与无色品红反应；

$\text{I}^-$  离子 与  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  及硫脲的反应。



### (三) $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$ 、 $\text{AsO}_3^{3-}$ 混合物的分析步骤

#### 1. $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$ 与 $\text{AsO}_3^{3-}$ 的分离

取 5~8 滴试液于离心管中加 3 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$  溶液，再加氨水至碱性，然后加 4~5 滴  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液，如果没有立即生成沉淀，用玻璃棒摩擦管壁，放置 15 min 后析出白色沉淀，离心分离。沉淀按 2 分析，离心液按 3 所示步骤鉴定  $\text{AsO}_3^{3-}$ 。

#### 2. 鉴定 $\text{AsO}_4^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$

将 1 所得沉淀溶于  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$  中，分别鉴定  $\text{AsO}_4^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ 。

(1)  $\text{AsO}_4^{3-}$  取 2 滴 2 所得溶液加入等体积浓  $\text{HCl}$  溶液，再加 1 滴  $\text{KI}$  和 4 滴苯，搅拌后苯层出现紫色 ( $\text{I}_2$ ) 示有  $\text{AsO}_4^{3-}$  存在。

(2)  $\text{PO}_4^{3-}$  与  $\text{AsO}_4^{3-}$  的分离及  $\text{PO}_4^{3-}$  的鉴定 取鉴定  $\text{AsO}_4^{3-}$  后剩余的 2 所得溶液用稀  $\text{HCl}$  溶液酸化加 6 滴 TAA 放在沸水浴中加热 10 min 生成黄色  $\text{As}_2\text{S}_3$  沉淀。离心分离。弃去沉淀，离心液加热除尽  $\text{H}_2\text{S}$  后鉴定  $\text{PO}_4^{3-}$ 。为此，在滤纸上放 1 滴离心液，再加钼酸铵硝酸溶液及联苯胺各 1 滴，滤纸在氨瓶口上方熏一会儿，斑点变蓝色示有  $\text{PO}_4^{3-}$  存在。

### 3. $\text{AsO}_3^{3-}$ 的鉴定

取 1 所得离心液加  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液使其呈酸性，加数滴 TAA 加热生成黄色  $\text{As}_2\text{S}_3$  沉淀。离心分离。在沉淀上加数滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水，沉淀溶解。当用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液将溶液变为酸性黄色沉淀再度析出，示有  $\text{AsO}_3^{3-}$  存在。

#### (四) $\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 混合物的分析步骤

(1) 取 1 滴碱性试液加亚硝酰铁氰化钠，溶液变成紫色，示有  $\text{S}^{2-}$  存在。

(2) 在 5 滴试液中加入少量固体  $\text{CdCO}_3$  搅拌，离心沉降。取 1 滴离心液用亚硝酰铁氰化钠试验沉淀是否完全，必要时再加固体  $\text{CdCO}_3$  并重新进行搅拌。沉淀完全后将含  $\text{CdS}$  及过量  $\text{CdCO}_3$  的沉淀离心沉降。弃去沉淀，离心液按 (3) 鉴定  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，按 (4) 鉴定  $\text{SO}_3^{2-}$ 。

(3) 在 2 滴离心液中加入 3~4 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液，加热。生成白色或淡黄色浑浊，示有  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  存在。

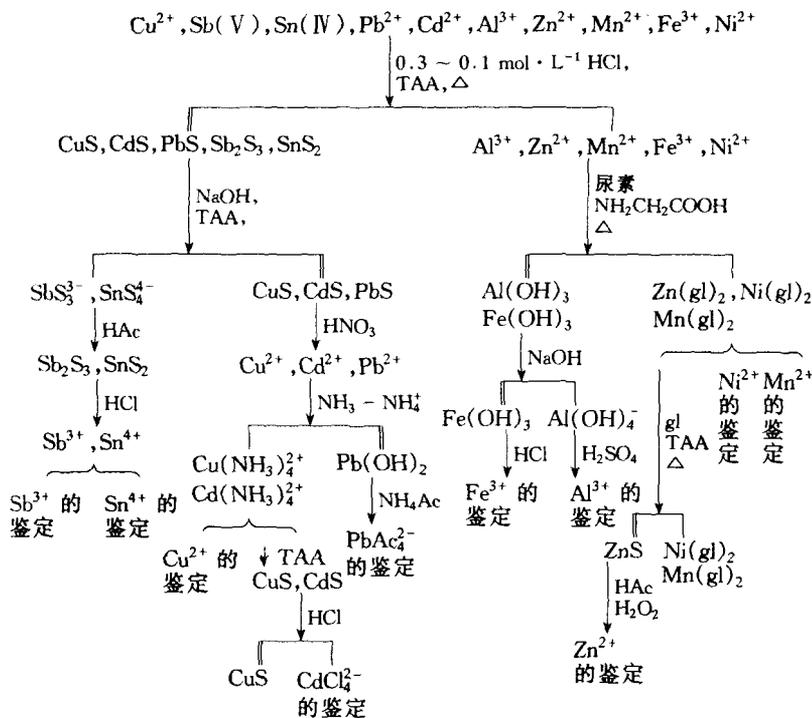
(4) 在鉴定  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  后剩余的溶液中加入  $\text{SrCl}_2$  或  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液至沉淀完全。放置 10 min 将可能含  $\text{SrSO}_4$  的沉淀离心沉降，仔细洗涤 2~3 次以除去  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。弃去离心液，用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液处理沉淀用  $\text{SO}_3^{2-}$  的特殊反应（生成  $\text{SO}_2$  使  $\text{I}_2$  或品红溶液褪色等）检出  $\text{SO}_3^{2-}$ 。

### 六、思考题

1. 如何将  $\text{AgCl}$  与  $\text{AgBr}$  分离？
2. 如何将  $\text{I}^-$  与  $\text{Br}^-$  分离？
3. 请将  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  及  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  混合物的分析用简表列出。
4. 一中性溶液中含有  $\text{Ag}^+$  及  $\text{Ba}^{2+}$ ，哪些阴离子可能存在？
5. 一酸性溶液中含有  $\text{Ag}^+$  及  $\text{Ba}^{2+}$ ，哪些阴离子可能存在？
6. 第二及第四组阴离子中，哪些阴离子在酸性溶液中能使  $\text{KMnO}_4$  还原而褪色？哪些阴离子能氧化  $\text{I}^-$  为  $\text{I}_2$ ？

## 实验 2-9 铜合金的定性分析

在离心管中放 0.02~0.03 克铜合金 加 10 滴  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液 并慢慢滴加 5 滴 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  待合金完全溶解后 离心管放于沸水浴中加热 分解过量  $\text{H}_2\text{O}_2$  , 冷却后溶液按下表进行分析。



### 定性分析试剂配制方法

#### 一、常见阳离子练习试液 每毫升含阳离子 10 mg)

编号	组分	化合物	$\rho_{\text{B}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶剂及配制方法
101	$\text{Ag}^+$	$\text{AgNO}_3$	15.7 水

102	$\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14.0	0.6 mol·L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 溶液 使用前新配
103	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	16.0	水
104	$\text{Bi}^{3+}$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	23.0	3 mol·L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 溶液
105	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	38.0	水
106	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	27.0	水
107	As(Ⅲ)	$\text{As}_2\text{O}_3$	13.2	溶于 500 mL 浓 HCl 溶液后 再用水稀至 1L
108	As(V)	$\text{As}_2\text{O}_5$	15.2	同上
109	Sb(Ⅲ)	$\text{SbCl}_3$	19.0	溶于 6 mol·L <sup>-1</sup> HCl 溶液后 用 2 mol·L <sup>-1</sup> HCl 溶液稀释 至 1L
110	Sb(V)	$\text{SbCl}_5$	24.5	同上
111	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.0	6 mol·L <sup>-1</sup> HCl 溶液。使用 前新配
112	$\text{Sn}^{4+}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	27.0	6 mol·L <sup>-1</sup> HCl 溶液
113	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	17.0	0.6 mol·L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 溶液
114	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	140.0	水
115	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	77.0	水
116	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	71.5	水 (如出现混浊加几滴 6 mol· L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 至溶液澄清)
117	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	35.6	溶于适量 1 mol·L <sup>-1</sup> HCl 溶 液,再用水稀至 1L,使用前 新配制
118	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52.2	水
119	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45.5	水
120	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50.0	水
121	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50.0	水
122	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	10.0	水
123	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	24.0	水
124	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	59.0	水
125	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	106	水
126	$\text{K}^+$	$\text{KNO}_3$	26.0	水
127	$\text{Na}^+$	$\text{NaNO}_3$	37.0	水

128  $\text{NH}_4^+$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  44.4 水。

## 二、常见阴离子练习试液 (每毫升含阴离子 10 mg)

编号	组分	化合物	$\rho_B/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	溶剂及配制方法
201	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	47.8	水
202	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{SO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	31.5	水, 使用前新配
203	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	22.2	水
204	$\text{S}^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	75.0	水
205	$\text{NO}_2^-$	$\text{NaNO}_2$	15.0	水
206	$\text{CN}^-$	$\text{KCN}$	25.0	水
207	$\text{SCN}^-$	$\text{KSCN}$	16.8	水
208	$\text{Cl}^-$	$\text{NaCl}$	16.6	水
209	$\text{Br}^-$	$\text{KBr}$	15.0	水
210	$\text{I}^-$	$\text{KI}$	13.0	水
211	$\text{F}^-$	$\text{KF}$	30.4	水
212	$\text{NO}_3^-$	$\text{NaNO}_3$	14.0	水
213	$\text{BO}_2^-$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	16.3	6 g NaOH 溶于水
214	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	36.0	水
215	$\text{SiO}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	27	水
216	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	38	水
217	$\text{Ac}^-$	$\text{NaAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	23	水
218	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	20.9	水

## 三、酸溶液

编号	名称	$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	溶剂及配制方法
301	HCl	12	浓 HCl
302	HCl	9	750 mL 浓 HCl + 250 mL 水
303	HCl	6	500 mL 浓 HCl + 500 mL 水
304	HCl	2	167 mL 浓 HCl + 833 mL 水
305	HCl	1	83 mL 浓 HCl + 917 mL 水
306	HCl	0.5	42 mL 浓 HCl + 958 mL 水
307	$\text{HNO}_3$	16	浓 $\text{HNO}_3$
308	$\text{HNO}_3$	6	380 mL 浓 $\text{HNO}_3$ + 620 mL 水
309	$\text{HNO}_3$	3	188 mL 浓 $\text{HNO}_3$ + 812 mL 水

310	HNO <sub>3</sub>	1	63 mL 浓 HNO <sub>3</sub> + 937 mL 水
311	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8	445 mL 浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 慢慢加到 500 mL 水中，冷却后再用水稀释到 1 L
312	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	166 mL 浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 慢慢加到 500 mL 水中，冷却后用水稀释到 1L
313	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	55.4 mL 浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 慢慢加到 800 mL 水中，冷却后再用水稀释到 1L
314	冰 HAc	17	冰 HAc
315	HAc	9	50 mL 冰 HAc + 50 mL 水
316	HAc	6	35 mL 冰 HAc + 65 mL 水
317	HAc	1	57 mL 冰 HAc + 943 mL 水
318	HAc	0.5	29 mL 冰 HAc + 943 mL 水
319	缓冲溶液	pH = 4.5	50 mL 2 mol·L <sup>-1</sup> NaAc + 100 mL 2mol·L <sup>-1</sup> HCl
320	缓冲溶液	pH = 10	67 g NH <sub>4</sub> Cl 溶于 300 mL 水后，加 520 mL 浓氨水，用水稀至 1L

#### 四、碱溶液

编号	名称	<i>c</i> / mol·L <sup>-1</sup>	溶剂及配制方法
401	NaOH	6	250 g NaOH 溶于 400 mL 水中，盖上表面皿 放冷 再用水稀至 1L
402	NaOH	2	80 g NaOH 溶于 150 mL 水中，盖上表面皿 放冷 再用水稀至 1L
403	NaOH	1	40 g NaOH 溶于 80 mL 水中，盖上表面皿，放冷，再用水稀至 1 L
404	KOH	2	112 g KOH 加 100 mL 水，搅拌溶解，放冷后 稀至 1L
405	KOH	0.5	28 g KOH 加 50 mL 水，搅拌溶解，放冷后，稀至 1L
406	氨水	15	浓氨水
407	NH <sub>3</sub> 水	6	400 mL 浓 NH <sub>3</sub> 水与 600 mL 水混合
408	NH <sub>3</sub> 水	2	143 mL 浓 NH <sub>3</sub> 水与 857 mL 水混合
409	NH <sub>3</sub> 水	0.5	33 mL 浓 NH <sub>3</sub> 水与 967 mL 水混合

410 Ba(OH)<sub>2</sub> 饱和溶液 取 72 g Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 溶于 1L 水中,充分搅拌 放 24 h 后,使用上层清液,注意防止吸收 CO<sub>2</sub>,

411 Ca(OH)<sub>2</sub> 饱和溶液 17 g Ca(OH)<sub>2</sub> 溶于 1L 水中。使用时新配  
(石灰水)

### 五、盐溶液

编号	试剂名称	$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	溶剂及配制方法
501	AgNO <sub>3</sub>	1	170 g AgNO <sub>3</sub> 溶于水后稀至 1L
502	BaCl <sub>2</sub>	0.5	122 g BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 溶于水, 稀释至 1L
503	CaCl <sub>2</sub>	0.5	109.5 g CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 溶于水 稀释至 1L
504	CuSO <sub>4</sub>	20 g·L <sup>-1</sup>	20 g CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 溶于水, 稀释至 1L
505	CuSO <sub>4</sub>	2 g·L <sup>-1</sup>	取 1 mL 2% CuSO <sub>4</sub> 溶液用水稀释至 100 mL
506	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	饱和溶液	溶解 4 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 于 25 mL 水中
507	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.05	5.3 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 溶于水中, 稀释至 1L
508	NaAc	饱和溶液	53 g NaAc·3H <sub>2</sub> O 于 70 mL 溶于热水中 放冷 稀释至 100mL
509	NaAc	1	136 g NaAc·3H <sub>2</sub> O 溶于水, 稀释至 1L
510	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	24.8 g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 溶于水后稀释至 1L
511	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	取 5 mL 0.1mol·L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 加 5mL 水混匀
512	NaF	0.1	4.2 g NaF 溶于水中, 稀释至 1L
513	Na <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	0.1	13 g Na <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> 溶于水中, 稀释至 1L
514	NaHSO <sub>3</sub>	330 g·L <sup>-1</sup>	33 g NaHSO <sub>3</sub> 溶于水中, 稀释至 100mL 使用时配制
515	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	50 g·L <sup>-1</sup>	50 g K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 溶于水中, 稀释至 1L
516	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.5	147g K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 溶于水, 稀释至 1L
517	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0.025	10.5 g K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·3H <sub>2</sub> O 溶于水, 稀释至 1L
518	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0.033	11 g K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 溶于水, 稀释至 1L
519	KI	1	166 g KI 溶于水, 稀释至 1L
520	KI	40 g·L <sup>-1</sup>	40 g KI 溶于水, 稀释至 1L
521	KMnO <sub>4</sub>	0.05	7.9 g KMnO <sub>4</sub> 溶于水, 稀释至 1L
522	NH <sub>4</sub> Cl	3	162 g NH <sub>4</sub> Cl 溶于水, 稀释至 1L

523	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	5 g $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶于水, 稀释至 100mL
524	$\text{NH}_4\text{Ac}$	3	235 g $\text{NH}_4\text{Ac}$ 溶于水, 稀释至 1L
525	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1	96 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 研细, 溶于 1L $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3$ 水中 (阳离子第 IV 组试剂)
526	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	2	192 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶于水, 稀释至 1L
527	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.25	35.5 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于水, 稀释至 1L
528	$\text{HgCl}_2$	0.2	55.6 g $\text{HgCl}_2$ 溶于水, 稀释至 1L
529	$\text{FeCl}_3$	0.5	135 g $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于水, 稀释至 1L
530	$\text{Ba}(\text{Ac})_2$	$0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$	10 g $\text{Ba}(\text{Ac})_2$ 溶于水, 稀释至 100 mL
531	$\text{Cu}(\text{Ac})_2$	$0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$	10 g $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于水, 稀释至 100 mL
532	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.1	溶 22.8 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 于水中稀释至 100 mL
533	$\text{AgNO}_3$	0.1	溶 17 g $\text{AgNO}_3$ 于水中 稀释至 1L
534	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	$30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	2.5 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 细末加 20. g $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 拌匀, 加入 80 mL $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{HNO}_3$ 中, 搅拌溶解, 放置 48 h 如有沉淀过滤后使用
535	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	0.05	溶 28.1 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于冷的 500 mL 水与 10 mL 浓 $\text{HNO}_3$ 的混合液中, 用水稀释至 1L。配好后加 1 滴金属汞防止 $\text{Hg}_2^{2+}$ 被氧化
536	$\text{SnCl}_2$	0.25	56.5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 浓 HCl 溶液及 80 mL 水的溶液中, 用水稀释至 1L 并加少许 Sn 粒防止 $\text{Sn}^{2+}$ 被氧化
537	$\text{CaCl}_2$	0.5	109.5 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水, 稀释至 1L
538	$\text{ZnSO}_4$	饱和溶液	水
539	$\text{NH}_4\text{SCN}$	饱和溶液	水
540	$\text{H}_2\text{O}_2$	3%	100 mL 浓 $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%) 用水稀释至 1L
541	$\text{Pb}(\text{Ac})_2$	0.25	95 g $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 500 mL 水及 10 mL 冰 HAc 中, 再用水稀释至 1L
542	$\text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})_4$		取 10 mL $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 溶液滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NaOH}$ 至生成白色沉淀又溶解

543	FeSO <sub>4</sub>	250 g·L <sup>-1</sup>	25 g FeSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O溶于 50 mL 水及 5 mL 1 mol·L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中 再用水稀释至 100 mL
544	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.5	140 g Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 溶于水 稀释至 1L
545	MnSO <sub>4</sub>	0.5	123.2 g MnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 溶于水, 稀释至 1L
546	NaBrO	0.25	50 mL 新配的 Br <sub>2</sub> 水滴加 2 mol·L <sup>-1</sup> NaOH 至溶液变为无色 (约需 50 mL)
547	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		128 g Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 和 160 g NH <sub>4</sub> NO 溶于水中 加 50 mL 浓氨水 用水稀释至 1L
548	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - NH <sub>4</sub> SCN		2 g Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 和 1 g NH <sub>4</sub> SCN溶于 5 mL 水中
549	Na <sub>3</sub> Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	0.1	230 g NaNO <sub>2</sub> 于 500 mL 溶于水中, 加入 16.5 mL 6mol·L <sup>-1</sup> HAc 及 30 g Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 静置过夜, 过滤, 滤液用水稀释至 1L
550	亚硝酰铁氰 化钠	30 g·L	3 g Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> ·NO]·2H <sub>2</sub> O 溶于水, 稀释至 100 mL
551	醋酸铀酰锌		10 g UO <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 溶于 5mL 冰醋酸及 20 mL 水的混合液中, 稀释至 50 mL 溶液 a)。30 g Zn(Ac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 溶于 5 mL 冰 HAc 及 20 mL 水中, 稀释至 50 mL( 溶液 b)。将溶液 a 与溶液 b 混合 加 0.5 g NaCl 结晶, 放置 24 h 后把析出的沉淀过滤除去。
552	I <sub>2</sub> 液	0.05	12.7 g I <sub>2</sub> 及 25 g KI 溶于尽可能少的水中 再稀释至 1L
553	I <sub>2</sub> 液	0.005	取 10 mL 0.05 mol·L <sup>-1</sup> I <sub>2</sub> 液用水稀释至 100 mL
554	Cl <sub>2</sub> 液	约 0.1	100 mL 水用 Cl <sub>2</sub> 气饱和
555	奈斯勒 试剂		115 g HgI <sub>2</sub> 和 80 g KI 溶于水中 稀释至 500 mL 然后 加入 500 mL 6 mol·L <sup>-1</sup> NaOH, 放置, 取清液于棕色瓶中, 在暗处贮存

## 六、有机试剂

编号	名称	$\rho_B/g \cdot L^{-1}$	溶剂及配制方法
601	硫代乙酰胺	50	5 g $CH_3CSNH_2$ 溶于水, 并稀释至 100 mL
602	氨基乙酸	50	5 g $NH_2CH_2COOH$ 溶于水 并稀释至 100 mL
603	酚酞 - $Na_2CO_3$		1 mL $0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} Na_2CO_3$ 溶液加 2 mL $5 \text{ g} \cdot L^{-1}$ 酚酞酒精溶液, 再加 10 mL 水混匀
604	甲基紫	1	水溶液。用时新配
605	罗丹明 B	0.1	水溶液
606	百里酚蓝	0.1	乙醇溶液
607	四苯硼化钠	1	3.4 g $Na[B(C_6H_5)_4]$ 溶于 100 mL 水中用 时新配
608	甲基橙	0.1	水溶液
609	玫瑰红酸钠	5	水溶液。用时新配
610	品红	1	水溶液
611	无色品红		取 $1 \text{ g} \cdot L^{-1}$ 品红溶液 滴加 $NaHSO_3$ 至红色 褪去
612	PAN	1	乙醇溶液
613	溴百里酚蓝	1	0.1 g 溴百里酚蓝溶于 100 mL 20% 的乙 醇中
614	茜素 S	1	水溶液
615	丁二酮肟	10	乙醇溶液
616	红胺酸 ( $H_2NCS$ ) <sub>2</sub>	10	乙醇溶液
617	GBHA	2	无水乙醇溶液
618	对氨基苯磺酸		0.5 g 溶于 150 mL $2 \text{ mol} \cdot L^{-1} HAc$ 中
619	$\alpha$ -萘胺		0.3 g $\alpha$ -萘胺溶于 20 mL 水中, 煮沸加 150 mL $2 \text{ mol} \cdot L^{-1} HAc$
620	铝试剂	10	水溶液
621	EDTA	1	37.2 g EDTA 溶于水, 稀释至 1L
622	邻二氮菲	5	水溶液
623	茜素 S-Zr ( $NO_3$ ) <sub>4</sub>		0.1 g $Zr(NO_3)_4$ 溶于 20 mL 浓 HCl 溶液 中, 用水稀至 100 mL 再注入 100 mL $1 \text{ g} \cdot L^{-1}$ 茜素 S 溶液

624	硫脲	25	水溶液
625	镉试剂	0.2	0.02 g 镉试剂溶于 100 mL 0.02 mol·L <sup>-1</sup> KOH 溶液中
626	铬变酸	1	0.02 g 铬变酸加 20 mL 浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 温热溶解
627	铬黑 T	1	0.1 g 铬黑 T 溶于 75 mL 三乙醇胺及 25 mL 无水乙醇中
628	淀粉溶液		1 g 淀粉用水调成糊状, 倒入 100 mL 沸水中再煮沸数分钟
629	8-羟基喹啉	20	2 g C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ON 溶于 100 mL 2 mol·L <sup>-1</sup> HAc 中
630	Cu(Ac) <sub>2</sub>		3 g Cu(Ac) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 溶于水稀至 100 mL
631	联苯胺		1g 联苯胺溶于 100 mL 2 mol·L <sup>-1</sup> HAc 中使用 Cu(Ac) <sub>2</sub> - 联苯胺试剂时将上面 Cu(Ac) <sub>2</sub> 及联苯胺等体积混合
632	氨基磺酸 (NH <sub>2</sub> ·SO <sub>2</sub> ·OH)	5	0.5 g 溶于 100 mL 水中
633	镁试剂 I	0.01	0.001 g 镁试剂 I 溶于 100 mL 2 mol·L <sup>-1</sup> NaOH 溶液中
634	甲醛	36%~38%	
635	靛蓝	10	0.1 g 靛蓝溶于 10 mL 浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中
636	酒石酸	1 mol·L <sup>-1</sup>	15 g 酒石酸溶于水中, 并稀释至 100 mL

### 七、有机溶剂

701	无水乙醇	703	丙酮	705	氯仿
702	戊醇	704	四氯化碳	706	苯

### 八、固体试剂

801	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	807	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	813	尿素
802	NaNO <sub>2</sub>	808	NH <sub>4</sub> SCN	814	抗坏血酸
803	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	809	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	815	Zn 粉
804	NaBiO <sub>3</sub>	810	乙基黄酸钾	816	Pb 粒
805	NaHCO <sub>3</sub>	811	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	817	锡箔
806	KNO <sub>3</sub>	812	CdCO <sub>3</sub>		

818 氯化 *N*-(2,4-二硝基苯基)吡啶盐

九、试纸

901 pH试纸

903 姜黄试纸

902 精密 pH试纸

904 奈斯勒试纸

## 第三章

# 定量分析实验仪器和基本操作

### § 3-1 分析天平

分析天平是分析化学实验中最重要、最常用的仪器之一。常用的分析天平有半自动电光天平、全自动电光天平、单盘电光天平和电子天平等。

#### 一、分析天平的分类

根据分析天平的结构特点，可分为等臂（双盘）分析天平、不等臂（单盘）分析天平和电子天平三类。它们的载荷一般为 100～200 g。有时又根据分度值的大小，分为常量分析天平（0.1 mg/分度）、微量分析天平（0.01 mg/分度）和超微量分析天平（0.001 mg/分度）。

常用分析天平的规格、型号见表 3-1。这里重点介绍等臂（双盘）半机械加码电光天平和电子分析天平。

#### 二、等臂（双盘）半机械加码电光天平<sup>①</sup>

等臂（双盘）天平是根据杠杆原理制造的。各种型号的等臂双盘天平的构造和使用方法大同小异。现以 TG328B 型半自动电光天平为例，介绍这类天平的构造和使用方法。其外形和构造如图

<sup>①</sup> 参见：北京大学化学系分析化学教学组，基础分析化学实验，第二版，北京：北京大学出版社，1998

3-1 所示。

表 3-1 常用分析天平的规格型号

种 类	型 号	名 称	规 格
双盘天平	TG328A	全机械加码电光天平	200 g/0.1 mg
	TG328B	半机械加码电光天平	200 g/0.1 mg
	TG332A	微量天平	20 g/0.01 mg
单盘天平	DT-100	单盘精密天平	100 g/0.1 mg
	DTG-160	单盘电光天平	160 g/0.1 mg
电子天平	FA1604	上皿式电子天平	160 g/0.1 mg
	JA2003	上皿式电子天平	200 g/0.1 mg

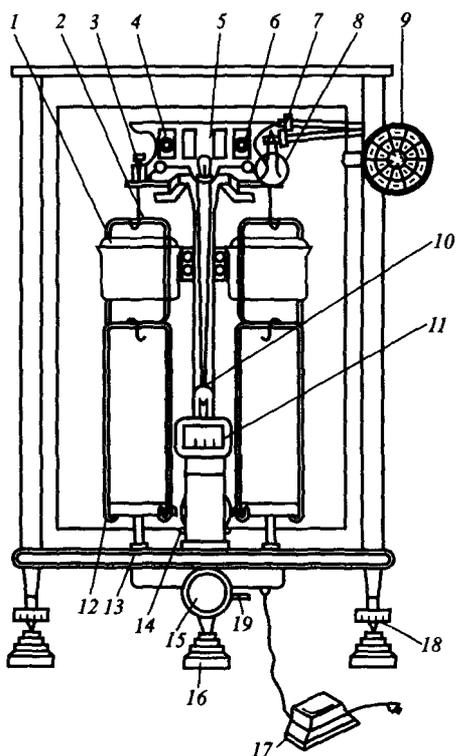


图 3-1 半自动电光天平

1. 阻尼器, 2. 挂钩, 3. 吊耳, 4. 平衡螺丝, 5. 天平梁, 7. 环码钩, 8. 环码, 9. 指数盘, 10. 指针, 11. 投影屏, 12. 称盘, 13. 盘托, 14. 光源, 15. 旋钮, 16. 垫脚, 17. 变压器, 18. 螺旋脚, 19. 拨杆

(1) 天平横梁是天平的主要部件，一般由铝铜合金制成。三个玛瑙刀等距安装在梁上，梁的两边装有 2 个平衡螺丝，用来调节横梁的平衡位置（即粗调零点），梁的中间装有垂直的指针，用以指示平衡位置。支点刀的后上方装有重心螺丝，用以调整天平的灵敏度。

分析天平必须具有足够的灵敏度。天平的灵敏度是指在一个称盘上加 1 mg 物质时所引起指针偏斜的程度，一般以分度/mg 表示。指针倾斜程度大表示天平的灵敏度高。设天平的臂长为  $l$ ， $d$  为天平横梁的重心与支点间的距离， $m$  为梁的质量， $\alpha$  为在一个盘上加 1 mg 物质时引起指针倾斜的角度，它们之间的关系为

$$\alpha = 1/m \cdot d$$

$\alpha$  即为天平的灵敏度。由上式可见，天平臂越长，梁越轻，支点与重心间的距离越短即重心越高，则天平的灵敏度越高。由于同一台天平的臂长和梁的质量都是固定的，所以只能通过调整重心螺丝的高度来改变支点到重心的距离以得到合适的灵敏度。另外，天平的臂在载重时略向下垂，因而臂的实际长度减小，梁的重心也略向下移，故天平载重后的灵敏度会减小。

天平的灵敏度常用分度值或“感量”表示。分度值与灵敏度互为倒数关系 即

$$\text{分度值} = \text{感量} = 1/\text{灵敏度}$$

检查电光天平的灵敏度时，通常在天平盘上加 10 mg 片砝（或 10 mg 游码），天平的指针偏 98 ~ 102 格即合格。灵敏度为 10 格/mg 分度值为 0.1 mg/格 常称之为“万分之一”的天平。

(2) 天平正中是立柱，安装在天平底板上。柱的上方嵌有一块玛瑙平板，与支点刀口相接触。柱的上部装有能升降的托梁架，关闭天平时它托住天平梁，使刀口脱离接触以减少磨损。柱的中部装有空气阻尼器的外筒。

(3) 悬挂系统

吊耳 它的平板下面嵌有光面玛瑙，与力点刀口相接触，使吊钩及秤盘、阻尼器内筒能自由摆动。

空气阻尼器 由两个特制的铝合金圆筒组成，外筒固定在立柱上，内筒挂在吊耳上。两筒间隙均匀，没有磨擦，开启天平后，内筒能自由上下运动，由于筒内空气的阻力作用使天平横梁很快停摆而达到平衡。

秤盘，天平的两个秤盘分别挂在吊耳上，左盘放被称物，右盘放砝码。

吊耳、阻尼器内筒、秤盘上一般都刻有“1”、“2”标记 安装时要分左、右配套使用。

(4) 读数系统 指针下端装有缩微标尺，光源通过光学系统将缩微标尺上的分度线放大，再反射到光屏上，从屏上可看到标尺的投影，中间为零，左负右正。屏中央有一条垂直刻线，标尺投影与该线重合处即为天平的平衡位置。天平箱下的投影屏调节杠可将光屏在小范围内左右移动，用于细调天平零点。

(5) 天平升降旋钮 位于天平底板正中，它连接托梁架、盘托和光源。开启天平时，顺时针旋转升降旋钮，托梁架即下降，梁上的三个刀口与相应的玛瑙平板接触，吊钩及秤盘自由摆动，同时接通了光源，屏幕上显出标尺的投影，天平已进入工作状态。停止称量时，关闭升降旋钮，则横梁、吊耳及秤盘被托住，刀口与玛瑙平板分开，光源切断，屏幕黑暗，天平进入休止状态。

(6) 天平箱下装有三个脚，前面的两个脚带有旋钮，可使底板升降，用以调节天平的水平位置。天平立柱的后上方装有气泡水平仪，用以指示天平的水平位置。

(7) 机械加码 转动圈码指数盘，可使天平梁右端吊耳上加 10~990 mg 圈形砝码。指数盘上刻有圈码的质量值，内层为 10~90 mg 组 外层为 100~900 mg 组。

(8) 砝码 每台天平都附有一盒配套使用的砝码。盒内装有 1 g, 2 g, 2 g, 5 g, 10 g, 20 g, 20 g, 50 g, 100 g 的 3 等砝码共 9 个。

标称值相同的砝码，其实际质量可能有微小的差异，所以分别用单点“·”或单星“\*”、双点“··”或双星“\*\*”作标记以示区别。取用砝码时要用镊子，用完及时放回盒内并盖严。

我国生产的砝码（不包括机械挂码）过去分为 5 等 其中 1,2 等砝码主要为计量部门用作基准或标准砝码使用；3~5 等为工作用砝码。双盘分析天平上通常配备 3 等砝码。新修订的国家计量检定规程《砝码》(JJG99-90)中将砝码按其有无修正值分为两类：有修正值的砝码分为 1,2 等，其质量按标称值加修正值计；无修正值的砝码分为 9 个级别，其质量按标称值计。原来的 3 等砝码与现在 4 级砝码的精度相近。

砝码产品均附有质量检定证书。砝码使用一定时间（一般为 1 年）后应对其质量进行核准。砝码在使用及存放过程中要保持清洁 3 等及 4 级以上的砝码不得以手直接拿取。要防止刮伤及腐蚀砝码表面，定期用无水乙醇或丙酮擦拭，擦拭时应用真丝布，并注意避免溶剂渗入砝码的调整腔内。

### 三、分析天平的使用方法

分析天平是精密仪器 使用时要认真、仔细 遵守“分析天平的使用规则”，做到正确使用分析天平，准确快速完成称量而又不损坏天平。

#### 1. 天平称量前的检查与准备

拿下防尘罩，叠平后放在天平箱上方。检查天平是否正常，天平是否水平，秤盘是否洁净，圈码指数盘是否在“000”位 圈码有无脱位，吊耳有无脱落、移位等。

检查和调整天平的空盘零点。这一操作应使每个学生都会做，让学生掌握用平衡螺丝（粗调）和投影屏调节杠（细调）调节天平零点，这是分析天平称重练习的基本内容之一。

#### 2. 称量

当要求快速称量，或怀疑被称物可能超过最大载荷时，可用架盘药物天平（台秤）粗称。一般不提倡粗称。

将待称物置于天平左盘的中央，关上天平左门。按照“由大到小，中间截取，逐级试重”的原则在右盘加减砝码。试重时应半开天平，观察指针偏移方向或标尺投影移动方向，以判断左右两盘的轻重和所加砝码是否合适及如何调整。注意：指针总是偏向轻盘，标尺投影总是向重盘方向移动。先调定克以上砝码（应用镊子取放），关上天平右门。再依次调整百毫克组和十毫克组圈码，每次都从中间量（500 mg 和 50 mg）开始调节。调定十毫克组圈码后，再完全开启天平，准备读数。

**读数** 砝码调定，全开天平，待标尺停稳后即可读数。被称物的质量等于砝码总量加标尺读数（均以克计）。标尺读数在 9~10 mg 时可再加 10 mg 圈码，从屏上读取标尺负值，记录时将此读数从砝码总量中减去。

**复原** 称量、记录完毕 即应关闭天平 取出被称物 将砝码夹回盒内，圈码指数盘退回到“000”位 关闭两侧门 盖上防尘罩 并在天平使用登记本上登记。

#### 四、电子天平

电子天平是最新一代的天平，是根据电磁力平衡原理，直接称量，全量程不需砝码，放上被称物后，在几秒钟内即达到平衡，显示读数，称量速度快，精度高。它的支承点用弹性簧片，取代机械天平的玛瑙刀口，用差动变压器取代升降枢装置，用数字显示代替指针刻度式。因而，具有使用寿命长、性能稳定、操作简便和灵敏度高的特点。此外，电子天平还具有自动校正、自动去皮、超载指示、故障报警等功能以及具有质量电信号输出功能，且可与打印机、计算机联用，进一步扩展其功能，如统计称量的最大值、最小值、平均值及标准偏差等。由于电子天平具有机械天平无法比拟的优点，尽管其价格较高，但也会越来越广泛地应用于各个领域并逐步取代机械天平。

电子天平按结构可分为上皿式和下皿式电子天平。秤盘在支架上面为上皿式，秤盘吊挂在支架下面为下皿式。目前，广泛使用

的是上皿式电子天平。尽管电子天平种类繁多，但其使用方法大同小异，具体操作可参看各仪器的使用说明书。下面以上海天平仪器厂生产的 FA1604 型电子天平（图 3-2）为例，简要介绍电子天平的使用方法。

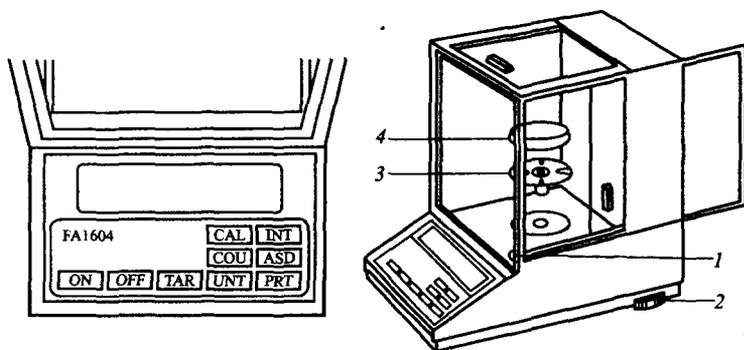


图 3-2 FA1604 型电子天平外形图

1. 水平仪 2. 水平调节脚 3. 盘托 4. 秤盘

ON - 开启显示器键, OFF - 关闭显示器键, TAR - 清零、去皮键, CAL - 校准功能键, INT - 积分时间调整键, COU - 点数功能键, ASD - 灵敏度调整键, UNT - 量制转换键, PRT - 输出模式设定键

(1) 水平调节 观察水平仪。如水平仪水泡偏移，需调整水平调节脚，使水泡位于水平仪中心。

(2) 预热 接通电源，预热 1 h 后，开启显示器进行操作。称量完毕，一般不用切断电源（若较短时间内例如 2 h 内暂不使用天平），再用时可省去预热时间。

(3) 开启显示器 轻按 ON 键，显示器全亮，约 2 s 后显示天平的型号，然后是称量模式 0.0000 g。读数时应关上天平门。

(4) 天平基本模式的选定 天平通常为“通常情况”模式，并具有断电记忆功能。使用时若改为其它模式，使用后一经按 OFF 键，天平即恢复通常情况模式。

量制单位的设置由 UNT 控制，例如显示“g”时松手，即设置单位为克。积分时间的选择，由 INT 控制，INT-0 快速；INT-1，短；INT-2 较短；INT-3 较长。灵敏度的选择，由 ASD 控制。灵敏度的顺序为：ASD-0 最高；ASD-1 高；ASD-2 较高；ASD-3 低（其中 ASD-0 是生产调试时用，用户不宜选择此模式）。

ASD 和 INT 两者配合使用情况如下：

最快称量速度：	INT-1	ASD-3
通常情况：	INT-3	ASD-2
环境不理想时：	INT-3	ASD-3

(5) 校准 天平安装后，第一次使用前，应对天平进行校准。因存放时间较长、位置移动、环境变化或为获得精确测量，天平在使用前一般都应进行校准操作。本天平采用外校准（有的电子天平具有内校准功能）由 TAR 键清零及 CAL 键、100 g 校准砝码完成。

(6) 称量 按 TAR 键显示为零后，置被称物于秤盘上，待数字稳定即显示器左下角的“0”标志熄灭后，该数字即为被称物的质量值。

(7) 去皮称量 按 TAR 键清零，置容器于秤盘上，天平显示容器质量，再按 TAR 键，显示零，即去皮重。再置被称物于容器中，或将被称物（粉末状物或液体）逐步加入容器中直至加物达到所需质量，待显示器左下角“0”熄灭，这时显示的是被称物的净质量。将秤盘上的所有物品拿开后，天平显示负值，按 TAR 键，天平显示 0.0000 g。若称量过程中秤盘上的总质量超过最大载荷（FA1604 型电子天平为 160 g）时，天平仅显示上部线段，此时应立即减小载荷。

(8) 称量结束后，按 OFF 键关闭显示器。若当天不再使用天平，应按下电源插头。

## 五、称量方法

根据不同的称量对象和不同的天平（例如机械天平和电子天

平)，需采用相应的称量方法和操作步骤。对于机械天平而言，几种常用的称量方法如下。

### 1. 直接称量法

此法用于称量一物体的质量。例如，称量某小烧杯的质量，容量器皿校正中称量某容量瓶的质量，重量分析实验中称量某坩埚的质量等，都使用这种称量法。这种称量方法适于称量洁净干燥的不易潮解或升华的固体试样。

### 2. 固定质量称量法

又称增量法。此法用于称量某一固定质量的试剂（如基准物质）或试样。这种称量操作的速度很慢，适于称量不易吸潮、在空气中能稳定存在的粉末状或小颗粒（最小颗粒应小于 0.1 mg）样品，以便容易调节其质量。

注意：固定质量称量法如图 3-3 所示。若不慎加入试剂超过指定质量，应先关闭升降旋钮，然后用牛角匙取出多余试剂。重复上述操作，直至试剂质量符合指定要求为止。严格要求时，取出的多余试剂应弃去，不要放回原试剂瓶中。操作时不能将试剂散落于天平左盘表面皿等容器以外的地方，称好的试剂必须定量地由表面皿等容器

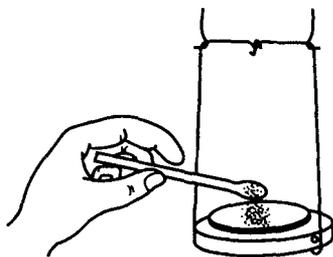


图 3-3 固定质量称量法

直接转入接受器 此即所谓“定量转移”。

### 3. 递减称量法

又称减量法。此法用于称量一定质量范围的样品或试剂。在称量过程中样品易吸水、易氧化或易与  $\text{CO}_2$  反应时，可选择此法。由于称取试样的质量是由两次称量之差求得，故又称差减法

称量步骤如下：从干燥器中取出称量瓶（注意：不要让手指直接接触及称瓶和瓶盖），用小纸片夹住称瓶盖柄，打开瓶盖，用牛角匙

加入适量试样（一般为称一份试样量的整数倍），盖上瓶盖。将称量瓶置于天平左盘（见图 3-4）。称出称量瓶加试样后的准确质量。将称量瓶取出，在接受器的上方，倾斜瓶身，用称量瓶盖轻敲瓶口上部使试样慢慢落入容器中（见图 3-5）。当倾出的试样接近所需量（可从体积上估计或试重得知）时，一边继续用瓶盖轻敲瓶口，一边逐渐将瓶身竖直，使粘附在瓶口上的试样落下，然后盖好瓶盖，把称量瓶放回天平左盘，准确称取其质量。两次质量之差，即为试样的质量。按上述方法连续递减，可称取多份试样。有时一次很难得到合乎质量范围要求的试样，可多进行两次相同的操作过程。

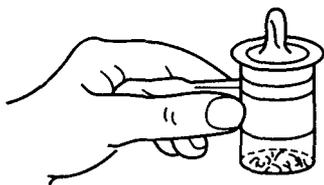


图 3-4 称量瓶拿法

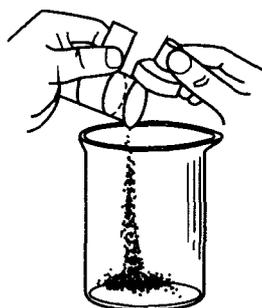


图 3-5 从称瓶中敲出试样的操作

## 六、使用天平的注意事项

(1) 开、关天平 放、取被称物 开、关天平侧门以及加、减砝码等，其动作都要轻、缓，切不可用力过猛、过快，以免造成天平部件脱位或损坏。

(2) 调定零点和读取称量读数时，要留意天平门是否已关好；称量读数要立即记录在实验报告本中。调定零点和称量读数后，应随手关好天平。加、减砝码或被称物必须在天平处于关闭状态下进行（单盘天平允许在半开状态下调整砝码）。砝码未调定时不

可完全开启天平。

(3) 对于热的或过冷的被称物，应置于干燥器中直至其温度同天平室温度一致后才能进行称量。

(4) 天平的前门仅供安装、检修和清洁时使用，通常不要打开。

(5) 通常在天平箱内放置变色硅胶作干燥剂，当变色硅胶失效后应及时更换。注意保持天平、天平台和天平室的安全、整洁和干燥。

(6) 必须使用指定的天平及该天平所附的砝码。如果发现天平不正常，应及时报告教师或实验室工作人员，不要自行处理。称量完成后，应及时对天平进行还原并在天平使用登记本上进行登记。

## § 3-2 滴定分析仪器与基本操作

滴定管、移液管、吸量管(及微量进样器)容量瓶等是分析化学实验中测量溶液体积的常用量器。

### 一、滴定管

滴定管是滴定时可准确测量滴定剂体积的玻璃量器。它的主要部分管身是用细长且内径均匀的玻璃管制成，上面刻有均匀的分度线，线宽不超过 0.3 mm。下端的流液口为一尖嘴，中间通过玻璃旋塞或乳胶管(配以玻璃珠)连接以控制滴定速度。滴定管分为酸式滴定管[图 3-6(a)]和碱式滴定管[图 3-6(b)]。另有一种自动定零位滴定管[图 3-6(c)]，是将贮液瓶与具塞滴定管通过磨口塞连接在一起的滴定装置，加液方便，自动调零点，主要用于常规分析中的经常性滴定操作。

滴定管的总容量最小的为 1 mL 最大的为 100 mL 常用的是 50 mL、25 mL 和 10 mL 的滴定管。国家规定的容量允差列于表 3-2 摘自国家标准 GB12805-91)。

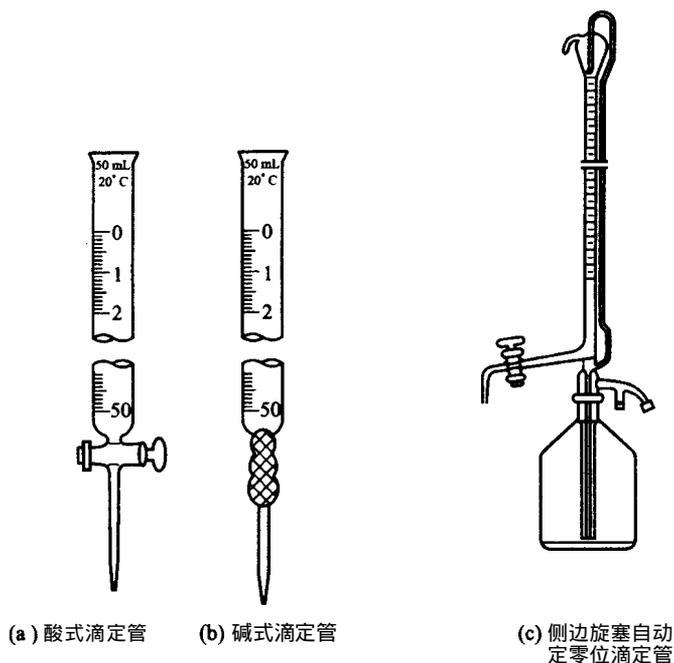


图 3-6 滴定管

表 3-2 常用滴定管的容量允差

标称总容量/mL	2	5	10	25	50	100	
分度值/mL	0.02	0.02	0.05	0.1	0.1	0.2	
容量允差/mL (±)	A	0.010	0.010	0.025	0.05	0.05	0.10
	B	0.020	0.020	0.050	0.10	0.10	0.20

滴定管的容量精度分为 A 级和 B 级。通常以喷、印的方法在滴定管上制出耐久性标志如制造厂商标、标准温度 (20℃)、量出式符号 ( $E_x$ )、精度级别 (A 或 B) 和标称总容量 (mL) 等。

酸式滴定管用来装酸性、中性及氧化性溶液, 但不适宜装碱性溶液, 因为碱性溶液能腐蚀玻璃的磨口和旋塞。碱式滴定管用来

装碱性及无氧化性溶液，能与橡皮起反应的溶液如高锰酸钾、碘和硝酸银等溶液，都不能加入碱式滴定管中。

### 1. 滴定管的准备

一般用自来水冲洗，零刻度线以上部位可用毛刷蘸洗涤剂刷洗，零刻度线以下部位如不干净，则采用洗液洗（碱式滴定管应除去乳胶管，用橡胶乳头将滴定管下口堵住）。少量的污垢可装入约 10 mL 洗液，双手平托滴定管的两端，不断转动滴定管，使洗液润洗滴定管内壁，操作时管口对准洗液瓶口，以防洗液外流。洗完后，将洗液分别由两端放出。如果滴定管太脏，可将洗液装满整根滴定管浸泡一段时间。为防止洗液流出，在滴定管下方可放一烧杯。最后用自来水、蒸馏水洗净。洗净后的滴定管内壁应被水均匀润湿而不挂水珠。如挂水珠，应重新洗涤。

酸式滴定管（简称酸管），为了使其玻璃旋塞转动灵活，必须在塞子与塞座内壁涂少许凡士林。旋塞涂凡士林可用下面两种方法进行：一是用手指将凡士林涂润在旋塞的大头上（A 部），另用火柴杆或玻璃棒将凡士林涂润在相当于旋塞 B 部的滴定管旋塞套内壁部分如图 3-7 所示。另一种方法是用手指蘸上凡士林后，均匀地在旋塞 A、B 两部分涂上薄薄的一层（注意，滴定管旋塞套内壁不涂凡士林，如图 3-8 所示）。

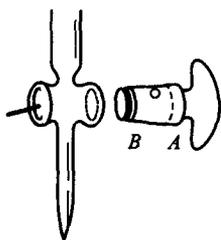


图 3-7 旋塞涂凡士林操作 (1)

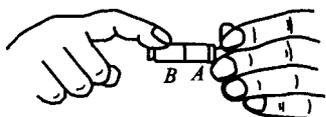


图 3-8 旋塞涂凡士林操作 (2)

涂凡士林时，不要涂得太多，以免旋塞孔被堵住，也不要涂得太少，达不到转动灵活和防止漏水之目的。涂凡士林后，将旋塞直

接插入旋塞套中。插时旋塞孔应与滴定管平行，此时旋塞不要转动，这样可以避免将凡士林挤到旋塞孔中去。然后，向同一方向不断旋转旋塞，直至旋塞全部呈透明状为止。旋转时，应有一定的向旋塞小头部分方向挤的力，以免来回移动旋塞，使塞孔受堵。最后将橡皮圈套在旋塞的小头部分沟槽上。（注意，不允许用橡皮筋绕！）涂凡士林后的滴定管，旋塞应转动灵活，凡士林层中没有纹络，旋塞呈均匀的透明状态。

若旋塞孔或出口尖嘴被凡士林堵塞时，可将滴定管充满水后，将旋塞打开，用洗耳球在滴定管上部挤压、鼓气，可以将凡士林排除。

碱式滴定管（简称碱管）使用前，应检查橡皮管（医用胶管）是否老化、变质 检查玻璃珠是否适当 玻璃珠过大 不便操作 过小，则会漏水。如不合要求，应及时更换。

## 2. 滴定操作

练习滴定操作时，应很好地领会和掌握下面几个问题。

(1) 操作溶液的装入 将溶液装入酸管或碱管之前，应将试剂瓶中的溶液摇匀，使凝结在瓶内壁上的水珠混入溶液，在天气比较热或室温变化较大时，此项操作更为必要。混匀后的操作溶液应直接倒入滴定管中，不得用其它容器（如烧杯、漏斗等）来转移。先将操作液润洗滴定管内壁三次，每次 10~15 mL。最后将操作液直接倒入滴定管，直至充满至零刻度以上为止。

(2) 管嘴气泡的检查及排除 管充满操作液后，应检查管的出口下部尖嘴部分是否充满溶液，是否留有气泡。为了排除碱管中的气泡，可将碱管垂直地夹在滴定管架上，左手拇指和食指捏住玻璃珠部位，使医用胶管向上弯曲翘起，并捏挤医用胶管，使溶液从管口喷出，即可排除气泡。如图 3-9 所示。酸管的气泡，一般容易看出，当有气泡时，右手拿滴定管上部无刻度处，并使滴定管倾斜 30°，左手迅速打开活塞，使溶液冲出管口，反复数次，一般即可达到排除酸管出口处气泡的目的。由于目前酸管制作有时不合

规格要求，因此，有时按上法仍无法排除酸管出口处的气泡。这时可在出口尖嘴上接上一根约 10 cm 的医用胶管 然后 按碱管排气的方法进行。

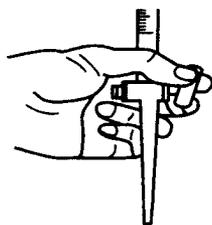
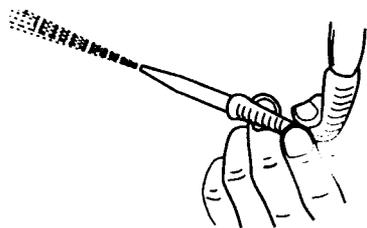


图 3-9 碱式滴定管排气泡的方法 图 3-10 酸式滴定管的操作

(3) 滴定姿势 站着滴定时要求站立好。有时为操作方便也可坐着滴定。

(4) 酸管的操作 使用酸管时，左手握滴定管，其无名指和小指向手心弯曲，轻轻地贴着出口部分，用其余三指控制旋塞的转动 如图 3-10 所示。但应注意，不要向外用力，以免推出旋塞造成漏水，应使旋塞稍有一点向手心的回力。当然，也不要过分往里用太大的回力，以免造成旋塞转动困难。

(5) 碱管的操作 使用碱管时，仍以左手握管，其拇指在前，食指在后，其他三个指辅助夹住出口管。用拇指和食指捏住玻璃珠所在部位，向右边挤医用胶管，使玻璃珠移至手心一侧，这样，溶液即可从玻璃珠旁边的空隙流出，如图 3-11 所示。必须指出，不要用力捏玻璃珠，也不要使玻璃珠上下移动，不要捏玻璃珠下部胶管，以免空气进入而形成气泡，影响读数。

(6) 边滴边摇瓶要配合好 滴定操作可在锥形瓶或烧杯内进行。在锥形瓶中进行滴定时，用右手的拇指、食指和中指拿住锥形瓶，其余两指辅助在下侧，使瓶底离滴定台高约 2~3 cm 滴定管下端伸入瓶口内约 1 cm。左手握住滴定管，按前述方法，边滴加溶液，边用右手摇动锥形瓶，边滴边摇动。其两手操作姿势如图 3-12 所示。

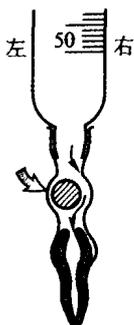


图 3-11 碱式  
滴定管的操作

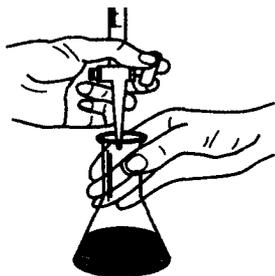


图 3-12 两手操作  
姿势

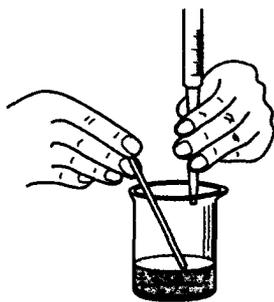


图 3-13 在烧杯中的  
滴定操作

在烧杯中滴定时，将烧杯放在滴定台上，调节滴定管的高度，使其下端伸入烧杯内约 1 cm。滴定管下端应在烧杯中心的左后方处（放在中央影响搅拌，离杯壁过近不利搅拌均匀）。左手滴加溶液，右手持玻璃棒搅拌溶液，如图 3-13 所示。玻璃棒应作圆周搅动，不要碰到烧杯壁和底部。当滴至接近终点只滴加半滴溶液时，用玻璃棒下端承接此悬挂的半滴溶液于烧杯中，但要注意，玻璃棒只能接触液滴，不能接触管尖，其余操作同前所述。

进行滴定操作时，应注意如下几点。

最好每次滴定都从 0.00 mL 开始，或接近 0 的任一刻度开始，这样可以减少滴定误差。

滴定时，左手不能离开旋塞，而任溶液自流。

摇瓶时，应微动腕关节，使溶液向同一方向旋转（左、右旋转均可），不能前后振动，以免溶液溅出。不要因摇动使瓶口碰在管口上，以免造成事故。摇瓶时，一定要使溶液旋转出现有一旋涡，因此，要求有一定速度，不能摇得太慢，影响化学反应的进行。

滴定时，要观察滴落点周围颜色的变化。不要去看滴定管上的刻度变化，而不顾滴定反应的进行。

滴定速度的控制方面，一般开始时，滴定速度可稍快，呈

“见滴成线”这时为  $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  即每秒 3~4 滴左右。而不要滴成“水线”，这样，滴定速度太快。接近终点时，应改为一滴一滴加入，即加一滴摇几下，再加，再摇。最后是每加半滴，摇几下锥形瓶，直至溶液出现明显的颜色变化为止。

(7) 半滴的控制和吹洗 快到滴定终点时，要一边摇动，一边逐滴地滴入，甚至是半滴半滴地滴入。学生应该扎扎实实地练好加入半滴溶液的方法。用酸管时，可轻轻转动旋塞，使溶液悬挂在出口管嘴上，形成半滴，用锥形瓶内壁将其沾落，再用洗瓶吹洗。对碱管，加半滴溶液时，应先松开拇指与食指，将悬挂的半滴溶液沾在锥形瓶内壁上，再放开无名指和小指，这样可避免出口管尖出现气泡。

滴入半滴溶液时，也可采用倾斜锥形瓶的方法，将附于壁上的溶液涮至瓶中。这样可避免吹洗次数太多，造成被滴物过度稀释。

(8) 滴定管的读数 滴定管读数前，应注意管出口嘴尖上有无挂着水珠。若在滴定后挂有水珠读数，这时是无法读准确的。一般读数应遵守下列原则：

读数时应将滴定管从滴定管架上取下，用右手大拇指和食指捏住滴定管上部无刻度处，其它手指从旁辅助，使滴定管保持垂直，然后再读数。滴定管夹在滴定管架上读数的方法，一般不宜采用，因为它很难确保滴定管的垂直和准确读数。

由于水的附着力和内聚力的作用，滴定管内的液面呈弯月形，无色和浅色溶液的弯月面比较清晰，读数时，应读弯月面下缘实线的最低点，为此，读数时，视线应与弯月面下缘实线的最低点相切，即视线应与弯月面下缘实线的最低点在同一水平面上。如图 3-14 所示。对于有色溶液（如  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{I}_2$  等），其弯月面是不够清晰的，读数时，视线应与液面两侧的最高点相切，这样才较易读准。

为便于读数准确，在管装满或放出溶液后，必须等 1~2 min，使附着在内壁的溶液流下来后，再读数。如果放出液的速度

较慢（如接近计量点时就是如此），那么可只等 0.5~1 min 后即可读数。记住，每次读数前，都要看一下，管壁有没有挂水珠，管的出口尖嘴处有无悬液滴，管嘴有无气泡。

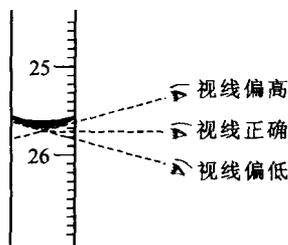


图 3-14 读数视线的位置

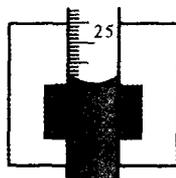


图 3-15 读数卡

读取的值必须读至毫升小数点后第二位，即要求估计到 0.01 mL。正确掌握估计 0.01 mL 读数的方法很重要。滴定管上两个小刻度之间为 0.1 mL 是如此之小，要估计其十分之一的值，对一个分析工作者来说是要进行严格训练的。为此，可以这样来估计：当液面在此二小刻度之间时，即为 0.05 mL；若液面在两小刻度的三分之一处，即为 0.03 mL 或 0.07 mL；当液面在两小刻度的五分之一时，即为 0.02 mL 或 0.08 mL 等等。

对于蓝带滴定管，读数方法与上述相同。当蓝带滴定管盛溶液后将有似两个弯月面的上下两个尖端相交，此上下两尖端相交点的位置，即为蓝带管的读数的正确位置。

⑥ 为便于读数，可采用读数卡，它有利于初学者练习读数。读数卡是用贴有黑纸或涂有黑色长方形（约 3 cm × 1.5 cm）的白纸版制成。读数时，将读数卡放在滴定管背后，使黑色部分在弯月面下约 1 mL 处，此时即可看到弯月面的反射层全部成为黑色，如图 3-15 所示。然后，读此黑色弯月面下缘的最低点。然而，对有色溶液须读其两侧最高点时，须用白色卡片作为背景。

## 二、容量瓶及其使用

容量瓶是一种细颈梨形的平底玻璃瓶，带有玻璃磨口玻璃塞或塑料塞，可用橡皮筋将塞子系在容量瓶的颈上。颈上有标度刻线，一般表示在 20 时液体充满标度刻线时的准确容积。

容量瓶的精度级别分为 A 级和 B 级。国家规定的容量允差列于表 3-3 (摘自国家标准 GB12806-91)。

表 3-3 常用容量瓶的容量允差

标称容量/mL	5	10	25	50	100	200	250	500	1000	2000
容量允差/mL	A 0.02	0.02	0.03	0.05	0.10	0.15	0.15	0.25	0.40	0.60
(±)	B 0.04	0.04	0.06	0.10	0.20	0.30	0.30	0.50	0.80	1.20

容量瓶主要用于配制准确浓度的溶液或定量地稀释溶液，故常和分析天平、移液管配合使用，把配成溶液的某种物质分成若干等分或不同的质量。为了正确地使用容量瓶，应注意以下几点。

### 1. 容量瓶的检查

(1) 瓶塞是否漏水。(2) 标度刻线位置距离瓶口是否太近。如果漏水或标线离瓶口太近，不便混匀溶液，则不宜使用。



图 3-16 容量瓶



图 3-17 检查漏水和混匀溶液操作

检查瓶塞是否漏水的方法如下：加自来水至标度刻线附近，盖好瓶塞后，左手用食指按住塞子，其余手指拿住瓶颈标线以上部分，右手用指尖托住瓶底边缘，如图 3-17 所示。将瓶倒立 2 min，如不漏水，将瓶直立，转动瓶塞 180°后再倒立 2 min 检查，如不漏水，方可使用。

使用容量瓶时，不要将其玻璃磨口塞随便取下放在桌面上，以免沾污或搞错，可用橡皮筋或细绳将瓶塞系在瓶颈上，如图 3-18 所示。当使用平顶的塑料塞子时，操作时也可将塞子倒置在桌面上放置。

## 2. 溶液的配制

用容量瓶配制标准溶液或分析试液时，最常用的方法是将待溶固体称出置于小烧杯中，加水或其它溶剂将固体溶解，然后将溶液定量转入容量瓶中。定量转移溶液时，

右手拿玻璃棒，左手拿烧杯，使烧杯嘴紧靠玻璃棒，而玻璃棒则悬空伸入容量瓶口中，棒的下端应靠在瓶颈内壁上，使溶液沿玻璃棒和内壁流入容量瓶中，如图 3-18 所示。烧杯中溶液流完后，将玻璃棒和烧杯稍微向上提起，并使烧杯直立，再将玻璃棒放回烧杯中。然后，用洗瓶吹洗玻璃棒和烧杯内壁，再将溶液定量转入容量瓶中。如此吹洗、转移的定量转移溶液的操作，一般应重复五次以上，以保证定量转移。然后加水至容量瓶的四分之三左右容积时，用右手食指和中指夹住瓶塞的扁头，将容量瓶拿起，按同一方向摇动几周，使溶液初步混匀。继续加水至距离标度刻线约 1 cm 处，等 1~2 min 使附在瓶颈内壁的溶液流下后，再用细而长的滴管滴加水至弯月面下缘与标度刻线相切（注意，勿使滴管接触溶液。也可用洗瓶加水至刻度）。无论溶液有无颜色，其加水位置均

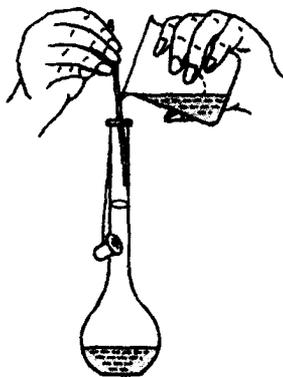


图 3-18 转移溶液的操作

为使水至弯月面下缘与标度刻线相切为标准。当加水至容量瓶的标度刻线时，盖上干的瓶塞，用左手食指按住塞子，其余手指拿住瓶颈标线以上部分，而用右手的全部指尖托住瓶底边缘，如前面图 3-17 所示，然后将容量瓶倒转，使气泡上升到顶，使瓶振荡混匀溶液。再将瓶直立过来，又再将瓶倒转，使气泡上升到顶部，振荡溶液。如此反复 10 次左右。

### 3. 稀释溶液

用移液管移取一定体积的溶液于容量瓶中，加水至标度刻线。按前述方法混匀溶液。

### 4. 不宜长期保存试剂溶液

如配好的溶液需作保存时，应转移至磨口试剂瓶中，不要将容量瓶当作试剂瓶使用。

### 5. 使用完毕应立即用水冲洗干净

如长期不用，磨口处应洗净擦干，并用纸片将磨口隔开。

容量瓶不得在烘箱中烘烤，也不能在电炉等加热器上直接加热。如需使用干燥的容量瓶时，可将容量瓶洗净后，用乙醇等有机溶剂荡洗后晾干或用电吹风的冷风吹干。

## 三、移液管和吸量管及其使用

移液管是用于准确量取一定体积溶液的量出式玻璃量器，它的中间有一膨大部分 [见图 3-19(a)]，管颈上部刻有一圈标线，在标明的温度下，使溶液的弯月面与移液管标线相切，让溶液按一定的方法自由流出，则流出的体积与管上标明的体积相同。移液管按其容量精度分为 A 级和 B 级。国家规定的容量允差见表 3-4 (摘自国家标准 GB12808-91)。

表 3-4 常用移液管的容量允差

标称容量/mL		2	5	10	20	25	50	100
容量允差/mL (±)	A	0.010	0.015	0.020	0.030	0.030	0.050	0.080
	B	0.020	0.030	0.040	0.060	0.060	0.100	0.160

吸量管是具有分刻度的玻璃管 如图 3-19(b), (c), (d) 所示。它一般只用于量取小体积的溶液。常用的吸量管有 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL 等规格, 吸量管吸取溶液的准确度不如移液管。应该注意, 有些吸量管其分刻度不是刻到管尖, 而是离管尖尚差 1~2 cm 如图 3-19(d) 所示。

为了能正确使用移液管和吸量管, 现分述下面几点。

### 1. 移液管和吸量管的润洗

移取溶液前, 可用吸水纸将洗干净的管的尖端内外的水除去, 然后用待吸溶液润洗三次。方法是: 用左手持洗耳球, 将食指或拇指放在洗耳球的上方, 其余手指自然地握住洗耳球, 用右手的拇指和中指拿住移液或吸量标线以上的部分, 无名指和小指辅助拿住移液管, 将洗耳球对准移液管口, 如图 3-20 所示, 将管尖伸入溶液或洗液中吸

取, 待吸液吸至球部的四分之一处 (注意, 勿使溶液流回, 以免稀释溶液) 时, 移出, 荡洗、弃去。如此反复荡洗三次, 润洗过的溶液应从尖口放出、弃去。荡洗这一步骤很重要, 它是保证使管的内壁及有关部位与待吸溶液处于同一体系浓度状态。吸量管的润洗操作与此相同。

### 2. 移取溶液

管经润洗后, 移取溶液时, 将管直接插入待吸液液面下约 1~

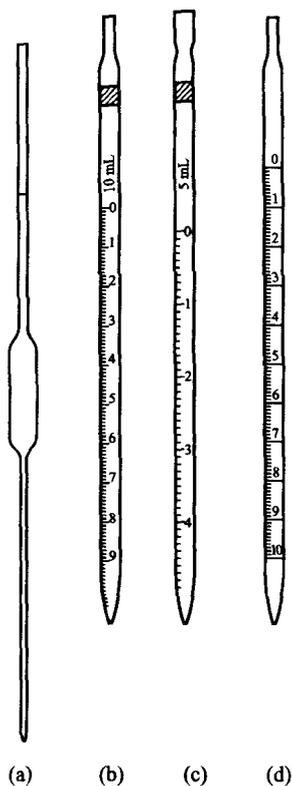


图 3-19 移液管和吸量管

2 cm 处。管尖不应伸入太浅，以免液面下降后造成吸空；也不应伸入太深，以免移液管外部附有过多的溶液。吸液时，应注意容器中液面和管尖的位置，应使管尖随液面下降而下降。当洗耳球慢慢放松时，管中的液面徐徐上升，当液面上升至标线以上时，迅速移去吸耳球。与此同时，用右手食指堵住管口，左手改拿盛待吸液的容器。然后，将移液管往上提起，使之离开液面，并将管的下端原伸入溶液的部分沿待吸液容器内部轻转两圈，以除去管壁上的溶液。然后使容器倾斜成约  $30^\circ$  其内壁与移液管尖紧贴 此时右手食指微微松动，使液面缓慢下降，直到视线平视时弯月面与标线相切，这时立即用食指按紧管口。移开待吸液容器，左手改拿接收溶液的容器，并将接收容器倾斜，使内壁紧贴移液管尖，成  $30^\circ$  左右。然后放松右手食指，使溶液自然地顺壁流下，如图 3-21 所示。待液面下降到管尖后，等 15 s 左右，移出移液管。这时，尚可见管尖部位仍留有少量溶液，对此，除特别注明“吹”（blow-out）

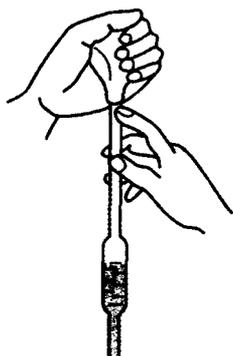


图 3-20 吸取溶液的操作



图 3-21 放出溶液的操作

字的以外，一般此管尖部位留存的溶液是不能吹入接收容器中的，因为在工厂生产检定移液管时是没有把这部分体积算进去的。但必须指出，由于一些管口尖部做得不很圆滑，因此可能会由于随靠接受容器内壁的管尖部位不同方位而留存在管尖部位的体积有大小的变化，为此，可在等 15 s 后，将管身往左右旋动一下，这样管尖部分每次留存的体积将会基本相同，不会导致平行测定时的过大误差。

用吸量管吸取溶液时，大体与上述操作相同。但吸量管上常标有“吹”字，特别是 1 mL 以下的吸量管尤其是如此，对此，要特别注意。同时，吸量管中，如图 3-19(d) 的形式，它的分度刻到离管尖尚差 1~2 cm，放出溶液时也应注意。实验中，要尽量使用同一支吸量管，以免带来误差。

### § 3-3 重量分析法

重量分析法是分析化学重要的经典分析方法。沉淀重量分析法是利用沉淀反应，使待测物质转变成一定的称量形式后测定物质含量的方法。

沉淀类型主要分成两类，一类是晶型沉淀，另一类是无定形沉淀。对晶形沉淀（如  $\text{BaSO}_4$ ）使用的重量分析法，一般过程如下。



#### 1. 试样溶解

溶样方法主要分为两种，一是用水、酸溶解，二是高温熔融法。

#### 2. 沉淀

晶形沉淀的沉淀条件是稀、热、慢、搅、陈“五字原则”，即

- (1) 沉淀的溶液要适当稀；
- (2) 沉淀时应将溶液加热；

(3) 沉淀速度要慢，操作时应注意边沉淀边搅拌。为此，沉淀时，左手拿滴管逐滴加入沉淀剂，右手持玻璃棒不断搅拌；

(4) 沉淀完全后要放置陈化。

### 3. 陈化

沉淀完全后，盖上表皿，放置过夜或在水浴上保温 1 h 左右。陈化的目的是使小晶体长成大晶体，不完整的晶体转变成完整的晶体。

### 4. 过滤和洗涤

重量分析法使用的定量滤纸，称为无灰滤纸，每张滤纸的灰分质量约为 0.08 mg 左右，可以忽略。过滤  $\text{BaSO}_4$  用的滤纸，可用慢速或中速滤纸。

过滤用的玻璃漏斗锥体角度应为  $60^\circ$ ，颈的直径不能太大，一般应为 3~5 mm，颈长为 15~20 cm，颈口处磨成  $45^\circ$  角度如图 3-22 所示。漏斗的大小应与滤纸的大小相适应。应使折叠后滤纸的上缘低于漏斗上沿 0.5~1 cm，决不能超出漏斗边缘。

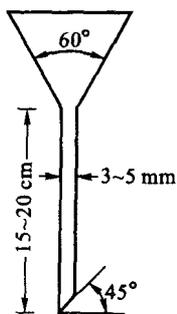


图 3-22 漏斗规格

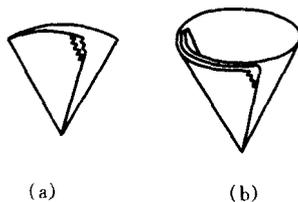


图 3-23 滤纸折叠的方法

滤纸一般按四折法折叠，折叠时，应先将手洗干净，揩干，以免弄脏滤纸。滤纸的折叠方法是先将滤纸整齐地对折，然后再对折，这时不要把两角对齐，如图 3-23(a)将其打开后成为顶角稍大于

60°的圆锥体 如图 3-23(b)。

为保证滤纸和漏斗密合，第二次对折时不要折死，先把圆锥体打开，放入洁净而干燥的漏斗中，如果上边边缘不十分密合，可以稍稍改变滤纸折叠的角度，直到与漏斗密合为止。用手轻按滤纸，将第二次的折边折死，所得圆锥体的半边为三层，另半边为一层。然后取出滤纸，将三层厚的紧贴漏斗的外层撕下一角如图 3-23(a)，保存于干燥的表面皿上，备用。

将折叠好的滤纸放入漏斗中，且三层的一边应放在漏斗出口短的一边。用食指按紧三层的一边，用洗瓶吹入少量水将滤纸润湿，然后，轻轻按滤纸边缘，使滤纸的锥体与漏斗间没有空隙（注意三层与一层之间处应与漏斗密合）。按好后，用洗瓶加水至滤纸边缘，这时漏斗颈内应全部被水充满，当漏斗中水全部流尽后，颈内水柱仍能保留且无气泡。

若不形成完整的水柱，可以用手堵住漏斗下口，稍掀起滤纸三层的一边，用洗瓶向滤纸与漏斗间的空隙里加水，直到漏斗颈和锥体的大部分被水充满，然后按紧滤纸边，放开堵住出口的手指，此时水柱即可形成。

最后再用蒸馏水冲洗一次滤纸，然后将准备好的漏斗放在漏斗架上，下面放一洁净的烧杯承接滤液，使漏斗出口长的一边紧靠杯壁，漏斗和烧杯上均盖好表面皿，备用。

过滤一般分三个阶段进行。第一阶段采用倾泻法，尽可能地过滤清液 如图 3-24 所示；第二阶段是洗涤沉淀并将沉淀转移到漏斗上；第三阶段是清洗烧杯和洗涤漏斗上的沉淀。漏斗上沉淀的洗涤将在下节中讨论。

采用倾泻法是为了避免沉淀堵塞滤纸上的空隙，影响过滤速度。待烧杯中沉淀下降以后，将清液倾入漏斗中。溶液应沿着玻璃棒流入漏斗中，而玻璃棒的下端对着滤纸三层厚的一边，并尽可能接近滤纸，但不能接触滤纸。倾入的溶液一般不要超过滤纸的三分之二，或离滤纸上边缘至少 5 mm，以免少量沉淀因毛细管作

用越过滤纸上缘，造成损失，且不便洗涤。

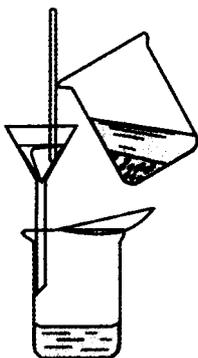


图 3-24 倾泻法过滤

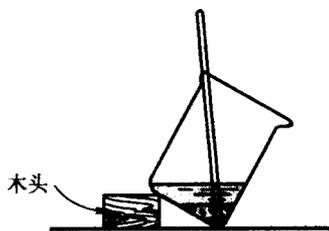


图 3-25 过滤时带沉淀和溶液的烧杯放置方法

暂停倾泻溶液时，烧杯应沿玻璃棒使其嘴向上提起，致使烧杯向上，以免使烧杯嘴上的液滴流失。

过滤过程中，带有沉淀和溶液的烧杯放置方法，应如图 3-25 所示，即在烧杯下放一块木头，使烧杯倾斜，以利沉淀和清液分开，便于转移清液。同时玻璃棒不要靠在烧杯嘴上，避免烧杯嘴上的沉淀沾在玻璃棒上部而损失。倾泻法如一次不能将清液倾注完时，应待烧杯中沉淀下沉后再次倾注。

倾泻法将清液完全转移后，应对沉淀作初步洗涤。洗涤时，用洗瓶每次约 10 mL 洗涤液吹洗烧杯四周内壁，使粘附着的沉淀集中在杯底部，每次的洗涤液同样用倾泻法过滤。如此洗涤 3~4 次杯内沉淀。然后再加少量洗涤液于烧杯中，搅动沉淀使之混匀，立即将沉淀和洗涤液一起，通过玻璃棒转移至漏斗上。再加入少量洗涤液于杯中，搅拌混匀后再转移至漏斗上。如此重复几次，使大部分沉淀转移至漏斗中。然后按图 3-26(a)所示的吹洗方法将沉淀吹洗至漏斗中。即用左手把烧杯拿在漏斗上方，烧杯嘴向着漏斗，拇指在烧杯嘴下方，同时，右手把玻璃棒从烧杯中取出横在

烧杯口上，使玻璃棒伸出烧杯嘴约 2~3 cm。然后用左手食指按住玻璃棒的较高地方，倾斜烧杯使玻璃棒下端指向滤纸三层一边，用右手以洗瓶吹洗整个烧杯壁，使洗涤液和沉淀沿玻璃棒流入漏斗中。如果仍有少量沉淀牢牢地粘附在烧杯壁上而吹洗不下来时，可将烧杯放在桌上，用沉淀帚 [如图 3-26(b) 它是一头带橡皮的玻璃棒] 在烧杯内壁自上而下、自左至右擦拭，使沉淀集中在底部。再按图 3-26(a) 操作将沉淀吹洗入漏斗上。对牢固地粘在杯壁上的沉淀，也可用前面折叠滤纸时撕下的滤纸角擦拭玻璃棒和烧杯内壁，将此滤纸角放在漏斗的沉淀上。

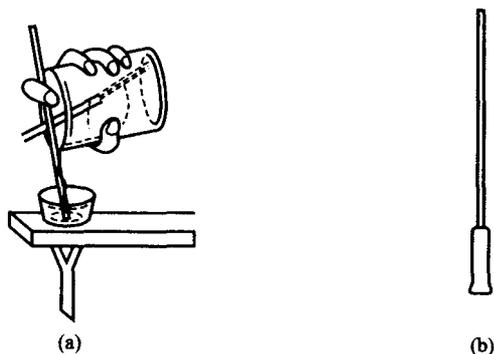


图 3-26 吹洗沉淀的方法和沉淀帚

经吹洗、擦拭后的烧杯内壁，应在明亮处仔细检查是否吹洗、擦拭干净，包括玻璃棒、表面皿、沉淀帚和烧杯内壁都要认真检查。

必须指出，过滤开始后，应随时检查滤液是否透明，如不透明，说明有穿滤。这时必须换另一洁净烧杯承接滤液，在原漏斗上将穿滤的滤液进行第二次过滤。如发现滤纸穿孔，则应更换滤纸重新过滤。而第一次用过的滤纸应保留。

**沉淀的洗涤** 沉淀全部转移到滤纸上后，应对它进行洗涤。其目的在于将沉淀表面所吸附的杂质和残留的母液除去。其方法

如图3-27所示，即洗瓶的水流从滤纸的多重边缘开始，螺旋形的往下移动，最后到多重部分停止，称为“从缝到缝”，这样，可使沉淀洗得干净且可将沉淀集中到滤纸的底部。为了提高洗涤效率，应掌握洗涤方法的要领。洗涤沉淀时要少量多次，即每次螺旋形往下洗涤时，所用洗涤剂的要少，便于尽快沥干，沥干后，再行洗涤。如此反复多次，直至沉淀洗净为止。这通常称为“少量多次”原则。

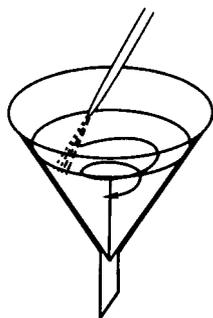


图 3-27 沉淀的洗涤

### 5. 烘干

滤纸和沉淀的烘干通常在煤气灯上或电炉上进行。操作步骤是用扁头玻璃棒将滤纸边挑起，向中间折叠，将沉淀盖住。如图3-28。再用玻璃棒轻轻转动滤纸包，以便擦净漏斗内壁可能沾有的沉淀。然后，将滤纸包转移至已恒重的坩埚中，将它倾斜放置，使多层滤纸部分朝上，以利烘烤。坩埚的外壁和盖先用蓝黑墨水或  $K_4[Fe(CN)_6]$  溶液编号。烘干时，盖上坩埚盖，但不要盖严，如图3-29(a)。



图 3-28 沉淀的包裹

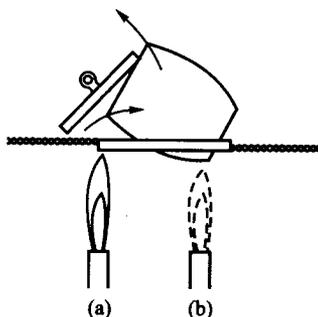


图 3-29 沉淀和滤纸在坩埚中烘干、炭化和灰化的火焰位置  
(a) 烘干火焰 (b) 炭化、灰化火焰

## 6. 炭化

炭化是将烘干后的滤纸烤成炭黑状。

## 7. 灰化

灰化是使呈炭黑状的滤纸灼烧成灰。炭化和灰化的灼烧方法如图 3-29(b)。烘干、炭化、灰化应由小火到强火，一步一步完成，不能性急，不要使火焰加得太大。炭化时如遇滤纸着火，可立即用坩埚盖盖住，使坩埚内的火焰熄灭（切不可用嘴吹灭）。着火时，不能置之不理，让其燃烬，这样易使沉淀随大气流飞散损失。待火熄灭后，将坩埚盖移至原来位置，继续加热至全部炭化（滤纸变黑）直至灰化。

## 8. 灼烧至恒重

沉淀和滤纸灰化后，将坩埚移入高温炉中（根据沉淀性质调节适当温度），盖上坩埚盖，但留有空隙。与灼烧空坩埚时相同温度下灼烧 40~45 min 与空坩埚灼烧操作相同取出冷至室温称重。然后进行第二次、第三次灼烧，直至坩埚和沉淀恒重为止。一般第二次以后的灼烧 20 min 即可。所谓恒重，是指相邻两次灼烧后的称量差值不大于 0.4 mg。

从高温炉中取出坩埚时，将坩埚移至炉口，至红热稍退后，再将坩埚从炉中取出放在洁净瓷板上，在夹取坩埚时，坩埚钳应预热。待坩埚冷至红热退去后，再将坩埚转至干燥器中。放入干燥器后，盖好盖子，随后须启动干燥器盖 1~2 次。

在干燥器内冷却时，原则是冷至室温，一般须 30 min 左右。但要注意，每次灼烧、称重和放置的时间，都要保持一致。

使用干燥器时，首先将干燥器擦干净，烘干多孔瓷板后，将干燥剂通过一纸筒装入干燥器的底部，如图 3-30 所示。应避免干燥剂玷污内壁的上部。然后盖上瓷板。

干燥剂一般用变色硅胶。此外还可用无水氯化钙等。由于各种干燥剂吸收水分的能力都是有一定限度的，因此干燥器中的空气并不是绝对干燥，而只是湿度相对降低而已。所以灼烧和干燥

后的坩埚和沉淀，如在干燥器中放置过久，可能会吸收少量水分而使质量增加，这点须加注意。

干燥器盛装干燥剂后，应在干燥器的磨口上涂上一层薄而均匀的凡士林油。盖上干燥器盖。

开启干燥器时，左手按住干燥器的下部，右手按住盖子上的圆顶，向左前方推开器盖，如图 3-31 所示。盖子取下后应拿在右手中，用左手放入（或取出坩埚或称量瓶）及时盖上干燥器盖。盖子取下后，也可放在桌上安全的地方（注意要磨口向上，圆顶朝下）。加盖时，也应当拿住盖上圆顶，推着盖好。



图 3-30 装入干燥剂的方法



图 3-31 开启干燥器的操作



图 3-32 搬动干燥器的操作

当坩埚等放入干燥器时，一般应放在瓷板圆孔内。若坩埚等热的容器放入干燥器后，应连续推开干燥器 1~2 次。

搬动或挪动干燥器时，应该用两手的拇指同时按住盖，防止滑

落打破。如图 3-32 所示。

关于空坩埚的恒重方法和灼烧温度，均与灼烧沉淀时相同。坩埚与沉淀的恒重质量与空坩埚的恒重质量之差，即为  $\text{BaSO}_4$  的质量。现在，生产单位常用一次灼烧法，即先称恒重后带沉淀的坩埚的质量（称为总质量），然后，用毛笔刷去  $\text{BaSO}_4$  沉淀再称出空坩埚的质量，用差减法即可求出沉淀的质量。

### 9. 结果计算

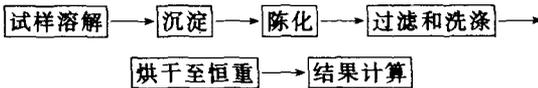
根据重量分析法中换算因子的含意，钡含量的计算公式为

$$w_{\text{Ba}} = \frac{m_{\text{BaSO}_4} \times \frac{M_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}}}{m_s}$$

$w_{\text{Ba}}$  可用百分数或小数表示。

对非晶形沉淀使用的重量分析法，其分析过程与晶形沉淀重量分析法有区别，应查阅有关分析方法进行。

用有机试剂沉淀的重量分析法（如镍的丁二酮肟沉淀法）的一般过程是：



此过程与晶形沉淀使用的重量分析法过程大致相同，其中一般不采用灼烧的方法，因为灼烧会使换算因子大大增大，这是不利于测定的，其中沉淀过滤是用微孔玻璃坩埚（或漏斗）进行的。微孔玻璃漏斗和坩埚如图 3-33 和图 3-34 所示。此种过滤器皿的滤板是用玻璃粉末在高温熔结而成。按照微孔的孔径，由大到小分为 6 级，G1~G6（或称 1 号~6 号）。1 号的孔径最大（80~120  $\mu\text{m}$ ），6 号孔径最小（2  $\mu\text{m}$  以下）。在定量分析中，一般用 G3~G5 规格（相当于慢速滤纸）过滤细晶形沉淀。使用此类滤器时，需用减压抽气法过滤如图 3-35 所示。凡是烘干后即可称重或热稳定性

差的沉淀（如  $\text{AgCl}$ ）均需采用微孔玻璃漏斗或坩埚过滤。



图 3-33 微孔玻璃漏斗



图 3-34 微孔玻璃坩埚

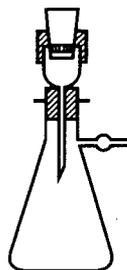


图 3-35 抽滤装置

不能用玻璃漏斗或坩埚过滤强碱性溶液，因它会损坏坩埚或漏斗的微孔。

关于有机试剂沉淀重量分析法的其余过程可按实验操作进行。

重量分析法的特点是干扰少、准确度高，至今仍有广泛的应用。其缺点是操作繁琐、费时。也可以微波炉代替马福炉用微波技术重量分析法。例如以  $\text{BaSO}_4$  沉淀重量法测定  $\text{Ba}^{2+}$  时用玻璃坩埚过滤  $\text{BaSO}_4$  沉淀并用微波炉干燥。但此法对沉淀条件和洗涤操作的要求更加严格，沉淀中不得包藏有  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等高沸点杂质，否则在干燥过程中不易分解或挥发，而灼烧干燥时可以除去  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等杂质。

## § 3-4 酸 度 计

### 一、酸度计简介

酸度计是对溶液中氢离子活度产生选择性响应的一种电化学传感器。在理论上，溶液的酸度可以这样测得：以参比电极、指示

电极和溶液组成工作电池，测量出电池的电动势。以已知酸度的标准缓冲溶液的 pH 为基准，比较标准缓冲溶液所组成的电池的电动势和待测试液组成的电池的电动势，从而得出待测试液的 pH。

酸度计由电极和电动势测量部分组成。电极用来与试液组成工作电池；电动势测量部分则将电池产生的电动势进行放大和测量，最后显示出溶液的 pH。多数酸度计还兼有毫伏测量档，可直接测量电极电位。如果配上合适的离子选择电极，还可以测量溶液中某一种离子的浓度（活度）。

酸度计通常以玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极。玻璃电极（图 3-36）的下端是一玻璃球泡，球泡内装有一定 pH 的内标准缓冲溶液，电极内还装有一个银 - 氯化银电极作为内

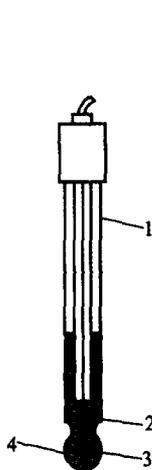


图 3-36 玻璃电极

1. 玻璃外壳，
2. Ag - AgCl 电极，
- 3 含 Cl<sup>-</sup> 的缓冲溶液，
4. 玻璃薄膜

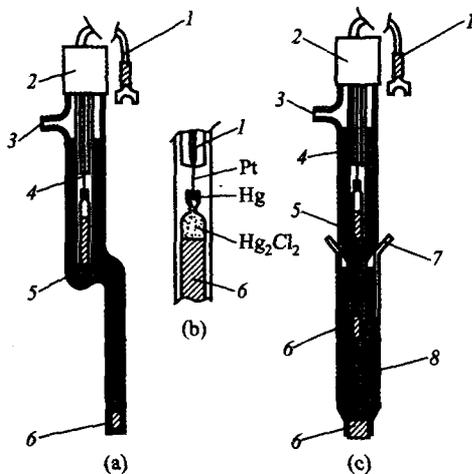


图 3-37 饱和甘汞电极

- (a) 单盐桥型 (b) 电极内部结构 (c) 双盐桥型
1. 导线, 2. 绝缘帽, 3. 加液口, 4. 内电极,
  5. 饱和 KCl 溶液, 6. 多孔性物质, 7 可卸盐桥磨口套管, 8. 盐桥内充液

参比电极，玻璃电极的电极电位随溶液 pH 的变化而改变。饱和甘汞电极(图 3-37)是由汞、甘汞 ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) 和饱和氯化钾溶液组成。其电极电位稳定，不随溶液 pH 的变化而改变。当玻璃电极与饱和甘汞电极以及待测溶液组成工作电池时，在 25℃ 下，所产生的电池电动势为

$$E = K' + 0.059 \text{ VpH}$$

式中， $K'$  为常数，测量这一电动势就可获得待测溶液的 pH。

用于对酸度计进行校正的 pH 标准溶液，应保证其 pH 稳定不变，一般采用缓冲溶液，即 pH 标准缓冲溶液。我国目前使用的几种 pH 标准缓冲溶液在不同温度下的 pH 列于表 3-5。常用的几种 pH 标准缓冲溶液的组成和配制方法见表 3-6。

表 3-5 不同温度下标准缓冲溶液的 pH

$t/^\circ\text{C}$	$0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 四草酸钾	饱和 酒石酸氢钾	$0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾	$0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸二氢钾和 磷酸氢二钠	$0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 四硼酸钠
0	1.67	-	4.01	6.98	9.40
5	1.67	-	4.01	6.95	9.39
10	1.67	-	4.00	6.92	9.33
15	1.67	-	4.00	6.90	9.27
20	1.68	-	4.00	6.88	9.22
25	1.69	3.56	4.01	6.86	9.18
30	1.69	3.55	4.01	6.84	9.14
35	1.69	3.55	4.02	6.84	9.10
40	1.70	3.54	4.03	6.84	9.07
45	1.70	3.55	4.04	6.83	9.04
50	1.71	3.55	4.06	6.83	9.01
55	1.72	3.56	4.08	6.84	8.99
60	1.73	3.57	4.10	6.84	8.96

表 3-6 标准缓冲溶液的配制方法

试剂名称	分子式	浓度 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	试剂的干燥与预处理	缓冲溶液的配制方法
四草酸钾	$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05	$(57\pm 2)^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重	12.7096 g $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量蒸馏水, 定量稀释至 1 L
酒石酸氢钾	$\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$	饱和	不必预先干燥	$\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ 溶于 $(25\pm 3)^\circ\text{C}$ 蒸馏水中直至饱和
邻苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	0.05	$(110\pm 5)^\circ\text{C}$ 干燥至恒重	10.2112 g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 溶于适量蒸馏水中, 定量稀释至 1 L
磷酸二氢钾和磷酸氢二钠	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	0.025	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ 在 $(110\pm 5)^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 在 $(120\pm 5)^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重	3.4021 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 和 3.5490 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶于适量蒸馏水, 定量稀释至 1 L
四硼酸钠	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.01	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 放在含有 NaCl 和蔗糖饱和液的干燥器中	3.8137 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量除去 $\text{CO}_2$ 的蒸馏水中, 定量稀释至 1 L

标准缓冲溶液须保存在盖紧的玻璃瓶或塑料瓶中(硼砂溶液应保存在塑料瓶中)。一般几周内可保持 pH 稳定不变, 低温保存可延长使用寿命。在电极浸入 pH 标准缓冲溶液之前, 玻璃电极与甘汞电极应用蒸馏水充分冲洗, 并用滤纸轻轻吸干, 以免标准缓冲溶液被稀释或沾污。pH 标准缓冲溶液在稳定期内可多次使用。如果由于变质发混, 则应弃去。

在使用酸度计测 pH 时, 一般只要有酸性、近中性和碱性三种标准就可以了。应选用与待测溶液的 pH 相近的 pH 标准缓冲溶液来校正酸度计, 这样可减少测量误差。

目前广泛应用的是直读式酸度计(电位计式少用), 它实际上是一台高输入阻抗的直流毫伏计。测出的电池的电动势经阻抗变换后进行直流放大, 带动电表直接显示出溶液的 pH。目前, 国产的酸度计型号繁多, 精度不同(如 pH5—25 型酸度计的测量精度

为 0.1 pH 或 10 mV, pHs—2 型酸度计为 0.02 pH 或 2 mV, pHs—3C 型数字式酸度计为 0.01 pH 或 1 mV), 使用方法也有差异, 应按照仪器所附的使用说明书进行操作。

## 二、pHS—2 型酸度计

pHS—2 型酸度计是一种较为精密的高阻抗输入的直流毫伏计, 它是用电位法测量溶液中氢离子浓度常用的仪器。pHS—2 型酸度计的面板结构如图 3-38 所示。

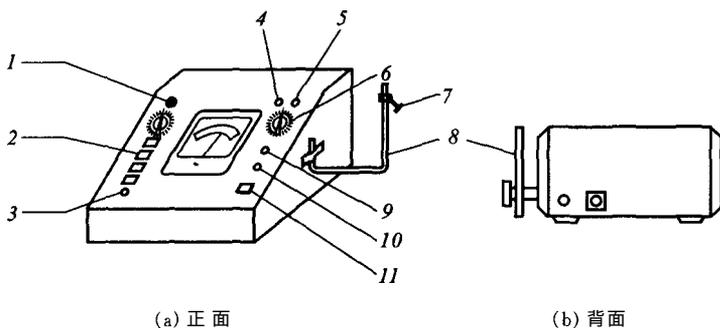


图 3-38 pHs—2 型酸度计

测量溶液 pH 时, 按下述操作进行。

(1) 电极安装 先把电极夹子 7 夹在电极杆 8 上, 然后将玻璃电极夹在夹子上, 玻璃电极的插头插在电极插口 5 内, 并将小螺丝旋紧。甘汞电极夹在另一夹子上, 甘汞电极引线连接在接线柱 4 上。使用时应把上面的小橡皮塞和下端橡皮塞拔去, 以保持液位压差, 不用时要把它们套上。

(2) 校正 如要测量 pH 先按下按键 2 但读数开关 11 保持不按状态。左上角指示灯 1 应亮, 为要保持仪表稳定, 测量前要预热半小时以上。

a 用温度计测量被测溶液的温度。

b. 调节温度补偿器到被测溶液的温度值。

c. 将分档开关 6 放在“6”调节零点调节器 3 使指针指在 pH “1.00”上。

d. 将分档开关 6 放在“校”位置，调节校正调节器 9 使指针指在满刻度。

e. 将分档开关 6 放在“6”位置上重复检查 pH“1.00”位置。

f. 重复 c 和 d 两个步骤。

(3) 定位 仪器附有三种标准缓冲溶液 (pH 为 4.00, 6.86, 9.20)，可选用一种与被测溶液的 pH 较接近的缓冲溶液对仪器进行定位。仪器定位操作步骤如下。

a. 向烧杯内倒入标准缓冲溶液，按溶液温度查出该温度时溶液的 pH。根据这个数值，将分档开关 6 放在合适的位置上。

b. 将电极插入缓冲溶液，轻轻摇动，按下读数开关 16。

c. 调节定位调节器 10 使指针指在缓冲溶液的 pH (即开档开关上的指示数加表盘上的指示数)，至指针稳定为止。重复调节定位调节器。

d. 开启读数开关，将电极上移，移去标准缓冲溶液，用蒸馏水清洗电极头部，并用滤纸将水吸干。这时，仪器已定好位，后面测量时，不得再动定位调节器。

#### (4) 测量

a. 放上盛有待测溶液的烧杯，移下电极，将烧杯轻轻摇动。

b. 按下读数开关 11 调节分档开关 6 读出溶液的 pH。如果指针打出左面刻度，则应减少分档开关的数值。如指针打出右面刻度，应增加分档开关的数值。

c. 重复读数，待读数稳定后，放开读数开关，移走溶液，用蒸馏水冲洗电极，将电极保存好。

d. 关上电源开关，套上仪器罩。

### 三、pHS—3C 型酸度计

pHS—3C 型酸度计是一种精密数字显示 pH 计，其测量范围宽，重复性误差小。pHS—3C 型酸度计的面板结构如图 3-39

所示。

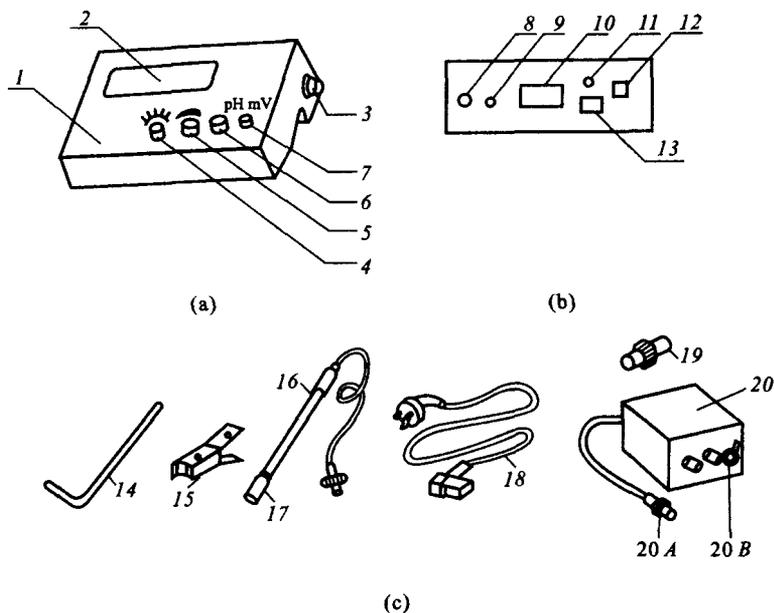


图 3-39 pH-3C 酸度计示意图及仪器配件

(a) 仪器正面图 (b) 仪器后面板 (c) 仪器配件

1. 前面板, 2. 显示屏, 3. 电极梗插座, 4. 温度补偿调节旋钮, 5. 斜率补偿调节旋钮, 6. 定位调节旋钮, 7. 选择旋钮 (pH 或 mV), 8. 测量电极插座, 9. 参比电极插座, 10. 铭牌, 11. 保险丝, 12. 电源开关, 13. 电源插座, 14. 电极梗, 15. 电极夹, 16. E-201-C 型壳充式 pH 复合电极, 17. 电极套, 18. 电源线, 19. Q9 短路插头, 20. 电极插转换器, 20A. 转换器插头, 20B. 转换器插座

测量溶液 pH 时, 按下述操作进行。

(1) 电极安装 电极梗 14 插入电极架插座, 电极夹 15 夹在电极梗 14 上 复合电极 16 夹在电极夹 15 上 拔下电极 16 前端的电极套 17, 用蒸馏水清洗电极, 再用滤纸吸干电极底部的水分。

(2) 开机 将电源线 18 插入电源插座 13 按下电源开关 12。

电源接通后 预热 30 min，接着进行标定。

(3) 标定 将选择旋钮 7 调到 pH 档, 调节温度旋钮 4 使旋钮白线对准溶液温度值, 把斜率调节旋钮 5 顺时针旋到底, 把清洗过的电极插入 pH = 6.86 的标准缓冲溶液中, 调节定位调节旋钮, 使仪器显示读数与该缓冲溶液的 pH 一致。用蒸馏水清洗电极 再用 pH = 4.00 或 9.18 的标准缓冲溶液重复操作, 调节斜率旋钮到 pH = 4.00 或 9.18, 直至不用再调节定位或斜率两调节旋钮为止。至此, 完成仪器的标定。

注意: 一般情况下, 在 24 h 内仪器不需再标定, 经标定的仪器定位及斜率调节旋钮不应再有变动。

(4) 测量溶液的 pH 用蒸馏水清洗电极头部, 用滤纸吸干, 将电极浸入被测溶液中, 用玻璃棒搅拌溶液, 使溶液均匀, 在显示屏上读出溶液的 pH。若被测溶液与定位溶液的温度不同时, 则先调节“温度”调节旋钮 4 使白线对准被测溶液的温度值 再将电极插入被测溶液中, 读出该溶液的 pH。

### § 3-5 吸光光度法常用仪器及基本操作

吸光光度法是根据物质对光选择性吸收而进行分析的方法。吸光光度法的理论基础是光的吸收定律——朗伯 - 比尔定律, 其数学表达式为

$$A = Kdc$$

朗伯 - 比尔定律的物理意义是, 当一束平行单色光垂直通过某溶液时, 溶液的吸光度  $A$  与吸光物质的浓度  $c$  及液层厚度  $d$  成正比。

当液层厚度  $d$  以 cm、吸光物质浓度  $c$  以  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  为单位时, 系数  $K$  就以  $\epsilon$  表示, 称为摩尔吸收系数。此时朗伯 - 比尔定律表示为

$$A = \epsilon dc$$

摩尔吸收系数  $\epsilon$  的单位为  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 。

吸光光度法具有较高的灵敏度和一定的准确度，特别适宜于微量组分的测量。本法还具有操作简便、快速、适用范围广等特点，在分析化学中占有重要的地位。

吸光光度法使用的仪器，主要由图 3-40 中所示五部分组成。

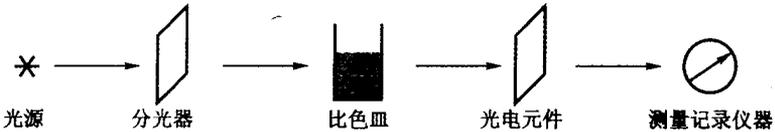


图 3-40 分光光度计主要部件示意图

下面简单介绍在可见光区使用的 721 型和 721B 型分光光度计的结构和使用方法。

## 一、721型分光光度计

### 1. 结构

721 型分光光度计与 72 型分光光度计相比较，其结构上有了很大的改进。它用体积很小的晶体管稳压电源代替了笨重的磁饱和稳压器。用真空光电管代替硒光电池。放大器以结型场效应管 3DJ6F(BG<sub>12</sub>) 作为输入级，发挥了其高输入阻抗、低噪音的优点。放大后的微电流推动指针式微安表，以此代替了体积较大而且容易损坏的灵敏悬镜式光点检流计。由于整机系统的改进，故体积减少，并且稳定性和灵敏性都有所提高。仪器结构示意简图见图 3-41。

仪器采用钨丝灯作光源，玻璃棱镜为单色器。单色光经比色皿内溶液射到光电管上，产生光电流，经放大器放大后可直接在微安表上读出吸光度或透光率。

仪器的外形见图 3-42。在比色皿暗盒的右侧，装有一套光

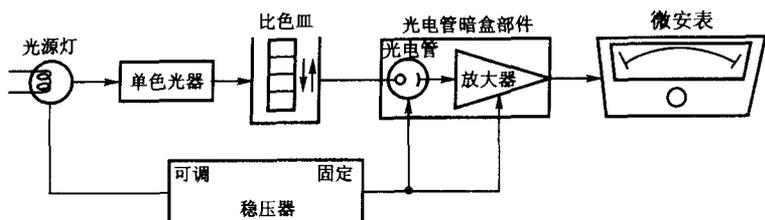


图 3-41 721 型分光光度计结构示意图

门部件，暗盒盖打开后，其顶杆露出盒边小孔，依靠比色皿暗盒盖的关与开，使光门相应地开启或关闭。

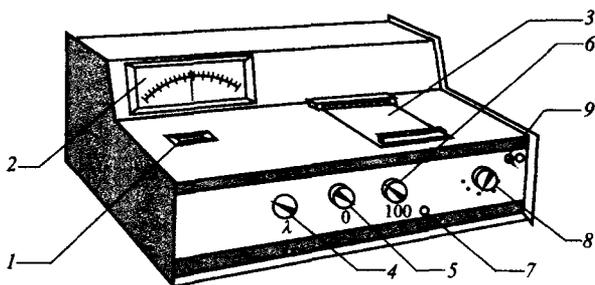


图 3-42 721 型分光光度计

1. 波长读数盘 2 电表, 3. 比色皿暗盒盖, 4. 波长调节, 5. “0”透光率调节, 6. “100%”透光率调节, 7 比色皿架拉杆, 8. 灵敏度选择, 9. 电源开关

## 2. 使用方法

(1) 在仪器尚未接通电源时，电表的指针必须位于“0”刻线上，若不在零位，则调节电表上零点校正螺丝，使指针至“0”。

(2) 打开比色皿暗盒盖以关闭光门，接通 220 V 电源，打开电源开关 预热仪器 20 min。

(3) 将波长调节旋钮调至所需波长，将灵敏度选择预置于“1”档<sup>①</sup>。

(4) 用“0”透光率调节旋钮将仪器调节在透光率“0”处，常称此操作为调节机械零点。

(5) 将装有溶液的比色皿<sup>②</sup>放入比色皿架中。盖上比色皿暗盒盖，此时光路开启。让参比溶液置于光路上，用“100%”透光率调节旋钮使电表指针指在透光率100%位置（即 $A=0.00$ ）。

(6) 重复几次打开、关上比色皿暗盒盖，反复调整透光率“0”和“100%”，待指示稳定后，方可开始测量。

(7) 将待测溶液推入光路，读取吸光度。读数后将比色皿暗盒盖打开。

(8) 每当改变波长测量时，必须重新校正透光率“0”和“100%”。

(9) 仪器使用完毕，取出比色皿，洗净、晾干。关闭电源开关，拔下电源插头，复原仪器（短时间停用仪器，不必关闭电源，只需打开比色皿暗盒盖）。

① 灵敏度档分为五档，“1”档的灵敏度最低，逐档增加。其选择原则是：当用参比溶液调节透光率100%时，在保证良好地调节至100%的前提下，尽可能采用灵敏度较低的档。这样，仪器将有较高的稳定性。因此，调节时，一般先置于“1”档，当灵敏度不足而调不到100%时，再逐档增高。每当改变灵敏度后，须重新校正透光率“0”和“100%”。

② 比色皿使用注意事项如下。拿取比色皿时，手指不能接触其透光面。测定溶液的吸光度时，应先用该溶液润洗比色皿内壁2~3次。测定一系列溶液的吸光度时，通常是按从稀到浓的顺序测定。被测定的溶液以装至比色皿的3/4高度为宜。盛好溶液后，应先用滤纸轻轻吸去比色皿外部的液体，再用擦镜纸轻轻擦拭透光面，直至洁净透明。一般把盛放参比溶液的比色皿放在第一格内，待测溶液放在其它格内。根据溶液浓度的不同，选用适当厚度的比色皿，使溶液的吸光度处于0.8以内。实验过程中，勿将盛有溶液的比色皿放在分光光度计面板上，以免沾污或腐蚀仪器。实验完毕，比色皿要洗净、晾干，必要时可用(1+1)或(1+2)的硝酸或盐酸，或者适当的溶剂浸洗，忌用碱液或强氧化性洗涤剂洗涤。

## 二、721B 型分光光度计

### 1. 结构

721B 型分光光度计的外形与结构示意图见图 3-43 和图 3-44。

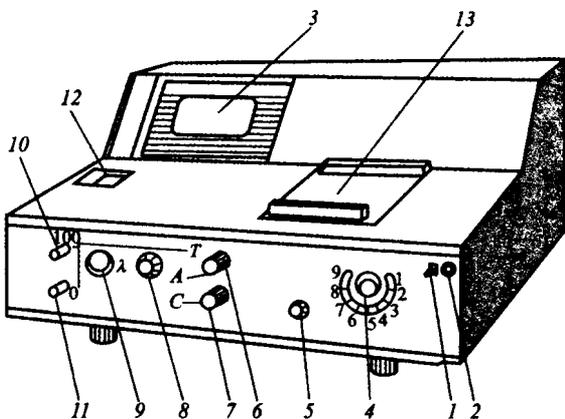


图 3-43 721B 型分光光度计外形图

1 电源开关, 2 指示灯, 3. 数字电压表, 4. 灵敏度调节旋钮, 5. 试样架拉杆, 6. 吸光度调零旋钮, 7. 浓度旋钮, 8. 选择开关, 9 波长手轮, 10. 100% (T) 旋钮, 11. 0% (T) 旋钮, 12. 波长刻度窗, 13. 样品室盖

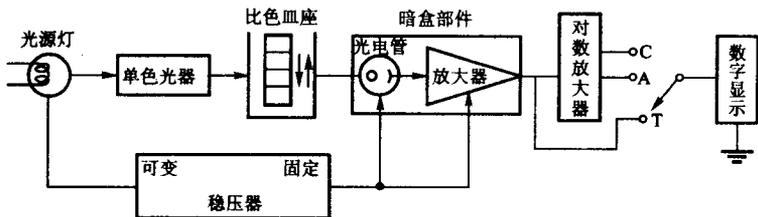


图 3-44 721B 型分光光度计结构示意图

721B 型分光光度计的光信号由光电管受理后, 通过高值电阻

转换成微弱的信号，再经微电流放大器放大，在数字显示器上直接读取吸光度或透光率。

## 2. 使用方法

(1) 将灵敏度调节旋钮置于“1”档；将选择开关置于“T”档，调节波长手轮至所需的波长。

(2) 接通电源，开启电源开关。打开样品室盖关闭光门，调节T旋钮，使数字显示为“00.0”，然后将样品室盖盖上开启光门，置比色皿座于蒸馏水校正位置，调节100%(T)旋钮，至显示透光率“100.0”附近 并将仪器预热 20 min。

(3) 打开样品室盖，调节0%(T)旋钮 使显示为“00.0”将装有溶液的比色皿置于比色皿座中，盖上样品室盖。将参比溶液置于光路，调节100%(T)旋钮，使显示为“100.0”。若未能显示到“100.0”，则增大灵敏度档，再调节100%(T)旋钮，直至显示为“100.0”重复操作此项，直至仪器显示稳定。

(4) 在仪器稳定显示透光率为“100.0”时将选择开关置于吸光度A档，调节吸光度调零旋钮，使显示为“000”然后将被测溶液置于光路，则显示出被测溶液的吸光度A值。读数后打开样品室盖。

(5) 测量过程中，应常进行(3)的操作，以校正透光率“00.0”和“100.0”。每当改变波长或灵敏度档时，都应重新校正透光率“00.0”和“100.0”。

(6) 仪器使用完毕，关闭电源，拔下电源开关。取出比色皿，洗净。复原仪器，盖上防尘罩，并进行仪器使用情况登记。

此外 还有 722 型和 723 型等分光光度计。

722 型光度计是以碘钨灯为光源、衍射光栅为色散元件、端窗式光电管为光电转换器的单光束、数显式可见光分光光度计。波长为 330~800 nm 波长精度为  $\pm 2$  nm 波长重现性为 0.5 nm 单色光的带宽为 6 nm，吸光度的显示范围为 0~1.999 吸光度的精确度为 0.004(在  $A=0.5$  处)试样架可置 4 个吸收池。

723 型分光光度计是采用单片微机控制的普及型智能化仪器，仪器采用衍射光栅，能在近紫外、可见光谱范围内（330～800 nm）使用，波长精度高，读数稳定，具有自动调整 100% 和“0%”、四孔校正、自动扫描、自动绘图、打印及浓度计算等功能。751 型可见及紫外分光光度计具有两种光源——钨丝灯和氢灯，单色光器用石英棱镜，接受器用两只光电管——氧化铯光电管（红敏光电管）和铯铷光电管（蓝敏光电管），可在紫外、可见和近红外光谱范围内（200～1000 nm）使用。

实验前，先请学生看《吸光光度法基本操作》电视录像。实验数据的记录应该是表格式的，文字式的记录方法或流水账式的记录方式不便进行数据分析。吸光光度法实验数据的处理一般包括手工绘制各种条件试验曲线、标准曲线以及计算试样中被测物质的含量。对有条件的学校，可让学生同时用计算机进行数据处理，计算机处理示例参见本书第十一章有关部分。下面着重介绍吸光光度法实验数据的手工图形处理。

将一组数据正确地用图形表示出来，通常包括以下几个步骤。

(1) 选择合适的坐标纸 在吸光光度分析中最常用的是直角坐标纸。

(2) 坐标的确定 通常横坐标  $x$  轴代表实验误差较小、便于测量和控制的自变量，如标准溶液的体积、浓度、入射光的波长等。以纵坐标  $y$  轴代表因变量，例如溶液的吸光度等。

(3) 坐标比例尺的选择

要能表示全部有效数字，以便从图形上求出各量的准确度与测量的准确度相适应。

图纸每小格所对应的数值应便于迅速简便的读数，便于计算 如用 1,2,4,5 等。

横坐标与纵坐标数据单位比例合适，使得图形与全幅坐标纸相适应。若是一直线图形，使直线与横坐标夹角在  $45^\circ$  左右。

(4) 画坐标轴 在纵轴的左面和横轴的下面，注明该轴所代

表的变量的名称和单位，并每隔一定距离写下该处变量应有的标度，以便作图及读数。但不要将分析数据写在轴旁。横坐标读数自左到右，纵坐标读数自下而上。

(5) 根据测得的数据描点 可用空心小圆“ $\circ$ ”或实心“ $\bullet$ ”符号标出。为了易于区分，还可用不同的符号如“ $\times$ ”、“ $+$ ”、“ $\Delta$ ”等来表示。为便于相互比较，可把各种数据绘于同一图上。标记的中心应与数据的坐标重合。

(6) 连曲线或直线绘图按所描点的分布情况，作光滑连续曲线或作直线。该线表示实验点的平均变动情况，因此该线不须全部通过各点，尽可能使各未落在该线上的其余各实验点均匀分布在曲线或直线两侧邻近即可。

## § 3-6 定量分析基本操作实验

### 实验 3-1 分析天平称量练习

实验前，预习本教材 § 3-1 的内容并观看分析天平及称量教学录像。主要内容为：分析天平的种类，天平称量原理，天平构造，分析天平的使用及称量方法等。

#### 一、实验目的

1. 学习分析天平的基本操作和常用称量方法（直接称量法、固定质量称量法和递减称量法），为以后的分析实验打好称量技术基础。

2. 经过 3 次称量练习后，要求达到：固定质量称量法称一个试样的时间在 8 min 内；递减称量法称一个试样的时间在 12 min 内，倾样次数不超过 3 次，连续称两个试样的时间不超过 15 min，并做到称出的两份试样的质量均在 0.3~0.4 g 之间。

3. 培养准确、整齐、简明地记录实验原始数据的习惯，不可涂

改数据，不可将测量数据记录在实验记录本以外的任何地方。

## 二、实验原理

参见本教材 § 3-1 有关部分。

## 三、主要试剂和仪器

1. TG328B 型分析天平。
2. 台秤 又称托盘天平、药物天平 )
3. 表面皿。
4. 称量瓶。
5. 烧杯 50 mL。
6. 牛角匙。
7. 石英砂或  $K_2Cr_2O_7$  粉末试样。

## 四、实验步骤

### 1. 固定质量称量法

称取 0.5 000 g 石英砂或  $K_2Cr_2O_7$  试样两份。称量方法如下：

(1) 在分析天平上准确称出洁净干燥的表面皿或小烧杯的质量(可先在台秤上粗称)，记录称量数据；

(2) 在天平的右盘增加 500 mg 砝(圈)码；

(3) 用牛角匙将试样慢慢加到表面皿的中央，直到天平的平衡点与称量表面皿时的平衡点基本一致(误差范围 $\leq 0.2$  mg)，记录称量数据和试样的实际质量；

(4) 可以多练习几次。以表面皿加试样为起点，再增加 0.5 000 g 砝码，继续敲入试样，直到平衡为止。如此反复练习 2~3 次。

### 2. 递减称量法

称取 0.3~0.4 g 试样两份。

(1) 取两个洁净、干燥的小烧杯或磁坩埚，分别在分析天平上称准至 0.1 mg。记录为  $m_0$  和  $m'_0$ 。

(2) 取一个洁净、干燥的称量瓶，先在台秤上粗称其大致质量 然后加入约 1.2 g 试样。在分析天平上准确称量其质量，记录

为  $m_1$ ，估计一下样品的体积，转移 0.3~0.4 g 试样（约占试样总体积的 1/3）至第一个已知质量的空的小烧杯中，称量并记录称量瓶和剩余试样的质量  $m_2$ 。以同样方法再转移 0.3~0.4 g 试样至第二个小烧杯中，再次称量称量瓶的剩余量  $m_3$ 。

(3) 分别准确称量两个已有试样的小烧杯，记录其质量为  $m'_1$  和  $m'_2$ 。

(4) 参照表 3-7 的格式认真记录实验数据并计算实验结果。

表 3-7 称量练习记录格式

称量编号	I	II
$m$ (称瓶 + 试样)/g	$m_1 =$ $m_2 =$	$m_2 =$ $m_3 =$
$m$ (称出试样)/g	$m_{s1} =$	$m_{s2} =$
$m$ (烧杯 + 试样)/g	$m'_1 =$	$m'_2 =$
$m$ (空烧杯)/g	$m_0 =$	$m'_0 =$
$m$ (烧杯中试样)/g	$m'_{s1} =$	$m'_{s2} =$
偏差 /mg		

(5) 若称量结果未达到要求，应寻找原因，再作称量练习，并进行计时，检验自己称量操作正确、熟练的程度。

### 五、思考题

1. 用分析天平称量的方法有哪几种？固定称量法和递减称量法各有何优缺点？在什么情况下选用这两种方法？如使用的是电子天平，如何进行这两种方法的称重更好？

2. 在实验中记录称量数据应准至几位？为什么？

3. 称量时，每次均应将砝码和物体放在天平盘的中央。为什么？

4. 使用称量瓶时，如何操作才能保证试样不致损失？

5. 本实验中要求称量偏差不大于 0.4 mg，为什么？

## 实验 3-2 滴定分析基本操作练习

实验前，先预习本教材 § 3-2 的内容并观看滴定分析基本操

作录像。主要内容为：滴定管的使用与滴定分析基本操作；容量瓶和移液管（吸量管）的使用。

### 一、实验目的

1. 学习、掌握滴定分析常用仪器的洗涤和正确使用方法。
2. 通过练习滴定操作，初步掌握甲基橙、酚酞指示剂终点的确定。

### 二、实验原理

$0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液（强酸）和  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH（强碱）相互滴定时，化学计量点时的 pH 为 7.0 滴定的 pH 突跃范围为 4.3 ~ 9.7，选用在突跃范围内变色的指示剂，可保证测定有足够的准确度。甲基橙（简称为 MO）的 pH 变色区域是 3.1（红）~ 4.4（黄）酚酞（简称为 pp）的 pH 变色区域是 8.0（无色）~ 9.6（红）。在指示剂不变的情况下，一定浓度的 HCl 溶液和 NaOH 溶液相互滴定时，所消耗的体积之比值  $V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$  应是一定的，改变被滴定溶液的体积，此体积之比应基本不变。借此，可以检验滴定操作技术和判断终点的能力。

### 三、主要试剂和仪器

1. HCl 溶液  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
2. 固体 NaOH。
3. 甲基橙溶液  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
4. 酚酞溶液  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  乙醇溶液。

### 四、实验步骤

#### 1. 溶液配制

(1)  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液 用洁净量杯量取约 17 mL  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液，倒入装有约 980 mL 水的 1 L 试剂瓶中，加水稀释至 1 L 盖上玻璃塞 摇匀。

(2)  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液 称取固体 NaOH 4 g（如何算得的？）置于 250 mL 烧杯中，马上加入蒸馏水使之溶解，稍冷却后

转入试剂瓶中 加水稀释至 1 L 用橡皮塞塞好瓶口 充分摇匀<sup>②</sup>

## 2. 酸碱溶液的相互滴定

(1) 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液润洗碱式滴定管 2~3 次 每次用 5~10 mL 溶液润洗。然后将滴定剂倒入碱式滴定管中, 滴定管液面调节至 0.00 刻度。

(2) 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸溶液润洗酸式滴定管 2~3 次 每次用 5~10 mL 溶液, 然后将盐酸溶液倒入滴定管中, 调节液面到 0.00 刻度。

(3) 在 250 mL 锥形瓶中加入约 20 mL NaOH 溶液, 2 滴甲基橙指示剂, 用酸管中的 HCl 溶液进行滴定操作练习。务必熟练掌握操作。练习过程中, 可以不断补充 NaOH 和 HCl 溶液, 反复进行, 直至操作熟练后, 再进行 4)、(5)、(6) 的实验步骤。

(4) 由碱管中放出 NaOH 溶液 20~25 mL 于锥形瓶中, 放出时以每分钟约 10 mL 的速度 即每秒滴入 3~4 滴溶液 加入 2 滴甲基橙指示剂, 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液滴定至黄色转变为橙色<sup>③</sup>。记下读数。平行滴定三份。数据按下列表格记录。计算体积比  $V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$  要求相对偏差在  $\pm 0.3\%$  以内。

(5) 用移液管吸取 25.00 mL  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液于 250 mL 锥形瓶中 加 2~3 滴酚酞指示剂 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液滴

这种配制方法对于初学者较为方便, 但不严格。因为市售的 NaOH 常因吸收  $\text{CO}_2$  而混有少量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 以致在分析结果中导致误差。如要求严格, 必须设法除去  $\text{CO}_3^{2-}$  离子, 详细内容参看第四章酸碱滴定实验。

② NaOH 溶液腐蚀玻璃, 不能使用玻璃塞, 否则长久放置, 瓶子打不开, 且浪费试剂。一定要使用橡皮塞。长期久置的 NaOH 标准溶液, 应装入广口瓶中, 瓶塞上部装有一碱石灰装置, 以防止吸收  $\text{CO}_2$  和水分。

如果甲基橙由黄色转变为橙色终点不好观察, 可用三个锥形瓶比较: 一锥形瓶中放入 50 mL 水 滴入甲基橙 1 滴, 呈现黄色; 另一锥形瓶中加入 50 mL 水, 滴入甲基橙 1 滴, 滴入 1/4 或 1/2 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液, 则为橙色; 另取一锥形瓶, 其中加入 50 mL 水 滴入 1 滴甲基橙 滴入 1 滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH, 则呈现深黄色。比较后有助于确定橙色。

定溶液呈微红色，此红色保持 30 s 不褪色即为终点。如此平行测定三份，要求三次之间所消耗 NaOH 溶液的体积的最大差值不超过  $\pm 0.04$  mL。

(6) 同(5)操作，改变指示剂，选用百里酚蓝 - 甲酚红混合指示剂。平行测定三份，所消耗 NaOH 溶液的体积，三次之间的最大差值要求  $\leq \pm 0.04$  mL。

### 3. 滴定记录表格

(1) HCl 溶液滴定 NaOH 溶液 (指示剂：甲基橙)

记录项目 \ 滴定号码	I	II	III
$V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$			
$V_{\text{HCl}}/\text{mL}$			
$V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$			
平均值 $V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$			
偏差相对/%			
平均相对偏差/%			

(2) NaOH 溶液滴定 HCl 溶液 (指示剂 酚酞)

记录项目 \ 滴定号码	I	II	III
$V_{\text{HCl}}/\text{mL}$			
$V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$			
$\bar{V}_{\text{NaOH}}/\text{mL}$			
$n$ 次间 $V_{\text{NaOH}}$ 最大绝对差值/mL			

### 五、思考题

1. 配制 NaOH 溶液时，应选用何种天平称取试剂？为什么？
2. HCl 和 NaOH 溶液能直接配制准确浓度吗？为什么？

3. 在滴定分析实验中，滴定管、移液管为何需要用滴定剂和要移取的溶液润洗几次？滴定中使用的锥形瓶是否也要用滴定剂润洗？为什么？

4. HCl 溶液与 NaOH 溶液定量反应完全后，生成 NaCl 和水，为什么用 HCl 滴定 NaOH 时采用甲基橙作为指示剂，而用 NaOH 滴定 HCl 溶液时使用酚酞（或其它适当的指示剂）？

### 实验 3-3 容量仪器的校准

#### 一、实验目的

了解容量仪器校准的意义，学习容量仪器校准的方法，初步掌握滴定管的校准、容量瓶的校准及移液管和容量瓶的相对校准。

#### 二、实验原理

滴定管、移液管和容量瓶是分析实验中常用的玻璃量器，都具有刻度和标称容量。量器产品都允许有一定的容量误差。在准确度要求较高的分析测试中，对自己使用的一套量器进行校准是完全必要的。

校准的方法有称量法和相对校准法。称量法的原理是，用分析天平称量被校量器中量入或量出的纯水的质量  $m$  再根据纯水的密度  $\rho$  计算出被校量器的实际容量。

测量液体体积的基本单位是升（L）。1 L 是指在真空中，1 kg 的水在最大密度时（3.98℃）所占的体积。换句话说，就是在 3.98 和真空中称量所得的水的质量，在数值上就等于它以毫升表示的体积。

由于玻璃的热胀冷缩，所以在不同温度下，量器的容积也不同。因此，规定使用玻璃量器的标准温度为 20℃。各种量器上标出的刻度和容量，称为在标准温度 20℃ 时量器的标称容量。但是，在实际校准工作中，容器中水的质量是在室温下和空气中称量的。因此必须考虑如下三个方面的影响：

(1) 由于空气浮力使质量改变的校正；

(2) 由于水的密度随温度而改变的校正；

(3) 由于玻璃容器本身容积随温度而改变的校正。

考虑了上述的影响，可得出 20 ℃ 容量为 1 L 的玻璃容器 在不同温度时所盛水的质量（见表 3-8）。据此计算量器的校正值十分方便。

如某支 25 mL 移液管在 25 ℃ 放出的纯水质量为 24.921 g；密度为  $0.99617 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  计算该移液管在 20℃ 时的实际容积。

$$V_{20} = \frac{24.921 \text{ g}}{0.99617 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}} = 25.02 \text{ mL}$$

则这支移液管的校正值为  $25.02 \text{ mL} - 25.00 \text{ mL} = +0.02 \text{ mL}$ 。

需要特别指出的是：校准不当和使用不当都是产生容量误差的主要原因，其误差甚至可能超过允差或量器本身的误差。因而在校准时务必正确、仔细地进行操作，尽量减小校准误差。凡要使用校准值的，其校准次数不应少于两次，且两次校准数据的偏差应不超过该量器容量允许的  $1/4$ ，并取其平均值作为校准值。

表 3-8 不同温度下 1 L 水的质量（在空气中用黄铜砝码称量）

$t/^\circ\text{C}$	$m/\text{g}$	$t/^\circ\text{C}$	$m/\text{g}$	$t/^\circ\text{C}$	$m/\text{g}$
10	998.39	19	997.34	28	995.44
11	998.33	20	997.18	29	995.18
12	998.24	21	997.00	30	994.91
13	998.15	22	996.80	31	994.64
14	998.04	23	996.60	32	994.34
15	997.92	24	996.38	33	994.06
16	997.78	25	996.17	34	993.75
17	997.64	26	995.93	35	993.45
18	997.51	27	995.69		

有时，只要求两种容器之间有一定的比例关系，而无需知道它们各自的准确体积，这时可用容量相对校准法。经常配套使用的移液管和容量瓶，采用相对校准法更为重要。例如，用 25 mL 移

液管移取蒸馏水于干净且倒立晾干的 100 mL 容量瓶中，到第 4 次重复操作后，观察瓶颈处水的弯月面下缘是否刚好与刻线上缘相切。若不相切，应重新作一记号为标线，以后此移液管和容量瓶配套使用时就用校准的标线。

为了更全面、详细了解容量仪器的校准，可参考 JJG196 - 90 《常用玻璃量器检定规程》。

### 三、主要试剂和仪器

1. 分析天平。
2. 滴定管 50 mL。
3. 容量瓶 100 mL。
4. 移液管 25 mL。
5. 锥形瓶 50 mL 带磨口玻璃塞。

### 四、实验步骤

#### 1. 滴定管的校准（称量法）

将已洗净且外表干燥的带磨口玻璃塞的锥形瓶<sup>①</sup>放在分析天平上称量，得空瓶质量  $m_{\text{瓶}}$  记录至 0.001 g 位。

再将已洗净的滴定管盛满纯水，调至 0.00 mL 刻度处，从滴定管中放出一定体积（记为  $V_0$ ）如放出 5 mL 的纯水于已称量的锥形瓶中<sup>②</sup>盖紧塞子称出“瓶 + 水”的质量  $m_{\text{瓶+水}}$  两次质量之差即为放出之水的质量  $m_{\text{水}}$ 。用同法称量滴定管从 0 到 10 mL, 0 到 15 mL, 0 到 20 mL, 0 到 25 mL, ... 等刻度间的  $m_{\text{水}}$  用实验水温<sup>③</sup>时水的密度来除每次  $m_{\text{水}}$ ，即可得到滴定管各部分的实际容量  $V_{20}$ 。重复校准一次，两次相应区间的水质量相差应小于 0.02 (g 为什么?) 求出平均值，并计算校准值  $\Delta V(V_{20} - V_0)$ 。以  $V_0$

① 拿取锥形瓶时，可如拿取称量瓶那样用纸条（三层以上）套取。

锥形瓶磨口部位不要沾到水。

③ 测量实验水温时，须将温度计插入水中 5~10 min 后才读数，读数时温度计部仍应浸在水中。严格来说，必须使用分度值为 0.1 的温度计。

为横坐标  $\Delta V$  为纵坐标，绘制滴定管校准曲线。

现将一支 50 mL 滴定管在水温 21℃ 校准的部分实验数据列于表 3-9。

表 3-9 50 mL 滴定管校正表 (水温 21℃,  $\rho = 0.99700 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )

$V_0/\text{mL}$	$m_{\text{瓶}+\text{水}}/\text{g}$	$m_{\text{瓶}}/\text{g}$	$m_{\text{水}}/\text{g}$	$V_{20}/\text{mL}$	$\Delta V_{\text{校正值}}/\text{mL}$
0.00~5.00	34.148	29.207	4.941	4.96	-0.04
0.00~10.00	39.317	29.315	10.002	10.03	+0.03
0.00~15.00	44.304	29.350	14.954	15.00	0.00
0.00~20.00	49.395	29.434	19.961	20.02	+0.02
0.00~25.00	54.286	29.383	24.903	24.98	-0.02
.....					

移液管和容量瓶也可用称量法进行校准。校准容量瓶时，当然不必用锥形瓶，且称准至 0.01 g 即可。

## 2. 移液管和容量瓶的相对校准

用洁净的 25 mL 移液管移取纯水于干净且晾干的 100 mL 容量瓶中，重复操作 4 次后，观察液面的弯月面下缘是否恰好与标线上缘相切，若不相切，则用胶布在瓶颈上另作标记，以后实验中，此移液管和容量瓶配套使用时，应以新标记为准。

## 五、思考题

1. 校准滴定管时锥形瓶和水的质量只需称准到 0.001 g 为什么？
2. 容量瓶校准时为什么需要晾干？在用容量瓶配制标准溶液时是否也要晾干？
3. 在实际分析工作中如何应用滴定管的校准值？
4. 试对本实验三个脚注分别问个为什么，然后作出解答。
5. 分段校准滴定管时为什么每次都要从 0.00 mL 开始？
6. 试写出以称量法对移液管、单标线吸量管进行校准的简要步骤。

## 第四章

# 酸碱滴定实验

### 实验 4-1 食用白醋中 HAc 浓度的测定

#### 一、实验目的

1. 了解基准物质邻苯二甲酸氢钾 ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) 的性质及其应用。
2. 掌握 NaOH 标准溶液的配制, 标定及保存要点。
3. 掌握强碱滴定弱酸的滴定过程, 突跃范围及指示剂的选择原理。

#### 二、实验原理

醋酸为有机弱酸 ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) 与 NaOH 反应式为



反应产物为弱酸强碱盐, 滴定突跃在碱性范围内, 可选用酚酞等碱性范围变色的指示剂。食用白醋中醋酸含量大约在  $30 \sim 50 \text{ mg mL}^{-1}$ 。

#### 三、主要试剂和仪器

1. NaOH 溶液  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  用烧杯在粗天平上称取  $4 \text{ g}^{\text{①}}$

为了除去 NaOH 吸收  $\text{CO}_2$  形成的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 称取  $5 \sim 6 \text{ g}$  固体 NaOH, 置于  $250 \text{ mL}$  烧杯中, 用煮沸并冷却后的蒸馏水  $5 \sim 10 \text{ mL}$  迅速洗涤  $2 \sim 3$  次以除去 NaOH 表面上少量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。余下的固体 NaOH 用水溶解后加水稀释至  $1 \text{ L}$ 。

固体 NaOH 加入新鲜的或煮沸除去 CO<sub>2</sub> 的蒸馏水，溶解完全后，转入带橡皮塞的试剂瓶中，加水稀释至 1 L 充分摇匀。

2. 酚酞指示剂 2 g·L<sup>-1</sup> 乙醇溶液。

3. 邻苯二甲酸氢钾 (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) 基准物质在 100~125℃ 干燥 1 h 后，置于干燥器中备用。

#### 四、实验步骤

1. 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 标准溶液浓度的标定

在称量瓶中以差减法称量 KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 3 份 每份 0.4~0.6 g，分别倒入 250 mL 锥形瓶中 加入 40~50 mL 蒸馏水，待试剂完全溶解后 加入 2~3 滴酚酞指示剂，用待标定的 NaOH 溶液滴定至呈微红色并保持半分钟即为终点，计算 NaOH 溶液的浓度和各次标定结果的相对偏差。

2. 食用白醋含量的测定

准确移取食用白醋 25.00 mL 置于 250 mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度、摇匀。用 50 mL 移液管分取 3 份上述溶液，分别置于 250 mL 锥形瓶中，加入酚酞指示剂 2~3 滴 用 NaOH 标准溶液滴定至微红色在 30 s 内不褪即为终点。计算每 100 mL 食用白醋中含醋酸的质量。

#### 五、思考题

1. 标定 NaOH 标准溶液的基准物质常用的有哪几种？本实验选用的基准物质是什么 与其它基准物质比较 它有什么显著的优点？

2. 称取 NaOH 及 KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 各用什么天平？为什么？

3. 已标定的 NaOH 标准溶液在保存时吸收了空气中的 CO<sub>2</sub> 以它测定 HCl 溶液的浓度 若用酚酞为指示剂 对测定结果产生何种影响 改用甲基橙为指示剂 结果如何？

4. 测定食用白醋含量时，为什么选用酚酞为指示剂？能否选用甲基橙或甲基红为指示剂？

5. 酚酞指示剂由无色变为微红时 溶液的 pH 为多少？变红的溶液在空气中放置后又会变为无色的原因是什么？

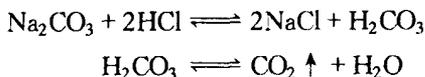
## 实验 4-2 工业纯碱总碱度测定

### 一、实验目的

1. 了解基准物质碳酸钠及硼砂的分子式和化学性质。
2. 掌握 HCl 标准溶液的配制、标定过程。
3. 掌握强酸滴定二元弱碱的滴定过程，突跃范围及指示剂的选择。
4. 掌握定量转移操作的基本要点。

### 二、实验原理

工业纯碱的主要成分为碳酸钠，商品名为苏打，其中可能还含有少量 NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH 及 NaHCO<sub>3</sub> 等成分。常以 HCl 标准溶液为滴定剂测定总碱度来衡量产品的质量。滴定反应为



反应产物 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 易形成过饱和溶液并分解为 CO<sub>2</sub> 逸出。化学计量点时溶液 pH 为 3.8 至 3.9，可选用甲基橙为指示剂，用 HCl 标准溶液滴定，溶液由黄色转变为橙色即为终点。试样中的 NaHCO<sub>3</sub> 同时被中和。

由于试样易吸收水分和 CO<sub>2</sub>，应在 270 ~ 300℃ 将试样烘干 2 h 以除去吸附水并使 NaHCO<sub>3</sub> 全部转化为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，工业纯碱的总碱度通常以  $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  或  $w_{\text{Na}_2\text{O}}$  表示，由于试样均匀性较差，应称取较多试样，使其更具代表性。测定的允许误差可适当放宽一点。

### 三、主要试剂和仪器

1. HCl 溶液 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 配制时应在通风橱中操作。用量杯量取原装浓盐酸约 9 mL，倒入试剂瓶中，加水稀释至 1 L 充分摇匀。

2. 无水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 于 180℃ 干燥 2~3 h。也可将 NaHCO<sub>3</sub> 置

于瓷坩埚内，在 270 ~ 300 的烘箱内干燥 1 h，使之转变为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，然后放入干燥器内冷却后备用。

3. 甲基橙指示剂  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4. 甲基红  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  60% 的乙醇溶液。

5. 甲基红 - 溴甲酚绿混合指示剂将  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  甲基红的乙醇溶液与  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  溴甲酚绿乙醇溶液以 1 + 3 体积相混合。

6. 硼砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 应在置有  $\text{NaCl}$  和蔗糖的饱和溶液的干燥器内保存，以使相对湿度为 60%，防止结晶水失去。

#### 四、实验步骤

##### 1. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{HCl}$ 溶液的标定

(1) 用无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  基准物质标定 用称量瓶准确称取 0.15 ~ 0.20 g 无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3 份 分别倒入 250 mL 锥形瓶中。称量瓶称样时一定要带盖，以免吸湿。然后加入 20 ~ 30 mL 水使之溶解，再加入 1 ~ 2 滴甲基橙指示剂，用待标定的  $\text{HCl}$  溶液滴定至溶液由黄色恰变为橙色即为终点。计算  $\text{HCl}$  溶液的浓度。

(2) 用硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  标定 准确称取硼砂 0.4 ~ 0.6 g 3 份 分别倾入 250 mL 锥形瓶中，加水 50 mL 使之溶解<sup>①</sup>，加入 2 滴甲基红指示剂，用  $\text{HCl}$  标准溶液滴定至溶液由黄色恰变为浅红色<sup>②</sup> 即为终点。根据硼砂的质量和滴定时所消耗的  $\text{HCl}$  溶液的体积 计算  $\text{HCl}$  溶液的浓度。

##### 2. 总碱度的测定

准确称取试样约 2 g 倾入烧杯中<sup>③</sup> 加少量水使其溶解 必要时可稍加热促进溶解。冷却后，将溶液定量转入 250 mL 容量瓶

硼砂在 20 时，100 g 水中可溶解 5 g 如温度太低 可适量地加入温热的蒸馏水，加速溶解。但滴定时一定要冷至室温。

② 亦可采用甲基红 - 溴甲酚绿混合指示剂，滴定终点时溶液由绿色转变为暗红色。

因试样中常含有杂质和水分，故称试样应多些，尽量使之具有代表性。并应预先在 270 ~ 300 中处理成干基试样。

中，加水稀释至刻度，充分摇匀。平行移取试液 25.00 mL 3 份或 5 份分别放入 250 mL 锥形瓶中加水 20 mL 加入 1~2 滴甲基橙指示剂用 HCl 标准溶液滴定溶液由黄色恰变为橙色即为终点。计算试样中  $\text{Na}_2\text{O}$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量，即为总碱度。测定的各次相对偏差应在  $\pm 0.5\%$  以内。

### 五、思考题

1. 为什么配制  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液 1 L 需要量取浓 HCl 溶液 9 mL? 写出计算式。

2. 无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  保存不当，吸收了 1% 的水分，用此基准物质标定 HCl 溶液浓度时，对其结果产生何种影响？

3. 甲基橙，甲基红及甲基红 - 溴甲酚绿混合指示剂的变色范围各为多少？混合指示剂优点是什么？

4. 标定 HCl 的两种基准物质  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  各有哪些优缺点？

5. 在以 HCl 溶液滴定时，怎样使用甲基橙及酚酞两种指示剂来判别试样是由  $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$  组成的？

## 实验 4-3 有机酸摩尔质量的测定

### 一、实验目的

1. 进一步熟悉差减称量法的基本要点。
2. 了解以滴定分析法测定酸碱物质摩尔质量的基本方法。
3. 巩固用误差理论处理分析结果的课堂理论知识。

### 二、实验原理

有机弱酸与 NaOH 反应方程式为



当多元有机酸的逐级解离常数均符合准确滴定的要求时，可以用酸碱滴定法，根据下述公式计算其摩尔质量：

$$M_A = \frac{\frac{a}{b} c_B V_B}{m_A}$$

式中  $\frac{a}{b}$  为滴定反应的化学计量数比，本实验应为  $\frac{1}{n}$ ， $c_B$  及  $V_B$  分别为 NaOH 的物质的量浓度及滴定所消耗的体积， $m_A$  为称取的有机酸的质量。测定时， $n$  值须为已知。滴定突跃范围及指示剂的选择与实验 4-1 类同。

### 三、主要试剂和仪器

1. NaOH 溶液  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  配制方法见实验 4-1。
2. 酚酞指示剂  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇溶液。
3. 邻苯二甲酸氢钾 ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) 基准物质在  $105 \sim 110^\circ\text{C}$  干燥 1 h 后，置于干燥器中备用。
4. 有机酸试样 如草酸、酒石酸、柠檬酸、乙酰水杨酸，苯甲酸等。

### 四、实验步骤

#### 1. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的标定

标定步骤与实验 4-1 相同，但平行测定 7 次 求得 NaOH 溶液的平均浓度  $\bar{c}_{\text{NaOH}}$ ，并计算各项分析结果的相对偏差及平均相对偏差，若平均相对偏差大于 0.2%，应征得教师同意并找出原因后，重新标定。

#### 2. 有机酸摩尔质量的测定

用指定质量称量法准确称取有机酸试样<sup>①</sup> 1 份于 50 mL 烧杯中加水溶解 定量转入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用 25.00 mL 移液管平行移取 3 份 分别放入 250 mL 锥形瓶中，加酚酞指示剂 2 滴，用 NaOH 标准溶液滴定至由无色变为微

<sup>①</sup> 称取多少试样，按不同试样预先估算。除告知  $n$  值外，所测有机酸的摩尔质量范围亦同时告诉学生，以便预习时进行计算。

红色,30 s 内不褪即为终点。根据公式计算有机酸摩尔质量  $M_{\text{有机酸}}$ 。

### 五、思考题

1. 在用 NaOH 滴定有机酸时能否使用甲基橙作为指示剂?为什么?
2. 草酸、柠檬酸、酒石酸等多元有机酸能否用 NaOH 溶液分步滴定?
3.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  能否作为酸碱滴定的基准物质?为什么?
4. 称取 0.4 g  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  溶于 50 mL 水中,问此时溶液 pH 为多少?
5. 分别以  $\bar{d}$  法则和 Q 检验法<sup>①</sup>对 NaOH 溶液浓度的 7 次标定结果进行检验,并剔除离群结果。

## 实验 4-4 硫酸铵肥料中含氮量的测定(甲醛法)

### 一、实验目的

1. 了解弱酸强化的基本原理。
2. 掌握甲醛法测定氨态氮的原理及操作方法。
3. 熟练掌握酸碱指示剂的选择原理。

### 二、实验原理

硫酸铵是常用的氮肥之一。氮在自然界的存在形式比较复杂,测定物质中氮含量时,可以用总氮、铵态氮、硝酸态氮,酰胺态氮等表示方法。由于铵盐中  $\text{NH}_4^+$  的酸性太弱 ( $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$ ) 不能用 NaOH 标准溶液直接滴定,故要采用蒸馏法(又称凯氏定氮法)或甲醛法进行测定。

甲醛与  $\text{NH}_4^+$  作用生成质子化的六亚甲基四胺和  $\text{H}^+$  反应式为



生成的  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$  的  $K_a$  为  $7.1 \times 10^{-6}$ ,也可以被 NaOH 准确滴

定，因而该反应称为弱酸的强化，这里  $4 \text{ mol NH}_4^+$  在反应中生成了  $4 \text{ mol}$  可被准确滴定的酸 故氮与  $\text{NaOH}$  的化学计量数比为  $1$ 。

若试样中含有游离酸，加甲醛之前应事先以甲基红为指示剂，用  $\text{NaOH}$  溶液预中和至甲基红变为黄色 ( $\text{pH} \approx 6$ ) 再加入甲醛 以酚酞为指示剂用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定强化后的产物。

### 三、主要试剂和仪器

1.  $\text{NaOH}$  溶液  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  配制方法见实验 4-1。
2. 甲基红指示剂  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  60% 乙醇溶液或其钠盐的水溶液。
3. 酚酞指示剂  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇溶液。
4. 甲醛<sup>①</sup> 18% (即 1+1)。
5.  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (基准试剂)

### 四、实验步骤

1.  $\text{NaOH}$  溶液的标定 见实验 4-1。

2. 甲醛溶液的处理

甲醛中常含有微量酸，应事先中和。其方法如下：取原瓶装甲醛上层清液于烧杯中，加水稀释一倍，加入 2~3 滴酚酞指示剂，用标准碱溶液滴定甲醛溶液至呈现微红色。

3.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  试样中氮含量的测定

准确称取  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  试样 2~3 g 于小烧杯中，加入少量蒸馏水溶解，然后把溶液定量转移至 250 mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。移取 3 份 25 mL 试液分别置于 250 mL 锥形瓶中，加入 1 滴甲基红指示剂，用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液中和至呈黄色<sup>②</sup> 加入 10 mL (1+1) 甲醛溶液 再加 1~2 滴酚酞指示剂，充分摇匀 放置 1 min 后 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  标准溶液滴定至溶液

甲醛常以白色聚合状态存在，此白色乳状物是多聚甲醛。可加入少量的浓硫酸加热使之解聚。

<sup>②</sup> 这里是中和游离酸所消耗的  $\text{NaOH}$  其体积不计。

呈微橙红色，并持续 30 s 不褪色即为终点。

### 五、思考题

1.  $\text{NH}_4^+$  为  $\text{NH}_3$  的共轭酸，为什么不能直接用  $\text{NaOH}$  溶液滴定？
2.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  或  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  中的含氮量能否用甲醛法测定？
3. 尿素  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  中含氮量的测定方法为：先加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加热消化 全部变为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  后，按甲醛法同样测定，试写出含氮量的计算式。
4. 为什么中和甲醛中的游离酸使用酚酞指示剂，而中和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  试样中的游离酸却使用甲基红指示剂？

## 实验 4-5 磷酸的电位滴定

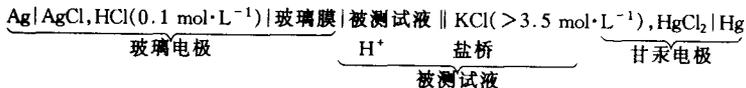
### 一、实验目的

1. 掌握酸度计测量溶液 pH 的操作要点。
2. 了解电位滴定法的基本原理。
3. 学习使用《CAI 教学辅助软件》对  $\text{NaOH}$  滴定磷酸的数据进行计算机处理。更直观地观察滴定曲线中的两个突跃，学会计算相应的两级解离常数。
4. 掌握用三切线法及一级、二级微商来处理实验数据。

### 二、实验原理

电位滴定法是根据滴定过程中，指示电极的电位或 pH 产生“突变”，从而确定滴定终点的一种分析方法。

在以  $\text{NaOH}$  滴定  $\text{H}_3\text{PO}_4$  时，将饱和甘汞电极及玻璃电极插入待测溶液中，使之组成原电池：



由于玻璃薄膜上的阳离子能与溶液中的  $\text{H}^+$  产生离子交换而产生电势，因而称玻璃电极为指示电极，甘汞电极为参比电极，当  $\text{NaOH}$  溶液不断滴入试液中，溶液  $\text{H}^+$  的活度随着改变，电池的

势也不断变化，可用能斯特 (Nernst) 公式表示为

$$E_{\text{电池}} = \Delta E^{\ominus} - 0.059V \lg \alpha_{\text{H}^+} \text{ 或 } E_{\text{电池}} = \Delta E^{\ominus} + 0.059 V \text{ pH}$$

此处  $\Delta E^{\ominus} = E_{\text{HgCl}_2/\text{Hg}}^{\ominus} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\ominus}$ 。

以滴定体积  $V_{\text{NaOH}}$  为横坐标，相应的溶液的 pH 为纵坐标 绘制 NaOH 滴定  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的滴定曲线，曲线上呈现出两个滴定突跃 以“三切线法”作图，可以较准确地确定两个突跃范围内各自的滴定终点，即在滴定曲线两端平坦转折处作 AB 及 CD 两条切线，在“突跃部分”作 EF 切线与

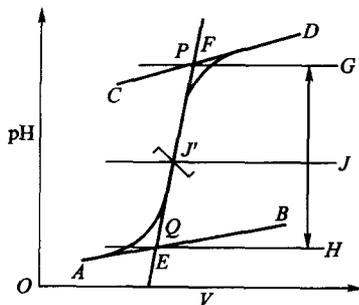


图 4-1 三切线法作图

AB、CD 两线相交于 Q、P 两点，在 P、Q 两点作 PG、QH 两条线平行于横坐标。然后在此两条线之间作垂直线，在垂线一半的“J”点处作 JJ' 线平行于横坐标，J' 点称为拐点，即为滴定终点。此 J' 点投影于 pH 与 V 坐标上分别得到滴定终点时的 pH 和滴定剂的体积 V 见图 4-1。

如要求更准确的确定滴定终点，可用一级微商法 ( $\text{dpH}/\text{d}V - V$ ) 和二级微商法 ( $\text{d}^2\text{pH}/\text{d}V^2 - V$ )。表 4-1 为数据处理示例。如用三切线法求得第一个终点时， $V_{\text{ep}_1} = 19.00 \text{ mL}$ ，用一级微商求得  $V_{\text{ep}_1} = 19.50 \text{ mL}$ ，用二级微商求得  $V_{\text{ep}_1} = 19.46 \text{ mL}$ 。

结果略有差异，用二级微商法处理准确度较高。

### 1. 一级微商计算示例

当滴入 NaOH 18.80 到 19.00 mL 时，

$$\text{dpH}/\text{d}V = \frac{(\text{pH})_{V_2} - (\text{pH})_{V_1}}{V_2 - V_1} = \frac{3.60 - 3.51}{19.00 - 18.80} = 0.45$$

表 4-1  $\text{H}_3\text{PO}_4$  电位滴定数据记录和处理示例

加入 NaOH 溶液体积		溶液 pH	$\Delta\text{pH}/\Delta V$	$\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$
V/mL	$\bar{V}$ /mL			
∴		∴		
18.80…	………	……3.51……	………	
	18.90……	………	……0.45	
19.00…	………	……3.60……	………	……2.25
	19.10……	………	……0.90	
19.20…	………	……3.78……	………	……6.0
	19.30……	………	……2.10	
19.40…	………	……4.20……	………	……3.0
	19.50……	………	……2.70	
19.60…	………	……4.70……	………	……-4.5
	19.70……	………	……1.80	
19.80…	………	……5.10……	………	
	19.90……	………	……0.90	
20.00…	………	……5.28……	………	
∴		∴		

0.45 对应的体积  $\bar{V} = (V_2 + V_1)/2 = 18.90$  mL 其余各点按相同方法计算得到表 4-1。以  $\Delta\text{pH}/\Delta V$  为纵坐标,  $\bar{V}$  为横坐标作图, 得图 4-2(b)。

## 2. 二级微商法示例

先按上述方法求得 19.10 mL 和 18.90 mL 的一级微商后再求出 19.00 mL 的二级微商。

$$\begin{aligned} d^2\text{pH}/dV^2 &= \frac{(\Delta\text{pH}/\Delta V)_{19.10} - (\Delta\text{pH}/\Delta V)_{18.90}}{V_2 - V_1} \\ &= \frac{0.90 - 0.45}{0.2} = 2.25 \end{aligned}$$

此即为 19.00 mL 对应的值。

以  $d^2\text{pH}/dV^2$  为纵坐标 对应的  $\bar{V}$  为横坐标描点作图, 得到图 4-2(c)。显然, 当  $\frac{\Delta^2\text{pH}}{\Delta V^2} = 0$  时 二级微商由正值变化到负值, 此点即为滴定终点。

用电位法绘制滴定曲线, 不仅可以确定滴定终点, 还能求算  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $K_{a1}$  和  $K_{a2}$ 。

从  $\text{pH} - V$  滴定曲线上找出滴定到第一个终点所用  $\text{NaOH}$  滴定剂体积一半时对应的  $\text{pH}$  此时  $[\text{H}_3\text{PO}_4] \approx [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , 由  $K_{a1} \approx \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$  计算得到  $K_{a1} = [\text{H}^+]$  即  $\text{p}K_{a1} = \text{pH}$ 。由于磷酸的  $K_{a1}$  较大, 用上述最简式计算误差大, 最好采用下列公式计算。

$$[\text{H}^+] = K_{a1} \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (1)$$

由于  $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$  上式可简化为

$$[\text{H}^+] = K_{a1} \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}^+]} \quad (2)$$

同理可得到  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $K_{a2}$ , 但应根据第二个滴定终点所用的  $\text{NaOH}$  体积一半时对应的  $\text{pH}$  求算。此时  $\text{pH}$  粗略地估算约等于  $\text{p}K_2$ 。较精确计算时, 应将 (2) 式略作改变。即

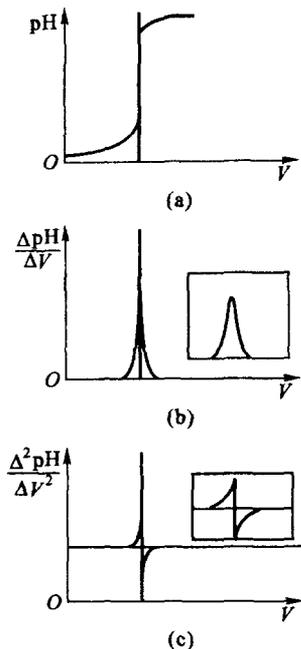


图 4-2 一级和二级微商法处理滴定曲线

$$[\text{H}^+] = K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}] - [\text{OH}^-]} \quad (3)$$

本实验要求用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 滴定  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  绘制出 pH - V 滴定曲线。由此滴定曲线上用三切线或一级微商法准确求出  $\text{pH}_{\text{ep1}}$  和  $\text{pH}_{\text{ep2}}$ ;  $K_{a1}$  及  $K_{a2}$ 。其数据处理方法可以用手工法, 也可以用计算机法。处理  $\text{H}_3\text{PO}_4$  电位滴定数据的计算机程序介绍见附录。

### 三、主要试剂和仪器

- (1) pHs—3c 型酸度计及配套电极。
- (2) 电磁搅拌器。
- (3) NaOH标准溶液  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  配制和标定见实验 4-1。
- (4)  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液 量取 7 mL 原装  $\text{H}_3\text{PO}_4$  加水稀释至 1 L, 充分摇匀, 存放在试剂瓶中。
- (5) 标准缓冲溶液  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$  与  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  的混合溶液, pH 为 6.864<sup>①</sup>。

(6) 甲基橙指示剂  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(7) 酚酞指示剂  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇溶液。

### 四、实验步骤

#### 1. 连接电位滴定装置

2. 熟悉 pHs—3c 型酸度计的正确使用方法及电极的安装、仪器的校正和定位及测量 pH 等主要操作。

#### 3. 测量 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 试液的 pH

吸取 20.00 mL (或 25.00 mL)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液放入 150 mL (或 200 mL) 烧杯中, 插入电极, 如电极未被浸没, 可适当

本实验因  $\text{pH}_{\text{ep1}}$  在弱酸性区间,  $\text{pH}_{\text{ep2}}$  在碱性区间, 定位时仅使用一个适中的磷酸盐标准缓冲溶液 (pH = 6.864) 定位, 可以满足教学实验的要求。严格地说, 测量  $\text{pH}_{\text{ep1}}$  时采用  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  邻苯二甲酸氢钾 pH = 4.00 定位为好 测量  $\text{pH}_{\text{ep2}}$  采用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  硼砂 (pH = 9.18, 25℃ 定位为好。

加入一些蒸馏水至电极能被浸没。装电极时，注意不要碰撞。按操作要领和步骤测量  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$  试液的 pH。

#### 4. 磷酸的电位滴定

将  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  标准溶液装入碱式滴定管，搅拌磁子放入被测试液中，为了更好地观察终点，同时加入甲基橙和酚酞指示剂。开动电磁搅拌器，用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定，开始时可一次滴入 5 mL，测量 pH。其后每加入 2 mL  $\text{NaOH}$  溶液测量相应的 pH。滴定至  $\text{pH}=3$  后，每隔 0.1 mL 或 0.2 mL 测量。特别是突跃部分要多测几个点（可借助甲基橙指示剂的变色来判断第一个计量点），然后用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液继续滴定，方式与第一计量点相同，当被测试液中出现微红色时（或滴至  $\text{pH}=7.5$  后），每次滴入  $\text{NaOH}$  的体积要少，直至出现第二次突跃，测量至  $\text{pH}$  约为 11.5 时可停止滴定。

实验完毕，取下甘汞电极，用水吹洗，并用滤纸吸干后归还原处保存。玻璃电极仍浸泡在盛有蒸馏水的烧杯中。

#### 5. 数据处理

(1) 手工处理 以  $V_{\text{NaOH}}$  为横坐标、 $\text{pH}$  为纵坐标 绘出  $\text{pH}-V$  关系曲线，用三切线法求出化学计量点  $\text{pH}$  及相应的  $\text{NaOH}$  标准溶液体积 求出  $\text{H}_3\text{PO}_4$  试样溶液的浓度。

此外，还可要求学生用一级微商和二级微商法处理并与之比较。

(2) 计算机处理 有条件的学校，可让学生用国家教委大学化学教育研究中心推广应用的《CAI 教学辅助软件》进行处理。

#### 五、思考题

1.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  是三元酸 为何在  $\text{pH}-V$  滴定曲线上仅出现两个“突跃”？
2. 用  $\text{NaOH}$  滴定  $\text{H}_3\text{PO}_4$  时，第一化学计量点和第二个化学计量点所消耗的  $\text{NaOH}$  体积理应相等 但实际上第二化学计量点的体积稍大于第一化学计量点体积的两倍。为什么？
3. 电位滴定时 如用自来水代替蒸馏水 问对测定结果有无影响？

4. 测量  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$  溶液 pH 时 取 20 mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  试液置于小烧杯中, 若电极未被浸没, 加入蒸馏水, 这一操作对  $\text{H}_3\text{PO}_4$  最初 pH 有无影响? 对 NaOH 滴定的结果有无影响?

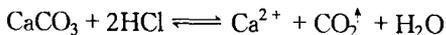
## 实验 4-6 蛋壳中碳酸钙含量的测定

### 一、实验目的

1. 对于实际试样的处理方法 (如粉碎, 过筛等) 有所了解。
2. 掌握返滴定的方法原理。

### 二、实验原理

蛋壳的主要成分为  $\text{CaCO}_3$ , 将其研碎并加入已知浓度的过量 HCl 标准溶液, 即发生下述反应:



过量的 HCl 溶液用 NaOH 标准溶液返滴定, 由加入 HCl 的物质的量与返滴定所消耗的 NaOH 的物质的量之差, 即可求得试样中  $\text{CaCO}_3$  的含量<sup>①</sup>。

### 三、主要试剂和仪器

1. HCl 溶液  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  配制及标定见实验 4-2。
2. NaOH 溶液  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  配制及标定见实验 4-1。
3. 甲基橙  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 四、实验步骤

将蛋壳去内膜并洗净, 烘干后研碎, 使其通过 80~100 目的标准筛 准确称取 3 份 0.1 g 此试样 分别置于 250 mL 锥形瓶中 用滴定管逐滴加入 HCl 标准溶液 40.00 mL 并放置 30 min 加入甲基橙指示剂 以 NaOH 标准溶液返滴定其中的过量 HCl 至溶液由红色刚刚变为黄色即为终点。计算蛋壳试样中  $\text{CaCO}_3$  的质量分

<sup>①</sup> 蛋壳中含有少量  $\text{MgCO}_3$  以酸碱滴定法测得的  $\text{CaCO}_3$  含量为近似值。

数。

### 五、思考题

1. 研碎后的蛋壳试样为什么要通过标准筛？通过 80~100 目标标准筛后的试样粒度为多少？
2. 为什么向试样中加入 HCl 溶液时要逐滴加入？加入 HCl 溶液后为什么要放置 30 min 后再以 NaOH 返滴定？
3. 本实验能否使用酚酞指示剂？

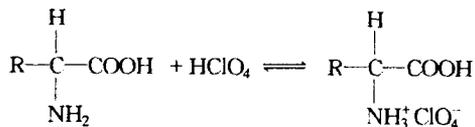
## 实验 4-7 非水滴定法测定 $\alpha$ -氨基酸含量

### 一、实验目的

1. 掌握非水滴定法的基本原理及特点。
2. 了解非水滴定法的基本操作。

### 二、实验原理

$\alpha$ -氨基酸分子中含有一  $\text{NH}_2$  和一  $\text{COOH}$  为两性物质, 在水中, 它作为酸或碱离解的趋势均很弱 (如氨基乙酸其羧基上的氢  $K_a = 2.5 \times 10^{-10}$ , 氨基作为碱  $K_b = 2.2 \times 10^{-12}$ ) 无法准确滴定, 但在非水介质 (如冰乙酸) 中可以用  $\text{HClO}_4$  作滴定剂, 结晶紫为指示剂准确地被滴定, 反应式为



产物为  $\alpha$ -氨基酸的高氯酸盐, 呈酸性。

结晶紫在强酸介质中为绿色,  $\text{pH} = 2$  左右为蓝色,  $\text{pH}$  大于 3.0 时为紫色, 因而滴定时由紫色变为蓝 (绿) 色即为终点, 或以电位滴定法确定滴定终点。

若试样在冰乙酸中难溶, 可加入适量甲酸助溶, 或加入已知量过量  $\text{HClO}_4$ -冰乙酸溶液待试样溶解完全后, 以  $\text{NaAc}$ -冰乙酸返

滴定。

$\alpha$ -氨基酸亦可在二甲基甲酰胺等碱性溶剂中用甲醇钾或季胺碱(RNOH)等碱性标准溶液滴定羧酸中的  $H^+$ ，以百里酚蓝为指示剂由黄色滴定到蓝色为终点。

### 三、主要试剂和仪器

1.  $HClO_4$ -冰醋酸滴定剂  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  在低于 25 的 250 mL 冰乙酸中慢慢加入 2 mL  $w = 70\% \sim 72\%$  的高氯酸混匀后再加入 4 mL 乙酸酐<sup>①</sup>，仔细搅拌均匀并冷却至室温，放置过夜使试液中所含水分与乙酸酐反应完全。

2. 邻苯二甲酸氢钾基准物质在 105~110 干燥 2 h 在干燥器中用广口瓶保存备用。

3. 结晶紫  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  冰醋酸溶液。

4. 冰醋酸。

5. 乙酸酐。

6. 甲酸。

7.  $\alpha$ -氨基酸试样 可以选用氨基乙酸、丙氨酸、谷氨酸、甘氨酸等。

### 四、实验步骤

#### 1. $HClO_4$ -冰醋酸滴定剂的标定

准确称取  $KHC_8H_4O_4$  基准物质 0.2 g 左右于洁净、干燥的<sup>②</sup>锥形瓶中，加入 20~25 mL 冰醋酸使其溶解完全，必要时可温热数分钟 冷却至室温 加入 1~2 滴结晶紫指示剂，用  $HClO_4$ -冰醋酸滴定剂滴定到由紫色转变为蓝(绿)色为终点。取同量冰醋酸溶剂作空白试验，标定结果应扣除空白值。

#### 2. $\alpha$ -氨基酸含量的测定

准确称取试样 0.1 g 左右于 100 mL 小烧杯中 加入 20 mL 冰

① 乙酸酐可与水反应形成乙酸，脱去试液中的水分。

② 非水滴定过程不能带入水，烧杯，量筒等容量均要干燥。

醋酸溶解 若试样溶解不完全 可加 1 mL 甲酸助溶，加入 1 mL 乙酸酐以除去试液中的水分，加入 1 滴结晶紫指示剂，以  $\text{HClO}_4$  - 冰醋酸溶液滴定，由紫色变为蓝（绿）色即为终点。

#### 五、思考题

1. 在  $\text{HClO}_4$  - 冰醋酸滴定剂中为什么要加入乙酸酐？
2. 邻苯二甲酸氢钾常用于标定  $\text{NaOH}$  水溶液 为何在本实验中作为标定  $\text{HClO}_4$  - 冰醋酸的基准物质？
3. 冰醋酸对于  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  和  $\text{HNO}_3$  四种酸是什么溶剂？水对于它们又是什么溶剂？
4. 氨基乙酸在水中以什么形态存在？

### 实验 4-8 方案设计实验

#### 一、实验目的

1. 培养学生查阅有关书刊的能力。
2. 运用所学知识及有关参考资料对实际试样写出实验方案设计。
3. 在教师指导下对各种混合酸碱体系的组成含量进行分析，培养学生分析问题、解决问题的能力，以提高素质。

#### 二、要求

1. 提前一周将待测混合酸碱体系交学生选择，学生根据所查阅的资料自拟分析方案交教师审阅后中，进行实验工作，写出实验报告。
2. 设计混合酸碱组分测定方法时，主要应考虑下面几个问题。
  - (1) 有几种测定方法？选择一种最优方案。
  - (2) 所设计方法的原理 包括准确分步（分别）滴定的判别 滴定剂选择 计量点  $\text{pH}$  计算；指示剂的选择及分析结果的计算公式。

- (3) 所需试剂的用量、浓度，配制方法。
- (4) 实验步骤：包括标定，测定及其它实验步骤。
- (5) 数据记录（最好列成表格形式）。
- (6) 讨论：包括注意事项，误差分析，心得体会等。

### 三、实验方案设计选题参考

#### 1. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$

以酚酞（或百里酚酞）为指示剂，用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  至  $\text{HPO}_4^{2-}$ 。

以甲基橙或溴酚蓝为指示剂，用  $\text{HCl}$  标准溶液滴定  $\text{HPO}_4^{2-}$  至  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ，可以分取两份分别滴定，也可以在同一份溶液中连续滴定。

#### 2. $\text{NaOH} - \text{Na}_3\text{PO}_4$

以百里酚酞为指示剂，用  $\text{HCl}$  标准溶液将  $\text{NaOH}$  滴定至  $\text{NaCl}$ ， $\text{PO}_4^{3-}$  滴定至  $\text{HPO}_4^{2-}$ 。以甲基橙为指示剂，用  $\text{HCl}$  标准溶液将  $\text{HPO}_4^{2-}$  滴定至  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 。

#### 3. $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3)$

混合碱中加酚酞指示剂，用  $\text{HCl}$  标准溶液滴定至无色，消耗  $\text{HCl}$  溶液设为  $V_1$  再以甲基橙为指示剂用  $\text{HCl}$  标准溶液滴定至橙色 设消耗  $\text{HCl}$  溶液为  $V_2$  根据  $V_1$  及  $V_2$  的大小，可判别混合碱的组成并计算各组分含量。

#### 4. $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$

用甲基红为指示剂，以  $\text{HCl}$  标准溶液滴定  $\text{NH}_3$  至  $\text{NH}_4^+$ 。用甲醛法将  $\text{NH}_4^+$  强化后以  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定。

#### 5. $\text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$

用甲基红为指示剂，以  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定  $\text{HCl}$  溶液至  $\text{NaCl}$ 。甲醛法强化  $\text{NH}_4^+$ ，酚酞为指示剂，用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定。

#### 6. $\text{HCl} - \text{H}_3\text{BO}_3$

与  $\text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$  体系类同 唯  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的强化要用甘油或甘露醇。

#### 7. $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

以甲基红为指示剂，用  $\text{HCl}$  标准溶液滴定  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  至  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ，加入甘油或甘露醇强化  $\text{H}_3\text{BO}_3$  后用  $\text{NaOH}$  滴定总量 差减法求出原试液中的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  含量。

#### 8. $\text{HAc} - \text{NaAc}$

以酚酞为指示剂 用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定  $\text{HAc}$  至  $\text{NaAc}$  在浓盐介质体系中滴定  $\text{NaAc}$  的含量。

#### 9. $\text{HCl} - \text{H}_3\text{PO}_4$

以甲基红为指示剂，用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定  $\text{HCl}$  溶液至  $\text{NaCl}$ ， $\text{H}_3\text{PO}_4$  至  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ，再用百里酚酞为指示剂滴定  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  至  $\text{HPO}_4^{2-}$ 。

#### 10. $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HCl}$

先滴定酸的总量，然后以沉淀滴定法测定其中  $\text{Cl}^-$  含量 差减法求出  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的量。

#### 11. $\text{HAc} - \text{H}_2\text{SO}_4$

首先测定总酸量，然后加入  $\text{BaCl}_2$  将  $\text{H}_2\text{SO}_4$  沉淀析出，过滤，洗涤后，络合滴定法测定  $\text{Ba}^{2+}$  的量。

#### 12. $\text{NH}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3$

它们的混合物会生成  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  以甲醛法测定  $\text{NH}_4^+$ ，甘露醇法测定  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的量。

## 第五章

# 络合滴定实验

### 实验 5-1 EDTA 的标定

#### 一、实验目的

1. 了解 EDTA 标准溶液的配制和标定原理。
2. 掌握常用的标定 EDTA 的方法。

#### 二、实验原理

EDTA 常因吸附约 0.3% 的水分和其中含有少量杂质而不能直接用做标准溶液。通常先把 EDTA 配成所需要的大概浓度，然后用基准物质标定。

用于标定 EDTA 的基准物质有，含量不低于 99.95% 的某些金属如 Cu, Zn, Ni, Pb 等，以及它们的金属氧化物，或某些盐类，如  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$  等。

在选用纯金属做为标准物质时，应注意金属表面氧化膜的存在会带来标定时的误差，届时应将氧化膜用细砂纸擦去，或用稀酸把氧化膜溶掉，先用蒸馏水，再用乙醚或丙酮冲洗，于 105 的烘箱中烘干，冷却后再称重。

#### 三、主要试剂和仪器

1. 乙二胺四乙酸二钠盐 ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，相对分子质量 372.2)。

2.  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液 称取 20 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 溶于水后, 加 100 mL 原装氨水, 用蒸馏水稀释至 1 L, pH 约等于 10。

3. 铬黑 T  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  溶于三乙醇胺-无水乙醇。称 0.50 g 铬黑 T 溶于含有 25 mL 三乙醇胺, 75 mL 无水乙醇溶液中, 低温保存, 有效期约 100 天。

4. 锌片 纯度为 99.99%。

5.  $\text{CaCO}_3$  基准物质 于  $110^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 2 h 稍冷后置于干燥器中冷却至室温, 备用。

6.  $\text{Mg}^{2+}$ -EDTA 溶液 先配制  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{MgCl}_2$  和  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 溶液<sup>①</sup> 各 500 mL 然后在 pH=10 的氨性条件下, 以铬黑 T 作指示剂, 用上述 EDTA 滴定  $\text{Mg}^{2+}$  按所得比例把  $\text{MgCl}_2$  和 EDTA 混合 确保  $\text{Mg}:\text{EDTA}=1:1$ 。

7. 六亚甲基四胺  $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

8. 二甲酚橙水溶液  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  低温保存, 有效期半年。

9. HCl 溶液 (1+1) 市售 HCl 与水等体积混合。

10. 氨水 (1+2) 1 体积市售氨水与 2 体积水混合。

11. 甲基红  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  60% 乙醇溶液。

除基准物质外, 以上化学试剂均为分析纯, 实验用水为蒸馏水。

#### 四、操作步骤

##### (一) 标准溶液和 EDTA 溶液的配制

###### 1. $\text{Ca}^{2+}$ 标准溶液的配制

计算配制 250 mL  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Ca}^{2+}$  标准溶液所需的  $\text{CaCO}_3$  的质量。用差减法准确称取计算所得质量的基准  $\text{CaCO}_3$  于 150 mL 烧杯中, 称量值与计算值偏离最好不超过 10%。先以少量水润湿, 盖上表面皿, 从烧杯嘴处往烧杯中滴加约 5 mL (1+1)

当配制的 EDTA 浓度较大时, 即使加热, 溶解速度也嫌太慢。此时可加入少量 NaOH, 调节溶液的 pH 稍大于 5。

HCl溶液使  $\text{CaCO}_3$  全部溶解。加水 50 mL，微沸几分钟以除去  $\text{CO}_2$ <sup>①</sup>。冷却后用水冲洗烧杯内壁和表面皿，定量转移  $\text{CaCO}_3$  溶液于 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，计算标准  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度。

### 2. 配制 250 mL $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 锌标准溶液

用铝铲准确称取基准锌，称量值与计算值偏离不超过 5%。把基准锌置于 150 mL 烧杯中，加入 6 mL (1+1) HCl 溶液，立即盖上表皿，待锌完全溶解，以少量水冲洗表皿和烧杯内壁，定量转移  $\text{Zn}^{2+}$  溶液于 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，计算锌标准溶液的浓度。

### 3. EDTA 溶液的配制

计算配制 500 mL  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  EDTA 二钠盐所需 EDTA 的质量。用天平（哪种天平？）称取上述质量的 EDTA 于 200 mL 烧杯中，加水，温热溶解，冷却后移入聚乙烯塑料瓶中。

## （二）标定操作

### 1. 以铬黑 T 为指示剂标定 EDTA

(1) 以  $\text{Zn}^{2+}$  为基准物质 用移液管吸取 25.00 mL  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Zn}^{2+}$  标准溶液于锥形瓶中，加 1 滴甲基红，用 (1+2) 氨水中和  $\text{Zn}^{2+}$  标准溶液中的 HCl，溶液由红变黄时即可。加 20 mL 水和 10 mL  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液，再加 3 滴铬黑 T 指示剂，用  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 EDTA 滴定，当溶液由红色变为蓝紫色即为终点。平行滴定 3 次，取平均值计算 EDTA 的准确浓度。

(2) 以  $\text{CaCO}_3$  为基准物质标定 EDTA 用移液管吸取 25.00 mL  $\text{Ca}^{2+}$  标准溶液于锥形瓶中，加 1 滴甲基红，用氨水中和  $\text{Ca}^{2+}$  标准溶液中的 HCl，当溶液由红变黄即可。加 20 mL 水和 5 mL  $\text{Mg}^{2+} - \text{EDTA}$ （是否需要准确加入？），然后加入 10 mL

<sup>①</sup> 在氨性溶液中，当  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  含量较高时，会析出  $\text{CaCO}_3$  沉淀，使终点拖长，导致指示剂的变色不敏锐，因此，要除去  $\text{CO}_2$ 。

$\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液，再加 3 滴铬黑 T 指示剂，立即用 EDTA 滴定，当溶液由酒红色转变为紫蓝色即为终点。平行滴定 3 次用平均值计算 EDTA 的准确浓度。

## 2. 以二甲酚橙为指示剂标定 EDTA

用移液管吸取  $25.00 \text{ mL Zn}^{2+}$  标准溶液于锥形瓶中，加 2 滴二甲酚橙指示剂，滴加  $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  六亚甲基四胺至溶液呈现稳定的紫红色 再加  $5 \text{ mL}$  六亚甲基四胺。用 EDTA 滴定 当溶液由紫红色恰转变为黄色时即为终点。平行滴定 3 次，取平均值，计算 EDTA 的准确浓度。

## 五、思考题

1. 为什么要使用两种指示剂分别标定 EDTA?
2. 在中和标准物质中的 HCl 时，能否用酚酞取代甲基红？为什么？
3. 阐述  $\text{Mg}^{2+} - \text{EDTA}$  能够提高终点敏锐度的原理。
4. 滴定为什么要在缓冲溶液中进行？如果没有缓冲溶液存在，将会导致什么现象发生？

## 实验 5-2 自来水总硬度的测定

### 一、实验目的

1. 学习络合滴定法的原理及其应用。
2. 掌握络合滴定法中的直接滴定法。

### 二、实验原理

水硬度的测定分为水的总硬度以及钙 - 镁硬度两种，前者是测定 Ca, Mg 总量，后者则是分别测定 Ca 和 Mg 的含量。

世界各国表示水硬度的方法不尽相同，表 5-1 列出一些国家水硬度的换算关系。

我国采用  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  或  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} (\text{CaCO}_3)$  为单位表示水的硬度。

本实验用 EDTA 络合滴定法测定水的总硬度。在  $\text{pH} = 10$  的

表 5-1 一些国家水硬度单位换算表

硬度单位	mmol·L <sup>-1</sup>	德国硬度	法国硬度	英国硬度	美国硬度
1 mmol·L <sup>-1</sup>	1.00000	2.8040	5.0050	3.5110	50.050
1 德国硬度	0.35663	1.0000	1.7848	1.2521	17.848
1 法国硬度	0.19982	0.5603	1.0000	0.7015	10.000
1 英国硬度	0.28483	0.7987	1.4255	1.0000	14.255
1 美国硬度	0.01998	0.0560	0.1000	0.0702	1.000

缓冲溶液中，以铬黑 T 为指示剂，用三乙醇胺掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等共存离子。如果  $\text{Mg}^{2+}$  的浓度小于  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的 1/20 则需加入 5 mL  $\text{Mg}^{2+}$ -EDTA 溶液。

计算公式如下：

$$\text{水的总硬度} = \frac{c \times V}{\text{水样体积}}$$

### 三、主要试剂和仪器

本节所需试剂，已在实验 5-1 中介绍，因此只列出试剂清单。

1. EDTA 溶液 0.01 mol·L<sup>-1</sup>。
2.  $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液。
3.  $\text{Mg}^{2+}$ -EDTA 溶液。
4. 铬黑 T 指示剂。
5. 三乙醇胺 200 g·L<sup>-1</sup>。
6.  $\text{Na}_2\text{S}$  20 g·L<sup>-1</sup>。
7. HCl 溶液 (1+1)。

### 四、操作步骤

用移液管移取 100.00 mL 自来水于 250 mL 锥形瓶中，加入 1~2 滴 HCl 使试液酸化，煮沸数分钟以除去  $\text{CO}_2$ 。冷却后，加入 3 mL 三乙醇胺溶液，5 mL 氨性缓冲液，1 mL  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液以掩蔽重金属离子，再加入 3 滴铬黑 T 指示剂，立即用 EDTA 标液滴定，当溶液由红色变为蓝紫色即为终点。平行测定 3 份，计算水样的总

硬度以  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  表示结果。

### 五、思考题

1. 本节所使用的 EDTA，应该采用何种指示剂标定？最适当的基准物质是什么？

2. 在测定水的硬度时，先于三个锥瓶中加水样，再加  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$  缓冲液，加……然后再一份一份地滴定，这样好不好？为什么？

3. 写出以  $\rho_{\text{CaCO}_3}$  (单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 表示水的总硬度的计算公式，并计算本实验中水样的总硬度。

## 实验 5-3 铋、铅含量的连续测定

### 一、实验目的

1. 了解由调节酸度提高 EDTA 选择性的原理。
2. 掌握用 EDTA 进行连续滴定的方法。

### 二、实验原理

混合离子的滴定常用控制酸度法、掩蔽法进行，可根据有关副反应系数论证对它们分别滴定的可能性。

$\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  均能与 EDTA 形成稳定的 1:1 络合物,  $\lg K$  分别为 27.94 和 18.04。由于两者的  $\lg K$  相差很大，故可利用酸效应，控制不同的酸度，进行分别滴定。在  $\text{pH}\approx 1$  时滴定  $\text{Bi}^{3+}$  在  $\text{pH}\approx 5\sim 6$  时滴定  $\text{Pb}^{2+}$ 。

在  $\text{Bi}^{3+} - \text{Pb}^{2+}$  混合溶液中，首先调节溶液的  $\text{pH}\approx 1$  以二甲酚橙为指示剂  $\text{Bi}^{3+}$  与指示剂形成紫红色络合物 ( $\text{Pb}^{2+}$  在此条件下不会与二甲酚橙形成有色络合物) 用 EDTA 标液滴定  $\text{Bi}^{3+}$  当溶液由紫红色恰变为黄色，即为滴定  $\text{Bi}^{3+}$  的终点。

在滴定  $\text{Bi}^{3+}$  后的溶液中，加入六亚甲基四胺溶液，调节溶液  $\text{pH}=5\sim 6$  此时  $\text{Pb}^{2+}$  与二甲酚橙形成紫红色络合物，溶液再次呈现紫红色 然后用 EDTA 标液继续滴定，当溶液由紫红色恰转变为黄色时 即为滴定  $\text{Pb}^{2+}$  的终点。

### 三、主要试剂和仪器

1. EDTA 溶液。

2. 二甲酚橙  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3. 六亚甲基四胺溶液  $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4. HCl 溶液 (1+1)。

5.  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  混合液 含  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  各约  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。称取  $48 \text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $33 \text{ g Pb}(\text{NO}_3)_2$  移入含  $312 \text{ mL HNO}_3$  的烧杯中, 在电炉上微热溶解后, 稀释至  $10 \text{ L}$ 。

### 四、操作步骤

$\text{Bi}^{3+} - \text{Pb}^{2+}$  混合液的测定 用移液管移取  $25.00 \text{ mL Bi}^{3+} - \text{Pb}^{2+}$  溶液 3份于  $250 \text{ mL}$  锥形瓶中, 加  $1 \sim 2$  滴二甲酚橙指示剂, 用 EDTA 标液滴定, 当溶液由紫红色恰变为黄色, 即为  $\text{Bi}^{3+}$  的终点。根据消耗的 EDTA 体积 计算混合液中  $\text{Bi}^{3+}$  的含量(以  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  表示)。

在滴定  $\text{Bi}^{3+}$  后的溶液中, 滴加六亚甲基四胺溶液, 至呈现稳定的紫红色后, 再过量加入  $5 \text{ mL}$  此时溶液的  $\text{pH}$  约  $5 \sim 6$ 。用 EDTA 标准溶液滴定, 当溶液由紫红色恰转变为黄色, 即为终点。根据滴定结果, 计算混合液中  $\text{Pb}^{2+}$  的含量(以  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  表示)。

### 五、思考题

1. 描述连续滴定  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  过程中, 锥形瓶中颜色变化的情形, 以及颜色变化的原因。

2. 为什么不用  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaAc}$  或  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 而用六亚甲基四胺调节  $\text{pH}$  到  $5 \sim 6$ ?

## 实验 5-4 铝合金中铝含量的测定

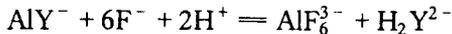
### 一、实验目的

1. 了解返滴定。
2. 掌握置换滴定。
3. 接触复杂试样,以提高分析问题、解决问题的能力。
4. 动脑、动手设计实验方案。

### 二、实验原理

由于  $\text{Al}^{3+}$  易形成一系列多核羟基络合物,这些多核羟基络合物与 EDTA 络合缓慢,故通常采用返滴定法测定铝。加入定量且过量的 EDTA 标准溶液在  $\text{pH}\approx 3.5$  煮沸几分钟,使  $\text{Al}^{3+}$  与 EDTA 络合完全继在  $\text{pH}$  为  $5\sim 6$ ,以二甲酚橙为指示剂,用  $\text{Zn}^{2+}$  盐溶液返滴定过量的 EDTA 而得铝的含量。

但是,返滴定法测定铝缺乏选择性,所有能与 EDTA 形成稳定络合物的离子都干扰。对于像合金、硅酸盐、水泥和炉渣等复杂试样中铝,往往采用置换滴定法以提高选择性,即在用  $\text{Zn}^{2+}$  返滴定过量的 EDTA 后,加入过量的  $\text{NH}_4\text{F}$  加热至沸使  $\text{AlY}^-$  与  $\text{F}^-$  之间发生置换反应,释放出与  $\text{Al}^{3+}$  物质的量相等的  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  (EDTA):



再用  $\text{Zn}^{2+}$  盐标准溶液滴定释放出来的 EDTA 而得铝的含量。

用置换滴定法测定铝,若试样中含  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  等离子时亦会发生与  $\text{Al}^{3+}$  相同的置换反应而干扰  $\text{Al}^{3+}$  的测定。这时,就要采用掩蔽的方法,把上述干扰离子掩蔽掉,例如,用苦杏仁酸掩蔽  $\text{Ti}^{4+}$  等。

铝合金所含杂质主要有 Si, Mg, Cu, Mn, Fe, Zn, 个别还含 Ti, Ni, Ca 等通常用  $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$  混合酸溶解,亦可在银坩埚或塑料

烧杯中以  $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}_2$  分解后再用  $\text{HNO}_3$  酸化。

### 三、主要试剂和仪器

1.  $\text{NaOH}$   $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
2.  $\text{HCl}$  溶液 (1+1), (1+3)。
3.  $\text{EDTA}$   $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
4. 二甲酚橙  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
5. 氨水 (1+1)。
6. 六亚甲基四胺  $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
7.  $\text{Zn}^{2+}$  标准溶液约  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (配制方法见实验 5-1)。
8.  $\text{NH}_4\text{F}$   $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  贮于塑料瓶中。
9. 铝合金试样。

### 四、操作步骤

准确称取  $0.10\sim 0.11 \text{ g}$  铝合金于  $50 \text{ mL}$  塑料烧杯中, 加  $10 \text{ mL}$   $\text{NaOH}$ , 在沸水浴中使其完全溶解, 稍冷后, 加 (1+1) $\text{HCl}$  溶液至有絮状沉淀产生, 再多加  $10 \text{ mL}$  (1+1) $\text{HCl}$  溶液。定量转移试液于  $250 \text{ mL}$  容量瓶中, 加水至刻度, 摇匀。

准确移取上述试液  $25.00 \text{ mL}$  于  $250 \text{ mL}$  锥形瓶中 加  $30 \text{ mL}$   $\text{EDTA}$ , 2 滴二甲酚橙, 此时试液为黄色, 加氨水至溶液呈紫红色, 再加 (1+3) $\text{HCl}$  溶液, 使溶液呈现黄色。煮沸  $3 \text{ min}$ , 冷却。加  $20 \text{ mL}$  六亚甲基四胺, 此时溶液应为黄色, 如果溶液呈红色, 还须滴加 (1+3) $\text{HCl}$  溶液, 使其变黄。把  $\text{Zn}^{2+}$  滴入锥形瓶中, 用来与多余的  $\text{EDTA}$  络合, 当溶液恰由黄色转变为紫红色时停止滴定。(1. 这次滴定是否需要准确操作, 即多滴几滴, 或少滴几滴  $\text{Zn}^{2+}$  可否? 是否需要记录所耗  $\text{Zn}^{2+}$  标液的体积? 2. 不用  $\text{Zn}^{2+}$  标液而用浓度不准确的  $\text{Zn}^{2+}$  溶液滴定行不行?)

于上述溶液中加  $10 \text{ mL}$   $\text{NH}_4\text{F}$  加热至微沸 流水冷却 再补加 2 滴二甲酚橙, 此时溶液应为黄色, 若为红色, 应滴加 (1+3)  $\text{HCl}$  溶液使其变为黄色。再用  $\text{Zn}^{2+}$  标准溶液滴定, 当溶液由黄恰

转变为紫红色时即为终点，根据这次  $Zn^{2+}$  标准溶液所耗体积计算 Al 的质量分数。

### 五、思考题

1. 试述返滴定和置换滴定各适用于哪些含 Al 的试样。
2. 对于复杂的铝合金试样，不用置换滴定，而用返滴定，所得结果是偏高还是偏低？
3. 返滴定中与置换滴定中所使用的 EDTA 有什么不同？

## 实验 5-5 方案设计实验

### 一、实验目的

1. 培养学生在络合滴定理论及实验中解决实际问题的能力，并通过实践加深对理论课程的理解，使其掌握返滴定，置换滴定等技巧；对分离掩蔽等理论和实验内容有初步的掌握。

2. 培养学生阅读参考资料的能力，提高他们的设计水平和独立完成实验报告的能力。

### 二、基本内容和要求

1. 在本实验方案设计所罗列的内容中，学生自选一个设计项目。
2. 在参考资料的基础上，拟定方案，经教师批阅后，写出详细的实验报告。

3. 实验报告大致有以下内容：

- (1) 题目；
- (2) 测量方法概述；
- (3) 试剂的品种，数量和配制方法；试剂的浓度和体积；
- (4) 操作步骤(标定、测定等)；
- (5) 数据及相关公式；
- (6) 结果和讨论。

### 三、络合滴定方案设计备选题目

1. 黄铜中铜锌含量的测定

关于铜的测定参见：陈永兆著，络合滴定北京：科学出版社，1986，第 215 页。

关于锌的测定 参考文献同上 第 229 页。

## 2. EDTA 含量的测定

EDTA 做为一种常用的试剂，在生产过程及成品检验中，必须对它的含量进行测定。请自行查阅有关文献，拟定分析测试方案。

## 3. 胃舒平药片中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MgO}$ 含量的测定

胃舒平药片中的有效成分是  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{MgO}$ 。中国药典规定每片药片中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量不小于 0.116 g,  $\text{MgO}$  的含量不小于 0.020 g。

参考文献：陈永兆著，络合滴定，北京：科学出版社，1986 第 219 页(测镁)，第 235 页(测铝)。

## 4. $\text{Bi}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ 混合液中 $\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 含量的测定

EDTA 与这两种离子所形成络合物的稳定程度相当，不能用控制酸度的方法对它们进行分别测定。可考虑对  $\text{Fe}^{3+}$  用适当的还原剂掩蔽，这样就可以测定  $\text{Bi}^{3+}$  的含量了。

## 第六章

# 氧化还原滴定实验

### 实验 6-1 过氧化氢含量的测定

#### 一、实验目的

1. 掌握  $\text{KMnO}_4$  溶液的配制及标定过程。对自动催化反应有所了解。

2. 学习  $\text{KMnO}_4$  法测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  的原理及方法。

3. 对  $\text{KMnO}_4$  自身指示剂的特点有所体会。

#### 二、实验原理

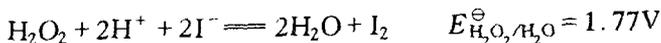
$\text{H}_2\text{O}_2$  分子中有一个过氧键—O—O—，在酸性溶液中它是一个强氧化剂。但遇  $\text{KMnO}_4$  时表现为还原剂。测定过氧化氢的含量时，在稀硫酸溶液中用高锰酸钾标准溶液滴定，其反应式为



开始时反应速率缓慢，待  $\text{Mn}^{2+}$  生成后，由于  $\text{Mn}^{2+}$  的催化作用加快了反应速率，故能顺利地滴定到呈现稳定的微红色为终点，因而称为自动催化反应。稍过量的滴定剂 ( $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 本身的紫红色即显示终点。

若  $\text{H}_2\text{O}_2$  试样系工业产品，用上述方法测定误差较大，因产品中常加入少量乙酰苯胺等有机物质作稳定剂，此类有机物也消耗  $\text{KMnO}_4$ 。遇此情况应采用碘量法测定：利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{KI}$  作用析

出 $I_2$ ，然后用 $S_2O_3^{2-}$ 标准溶液滴定：



过氧化氢在工业、生物、医药等方面应用很广泛。利用 $H_2O_2$ 的氧化性漂白毛、丝织物；医药上常用它消毒和杀菌；纯 $H_2O_2$ 用作火箭燃料的氧化剂；工业上利用 $H_2O_2$ 的还原性除去氯气，反应为



植物体内的过氧化氢酶也能催化 $H_2O_2$ 的分解反应，故在生物上利用此性质测量 $H_2O_2$ 分解所放出的氧来测量过氧化氢酶的活性。由于过氧化氢有着广泛的应用，常需要测定它的含量。

### 三、主要试剂和仪器

1.  $Na_2C_2O_4$  基准物质于 105 干燥 2h 后备用。
2.  $H_2SO_4$  (1+5)。
3.  $KMnO_4$  溶液  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (即  $c_{\frac{1}{5}KMnO_4} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。
4.  $MnSO_4$   $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 四、实验步骤

#### 1. $KMnO_4$ 溶液的配制

称取  $KMnO_4$  固体约 1.6 g 溶于 500 mL 水中，盖上表面皿，加热至沸并保持微沸状态 1h，冷却后，用微孔玻璃漏斗 3 号或 4 号) 过滤。滤液贮存于棕色试剂瓶中。将溶液在室温条件下静置 2~3 天后过滤备用<sup>①</sup>。

#### 2. 用 $Na_2C_2O_4$ 标定 $KMnO_4$ 溶液

<sup>①</sup> 蒸馏水中常含有少量的还原性物质，使  $KMnO_4$  还原为  $MnO_2 \cdot nH_2O$ 。它能加速  $KMnO_4$  的分解，故通常将  $KMnO_4$  溶液煮沸一段时间，放置 2~3 天，使之充分作用，然后将沉淀物过滤除去。

准确称取  $0.15 \sim 0.20 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  基准物质 3 份，分别置于  $250 \text{ mL}$  锥形瓶中 加入  $60 \text{ mL}$  水使之溶解 加入  $15 \text{ mL H}_2\text{SO}_4$  在水浴上加热到  $75 \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$  <sup>①</sup>。趁热用高锰酸钾溶液滴定。开始滴定时反应速率慢，待溶液中产生了  $\text{Mn}^{2+}$  后 滴定速度可加快 直到溶液呈现微红色并持续半分钟内不褪色即为终点。

### 3. $\text{H}_2\text{O}_2$ 含量的测定

用吸量管吸取  $1.00 \text{ mL}$  原装  $\text{H}_2\text{O}_2$  置于  $250 \text{ mL}$  容量瓶中 <sup>②</sup> 加水稀释至刻度，充分摇匀。用移液管移取  $25.00 \text{ mL}$  溶液置于  $250 \text{ mL}$  锥形瓶中 加  $60 \text{ mL}$  水， $30 \text{ mL H}_2\text{SO}_4$  用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定至微红色在半分钟内不消失即为终点。

因  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{KMnO}_4$  溶液开始反应速率很慢，可加入  $2 \sim 3$  滴  $\text{MnSO}_4$  溶液 (相当于  $10 \sim 13 \text{ mg Mn}^{2+}$ ) 为催化剂，以加快反应速率。

## 五、思考题

1.  $\text{KMnO}_4$  溶液的配制过程中要用微孔玻璃漏斗过滤，试问能否用定量滤纸过滤？为什么？

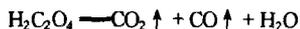
2. 配制  $\text{KMnO}_4$  溶液应注意些什么？用  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标定  $\text{KMnO}_4$  溶液时，为什么开始滴入的  $\text{KMnO}_4$  紫色消失缓慢，后来却会消失得越来越快，直至滴定终点出现稳定的紫红色？

3. 用  $\text{KMnO}_4$  法测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  时 能否用  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{HAc}$  控制酸度？为什么？

4. 配制  $\text{KMnO}_4$  溶液时，过滤后的滤器上沾附的物质是什么？应选用什么物质清洗干净？

5.  $\text{H}_2\text{O}_2$  有些什么重要性质，使用时应注意些什么？

<sup>①</sup> 在室温条件下， $\text{KMnO}_4$  与  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  之间的反应速率缓慢，故加热提高反应速率。但温度不能太高，若超过  $85^\circ\text{C}$  则有部分  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  分解，反应式如下：



<sup>②</sup> 原装  $\text{H}_2\text{O}_2$  约  $30\%$  密度约为  $1.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。吸取  $1.00 \text{ mL}$   $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$  或者移取  $10.00 \text{ mL}$   $3\% \text{ H}_2\text{O}_2$  均可。

## 实验 6-2 水样中化学耗氧量 (COD) 的测定 (高锰酸钾法)

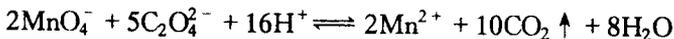
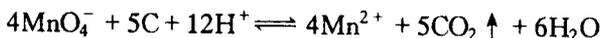
### 一、实验目的

1. 初步了解环境分析的重要性及水样的采集和保存方法。
2. 对水中化学耗氧量 (COD) 与水体污染的关系有所了解。
3. 掌握高锰酸钾法测定水中 COD 的原理及方法。

### 二、实验原理

化学耗氧量 (COD) 是量度水体受还原性物质 (主要是有机物) 污染程度的综合性指标。它是指水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量, 换算成氧的含量 (以  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  计)。测定时, 在水样中加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及一定量的  $\text{KMnO}_4$  溶液, 置沸水浴中加热, 使其中的还原性物质氧化, 剩余的  $\text{KMnO}_4$  用一定量过量的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  还原, 再以  $\text{KMnO}_4$  标准溶液返滴  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的过量部分。由于  $\text{Cl}^-$  对此法有干扰, 因而本法仅适合于地表水、地下水、饮用水和生活污水中 COD 的测定, 含  $\text{Cl}^-$  较高的工业废水则应采用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  法测定。

方法的反应式为



据此, 测定结果的计算式为

$$\text{COD} = \frac{\left[ \frac{5}{4} c_{\text{MnO}_4^-} (V_1 + V_2)_{\text{MnO}_4^-} - \frac{1}{2} (cV)_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \right] \times 32.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1000}{V_{\text{水样}}} \quad (\text{O}_2 \text{ mg/L})$$

式中:  $V_1$  为第一次加入  $\text{KMnO}_4$  溶液体积,  $V_2$  为第二次加入  $\text{KMnO}_4$  溶液的体积。

### 三、主要试剂

1.  $\text{KMnO}_4$  溶液  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  配制及标定见实验 6-1。
2.  $\text{KMnO}_4$  溶液  $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  吸取  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$  标准溶液 25.00 mL 置于 250 mL 容量瓶中 以新煮沸且冷却的蒸馏水稀释至刻度。
3.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标准溶液  $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  将  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  于  $100\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 2 h, 在干燥器中冷却至室温, 准确称取 0.17 g 左右于小烧杯中, 加水溶解后, 定量转移至 250 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度。

4.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( 1 + 3 )

### 四、实验步骤

视水质污染程度取水样  $10\sim 100 \text{ mL}^{\text{①}}$  置于 250 mL 锥形瓶中 加 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  再准确加入 10 mL  $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$  溶液, 立即加热至沸, 若此时红色褪去, 说明水样中有机物含量较多 应补加适量  $\text{KMnO}_4$  溶液至试样溶液呈现稳定的红色。从冒第一个大泡开始计时, 用小火准确煮沸 10 min 取下锥形瓶 趁热加入 10.00 mL  $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标准溶液, 摇匀, 此时溶液应当由红色转为无色。用  $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定至稳定的淡红色即为终点。平行测定 3 份取平均值。

另取 100 mL 蒸馏水代替水样, 同时操作, 求得空白值, 计算耗氧量时将空白值减去。

### 五、思考题

1. 水样的采集及保存应当注意哪些事项?
2. 水样加入  $\text{KMnO}_4$  煮沸后, 若紫红色消失说明什么? 应采取什么措施?

水样采集后, 应加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  使  $\text{pH}<2$ , 抑制微生物繁殖。试样尽快分析, 必要时在  $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$  保存 应在 48 h 内测定。取水样的量由外观可初步判断: 洁净透明的水样取 100 mL 污染严重、混浊的水样取  $10\sim 30 \text{ mL}$  补加蒸馏水至 100 mL。

3. 当水样中  $\text{Cl}^-$  含量高时, 能否用该法测定? 为什么?
4. 测定水中 COD 的意义何在? 有哪些方法测定 COD?

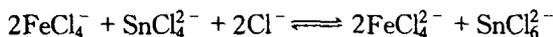
### 实验 6-3 铁矿中全铁含量的测定 (无汞定铁法)

#### 一、实验目的

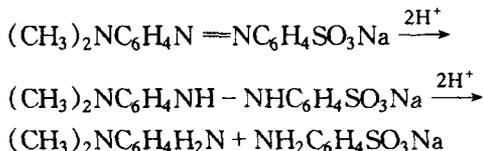
1. 掌握  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液的配制及使用。
2. 学习矿石试样的酸溶法。
3. 学习  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  法测定铁的原理及方法。
4. 对无汞定铁有所了解, 增强环保意识。
5. 了解二苯胺磺酸钠指示剂的作用原理。

#### 二、实验原理

用  $\text{HCl}$  溶液分解铁矿石后, 在热  $\text{HCl}$  溶液中, 以甲基橙为指示剂用  $\text{SnCl}_2$  将  $\text{Fe}^{3+}$  还原至  $\text{Fe}^{2+}$  并过量 1~2 滴。经典方法是用  $\text{HgCl}_2$  氧化过量的  $\text{SnCl}_2$  除去  $\text{Sn}^{2+}$  的干扰, 但  $\text{HgCl}_2$  造成环境污染, 本实验采用无汞定铁法。还原反应为



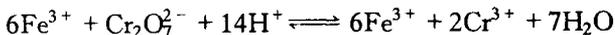
使用甲基橙指示  $\text{SnCl}_2$  还原  $\text{Fe}^{3+}$  的原理是:  $\text{Sn}^{2+}$  将  $\text{Fe}^{3+}$  还原完后, 过量的  $\text{Sn}^{2+}$  可将甲基橙还原为氢化甲基橙而褪色, 不仅指示了还原的终点,  $\text{Sn}^{2+}$  还能继续使氢化甲基橙还原成  $N,N$ -二甲基对苯二胺和对氨基苯磺酸, 过量的  $\text{Sn}^{2+}$  则可以消除。反应为



以上反应为不可逆的, 因而甲基橙的还原产物不消耗  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。

$\text{HCl}$  溶液浓度应控制在  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  若大于  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  会先将甲基橙还原为无色, 无法指示  $\text{Fe}^{3+}$  的还原反应。 $\text{HCl}$  溶液浓度低于  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  则甲基橙褪色缓慢。

滴定反应为



滴定突跃范围为 0.93~1.34 V，使用二苯胺磺酸钠为指示剂时，由于它的条件电位为 0.85 V，因而需加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  使滴定生成的  $\text{Fe}^{3+}$  生成  $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2^-$  而降低  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对的电位，使突跃范围变成 0.71~1.34 V，指示剂可以在此范围内变色，同时也消除了  $\text{FeCl}_4^-$  黄色对终点观察的干扰， $\text{Sb}(\text{V})$ 、 $\text{Sb}(\text{III})$  干扰本实验不应存在。

### 三、主要试剂和仪器

1.  $\text{SnCl}_2$  100  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  10g  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 40 mL 浓热 HCl 溶液中 加水稀释至 100 mL。

2.  $\text{SnCl}_2$  50  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3.  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$  混酸 将 15 mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  缓慢加至 70 mL 水中 冷却后加入 15 mL 浓  $\text{H}_3\text{PO}_4$  混匀。

4. 甲基橙 1  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

5. 二苯胺磺酸钠 2  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

6.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液  $c_{\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.05000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  将  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  在 150~180  $^\circ\text{C}$  干燥 2 h，置于干燥器中冷却至室温。用指定质量称量法准确称取 0.6129 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  于小烧杯中，加水溶解 定量转移至 250 mL 容量瓶中 加水稀释至刻度 摇匀。

### 四、实验步骤

准确称取铁矿石粉 1.0~1.5 g 于 250 mL 烧杯中，用少量水润湿 加入 20 mL 浓 HCl 溶液，盖上表面皿，在通风柜中低温加热分解试样，若有带色不溶残渣，可滴加 20~30 滴 100  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{SnCl}_2$  助溶<sup>①</sup>。试样分解完全时，残渣应接近白色 ( $\text{SiO}_2$ ) 用少量水吹洗

若硫酸盐试样难于分解时，可加入少许氟化物助溶，但此时不能用玻璃器皿分解试样。

表面皿及烧杯壁，冷却后转移至 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度并摇匀。

移取试样溶液 25.00 mL 于锥形瓶中，加 8 mL 浓 HCl 溶液，加热近沸，加入 6 滴甲基橙，趁热边摇动锥形瓶边逐滴加入  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{SnCl}_2$  还原  $\text{Fe}^{3+}$ 。溶液由橙变红，再慢慢滴加  $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{SnCl}_2$  至溶液变为淡粉色，再摇几下直至粉色褪去<sup>①</sup>。立即流水冷却加 50 mL 蒸馏水 20 mL 硫磷混酸，4 滴二苯胺磺酸钠，立即用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液滴定到稳定的紫红色为终点，平行测定 3 次，计算矿石中铁的含量（质量分数）。

### 五、思考题

1.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  为什么可以直接称量配制准确浓度的溶液？
2. 分解铁矿石时 为什么要在低温下进行 如果加热至沸会对结果产生什么影响？
3.  $\text{SnCl}_2$  还原  $\text{Fe}^{3+}$  的条件是什么 怎样控制  $\text{SnCl}_2$  不过量？
4. 以  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液滴定  $\text{Fe}^{2+}$  时 加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的作用是什么？
5. 本实验中二甲酚橙起什么作用？

## 实验 6-4 间接碘量法测定铜合金中铜含量

### 一、实验目的

1. 掌握  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的配制及标定要点。
2. 了解淀粉指示剂的作用原理。
3. 了解间接碘量法测定铜的原理。
4. 学习铜合金试样的分解方法。
5. 掌握以碘量法测定铜的操作过程。

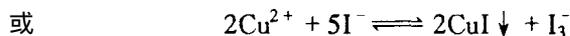
### 二、实验原理

铜合金种类较多，主要有黄铜和各种青铜。铜合金中铜的测

如刚加入  $\text{SnCl}_2$  红色立即褪去，说明  $\text{SnCl}_2$  已经过量，可补加 1 滴甲基橙，以除去稍过量的  $\text{SnCl}_2$ ，此时溶液若呈现浅粉色，表明  $\text{SnCl}_2$  已不过量。

定，一般采用碘量法。

在弱酸溶液中， $\text{Cu}^{2+}$ 与过量的 KI 作用，生成 CuI 沉淀，同时析出  $\text{I}_2$ ，反应式如下：



析出的  $\text{I}_2$  以淀粉为指示剂，用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定：



$\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{I}^-$  之间的反应是可逆的，任何引起  $\text{Cu}^{2+}$  浓度减小（如形成络合物等）或引起 CuI 溶解度增加的因素均使反应不完全。加入过量 KI 可使  $\text{Cu}^{2+}$  的还原趋于完全，但是，CuI 沉淀强烈吸附  $\text{I}_3^-$ ，又会使结果偏低。通常的办法是近终点时加入硫氰酸盐，将 CuI ( $K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-12}$ ) 转化为溶解度更小的  $\text{CuSCN}$  沉淀 ( $K_{\text{sp}} = 4.8 \times 10^{-15}$ )，把吸附的碘释放出来，使反应更为完全。即



KSCN 应在接近终点时加入，否则  $\text{SCN}^-$  会还原大量存在的  $\text{I}_2$ ，致使测定结果偏低。溶液的 pH 一般应控制在 3.0~4.0 之间。酸度过低， $\text{Cu}^{2+}$  易水解，使反应不完全，结果偏低，而且反应速率慢，终点拖长；酸度过高，则  $\text{I}^-$  被空气中的氧化为  $\text{I}_2$  ( $\text{Cu}^{2+}$  催化此反应)，使结果偏高。

$\text{Fe}^{3+}$  能氧化  $\text{I}^-$ ，对测定有干扰，但可加入  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  掩蔽。 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ （即  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ ）是一种很好的缓冲溶液，因 HF 的  $K_{\text{a}} = 6.6 \times 10^{-4}$ ，故能使溶液的 pH 控制在 3.0~4.0 之间。

### 三、主要试剂和仪器

1. KI 200  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  称取 25 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  于烧杯中，加入 300~500 mL 新煮沸经冷却的蒸馏水，溶解后，加入约 0.1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，用新煮沸且冷却的蒸馏水稀释至 1L，贮存于棕色

试剂瓶中，在暗处放置 3~5 天后标定。

3. 淀粉溶液  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  称取 0.5 g 可溶性淀粉，用少量水搅匀，加入 100 mL 沸水，搅匀。若需放置，可加少量  $\text{HgI}_2$  或  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作防腐剂。

4.  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$       5.  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% ( 原装 )

6.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固体。      7. 纯铜(  $w > 99.9\%$  )

8.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液  $c_{\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  配制方法参见实验 6-3。

9.  $\text{KIO}_3$  基准物质。      10.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

11.  $\text{HCl}$  (1+1)。      12.  $\text{NH}_4\text{HF}_2$   $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

13.  $\text{HAc}$  (1+1)。      14. 氨水 (1+1)。

15. 铜合金试样。

#### 四、实验步骤

##### (一) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定

##### 1. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液标定

准确移取 25.00 mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液于锥形瓶中，加入 5 mL  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液，5 mL  $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KI}$  溶液，摇匀放在暗处 5 min，待反应完全后，加入 100 mL 蒸馏水，用待标定的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定至淡黄色，然后加入 2 mL  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  淀粉指示剂，继续滴定至溶液呈现亮绿色为终点。计算  $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 。

##### 2. 用纯铜标定

准确称取 0.2 g 左右纯铜，置于 250 mL 烧杯中，加入约 10 mL (1+1) 盐酸，在摇动下逐滴加入 2~3 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  至金属铜分解完全 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  不应过量太多)。加热，将多余的  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解赶走，然后定量转入 250 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

① 用纯铜标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液时，所加入的  $\text{H}_2\text{O}_2$  一定要赶走（根据实践经验，开始冒小气泡，然后冒大气泡，表示  $\text{H}_2\text{O}_2$  已赶走），否则结果无法测准，这是很关键的一步操作。

准确移取 25.00 mL 纯铜溶液于 250 mL 锥瓶中 滴加 (1 + 1) 氨水至沉淀刚刚生成, 然后加入 8 mL (1 + 1) HAc, 10 mL  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  溶液 10 mL KI 溶液 用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定至呈淡黄色, 再加入 3 mL  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  淀粉溶液, 继续滴定至浅蓝色。再加入 10 mL  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液<sup>②</sup>, 继续滴定至溶液的蓝色消失即为终点, 记下所消耗的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的体积 计算  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的浓度。

### 3. 用 $\text{KIO}_3$ 基准物质标定

$c_{\frac{1}{6}\text{KIO}_3} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液的配制: 准确称取 0.8917 g  $\text{KIO}_3$  于烧杯中 加水溶解后 定量转入 250 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 充分摇匀。吸取 25.00 mL  $\text{KIO}_3$  标准溶液 3 份 分别置于 500 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  KI 溶液, 5 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 加水稀释至约 200 mL, 立即用待标定的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定至浅黄色 加入 5 mL 淀粉溶液, 继续滴定至由蓝色变为无色即为终点。

### (二) 铜合金中铜含量的测定

准确称取黄铜试样 (质量分数为 80% ~ 90%) 0.10 ~ 0.15g, 置于 250 mL 锥形瓶中 加入 10 mL (1 + 1) HCl 溶液 滴加约 2 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 加热使试样溶解完全后<sup>③</sup> 再加热使  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解赶尽, 然后煮沸 1 ~ 2 min。冷却后 加 60 mL 水 滴加 (1 + 1) 氨水直到溶液中刚刚有稳定的沉淀出现, 然后加入 8 mL (1 + 1) HAc, 10 mL  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  缓冲溶液 10 mL KI 溶液 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定至浅黄色。再加入 3 mL  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  淀粉指示剂, 滴定至浅蓝

加淀粉不能太早, 因滴定反应中产生大量  $\text{CuI}$  沉淀, 若淀粉与  $\text{I}_2$  过早形成蓝色络合物 大量  $\text{I}_3^-$  被  $\text{CuI}$  沉淀吸附, 终点呈较深的灰色, 不好观察。

② 加入  $\text{NH}_4\text{SCN}$  不能过早, 而且加入后要剧烈摇动, 有利于沉淀的转化和释放出吸附的碘  $\text{I}_3^-$ 。

③ 试样若不含 Sn 也可采用  $\text{HNO}_3$  分解, 但最后应加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 + 1) 蒸发至冒白烟 赶尽  $\text{HNO}_3$  然后按步骤进行。

色，最后加入 10 mL  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液，继续滴定至蓝色消失。根据滴定时所消耗的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的体积计算  $\text{Cu}$  的含量。

### 五、思考题

1. 碘量法测定铜时，为什么常要加入  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ？为什么临近终点时加入  $\text{NH}_4\text{SCN}$ (或  $\text{KSCN}$ )？

2. 已知  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\ominus = 0.159 \text{ V}$ ,  $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.545 \text{ V}$  为何本实验中  $\text{Cu}^{2+}$  却能使  $\text{I}^-$  离子氧化为  $\text{I}_2$ ？

3. 铜合金试样能否用  $\text{HNO}_3$  分解？本实验采用  $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解试样，试写出反应式。

4. 碘量法测定铜为什么要在弱酸性介质中进行？在用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标定  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  溶液时先加入 5 mL  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液，而用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定时却要加入 100 mL 蒸馏水稀释，为什么？

5. 用纯铜标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液时，如用  $\text{HCl}$  溶液加  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解铜，最后  $\text{H}_2\text{O}_2$  未分解尽，问对标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的浓度会有什么影响？

6. 标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的基准物质有哪些？以  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  时，终点的亮绿色是什么物质的颜色？

## 实验 6-5 水果中抗坏血酸(Vc)含量的测定

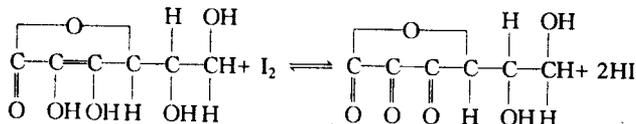
(直接碘量法)

### 一、实验目的

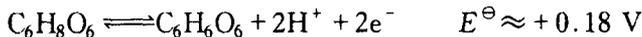
1. 掌握碘标准溶液的配制及标定。
2. 了解直接碘量法测定 Vc 的原理及操作过程。

### 二、实验原理

抗坏血酸又称维生素 C(Vc) 分子式为  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  由于分子中的烯二醇基具有还原性，能被  $\text{I}_2$  氧化成二酮基：



维生素 C 的半反应式为



1 mol 维生素 C 与 1 mol  $\text{I}_2$  定量反应，维生素 C 的摩尔质量为  $176.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该反应可以用于测定药片、注射液及果蔬中的 Vc 含量。

由于维生素 C 的还原性很强，在空气中极易被氧化，尤其是在碱性介质中，测定时加入 HAc 使溶液呈弱酸性，减少维生素 C 的副反应。

维生素 C 在医药和化学上应用非常广泛。在分析化学中常用在光度法和络合滴定法中作为还原剂，如使  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ， $\text{Cu}^{2+}$  还原为  $\text{Cu}^+$  硒(Ⅲ)还原为硒等。

### 三、主要试剂和仪器

1.  $\text{I}_2$  溶液  $c_{\frac{1}{2}\text{I}_2} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  称取 3.3 g  $\text{I}_2$  和 5 g KI 置于研钵中(通风橱中操作)加入少量水研磨待  $\text{I}_2$  全部溶解后将溶液转入棕色试剂瓶中。加水稀释至 250 mL 充分摇匀放暗处保存。

2.  $\text{I}_2$  标准溶液  $c_{\frac{1}{2}\text{I}_2} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  将 1 所得溶液稀释 10 倍即可。

3.  $\text{As}_2\text{O}_3$  基准物质 于  $105^\circ\text{C}$  干燥 2h。

4.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  将实验 6-4 中  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液稀释 10 倍即得。

5. 淀粉溶液  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  配制方法见实验 6-4。

6. 醋酸  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

7.  $\text{NaHCO}_3$  固体。

8. 取水果可食部分捣碎为果浆。

9.  $\text{NaOH}$  溶液  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 四、实验步骤

1.  $\text{I}_2$  溶液的标定

(1)  $\text{As}_2\text{O}_3$  <sup>①</sup> 标定  $\text{I}_2$  溶液 准确称取  $\text{As}_2\text{O}_3$  1.1~1.4 g 置于 100 mL 烧杯中 加 10 mL  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液 温热溶解 然后加 2 滴酚酞指示剂, 用  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液中和至刚好无色, 然后加入 2~3 g  $\text{NaHCO}_3$  搅拌使之溶解。定量转移至 250 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。移取 25.00 mL 溶液 3 份, 分别置于 250 mL 锥形瓶中 加 50 mL 水, 5 g  $\text{NaHCO}_3$ , 2 mL 淀粉指示剂, 用  $\text{I}_2$  溶液滴定至稳定的蓝色半分钟不消失即为终点。计算  $\text{I}_2$  溶液的浓度。

(2) 用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液标定  $\text{I}_2$  溶液 吸取 25 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液 3 份 分别置于 250 mL 锥形瓶中 加 50 mL 水, 2 mL 淀粉溶液 用  $\text{I}_2$  溶液滴定至稳定的蓝色, 半分钟内不褪色即为终点。计算  $\text{I}_2$  溶液的浓度。

## 2. 水果中 $\text{V}_c$ 含量的测定

用 100 mL 小烧杯准确称取新捣碎的果浆(橙、桔、番茄等) 30~50 g, 立即加入 10 mL  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HAc 定量转入 250 mL 锥形瓶中 加入 2 mL 淀粉溶液 立即用  $\text{I}_2$  标准溶液滴定至呈现稳定的蓝色。计算果浆中  $\text{V}_c$  的含量。

## 五、思考题

1. 果浆中加入醋酸的作用是什么?
2. 配制  $\text{I}_2$  溶液时加入 KI 的目的是什么?
3. 以  $\text{As}_2\text{O}_3$  标定  $\text{I}_2$  溶液时, 为什么加入  $\text{NaHCO}_3$ ?

## 实验 6-6 补钙制剂中钙含量的测定 (高锰酸钾间接滴定法)

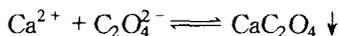
### 一、实验目的

1. 了解沉淀分离的基本要求及操作。
2. 掌握氧化还原法间接测定钙含量的原理及方法。

<sup>①</sup>  $\text{As}_2\text{O}_3$  为剧毒药品, 应严格管理。

## 二、实验原理

利用某些金属离子（如碱土金属、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  等）与草酸根能形成难溶的草酸盐沉淀的反应，可以用高锰酸钾法间接测定它们的含量。反应如下：



用该法测定了某些补钙制剂（如葡萄糖酸钙、钙立得、盖天力等）中的钙含量，分析结果与标示量吻合。

## 三、主要试剂和仪器

1.  $\text{KMnO}_4$  溶液  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  配制及标定同实验 6-1。
2.  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$   $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
3. 氨水 10%。
4.  $\text{HCl}$  (1+1) 浓。
5.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
6. 甲基橙  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
7. 硝酸银  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 四、实验步骤

准确称取补钙制剂两份（每份含钙约 0.05 g）分别置于 250 mL 烧杯中，加入适量蒸馏水及  $\text{HCl}$  溶液，加热促使其溶解。于溶液中加入 2~3 滴甲基橙以  $\text{NH}_3$  水中和溶液由红转变为黄色，趁热逐滴加约 50 mL  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  在低温电热板或水浴上陈化 30 min<sup>①</sup> 冷却后过滤（先将上层清液倾入漏斗中），将烧杯中的沉淀洗涤数次后转入漏斗中，继续洗涤沉淀至无  $\text{Cl}^-$ （承接洗液在

若用均匀沉淀法分离，则在试样分解后，加入 50 mL  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  及尿素  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  后加热， $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  水解产生的  $\text{NH}_3$  均匀地中和  $\text{H}^+$  可使  $\text{Ca}^{2+}$  均匀地沉淀为  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  的粗大晶形沉淀。

HNO<sub>3</sub> 介质中以 AgNO<sub>3</sub> 检查)，将带有沉淀的滤纸铺在原烧杯的内壁上，用 50 mL 1 mol·L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 把沉淀由滤纸上洗入烧杯中，再用洗瓶洗 2 次，加入蒸馏水使总体积约 100 mL，加热至 70~80℃ 用 KMnO<sub>4</sub> 标准溶液滴定至溶液呈淡红色，再将滤纸搅入溶液中，若溶液褪色，则继续滴定，直至出现的淡红色 30 s 内不消失即为终点。

### 五、思考题

1. 以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 沉淀钙时，pH 控制为多少，为什么选择这个 pH？
2. 加入 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 时，为什么要在热溶液中逐滴加入？
3. 洗涤 CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 沉淀时，为什么要洗至无 Cl<sup>-</sup>？
4. 试比较 KMnO<sub>4</sub> 法测定 Ca<sup>2+</sup> 和络合滴定法测 Ca<sup>2+</sup> 的优缺点。

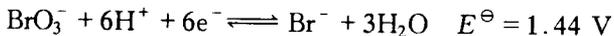
## 实验 6-7 溴酸钾法测定苯酚

### 一、实验目的

1. 掌握 KBrO<sub>3</sub> - KBr 溶液的配制方法。
2. 了解溴酸钾法测定苯酚的原理及方法。

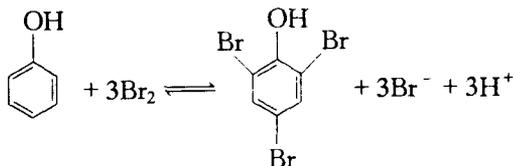
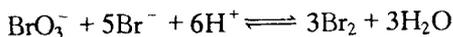
### 二、实验原理

溴酸钾是一种强氧化剂，在酸性溶液中与还原性物质作用被还原为 Br<sup>-</sup>，半反应如下：



苯酚是煤焦油的主要成分之一，广泛应用于消毒、杀菌，并作为高分子材料、染料、医药、农药合成的原料，由于苯酚的生产和应用造成了环境污染，因此它也是常规环境监测的主要项目之一。

溴酸钾法测定苯酚是基于 KBrO<sub>3</sub> 与 KBr 在酸性介质中反应，定量地产生 Br<sub>2</sub>，Br<sub>2</sub> 与苯酚发生取代反应生成三溴苯酚，剩余的 Br<sub>2</sub> 用过量的 KI 还原，析出的 I<sub>2</sub> 以 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液滴定，反应式如下：



计量关系为： $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \sim \text{BrO}_3^- \sim 3\text{Br}_2 \sim 3\text{I}_2 \sim 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

计算苯酚含量的公式应为

$$w_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = \frac{\left[ (cV)_{\text{BrO}_3^-} - \frac{1}{6}(cV)_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \right] M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}}{m_s}$$

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的标定 通常是用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  或纯铜作为基准物质，该实验为了与测定苯酚的条件一致，采用  $\text{KBrO}_3 - \text{KBr}$  法 标定过程与上述测定过程相同，只是以水代替苯酚试样进行操作。

### 三、主要试剂和仪器

1.  $\text{KBrO}_3 - \text{KBr}$  标准溶液  $c_{\frac{1}{6}\text{KBrO}_3} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  准确称取 0.6959 g  $\text{KBrO}_3$  置于小烧杯中，加入 4 g  $\text{KBr}$  用水溶解后，定量转移至 250 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

2.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  配制方法见实验 6-4。

3. 淀粉溶液  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  配制方法见实验 6-4。

4.  $\text{KI}$   $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

5.  $\text{HCl}$  (1+1)。

6.  $\text{NaOH}$   $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

7. 苯酚试样。

### 四、实验步骤

1.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的标定

准确移取 25.00 mL  $\text{KBrO}_3 - \text{KBr}$  标准溶液于 250 mL 碘量

瓶中 加入 25 mL 水,10 mL HCl 溶液,摇匀,盖上表面皿,放置 5~8 min 然后加入 KI 20 mL 摇匀 再放置 5~8 min 用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定至浅黄色。加入 2 mL 淀粉溶液。继续滴定至蓝色消失为终点。平行测定 3 份。

## 2 苯酚试样的测定

于 100 mL 烧杯中准确称取 0.2~0.3 g 试样,加入 5 mL NaOH,用少量水溶解后,定量转入 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。分取 10 mL 试样溶液于 250 mL 锥形瓶中 用移液管加入 25.00 mL  $\text{KBrO}_3 - \text{KBr}$  标准溶液,然后加入 10 mL HCl 溶液,充分摇动 2 min,使三溴苯酚沉淀完全分散后,盖上表面皿,再放置 5 min 加入 20 mL KI 放置 5~8 min 后,用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定至浅黄色。加入 2 mL 淀粉溶液,继续滴定至蓝色消失为终点。平行测定 3 份,计算苯酚含量。

## 五、思考题

- 1 标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  及测定苯酚时,能否用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液直接滴定  $\text{Br}_2$ ? 为什么?
- 2 试分析该操作流程中主要的误差来源有哪些?
3. 苯酚试样中加入  $\text{KBrO}_3 - \text{KBr}$  溶液后,要用力摇动锥形瓶,其目的是什么?

## 实验 6-8 方案设计实验

### 一、实验目的

1. 巩固理论课中学过的重要氧化还原反应的知识。
2. 对滴定前预先氧化还原处理过程有所了解。
3. 对较复杂的氧还原体系的组分测定能设计出可行的方案。

### 二、实验要求

与实验 4-8 相同。

### 三、实验方案设计选题参考

1. 葡萄糖注射液中葡萄糖含量的测定

$I_2$  在  $NaOH$  溶液中生成次碘酸钠，它可将葡萄糖定量地氧化为葡萄糖酸，过量的次碘酸钠歧化为  $NaIO_3$  和  $NaI$  酸化后  $NaIO_3$  与  $NaI$  作用析出  $I_2$ ，以  $Na_2S_2O_3$  标准溶液滴定  $I_2$  可以计算出葡萄糖的质量分数。

## 2. 胱氨酸纯度的测定

$KBrO_3 - KBr$  在酸性介质中反应产生  $Br_2$ ，胱氨酸在强酸性介质中被  $Br_2$  氧化 剩余的  $Br_2$  用  $KI$  还原，析出的  $I_2$  用  $Na_2S_2O_3$  标准溶液滴定。

## 3. $H_2SO_4 - H_2C_2O_4$ 混合液中各组分浓度测定

以  $NaOH$  滴定  $H_2SO_4$  及  $H_2C_2O_4$  总酸量，酚酞为指示剂。用  $KMnO_4$  法测定  $H_2C_2O_4$  的质量分数，总酸浓度减去  $H_2C_2O_4$  的含量后，可以求得  $H_2SO_4$  的量。

## 4. $HCOOH$ 与 $HAc$ 混合溶液

以酚酞为指示剂，用  $NaOH$  溶液滴定总酸量，在强碱性介质中向试样溶液加入过量  $KMnO_4$  标准溶液，此时甲酸被氧化为  $CO_2$ ， $MnO_4^-$  还原为  $MnO_4^{2-}$  并歧化为  $MnO_4^-$  及  $MnO_2$ 。加酸，加入过量的  $KI$  还原过量部分的  $MnO_4^-$  及歧化生成的  $MnO_4^-$  及  $MnO_2$  至  $Mn^{2+}$  并析出  $I_2$  再以  $Na_2S_2O_3$  标准溶液滴定。

## 5. 含有 $Mn$ 和 $V$ 的混合试样

试样分解后将  $Mn$  和  $V$  预处理为  $Mn^{2+}$  和  $VO^{2+}$  以  $KMnO_4$  溶液滴定 加入  $H_4P_2O_7$  使  $Mn^{3+}$  形成稳定的焦磷酸盐络合物，继续用  $KMnO_4$  溶液滴定生成的  $Mn^{2+}$  及原有的  $Mn^{2+}$  到  $Mn^{3+}$ 。根据  $KMnO_4$  消耗的体积计算  $Mn, V$  的质量分数。

## 6. $PbO - PbO_2$ 混合物

加入过量  $H_2C_2O_4$  标准溶液使  $PbO_2$  还原为  $Pb^{2+}$  用氨水中和溶液， $Pb^{2+}$  定量沉淀为  $PbC_2O_4$ ，过滤。滤液酸化后，以  $KMnO_4$  标准溶液滴定 沉淀以酸溶解后再以  $KMnO_4$  滴定。

## 7. 含 $Cr_2O_3$ 和 $MnO$ 矿石中 $Cr$ 及 $Mn$ 的测定

以  $\text{Na}_2\text{O}_2$  熔融试样得到  $\text{MnO}_4^{2-}$  及  $\text{CrO}_4^{2-}$  煮沸除去过氧化物,酸化溶液,  $\text{MnO}_4^{2-}$  歧化为  $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{MnO}_2$ 。过滤除去  $\text{MnO}_2$  滤液加入过量  $\text{Fe}^{2+}$  标准溶液还原  $\text{CrO}_4^{2-}$  及  $\text{MnO}_4^-$ ,过量部分的  $\text{Fe}^{2+}$  用  $\text{KMnO}_4$  滴定。

#### 8. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合物

以酸溶解后,将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$  用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液滴定。向试液中加入过量 EDTA 标准溶液在 pH 为 3~4 时煮沸以络合  $\text{Al}^{3+}$ ,冷却后加入六亚甲基四胺缓冲溶液,以二甲酚橙为指示剂,用  $\text{Zn}^{2+}$  标准溶液滴定过量的 EDTA。也可以在 pH 为 1 时,用磺基水杨酸为指示剂以 EDTA 滴定  $\text{Fe}^{3+}$ ,然后用上述方法测定  $\text{Al}^{3+}$ 。

#### 9. $\text{As}_2\text{O}_3$ 与 $\text{As}_2\text{O}_5$ 混合物

将试样处理为  $\text{AsO}_3^{3-}$  与  $\text{AsO}_4^{3-}$  的溶液,调节溶液为弱碱性,以淀粉为指示剂,用  $\text{I}_2$  标准溶液滴定  $\text{AsO}_3^{3-}$  至溶液变蓝色为终点。再将该溶液用 HCl 溶液调节至酸性并加入过量 KI 溶液,  $\text{AsO}_4^{3-}$  将  $\text{I}^-$  氧化至  $\text{I}_2$  用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定析出的  $\text{I}_2$  直至终点。

#### 10. $\text{Na}_2\text{S}$ 与 $\text{Sb}_2\text{S}_5$ 混合物

试样溶解后,预处理使  $\text{Sb(III)}$  及  $\text{Sb(V)}$  全部还原为  $\text{SbO}_3^{3-}$ 。在  $\text{NaHCO}_3$  介质中以  $\text{I}_2$  标准溶液滴定至终点。另取一份试样溶于酸并将  $\text{H}_2\text{S}$  收集于  $\text{I}_2$  标准溶液中,过量的  $\text{I}_2$  溶液用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  返滴定。

## 第七章

# 沉淀滴定与重量分析实验

### 实验 7-1 氯化物中氯含量的测定

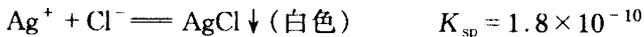
#### I 莫尔 (Mohr) 法

##### 一、实验目的

学习  $\text{AgNO}_3$  标准溶液的配制和标定；掌握用莫尔法进行沉淀滴定的原理、方法和实验操作。

##### 二、实验原理

某些可溶性氯化物中氯含量的测定常采用莫尔法。此法是在中性或弱碱性溶液中，以  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  为指示剂，以  $\text{AgNO}_3$  标准溶液进行滴定。由于  $\text{AgCl}$  沉淀的溶解度比  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  小，因此溶液中首先析出  $\text{AgCl}$  沉淀。当  $\text{AgCl}$  定量沉淀后，过量 1 滴  $\text{AgNO}_3$  溶液即与  $\text{CrO}_4^{2-}$  生成砖红色  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀，指示达到终点。主要反应式如下：



滴定必须在中性或弱碱性溶液中进行，最适宜 pH 范围为 6.5 ~ 10.5。如果有铵盐存在，溶液的 pH 需控制在 6.5 ~ 7.2 之间。

指示剂的用量对滴定有影响，一般以  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  为宜<sup>①</sup>。凡是能与  $\text{Ag}^+$  生成难溶性化合物或络合物的阴离子都干扰测定。如  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  等。其中  $\text{H}_2\text{S}$  可加热煮沸除去，将  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$  后不再干扰测定。大量  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  等有色离子将影响终点观察。凡是能与  $\text{CrO}_4^{2-}$  指示剂生成难溶化合物的阳离子也干扰测定，如  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  能与  $\text{CrO}_4^{2-}$  分别生成  $\text{BaCrO}_4$  和  $\text{PbCrO}_4$  沉淀。 $\text{Ba}^{2+}$  的干扰可加入过量的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  消除。

$\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  等高价金属离子在中性或弱碱性溶液中易水解产生沉淀，会干扰测定。

### 三、主要试剂和仪器

(1)  $\text{NaCl}$  基准试剂在  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  高温炉中灼烧半小时后，置于干燥器中冷却。也可将  $\text{NaCl}$  置于带盖的瓷坩埚中，加热，并不断搅拌待爆炸声停止后继续加热 15 min 将坩埚放入干燥器中冷却后使用。

(2)  $\text{AgNO}_3$  溶液  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  称取 8.5 g  $\text{AgNO}_3$  溶解于 500 mL 不含  $\text{Cl}^-$  的蒸馏水中，将溶液转入棕色试剂瓶中，置暗处保存，以防光照分解。

(3)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 四、实验步骤

#### 1. $\text{AgNO}_3$ 溶液的标定

准确称取 0.5~0.65 g  $\text{NaCl}$  基准物于小烧杯中，用蒸馏水溶解后转入 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

指示剂用量大小对测定有影响，必须定量加入。溶液较稀时，须作指示剂的空白校正方法如下取 1 mL  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  指示剂溶液，加入适量水，然后加入无  $\text{Cl}^-$  的  $\text{CaCO}_3$  固体(相当于滴定时  $\text{AgCl}$  的沉淀量)，制成相似于实际滴定的浑浊溶液。逐渐滴入  $\text{AgNO}_3$  溶液，至与终点颜色相同为止，记录读数，从滴定试液所消耗的  $\text{AgNO}_3$  体积中扣除此读数。

用移液管移取 25.00 mL NaCl 溶液注入 250 mL 锥形瓶中 加入 25 mL 水<sup>①</sup>，用吸量管加入 1 mL  $K_2CrO_4$  溶液，在不断摇动下，用  $AgNO_3$  溶液滴定至呈现砖红色，即为终点<sup>②</sup>。平行标定 3 份。根据所消耗  $AgNO_3$  的体积和 NaCl 的质量 计算  $AgNO_3$  的浓度。

## 2. 试样分析

准确称取 2g NaCl 试样置于烧杯中，加水溶解后，转入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

用移液管移取 25.00 mL 试液于 250 mL 锥形瓶中，加 25 mL 水 用 1 mL 吸量管加入 1 mL  $K_2CrO_4$  溶液，在不断摇动下，用  $AgNO_3$  标准溶液滴定至溶液出现砖红色，即为终点。平行测定 3 份，计算试样中氯的含量。

实验完毕后，将装  $AgNO_3$  溶液的滴定管先用蒸馏水冲洗 2~3 次后，再用自来水洗净，以免  $AgCl$  残留于管内。

## 五、思考题

- 1 莫尔法测氯时 为什么溶液的 pH 须控制在 6.5~10.5?
2. 以  $K_2CrO_4$  作指示剂时，指示剂浓度过大或过小对测定有何影响？
3. 用莫尔法测定 酸性光亮镀铜液（主要成分为  $CuSO_4$  和  $H_2SO_4$ ）中的氯含量时 试液应作哪些预处理 ？

## II 佛尔哈德 (Volhard) 法

### 一、实验目的

学习  $NH_4SCN$  标准溶液的配制和标定；掌握用佛尔哈德返滴定测定氯化物中氯含量的原理和方法。

### 二、实验原理

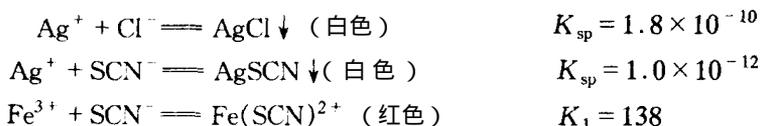
在含  $Cl^-$  的酸性试液中，加入一定量过量的  $Ag^+$  标准溶液 定

沉淀滴定中，为减少沉淀对被测离子的吸附，一般滴定的体积以大些为好，故须加水稀释试液。

银为贵金属，含  $AgCl$  的废液应回收处理。

见电镀与环保，1990,10(2),23。

量生成  $\text{AgCl}$  沉淀后，过量  $\text{Ag}^+$  以铁铵矾为指示剂，用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液回滴，由  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  络离子的红色，指示滴定终点。主要反应为



指示剂用量大小对滴定有影响，一般控制  $\text{Fe}^{3+}$  浓度为  $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  为宜。

滴定时，控制氢离子浓度为  $0.1 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  激烈摇动溶液，并加入硝基苯（有毒！）或石油醚保护  $\text{AgCl}$  沉淀，使其与溶液隔开防止  $\text{AgCl}$  沉淀与  $\text{SCN}^-$  发生交换反应而消耗滴定剂。

测定时，能与  $\text{SCN}^-$  生成沉淀，或生成络合物，或能氧化  $\text{SCN}^-$  的物质均有干扰。 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  等离子，由于酸效应的作用而不影响测定。

佛尔哈德法常用于直接测定银合金和矿石中的银的质量分数。

### 三、主要试剂和仪器

1.  $\text{AgNO}_3$   $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （见莫尔法）
2.  $\text{NH}_4\text{SCN}$   $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  称取  $3.8 \text{ g}$   $\text{NH}_4\text{SCN}$  用  $500 \text{ mL}$  水溶解后转入试剂瓶中。
3. 铁铵矾指示剂溶液  $400 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  溶液。
4.  $\text{HNO}_3$  (1+1) 若含有氮的氧化物而呈黄色时，应煮沸驱除氮化合物。

5. 硝基苯。

6.  $\text{NaCl}$  试样（见莫尔法）

### 四、实验步骤

#### 1. $\text{NH}_4\text{SCN}$ 溶液的标定

用移液管移取  $\text{AgNO}_3$  标准溶液  $25.00 \text{ mL}$  于  $250 \text{ mL}$  锥形瓶

中,加入 5 mL (1+1)  $\text{HNO}_3$ , 铁铵矾指示剂 1.0 mL, 然后用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液滴定。滴定时, 激烈振荡溶液, 当滴至溶液颜色为淡红色稳定不变时即为终点。平行标定 3 份。计算  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液浓度。

## 2. 试样分析

准确称取约 2 g  $\text{NaCl}$  试样于 50 mL 烧杯中, 加水溶解后, 转入 250 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

用移液管移取 25.00 mL 试样溶液于 250 mL 锥形瓶中, 加 25 mL 水, 5 mL (1+1)  $\text{HNO}_3$ , 由滴定管加入  $\text{AgNO}_3$  标准溶液至过量 5~10 mL (加入  $\text{AgNO}_3$  溶液时, 生成白色  $\text{AgCl}$  沉淀, 接近计量点时, 氯化银要凝聚, 振荡溶液, 再让其静置片刻, 使沉淀沉降, 然后加入几滴  $\text{AgNO}_3$  到清液层, 如不生成沉淀, 说明  $\text{AgNO}_3$  已过量, 这时, 再适当过量 5~10 mL  $\text{AgNO}_3$  即可)。然后, 加入 2 mL 硝基苯, 用橡皮塞塞住瓶口, 剧烈振荡半分钟, 使  $\text{AgCl}$  沉淀进入硝基苯层而与溶液隔开。再加入铁铵矾指示剂 1.0 mL, 用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液滴至出现淡红色的  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  络合物稳定不变时即为终点。平行测定 3 份。计算  $\text{NaCl}$  试样中氯的含量。

## 五、思考题

1. 佛尔哈德法测氯时, 为什么要加入石油醚或硝基苯? 当用此法测定  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  时, 还需加入石油醚或硝基苯吗?
2. 试讨论酸度对佛尔哈德法测定卤素离子含量时的影响。
3. 本实验为什么用  $\text{HNO}_3$  酸化? 可否用  $\text{HCl}$  溶液或  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化? 为什么?

## 实验 7-2 二水合氯化钡中钡含量的测定 (硫酸钡晶形沉淀重量分析法)

实验前应预习本教材 §3-3 的有关内容并观看重量分析基本操作录像。

## 一、实验目的

了解测定  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中钡的含量的原理和方法；掌握晶形沉淀的制备、过滤、洗涤、灼烧及恒重等的基本操作技术。

## 二、实验原理

$\text{BaSO}_4$  重量法，既可用于测定  $\text{Ba}^{2+}$  也可用于测定  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量。

称取一定量  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  用水溶解 加稀  $\text{HCl}$  溶液酸化 加热至微沸，在不断搅动下，慢慢地加入稀、热的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  反应 形成晶形沉淀。沉淀经陈化、过滤、洗涤、烘干、炭化、灰化、灼烧后 以  $\text{BaSO}_4$  形式称量 可求出  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中  $\text{Ba}$  的含量。

$\text{Ba}^{2+}$  可生成一系列微溶化合物，如  $\text{BaCO}_3$ ， $\text{BaC}_2\text{O}_4$ ， $\text{BaCrO}_4$ ， $\text{BaH}_2\text{PO}_4$ ， $\text{BaSO}_4$  等 其中以  $\text{BaSO}_4$  溶解度最小，100 mL 溶液中，100 °C 时溶解 0.4 mg，25 °C 时仅溶解 0.25 mg。当过量沉淀剂存在时，溶解度大为减小，一般可以忽略不计。

硫酸钡重量法一般在  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  左右盐酸介质中进行沉淀，它是为了防止产生  $\text{BaCO}_3$ ， $\text{BaHPO}_4$ ， $\text{BaHAsO}_4$  沉淀以及防止生成  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  共沉淀。同时，适当提高酸度，增加  $\text{BaSO}_4$  在沉淀过程中的溶解度，以降低其相对过饱和度，有利于获得较好的晶形沉淀。

用  $\text{BaSO}_4$  重量法测定  $\text{Ba}^{2+}$  时，一般用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作沉淀剂。为了使  $\text{BaSO}_4$  沉淀完全， $\text{H}_2\text{SO}_4$  必须过量。由于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  在高温下可挥发除去，故沉淀带下的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  不致引起误差，因此沉淀剂可过量 50% ~ 100%。如果用  $\text{BaSO}_4$  重量法测定  $\text{SO}_4^{2-}$  时，沉淀剂  $\text{BaCl}_2$  只允许过量 20% ~ 30% 因为  $\text{BaCl}_2$  灼烧时不易挥发除去。

$\text{PbSO}_4$ ， $\text{SrSO}_4$  的溶解度均较小， $\text{Pb}^{2+}$ ， $\text{Sr}^{2+}$  对钡的测定有干扰。 $\text{NO}_3^-$ ， $\text{ClO}_3^-$ ， $\text{Cl}^-$  等阴离子和  $\text{K}^+$ ， $\text{Na}^+$ ， $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Fe}^{3+}$  等阳离子均可以引起共沉淀现象，故应严格掌握沉淀条件，减少共沉淀现象 以获得纯净的  $\text{BaSO}_4$  晶形沉淀。

### 三、主要试剂和仪器

1.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
2.  $\text{HCl}$   $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
3.  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
4.  $\text{AgNO}_3$   $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
5.  $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  A.R.
6. 瓷坩埚 25 mL 2~3 个。
7. 定量滤纸 慢速或中速。
8. 淀帚 一把。
9. 玻璃漏斗两个。

### 四、实验步骤

#### 1. 称样及沉淀的制备

准确称取两份  $0.4\sim 0.6 \text{ g}$   $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  试样，分别置于 250 mL 烧杯中 加入约 100 mL 水，3 mL  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液 搅拌溶解，加热至近沸。

另取 4 mL  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  两份于两个 100 mL 烧杯中 加水 30 mL，加热至近沸，趁热将两份  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液分别用小滴管逐滴地加入到两份热的钡盐溶液中，并用玻璃棒不断搅拌，直至两份  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液加完为止。待  $\text{BaSO}_4$  沉淀下沉后，于上层清液中加入 1~2 滴  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，仔细观察沉淀是否完全。沉淀完全后，盖上表面皿（切勿将玻璃棒拿出杯外），放置过夜陈化。也可将沉淀放在水浴或沙浴上，保温 40 min 陈化。

#### 2. 沉淀的过滤和洗涤

按前述操作，用慢速或中速滤纸倾泻法过滤。用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ （用 1 mL  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  加 100 mL 水配成）洗涤沉淀 3~4 次，每次约 10 mL。然后，将沉淀定量转移到滤纸上，用淀帚由上到下擦拭烧杯内壁，并用折叠滤纸时撕下的小片滤纸擦拭杯壁，并将此小片滤纸放于漏斗中，再用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  洗涤 4~6 次 直至洗涤液中不含

$\text{Cl}^-$  为止(检查方法用试管收集 2 mL 滤液加 1 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  酸化加入 2 滴  $\text{AgNO}_3$ , 若无白色浑浊产生, 示  $\text{Cl}^-$  已洗净)

### 3. 空坩埚的恒重

将两个洁净的磁坩埚放在  $(800 \pm 20)$  的马福炉中灼烧至恒重。第一次灼烧 40 min, 第二次后每次只灼烧 20 min。灼烧也可在煤气灯上进行。

### 4. 沉淀的灼烧和恒重

将折叠好的沉淀滤纸包置于已恒重的瓷坩埚中, 经烘干、炭化、灰化<sup>①</sup>后, 在  $(800 \pm 20)^\circ\text{C}$ <sup>②</sup>马福炉中灼烧至恒重。计算  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中 Ba 的含量。

## 五、思考题

1. 为什么要在稀热  $\text{HCl}$  溶液中且不断搅拌下逐滴加入沉淀剂沉淀  $\text{BaSO}_4$ ?  $\text{HCl}$  加入太多有何影响?

2. 为什么要在热溶液中沉淀  $\text{BaSO}_4$ , 但要在冷却后过滤? 晶形沉淀为何要陈化?

3. 什么叫倾泻法过滤? 洗涤沉淀时, 为什么用洗涤液或水都要少量、多次?

4. 什么叫灼烧至恒重?

## 实验 7-3 钢铁中镍含量的测定 (丁二酮肟有机试剂沉淀重量分析法)

### 一、实验目的

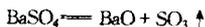
了解丁二酮肟镍重量法测定镍的原理和方法, 掌握用玻璃坩埚过滤等重量分析法基本操作。

滤纸灰化时空气要充足, 否则  $\text{BaSO}_4$  易被滤纸的炭还原为灰黑色的  $\text{BaS}$ 。



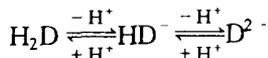
如遇此情况, 可用 2~3 滴  $(1+1)\text{H}_2\text{SO}_4$ , 小心加热, 冒烟后重新灼烧。

② 灼烧温度不能太高, 如超过  $950^\circ\text{C}$  可能有部分  $\text{BaSO}_4$  分解:



## 二、实验原理

丁二酮肟是二元弱酸(以  $\text{H}_2\text{D}$  表示)离解平衡为



其分子式为  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  摩尔质量  $116.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。研究表明,只有  $\text{HD}^-$  状态才能在氨性溶液中与  $\text{Ni}^{2+}$  发生沉淀反应:



经过滤、洗涤、在  $120^\circ\text{C}$  下烘干至恒重,称得丁二酮肟镍沉淀的质量  $m_{\text{Ni}(\text{HD})_2}$  以下式计算  $\text{Ni}$  的质量分数:

$$w_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{Ni}(\text{HD})_2} \times \frac{M_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}(\text{HD})_2}}}{m_s}$$

本法沉淀介质的酸度为  $\text{pH} = 8 \sim 9$  的氨性溶液。酸度大,生成  $\text{H}_2\text{D}$  使沉淀溶解度增大,酸度小,由于生成  $\text{D}^{2-}$  同样将增加沉淀的溶解度。氨浓度太高,会生成  $\text{Ni}^{2+}$  的氨络合物。

丁二酮肟是一种高选择性的有机沉淀剂,它只与  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  生成沉淀。 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  与其生成水溶性络合物,不仅会消耗  $\text{H}_2\text{D}$ ,且会引起共沉淀现象。若  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  含量高时,最好进行二次沉淀或预先分离。

由于  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  等离子在氨性溶液中生成氢氧化物沉淀,干扰测定,故在溶液加氨水前,需加入柠檬酸或酒石酸等

络合剂，使其生成水溶性的络合物。

### 三、主要试剂和仪器

1. 混合酸  $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (3+1+2)。
2. 酒石酸或柠檬酸溶液  $500 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
3. 丁二酮肟  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇溶液。
4. 氨水 (1+1)。
5.  $\text{HCl}$  (1+1)。
6.  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
7.  $\text{AgNO}_3$   $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
8. 氨-氯化铵洗涤液每 100 mL 水中加 1 mL 氨水和 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。
9. G 4 微孔玻璃坩埚。
10. 钢铁试样。

### 四、实验步骤

准确称取试样 (含 Ni 30~80 mg<sup>①</sup>) 两份 分别置于 500 mL 烧杯中 加入 20~40 mL 混合酸，盖上表皿，低温加热溶解后，煮沸除去氮的氧化物<sup>②</sup> 加入 5~10 mL 酒石酸溶液 (每克试样加入 10 mL) 然后 在不断搅动下 滴加 (1+1) 氨水至溶液 pH 为 8~9 此时溶液转变为蓝绿色。如有不溶物，应将沉淀过滤，并用热的氨-氯化铵洗涤液洗涤沉淀数次 (洗涤液与滤液合并)。滤液用 (1+1)  $\text{HCl}$  酸化<sup>③</sup>，用热水稀释至约 300 mL 加热至 70~80℃<sup>④</sup> 在不断

① Ni 量要适当，不能过多，否则沉淀过多，操作不便。

② 冶金部标准方法溶解试样时，先用  $\text{HCl}$  溶解后，滴加  $\text{HNO}_3$  氧化，再加  $\text{HClO}_4$  冒烟，以破坏难溶的碳化物。国际标准法 (ISO) 则用王水溶解，操作方法更详细。本实验略去  $\text{HClO}_4$  冒烟操作。

在酸性溶液中加入沉淀剂，再滴加氨水使溶液的 pH 逐渐升高，沉淀随之慢慢析出，这样能得到颗粒较大的沉淀。

溶液温度不宜过高，否则乙醇挥发太多，引起丁二酮肟本身的沉淀，且高温下柠檬酸或酒石酸能部分还原  $\text{Fe}^{3+}$  为  $\text{Fe}^{2+}$  对测定有干扰。

搅拌下加入  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  丁二酮肟乙醇溶液沉淀  $\text{Ni}^{2+}$  (每毫克  $\text{Ni}^{2+}$  约需  $1 \text{ mL } 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的丁二酮肟溶液), 最后再多加  $20\sim 30 \text{ mL}$ 。但所加试剂的总量不要超过试液体积的  $1/3$ , 以免增大沉淀的溶解度。然后在不断搅拌下, 滴加  $(1+1)$  氨水, 使溶液的  $\text{pH}$  为  $8\sim 9$ 。在  $60\sim 70^\circ\text{C}$  下保温  $30\sim 40 \text{ min}$ 。取下, 稍冷后, 用已恒重的  $\text{G}_4$  微孔玻璃坩埚进行减压过滤, 用微碱性的  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  酒石酸溶液洗涤烧杯和沉淀  $8\sim 10$  次, 再用温热水洗涤沉淀至无  $\text{Cl}^-$  离子为止 (检查  $\text{Cl}^-$  时, 可将滤液以稀  $\text{HNO}_3$  酸化, 用  $\text{AgNO}_3$  检查)。将带有沉淀的微孔玻璃坩埚置于  $130\sim 150^\circ\text{C}$  烘箱中烘  $1 \text{ h}$  冷却称量, 再烘干, 称量, 直至恒重为止<sup>①</sup>。根据丁二酮肟镍的质量, 计算试样中镍的含量。

实验完毕, 微孔玻璃坩埚以稀盐酸洗涤干净。

### 五、思考题

1. 溶解试样时加入  $\text{HNO}_3$  的作用是什么?
2. 为了得到纯净的丁二酮肟镍沉淀 应选择和控制好哪些实验条件?
3. 重量法测定镍 也可将丁二酮肟镍灼烧成氧化镍称量(至恒重)这与本方法相比较 哪种方法较为优越 为什么?

## 实验 7-4 方案设计实验

### 1. 法扬司 (Fajans) 法测定氯化物中的氯含量

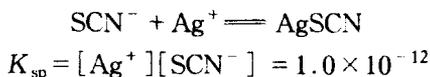
法扬司法又称为吸附指示法。它可以测定试样中的  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  离子的含量。 $\text{AgX}$  ( $\text{X}$  代表  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  和  $\text{SCN}^-$ ) 胶体沉淀具有强烈的吸附作用, 能选择性地吸附溶液中的离子, 首先是构晶离子。对  $\text{AgCl}$  沉淀而言, 若溶液中  $\text{Cl}^-$  过量, 则沉淀表面吸附  $\text{Cl}^-$ , 使胶粒带负电荷。吸附层中的  $\text{Cl}^-$  能疏松地吸附溶液中的阳离子 (抗衡离子) 组成扩散层。相反, 当溶液中  $\text{Ag}^+$  过

对丁二酮肟镍沉淀的恒重, 可视两次质量之差不大于  $0.4 \text{ mg}$  时为符合要求。

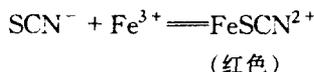


因此，测出饱和溶液中  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Ac}^-$  的浓度，即可求出该温度时的  $K_{\text{sp}}$ 。

本实验以铁铵钒作指示剂，用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液进行沉淀滴定，测定饱和溶液中  $\text{Ag}^+$  的浓度，此即佛尔哈德直接滴定法：



而



$$K_{\text{稳}} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{SCN}^-][\text{Fe}^{3+}]} = 8.9 \times 10^2$$

当  $\text{Ag}^+$  全部沉淀后，溶液中  $[\text{SCN}^-] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  而人眼能观察到  $\text{FeSCN}^{2+}$  的红色，浓度约为  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  则要求  $[\text{SCN}^-]$  约为  $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  必须在  $\text{Ag}^+$  全部转化为  $\text{AgSCN}$  白色沉淀后再过量半滴（约 0.02 mL），才能使  $[\text{SCN}^-]$  达到  $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  因而可用铁铵钒作指示剂测定  $\text{Ag}^+$  浓度。

$\text{AgAc}$  饱和溶液中  $[\text{Ac}^-]$  的计算：设  $\text{AgNO}_3$  溶液的浓度为  $c_{\text{Ag}^+}$ ， $\text{NaAc}$  溶液的浓度为  $c_{\text{Ac}^-}$ ， $\text{AgNO}_3$  溶液  $V_{\text{Ag}^+}$  与  $\text{NaAc}$  溶液  $V_{\text{Ac}^-}$  混合后总体积为  $V_{\text{Ag}^+} + V_{\text{Ac}^-}$ （混合后体积变化忽略不计）。用佛尔哈德法测出  $\text{AgAc}$  饱和溶液中的  $\text{Ag}^+$  浓度为  $[\text{Ag}^+]$  则  $\text{AgAc}$  饱和溶液中  $[\text{Ac}^-]$  的浓度为

$$[\text{Ac}^-] = \frac{(cV)_{\text{Ac}^-} - (cV)_{\text{Ag}^+}}{V_{\text{Ac}^-} + V_{\text{Ag}^+}} + [\text{Ag}^+] \quad (2)$$

将测得的  $[\text{Ag}^+]$  与 (2) 式计算得到的  $[\text{Ac}^-]$  代入 (1) 式求得  $K_{\text{sp}, \text{AgAc}}$ 。

## 第八章

# 吸光光度分析实验

### 实验 8-1 邻二氮菲吸光光度法测定铁 (条件试验和试样中铁含量的测定)

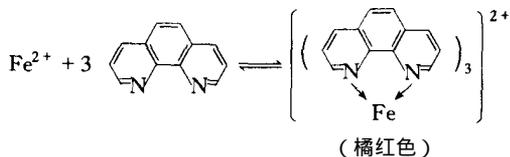
#### 一、实验目的

1. 学习如何选择吸光光度分析的实验条件。
2. 掌握用吸光光度法测定铁的原理及方法。
3. 掌握分光光度计和吸量管的使用方法。

#### 二、实验原理

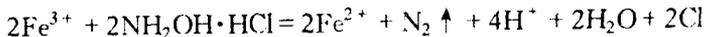
铁的吸光光度法所用的显色剂较多，有邻二氮菲（又称邻菲啰啉，菲绕林）及其衍生物、磺基水杨酸、硫氰酸盐、5-Br-PADAP 等。其中邻二氮菲分光光度法的灵敏度高，稳定性好，干扰容易消除，因而是目前普遍采用的一种方法。

在 pH 为 2~9 的溶液中， $\text{Fe}^{2+}$  与邻二氮菲 Phen 生成稳定的橘红色络合物  $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ ：



其  $\lg \beta_3 = 21.3$ ，摩尔吸光系数  $\epsilon_{508} = 1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。当

铁为 +3 价时，可用盐酸羟胺还原：



$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等离子也能与 Phen 生成稳定络合物，在少量情况下，不影响  $\text{Fe}^{2+}$  的测定。量大时可用 EDTA 掩蔽或预先分离。

吸光光度法的实验条件，如测量波长、溶液酸度、显色剂用量、显色时间、温度、溶剂以及共存离子干扰及其消除等，都是通过实验来确定的。本实验在测定试样中铁含量之前，先做部分条件试验，以便初学者掌握确定实验条件的方法。

条件试验的简单方法是：变动某实验条件，固定其余条件，测得一系列吸光度值，绘制吸光度—某实验条件的曲线，根据曲线确定某实验条件的适宜值或适宜范围。

### 三、主要试剂及仪器

1. 分光光度计、pH 计、50 mL 容量瓶 8 个（或比色管 8 支）。  
2. 铁标准溶液  $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  准确称取 0.8634 g AR 级  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  于 200 mL 烧杯中，加入 20 mL  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液和少量水，溶解后转移至 1 L 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

3. 邻二氮菲  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

4. 盐酸羟胺  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ （用时配制）。

5. NaAc  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

6. NaOH  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

7. HCl  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 四、实验步骤

#### 1. 条件试验

（1）吸收曲线的制作和测量波长的选择 用吸量管吸取 0.0 mL 和 1.0 mL 铁标准溶液分别注入两个 50 mL 容量瓶（或比色管）中，各加入 1 mL 盐酸羟胺溶液，摇匀。再加入 2 mL Phen，

5 mL NaAc ,用水稀释至刻度,摇匀。放置 10 min 后,用 1 cm 比色皿,以试剂空白(即 0.0 mL 铁标准溶液)为参比溶液,在 440~560 nm 之间每隔 10 nm 测一次吸光度,在最大吸收峰附近,每隔 5 nm 测量一次吸光度。在坐标纸上,以波长  $\lambda$  为横坐标,吸光度  $A$  为纵坐标 绘制  $A$  与  $\lambda$  关系的吸收曲线。从吸收曲线上选择测定  $\text{Fe}$  的适宜波长,一般选用最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}$ 。

(2) 溶液酸度的选择取 8 个 50 mL 容量瓶(或比色管)用吸量管分别加入 1 mL 铁标准溶液,1 mL 盐酸羟胺,摇匀 再加入 2 mL Phen,摇匀。用 5 mL 吸量管分别加入 0.0 mL,0.2 mL,0.5 mL,1.0 mL,1.5 mL,2.0 mL,2.5 mL 和 3.0 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液,用水稀至刻度,摇匀。放置 10 min。用 1 cm 比色皿,以蒸馏水为参比溶液,在选择的波长下测定各溶液的吸光度。同时用 pH 计测量各溶液的 pH。以 pH 为横坐标,吸光度  $A$  为纵坐标 绘制  $A$  与 pH 关系的酸度影响曲线,得出测定铁的适宜酸度范围。

(3) 显色剂用量的选择取 7 个 50 mL 容量瓶(或比色管),用吸量管各加入 1 mL 铁标准溶液,1 mL 盐酸羟胺,摇匀。再分别加入 0.1 mL,0.3 mL,0.5 mL,0.8 mL,1.0 mL,2.0 mL,4.0 mL Phen 和 5 mL NaAc 溶液,以水稀释至刻度,摇匀。放置 10 min。用 1 cm 比色皿,以蒸馏水为参比溶液,在选择的波长下测定各溶液的吸光度。以所取 Phen 溶液体积  $V$  为横坐标,吸光度  $A$  为纵坐标 绘制  $A$  与  $V$  关系的显色剂用量影响曲线。得出测定铁时显色剂的最适宜用量。

(4) 显色时间 在一个 50 mL 容量瓶(或比色管)中,用吸量管加入 1 mL 铁标准溶液,1 mL 盐酸羟胺溶液,摇匀。再加入 2 mL Phen,5 mL NaAc,以水稀释至刻度,摇匀。立刻用 1 cm 比色

该显色体系的试剂空白为无色溶液,本法的条件试验用蒸馏水作参比溶液,操作较为简单。

皿，以蒸馏水为参比溶液，在选定的波长下测量吸光度。然后依次测量放置 5 min, 10 min, 30 min, 60 min, 120 min, … 后的吸光度。以时间  $t$  为横坐标 吸光度  $A$  为纵坐标，绘制  $A$  与  $t$  关系的显色时间影响曲线。得出铁与邻二氮菲显色反应完全所需要的适宜时间。

## 2. 铁含量的测定

(1) 标准曲线的制作 用移液管吸取 10 mL  $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  铁标准溶液于 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液 用水稀释至刻度，摇匀。此溶液  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度为  $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

在 6 个 50 mL 容量瓶（或比色管）中，用吸量管分别加入 0 mL, 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL, 10 mL  $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  铁标准溶液，均加入 1 mL 盐酸羟胺，摇匀。再加入 2 mL Phen, 5 mL NaAc 溶液，摇匀。用水稀释至刻度，摇匀后放置 10 min。用 1 cm 比色皿，以试剂空白（即 0.0 mL 铁标准溶液）为参比溶液，在所选择的波长下，测量各溶液的吸光度。以含铁量为横坐标，吸光度  $A$  为纵坐标，绘制标准曲线。

由绘制的标准曲线，重新查出某一适中铁浓度相应的吸光度，计算  $\text{Fe}^{2+} - \text{Phen}$  络合物的摩尔吸光系数  $\epsilon$ 。

(2) 试样中铁含量的测定 ① 准确吸取适量试液于 50 mL 容量瓶（或比色管）中，按标准曲线的制作步骤，加入各种试剂，测量吸光度。从标准曲线上查出和计算试液中铁的含量（单位为  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）。

## 五、思考题

1. 本实验量取各种试剂时应分别采用何种量器较为合适 为什么？
2. 试对所做条件试验进行讨论并选择适宜的测量条件。
3. 怎样用吸光光度法测定水样中的全铁 总铁 和亚铁的含量 试拟出一简单步骤。

试样中铁含量的测定和标准曲线的制作可同时进行。

4. 制作标准曲线和进行其它条件试验时, 加入试剂的顺序能否任意改变? 为什么?

## 实验 8-2 水样中六价铬的测定

### 一、实验目的

1. 学习用二苯碳酰二肼光度法测定水中六价铬的方法。
2. 进一步熟悉分光光度计和吸量管的使用方法。

### 二、实验原理

铬能以六价和三价两种形式存在于水中。电镀、制革、制铬酸盐或铬酐等工业废水, 均可污染水源, 使水中含有铬。医学研究发现, 六价铬有致癌的危害, 六价铬的毒性比三价铬强 100 倍。按规定, 生活饮用水中铬(VI)不得超过  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (GB 5749-85), 地面水中铬(VI)含量不得超过  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (GB 3838-88) 污水中铬(VI)和总铬最高允许排放量分别为  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (GB 8978-88)。

测定微量铬的方法很多, 常采用分光光度法和原子吸收分光光度法。吸光光度法中, 选择合适的显色剂, 可以测定六价铬, 将三价氧化为六价, 可以测定总铬。用 5-Br-PADAP 作显色剂, 可以直接测定三价铬。

吸光光度法测定六价铬, 国家标准 (GB) 采用二苯碳酰二肼  $[\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2]$  (DPCI) 作为显色剂。在酸性条件下, 六价铬与 DPCI 反应生成紫红色化合物, 可以直接用吸光光度法测定, 也可以用萃取光度法测定, 最大吸收波长为 540 nm 左右, 摩尔吸光系数  $\epsilon$  为  $2.6 \times 10^4 \sim 4.17 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

DPCI, 又名二苯卡巴肼或二苯氨基脲, 它可被氧化为二苯氨基一脲 (DPCO) 和二苯氨基二脲 (DPCDO)。铬(VI)与 DPCI 的显色反应是 1900 年发现的。几十年来, 对该反应机理进行了许多研究, 且有激烈的争论。争论的焦点主要是三个问题: (1) 紫红色物

质是铬的络合物还是显色剂 DPCI 的氧化产物 ;(2)是铬(Ⅱ 络合物还是铬(Ⅲ)的络合物 ;(3)是生成铬的一脞还是生成铬的二脞络合物。对于这些问题尚待进一步研究。

铬(Ⅵ)与 DPCI 的显色酸度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  介质。显色温度以 15 最适宜,温度低了显色慢,高了稳定性较差。显色反应在 2~3 min 内可以完成,有色化合物在 1.5 h 内稳定。

低价汞离子和高价汞离子与 DPCI 试剂作用生成蓝色或蓝紫色化合物而产生干扰,但在所控制的酸度下,反应不甚灵敏。铁的浓度大于  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,将与试剂生成黄色化合物而引起干扰,可加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  与  $\text{Fe}^{3+}$  络合而消除。钒(V)的干扰与铁相似,但与试剂形成的棕黄色化合物很不稳定,颜色会很快褪去(约 20 min),故可不予考虑。少量  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$  等在一定程度上干扰。钼与试剂生成紫红色化合物,但灵敏度低,钼低于  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  时不干扰。适量中性盐不干扰。还原性物质干扰测定。

用此法测定水中六价铬,当取样体积为 50 mL 使用 3 cm 比色皿方法的最小检出限量为  $0.2 \mu\text{g}$  最低检出浓度为  $0.004 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 三、主要试剂和仪器

#### 1. 分光光度计。

2. 铬标准贮备溶液 准确称取于  $120^\circ\text{C}$  下干燥 2 h 的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  基准物 0.2830 g 于 50 mL 烧杯中,用水溶解后转至 1000 mL 容量瓶中,稀至刻度,摇匀。此  $\text{Cr}(\text{VI})$  溶液的浓度为  $0.100 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

3. 铬标准操作溶液 用吸量管移取铬贮备液 5 mL 于 500 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。得到  $1.00 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Cr}(\text{VI})$  溶液。临用时新配。

4. DPCI 溶液  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  称取 0.1 g DPCI,溶于 25 mL 丙酮后,用水稀至 50 mL,摇匀。贮于棕色瓶中,放入冰箱中保存,颜色变深后不能使用。

5.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+1)。

#### 四、实验步骤

##### 1. 标准曲线的制作

在 7 支 50 mL 比色管中，用吸量管分别加入 0 mL, 0.5 mL, 1 mL, 2 mL, 4 mL, 7 mL 和 10 mL 的  $1.00 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  铬标准溶液，用水稀释至标线，加入 0.6 mL (1 + 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  摇匀。再加入 2 mL DPCI 溶液，立即摇匀<sup>①</sup>。静置 5 min 用 3 cm 比色皿以试剂空白为参比溶液，在 540 nm 下测量吸光度。绘制吸光度 A 对六价铬含量的标准曲线。

##### 2. 水样中铬含量的测定

取适量水样<sup>②</sup>于 50 mL 比色管中，用水稀释至标线，然后按照“1”的步骤，测量吸光度，从标准曲线上查得六价铬含量，计算水样中六价铬的含量（单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）。

#### 五、思考题

1. 如果实验中水样所测得的吸光度值不在标准曲线的范围内怎么办？
2. 怎样测定水样中六价铬和三价铬的含量？

### 实验 8-3 $\text{Al}^{3+}$ - CAS 二元络合物与 $\text{Al}^{3+}$ - CAS - CPC 三元络合物光吸收性质的比较

#### 一、实验目的

1. 掌握比较二元络合物与三元络合物光吸收性质的方法。
2. 了解三元络合物在光度分析中的应用及其优点。

#### 二、实验原理

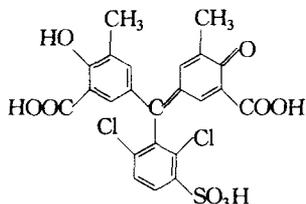
用光度法测定微量铝时，常用铬天青 S、铬青 R、氯代磺酚 S

<sup>①</sup> 由于是在 50 mL 溶液中再加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和显色剂，所以溶液总体积将超过 50 mL。加入显色剂后要立即摇匀，防止  $\text{Cr(VI)}$  对显色剂的进一步氧化，使测定值偏低。

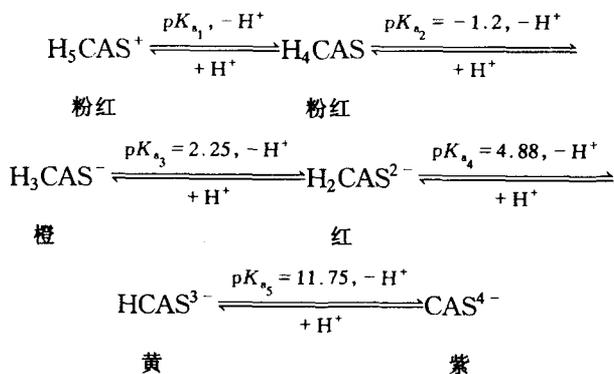
水样应用洁净的玻璃瓶采集。测定六价铬的水样，采集后，须加入 NaOH 使水样 pH 为 8 左右并尽快测定。放置不能超过 24 h。如果水样不含悬浮物、且色度低时，可直接进行吸光光度测定。如果是浑浊、色度深的且有有机物干扰的水样，可用锌盐沉淀分离法或酸性  $\text{KMnO}_4$  氧化法进行预处理（见 GB7467-87）。

和铝试剂等作显色剂。因铬天青 S 测定铝的灵敏度高，重现性好，而常被采用。

铬天青 S (Chromazurol S) 简称 CAS 是一种酸性染料 其结构式为



它易溶于水，在水溶液中的存在形式与 pH 有关，并呈现不同的颜色：



CAS 与许多金属离子生成蓝、紫红或红色络合物。

在微酸性溶液中， $\text{Al}^{3+}$  与 CAS 生成红色络合物，其组成随着显色剂的浓度和溶液酸度不同而有所不同。 $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Ti}(\text{IV})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Cr}(\text{III})$  等对测定有干扰。干扰离子量大时，可用铜铁试剂等沉淀分离。一般，铁可加入抗坏血酸或盐酸羟胺掩蔽，钛可用甘露醇掩蔽，铜可用硫脲掩蔽。

利用三元络合物光度法测定铝，近年来得到了迅速发展。三

元络合物吸光光度法灵敏度高、对比度大、选择性好、适宜 pH 范围宽。已经发现，许多表面活性剂均可与  $\text{Al}^{3+}$ 、CAS 形成三元络合物，例如，阳离子表面活性剂，如氯化十六烷基吡啶 (CPC) 等；非离子表面活性剂，如曲拉通 X-100 等；两性表面活性剂，如 N-十二烷基二甲基铵基乙酸 (DDMAA) 等。这些三元络合物最大吸收峰的波长较 Al-CAS 二元络合物的长，这就是通常说的“红移”。随着三元络合物的形成，溶液的颜色随之变深，使测定的灵敏度显著提高。这些三元络合物的摩尔吸光系数较高，一般可达  $10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  数量级。

本实验通过测定铝的二元和三元络合物吸收曲线和标准曲线，得出二和三元络合物的最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}$ 、红移的波长值和摩尔吸光系数  $\epsilon$ ，以比较二元、三元络合物光吸收性质的变化。

### 三、主要试剂及仪器

#### 1. 分光光度计。

2. 铝标准贮备液  $0.100 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  准确称取纯铝  $0.1000 \text{ g}$  于塑料烧杯中，加入  $1 \text{ g}$  NaOH 和  $10 \text{ mL}$  水，在沸水浴中加热溶解，冷却。用  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液中和至有  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀生成直至溶解后，过量  $10 \text{ mL}$ 。冷却后，转入  $1000 \text{ mL}$  容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。作为配制操作液用<sup>①</sup>。

3. 铝标准操作液  $2.00 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  取上述铝标准贮备液  $10.00 \text{ mL}$  于  $500 \text{ mL}$  容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

4. 铬天青 S  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  25% 乙醇溶液<sup>②</sup>。

5. 氯化十六烷基吡啶 (CPC)  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 25% 乙醇溶液。

6. 六亚甲基四胺  $250 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  配制后在酸度计上用

① 铝也可用稀 HCl 溶液、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶解，加  $\text{H}_2\text{O}_2$  助溶，亦可用硫酸铝钾配制。

② CAS 应用层析纯或指示剂级试剂配制。如纯度不高可按资料 [林薇，冶金分析与测试 (冶金分析分册)，1983，(2):118] 提纯。

6 mol·L<sup>-1</sup>HCl 溶液调至 pH=5.5。

7. 2,4-二硝基酚水溶液 1 g·L<sup>-1</sup> pH=2.0~4.7 由无色变为黄色 (可用 1 g·L<sup>-1</sup> 百里酚蓝指示剂代替, pH=1.2~2.8 由红色变为黄色)。

8. 氨水 0.1 mol·L<sup>-1</sup>。

9. 盐酸 0.1 mol·L<sup>-1</sup>。

#### 四、实验步骤

##### 1. Al-CAS二元络合物吸收曲线和标准曲线的制作

(1) 吸收曲线于 2 个 50 mL 容量瓶 (或比色管) 中, 用吸量管分别加入 0 mL, 2 mL 2.00 μg·mL<sup>-1</sup> 铝标准操作液, 各加水至 10 mL 再加 2 滴 2,4-二硝基酚指示剂, 用氨水调至出现黄色, 然后用 0.1 mol·L<sup>-1</sup>HCl 溶液调至黄色恰好消失。顺次向各瓶中加入 2 mL 铬天青 S 和 5 mL 六亚甲基四胺缓冲液, 摇匀。用水稀至刻度, 摇匀。放置 20 min。用 2 cm 比色皿以试剂空白 (即 0 mL 铝标准操作液) 为参比溶液, 在 500~620 nm 波长范围内, 每隔 10 nm 测一次吸光度 (在吸收峰附近每隔 5 nm 测一次吸光度)。列表记录波长 λ 与相应的吸光度 A。以波长 λ 为横坐标, 吸光度 A 为纵坐标, 绘制吸收曲线, 得出二元络合物的最大吸收波长 λ<sub>max</sub>。

(2) 标准曲线于 6 个 50 mL 容量瓶 (或比色管) 中, 用吸量管分别加入 0 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL 2.00 μg·mL<sup>-1</sup> 铝操作液, 其余步骤同 (1)。在二元络合物最大吸收波长 λ<sub>max</sub> 下, 分别测量标准系列的吸光度。以铝含量为横坐标, 吸光度 A 为纵坐标, 绘制二元络合物的标准曲线。

##### 2. Al-CAS-CPC 三元络合物吸收曲线和标准曲线的制作

(1) 吸收曲线于 2 个 50 mL 容量瓶 (或比色管) 中, 用吸量管分别加入 0 mL, 2 mL 2.00 μg·mL<sup>-1</sup> 铝标准操作液, 加水至 10 mL 再加 2 滴 2,4-二硝基酚, 用氨水调至出现黄色, 再用 HCl 溶液调至黄色恰好消失。再依次向各瓶中加入 2 mL 铬天青 S,

4 mL CPC<sup>①</sup> 和 5 mL 六亚甲基四胺缓冲溶液，用水稀释至刻度，摇匀。放置 20 min。用 2 cm 比色皿，以试剂空白为参比，在 500 ~ 650 nm 波长范围内<sup>②</sup> 每隔 10 nm 测量一次吸光度（在吸收峰附近 每隔 5 nm 测量一次）。以波长  $\lambda$  为横坐标 吸光度  $A$  为纵坐标，在绘制二元络合物吸收曲线的同一张坐标纸上，绘制三元络合物的吸收曲线，得出三元络合物的最大吸收波长  $\lambda_{\max}$ 。

(2) 标准曲线于 6 个 50 mL 容量瓶 或比色管 中 用吸量管分别加入 0 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL  $2.00 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  铝标准操作液，其余步骤同 2(1)。在所选三元络合物最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  处，分别测量标准系列的吸光度。以铝含量为横坐标，吸光度  $A$  为纵坐标，在绘制二元络合物标准曲线的同一张坐标纸上，绘制三元络合物的标准曲线。

3. 根据二元和三元络合物的吸收曲线和标准曲线，求出波长的“红移”值（两个最大吸收波长之差）和二元、三元络合物的摩尔吸光系数  $\epsilon$ ，试讨论它们的光吸收性质的变化。

#### 4. 试样分析

学生向老师领取试样，与标准曲线同时显色测定试样中铝的含量。

### 五、思考题

1. 怎样从本实验的吸收曲线和标准曲线求得络合物的摩尔吸光系数？并加以比较。

2. 从 Al-CAS 二元络合物和 Al-CAS-CPC 三元络合物的标准曲线，说明铝的浓度 [单位： $\mu\text{g} \cdot (50 \text{ mL})^{-1}$ ] 在什么范围内符合比尔定律？

3. 试将本实验测得的  $\lambda_{\max}$ 、波长红移值和  $\epsilon$  值与你所看到的有关资料进行比较 如果有差异 试说明原因。

① 加 CPC 后，不要剧烈摇动，以免产生大量气泡，影响后面操作。

② 如果从 500 nm 开始不好测量，可从 540 nm 开始测量。

## 实验 8-4 吸光光度法测定水和废水中总磷

### 一、实验目的

1. 学习用过硫酸钾消解水样的方法。
2. 掌握水和废水中总磷的吸光光度测定方法。

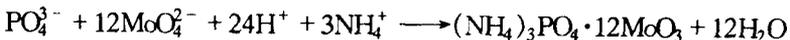
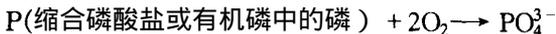
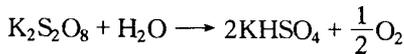
### 二、实验原理

在天然水和废水中，磷几乎都以各种磷酸盐的形式存在。它们分别为正磷酸盐，缩合磷酸盐（焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐）和有机结合的磷酸盐，存在于溶液和悬浮物中。在淡水和海水中的平均含量分别为  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.088 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。化肥、冶炼、合成洗涤剂等行业的工业废水及生活污水中常含有较大量磷。

磷是生物生长的必需的元素之一，但水体中磷含量过高（如超过  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ），可造成藻类的过度繁殖，直至数量上达到有害的程度（称为富营养化），造成湖泊、河流透明度降低，水质变坏。为了保护水质，控制危害，在环境监测中，总磷已列入正式的监测项目。

总磷分析方法由两个步骤组成：第一步可用氧化剂过硫酸钾、硝酸-高氯酸或硝酸-硫酸等，将水样中不同形态的磷转化成正磷酸盐。第二步测定正磷酸（常用钼锑抗钼蓝光度法、氯化亚锡钼蓝光度法以及离子色谱法等），从而求得总磷含量。

本实验采用过硫酸钾氧化-钼锑抗钼蓝光度法测定总磷。在微沸（最好在高压釜内经 120 加热）条件下，过硫酸钾将试样中不同形态的磷氧化为磷酸根。磷酸根在硫酸介质中同钼酸铵生成磷钼杂多酸。反应式如下：



生成的磷钼杂多酸立即被抗坏血酸还原，生成蓝色的低价钼的氧化物即钼蓝，生成钼蓝的多少与磷含量成正相关，以此测定水样中总磷。

过硫酸钾消解法具有操作简单，结果稳定的优点，适用于绝大多数的地表水和一部分工业废水，对于严重污染的工业废水和贫氧水，则要采用更强的氧化剂  $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$  或  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$  等才能消解完全。

钼锑抗钼蓝光度法灵敏度高，采用中等强度还原剂抗坏血酸，可避免还原游离的钼酸铵，因而显色稳定，重现性好。酒石酸锑钾可催化钼蓝反应，在室温下显色可较快完成。本法最低检出浓度为  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，测定上限为  $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。砷大于  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  干扰测定，可用硫代硫酸钠去除。硫化物大于  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  干扰测定，通氮气可以去除。铬大于  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  干扰测定，用亚硫酸钠去除。

### 三、主要试剂和仪器

1. 分光光度计。

2. 过硫酸钾溶液  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3+7) (1+1)

4.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

5.  $\text{NaOH}$   $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

6. 酚酞  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  95% 的乙醇溶液。

7. 抗坏血酸溶液  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  溶解  $10 \text{ g}$  抗坏血酸于水中，并稀释至  $100 \text{ mL}$ ，贮存于棕色玻璃瓶中。在冷处可稳定几周，如颜色变黄，应弃去重配。

8. 钼酸盐溶液 溶解  $13 \text{ g}$  钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  于  $100 \text{ mL}$  水中。溶解  $0.35 \text{ g}$  酒石酸锑钾  $[\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$  于  $100 \text{ mL}$  水中。在不断搅拌下，将钼酸铵溶液徐徐加到  $300 \text{ mL}$  (1+1)硫酸中，再加入酒石酸锑钾溶液，混匀。贮存于棕色玻璃瓶中，于冷处保存至少稳定 2 个月。

9. 磷标准贮备溶液 称取 $(0.2197 \pm 0.001)$ g 于  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥 2 h 并在干燥器中放冷的磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中, 加入大约 800 mL 水, 再加入 5 mL (1 + 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 用水稀释至标线并混匀。

10. 磷标准操作溶液 吸取 10.00 mL 磷标准贮备溶液于 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。 1.00 mL 此标准溶液含  $2.0\ \mu\text{g}$  磷。使用当天配制。

#### 四、实验步骤

##### 1. 水样预处理

从水样瓶<sup>①</sup>中吸取适量混匀水样(含磷不超过  $30\ \mu\text{g}$ )于 150 mL 锥形瓶中, 加水至 50 mL, 加数粒玻璃珠, 加 1 mL (3 + 7)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 5 mL  $50\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  过硫酸钾溶液。加热至沸, 保持微沸 30~40 min 至体积约 10 mL 止。放冷, 加 1 滴酚酞指示剂, 边摇边滴加氢氧化钠溶液至刚呈微红色, 再滴加  $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸溶液使红色刚好退去。如溶液不澄清, 则用滤纸过滤于 50 mL 比色管中, 用水洗涤锥形瓶和滤纸, 洗涤液并入比色管中, 加水至标线, 供分析用<sup>②</sup>。

##### 2. 标准曲线的制作

取 7 支 50 mL 比色管, 分别加入磷标准操作溶液 0 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 3.00 mL, 5.00 mL, 10.00 mL, 15.00 mL 加水至

水样采集后, 加硫酸酸化至  $\text{pH} \leq 1$ , 或不加任何试剂于冷处保存。含磷量较少的水样, 不要用塑料瓶采样, 因磷酸盐易吸附在塑料瓶壁上。

如果实验室有条件, 过硫酸钾消解可在医用手提式蒸气消毒器或一般压力锅 ( $1.1\sim 1.4\ \text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 在加热至顶压阀出气孔冒气时, 锅内温度约为  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 中进行。取 25 mL 混匀水样(必要时, 酌情少取水样, 使含磷量不超过  $30\ \mu\text{g}$  并加水至 25 mL 如加硫酸保存水样, 需先将水样调至中性)于 50 mL 具塞(磨口)比色管中, 加 4 mL 过硫酸钾溶液, 加塞后管口包一小块纱布并用线扎紧, 放在大烧杯中置于蒸气消毒器或压力锅中加热, 待锅内压力达  $1.1\ \text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  (相应温度为  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 时, 保持 30 min 后停止加热。待压力表读数降至零后, 取出放冷。然后用水稀释至标线。

50 mL。

(1) 显色：向比色管中加入 1 mL 抗坏血酸溶液，混匀。30 s 后加 2 mL 钼酸盐溶液，充分混匀。放置 15 min<sup>①</sup>。

(2) 测量：使用光程为 30 mm 比色皿，于 700 nm 波长处，以试剂空白溶液为参比，测量吸光度。绘制标准曲线。

### 3. 试样测定

将消解后并稀释至标线的水样，按标准曲线制作步骤进行显色和测量。从标准曲线上查出含磷量，计算水样中总磷的含量 ( $P_{\text{总}}$  以  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  表示)。

## 五、思考题

1. 考虑到一般教学实验室的条件 本实验制作标准曲线时 省略了预处理的步骤 这样对试样的测定结果可能会有什么影响？

2. 本实验测量吸光度时 以零浓度溶液为参比 这同以水做参比时比较 在扣除试剂空白方面 做法有何不同？

3. 如果只需测定水样中可溶性正磷酸盐或可溶性总磷酸盐 应如何进行？

室温低于 13 ℃ 时，可在 20~30 ℃ 水浴中，显色 15 min。

## 第九章

# 常用的分离方法实验

基础分析化学中常用的分离方法，主要包括：沉淀法、萃取法、离子交换法、平板色谱法、蒸馏和挥发法。本章包含四个实验内容。

### 实验 9-1 有机阳离子交换树脂交换容量的测定

#### 一、实验目的

1. 了解离子交换树脂交换容量的意义。
2. 掌握阳离子交换树脂总交换容量和工作交换容量的测定方法。

#### 二、实验原理

离子交换剂可分为无机离子交换剂和有机离子交换剂两大类。有机离子交换剂常称为离子交换树脂，常用的离子交换树脂可参看本实验后附注介绍。

树脂的交换容量是树脂的重要特性。交换容量有总交换容量和工作交换容量之分。前者是用静态法（树脂和试液在一容器中达到交换平衡的分离法）测定的树脂内所有可交换基团全部发生交换时的交换容量，又称全交换容量；后者是指在一定操作条件下，用动态法（柱上离子交换分离法）实际所测得的交换容量，它与溶液离子浓度、树脂床高度、流量、粒度大小以及交换形式等因素有关。

离子交换树脂的交换容量用  $Q$  表示，它等于树脂所能交换离子的物质的量  $n$  除以交换树脂体积  $V$  或除以交换树脂的质量  $m$ ：

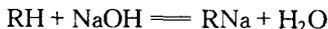
$$Q = \frac{n}{V}$$

或

$$Q = \frac{n}{m}$$

上式表明，树脂的交换容量  $Q$  是单位体积或单位质量干树脂所能交换的物质的量。一般常用的树脂的  $Q$  约为  $3 \text{ mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$  或  $3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

本实验是用酸碱滴定法测定强酸性阳离子交换树脂的总交换容量和工作交换容量<sup>①</sup>。阳离子交换树脂可简写为  $\text{RH}$  当一定量的氢型阳离子树脂  $\text{RH}$  与一定量过量的  $\text{NaOH}$  标准溶液混合，以静态法放置一定时间，达到交换平衡时：



用  $\text{HCl}$  标准溶液滴定过量的  $\text{NaOH}$ ，即可求出树脂的总交换容量  $Q$ 。

当一定量的氢型阳离子交换树脂装入交换柱中后，用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液以一定的流速通过此交换柱时， $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中的  $\text{Na}^+$  离子将与  $\text{RH}$  发生交换反应：



交换出来的  $\text{H}^+$  用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定，可求得树脂的工作交换容量。

## I 阳离子交换树脂总交换容量的测定

### 一、主要试剂和仪器

(1)  $\text{HCl} \quad 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

<sup>①</sup> 各院校可根据实际情况做一种或两种交换容量。

(2) NaOH 标准溶液  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  配制和标定同实验 4-1。

(3) HCl 标准溶液  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  配制和标定同实验 4-2。

(4) 酚酞  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇溶液。

(5) 强酸性阳离子交换树脂 001×7 型等均可。

## 二、实验步骤

### 1. 树脂的预处理

市售的阳离子交换树脂，一般为 Na 型 (R-Na) 使用前须将树脂用酸处理 使它转变为 H 型：



称取 20 g 苯乙烯阳离子交换树脂于烧杯中，加入 150 mL  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液 搅拌 浸泡 1~2 天。倾出上层 HCl 清液 换以新鲜的  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液 再浸泡 1~2 天 经常搅拌。倾出上层 HCl 溶液，用蒸馏水漂洗树脂直至中性，即得到 H 型阳离子交换树脂 RH。

### 2. 氢型树脂 RH 的干燥

将预处理好的 RH 树脂用滤纸压干后，装于培养皿中，在 105 下干燥 1 h，取出放于干燥器中，冷却至室温后称量得  $m_1$ 。然后再将树脂放回 105 的烘箱中烘 0.5 h 取出 冷却 称量得  $m_2$  直至恒重为止。

### 3. 静态交换平衡

准确称取干燥恒重的氢型阳离子交换树脂 1.000 g 放于 250 mL 干燥带塞的锥形瓶中，准确加入 100 mL  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 标准溶液 摇匀 盖好锥形瓶 放置 24 h 使之达到交换平衡<sup>①</sup>。

### 4. 过量 NaOH 溶液的滴定

用移液管从锥形瓶中准确移取 25 mL 交换后的 NaOH 溶液，

实验步骤 1,2,3 需提前进行，与其它实验交错进行。

加入 2 滴酚酞指示剂 用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 标准溶液滴定至红色刚好褪去，即为终点，记下消耗的 HCl 标准溶液体积，平行滴定三份。

### 5. 数据处理

按下式计算树脂的总交换容量  $Q$  (单位为  $\text{m mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ):

$$Q = \frac{[(cV)_{\text{NaOH}} - (cV)_{\text{HCl}}] \times \frac{100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}}}{\text{干树脂的质量}}$$

6. 使用过的树脂回收在一烧杯中，统一进行再生处理。

## II 阳离子交换树脂工作交换容量的测定

### 一、主要试剂和仪器

1.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
2. 离子交换柱 可用 25 mL 酸式滴定管代替。
3. 玻璃棉 用蒸馏水浸泡洗净。

其它（如树脂、NaOH 标准溶液等）同 I。

### 二、实验步骤

1. 树脂预处理同 I。
2. 装柱 ①

将玻璃棉搓成花生米大小的小球，通过长玻璃棒将其装入酸式滴定管的下部，并使其平整。加入 10 mL 左右蒸馏水。将定量 RH 树脂浸泡在水溶液中，用玻璃棒边搅拌、边倒入酸式滴定管中 柱高 20 cm 左右。用蒸馏水将树脂洗成中性（用 pH 试纸检查），放出柱中多余的水，使柱的树脂上部余下 1 mL 左右水的液面。

### 3. 交换

装柱和后面的交换过程中，不能出现树脂床流干的现象。流干时，形成固-气相，交换不能进行。流干现象，容易由产生的气泡看出来。出现流干时，须重新装柱。

向交换柱中不断加入  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液 用 250 mL 容量瓶收集流出液，调节流量为  $2 \sim 3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。流过 100 mL  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液后，经常检查流出液的 pH，直至流出的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液与加入的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液 pH 相同时，停止加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液 交换完毕。将收集液稀释至 250 mL 摇匀。

#### 4. 工作交换容量的测定和数据处理

用移液管移取上述收集液 25 mL 3 份于 3 个 250 mL 锥形瓶中 均加入 2 滴酚酞 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  标准溶液滴定至微红色 记下消耗 NaOH 标准溶液体积，按下面公式计算  $Q$ ：

$$Q = \frac{(cV)_{\text{NaOH}}}{\text{树脂的质量} \times \frac{25 \text{ mL}}{250 \text{ mL}}}$$

实验完毕，将树脂统一回收至烧杯中，以便再生。取出玻璃棉。

### 三、思考题

1. 市售树脂，使用前应如何处理？
2. 交换过程中，柱中产生气泡，有何危害？
3. 根据强酸性阳离子交换树脂交换容量的测定原理，试设计测定强碱性阴离子交换树脂的交换容量测定方法。

附注：常用离子交换树脂的型号和用途

分 类	活性基团	商品型号及示例	应 用	中国旧型号
阳 离 子 交 换 树 脂	强酸性 苯乙烯系 阳离子交 换树脂	磺酸基 —SO <sub>3</sub> H  中国 001×7 美国 Dowex50, Amberlite IR—120 英国 Zerolite 225 日本 神胶 1 号	交换阳离子， 制取纯水等	732
	弱酸性 丙烯酸系 阳离子交 换树脂	羧基 —COOH 酚基 —OH  中国 112×1 美国 Amberlite IRC—50 英国 Zerolite 226	有机碱的分离	724

续表

分 类		活性基团	商品型号及示例		应 用	中国旧型号
阴 离 子 交 换 树 脂	强碱性 季胺 I 型 阴离子交 换树脂	季胺基 ≡NCl	中国 美国 英国 日本	201×7 Amberlite IRA— 400 Zerolite FF 神胶 801	交换阴离 子、金属络 阴离子,制 取纯水	717
	弱碱性 苯乙烯系 阴离子交 换树脂	伯胺基 —NH <sub>2</sub> 仲胺基 —NH 叔胺基 ≡N	中国 美国	303×2 Amberlite IR—45		704

中国《离子交换树脂分类、命名及型号》参见国家标准 GB1631-83。

## 实验 9-2 钴、镍的离子交换分离及络合滴定法测定

### 一、实验目的

1. 学习离子交换分离的操作方法（包括树脂预处理、装柱、交换和淋洗）
2. 了解离子交换分离在定量分析中的应用。
3. 学习钴和镍的络合滴定方法。

### 二、实验原理

某些金属离子如  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  在浓盐酸溶液中能形成氯络阴离子, 而  $Ni^{2+}$  则不产生氯络阴离子。由于各种金属络阴离子稳定性不同, 生成络阴离子所需的  $Cl^-$  浓度也就不同, 因而把它们放入阴离子交换柱后, 可通过控制不同盐酸浓度的洗脱液淋洗而进行分离。本实验只进行钴、镍分离。当试液为  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸时,  $Ni^{2+}$  仍带正电荷, 不被交换吸附, 而  $Co^{2+}$  形成  $CoCl_4^{2-}$ , 被交换吸附:



柱上显蓝色带。用  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液洗脱,  $\text{Ni}^{2+}$  首先流出柱, 流出液呈淡黄色。接着用  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液洗脱,  $\text{CoCl}_4^{2-}$  成为  $\text{Co}^{3+}$  被洗出 (因试液中只有钴和镍, 故可用  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液更易洗脱钴), 然后分别用络合滴定回滴法测定。

### 三、主要试剂和仪器

1. 离子交换柱 可用 25 mL 酸式滴定管代替。
2. 强碱性阴离子交换树脂 国产 717 新商品牌号为 201 × 7, 氯型 晾干后用 30 号筛过筛, 取过筛部分。
3. 镍标准溶液  $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  准确称取 4.048 g 分析纯  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  试剂用 30 mL  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液溶解, 转移入 100 mL 容量瓶并用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液稀释至刻度。必要时按实验步骤 ( $\text{Ni}^{2+}$  的测定方法) 标定。
4. 钴标准溶液  $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  准确称取 4.036 g 分析纯  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  试剂用 30 mL  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液溶解, 移入 100 mL 容量瓶用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液稀释至刻度。必要时按实验步骤 ( $\text{Co}^{2+}$  的测定方法) 标定。
5. 钴镍混合试液 取钴、镍标准溶液等体积混合。
6. 标准锌溶液  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  见实验 5-1。
7. EDTA 标准溶液  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  配制与标定, 见实验 5-1。
8. 二甲酚橙  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
9. 六亚甲基四胺水溶液  $0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸调至  $\text{pH} = 5.8$ 。
10. 盐酸溶液  $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
11. NaOH 溶液  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
12. 酚酞  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇溶液。
13. 定性鉴定用试剂 1% 丁二酮肟乙醇溶液、饱和  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液、戊醇、浓氨水。

#### 四、实验步骤

##### 1. 交换柱的准备

强碱性阴离子交换树脂先用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液浸泡 24 h, 取出树脂, 用水洗净。继续用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液浸泡 2 h 然后用去离子水洗至中性, 再用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液浸泡 24 h 备用。

取一支  $1 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$  的玻璃交换柱或 25 mL 酸性滴定管底部塞以少许玻璃棉, 将树脂和水缓慢倒入柱中, 树脂柱高约 15 cm, 上面再铺一层玻璃棉。调节流量约为  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  待水面下降近树脂层的上端时 (切勿使树脂干涸), 分次加入 20 mL  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液, 并以相同流量通过交换柱, 使树脂与  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液达到平衡。

##### 2. 试液

取钴镍混合试液 2.00 mL 于 50 mL 小烧杯中, 加入 6 mL 浓盐酸使试液中 HCl 溶液浓度为  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

##### 3. 分离

将试液小心移入交换柱中进行交换, 用 250 mL 锥形瓶收集流出液流量  $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。当液面达到树脂相时 (注意色带的颜色) 用 20 mL  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液洗脱  $\text{Ni}^{2+}$ , 开始时用少量  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液洗涤烧杯, 每次 2~3 mL 洗 3~4 次, 洗涤液均倒入柱中, 以保证试液全部转移入交换柱。然后将其余  $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液分次倒入交换柱。收集流出液以测定  $\text{Ni}^{2+}$ 。待洗脱近结束时, 取 2 滴流出液, 用浓氨水碱化, 再加 2 滴  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  丁二酮肟以检验  $\text{Ni}^{2+}$  是否洗脱完全。

继续用 25 mL  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液分 5 次洗脱  $\text{Co}^{2+}$  流量为  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 收集流出液于另一锥形瓶中以备测定  $\text{Co}^{2+}$  (用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  法检验  $\text{Co}^{2+}$  是否已洗脱完全)。

##### 4. $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 的测定

将洗脱  $\text{Ni}^{2+}$  的洗脱液用  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 中和至酚酞变红,

继续用  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液调至红色褪去，再过量 2 滴，此时由于中和发热使液温升高，可将锥形瓶置于流水中冷却。用移液管加入 10.00 mL EDTA 溶液加 5 mL 六亚甲基四胺溶液，控制溶液的 pH 在 5.5 左右。加 2 滴二甲酚橙，溶液应为黄色（若呈紫红或橙红，说明 pH 过高，用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液调至刚变黄色），用锌标准溶液回滴过量的 EDTA 终点由黄绿变紫红色。

$\text{Co}^{2+}$  的测定同  $\text{Ni}^{2+}$ 。

根据滴定结果计算镍钴混合试液中各组分的浓度，以  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  表示。

用 20~30 mL  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液处理交换柱使之再生，或将使用过的树脂回收在一烧杯中，统一进行再生处理（取出玻璃棉，洗净交换柱）。

### 五、思考题

1. 在离子交换分离中为什么要控制流出液的流量 淋洗液为什么要分几次加入？
2. 本实验若是微量  $\text{Co}^{2+}$  与大量  $\text{Ni}^{2+}$  的分离，其测定方法应有何不同？
3. 对于含常量钴和镍的试液若不采用预分离应如何进行测定？

## 实验 9-3 萃取分离 - 光度法测定环境水样中微量铅

### 一、实验目的

1. 掌握溶剂萃取分离的基本操作。
2. 了解双硫脲（又称二苯硫脲）萃取吸光光度法测定环境水样中铅的原理和方法。

### 二、实验原理

铅是可在人体和动物组织中积蓄的有毒金属，其主要毒害效应是贫血症、神经机能失调和肾损伤。淡水中含铅  $0.06 \sim 120 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。世界卫生组织规定饮用水中铅最高含量不得超过  $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



于 1 000 mL 三氯甲烷中 贮于棕色瓶 放置于冰箱内备用<sup>①</sup>。

4. 双硫脲工作液  $0.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  取 100 mL 双硫脲贮备液置于 250 mL 容量瓶中, 用三氯甲烷稀释至刻度。

5. 双硫脲专用液将 250 mg 双硫脲溶于 250 mL 三氯甲烷中, 此溶液不必纯化, 专用于萃取提纯试剂。

6. 柠檬酸盐 - 氰化钾还原性溶液将 100 g 柠檬酸氢二铵、5 g 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、2.5 g 盐酸羟胺、10 g KCN (注意剧毒!) 溶于水, 用水稀释至 250 mL, 加入 500 mL 氨水混合 (此溶液不可用嘴吸)<sup>②</sup>。

#### 四、实验步骤

##### 1. 水样预处理

除非证明水样的消化处理是不必要的, 例如不含悬浮物的地下水、清洁地面水可直接测定外, 否则应按下面预处理。

(1) 比较混浊的地面水 取 250 mL 水样加入 2.5 mL  $\text{HNO}_3$ , 于电加热板上煮沸消解 10 min, 冷却后用快速滤纸过滤入 250 mL 容量瓶 滤纸用 0.2%  $\text{HNO}_3$  洗涤数次至容量瓶满刻度。

(2) 含悬浮物和有机物较多的水样: 取 200 mL 水样加入 10 mL  $\text{HNO}_3$ , 煮沸消解至 10 mL 左右 稍冷却 补加 10 mL  $\text{HNO}_3$  和 4 mL  $\text{HClO}_4$ , 继续消解蒸至近干。冷却后用 0.2%  $\text{HNO}_3$  温热溶解残渣, 冷却后用快速滤纸过滤入 200 mL 容量瓶 用 0.2%  $\text{HNO}_3$  洗涤滤纸并定容至 200 mL。

##### 2. 试样测定

双硫脲试剂不纯时应提纯。称取 0.5 g 双硫脲溶于 100 mL 三氯甲烷中, 滤去不溶物 滤液置于 250 mL 分液漏斗中, 每次用 20 mL (1 + 100) 氨水萃取, 此时杂质留于有机相, 双硫脲进入水相, 放出水相, 重复萃取 5 次。合并水相, 然后用  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸中和至  $\text{pH}=3\sim 5$  再用 250 mL 三氯甲烷分 3 次萃取, 合并三氯甲烷, 此时双硫脲进入有机相, 含双硫脲  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。放于棕色瓶, 保存于冰箱内。

若此溶液含有微量铅, 应用双硫脲专用液萃取, 直至有机相为绿色, 再用三氯甲烷萃取 2~3 次, 除去残留于水相的双硫脲。

准确量取含铅量不超过  $30 \mu\text{g}$  的适量试样放入  $250 \text{ mL}$  分液漏斗中，用水补充至  $100 \text{ mL}$ ，加入  $10 \text{ mL}$   $20\%$ （体积分数） $\text{HNO}_3$  和  $50 \text{ mL}$  柠檬酸盐—氰化钾还原性氨性溶液，混匀。再加入  $10.00 \text{ mL}$  双硫腙工作液，塞紧后剧烈振荡  $30 \text{ s}$ ，静置分层。在分液漏斗的颈管内塞入一小团无铅脱脂棉，然后放出下层有机相，弃去  $1\sim 2 \text{ mL}$  流出液，再注入  $1 \text{ cm}$  比色皿，以三氯甲烷为参比，在  $510 \text{ nm}$  处测量吸光度<sup>①</sup>。

### 3. 标准曲线

向 8 只  $250 \text{ mL}$  分液漏斗中分别加入  $0 \text{ mL}$ ， $0.50 \text{ mL}$ ， $1.00 \text{ mL}$ ， $5.00 \text{ mL}$ ， $7.50 \text{ mL}$ ， $10.00 \text{ mL}$ ， $12.50 \text{ mL}$ ， $15.00 \text{ mL}$  铅的标准溶液，补加去离子水至  $100 \text{ mL}$ ，以下按试样测定步骤进行。

$$\text{计算 含铅量} = \frac{m}{V}$$

式中  $m$ ：从标准曲线上查到的铅的质量； $V$  水样的体积。

### 五、思考题

1. 为什么光度法测定环境水样中的铅要采取萃取方法？
2. 双硫腙工作液为什么要很准确加入？

## 实验 9-4 纸色谱法分离氨基酸

### 一、实验目的

1. 掌握纸色谱法的操作技术和比移值的测量方法。
2. 学习如何根据组分不同的比移值，分离、鉴别未知试样的组分。

### 二、实验原理

纸色谱法（又称纸层析法）是以滤纸作为支持体的平板色谱分离方法。它在无机物和有机物的分离中都有重要应用。

若试剂未经提纯，应做试剂空白，即用无铅水代替水样，其它试剂用量相同，按实验步骤进行，测定空白值。水样测定值扣除空白值再从标准曲线上查出铅的质量。

纸色谱法分离物质的原理，是根据各物质在吸附剂上吸附性质的不同，即其分配性质的差别，经过各组分的多次吸附和解吸过程，使混合物各组分得以分离。

纸色谱法分离物质时，是利用滤纸上的吸湿水分作为固定相，展开剂（即有机溶剂）作为流动相。采用上行法<sup>①</sup>时流动相由于毛细管作用自下而上地移动，试样中的各组分将在两相中不断进行分配。因为它们的分配系数不同，不同溶质随流动相移动的速度不等，因而形成了距离原点不等的层析斑点，达到分离目的。

为了衡量平板色谱法分离物质组分的分离效果，可用比移值  $R_F$  表示：

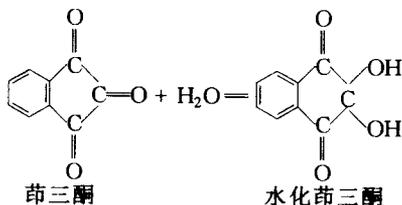
$$R_F = \frac{\text{组分原点中心到展开后的斑点中心的距离 } a}{\text{组分原点中心到溶剂前沿的距离 } b}$$

显然， $R_F$  值最大为 1，这时该组分将随溶剂前沿等速上移。 $R_F$  最小值为 0 这时该组分在原地未移动。

$R_F$  是在一定条件下某物质的化学特征量，因此，可根据  $R_F$  来作为物质的定性分析。影响  $R_F$  的因素较多，主要是展开剂、滤纸质量、温度等实验条件。为此，分析工作中，应用各组分相应的标准样品同时作对照实验。

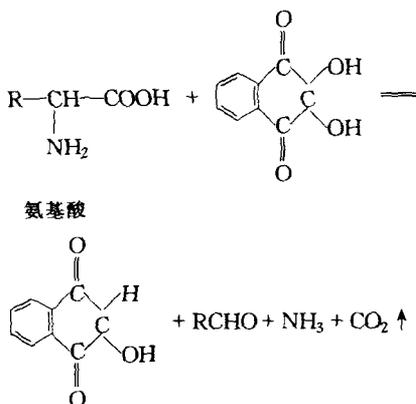
本实验是分离、鉴定三组分氨基酸混合物：异亮氨酸、赖氨酸和谷氨酸。

氨基酸无色，利用它们与茚三酮显现蓝紫色（除脯氨酸黄色外），可将分离的氨基酸斑点显色。其显色反应机理如下：

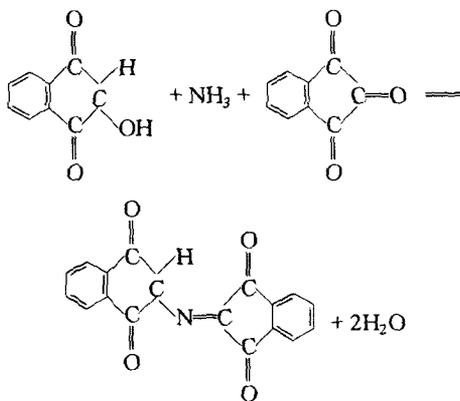


纸色谱的操作技术有上行法、下行法、双向层析等几种方法。

氨基酸被水化茚三酮氧化，分解出醛、氨、二氧化碳，而水化茚三酮本身则被还原为还原茚三酮：



与此同时，还原茚三酮和  $\text{NH}_3$ 、茚三酮缩合成新的有色化合物而使斑点显色：



### 三、主要试剂和仪器

1. 玻璃层析筒 150 mm × 300 mm ( $\phi \times h$ )。
- 2 层析纸 (纸条) 98 mm × 240 mm ( $\phi \times h$ ) (也可用大张定性滤纸代替)

3. 毛细管 直径 1 mm 左右。自制或市场购买。
4. 喷雾器 盛显色剂用。
5. 展开剂 正丁醇 + 市售甲酸 (80% ~ 88%) + 水 = 60 + 12 + 8 每组配 80 mL。

6. 氨基酸标准溶液  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  将异亮氨酸、赖氨酸和谷氨酸分别配成  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的水溶液。

7. 茚三酮  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇溶液。

8. 异亮氨酸、赖氨酸和谷氨酸混合试液 将三种氨基酸等量混合。

#### 四、实验步骤

##### 1. 点样

取纸条于下端 2.5 cm 处，用铅笔画一水平线，在线上画出 1, 2, 3, 4 号四个点。1, 2, 3 号分别用毛细管将三种氨基酸标准溶液点出约 2 mm 直径大小的扩散原点，4 号点出混合试液原点，如图 9-1 所示。图中还示意出三个组分的分离、显色斑点和溶剂前沿（注意：皮肤分泌有氨基酸，不要用手指直接接触纸条）

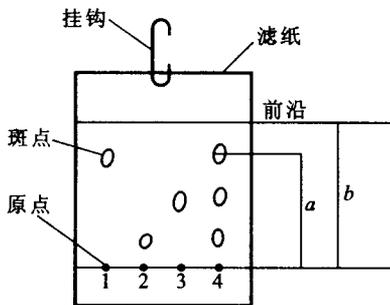


图 9-1 纸条点样和展开后示意图

##### 2. 展开分离

将点好样的滤纸晾干后用挂钩挂在层析筒盖上，放入已盛有 80 mL 展开剂的层析筒中<sup>①</sup>，记下开始层析时间。当展开剂前沿上升至 20 cm 左右时，取出层析纸，画出溶剂前沿，记下展开停止时间。将滤纸晾干或烘干。

纸条应挂得平直，原点应离开液面，纸条应与展开剂接触。

### 3. 显色

展开剂晾干或烘干后，用喷雾器在层析纸上均匀喷上  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  茚三酮溶液，放入  $100^\circ\text{C}$  烘箱中烘  $3 \sim 5 \text{ min}$ ，滤纸干后，即可显出红色的层析斑点。

4. 用尺量出各组分的  $a, b$  值。计算  $R_F$  和  $\Delta R_F$ 。比较氨基酸标准溶液和混合试液中有关组分的  $R_F$  讨论  $R_F$  和  $\Delta R_F$  在色谱分离和鉴定中的意义。

### 五、思考题

1. 为什么在纸上色谱法中要采用标准品对照鉴别？
2. 试讨论氨基酸的结构与  $R_F$  的关系。

## 第十章

# 综合实验

为了进一步培养学生灵活运用所学分析化学基本理论和基本知识，解决分析化学实际问题的能力，本章安排了若干复杂物质分析的实验及其分析方案设计。这类实验的特点是样品成分比较复杂，需要进行几个主要成分的分析甚至全分析，为此往往需要应用多种分析方法和分离方法来完成。

一般物质定量分析的全过程包括取样、缩分、分析试液的制备、干扰组分的消除、测定和分析结果的计算等。取样和缩分的问题、各有关分析标准都有明确规定，而且往往不由分析人员自行完成。在此仅着重讨论分析方案设计中方法的选择和方案的拟订问题。

### 一、明确分析题目（任务）的目的和要求

接受分析题目（任务）时，必须明确分析的目的和要求，了解所需测定的组分以及对准确度的要求。对试样的来源、被测组分的含量范围、以及共存组分的大约存在量等也应有所了解。

### 二、查阅资料

一般的分析化学教材，其主要内容是基本理论和一些典型实验，不可能包括许多实际分析方法。因此在明确分析目的、要求后，需查阅资料，选择分析方法。首先需查阅文献资料，而文献浩繁，从何着手？对一般的金属材料、化工原料及产品等，均有标准分析方法。所以，首先从图书馆的标准目录中查标准方法。按照

我国的标准化法，标准分为四级：国家标准（用代号 GB 顺序号及年号表示）、行业标准、地方标准、企业标准。其次，查阅参考书和手册。参考书虽多，不外两类，一类是以分析对象为纲编写的，如“水质污染分析”、“钢铁化学分析”等，它包括了分析对象中有关组分的分析方法；另一类是以分析方法为纲编写的，如“络合滴定法”、“离子交换法”等。这类参考书往往既讲方法，又介绍该方法在元素分析或分离方面的应用。而《分析化学手册》则皆以分析方法为纲，列表简述，同时指出原始文献。此外，还可查阅杂志。专门的分析化学杂志有我国的《分析化学》、《分析试验室》、《冶金分析》、《岩矿测试》和《理化检验》等，以及美、英、法、德、日、俄等国的同类（或同名）的杂志。不过，这类杂志所载内容都较新颖，一般低年级的学生利用它们的可能性较小。资料检索是科学工作者的基本技能，在此只要求学生有大致了解和进行初步训练。

### 三、分析方案的拟定

通过查阅资料，可以找到若干分析方法。各种方法均有其特点和不足之处，即使是比较成熟的分析方法，当用来测定某个具体试样时，也常常需要根据实际情况作些修改。必须根据试样的组成，被测组分的性质和含量、测定的要求，存在的干扰成分及本实验室的具体条件，选择和拟定合适的测定方法。在拟定分析方案时，下述几点值得注意：

(1) 分解试样的方法，有水溶、酸溶和熔融等方法，应根据试样的对象和分析方法来选择溶剂。

在基础分析化学的综合设计中，一般不考虑熔融法溶解试样。首先，确证试样溶于下述溶剂中的哪一种，必要时可加热：

水， $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ ， $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ ，浓 HCl 溶液、浓  $\text{HNO}_3$  和王水等。

无机盐类，可用水溶解，但应注意离子的水解和生成碱式盐沉淀等问题（如  $\text{BiOCl}$ 、 $\text{SbOCl}$ ）。

稀 HCl 溶液、稀  $\text{HNO}_3$  能溶解许多试样。当有与稀酸难于反

应的物质时，可用浓酸溶解。用  $\text{HNO}_3$  溶解时， $\text{HNO}_3$  具有氧化性，应注意许多可变价离子的变价可能性。许多矿样，往往需用熔融法才能将其溶解完全。

(2) 未知成分的试样，应用定性分析方法进行鉴定，定性分析方法主要有硫化氢系统分析和发射光谱两种方法。

(3) 测定常量组分，一般选用滴定分析法和重量分析法；测定微量组分，一般采用灵敏度高的仪器分析法，例如吸光光度法。

(4) 取样量应与测定准确度的要求相适应。滴定剂的浓度和被滴物取样量一般考虑是：酸碱、氧化还原和沉淀滴定，可按  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度来设计和取量，而络合滴定，则以  $0.01 \sim 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度考虑取量。

分析方案应包括：

分析方法及原理；

所需试剂和仪器；

实验步骤；

实验结果的计算式；

实验中应注意的事项；

#### ⑥ 参考文献。

实验结束后，要写出实验报告，其中除分析方案的内容外，还应包括下列内容：

实验原始数据；

实验结果；

如果实际作法与分析方案不一致，应重新写明操作步骤，改动不多的可加以说明；

对自己设计的分析方案的评价及问题的讨论。

不论设计实验的成败如何，从查阅文献资料，设计初步分析方案，直至完成实验，写出报告，这个过程本身就是很好的学习和锻炼机会

## 实验 10-1 硅酸盐水泥中 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 和 $\text{MgO}$ 含量的测定

### 一、实验目的

1. 学习复杂物质分析的方法。
2. 掌握尿素均匀沉淀法的分离技术。

### 二、实验原理

水泥主要由硅酸盐组成。按我国规定，分成硅酸盐水泥（熟料水泥）、普通硅酸盐水泥（普通水泥）、矿渣硅酸盐水泥（矿渣水泥）、火山灰质硅酸盐水泥（火山灰水泥）、粉煤灰硅酸盐水泥（煤灰水泥）等。水泥熟料是由水泥生料经 1400℃ 以上高温煅烧而成。硅酸盐水泥由水泥熟料加入适量石膏而成，其成分与水泥熟料相似，可按水泥熟料化学分析法进行测定。

水泥熟料、未掺混合材料的硅酸盐水泥、碱性矿渣水泥，可采用酸分解法。不溶物含量较高的水泥熟料、酸性矿渣水泥、火山灰质水泥等酸性氧化物较高的物质，可采用碱熔融法。本实验采用的硅酸盐水泥，一般较易为酸所分解。

$\text{SiO}_2$  的测定可分成容量法和重量法。重量法又因使硅酸凝聚所用物质的不同分为盐酸干涸法、动物胶法、氯化铵法等，本实验采用氯化铵法。将试样与 7~8 倍固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  混匀后再加  $\text{HCl}$  溶液分解试样， $\text{HNO}_3$  氧化  $\text{Fe}^{2+}$  为  $\text{Fe}^{3+}$ 。经沉淀分离、过滤洗涤后的  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  在瓷坩埚中于 950℃ 灼烧至恒重。本法测定结果较标准法约偏高 0.2%。若改用铂坩埚在 1100℃ 灼烧恒重、经氢氟酸处理后，测定结果与标准法结果比较，误差小于 0.1%。生产上  $\text{SiO}_2$  的快速分析常采用氟硅酸钾容量法。

如果不测定  $\text{SiO}_2$  则试样经  $\text{HCl}$  溶液分解、 $\text{HNO}_3$  氧化后用均匀沉淀法使  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  分离。以磺基水杨酸为指示剂，用 EDTA 络合滴定  $\text{Fe}$ ；以 PAN 为指示剂，用

$\text{CuSO}_4$ 标准溶液返滴定法测定 Al。Fe, Al 含量高时, 对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  测定有干扰。用尿素分离 Fe, Al 后,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  是以 GBHA 或铬黑 T 为指示剂, 用 EDTA 络合滴定法测定。若试样中含 Ti 时 则  $\text{CuSO}_4$  回滴法所测得的实际上是 Al, Ti 含量。若要测定  $\text{TiO}_2$  的含量可加入苦杏仁酸解蔽剂,  $\text{TiY}$  可成为  $\text{Ti}^{4+}$  再用标准  $\text{CuSO}_4$  滴定释放的 EDTA。如 Ti 含量较低时可用比色法测定。

### 三、主要试剂和仪器

1. EDTA 溶液  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  在台秤上称取 4 g EDTA, 加 100 mL 水溶解后, 转移至塑料瓶中, 稀释至 500 mL, 摇匀。待标定。

2. 铜标准溶液  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  准确称取 0.3 g 纯铜 加入 3 mL  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液 滴加 2~3 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  盖上表面皿 煮沸溶解, 继续加热赶走  $\text{H}_2\text{O}_2$  (小泡冒完为止)。冷却后转入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

#### 3. 指示剂

溴甲酚绿  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  20% 乙醇溶液;

磺基水杨酸钠  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

PAN  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  乙醇溶液;

铬黑 T  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  称取 0.1 g 铬黑 T 溶于 75 mL 三乙醇胺和 25 mL 乙醇中;

GBHA  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  乙醇溶液。

#### 4. 缓冲溶液

氯乙酸 - 醋酸铵缓冲液 ( $\text{pH}=2$ ) 850 mL  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氯乙酸与 85 mL  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Ac}$  混匀;

氯乙酸 - 醋酸钠缓冲液 ( $\text{pH}=3.5$ ) 250 mL  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氯乙酸与 500 mL  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaAc}$  混匀;

NaOH 强碱缓冲液 ( $\text{pH}=12.6$ ) 10 g NaOH 与 10 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (硼砂) 溶于适量水后 稀释至 1L;

氨水 - 氯化铵缓冲液 (pH = 10) 67 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶于适量水后, 加入 520 mL 浓氨水 稀释至 1 L。

#### 5. 其它试剂

$\text{NH}_4\text{Cl}$  ( 固 体 ) ; 氨 水 (1+1);

$\text{NaOH}$  溶液  $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{HCl}$  溶液浓,  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

尿素  $500 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  水溶液;  $\text{HNO}_3$  浓;

$\text{NH}_4\text{F}$   $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{AgNO}_3$   $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

$\text{NH}_4\text{NO}_3$   $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

6. 马福炉、瓷坩埚、干燥器和长、短坩埚钳。

### 四、实验步骤

#### 1. EDTA 溶液的标定

用移液管准确移取 10 mL 铜标准溶液, 加入 5 mL pH = 3.5 的缓冲溶液和 35 mL 水 加热至  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  后 加入 4 滴 PAN 指示剂, 趁热用 EDTA 滴定至由红色变为绿色, 即为终点, 记下消耗 EDTA 溶液的体积。平行 3 次。计算 EDTA 浓度。

#### 2. $\text{SiO}_2$ 的测定

准确称取 0.4 g 试样, 置于干燥的 50 mL 烧杯中 加入 2.5~3 g 固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  用玻璃棒混匀 滴加浓  $\text{HCl}$  溶液至试样全部润湿 (一般约需 2 mL) 并滴加 2~3 滴浓  $\text{HNO}_3$ , 搅匀。小心压碎块状物 盖上表面皿 置于沸水浴上 加热 10 min, 加热水约 40 mL 搅动, 以溶解可溶性盐类。过滤, 用热水洗涤烧杯和沉淀, 直至滤液中无  $\text{Cl}^-$  反应为止 (用  $\text{AgNO}_3$  检验) 弃去滤液。

将沉淀连同滤纸放入已恒重的瓷坩埚中, 低温干燥、炭化并灰化后 于  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  灼烧 30 min 取下, 置于干燥器中冷却至室温, 称量。再灼烧、称量, 直至恒重。计算试样中  $\text{SiO}_2$  的质量分数。

#### 3. $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{MgO}$ 的测定

(1) 溶样 准确称取约 2 g 水泥试样于 250 mL 烧杯中, 加入

8 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，用一端平头的玻璃棒压碎块状物，仔细搅拌 20 min<sup>①</sup>。加入 12 mL 浓 HCl 溶液，使试样全部润湿，再滴加浓  $\text{HNO}_3$  4~8 滴，搅匀，盖上表面皿，置于已预热的沙浴上加热 20~30 min 直至无黑色或灰色的小颗粒为止。取下烧杯，稍冷后加热水 40 mL，搅拌使盐类溶解。冷却后，连同沉淀一起转移到 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀后放置 1~2h，使其澄清。然后用洁净干燥的虹吸管吸取溶液于洁净干燥的 400 mL 烧杯中保存，作为测定 Fe, Al, Ca, Mg 等元素之用。

(2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的测定 准确移取 25 mL 试液于 250 mL 锥形瓶中 加入 10 滴磺基水杨酸、10 mL pH=2 的缓冲溶液 将溶液加热至 70 °C 用 EDTA 标准溶液缓慢地滴定至由酒红色变为无色<sup>②</sup>（终点时溶液温度应在 60 左右）记下消耗的 EDTA 体积。平行滴定 3 次。计算  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量：

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{1}{2} \times (cV)_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_s}$$

这里  $m_s$  为实际滴定的每份试样质量。

于滴定铁后的溶液中，加入 1 滴溴甲酚绿 用(1+1)氨水调至黄绿色 然后 加入 15.00 mL 过量的 EDTA 标准溶液 加热煮沸 1 min 加入 10 mL pH = 3.5 的缓冲溶液，4 滴 PAN 指示剂，用  $\text{CuSO}_4$  标准溶液滴至茶红色即为终点<sup>③</sup>。记下消耗的  $\text{CuSO}_4$  标准溶液的体积。平行滴定 3 份。计算  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量：

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{1}{2} [(cV)_{\text{EDTA}} - (cV)_{\text{CuSO}_4}] \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m_s}$$

① 试样溶解完全与否，与此步仔细搅拌、混匀密切相关。

② 终点颜色与试样成分和 Fe 含量有关，终点一般为无色或淡黄色。

③ 随着  $\text{Cu}^{2+}$  的滴入 由络合物  $\text{Cu-EDTA}$  的蓝色和 PAN 的黄色转变为绿色，终点时生成  $\text{Cu-PAN}$  红色络合物，使终点呈茶红色。

(3) CaO 和 MgO 含量的测定 由于  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  干扰  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的测定, 须将它们预先分离。为此, 取试液 100 mL 于 200 mL 烧杯中, 滴入 (1 + 1) 氨水至红棕色沉淀生成时, 再滴入  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液使沉淀刚好溶解。然后加入 25 mL 尿素溶液加热约 20 min 不断搅拌使  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  完全沉淀<sup>①</sup>趁热过滤, 滤液用 250 mL 烧杯承接用 1%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  热水洗涤沉淀至无  $\text{Cl}^-$  为止(用  $\text{AgNO}_3$  溶液检查)。滤液冷却后转移至 250 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。滤液用于测定  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 。

用移液管移取 25 mL 试液于 250 mL 锥形瓶中, 加入 2 滴 GBHA 指示剂, 滴加  $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 使溶液变为微红色后, 加入 10 mL pH=12.6 的缓冲液和 20 mL 水, 用 EDTA 标准溶液滴至由红色变为亮黄色, 即为终点。记下消耗 EDTA 标准溶液的体积。平行测定 3 次。计算 CaO 的含量。

在测定 CaO 后的溶液中, 滴加  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液至溶液黄色褪去此时 pH 约为 10 加入 15 mL pH=10 的氨缓冲液, 2 滴铬黑 T 指示剂用 EDTA 标准溶液滴至由红色变为纯蓝色, 即为终点。记下消耗 EDTA 标准溶液体积。平行测定 3 次。计算 MgO 的含量。

## 五、思考题

1. 在  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  共存时能否用 EDTA 标准溶液控制酸度法滴定  $\text{Fe}^{3+}$ ? 滴定  $\text{Fe}^{3+}$  的介质酸度范围为多大?

2. EDTA 滴定  $\text{Al}^{3+}$  时, 为什么采用回滴法?

3. EDTA 滴定 Ca、Mg 时怎样消除  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  的干扰?

4. EDTA 滴定  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  时怎样利用 GBHA 指示剂的性质调节溶液 pH?

此时称为尿素均匀沉淀法。也可用氨水法直接沉淀, 但这时,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  吸附较为严重。

## 实验 10-2 硫酸四氨合铜(Ⅱ)的制备及组成分析

### 一、实验目的

1. 了解硫酸四氨合铜(Ⅱ)的制备步骤并掌握其组成的测定方法。

2. 掌握蒸馏法测定氨的技术。

### 二、实验原理

络合物中铜离子的含量可通过吸光光度法测定。在络合物溶液中加入强碱,并加热破坏络合物,氨就能挥发出来,用标准酸吸收,再用标准碱滴定剩余的酸,即可测得氨含量。硫酸根含量的确定用重量法。这样,就能确定络合物的化学式。

### 三、主要仪器和试剂

1. 测定氨蒸馏装置,分光光度计,布氏漏斗,电热鼓风干燥箱。

2. HCl 标准溶液  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3. NaOH 标准溶液  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

4.  $\text{CuSO}_4$  标准溶液  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

5. 甲基红  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  60%乙醇溶液。

6. 其它试剂

$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (固体); NaOH  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

氨水浓,  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

$\text{H}_2\text{SO}_4$   $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; HCl  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

$\text{HNO}_3$   $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{BaCl}_2$   $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

$\text{AgNO}_3$   $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

乙醇 无水 95%; 乙醚。

### 四、实验步骤

#### 1. 硫酸四氨合铜的制备

取 10 g  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 14 mL 水中 加入 20 mL 浓氨水,

沿烧杯壁慢慢滴加 35 mL 95% 的乙醇, 然后盖上表面皿。静止析出晶体后, 减压过滤, 晶体用 1:2 的乙醇与浓氨水的混合液洗涤, 再用乙醇与乙醚的混合液淋洗, 然后将其在 60 左右烘干, 称量, 保存待用。

## 2. 硫酸四氨合铜的组成测定

(1)  $\text{NH}_3$  的测定 称取 0.25~0.30 g (称准至 0.0002 g) 试样, 放入 250 mL 锥形瓶中, 加 80 mL 水溶解, 再加入 10 mL NaOH 溶液 (此时要防止  $\text{NH}_3$  逸出)。在另一锥形瓶中, 准确加入 30~35 mL  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 标准溶液, 放入冰浴中冷却。

按图 10-1 装配好仪器, 从安全漏斗中加 3~5 mL NaOH 溶液于小试管中, 漏斗下端插入液面下 2~3 cm, 整个操作过程中漏斗下端的出口不能露在液面之上。小试管口的胶塞要切去一个缺口, 使试管内与锥形瓶相通。加热试样, 先用大火加热, 当溶液接近沸腾时, 改用小火保持微沸状态蒸馏 1 h 左右, 即可将氨全部蒸出。蒸馏完毕后, 取出插入 HCl 溶液中的导管, 用蒸馏水冲洗导管内外, 洗涤液收集在氨吸收瓶中。从冰浴中取出吸收瓶, 加 2 滴甲基红溶液用  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 标准溶液滴定剩余的 HCl 溶液。此过程中反应式如下:



按下式计算  $\text{NH}_3$  含量:

$$w_{\text{NH}_3} = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \times 17.04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{m_s}$$

式中  $c_1 V_1$ : HCl 标准溶液的浓度和体积;

$c_2 V_2$ : NaOH 标准溶液的浓度和体积;

$m_s$  试样质量;

$17.04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ :  $\text{NH}_3$  的摩尔质量。

(2)  $\text{SO}_4^{2-}$  的测定 用重量法分析  $\text{SO}_4^{2-}$  含量。

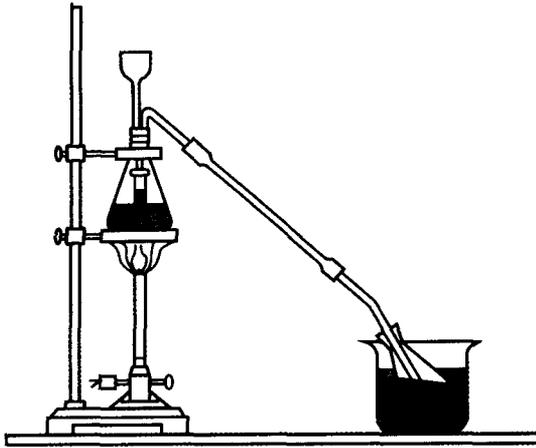


图 10-1 测定氨的装置

### (3) $\text{Cu}^{2+}$ 的测定

① 绘制工作曲线 取  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$  标准溶液配制 100 mL 浓度分别为  $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.00800 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.00500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $0.00200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CuSO}_4$  溶液。

取上面配制的四种浓度的  $\text{CuSO}_4$  溶液各 10.00 mL 分别加入 10.00 mL  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水溶液 混合后用 2 cm 比色皿在波长  $\lambda$  为 610 nm 的条件下, 用分光光度计测量溶液吸光度  $A$  以  $A - c_{\text{Cu}^{2+}}$  作图。

②  $\text{Cu}^{2+}$  含量测定 称取  $0.34 \sim 0.37 \text{ g}$  称准至  $0.0002 \text{ g}$  试样 用 5 mL 水溶解后 滴加  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  至溶液从深蓝色变至蓝色 (表示络合物已解离) 定量转移到 250 mL 容量瓶中, 稀释至刻度 摇匀。取出 10.00 mL 加入 10.00 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水 混合均匀后, 在与测定工作曲线相同的条件下测量吸光度。

根据测得的吸光度, 从工作曲线上找出相应的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度 并按下式计算  $\text{Cu}^{2+}$  含量:

$$w_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{c \times 63.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{4 \times m_s}$$

式中  $c$  工作曲线上查出的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度；

$m_s$  试样质量；

$63.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  为  $\text{Cu}$  的摩尔质量。

### 3. 实验结果

根据组成分析的实验结果，计算所测试样中  $\text{Cu}^{2+}$ ， $\text{NH}_3$ ， $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的含量，并确定试样的实验式。

### 五、思考题

1. 试拟出测定硫酸四氨合铜中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量的实验步骤。
2. 硫酸四氨合铜中  $\text{Cu}^{2+}$ ， $\text{NH}_3$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  还可用哪些方法测定？

## 实验 10-3 电解精盐水的分析

在氯碱工业中，根据生产工艺的要求，对供电解用的精盐水各种组分的含量有规定指标，如表 10-1 所示。

表 10-1 电解精盐水的规格指标

组 分	含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	组 分	含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
$\text{NaCl}$	315 ~ 320	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	$\leq 0.008$
$\text{NaOH}$	0.08 ~ 0.2	$\text{Fe}^{3+}$	$\leq 0.006$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.30 ~ 0.50		pH: 8 ~ 11
$\text{SO}_4^{2-}$	$\leq 5.0$		

为保证生产的正常进行，要定时对精盐水进行全分析。

试根据上述指标，拟订具体分析方案，测定电解用的精盐水中的  $\text{NaCl}$ ， $\text{NaOH}$ ， $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ， $\text{SO}_4^{2-}$ ， $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ ， $\text{Fe}^{3+}$  和 pH。一般以  $\text{BaCrO}_4$  沉淀转化碘量法间接测定  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

## 实验 10-4 银焊条中银、铜、锌的测定

银焊条中各组分的大约含量(质量分数):Ag 45%,Cu 30%,Zn 25%。可用沉淀滴定-氧化还原滴定-络合滴定法测定。可用硫脲等来溶解 AgI 和 CuSCN 等沉淀。

试拟订具体分析方案,测定银焊条中的银、铜和锌。

## 实验 10-5 酸洗液分析

锅炉及冷却设备等容易产生垢锈,往往造成危害。一般是通过酸洗来清除垢锈,以保障安全生产。常用的酸洗溶液是 5% 盐酸溶液 添加  $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  六亚甲基四胺作为缓蚀剂。

盐酸清洗过程是一个化学溶解和机械剥离同时发生的过程。垢锈主要成分为铁的氧化物( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 它们与盐酸反应生成  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$ 。酸洗时也会发生金属的腐蚀,裸露的金属表面与  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{HCl}$  反应形成  $\text{FeCl}_2$ 。在酸洗过程中要检查盐酸含量以便及时进行补充。而酸洗时间则根据酸洗液中  $\text{Fe}^{3+}$  浓度降低和  $\text{Fe}^{2+}$  浓度明显升高来确定。所以,本实验要求测定酸洗液中盐酸浓度和  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度。

试设计具体分析方案,测定酸洗液中盐酸、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度(参考资料:武汉水利电力学院电厂化学教研室.热力发电厂水处理.下册.北京:石油化学工业出版社,1977)

## 实验 10-6 锌钝化液分析

黑色金属表面镀锌可形成耐腐蚀性能优良的保护层,而镀锌后还须进行钝化处理,使镀层表面生成一层致密的钝化膜,提高耐腐蚀能力、延长使用寿命、并装饰外观。

钝化液的配方很多，其主要组分是铬酐（或铬盐）和硫酸、硝酸。影响钝化膜质量的因素除时间、温度、钝化后处理等工艺条件外，主要就是钝化液中  $\text{Cr(VI)}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  含量、硫酸和硝酸的浓度等因素。因此，钝化液常须测定其  $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Zn}^{2+}$  等含量。

试设计具体分析方案，测定锌钝化液中的  $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  等的含量。

### 实验 10-7 三氯化六氨合钴(Ⅲ)组成的测定

三氯化六氨合钴(Ⅲ)的制备：在 100 mL 锥形瓶中加入 6 g 研细的氯化亚钴  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4 g 氯化铵和 7 mL 水。加热溶解后加入 0.3 g 活性炭。冷却，加 14 mL 浓氨水，进一步冷却至 10 ℃ 以下，缓慢加入 14 mL 6% 的过氧化氢，水浴加热至 60 ℃ 左右并恒温 20 min(适当摇动锥形瓶)。取出，先用自来水冷却，后用冰水冷却。用布氏漏斗抽滤。将沉淀溶于含有 2 mL 浓盐酸的 50 mL 沸水中，趁热过滤。在滤液中慢慢加入 7 mL 浓盐酸，冰水冷却，即有晶体析出。过滤，用少量冷的  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸洗涤，抽干，在真空干燥器中干燥或在 105 ℃ 以下烘干。

试设计具体的分析方案，测出试样中氨、钴和氯的含量，并确定其实验式。

## 第十章

# 计算机在分析化学实验中的应用

为紧密配合分析化学的理论教学和实验课程，本章以 Windows 95/98为支持平台，编制了以下程序<sup>①</sup>：

1. 高次方程求解；
2. 学生实验数据的评价；
3. 滴定曲线；
4. 滴定分析模型及其演示；
5.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  电位滴定数据处理；
6. 吸光光度分析中的吸收曲线；
7. 吸光光度分析中的工作曲线；
8. 正态分布的统计解释——高尔顿钉板。

### 实验 11-1 高次方程求解

由于酒石酸的  $\text{p}K_{a1}$  为 3.04,  $\text{p}K_{a2}$  为 4.37, 两者之差仅为 1.33 如果要准确计算它的 pH 必须解  $n + 2$  次方程, 对于酒石酸来说  $n = 2$  即须解四次方程。

软件中使用的数学模式是牛顿迭代法, 解题过程只要按照提示框中的要求输入相关数据即可。

<sup>①</sup> 需本章软件者, 可与该章作者联系

用迭代法进行运算时，首先要选定一个初值，对于酒石酸来说，所选的初值是假设：

- (1) 酒石酸的第二级解离不发生；
- (2) 酒石酸的第一级解离程度很小，平衡时游离的一氢酒石酸根约等于酒石酸的总浓度，即  $[HA^-] \approx c$ ；
- (3)  $H_2O$  不发生解离。

经过上述几项假设之后，便可得到  $H^+$  浓度的初值为

$$[H^+]_0 = (K_{a1}c)^{\frac{1}{2}}$$

有了这一初值，计算机就可以进行逐级迭代，直至所得结果满足预先所设定准确度为止。

## 实验 11-2 学生实验数据的评价

在分析化学实验中，用教师预先所做的少数几个测量数据为标准，给全体学生的测量数据

评分是不合理的。这是因为：

- (1) 教师做实验的条件（包括仪器、试剂、试样来源、温度、湿度等）与学生所具有的条件不尽相同，难免彼此会产生显著性差异；
- (2) 教师所能提供的样本数太少，用其作为标准风险太大。

为了客观、公正地评价学生分析化学实验成绩，我们编制了这一程序，它的要点是：

- (1) 以总体平均值  $\bar{x}$  为计分标准，以相对标准偏差  $s$  划分成绩档次。例如，数据落在  $\bar{x}$

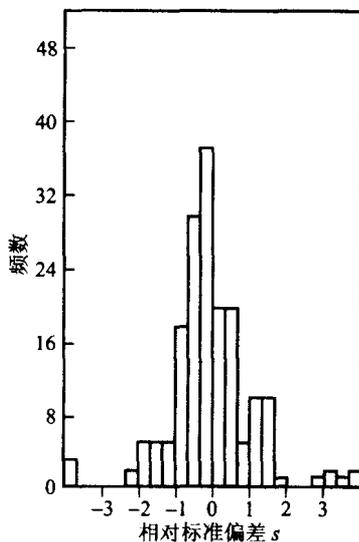


图 11-1 某班级学生水硬度实验数据直方图

$\pm \frac{s}{3}$  的评为 A, 计 10 分 数据落在  $\bar{x} \pm \frac{2s}{3}$  范围的 评为 B 计 9 分等, 以此类推。程序最后还绘出数据分布的直方图, 形象地表达全班同学实验数据的分布情况 (参见图 11-1)。

对于同一个实验, 比如水硬度的络合滴定法, 通过班级之间相对标准偏差  $s$  的比较, 能够显示彼此操作水准的高低。

### 实验 11-3 滴定曲线

滴定曲线的教学与实验在化学分析中有着特别重要的位置。该程序采用林邦的副反应思想, 统一处理酸碱、沉淀、络合和氧化还原四种滴定曲线。从程序的演示结果可以看出滴定反应常数  $K_t$  和被滴定物质的浓度  $c$ , 对四种滴定曲线突跃幅度的影响是不同的。

读者可以使用该程序了解自己所关心的滴定体系 (例如, 水硬度的测定, 向计算机中输入的数据为  $K_t = 10^{8.7}$ ,  $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的滴定曲线的形状, 突跃的幅度和范围, 考察指示剂的变色情况, 以及估计终点误差等。

当  $K_t = 10^8$ ,  $c$  为  $0.1 \sim 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的酸碱、沉淀、络合和氧化还原四种滴定曲线, 可参见与本教材配套使用的《分析化学》(第四版 第五章, §5-9 滴定分析小结。

### 实验 11-4 滴定分析终点过程演示

滴定分析是化学测量过程, 可用线段长度表示物质的浓度或量。设用不占体积的滴定剂 L 滴定浓度为  $c_M$  的金属离子。图 11-2(a) 中的两条横线, 上面一条表示终点时被滴定物的总浓度  $c_M^{\text{end}}$ , 下面一条表示终点时滴定剂的总浓度  $c_L^{\text{end}}$ 。图 11-2(a) 中的两条线的长度相等, 即  $c_M^{\text{end}} = c_L^{\text{end}}$  这意味着滴定在计量点结束 终

点误差为零。若  $K_{ML} = 10^8$ ,  $c_M^{\text{end}} = c_L^{\text{end}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  则终点时存在大量的 ML 以及少量的 M 和 L, 且  $[M]_{\text{sp}} = [L]_{\text{sp}}$  (sp 表示计量点)

从

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M]_{\text{sp}}[L]_{\text{sp}}}$$

得到

$$[M]_{\text{sp}} = ([ML]/K_{ML})^{1/2} \approx (c_M^{\text{end}}/K_{ML})^{1/2} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[L]_{\text{sp}}/c_M^{\text{end}} = [M]_{\text{sp}}/c_M^{\text{end}} = 1/1000 \quad (1)$$

$[ML]$  约是  $[M]_{\text{sp}}$  或  $[L]_{\text{sp}}$  的 1000 倍, 图 11-2 使用折断线表示  $[ML]$  浓度较大, 相应的线段是会很长的。图 11-2 的 B 线垂直于这两条横线, 是上述三种组分的平衡线, 它在横线上所截之长度, 表示各组分相对的平衡浓度。

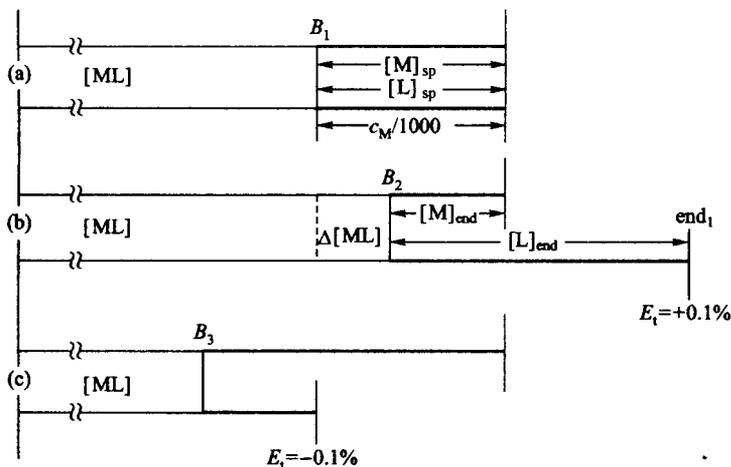


图 11-2 络合滴定终点过程模型

在本程序的显示屏幕上, 由于 Windows 所具有的强大功能, 我们并没有用图 11-2 中的折断线方法来表达  $[ML]$  的长度 而是

采用了标识条的手段，读者可以从屏幕上显示出来的  $[ML]$  的长度，以及标识条所在的位置，估测  $[ML]$  的总长度。而滴定剂  $L$  的长度总是在屏幕上显示着的，如果它太短，不能被观察到，就用一个闪烁的亮点表达它的存在。被滴定的  $c_M$  的长度是一个常量，从标识条的宽度可以估计  $c_M$  的长度。这样，在整个滴定过程中  $[L]$ 、 $[M]$  和  $[ML]$  均可跃然于屏幕之上。尤其要关注在计量点附近，每滴入一滴滴定剂  $L$  时  $[L]$  及  $[M]$  的变化。终点误差和滴定曲线的概念均可从这个过程中领会。

若滴定在计量点之后结束，设有  $+0.1\%$  的终点误差 [图 11-2(b)] 则  $L$  线将从  $sp$  处始，伸展  $c_M^{end}/100\alpha$  即与  $[L]_{sp}$  相同的长度)至  $end_1$  处。与此同时，将有很少一部分  $M$  与  $L$  又生成  $ML$  (用  $\Delta[ML]$  表示)平衡线移到  $B_2$  处 达到新的平衡 从

$$K_{ML} = [ML] / ([M]_{sp} [L]_{sp}) = ([ML]_{sp} + \Delta[ML]) / ([M]_{end} [L]_{end})$$

且

$$[ML]_{sp} \approx [ML]_{sp} + \Delta[ML]$$

得到

$$[M]_{end} [L]_{end} \approx [M]_{sp} [L]_{sp} = K_{ML} / c_M^{end} \quad (2)$$

也就是说  $[M]_{end}$  与  $[L]_{end}$  的乘积在计量点附近为一常数。参见图 11-2(a) 和 (b)， $[L]_{end}$  比  $[L]_{sp}$  大多少倍， $[M]_{end}$  就比  $[M]_{sp}$  小多少倍。这一关系决定了平衡线  $B$  移动的幅度。下面通过计算给予说明。设  $[M]_{sp} = [L]_{sp}$  为单位长度，于是  $[M]_{sp} [L]_{sp} = 1$ 。若于图 11-2(a) 中加入相当于该单位长度的  $L$ ，并设有  $x$  单位长度的  $ML$  生成时 则有  $x$  单位长度的  $M$  和  $L$  被消耗掉 此时

$$[L]_{end} = 2 - x \quad [M]_{end} = 1 - x$$

从式 (2) 可知

$$(2 - x)(1 - x) = 1$$

解后  $x = 0.38$  即

$$\Delta[\text{ML}] = 3.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

为  $B_1$  移到  $B_2$  的幅度。若滴定在计量点之前结束，并设有  $-0.1\%$  的终点误差 其情形如图 11-2(c) 所示。对于酸碱、氧化还原和沉淀滴定终点过程，也可以用上述模型讨论。

虽然有关图 11-2 的讨论显得很繁琐，但在计算机演示过程中却极为简单和连贯，有关数据和滴定曲线也同时被显示。在屏幕的左边还有一个滴定演示模型，锥形瓶中的颜色会根据终点与计量点的相对位置而变化，当滴定至计量点时，锥形瓶中的颜色为两种极端色调的中间色。

图 11-3 是滴定分析演示过程中的一幕。

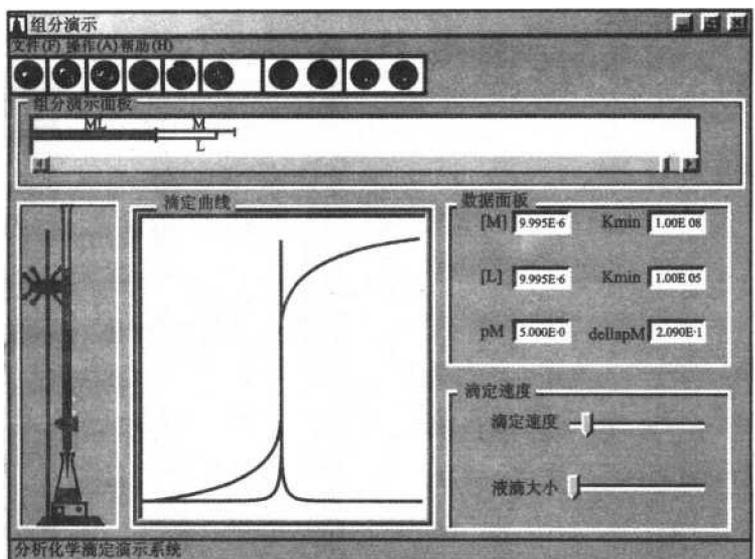


图 11-3 滴定分析演示

## 实验 11-5 磷酸电位滴定实验数据处理

根据屏幕上所给出的提示，实验者把磷酸电位滴定的数据 (NaOH 标准溶液的体积, pH) 逐对输进计算机, 之后再按屏幕的提示, 用鼠标点击“运行”按钮, 便可得到图 11-4 所显示的内容。

本程序还贮存一组备用数据, 供不能输入数据者考察和研究电位滴定曲线。

当然, 本程序并非仅为处理磷酸电位滴定而编制的, 其它物质的电位滴定 (或电导滴定, 光度滴定等) 都可以用本程序处理。

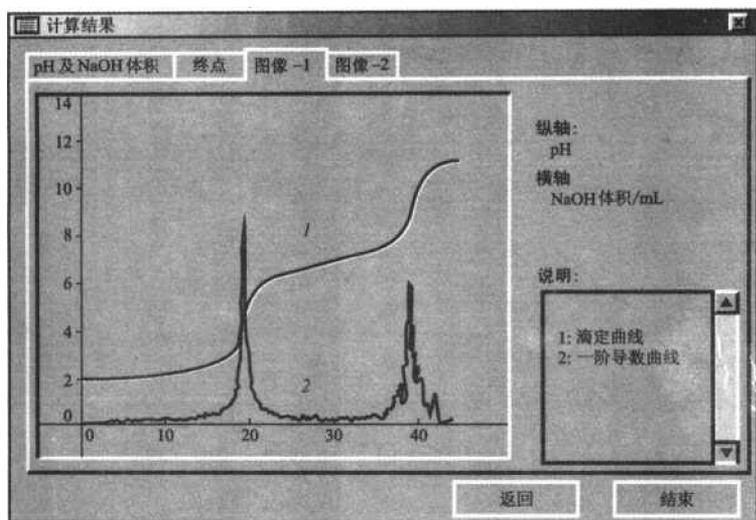


图 11-4 曲线 1: 磷酸电位滴定曲线  
曲线 2 由曲线 1 取一阶导数

## 实验 11-6 吸光光度法的吸收曲线

按屏幕的提示,实验者将所得数据(波长 nm 吸光度  $A$ )依次逐对输入计算机,用鼠标点击“运行”按钮,可得到图 11-5 所示曲线。对应吸收曲线的最高点,标示出最大吸收波长  $\lambda_{\max}$ 。

本程序还备有库存数据,可在无实验数据时进行演示。

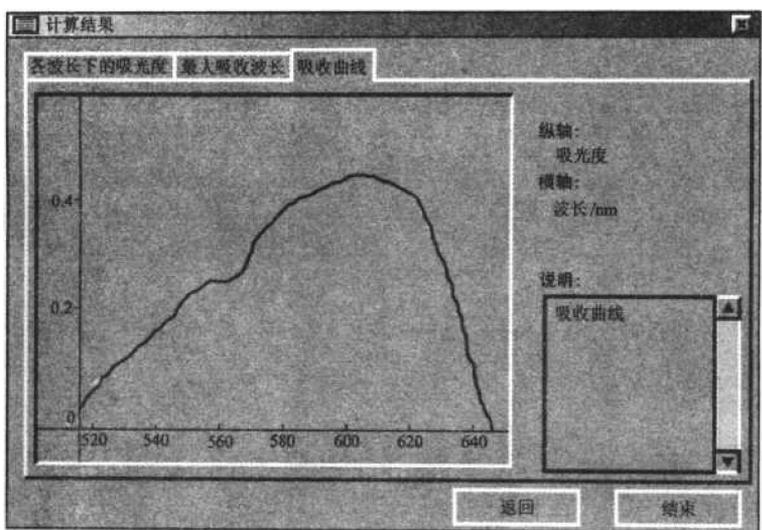


图 11-5  $\text{Al}^{3+}$ -CAS-CPC 三元络合物吸收曲线

## 实验 11-7 吸光光度法的工作曲线

按屏幕提示,输入各组浓度  $c$  和吸光度  $A$  的数据,再输入待测液的吸光度  $A_x$ ,用鼠标点击“运行”便可得到工作曲线图 11-6 和相关系数  $R$  值,回归线的方程,以及待测液的浓度  $c_x$ 。溶液

条件参见实验 8-3。

本程序备有库存数据，如果没有实验数据，仍可进行演示。

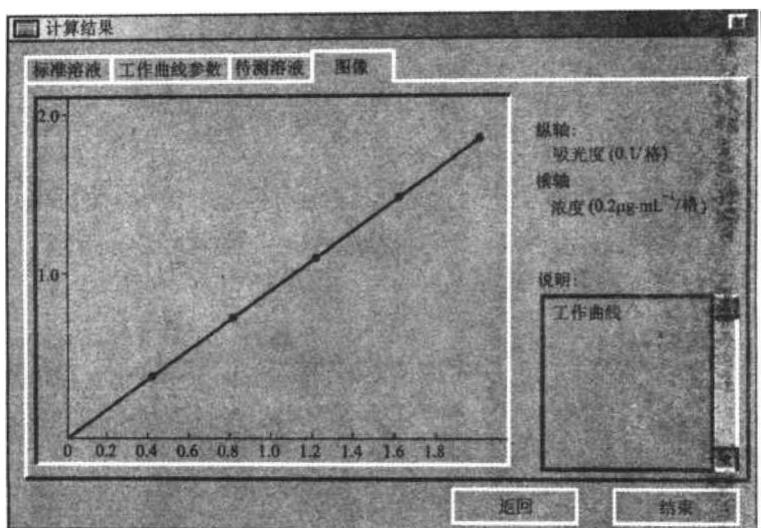


图 11-6  $\text{Al}^{3+}$ -CAS-CPC 三元络合物工作曲线

### 实验 11-8 正态分布的统计解释——高尔顿钉板

英国生物学家高尔顿(Galton)为了对概率发生频率的稳定性进行验证，他在一块斜放着的木板上整齐地钉上一排排钉子，排与排间距相等，钉与钉间距也相等。上面一排钉子恰好在下面一排两颗钉子的正中间（见图 11-7）。从入口处放入一个小球，这个小球的直径刚刚小于钉子间的距离。小球在自由下落的过程中，每碰到一颗钉子，就会以  $\frac{1}{2}$  的概率滚向左面， $\frac{1}{2}$  的概率滚向右面。就这样一层一层地往下面滚落，直到落入底板上放置的一排盒子中的某一个盒子里面。

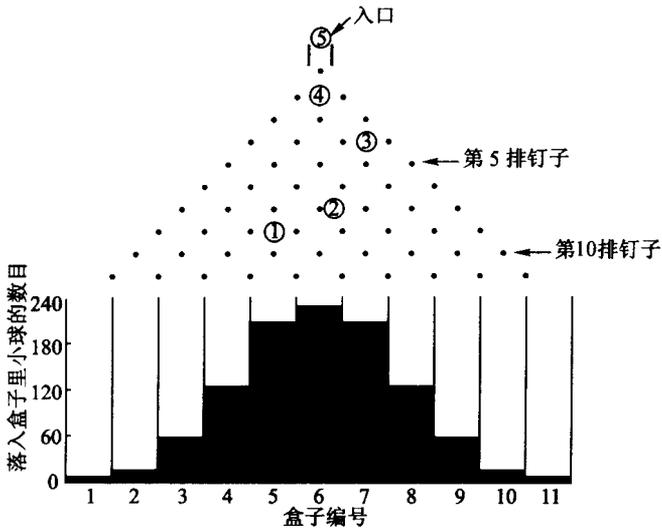


图 11-7 高尔顿钉板示意图。图中带有编号的小球表示它们在钉阵中滚落的情况

由于小球在滚落过程中的随机性，对于任何一个位于入口处的小球，都不可能准确地说出它将落在哪一个盒子里面。但是，试验证明，如果用大量的小球重复这个实验，就会发现，每一个盒子里面所落入小球的数目是有规律的，无论这种实验被重复多少次，每次所呈现的曲线的形状总是相似的。

如果有  $n$  排钉子 用于实验的小球为  $2^n$  个 当  $n$  趋近无穷大时，由高尔顿钉板所得曲线就是正态分布曲线。

根据滴定分析误差传递和积累的实际情况，在图 11-7 中设  $n=10$  那么  $2^{10}=1024$ 。让 1024 个小球在图 11-7 钉板中下落，所得结果由每个盒子中所承接的小球数目表达。

# 附 录

## 附录 1 分析化学实验基本操作 录像带的基本内容

1. 定性分析基本操作
2. 分析天平称量基本操作
3. 滴定分析基本操作
4. pH计使用和电位滴定操作
5. 分光光度计的使用和吸光光度法操作
6. 重量分析法基本操作

可在武汉大学音像出版社（武大电教中心）等处购买。

## 附录 2 常用指示剂

### （一）酸碱指示剂（18~25℃）

指示剂名称	pH 变色范围	颜色变化	溶液配制方法
甲基紫 (第一变色范围)	0.13~0.5	黄~绿	$1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水溶液
酚酞 (第一变色范围)	0.2~1.8	红~黄	0.04 g 指示剂溶于 100 mL 50% 乙醇
甲基紫 (第二变色范围)	1.0~1.5	绿~蓝	$1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液
百里酚蓝(麝香草酚蓝) (第一变色范围)	1.2~2.8	红~黄	0.1 g 指示剂溶于 100 mL 20% 乙醇
甲基紫 (第三变色范围)	2.0~3.0	蓝~紫	$1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液
甲基橙	3.1~4.4	红~黄	$1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液

续表

指示剂名称	pH 变色范围	颜色变化	溶液配制方法
溴酚蓝	3.0~4.6	黄~蓝	0.1 g 指示剂溶于 100 mL20% 乙醇
刚果红	3.0~5.2	蓝紫~红	1 g·L <sup>-1</sup> 水溶液
溴甲酚绿	3.8~5.4	黄~蓝	0.1 g 指示剂溶于 100 mL20% 乙醇
甲基红	4.4~6.2	红~黄	0.1 或 0.2 g 指示剂溶于 100 mL60% 乙醇
溴酚红	5.0~6.8	黄~红	0.1 或 0.04 g 指示剂溶于 100 mL20% 乙醇
溴百里酚蓝	6.0~7.6	黄~蓝	0.05 g 指示剂溶于 100 mL20% 乙醇
中性红	6.8~8.0	红~亮黄	0.1 g 指示剂溶于 100 mL60% 乙醇
酚红	6.8~8.0	黄~红	0.1 g 指示剂溶于 100 mL20% 乙醇
甲酚红	7.2~8.8	亮黄~紫红	0.1 g 指示剂溶于 100 mL50% 乙醇
百里酚蓝(麝香草酚蓝) (第二变色范围)	8.0~9.6	黄~蓝	参看第一变色范围
酚 酞	8.2~10.0	无色~紫红	0.1 g 指示剂溶于 100 mL60% 乙醇
百里酚酞	9.3~10.5	无色~蓝	0.1 g 指示剂溶于 100 mL90% 乙醇

## (二) 酸碱混合指示剂

指示剂溶液的组成	变色点 pH	颜色		备 注
		酸色	碱色	
三份 1 g·L <sup>-1</sup> 溴甲酚绿酒精溶液 一份 2 g·L <sup>-1</sup> 甲基红酒精溶液	5.1	酒红	绿	
一份 2 g·L <sup>-1</sup> 甲基红酒精溶液 一份 1 g·L <sup>-1</sup> 次甲基蓝酒精溶液	5.4	红紫	绿	pH5.2 红紫 pH5.4 暗蓝 pH5.6 绿





(五) 吸附指示剂

名称	配制	用于测定		
		可测元素(括号内为滴定剂)	颜色变化	测定条件
荧光黄	1% 钠盐水溶液	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^- (\text{Ag}^+)$	黄绿~粉红	中性或弱碱性
二氯荧光黄	1% 钠盐水溶液	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^- (\text{Ag}^+)$	黄绿~粉红	pH=4.4~7.2
四溴荧光黄 (曙红)	1% 钠盐水溶液	$\text{Br}^-$ , $\text{I}^- (\text{Ag}^+)$	橙红~红紫	pH=1~2

附录 3 常用缓冲溶液的配制

缓冲溶液组成	$\text{p}K_a$	缓冲液 pH	缓冲溶液配制方法
氨基乙酸-HCl	2.35 ( $\text{p}K_{a1}$ )	2.3	取氨基乙酸 150 g 溶于 500 mL 水中后, 加浓 HCl 溶液 80 mL, 水稀至 1 L
$\text{H}_3\text{PO}_4$ -柠檬酸盐		2.5	取 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 113 g 溶于 200 mL 水后, 加柠檬酸 387 g, 溶解, 过滤后, 稀至 1 L
一氯乙酸-NaOH	2.86	2.8	取 200 g 一氯乙酸溶于 200 mL 水中, 加 NaOH 40 g, 溶解后, 稀至 1 L
邻苯二甲酸氢钾 -HCl	2.95 ( $\text{p}K_{a1}$ )	2.9	取 500 g 邻苯二甲酸氢钾溶于 500 mL 水中, 加浓 HCl 溶液 80 mL, 稀至 1 L
甲酸-NaOH	3.76	3.7	取 95 g 甲酸和 NaOH 40 g 于 500 mL 水中, 溶解, 稀至 1 L
NaAc-HAc	4.74	4.7	取无水 NaAc 83 g 溶于水中, 加冰醋酸 60 mL, 稀至 1 L
六亚甲基四胺 -HCl	5.15	5.4	取六亚甲基四胺 40 g 溶于 200 mL 水中, 加浓 HCl 10 mL, 稀至 1 L
Tris-HCl [三羟甲基氨基甲烷 $\text{CNH}_2(\text{HOCH}_2)_3$ ]	8.21	8.2	取 25 g Tris 试剂溶于水中, 加浓 HCl 溶液 8 mL, 稀至 1 L
$\text{NH}_3$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$	9.26	9.2	取 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 54 g 溶于水中, 加浓氨水 63 mL, 稀至 1 L

注: (1) 缓冲液配制后可用 pH 试纸检查。如 pH 不对, 可用共轭酸或碱调节。pH 值欲调节精确时, 可用 pH 计调节。

(2) 若需增加或减少缓冲液的缓冲容量时, 可相应增加或减少共轭酸碱对物质的量, 再调节之。

### 附录 4 常用浓酸、浓碱的密度和浓度

试剂名称	密度/g·mL <sup>-1</sup>	w/%	c/mol·L <sup>-1</sup>
盐酸	1.18~1.19	36~38	11.6~12.4
硝酸	1.39~1.40	65.0~68.0	14.4~15.2
硫酸	1.83~1.84	95~98	17.8~18.4
磷酸	1.69	85	14.6
高氯酸	1.68	70.0~72.0	11.7~12.0
冰醋酸	1.05	99.8(优级纯) 99.0(分析纯,化学纯)	17.4
氢氟酸	1.13	40	22.5
氢溴酸	1.49	47.0	8.6
氨水	0.88~0.90	25.0~28.0	13.3~14.8

### 附录 5 常用基准物质及其干燥条件与应用

基准物质		干燥后组成	干燥条件 t/°C	标定对象
名称	分子式			
碳酸氢钠	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	270~300	酸
碳酸钠	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	270~300	
硼砂	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	放在含 NaCl 和蔗糖饱和液的干燥器中	酸
碳酸氢钾	KHCO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	270~300	酸
草酸	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	室温空气干燥	
邻苯二甲酸氢钾	KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	110~120	碱
重铬酸钾	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	140~150	还原剂
溴酸钾	KBrO <sub>3</sub>	KBrO <sub>3</sub>	130	还原剂
碘酸钾	KIO <sub>3</sub>	KIO <sub>3</sub>	130	还原剂
铜	Cu	Cu	室温干燥器中保存	还原剂

续表

基准物质		干燥后组成	干燥条件 <i>t</i> /°C	标定对象
名称	分子式			
三氧化二砷	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	同上	氧化剂
草酸钠	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	130	氧化剂
碳酸钙	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	110	EDTA
锌	Zn	Zn	室温干燥器中保存	EDTA
氧化锌	ZnO	ZnO	900~1000	EDTA
氯化钠	NaCl	NaCl	500~600	AgNO <sub>3</sub>
氯化钾	KCl	KCl	500~600	AgNO <sub>3</sub>
硝酸银	AgNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	280~290	氯化物
氨基磺酸	HOSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	HOSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	在真空 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 干燥中保存 48 h	碱
氟化钠	NaF	NaF	铂坩埚中 500~550°C 下保存 40~50 min 后, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 干燥器中冷却	

## 附录 6 常用熔剂和坩埚

熔剂(混合熔剂)名称	所用熔剂量(对试样量而言)	熔融用坩埚材料*						熔剂的性质和用途
		铂	铁	镍	磁	石英	银	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (无水)	6~8 倍	+	+	+	-	-	-	碱性熔剂,用于分析酸性矿渣粘土,耐火材料,不溶于酸的残渣,难溶硫酸盐等
NaHCO <sub>3</sub>	12~14 倍	+	+	+	-	-	-	碱性熔剂,用于分析酸性矿渣粘土,耐火材料,不溶于酸的残渣,难溶硫酸盐等
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1:1)	6~8 倍	+	+	+	-	-	-	碱性熔剂,用于分析酸性矿渣粘土,耐火材料,不溶于酸的残渣,难溶硫酸盐等

续表

熔剂(混合熔剂)名称	所用熔剂量(对试样量而言)	熔融用坩埚材料*						熔剂的性质和用途
		铂	铁	镍	磁	石英	银	
$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KNO}_3$ (6:0.5)	8~10倍	+	+	+	-	-	-	碱性氧化熔剂,用于测定矿石中的总S,As,Cr,V,分离V,Cr等物中的Ti
$\text{KNaCO}_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (3:2)	10~12倍	+	-	-	+	+	-	碱性氧化熔剂,用于分析铬铁矿、钛铁矿等
$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{MgO}$ (2:1)	10~14倍	+	+	+	+	+	-	碱性氧化熔剂,用于分解铁合金、铬铁矿等
$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{ZnO}$ (2:1)	8~10倍	-	-	-	+	+	-	碱性氧化熔剂,用于测定矿石中的硫
$\text{Na}_2\text{O}_2$	6~8倍	-	+	+	-	-	-	碱性氧化熔剂,用于测定矿石和铁合金中的S,Cr,V,Mn,Si,P,辉钼矿中的Mo等
$\text{NaOH}$ (KOH)	8~10倍	-	+	+	-	-	+	碱性熔剂,用以测定锡石中的Sn,分解硅酸盐等
$\text{KHSO}_4$ ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ )	12~14 (8~12)倍	+	-	-	+	+	-	酸性熔剂,用以分解硅酸盐、钨矿石,熔融Ti,Al,Fe,Cu等的氧化物
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ :粉末结晶硫黄 (1:1)	8~12倍	-	-	-	+	+	-	碱性硫化熔剂,用于自铅、铜、银等中分离钨、铋、砷、锡;分解有色矿石燃烧后的产品,分离钛和钒等
硼酸酐(熔融、研细)	5~8倍	+	-	-	-	-	-	主要用于分解硅酸盐(当测定其中的碱金属时)

\* '+' 可以进行熔融, '-' 不能用以熔融, 以免损坏坩埚, 近年来采用聚四氟乙烯坩埚, 代替铂器皿用于氢氟酸溶样。

附录 7 相对原子质量表  
(IUPAC 1993 年公布)

元素		相对原子质量	元素		相对原子质量	元素		相对原子质量	元素		相对原子质量
符号	名称		符号	名称		符号	名称		符号	名称	
Ac	锕	[227]	Er	铒	167.26	Mn	锰	54.93805	Ru	钌	101.07
Ag	银	107.8682	Es	镅	[254]	Mo	钼	95.94	S	硫	32.066
Al	铝	26.98154	Eu	铕	151.965	N	氮	14.00674	Sb	锑	121.760
Am	镅	[243]	F	氟	18.9984032	Na	钠	22.989768	Sc	钪	44.955910
Ar	氩	39.948	Fe	铁	55.845	Nb	铌	92.90638	Se	硒	78.96
As	砷	74.92159	Fm	镭	[257]	Nd	钕	144.24	Si	硅	28.0855
At	砹	[210]	Fr	钫	[223]	Ne	氖	20.1797	Sm	钐	150.36
Au	金	196.96654	Ga	镓	69.723	Ni	镍	58.6934	Sn	锡	118.710
B	硼	10.811	Gd	钆	157.25	No	锘	[254]	Sr	锶	87.62
Ba	钡	137.327	Ge	锗	72.61	Np	镎	237.0482	Ta	钽	180.9479
Be	铍	9.012182	H	氢	1.00794	O	氧	15.9994	Tb	铽	158.92534
Bi	铋	208.98037	He	氦	4.002602	Os	锇	190.23	Tc	锝	98.9062
Bk	锫	[247]	Hf	铪	178.49	P	磷	30.973762	Te	碲	127.60
Br	溴	79.904	Hg	汞	200.59	Pa	镤	231.03588	Th	钍	232.0381
C	碳	12.011	Ho	钬	164.93032	Pb	铅	207.2	Ti	钛	47.867
Ca	钙	40.078	I	碘	126.90447	Pd	钯	106.42	Tl	铊	204.3833
Cd	镉	112.411	In	铟	114.818	Pm	钷	[145]	Tm	铥	168.93421
Ce	铈	140.115	Ir	铱	192.217	Po	钋	[~210]	U	铀	238.0289
Cf	锎	[251]	K	钾	39.0983	Pr	镨	140.90765	V	钒	50.9415
Cl	氯	35.4527	Kr	氪	83.80	Pt	铂	195.08	W	钨	183.84
Cm	锔	[247]	La	镧	138.9055	Pu	钷	[244]	Xe	氙	131.29
Co	钴	58.93320	Li	锂	6.941	Ra	镭	226.0254	Y	钇	88.90585
Cr	铬	51.9961	Lr	镱	[257]	Rb	铷	85.4678	Yb	镱	173.04
Cs	铯	132.90543	Lu	镥	174.967	Re	铼	186.207	Zn	锌	65.39
Cu	铜	63.546	Md	镆	[256]	Rh	铑	102.90550	Zr	锆	91.224
Dy	镝	162.50	Mg	镁	24.3050	Rn	氡	[222]			

附录 8 常用化合物的相对分子质量表

Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	462.52	CaCO <sub>3</sub>	100.09	Cu <sub>2</sub> O	143.09
AgBr	187.77	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	128.10	CuS	95.61
AgCl	143.32	CaCl <sub>2</sub>	110.99	CuSO <sub>4</sub>	159.60
AgCN	133.89	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	219.08	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	249.68
AgSCN	165.95	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	236.15		
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	331.73	Ca(OH) <sub>2</sub>	74.09	FeCl <sub>2</sub>	126.75
AgI	234.77	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	310.18	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	198.81
AgNO <sub>3</sub>	169.87	CaSO <sub>4</sub>	136.14	FeCl <sub>3</sub>	162.21
AlCl <sub>3</sub>	133.34	CdCO <sub>3</sub>	172.42	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	270.30
AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	241.43	CdCl <sub>2</sub>	183.32	FeNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	213.00	CdS	144.47		482.18
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	375.13	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	332.24	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	241.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.96	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	404.30	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	404.00
Al(OH) <sub>3</sub>	78.00	CoCl <sub>2</sub>	129.84	FeO	71.846
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	342.14	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	237.93	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.69
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	666.41	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	132.94	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	231.54
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197.84	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	291.03	Fe(OH) <sub>3</sub>	106.87
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	229.84	CoS	90.99	FeS	87.91
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	246.02	CoSO <sub>4</sub>	154.99	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	207.87
		CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	281.10	FeSO <sub>4</sub>	151.90
BaCO <sub>3</sub>	197.34	Co(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	60.06	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	278.01
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	225.35	CrCl <sub>3</sub>	158.35	FeSO <sub>4</sub> ·(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
BaCl <sub>2</sub>	208.24	CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	266.45	·6H <sub>2</sub> O	392.13
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	244.27	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	238.01		
BaCrO <sub>4</sub>	253.32	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	151.99	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	125.94
BaO	153.33	CuCl	98.999	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	141.94
Ba(OH) <sub>2</sub>	171.34	CuCl <sub>2</sub>	134.45	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61.83
BaSO <sub>4</sub>	233.39	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	170.48	HBr	80.912
BiCl <sub>3</sub>	315.34	CuSCN	121.62	HCN	27.026
BiOCl	260.43	CuI	190.45	HCOOH	46.026
		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	187.56	CH <sub>3</sub> COOH	60.052
CO <sub>2</sub>	44.01	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	241.60	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	62.025
CaO	56.08	CuO	79.545	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90.035

续表

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126.07	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294.18	MnS	87.00
HCl	36.461	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	329.25	$\text{MnSO}_4$	151.00
HF	20.006	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	368.35	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	223.06
HI	127.91	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot$	503.24		
$\text{HIO}_3$	175.91	12 $\text{H}_2\text{O}$		NO	30.006
$\text{HNO}_3$	63.013	$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	146.14	$\text{NO}_2$	46.006
$\text{HNO}_2$	47.013	$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot$	254.19	$\text{NH}_3$	17.03
$\text{H}_2\text{O}$	18.015	2 $\text{H}_2\text{O}$		$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	77.083
$\text{H}_2\text{O}_2$	34.015	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	188.18	$\text{NH}_4\text{Cl}$	53.491
$\text{H}_3\text{PO}_4$	97.995	$\text{KHSO}_4$	136.16	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	96.086
$\text{H}_2\text{S}$	34.08	KI	166.00	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	124.10
$\text{H}_2\text{SO}_3$	82.07	$\text{KIO}_3$	214.00	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{OC}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
$\text{H}_2\text{SO}_4$	98.07	$\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$	389.91		142.11
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	252.63	$\text{KMnO}_4$	158.03	$\text{NH}_4\text{SCN}$	76.12
$\text{HgCl}_2$	271.50	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot$	282.22	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	79.055
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	472.09	4 $\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	196.01
$\text{HgI}_2$	454.40	$\text{KNO}_3$	101.10	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	80.043
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	525.19	$\text{KNO}_2$	85.104	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132.06
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot$	561.22	$\text{K}_2\text{O}$	94.196	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	68.14
2 $\text{H}_2\text{O}$		KOH	56.106	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132.13
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	324.60	$\text{K}_2\text{SO}_4$	174.25	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	116.98
HgO	216.59	$\text{MgCO}_3$	84.314	$\text{Na}_3\text{AsO}_3$	191.89
HgS	232.65	$\text{MgCl}_2$	95.211	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	201.22
$\text{HgSO}_4$	296.65	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203.30	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381.37
$\text{Hg}_2\text{SO}_4$	497.24	$\text{MgC}_2\text{O}_4$	112.33	$\text{NaBiO}_3$	279.97
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot$	474.38	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.41	$\text{NaCN}$	49.007
12 $\text{H}_2\text{O}$		$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	137.32	$\text{NaSCN}$	81.07
KBr	119.00	$\text{MgO}$	40.304	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105.99
$\text{KBrO}_3$	167.00	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	58.32	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286.14
KCl	74.551	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	222.55	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	134.00
$\text{KClO}_3$	122.55	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246.47	$\text{CH}_3\text{COONa}$	82.034
$\text{KClO}_4$	138.55	$\text{MnCO}_3$	114.95	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
KCN	65.116	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	197.91		136.08
KSCN	97.18	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	287.04	NaCl	58.443
$\text{K}_2\text{CO}_3$	138.21	MnO	70.937	$\text{NaClO}$	74.442
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	194.19	$\text{MnO}_2$	86.937	$\text{NaHCO}_3$	84.007

续表

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	358.14	$\text{PbCrO}_4$	323.20	$\text{SnO}_2$	150.71
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	372.24	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	325.30	$\text{SnS}$	150.776
$\text{NaNO}_2$	68.995	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{SrCO}_3$	147.63
$\text{NaNO}_3$	84.995		379.30	$\text{SrC}_2\text{O}_4$	175.64
$\text{Na}_2\text{O}$	61.979	$\text{PbI}_2$	461.00	$\text{SrCrO}_4$	203.61
$\text{Na}_2\text{O}_2$	77.978	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331.20	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211.63
$\text{NaOH}$	39.997	$\text{PbO}$	223.20	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	283.69
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	163.94	$\text{PbO}_2$	239.20	$\text{SrSO}_4$	183.68
$\text{Na}_2\text{S}$	78.04	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	811.54		
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	240.18	$\text{PbS}$	239.30	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	126.04	$\text{PbSO}_4$	303.30		424.15
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	142.04				
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	158.10	$\text{SO}_3$	80.06	$\text{ZnCO}_3$	125.39
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248.17	$\text{SO}_2$	64.06	$\text{ZnC}_2\text{O}_4$	153.40
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.69	$\text{SbCl}_3$	228.11	$\text{ZnCl}_2$	136.29
$\text{NiO}$	74.69	$\text{SbCl}_5$	299.02	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	183.47
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.79	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	291.50	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$\text{NiS}$	90.75	$\text{Sb}_3\text{S}_3$	339.68		219.50
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	280.85	$\text{SiF}_4$	104.08	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	189.39
		$\text{SiO}_2$	60.084	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.48
$\text{P}_2\text{O}_5$	141.94	$\text{SnCl}_2$	189.62	$\text{ZnO}$	81.38
$\text{PbCO}_3$	267.20	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	225.65	$\text{ZnS}$	97.44
$\text{PbC}_2\text{O}_4$	295.22	$\text{SnCl}_4$	260.52	$\text{ZnSO}_4$	161.44
$\text{PbCl}_2$	278.10	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	350.596	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287.54

## 附录 9 定量化学分析实验常用仪器清单

### (一) 发给学生的仪器

名称	规格	数量	名称	规格	数量
试管架		1 个	移液管架		1 个
离心管	3~5 mL	10 支	表面皿	7~8 cm	4 块
	10 mL	2 支	锥形瓶	250 mL	3 个
	10 mL(刻度)	2 支	碘 瓶	250 mL	3 个
小试管	3~5 mL	10 支	称量瓶	25×25 mm	2 个
点滴板	白瓷	1 块	玻璃棒		3 支
	黑瓷	1 块	烧杯	500 mL	1 个
显微镜片		2 片		400 mL	1 个
水浴盖		1 个		250 mL	2 个
毛细吸管		2 支		50 或 100 mL	2 个
滴管	带橡皮乳头	3 支	试剂瓶	500 mL 或 1000 mL	2 个 (其中一个为棕色)
滴管架		1 块	洗瓶	500 mL	1 个
量筒	10 或 20 mL	1 个	漏斗	长颈	2 个
	100 mL	1 个	坩埚钳		1 把
酸式滴定管	50 mL	1 支	瓷坩埚	18~25 mL	2 个
碱式滴定管	50 mL	1 支	泥三角		2 个
容量瓶	250 mL	1 个	石棉铁丝网		1 块
	100 mL	1 个	洗耳球		1 个
	50 mL	7 个	干燥器		1 个
移液管	25 mL	1 支	牛角匙		1 个
	10 mL	1 支	火柴		1 盒
吸量管	2,5 或 10 mL	1 支			

\* 以上为定性分析专用仪器。

### (二) 公用仪器

离心机	显微镜	分析天平	酸度计	分光光度计
电磁搅拌器	电动离心机	电热板	马福炉	计算机
电烘箱	煤气灯	铁支架	铁 环	滴定管夹
漏斗架	滤 纸	试管刷	pH试纸	定量滤纸和定性滤纸
滴定台				

## 附录 10 常用分析化学术语 (汉英对照)

分析化学	analytical chemistry
定性分析	qualitative analysis
定量分析	quantitative analysis
化学分析	chemical analysis
结构分析	structure analysis
仪器分析	instrumental analysis
常量分析	macro analysis
微量分析	micro analysis
半微量分析	semimicro analysis
痕量分析	trace analysis
超痕量分析	ultratrace analysis
常规分析	routine analysis
仲裁分析	arbitration analysis
裁判分析	umpire analysis
重量分析	gravimetry
滴定分析	titrimetry
容量分析	volumetry
滴定	titration
分步滴定	stepwise titration
滴定剂	titrant
被滴物	titrand
化学计量点	stoichiometric point
终点	end point
标定	standardization
标准溶液	standard solution
基准物质	primary standard substance
保证试剂	guarantee reagent(G R)
分析试剂	analytical reagent(A R)

化学纯	chemical pure
标准物质	reference material(R M)
误差	error
偏差	deviation
系统误差	systematic error
可测误差	determinate error
随机误差	random error
偶然误差	accident error
绝对误差	absolute error
相对误差	relative error
准确度	accuracy
精密度	precision
置信水平	confidence level
置信区间	confidence interval
频率	frequency
频率密度	frequency density
总体	population
试样 样品	sample
频率分布	frequency distribution
正态分布	normal distribution
概率	probability
测量值	measured value
真值	true value
平均值	mean, average
中位数	median
全距(极差)	range
标准偏差	standard deviation
平均偏差	deviation average
变异系数	coefficient of variation
自由度	degree of freedom
离群值	cutlier

显著性检验	significance test
有效数字	significant figure
线性回归	linear regression
相关系数	correlation coefficient
平行测定	parallel determination
空白	blank
校正	correction
校准	calibration
酸碱滴定	acid - base titration
共轭酸碱对	conjugate acid - base pair
解离常数	dissociation constant
酸度常数	acidity constant
中和	neutralization
质子	proton
质子化	protonation
质子化常数	protonation constant
滴定常数	titration constant
活度	activity
pH玻璃电极	pH glass electrode
活度系数	activity coefficient
离子强度	ionic strength
热力学常数	thermodynamic constant
浓度常数	concentration constant
分析浓度	analytical concentration
平衡浓度	equilibrium concentration
型体 (物种)	species
分布图	distribution diagram
参考水平	reference level
零水平	zero level
物料平衡	material balance
质量平衡	mass balance

电荷平衡	charge balance
质子条件	proton condition
一元酸	monoacid
二元酸	dibasicacid
三元酸	triacid
多元酸	polyprotic acid
两性物	amphoteric substance
缓冲溶液	buffer solution
缓冲容量	buffer capacity
滴定曲线	titration curve
滴定突跃	titration jump
指示剂	indicator
变色间隔	transition interval
颜色转变点	color transition point
滴定指数	titration index
甲基橙	methyl orange (MO)
甲基红	methyl red(MR)
酚酞	phenolphthalein(PP)
百里酚酞	thymolphthalein( THPP)
混合指示剂	mixed indicator
终点误差	end point error
滴定误差	titration error
非水滴定	non-aqueous titration
极性溶剂	polar solvent
中性溶剂	neutral solvent
两性溶剂	amphiprotic solvent
惰性溶剂	inert solvent
固有酸度	intrinsic acidity
固有碱度	intrinsic basicity
质子自递常数	autoprotolysis constant
区分效应	differentiating effect

拉平效应	leveling effect
介电常数	dielectric constant
凯氏定氮法	Kjeldahl determination
络合滴定法	complexometry, complexometric titration
络合物	complex
络合反应	complexation
配位体	ligand
螯合物	chelate
氨基酸络合剂	complexone
乙二胺四乙酸	ethylenediamine tetraacetic acid (ED-TA)
稳定常数	stability constant
形成常数	formation constant
不稳定常数	instability constant
逐级稳定常数	stepwise stability constant
累积常数	cumulative constant
副反应系数	side reaction coefficient
酸效应系数	acidic effective coefficient
酸效应曲线	acidic effective curve
条件形成常数	conditional formation constant
表观形成常数	apparent formation constant
金属指示剂	metallochromic indicator
二甲酚橙	xylene orange (XO)
1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚	1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)
铬黑 T	eriochrome black T (EBT)
钙指示剂	calconcarboxylic acid
指示剂的封闭	blocking of indicator
指示剂的僵化	ossification of indicator
掩蔽	masking

解蔽	demasking
掩蔽指数	masking index
氧化还原滴定	redox titration
标准电位	standard potential
条件电位	conditional potential
催化反应	catalyzed reaction
诱导反应	induced reaction
氧化还原指示剂	redox indicator
二苯胺磺酸钠	sodium diphenylamine sulfonate
邻二氮菲亚铁离子	ferroin
自身指示剂	self indicator
淀粉	starch
重铬酸钾法	dichromate titration
高锰酸钾法	permanganate titration
碘滴定法	iodimetry
化学需氧量	chemical oxygen demand
滴定碘法	iodometry
铈量法	cerimetry
溴量法	bromometry
放大反应	amplification reaction
卡尔·费歇尔法	Karl Fisher titration
沉淀滴定法	precipitation titration
银量法	argentimetry
汞量法	mercurimetry
莫尔法	Mohr method
佛尔哈德法	Volhard method
法扬司法	Fajans method
吸附指示剂	adsorption indicator
荧光黄	fluorescein
二氯荧光黄	dichloro fluorescein
曙红	eosin

固有溶解度	intrinsic solubility
沉淀形	precipitation form
称量形	weighing form
重量因数	gravimetric factor
化学因数	chemical factor
沉淀剂	precipitant
溶度积	solubility product
条件溶度积	conditional solubility product
过饱和	supersaturation
无定形沉淀	amorphous precipitate
晶形沉淀	crystalline precipitate
凝乳状沉淀	curdy precipitate
沾污	contamination
纯度	purity
共沉淀	coprecipitation
混晶	mixed crystal
吸附	adsorption
包藏	occlusion
后沉淀	postprecipitation
分步沉淀	fractional precipitation
均相沉淀	homogeneous precipitation
陈化	aging
过滤	filtration
沉淀	policeman
灰化	ashing
灼烧	ignition
马福炉	muffle furnace
恒重	constant weight
分离	separation
富集	enrichment
预富集	preconcentration

分离因数	separation factor
回收率	recovery
溶剂萃取	solvent extraction
分配系数	distribution coefficient
分配比	distribution ratio
萃取率	extraction rate
相比	phase ratio
水相	aqueous phase
有机相	organic phase
反萃取	back extraction
连续萃取	continuous extraction
螯合物萃取	chelate extraction
离子缔合物萃取	ion association extraction
萃取常数	extraction constant
条件萃取常数	conditional extraction constant
色谱法	chromatography
柱色谱	column chromatography
纸色谱	paper chromatography(PC)
比移值	$R_f$ value
薄层色谱	thin layer chromatography(TLC)
流动相	mobile phase
固定相	stationary phase
吸附剂	absorbent
淋洗剂	eluant
离子交换	ion exchange
离子交换树脂	ion exchange resin
交联度	extent of crosslinking
交换容量	exchange capacity
亲和力	affinity
离子色谱	ion chromatography(IC)
气相色谱	gas chromatography(GC)

液相色谱	liquid chromatography(LC)
高效液相色谱	high performance liquid chromatography(HPLC)
电泳	electrophoresis
蒸馏	distillation
挥发	volatilization
取样	sampling
[筛]目	mesh
四分法	quartering
试液	test solution
熔融	fusion
熔剂	flux
光谱分析	spectral analysis
比色法	colorimetry
玻璃比色皿	glass cell
分光光度法	spectrophotometry
紫外/可见分光光度法	UV/VIS spectrophotometry
互补色	complementary light
单色光	monochromatic light
朗伯 - 比尔定律	Lambert - Beer law
吸光度	absorbance
透射比	transmittance
表面活性剂	surfactant, surface active agent
分子光谱	molecular spectrum
原子光谱	atomic spectrum
线状光谱	line spectrum
带状光谱	band spectrum
连续光谱	continuous spectrum
吸收系数	absorptivity
摩尔吸光系数	molar absorptivity
比消光系数	specific extinction coefficient

光程	path length
吸收曲线	absorption curve
吸收峰	absorption peak
最大吸收	maximum absorption
参比溶液	reference solution
试剂空白	reagent blank
标准曲线	standard curve
校准曲线	calibrated curve
工作曲线	working curve
等吸光点	isoabsorptive point
红移	bathochromic shift
紫移	hypochromic shift
发色团	chromophoric group
助色团	auxochrome group
带宽	bandwidth
色散	dispersion
分辨力	resolution
示差光度法	differential spectrophotometry
标准系列法	standard series method
多组分同时测定	simultaneous determination of multi-components
导数光谱	derivative spectrum
显色剂	color reagent
摩尔比法	mole ratio method
等摩尔系列法	equimolar series method
萃取光度法	extraction spectrophotometric method
双波长分光光度法	dual - wavelength spectrophotometry
分光光度计	spectrophotometer
单光束分光光度计	single beam spectrophotometer
双光束分光光度计	double beam spectrophotometer
自动记录式分光光度计	recording spectrophotometer

比色计	colorimeter
光电比色计	photoelectric colorimeter
光源	light source
氢灯	hydrogen lamp
氘灯	deuterium lamp
钨灯	tungsten lamp
碘钨灯	iodine - tungsten lamp
汞灯	mercury lamp
狭缝	slit
滤光片	filter
单色器	monochromator
光栅	grating
棱镜	prism
光电池	photocell
光电管	phototube
光电倍增管	photomultiplier
分析天平	analytical balance
单盘天平	single - pan balance
双盘天平	dual - pan balance
电子天平	electronic balance
直读天平	direct reading balance
砝码	weights
游码	rider
称量瓶	weighing bottle
保干器	desiccator
干燥剂	desiccant ; drying agent
漏斗	filter
滤纸	filter paper
蒸发皿	evaporating dish
水浴	water bath
蒸气浴	steam bath

坩埚	crucible
烘箱	oven
电热板	hot plate
烧杯	beaker
容量瓶	volumetric flask
移液管	pipette
滴定管	burette
滴定分数	titration fraction
滴定管夹	buret holder
滴定管架	buret support
吸量管	measuring pipette
量筒	measuring cylinder
锥形瓶	Erlenmeyer flask
试剂瓶	reagent bottle
洗瓶	wash bottle
洗液	washings
玻璃棒	glass rod
国际纯粹与应用化学联合会	International Union of Pure and Applied Chemistry(IUPAC)
国际标准化组织	International Standardization Organization(ISO)

## 附录 11 滴定分析实验操作 (NaOH 溶液浓度的标定) 考查表

专业 \_\_\_\_\_ 年级 学号 \_\_\_\_\_ 姓名 \_\_\_\_\_

	项 目	分数	评分
天平	(1) 取下、放好天平罩,检查水平,清扫天平	1	
	(2) 检查和调节空盘零点	1	
	(3) 称量(称量瓶 + 邻苯二甲酸氢钾)		
	① 重物置盘中央	1	
	② 加减砝码顺序	3	
	③ 天平开关控制(取放砝码试样一关,试重一半开,读数一全开,轻开轻关)	3	
	④ 关天平门读数、记录	1	
	(4) 差减法倒邻苯二甲酸氢钾		
	① 手不直接接触称量瓶	1	
	② 敲瓶动作(距离适中,轻敲瓶上部…逐渐竖直,轻敲瓶口)	2	
容量瓶	③ 无倒出杯外	1	
	④ 称一份试样,倒样不多于三次,多一次扣 1 分	3	
	⑤ 称量范围 1.6~2.4 g,超出 ±0.1 g 扣 1 分	3	
	⑥ 称量时间(调好零点~记录第二次读数)12 min,超过 1 min 扣 1 分	3*	
	(5) 结束工作(砝码复位,清洁,关天平门,罩好天平罩)	2	
	小计	25	
	(1) 清洁(内壁不挂水珠)	1	
(2) 溶解邻苯二甲酸氢钾(全溶;若加热溶解,溶解后应冷至室温)	1		
(3) 定量转移入 100 mL 容量瓶(转移溶液操作,冲洗烧杯、玻棒 5 次,不溅失)	4		
(4) 稀释至标线(最后用滴管加水)	2		
(5) 摇匀(3/4 时初步混匀,最后混匀 10+2 次)	2		
小计	10		

续表

项 目				分数	评分
移液管	(1) 清洁(内壁和下部外壁不挂水珠,吸干尖端内外水分)			1	
	(2) 25 mL 移液管用待吸液润洗 3 次(每次适量)			2	
	(3) 吸液(手法规范,吸空不给分)			2	
	(4) 调节液面至标线(管垂直,容量瓶倾斜,管尖靠容量瓶内壁,调节自如;不能超过 2 次,超过 1 次扣 1 分)			3	
	(5) 放液(管垂直,锥形瓶倾斜,管尖靠锥形瓶内壁,最后停留 15 s)			2	
小计			10		
滴定	(1) 清洁			1	
	(2) 用操作液润洗 3 次			2	
	(3) 装液,调初读数,无气泡,不漏水			3	
	(4) 滴定(确保平行滴定 3 份)				
	①	滴定管(手法规范;连续滴加,加 1 滴,加半滴;不漏水)		4	
	②	锥形瓶(位置适中,手法规范,溶液呈圆周运动)		3	
	③	终点判断(近终点加 1 滴,半滴,颜色适中)		4	
	(5)	读数(手不捏盛液部分,管垂直;眼与液面平,读弯月面下缘实线最低点;读至 0.01 mL,及时记录)		3	
小计			20		
结果	$c_{\text{NaOH}}$ (平均值) = $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均相对偏差 = %			25	
	准确度	分数	相对平均偏差	分数	
	$\pm 0.2\%$ 内	15	$\leq 0.2\%$	10	
	$\pm 0.5\%$ 内	12	$\leq 0.4\%$	8	
	$\pm 1\%$ 内	9	$\leq 0.6\%$	6	
$\pm 1\%$ 以外	6	$> 0.6\%$	4		
其它	(1) 数据记录,结果计算(列出计算式),报告格式			6	
	(2) 清洁整齐			4	
小计			10		
总 分			100		



# 主要参考文献

1. 武汉大学主编 . 分析化学实验 . 第三版北京 : 高等教育出版社 , 1994
2. 陈焕光, 李焕然, 张大经, 谢天尧, 黄滨等编著 . 分析化学实验 . 第二版 . 广州 : 中山大学出版社 , 1998
3. 北京大学化学系分析化学教研室 . 基础分析化学实验 . 第二版 . 北京 : 北京大学出版社 , 1998
4. 孙毓庆主编 . 分析化学实验 . 北京 : 人民卫生出版社 , 1994
5. 柴华丽, 马林, 徐华华等编著 . 定量分析化学实验教程 . 上海 : 复旦大学出版社 , 1993
6. Day Jr AR . Underwood A L. Quantitative Analysis, 6th ed. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice - Hall, 1991
7. 武汉大学主编 . 分析化学 . 第四版 . 北京 : 高等教育出版社 , 2000
8. 彭崇慧 冯建章 张锡瑜 李克安 赵凤林 . 定量化学分析简明教程 第二版 . 北京 : 北京大学出版社 , 1997
9. 武汉大学主编 . 分析化学实验 . 第二版 . 北京 : 高等教育出版社 , 1985
10. 大学化学实验改革课题组编 . 大学化学新实验 . 杭州 : 浙江大学出版社 , 1990
11. 化学分析基本操作规范编写组 . 化学分析基本操作规范 . 北京 : 高等教育出版社 , 1984
12. G. Svehla. Vogel's Qualitative Inorganic Analysis. 7th ed . 世界图书出版公司北京公司 , 1987
13. 林树昌等 . 定性分析化学 . 北京 : 北京师范大学出版社 1984
14. 陈寿椿编 . 重要无机化学反应 . 第二版 . 上海 : 上海科学技术出版社 , 1982

## 内 容 提 要

本书与 1994 年出版的《分析化学实验》(第三版)相比,在内容和编排体系等方面都进行了较大的改动。增加了若干新实验、有关分离技术和具有设计性、研究性的综合实验,精选和修改了定性化学分析实验的内容,对环境试样、生物与药物试样、有机试样等实际试样的分析给予更多的关注。本书包括定性分析实验 9 个,定量分析实验约 50 个。

本书可作为综合性大学化学专业、应用化学专业分析化学实验教材,也可供高等师范院校和工科院校有关专业参考使用。

## 第四版前言

1996年8月,国家教委化学教学指导委员会在内蒙古大学召开了“分析化学教学与教材建设研讨会”;1997年10月在武汉大学,邀请了部分高校分析化学同仁就由武汉大学主编的《分析化学》(第三版)和《分析化学实验》(第三版)在教学实践中的体会进行了交流,对上述两书的修订进行了探讨,会后提出了修订大纲和编写计划;1998年7月又在中山大学举行了上述两教材第四版参编人员会议,对编写大纲和若干章节的初稿进行了研讨和修改,进一步明确了编写原则,落实了编写计划和各章的内容。

1. 分析化学和分析化学实验均是化学专业的主要基础课之一,两者既密切配合,又各有侧重,具有一定的完整性和独立性。分析化学实验重在使学生掌握常见元素的定性分析,常量组分的定量分析的基本知识、基本理论和基本方法,掌握分析测量中的误差来源、表征及实验数据的统计处理。了解常用的分离方法、吸光光度法的原理及应用,重在让学生建立起严格的“量”的概念,加强素质教育,注重从事理论研究、实际工作的能力和严谨的科学作风的培养,提倡创新精神。

2. 本书实验主要包括:练习基本操作的实验;与分析化学理论教学有关内容的实验;培养基本操作技能和进行科学研究能力的试验性、研究性、设计性的实验;学科间互相渗透的综合实验(特别单列一章即第十章),并加强分离科学、生命科学、环境科学和计算机在分析化学中的应用的內容,对生物试样、有机试样和药物试样分析有所关注。修改和精选定性分析的内容,增加了部分离子的鉴定反应,对“定量分析仪器和基本操作”进行整理和精选,单独列为第三章,不再分散到个别实验中阐述。此外,对每个实验的目

的、原理、步骤、思考题及附录也进行了修改补充。

3. 全面贯彻国家法定计量单位。

4. 本书包括定性分析实验 9 个，定量分析实验约 50 个。使用本教材时，可根据各专业的要求和实验室的条件，对实验内容作适当取舍。

本书由武汉大学主编。由吉林大学、中山大学和武汉大学编。参加编写的有武汉大学潘祖亭(第一、三、七章和附录)杨代菱(第四、六章)孟凡昌(第五、十一章)吉林大学门瑞芝、邹明珠(第二章)中山大学陈焕光(第八、九、十章)筹同志。张玉清等对部分新增加的实验条件进行了试验，段雨洛对部分计算机程序进行了调试。全书由潘祖亭同志整理定稿。

在本书的修订过程中，北京大学、吉林大学、中山大学和武汉大学等校的许多从事分析化学工作的教师和实验技术人员提出了宝贵的修改意见，特此致谢。

本书虽经多次集体讨论和一再校阅，但欠妥之处仍恐难免。祈望读者不吝赐教，以俟再版时订正。

编 者

1999 年 9 月

# 第一版前言

本书是根据 1977 年高等学校理科化学类教材会议制订的《分析化学实验》编写大纲编写的，用作综合性大学和师范院校化学系分析化学实验课程的试用教材。

分析化学是一门实践性很强的学科。通过分析化学实验课程的教学，可以使学生对分析化学基本理论加深理解，熟练地掌握分析化学的基本操作技能，为他们参加生产和科学研究打好一定的基础。

本书的实验是根据当前教学实际情况，从近几年来各兄弟院校的分析化学实验中选编出来的，其中有些实验内容（如无机定性化学分析）做了较大的改进，此外还增加了一些新的实验内容。

学习无机定性化学分析的目的，主要是熟悉常见离子的化学性质。为此，本书编排了一组“常见离子的基本性质和鉴定”实验。通过这组实验，使学生能够初步掌握常见离子与通用试剂的反应，了解硫化氢系统和两酸两碱系统分组方案的原理，并能初步设计共存离子分离和鉴定的方案。

对定量化学分析实验的基本操作，必须严格要求，并注意培养学生的严谨的科学态度。在内容上，可以安排一些纯溶液实验，但为了加深对基本理论的理解，必须有一定分量的实物分养，以培养学生解决实际问题的能力。

本书选编的实验内容分为必做和选做两种。选做的实验标有 \* 号，各校可根据具体情况，自行确定，也可另选其他的实验。

本书由武汉大学主编，参加编写的有武汉大学 赵藻藩、陆定安、谢能詠，吉林大学罗齐昭、顾念承和中山大学的同志。参加审稿的有北京大学、复旦大学、兰州大学、南京大学、南开大学、中国

科学技术大学、厦门大学、四川大学、北京师范大学和上海师范大学等院校的同志。最后由武汉大学 赵藻藩、谢能詠通读整理。

由于编者水平有限，加以编写时间仓促，书中难免有缺点和错误，希望读者批评指正。

编 者

## 第二版前言

一九八〇年五月，教育部在长春召开的高等学校理科化学教材编审委员会会议上制定了新的《分析化学实验》教学大纲之后，本书第一版教材已不能适应新的教学形势发展的需要。为此，我们于同年下半年即着手第二版教材的编写工作。现就本书第二版的编写原则和内容作一些说明。

1. “分析化学实验”作为一门独立的实验课程，应密切配合“分析化学”的课堂教学，注意与讲授教材的衔接，避免不必要的重复，但又必须保持实验教材的完整性和独立性。

2. 分析化学是一门实践性很强的学科。通过本课程的教学，培养学生理论联系实际，准确地掌握分析化学的基本操作技能和初步进行科学实验的能力。为了培养学生具有观察现象、分析问题和勤于思考的能力，在每个实验后增加了“注”和“参考资料”二项。思考题的数量也有所增加。

3. 分析化学实验包括定性和定量分析。在定性分析实验中，硫化氢系统分析法是重要内容，并在此基础上增加了部分阴离子分析和某些阳离子新的鉴定反应。在定量分析实验中，从分析方法上增加了电位滴定、离子选择电极、离子交换分离、三元络合物光度分析和差示光度分析等；从内容上结合环境监测、药物分析和矿样分析等方面的需要，增写了水中铬、苯酚、耗氧量(COD)、白钨矿等实验。同第一版比较，本书的实验数目也有所增加，由第一版25个实验增至近50个实验。

4. 为了增加学生的实验基础知识，增写了《分析化学实验基础知识》一章。较系统地叙述了实验室中常用的试剂规格及配制原则及常用的滤器、器皿的性能及使用方法等内容。

5. 为了适应电子计算机的飞速发展和广泛应用这一新形势的需要，增写了“电子计算机的应用”一章。

6. 为了培养学生分析问题和解决问题的能力，本书除安排了一定数量的基本实验外，还增加了一些难度较大的实验，从中选择了 15 个作为选作实验（标上 \* 号的实验）同时还安排了十八组定量设计方案实验，这些实验在教材中只给出对象和要求，而让学生自己设计实验步骤。为此，本书单独写了“分析方案设计”一节。

7. 根据国家标准 GB 3102.8-82 物理化学和分子物理学的量和单位的规定，溶液浓度量的名称为：物质 B 的物质的量浓度，符号为  $c_B$  单位为 mol/l。过去所惯用的摩尔浓度（符号为  $M$ ），当量浓度（符号为  $N$ ）等，按规定均不再使用。由于本书与武汉大学等校于 1982 年编《分析化学》（第二版）配合使用因为该书仍旧使用  $M$ 、 $N$  等符号，本书亦暂保留，待两书再次修订时，再按国家标准进行修改。

第二版教材初稿完成后，即在武汉大学、吉林大学、中山大学分析化学基础课教学中试用，并根据几年来教学实践中所发现的问题，进行了修改、补充和完善。本教材是三个学校从事分析化学基础课教学的老师们和实验技术人员的共同努力的结果，我们衷心感谢他们的热情支持和帮助。我们还从 1982 年在成都召开的全国分析化学实验教材教学讨论会议上，学习了很多兄弟院校的宝贵经验。此外，还得到一些科研部门和生产单位的协助，在此一并表示谢意。

本书由武汉大学主编。参加编写的有武汉大学王志铿、谢能詠，吉林大学罗齐昭，中山大学张大经。《电子计算机的应用》一章由中国科技大学张懋森执笔。一九八四年四月，在武汉召开了本书定稿会，会议由理科分析化学教材编审小组组长曾云鹗教授主持，对本书的内容逐章进行了讨论。全书经 **赵藻藩** 教授审阅，最后由谢能詠，王志铿同志通读整理。

由于编者水平有限，书中难免有不妥和错误之处，望读者批评指正。

编 者

1984年8月

## 第三版前言

1991年10月，理科化学教学指导委员会分析化学教材建设组在武汉召开的会议上，重新讨论了综合大学理科《分析化学实验》的课程内容与教学基本要求。据此，确定了第三版的编写原则和内容。

1. 分析化学实验是综合大学的基础课程之一，它将密切配合分析化学课堂教学，对学生进行分析化学实验技能的严格训练，既注意与课堂教学内容的衔接，又必须使实验教材具有一定的完整性和独立性。

2. 分析化学是一门实践性很强的学科，作为本学科的实验教学最重要的任务是发展学生的智力，智力因素包括下面七种：查阅、动手、观测、记忆、思维、想象和表达<sup>①</sup>。其立足点是要注意培养学生分析问题和解决问题的能力，加强对“量”的概念的认识。

3. 分析化学实验内容应注意将学科的传统内容与现状、发展相结合，它应包括：(1) 练习基本操作的实验，狠抓电视规范操作的录像教学；(2) 精选与分析化学课堂教学有关内容的实验；(3) 培养两个能力<sup>②</sup>的设计性的、研究性的实验；(4) 开设学科间互相渗透的实验，应增加分离科学、环境化学和计算机化学的内容，对生物样品、有机物和药物物质分析应有所关注。

第三版和第二版比较，内容和安排上有较大的变动：(1) 精选和修改了定性分析内容，删去了阳离子的鉴定反应；(2) 加强和规范了基本操作实验，增加了  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的实验；将

<sup>①</sup> 戴安邦，《大学化学》，4(1)，1989，1。

<sup>②</sup> 即基本操作技能和初步进行科学实验的能力

第二版中的第三章“定量分析仪器和基本操作”，经过精选和修改后，融会于各有关部分的实验内容之中；加入了电视规范操作的教学内容；(3) 增加和加强了设计性的和研究性的内容，如实验八、十二、十七和 § 3-10 的实验；(4) 增加和加强了分离技术与计算机应用的实验，如实验二十五、二十六、二十七和第四章的大部分内容。此外，各种分析方法的前言、原理和附录也作了较大幅度的删减。

4. 本教材严格执行 1984 年国务院颁布的《关于我国统一实行法定计量单位的命令》，按国际单位制统一了分析化学的量和单位的名称与符号。

本书由武汉大学主编。参加这次修订的有武汉大学王洪英、孟凡昌，吉林大学邹明珠、高蓓，中山大学陈焕光。1992 年 6 月在中山大学召开了本教材的编写讨论会，中山大学张大经参加了修订工作。全书由王洪英通读整理。本书由北京大学童沈阳教授主审，在修订过程中，得到了许多从事分析化学工作的教师和实验技术人员的支持和帮助，特此致谢。

限于编者的水平，这次修订后仍可能存在不少缺点和错误，欢迎读者批评指正。

编 者

1992 年 6 月