

高等医药院校基础医学实验教学系列规划教材
供本、专科医学类相关专业学生使用

分析化学实验技术

主 编 秦子平 杨联敏
副主编 吕保樱 岑春田 马冬冬 李 森
编 者 (以姓氏笔画为序)
马冬冬 (广西科技大学医学院)
甘琳琳 (广西科技大学医学院)
石灵高 (广西科技大学医学院)
吕保樱 (广西科技大学医学院)
李 森 (哈尔滨医科大学)
李俊波 (长治医学院)
杨 梅 (广西科技大学医学院)
杨联敏 (广西科技大学医学院)
岑春田 (广西科技大学医学院)
张 悦 (河西学院医学院)
秦子平 (广西科技大学医学院)
覃永余 (广西科技大学医学院)
蒙衍强 (广西科技大学医学院)

電子工業出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京 · BEIJING

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。
版权所有，侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学实验技术 / 秦子平, 杨联敏主编. —北京: 电子工业出版社, 2016.9

高等医药院校基础医学实验教学系列规划教材

ISBN 978-7-121-29295-8

I. ①分… II. ①秦…②杨 III. ①分析化学—化学实验—医学院校—教材

IV. ①O652.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第147599号

策划编辑: 崔宝莹

责任编辑: 樊岚岚

印 刷: 三河市华成印务有限公司

装 订: 三河市华成印务有限公司

出版发行: 电子工业出版社

北京市海淀区万寿路173信箱 邮编: 100036

开 本: 787×1092 1/16 印张: 14 字数: 290千字 彩插: 1

版 次: 2016年9月第1版

印 次: 2016年9月第1次印刷

定 价: 38.00元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题, 请向购买书店调换。若书店售缺, 请与本社发行部联系, 联系及邮购电话: (010) 88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至zlts@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件到dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式: QQ 250115680。

高等医药院校基础医学实验教学系列规划教材

建设指导委员会

主任委员 姚金光

副主任委员 义家运 秦子平

委员 (按姓氏笔画排序)

文玉萍 伍善广 刘珍莲

张安文 陆 春 陆桂喜

黄水群 廖春玲

前言 PREFACE

分析化学是一门实践性很强的学科，分析化学实验是分析化学课程的重要组成部分。为适应分析化学实验技术和方法的不断发展需要，并结合我校实验条件，我们特此编写了这本《分析化学实验技术》。

本书编写理念注重理论与实验相结合，强化基本操作和技能的训练。通过本课程的学习，有助于学生更好地掌握各种分析测量手段、常用分析仪器的使用，熟练掌握分析化学的实验技能和基本操作，加深对分析化学基本理论、基本知识的认识和理解；提高学生观察、分析和解决实际问题的能力，培养学生良好的实验习惯，严肃认真、实事求是的科学态度和严谨的工作作风，树立“量”的概念，为学习后续专业课程和将来从事专业工作打下良好的基础。

全书内容涵盖了滴定分析、光学分析、电化学分析、色谱分析等内容，详细介绍了分析化学实验的基本要求、基本知识，常用仪器的基本操作方法和技术，并精心编写了 32 个重要的分析化学实验供各专业选用。本书可供高等医药院校本科各相关专业学生使用，也可作为高职高专各相关专业的参考用书。

本书的编写得到了电子工业出版社和各参编院校领导的大力支持，在此表示诚挚的感谢。书中参考并引用了行业专家和学者的相关教材及专著的一些观点，在此特向原作者致谢。由于编者的专业知识、教学经验有限，加之时间仓促，书中存在疏漏在所难免，恳请使用本书的广大师生批评指正。

秦子平 杨联敏

2016 年 6 月

目录 CONTENTS

上篇 理论和实验

第一章 分析化学实验的基本要求	/ 2
第二章 分析化学实验的基本知识	/ 9
第三章 电子天平	/ 20
实验一 电子天平称量练习	/ 24
第四章 定性分析	/ 27
第一节 定性分析的方法	/ 27
第二节 定性分析的反应	/ 27
第三节 定性分析的一般步骤	/ 28
第四节 鉴定方法的灵敏度和选择性	/ 30
第五节 空白试验及对照试验	/ 32
第六节 分别分析和系统分析	/ 32
第七节 离子的分离与鉴定	/ 33
第八节 定性分析的仪器及操作技术	/ 34
实验二 定性分析基本操作练习	/ 36
第五章 重量分析法	/ 38
实验三 重量法测定硫酸钠的含量	/ 50

第六章 滴定分析法	/ 53
第一节 滴定分析法的特点	/ 53
第二节 滴定分析法的分类	/ 53
第三节 滴定分析的基本操作	/ 53
实验四 滴定分析仪器的洗涤和使用练习	/ 60
实验五 盐酸标准溶液的配制与标定	/ 65
实验六 药用硼砂的含量测定	/ 67
实验七 氢氧化钠标准溶液的配制与标定	/ 68
实验八 食醋中总酸量测定	/ 71
实验九 乙酰水杨酸含量的测定	/ 73
实验十 高氯酸标准溶液的配制与标定	/ 74
实验十一 生理盐水中氯化钠的含量测定	/ 76
实验十二 直接法配制 EDTA 标准溶液及水的总硬度测定	/ 78
实验十三 铅、铋混合液中铅、铋含量的连续测定	/ 80
实验十四 高锰酸钾标准溶液的配制和标定	/ 83
实验十五 高锰酸钾法测定过氧化氢的含量	/ 85
实验十六 硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定	/ 87
实验十七 间接碘量法测定胆矾中铜的含量	/ 89
第七章 物理分析法	/ 91
第一节 比重分析法	/ 91
第二节 折光分析法	/ 93
第三节 旋光分析法	/ 96
实验十八 阿贝折光仪测定法	/ 98
实验十九 旋光仪测量法	/ 101
第八章 电化学分析法	/ 104
第一节 概述	/ 104

第二节 电导分析法	/ 105
第三节 电位分析法	/ 107
实验二十 自来水 pH 的测定	/ 112
实验二十一 离子选择性电极法测定水中的氟离子	/ 114
第九章 光学分析法	/ 117
第一节 紫外 - 可见分光光度法	/ 117
第二节 原子发射光谱法	/ 122
第三节 原子吸收光谱法	/ 125
第四节 荧光分析法	/ 127
实验二十二 吸收曲线的测绘	/ 129
实验二十三 邻二氮菲分光光度法测定微量铁	/ 131
实验二十四 磺基水杨酸分光光度法测定铁	/ 133
实验二十五 荧光分析法测定维生素 B ₂ 含量	/ 135
实验二十六 乙酰水杨酸的红外光谱测定	/ 137
实验二十七 火焰原子吸收光谱法测定水中钙含量	/ 139
第十章 色谱法	/ 141
第一节 色谱法概述	/ 141
第二节 色谱分离原理	/ 143
第三节 色谱技术	/ 145
第四节 色谱法的应用	/ 150
实验二十八 几种混合磺胺类药物的分离	/ 151
实验二十九 氨基酸的纸色谱法分离鉴定	/ 153
实验三十 气相色谱法测定白酒中甲醇的含量	/ 155
实验三十一 外标法测定罗汉果中的甜苷 V	/ 158
第十一章 综合设计实验	/ 160
实验三十二 定量分析综合设计实验	/ 160

下篇 练习与拓展

一、绪论	/ 164
二、分析天平	/ 164
三、误差和分析数据处理	/ 165
四、重量分析法	/ 169
五、滴定分析法概论	/ 171
六、酸碱滴定法	/ 174
七、沉淀滴定法	/ 178
八、配位滴定法	/ 180
九、氧化还原滴定法	/ 182
十、电化学分析法	/ 185
十一、光学分析法	/ 187
十二、色谱分析法	/ 190
 参考答案	 / 191
参考文献	/ 207
附录	/ 208

上篇

理论和实验

第一章 分析化学实验的基本要求

一、课程目标

1. 正确、熟练地掌握定量分析实验的基本操作技能，学习并掌握典型的分析方法。
2. 充分运用所学的理论知识指导实验，培养学生提出、观察、分析及解决问题的独立工作能力及统筹安排能力，培养学生的创新意识与创新能力。
3. 确立“量”“误差”和“有效数字”的概念，学会正确、合理地选择实验条件和实验仪器，以保证实验结果的可靠性。
4. 通过实验，培养学生的综合能力，如信息、资料的收集与整理，数据的记录与分析，问题的提出与证明，观点的表达与讨论；树立敢于质疑、勇于探究的意识。
5. 培养严谨的科学态度和实事求是、一丝不苟的工作作风。

二、课程要求

1. 课前必须认真预习。弄清实验目的、原理、操作概要、各步操作的意义及注意事项。
2. 认真阅读“实验室使用规则”和“天平室使用规则”等，自觉遵守实验室的各项规章制度。树立环境保护意识，尽量降低化学物质（特别是有毒有害试剂以及洗手液、洗衣粉等）的消耗。
3. 保持室内安静，保持实验台面清洁整齐。爱护仪器和公共设施，树立良好的公共道德。
4. 认真如实地记录测量的原始数据，必须随时记录在专用实验记录本上。不得涂改原始实验数据。
5. 实验后能够正确分析和处理实验中的相关数据，合理表达和解释实验结果，并能给出合格的实验报告。

三、实验记录

1. 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。不可以用单片纸做记录或草稿。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，决不能随意拼凑或伪造数据。

实验过程中,要及时、真实、准确地将实验现象和实验数据记录在专门的实验记录本上。不允许事后凭记忆补写或以零星纸条暂记再转抄,那样容易记错或漏记。

2. 记录的数据应准确、有效。实验过程中测量数据时,应注意其有效数字的位数。

记录的数字应体现出实验所用仪器和实验方法所能达到的精确度。

测量时,一般可估计到测量仪器最小刻度的十分位,在记录测定数据时,只应保留一位不确定数字,其余都应是准确的。任意超出或低于仪器精度的数字都是不恰当的。

用普通分析天平称重时,要求记录到 0.0001g;滴定管及吸量管的读数,应记录至 0.01ml。

3. 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,也都要记录下来。

4. 进行记录时,文字记录应整齐清洁;数据记录应尽量采用一定的表格形式,这样就更为清楚明白。

5. 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,不许用任何方式掩盖错误数据。

6. 如果发现记录的结果有怀疑、遗漏、丢失等,都必须重做实验。将不可靠的结果当作正确的记录,在实际工作中可能造成难以估计的损失。因此,在学习期间就应一丝不苟,努力培养严谨求实的工作作风。

四、实验报告

无论是初学者还是熟练分析工作者,实验结束后,都须及时整理和总结实验结果,写出实验报告。

实验报告一般包括实验名称、实验日期、实验目的、基本原理、主要试剂和仪器、实验简要步骤及现象、实验数据及其处理、结果分析与讨论。上述各项内容的繁简,应根据各个实验的具体情况而定,以清楚、简练为原则。

在实验报告中,原理以及操作步骤部分应简单扼要,但是对于实验条件和操作的关键环节必须写清楚。对于实验结果部分,应将获得的实验数据进行整理、归纳、分析和对比,并尽量总结成各种图表,如原始数据及其处理的表格、标准曲线图以及比较实验组与对照组实验结果的图表等。另外,还应针对实验结果进行必要的说明和分析。

1. 实验基本原理 简要地用文字和化学反应式说明,尽量用自己的语言表达。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。

2. 主要试剂和仪器 列出实验中所使用的主要试剂和仪器,常见的仪器装置要求画图。

3. 实验简要步骤及现象 应简明扼要地写出实验步骤流程,并记录实验中出现的各种现象。尽量用简图、表格或化学式、符号等表示。

4. 实验数据及其处理 认真做好实验记录,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。

对于实验结果的表述,一般有三种方法:

(1) 文字叙述 将原始资料系统化、条理化,用准确的专业术语客观地描述实验现象和结果。

(2) 图表 用表格或坐标图的方式使实验结果突出、清晰,便于相互比较。

列表法是将实验结果以数据表的形式记载于实验报告上。此法简单明了,但制表时应注意以下几点:①表上所列项目应当简明、完整,又要恰当,能说明问题;②表中每一行的开始,应标明变量的名称和计量单位;③每行记录的数据,应正确使用有效数字,即记录的数字应与测量的精度一致,位数过多过少皆不正确,小数点对齐。

(3) 曲线图 用曲线图方式使指标的变化趋势直观明了。

做图法是指根据实验数据做出应变变量随自变量变化的关系曲线图。优点是能直接显示出因变量与自变量的依从关系,并可直接从曲线图求实验内插值、外推值、曲线某点的切线斜率、极值点、拐点及直线的斜率和截距等。要做出与实验数据点位置偏差最小而又光滑的曲线图形,必须遵循以下步骤:

①选择合适的坐标纸与比例尺:首先要选用适宜的坐标纸。普通化学实验最常用的为分度值相同的直角坐标纸(每厘米分10小格),当需将对数关系变换为线性关系时,可采用对数坐标纸等。

坐标选择应遵循三个原则:①一般以横坐标为自变量,纵坐标表示因变量;②图纸中每一小格所对应的数值应便于读数;③纵、横坐标不一定由“0”开始,应视实验具体要求的数据范围而定,要充分利用图纸的全部面积,使全图分布均匀合理。

②画坐标轴:选定比例后,应画上坐标轴,在轴旁标明该轴所表示变量的名称和单位,如T/K, t/s。纵坐标每隔一定距离应标出该处变量应有的数值,以便做图和读数;不要把实验值写在坐标轴旁或代表点旁。

③做代表点:将相当于测定数据的各点用●、×、○、▲等符号绘于图上,不要用“·”表示实验点。

④做曲线:曲线尽量采用曲线板绘制,曲线最好能通过尽可能多的实验点,但不必通过所有的点,并使曲线以外的实验点尽可能均匀、对称地分布在曲线两侧。曲线应平滑、均匀、清晰,切忌为了让曲线全部通过实验点而做出“折线”。

目前,随着计算机的日益普及,也可以方便地采用Excel, Origin等计算机软件做图。

5. 结果分析与讨论 根据实验现象或数据进行分析、解释，得出正确的结论并进行相关的讨论，或将计算结果与理论值比较，分析误差的原因。讨论包括：对实验结果如实验的正常结果和异常现象进行探讨；对于实验方法、实验设计的认识、体会和建议，对实验课的改进意见等。对实验现象、产生误差原因等进行讨论和分析，应尽可能结合分析化学有关理论，以提高自己分析问题、解决问题的能力。

6. 分析化学实验报告模板

实验项目：

专业班级： 学号： 姓名： 实验日期：

一、实验目的

二、实验原理

三、实验器材：包括实验仪器、试剂等

四、操作步骤

五、数据记录与处理

六、结果分析与讨论

七、思考题

附：实验报告示例

盐酸标准溶液的配制和标定

专业班级： 学号： 姓名： 实验日期：

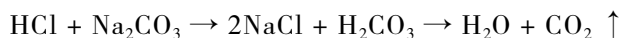
一、实验目的

1. 掌握酸式滴定管的滴定操作，HCl 滴定液的配制方法，碳酸钠作基准物标定盐酸溶液的原理及方法。
2. 学会根据甲基橙示剂的颜色变化，判断滴定终点的方法。

二、实验原理

用间接法来配制 HCl 标准溶液。

以无水 Na_2CO_3 为基准物，甲基橙作指示剂来标定 HCl 溶液的浓度，滴定反应式为：



终点的颜色变化：黄色 → 橙色

盐酸标准溶液浓度的计算公式：

$$c_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{25.00}{250.0} \times 2 \times 1000}{V_{\text{HCl}} \times M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

Na_2CO_3 的摩尔质量 M 为 106.0g/mol 。

三、实验器材

(一) 主要实验仪器

分析天平、酸式滴定管、250ml 容量瓶、25ml 移液管、锥形瓶、试剂瓶。

(二) 实验试剂

浓 HCl 、基准 Na_2CO_3 、1g/L 甲基橙指示剂。

四、操作步骤

1. 0.1mol/L 盐酸标准溶液的配制 量取 4.5ml 浓 HCl ，倒入具玻璃塞的试剂瓶中，加蒸馏水 500ml，摇匀。

2. 盐酸标准溶液的标定 用减重法精密称取 1.1~1.3g 基准 Na_2CO_3 ，置烧杯中，加水溶解后，转移至 250ml 容量瓶中，配成 250ml 溶液。

用 25ml 移液管移取上述配得的溶液 25ml，置于锥形瓶中，加甲基橙指示剂 2~4 滴，用待标定的 HCl 标准溶液滴至橙色，即为终点。记录消耗 HCl 的体积。平行滴定 3 次。

五、数据记录与处理

Na_2CO_3 基准物的质量：1.3250g。

项目 \ 编号	1	2	3
HCl 溶液终读数 (ml)	21.35	21.32	21.23
HCl 溶液初读数 (ml)	0.00	0.00	0.00
消耗 HCl 溶液体积 V_{HCl} (ml)	21.35	21.32	21.23
HCl 溶液浓度 c_{HCl} (mol/L)	0.1171	0.1173	0.1178
HCl 溶液浓度平均值	0.1174		
相对平均偏差 (%)	0.23		

六、结果分析与讨论

与前两次相比，第三次实验结果偏高，引起相对平均偏差过大 ($>0.2\%$)，原因是指示剂变化不明显，引起终点判断提前，消耗 HCl 的体积偏少，造成较大误差。

七、思考题

1. HCl 标准溶液能否用直接法配制？为什么？

答：浓 HCl 不够稳定，易挥发。因此， HCl 标准溶液不能用直接法配制，要用间接法配制，即先配制成近似浓度的溶液，再通过标定，测出其准确浓度。

2. 配制 HCl 标准溶液时，为什么用量筒量取浓 HCl ，而不用吸量管？

答：因为采用的是间接配制法，浓度不需要很准确，所以就不需要使用精确度很高的仪器。

3. 除用基准物质标定 HCl 溶液外，还可用什么方法标定 HCl 溶液？

答：还可用比较法进行标定，如用已知浓度的 NaOH 标准溶液进行标定。

4. 标准溶液装入滴定管之前，为什么要用该溶液润洗滴定管 2~3 次？为什么？

答：滴定管经过蒸馏水反复清洗之后，会残留少量的蒸馏水，用标准溶液润洗 2~3 次，使滴定管内壁与标准溶液处于相同的浓度状态，防止装入滴定管的标准溶液浓度发生改变。

5. 实验中所用锥形瓶是否需要用操作溶液润洗或烘干，为什么？滴定中时常需加入少许蒸馏水，蒸馏水的量是否需要准确？

答：锥形瓶作为反应的场所，不应含有标准溶液或被测物质，锥形瓶不应该用操作溶液润洗。锥形瓶不需要烘干，加入蒸馏水的量也不需要准确，因为加入锥形瓶中的被测物质其物质的量是一定的，不会因有蒸馏水而发生改变。

6. 滴定至临近终点时加入半滴的操作是怎样进行的？

答：轻轻挤压橡皮管中的玻璃球或轻微旋转活塞，使滴定管中溶液悬于尖嘴口，将锥形瓶轻轻靠上，使尖嘴口溶液沿瓶壁淌下，然后用少许蒸馏水冲洗瓶壁。

五、分析化学实验的学习方法

必须有正确的学习态度和良好的学习方法。主要抓好预习、实验和书写实验报告三个环节。

1. **实验前的预习** 学生进入实验室前，必须做好预习。实验前的预习，归纳起来是“看”“查”“写”三个字。

看：仔细阅读与本次实验有关的全部内容（实验指导书、理论教学课本）。

查：通过查阅书后附录、有关手册以及与本次实验相关的教程内容，了解实验中要用到的或可能出现的基本原理、化学物质的性质和有关理化常数。

写：在看和查的基础上认真写好预习报告。

预习报告的具体内容及要求是：

（1）实验目的和要求，实验原理和反应方程式，需用的仪器和装置的名称及性能，溶液的浓度及配制方法，主要的试剂和产物的理化常数，主要试剂的规格用量，基准物质和指示剂的选择，标定和滴定的计算公式等都要一一写明。

（2）根据实验内容用自己的语言正确地写出简明的实验步骤（不要照抄），关键之处应加以注明。步骤中的内容可用符号简化。例如，化合物只写分子式；加热用“ Δ ”，加用“+”，沉淀用“ $\downarrow$ ”，气体逸出用“ $\uparrow$ ”等符号表示，仪器以示意图代之。这样在实验前已形成了一个工作提纲，实验时按此提纲进行。

（3）对实验中的正常反应现象，如滴定过程中指示剂颜色变化等事先一一做好标记，以便在实验中进行对比，甚至发现新的问题。

（4）对于实验中可能会出现的问题（包括安全问题和导致实验失败的因素）要进行预判，并写出防范措施和解决办法。

2. 实验

（1）实验时除认真操作、仔细观察、积极思考外，还应及时地将观察到的实验现象及测得的各种数据如实地记录在专用记录本上。记录必须做到简明扼要、字迹整洁。

（2）如果发现实验现象和理论不符合，应认真检查原因，遇到疑难问题而自己难以解释时，可提请教师解答。必要时重做实验。

（3）在实验过程中应保持肃静，严格遵守实验操作规程，独立完成各项实验操作。

（4）实验完毕后，认真整理各种实验数据，并将实验记录交教师审阅。

3. 实验报告 实验完后，应及时完成实验报告，交指导教师批阅，实验报告书写要求如前所述。

（秦子平）

第二章 分析化学实验的基本知识

一、实验室规则

实验室规则是人们在长期实验工作中归纳总结出来的，它是保持正常从事实验的环境和工作秩序，防止意外事故，做好实验的一个重要前提，人人都必须做到，必须遵守。

1. 课前应认真预习，明确实验目的和要求，了解实验的内容、方法和基本原理。
2. 实验时应遵守操作规则，注意安全。爱护仪器，节约试剂，节约水、电等。
3. 遵守纪律，不迟到，不早退，保持室内安静，不要大声谈笑。
4. 实验中要认真操作，仔细观察各种现象，将实验中的现象和数据如实记在报告本上。根据原始记录，认真地分析问题、处理数据，写出实验报告。
5. 实验过程中，随时注意保持工作地区的整洁。火柴、纸张和废品只能丢入废物缸内，不能丢入水槽，以免水槽堵塞。酸性溶液应倒入废液缸中，切勿倒入水槽，以防腐蝕下水管道。碱性废液倒入水槽并用水冲洗。
6. 加强环保意识，采取积极措施，减少有毒气体和废液对大气、水和周围环境的污染。
7. 实验完毕后，将玻璃容器洗净，公用设备放回原处，把实验台和药品架整理干净，清扫实验室。最后检查门、窗、水、电、煤气是否关好。

二、化学实验室的安全操作

化学实验中，经常会使用水、电、煤气，并遇到一些有毒、有腐蚀性的或者易燃、易爆的物质。因此，重视安全操作，熟悉一般的安全知识是非常必要的，我们必须从思想上重视安全，决不要麻痹大意，但也不能盲目害怕，甚至缩手缩脚不敢做实验。

安全措施是为了保证实验顺利进行，而绝不是实验的障碍。为此必须熟悉和注意以下几点：

1. 必须熟悉实验室及其周围环境和水闸、电闸、灭火器的位置。
2. 使用电器时，要谨防触电，不要用湿的手、物去接触电源插座。实验完毕后及时切断电源。
3. 一切有毒和有恶臭气体的实验，都应在通风橱内进行。
4. 为了防止试剂腐蚀皮肤或进入体内，不能用手直接拿取试剂，要用药勺或指定的容

器取用。取用一些强腐蚀性的试剂如氢氟酸、溴水等，必须戴上橡皮手套。决不允许用舌头尝试药品的味道。实验完毕后须将手洗净，严禁将食品及餐具等带入实验室中。

5. 不允许将各种化学药品任意混合，以免引起意外事故，自行设计的实验必须征得指导教师同意后方可进行。

6. 易燃物（如酒精、丙酮、乙醚等）、易爆物（如氯酸钾），使用时要远离火源，用完后应及时加盖存放在阴凉处。

7. 酸、碱是实验室常用试剂，浓酸碱具有强烈腐蚀性，应小心使用，不要把它洒在衣服或皮肤上。所用玻璃器皿不要甩干。在倾注或加热时，不要俯视容器，以防溅在脸上或皮肤上。实验用过的废酸应倒入指定的废酸缸中。

8. 用完煤气后，或遇临时煤气中断供应时，应把煤气开关关好，如遇漏气时，应停止实验，进行检查。

9. 开启易挥发的试剂瓶时，尤其在夏季，不可使瓶口对着自己或他人脸部，以防万一有大量气液冲出时，造成严重烧伤。

10. 实验完毕后，值日生和最后离开实验室的人员应负责检查门、窗、水、煤气是否关好，电闸是否断开。

三、实验室中意外事故的急救处理

1. 割伤（玻璃或铁器刺伤等） 先把碎玻璃从伤处挑出，如轻伤可用生理盐水或硼酸溶液擦洗伤处，涂上紫药水（或酒精），必要时撒些消炎粉，用绷带包扎。伤势较重时，则先用酒精在伤口周围擦洗消毒，再用纱布按住伤口压迫止血，立即送医院缝合。

2. 烫伤 可用 10% 高锰酸钾溶液擦灼伤处，若伤势较重，撒上消炎粉或烫伤药膏，用油纱绷带包扎。

3. 受强酸腐蚀 先用大量水冲洗，然后擦上碳酸氢钠油膏。如受氢氟酸腐蚀，应迅速用水冲洗，再用 5% 苏打溶液冲洗，然后浸泡在冰冷的饱和硫酸镁溶液中半小时，最后敷由硫酸镁 26%、氧化镁 6%、甘油 18%、水和盐酸普鲁卡因 1.2% 配成的药膏（或甘油和氧化镁 2:1 悬浮剂涂抹，用消毒纱布包扎）。伤势严重时，应立即送医院急救。

当酸溅入眼内时，首先用大量清水冲眼，然后用 3% 的碳酸氢钠溶液冲洗，最后用清水洗眼。

4. 受强碱腐蚀 立即用大量清水冲洗，然后用 1% 柠檬酸或硼酸溶液洗。当碱溅入眼内时，除用大量清水冲洗外，再用饱和硼酸溶液冲洗，最后滴入蓖麻油。

5. 磷烧伤 用 1% 硫酸铜，1% 硝酸银或浓高锰酸钾溶液处理伤口后，送医院治疗。

6. 有毒气体 吸入溴、氯等有毒气体时，可吸入少量酒精和乙醚的混合蒸气以解毒，同时应到室外呼吸新鲜空气。

7. 触电事故 应立即拉开电闸, 切断电源, 尽快利用绝缘物(干木棒、竹竿)将触电者与电源隔离。

以上事故如果严重, 应立即送医院医治。

四、实验室中的一些剧毒、强腐蚀物品知识

1. 氰化物和氢氰酸 如氰化钾、氰化钠、丙烯腈等都为烈性毒品, 进入人体 50mg 即可致死。甚至与皮肤接触经伤口进入人体, 即可引起严重中毒。这些氰化物遇酸产生氢氰酸气体, 易被吸入人体而导致中毒。

在使用氰化物时严禁用手直接接触, 大量使用这类药品时, 应戴上口罩和橡皮手套。含有氰化物的废液, 严禁倒入酸缸。应先加入硫酸亚铁使之转变为毒性较小的亚铁氰化物, 然后倒入水槽, 再用大量水冲洗原贮放的器皿和水槽。

2. 汞和汞的化合物 汞的可溶性化合物如氯化汞、硝酸汞都是剧毒物品, 实验中应特别注意金属汞(如使用温度计、压力计、汞电极等)。因金属汞易蒸发, 蒸气有剧毒, 又无气味, 吸入人体具有积累性, 容易引起慢性中毒, 所以切不可麻痹大意。

若不慎将汞洒在地上, 它会散成许多小珠, 钻入各处, 成为表面积很大的蒸发面, 此时应立即用滴管或毛笔尽可能将它拾起, 然后用锌皮接触使成合金而消除之, 最后撒上硫黄粉, 使汞与硫反应生成不挥发的硫化汞。

废汞切不可倒入水槽冲入下水管。因为它会积聚在水管弯头处, 长期蒸发、毒化空气, 误洒入水槽的汞也应及时捡起。使用和贮存汞的房间应经常通风。

3. 砷的化合物 砷和砷的化合物都有剧毒, 常使用的是三氧化二砷(砒霜)和亚砷酸钠。这类物质中毒一般由于口服引起。当用盐酸和粗锌制备氢气时, 也会产生一些剧毒的砷化氢气体, 应加以注意, 一般将产生的氢气通过高锰酸钾溶液洗涤后再使用。砷的解毒剂是二巯基丙醇, 肌肉注射即可解毒。

4. 硫化氢 硫化氢是极毒的气体, 有臭鸡蛋味, 它能麻痹人的嗅觉, 以致逐渐不闻其臭, 所以特别危险。使用硫化氢和用酸分解硫化物时, 应在通风橱中进行。

5. 一氧化碳 煤气中含有一氧化碳, 使用煤炉和煤气时一定要提高警惕, 防止中毒。煤气中毒, 轻者头痛、眼花、恶心, 重者昏迷。对于中毒的人, 应立即将其移出中毒房间, 让其呼吸新鲜空气, 严重的应进行人工呼吸, 保暖, 及时送医院治疗。

6. 有机化合物 许多有机化合物是很毒的, 它们又常用作溶剂, 用量大, 而且多数沸点又低, 蒸气浓, 容易引起中毒, 特别是慢性中毒, 使用时应特别注意和加强防护。常用的有毒的有机化合物有苯、二硫化碳、硝基苯、苯胺、甲醇等。

7. 溴 棕红色液体, 易蒸发成红色蒸气, 对眼睛有强烈的刺激催泪作用, 能损伤眼睛、气管、肺部, 触及皮肤, 轻者剧烈灼痛, 重者溃烂, 长久不愈。使用时应戴橡皮手套。

8. 氢氟酸 氢氟酸和氟化氢皆有剧毒和强腐蚀性。灼伤肌体，轻者剧痛难忍，重者使肌肉腐烂，渗入组织，如不及时抢救，就会造成死亡，因此在使用氢氟酸时应特别注意，操作必须在通风橱中进行，并戴橡皮手套。

其他的有毒、腐蚀性的无机物还很多，如磷的化合物、铅盐、浓硝酸、碘蒸气等，使用时都应加以注意。

五、天平室规则

分析天平是定量分析中最重要的仪器之一。开始做分析工作之前必须熟悉如何正确使用分析天平，因为称量的准确度对分析结果有很大的影响。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、微量天平等。这些天平在结构和使用方法上虽有些不同，但基本原理是相同的。技术先进的电子天平亦被广泛应用。

1. 分析天平是精密仪器，需安装在专门的天平室内使用。天平室应远离震源、热源，并与产生腐蚀性气体的环境隔离。室内应清洁无尘，温度以 $18^{\circ}\text{C} \sim 26^{\circ}\text{C}$ 为宜，且应相对稳定。室内应保持干燥，相对湿度一般不要大于 75%。

2. 天平必须安放在牢固的水泥台上，有条件时台面可铺橡皮布防滑、减震。天平安放的位置应避免阳光直射，并应悬挂窗帘挡光，以免天平两侧受热不均、横梁发生变形或使天平箱内产生温差，形成气流，从而影响称量。

3. 不得在天平室里存放或转移挥发性、腐蚀性的试剂（如浓酸、强碱、氨、溴、碘、苯酚及其他有机试剂等），如欲称量这些物质，宜用玻璃密封容器进行称量。

4. 称量是一项非常细致的工作，天平室里应保持肃静，不得喧哗。与称量无关的物品不要带入天平室。

5. 不得带潮湿的器皿进入天平室。需要称取水溶液时，应盛入密封性好的容器（如细颈比重瓶、称量滴定管等）称量，且应尽量缩短称量时间。

六、天平使用规则

1. 称量前，必须用软毛刷清扫天平。然后检查天平是否水平，并检查和调整天平的零点。

2. 使用过程中要特别注意保护玛瑙刀口。起落升降枢纽应缓慢，不得使天平剧烈振动。取放物体、加减砝码和移动游码时，都必须把天平梁托起，以免损坏刀口。

3. 天平的前门不得随意打开，它主要供装卸、调节和维修用。称量过程中取放物体，加减砝码只能打开天平的左门及右门。称量物和砝码要放在天平盘的中央，以防盘的摆动。化学试剂和试样不得直接放在盘上，必须盛在干净的容器中称量。对于具有腐蚀性气体或吸湿性的物质，必须放在称量瓶或适当密闭的容器中称量。

4. 取放砝码必须用镊子夹取，严禁用手拿取，以免玷污砝码。砝码由大到小逐一取放在天平盘上。砝码用完后要放回砝码盒中。电光天平自动加码时，也应由大到小一挡一挡慢慢加，防止砝码跳落、互撞。

5. 经常保持砝码的清洁，使用前以专用的软刷拂去可能黏附在砝码表面上的灰尘。砝码只在使用时才由盒中取出，且只允许放在秤盘上，不用时应整齐地放在砝码盒中相应的孔穴里。砝码盒应随时盖好，以防灰尘落入。

6. 称量的数据应及时写在记录本上，不能记在纸片上或其他地方。

7. 称量完毕，托起天平，取出物体和砝码。电光天平应将指数盘还原，切断电源，关好天平门，最后盖上防尘罩。

8. 称量的物体必须与天平箱内的温度一致，不得把热的或冷的物体放进天平称量。为了防潮，在天平箱内放有吸湿用的干燥剂（如硅胶、无水氯化钙等）。

9. 天平的载重绝对不能超过天平的最大负载。在同一次实验中，应使用同一台天平和同一盒砝码。

七、化学实验室学生守则

1. 学生实验必须在规定时间内进行，不得迟到、早退或无故旷课。

2. 学生在实验室内不得抽烟，不许大声喧哗，应保持室内安静。

3. 学生必须爱护仪器设备，节约水、电、药品等。

4. 实验前必须认真预习，掌握实验的目的、原理、要求和方法，并熟悉操作方法，拟订实验计划，否则不能进入实验室。

5. 实验过程中，应严格按操作规程进行，细致观察，认真记录。注意理论联系实际，提高观察问题、分析问题、解决问题的能力。

6. 任何人不得私自带仪器、药品出实验室。否则除按规定罚款外，另视其情节轻重给予处分。

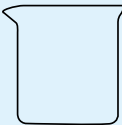
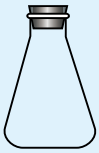
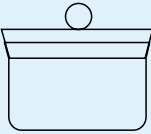
7. 有故障仪器需更换时，应报告并由指导老师解决，不允许乱动仪器设备。对违反操作规程或擅自动用其他设备造成损坏者，由事故责任者做出书面检讨，视其认识程度和情节轻重，赔偿部分或全部损失。

8. 实验时应保持实验室和桌面的整洁。实验中的废酸、碱液一定要倒入废液桶内，制成品要交指导教师收回。有毒废弃物必须交给老师处理，不得乱倒。否则引起的不良后果由自己负责。

9. 实验完毕，将玻璃仪器等洗涤干净，放回原处。整理桌面，打扫水槽和地面卫生。

10. 实验结束，认真地写好实验报告，对于实验中出现的现象和问题进行认真的讨论。及时完成实验报告，交指导教师批阅。

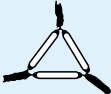
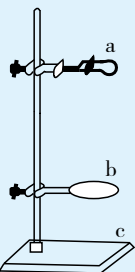
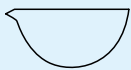
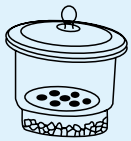
八、定量分析实验常用器皿介绍

名称	材质及规格表示方法	一般用途及性能	使用注意事项
 烧杯	1. 玻璃品质：硬质或软质 2. 容积 (ml)	反应容器，可以容纳较大的反应物	1. 硬质烧杯可以加热至高温，但软质烧杯要注意勿使温度变化过于剧烈 2. 加热时放在石棉网上，不应直接加热
 烧瓶	1. 玻璃品质：圆底和平底 2. 容积 (ml)	反应容器，在需要长时间加热时用	加热时放在石棉网上，不能直接用火加热，应避免骤热骤冷
 锥形瓶	1. 玻璃品质：硬质或软质 2. 容积 (ml)	反应容器，摇荡方便，口径较小，因而能减少反应物的蒸发损失	1. 硬质锥形瓶可以加热至高温，但软质的要注意勿使温度变化过于剧烈 2. 加热时放在石棉网上，不应直接加热
 称量瓶	1. 玻璃品质 2. 上口有磨口塞 3. 分高形和扁形两种	1. 精确称量试样和基准物 2. 质量小，可直接在天平上称量	称量瓶盖要密合
 移液管	1. 玻璃品质 2. 在一定温度时以刻度的容积 (ml) 表示	吸取一定量准确体积的液体时用	1. 不能加热或烘干 2. 将吸取的液体放出时，管尖端剩余的液体不得吹出，如刻有“吹”字的要把剩余部分吹出
 容量瓶	1. 玻璃品质 2. 规格：一定温度下的容积 (ml)	配制标准溶液或试样溶液	1. 不能盛热溶液、加热或烘烤 2. 磨口塞必须密合并且要避免打碎、遗失和互相搞混
 碱式 酸式 滴定管	1. 玻璃品质 2. 最大容积以 ml 表示 3. 分酸式（玻璃活塞）或碱式（橡皮管）两类，酸式有无色和棕色两种	1. 滴定时用 2. 取得准确体积的液体时用	1. 酸式滴定管的玻璃活塞要避免打碎、遗失或相互搞混 2. 用滴定管时要洗净，液体下流时，管壁不得有水珠悬挂，滴定管的活塞下部也要充满液体，全管不得留有气泡

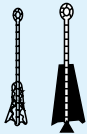
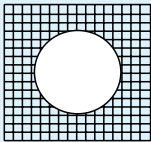
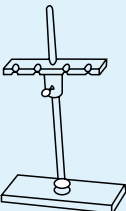
续表

名称	材质及规格表示方法	一般用途及性能	使用注意事项
 表面皿	1. 玻璃品质 2. 口径以 cm 表示 (如直径 9cm)	1. 用作烧杯等容器的盖子 2. 做点滴反应 3. 观察小晶体及结晶过程	1. 不能加热 2. 用作烧杯盖子时, 表面皿的直径应比烧杯直径略大些
 漏斗	1. 玻璃品质 2. 口径以 cm 表示 3. 分长颈与短颈两种	1. 过滤用 2. 引导液体或粉末状固体入小口容器中时用	1. 不能用火直接加热 2. 用时放在漏斗架上, 漏斗颈尖端必须紧靠盛接液的容器壁
 分液漏斗	1. 玻璃品质 2. 容积以 ml 表示 3. 分长颈与短颈两种 4. 形状有球形、梨形、管形等	1. 连续加料 2. 分离两种互不相溶的液体 3. 萃取实验	1. 不能盛热溶液 2. 磨口活塞必须密合, 并要避免打碎、丢失或互相搞混 3. 萃取时, 震荡初期应放气数次, 以免漏斗内压力过大
 量筒 量杯	1. 玻璃品质 2. 以所能量度的最大容积 (ml) 表示	量度液体的体积 (不十分准确)	1. 不能用作反应容器 2. 不能加热或烘烤
 坩埚	1. 材质: 瓷、铁、银、镍、铂、刚玉、石英 2. 规格: 容积以 ml 表示, 常用 30ml	灼烧固体时, 能耐高温	1. 灼烧时放在泥三角上, 直接用火加热 2. 烧热的坩埚应避免骤冷或溅水 3. 烧热时只能用坩埚钳夹取, 不能放在桌面上
 坩埚钳	铁质或铜合金, 表面常镀镍、铬	夹取坩埚或坩埚盖	夹取热坩埚时, 应先将夹子尖端预热, 以免坩埚骤冷破裂
 水浴锅	1. 铜质或铝质 2. 口径以 cm 表示	用于间接加热, 也可用于控温实验	1. 防止锅内水分蒸干 2. 加热时水量不宜太多, 以防沸腾溢出

续表

名称	材质及规格表示方法	一般用途及性能	使用注意事项
 玻璃砂心坩埚	1. 玻璃品质 2. 以滤板直径 (cm) 表示 3. 滤板号	用于过滤定量分析中只需低温干燥的沉淀	1. 只能在低温下干燥及烘烤最高不得超过 500℃ 2. 避免碱液和氢氟酸腐蚀, 不宜浆状沉淀过滤 3. 常与吸滤瓶配合使用
 布氏漏斗和吸滤瓶	1. 布氏漏斗: 瓷质, 以直径 (cm) 表示 2. 吸滤瓶: 玻璃品质, 以容积 (ml) 表示	吸滤较大量固体时用	1. 过滤前, 先抽气, 再倾注溶液 2. 过滤洗涤完后, 先由安全瓶放气
 泥三角	1. 泥质 2. 以泥三角每边长 (cm) 表示	坩埚或小蒸发皿加热时的承受器	1. 避免猛烈敲击使泥质脱落 2. 选择泥三角时, 要使搁在其上的坩埚所露出的上部不超过本身高度的 1/3 3. 灼热的泥三角不要滴上冷水
 铁夹 (a) 铁圈 (b) 铁台 (c)	1. 铁质。铁台以高度 (cm) 表示 2. 铁圈或铁环以直径 (cm) 表示。铁夹、自由夹以大小表示	固定反应器用, 铁圈也可用作泥三角的承架	1. 不能用铁台、铁圈、铁夹等敲打其他硬物, 以免打断 2. 用铁夹固定反应容器时不能夹得太紧, 以免夹破仪器
 蒸发皿	1. 瓷质 2. 以口径大小 (cm) 或容积 (ml) 表示 3. 分有柄和无柄两种	蒸发液体时用	1. 热的蒸发皿应避免骤冷骤热或溅水 2. 可以直接加热
 保干器 (干燥器)	1. 厚玻璃制 2. 以口径 (cm) 表示 3. 真空干燥器可抽气减压	1. 定量分析时用 2. 盛需保持干燥的仪器、物品	1. 干燥剂不要放得太满 2. 保干器的身与盖间应均匀涂抹一层凡士林 3. 灼烧过的物品放入保干器前温度不能过高 4. 打开盖时应将盖向旁边推开, 搬动时应用手指按住盖, 避免滑落而打碎 5. 干燥器内的干燥剂要按时更换

续表

名称	材质及规格表示方法	一般用途及性能	使用注意事项
 研钵	1. 有瓷质厚玻璃和玛瑙两种 2. 以口径（cm）表示	研磨细料	只能研磨不要敲打
 毛刷	1. 柄为铁质 2. 以大小表示	洗刷一般玻璃仪器时用	1. 洗刷玻璃器皿，应小心勿使刷子顶部的铁丝撞穿器皿底部 2. 刷子不应与酸特别是洗液接触
 石棉网	1. 铁线，石棉 2. 面积大小	加热玻璃容器时垫在玻璃容器底部，使加热均匀	1. 不能随意扔丢，以免损坏石棉 2. 不能浸水弄湿
 漏斗架	1. 木制 2. 有螺丝可固定于铁架或木架子上	过滤时承接漏斗用	固定漏斗板时，不要把它倒放
 洗瓶	1. 塑料和玻璃两种 2. 规格：用容积（ml）表示，如 500ml	用蒸馏水洗涤沉淀和容器用	1. 不能装自来水 2. 塑料洗瓶不能加热
 碘瓶	1. 玻璃品质 2. 以容积（ml）表示	用于碘量法	1. 塞子及瓶口边缘磨口勿擦伤，以免产生漏隙 2. 滴定时打开塞子，用蒸馏水将瓶口及塞子上的碘液洗入瓶内

九、容器的干燥

1. 可以用加热的方法来干燥容器

（1）烘干 洗净的一般容器可以采用气流烘干或放入恒温箱内烘干，放置容器时应注意平放或使容器口朝下。

（2）烤干 烧杯或蒸发皿可置于石棉网上用火烤干。

2. 在不加热的情况下干燥容器

(1) 晾干 洗净的容器可倒置于干净的实验柜内或容器架上晾干(倒置后不稳定的容器如量筒则不宜这样做)。

(2) 吹干 可用吹风机将容器吹干。

(3) 用有机溶剂干燥 有些有机溶剂可以和水相溶,最常用的是酒精,在容器内加入少量酒精,将容器倾斜转动,器壁上的水即与酒精混合,然后倾出酒精和水,留在容器内的酒精挥发而使容器干燥。往仪器内吹入空气可以使酒精挥发得快一些。

带有刻度的量器不能用加热方法进行干燥,加热会影响这些容器的精密度,也可能造成破裂。

十、试剂及其取用方法

1. 试剂的分类 根据化学试剂的纯度,按杂质含量的多少,国内将化学试剂分为四级:

(1) 一级试剂(优级纯试剂) 通常用 G.R 表示,标签为绿色。

(2) 二级试剂(分析纯试剂) 通常用 A.R 表示,标签为红色。

(3) 三级试剂(化学纯) 通常用 C.P 表示,标签为蓝色。

(4) 四级试剂(实验或工业试剂) 通常用 L.R 表示,标签为棕或黄色。

此外,根据特殊的工作目的,还有一些特殊的纯度标准。例如光谱纯、荧光纯、半导体纯等。取用时应按不同的实验要求选用不同规格的试剂。例如,一般无机实验用三级或四级试剂即可,分析实验则需取用纯度较高的二级甚至一级试剂。

2. 试剂的包装 固体试剂一般装在带胶塞的广口瓶中,液体试剂则盛在细口瓶(或滴瓶)中,见光易分解的试剂(如硝酸银)应装在棕色瓶中,每一种试剂都贴有标签以表明试剂的名称、浓度、纯度。实验室分装时,固体只标明试剂名称,液体还须标明浓度。

3. 试剂的取用 固体粉末试剂可用洁净的牛角勺取用。要取一定量的固体时,可把固体放在纸上或表面皿上在台秤上称量。要准确称量时,则用称量瓶在天平上进行称量。液体试剂常用量筒量取,量筒的容量为 5ml、10ml、50ml、500ml 等数种,使用时要把量取的液体注入量筒中,使视线与量筒内液体凹面的最低处保持水平,然后读出量筒上的刻度,即得液体的体积。

如需少量液体试剂则可用滴管取用,取用时应注意不要将滴管碰到或插入接收容器的壁上或里面。

4. 取用试剂规则 为了得到准确的实验结果,取用试剂时应遵守以下规则,以保证试剂不受污染和不变质。

(1) 试剂不能与手接触。

(2) 要用洁净的药匙、量筒或滴管取用试剂，绝对不准用同一种工具同时连续取用多种试剂。取完一种试剂后，应将工具洗净（药匙要擦干）后，方可取用另一种试剂。

(3) 试剂取用后一定要将瓶塞盖紧，不可放错瓶盖和滴管，绝不允许张冠李戴，用完后将瓶放回原处。

(4) 已取出的试剂不能再放回原试剂瓶内。

另外，取用试剂时应本着节约精神，尽可能少用，这样既便于操作和仔细观察现象，又能得到较好的实验结果。

（秦子平）

第三章 电子天平

电子天平是最新一代的天平,是基于电磁学原理制造的,有顶部承载吊挂单盘式(下皿式)和底部承载式(上皿式)两种结构。一般的电子天平都装有小电脑,具有数字显示、自动调零、自动校正、扣除皮重、输出打印等功能,有些产品还具备数据贮存与处理功能。其特点是称量准确可靠、显示快速清晰并且具有自动检测系统、简便的自动校准装置以及超载保护等装置。目前广泛应用于企业和实验室,用来测定物体的质量。电子天平种类繁多,其基本构造原理都是相同的。

一、电子天平及其分类

按精度可分为以下几类:

1. **超微量电子天平** 超微量天平的最大称量范围是2~5g,其标尺分度值小于(最大)称量的 10^{-6} ,如Mettler的UMT2型电子天平属于超微量电子天平。

2. **微量天平** 微量天平的称量一般在3~50g,其分度值小于(最大)称量的 10^{-5} ,如Mettler的AT21型电子天平以及Sartorius的S4型电子天平。

3. **半微量天平** 半微量天平的称量一般在20~100g,其分度值小于(最大)称量的 10^{-5} ,如Mettler的AE50型电子天平 and Sartorius的M25D型电子天平等均属于此类。

4. **常量电子天平** 此种天平的最大称量一般在100~200g,其分度值小于(最大)称量的 10^{-5} ,如Mettler的AE200型电子天平 and Sartorius的A120S、A200S型电子天平均属于常量电子天平。

5. **分析天平** 电子分析天平是常量天平、半微量天平、微量天平和超微量天平的总称。

6. **精密电子天平** 这类电子天平是准确度级别为Ⅱ级的电子天平的统称。

电子天平按结构可分为上皿式和下皿式两种。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。

二、电子天平操作前的注意事项

1. 电子天平选择的电压挡,应与使用处的外接电源电压相符。
2. 电子天平应处于水平状态。
3. 电子天平应按说明书的要求进行预热。

- 4. 称量易挥发和具有腐蚀性的物品时，要盛放在密闭的容器内，以免腐蚀和损坏电子天平。
- 5. 天平室内温湿度应恒定，温度应在 20℃，湿度在 50% 左右。
- 6. 对天平进行校正，使其达到最佳状态。
- 7. 使用前一定要仔细阅读说明书。

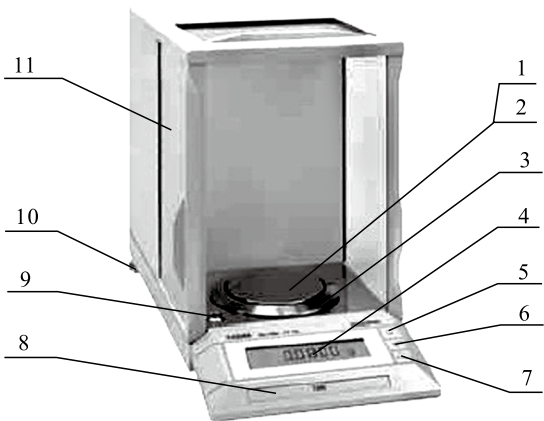


图 3-1 电子天平

- 1. 秤盘; 2. 秤盘座 (秤盘下); 3. 气流罩; 4. 显示器;
- 5.ON/OFF 键; 6.CAL 键; 7.INT 键; 8.TAR 键; 9. 水平泡;
- 10. 水平调整脚; 11. 门玻璃

三、电子天平的校准

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、环境变化或未获得精确测量，天平在使用前一般都应进行校准操作。

校准方法分为内校准和外校准两种。德国生产的沙特利斯、瑞士产的梅特勒、上海产的“JA”等系列电子天平均有校准装置。如果使用前不仔细阅读说明书，则很容易忽略校准操作，造成较大称量误差。

下面以上海天平仪器厂 JA1203 型电子天平为例说明如何对天平进行外校准。方法如下。轻按 CAL 键，当显示器出现 CAL- 时，即松手，显示器就出现 CAL-100，其中“100”为闪烁码，表示校准砝码需用 100g 的标准砝码。此时就把准备好的“100g”校准砝码放上秤盘，显示器即出现“----”等待状态，经较长时间后显示器出现 100.000g；拿去校准砝码，显示器应出现 0.000g；若出现的不是零，则再清零，重复以上校准操作（注意：为了得到准确的校准结果，最好重复以上校准操作步骤两次）。

以瑞士 MettlerToledo AG 系列电子天平为例说明如何进行天平内校准。方法如下。

天平置零位，然后持续按住“CAL”键直到“CAL int”出现为止，下述情况将在校准时显示：天平置零—内部校准砝码装载完毕—天平重新检查零位—天平报告校准过程—天平报告校准完毕—天平自动回复到称重状态。

四、电子天平基本操作

（一）电子天平的使用方法

- 1. 观察天平是否处于水平位置 观察水平仪，如水平仪水泡不在正中，需调节天平前部下方的两个水平调节螺丝，使水平仪的水泡位于正中。
- 2. 预热 接通电源，按仪器要求预热至所需时间。

3. 开启显示屏 轻按 ON/OFF 键，显示器全亮，稍后显示 0.0000g。

4. 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、环境变化或未获得精确测量，天平在使用前一般都应进行校准操作。校准按说明书进行操作。

5. 称量 按 TAR 键，显示为 0.0000g 后，置称量物于秤盘上，待显示的数字稳定后，即可读出称量物的质量值。

6. 去皮称量 按 TAR 键清零，放置容器如小烧杯、表面皿等于秤盘上，天平显示容器质量，再按 TAR 键，显示 0.0000g，即去除皮重。

再放置称量物于容器中，或将称量物（粉末状物或液体）逐步加入容器中直至达到所需质量，这时显示的是称量物的净质量。

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 0.0000g。

7. 称量结束 称量结束后，若较短时间内还使用天平，一般不用按 ON/OFF 键关闭显示屏。实验全部结束后，关闭显示器，切断电源。若短时间内（如 2 小时内）还使用天平，可不必切断电源，再用时可省去预热时间。

（二）直接称量法

直接称量法是将称量物直接放在天平盘上，直接称出称量物的质量。

直接称量法用于称量洁净干燥的不易潮解或升华的物品。

按 TAR 键，显示为 0.0000g 后，置称量物于秤盘上，待显示的数字稳定后，即可读出称量物的质量值。

（三）固定质量称量法

固定质量称量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，用于称量不易吸潮、在空气中能稳定存在的粉末状或小颗粒样品。

方法：

1. 放置表面皿于秤盘上，天平显示表面皿质量。

2. 按 TAR 键，显示 0.0000g。

3. 用牛角勺将试样慢慢加入盛放的表面皿中。小心地将盛有试样的牛角勺伸向表面皿上方 2~3cm 处，牛角勺的另一端顶在掌心上，用拇指、中指及掌心拿稳牛角勺，并用食指轻弹勺柄，将试样慢慢抖入表面皿中，直至天平显示的数字为所需质量值（误差范围 $\leq 0.2\text{mg}$ ），记录试样的实际质量。

4. 称量后，取出表面皿，将 NaCl 试样直接转入烧杯中。

5. 将表面皿拿开后，天平显示负值，按 TAR 键，天平显示 0.0000g。

6. 依次连续进行，称出第二份试样。

(四) 递减称量法

递减称量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 CO_2 等反应时,可选择此法。由于称取试样的质量是由两次称量之差求得的,故也称差减法。

方法:

1. 用清洁的纸条叠成宽约 1cm 的纸带,用纸带套住称量瓶。用纸片夹住瓶盖柄打开称量瓶盖,将稍多于需要量的试样用牛角匙加入称量瓶(在台秤上粗称以了解加入的试样量)中,盖上瓶盖,把称量瓶放到秤盘上,称出称量瓶加试样的准确质量。记下读数设为 $w_1\text{g}$ 。

2. 左手仍用纸带将称量瓶从秤盘上拿到烧杯上方,右手用纸片夹住瓶盖柄打开瓶盖,将瓶身慢慢向下倾斜,并用瓶盖轻轻敲击瓶口,使试样慢慢落入烧杯内,不要把试样撒在烧杯外。

3. 当估计倾出的试样已接近所要求的质量时(可从体积上估计),慢慢将称量瓶竖起,用盖轻轻敲瓶口,使黏附在瓶口上部的试样落入瓶内,慢慢将瓶身竖直,盖好瓶盖,将称量瓶再放回天平盘上称量。如果这时倾出的试样质量不足,则继续按上法倾出,直至合适为止。称出称量瓶和剩余样品的质量 $w_2\text{g}$,则倒入烧杯中的质量为 $(w_1-w_2)\text{g}$ 。

4. 依次连续进行,称出第二份、第三份试样。

五、电子天平操作注意事项

1. 经常保持天平内部清洁。不要让粉粒等异物进入中央传感器孔。
2. 称量时要把天平的门关好,待稳定后再读数。
3. 同一个实验应使用同一台天平进行称量。
4. 称量时应将被称物置于天平正中央。
5. 称量不得超过天平的最大载荷。

六、电子天平的维护

1. 经常保持天平室的环境卫生,更要保持天平称量室的清洁,一旦物品撒落应及时小心清除干净。
2. 经常对电子天平进行自校或定期外校,保证天平灵敏度等处于最佳状态。
3. 长期不用天平时,应收藏好。
4. 如果电子天平出现故障,应及时检修,不可带故障工作。
5. 操作天平不可过载使用,以免损坏天平。

七、电子天平常见故障及排除方法

故障	原因	排除方法
显示器无任何显示	无工作电压 未接变压器	检查供电线路及仪器 将变压器接好
在调整校正之后， 显示器无显示	放置天平的表面不稳定 未达到内校稳定	确保放置天平的场所稳定 防止振动对天平支撑面的影响 关闭防风罩
显示器显示“H”	超载	为天平卸载
显示器显示“L” 或“Err 54”	未装秤盘或底盘	依据电子天平的结构类型，装上 秤盘或底盘
称量结果不断改变	振动太大，天平暴露在无防风措施的环境中 防风罩未完全关闭 在秤盘与天平壳体之间有一杂物 吊钩称量开孔封闭盖板被打开 被测物重量不稳定（吸潮气或蒸发） 被测物带静电荷	通过“电子天平工作菜单”采取 相应措施 完全关闭防风罩 清除杂物 关闭吊钩称量开孔
称量结果明显错误	电子天平未经调校 称量之前未清零	对天平进行调校 称量前清零

（秦子平）

实验一 电子天平称量练习

实验目的

1. **掌握** 电子天平的使用方法，电子天平的称量操作——直接称量法、固定质量称量法及递减称量法。

2. **熟悉** 电子天平的称量原理及电子天平的结构。

基本原理

电子天平是采用电磁力与被测物体的重力相平衡的原理来测量的。

电子天平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。电子天平具有数字显示、自动调零、自动校正、扣除皮重、打印等功能。

主要功能键：① ON/OFF 键：开启 / 关闭；② TAR 键：清零、去皮；③ CAL 键：校准。

称量方法：直接称量法、固定质量称量法和递减称量法。

实验器材

（一）主要实验仪器

电子天平、台秤、称量瓶、表面皿。

（二）实验试剂

NaCl、Na₂CO₃ 固体粉末。

数据记录与处理

1. 直接称量法称量

项目	质量 (g)
称量瓶的质量 (g)	
表面皿的质量 (g)	

2. 固定质量法称量

编号	表面皿质量 (g)	表面皿 + 试样质量 (g)	试样质量 (g)
1			
2			

3. 递减称量法称量

项目 \ 编号	1	2	3
称量瓶 + 试样质量 (g) (倒出前)			
称量瓶 + 试样质量 (g) (倒出后)			
试样质量 (g)			

注意事项

1. 经常保持天平内部清洁。不要让粉粒等异物进入中央传感器孔。
2. 称量时要把天平的门关好，待稳定后再读数。
3. 同一个实验应使用同一台天平进行称量
4. 称量时应将被称物置于天平正中央。
5. 称量不得超过天平的最大载荷。

思考题

1. 何种情况下采用直接称量法、固定质量称量法、递减称量法？
2. 用差减法称取试样时，若试样在称量瓶内吸湿或倾入烧杯内后再吸湿，对称量结果是否有影响？为什么？
3. 在实验中，称量结果应记录至哪一位？为什么？

(秦子平)

第四章 定性分析

第一节 定性分析的方法

定性分析的任务是鉴定物质所含的组分，对无机定性分析而言，这些组分通常为元素或离子，而对有机定性而言，这些组分通常表示的是元素、官能团或化合物。

定性分析方法的分类，根据应用原理可以分为化学分析法、物理分析法及物理化学分析法；根据所用试样量的大小以及实验器皿和操作技术，又可分为常量、半微量和微量分析法。

一、化学分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。

1. 干法分析 是将固体试样加热到高温或加以研磨进行反应，观察反应中的特殊现象以进行分析的方法。如焰色反应、熔珠反应等。

2. 湿法分析 指定性分析是在水溶液中进行的，物质间的反应是离子反应，鉴别的物质是离子，而不是化合物。

二、仪器分析法

以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法称为物理或物理化学分析法。这两类分析方法都需要特殊仪器，通常又称仪器分析法。

本章讨论的定性分析，严格讲应称之为无机定性化学分析。它的任务是用化学方法鉴定无机物的组成成分。

第二节 定性分析的反应

定性分析中应用的化学反应包括两大类型：一类用来分离或掩蔽离子，另一类用来鉴定离子。对前者的要求是反应进行完全，有足够的速度，用起来方便；对后者的要求，不仅反应迅速地进行，而且要有外部特征，否则我们就无从鉴定某离子是否存在。

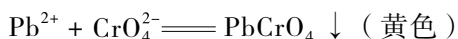
一、鉴别反应

定性反应通常是在水溶液中进行的离子反应，具有明显的外观特征。

1. 溶液颜色的改变 如：在酸性试液中加入 KSCN 溶液，如果试液的颜色由棕黄色变血红色，就说明有 Fe^{3+} 存在。

2. 产生气体 如：在试液中加入稀 HCl，放出无色，有腐卵气味的气体，并使润湿的醋酸铅 $[\text{Pb}(\text{Ac})_2]$ 试纸变成棕黑色，就证明试液中有硫化物存在。

3. 沉淀的生成和溶解 如 Pb^{2+} 与 K_2CrO_4 溶液作用能产生沉淀：



当溶液中含有少量 Pb^{2+} 时，当加入 K_2CrO_4 时，可生成 PbCrO_4 沉淀，溶液中含有的少量 Pb^{2+} ，可被鉴定。生成 PbCrO_4 的反应为 Pb^{2+} 的鉴定反应。

又如：在试液中加入稀 HCl，生成白色沉淀，并且此沉淀又能溶解于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中，就证明有 Ag^+ 存在。

二、分离、掩蔽反应

在进行鉴别反应时，消除干扰物质的影响是至关重要的。这种能起掩蔽作用的反应称为掩蔽反应。

由于目前能应用的特效反应不多，因此当有多种离子共存时，为了避免彼此相互干扰，必须按一定的顺序加入试剂将不同离子逐个分离，这样的反应称为分离反应。

第三节 定性分析的一般步骤

定性分析的一般步骤大体上可分为五个步骤。

一、试样的外表观察和准备

首先要观察试样的外表。对于固体试样，要看其组成是否均匀，颜色如何，用湿润的 pH 试纸检查其酸碱性；对液体试样要注意其颜色并检查其酸碱性，这些都可以为分析提供一些有价值的信息。

用于分析的试样要求其组分均匀，易于溶解或熔融。如果试样是固体物质则需要充分研细。对于组分均匀、易为一般溶剂所溶解的试样，可以免去研细的手续。试样准备好要分为四份：第一份进行初步试验，第二份做阳离子分析，第三做作阴离子分析，第四份保留备用。

二、初步试验

初步试验的方法很多，最常用的有：

1. **焰色反应** 有些元素在火上灼烧，可以使无色火焰呈现出具有特征的颜色。但这种性质仅对于单一化合物的鉴定有帮助。

2. **灼烧试验** 在一端封闭的玻璃管中装入少许试样，起初缓缓加暖，然后灼热，观察玻璃管中的变化，包括是否放出气体或蒸气，是否有升华现象，颜色有无改变等。

3. **溶剂的作用** 研究各种溶剂对试样的作用，不仅可以选择溶解试样的最适合溶剂，还可以提供关于试样组成的某些信息。定性分析中常用的溶剂有水、盐酸、硝酸和王水等。使用每种试剂时都是先稀后浓，先冷后热，先单一酸再混合酸，先非氧化性酸再氧化性酸。

三、阳离子分析试液的制备与分析

经过初步试验之后，试样溶于哪种溶剂已经清楚了，根据试样的溶解结果通常有以下三种情况。

1. **溶于水的试样** 这种情况最为简单，可直接取 20~30mg 试样溶于 1ml 水中，按阳离子分析方案进行分析。有时可能遇到部分溶于水的试样，这时可把溶于水的部分单独加以分析，其不溶于水的部分，按以下所述处理。然后把分别得到的结果加以综合判断，做出结论。

2. **不溶于水但溶于酸的试样** 硫酸因有较多的沉淀作用，不适合做溶剂。盐酸和硝酸都可用的情况下，如果需要考虑挥发损失，则一般选用硝酸，王水只有在两种酸都不溶的情况下才使用。在使用每种酸时都力求不要过量太多，而且尽量使用稀酸，以免给后面的分析带来麻烦。

3. **不溶于水也不溶于酸的试样** 不溶于水也不溶于酸的物质，在定性分析中称为酸不溶物，包括卤化银、难溶硫酸盐、某些氧化物和硅酸盐等，对它们可以进行分别处理。

阳离子的分析可按系统分析法或分别分析法进行。最好先用组试剂进行检查，这样有可能把某组离子全部排除，从而节省了时间和精力。

四、阴离子分析试液的制备和分析

在分析阴离子时有可能充分利用阳离子分析中已经得出的结论，对各种阴离子存在的可能性做出一些推断。从已经鉴定出的阳离子以及试样的溶解性出发，可以推断某些阴离子有无存在的可能。在选择制备阳离子分析试液的溶剂时，顺便可以观察到这些试样加酸时有无气体排出，其气体性质如何等等，这些都是阴离子分析中的重要参考。

根据上述推断,再加上分析阴离子的初步试验,那么最后必须鉴定的,可能只剩下为数不多的阴离子了。于是我们就可以针对这些阴离子进行分别分析。

五、分析结果的解释与判断

在完成了试样分析的全过程后,最后要对分析结果做出总的结论,回答试样“是什么”的问题。

首先要把观察、试验、分析得来的资料综合起来考虑,而且不允许这些资料之间发生相互矛盾或不合理的情况。

其次,要注意到我们所采用的分析方法主要是湿法,而湿法鉴定的独立组分是离子,因此它在判断原试样“是什么”的时候,有很大的局限性。例如,仅仅根据分析结果是 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 这一事实,我们无从得知原试样是 $KCl+NaNO_3$ 还是 KNO_3+NaCl 。在这种情况下,只报告上述四种离子就足够了。但是在某些情况下,根据原试样的物理观察,再结合分析者已有的化学知识,也可能对原试样做出进一步的判断。值得注意的是,有时分析结果中只有阳离子而无阴离子,这种情形表明原试样是金属氢氧化物或氧化物。相反地,当只有阴离子而无阳离子时,则说明原试样是酸或酸性氧化物。

最后需要指出,定性分析虽然不解决各组分的含量问题,但也需要注意培养量的概念。例如根据鉴定反应中沉淀量的多少或颜色的深浅等判断哪种组分是大量的,哪种组分是中量的或少量的,这种粗略的划分在定性分析中也很有意义。例如,一试样的分析结果是含有大量 Na^+ 和 SO_3^{2-} , 只有少量 SO_4^{2-} , 那就说明原试样是 Na_2SO_3 , 而 SO_4^{2-} 只是由 SO_3^{2-} 氧化而产生的一种杂质。

第四节 鉴定方法的灵敏度和选择性

一、鉴定方法的灵敏度

对于同一种离子,可能有几种甚至多种不同的鉴定反应。评价这些反应可以从不同的角度去进行,而灵敏性如何是其中很重要的一项。

1. 最低浓度 最低浓度是在一定条件下,使某鉴定反应还能得出肯定结果的该离子的最低浓度,一般以 ρ_B 或 $1:G$ 表示, G 是含有 1g 被鉴定离子的溶剂的质量。 ρ_B 则以 $\mu g/ml$ 为单位。

2. 检出限量 检出限量是在一定条件下,某鉴定反应所能检出离子的最小质量,通常以微克 (μg) 作单位来表示,并记为 m 。显然,检出限量越小,反应越灵敏。这

种灵敏度称为质量灵敏度。

在鉴定 K^+ 的实例中，我们每次取的试液体积为 0.05ml，其中所含 K^+ 的绝对质量 m 为：

$$1g:12\ 500ml=m:0.05ml$$

$$m=1g \times 0.05ml/12\ 500ml=4 \times 10^{-6}g=4\mu g$$

这个 $4\mu g$ 是在指定条件下该方法所能鉴定的 K^+ 的最小质量，称为此鉴定反应的检出限量。

检出限量越低，最低浓度越小，则此鉴定方法越灵敏。

3. 两种灵敏度间的换算关系 检出限量同最低浓度是相互联系的两个量，如果已知某鉴定反应的最低浓度为 $1:G$ ，又知每次鉴定时所取的体积为 V (ml)，则检出限量 m (μg) 可以按下式算出：

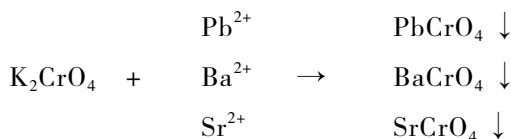
$$1:G=m \times 10^{-6}:V$$

$$m=V \times 10^6/G$$

通常表示某鉴定反应的灵敏度时，要同时指出其最低浓度(相对量)和检出限量(绝对量)。

二、鉴定反应的选择性

选择性反应：一种试剂只与为数不多的离子起反应，则这种反应称为选择性反应。能与加入的试剂起反应的离子种类愈少，则此反应的选择性愈高。



特效反应：如果试剂在一定条件下只与混合物中一种离子起反应，则选择性最高，称为该离子的特效反应。该试剂也就是鉴定此离子的特效试剂。

例如：试样中含有 NH_4^+ 时，加入 NaOH 溶液并加热，便会有 NH_3 气体放出，气体有特殊气味，可通过使湿润的红色石蕊试纸变蓝等方法加以鉴定。一般认为这是鉴定 NH_4^+ 的特效反应，NaOH 为鉴定 NH_4^+ 的特效试剂。

提高反应的选择性的方法主要有以下几个方面：

1. 控制溶液的酸度。
2. 掩蔽干扰离子。
3. 分离干扰离子。

在没有更好的可以消除干扰的办法时，分离是最基本的手段。

第五节 空白试验及对照试验

鉴定反应的“灵敏”与“特效”，是使某一种待检离子可被准确鉴定的必要条件，但有时并不能完全保证鉴定的可靠性。原因来自两个方面。

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，这种情况称为过检。

2. 试剂失效或反应条件控制不当，因而使鉴定反应的现象不明显或得出否定结论，这种情况称为漏检。

第一种情况可通过做空白试验解决。

空白试验：以蒸馏水代替试液，在相同条件下，以相同的方法对同一种离子进行鉴定，以确定所用的试剂、蒸馏水及器皿中是否含有被检离子。

例如在试样的 HCl 溶液中用 NH_4SCN 鉴定 Fe^{3+} 时，得到了浅红色溶液，表示有微量铁存在。为了弄清微量 Fe^{3+} 是否为原试样所有，可另取配制试液的蒸馏水，加入同样量的 HCl 溶液和 NH_4SCN ，如仍得到同样的浅红色，说明试样中并不含 Fe^{3+} ；如所得红色更浅或无色，则说明试样中确实有微量 Fe^{3+} 存在。

第二种情况，即当鉴定反应不够明显或现象异常，特别是在怀疑所得到的否定结论是否准确时，往往需要做对照试验。

对照试验：用已知离子溶液代替试液，在相同条件下进行鉴定的反应，以确定试剂是否失效，反应条件的控制是否得当。

第六节 分别分析和系统分析

如果我们有足够的特效试剂，或者能够较简便地创造出特效条件而使选择试剂具有特效性，那么，我们便可以在其他离子共存的条件下，鉴定任一想要鉴定的离子。这种分析方法称为分别分析。

分别分析在进行目标明确的有限分析中显得特别优越。显然，这是一种理想的分析方案，它具有准确、快速、灵敏和机动的特点，不受鉴定顺序的限制。

系统分析是按一定的顺序和步骤向试液中加入某种试剂（主要是沉淀剂）将性质相近的离子逐组沉淀并分离开来，然后继续进行组内再分离，一直分到彼此不再干扰鉴定为止。用于分组的试剂称为组试剂。

第七节 离子的分离与鉴定

一、常见阳离子的分离与鉴定

金属元素较多，因而由它们形成的阳离子数目也较多。最常见的阳离子大约有 20 多种。在阳离子的鉴定反应中，相互干扰的情况较多，很少能采用分别分析法，大都需要采用系统分析法。

阳离子分析通常先分离，再鉴定。

完整且经典的阳离子分组法是硫化氢系统分组法，根据硫化物的溶解度不同将阳离子分成五组。此方法的优点是系统性强，分离方法比较严密；不足之处是组试剂 H_2S 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 有臭味并有毒，分析步骤也比较繁杂。在分析已知混合阳离子体系时，如果能用别的方法分离干扰离子，则最好不用或少用硫化氢系统。常用的非硫化氢系统的离子分离方法有两酸两碱系统分组法，主要是利用氯化物、硫酸盐是否沉淀，氢氧化物是否具有两性，以及它们能否生成氨配合物等来进行分析。

二、常见阴离子的分离与鉴定

常见阴离子有以下 13 种： SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Ac^- 。

在阴离子中，有的遇酸易分解，有的彼此氧化还原而不能共存。故阴离子的分析有以下两个特点：

1. 阴离子在分析过程中容易起变化，不易于进行手续繁多的系统分析。
2. 阴离子彼此共存的机会很少，且可利用的特效反应较多，有可能进行分别分析。

根据上述理由，在阴离子分析中主要采用分别分析方法进行。

只有在鉴定时，当某些阴离子发生相互干扰的情况下，才适当采取分离手段，即系统分析法，如 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ； Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等。

阴离子的初步试验：采用分别分析方法鉴定阴离子，并不是要针对所研究的全部阴离子一一去进行，那也是相当麻烦。为了缩小鉴定的范围，使目标集中，在鉴定前要做一些初步试验，借以弄清哪些阴离子有存在的可能，哪些没有可能，从而把目标缩小到为数很少的几种阴离子范围内。这类试验中的某项如果得出否定结果往往可以排除一批阴离子存在的可能性，所以这类初步试验通常也称为消去试验。阴离子的初步试验一般包括分组试验、挥发性试验、氧化性还原性试验等项目。

阴离子的确证性试验：根据初步试验结果，对可能存在的阴离子进行确证性试验。

第八节 定性分析的仪器及操作技术

一、主要仪器

(一) 离心管

容量为 5~10ml，尖端呈锥形。在离心沉降时，沉淀集中在尖端较细部分，便于对沉淀进行观察和将离心液分出。

1. **塑料离心管** 透明或者半透明，硬度小；缺点是易变形。塑料离心管都带管盖，管盖须要盖严，以防液体漏出。

2. **玻璃离心管** 使用玻璃管时离心力不宜过大，防止管子破碎；高速离心机一般不选用玻璃离心管。

3. **钢制离心管** 钢制离心管强度大，不变形，能抗热，抗冻，使用时也应避免接触强腐蚀性的化学药品。

(二) 点滴板

点滴板为带有凹槽的瓷板或厚玻璃板，点滴反应在凹槽中进行。分黑釉和白釉两种，带色反应适于在白板上进行；白色或浅色沉淀反应适于在黑板上进行。

点滴板有 6 孔、9 孔、12 孔等规格，在同一块板上便于做对照实验、便于洗涤，但不能用于加热反应。

(三) 表面皿

由玻璃制成，圆形，中间凹。有两种形状不同的表面皿。

表面皿可作盖子，盖在蒸发皿或烧杯上，防止灰尘落入蒸发皿或烧杯；表面皿可以作容器，暂时呈放固体或液体试剂，方便取用；表面皿可以作承载器，用来承载 pH 试纸，使滴在试纸上的酸液或碱液不腐蚀实验台；可把两块表面皿倒扣合起来作气室用于检验气体的存在。

(四) 滴管、毛细滴管

滴管用于滴加一定体积的水或溶液，其每滴约为 0.05ml。毛细滴管主要用途是从离心管中吸出沉淀上层的离心液。

(五) 离心机

离心机是利用离心沉降原理将沉淀同溶液分开的设备。将一混合悬浮液离心一定的时间后，混合物将会被分为沉淀和上层清液两部分。

离心就是利用离心机转子高速旋转产生的强大的离心力，加快液体中颗粒的沉降速度，把样品中不同沉降系数和浮力密度的物质分离开。离心力与离心机的转速有关。

离心机的转速越大，离心力越大。

二、操作技术

1. 离心沉降 离心沉降用离心机完成，离心机在使用中注意以下几点：

- (1) 为防止旋转中碰坏离心管，离心机的套管底部应垫以棉花。
- (2) 离心试管要对称放置，尽量使离心机对称位置上有质量相近的离心管。若只有一支样品管，另外一支要用等质量的水代替。
- (3) 启动离心机时，应盖上离心机顶盖后，方可慢慢启动。
- (4) 开动时应由慢速开始，运转平稳后再逐渐过渡到快速。停机，由快到慢。
- (5) 分离结束后，先关闭离心机，在离心机停止转动后，方可打开离心机盖，取出样品，不可用外力强制其停止运动。

2. 沉淀和溶液的分离 沉淀完全的检验：沿离心管壁再加一滴试剂，观察上部清液是否变浑。如不变浑，表示沉淀已完全；否则继续加足试剂，重新离心沉降。

在证实沉淀完全后，倾斜离心管，捏紧胶头，将毛细管插入液面下，放开胶头，吸取澄清溶液，转入另一试管中。离心管要保持倾斜位置，以便将全部离心液吸出。

3. 沉淀的洗涤 沉淀与离心液分离后，沉淀中仍包藏着少量离心液，这部分离心液必须洗去。

洗涤的方法是向沉淀上加 2~3 倍于沉淀体积的洗涤液搅拌，离心沉降，转移洗涤液。洗涤液视沉淀不同而异。对溶解度小的晶形沉淀可以用冷水洗；对溶解度较大的沉淀，应考虑在洗涤液中加入同离子盐，以免在洗涤过程中发生溶解损失。洗涤次数一般 2~3 次即可。

4. 气体的鉴定 鉴定气体可在气室（两块相倒扣的表面皿）中进行。

将一小块用检测试剂润湿的试纸黏附在一表面皿中央，将待测液和试剂放在另一块表面皿上，然后将前一块表面皿盖在其上，从试纸的颜色改变来鉴定气体。

5. 点滴板点滴反应 在点滴板上凹槽中进行，先加一滴被测液，再加一滴试剂，用搅棒充分搅拌，观察变化。

6. 纸上点滴反应 取滤纸一小块（约 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ ），用毛细管吸取点滴板上或试管内的试剂，以手悬空拿持或放坩埚口上，将吸有试液的毛细滴管尖端与滤纸垂直接触，不必挤压橡皮头，让试液慢慢被滤纸吸收，成一湿斑，然后移开毛细滴管，用同样的方法将试剂滴在湿斑上，观察反应结果。

（甘琳琳）

实验二 定性分析基本操作练习

实验目的

1. 掌握 离心管、点滴板、表面皿、离心机等仪器的使用方法。
2. 熟悉 利用气室法鉴定离子的操作。
3. 练习 分离与鉴定的基本操作技术。

基本原理

离子鉴定反应：大都是在水溶液中进行的离子反应，选择那些迅速而变化明显的反应，如溶液颜色的改变，沉淀的生成或溶解、气体的产生等。还要考虑反应的灵敏性和选择性。

NH_4^+ 与碱作用生成 NH_3 ： $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

生成的 NH_3 气可在气室中用湿润的 pH 试纸检验。 NH_3 气可使 pH 试纸显出碱性颜色。

离心机利用离心沉降原理将沉淀同溶液分开。

实验器材

（一）主要实验仪器

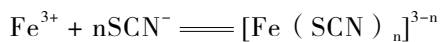
离心管、离心机、表面皿、点滴板、胶头滴管。

（二）实验试剂

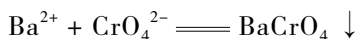
0.1mol/L FeCl_3 、0.1mol/L KSCN 、0.1mol/L BaCl_2 、0.1mol/L K_2CrO_4 、0.1mol/L NH_4Cl 、2mol/L NaOH 、2mol/L HCl 、pH 试纸、蒸馏水、 Fe^{3+} 与 Ba^{2+} 混合液。

方法及步骤

1. Fe^{3+} 鉴定反应 在点滴板凹槽中，加入 1 滴 0.1mol/L FeCl_3 溶液和 1 滴 0.1mol/L KSCN 溶液，观察溶液颜色变化。



2. Ba^{2+} 鉴定反应 在点滴板凹槽中，加 1 滴 NaAc 以降低溶液的酸性，加入 1 滴 0.1mol/L BaCl_2 溶液和 1 滴 0.1mol/L K_2CrO_4 溶液，观察现象。



3. NH_4^+ 的鉴定 气室法：将两滴 0.1mol/L 氯化铵溶液一个表面皿凹处，再将润湿的 pH 试纸贴于另一只表面皿凹处。向装有溶液的表面皿中加一滴 NaOH 溶液，迅速将贴有试纸的表面皿倒扣其上。观察 pH 试纸变色情况。

4. Fe^{3+} 、 Ba^{2+} 的分离与鉴定 在一支离心管中加入 20 滴 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} 混合液，再加入 5 滴 2mol/L NaOH 溶液，有沉淀生成。



用离心机将沉淀与溶液分离。沿离心管壁加一滴 NaOH 溶液，观察上部清液是否变浑。如不变浑，表示沉淀以完全；否则继续滴加 NaOH 溶液，重新离心沉降。

用胶头滴管分出离心液，在离心液中滴加 5 滴 K_2CrO_4 溶液，若有黄色沉淀生成，表示有 Ba^{2+} 存在。在离心分离所得的沉淀中，逐滴加入 HCl 溶液，至沉淀完全溶解，再滴加 5 滴 KSCN 溶液，若溶液色变血红色，则表示有 Fe^{3+} 存在。

数据记录与处理

实验项目	实验现象	结果分析
Fe^{3+} 鉴定反应		
Ba^{2+} 鉴定反应		
NH_4^{+} 的鉴定		
Fe^{3+} 、 Ba^{2+} 的分离与鉴定		

注意事项

1. 取用小滴瓶时，首先看清标签，严防张冠李戴。用完恢复原状。
2. 离心机使用时，离心试管要对称放置，尽量使离心机对称位置上有质量相近的离心管。若只有一支样品管，另外一支要用等质量的水代替。

开动时应由慢速开始，运转平稳后再逐渐过渡到快速。停机，由快到慢。

思考题

1. 鉴定反应具有的外部特征现象有哪些？
2. 什么是特效反应？

(甘琳琳)

第五章 重量分析法

重量分析法是根据生成物的重量来确定被测组分含量的方法。在重量分析中，一般是先使被测组分从试样中分离出来，转化为可准确称量的形式，然后用称量的方法测定该组分的含量。

一、重量分析法的分类和特点

1. 分类 根据被测组分与试样中其他组分分离所采用方法的不同进行分类，重量分析法分为挥发法、萃取法、电解法、沉淀法。

2. 特点

- (1) 直接称量得到分析结果，不用基准物质比较，准确度高。
- (2) 操作繁琐，程序长，费时多。

二、挥发法

1. 直接法 利用加热或其他方法使样品中的被测组分气化逸出。然后用吸收剂将气化组分全部吸收，通过称量吸收剂的增重来确定被测成分的含量的方法。

如试样中 CO_2 的测定，以碱石灰为吸收剂。

2. 间接法 利用加热或其他方法使样品中的被测组分气化逸出后，称量其残渣，由样品的减量来确定该挥发组分的含量。

如测定湿存水或结晶水，加热烘干至恒重，试样减轻的质量或用干燥剂吸收水蒸汽后增加的质量来确定水的质量。

三、萃取法

萃取法是利用萃取剂把被测组分萃取出来，蒸发除去萃取剂，称出萃取物的质量，从而确定被测组分含量的方法，又称提取法。

如测定粮食中的脂肪含量，可用乙醚在一定条件下将脂肪提取到乙醚中，然后，将乙醚蒸发，由容器在蒸发前后质量之差，可求脂肪含量。

四、电解法

电解法是利用电解原理，用电子作沉淀剂使金属离子在电极上还原析出，然后称量，求得其含量。

如测溶液 Cu^{2+} 含量，可通过电解使试液中的 Cu^{2+} 在阴极上析出，由电解前后阴极质量之差计算 Cu^{2+} 的含量。

五、沉淀法

（一）概述

1. **沉淀法** 是利用沉淀反应将被测组分以难溶化合物的形式从溶液中分离出来，然后经过滤、干燥、烘干或灼烧后，得到有固定组成的称量形式，称重后计算其含量的方法。

2. **对沉淀形式的要求** 沉淀的化学组成称沉淀形式。

（1）沉淀的溶解度要足够小。沉淀溶解损失的量应不超出分析天平的称量误差范围。

（2）沉淀必须纯净，尽量避免混入杂质。

（3）沉淀应易于过滤和洗涤。尽量获得大颗粒沉淀。

（4）沉淀应易于转化为称量形式。

3. **对称量形式的要求** 沉淀经干燥或灼烧处理后，供最后称量的化学组成称称量形式。

（1）称量形式必须有确定的化学组成。

（2）称量形式要稳定。

（3）称量形式的式量要大，以减小称量误差，提高分析结果的准确度。

（二）沉淀的形态与沉淀的形成

1. **沉淀的形态** 沉淀按照其物理性质不同，可粗略地分成晶型沉淀和无定形沉淀（非晶型沉淀或胶状沉淀）。

晶形沉淀：颗粒大，内部排列较规则，结构紧密。

无定性沉淀：沉淀颗粒小，由结构疏松聚集在一起的微小沉淀颗粒组成，呈疏松的絮状沉淀，整个沉淀体积庞大。

在重量法中，希望得到的晶形沉淀颗粒大，无定形沉淀紧密。

2. **沉淀的形成** 在待测定离子的溶液中加入沉淀剂，当溶液中构晶离子的浓度的乘积超过溶度积时，就有可能生成沉淀。

晶核形成过程有两种成核作用。构晶离子在过饱和溶液中聚集、自发形成晶核称均相成核作用；溶液中不可避免地混有不同数量的固体微粒（试剂、溶剂、灰尘都会引入杂质），它们的存在可起到“晶种”作用，“诱导”构晶离子在“晶种”上沉积形成晶核，这种成核作用称异相成核作用。

晶核形成后，溶液中的构晶离子在晶核上沉积并逐渐长大成肉眼仍看不见的沉淀微粒。这种微粒有聚集长大的两种可能趋势。一种是构晶离子继续按一定的晶格定向

有序的排列，成长为大颗粒晶形沉淀；另一种是沉淀微粒来不及继续定向排列就以较快速度无序聚集长大形成无定形沉淀。这两种不同趋势主要取决于成核速度、聚集速度和定向速度的相对大小。而这些因素既与沉淀物质的本性有关，更与沉淀条件有关。

溶液的过饱和程度直接影响晶核的生成速度和沉淀颗粒的大小。

当溶液的相对过饱和度较小时，沉淀生成的初速度很慢，此时异相成核是主要的成核过程；由于溶液中外来固体颗粒的数目是有限的，构晶离子只能在这有限的晶核上沉积长大，从而有可能得到较大的沉淀颗粒。

当溶液的相对过饱和度较大时，由于沉淀生成的初速度较快，大量构晶离子必然自发地生成新的晶核，而使均相成核作用突显起来，溶液中晶核总数也随着相对过饱和度的增大而急剧增大，致使沉淀的颗粒减小。

一般地，极性较强的盐类如 BaSO_4 等，一般具有较大的定向速度，故常生成晶形沉淀。

氢氧化物，特别是高价金属离子的氢氧化物，它们的溶解度很小，沉淀时溶液的相对过饱和度较大；又由于含有大量的水分子而阻碍着离子的定向排列，因此定向速度较小，一般易生成体积庞大、结构疏松的无定形沉淀。

沉淀的类型不仅取决于沉淀物质的本性，也与进行沉淀的条件密切相关，成核过程和晶体的成长过程都对沉淀颗粒的大小有影响。

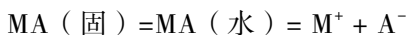
（三）沉淀完全的程度与影响因素

利用沉淀反应进行重量分析时，误差的主要来源是沉淀的溶解损失，所以要求沉淀反应尽可能地进行完全。沉淀是否完全，取决于沉淀的溶解度的大小。溶解度越小，沉淀越完全；溶解度越大，沉淀进行越不完全。

重量法要求沉淀的溶解损失应不超过分析天平的称量绝对误差（ $\pm 0.2\text{mg}$ ）。

1. 溶度积与溶解度

（1）溶解度 沉淀 MA 在水中的溶解，有两步平衡。



根据 $\text{MA}(\text{固})$ 和 $\text{MA}(\text{水})$ 之间的沉淀平衡可得：

$$S^0 = a_{\text{MA}(\text{水})} / a_{\text{MA}(\text{固})}$$

考虑到固体活度 $a_{\text{MA}(\text{固})} = 1$ ，溶液中中性分子的活度系数近似为 1，则：

$$a_{\text{MA}(\text{水})} = [\text{MA}]_{(\text{水})} = S^0$$

S^0 表示 $\text{MA}(\text{水})$ 的溶解度，即 MA 在水溶液中以分子状态或离子对状态存在时的活度，称为分子溶解度。

（2）溶度积 活度积常数： $K_{\text{ap}} = a_{\text{M}^+} \cdot a_{\text{A}^-}$

$$K_{\text{sp}} = [\text{M}^+][\text{A}^-]$$

K_{ap} 称为活度积，它仅与温度有关。

K_{sp} 称为溶度积，它除了受温度影响外，还与溶液的离子强度有关。

在重量分析中由于难溶化合物的溶解度一般较小，溶液中的离子强度不大，通常可以忽略离子强度的影响，可以用活度积 K_{ap} 代替溶度积 K_{sp} 。

2. 影响沉淀溶解度的因素

(1) 同离子效应 当沉淀反应达到平衡后，如果向溶液中加入含有某一构晶离子试剂或溶液，可降低沉淀的溶解度。但沉淀剂加得太多会引起盐效应、酸效应及络合效应等副反应，反而使溶解度增大。所以沉淀剂一般过量 50%~100%；对于灼烧时不易挥发除去的沉淀剂，则一般以过量 20%~30% 为宜。

(2) 配位效应 当溶液中存在能与沉淀的构晶离子形成配合物的配位剂时，则沉淀平衡向沉淀溶解的方向移动，使沉淀的溶解度增大。这种现象称为配位效应。

配位效应对沉淀溶解度的影响，与配位剂的浓度及生成的配合物的稳定性有关。配位剂的浓度越大，生成的配合物越稳定，沉淀的溶解度越大。

(3) 水解作用 有些构晶离子能发生水解作用，使沉淀溶解。

(4) 形成胶体溶液 胶体微粒小，过滤时，易透过滤纸引起损失。常加入适量电解质以防止胶溶作用。

(5) 其他影响因素 ①温度：温度升高使溶解度增大。②溶剂：大多数无机物沉淀在有机溶液中的溶解度比在纯水中小。③形成胶体溶液：过滤时极易穿透滤纸而引起损失，加热或加入大量电解质可破坏胶体。④颗粒大小：颗粒越小，溶解度越大。⑤沉淀析出形态的影响：亚稳态 > 稳态。

(四) 沉淀的纯度

在实际操作中，当沉淀从溶液中析出时，或多或少地会夹杂溶液中的其他组分，使沉淀不纯，其中主要有两种干扰方式，即共沉淀和后沉淀。

1. 共沉淀 产生共沉淀的原因主要有表面吸附、形成混晶和吸留。

(1) 表面吸附共沉淀 表面有剩余电荷，吸附构晶离子，形成吸附层，再吸附相反电荷离子（称抗衡离子），形成扩散层，组成了双电层。

1) 吸附规律：

第一吸附层：优先吸附构晶离子。

第二吸附层：①与构晶离子形成溶解度、离解度最小的化合物。②离子浓度越大，越易被吸附。③离子电荷高的优先吸附。

2) 影响因素：①颗粒小，比表面积大，吸附杂质多。②吸附是放热过程，温度升高，吸附杂质质量减少。

3) 防止：洗涤。

(2) 混晶或固溶体 与构晶离子半径相近,形成的晶体结构相近的离子代替构晶离子形成混晶,不能洗去,应在沉淀前进行分离。

(3) 吸留和包夹 表面吸附的抗衡离子在沉淀生长时被覆盖包藏在里面不能洗去,陈化可减小,严重时,需重沉淀。

2. 后沉淀 当沉淀析出后,与母液一起放置的过程中,溶液中的杂质离子会慢慢地在沉淀表面上沉积,这种现象称为后沉淀。

避免或减少继沉淀的主要方法是缩短沉淀和母液共置时间。

3. 提高沉淀纯度的措施 为减少因共沉淀和后沉淀造成的影响,可以采取以下措施:

- (1) 选择适当的沉淀步骤。测少量组分含量时,首先沉淀含量少的组分。
- (2) 降低易被吸附的杂质离子的浓度。必要时应预先分离除去或掩蔽。
- (3) 选择适当的沉淀剂。选用有机沉淀剂可有效减少共沉淀。
- (4) 再沉淀。有效减小吸留或包埋的共沉淀及后沉淀现象。

(五) 沉淀的条件

1. 晶形沉淀的沉淀条件 对于晶型沉淀,主要考虑如何得到较大的沉淀颗粒,以使沉淀纯净并易于过滤、洗涤。一般采用的沉淀条件是:稀、热、慢、搅、陈。

- (1) 沉淀反应应在适当稀的溶液中进行。
- (2) 在热溶液中进行沉淀。
- (3) 在不断搅拌下缓慢滴加沉淀剂。
- (4) 沉淀时应不断搅拌。
- (5) 陈化。

2. 无定性沉淀的沉淀条件 对无定性沉淀主要考虑如何加快沉淀微粒的凝聚,使沉淀紧密,减少对杂质的吸附。采用的沉淀条件是:浓、热、电、不陈。

- (1) 沉淀反应应在比较浓的溶液中进行,而且要较快地加入沉淀剂。
- (2) 在热溶液中进行沉淀。
- (3) 加入大量的电解质,防止沉淀的胶溶。
- (4) 不需陈化。

(六) 称量形式与结果计算

1. 换算因数 F 根据称量形式与被测组分表示式之间的化学计量关系求得。

$$F = (\text{待测组分的摩尔质量} \times a) / (\text{称量形式的摩尔质量} \times b)$$

a 、 b : 使分子和分母中所含主体元素的原子个数相等时需乘以的系数。

2. 被测组分的质量分数 被测组分 $\% = (\text{称量形式的质量} \times \text{换算因数}) / \text{试样质量}$ 。

六、重量分析法基本操作

(一) 萃取

溶质从一种溶剂转移到另一种溶剂的过程称为萃取。

1. 萃取的基本原理 萃取是利用物质在两种不互溶（或微溶）溶剂中溶解度或分配比的不同来达到分离、提取或纯化物质的操作。

分配定律是液-液萃取的主要理论依据。在两种互不相溶的混合溶剂中加入某种可溶性物质时，它能以不同的溶解度分别溶解于此两种溶剂中。实验证明，在一定温度下，若该物质的分子在此两种溶剂中不发生分解、解离、缔合和溶剂化等作用，则此物质在两液相中浓度之比是一个常数，假如一种物质在两液相 A 和 B 中的浓度分别为 c_A 和 c_B ，则在一定温度下， $c_A/c_B = K$ ， K 是一常数，称为分配系数。 K 可以近似地看作此物质在两溶剂中溶解度之比。

由于多数有机物在有机溶剂中有更好的溶解性，因此用有机溶剂来萃取水溶液中的有机物是萃取的典型实例。从水溶液中萃取有机物时，选择合适萃取溶剂的一般原则是要求溶剂在水中溶解度很小或几乎不溶；被萃取物在溶剂中要比在水中溶解度大；溶剂与水 and 被萃取物都不反应；溶剂的沸点不易过高；萃取后溶剂易于和溶质分离。因此，最好用低沸点的溶剂，萃取后溶剂可用常压蒸馏回收。此外还要兼顾溶剂价格、毒性、安全等因素。

经常使用的溶剂有乙醚、二氯甲烷、石油醚、四氯化碳、氯仿、乙酸乙酯和苯等。一般水溶性较小的物质可用石油醚萃取，水溶性较大的可用乙醚萃取，水溶性极大的可用乙酸乙酯萃取。也可以用水来萃取有机溶剂以除去不要的组分，这个过程常称为洗涤。如果有机层中含有需要除去的酸（如盐酸），就可用水或稀的弱碱水溶液来洗涤。如果要除去碱性物质，可用稀酸水溶液洗涤。

用一定量的有机溶剂萃取时，把溶剂量分成多次萃取比用全部量做一次萃取效果要好。例如在 100ml 水中溶有 4g 丁酸，15℃ 时用 100ml 苯来萃取其中的丁酸，用 100ml 苯一次萃取时，在水中丁酸的剩余量为 1.0g，但若将 100ml 苯分 3 次萃取，则剩余量减少为 0.5g（此数值可由公式计算得出）。一般萃取次数为 3~5 次即可。

另外，在萃取时，若在水溶液中加入一定量的电解质（如氯化钠），利用“盐析效应”以降低有机物和萃取溶剂在水溶液中的溶解度，可提高萃取效率。如用乙醚萃取水层时，常用饱和氯化钠水溶液代替水来洗涤醚层。

2. 分液漏斗的使用 在实验室中进行液-液萃取时，一般在分液漏斗中进行。

分液漏斗内加入的液体量不能超过容积的 3/4。为防止杂质落入漏斗内，应盖上漏斗口上的塞子。放液时，磨口塞子上的凹槽与漏斗口颈上的小孔要对准，这时漏斗内

外的空气相通,压强相等,漏斗里的液体才能顺利流出。当分液漏斗中的液体向下流时,活塞可控制液体的流量,若要停止分液,就要将活塞紧紧关闭。

分液漏斗也可用于分离互不相溶的液体。使用分液漏斗分液时根据“下流上倒”的原理,打开活塞让下层液体全部流出,然后关闭活塞,上层从上口倒出。分液漏斗不能加热,漏斗用后要洗涤干净。长时间不用的分液漏斗要把旋塞处擦拭干净,旋塞与塞槽之间放一纸条,以防磨砂处粘连。

(1) 使用前的准备工作

1) 分液漏斗上口的顶塞应用小线系在漏斗上口的颈部,旋塞则用橡皮筋绑好,以避免脱落打破。

2) 取下旋塞并用纸将旋塞及旋塞腔擦干,在旋塞孔的两侧涂上一层薄薄的凡士林,再小心塞上旋塞并来回旋转数次,使凡士林均匀分布并透明。但上口的顶塞不能涂凡士林。

3) 使用前应先用水检查顶塞、旋塞是否紧密。倒置或旋转旋塞时都必须不漏水,方可进行使用。

(2) 萃取与洗涤操作 把分液漏斗放置在固定于铁架台的铁环(用石棉绳缠绕)上。关闭旋塞并在漏斗颈下面放一个锥形瓶。由分液漏斗上口倒入溶液与溶剂(液体总体积应不超过漏斗容积的 $2/3$),然后盖紧顶塞并封闭气孔。取下分液漏斗,振摇使两层液体充分接触。振摇时,右手捏住漏斗上口颈部,并用食指根部(或手掌)顶住顶塞,以防顶塞松开。用左手大拇指、食指按住处于上方的旋塞把手,既要能防止振摇时旋塞转动或脱落,又要便于灵活地旋开旋塞。漏斗颈向上倾斜 $30^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 角。

(3) 两相液体的分离操作 分液漏斗进行液体分离时,必须放置在铁环上静置分层;待两层液体界面清晰时,先将顶塞的凹缝与分液漏斗上口颈部的小孔对好(与大气相通),再把分液漏斗下端靠在接收瓶壁上,然后缓缓旋开旋塞,放出下层液体,放时先快后慢;当两液面界限接近旋塞时,关闭旋塞并手持漏斗颈稍加振摇,使黏附在漏斗壁上的液体下沉,再静置片刻;下层液体常略有增多,再将下层液体仔细放出;此种操作可重复 2~3 次,以便把下层液体分净。当最后一滴下层液体刚刚通过旋塞孔时,关闭旋塞。待颈部液体流完后,将上层液体从上口倒出。绝不可由旋塞放出上层液体,以免被残留在漏斗颈的下层液体所沾污。

不论萃取还是洗涤,上下两层液体都要保留至实验完毕。否则一旦中间操作失误,就无法补救和检查。

分液漏斗与碱性溶液接触后,必须用水冲洗干净。不用时,顶塞、旋塞应用薄纸条夹好,以防粘住(若已粘住,不要硬扭,可用水泡开)。当分液漏斗需放入烘箱中干燥时,应先卸下顶塞与旋塞,上面的凡士林必须用纸擦净,否则凡士林在烘箱中炭化后,很难洗去。

3. 溶液中物质的萃取 首先, 应选择容积较液体体积大一倍以上的分液漏斗, 把活塞擦干, 在离活塞孔稍远的两端薄薄地涂上一层凡士林, 塞好活塞并旋转几圈, 使凡士林分布均匀, 但活塞孔附近及上口的塞子不能涂凡士林, 以免污染萃取液。使用前先用水检查上口塞子和活塞是否密封, 确认不漏水时方可使用。

然后, 将漏斗放在固定于铁架台上的铁圈中, 关好活塞, 将要萃取的水溶液和其 1/3 体积的萃取剂自上口倒入漏斗中, 塞紧塞子。

取下分液漏斗, 用手掌顶住漏斗上口的塞子并握住漏斗, 另一只手握住漏斗活塞处, 大拇指压紧活塞, 将漏斗倒置, 活塞端向上呈 45° 角握稳, 打开活塞, 先将漏斗活塞端朝向无人处放气一次, 然后关闭活塞将漏斗上下振摇几次, 放气, 如此反复几次。在开始时, 振摇要慢, 漏斗振摇后内部的压力通常很大, 如振摇后乙醚可产生 40~66.7kPa 的蒸气压, 加上原来空气和水蒸汽的压力, 漏斗中的压力就大大超过了大气压。如果不及时放气, 塞子就可能被顶开而损失产品。

经过几次振摇后, 将漏斗放到铁圈中静置, 上口的活塞应对准出气口, 如果分液漏斗没有出气口应将上口塞子松动后再放置, 以使内部的压力及时排除。

待两层液体完全分开后, 打开上面的塞子, 再将活塞缓缓旋开, 下层液体自活塞放出。分液时一定要尽可能分离干净, 中间层视具体情况决定放入下层或留在上层, 漏斗下口的细管中经常会残留一部分液体, 应轻轻震荡漏斗, 使其流出。然后将上层液体从分液漏斗的上口倒出。

如此反复 3~5 次, 将所有的萃取液合并即完成萃取操作。

很多有机溶剂是无色液体, 当溶解了溶质以后密度会发生变化, 因此实际操作中要经常判断哪一层是水层。可以取其中一层的少量液体, 置于试管中, 滴加少量水来鉴别。

在萃取操作中, 会经常产生乳化现象。乳化现象的产生原因比较复杂, 有时是由碱性物质引起, 有时是两相的相对密度相近所引起, 还有的乳化是由被萃取物引起。一旦出现乳化现象, 两相分离就很难进行, 必须先破除乳化, 用来破坏乳化的常用方法有:

①较长时间静置。②酸化, 若因溶液碱性而产生乳化, 常可加入少量稀酸破除乳化。③加入破乳剂, 如乙醇、碘化蓖麻油等。④利用盐析作用, 若因两种溶剂能部分互溶而发生乳化, 可以加入少量电解质, 利用盐析作用加以破坏。在两相相对密度相差很小时, 加入氯化钠, 也可以增加水相的相对密度。

萃取操作注意事项:

①分液漏斗中的溶液不可太满, 否则振摇时不能使溶液和溶剂充分接触。

②将漏斗活塞关严后, 再装溶液。以免溶液流失, 影响产率。另外, 溶液倒入前,

或在静置过程中，应在漏斗下方，置一锥形瓶作为接受瓶，以备出错时补救。

③振摇时，应及时排气。以免分液漏斗内压过高，溶液从玻璃接缝中渗出。

④振摇后，静置要充分。分层完全后再分离。

⑤溶液分离时，要按照下层液体由下部支管放出，上层液体应由上口倒出的原则。

⑥萃取或洗涤过程中，上下两层液体都应保留至实验完毕时，否则，如果中间的操作失误，便无法补救。

⑦要弄清哪一层是水溶液。若搞不清，可任取一层的少量液体，置于试管中，并滴少量自来水，若分为两层，说明该液体为有机相，若加水后不分层则是水溶液。

⑧在萃取时，在水溶液中加入一定量的电解质（如氯化钠），以降低有机物在水中的溶解度，提高萃取效果。

（二）沉淀的过滤和洗涤

需要灼烧的沉淀用滤纸过滤，准备烘干的沉淀用玻璃砂芯滤器过滤。

采用倾泻法过滤。

1. 滤纸的选择 滤纸是最常用的过滤介质，按过滤速度（或分离性能）不同，滤纸可分为快速、中速和慢速三种，可根据沉淀的性质和漏斗的规格大小来选用。例如，晶型沉淀（ BaSO_4 、 CaC_2O_4 等）可选用直径 9~11cm、慢速的定量滤纸，而对于胶状沉淀（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等），则应选用直径为 11~12.5cm，快速的定量滤纸。

另外，由于滤纸具有强的吸水性，不能将沉淀经滤纸过滤后直接进行干燥再称重。一般总是将沉淀过滤后，将滤纸灰化。定量分析用的滤纸称为无灰滤纸，在制造这种滤纸时已用盐酸和氢氟酸除去其中的杂质。一张定量滤纸的质量约为 1g，其灰份含量小于 0.1mg。

滤纸大小应根据沉淀量的多少而定，沉淀体积应低于滤纸容积的 1/3。此外还要和漏斗相适应，一般滤纸放入后，其边缘应低于漏斗口 0.5~1.0cm。

2. 滤纸的折叠与安放 滤纸的折叠：一般将滤纸对折，然后再对折（暂不要折固定）成四分之一圆，放入清洁干燥的漏斗中，如滤纸边缘与漏斗不十分密合，可稍稍改变折叠角度，直至与漏斗密合，再轻按使滤纸第二次的折边固定，取出成圆锥体的滤纸，把三层厚的外层撕下一角，以便使滤纸紧贴漏斗壁（图 5-1），撕下的纸角保留备用。若用布氏漏斗，则要选择与漏斗直径相适合的滤纸，而不需折叠。

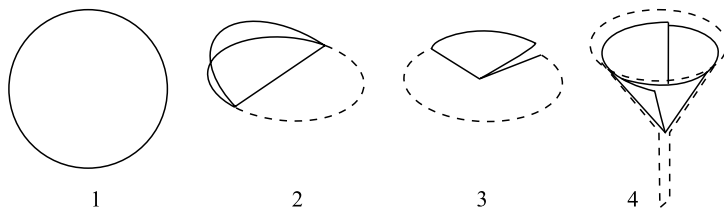


图 5-1 滤纸的折叠和安放

滤纸的安放：把折好的滤纸放入漏斗，三层的一边应对应漏斗出口短的一边。用食指按紧，用洗瓶吹入水流将滤纸湿润，轻按压滤纸边缘使锥体上部与漏斗密合，但下部留有缝隙，加水至滤纸边缘，此时空隙应全部被水充满，形成水柱，放在漏斗架上备用。

为加快过滤速度也可采用下面的方法折叠滤纸和配套漏斗（图 5-2）：

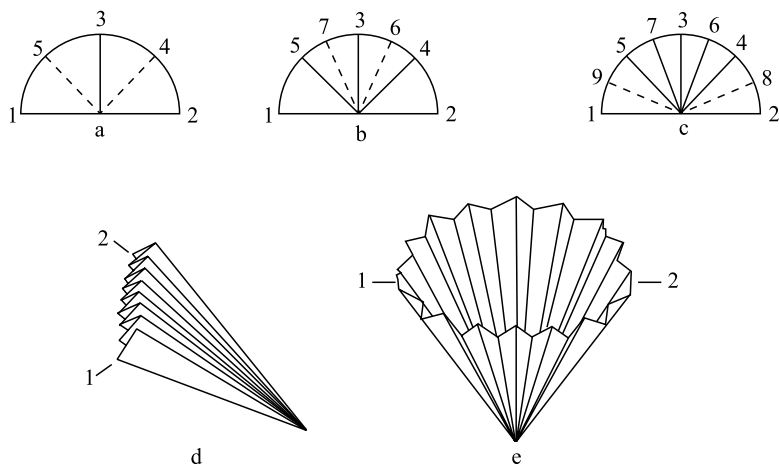


图 5-2 滤纸的其他折叠方法

如图从（a）折到（c）将已折成半圆形的滤纸分成八个等份，再如（d）将每份的中线处来回对折（注意折痕不要集中在顶端的一个点上，以免将滤纸弄破）。

3. 沉淀的过滤和洗涤 一般采用“倾注法”过滤：即先把沉淀上层的清液（注意不要搅动沉淀）沿玻璃棒倾入漏斗，令沉淀尽量留在烧杯内。注意玻璃棒应垂直立于滤纸三层部分的上方，尽量接近而不接触滤纸，倾入的溶液面应不超过滤纸边缘下 5~6mm 处，漏斗颈下端不应接触溶液。

“一贴二低三靠”：滤纸背面紧贴漏斗壁，用水打湿不出气泡为止，滤纸边缘低于漏斗；过滤时加入漏斗的溶液面低于滤纸边缘，过滤时，烧杯嘴与玻璃棒接触；玻璃棒与三层滤纸处相接触；漏斗嘴紧靠玻璃烧杯壁。

当暂停倾注时，应将烧杯沿玻璃棒慢慢上提同时缓缓扶正烧杯，待玻璃棒上的溶液流完后，把玻璃棒放回烧杯中但不可靠在烧杯嘴处。清液倾注完毕后，加适量洗涤液于烧杯中，待沉淀下沉后再倾注。洗涤液应少量多次加入，每次待滤纸内洗涤液流尽，再倾入下一次的洗涤液。

过滤时应观察滤液是否澄清，若发现混浊，则应将已过滤的部分，重新过滤。因此，用于承接滤液的器皿必须是干净的。

沉淀的转移：经多次倾注洗涤后，再加入少量洗涤液于烧杯中，搅起沉淀，使沉淀连洗涤液沿玻璃棒转移入漏斗的滤纸上，然后沾在烧杯壁的沉淀可用洗瓶吹洗并移

入漏斗中。最后，用在准备滤纸所撕下的滤纸角擦净杯咀，玻璃棒，纸角一并置入漏斗。

沉淀的洗涤：沉淀全部转移后，继续用洗涤液洗涤沉淀，并使用适当检验方法检验沉淀是否洗涤干净（检验多余沉淀剂是否完全除去）。

4. 抽滤 抽滤又称吸滤、减压过滤。利用抽气泵使抽滤瓶中的压强降低，由于瓶内与布氏漏斗液面上形成压力差，因而加快了过滤速度（图 5-3）。

过程：

①安装仪器，抽滤瓶上配一单孔塞，布氏漏斗安装在塞孔内。检查布氏漏斗与抽滤瓶之间连接是否紧密，抽气泵连接口是否漏气。

②剪滤纸，使其略小于布氏漏斗，但要把所有的孔都覆盖住，并滴加蒸馏水使滤纸与漏斗连接紧密。

③将固液混合物转移到滤纸上。

④打开抽气泵开关，开始抽滤。

⑤过滤完之后，先抽掉抽滤瓶接管，后关抽气泵。

5. 玻璃滤器过滤 对于烘干即可称重或热稳定性差的沉淀可用玻璃滤器过滤，这种漏斗无需用滤纸而可将沉淀或需分离的物质直接过滤在烧结玻璃片上，再在一定温度下烘至恒重即可（图 5-4）。

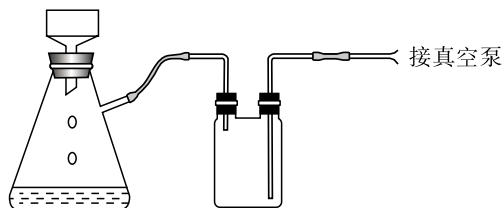


图 5-3 抽滤装置示意图

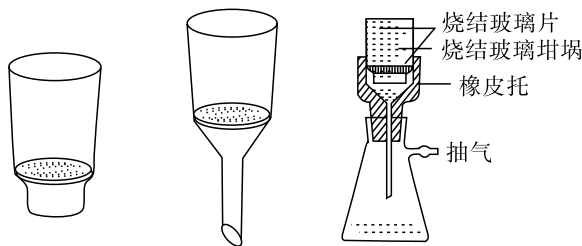
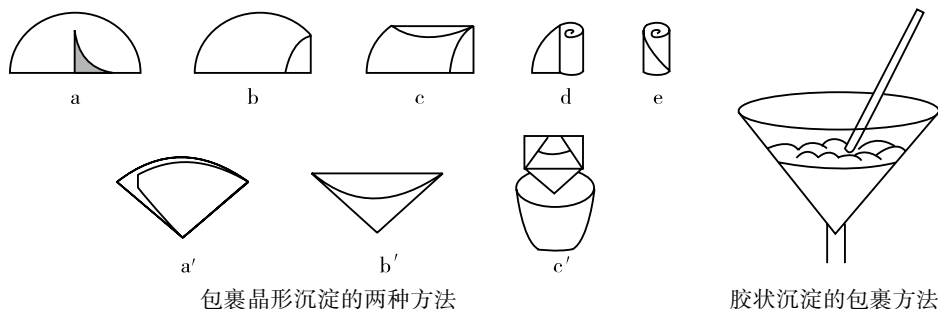


图 5-4 玻璃滤器过滤装置示意图

（三）沉淀的烘干与灼烧

1. 沉淀的包裹 用洁净的药铲或顶端扁圆的玻璃棒，将滤纸三层部分掀起两处，再用洁净的手指从翘起的滤纸下面将其取出，按图 5-5 打包。

2. 坩埚的准备 坩埚用以盛载需要进行灼烧的沉淀。选择适当的坩埚，洗净，晾干并在灼烧沉淀的温度条件下经灼烧至恒重（即反复灼烧后其重量变化在 0.2mg 以内）。



包裹晶形沉淀的两种方法

胶状沉淀的包裹方法

图 5-5 沉淀的包裹

3. 将沉淀包转移入坩埚 当沉淀洗净，洗涤液已流干后，用玻璃棒将滤纸从三重厚的边缘开始将滤纸向内折卷，使滤纸圆锥体的敞口封上，成沉淀包，轻轻转动一下，把沉淀包取出，再将它倒置过来使尖端向上并放入坩埚中。这时，大部分的沉淀与坩埚底部接触，以便沉淀的干燥和灼烧。

4. 沉淀的烘干和灼烧 将上述坩埚斜放在泥三角上，将坩埚盖半掩地倚在坩埚口（图 5-6）。利用火焰将滤纸干燥、碳化，在这个过程中要适当调节火焰温度。当滤纸未干时，温度不宜过高以免坩埚破裂，在中间阶段将火焰放在坩埚盖之中心下方以便热空气反射入坩埚内部以加速滤纸干燥，随后将火焰移至坩埚底部提高火焰温度使滤纸焦化，最后适当转动坩埚位置，继续加热使滤纸灰化，灰化完全时沉淀应不带黑色。

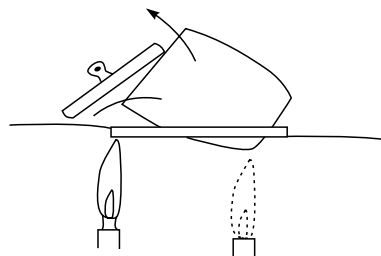


图 5-6 沉淀的干燥和灼烧

5. 称量 沉淀灼烧完全后，经放至室温，转入干燥器，约 30 分钟后再称重，直至恒重。灼烧沉淀的过程也可以在高温电热马福炉中完成。此时，一般先将沉淀包的滤纸炭化（加热至黑烟冒尽），再置入高温电热马福炉中灰化。

采用何种灼烧技术，可视实验室的装备决定。若用滤纸过滤，则必须先将滤纸碳化后再加热至无黑色微粒，才将其送入高温炉（也可采用微波炉）灼烧至恒重；而若用玻璃砂芯漏斗进行过漏，则应待沉淀中的溶液抽干，把沾在外壁的水擦干后，再放入电热干燥箱干燥至恒重。

（覃永余）

实验三 重量法测定硫酸钠的含量

实验目的

1. 熟悉 晶形沉淀的沉淀条件。
2. 掌握 沉淀重量法的基本操作。

基本原理

在酸性溶液中,以 BaCl_2 做沉淀剂使硫酸盐成为晶形沉淀析出,经陈化、过滤、洗涤、灼烧后,以 BaSO_4 沉淀形式称量,即可计算样品中 Na_2SO_4 的含量。

在 HCl 酸性溶液中进行沉淀,可防止 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等离子与 Ba^{2+} 沉淀,但酸度可增加 BaSO_4 的溶解度,降低其相对过饱和度,有利于获得较好的晶形沉淀。由于过量 Ba^{2+} 的同离子效应存在,所以溶解度损失可忽略不计。

Cl^- 、 NO_3^- 、 ClO_3^- 等阴离子和 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子均可参与共沉淀,故应在热稀溶液中进行沉淀,以减少共沉淀的发生。因 BaSO_4 的溶解度受温度影响较小,可用热水洗涤沉淀。

实验器材

(一) 主要实验仪器

烧杯(100ml、400ml)、玻璃棒、表面皿、滴管、洗瓶、量筒(10ml、100ml)、定量滤纸(9cm)、长颈漏斗、坩埚(25ml,灼烧至恒重)、坩埚钳、干燥器、电炉、石棉网、马弗炉、电子天平。

(二) 实验试剂

硫酸钠样品($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、稀盐酸(6mol/L)、 BaCl_2 溶液(0.1mol/L)、 AgNO_3 溶液(0.1mol/L)。

方法及步骤

1. 样品的称取与溶解 精密称取 Na_2SO_4 样品约 0.4g (或其他可溶性硫酸盐,含硫量约 90mg),置于 400ml 烧杯中,加 25ml 蒸馏水使其溶解,稀释至 200ml。

2. 沉淀的制备 在上述溶液中加入稀 HCl 1ml,盖上表面皿,置于电炉石棉网上,加热至近沸。取 BaCl_2 溶液 30~35ml 于小烧杯中,加热至近沸,然后用滴管将热 BaCl_2 溶液逐滴加入样品溶液中,同时不断搅拌溶液。当 BaCl_2 溶液即将加完时,静置,于 BaSO_4 上层清液中加入 1~2 滴 BaCl_2 溶液,观察是否有白色浑浊出现,用以检验沉淀是否已完全。盖上表面皿,置于电炉(或水浴)上,在搅拌下继续加热,陈化约半小时,

然后冷却至室温。

3. 沉淀的过滤和洗涤 将上清液用倾注法倒入漏斗中的滤纸上，用一洁净烧杯收集滤液（检查有无沉淀穿滤现象。若有，应重新换滤纸）。用少量热蒸馏水洗涤沉淀 3~4 次（每次加入热水 10~15ml），然后将沉淀小心地转移至滤纸上。用洗瓶吹洗烧杯内壁，洗涤液并入漏斗中，并用撕下的滤纸角擦拭玻璃棒和烧杯内壁，将滤纸角放入漏斗中，再用少量蒸馏水洗涤滤纸上的沉淀（约 10 次），至滤液不显 Cl^- 离子反应为止（用 AgNO_3 溶液检查）。

4. 沉淀的干燥和灼烧 取下滤纸，将沉淀包好，置于已恒重的坩埚中，先用小火烘干炭化，再用大火灼烧至滤纸灰化。然后将坩埚转入马弗炉中，在 $800^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 灼烧约 30 分钟。取出坩埚，待红热退去，置于干燥器中，冷却 30 分钟后称量。再重复灼烧 20 分钟，冷却，取出，称量，直至恒重。

根据 BaSO_4 重量，计算 Na_2SO_4 的百分含量。

Na_2SO_4 含量（%）计算公式：

$$\omega_{\text{Na}_2\text{SO}_4}(\%) = \frac{m \times \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{BaSO}_4}}}{S} \times 100\%$$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 142.0 \quad M_{\text{BaSO}_4} = 233.4$$

数据记录与处理

数据记录与处理过程见下表：

空坩埚重 m_0 (g)	
样品重 S (g)	
灼烧后恒重 (坩埚 + BaSO_4) m (g)	
BaSO_4 重 (g) $m_{\text{BaSO}_4} = m - m_0$	
Na_2SO_4 含量 (%)	

注意事项

1. 实验前，应预习和本实验有关的基本操作相关内容。
2. 溶液加热近沸，但不应煮沸，防止溶液溅失。
3. BaSO_4 沉淀的灼烧温度应控制在 $800^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ ，否则， BaSO_4 将与碳作用而被还原。
4. 检查滤液中的 Cl^- 时，用小表面皿收集 10~15 滴滤液，加 2 滴 AgNO_3 溶液，观察是否出现浑浊，若有浑浊则需继续洗涤。

思考题

1. 为了获得纯净、易于过滤和洗涤的晶形沉淀，应采取哪些措施？
2. 用倾注法过滤洗涤沉淀有何优点？
3. 沉淀过滤对漏斗和滤纸有何要求？
4. 使用干燥器，应注意哪些事项？

(覃永余)

第六章 滴定分析法

滴定分析法，又叫容量分析法，将一种已知准确浓度的试剂溶液，滴加到被测物质的溶液中，直到所加的试剂与被测物质按化学计量关系定量反应完全为止，根据所用试剂溶液的浓度和消耗的体积，计算被测物质的含量。

第一节 滴定分析法的特点

1. 适于组分含量在 1% 以上各种物质的测定。
2. 快速、准确，一般情况下相对误差可达 0.2% 以下。
3. 仪器设备简单、操作简便。

第二节 滴定分析法的分类

根据标准溶液和待测组分间的反应类型的不同，分为四类：

1. **酸碱滴定法** 以质子传递反应为基础的滴定分析方法。
2. **配位滴定法** 以配位反应为基础的滴定分析方法。
3. **氧化还原滴定法** 以氧化还原反应为基础的滴定分析方法。
4. **沉淀滴定法** 以沉淀反应为基础的滴定分析方法。

第三节 滴定分析的基本操作

一、滴定分析器皿的洗涤

滴定分析器皿在使用前必须仔细洗净。洗净的器皿，它的内壁应能被水均匀润湿而无条纹及水珠。可采用下列方法：

1. 用自来水和毛刷刷洗容器上附着的尘土和水溶物。
2. 用去污粉（或洗涤剂）和毛刷刷洗容器上附着的油污和有机物质。若仍洗不干净，可用热碱液洗。容量仪器不能用去污粉和毛刷刷洗，以免磨损器壁，使体积发生变化。

3. 用还原剂洗去氧化剂如二氧化锰。

4. 进行定量分析实验时，即使少量杂质也会影响实验的准确性。这时可用洗液清洗容量仪器。洗液是重铬酸钾在浓硫酸中的饱和溶液。

洗液具有很强的去污能力，洗涤时往容器内加入洗液，其用量为容器总容积的 $1/3$ ，然后将容器倾斜，慢慢转动容器，使容器的内壁全部为洗液润湿，然后将洗液倒入原来瓶内，再用水将洗液洗去。如果用洗液将容器浸泡一段时间或者将其加热使用，则效果更好。

一般玻璃器皿如烧杯或锥形瓶的洗涤，可用刷子蘸取合成洗涤剂来刷洗，刷洗后再用自来水冲洗。若仍有油污，可用铬酸洗液浸泡。

无明显油污的滴定管，可直接用自来水冲洗，再用滴定管刷刷洗。若有油污，则可倒入温热至 40°C ~ 50°C 的铬酸洗液 10ml ，把管横过来，两手平端并转动之，直至洗液布满全管。碱式滴定管则应先将橡皮管卸下，在滴定管底部放一烧杯或锥形瓶，然后边倒铬酸洗液，边转动滴定管进行洗涤。污染严重的滴定管，可直接放入铬酸洗液浸泡数小时。

容量瓶用水冲洗后，如还不洁净，可倒入铬酸洗液摇动或浸泡，也可使用合成洗涤剂洗涤。

移液管和吸量管均应吸取铬酸洗液进行洗涤。若污染严重，则可放在高型玻璃筒（或大量筒）内用铬酸洗液浸泡。

使用洗液时要注意以下几点：

①使用洗液前最好先用水或去污粉将容器洗一下。

②使用洗液前应尽量把容器内的水去掉，以免将洗液稀释。

③洗液用后应倒入原瓶内，可重复使用。

④不要用洗液去洗涤具有还原性的污物（如某些有机物），这些物质能把洗液中的重铬酸钾还原为硫酸铬（洗液的颜色则由原来的深棕色变为绿色）。已变为绿色的洗液不能继续使用。

⑤洗液具有很强的腐蚀性，会灼伤皮肤和破坏衣物。如果不慎将洗液洒在皮肤、衣物和实验桌上，应立即用水冲洗。

⑥因重铬酸钾严重污染环境，应尽量少用洗液。用上述方法洗涤后的容器还要用水洗去洗涤剂。并用蒸馏水再洗涤三次。

洗涤容器时应符合少量（每次用少量的洗涤剂）多次的原则。既节约，又提高了效率。用布或纸擦拭已洗净的容器非但不能使容器变得干净，反而会将纤维留在器壁上，污染了容器。

已洗净的容器壁上，不应附着不溶物或油污。这样的器壁可以被水完全润湿。检查是否洗净时，将容器倒转过来，水即顺着器壁流下，器壁上只留下一层既薄又均匀的水膜，而不应有水珠。

二、滴定管的使用

滴定管是用来进行滴定的器皿，用以测量在滴定中所用溶液的体积。它是一种细长、内径均匀而有刻度的玻璃管，管的下端有玻璃尖嘴，通常有 10ml、25ml、50ml 等不同体积。25ml 滴定管就是把滴定管分成 25 等份，每一等份为 1ml，1ml 中再分 10 等份，每一小格为 0.1ml。读数时，在每一小格间可再估计出 0.01ml。

滴定管一般分为两种，一种是酸式滴定管，另一种是碱式滴定管。酸式滴定管的下端有玻璃活塞，可盛放酸液及氧化剂溶液，不能盛放碱液，因碱液常使活塞与活塞套黏合，难于转动。盛放碱液要用碱式滴定管，它的下端连接一橡皮管，内放一玻璃珠以控制溶液的流出，下面再连一尖嘴玻管，这种滴定管不能盛放酸或氧化剂等腐蚀橡皮的溶液。

若酸式滴定管漏水，要将滴定管活塞拔出，用干净的吸水纸将活塞及活塞套擦干，在活塞的粗端和活塞套的细端内面分别涂一薄层凡士林，也可只在活塞塞孔的两端，涂一薄层凡士林，小心不要涂在塞孔处以防堵塞孔眼。然后把活塞插入活塞套内，向同一方向转动活塞，直到活塞和活塞套上的凡士林层全部透明为止。在活塞末端套上一小橡皮圈以防活塞脱落。在滴定管内装入蒸馏水，置滴定管架上直立 2 分钟观察有无水滴滴下，缝隙中是否有水渗出；将活塞旋转 180° 再观察一次，没有漏水即可应用。

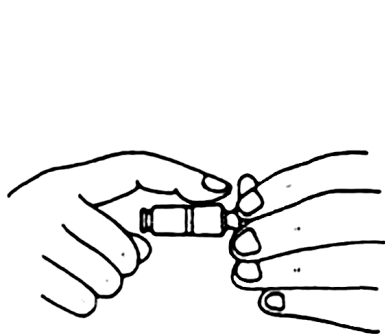


图 6-1 活塞涂油

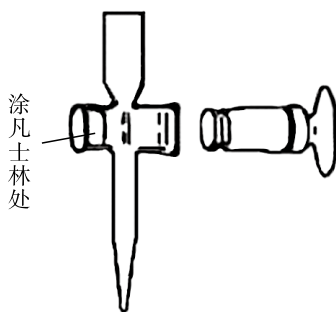


图 6-2 活塞安装

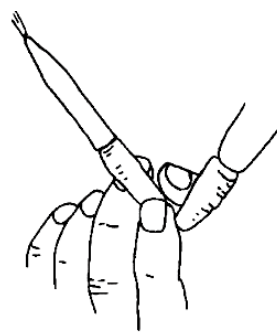


图 6-3 碱式滴定管排气

为了保证装入滴定管溶液的浓度不被稀释，因此要用该溶液洗滴定管 3 次，第一次用 10ml 左右，第二次及第三次各 5ml 左右。方法是注入溶液后，将滴定管横过来，慢慢转动，使溶液流遍全管，然后将溶液自下放出。洗好后，即可装入溶液。装溶液时要直接从试剂瓶倒入滴定管，不要经过漏斗等其他器皿。

将标准溶液充满滴定管后,应检查管的下部是否有气泡,如有气泡,可转动活塞,使溶液急速下流驱去气泡。如为碱式滴定管,则可将橡皮管向上弯曲,并在稍高于玻璃珠所在处用两手指挤压,使溶液从尖嘴口喷出,气泡即可除去。

装满或放出溶液后,必须等 1~2 分钟,使附着在内壁的溶液流下来,再进行读数。

如果放出溶液的速度较慢(例如,滴定到最后阶段,每次只加半滴溶液时),等 0.5~1 分钟即可读数。每次读数前要检查一下管壁是否挂水珠,管尖是否有气泡。读取滴定管刻度数时,可垂直夹在滴定管架上或手持滴定管上端使自由地垂直读取刻度。管尖若悬有液滴,应将其收入接受瓶内。滴定管内的液面呈弯月形,无色溶液的弯月面比较清晰。读数时,眼睛视线与溶液弯月面下缘最低点应在同一水平上,眼睛的位置不同会得出不同的读数,为了使读数清晰,也可在滴定管后边衬一张纸片作为背景,形成颜色较深的弯月带,读取弯月面的下缘,这样做不受光线的影响,易于观察(图 6-4)。深色溶液如 KMnO_4 溶液的弯月面难以看清,可观察液面的上缘。读数时应估计到 0.01ml。

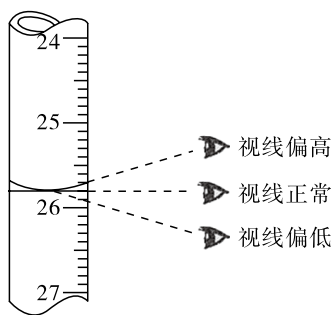


图 6-4 滴定管读数

由于滴定管刻度不可能非常均匀,所以在同一实验的各次滴定中,溶液的体积应该控制在滴定管刻度的同一范围。例如第一次滴定是在 0~20ml 的范围,那第二次滴定也使用这个范围,这样由于刻度不准确而引起的误差便可抵消。

使用酸式滴定管滴定时,左手拇指在前,食指及中指在后,一起控制活塞的转动,无名指和小指向手心弯曲,轻轻地贴着出口管(图 6-5)。转动活塞时,手心不要顶住活塞小头一端,以免将其顶出,使溶液溅漏;也不要过分向里扣压,以免造成活塞转动困难,不能操作自如。

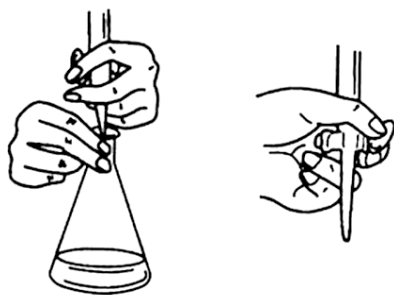


图 6-5 酸式滴定管操作

使用碱式滴定管时,用手指捏玻璃珠所在部位稍上处的橡皮,使之形成一条缝隙,溶液即可流出(图 6-6)。在锥形瓶(或称三角瓶)中进行滴定时,用右手拿住瓶颈,使瓶底离垫锥形瓶的白瓷板面 2~3cm。同时调节滴定管的高度,使滴定管的下端伸入

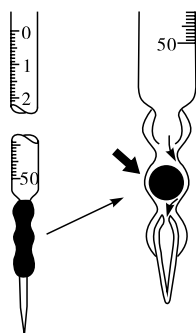


图 6-6 碱式滴定管操作

瓶口约 1cm。左手控制溶液流量，右手运用腕力使锥形瓶向同一方向做圆周旋转运动，这样能使滴下的溶液较快地分散以进行化学反应，但注意不要使瓶内溶液溅出。在滴定时，在溶液滴入的地方局部变色，摇晃后褪去，当褪去越来越慢时，也就是终点快到的时候，在滴定接近终点时，必须用少量蒸馏水吹洗锥形瓶内壁，使溅起的溶液淋下，保证作用完全，同时滴定速度要放慢，以防滴定过量，每次加入 1 滴或半滴溶液，不断摇动，直至到达终点。加半滴溶液的方法是：微微转动活塞，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，再用洗瓶以少量蒸馏水吹洗瓶壁（图 6-7）。

在烧杯中进行滴定时，将烧杯放在白瓷板上，调节滴定管的高度，使滴定管的下端伸入烧杯内 1cm 左右。滴定管下端应在烧杯中心的左后方处，但不要靠壁过近。右手持搅棒在右前方搅拌溶液。在左手滴加溶液的同时，搅棒应做圆周搅动，但不得接触烧杯壁和底。在加半滴溶液时，用搅棒下端承接悬挂的半滴溶液，放入烧杯中混匀。注意，搅棒只能接触液滴，不要接触滴定管尖（图 6-8）。其他注意点同前。

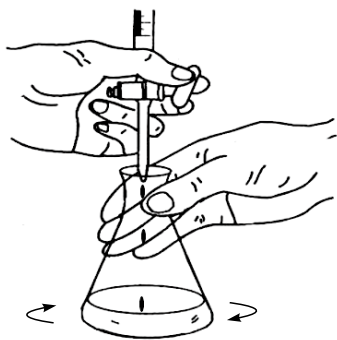


图 6-7 锥形瓶中的滴定操作

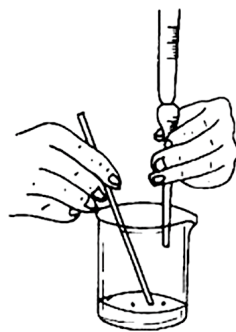


图 6-8 烧杯中的滴定操作

滴定结束后，滴定管内剩余的溶液应弃去，不得将其倒回原瓶，以免沾污整瓶溶液。随即洗净滴定管，使尖嘴向上夹在滴定管架上，备用。

平行滴定时，可根据前面滴定得到的数据，估算出到终点消耗标准溶液的大致体积，当离终点尚远时，可适当加快滴定速度。

三、容量瓶的使用

容量瓶是一种细长颈梨形的平底瓶，带有磨口塞或塑料塞。颈上有标线，表示在所指温度下当液体充满到标线时，液体体积恰好与瓶上所注明的体积相等。容量瓶一般用来配制标准溶液或试样溶液。

容量瓶在使用前先要检查其是否漏水。检查的方法是：放入自来水至标线附近，盖好瓶塞，瓶外水珠用布擦拭干净，用左手按住瓶塞，右手手指顶住瓶底边缘，把瓶倒立 2 分钟，观察瓶塞周围是否有水渗出。如果不漏，将瓶直立，把瓶塞转动约

180°, 再倒立过来观察瓶塞周围是否有水渗出, 检查两次很有必要, 因为有时瓶塞与瓶口不是任何位置都密合。在配制溶液时, 先将容量瓶洗净。如用固体物质配制溶液, 应先将固体物质在烧杯中溶解后, 再将溶液转移至容量瓶中。转移时, 要使玻璃棒的下端靠近瓶颈内壁, 让溶液沿壁流下 (图 6-9)。溶液全部流完后, 将烧杯轻轻沿玻璃棒上提, 同时直立, 使附着在玻璃棒与烧杯嘴之间的溶液沿玻璃棒流入容量瓶, 然后用蒸馏水洗涤烧杯三次, 洗涤液一并转入容量瓶。加入蒸馏水约至容量瓶容积的 $\frac{2}{3}$ 时, 摇动容量瓶, 使溶液混匀。接近标线时, 要用滴管慢慢滴加, 直至溶液的弯月面与标线相切为止。

盖好瓶塞, 将容量瓶倒转 (图 6-10), 使瓶内气泡上升, 并将溶液振荡数次, 再倒转过来, 使气泡再直升到顶, 如此反复数次直至溶液混匀为止 (图 6-11)。



图 6-9 溶液转移



图 6-10 盖子的拿法



图 6-11 摇匀操作

若样品很容易溶解时, 可以把一干净漏斗放在容量瓶上, 将称好的样品倒入漏斗中 (这时大部分已经落入容量瓶内)。然后, 从洗瓶吹出少量蒸馏水, 将残留在漏斗上的样品完全洗入容量瓶中。冲洗几次后, 轻轻提起漏斗, 再用洗瓶的水充分冲洗漏斗脚, 然后如前操作。

容量瓶不能久贮溶液, 尤其是碱性溶液, 它会侵蚀玻璃粘住瓶塞无法打开。因而配制好溶液后, 应将溶液倒入清洁干燥的试剂瓶中储存。容量瓶不能用火直接加热及烘烤。

四、移液管、吸量管的使用

移液管用于准确移取一定体积的溶液, 常用的有 5ml、10ml、25ml、50ml 等几种。吸量管一般只用于量取小体积的溶液, 管上有分刻度, 可以用来量取不同体积的溶液, 常用的有 0.1ml、0.2ml、0.5ml、1ml、2ml、5ml、10ml 等多种。

使用时, 洗净的移液管要用被吸取的溶液洗涤三次, 以除去管内残留的水分。方法是先用滤纸将尖端内外水吸去, 然后吸取溶液至球部 (尽量勿使溶液流回, 以免

稀释溶液)，将管横斜转动，使溶液流过管内所有的内壁；然后使管直立将溶液由尖嘴口放出。

吸取溶液时，一般可以用左手拿洗耳球，右手把移液管插入溶液中吸取。当溶液吸至标线以上时，马上用右手食指按住管口，取出，用滤纸擦干下端，然后稍松食指，使液面平稳下降，直至液面的弯月面与标线相切，按紧食指，将移液管垂直放入接受溶液的容器中，管尖与容器壁接触，放松食指，使溶液自由流出，流完后等 15 秒钟（图 6-12）。注意，除非特别注明需要“吹”的以外，管尖最后留有的少量溶液不能吹入接受容器中，因为在检定移液管体积时，就没有把这部分溶液算进去。

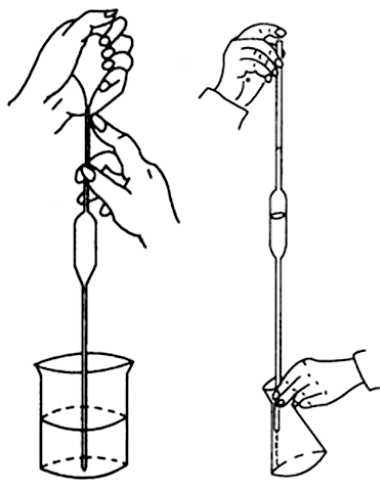


图 6-12 移液管吸取与放出溶液操作

用吸量管吸取溶液时，吸取溶液和调节液面至最上端标线的操作与移液管相同。放溶液时，用食指控制管口，使液面慢慢下降，至与所需的刻度相切时，按住管口，移去接受容器。分度刻到管尖的吸量管，若需要从最上面的标线放至管尖时，方法同使用移液管一样，若管上标有“吹”字，则在溶液流到管尖后，立即从管口轻轻吹一下。还有一种吸量管，分度刻到离管尖尚差 1~2cm 处。使用这种吸量管时，应注意不要使液面降到刻度以下。在同一实验中应尽可能使用同一根吸量管的同一段，并且尽可能使用上面部分，而不用末端收缩部分。

移液管和吸量管用完后应放在管架上。如短时间内不再用它吸取同一溶液时，应立即用自来水冲洗，再用蒸馏水清洗，然后放在管架上。

五、碘瓶的使用

为了避免碘液挥发而引起误差，在涉及碘量法测定时，常在具有玻塞，且瓶口呈漏斗状的锥形瓶中进行反应。这种锥形瓶称为碘瓶。它的塞子及瓶口内壁都是磨砂的。在瓶内进行反应时，要用蒸馏水封住瓶口。滴定时打开塞子，让瓶口的蒸馏水将挥发在塞子上的碘洗入碘瓶。

六、滴定分析仪器使用的注意事项

1. 移液管及吸量管一定用洗耳球吸取溶液，不可用嘴吸取。
2. 滴定管、量瓶、移液管及吸量管均不可用硬毛刷或其他粗糙物品擦洗内壁，以免造成内壁划痕，容量不准而损坏。每次用毕应及时洗涤，倒挂，自然沥干，不能在烘箱中烘烤。

3. 需精密量取 5ml、10ml、20ml、25ml、50ml 等整数体积的溶液，应选用相应大小的移液管，不能用两个或多个移液管分取相加的方法，来精密量取整数体积的溶液。

(秦子平)

实验四 滴定分析仪器的洗涤和使用练习

实验目的

1. 掌握 滴定分析的基本操作。
2. 学会 滴定分析仪器的洗涤方法。
3. 熟悉 滴定终点的观察与判断。

基本原理

为使滴定管、容量瓶、移液管等滴定分析仪器的容量不发生改变，洗涤时主张用洗涤液、铬酸洗液，不用去污粉。

滴定管是滴定时用来准确测量流出标准溶液体积的量器。管身是用细长而且内径均匀的玻璃管制成，上面刻有均匀的分度线，通过玻璃旋塞或乳胶管以控制滴定速度。

容量瓶是用来准确配制一定体积溶液的量入式容器。它是一种细颈梨形的平底玻璃瓶，通常由无色或棕色玻璃制成，带有磨口玻璃塞，颈上有一标线，在指定温度下，当溶液弯月面与标线相切时，所容纳的溶液体积等于瓶上标示的体积。容量瓶的瓶塞是磨口的，一般是配套使用。

移液管用于准确移取一定体积的溶液。当吸入溶液至其弯月面的最低点与标线相切后，使移液管垂直，让溶液自然流出，此时放出溶液的体积等于移液管上所标体积，移液管尖端吸留的部分溶液不必强制放出。

实验器材

(一) 主要实验仪器

酸式滴定管、碱式滴定管、容量瓶、移液管、刻度吸管、锥形瓶。

(二) 实验试剂

0.1mol/L HCl 溶液、0.1mol/L NaOH 溶液、甲基橙指示剂、酚酞指示剂。

方法及步骤

(一) 滴定分析仪器的洗涤

滴定分析法中常用的滴定管、容量瓶、移液管等容器，在使用之前必须洗干净，洗涤时可根据情况选择不同的方法。

1. 一般洗涤可先用自来水冲洗，必要时可用软毛刷刷洗，然后再用蒸馏水荡洗。
2. 对沾有油污等较脏的仪器，可用软毛刷沾些肥皂液或洗涤剂水溶液刷洗，然后用自来水冲洗干净，最后用蒸馏水荡洗。
3. 对一些用上述方法仍不能洗涤干净的容器，可用铬酸洗液洗涤。

4. 使用铬酸洗液的方法和注意事项 向仪器中注入洗液，洗液量约为仪器总容量的 $1/5$ ，然后慢慢转动仪器使仪器内壁全部被洗液润湿，过几分钟后再将洗液倒回原洗液瓶中。如仪器内部沾污严重，可将洗液充满仪器浸泡数分钟或数小时后，将洗液倒回原瓶，用自来水把残留在仪器上的洗液冲洗干净。如为碱式滴定管，要把橡皮管取下，将碱式滴定管插入洗液中，用洗耳球吸取洗液使滴定管内壁浸泡 1~2 分钟即可。

洗液有很强的腐蚀性，能灼伤皮肤和腐蚀衣物，使用时需格外小心，如不慎将洗液溅在皮肤、衣物上或洒在实验台上，应立即用水冲洗。

如果洗液已变为绿色，已不再具有去污能力，不能继续使用。

洗涤干净的仪器应该均匀被水润湿而不挂水珠，然后用少量的蒸馏水荡洗 2~3 次，已洗净的仪器不可再用布或纸擦拭，以免沾污仪器。

（二）滴定管的基本操作

1. 检查滴定管是否漏水 在滴定管内装入蒸馏水，置滴定管架上直立 2 分钟观察有无水滴滴下，是否有水渗出；若是酸式滴定管将活塞旋转 180° ，再观察一次。

2. 涂凡士林 若酸式滴定管漏水，须涂凡士林：须将酸式滴定管玻璃活塞取下，用滤纸将活塞和活塞套的水吸干，练习并学会涂凡士林。

3. 滴定管的洗涤 取酸式滴定管和碱式滴定管各一支，洗涤干净。

4. 装液 正式装液前要先荡洗。从试剂瓶将标准溶液直接倒入滴定管中，每次倒入 5~10ml，荡洗 2~3 次，让荡洗液从下端尖嘴流出。

荡洗后，将标准溶液倒入滴定管中。滴定管装满后，除去管内的气泡，在滴定管下端尖嘴放出管内多余的溶液，使管内标准溶液弯月面下缘最低点与“0”刻线相切。排气的方法如下：如果是酸式滴定管，可使溶液急速下流驱去气泡；如为碱式滴定管，则可将橡皮管向上弯曲，并在稍高于玻璃珠所在处用两手指挤压，使溶液从尖嘴口喷出，气泡即可除尽。

5. 滴定管读数 待滴定管内液面稳定后，方可读数。读数时，滴定管应保持垂直，视线应与溶液弯月面下缘保持水平，偏低偏高都会带来误差，估读至 0.00ml。

6. 滴定操作练习

（1）甲基橙指示剂终点判断的训练 从碱式滴定管中放出数毫升 NaOH 溶液于锥形瓶中，加 2~4 滴甲基橙指示剂，摇匀，用 HCl 溶液滴定，边滴定边不停地旋摇锥形瓶，使之充分反应。并注意观察溶液的颜色变化。刚开始滴定速度可稍快些，在近等量点时，

速度应减慢，要一滴一滴的加入，甚至半滴半滴加入，当滴下的 HCl 液使溶液的颜色突然由黄色变为橙色，表示滴定终点已到。如果溶液由黄色变为红色，说明终点过了，可以用 NaOH 溶液回滴，溶液显橙色为终点。如果溶液由红色又变为黄色，说明终点又过了，还需要再用 HCl 溶液滴定。反复滴定，掌握甲基橙滴定终点的判断。

(2) 酚酞指示剂终点判断的训练 从酸式滴定管中放出数毫升 HCl 标准溶液于锥形瓶中，加 2~4 滴酚酞指示剂，溶液显无色，摇匀，用 NaOH 溶液滴定至淡粉色，半分钟颜色不褪，即为终点。如果滴定到溶液的红色较深，说明终点已过，应该用 HCl 溶液回滴，滴定至无色，然后再用 NaOH 溶液滴定至微红色，半分钟不褪，即为终点。这样反复练习，掌握酚酞滴定终点的判断。

(3) 碱滴酸的训练 用右手拿锥形瓶，左手控制酸式滴定管的活塞，向锥形瓶中放入 HCl 溶液数毫升，加 2~4 滴酚酞指示剂，用碱式滴定管中的 NaOH 溶液滴定。滴定开始前，先把悬挂在滴定管尖端的液滴除去。滴定时用左手控制阀门，右手持锥形瓶，并不断旋摇，使溶液均匀混和，将到滴定终点时，滴定速度要慢，最后一滴一滴乃至半滴半滴地滴加，以防止过量。近终点时，用洗瓶冲洗锥形瓶的内壁，使沾在壁上的溶液都流入溶液中，充分反应。滴定至溶液由无色变为淡红色，且在半分钟内不消失即为终点。过 1~2 分钟后，记录消耗 HCl、NaOH 溶液的体积，重复滴定 2~3 次。求体积比 $V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$ ，计算体积比的平均值及其相对平均偏差。

(4) 酸滴碱的训练 从碱式滴定管放出 NaOH 溶液数毫升，置于锥形瓶中，加 2~4 滴甲基橙指示剂，溶液呈淡黄色，用 HCl 溶液滴定至溶液由黄色变为橙色，且在半分钟内不褪即为终点。记录消耗 HCl、NaOH 溶液的体积。重复滴定 2~3 次，求体积比 $V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$ ，计算体积比的平均值及其相对平均偏差。

练习完毕，将滴定管洗净，使尖嘴向上夹在滴定管架上。

滴定操作是化学实验最基础的操作训练之一，属滴定分析的基本功。要多进行练习，直至自己感觉基本掌握滴定管的操作，能正确读数以及准确判断滴定终点为止。

(三) 容量瓶的基本操作

用固体物质配制溶液，应先将固体物质在烧杯中溶解后，再将溶液转移至容量瓶中。转移时，要使玻璃棒的下端靠近瓶颈内壁，烧杯嘴紧靠搅拌棒，倾斜烧杯使溶液沿玻璃棒缓缓流入瓶中。待溶液流完后，将烧杯嘴紧靠搅拌棒，把烧杯沿搅拌棒向上提起，并使烧杯直立，使附着在烧杯嘴上的少许溶液流入烧杯，再将搅拌棒放回烧杯中，然后，用洗瓶吹洗搅拌棒和烧杯内壁，再将溶液按上述方法转移到容量瓶中。如此吹洗、转移的操作应重复 3~4 次，以保证定量转移完全。然后加入蒸馏水，至溶液体积约为容量瓶容积的 2/3 时，摇动容量瓶，使溶液混匀。继续加入蒸馏水，到液面接近瓶颈标线时，改用滴管加水，直到溶液的弯液面与标线相切为止，随即盖上瓶塞。一手捏住瓶颈上端，

食指压住瓶塞，一手三指托住瓶底，将容量瓶倒转，使瓶内气泡上升，并将溶液振荡数次，再倒转过来，使气泡再直升到顶，如此重复 7~15 次，使溶液充分混匀。

如用容量瓶来稀释溶液，则用移液管移取一定体积的溶液于容量瓶中，然后，再按前述方法稀释、混匀溶液。

容量瓶基本操作训练：

1. 检查容量瓶是否漏水。
2. 洗涤容量瓶。
3. 练习向容量瓶中转移溶液，可以用自来水或蒸馏水代替溶液做练习。
4. 练习混匀溶液的操作。

（四）移液管基本操作

移液管的管口小，不能刷洗，应用铬酸洗液泡洗。洗至内壁和外壁不挂水珠，并用蒸馏水润洗三次。

移液管使用时，洗净的移液管要用被吸取的溶液润洗 3 遍，除去管内残留的水分，以防溶液被稀释。方法是先用滤纸将尖端内外的水吸去，然后吸取溶液至球部，立即用右手指按住管口（尽量勿使溶液回流），将管横过来，用两手拿住并转动移液管，使溶液布满全管内壁，将管直立，使溶液由尖嘴放出，弃去；依此反复 3 次。

吸取溶液时，用移液管从容量瓶中移取溶液时，一般用左手拿洗耳球，右手把移液管插入溶液中吸取。拿移液管的手，拇指与中指拿住移液管上端距管口 2~3cm 的部位，食指在管口的上方，将移液管插入容量瓶内液面以下 1~2cm 深度（若插入太深，外壁沾带溶液较多；若插入太浅，液面下降时会吸空）。排出洗耳球中的空气后，将其紧靠在移液管上口上，慢慢松开，借助吸力吸取溶液，当管中的液面上升至标线以上时，迅速用食指按住管口。稍稍放松食指或用大拇指和中指轻轻转动移液管，使液面缓慢下降，直到溶液弯液面与管颈标线相切，按紧食指，使溶液不再流出；用滤纸擦去管尖外壁的溶液；将移液管垂直放入接受溶液的容器中，管尖与容器壁接触，放松食指，使溶液自由流出，流完后再等 15 秒钟。注意，除非特别注明需要“吹”的以外，管尖最后留有的少量溶液不能吹入接受容器中，因为在检定移液管体积时，就没有把这部分溶液算进去。

移液管基本操作训练：

1. 洗涤移液管，并练习荡洗移液管的操作方法。可以用自来水或蒸馏水代替溶液做练习。
2. 反复练习并学会用移液管移取溶液的操作。

数据记录与处理

1. HCl 滴定 NaOH 按表 6-1 进行操作。

表 6-1 HCl 滴定 NaOH 数据记录

项目 \ 编号	1	2	3
HCl 溶液终读数 (ml)			
HCl 溶液初读数 (ml)			
消耗 HCl 溶液体积 (ml)			
NaOH 溶液终读数 (ml)			
NaOH 溶液初读数 (ml)			
消耗 NaOH 溶液体积 (ml)			
$V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$			
$V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$ 平均值			
相对平均偏差 (%)			

2. NaOH 滴定 HCl 按表 6-2 进行操作。

表 6-2 NaOH 滴定 HCl 数据记录

项目 \ 编号	1	2	3
NaOH 溶液终读数 (ml)			
NaOH 溶液初读数 (ml)			
消耗 NaOH 溶液体积 (ml)			
HCl 溶液终读数 (ml)			
HCl 溶液初读数 (ml)			
消耗 HCl 溶液体积 (ml)			
$V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$			
$V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$ 平均值			
相对平均偏差 (%)			

注意事项

每次滴定都必须将酸、碱溶液重新装至滴定管的零刻度线附近。

指示剂本身为弱酸或弱碱,用量过多会产生误差,且高浓度的指示剂变色也不灵敏,不要多用。

思考题

1. 如何判断器皿是否洗涤干净?
2. 在滴定分析中, 滴定管、移液管为何需要用操作溶液润洗? 滴定中使用的锥形瓶是否也要用滴定剂润洗? 为什么?
3. 为什么酸式滴定管能盛放酸液和氧化性溶液而不能盛放碱液? 而碱性滴定管却不能盛放酸液或氧化性溶液?
4. 从滴定管中放出半滴溶液的操作要领是什么?
5. 为什么每次滴定, 滴定管读数的起点都要调到 0 刻度或其附近?

(秦子平)

实验五 盐酸标准溶液的配制与标定

实验目的

1. 掌握 酸式滴定管的滴定操作, 盐酸标准溶液配制、标定的原理与方法。
2. 学会 根据甲基橙示剂的颜色变化, 判断滴定终点的方法。

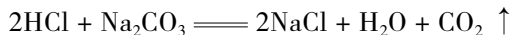
基本原理

酸标准溶液常用 HCl。

由于浓 HCl 不够稳定, 易挥发, 所以用间接法来配制其标准溶液。

标定盐酸溶液的基准物质可用无水碳酸钠、硼砂等。此实验选用无水碳酸钠为基准物, 以甲基橙为指示剂, 溶液由黄色突变为橙色即为终点。

用 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液时的滴定反应为:



实验器材

(一) 主要实验仪器

酸式滴定管、容量瓶、移液管、锥形瓶。

(二) 实验试剂

HCl 溶液、甲基橙指示剂。

方法及步骤

1. 0.1mol/L 盐酸标准溶液的配制 用量筒量取约 5ml 浓盐酸, 置于 500ml 量杯中, 加蒸馏水稀释至刻线, 充分振摇, 混匀, 置于试剂瓶中, 贴上标签备用。

2. 盐酸标准溶液的标定 用减量法精密称取 1.1~1.3g 基准 Na_2CO_3 ，置烧杯中，加水溶解后，完全转移至 250ml 容量瓶中，加水至刻度，摇匀，配成 250.0ml 溶液。

用 25ml 移液管移取上述配得的溶液 25.00ml 溶液，置于 250ml 锥形瓶中，加甲基橙指示剂 2~4 滴，用待标定的 HCl 标准溶液滴至橙色，即为终点。记录消耗 HCl 的体积。平行标定 3 次。计算盐酸标准溶液的浓度及其相对平均偏差。

盐酸标准溶液浓度的计算公式：

$$C_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{25.00}{250.0} \times 2 \times 1000}{V_{\text{HCl}} \times 106.0}$$

数据记录与处理

Na_2CO_3 基准物的质量：

项目 \ 编号	1	2	3
HCl 溶液终读数 (ml)			
HCl 溶液初读数 (ml)			
消耗 HCl 溶液体积 V_{HCl} (ml)			
HCl 溶液浓度 c_{HCl} (ml)			
HCl 溶液浓度平均值			
相对平均偏差 (%)			

注意事项

1. 滴定时每次要从零刻度开始，以消除滴定管刻度不匀所产生的系统误差。
2. 倒 HCl 溶液时，手心要握住试剂瓶上标签部位，以保护标签。

思考题

1. HCl 标准溶液能否用直接法配制，为什么？
2. 基准物质应具备哪些条件？
3. 滴定管内有气泡存在时，对滴定有何影响？

(秦子平)

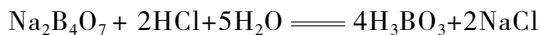
实验六 药用硼砂的含量测定

实验目的

1. 掌握 酸碱滴定法测定硼砂含量的原理。
2. 学会 根据甲基红指示剂的颜色变化, 判断滴定终点的方法。

基本原理

硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 是一个强碱弱酸盐, 其滴定产物硼酸是一个很弱的酸 ($K_a = 7.3 \times 10^{-10}$), 并不干扰盐酸标准溶液对硼砂的测定。在计量点前, 酸度很弱, 计量点后, 盐酸稍过量时溶液 pH 值急剧下降, 形成突跃。反应式如下:



计量点时 $\text{pH}=5.1$, 可选用甲基红为指示剂。

实验器材

(一) 主要实验仪器

25.00ml 酸式滴定管、250.0ml 容量瓶、烧杯、25.00ml 移液管、250ml 锥形瓶、玻璃棒。

(二) 实验试剂

HCl 标准溶液 (0.1mol/L)、甲基红指示剂、药用硼砂样品。

方法及步骤

准确称取 3.8~4.7g 硼砂样品, 置烧杯中, 加水溶解后, 完全转移至 250ml 容量瓶中, 加水至刻度, 摇匀, 配成 250.0ml 溶液。

用 25ml 移液管移取上述配得的溶液 25.00ml 溶液, 置于 250ml 锥形瓶中, 加甲基红指示剂 2~4 滴, 用已标定过的 HCl 标准溶液滴定至溶液由黄色突变为橙色, 即为终点。记录消耗 HCl 的体积。平行滴定 3 次。计算硼砂样品的含量及其相对平均偏差。

硼砂样品含量计算公式:

$$\omega_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} (\%) = \frac{c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} \times M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{S \times \frac{25.00}{250.0} \times 2 \times 1000} \times 100\%$$

$$M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 381.4 \text{ g/mol}$$

数据记录与处理

硼砂样品的质量：

项目 \ 编号	1	2	3
HCl 溶液终读数 (ml)			
HCl 溶液初读数 (ml)			
消耗 HCl 溶液体积 V_{HCl} (ml)			
硼砂样品的含量 w (%)			
硼砂样品含量 w (%) 平均值			
相对平均偏差 (%)			

注意事项

硼砂量较大，不易溶解，必要时可加热使其溶解。

思考题

1. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 如部分风化，则测定结果偏高还是偏低？
2. 硼砂是强碱弱酸盐，可用盐酸标准溶液直接滴定，为什么？醋酸钠也是强碱弱酸盐，是否能用盐酸标准溶液直接滴定？

(李俊波)

实验七 氢氧化钠标准溶液的配制与标定

实验目的

1. 掌握 氢氧化钠标准溶液标定的原理与方法。
2. 学会 根据酚酞指示剂的颜色变化，判断滴定终点的方法；氢氧化钠标准溶液配制方法。

基本原理

碱标准溶液常用 NaOH 。

由于 NaOH 不够稳定，也不易获得纯品，所以用间接法来配制其标准溶液。

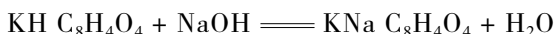
NaOH 易吸收空气中的 CO_2 ，使得溶液中含有 Na_2CO_3 。经标定后的含有碳酸钠的 NaOH 溶液，若测定与标定不是用相同的指示剂，则将发生一定的误差。因此应配制不含 Na_2CO_3 的 NaOH 溶液。

饱和的 NaOH 溶液具有不溶解 Na_2CO_3 的性质。所以用固体 NaOH 配制饱和溶液，其中的 Na_2CO_3 可以沉降下来。先配制饱和的 NaOH 溶液，待溶液澄清后，吸取上层的溶液，用新煮沸并冷却的水稀释所需浓度，即得不含 Na_2CO_3 的 NaOH 溶液。

标定 NaOH 溶液的基准物质可用草酸、苯甲酸、邻苯二甲酸氢钾等。也可以用标准酸溶液标定。

用邻苯二甲酸氢钾为基准物及用 HCl 标准溶液比较法进行标定时，以酚酞为指示剂，溶液由无色变为淡红色即为终点。

用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液时的滴定反应为：



用 HCl 标准溶液比较法标定 NaOH 溶液时的滴定反应为：



实验器材

（一）主要实验仪器

酸式滴定管、碱式滴定管、容量瓶、移液管、锥形瓶。

（二）实验试剂

HCl 溶液、NaOH 溶液、酚酞指示剂。

方法及步骤

1. 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液的配制 取氢氧化钠饱和溶液 2.8ml 置 500ml 量杯内，加新煮沸放冷的蒸馏水，稀释至标线，倒入试剂瓶中，贴上标签、备用。

2. NaOH 标准溶液的标定

（1）用邻苯二甲酸氢钾为基准物标定 精密称取 4.1~5.0g 基准物邻苯二甲酸氢钾，置烧杯中，加水，温热使之溶解，冷却后完全转移至 250ml 容量瓶中，加水至刻度，摇匀，配成 250.0ml 溶液。

用 25ml 移液管移取上述配得的溶液 25.00ml 溶液，置于 250ml 锥形瓶中，加酚酞指示剂 2~4 滴，用待标定的 NaOH 标准溶液滴定至溶液呈淡红色，且 30 秒不褪色，即为终点。记录消耗 NaOH 溶液的体积。平行标定 3 次。计算 NaOH 标准溶液的浓度及其相对平均偏差。

NaOH 标准溶液浓度的计算公式：

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \times \frac{25.00}{250.0} \times 1000}{M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \times V_{\text{NaOH}}}$$

$$M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = 204.2 \text{ g/mol}$$

(2) 用 HCl 标准溶液比较法标定 从酸式滴定管放出 HCl 标准溶液 20.00ml，置锥形瓶中，加酚酞指示剂 2~4 滴，用待标定的 NaOH 溶液滴定至淡红色，半分钟内不消失即为终点，记录消耗 NaOH 溶液的体积。平行滴定三次。计算 NaOH 标准溶液的浓度及其相对平均偏差。

NaOH 标准溶液浓度的计算公式：

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

数据记录与处理

1. 用邻苯二甲酸氢钾为基准物标定

基准物邻苯二甲酸氢钾的质量：

项目 \ 编号	1	2	3
NaOH 溶液终读数 (ml)			
NaOH 溶液初读数 (ml)			
消耗 NaOH 溶液体积 V_{NaOH} (ml)			
NaOH 溶液浓度 c_{NaOH} (mol/L)			
NaOH 溶液浓度平均值			
相对平均偏差 (%)			

2. 用 HCl 标准溶液比较法标定

HCl 标准溶液浓度：

项目 \ 编号	1	2	3
NaOH 溶液终读数 (ml)			
NaOH 溶液初读数 (ml)			
消耗 NaOH 体积 V_{NaOH} (ml)			
HCl 溶液终读数 (ml)			
HCl 溶液初读数 (ml)			
消耗 HCl 溶液体积 V_{HCl} (ml)			
NaOH 溶液浓度 c_{NaOH} (mol/L)			
NaOH 溶液浓度平均值			
相对平均偏差 (%)			

注意事项

1. 饱和氢氧化钠液应贮存于聚乙烯塑料瓶中，一般碱溶液应贮存于带有橡皮塞的试剂瓶中。
2. 配好的溶液应保存于试剂瓶中，贴上标签，注明溶液的名称、浓度以及配制日期。

思考题

1. NaOH 标准溶液能否用直接法配制，为什么？
2. 如何计算称取基准物邻苯二甲酸氢钾的质量范围？称得太多或太少对标定有何影响？
3. 待标定的 NaOH 溶液装入碱式滴定管前，为什么要用少量的此溶液润洗 2~3 遍？
4. 滴定近终点时，为什么要用少量蒸馏水冲洗锥形瓶内壁？

（覃永余）

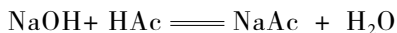
实验八 食醋中总酸量测定

实验目的

1. 学会 碱标准溶液测定弱酸物质含量的方法，液体样品的取样方法。
2. 练习 滴定分析操作。

基本原理

食醋的质量浓度为 30~50g/L，食醋中除含乙酸外还含有乳酸等有机酸。可用 NaOH 标准溶液直接滴定，测定总酸量，以含量最多的乙酸表示。滴定反应如下：



以酚酞为指示剂，终点时溶液呈淡粉色。

实验器材

（一）主要实验仪器

25ml 碱式滴定管、25ml 移液管、250ml 容量瓶、250ml 锥形瓶。

（二）实验试剂

NaOH 溶液、酚酞指示剂、食醋。

方法及步骤

1. 用移液管移取 25.00ml 食醋样品，置于 250.0ml 容量瓶中，加蒸馏水稀释至标线，充分混匀。

2. 用 25.00ml 移液管吸取上述配得的食醋溶液 25.00ml，置于锥形瓶中，加酚酞指示剂 1~2 滴，用标准 NaOH 标准溶液滴定至溶液呈淡粉色且半分钟内不退色即为终点，记录所消耗 NaOH 标准溶液的体积。平行滴定 3 次。

食醋样品总酸量计算公式：

$$\rho(\text{g/L}) = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} M_{\text{HAc}}}{V_{\text{样品}} \times \frac{25.00}{250.0}}$$

数据记录与处理

食醋样品体积 (ml) :

项目 \ 编号	1	2	3
标准 NaOH 溶液的浓度 (mol/L)			
滴定前碱溶液的初读数 (ml)			
滴定后碱溶液的终读数 (ml)			
消耗标准 NaOH 溶液的体积 (ml)			
食醋样品溶液的总酸量 (g/L)			
食醋样品总酸量的平均值			
相对平均偏差 (%)			

注意事项

1. 强碱 NaOH 溶液滴定弱酸 HAc 的突跃范围小，pH 在 7.75~9.75，而化学计量点的 pH 在碱区，所以必须选择在碱性区域变色的指示剂，如酚酞、百里酚蓝等。

2. 随着 NaOH 溶液的滴入，形成了 HAc-NaAc 缓冲体系，溶液 pH 值变化较慢。但在接近化学计量点时，HAc 浓度迅速减少，缓冲作用减弱，pH 值增加较快。故要注意观察溶液颜色的变化。

思考题

1. 为什么当把 NaOH 溶液装进滴定管时，一定要用 4~5ml 的 NaOH 溶液冲洗 2~3 次，而锥形瓶则不用欲装溶液洗涤，说明其理由。

2. 分析 NaOH 溶液滴定 HAc 溶液过程中，溶液 pH 的变化情况。

(张悦)

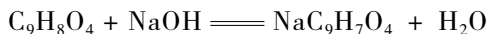
实验九 乙酰水杨酸含量的测定

实验目的

1. 掌握 碱滴定液测定水杨酸含量的方法。
2. 学会 用双指示剂法测定混合碱组成的方法，碱滴定液测定弱酸物质含量的方法。
3. 练习 滴定分析操作。

基本原理

乙酰水杨酸（阿司匹林）是常用的解热镇痛药，含芳酸酯类结构，在水溶液中离解出 H^+ ，故可用 NaOH 滴定液直接滴定，以酚酞作指示剂，终点时溶液呈淡粉色。滴定反应如下：



计算公式：

$$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 \% = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} c_{\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4}}{S \times \frac{25.00}{250.0} \times 1000} \times 100\%$$

$$M_{\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4} = 180.2 \text{ g/mol}$$

实验器材

（一）主要实验仪器

25ml 碱式滴定管、25ml 移液管、250ml 容量瓶、250ml 锥形瓶、电子天平。

（二）实验试剂

NaOH 溶液、酚酞指示剂、乙酰水杨酸、无水乙醇。

方法及步骤

准确称取 3.5~4.2g 乙酰水杨酸样品，置烧杯中，加入 80ml 乙醇及 80ml 水，水浴温热使之溶解，待冷却至室温后，完全转移至 250ml 容量瓶中，加水至刻度，摇匀，配成 250.0ml 溶液。

用 25ml 移液管移取上述配得的溶液 25.00ml 溶液，置于 250ml 锥形瓶中，加酚酞指示剂 2~4 滴，用已标定过的 NaOH 标准溶液滴定至溶液呈淡粉色且半分钟内不褪色即为终点，记录消耗 NaOH 滴定液的体积。平行滴定 3 次。

计算乙酰水杨酸的含量。

数据记录与处理

项目 \ 编号	1	2	3
标准 NaOH 溶液的浓度 (mol/L)			
滴定前 NaOH 溶液的初读数 (ml)			
滴定后 NaOH 溶液的终读数 (ml)			
消耗标准 NaOH 溶液的体积 (ml)			
乙酰水杨酸的含量 (%)			
乙酰水杨酸的含量的平均值			
相对平均偏差 (%)			

注意事项

1. 乙酰水杨酸微溶于水，易溶于乙醇，故用乙醇作溶剂。
2. 滴定操作时，氢氧化钠溶液的滴加速度要快，以避免乙酰水杨酸在碱中水解。

思考题

1. 弱酸性物质可用强碱直接滴定的条件是什么？
2. 还可以用其他的哪种滴定分析法来测定乙酰水杨酸的含量。

(蒙衍强)

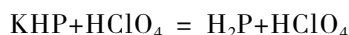
实验十 高氯酸标准溶液的配制与标定

实验目的

1. 掌握 非水溶液酸碱滴定的原理和操作。
2. 了解 高氯酸标准溶液的配制方法。

基本原理

冰醋酸是滴定弱碱最常用的非水溶剂。在冰醋酸中高氯酸的酸性最强，形成的产物易溶于有机溶剂，所以常用高氯酸作为标准溶液。标定高氯酸常用邻苯二甲酸氢钾作为基准物质，利用其在冰醋酸中呈碱性，可以被高氯酸滴定，滴定反应见下式：



采用结晶紫作为指示剂，用高氯酸的冰醋酸标准溶液滴定到紫色转为蓝色为反应终点。

实验器材

(一) 主要实验仪器

电子天平、台秤、容量瓶、锥形瓶、量筒、酸式滴定管、烧杯。

(二) 实验试剂

高氯酸、冰醋酸、酸酐、邻苯二甲酸氢钾、结晶紫指示剂。

方法及步骤

1. 无水冰醋酸配制 取一级冰醋酸 (99.8%, 密度 1.050g/mol) 500ml, 加醋酸酐 5.68ml, 混合, 振荡摇匀。

2. 0.1mol/L HClO₄-HAc 标准溶液的配制 取 70%~72% 的 HClO₄ 约 4.25ml, 缓慢加入 375ml 无水冰醋酸, 混合均匀, 缓慢滴加醋酸酐 12ml, 边加边摇, 加完后振荡摇匀, 冷却至室温, 再加入适量冰醋酸稀释成 500ml, 摇匀置于棕色瓶放置 24 小时, 使用前标定其浓度。

3. 标定 取在 105℃ 干燥至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾约 0.12g, 精密称定, 置于干燥的锥形瓶中, 加无水冰醋酸 20~25ml 使其溶解, 加结晶紫指示剂 1 滴 (5g/L), 用上述配制的标准溶液滴定至颜色由紫色变至蓝色为终点。另取冰醋酸 20ml, 按上述操作进行空白试验校正。根据标准液的消耗量与邻苯二甲酸氢钾的取用量, 可算出标准溶液浓度。并行测定 3 次以上。

HClO₄-HAc 标准溶液浓度如下式:

$$c_{\text{HClO}_4} = \frac{m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}{M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} (V_{\text{HClO}_4} - V_{\text{空}})} \quad (M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = 204.23 \text{ g/mol})$$

数据记录与处理

基准邻苯二甲酸氢钾的质量: $M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} =$

项目 \ 编号	1	2	3
HClO ₄ -HAc 溶液终读数 (ml)			
HClO ₄ -HAc 溶液初读数 (ml)			
消耗 HClO ₄ -HAc 溶液体积 V_{HClO_4} (ml)			
HClO ₄ -HAc 溶液浓度 c_{HClO_4} (mol/L)			
HClO ₄ -HAc 溶液浓度平均值			
相对平均偏差 (%)			

注意事项

1. 配制高氯酸标准溶液时，不能将醋酸酐直接加入到高氯酸中，应将高氯酸先用冰醋酸稀释后，再缓缓滴加醋酸酐，否则，会因为剧烈的发热反应，造成不安全。
2. 本实验所有使用仪器必须干燥，不能有任何水分。
3. 冰醋酸、醋酸酐、高氯酸均具有腐蚀性，使用时注意安全。
4. 由于冰醋酸的膨胀系数较大，所以若滴定样品和标定高氯酸滴定液时的温度差别超过 10°C 时，需重新在相同条件下进行标定。

思考题

1. $0.1\text{mol/L HClO}_4\text{-HAc}$ 标准溶液的配制中加入醋酸酐的目的是什么？
2. 结晶紫指示剂的适用范围？

(蒙衍强)

实验十一 生理盐水中氯化钠的含量测定

实验目的

1. 掌握 沉淀滴定法中吸附指示剂法测定氯化钠的原理及方法。
2. 学会 用吸附指示剂确定滴定终点。
3. 练习 滴定分析仪器的基本操作。

基本原理

采用吸附指示剂法测定氯化钠的含量，为了使 AgCl 保持较强的吸附能力，应使沉淀保持胶体状态。为此，可将溶液适当稀释，并加入糊精溶液以保护胶体。

用 AgNO_3 标准溶液滴定 NaCl 溶液，以荧光黄为指示剂，终点时胶体溶液由黄绿色转变为微红色，其变化过程如下：

终点前 溶液中 Cl^- 过量 $(\text{AgCl}) \text{Cl}^- \text{M}^+$

终点时 溶液中 Ag^+ 过量 $(\text{AgCl}) \text{Cl}^- \text{X}^-$

此时溶液中 $(\text{AgCl}) \text{Ag}^+$ 吸附 $\text{FI}^- \rightarrow (\text{AgCl}) \text{Ag}^+ \cdot \text{FI}$
微红色

实验器材

(一) 主要实验仪器

酸式滴定管(棕色, 25ml)、移液管(10ml)、量筒(5ml, 50ml)、容量瓶(250ml)、锥形瓶(250ml)、胶头滴管、塑料洗瓶、小药勺、玻璃棒、洗耳球、滤纸。

(二) 实验试剂

CaCO₃ (AR)、0.1mol/L AgNO₃ 滴定液 (直接法配制或已准确标定)、生理盐水、糊精 (2% 水溶液)、荧光黄指示剂 (0.1% 乙醇溶液)。

方法步骤

1. 精密移取生理盐水 10.00ml 3 份, 分别置于 3 个锥形瓶中, 各加水 40ml、糊精 5ml、碳酸钙 0.1g, 荧光黄指示液 8 滴, 摇匀, 用已标定的 AgNO₃ 滴定液滴定至浑浊液由黄绿色变为微红色, 即为终点, 记录消耗 AgNO₃ 滴定液的体积。

2. NaCl 百分含量计算公式:

$$\text{NaCl 含量}(\%) = \frac{c_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} \times M_{\text{NaCl}} \times 10^{-3}}{V_{\text{生理盐水}}} \times 100\%$$

其中 $M_{\text{NaCl}}=54.88\text{g/mol}$ 。

数据记录与处理

	第一份	第二份	第三份
移取生理盐水体积 (ml)			
AgNO ₃ 滴定液浓度 (mol/L)			
消耗 AgNO ₃ 滴定液体积 V_{AgNO_3} (ml)			
NaCl 含量 % (g/ml)			
NaCl 含量平均值 % (g/ml)			
偏差 d			
平均偏差 $\bar{d}$			
相对平均偏差 $R\bar{d}$			

注意事项

1. 光线能促进荧光黄对 AgCl 的分解作用, 滴定时应避光或暗处操作。
2. 当 AgCl 沉淀开始凝聚时, 表示已快到终点, 此时需逐滴加入 AgNO₃ 滴定液, 并用力振摇。
3. 试验结束, 所用器皿应直接用纯化水洗涤, 不可用自来水, 避免生成银盐沉淀。

思考题

1. 滴定氯化钠为什么选荧光黄指示剂? 能否用曙红? 为什么?
2. 用吸附指示剂法测定时加入糊精及碳酸钙的目的是什么?

(蒙衍强)

实验十二 直接法配制 EDTA 标准溶液及水的总硬度测定

实验目的

1. 学会 直接法配制标准溶液，水的总硬度测定方法和计算，根据铬黑 T 指示剂的颜色变化判断滴定终点的方法。
2. 熟悉 巩固容量瓶的使用方法。

基本原理

1. EDTA 是一种氨羧配合剂，能与大多数金属离子形成 1:1 型螯合物。由于 EDTA 能制成纯品，故可用直接法配制。

2. 通常称含较多量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的水为硬水，水的总硬度是指水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的总量。水的硬度是表示水质的一个重要指标。

水的总硬度的测定一般采用配位滴定法，在 $\text{pH} \approx 10$ 的氨性缓冲溶液中以铬黑 T (EBT) 为指示剂，用 EDTA 标准溶液直接测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量。由于 $K_{\text{CaY}} > K_{\text{MgY}} > K_{\text{Mg,EBT}} > K_{\text{Ca,EBT}}$ ，铬黑 T 先与部分 Mg^{2+} 配合为 Mg-EBT (酒红色)。当 EDTA 滴入时，EDTA 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 配合，终点时 EDTA 夺取 Mg-EBT 中的 Mg^{2+} ，将 EBT 置换出来，溶液由酒红色转为纯蓝色，指示终点到达。

国际上水的硬度有多种表示方法，常用水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量换算为 CaO 含量的方法表示，单位为 mg/L 。计算水的总硬度的公式为：

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{m_{\text{EDTA}}}{\frac{V_{250.0}}{1000} \times M_{\text{EDTA}}}$$

$$\text{水的总硬度} = \frac{c_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{CaO}}}{V_{\text{水}}} \times 1000$$

$$M_{\text{EDTA}} = 372.2 \text{ g/mol} \quad M_{\text{CaO}} = 56.08 \text{ g/mol}$$

实验器材

(一) 主要实验仪器

25ml 酸式滴定管、250ml 容量瓶、烧杯、25ml 移液管、250ml 锥形瓶、玻璃棒。

(二) 实验试剂

分析纯 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4Cl 缓冲溶液、铬黑 T 指示剂。

方法及步骤

1. 配制 0.01 mol/L EDTA 标准溶液 准确称取干燥后的分析纯 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 约 0.93 g 置于烧杯中，加蒸馏水约 150 ml ，微热使之溶解，冷却后定量转移至 250.0 ml 容

量瓶中，用少量蒸馏水冲洗烧杯、玻璃棒 2~3 次，洗涤液一起并入容量瓶中，加水稀释至标线，充分混匀，备用。计算上述配得的 EDTA 溶液浓度。

2. 水的总硬度测定 用 25.00ml 移液管移取自来水 25.00ml 置于锥形瓶中，加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4Cl 缓冲溶液 7ml，3~4 滴铬黑 T 指示剂。用上述配得 EDTA 标准溶液滴定到溶液由酒红色变为蓝色即为终点。记录所消耗 EDTA 溶液的体积。平行测定 3 次。

3. 空白试验 做空白试验。

数据记录与处理

水样体积 (ml) :

项目 \ 编号	1	2	3
称取分析纯 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量 (g)			
计算配得 EDTA 溶液的浓度 (mol/L)			
滴定前 EDTA 溶液的初读数 (ml)			
滴定后 EDTA 溶液的终读数 (ml)			
消耗标准 EDTA 溶液的体积 (ml)			
水的总硬度 (mg/L)			
水的总硬度的平均值			
相对平均偏差 (%)			

注意事项

1. 若水样中锰含量较高时，在碱性溶液中易氧化成高价，使指示剂不敏感。可在水样中加入 10g/L 的盐酸羟胺 0.5~2ml，还原高价锰，以消除干扰。

2. 若水样中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 含量较高时，须在 $\text{pH} < 4$ 下加入三乙醇胺以掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ，摇动后再调节 pH 至滴定酸度。

3. 滴定时，因反应速度较慢，在接近终点时，标准溶液应缓慢加入并充分摇动。因氨性溶液中，当 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 含量高时，可慢慢析出 CaCO_3 沉淀使终点拖后。

思考题

- 1. 什么叫水的总硬度？怎样计算水的总硬度？
- 2. 为什么测定水的总硬度时要加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4Cl 缓冲溶液。若 $\text{pH} > 13$ 时对测定结果有何影响？
- 3. 配位滴定法与酸碱滴定法相比，有哪些不同点？操作中应注意哪些问题？

(覃永余)

实验十三 铅、铋混合液中铅、铋含量的连续测定

实验目的

1. 熟悉 通过调节酸度提高 EDTA 选择性的原理。
2. 学习 利用控制酸度对铅、铋离子进行连续测定的方法，根据二甲酚橙指示剂的颜色变化，判断滴定终点的方法。

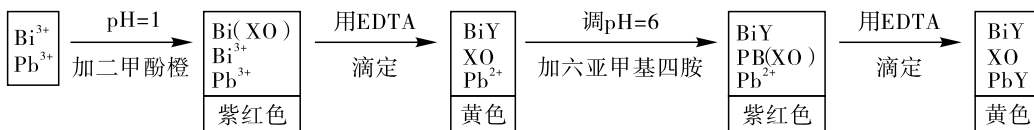
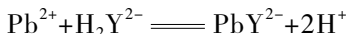
基本原理

Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 均能与 EDTA 形成稳定的配合物， 1g Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 的 K 值分别为 27.94 和 18.04，两者稳定性相差很大， $\Delta \lg K = 9.90 > 6$ 。因此，可以用控制酸度的方法在一份试液中连续滴定 Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 。在测定中，以二甲酚橙作指示剂，二甲酚橙在 $\text{pH} < 6$ 时呈黄色，在 $\text{pH} > 6.3$ 时呈红色；而它与 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 所形成的配合物呈紫红色。

在 Bi^{3+} 、 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， Bi^{3+} 与指示剂形成紫红色配合物（ Pb^{2+} 在此条件下不会与二甲酚橙形成有色配合物），用 EDTA 标液滴定 Bi^{3+} ，当溶液由紫红色恰变为黄色，即为滴定 Bi^{3+} 的终点。



在滴定 Bi^{3+} 后的溶液中，加入六亚甲基四胺溶液，调节溶液 pH 为 5~6，此时 Pb^{2+} 与二甲酚橙形成紫红色配合物，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 Pb^{2+} 的终点。



实验器材

（一）主要实验仪器

25ml 酸式滴定管、250ml 容量瓶、烧杯、25ml 移液管、250ml 锥形瓶、电子天平。

（二）实验试剂

基准 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.020mol/L EDTA 标准溶液、 HNO_3 0.10mol/L、1:1 的 HCl 溶液、六亚甲基四胺溶液 200g/L、二甲酚橙 2g/L 水溶液、 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 混合液（ Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 各约为 0.010mol/L，含 HNO_3 为 0.15mol/L）。

十 方法及步骤

1. 0.020mol/L EDTA 标准溶液的配制 称量 4.0g 乙二胺四乙酸二钠于 500ml 烧杯中, 加入 200ml 水, 温热溶解, 转入聚乙烯瓶中, 用水稀释至 500ml, 摇匀。

2. 以 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为基准物, 标定 EDTA

(1) 锌标准溶液的配制 准确称取 1.2~1.5g 基准 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 置烧杯中, 加水溶解后, 完全转移至 250ml 容量瓶中, 加水至刻度, 摇匀, 配成 250.0ml 溶液。

(2) EDTA 标准溶液的标定 移取 25.00ml 锌标准溶液于锥形瓶中, 加入 2ml 的 1:3 HCl, 20% 六亚甲基四胺溶液 15ml, 1~2 滴 2g/L 二甲酚橙水溶液, 用 0.020mol/L EDTA 标准溶液滴定至由紫红色突变为亮黄即到终点。记录消耗 EDTA 溶液的体积。平行滴定 3 次计算 EDTA 标准溶液的浓度。

EDTA 标准溶液浓度的计算公式:

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{m_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \times \frac{25.00}{250.0} \times 1000}{M_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{EDTA}}}$$

$$M_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 287.6 \text{ g/mol}$$

3. Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 混合液的测定 移取 25.00ml 的 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 混合液, 置于 250ml 锥形瓶中, 加入 10ml 的 0.10mol/L HNO_3 , 2 滴二甲酚橙, 用 EDTA 标准溶液滴定到由紫红色突变为亮黄色, 即为滴定 Bi^{3+} 的终点。记下消耗 EDTA 溶液的体积 V_1 ml。

在滴定 Bi^{3+} 后的溶液中, 加入 20% 六亚甲基四胺溶液 15ml, 溶液变为紫红色, 继续用 EDTA 标准溶液滴定到由紫红色突变为亮黄色, 即为滴定 Pb^{2+} 的终点, 记下消耗 EDTA 溶液的体积 V_2 ml。

平行滴定 3 次, 计算混合试液中 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 的含量 (以 g/L 表示)

混合试液中 Bi^{3+} 的含量计算公式:

$$\rho(\text{g/L}) = \frac{C_{\text{EDTA}} V_1 M_{\text{Bi}^{3+}}}{V_{\text{样品}}}$$

$$M_{\text{Bi}^{3+}} = 209.0 \text{ g/mol}$$

混合试液中 Pb^{2+} 的含量计算公式:

$$\rho(\text{g/L}) = \frac{C_{\text{EDTA}} V_2 M_{\text{Pb}^{2+}}}{V_{\text{样品}}}$$

$$M_{\text{Pb}^{2+}} = 207.2 \text{ g/mol}$$

数据记录与处理

1. EDTA 标准溶液的标定

基准 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量:

项目 \ 编号	1	2	3
EDTA 溶液终读数 (ml)			
EDTA 溶液初读数 (ml)			
消耗 EDTA 溶液体 V_{EDTA} (ml)			
EDTA 溶液浓度 c_{EDTA} (mol/L)			
EDTA 溶液浓度平均值			
相对平均偏差 (%)			

2. 混合试液中 Bi^{3+} 的含量测定

EDTA 标准溶液浓度 (mol/L):

Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 混合液体积 (ml):

项目 \ 编号	1	2	3
滴定前 EDTA 溶液的初读数 (ml)			
滴定后 EDTA 溶液的终读数 (ml)			
消耗标准 EDTA 溶液的体积 V_1 (ml)			
Bi^{3+} 的含量 (g/L)			
Bi^{3+} 的含量的平均值			
相对平均偏差 (%)			

3. 混合试液中 Pb^{2+} 的含量测定

EDTA 标准溶液浓度 (mol/L):

Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 混合液体积 (ml):

项目 \ 编号	1	2	3
滴定前 EDTA 溶液的初读数 (ml)			
滴定后 EDTA 溶液的终读数 (ml)			
消耗标准 EDTA 溶液的体积 V_2 (ml)			
Pb^{2+} 的含量 (g/L)			
Pb^{2+} 的含量的平均值			
相对平均偏差 (%)			

注意事项

1. 测定 Bi^{3+} 时若酸度过低, Bi^{3+} 将水解, 产生白色浑浊, 会使终点过早出现, 而且产生回红现象, 此时放置片刻, 继续滴定至透明的稳定的亮黄色, 即为终点。
2. 滴定时滴加速度不能太快, 特别是临近终点时, 要边滴边摇晃。

思考题

1. 能否取等量混合试液两份, 一份控制 $\text{pH} \approx 1.0$ 滴定 Bi^{3+} , 另一份控制 pH 为 5~6, 滴定 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 总量? 为什么?
2. 滴定 Pb^{2+} 时要调节溶液 pH 为 5~6, 为什么选用六亚甲基四胺而不选用醋酸钠?

(覃永余)

实验十四 高锰酸钾标准溶液的配制和标定

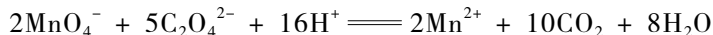
实验目的

1. 掌握 用草酸钠基准物质标定高锰酸钾溶液浓度的方法。
2. 学会 高锰酸钾标准溶液的配制方法及使用自身指示剂。

基本原理

市售的 KMnO_4 试剂常含有少量 MnO_2 和其他杂质; 蒸馏水中含有少量有机物质, 故 KMnO_4 溶液一般采用间接配制法配制。

标定 KMnO_4 溶液的基准物质常用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 易纯制, 不易吸湿, 性质稳定。在酸性条件下, 用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应为:



滴定时利用 MnO_4^- 本身的紫红色指示终点, 称为自身指示剂。

实验器材

(一) 主要实验仪器

25ml 酸式滴定管、250ml 容量瓶、烧杯、25ml 移液管、250ml 锥形瓶、玻璃棒。

(二) 实验试剂

高锰酸钾、基准草酸钠、3mol/L H_2SO_4 溶液。

方法及步骤

1. 0.02mol/L 高锰酸钾标准溶液的配制 在台秤上称取高锰酸钾 1.6g, 加蒸馏水 500ml, 煮沸 15 分钟, 密塞, 静置 2 日以上, 用垂熔玻璃滤器过滤、摇匀、备用。

2. 0.02mol/L 高锰酸钾标准溶液的标定

(1) 准确称取在 120℃ 干燥至恒重的重量为 1.3~1.7g 基准草酸钠，置于烧杯中，加水溶解。转移至 250.0 ml 容量瓶中，加蒸馏水至刻度，摇匀。

(2) 用 25.00ml 移液管移取上述配得的溶液，置于锥形瓶中，加新煮沸过的冷蒸馏水 150ml 与 10ml 的 3mol/L H_2SO_4 溶液，自滴定管中迅速加入待标定的高锰酸钾溶液 15ml，待褪色后，加热至 65℃，继续滴定至溶液显微红色且保持 30 秒不褪色即为终点。当滴定终了时，溶液温度应不低于 55℃。计算高锰酸钾溶液的浓度。

(3) 平行测定 3 次，计算平均值和相对平均偏差。

高锰酸钾溶液的浓度计算公式：

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{25.00}{250.0} \times 2 \times 1000}{M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times 5 \times V_{\text{KMnO}_4}}$$

$$M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 134.0 \text{ g/mol}$$

数据记录与处理

项目 \ 编号	1	2	3
称取基准草酸钠的质量 (g)			
计算配得草酸钠溶液的浓度 (mol/L)			
滴定前高锰酸钾溶液的初读数 (ml)			
滴定后高锰酸钾溶液的终读数 (ml)			
消耗高锰酸钾溶液的体积 (ml)			
高锰酸钾溶液的浓度 (mol/L)			
高锰酸钾溶液浓度的平均值			
相对平均偏差 (%)			

注意事项

1. 在室温下 KMnO_4 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之间的反应速度较慢，故须将溶液加热。但温度不能太高，若高于 90℃，易引起 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{热}} \text{CO}_2 \uparrow + \text{CO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

2. KMnO_4 颜色较深，液面的弯月面下沿不易看出，读数时应以液面的上沿最高线为准。

3. KMnO_4 滴定终点不太稳定，这是由于空气中含有还原性气体及尘埃等杂质，能使 KMnO_4 缓慢分解，而使红色消失，故经过半分钟不褪色即可认为已达到终点。

思考题

1. 配制 KMnO_4 标准溶液时, 为什么要将 KMnO_4 溶液煮沸一定时间并放置数天? 配好的 KMnO_4 溶液为什么要过滤后才能保存? 过滤时是否可以用滤纸?
2. 配好的 KMnO_4 溶液为什么要盛装在棕色瓶中保存? 如果没有棕色瓶怎么办?
3. 在滴定时, KMnO_4 溶液为什么要用酸式滴定管?
4. 用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 时, 为什么必须在硫酸介质中进行? 酸度过高或过低有何影响? 可以用硝酸或盐酸调节酸度吗?
5. 加热温度为什么要在 $70^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$? 溶液温度过高或过低有何影响?

(覃永余)

实验十五 高锰酸钾法测定过氧化氢的含量

实验目的

1. 掌握 高锰酸钾法测定过氧化氢含量的原理和方法。
2. 熟悉 根据滴定过程的颜色变化, 学习高锰酸钾自身指示剂判断滴定终点的方法。

基本原理

过氧化氢在酸性介质中和室温条件下能被高锰酸钾定量氧化, 其反应方程式为:



可用 KMnO_4 标准溶液滴定过氧化氢。室温时, 起始反应速度慢, 滴入第一滴 KMnO_4 溶液时颜色不易褪去; 充分振荡待 Mn^{2+} 生成后, 由于 Mn^{2+} 的催化作用, 反应加快, 故可加快滴定速度, 直至溶液颜色突变显现稳定的微红色而为终点。

KMnO_4 自身为指示剂。

实验器材

(一) 主要实验仪器

25ml 酸式滴定管、250ml 容量瓶、烧杯、25ml 移液管、1ml 吸量管、250ml 锥形瓶、玻璃棒。

(二) 实验试剂

0.02mol/L KMnO_4 溶液、3mol/L H_2SO_4 溶液、约 3% H_2O_2 样品溶液。

方法及步骤

用吸量管移取 H_2O_2 试样溶液 10.00ml, 置于 250ml 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 充分摇匀。

用移液管移取上述配得的溶液 25.00ml 于 250ml，置于锥形瓶中，加入蒸馏水 10ml，加入 3mol/L H_2SO_4 溶液 5~10ml，用 KMnO_4 标准溶液滴定到溶液呈微红色，半分钟不褪即为终点。平行测定 3 次。

试样中 H_2O_2 的含量计算公式（以 g/L 表示）。

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2} (\text{g/L}) = \frac{c_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} \times M_{\text{H}_2\text{O}_2} \times 5}{V_{\text{样品}} \times \frac{25.00}{250.0} \times 2}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34.01 \text{ g/mol}$$

数据记录与处理

KMnO_4 标准溶液浓度 (mol/L) :

H_2O_2 样品溶液体积 (ml) :

项目 \ 编号	1	2	3
滴定前 KMnO_4 溶液的初读数 (ml)			
滴定后 KMnO_4 溶液的终读数 (ml)			
消耗标准 KMnO_4 溶液的体积 V_2 (ml)			
H_2O_2 的含量 (g/L)			
H_2O_2 的含量的平均值			
相对平均偏差 (%)			

注意事项

1. KMnO_4 滴定的终点是不稳定的，由于空气中含有还原性气体及尘埃等杂质，落入溶液中能使 KMnO_4 慢慢分解，而使粉红色消失，所以经过 30 秒不褪色，即可认为已达终点。

2. 严格控制滴定速度，慢—快—慢，开始反应慢，滴定开始反应缓慢，随着 Mn^{2+} 的生成而加速。

3. KMnO_4 颜色较深，读数时应以液面的上沿最高线为准。

思考题

1. 在 KMnO_4 法中，如果 H_2SO_4 用量不足，对结果有何影响？
2. 用高锰酸钾法测定 H_2O_2 时，为何不能通过加热来加速反应？

(覃永余)

实验十六 硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定

实验目的

学会 硫代硫酸钠标准溶液的配制方法，用间接碘量法标定硫代硫酸钠浓度的方法和正确使用碘量瓶，使用淀粉指示剂。

基本原理

1. 固体试剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 通常含有一些杂质，且易风化和潮解，因此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液常采用间接配制法配制。

2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的标定常采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为基准物，以淀粉为指示剂，用间接法进行标定。因为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应产物有多种，不能按确定的反应式进行，故不能用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 直接滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。而应先使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与过量的 KI 反应，析出与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 计量相当的 I_2 ，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定 I_2 ，反应方程式如下：



计量关系： $1\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \approx 3\text{I}_2 \approx 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 I^- 的反应较慢，为了加快反应速度，可控制溶液酸度为 $0.2\sim 0.4\text{mol/L}$ ，同时加入过量的 KI ，并在暗处放置一定时间。但在滴定前须将溶液稀释以降低酸度，以防止 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在滴定过程中遇强酸而分解。

实验器材

(一) 主要实验仪器

25ml 碱式滴定管、250ml 容量瓶、烧杯、25ml 移液管、250ml 碘量瓶、玻璃棒。

(二) 实验试剂

硫代硫酸钠、基准重铬酸钾、碘化钾、 3mol/L H_2SO_4 溶液、淀粉溶液。

方法及步骤

1. 0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液的配制 在台秤上称取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 约 13g 与 1g 无水 Na_2CO_3 ，用新煮沸过的冷蒸馏水溶解成 500ml，摇匀，放置两个星期后过滤。

2. 0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液的标定

(1) 准确称取在 120°C 干燥至恒重的重量范围为 $1.0\sim 1.2\text{g}$ 基准重铬酸钾，置于烧杯中，加少量水溶解后，转移至 250ml 容量瓶中，加蒸馏水至刻度，摇匀。

(2) 用 25ml 移液管移取上述配得的溶液，置于锥形瓶中，加碘化钾 1g，轻轻振

摇使之溶解,加入 3mol/L H_2SO_4 溶液 7ml。立即密塞,轻轻摇匀,在暗处放置 10 分钟后,加蒸馏水 70ml 稀释,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴至近终点(浅黄绿色)时,加 2ml 淀粉指示液,继续滴定至深蓝色突变为浅蓝色,即为终点。计算硫代硫酸钠的浓度。

(3) 平行标定 3 次,计算平均值和相对平均偏差。

硫代硫酸钠标准溶液浓度计算公式:

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times \frac{25.00}{250.0} \times 6 \times 1000}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

$$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294.2 \text{ g/mol}$$

数据记录与处理

项目 \ 编号	1	2	3
称取基准重铬酸钾的质量 (g)			
计算配得重铬酸钾溶液的浓度 (mol/L)			
滴定前硫代硫酸钠溶液的初读数 (ml)			
滴定后硫代硫酸钠溶液的终读数 (ml)			
消耗硫代硫酸钠溶液的体积 (ml)			
硫代硫酸钠溶液的浓度 (mol/L)			
硫代硫酸钠溶液的平均浓度 (mol/L)			
相对平均偏差 (%)			

注意事项

1. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 KI 的反应需要一定的时间才能进行得比较完全,故需放置约 7 分钟。
2. 淀粉指示剂应在临近终点时加入,而不能加得过早。否则将有较多的 I_2 与淀粉指示剂结合,而这部分 I_2 在终点时解离较慢,造成终点拖后。

思考题

1. 如何配制和保存 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液?
2. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作基准物质标定溶液时,为什么要加入过量的 KI 和 HCl 溶液?
3. 标定 I_2 溶液时,既可以用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定 I_2 溶液,也可以用 I_2 滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,且都采用淀粉作指示剂。但在两种情况下加入淀粉指示剂的时间是否相同?为什么?

(覃永余)

实验十七 间接碘量法测定胆矾中铜的含量

实验目的

1. 掌握 间接碘量法测定铜含量的原理和方法。
2. 熟悉 根据淀粉指示剂的颜色变化, 判断滴定终点的方法。

基本原理

在 $\text{pH} = 3 \sim 4$ 酸性溶液中, Cu^{2+} 与过量的 KI 反应, 析出的碘用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 用淀粉作指示剂, 反应如下:



反应需加入过量的 KI , 一方面可促使反应进行完全, 另方面使形成 I_3^- , 以增加 I_2 的溶解度。

为了避免 CuI 沉淀吸附 I_2 , 造成结果偏低, 须在近终点 (否则 SCN^- 将直接还原 Cu^{2+}) 时加入 SCN^- , 使 CuI 转化成溶解度更小的 CuSCN , 释放出被吸附的 I_2 。

溶液的 pH 一般控制在 $3.0 \sim 4.0$, 酸度过高, 空气中的氧会氧化 I_2 (Cu^{2+} 对此氧化反应有催化作用); 酸度过低, Cu^{2+} 可能水解, 使反应不完全, 且反应速度变慢, 终点拖长。

实验器材

(一) 主要实验仪器

25ml 酸式滴定管、25ml 移液管、250ml 容量瓶、250ml 锥形瓶。

(二) 实验试剂

5g/L 淀粉溶液, KI 固体, 10% KSCN 溶液, 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 1mol/L H_2SO_4 溶液, 胆矾 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 固体样品。

方法及步骤

1. 准确称取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 样品 5~6g, 置于烧杯中, 加水溶解。转移至 250.0ml 容量瓶中, 加蒸馏水至刻度, 摇匀。

2. 用 25ml 移液管移取上述配得的溶液, 置于锥形瓶中, 加入 1mol/L H_2SO_4 溶液 3ml, 加入碘化钾固体 1g, 立即用 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至浅黄色, 然后加入 3ml 淀粉指示剂, 滴定至浅蓝色, 再加入 10% KSCN 溶液 10ml, 摇匀, 继续用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定到蓝色刚好消失, 此时溶液为粉色的 CuSCN 悬浊液。

平行标定 3 次, 计算 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体样品中铜的含量。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体样品中铜的含量计算公式：

$$\omega_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} (\%) = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{S \times \frac{25.00}{250.0} \times 1000}$$

$$M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.7 \text{ g/mol}$$

数据记录与处理

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液浓度 (mol/L)：

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 样品质量 (g)：

项目 \ 编号	1	2	3
滴定前 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的初读数 (ml)			
滴定后 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的终读数 (ml)			
消耗标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积 V_2 (ml)			
样品中铜的含量 w (%)			
样品中铜的含量的平均值			
相对平均偏差 (%)			

注意事项

1. 加入 KI 后，不必放置，应立即滴定，以防 CuI 沉淀对 I_2 的吸附过于牢固。
2. 滴定过程要充分振摇，减少 CuI 沉淀对 I_2 的吸附，使终点敏锐。
3. 加淀粉指示剂不宜过早，以免 I_2 被吸附，影响终点观察。

思考题

1. 测定铜含量时，为什么要加入过量的 KI？
2. 在实验中加入 KSCN 溶液的作用是什么？为什么不能过早的加入？

(覃永余)

第七章 物理分析法

根据样品的比重、折射率、旋光度、黏度等物理常数与样品的组分、含量之间的关系，进行测定的方法称为物理分析法。

第一节 比重分析法

比重，又称相对密度。比重是物质重要的物理常数。

固体和液体的比重是该物质的密度与在标准大气压，4℃时纯 H_2O 密度的比值。

气体的比重是指该气体的密度与标准状况下空气密度的比值。

物质单位体积的质量叫做这种物质的密度。密度是有单位的量。比重是无单位的值，一般情形下随温度、压力而变。测比重的同时，应测量温度，当被测温度与仪器的规定温度不相等，测出的比重值，应进行校正。

对于某些液态物质（如果汁），测定比重并通过换算或查专用表格可以确定可溶性固形物或总固形物的含量。

通过测定液态食品的相对密度，可以检验食品的纯度、浓度及判断食品的质量。

正常的液态食品，其相对密度都在一定的范围内。例如：全脂牛奶为 1.028~1.032，植物油（压榨法）为 0.9030~0.9295。

比重测定方法有比重瓶法、比重计法、比重天平等，其中比重瓶法、比重计法较为常用。

一、比重瓶法

1. 仪器 比重瓶、分析天平、水浴锅。

2. 测定原理 比重瓶具有一定的容积，在一定温度下，用同一比重瓶分别称量等体积的样品溶液和蒸馏水的质量，两者之比即为该样品溶液的比重。

3. 测定方法

（1）把比重瓶用自来水洗净，再依次用乙醇、乙醚洗涤，烘干并冷却后，精密称量比重瓶质量 m_0 。

（2）将比重瓶装满样品液，盖上瓶盖，用滤纸条吸去毛细管溢出的样品液后取出。

用滤纸小心把瓶外擦干，称取比重瓶 + 样品液的质量 m_1 。

(3) 将样品液倾出，洗净比重瓶，装入煮沸 30 分钟并冷却的蒸馏水，按上法操作。称取比重瓶 + 蒸馏水的质量 m_2 。

4. 比重计算公式

$$d = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0} \rho_0$$

ρ_0 为测量温度下蒸馏水密度：

18℃：0.9986，20℃：0.9982，25℃：0.9971

5. 注意事项

(1) 比重瓶要清洁、干燥，测定时瓶内不能有气泡产生。

(2) 蒸馏水、样品液的温度要一致。

比重瓶法优点是精确度高，缺点是操作繁琐。

二、比重计法

1. 仪器 比重计是根据阿基米德原理制成的，其种类很多，但结构和形式基本相同，都是由玻璃外壳制成。比重计由三部分组成，头部是球形或圆锥形，内部留有铅珠、水银或其他重金属，使比重计能直立于溶液中，中部是空腔，内有空气，尾部是一细长管，内附有刻度标记。

比重计可分为普通比重计与行业比重计。

普通比重计分轻表、重表。

轻表：0.700~1.000 用来测量比水轻的液体。

重表：1.000~2.000 用来测量比水重的液体。

行业比重计按行业的不同有不同的称呼。

糖业：糖度计；化工、药业：波美计；酒业：酒度计；乳品业：乳稠计。

通常，比重计的标度条件是在 20℃；当测定温度不等于 20℃ 时，要进行校正。

2. 测定方法

(1) 沿量筒壁慢慢将被测液倒入筒内，如有气泡可用毛细吸管吸去。

(2) 将比重计轻轻放入筒内，稍按下，使其悬浮中央，勿触及筒壁。

(3) 待比重计停稳后，读取与被测液凹面相切的刻度，即是该被测液的比重。同时测定温度，如果不是 20℃，可查表校正。

比重计法特点是操作简单迅速，精确度较低。

第二节 折光分析法

当光线从第一种介质进入第二种介质时, 由于其在两介质中的传播速度不同, 使传播的方向发生改变形成折射现象。对于两特定的介质在一定的条件下, 入射角和折射角的正弦比恒为常数。如果第一种介质为真空, 则常数就只与第二种介质的物理性质有关, 该常数就称为第二种介质的折射率。

折射率是物质的一种物理性质, 在众多领域有很广的应用。例如折射率是食品生产中常用的工艺控制指标。通过测定液态食品的折射率, 可以鉴别食品的组成, 确定食品的浓度, 判断食品的纯净程度及品质。蔗糖溶液的折射率随浓度增大而升高。通过测定折射率可以确定糖液的浓度及饮料、糖水罐头等食品的糖度, 还可以测定以糖为主要成分的果汁、蜂蜜等食品的可溶性固形物的含量。

一、阿贝折光仪

阿贝折光仪可直接用来测定液体的折射率, 定量地分析溶液的组成, 鉴定液体的纯度。同时, 物质的摩尔折光度、摩尔质量、密度、极性分子的偶极矩等也都与折射率相关联, 因此折光仪也是物质结构研究工作的重要工具。折射率的测量, 所需样品量少, 测量精密度高, 重现性好, 所以阿贝折光仪是教学和科研工作中常见的光学仪器, 近年来, 由于电子技术和电子计算机技术的发展, 该仪器品种也在不断更新。下面介绍仪器的工作原理和使用方法。

(一) 基本原理

1. 折射现象和折光率 当一束光从一种各向同性的介质 m 进入另一种各向同性的介质 M 时, 不仅光速会发生改变, 如果传播方向不垂直于界面, 还会发生折射现象, 如图 7-1 所示。

光在真空中的速度 c 和在介质中的速度 v 之比, 叫做介质的绝对折射率(简称折射率, 折光率), 以 n 表示, 即:

$$n = c/v \quad \text{显然 } n_1 = c/v_1 \quad n_2 = c/v_2$$

式中: n_1 和 n_2 分别为第一种介质和第二种介质的绝对折射率。

故折射定律可表示为: $\sin \alpha_2 / \sin \alpha_1 = n_1 / n_2$

由于 n 与波长有关, 因此在其右下角注以字母表示测定时所用单色光的波长, D, F, G, C, 等分别表示钠的 D (黄) 线, 氢的 F (蓝) 线, G (紫) 线, C (红) 线等; 另外, 折光率又与介质温度有关, 因而在 n 的左上角注以测定时介质温度 (摄氏温标)。

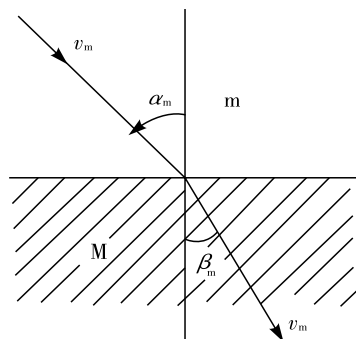


图 7-1 光在不同介质中的折射

2. 影响折射率测定的因素

(1) 光波长的影响 物质的折射率因光的波长而异, 波长较长折射率较小, 波长较短折射率较大。测定时光源通常为白光。当白光经过棱镜和溶液发生折射时, 因各色光的波长不同, 折射程度也不同, 折射后分解成为多种色光, 这种现象称为色散。光的色散会使视野明暗分界线不清, 产生测定误差。

为了消除色散, 在阿贝折光仪观测镜筒的下端安装了色散补偿器。

(2) 温度的影响 溶液的折射率随温度而改变, 温度升高折射率减小, 温度降低折射率增大。折光仪上的刻度是在标准温度 20℃ 下刻制的, 所以最好在 20℃ 下测定折射率。否则, 应对测定结果进行温度校正。超过 20℃ 时, 加上校正数; 低于 20℃ 时, 减去校正数。

3. 阿贝折光仪测定液体介质折射率的原理 阿贝折光仪是根据临界折射现象设计的, 如图 7-2 所示。光从光密介质射入光疏介质, 当入射角增大到某一角度, 使折射角达 90° 时, 折射光完全消失, 只剩下反射光, 这种现象称为全反射。发生全反射的入射角称为临界角。因为发生全反射时折射角等于 90°, 所以:

$$n_1 = n_2 \sin \alpha_{\text{临}}$$

式中 n_2 (棱镜的折射率) 是已知的。因此, 只要测得了临界角 $\alpha_{\text{临}}$ 就可求出被测溶液的折射率 n_1 。实验中用棱镜的角度来观察得到全反射临界角, 就可计算出溶液的折射率。

(二) 仪器结构

其中心部件是由两块直角棱镜组成的棱镜组, 下面一块是可以启闭的辅助棱镜, 其斜面是磨砂的, 液体试样夹在辅助棱镜与测量棱镜之间, 展开成一薄层。光由光源经反射镜反射至辅助棱镜, 磨砂的斜面发生漫射, 因此从液体试样层进入测量棱镜的光线各个方向都有, 从测量棱镜的直角边上方可观察到临界折射现象。转动棱镜组转轴的手柄, 调节棱镜组的角度, 使临界线正好落在测量望远镜视野的 X 型准丝交点上。由于刻度盘与棱镜组的转轴是同轴的, 因此与试样折光率相对应的临界角位置能通过刻度盘反映出来 (图 7-3)。

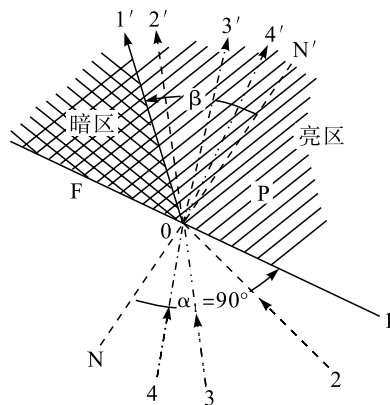


图 7-2 阿贝折光仪的临界折射

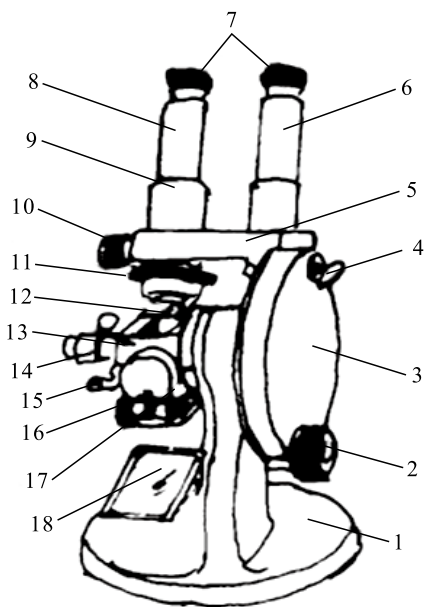


图 7-3 阿贝折光仪的结构图

1. 底座; 2. 棱镜调节旋钮; 3. 圆盘组 (内有刻度板); 4. 小反光镜; 5. 支架; 6. 读数镜筒; 7. 目镜; 8. 观察镜筒; 9. 分界线调节螺丝; 10. 消色调节旋钮; 11. 色散刻度尺; 12. 棱镜锁紧扳手; 13. 棱镜组; 14. 温度计插座; 15. 恒温器接头; 16. 保护罩; 17. 主轴; 18. 反光镜

(三) 使用方法

1. **仪器的安装** 将折光仪置于靠窗的桌子或白炽灯前。但勿使仪器置于直照的日光中，以避免液体试样迅速蒸发。用橡皮管将测量棱镜和辅助棱镜上保温夹套的进水口与超级恒温槽串联起来，恒温温度以折光仪上的温度计读数为准。

2. **加样** 松开锁钮，开启辅助棱镜，使其磨砂的斜面处于水平位置，用滴管加少量丙酮清洗镜面，促使难挥发的污物逸走，用滴管时注意勿使管尖碰撞镜面。必要时可用擦镜纸轻轻吸干镜面，但切勿用滤纸。待镜面干燥后，滴加数滴试样于辅助棱镜的毛镜面上，闭合辅助棱镜，旋紧锁钮。若试样易挥发，则可在两棱镜接近闭合时从加液小槽中加入，然后闭合两棱镜，锁紧锁钮。

3. **对光** 转动手柄，使刻度盘标尺上的示值为最小，然后调节反射镜，使入射光进入棱镜组，同时从测量望远镜中观察，使视场最亮。调节目镜，使视场准丝最清晰。

4. **粗调** 转动手柄，使刻度盘标尺上的示值逐渐增大，直至观察到视场中出现彩色光带或黑白临界线为止。

5. **消色散** 转动消色散手柄，使视场内呈现一个清晰的明暗临界线。

6. **精调** 转动手柄，使临界线正好处在 X 形准丝交点上，若此时又呈微色散，必须重调消色散手柄，使临界线明暗清晰。调节过程在右边目镜看到的图像颜色变化如图 7-4 所示。

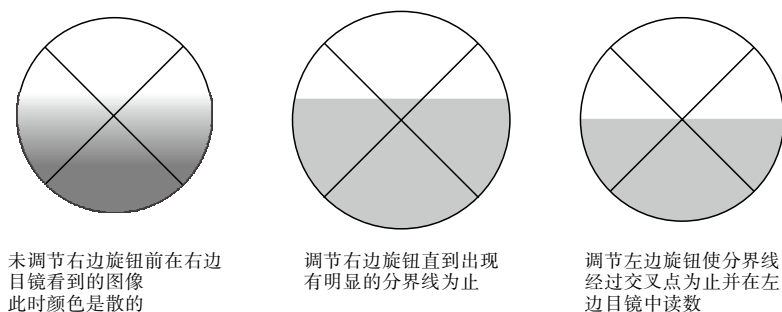


图 7-4 调节过程右边目镜中观察到的图像颜色变化

7. **读数** 为保护刻度盘的清洁，现在的折光仪一般都将刻度盘装在罩内，读数时先打开罩壳上方的小窗，使光线射入，然后从读数望远镜中读出标尺上相应的示值。由于眼睛在判断临界线是否处于准丝点交点上时，容易疲劳，为减少偶然误差，应转动手柄，重复测定 3 次，3 个读数相差不能大于 0.0002，然后取其平均值。试样的成分对折光率的影响是极其灵敏的，由于玷污或试样中易挥发组分的蒸发，致使试样组分发生微小的改变，会导致读数不准，因此测一个试样须应重复取 3 次样，测定这 3 个样品的数据，再取其平均值。读数方法如图 7-5 所示。

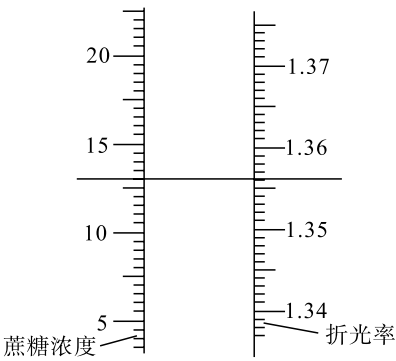
8. **仪器校正** 折光仪的刻度盘上的标尺的零点有时会发生移动，须加以校正。校

正的方法是用一种已知折光率的标准液体，一般是用纯水，按上述方法进行测定，将平均值与标准值比较，其差值即为校正值。在精密的测定工作中，须在所测范围内用几种不同折光率的标准液体进行校正，并画成校正曲线，以供测试时对照校核。

(四) 折光法应用示例

测糖液浓度：测糖液折射率，可查表求得蔗糖百分比。

糖 %	折光率
0.8%	1.3341
5%	1.3402
10%	1.3479
50%	1.4200



实际测得折光率为： $1.356 + 0.001 \times 1/5 = 1.3562$

图 7-5 数据的读取

第三节 旋光分析法

当一束平面偏振光通过某一物质时，若光的偏振面被转过一个角度，具有这种性质的物质称为旋光性物质，这种性质称为该物质的旋光性。旋光性起因于物质宏观的各向异性和分子本身的不对称性，因此旋光方向和旋光度的大小与分子的立体结构有关，在溶液状态下旋光度还与其浓度有关。借助于旋光度的测量可以对物质进行定性、定量分析和结构分析。

旋光仪是用于测定物质旋光性的仪器，它的主要元件是用尼科尔棱镜制成的起偏镜和检偏镜，其构造如图 7-6 所示。通过对样品旋光度的测定，可以分析确定物质的浓度、含量及纯度等。

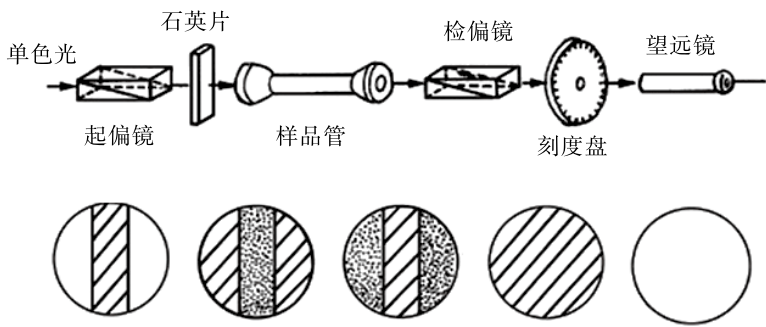


图 7-6 旋光仪构造

一、圆盘旋光仪

从钠光源发出的光，通过一个固定的尼科尔棱镜变成偏振光。偏振光通过装有旋光物质的盛液管时，偏振光的振动平面会向左或向右旋转一定的角度。只有将检偏棱镜向左或向右旋转同样的角度才能使偏振光通过并到达目镜。向左或向右旋转的角度可以从旋光仪刻度盘上读出，即为该物质的旋光度。

圆盘旋光仪设置了三分视场观察方式。在起偏镜后面加入一片石英片，宽度为视场的三分之一。石英有旋光性，使透过的偏振光旋转一个固定的角度，这样就产生了一个三分视场（图 7-7），

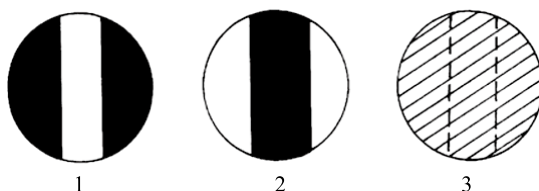


图 7-7 三分视场

测定时，旋转手轮，调整检偏镜刻度盘，当两侧是明亮的时候，中间是暗的，当中间明亮时两侧是暗的；应调节视场成明暗相等的单一视场，视野呈微暗状态，且三分视场内的暗度是相同的，将这一位置作为仪器的零点，读取刻度盘上所示的刻度值。在每次测定时，调节检偏镜使三分视界的暗度相同，然后读数。

二、数字式自动旋光仪

数字式自动旋光仪采用光电自动平衡原理，进行旋光测量，测量结果由数字显示，它既保持了自动指示旋光仪稳定可靠的优点，又弥补了读数不方便的缺点，具有体积小、灵敏度高、没有人为误差、读数方便等特点。对目视圆盘旋光仪难以分析的低旋光样品也能适应。

自动旋光仪操作方法：

1. 取出旋光管，将待测样品注入管内，按相同的位置和方向放入样品室内，盖好箱盖，仪器数显窗将显示出该样品的旋光度。注意旋光管应用被测试样润洗数次。
2. 逐次按下复测按钮，重复读数几次，取平均值作为样品的测定结果。
3. 如样品超过测量范围，仪器在 $+45^\circ$ 处来回振荡。此时，取出旋光管，仪器即自动转回零位。此时可将试液稀释一倍再测。
4. 仪器使用完毕后，应依次关闭测量、光源、电源开关。
5. 钠灯在直流供电系统出现故障不能使用时，仪器也可在钠灯交流供电（光源开

关不向上开启)的情况下测试,但仪器的性能可能略有降低。

6. 当放入低旋光度样品(小于 0.5°)时,示数可能变化,这时只要按复测按钮,就会出现新数字。

三、应用

1. 旋光仪广泛用于医药、食品、有机化工等各个领域

农业: 农用抗生素、家用激素、微生物农药及农产品淀粉含量等成分分析。

医药: 抗生素、维生素、葡萄糖等药物分析,中草药药理研究,医院临床糖尿病分析。

食品: 食糖、味精、酱油等生产过程的控制及成品检查,食品含糖量的测定。

石油: 矿物油分析、石油发酵工艺的监视。

香料: 香精油分析。

2. 旋光法应用示例 旋光度测定法的应用主要包括以下几个方面。

(1) 药物鉴别 具有旋光性的药物,在“性状”项下,一般收载有“比旋光度”的检验项目。

药典要求测定比旋光度的药物很多,如肾上腺素、硫酸奎宁、葡萄糖、丁溴东莨菪碱、头孢噻吩钠等。

(2) 杂质检查 具有光学异构体的药物,一般具有相同的理化性质,但其旋光性能不同,一般有左旋体、右旋体和消旋体之分,通过测定药物中杂质的旋光度,可以对药物的纯度进行检查。

(3) 含量测定 有旋光性的药物,可采用旋光度法测定其含量。

可采用旋光度法测定含量的药物有葡萄糖注射液、葡萄糖氯化钠注射液等。

(杨联敏)

实验十八 阿贝折光仪测定法

实验目的

1. 掌握 阿贝折光仪的原理及使用方法,影响折光率的因素以及物理纯度与折光率的关系。

2. 熟悉 乙醇纯度的测定方法。

基本原理

光在真空中的速度 c 和在介质中的速度 v 之比,叫做介质的绝对折射率(简称折射率,折光率),以 n 表示,即:

$$n = c / v \quad \text{显然 } n_1 = c / v_1 \quad n_2 = c / v_2$$

式中： n_1 和 n_2 分别为第一介质和第二介质的绝对折射率。故折射定律可表示为：

$$\sin \alpha_1 / \sin \alpha_2 = n_2 / n_1$$

阿贝折光仪是根据临界折射现象设计的。若折射率大于 1，则入射角必大于折射角。当入射角增加到极大值 $\pi/2$ 时所对应的折射角 r_c 称为临界折射角。 r_c 大于临界角的构成暗区，小于临界角的构成亮区，如果已知棱镜 P 的折射率，并在温度、单色光波长都保持恒定值的实验条件下，测定临界角 r_c 就能算出被测试样的折射率（一般为 20℃，D 钠光源）。

$$\sin \alpha / \sin \beta = n_B / n_A$$

如果入射角 $\alpha = 90^\circ$ ，即 $\sin \alpha = 1$ ，则折射角为最大值（称为临界角，以 β_0 示）。折光率的测定都是在空气中进行的，但仍可近似地视作在真空状态之中，即 $n_A = 1$ 。故有： $n = 1 / \sin \beta_0$ 。

因此，通过测定临界角 β_0 ，即可得到介质的折光率 n 。通常，折光率是用阿贝（Abbe）折光仪来测定，其工作原理就是基于光的折射现象。

实验器材

（一）主要实验仪器

阿贝折光仪、擦镜纸、滤纸。

（二）实验试剂

无水乙醇、蒸馏水、食用白酒。

方法及步骤

1. 工作曲线法

（1）配制乙醇 - 水体系的溶液 用酒精比重计配制含乙醇（V/V）10%，30%，40%，50%，60% 5 个工作溶液。

（2）仪器的清理，校正 将棱镜打开，用棉球蘸取丙酮擦洗棱镜上下两面，晾干。用滴管在下面加 2~3 滴蒸馏水。注意：滴管不能碰到棱镜，润湿后关闭，测定蒸馏水的折光率，与表对照，得出校正值。

（3）工作液的测定 按折光仪的使用方法，测定工作液的折光率，以浓度为横坐标，折光率为纵坐标绘制工作曲线。

（4）样品的测定 按折光仪的使用方法，测定待测液的折光率，在工作曲线上找出其相应浓度。

2. 折光率因素法

（1）乙醇 - 水体系折光率因素（ F ）的测定 根据工作曲线法所得结果，用已校

正好阿贝折射计，按折光仪的使用方法测定与之浓度接近的工作液的折光率，并再次测定同温度蒸馏水的折光率，按公式 $F = (n_{\text{末}} - n_0) / c_{\text{标}}$ 分别计算折光率因素 (F) 值，并取平均值为结果。

(2) 待测液的含量测定 用已校正好的阿贝折射计，按正常的使用方法测定待测液的折光率，并计算其含量。

$$c_{\text{末}} = F (n_{\text{末}} - n_0)$$

数据记录与处理

1. 工作曲线法 以浓度为横坐标，折光率为纵坐标绘制工作曲线。将测定待测液的折光率代入，在工作曲线上找出其相应浓度。

2. 折光率因素法 计算折光率因素 (F) 值，并取平均值为结果。

$$F = (n_{\text{末}} - n_0) / c_{\text{标}}$$

将测定待测液的折光率代入下式，计算出其相应浓度。

$$c_{\text{末}} = F (n_{\text{末}} - n_0)$$

注意事项

1. 折光仪棱镜必须注意保护，不能在镜面上造成刻痕。不能测定强酸、强碱及有腐蚀性的液体。也不能测定对棱镜、保温套之间的黏合剂有溶解性的液体。

2. 每次使用前后，应仔细认真地擦洗镜面，待晾干后再关上棱镜。

3. 仪器在使用或储藏时均不得曝于日光中。不用时应放入木箱内，木箱置于干燥的地方。放入前应注意将金属夹套内的水倒干净，管口用东西封起来。

4. 经常做彻底擦洗和检查。

5. 不同温度下水和乙醇的折光率

温度 (°C)	水的折光率	乙醇的折光率
14	1.333 48	1.362 10
16	1.333 33	1.361 20
18	1.333 17	1.360 48
20	1.332 99	1.358 85
24	1.332 62	1.358 03
26	1.332 41	1.357 21
28	1.332 19	1.355 57

思考题

1. 简述测定折光率的原理及测定折光率的意义。
2. 将实验温度下所测得的乙醇折光率换算为 20℃ 时的折光率。

(杨联敏)

实验十九 旋光仪测量法

实验目的

1. 掌握 旋光仪的工作原理及使用方法。
2. 熟悉 葡萄糖旋光度的测定方法。
3. 了解 旋光仪的构造。

基本原理

当一束单一的平面偏振光通过手性物质,其振动面以光的传播方向为轴线发生旋转,旋转一定的角度,这种现象称为旋光现象。物质的这种使偏振光的振动面旋转的性质叫做旋光性,具有旋光性的物质叫做旋光性物质或旋光物质。由于旋光物质使偏振光振动面旋转时,可以右旋(顺时针方向,记做“+”),也可以左旋(逆时针方向,记做“-”),所以旋光物质又可分为右旋物质和左旋物质。许多天然有机物都具有旋光性。

由单色光源(一般用钠光灯)发出的光,通过起偏棱镜后,转变为平面偏振光(简称偏振光)。当偏振光通过样品管中的旋光性物质时,振动面旋转一定角度。调节附有刻度的检偏镜(也是一个偏棱镜),使偏振光通过,检偏镜所旋转的度数显示在刻度盘上,此即样品的实测旋光度 α 。通过测定旋光度,可以鉴定物质的纯度、测定溶液的浓度、密度和鉴别光学异构体。

实验器材

(一) 主要实验仪器

旋光仪、洗瓶、胶头滴管、滤纸。

(二) 实验试剂

蒸馏水、5% 葡萄糖溶液。

方法及步骤

1. 旋光仪的结构 旋光度可以由旋光仪来测定。旋光仪有两种:一种是数字自动显示测定结果的自动旋光仪,另一种是目测刻度而得结果的圆盘旋光仪。

2. 旋光度的测定

(1) 样品溶液的配制 准确称取一定量的样品，在 50ml 的容量瓶中配成溶液。通常可以选用水、乙醇作溶剂。若用纯液体样品直接测试，则测定前只需确定其相对密度即可。

由于葡萄糖溶液具有变旋光现象，所以待测葡萄糖溶液应该提前 24 小时配好，以消除变旋光现象，否则测定过程中会出现读数不稳定的现象。

(2) 预热 打开旋光仪电源开关，预热 5~10 分钟，待完全发出钠黄光后方可观察使用。

(3) 调零 在测定样品前，必须先用蒸馏水来调节旋光仪的零点。洗净样品管后装入蒸馏水，使液面略凸出管口。将玻璃盖沿管口边缘轻轻平推盖好，不要带入气泡，旋紧（随手旋紧不漏水为止，旋得太紧，玻片容易产生应力而引起视场亮度发生变化，影响测定准确度）上螺丝帽盖。将样品管擦干后放入旋光仪，合上盖子。开启钠光灯，将刻度盘调在零点左右，会出现大于或小于零度视场的情况。旋动粗动、微动手轮，使三分视场的亮度一致，即为零点视场。记下刻度盘读数，重复调零 4~5 次取平均值。若平均值不为零而存在偏差值，应在测量读数中将其减去或者加上。

(4) 测定 样品的测定和调零方法相同。每次测定之前样品管必须先用蒸馏水清洗 1~2 遍，再用少量待测液润洗 2~3 遍，以免受污物的影响，然后装上样品进行测定。旋动刻度盘，寻找较暗照度下亮度一致的零度视场。若读数是正数为右旋；读数是负数为左旋。读数与零点值之差，即为样品在测定温度时的旋光度。记下测定时样品的温度和样品管长度。测定完后倒出样品管中溶液，用蒸馏水把管洗净，擦干放好。

按以上方法测定 5% 葡萄糖溶液的旋光度 4~5 次，测定值填入下表相应位置。

数据记录与处理

	1	2	3	4
零点值				
零点平均值				
5% 葡萄糖的旋光度				
旋光度平均值				

注意事项

1. 对观察者来说，偏振光的振动平面若是顺时针旋转，则为右旋（+），这样测得的 $+\alpha$ ，也可以代表 $\alpha \pm (n \times 180)^\circ$ 的所有值。如读数为 $+40^\circ$ ，实际上还可以是 220° 、 400° 、 -140° 等角度。因此，在测定未知物的旋光度时，至少要做一次改变浓

度或者液层厚度的测定。如观察值为 $+40^\circ$ ，在稀释 5 倍后，所得读数为 $+8.0^\circ$ ，则此未知物的旋光度 α 应该为 $+8.0^\circ \times 5 = +40^\circ$ 。

2. 仪器应放在空气流通和温度适宜的地方，并不宜低放，以免光学零部件、偏振片与受潮发霉及性能衰退。

3. 试管使用后，应及时用水或蒸馏水冲洗干净，滤干水分藏好。

4. 镜片应用镜头纸去揩，以免镜片表面产生道子等。

5. 仪器不用时，应将仪器放入箱内或用塑料罩罩上，以防灰尘侵入。

思考题

1. 物质旋光度与哪些因素有关？
2. 为什么新配的葡萄糖溶液需放置一段时间后方可测定旋光度？
3. 测定物质旋光度有何意义？
4. 如盛液管中有大的气泡，对测定结果有什么影响？

（杨联敏）

第八章 电化学分析法

第一节 概 述

电化学分析法: 根据溶液中物质的电化学性质及其变化规律, 利用电参数(如电阻、电导、电位、电流、电量或电流-电压曲线等)与被测物质的浓度之间存在的关系进行定性和定量的分析方法。

根据所测电池的电物理量性质不同电化学分析法分为:

1. 电导分析法 以测量溶液的电导为基础的分析方法。

电导分析法按应用方式可为两类:

(1) 直接电导法 是直接测定溶液的电导值而测出被测物质的浓度。

(2) 电导滴定法 是通过电导的突变来确定滴定终点, 然后计算被测物质的含量。

2. 电解分析法 以测量电解过程电极上析出物重量为基础的分析方法。

应用外加电源电解试液, 电解后称量在电极上析出的金属的质量, 依此进行分析的方法。也称电重量分析法。

3. 电位分析法 以测量电池电动势为基础的分析方法。

电位分析法按应用方式可为两类:

(1) 直接电位法 电极电位与溶液中电活性物质的活度有关, 通过测量溶液的电动势, 根据能斯特方程计算被测物质的含量。

(2) 电位滴定 分析法用电位测量装置指示滴定分析过程中被测组分的浓度变化, 通过记录或绘制滴定曲线来确定滴定终点的分析方法。

4. 库仑分析法 以测量电解过程中的电量为基础的分析方法。

依据法拉第电解定律, 由电解过程中电极上通过的电量确定电极上析出的物质质量的分析方法。

5. 伏安分析法 以测量电流与电位变化曲线为基础的分析方法。

通过测定电流-电压曲线来分析电解质的组成和含量的一类分析方法的总称。

6. 极谱分析法 使用滴汞电极时的伏安分析。

本章只讨论电导分析法与电位分析法。

第二节 电导分析法

利用测量电导或电导的变化进行分析的电化学分析法。

电解质溶液的导电能力取决于所含离子的数目、价数和迁移速率。

一、电导 (G)

电导是衡量电解质溶液导电能力的物理量，是电阻的倒数，用符号 G 表示。

$G=1/R$ 单位：西门子 (S , $1S=1\Omega^{-1}$)，服从欧姆定律。

影响电导大小的主要因素：

1. 在一定范围内，离子浓度愈大，单位体积内离子的数目就愈多，导电能力愈强，电导率愈大。
2. 离子的迁移速率愈大，电导率愈大。
3. 离子的价数愈高，携带的电荷愈多，导电能力愈强，电导率愈大。

二、电导率 (κ)

电导率是电阻率的倒数，含义是两电极板为单位面积，距离为单位长度时溶液的电导。

$\kappa = 1 / \rho = G L / A$ 单位： S/m

三、摩尔电导率 (Λ_m)

定义：距离为单位长度的两电极板间含有单位物质的量电解质溶液的电导。

Λ_m 规定为相距为 $1m$ 的两个平行板电极之间装有含 $1mol$ 电解质的溶液所具有的电导，其单位是 $S \cdot m^2/mol$ 。

四、溶液的总电导

溶液的总电导 $G = \sum c_i m_i$

$\Lambda \propto m (\text{NaAc}) = \Lambda \propto m (\text{Na}^+) + \Lambda \propto m (\text{Ac}^-)$

$\Lambda \propto m (\text{HCl}) = \Lambda \propto m (\text{H}^+) + \Lambda \propto m (\text{Cl}^-)$

$\Lambda \propto m (\text{NaCl}) = \Lambda \propto m (\text{Na}^+) + \Lambda \propto m (\text{Cl}^-)$

$\Lambda \propto m (\text{HAc}) = \Lambda \propto m (\text{H}^+) + \Lambda \propto m (\text{Ac}^-)$

五、电导的测量

电导的测量原理为 $G=1/R$ ，即测量溶液的电导实际上就是测量它的电阻。

影响电导测量的因素：

1. **温度的影响** 温度升高，黏度降低，电导增大，温度每升高 1°C ，电导约增加 2%。
2. **溶剂的影响** 25°C 蒸馏水电导率为 $0.8\sim 1.0\text{mS/cm}$ ，进一步纯化后电导率为 $0.03\sim 0.06\text{mS/cm}$ 。

六、电导法的应用

1. **水质监测** 水的纯度取决于水中可溶性电解质的含量，通过测定电导率可以鉴定水的纯度，并且可以用电导率作为水质标准。

普通蒸馏水的电导率 $2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ ，离子交换水的电导率 $5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 。

纯水的电导率 $5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 。

纯水中的主要杂质是一些可溶性的无机盐类，他们在水中以离子状态存在，所以通过测定水的电导率就可以评价水质的好坏。这项技术常用于实验室和环境水的监测。

2. **大气监测** 由于各种污染源排放出的污染气体主要有 SO_2 、 CO 、 CO_2 及各种氮的氧化物等，可以利用气体吸收装置将一定量的气体通过吸收液，测量反应前后溶液电导率的变化来间接反映气体中污染成分的浓度。例如： SO_2 气体被酸性的 H_2O_2 吸收的反应式为 $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ，因此气体被吸收后，溶液电导明显增加。电导增加的量在一定范围内与大气中的 SO_2 浓度相关。

七、电导滴定

电导滴定：在滴定分析的过程中常常伴随着溶液中离子浓度和种类的变化，溶液的电导也发生变化。

在滴定终点前后，溶液电导的变化也会呈现一定的突跃。根据这一原理，可以用电导仪指示滴定终点。

电导滴定不需要指示剂，属于仪器分析，终点误差小，用于滴定突跃小或者有多个突跃的反应，可以用于滴定极弱的酸或碱（ $K=10^{-10}$ ）。电导滴定一般用于酸碱、沉淀滴定，不适用于氧化还原滴定和配位滴定。

电导分析法具有操作简单，快速和不破坏试样等特点，因而获得广泛的应用，但是电导分析法的选择性差，所测得的电导是溶液中所有离子的电导之和，只能用于估算离子的总量，而不能区分和测定所含离子的种类及其含量。电导分析法对于难离解的化合物及有机物没有响应。

第三节 电位分析法

一、电位分析法定义

电位分析法是利用电极电位与离子浓度之间的关系测定离子浓度（活度）的分析方法，分为直接电位法和电位滴定法两类。

二、电位分析法的原理

将金属 M 插入该金属离子 M^{n+} 的溶液中构成电极，其电极电势的大小可以用能斯特方程表示。测出该电极的电势，可求金属离子活度 $a(M^{n+})$ ，这种电极称指示电极。将指示电极、参比电极和待测溶液组成工作电池，测量该电池的电动势即可确定指示电极的电势。

参比电极多用甘汞电极或银-氯化银电极；指示电极有金属-金属离子电极、膜电极等。

1. 直接电位法

（1）原理 将一支指示电极（电位随浓度而变）与一支参比电极（电位与浓度无关）插入被测溶液构成电池，测定该电池的电动势得知指示电极的电位，根据能斯特方程式求出被测离子浓度（活度）。

（2）应用 每种离子的测定都要有专用的电极，最典型的是利用玻璃电极测定溶液中的氢离子活度。

2. 电位滴定法

（1）原理 利用指示电极电位突变来指示滴定终点的容量分析方法（滴定至终点，浓度突变，从而导致电位突跃）。现常用自动电位滴定仪。

（2）电位滴定装置与滴定曲线

电位滴定装置如图 8-1：

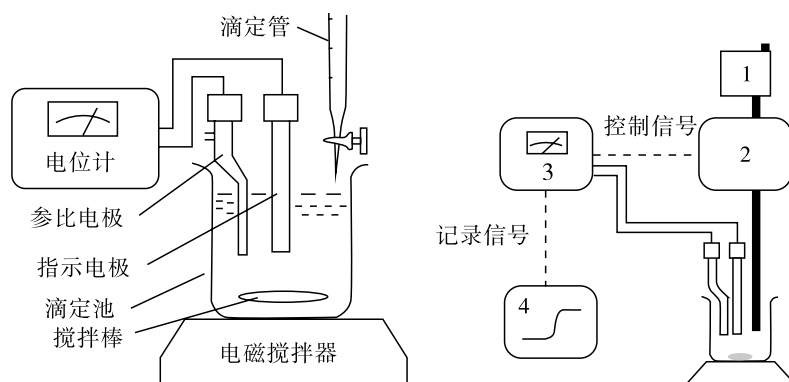


图 8-1 电位滴定装置示意图

1. 储液器；2. 加液控制器；3. 电位测量；4. 记录仪

滴定过程中每滴加一次滴定剂,平衡后测量电动势。确定滴定反应的化学计量点时,根据所消耗的滴定剂的体积,寻找化学计量点所在的大致范围,突跃范围内每次滴加体积控制在 0.1ml。

滴定剂用量 (V) 和相应的电动势数值 (E), 做图得到滴定曲线。

(3) 电位滴定终点确定方法 将滴定的突跃曲线上的拐点作为滴定终点,该点与化学计量点非常接近。通常采用 3 种方法来确定电位滴定终点。

① $E-V$ 曲线法: 如图 8-2 (a) 所示。 $E-V$ 曲线法简单,但准确性稍差。

② $\Delta E/\Delta V-V$ 曲线法: 如图 8-2 (b) 所示。由电位改变量与滴定剂体积增量之比来计算。

$\Delta E/\Delta V-V$ 曲线上存在着极值点,该点对应着 $E-V$ 曲线中的拐点。

③ $\Delta^2 E/\Delta V^2-V$ 曲线法: 如图 8-2 (c) 所示。 $\Delta^2 E/\Delta V^2$ 表示 $E-V$ 曲线的二阶微商。

$\Delta^2 E/\Delta V^2$ 值由下式计算:

$$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)^2 - \left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)^1}{\Delta V}$$

3. 直接电位法和电位滴定法的区别 电位滴定法测定被测离子的总浓度,包括已电离的和未电离的离子;直接电位法只测溶液中已经存在的自由离子,不破坏溶液中平衡关系。如乙酸溶液的氢离子浓度,电位滴定法测出的是乙酸的总浓度,直接电位法测出的是已电离的氢离子浓度。

三、电位分析法的优点

灵敏度高,选择性好;所需试样少,可不破坏试液;适用于珍贵试样的分析;测定速度快,操作简便,易实现自动化和连续化。

四、酸度计 (pH 计)

(一) 仪器的构造和原理

酸度计 (pH 计) 是用来测量溶液 pH 值的仪器。溶液的 pH 可用电位法精确测量。酸度计测 pH 的方法是电位测定法。它除测量溶液的酸度外,还可以测量电池电动势 (mV)。

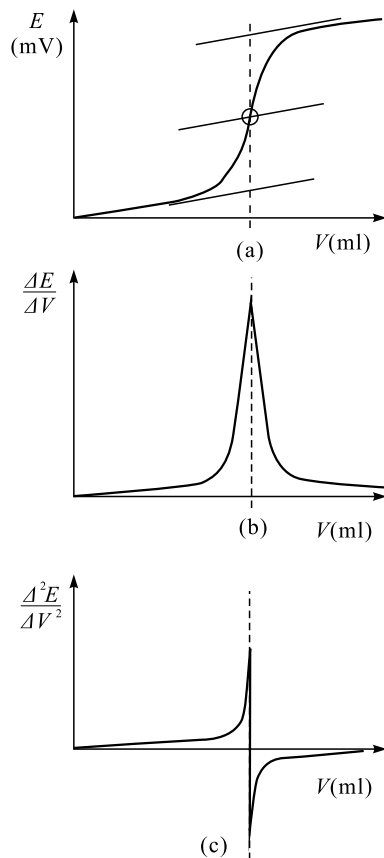


图 8-2 电位滴定曲线图

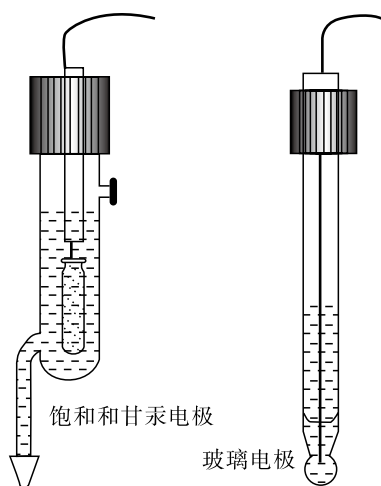


图 8-3 饱和甘汞电极和玻璃电极

酸度计主要是由参比电极(甘汞电极)、测量电极(玻璃电极)和精密电位计三部分组成。饱和甘汞电极由金属汞、 Hg_2Cl_2 和饱和 KCl 溶液组成(图 8-3)。它的电极反应是： $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ 。

甘汞电极的电极电势不随溶液 pH 变化而变化，在一定温度下有一定值， 25°C 时其电极电势为 0.245V 。玻璃电极(图 8-3)的电极电势随溶液 pH 的变化而改变。它的主要部分是头部的球泡，由特殊的敏感玻璃薄膜构成。薄膜对氢离子有敏感作用，当它浸入被测溶液内，被测溶液的氢离子与球泡表面水化层进行离子交换，球

泡内层也产生电极电势。由于内层氢离子浓度不变，而外层氢离子浓度在变化，因此内外层的电势差也在变化，所以该电极电势随待测溶液的 pH 不同而改变。利用氢离子指示电极——玻璃电极与参比电极(一般用饱和甘汞电极)组成电池，由测得的电动势求出溶液的 pH 。酸度计可把测得的电池电动势直接用 pH 刻度值表示出来，因而从酸度计上可以直接读出溶液的 pH 。

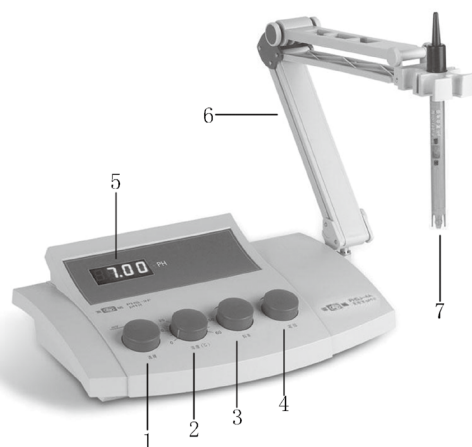
由于玻璃电极的玻璃膜电阻很大，一般在 $10\sim 100\text{M}\Omega$ ，即使有微小的电流通过，也会使电动势测定产生很大的误差。因此电动势测定要用专门的 pH 计进行测量，而不能用通常的电位计。

目前实验室使用的电极多是复合电极(玻璃电极与参比电极结合为一支电极)，其优点是不受溶液中的氧化剂、还原剂及各种杂质的影响，使用方便，且平衡速度较快。

pH 计类型很多，不同类型 pH 计其操作步骤稍有不同，因而 pH 计的操作应严格按照其使用说明书操作。本书主要介绍 pHS-25 型酸度计，酸度计的主要部件如图 8-4 所示。

酸度计中的电位计实际上是一高输入阻抗的毫伏计。由于电极系统把溶液的 pH 变为毫伏值是与被测溶液的温度有关的，因此，在测 pH 时，电位计附有一个温度补偿器。此温度补偿器在测量电极电位时不起作用。

由于电极系统的 pH 零电位具有一定的误差，如不对这些误差进行校正，则会对测量结果带来不可忽略的影响，为了消

图 8-4 pHS-25c 型酸度计

1. 功能选择器；2. 温度补偿器；3. 斜率调节器；4. 定位调节器；5. 显示屏；6. 电极支架；7. pH 电极

除这些影响，一般酸度计上都有一个“定位”调节器，这个“定位”调节器在仪器校正时用来消除电极系统的零电位误差。

电位计上的“选择”开关是用于确定仪器的测量功能，“pH”档用于 pH 测量和校正；“+mV”档用于测量电极电位极性同电位计后面板上相同的电极电位值，“-mV”档用于测量电极电位极性同电位计后面板上相反的电极电位值。

电位计上的“范围”开关是用于选择测量范围的。中间一档是仪器处于预热用的，在不进行测量时，都必须置于这一位置。表 8-1 是酸度计的测量范围。

表 8-1 酸度计不同档时的测量范围

测量范围档	pH 测量	mV 测量
7~0	0~7pH	0~ ± 700mV
7~14	7~14pH	± 700~ ± 1400mV

(二) pH 计的使用方法

1. pH 计的检查 首先，按使用说明书连接好各部件，装上电极杆和电极夹，并按要求的位置紧固。然后装上电极，支好仪器背部的支架。在开电源开关前，把“范围”开关置于中间的位置。短路插插入电极插座。

通过下列操作方法，可初步判断仪器是否正常。

- (1) 将“选择”开关置于“+mV”或“-mV”。短路插插入电极插座。
 - (2) 将“范围”开关置于中间位置，开仪器电源开关，此时电源指示灯应亮。电表位置在未开机时的位置。
 - (3) 将“范围”开关置于“0~7”档，指示电表的示值应为 0mV (± 10mV) 位置。
 - (4) 将“选择”置“pH”档，调“定位”，电表示值应小于 6pH。
 - (5) 将“范围”开关置于“7~14”档，调“定位”，电表示值应大于 8pH。
- 当仪器经过以上方法检验，都能符合要求后，则可认为仪器的工作基本正常。

2. 准备工作

- (1) 按使用说明书连接好各部件。
- (2) 将已在饱和 KCl 溶液中浸泡 24 小时的复合电极插入电极插座。
- (3) 接上电源，开机预热 15~30 分钟。

3. 标定 仪器在测量 pH 前，需进行标定，可采用两点标定法，即定位标定和斜率标定。当测量精度不高时，也可用一点标定法，即只进行定位标定。

(1) 定位标定 把用蒸馏水清洗干净的电极插入 pH=7 的缓冲溶液 (0.025mol/L KH_2PO_4 和 0.025mol/L Na_2HPO_4 的混合溶液) 中，调节温度补偿旋钮，使其指示的温度与缓冲溶液温度相同，再调节定位旋钮，使仪器显示的 pH 与该缓冲溶液在此温度下

的 pH 相同。

(2) 斜率标定 把电极从 pH=7 的缓冲溶液中取出, 用蒸馏水清洗干净, 把清洗干净的电极插入 pH=4 溶液 (指 0.05mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液) 或 pH=9 溶液 (指 0.01mol/L 硼砂溶液) 等 (斜率标定选用何种标准缓冲溶液, 视被测液的 pH 而定, 斜率标定选用的标准溶液应与被测液 pH 相近) 的缓冲溶液中。调节温度补偿旋钮, 使其指示的温度与溶液温度相同。再调节斜率旋钮, 使仪器显示的 pH 与该溶液在此温度下的 pH 相同。

重复 (1)、(2) 操作, 直至电极从一标准液移入另一标准液时, 其读数无需再调节旋钮即与缓冲溶液在此温度下的 pH 一致。标定结束后, 仪器的调节旋钮在本次测定不应再变动。

在正常使用的情况下, 一般情况下, 在 24 小时内仪器不需再标定。如间断使用, 则在每次使用前要进行标定; 而在下列情况下, 使用前必须进行标定。

①溶液温度与前次校准时的温度有较大变动。

②久置的电极再使用时。

③换用新电极。

④在标定后, 又变动过“定位”或“斜率”旋钮的位置。

⑤电极在测量过含有氟化物的溶液之后, 应充分用蒸馏水清洗, 在清水中泡后再重新进行标定。

4. 测定溶液 pH 把电极从缓冲溶液中取出, 用蒸馏水清洗干净并用滤纸吸干, 把清洗干净的电极插入被测溶液中, 调节温度补偿旋钮, 使其指示的温度与溶液温度相同; 将“选择”开关置于“pH”档; 将“范围”开关置于被测溶液可能的 pH 范围。显示的数值即为待测溶液的 pH。

(三) 使用注意事项

1. 使用前, 检查电极前端的球泡。球泡内要充满溶液, 不能有气泡存在。复合电极头部如有裂纹或老化, 则应调换新的电极, 否则反应缓慢, 甚至造成较大的测量误差。

2. 复合电极的电极头部很薄, 因此, 不要与硬物相碰, 防止电极损坏。

3. 复合电极不用时, 可充分浸泡 3mol 氯化钾溶液中。切忌用洗涤液或其他吸水性试剂浸洗。

4. 复合电极严禁在脱水性介质如无水乙醇、重铬酸钾等中使用。

5. 每次更换标准缓冲液或待测溶液前, 应用蒸馏水充分洗涤电极。清洗电极后, 不要用滤纸擦拭玻璃膜, 而应用滤纸吸干, 避免损坏玻璃薄膜, 也可用标准缓冲液或待测溶液洗涤。

6. 要保证标定用的标准缓冲溶液的准确可靠。标准缓冲液一般可保存 2~3 个月,

但发现有浑浊、发霉或沉淀等现象时，不能继续使用。

7. pH 标准物质应保存在干燥的地方，如混合磷酸盐 pH 标准物质在空气湿度较大时就会发生潮解，一旦出现潮解，pH 标准物质即不可使用。

8. 配制 pH 标准溶液应使用二次蒸馏水或者是去离子水。如果是用于精度为 0.1 级 pH 计测量，则可以用普通蒸馏水。

(吕保樱)

实验二十 自来水 pH 的测定

实验目的

1. 掌握 正确使用酸度计测定自来水的 pH。
2. 熟悉 通过实验，加深对用酸度计测定溶液 pH 原理的理解。

基本原理

溶液的 pH 可用电位法精确测量。

利用氢离子指示电极——玻璃电极与参比电极（一般用饱和甘汞电极做参比电极）组成电池，由测得的电动势求出溶液的 pH。用 pH 计测定溶液的 pH 不受氧化剂、还原剂或其他物质存在的影响，测定前无需对待测液作预处理。本次实验使用 pH 计测定自来水的 pH，十分方便快捷。

复合 pH 电极，将玻璃电极和参比电极组合在一起，由两个同心玻璃管构成，内管为玻璃电极，外管为参比电极，广泛用于溶液 pH 的测定。

实验器材

（一）主要实验仪器

温度计、复合 pH 电极、pH 计、滤纸。

（二）实验试剂

0.025mol/L KH_2PO_4 和 0.025mol/L Na_2HPO_4 的混合溶液（简称 pH 7 的标准缓冲液）、0.05mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液（简称 pH 4 的标准缓冲液）、水样。

方法及步骤

1. 准备工作

- （1）用温度计测定自来水温，查出 pH 标准缓冲液在此温度下的 pH。
- （2）样品准备 取自来水 60ml 左右，置于烧杯中。

2. 标定 仪器在测量待测溶液 pH 前，需进行标定。可采用两点标定法，即定位标

定和斜率标定。当测量精度不高时，也可用一点标定法，即只进行定位标定。

(1) 定位标定 将“斜率”旋钮顺时针旋到底。

将电极和塑料杯用蒸馏水冲洗洁净后，用滤纸小心吸去电极上的水分，用 $\text{pH}=7$ 的标准缓冲液（ $0.025\text{mol/L KH}_2\text{PO}_4$ 和 $0.025\text{mol/L Na}_2\text{HPO}_4$ 的混合溶液）冲洗 1~2 次，然后插入 $\text{pH}=7$ 的缓冲溶液中，调节温度补偿旋钮，使其指示的温度与缓冲溶液温度相同，再调节定位旋钮，使仪器显示的 pH 与该缓冲溶液在此温度下的 pH 相同。

(2) 斜率标定 把电极从 $\text{pH}=7$ 的缓冲溶液中取出，用蒸馏水清洗干净，用滤纸小心吸去电极上的水分、用 $\text{pH}=4$ 的标准缓冲液（ 0.05mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液）冲洗 1~2 次，然后把电极插入 $\text{pH}=4$ 标准缓冲液中。调节温度补偿旋钮，使其指示的温度与溶液温度相同。再调节斜率旋钮，使仪器显示的 pH 与该缓冲溶液在此温度下的 pH 相同。

重复 (1)、(2) 操作，直至电极从一标准液移入另一标准液时，其读数无需再调节旋钮即与缓冲溶液在此温度下的 pH 一致。

标定结束后，仪器的调节旋钮在本次测定不应再变动。在标定后，若又变动过“定位”或“斜率”旋钮的位置，则须重新标定。

3. 测量水样的 pH 把电极从缓冲溶液中取出，再用被测水样冲洗后，将电极插入被测水样中，调节温度补偿旋钮，使其指示的温度与被测水样温度相同，显示的数值即为被测水样的 pH 。

4. 测量完毕后，切断电源，将电极和塑料杯冲洗干净，并妥善保存。

数据记录与处理

测出水样的 pH ，分析测量结果的准确度。

注意事项

1. 酸度计的类型很多，不同类型的酸度计其操作步骤稍有不同，因而酸度计的操作应严格按照其使用说明书正确进行。

2. 使用前，检查电极前端的球泡。球泡内要充满溶液，不能有气泡存在。复合电极头部如有裂纹或老化，则应调换新的电极，否则反应缓慢，甚至造成较大的测量误差。

3. 复合电极的电极头部很薄，因此不要与硬物相碰，防止电极损坏。

思考题

1. 简述参比电极、指示电极的概念。

2. 在用 pH 玻璃电极测量溶液的 pH 值时，为什么要选用 pH 标准溶液进行定位？

【附：pH 标准缓冲溶液的配制方法】

1. pH 标准溶液甲 (pH 4.008 25, 25℃) 称先在 110℃ ~130℃ 干燥 2~3 小时的邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 10.12g 溶于水并在容量瓶中稀释至 1L。

2. pH 标准溶液乙 (pH 6.865 25, 25℃) 分别称取在 110℃ ~130℃ 干燥 2~3 小时的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 3.388g 和磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 3.533g 溶于水并在容量瓶中稀释至 1L。

3. pH 标准溶液丙 (pH 9.180 25, 25℃) 为使晶体具有一定的组成, 应称取与饱和溴化钠 (或氯化钠加蔗糖) 溶液室温下共同放置在干燥器中平衡两昼夜的硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 3.80g 溶于水并在容量瓶中稀释至 1L。磷酸氢二钠用 pH 基准级且无水的, 也可用袋装 pH 基准级混合磷酸盐。

无水磷酸氢二钠, 别名磷酸二钠, 白色固体粉末, 易吸潮, 100℃ 时溶解度为 51.004%, 不溶于醇。

(吕保樱)

实验二十一 离子选择性电极法测定水中的氟离子

实验目的

1. 掌握 离子计的使用方法。
2. 了解 氟离子选择性电极的构造及测定自来水中氟离子的实验条件。

基本原理

氟化物在自然界中广泛存在, 也是人体正常的组织之一。人在日常生活中过多或过少的摄入氟离子都会对人体有害。《生活饮用水卫生标准》规定饮用水中的氟含量不得超过 1mg/L。水中氟的测定可采用蒸馏比色法和氟离子选择电极法。前者耗时, 后者简便快速。

将氟化镧单晶 (掺入微量氟化铕以增加导电性) 封在塑料管的一端, 管内装有 0.1mol/L NaF 和 0.1mol/L NaCl 溶液, 以 Ag-AgCl 电极为参比电极, 构成氟离子选择性电极。用氟离子选择性电极测定水样时, 以氟离子选择电极作指示电极, 以饱和甘汞电极作参比电极, 组成的测量电池为:

氟离子选择性电极 | 试液 || SCE

如果忽略液接电位, 电池的电动势为: $E = b - 0.0592 \lg a_{\text{F}^-}$, 即电池的电动势与试液中的氟离子活度的对数成正比。

氟离子选择性电极具有较好的选择性。常见的阴离子 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Ac^- 、

Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HCO_3^- 等不干扰，主要的干扰物是 OH^- 。

反应产生的氟离子因电极本身的响应而造成干扰。在较高酸度时会降低氟离子活度，因此，测定时须控制试液的 pH 在 5~6。通常用乙酸缓冲溶液控制溶液的 pH。常见的阳离子除易于氟离子形成稳定配位离子的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Sn^{4+} 干扰外其他不干扰，这几种离子的干扰可以加入柠檬酸钠进行掩蔽。因此，用氟离子选择性电极测定溶液中氟离子的活度，必须加入大量的电解质如 NaCl 控制试液的离子强度。

用氟离子选择性电极测定氟离子时，应加入总离子强度调节缓冲溶液（TISAB），以控制试液的 pH 和离子强度以及消除干扰。

实验器材

（一）主要实验仪器

离子计、氟离子选择性电极、饱和甘汞电极、电磁搅拌器、100ml 容量瓶、100ml 烧杯、100ml 移液管、吸耳球。

（二）实验试剂

0.1mol/L F^- 标准溶液、总离子强度调节缓冲溶液（TISAB）。

方法及步骤

1. 氟离子选择性电极的准备 氟离子选择性电极在使用前，应在含有 $1.00 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 的或更低浓度的 F^- 溶液中浸泡约 30 分钟。使用前，先用去离子水吹洗电极，再在去离子水中洗至电极的纯水电位。其方法是将电极浸入去离子水中，在离子计上测量其电位，观察其电位变化，如此反复进行处理，直至其电位稳定并达到纯水的电位为止。氟离子选择性电极的纯水电位与电极组成有关，也与纯水的质量有关，一般在 300mV 左右。

2. 线性范围及其能斯特斜率的测定 在 5 只 100ml 容量瓶中，用 10ml 移液管移取 0.1mol/L F^- 标准溶液于第一只 100ml 容量瓶中，加入 TISAB 10ml，去离子水稀释至标线，摇匀，配成 $1.00 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ F^- 溶液；在第二只 100ml 容量瓶中，加入 $1.00 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ F^- 溶液和 TISAB 10ml，去离子水稀释至标线，摇匀，配成 $1.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ F^- 溶液。按上述方法依次配制 $1.00 \times (10^{-6} \sim 10^{-4}) \text{mol/L}$ F^- 标准溶液。

将适量的 F^- 标准溶液分别倒入 5 只塑料烧杯中，放入磁搅拌子，插入氟离子选择性电极和饱和甘汞电极，连接好离子计，开启电磁搅拌器，由稀至浓分别进行测量，在仪器数字显示在 $\pm 1 \text{mV}$ 内，读取电位值。再分别测定其他 F^- 溶液的电位值。

3. 氟含量的测定

（1）标准曲线法 准确吸取自来水水样 50.0ml 于 100ml 的容量瓶中，加入 10ml TISAB，用去离子水稀释至标线，摇匀。全部倒入 3 个小烧杯中，按上述的实验步骤平行测定 3 次，记录数据，计为 E_1 。

(2) 标准加入法 在实验①测量后, 分别加入 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L F}^-$ 标准溶液 1.00ml 后, 再测定其电位值, 计为 E_2 。

数据记录与处理

1. 线性范围及能斯特斜率的测量

2. 水样中氟含量的测定

氟离子 mol/L	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
E_0/mV					

3. 标准加入法计算出试样中氟的含量

E_{11}		c_1	
E_{12}		c_2	
E_{13}		c_3	

$$c_{\text{r-}} = 2c_{\text{x}} = 2 \times 19 \times 10^6 \times c \text{ (mg/L)}$$

E_{21}			
E_{22}			
E_{23}			

注意事项

1. 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB) 是直接电位法中加入的一种不含被测离子、不污损电极的浓电解质溶液, 由固定离子强度、保持液接电位稳定的离子强度调节剂、起 pH 缓冲作用的缓冲剂、掩蔽干扰离子的掩蔽剂组成, 作用是维持待测强度恒定, 使活度系数固定, 以减小换算和保证测量值的准确。

2. 标准曲线法要求标准溶液的组成与试液组成相近, 离子强度一致, 活度系数相同, 温度相同。

思考题

1. 用离子选择性电极法测定氟离子时加入的 TISAB 组成和作用各是什么?
2. 标准曲线法和标准加入法各有何特点, 比较本实验用这两种方法测得的结果是否相同, 如果不同说明原因。

(李 森)

第九章 光学分析法

光学分析法是基于物质光学性质（电磁辐射或物质与辐射作用）而建立起来的分析方法，是根据被测量物质分子对紫外 - 可见波段范围（150~800nm）单色辐射的吸收或反射强度来进行物质的定性、定量或结构分析的一种方法。

分光光度测量是关于物质分子对不同波长和特定波长处的辐射吸收程度的测量，包括非光谱分析法和光谱分析法两大类。

非光谱分析法：是依据电磁辐射作用于物体之后，具有反射、衍射、折射、干涉、偏振等基本性质的变化建立的光学分析法，如折射法、干涉法、浊度法、旋光法、X射线衍射法等。

光谱分析法（光谱法）：在光或能量作用下，通过测定物质产生（发射、吸收或散射）光的波长和强度来进行定性、定量分析的方法。内部能级变化。光谱法又包括：

按作用物分：分子光谱分析、原子光谱分析。

按能级跃迁方向：吸收光谱分析、发射光谱分析。

按波长不同分：红外、可见光、紫外光谱法等。

光谱分析法应用范围包括：①定量分析，广泛用于各种物料中微量、超微量和常量的无机和有机物质的测定；②定性和结构分析，紫外吸收光谱还可用于推断空间位阻效应、氢键的强度、互变异构、几何异构现象等；③反应动力学研究，即研究反应物浓度随时间而变化的函数关系，测定反应速度和反应级数，探讨反应机制；④研究溶液平衡，如测定络合物的组成、稳定常数、酸碱离解常数等。

第一节 紫外 - 可见分光光度法

基于物质吸收紫外或可见光引起分子中价电子跃迁、产生分子吸收光谱与物质组分之间的关系建立起来的分析方法，称为紫外 - 可见分光光度法（UV-vis）。

一、紫外 - 可见分光光度法的特点

1. 灵敏度高，可测到 $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{g/ml}$ 。
2. 准确度好，相对误差为 1%~5%，满足微量组分测定要求。

3. 选择性好，多种组分共存，无需分离直接测定某物质。
4. 操作简便、快速、选择性好、仪器设备简单、便宜。
5. 应用广泛，无机、有机物均可测定。

二、紫外-可见分光光度法的基本原理

(一) 透光率(透光度)和吸光度(吸收度)

1. **透光率** 透射光强度与入射光强度的比值称为透光率。一束单色光通过溶液时，一部分被吸收，一部分光线透过，少部分被器皿的表面反射。设 I_0 为入射光的强度， I 为透过光的强度，则 I/I_0 称为透光度，用 T 表示。显然，溶液的透光率越大，溶液对光的吸收程度越小；溶液的透光率越小，溶液对光的吸收程度越大。

2. **吸光度(吸收度)** 透光率的倒数取对数称为吸光度，用 A 表示。

3. **T 与 A 关系** $A = \lg 1/T$, $T=0$, $A = \infty$; $T=100\%$, $A=0$ 。

(二) 光的吸收定律

朗伯(Lambert)和比尔(Beer)分别于1760年和1852年研究吸光度 A 与溶液厚度 L 和其浓度 C 的定量关系，称为朗伯-比尔定律(光的吸收定律)：一束平行单色光通过一均匀、非散射的吸光物质溶液时，在入射光的波长、强度以及溶液温度等保持不变时，该溶液的吸光度 A 与其浓度 C 及液层厚度 L 的乘积成正比，即 $A = kCL$ 。

光的吸收定律中，入射光为单色光，适用于可见、红外、紫外光；吸光物质可以是均匀、无散射溶液、固体、气体；吸光度 A 具有加和性。 $A_{a+b+c} = A_a + A_b + A_c$ 。

三、紫外-可见分光光度计

分光光度法是利用物质所特有的吸收光谱对物质进行定性或定量分析的一项技术。它具有灵敏度高、操作简便、快速等优点，是分析化学中常用的实验方法(图9-1)。

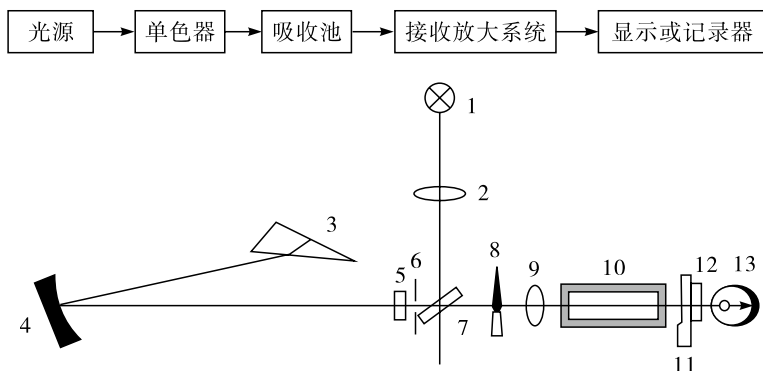


图 9-1 721 型分光光度计光学系统

1. 光源；2. 聚光透镜；3. 色散棱镜；4. 准光镜；5. 保护玻璃；6. 狭缝；
7. 反射镜；8. 光栅；9. 聚光透镜；10. 吸收池；11. 光门；12. 保护玻璃；13. 光电管

(一) 紫外-可见分光光度计工作原理

分光光度计用于有色溶液的定量比色分析。溶液中的有色物质对光的吸收具有选择性。当某单色光通过溶液时，其能量就会因被吸收而减弱，光能量减弱的程度与物质的浓度有一定的比例关系，服从郎伯-比尔（Lambert-Beer）定律：

$$A = kCL$$

式中 A 为吸光度， c 为有色溶液的浓度， L 为液层的厚度， k 为吸光系数，它与入射光的波长以及溶液的性质、温度有关。

吸光度 A 与透光度 T 之间的关系为： $A = \lg 1/T = \lg I_0/I_t$

分光光度计是按上述物理光学的基本原理设计的。现以 721 型分光光度计为例，简单说明分光光度计的工作。

如图上图所示，由光源 1 发出的光线照射到聚光透镜 2 上，会聚后再经过反射镜 7 转角 90° ，反射至入射狭缝 6（狭缝正好位于准光镜的焦面上），经狭缝射至准光镜 4，被 4 反射以一束平行光射向色散棱镜 3，光线进入 3 被色散后依原路稍偏转一个角度反射回来，这样从色散棱镜 3 色散后出来的光线再经过准光镜 4 反射后，就会聚在出光狭缝 6 上（入射狭缝和出光狭缝是一体的），经聚光透镜 9 后，照射至吸收池 10 上，一部分光被吸收，未被吸收的光通过光门 11 照射到光电管 13 上，产生光电流，电流讯号经放大，在检流计上显示出来。即可直接读出吸光度 A 或透光率 T 。

(二) 紫外-可见分光光度计的基本结构

分光光度计主要由光源、单色光器、比色皿、光电转换器、指示器五大部分组成。

1. 光源 对光源的基本要求是应在仪器操作所需的光谱区域内能够发射连续辐射，有足够的辐射强度和良好的稳定性，而且辐射能量随波长的变化应尽可能小。

分光光度计中常用的光源有热辐射光源和气体放电光源两类。

热辐射光源用于可见光区，如钨丝灯和卤钨灯；气体放电光源用于紫外光区，如氢灯和氘灯。钨灯和碘钨灯可使用的范围在 $340\sim 2500\text{nm}$ 。

在近紫外区测定时常用氢灯和氘灯。它们可在 $160\sim 375\text{nm}$ 范围内产生连续光源。氘灯的灯管内充有氢的同位素氘，它是紫外光区应用最广泛的一种光源，其光谱分布与氢灯类似，但光强度比相同功率的氢灯要大 $3\sim 5$ 倍。

2. 单色光器 单色光器是从光源辐射的复合光中分出单色光的光学装置。

单色光器一般由入射狭缝、准光器、色散元件、聚焦元件和出射狭缝等几部分组成。其核心部分是色散元件，起分光的作用。单色器的性能直接影响入射光的单色性，而也影响到测定的灵敏度、选择性及校准曲线的线性关系等。

能起分光作用的色散元件主要是棱镜和光栅。

棱镜有玻璃和石英两种材料。它们的色散原理是依据不同的波长光通过棱镜时有

不同的折射率而将不同波长的光分开。由于玻璃可吸收紫外光，所以玻璃棱镜只能用于可见光域内。石英棱镜可使用的波长范围较宽，可从 185~4000nm，即可用于紫外、可见和近红外三个光域。

光栅是利用光的衍射与干涉作用制成的，它可用于紫外、可见及红外光域，而且在整个波长区具有良好的、几乎均匀一致的分辨能力。它具有色散波长范围宽、分辨本领高、成本低、便于保存和易于制备等优点。缺点是各级光谱会重叠而产生干扰。

入射、出射狭缝、透镜及准光镜等光学元件中狭缝在决定单色器性能上起重要作用。狭缝的大小直接影响单色光纯度，但过小的狭缝又会减弱光强。

3. 比色皿 比色皿亦称吸收池。比色皿用于盛放分析试样，一般有石英和玻璃材料两种。石英比色皿适用于可见光区及紫外光区，玻璃比色皿只能用于可见光区。

比色皿须保持干净，注意保护其透光面，不要直接用手接触。

4. 光电转换器 光电转换器的功能是利用光电效应，将光能转换成电流讯号。常用的光电转换器有光电池、光电管和光电倍增管等。

常用的光电池是硒光电池，由三层物质构成。表层是导电性能良好的可透金属薄膜，中层是具有光电效应的半导体材料硒，底层是铁或铝片。

当光照射到光电池上时，硒的电子从表面逸出，向金属薄膜移动，使金属薄膜表面带负电，为负极。硒层失去电子后带正电，因而使底片铁带正电，为正极。正、负极之间产生电位差，线路接通后产生光电流，光电流与照射光的强度成正比。

光电池受强光照射或连续工作时间太长，光电流很快升至一较高值，然后逐渐下降，这种现象叫“光电池疲劳”，遇此情况暂停使用，可恢复原来的灵敏度。

光电池由于容易出现疲劳效应而常用于低档的分光光度计中。

中高档分光光度计使用光电管或光电倍增管，他们都比光电池灵敏，波长范围也宽。

光电管是一种二极管，它是在玻璃或石英泡内装有两个电极，阳极是一种镍片，阴极为一金属片涂一层光敏物质如氧化铯，这种光敏物质受光照射可以放出电子（不同材料制成的阴极其灵敏度不同，故光电管阴极材料不同，对不同波长的辐射就产生不同的响应），当光电管的两极与一个电池相连时，有阴极放出的电子将流向阳极，形成光电流，而且光电流的大小与照射到它上面的光强度成正比，但由于光电管内阻大，产生的光电流很小，故须用电子放大线路将光电流放大，然后用检流计或用微安表测量。

光电管在紫外-可见分光光度计上应用较为广泛。

光电倍增管是检测微弱光常用的光电元件，它的灵敏度比一般的光电管要高 200 倍。

5. 指示器 指示器的作用是放大信号并以适当方式指示或记录下来。常用的指示器有直读检流计、电位调节指零装置以及数字显示或自动记录装置等。很多型号的分

光光度计装配有微处理机，一方面可对分光光度计进行操作控制，另一方面可进行数据处理。

(三) 紫外-可见分光光度计使用方法

紫外-可见分光光度计的型号很多，常见的有 721、722、751 型等。此处只介绍 721 型分光光度计的使用方法（图 9-2）。其他型号的分光光度计使用方法可查看相应的说明书。

1. 取下防尘罩，将灵敏度调节旋钮置于“1”档（即信号放大倍率最小档）。

2. 接通电源，按下仪器上的电源开关，指示灯即亮。调节波长手轮使波长刻度盘中标线对准的波长数字为所需波长。预热 20~30 分钟。

3. 打开试样室盖（即关闭光门），调节 0%T 旋钮（0 旋钮），使显示 T 为 0%。

4. 把盛参比溶液的比色皿放入试样架的第一格内，盛标准液、测定液的比色皿放入第二、三、四格内，然后盖上试样室盖（即打开光门，使光电管受光）。推动试样架拉手把参比溶液推入光路，调节 100%T 旋钮（100 旋钮），使之显示为 T 为 100%（A 为 0），若显示不到 100%，应增大灵敏度档，但尽可能使信号放大倍率在较低档下使用，这样仪器将有较高的稳定性。改变灵敏度后，应按“3”重新调“0”后再调节 100%T 旋钮，直至显示 T 为 100%（A 为 0）。

5. 重复“3”和“4”操作，反复几次调节 T=0%、T=100% 即开盖调 0%，闭盖调 100%。显示稳定后即可进行测定工作。

6. **吸光度 A 的测量** 轻轻拉动比色槽拉杆，先后将标准液、测定液对准光路，分别纪录相应溶液的吸光度。

7. 使用完毕，关闭电源拔下插头（若短时间不用，不必关闭电源，可打开试样室盖，即停止照射光电管），恢复各旋钮至原来位置，取出比色皿，合上试样室盖，套上防尘罩。将比色皿洗净后擦干，放回原处。

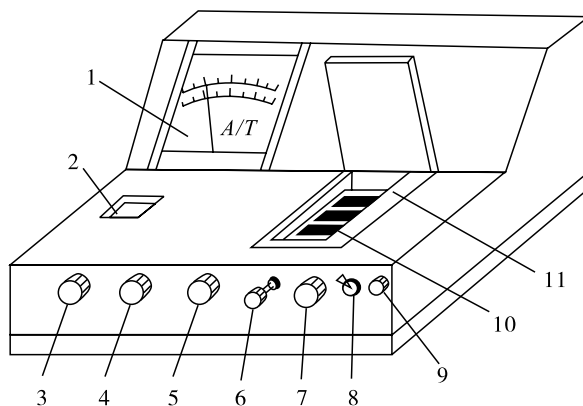


图 9-2 721 型分光光度计

1. 电流计；2. 波长刻度盘；3. 波长调节器；4. 零点调节器；5. 100% 调节器；6. 比色皿定位拉杆；7. 灵敏度调节器；8. 电源开关；9. 指示灯；10. 光门拉杆；11. 比色皿暗箱

第二节 原子发射光谱法

原子发射光谱法，是依据各种元素的原子或离子在热激发或电激发下，发射特征的电磁辐射，而进行元素的定性与定量分析的方法。

一、基本原理

一般情况下，原子处于基态，通过电致激发、热致激发或光致激发等激发光源作用下，原子获得能量，外层电子从基态跃迁到较高能态变为激发态，约经 10^{-8} 秒，外层电子就从高能级向较低能级或基态跃迁，多余的能量发射可得到一条光谱线。

原子的外层电子由高能级向低能级跃迁，能量以电磁辐射的形式发射出去，这样就得到发射光谱。

原子外层电子的能量分布是量子化的，所以 ΔE 的值不是连续的，原子光谱是线光谱。

不同元素的原子具有不同的能级构成， ΔE 不一样，各种元素都有其特征的光谱线，识别各元素的特征光谱线可以鉴定样品中元素的存在，这就是发射光谱定性分析。

元素特征谱线的强度与样品中该元素的含量有确定的关系，所以可通过测定谱线的强度确定元素在样品中的含量，这是发射光谱定量分析。

有关术语如下。

激发能：原子中某一外层电子由基态激发到高能态所需要的能量，以电子伏特表示。

共振线：层电子从基态被激发到激发态后，由该激发态跃迁回基线所发射出来的辐射线，称为共振线。而由最低激发态（第一激发态）跃迁回基态所发射的辐射线，称为第一共振线，通常把第一共振线称为主共振线。在温度一定时，激发能越高，处于该能量状态的原子数越少，谱线强度越小。激发电位最低的共振线通常是强度最大的线。主共振线具有最小的激发电位，因此最容易被激发，一般是该元素最强的谱线。

基态原子数：谱线强度与基态原子数成正比。在一定的条件下，基态原子数与试样中该元素浓度成正比。因此，在一定的条件下谱线强度与被测元素浓度成正比，这是光谱定量分析的依据。浓度越大，基态原子数也越大；基态原子数大，激发态原子数也大；激发态原子数大，光强度也大。

二、原子发射光谱分析过程

1. 试样的处理 要根据进样方式的不同进行处理：做成粉末或溶液等，有些时候还要进行必要的分离或富集。

2. **蒸发、原子化和激发** 把试样在能量的作用下蒸发、原子化(转变成气态原子),并使气态原子的外层电子激发至高能态。当从较高的能级跃迁到较低的能级时,原子将释放出多余的能量而发射出特征谱线。蒸发、原子化和激发需借助于激发光源来实现。

3. **光谱的获得和记录** 原子所产生的辐射进行色散,按波长顺序进行记录,就可呈现出有规则的光谱线条,即光谱图。

4. **光谱的检测** 根据所得光谱图进行定性鉴定或定量分析。由于不同元素的原子结构不同,当被激发后发射光谱线的波长不尽相同,即每种元素都有其特征的波长,故根据这些元素的特征光谱就可以准确无误的鉴别元素的存在(定性分析)。而这些光谱线的强度又与试样中该元素的含量有关,因此又可利用这些谱线的强度来测定元素的含量(定量分析)。

三、发射光谱仪

发射光谱仪一般包括五个基本单元:光源、单色器、样品容器、检测器和读出器件。

光源具有使试样蒸发、解离、原子化、激发、跃迁产生光辐射的作用。目前常用的光源有电弧、高频感应等离子体。

电弧是等离子体,高温高导电率的游离气体,可维持导电,激发试样产生光谱。

等离子体是电离的“气体”。等离子体由电子、离子、原子和分子所组成,整体呈现电中性。

高频感应等离子体发生器把高频电源的能量输入到连续的气流中进行高频放电,从而得到等离子体。物质在等离子体区,发生原子化和电离。

气态的原子或离子在等离子体内与高速运动的粒子碰撞而被激发,发射特征的电磁辐射。

光谱仪将光源发射的电磁辐射经色散后,得到按波长顺序排列的光谱,并对不同波长的辐射进行检测与记录。

四、原子发射光谱法的特点

1. **多元素同时检出能力** 可同时检测一个样品中的多种元素。一个样品一经激发,样品中各元素都各自发射出其特征谱线,可以进行分别检测而同时测定多种元素。

2. **分析速度快** 试样多数不需经过化学处理就可分析,且固体、液体试样均可直接分析,同时还可多元素同时测定,若用光电直读光谱仪,则可在几分钟内同时做几十个元素的定量测定。

3. **选择性好** 由于光谱的特征性强,所以对于一些化学性质极相似的元素的分析

具有特别重要的意义。如铈和钽、铪和钨、多种稀土元素的分析用其他方法都很困难。分析前不必把待分析的元素分离出来。

4. 样品消耗少 适于整批样品的多组分测定，尤其是定性分析更显示出独特的优势。

5. 应用广泛 可对约 70 种元素（金属元素及磷、硅、砷、碳、硼等非金属元素）进行分析。在一般情况下，用于 1% 以下含量的组份测定，检出限可达 ppm，精密度为 $\pm 10\%$ 左右。

6. 缺点 有以下几方面。

- (1) 含量（浓度）较大时，准确度差。
- (2) 只能用于元素分析，不能进行结构、形态的测定。
- (3) 大多数非金属元素不能测定。不适合分析有机物及大部分非金属元素。
- (4) 具有很高的灵敏度，适宜做低含量及痕量元素的分析。

五、定性分析

由于各种元素的原子结构不同，在光源的激发作用下，试样中每种元素都发射自己的特征光谱。

原子发射光谱法定性分析的依据是各种元素的原子核外层电子基态与激发态之间的能级差大小不同，当受激跃迁时，不同的原子将产生各自的特征光谱线及线组，以此判断该元素是否存在。

每种元素发射的特征谱线有多线。当进行定性分析时，只需检出几条谱线即可。进行分析时所使用的谱线称为分析线。如果只见到某元素的一条谱线，不可断定该元素确实存在于试样中，因为有可能是其他元素谱线的干扰。

灵敏线是元素激发电位低、强度较大的谱线，多是共振线。最后线是指当样品中某元素的含量逐渐减少时，最后仍能观察到的几条谱线。它也是该元素的最灵敏线。

判断某一元素是否存在，必须由其灵敏线决定。检出某元素是否存在必须要有两条以上不受干扰的最后线与灵敏线。

若试样中的谱线与标准图谱中标明的某一元素谱线出现的波长位置相同，即为该元素的谱线。

从元素灵敏线波长表的灵敏线若干条，确定分析线。如下表所示，如果查出某元素 2~3 条灵敏线，则可确定有该元素存在。

铬、铜、锰、镍、钛元素的灵敏线如下：

元素	灵敏线波长 λ /nm		
Cr	301.476	301.493	267.716
Cu	324.754	327.396	282.437
Mn	257.610	259.373	293.306
Ni	305.082	341.477	299.260
Ti	308.803	334.904	337.759

六、光谱定量分析

光谱定量分析主要是根据谱线强度与被测元素浓度的关系来进行的。

当温度一定时谱线强度 I 与被测元素浓度 c 成正比，即 $I = kc$ 。

第三节 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法，又称原子吸收分光光度法，简称原子吸收法。

所谓原子吸收，是指气态基态原子对于同种原子发射出来的特征光谱辐射具有吸收能力的现象。

原子吸收光谱法是被测元素的基态原子对辐射产生吸收，其吸光度在一定范围内与蒸气相中被测元素的基态原子浓度成正比，以此测定试样中该元素含量的一种仪器分析方法。

一、基本原理

将试样溶液中的待测元素原子化，呈基态的原子蒸气吸收辐射，外层电子由基态跃迁至激发态而产生原子吸收作用。

1. 原子的能级与跃迁 从基态到第一激发态，需要吸收一定频率的辐射能量。

原子由原子核和核外电子所组成。原子的能量是量子化的，形成一个一个的能级。在不受到外界扰动的情况下，原子处于稳定的基态。当辐射能量与原子中的电子由低能态跃迁到高能态所需要的能量相匹配时，发生吸收，产生该种原子的特征原子吸收光谱。

2. 定量分析依据 在原子蒸气中（包括被测元素原子），可能会有基态与激发态存在。在原子吸收光谱法测定条件（ $T < 3000\text{K}$ ）下，原子蒸气中基态原子数近似地等于总原子数。

由于原子化过程中原子数目和离子数很少，因此蒸气中的基态原子数目实际上接近于被测元素的总原子数目，而总激发态原子数目与溶液中被测元素的浓度成正比。

根据比尔定律,测定吸光度 A 就能求出元素的浓度:

$$A=kc$$

式中, A 为吸光度, k 是与实验条件有关的常数, c 是待测元素浓度。该式为原子吸收光谱法的定量依据。

从光源发射出具有待测元素特征谱线的光,通过试样蒸气时,被蒸气中待测元素的基态原子所吸收,吸收的程度与被测元素的含量成正比。根据测得的吸光度,求得试样中被测元素的含量。

二、原子吸收分光光度计

(一) 原子吸收分光光度计基本结构

原子吸收仪器的种类繁多,型号各异,但从功能上划分,它们都是由光源、原子化系统、单色器和检测系统等四部分组成。

1. 光源——空心阴极灯 提供待测元素的特征光谱。获得较高的灵敏度和准确度。

光源应满足如下要求:

(1) 能发射待测元素的共振线。

(2) 能发射锐线。

(3) 辐射光强度大,稳定性好。

2. 原子化系统 作用是将试样中离子转变成原子蒸气。

3. 单色器 作用是将待测元素的检测线与邻近线分开,组件包括色散元件(棱镜、光栅),凹凸镜、狭缝等。

4. 检测系统 作用是将待测元素光信号转换为电信号,经放大及数据处理后,显示结果,主要由检测器、放大器、显示记录装置组成。

检测器——将单色器分出的光信号转变成电信号,利用光电效应而释放出电子,产生电流。

放大器——将检测器输出的较弱电流,经电子线路进一步放大。

显示记录装置——将吸光度显示记录下来。

光子照射到检测器的阴极上,利用光电效应而释放出电子,产生电流,电流经放大后,输入电子线路部分,由结果显示系统记录下来。

(二) 原子吸收分光光度计工作原理

样品中被测元素在原子化器中被加热,成为基态原子蒸气,对空心阴极灯发射的特征辐射产生选择性吸收。未被原子蒸气吸收的特征辐射,经单色器色散后得到单色光,照射到检测器上。

检测器通过光电效应,将光能转换成电流讯号,检测器产生的电流大小与照到其

上的光的强度成正比，经放大后以吸光度的形式予以显示。

（三）原子吸收光谱法的特点

1. 优点

（1）灵敏度高 测定大多数金属元素灵敏度为 $1.0 \times (10^{-14} \sim 10^{-8}) \text{ g/ml}$ 。

（2）选择性好，方法简便 元素之间的干扰较小，可不经分离在同一溶液中直接测定多种元素，操作简便。

（3）分析速度快 分析一个元素只需数十秒至数分钟。

（4）应用范围广 可测定 70 多种金属元素。

2. 缺点 仪器通用性不好。测定不同元素时，一般需要更换空心阴极灯。

（四）应用

可直接测定岩矿、土壤、大气飘尘、水、植物、食品、生物组织等试样中 70 多种微量金属元素。

该法已广泛应用于环境保护、化工、生物技术、食品科学、食品质量与安全、地质、国防、卫生检测和农林科学等各部门。例如头发中微量金属元素的测定，水中微量金属元素的测定，水果、蔬菜中微量金属元素的测定，矿物、合金及各种材料中微量金属元素的测定。

第四节 荧光分析法

某些物质受紫外光或可见光照射激发后，能发出比激发光波长更长的荧光。

利用物质的荧光光谱进行定性、定量分析的方法称为荧光分析法。

一、荧光光谱的产生

物质的分子吸收紫外光或可见光后，由电子基态能级跃迁至激发态能级。处于激发态的分子不稳定，通过各种方式失去能量，返回基态。

若分子首先通过碰撞和系统内转换等方式失去部分能量，下降至电子第一激发态的最低振动能级，然后再发射一定波长的光返回电子基态的任一振动能级，则被发射的光称为荧光。

无论开始电子被激发至什么高能级，它都经过无辐射消耗能量后到第一激发态的最低振动能级，发射荧光，荧光波长比激发光波长要长。

荧光的平均寿命很短，除去激发光源，荧光立即熄灭。

二、荧光分析法定量分析依据

用强度为 I_0 的入射光，照射到液池内的荧光物质时，产生荧光，荧光强度 I_f 用仪器测得，在荧光浓度很稀 ($A < 0.05$) 时，荧光物质发射的荧光强度 I_f 与浓度有下面的关系：

$$I_f = kc$$

荧光强度与物质浓度呈线形关系， $I_f = kc$ 只有在浓度低时使用。

三、荧光光度计

(一) 荧光光度计的基本结构

荧光光度计主要由光源、单色器、液槽、检测器和显示器组成。

1. 光源 激发光源一般要求比吸收测量中的光源有更大的发射强度，适用波长范围宽。荧光光度计中常用高压汞灯和氙弧灯。

2. 单色器 荧光光度计一般采用两个光栅单色器，有较高的分辨率，能扫描图谱，既可获得激发光谱，又可获得荧光光谱。

第一单色器作用：分离出所需要的激发光，选择最佳激发波长 λ_{ex} ，用此激发光激发液池内的荧光物质。

第二单色器作用：滤掉一些杂散光和杂质所发射的干扰光，用来选择测定用的荧光波长 λ_{em} 。在选定的 λ_{em} 下测定荧光强度。

3. 样品池用于盛放测定溶液，通常是石英材料的方形池，四面都透光，只能用手拿棱或最上边。

4. 检测器能把光信号转化成电信号、放大、直接转成荧光强度。

5. 读出装置中的记录仪记录、打印机打印出结果。

(二) 荧光光度计的工作原理

光源发出的光通过激发光单色器变成单色光后，此光即为荧光物质的激发光。

被测的荧光物质在激发光照射下所发出的荧光，经过第二单色器变成单色光后，照射到检测器上。

检测器通过光电效应，将光能转换成电流讯号，检测器产生的电流大小与照到其上的光的强度成正比，放大后以光强度的形式予以显示。

四、荧光分析法的特点

1. 灵敏度高 荧光强度随激发光强度增强而增强（提高激发光强度，可提高荧光强度。采用高灵敏度的检测系统可大大提高灵敏度。

2. **选择性好** 不同的物质用不同的光进行激发,选择不同的激发光波长;不同的物质发射的荧光不同,选择不同的检测荧光波长;比较容易排除其他物质的干扰,选择性好。

3. **经济性好** 待测样品用量少仪器价格适中。

4. **用途不广泛** 主要是因为能发荧光的物质不具普遍性、增强荧光的方法有限、外界环境对荧光量子效率影响大、干扰测量的因素较多。

五、荧光分析法的应用

1. **无机化合物的分析** 无机化合物中,能直接产生荧光并应用于测定的为数不多,但与有机化合物生成发荧光的有机配合物后,进行荧光分析的元素达 70 多种,其中较常采用荧光法测定的元素有: Be、Al、B、Se、Mg、Zn、Cd 及某些稀土元素。

能够同金属离子形成荧光配合物的有机试剂绝大多数是芳香族化合物,形成五元环或六元环的螯合物,分子的刚性平面结构增大,变为强荧光体。

2. **有机化合物的分析** 脂肪族有机化合物的分子结构较为简单,本身能发荧光的很少,一般需要与某些试剂反应后才能进行荧光分析。

芳香族化合物因具有共轭的不饱和体系,多数能发荧光;可直接用荧光法测定。对于具有致癌活性的多环芳烃,荧光分析法是最主要的测定方法。

可测定结构复杂的有机物质,如:各种维生素、叶绿素、氨基酸、蛋白质、酶和辅酶以及各种药物、毒物和农药等。

荧光法是一种灵敏的检测方法,它适应分析设备微型化、集成化、便携化的发展趋势。但是先天的不足限制了它的应用,那就是只有少数化合物能发射荧光。

(杨联敏)

实验二十二 吸收曲线的测绘

实验目的

1. **学会** 721 型分光光度计的使用方法,测绘吸收曲线的一般方法。
2. **了解** 找出最大吸收波长。

基本原理

吸收曲线是在浓度一定的条件下,以波长或波数为横坐标,以吸光度或吸光系数为纵坐标所描绘的曲线。不同物质的吸收光谱,一般都有其自身的一些特征。同一物质的吸收光谱有相同的特征值,而且在每一个波长处都有相同的吸光系数,这是定性

鉴别的重要依据之一。在定量分析中,吸收曲线可提供选择合适的测定波长,一般在最大吸收波长处测定吸光度。本实验在 420~700nm 波长范围内,测量 KMnO_4 溶液的吸光度数值并绘制相应的吸收曲线。

实验器材

(一) 主要实验仪器

分光光度计(操作方法按仪器说明书进行)。

(二) 实验试剂

0.500mg/ml KMnO_4 溶液。

方法及步骤

1. 精密吸取浓度为 0.500mg/ml KMnO_4 溶液 5.00ml 置于 50ml 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,摇匀。将此溶液与空白溶液(蒸馏水)分别盛于 1cm 厚的吸收池中、并将其放在分光光度计的吸光池架上,按仪器说明书使用方法进行操作。

2. 从仪器波长范围 420nm 或 700nm 开始,每隔 20nm 测量一次吸光度,每变换一次波长,都需用蒸馏水为空白,调节透光度为 100% 后,再测定溶液的吸光度。

在 520~540nm 处,每隔 5nm 测定一次。记录溶液在不同波长处的吸光度数值。

数据记录与处理

- 按照表 9-1 记录测量数据。
- 以波长为横坐标,以吸光度为纵坐标,将测得的吸光度数值逐点描绘在坐标纸上,然后将各点连成光滑曲线,即得吸收光谱曲线。
- 从吸收光谱曲线上找出最大吸收波长 λ_{max} 值,见表 9-1。

表 9-1 不同波长时测量的吸光度数据记录

编号	测量波长 (nm)	溶液吸光度
1	420	
2	440	
3	460	
4	480	
5	500	
6	520	
7	525	
8	530	
9	535	
10	540	
11	560	

续表

编号	测量波长 (nm)	溶液吸光度
12	580	
13	600	
14	620	
15	640	
16	660	
17	680	
18	700	

注意事项

1. 不同型号的分光光度计使用方法应查看相应的说明书。
2. 比色皿须保持干净，注意保护其透光面，不要直接用手接触透光面。
3. 分光光度计使用完毕后，关闭电源拔下插头（若短时间不用，不必关闭电源，可打开试样室盖，即停止照射光电管），恢复各旋钮至原来位置，取出比色皿，合上试样室盖，套上防尘罩。将比色皿洗净后擦干，放回原处。

思考题

光的吸收定律的表达式和朗伯 - 比尔定律的物理意义是什么？

（杨联敏）

实验二十三 邻二氮菲分光光度法测定微量铁

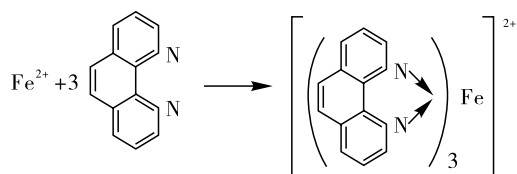
实验目的

1. 掌握 邻二氮菲分光光度法测定微量铁的方法原理。
2. 学会 分光光度计的正确使用。

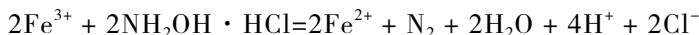
基本原理

用分光光度法测定试样中的微量铁，一般采用邻二氮菲法，该法具有高灵敏度、高选择性，且稳定性好，干扰易消除等优点。

在 pH 为 2~9 的溶液中， Fe^{2+} 与邻二氮菲生成稳定的橘红色配合物。



Fe^{3+} 能与邻二氮菲生成淡蓝色配合物,所以在加入显色剂之前,应用盐酸羟胺将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,其反应式如下:



测定时控制溶液的酸度为 $\text{pH} \approx 5$ 较为适宜。

实验器材

(一) 主要实验仪器

分光光度计(操作方法按仪器说明书进行)。

(二) 实验试剂

硫酸铁铵(分析纯)、3mol/L H_2SO_4 溶液、铁样品溶液、100g/L 盐酸羟胺、邻二氮菲(分析纯)。

方法及步骤

1. 配制 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 铁储备液 准确称取 0.8634g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 于烧杯中,加 60ml 3mol/L H_2SO_4 溶液,溶解后定容至 1L,摇匀,得 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 储备液。

2. 配制系列标准溶液和样品比色液 取 5 个 25ml 比色管,分别加入铁标准溶液 0.00ml, 0.20ml, 0.40ml, 0.60ml, 0.80ml, 另取 1 个 25ml 比色管,加入 5.00ml 铁样品溶液。

在上述 6 个 25ml 比色管中,分别加入 1ml 100g/L 盐酸羟胺,混匀。2 分钟后,分别加入 2.00ml 邻二氮菲,每加入一种试剂都应初步混匀。加水定容至刻度,充分摇匀,放置 5 分钟。

3. 测定系列标准溶液和样品比色液的吸光度 用 1cm 比色皿,以试剂空白为参比溶液,在 510nm 波长下,测定系列标准溶液的吸光度。

4. 标准曲线(工作曲线)的绘制 以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制 A-c 关系曲线。

数据记录与处理

1. 按照表 9-2 记录测量数据

表 9-2 测量数据记录表

溶液	编号	浓度 (g/L)	吸光度
标准溶液	1		
	2		
	3		
	4		
	5		
样品比色液	6		

2. 在坐标纸上,以铁标准系列中铁浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。
3. 依据样品比色液的吸光度值,在标准曲线上查出样品比色液的浓度。最后计算出原试液中含铁量(以 g/L 表示)。

注意事项

配制系列标准溶液和样品比色液加水定容至刻度后,就充分摇匀,并且放置 5 分钟后再测吸光度,否则会产生较大误差。

思考题

1. 邻二氮菲分光光度法测定微量铁的方法中影响测定结果准确度的因素有哪些?
2. 分光光度计使用时应注意哪些事项?

(杨联敏)

实验二十四 磺基水杨酸分光光度法测定铁

实验目的

1. 掌握 磺基水杨酸分光光度法测定铁的方法原理。
2. 学习 使用分光光度计。

基本原理

在 pH 为 8~11.5 的氨性溶液中, Fe^{3+} 与磺基水杨酸生成黄色的三磺基水杨酸铁的配合物。该配合物稳定,试剂用量及溶液碱度略有改变时均无妨碍。由于 Fe^{2+} 在碱性溶液中易被氧化,因此,本法所测的实际上是溶液中铁的总量。

碱性溶液中三磺基水杨酸铁的配合物的吸收曲线高峰部分在 460nm 处。

实验器材

(一) 主要实验仪器

分光光度计的操作方法按仪器说明书进行。

(二) 实验试剂

硫酸铁铵(分析纯)、3mol/L H_2SO_4 溶液、铁样品溶液、100g/L NH_4Cl 溶液、2ml 20g/L 磺基水杨酸溶液、1mol/L 氨水。

方法及步骤

1. 配制 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 铁储备液 准确称取 0.8634g 硫酸铁铵 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加 60ml 3mol/L H_2SO_4 溶液,溶解后定容至 1L,摇匀,得 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 储备液。

2. 配制系列标准溶液和样品比色液 取 5 个 25ml 比色管，分别加入铁标准溶液 0.00ml, 0.50ml, 1.00ml, 1.50ml, 2.00ml, 另取 1 个 25ml 比色管，加入 10.00ml 铁样品溶液。

在上述 6 个 25ml 比色管中，分别加入 100g/L NH_4Cl 溶液 2ml、20g/L 磺基水杨酸溶液 2ml、1mol/L 氨水 4ml。加水定容至刻度，充分摇匀。

3. 测定系列标准溶液和样品比色液的吸光度 用 1cm 比色皿，以试剂空白为参比溶液，在 460nm 波长下，测定系列标准溶液及样品比色液的吸光度。

数据记录与处理

1. 按照表 9-3 记录测量数据。
2. 利用铁标准系列中铁浓度及相应吸光度的数值，求出标准曲线的回归方程。
3. 将样品比色液的吸光度值代入回归方程，求出样品比色液的浓度。最后计算出原试液中含铁量（以 g/L 表示），见表 9-3。

表 9-3 系列标准溶液和样品比色液的吸光度测量数据记录

溶液	编号	浓度 (g/L)	吸光度
标准溶液	1		
	2		
	3		
	4		
	5		
样品比色液	6		

注意事项

1. 注意标准曲线的回归方程的正确求解。
2. 注意原试液中含铁量与样品比色液的浓度之间的关系换算。

思考题

磺基水杨酸分光光度法测定铁的方法中影响测定结果准确度的因素有哪些？

【附：求标准曲线的回归方程的截距、截距方法】

$A = kcL$ 若 L 不变, $A \propto c$ 令 $A \rightarrow y$ $c \rightarrow x$

线性方程: $y = a + bx$ a 截距, b 斜率

1. 利用最小二乘法计算系数 a 和 b ，得 y 对 x 的回归方程。

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} = \bar{y} - b\bar{x}$$

2. 利用 Excel 进行线性回归。

(1) 图表法 基本做法：输入自变量 x 与因变量 y 的相关数据后，插入图表，选择散点图。选择已输入的自变量 x 与因变量 y 数据系列，从而得到散点图。在散点图中任选一个数据点，右击，选择“添加趋势线”，点击“选项”，勾选“显示公式”。即显示回归方程。

(2) 函数法 利用 Excel 中的斜率函数 SLOPE、截距函数 INTERCEPT 求得斜率 b 、截距 a 值，即得 y 对 x 的回归方程。

(杨联敏)

实验二十五 荧光分析法测定维生素 B₂ 含量

实验目的

1. 掌握 荧光分析法测定维生素 B₂ 含量的原理及方法。
2. 熟悉 荧光分光光度计的结构和使用方法。

基本原理

维生素 B₂ (即核黄素) 的溶液在 430~440nm 蓝光照射下，会发黄绿色荧光，荧光峰值波长为 535nm。在 pH 6~7 的溶液中荧光最强，在 pH>11 时荧光消失。醋酸溶液中荧光强度将会增强。其他条件一定时，维生素 B₂ 的稀溶液 (0.5~5μg/ml) 的荧光强度与荧光物质的浓度成正比。

本实验采用标准曲线法。利用维生素 B₂ 可被还原剂 (连二亚硫酸钠) 还原为非荧光性物质，通过测定加还原剂前后样品液的荧光强度，来消除可能的样品基体干扰，基于上述原理来测定药片的维生素 B₂ 含量。

实验器材

(一) 主要实验仪器

荧光分光光度计、样品池 (石英)、10ml 刻度吸管、10ml 具塞比色管。

(二) 实验试剂

100μg/ml 维生素 B₂ 贮备液、1.0μg/ml 维生素 B₂ 标准应用液、1% 醋酸溶液、连二

亚硫酸钠（AR，保险粉）。

方法步骤

1. 样品药液制备 取核黄素药片 10 片，研细，称出适量（约相当于维生素 B₂ 10mg）置于 250ml 烧瓶中加冰醋酸 10ml，加蒸馏水 90ml，置水浴上加热约 1 小时，并时时振摇使其溶解澄清后放冷，转入 1000ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，移入棕色瓶中避光保存。该样品药液含维生素 B₂ 10μg/ml。

用移液管准确吸取维生素 B₂ 药液 10ml 于 100ml 容量瓶中，用 1% 醋酸液稀释至刻度，摇匀，取此溶液 10ml 于比色管中，按与标准系列同样步骤测定此溶液的荧光强度。

2. 标准系列的配制 取 10ml 比色管 6 支，按下表配制标准系列管：

3. 仪器调试 接通仪器及电源开关，再打开电脑及工作站。

管号	0	1	2	3	4	5
1.0μg/ml 维生素 B ₂ 标准应用液 (ml)	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
1% 醋酸溶液 (ml)	10.0	8.0	6.0	4.0	2.0	0.0

取标准系列浓度最高管（5 号管），固定荧光波长 535nm，在 350~500nm 的波长范围内，扫描不同激发波长下的荧光强度，得到以激发光波长为横坐标，荧光强度为纵坐标的激发光谱，确定激发光波长 λ_{ex} 。

固定激发光波长 λ_{ex} ，在 450~600nm 的波长范围内，扫描不同荧光波长下的荧光强度，得到以荧光的波长为横坐标，荧光强度为纵坐标的荧光光谱，确定荧光波长 λ_{em} 。

4. 测定 在 λ_{ex} 和 λ_{em} 固定的条件下，将摇匀后的标准系列管，按浓度由低到高依次倒入样品池中，分别测出荧光强度并记录填入表中。

相同条件下测定样品液荧光强度，记为 $F_{\text{样}}$ 。再在测定过的样品液中加入保险粉约 10~20mg，轻轻摇动后迅速倒入样品池中，测定荧光强度，记为 $F_{\text{空白}}$ （30 秒钟之内测完）。测试完毕后，关闭电脑及工作站，再关闭仪器及电源开关。

数据记录与处理

1. 分别测出荧光强度并记录填入下表中。以荧光强度为纵坐标，浓度为横坐标绘制标准曲线。

管号	0	1	2	3	4	5
维生素 B ₂ 浓度 (μg/ml)	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
F_n						
$F_n - F_0$						

2. 以 $F_{\text{样}} - F_{\text{空白}}$ 值在标准曲线上查出相应的维生素 B₂ 浓度。

⚡ 注意事项

1. 连二亚硫酸钠能将荧光型维生素 B₂ 还原为非荧光型维生素 B₂，但不可多加，否则将其他还原性物质还原使测定结果偏高。同时，加入保险粉后应立即测定荧光强度，否则维生素 B₂ 又被氧化为荧光性，且多加或长时间后溶液会出现沉淀。

2. 为防止维生素 B₂ 见光分解，实验应注意避光。

3. 荧光测定中的样品池为四面皆光面的方形石英玻璃池，为防止污染，应手持不在光路的边棱。

⚡ 思考题

1. 为什么要选用标准系列浓度最高管调试仪器？
2. 是否能用荧光计代替荧光分光光度计测定荧光光谱和激发光谱，为什么？

【附：部分溶液的配制方法】

1. 100 $\mu\text{g/ml}$ 维生素 B₂ 贮备液的配制方法 避光操作，精确称取 100mg 维生素 B₂（生物试剂，避光干燥保存）置于 250ml 烧杯中加冰醋酸 10ml 及蒸馏水 90ml 在水浴上加热溶解后，放冷，转入 1000ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，移入棕色瓶中放暗处保存。

2. 1.0 $\mu\text{g/ml}$ 维生素 B₂ 标准应用液的配制方法 实验当天用移液管准确吸取标准贮备液 5.0ml 于 500ml 棕色容量瓶中，用 1% 醋酸溶液稀释至刻度，摇匀。

3. 1% 醋酸溶液的配制方法 取 1ml 冰醋酸用去离子水稀释至 100ml。

（杨联敏）

实验二十六 乙酰水杨酸的红外光谱测定

⚡ 实验目的

1. 学习 用溴化钾压片法制作固体试样的方法。
2. 了解 傅里叶变换红外光谱仪的使用方法，红外光谱解析的原理和特征峰归属。

⚡ 基本原理

红外光谱分析法就是基于物质对红外辐射吸收而建立的分析方法。所有有机化合物都能在红外光谱区测得其特征红外吸收光谱，因此广泛应用于有机化合物的结构分析和定性鉴别中。由于红外辐射能量较低，只能引起由分子的振动 - 转动能量跃迁，因

此红外光谱又称为分子振-转光谱。化合物中每个基团都有几种振动形式,在中红外区相应的产生几个吸收峰,因而特征性强。除个别化合物外,每个化合物都有其特征红外光谱。本实验选择固体样品回执红外光谱,然后进行光谱解析,查对标准 Sadtler 红外光图谱进行核对。

实验器材

(一) 主要实验仪器

傅里叶变化红外光谱仪、玛瑙研钵、压片机、红外干燥灯。

(二) 实验试剂

乙酰水杨酸(原料药)、乙酰水杨酸(标准样品)、KBr(光谱纯)。

方法及步骤

1. 压片法 取预先在 110℃干燥 48 小时以上,并保持在干燥器内的 KBr 粉末(200 目)约 200mg,与预干燥的乙酰水杨酸试样约 1mg,置于洁净的玛瑙研钵中混合,在红外干燥灯下,研磨成细小均匀的颗粒,然后转移至压片模具(直径 13mm)或微量样品具中,依次搭好各部件,合上模具置于油压机上,先抽气约 2 分钟,以除去混在粉末中的空气和湿气,再边抽气边加压至 1.2~1.8MPa 3~5 分钟。除去真空,取出压成透明薄片的样品,装入样品架,按照仪器说明书操作,绘制乙酰水杨酸红外光谱图。

2. 绘图 操作绘制乙酰水杨酸标准样品红外光谱图,与原料药样品图谱比对。

3. 关机 实验结束后,退出操作界面和系统,关闭打印机,切断数据系统电源,切断光谱仪主机及稳压电源开关,拉下总电源,覆盖好仪器。

数据记录与处理

1. 根据红外光谱图,找出特征吸收峰的振动形式,并由相关峰推测该化合物含有什么基团。

2. 从乙酰水杨酸红外光谱图上找出样品分子中主要基团的吸收峰。

3. 对比标准乙酰水杨酸图谱和样品乙酰水杨酸图谱是否有差异。

注意事项

1. 压片制样时,物料必须磨细并混合均匀,加入到模具中需均匀平整。制得的晶片,若局部发白,表示晶片厚薄不均匀,需重新制样。

2. KBr 极易受潮,应放置于干燥箱中,样品研磨应该在低湿度环境中或者红外灯下进行。

3. 制样过程中,加压抽气时间不宜太长。真空要缓缓去除,以免样片破裂。

4. 样品中不应该混有水分,水分及二氧化碳峰会干扰样品中特征峰的观察,所以

应尽量避免。

✦ 思考题

1. 压片法制样应该注意什么？
2. 测定红外吸收光谱时对样品有何要求？如果不在红外灯下操作，会有什么影响？
3. 解析乙酰水杨酸的红外光谱图。

（吕保樱）

实验二十七 火焰原子吸收光谱法测定水中钙含量

✦ 实验目的

1. 掌握 原子吸收分光光度法测定样品的原理。
2. 熟悉 工作曲线法的基本原理和方法。
3. 了解 原子吸收分光光度计的操作规程。

✦ 基本原理

在使用锐线光源条件下，基态原子蒸气对共振线的吸收，符合朗伯 - 比尔定律： $A = \lg(I_0/I) = KLN_0$ 。在试样原子化时，火焰温度低于 3000K 时，对大多数元素来讲，原子蒸气中基态原子的数目实际上十分接近原子总数。在一定实验条件下，待测元素的原子总数目与该元素在试样中的浓度呈正比，即 $A = kc$ ，用 $A-c$ 标准曲线法或标准加入法，可以求出元素的含量。

✦ 实验器材

（一）主要实验仪器

原子吸收分光光度计、钙空心阴极灯、10ml 移液管 1 支、100ml 容量瓶 6 个、2ml 移液管 1 支。

（二）实验试剂

1.0g/L 钙标准储备液、50mg/L 钙标准使用液、配制用水（均为二次蒸馏水）。

✦ 方法及步骤

1. 配制钙系列标准溶液 2.0mg/L，4.0mg/L，6.0mg/L，8.0mg/L，10.0mg/L。
2. 工作条件的设置（具体实验过程中可能有变动，注意在实验过程中记录）

吸收线波长 C_A 422.7nm

空心阴极电流 4mA

狭缝宽度 0.1mm

原子化器 0.1mm

空气流量 4 L/min, 乙炔气流量 1.2 L/min

3. 钙的测定

(1) 样品 (2 个 / 组) 移 10.00ml 自来水于 50ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。

(2) 加标样品 (2 个 / 组) 移 10.00ml 自来水样和 2.50ml 50mg/L 钙标准使用液于 50ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。

(3) 标准曲线的测定 按选定的工作条件, 浓度由低到高依次进样, 用吸光度 (扣除空白值) 做纵坐标, 对应的标准浓度做横坐标即得到工作曲线。

(4) 在最佳工作条件下, 以蒸馏水为空白, 测定钙系列标准溶液和自来水样、加标的自来水样吸光度 A 。

4. 实验结束后, 用蒸馏水喷洗原子化系统 2 分钟, 按关机程序关机。最后关闭乙炔钢瓶阀门, 旋松乙炔稳压阀, 关闭空压机和通风机电源。

4. 数据记录与处理

绘制钙 $A-c$ 标准曲线, 由未知样的吸光度 A_x , 求出自来水中钙和钙的加标回收率。

4. 注意事项

1. 单光束仪器余热 15~30 分钟。
2. 测试样品中如果有别的元素干扰, 应加入释放剂消除干扰。
3. 元素含量过低或过高时, 应防止挥发吸附损失以及仪器污染。

4. 思考题

1. 原子吸收分光光度法的选择性是由什么的选择来实现的?
2. 工作曲线法的适用范围?

(吕保樱)

第十章 色谱法

第一节 色谱法概述

一、色谱法的产生

色谱法也称层析法,是1906年俄国植物学家茨维特(Michael Tswett)发现并命名的。他将植物叶子的色素通过装填有吸附剂的柱子,各种色素以不同的速率流动后形成不同的色带而被分开,由此得名为“色谱法”。后来无色物质也可用吸附柱层析分离。此名词仍沿用下来。

色谱法始于20世纪20年代,1944年出现纸层析、薄层色谱。以后层析法不断发展,相继出现气相层析、高效液相层析、薄层层析、亲和层析、凝胶层析等。

20世纪80年代出现超临界流体色谱法,以及毛细管电泳法,目前正朝色谱-光谱(质谱)联用向多维色谱和智能色谱方向发展,色谱法将是分析化学最活跃、最广泛的分离分析技术。

二、色谱法的基本术语

实现色谱操作的基本条件是必须具备相对运动的两相,固定相和流动相。

固定相:在色谱分离中固定不动,对组分产生保留作用的一相。

流动相:携带试样混合物流过固定相的气体或液体。

担体:又称载体,是一种多孔性化学惰性固体,在色谱中用于承载液体固定相。

保留作用:组分与固定相作用而被固定称之。

迁移作用:组分溶解在流动相中,随流动相移动称之。

差速迁移:不同组分的结构和性质有差异,导致各组分与固定相作用能力不同,在流动相中的溶解度不同,移动速度产生差异的现象。

组分在色谱分离过程中有两种行为:

1. 保留作用 与固定相作用,被固定相作用。
2. 迁移作用 溶解在流动相中,随流动相移动。

三、色谱法的特点

1. 分离效率高 复杂混合物，同系物、异构体、手性异构体。
2. 灵敏度高 可以检测出 $\mu\text{g/ml}$ (10^{-6}) 级甚至 ng/ml (10^{-9}) 级的物质质量。
3. 分析速度快 一般在几分钟或几十分钟内可以完成一个试样的分析。
4. 应用范围广
5. 不足之处 被分离组分的定性较为困难。

四、色谱法的分类

色谱法是包括许多分支的分离分析科学。从不同角度有不同分类。

1. 按流动相状态不同，可分为气相色谱法 (GC)、液相色谱法 (LC) 及超临界流体色谱法 (SFC)。
2. 按样品组分的分离原理不同，可分为吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法、分子排阻色谱法等。
3. 按固定相支持物的不同，可分为柱色谱法 (其中又含填充柱色谱法和毛细管柱色谱法)、平面色谱法 (其中又含纸色谱法和薄层色谱法)。

五、色谱过程

色谱法利用混合物中各组分物理化学性质的差异 (如溶解性、吸附力、分子形状及大小、极性、分配系数等) 而使各组分以不同的速度移动而达到分离的目的。

色谱技术是一类非常有效的分离混合物的方法。

色谱分离是通过混合物在两相间的分配差异来实现的。构成色谱分离的两相，分别称为固定相和流动相，分离时流动相流过固定相。

根据两相的物态类型，有液 - 固色谱和液 - 液色谱两类基本色谱方法。

液 - 固色谱的固定相是粉末状或颗粒状固体，具有表面吸附活性，流动相是液体。混合物中各组分在固定相表面上的吸附强度不同，当流动相流过时各组分随流动相的移动速度不同而实现分离。柱色谱、薄层色谱大都属于这类色谱。

液 - 液色谱的固定相是附着于载体的液层，流动相是另一种液体。混合物中各组分在两液相间的分配系数不同，则在两液相中的浓度不同，随流动相移动的速度也不同，从而实现分离。纸色谱和有些薄层色谱属于这类色谱。

不同的组分，由于组成、结构和性质的不同，与固定相作用能力不同，在流动相中的溶解度不同，移动速度不同。与固定相作用能力强，在流动相中的溶解度小的组分，移动速度慢。反之，与固定相作用能力弱，在流动相中的溶解度大的组分，移动速度快。

将小差异累积数千乃至数百万次，产生大差异，从而将各组分分离。

例 1：纸色谱，以 1mol/L 的 HAc 作流动相，混合物中有水杨酸、苯酚、邻苯二酚。

移动最快：水杨酸。移动最慢：苯酚。

流动相 HAc 为强极性溶剂。在水杨酸、苯酚、邻苯二酚三种化合物中，水杨酸极性最强，邻苯二酚次之，苯酚最弱。根据“相似相溶”原则，水杨酸在 HAc 中溶解度最大，移动最快。苯酚在 HAc 中溶解度最小，移动最慢。

例 2：薄层色谱，以硅胶作吸附剂，用乙醇作流动相，混合物中有苯甲酸、苯甲醇、苯甲酸苯甲酯。

移动最快：苯甲酸苯甲酯。移动最慢：苯甲酸。

在苯甲酸、苯甲醇、苯甲酸苯甲酯三种化合物中，苯甲酸极性最强，苯甲醇次之，苯甲酸苯甲酯最弱。

分子极性越强，与吸附剂的作用力越大，越易被吸附，移动速度越慢；反之，分子极性越弱，与吸附剂的作用力越小，移动速度越快。因此，苯甲酸苯甲酯极性弱，与硅胶的吸附力小，移动速度快；苯甲酸极性强，与硅胶的吸附力大，移动速度慢。

第二节 色谱分离原理

色谱主要是一种分离方式。色谱是利用不同组分与固定相和流动相之间作用的差别来实现分离。

吸附色谱，利用吸附剂表面的活性吸附中心对不同组分的吸附能力差异而实现分离。

分配色谱，利用被分离组分在固定相和流动相中的溶解度差别而实现分离。

离子交换色谱，利用被分离离子与固定相之间亲合力差异实现分离。

空间排阻色谱，利用被分离组分分子尺寸大小不同而渗透能力差别实现分离。

一、吸附色谱

吸附色谱的固定相为固体吸附剂，因表面存在许多吸附中心而具有吸附作用。

被分离组分与固定相的表面吸附，是分离组分分子与吸附剂表面分子的分子间里的相互作用所引起的。分子间里的相互作用与分子结构、极性等因素有关。

烷烃类非极性化合物，不易被吸附；形成分子内氢键时，吸附力减弱；分子内烷基含碳数越多，极性越弱，吸附力减弱；同系物中，分子量越大，极性越小，吸附力越弱。

分子极性大，易被吸附，后流出色谱柱；反之，分子极性小，吸附力弱，先流出色谱柱。

二、分配色谱

相似相溶原则是分配色谱的分离机制中的主要原则。

“相似相溶”原则,即非极性物质易溶解在非极性溶剂中(例如碘溶于四氯化碳中),极性物质和离子型晶体易溶于极性溶剂(如水)中。主要表现在:

- ① 溶质分子和溶剂分子的结构越相似,相互溶解越容易。
- ② 溶质分子与溶剂极性越相似,越易互溶。
- ③ 溶质分子与溶剂分子的分子间力越相似,越易互溶。

根据流动相和固定相相对极性不同,分配色谱有正相和反相之分。

固定相的极性比流动相强的,称正相色谱。反之,流动相极性大于固定相极性的,称为反相色谱。

正相色谱中流动相的极性比固定相小,根据相似相溶原则,极性小组分在流动相溶解度较大,移动速度较快。反相色谱中流动相的极性比固定相大,根据相似相溶原则,极性大组分在流动相溶解度较大,移动速度较快。

正相色谱的流出顺序是:极性小的先流出,极性大的后流出;反相色谱的流出顺序正好相反:极性大的先流出,极性小的后流出。

三、离子交换色谱

离子交换柱色谱法的固定相是离子交换树脂,流动相常用的是水、酸或碱溶液。利用被分离组分在离子交换树脂上的离子交换能力的差别实现分离。

离子交换树脂具有固定离子基团及可交换离子基团。离子交换树脂分子骨架上连接着活性基团,为了保持离子交换树脂的电中性,活性基团上带有电荷数相同但正、负号相反的离子,此即为可交换的离子基团。

按活性基团分类,离子交换树脂可分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。

阳离子交换剂:对阳离子具有交换能力,如磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、羧基($-\text{COOH}$)和酚羟基($-\text{OH}$)等。

阴离子交换剂:对阴离子具有交换能力。如季铵基 $[-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+]$ 、伯胺基($-\text{NHR}$)、仲胺基($-\text{NR}_2$)等,

四、空间排阻色谱

空间排阻色谱又称凝胶色谱、尺寸排阻色谱。

固定相为凝胶。凝胶是有机物制成的分子筛,其中常用的是葡聚糖凝胶,它是多孔性网状结构物质。

凝胶具有多孔性网状结构,它类似于分子筛的作用,但凝胶的孔径比分子筛要大

得多，一般为数纳米到数百纳米。

各组分在空间排阻色谱的固定相、流动相之间不是靠其相互作用力的不同来进行分离，而是按分子大小进行分离。

各组分在凝胶中的滞留时间取决于分子大小，分子小的化合物可以进入孔中，滞留时间长；分子大的化合物不能进入孔中，直接随流动相流出。

依次按大分子、中等分子、小分子顺序流出，从而达到分离目的。

第三节 色谱技术

一、柱色谱

柱色谱又称柱层析。将色谱填料装填在色谱柱管内作固定相的色谱方法。

操作过程：装柱 → 加样 → 洗脱。

将固定相注入下端塞有棉花或滤纸的玻璃管中，将被样品饱和的固定相粉末摊铺在玻璃管顶端，用流动相洗脱。

常见的洗脱方式有两种，一种是自上而下依靠溶剂本身的重力洗脱，一种是自下而上依靠毛细作用洗脱。

收集分离后的纯净组分也有两种不同的方法，一种方法是在柱尾直接接受流出的溶液，另一种方法是烘干固定相后用机械方法分开各个色带，以合适的溶剂浸泡固定相提取组分分子。

二、薄层色谱

薄层色谱又叫薄板层析，是在平面上进行的分离，又叫平面色谱法。通常将固定相（吸附剂）均匀地涂铺在表面洁净的玻璃、塑料或金属板形成薄层，制成薄板，进行样品分离。

薄层色谱法是色谱法中快速分离和定性分析少量物质的一种重要的实验技术，属固-液吸附色谱，它兼备了柱色谱和纸色谱的优点，一方面适用于少量样品（几微克，甚至 $0.01\mu\text{g}$ ）的分离；另一方面特别适用于挥发性较小或较高温不稳定而不能用气相色谱分析的物质。

薄层色谱法特点是快速、灵敏、高选择性、简便、显色方便。适合于分离结构相似的同系物、异构体。

（一）薄层色谱法基本原理

薄层色谱法按原理分为：吸附、分配、离子交换和凝胶色谱法等。故又叫敞开的柱色谱法。但应用最多的是吸附色谱。

1. 分配原理 利用固定相吸附剂表面对不同组分吸附力的大小及溶解作用（解吸作用）的差异进行分离。 K 值大的组分随展开剂移动慢， K 值小的组分随展开剂移动快，一段时后，组分被分离。

固定相：固体，流动相：液体。

2. 比移值与相对比移值

（1）比移值 R_f 样品展开后各组分斑点在薄板上的位置用比移值 R_f 表示， R_f 是指原点到斑点中心的距离与原点到溶剂前沿的距离之比。

R_f 是薄层色谱法基本参数，一定条件时 R_f 为常数，在 0~1，分离效果理想的 R_f 值在 0.2~0.8。组分极性越大， K 越大， R_f 越小，反之越大。

（2）相对比移值 R_s 相对比移值是指试样中某组分的移动距离与参考物（对照品）移动距离之比，为消除系统误差， $R_f < 1$ ， R_s 不一定小于 1。

（二）吸附剂的选择

所用吸附剂和柱色谱法基本相似，主要区别在于颗粒更小。柱色谱中提到的吸附剂都可以用作为薄层色谱的固定相，分离性能及使用选择同柱色谱的选择原则相同。

（三）展开剂选择

与吸附柱色谱中选择流动相的原则相似，主要根据样品中各组分的极性、溶剂对于样品中各组分溶解度等因素来考虑。极性大的组分用极性大的展开剂，极性小的组分用极性小的展开剂。极性强的溶剂洗脱能力强。常用溶剂的极性强弱顺序：

水 > 酸 > 吡啶 > 甲醇 > 乙醇 > 正丙醇 > 丙酮 > 乙酸乙酯 > 乙醚 > 氯仿 > 二氯甲烷 > 甲苯 > 苯 > 三氯乙烷 > 四氯化碳 > 环己烷 > 石油醚。

（四）定性与定量分析

1. 定性分析

（1）文献法 计算出 R_f 值，与文献记载相比较鉴定各成分。

（2）对照法 即试样与对照品进行展开、定位， $R_s=1$ ，即可认为该组分与对照品为同一物质。

2. 定量分析 一般采用仪器直接测定法较为准确。也有将洗脱液用紫外分光光度法或其他仪器分析法进行定量。常用方法有斑点洗脱法、薄层扫描法等。

（五）应用

广泛用于各种天然和合成物的分离与鉴定，药物纯度检查，监控反应历程、测定有效成分含量。如莨菪碱与樟柳碱的分离，中麻药洋金药注射液有效成分莨菪碱的提取。

（六）操作方法

1. 操作过程 制板、点样、展开、斑点定位、定性、定量 6 个步骤。

2. 操作步骤

(1) 制板(以硅胶板为例) 选择合适的玻璃板(经常使用显微镜上的载玻片),依次用水和乙醇洗净,晾干。取适量薄层色谱用的硅胶,加适量蒸馏水调成糊。调制时慢慢搅拌,勿使产生气泡。将糊倒在玻璃板上,摇动摊平,晾干。使用前放入烘箱内,在 $105^{\circ}\text{C} \sim 115^{\circ}\text{C}$ 烘干 40~50 分钟。冷却后使用。

(2) 点样 将试样用最少量展开剂溶解,用毛细管蘸取试样溶液,在薄层板上点样。在样点上轻轻画出一条平行于玻璃板底边的细线。薄层色谱板载样量有限,勿使点样量过多。

(3) 展开 吹干样点,竖直放入盛有展开剂的有盖展开瓶中。展开剂要接触到吸附剂下沿,但切勿接触到样点。盖上盖子,展开。待展开剂上行到一定高度(由试验确定适当的展开高度),取出薄层板,再画出展开剂的前沿线。

(4) 显色,计算 R_f 值 挥发干展开剂,选择合适的显色方法显色。量出展开剂和各组分的移动距离,计算各组分的相对比移值。

三、纸色谱

纸色谱又叫纸层析。以滤纸为载体的色谱法,分离原理属分配色谱法。

固定相:纸纤维上吸附的水。流动相:与水不相混溶的溶剂。

纸色谱以滤纸作载体。滤纸是由纤维素组成,纤维素上有多个—OH,能吸附水。这些吸附水就构成了色谱过程的固定相,展开剂(与水不相混溶的有机溶剂)为流动相,滤纸只起到支持固定相的作用。当样品点在滤纸一端,放在一密闭器中,让流动相通过毛细管作用从滤纸一端,经过点样点流向另一端,样品中溶质在固定相水、流动相有机溶剂中进行分配。

易溶于有机溶剂而难溶于水的组分,随流动相往前移动速度快些,而易溶于水,难溶于有机溶剂的组分,随流动相向前移动速度慢些,从而达到将不同组分分离的目的。

纸色谱操作与薄层色谱操作相似,分为滤纸和展开剂的选择、点样、展开、显色和结果处理(测量 R_f 值)5 个部分。

1. 滤纸的选择与处理 对普通实验来说,一般实验室中的滤纸都可以用。但在做某些定量测定或某些深入研究的的工作中,对滤纸就要作适当的选择了。

(1) 滤纸要求质地均匀、平整、边沿整齐、无折痕、有一定机械强度。

(2) 滤纸纸质要求纯度高、无杂质,无明显荧光斑点,以免与色谱斑点相混淆。

(3) 滤纸纤维松紧要适宜,过紧则展开太慢,过松则斑点扩散。

严格的研究工作中还需对进行净化处理。例如分离酸性、碱性物质时,为保持恒定的酸碱度,可将滤纸浸泡在一定 pH 的缓冲液中,进行预处理后再用。

将滤纸裁剪成条形时,应顺着纤维排列的方向。在裁剪滤纸时,要把周边裁剪整齐,

不能留毛边。还要注意防止手垢和汗渍等杂质污染滤纸。

2. 展开剂的选择 纸色谱用的溶剂一般要求：

(1) 纯度高 有时仅含 1% 的杂质，也会相当大地改变被分离物质的 R_f 值。即便有微量的杂质存在，在溶剂移动和挥发过程中，也会形成杂质的浓集区域而影响检出。

(2) 有一定的化学稳定性 若在展开过程中容易被氧化的溶剂不宜作为展开剂。

(3) 容易从滤纸上除去 纸色谱中，很少用单一溶剂作为展开剂，多用极性的混合溶剂，且其中之一是水。在选择展开剂时，一般按相似相溶原理进行。如果被分离物质是易溶于水，但难溶于乙醇的强亲水性的，如氨基酸、糖类等，可选用含水量在 10%~40% 的高含水量系统作为展开剂。若物质是可溶于乙醇和水，且较易溶于乙醇的中等亲水性的，则宜采用中等含水量的溶剂系统作展开剂。对于难溶于水，但易溶于亲脂性溶剂的物质，则展开剂主要组分是苯、环己烷、四氯化碳、甲苯等。对于完全亲脂性物质如甾醇等，最好采用反相系统，即用甲酚胺、二甲基甲酰胺等浸渍滤纸作固定相，可用含水的醇或与此相近的溶剂作为流动相。

溶剂系统的组成与含水量的变化规律是：有机溶剂的极性越大，所配成的混合溶剂的有机相中含水量越高，反之，含水量越低。在有机溶剂的同系物中，分子量越大，所配成的混合溶剂有机相中水分含量越低。据此，可以根据需要选择合适的有机溶剂，配制一定含水量的溶剂系统，以获得较理想的 R_f 值。

对于酸性或碱性物质来说，由于其电离平衡现象的存在，展开时必将产生拖尾现象。因此，通常在溶剂中加入较强的酸（如甲酸）或碱（如氨）来抑制弱酸或弱碱的电离。另一种常用方法就是在滤纸上喷上缓冲盐类，以保持一定的 pH，干后再展开。但必须注意，展开剂也必须事先用缓冲液平衡后再使用。

溶剂的一般配制方法是将溶剂各组分按配方比例充分混合即可。如果混合液分层，则必须在充分振荡混合、静置分层之后，分出有机相作为展开剂。

3. 样品处理

用于色谱分析的样品，要求初步提纯，如氨基酸的测定，不能含大量盐类、蛋白质，否则互相干扰，分离不清。固体样品应尽可能避免用水作溶剂，因水作溶剂斑点易扩散。一般选用乙醇、丙酮、氯仿等作溶剂。最好是选用与展开剂极性相近的溶剂。

4. 点样

用内径约 0.5mm 的毛细管，或微量注射器吸取试样溶液，轻轻接触滤纸，控制样点直径在 2~3mm，如样点直径过大，则会分离不清或出现拖尾。液体样品，可直接点样，不用配成溶液。

5. 展开

纸色谱必须在密闭的层层析缸中展开。在层析缸中加入适量的展开剂，将点好样的滤纸放入缸中。展开剂水平面应在点样纸以下，不允许浸泡样品线。

当展开剂移动到离纸边沿 1~2cm 时，取出滤纸，用铅笔小心划出溶剂前沿，然后

冷风吹干。如有色样品斑点可直接观察,并用铅笔划出斑点范围;呈荧光的样品,则在紫外灯光下观察斑点并用铅笔划出斑点范围;无色也无荧光性质的样品,则往往加入显色剂使之显色,再用铅笔划出斑点范围。

常见的纸色谱斑点拖尾现象有以下几种情况:

- (1) 点样量过多,样品量超过了点样处滤纸所荷载的溶剂能够溶解的能力。
- (2) 某些物质可以形成多个电离形式,且各自有其不同的 R_f 值,因而在纸上造成连续拖曳,这种情况可使用碱性或酸性的展开系统,抑制其电离即可消除。
- (3) 当被分离的物质能溶于显色剂中时,如显色剂用量过多,可使斑点模糊或拖长。

四、气相色谱

气相色谱是机械化程度很高的色谱方法,气相色谱系统由气源、色谱柱和柱箱、检测器和记录器等部分组成。

1. 气源负责提供色谱分析所需要的载气,即流动相,载气需要经过纯化和恒压的处理。

2. 气相色谱的色谱柱一般直径很细、长度很长,柱内或者填充填料或者涂布液相的固定相。

3. 检测器是气相色谱带给色谱分析法的新装置,在经典的柱色谱和薄层色谱中,对样品的分离和检测是分别进行的,而气相色谱则实现了分离与检测的结合。

气相色谱检测器种类很多。最常用的有热导检测器、氢火焰离子化检测器、火焰光度检测器等。

(1) 热导检测器 是基于不同组分与载气有不同的热导率的原理而工作的热传导检测器。敏感元件为热丝,如钨丝,并由热丝组成电桥。

当被测组分与载气一起进入热导池时,由于混合气的热导率与纯载气不同,致使钨丝温度发生改变,其电阻也随之改变,进而使电桥输出端产生不平衡电位而作为信号输出。

(2) 氢火焰离子化检测器 适合痕量有机物的分析,由离子室、离子头及气体供应三部分组成。微量有机物被载气带入检测器,在氢火焰的作用下离子化。产生的离子在发射极和收集极的外电场作用下定向移动而形成微弱的电流。微电流经放大,由记录仪记录下来。

(3) 火焰光度检测器 是气相色谱仪用的一种对含磷、含硫化合物有高选择型、高灵敏度的检测器。

试样在富氢火焰燃烧时,含磷有机化合物主要是以 HPO 碎片的形式发射出波长为 526nm 的光,含硫化合物则以 S_2 分子的形式发射出波长为 394nm 的特征光。

光电倍增管将光信号转换成电信号,微电流经放大,由记录仪记录下来。

五、高效液相色谱

高效液相色谱系统由流动相储液瓶、输液泵、进样器、色谱柱、检测器和记录器组成，其整体组成类似于气相色谱。

由于液体流动相黏度远远高于气体，为了减低柱压，高效液相色谱的色谱柱一般比较粗，长度也远小于气相色谱柱。

气相色谱仅能分析在操作温度下能气化而不分解的物质。据估计，在已知化合物中能直接进行气相色谱分析的化合物约占 15%。

对于高沸点化合物、难挥发及热不稳定的化合物、离子型化合物等，难以用气相色谱法进行分析。为解决这个问题，发展了高效液相色谱。高效液相色谱的原理与经典液相色谱相同，但是它采用高压泵和高灵敏度检测器。

高效液相色谱的检测器很多，最常用的有紫外检测器、示差折光检测器和荧光检测器等。

1. 紫外检测器 工作原理如下：由光源产生的紫外光或可见光，经过透镜变成两束平行光，无样品通过时，参比池和样品池通过的光强度相等，光电管输出相同，无信号产生；有样品通过时，由于样品对光的吸收，参比池和样品池通过的光强度不相等，有信号产生。

2. 示差折光检测器 根据不同物质具有不同折射率来进行组分检测的。光通过仅有流动相的参比池时，由于流动相组成不变，故其折射率是固定的；光通过工作池时，由于存在待测组分而使折射率改变，从而引起光强度的变化，测量光强度的变化，即可测出该组分浓度的变化。

3. 荧光检测器 适合于稠环芳烃、氨基酸、胺类、维生素、蛋白质等荧光物质的测定。荧光物质的分子或原子经光照射后，有些电子被激发至较高的能级，这些电子从高能级跃至低能级时，物质会发出比入射光波长较长的光，这种光称为荧光。在其他条件一定的情况下，荧光强度与物质的浓度成正比。在紫外光激发下，荧光物质产生荧光，由光电倍增管转变为电信号。

第四节 色谱法的应用

色谱法的应用，可以根据目的分为分离分析性色谱和制备性色谱两大类。

分离分析性色谱的目的是分离混合物中各组分，对组分进行定性或者定量测定。

色谱法应用于分析领域使得分离和测定的过程合二为一，降低了混合物分析的难度，缩短了分析的周期。在中华人民共和国药典中，共有超过 600 种化学合成药和超过 400 种中药的质量控制应用色谱的方法。

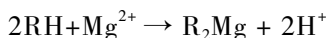
分离分析性色谱应用示例：

- ① 中毒物质分析，取胃内容物或尿样品进行色谱检测。
- ② 鸡肉中药物残留的高效液相色谱分析。
- ③ 蔬菜中农药残留量色谱检测。
- ④ 食品中黄曲毒素 B_1 和 M_1 含量的高效液相色谱分析。
- ⑤ 自来水中有机卤化物含量的气相色谱分析。

制备性色谱的目的是分离混合物，获得一定数量的纯净组分，这包括对有机合成产物的纯化、天然产物的分离纯化以及去离子水的制备等。色谱法分离纯化的产量有限，适合于实验室应用。

制备性色谱的应用示例：制取去离子水。

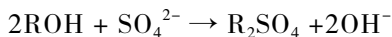
自来水流经 H 型阳离子交换树脂柱时，水中 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等被阳离子交换树脂交换吸附发生如下反应：



由交换柱底部流出的水， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量显著减少。

水中还含有阴离子，如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等需经过阴离子交换树脂柱而除去。

阴离子交换树脂是一类含有季胺基（ $N-Cl$ ）等碱性基团的高分子固态珠状物，以 $R-Cl$ 表示。它经 $NaOH$ ，转为羟型（ $R-OH$ ）后，能与阴离子发生如下交换反应：



经过阴、阳离子交换柱以后的水，杂质阴、阳离子均已除去，故称去离子水。

（杨 梅）

实验二十八 几种混合磺胺类药物的分离

实验目的

1. 熟悉 薄层色谱的原理及其操作方法。
2. 学习 薄层板的制备。

基本原理

将吸附剂均匀的涂在玻璃片上形成薄层，试样点在薄板上用展开剂展开。由于不同磺胺类药物结构不同，极性也不同，极性大的组分在吸附剂中被吸附得牢固，不易被展开， R_f 值就小；而极性小的组分在吸附剂中被吸附得不牢固，易被展开剂展开， R_f 值就大，从而可将混合物中不同的磺胺类药物分开。通过斑点定位后即可用于定性和定量分析。

实验器材

（一）主要实验仪器

色谱槽或矮形色谱缸、玻璃片、乳钵、毛细管、显色用喷雾器、电吹风。

（二）实验试剂

薄层色谱用硅胶 H 或硅胶 G（200~400 目）、1% 羧甲基纤维素钠（CMC-Na）水溶液、氯仿：甲醇：水（32:8:5）、0.1% 磺胺嘧啶甲醇溶液、0.1% 磺胺甲噁唑甲醇溶液、0.1% 磺胺二甲嘧啶甲醇溶液、2% 对二甲氨基苯甲醛 1mol/L 盐酸溶液（显色剂）、三种磺胺类药物的混合甲醇溶液。

方法及步骤

1. 硅胶 CMC-Na 薄板制备 取 5g 硅胶 H（200~400 目）置于乳钵内，加 1% CMC-Na 溶液约 15ml 研成糊状，置于 3 块洁净的玻璃片上，用玻璃棒或牛角勺将糊状物均匀地铺在玻璃片上，使糊状平铺于玻璃片上形成均匀薄层，自然晾干后（约 30 分钟），置于烘箱中 110℃ 活化 0.5~1 小时，取出，稍冷后置于干燥器中备用。

2. 点样 取已活化的薄层板，分别在距离一端 1.5~2cm 处用铅笔轻轻划一横线为起始线，并做原点记号。取平口毛细管（内径小于 1mm）四根，分别蘸取磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺二甲嘧啶的甲醇溶液，3 种磺胺类药物的混合甲醇溶液，点于各原点记号上（注意：点样所用毛细管不能混用）。

3. 展开 将已点样后的薄板置于被展开剂饱和的密闭的色谱缸内（注意：原点不能浸入展开剂中），等展开到 3/4~4/5 高度后取出，用铅笔划出溶液前沿，晾干。

4. 显色 将显色剂置于喷雾器中均匀地喷于薄层板上，立即可见黄色斑点。记录斑点颜色。

5. 定性 用铅笔将各斑点框出，并找到斑点中心，用小尺量出各斑点中心到原点的距离和溶液前沿到起始线的距离，然后计算各种磺胺类药物的 R_f 。

数据记录与处理

项目 \ 试样	对照品溶液			试样溶液		
	磺胺嘧啶	磺胺甲噁唑	磺胺二甲嘧啶	斑点 A	斑点 B	斑点 C
原点至斑点中心距离 (cm)						
原点至溶剂前沿距离 (cm)						
R_f						
结果判断						

注意事项

1. 硅胶置于钵中研磨时，应朝同一方向研磨，且须充分研磨均匀，待除去气泡后方可铺板。
2. 点样时，勿使毛细管或微量注射器针头损坏薄层表面，点样量要适中。
3. 展开时，色谱缸必须密闭，且应注意让蒸气饱和，以免影响分离效果。
4. 喷雾显色时，应均匀适量，不可局部过浓。

思考题

1. 薄层色谱的分离原理是什么？操作方法分为几步？每步要注意什么？
2. R_f 值的含义是什么？它在薄层色谱的分离实验中所起的作用是什么。
3. 根据本实验色谱条件，试解释 R_f 差异的原因。
4. 如果色谱结果出现斑点不集中，有拖尾现象，可能是什么原因造成的？

（杨 梅）

实验二十九 氨基酸的纸色谱法分离鉴定

实验目的

1. 掌握 用纸色谱分离氨基酸的基本操作。
2. 熟悉 纸色谱的基本原理。

基本原理

以滤纸为载体的色谱法，属平面色谱，分离原理属分配色谱法。将样品点在滤纸上进行展开，样品中的各种氨基酸即在两相中不断进行分配，由于它们各自的分配系数不同，故在流动相中移动速率不等，从而使不同的氨基酸得到分离。

氨基酸为无色化合物，利用它们与水合茚三酮显现蓝紫色（脯氨酸显黄色除外），可将分离的氨基酸斑点显色。

固定相：纸纤维上吸附的水。

流动相：与水相混溶的溶剂。

$$R_f = \frac{\text{原点到层析点中心的距离}}{\text{原点到溶剂前沿的距离}}$$

影响 R_f 的因素有以下几点。①化学结构：极性大的或亲水性物质，水中分配量大，在纸色谱中 R_f 值小，反之 R_f 值大；②溶剂；③ pH；④滤纸；⑤温度。

只要影响 R_f 大小因素的实验条件（如温度、展开剂的组成、pH、滤纸的质量等）不变， R_f 值是常数，因此可做定性分析参考。

实验器材

（一）主要实验仪器

条形滤纸（5cm × 15cm）、色谱缸、内径 0.3mm 毛细管（微量注射器）、干燥箱、喷雾器、电吹风、剪刀、直尺。

（二）实验试剂

0.5mg/ml 的亮氨酸的乙醇溶液、0.5mg/ml 甘氨酸的乙醇溶液、样品混合液（含亮氨酸、甘氨酸的乙醇溶液）、0.5% 茚三酮丙酮溶液（0.5g 茚三酮、40ml 冰醋酸、60ml 丙酮）。

展开剂（正丁醇：冰乙酸：水 = 4:1:5，在分液漏斗中充分混合，静止分层，取上层作展开剂）。

方法及步骤

1. 滤纸选择 取一张条形滤纸（5cm × 15cm），平放在一张洁净纸上，用铅笔在滤纸一端距底边 15~20mm 处轻划一平行线，在线上标出 3 个点样原点“×”，各点间距离为 8~12mm，并用铅笔标明各点对应“亮”“甘”“混”字。

2. 点样 用毛细管吸取样品溶液少许对应点“×”进行点样，样点直径为 2~3mm，最好将混合样点在中间点的位置。注意同一毛细管只能用于一种物质的点样。点好样品，风干或吹风机吹干。

3. 饱和与展开 将一点好样品的滤纸放入于装有展开剂的色谱缸中，用盖盖好。注意不要使滤纸与溶剂接触。静置 20~30 分钟，让溶剂蒸气对滤纸进行饱和。

将点有试样的一端浸入展开剂约 1cm 处（不能将试样原点浸入展开剂中）进行展开，盖好，当溶剂的前沿升到接近滤纸顶端时，取出滤纸，立即用铅笔画出溶剂前沿所在位置，吹干。

4. 显色 用喷壶在距滤纸 30~40cm 处向滤纸均匀喷洒显色剂，以滤纸基本打湿为宜。然后用吹风机热风缓缓吹干并加热滤纸，或置于烘箱（60℃ ~ 80℃）中烘约 10 分钟，直到显示出紫色斑点为止。

5. 测量 R_f 值与定性鉴定 用铅笔将所有斑点的轮廓描出来，并确定出各斑点的中心位置，即为斑点位置。分别量出点样原点到溶剂前沿的距离及各斑点位置的距离，按照 R_f 值定义计算各斑点的 R_f 值。比较各斑点的 R_f 值大小，进行定性分析，确定混合样点上的两个斑点各是什么物质。

数据记录与处理

项目 \ 试样	对照品溶液		试样溶液	
	亮氨酸	甘氨酸	斑点 A	斑点 B
原点至斑点中心距离 (cm)				
原点至溶剂前沿距离 (cm)				
R_f				
结果判断				

注意事项

1. 注意同一毛细管只能用于一种物质的点样，注意点样的次序不要混淆。
2. 样点不能过大，点样过程中必须在第一滴样品干后再点第二滴，为使样品加速干燥，可用电吹风加热干燥，但要注意温度不可过高，以免破坏氨基酸，影响定量结果。
3. 展开剂液面不能高于起始线；即溶剂展层至距离纸的上沿约 1cm 时，注意不能使溶剂走过头。
4. 展开剂要预先倒入色谱缸，使其蒸气饱和。
5. 茚三酮显色剂最好新制，它对氨基酸显色灵敏，但对汗液也能显色，在拿取滤纸时就保持色谱纸清洁，不能用手乱拿。

思考题

1. 为什么纸色谱点样点的直径不得超过 5mm？斑点过大或样品量过大有什么弊病？为什么？
2. 手拿滤纸时，应注意什么？为什么？色谱缸为什么要密闭？
3. 上行展开时，样品点为什么必须在展开剂的液面之上？
4. 作原点标记能否用钢笔或圆珠笔？为什么？
5. 点样品时所用毛细管为什么要专管专用？

(杨 梅)

实验三十 气相色谱法测定白酒中甲醇的含量

实验目的

1. 掌握 外标法定性和定量的原理。
2. 了解 气相色谱法在产品质量控制中的实际应用，气相色谱仪（含火焰离子化

检测器 FID) 的使用方法。

基本原理

气相色谱法 (gas chromatography) 是一种高分离效果、高分析速度、高灵敏度、操作简单而得以广泛应用的分析方法。它以气体为载气, 当气体携带着欲分离的混合物流经色谱柱中的固定相时, 由于混合物中各组分的物理性质不同, 它们与固定相键合作用能力大小不同, 导致各组分在固定相中滞留时间长短有所差别, 与固定相作用力小的组分先流出色谱柱, 与固定相作用力大的组分后流出色谱柱, 从而实现了各组分的分离。色谱柱后接检测器, 检测器将各化学组分的信息转换成电信号, 用记录装置记录下来, 便得到色谱图。每个组分对应一个色谱峰。根据组分出峰时间 (即保留时间) 可以进行定性分析, 而根据峰面积的大小与组分的含量成正比的原理, 根据峰面积大小可进行定量分析。

外标法, 也称标准校正法, 是色谱分析中应用最广、易于操作、计算简单的定量方法。它通过配制一系列组成与试样相近的标准溶液, 根据同样的色谱条件操作得出标准溶液谱图, 并根据每个组分浓度或物质的量与相应峰面积制作出校准曲线。之后按相同色谱条件得出试样色谱图相应组分峰面积, 根据校准曲线倒推出试样浓度。它是一个绝对定量校正法, 标样与测定组分为同一化合物, 分离、检测条件的稳定性至关重要。因此, 为获得高定量准确性, 定量校准曲线必须经常重复校正。

在实际分析中, 可采用单点校正。只需配制一个与测定组分浓度相近的标样, 根据物质含量与峰面积成线性关系, 当测定试样与标样体积相等时: $m_i = m_s \cdot A_i / A_s$; 式中: m_i 和 m_s 为试样和标样中测定化合物的质量 (或浓度), A_i 和 A_s 为相应峰面积。单点校正应使用定量进样或已知进样体积。

本实验中白酒中甲醇含量的测定的测定目的在于酿造白酒的过程中, 不可避免地有甲醇产生。根据国家标准 (GB 2752-2012) 的要求对于粮谷类蒸馏配制酒中甲醇含量应小于 0.6g/L。因此, 可利用气相色谱分离、检测白酒中的甲醇含量。本实验中白酒中甲醇含量的测定采用单点校正法, 即在相同的操作条件下, 分别将等量的试样和含甲醇的标准样进行色谱分析, 由保留时间可确定试样中是否含有甲醇, 用标准样中甲醇峰的峰面积与测试样品的峰面积比值确定试样中甲醇的含量。

实验器材

(一) 主要实验仪器

气相色谱仪 (安捷伦 6820 或同类仪器)、火焰离子化检测器 (FID 检测器)、1ml 微量注射器。

(二) 实验试剂

甲醇（色谱纯）、无甲醇的乙醇（取 0.5ml 进样无甲醇峰即可）。

✚ 方法及步骤

1. 标准溶液的配制 用体积分数为 60 % 的乙醇水溶液为溶剂，分别配制浓度为 0.1~0.6g/L 的与样品浓度接近的标准溶液。

2. 色谱条件

(1) 色谱柱 HP-5 石英毛细管柱（30m × 0.25mm × 0.25m）。

(2) 载气（N₂）流速 40ml/min，氢气（H₂）流速：40ml/min，空气流速：450ml/min。

(3) 进样量 0.5μl。柱温：100℃。

(4) 检测器温度 200℃。

(5) 气化室温度 200℃。

3. 操作 通载气，启动仪器，设定以上温度条件。待温度升至所需值时，打开氢气和空气，点燃 FID（点火时，H₂ 的流量可大些），缓缓调节 N₂、H₂ 及空气的流量，至信噪比较佳时为止。待基线平稳后即可进样分析。

在上述色谱条件下进 0.5μl 标准溶液，得到色谱图，记录甲醇的保留时间。在相同条件下进白酒样品 0.5μl，得到色谱图，根据保留时间确定甲醇峰。

✚ 数据记录与处理

1. 确定样品中测定组分的色谱峰位置。

2. 按下式计算白酒样品中甲醇的含量。

$$C_i = C_s \cdot A_i / A_s$$

式中：C_i 为白酒样品中甲醇的质量浓度，单位为 g/L；C_s 为标准溶液中甲醇的质量浓度，单位为 g/L；A_i 为白酒样品中甲醇的峰面积；A_s 为标准溶液中甲醇的峰面积。

3. 记录表格示例如下

样品编号	峰面积	浓度（g/L）	平均值（g/L）
标准样			
样品			

注意事项

1. 必须先通入载气，再开电源，实验结束时应先使得检测器、烘箱等温度降至室温后再关掉电源，再关载气。
2. 色谱峰过大过小，应利用控制进样量调整。
3. 注意气瓶温度不要超过 40℃，在 2m 以内不得有明火。使用完毕，立即关闭氢气钢瓶的气阀。

思考题

1. 外标法定量的特点是什么？它的主要误差来源有哪些？
2. 分析开始应如何开机、开气，分析结束后，应如何关气、关机？

（吕保樱）

实验三十一 外标法测定罗汉果中的甜苷 V

实验目的

1. 掌握 外标法的实验步骤和计算方法。
2. 了解 高效液相色谱法在含量测定分析中的应用。

基本原理

罗汉果甜苷，萃取于广西特产经济植物——罗汉果，其甜度为蔗糖的 300 倍，其热量为零，具有清热润肺镇咳、润肠通便之功效，对肥胖、便秘、糖尿病等具有防治作用。罗汉果甜苷作为食品是安全无毒的，在国家强制标准《GB 2760 食品添加剂使用标准》中规定，罗汉果甜可限量用于各类食品。由于罗汉果甜苷主要包括罗汉果甜苷 II、罗汉果甜苷 IV、罗汉果甜苷 V 等多种主要成分，而对于罗汉果来说后期成熟果中，主要甜味成分为罗汉果甜苷 V，因此，在甜味剂的使用中主要使用罗汉果甜苷 V。由于该物质具有紫外吸收特性，因此可使用紫外检测器对其进行检测。

外标法常用于测定物质中某主成分或杂质的含量。外标法是以待测成分的对照品作为对照物质，相对比较对照品和样品的峰面积进行定量分析。外标法包括工作曲线法和单点校正法两种，在工作曲线截距近似为零的时候，可用外标单点校正。

进行外标法定量，分别称取一定量的对照品和试样，配制成溶液，分别进样相同体积的对照品溶液和试样溶液，在相同的色谱条件下，进行色谱分析，测得峰面积。用下式计算试样中待测组分的浓度：

$$m_i = m_s \times \frac{A_i}{A_s}$$

式中, m_i 为样品的含量, m_s 为对照品的含量, A_i 为样品的峰面积, A_s 为对照品的峰面积。

实验器材

1. 主要实验仪器 液相色谱仪(安捷伦 1200 或同类仪器)、紫外检测器、 C_{18} 液相色谱柱。

2. 实验试剂 甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)、磷酸(AR)、罗汉果甜苷 V 标准品。

方法及步骤

1. 色谱条件 色谱柱 C_{18} (250mm × 4.6mm, 5 μ m); 流动相: 乙腈: 0.1% 磷酸溶液 = 22:78; 流速: 1ml/min; 检测波长 203nm; 柱温: 30℃; 进样体积: 20 μ l。

2. 对照品溶液的配制 取罗汉果甜苷 V 对照品 0.0200g 加入 70% 甲醇溶液, 置于 10.00ml 容量瓶, 稀释至刻度, 摇匀, 备用。

3. 试样溶液的制备 准确称取样品 10g, 加 70% 甲醇振荡溶解提取, 过滤滤渣后, 用 70% 甲醇定容至 50.00ml 容量瓶, 摇匀, 放置 10 分钟, 取上清液过 0.45 μ m 滤膜, 待测。

4. 进样分析 用微量注射器分别取对照品溶液和试样溶液, 各进样 20 μ l, 记录色谱图。各种溶液重复测定 3 次。

数据记录与处理

用外标法以色谱峰面积计算试样中罗汉果甜苷 V 的量, 再根据试样量 m 计算含量。

$$\omega(\%) = \frac{m_i}{m} \times 100\%$$

注意事项

1. 液相色谱柱使用后需用梯度淋洗程序清洗色谱柱以免残留的分析样品损伤色谱柱。

2. 在进样时, 微量进样器吸取溶液体积必须多吸取一些, 一般情况下大于 100 μ l, 可以在进样时使溶液完全充满 20 μ l 定量环。

思考题

1. 外标法与内标法各适用于怎样的体系?
2. 实验称取的样品和实验所用对照品物质的量尽量接近, 为什么需要这样的调节?
3. 色谱柱的选择应选择应遵循怎样的原则?

(吕保樱)

第十一章 综合设计实验

实验三十二 定量分析综合设计实验

实验目的

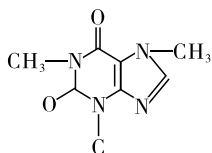
1. 掌握 根据试样的性质和要求，选择简单、实用的化学或者仪器分析方法。
2. 熟悉 设计实验方案，内容包括：实验原理、仪器设备和试剂、实验步骤、实验结果（包括记录表格、数据处理及误差分析）、实验注意事项和实验中所遇到的问题。
3. 了解 实验方案经老师审阅后，按所需要仪器试剂统一安排，方可实验。

基本原理

1. 咖啡因的定量测定

化学名：1,3,7-三甲基黄嘌呤或 3,7-二氢-1,3,7-三甲基-1H-嘌呤-2,6-二酮。

结构式：



外观：白色针状或粉状固体。

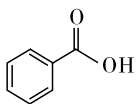
水中溶解性：微溶。

其他溶剂：乙酸乙酯、氯仿、嘧啶、吡咯、四氢呋喃中可溶，酒精和丙酮中一般可溶，石油醚、醚及苯中微溶。

可选择方法：高效液相色谱法、紫外可见分光光度法、气相色谱-质谱联用。

2. 苯甲酸的定量测定

结构式：



外观：具有苯或甲醛的气味的鳞片状或针状结晶。

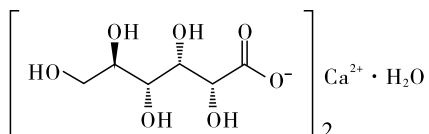
水中溶解性：微溶。

其他溶剂：易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。

可选择方法：酸碱滴定法、高效液相色谱法。

3. 葡萄糖酸钙含量测定

结构式：



外观：白色结晶性或颗粒性粉末。

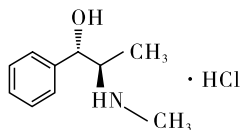
水中溶解性：易溶于沸水，略溶于冷水。

其他溶剂：不溶于乙醇或乙醚等有机溶剂。

可选择方法：配位滴定法、氧化还原滴定法。

4. 盐酸麻黄碱含量测定

结构式：



外观：白色针状结晶或结晶性粉末。

水中溶解性：易溶。

其他溶剂：在乙醇中溶解，在三氯甲烷或乙醚中不溶。

可选择方法：非水酸碱滴定法、高效液相色谱法。

(吕保樱)

下篇

练习与拓展

一、绪 论

【单项选择题】

1. 分析化学的主要内容包括三方面，除了定性分析还包括
 - A. 定量分析、结构分析
 - B. 定量分析、成分分析
 - C. 成分分析、结构分析
 - D. 成分分析、环境分析
 - E. 结构分析、环境分析
2. 分析化学可分为化学分析与仪器分析两大类，下列分析方法属于化学分析的是
 - A. 电位分析
 - B. 电解分析
 - C. 旋光分析
 - D. 色谱分析
 - E. 滴定分析
3. 微量分析方法的试样用量为
 - A. $>10\text{g}$
 - B. $10\sim 0.1\text{g}$
 - C. $0.1\sim 0.01\text{g}$
 - D. $10\sim 0.1\text{mg}$
 - E. $<0.1\text{mg}$
4. 一般属于量入式准确量器的是
 - A. 滴定管
 - B. 移液管
 - C. 吸量管
 - D. 容量瓶
 - E. 锥形瓶

【拓展练习】

1. 分析化学中分析方法分类的依据是什么？
2. “分析化学”和“化学分析”在概念上有什么不同？
3. 化学分析主要有几类？

二、分析天平

【单项选择题】

1. 分析天平及砝码应定时检定，一般规定检定时间间隔不超过
 - A. 三个月
 - B. 半年
 - C. 一年
 - D. 两年
 - E. 三年
2. 使用分析天平进行称量过程中，加减砝码或取放物体时应该把天平横梁托起是为了
 - A. 称量迅速
 - B. 称量准确
 - C. 防止天平的摆动
 - D. 防止天平梁的弯曲
 - E. 减少玛瑙刀口的磨损
3. 使电光分析天平较快停止摆动的部件是
 - A. 吊耳
 - B. 指针
 - C. 阻尼器

- D. 天平梁 E. 平衡螺丝
4. 电光分析天平零点相差较小时, 可调节
- A. 指针 B. 吊耳 C. 调零杆
- D. 阻尼器 E. 重心螺丝
5. 普通分析天平, 应记录至
- A. $\pm 0.01\text{g}$ B. $\pm 0.001\text{g}$ C. $\pm 0.002\text{g}$
- D. $\pm 0.0001\text{g}$ E. $\pm 0.0002\text{g}$
6. 普通分析天平的最小刻度是
- A. 1g B. 0.1g C. 0.01g
- D. 0.001g E. 0.0001g
7. 下列哪项分析天平操作是不规范的
- A. 称量前调零 B. 加减砝码时休止天平
- C. 称量时必须关闭天平厢门 D. 切不可触动未休止的天平
- E. 可以用手加減 $1\sim 100\text{g}$ 砝码

【拓展练习】

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?
2. 称量时, 每次均将砝码和物体放在天平盘的中央, 为什么?

三、误差和分析数据处理

【单项选择题】

1. 下列有关系统误差的论述中, 正确的是
- A. 具有随机性 B. 具有单向性 C. 在分析中是难以避免的
- D. 在分析中是较难预测和控制的 E. 由一些不确定的偶然因素造成的
2. 能引起系统误差的是
- A. 室温变化 B. 气压变化 C. 温度变化
- D. 测试人员变化 E. 蒸馏水受污染
3. 相对标准偏差反映的是
- A. 纯净度 B. 准确度 C. 精密度
- D. 回收率 E. 灵敏度
4. 衡量样本平均值的离散程度, 用哪个指标较好
- A. 绝对误差 B. 相对误差 C. 绝对偏差

- D. 平均偏差 E. 标准偏差
5. 下列有关偶然误差的论述中, 不正确的是
- A. 具有随机性 B. 具有单向性
- C. 在分析中是难以避免的 D. 在分析中是较难预测和控制的
- E. 是由一些不确定的偶然因素造成的
6. 属于系统误差的是
- A. 加错试剂 B. 读错刻度 C. 溶液溅失
- D. 分析用试剂中含有微量待测组分 E. 记录和计算错误
7. 不属于偶然误差也不属于操作过失的是
- A. 加错试剂 B. 读错刻度 C. 溶液溅失
- D. 分析用试剂中含有微量待测组分 E. 记录和计算错误
8. 在以下各项措施中, 不能减小分析测试中的系统误差的是
- A. 对照试验 B. 空白试验 C. 回收试验
- D. 进行仪器校正 E. 增加平行测定次数
9. 属于系统误差的是
- A. 加错试剂 B. 读错刻度 C. 计算错误
- D. 天平两臂不等长 E. 有溶液从锥形瓶中溅出
10. 在定量分析中, 准确度用来反映
- A. 是否存在过失误差 B. 是否存在系统误差
- C. 测定结果重现性好坏 D. 测量值与真实值接近的程度
- E. 多次测量值彼此接近的程度
11. 在定量分析中, 精密度用来反映
- A. 是否存在过失误差 B. 是否存在系统误差
- C. 测定结果重现性好坏 D. 测量值与真实值接近的程度
- E. 多次测量值彼此接近的程度
12. 在定量分析中, 精密度与准确度的关系是
- A. 精密度高, 准确度必然高 B. 准确度低, 精密度必然低
- C. 准确度低, 精密度必然高 D. 准确度高是保证精密度高的前提条件
- E. 精密度高是保证准确度高的前提条件
13. 一组平行测定所得的分析数据, 要判断其中是否有异常值, 可采用
- A. t 检验 B. u 检验 C. F 检验
- D. Q 检验 E. S 检验

14. 对某试样进行平行三次测定, 得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 平均含量为 30.6%, 而真实含量为 30.3%, 则 $30.6\% - 30.3\% = 0.3\%$ 为
- A. 相对误差 B. 相对偏差 C. 绝对误差
D. 绝对偏差 E. 平均偏差
15. 测定结果的标准偏差大, 表明一组测定值
- A. 平均值小 B. 准确度低 C. 精密度低
D. 相对误差小 E. 绝对误差小
16. 以下各项措施中, 可以减少分析测试中的系统误差的是
- A. 减少称样量 B. 减少测定次数 C. 增加测定次数
D. 进行仪器校正 E. 提高分析人员水平
17. 在定量分析中, 怀疑所用蒸馏水含有待测物质, 此时应
- A. 改变溶液酸度 B. 进行对照试验 C. 进行空白试验
D. 进行回收试验 E. 另选测定方法
18. 定量分析工作要求测定结果的误差
- A. 等于 0 B. 愈小愈好 C. 愈大愈好
D. 可以任意确定范围 E. 在允许误差范围内
19. 一个样品分析结果的准确度不好, 但精密度好, 可能存在
- A. 操作失误 B. 记录有差错 C. 随机误差大
D. 计算有错误 E. 系统误差
20. 测定某矿石中硫的含量, 称取 0.2952g, 下列分析结果合理的是
- A. 320% B. 32% C. 32.4%
D. 32.42% E. 32.420%
21. 用 25ml 移液管移取准确体积的溶液, 应记录为
- A. 25ml B. 25.0ml C. 25.00ml
D. 25.000ml E. 25.0000ml
22. 下列各数中, 有效数字位数为四位的是
- A. $\text{pH}=8.89$ B. 400mg/L C. 2.0008g
D. $c(\text{HCl})=0.1001\text{mol/L}$ E. $[\text{H}^+]=0.0003\text{mol/L}$
23. 分析工作中, 实际能够测量到的数字称为
- A. 精密数字 B. 有效数字 C. 可靠数字
D. 准确数字 E. 近似数字
24. 三个有效数字 0.5362、0.0014、0.25 之和为
- A. 0.7876 B. 0.788 C. 0.787

- D. 0.79 E. 0.78
25. 欲取 25ml 某溶液进行滴定, 要求容器量取的相对误差 $\leq 0.2\%$, 在下列量器中应选用哪一种
- A. 25ml 量筒 B. 25ml 烧杯 C. 25ml 比色管
- D. 25ml 移液管 E. 25ml 容量瓶
26. 滴定管绝对误差为 $\pm 0.02\text{ml}$, 要求滴定的相对误差小于 0.1% , 在滴定时, 耗用体积应控制为
- A. 1~5ml B. 5~10ml C. 10~15ml
- D. 15~20ml E. 20~25ml
27. 用加热法驱除水分以测定结晶水的含量, 称取试样 0.2000g , 已知天平称量误差为 $\pm 0.1\text{mg}$ 。试问分析结果应以几位有效数字报出
- A. 一位 B. 二位 C. 三位
- D. 四位 E. 五位
28. $\text{p}K_{\text{a}}=7.24$, 其有效数字位数为
- A. 一位 B. 二位 C. 三位
- D. 四位 E. 五位
29. 从滴定管准确放出 25ml 溶液, 应记成
- A. 25ml B. 25.0ml C. 25.00ml
- D. 25.000ml E. 25.0000ml

【拓展练习】

一、简答题

1. 正确理解准确度和精密度, 误差和偏差的概念。
2. 下列情况分别引起什么误差? 如果是系统误差, 应如何消除?
 - (1) 砝码被腐蚀。
 - (2) 天平两臂不等长。
 - (3) 容量瓶和吸管不配套。
 - (4) 重量分析中杂质被共沉淀。
 - (5) 天平称量时最后一位读数估计不准。
 - (6) 以含量为 99% 的邻苯二甲酸氢钾作基准物标定碱溶液。
3. 用标准偏差和算术平均偏差表示结果, 哪一个更合理?
4. 如何减少偶然误差? 如何减少系统误差?

二、计算题

1. 某铁矿石中含铁 39.16%，若甲分析结果为 39.12%，39.15%，39.18%，乙分析得 39.19%，39.24%，39.28%。试比较甲、乙两人分析结果的准确度和精密度。
2. 已知分析天平能称准至 $\pm 0.1\text{mg}$ ，要使试样的称量误差不大于 0.1%，则至少要称取试样多少克？
3. 某试样经分析测得含锰质量分数（%）为：41.24，41.27，41.23，41.26。求分析结果的平均偏差、标准偏差和变异系数。
4. 用 Q 检验法，判断下列数据中，有无取舍？置信度为 90%。
 (1) 24.26，24.50，24.73，24.63。
 (2) 6.400，6.416，6.222，6.408。
5. 用两种不同方法测得数据如下：
 方法 1： $n_1=6$ ， $x_1=7.26\%$ ， $s_1=0.13\%$
 方法 2： $n_2=6$ ， $x_2=7.38\%$ ， $s_2=0.11\%$
 判断两种方法间有无显著性差异？
6. 用两种方法测定钢样中碳的质量分数（%）：
 方法 1：数据为 4.08，4.03，3.94，3.90，3.96，3.99
 方法 2：数据为 3.98，3.92，3.90，3.97，3.94
 判断两种方法的精密度是否有显著差别。

四、重量分析法

【单项选择题】

1. 过滤 BaSO_4 沉淀应选用
 A. 玻璃砂芯坩埚 B. 快速滤纸 C. 中速滤纸
 D. 慢速滤纸 E. 纱布
2. 沉淀析出完全后，沉淀与母液共同放置一段时间，这一过程称为
 A. 静置 B. 沉淀 C. 陈化
 D. 解析 E. 沉降

【拓展练习】

一、简答题

1. 重量分析法的基本原理是什么？有何优缺点？
2. 沉淀重量法对沉淀剂的用量如何决定？
3. 影响沉淀溶解度的因素有哪些？

4. 欲获得晶形沉淀, 应注意掌握哪些沉淀条件?
5. 共沉淀和后沉淀有何不同? 要想提高沉淀的纯度应采取哪些措施?
6. 均相沉淀法与一般的沉淀操作相比, 有何优点?
7. 如何选择沉淀剂?
8. 如何获得称量形式?
9. 有机沉淀剂有何特点?
10. 烘干和灼烧的目的?
11. 重量分析中对沉淀形式有什么要求?
12. 提高沉淀纯度的方法?

二、计算题

1. 称取可溶性盐 0.1616g, 用 BaSO_4 重量法测定其含硫量, 称得 BaSO_4 沉淀为 0.1491g, 计算试样中 SO_3 的质量分数。
2. 称取磁铁矿试样 0.1666g, 经溶解后将 Fe^{3+} 沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 最后灼烧为 Fe_2O_3 (称量形式), 其质量为 0.1370g, 求试样中 Fe_3O_4 的质量分数。
3. 某一含有 K_2SO_4 及 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合试样 0.6490g, 溶解后加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 使全部 SO_4^{2-} 都形成 BaSO_4 沉淀, 共重 0.9770g, 计算试样中 K_2SO_4 的质量分数。
4. 称取含有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 及惰性物质的试样 0.9980g, 溶解后, 用 8-羟基喹啉沉淀 Al^{3+} 和 Mg^{2+} , 经过滤、洗涤后, 在 300°C 干燥后称得 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ 混合重为 0.8746g, 再经灼烧, 使其转化为 Al_2O_3 和 MgO , 共重 0.1067g, 计算试样中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 MgSO_4 的质量分数。
5. 称取硅酸盐试样 0.5000g, 经分解后得到 NaCl 和 KCl 混合物质量为 0.1803g。将混合物溶于水, 加 AgNO_3 溶液得 AgCl 沉淀, 称得该沉淀质量为 0.3904g, 计算试样中 KCl 和 NaCl 的质量分数。
6. 称取磷矿石试样 0.4530g, 溶解后以 MgNH_4PO_4 形成沉淀, 灼烧后得 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 固体 0.2825g, 计算试样中 P 和 P_2O_5 的质量分数。
7. 测定硅酸盐中 SiO_2 的含量, 称取试样 0.4817g, 经实验处理得到不纯的 SiO_2 0.2630g, 再用 HF 和 H_2SO_4 处理后, 剩余氧化物残渣的质量为 0.0013g, 计算试样中 SiO_2 的质量分数。若不用 HF 处理, 其分析结果的误差为多少?
8. 硅酸样中 SiO_2 含量测定。称样 0.5000g 氨法沉淀为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及杂质 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 灼烧后称量的沉淀 $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 质量为 0.2550g, 经 H_2SO_4 - HF 处理, 使 SiO_2 转化为 SiF_4 除去, 在灼烧残渣称重为 0.0015g, 计算硅酸盐矿石中 SiO_2 含量。

五、滴定分析法概论

【单项选择题】

1. 滴定分析中在指示剂变色时停止滴定。这一点称为
A. 滴定分析 B. 滴定误差 C. 滴定终点
D. 滴定计量点 E. 化学计量点
2. 在滴定分析中，化学等量点与滴定终点间的关系是
A. 两者差距越大，滴定误差愈小 B. 两者愈接近，滴定误差愈小
C. 两者必须吻合 D. 两者含义相同
E. 两者互不相干
3. 下列关于滴定分析法对滴定反应的要求，其中不正确的是
A. 有适当的指示剂 B. 反应必须定量完成
C. 反应速度必须足够快 D. 反应产物必须能与反应物分离
E. 有适当的方法确定化学计量点
4. 用 AgNO_3 滴定 Cl^- 的滴定方式是
A. 直接滴定法 B. 返滴定法 C. 配位滴定法
D. 置换滴定法 E. 间接滴定法
5. 用 EDTA 标准溶液滴定 Ca^{2+} ，该方法属于
A. 酸碱滴定法 B. 沉淀滴定法 C. 配位滴定法
D. 氧化还原滴定法 E. 非水溶液滴定法
6. NaOH 不能作为基准物质，主要原因是
A. 纯度不够高 B. 含有结晶水 C. 分子量不够大
D. 加热干燥时易分解 E. 易潮解，能吸收空气中的 CO_2
7. 可作基准物质的是
A. NaOH B. NaCl C. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
D. KMnO_4 E. HCl
8. 下列哪一条符合基准物质所应具备的条件
A. 与化学式相符的物质组成 B. 纯度应达 90% 以上
C. 不应含有结晶水 D. 易潮解易风化
E. 能被空气氧化
9. 用滴定分析法测定药物时，停止滴定点称为
A. 化学计量点 B. 滴定终点 C. 滴定点

- D. 摇匀时勿倒置 E. 在瓶塞周围涂油
19. 使用移液管吸取溶液时, 应将其下口插入液面下
A. 0.5~1cm B. 1~2cm C. 3~4cm
D. 5~6cm E. 7~8cm
20. 放出移液管中的溶液时, 当液面降至管尖后, 应等待多久
A. 5 秒 B. 10 秒 C. 15 秒
D. 20 秒 E. 25 秒
21. 配制好的盐酸溶液应贮存于
A. 量筒 B. 容量瓶 C. 白色玻璃塞试剂瓶
D. 白色橡皮塞试剂瓶 E. 棕色橡皮塞试剂瓶
22. 分析纯试剂瓶签的颜色为
A. 金红色 B. 中黄色 C. 中蓝色
D. 深绿色 E. 黑色
23. 一化学试剂瓶的标签为红色, 其英文字母的缩写为
A. GR B. AR C. CP
D. LP E. BR
24. 15ml 移液管移出的溶液体积, 应记为
A. 15ml B. 15.0ml C. 15.00ml
D. 15.000ml E. 15.0000ml
25. 下列仪器中, 可在沸水浴中加热的是
A. 三角烧瓶 B. 容量瓶 C. 滴定管
D. 移液管 E. 量筒
26. 浓盐酸、浓硝酸的实验, 必须在哪里进行反应
A. 耐腐蚀容器 B. 玻璃器皿 C. 通风橱
D. 大容器 E. 烧杯

【拓展练习】

一、简答题

1. 什么叫滴定分析? 它的主要分析方法有哪些?
2. 能用于滴定分析的化学反应必须符合哪些条件?
3. 什么是化学计量点? 什么是终点?
4. 表示标准溶液浓度的方法有几种? 各有何优缺点?
5. 基准物条件之一是要具有较大的摩尔质量, 对这个条件如何理解?

二、计算题

1. 已知浓硫酸的相对密度为 1.84, 其中 H_2SO_4 含量约为 96%。如欲配制 1L 0.20mol/L H_2SO_4 溶液, 应取这种浓硫酸多少毫升?
2. 中和下列酸溶液, 需要多少毫升 0.2150mol/L NaOH 溶液?
 - (1) 22.53 ml 0.1250mol/L H_2SO_4 溶液。
 - (2) 20.52 ml 0.2040mol/L HCl 溶液。
3. 计算下列溶液滴定度, 以 $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 表示:
 - (1) 以 0.2015mol/L HCl 溶液, 用来测定 Na_2CO_3 , NH_3 。
 - (2) 以 0.1896mol/L NaOH 溶液, 用来测定 HNO_3 , CH_3COOH 。
4. 计算 0.011 35mol/L HCl 溶液对 CaO 的滴定度。
5. 将 30.0ml 0.150mol/L HCl 溶液和 20.0ml 0.150mol/L $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液相混合, 所得溶液是酸性, 中性, 还是碱性? 计算过量反应物的浓度。
6. 分析不纯 CaCO_3 (其中不含干扰物质) 时, 称取试样 0.3000g, 加入浓度为 0.2500mol/L 的 HCl 标准溶液 25.00ml。煮沸除去 CO_2 , 用浓度为 0.2012mol/L 的 NaOH 溶液返滴过量酸, 消耗了 5.84ml。计算试样中 CaCO_3 的质量分数。

六、酸碱滴定法

【单项选择题】

1. 根据酸碱质子理论, H_2PO_4^- 的共轭酸是

A. H_4PO_4^+	B. H_3PO_4	C. H_2PO_4^-
D. HPO_4^{2-}	E. PO_4^{3-}	
2. 酸碱滴定中选择指示剂的原则是
 - A. 指示剂应在 $\text{pH}=7.00$ 时变色
 - B. 指示剂变色范围与化学计量点完全符合
 - C. 指示剂变色范围应全部包含滴定 pH 突跃范围
 - D. 指示剂变色范围应全部落在滴定 pH 突跃范围之外
 - E. 指示剂的变色范围应全部或部分落入滴定 pH 突跃范围之内
3. 已知滴定突跃范围是 5.0~6.8, 选下列哪种指示剂较为合适

A. 酚酞 (8.0~10.0)	B. 中性红 (6.8~8.0)
C. 甲基红 (4.4~6.8)	D. 甲基橙 (3.1~4.4)
E. 甲基黄 (2.9~4.0)	

4. 将甲基橙 (pH 变色范围 3.1~4.4) 加到一溶液中, 溶液呈红色, 则该溶液的酸碱性为
 A. 碱性 B. 酸性 C. $3.1 < \text{pH} < 4.4$
 D. 中性 E. 不能确定
5. 酸碱滴定中选择指示剂时可不考虑的因素是
 A. 指示剂变色范围 B. 要求的误差范围 C. 指示剂颜色变化
 D. pH 突跃范围 E. 指示剂的结构
6. 酸碱指示剂变色范围的 pH 为
 A. $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \pm 0.1$ B. $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ C. $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$
 D. $\text{pH} = \text{p}K_s \pm 1$ E. $\text{pH} = \text{p}K + 1$
7. H_2PO_4^- 的共轭碱是
 A. HPO_4^{2-} B. H_3PO_4 C. PO_4^{3-}
 D. OH^- E. H^+
8. NH_3 的共轭酸是
 A. NH_2^- B. NH_4^+ C. N_2H_4
 D. NH_2OH E. NH_4OH
9. 酸碱滴定过程中, 溶液由酸性突变到碱性, 这种在计量点附近 pH 的突变称为
 A. 滴定终点 B. 终点误差 C. 滴定突跃
 D. 突跃范围 E. 变色范围
10. 以 NaOH (0.1000mol/L) 滴定 HAc (0.1000mol/L) 宜用指示剂
 A. 百里酚酞 B. 甲基黄 C. 甲基橙
 D. 酚酞 E. 淀粉
11. 滴定分析中, 下列仪器须用操作液润洗几遍的是
 A. 烧杯 B. 试管 C. 锥形瓶
 D. 容量瓶 E. 移液管
12. 用盐酸标定 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液, 常选用的指示剂是
 A. 酚酞 B. 甲基红 C. 甲基橙
 D. 甲基黄 E. 中性红
13. 滴定分析中, 选择指示剂的原则是
 A. 指示剂应在 $\text{pH}=7.00$ 时变色
 B. 指示剂变色范围与化学计量点完全符合
 C. 指示剂变色范围包含整个 pH 突跃范围
 D. 指示剂的变色全部落在滴定 pH 突跃范围之外
 E. 指示剂的变色范围应全部或部分落入滴定 pH 突跃范围之内

14. 没有磨口部件的玻璃仪器是
 - A. 酸式滴定管
 - B. 碱式滴定管
 - C. 分液漏斗
 - D. 容量瓶
 - E. 碘瓶
15. 下列物质不能用作基准物质的是
 - A. 硼砂
 - B. 氯化钠
 - C. 碘酸钾
 - D. 氢氧化钠
 - E. 邻苯二甲酸氢钾
16. 在酸碱滴定中, 选择强酸强碱作为滴定剂的理由是
 - A. 强酸强碱可以直接配制标准溶液
 - B. 强酸强碱电离度大
 - C. 使滴定突跃尽量大
 - D. 使滴定曲线较完美
 - E. 加快滴定反应速率
17. 酸碱滴定是中和反应, 其滴定体系终点的 pH 为
 - A. $\text{pH} > 7$
 - B. $\text{pH} = 7$
 - C. $\text{pH} < 7$
 - D. $\text{pH} = 0$
 - E. 不能确定
18. 标定 NaOH 标准溶液时, 常用的基准物质为
 - A. 硼砂
 - B. 氧化锌
 - C. 氯化钠
 - D. 无水碳酸钠
 - E. 邻苯二甲酸氢钾
19. 用 NaOH 标准溶液 (0.1000 mol/L) 滴定 20.00 ml 醋酸 (0.1000 mol/L) 时, 需选用的指示剂为
 - A. K_2CrO_4 溶液
 - B. 淀粉溶液
 - C. 甲基红
 - D. 甲基橙
 - E. 酚酞
20. 阿司匹林是常用的解热镇痛剂, 用直接滴定法以酚酞作指示剂, 宜选用
 - A. 盐酸标准溶液
 - B. 硼酸标准溶液
 - C. 草酸标准溶液
 - D. 碘酸钾标准溶液
 - E. 氢氧化钠标准溶液

【拓展练习】

一、简答题

1. 质子理论和电离理论的最主要不同点是什么?
2. 写出下列酸的共轭碱: H_2PO_4^- , NH_4^+ , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2O , 苯酚。
3. 写出下列碱的共轭酸: H_2PO_4^- , HC_2O_4^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。
4. 从下列物质中, 找出共轭酸碱对:

HAc , NH_4^+ , F^- , $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$, H_2PO_4^- , CN^- , Ac^- , HCO_3^- , H_3PO_4 , $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, NH_3 , HCN , HF , CO_3^{2-} 。
5. 上题的各种共轭酸和共轭碱中, 哪个是最强的酸? 哪个是最强的碱? 试按强弱顺序把它们排列起来。

6. 可以采用哪些方法确定酸碱滴定的终点？试简要地进行比较。
7. 酸碱滴定中指示剂的选择原则是什么？
8. 为什么 NaOH 标准溶液能直接滴定醋酸，而不能直接滴定硼酸？试加以说明。
9. 为什么 HCl 标准溶液可直接滴定硼砂，而不能直接滴定蚁酸钠？试加以说明。
10. NaOH 标准溶液如吸收了空气中的 CO_2 ，当以其测定某一强酸的浓度，分别用甲基橙或酚酞指示终点时，对测定结果的准确度各有何影响？

二、计算题

1. 下列各种弱酸的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 已在括号内注明，求它们的共轭碱的 $\text{p}K_{\text{b}}$ ；
(1) HCN (9.21)；(2) HCOOH (3.74)；(3) 苯酚 (9.95)；(4) 苯甲酸 (4.21)。
2. 已知 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{\text{a}}=2.12$ ， $\text{p}K_{\text{a}}=7.20$ ， $\text{p}K_{\text{a}}=12.36$ 。求其共轭碱 PO_4^{3-} 的 $\text{p}K_{\text{b}1}$ ， HPO_4^{2-} 的 $\text{p}K_{\text{b}2}$ 和 H_2PO_4^- 的 $\text{p}K_{\text{b}3}$ 。
3. 已知 HAc 的 $\text{p}K_{\text{a}}=4.74$ ， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{p}K_{\text{b}}=4.74$ 。计算下列各溶液的 pH。
(1) 0.10mol/L HAc；(2) 0.10mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ；
(3) 0.15mol/L NH_4Cl ；(4) 0.15mol/L NaAc。
4. 当下列溶液各加水稀释十倍时，其 pH 有何变化？计算变化前后的 pH。
(1) 0.10mol/L HCl；
(2) 0.10mol/L NaOH；
(3) 0.10mol/L HAc；
(4) 0.10mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ +0.10mol/L NH_4Cl 。
5. 欲配制 pH=10.0 的缓冲溶液 1L。用了 16.0mol/L 氨水 420ml，需加 NH_4Cl 多少克？
6. 欲配制 500ml pH=5.0 的缓冲溶液，用了 6mol/L HAc 34ml，需加 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 多少克？
7. 用 0.010 00mol/L HNO_3 溶液滴定 20.00ml 的 0.010 00mol/L NaOH 溶液时，化学计量点时 pH 为多少？化学计量点附近的滴定突跃为多少？应选用何种指示剂指示终点？
8. 标定 HCl 溶液时，以甲基橙为指示剂，用 Na_2CO_3 为基准物，称取 Na_2CO_3 0.6135g，用去 HCl 溶液 24.96ml，求 HCl 溶液的浓度。
9. 标定 NaOH 溶液，用邻苯二甲酸氢钾基准物 0.5026g，以酚酞为指示剂滴定至终点，用去 NaOH 溶液 21.88ml。求 NaOH 溶液的浓度。
10. 吸取 10ml 醋样，置于锥形瓶中，加 2 滴酚酞指示剂，用 0.1638mol/L NaOH 溶液滴定醋中的 HAc，如需要 28.15ml，则试样中 HAc 浓度是多少？若吸取的 HOAc 溶液 $\rho = 1.004\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ，试样中 HAc 的质量分数为多少？
11. 欲用 0.2800mol/L HCl 标准溶液测定主要含 Na_2CO_3 的试样，应称取试样多少克？
12. 有一 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 的混合物 0.3729g，以 0.1348mol/L HCl 溶液滴定，用酚酞指示终点时耗去 21.36ml，试求当以甲基橙指示终点时，将需要多少毫升的 HCl 溶液？

13. 称取混合碱试样 0.9476g, 加酚酞指示剂, 用 0.2785mol/L HCl 溶液滴定至终点, 计耗去酸溶液 34.12ml, 再加甲基橙指示剂, 滴定至终点, 又耗去酸 23.66ml。求试样中各组分的质量分数。
14. 称取混合碱试样 0.6524g, 以酚酞为指示剂, 用 0.1992mol/L HCl 标准溶液滴定至终点, 用去酸溶液 21.76ml。再加甲基橙指示剂, 滴定至终点又耗去酸溶液 27.15ml。求试样中各组分的质量分数。
15. 阿司匹林即乙酰水杨酸, 其含量可用酸碱滴定法测定。称取试样 0.2500g, 准确加入 50.00ml 0.1020mol/L 的 NaOH 溶液, 煮沸, 冷却后, 再以 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05264\text{mol/L}$ 的 H_2SO_4 溶液 23.75ml 回滴过量的 NaOH, 以酚酞指示终点, 求试样中乙酰水杨酸的质量分数。
- 已知: 反应式可表示为
- $$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOCH}_3 \rightarrow \text{NaOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$$
- $\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOCH}_3$ 的摩尔质量为 $180.16\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

七、沉淀滴定法

【单项选择题】

- 铁铵矾指示剂法中, 选用哪种酸酸化被滴定溶液

A. HCl	B. HAc	C. HNO_3
D. H_2SO_4	E. HClO_4	
- 为清洗试剂瓶中盛装 AgNO_3 溶液产生的棕黑色污垢, 应选用

A. HCl	B. HNO_3	C. HAc
D. NaOH	E. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	
- 铁铵矾指示剂法测定下列哪种物质时, 为了防止沉淀转化需要加入硝基苯

A. Ag^+	B. Cl^-	C. Br^-
D. I^-	E. SCN^-	
- 铬酸钾指示剂法中, 滴定反应须在何种溶液中进行

A. 强酸性	B. 弱酸性	C. 强酸性或中性
D. 中性或弱碱性	E. 强碱性	
- 铬酸钾指示剂法测定 Cl^- 含量时, 若酸度过高会导致

A. AgCl 会分解	B. AgCl 沉淀易胶溶	C. AgCl 沉淀不完全
D. AgCl 吸附 Cl^- 增强	E. Ag_2CrO_4 沉淀不易形成	

6. 以银量法测定 Ag^+ 含量时, 选用哪种溶液作标准溶液
A. NaCl B. AgNO_3 C. NH_4SCN
D. Na_2SO_4 E. HCl
7. 铁铵矾指示剂法中, 滴定反应须在何种溶液中进行
A. 强酸性 B. 弱酸性 C. 中性
D. 弱碱性 E. 强碱性
8. 以 AgNO_3 标准溶液滴定含有 Al^{3+} 溶液中的 Cl^- 含量时, 选用哪种指示剂
A. 酚酞 B. 铁铵矾 C. 甲基橙
D. 荧光黄 E. 铬酸钾
9. 关于 K_2CrO_4 指示剂法, 下列说法正确的是
A. 能直接测定 I^- B. 能直接测定 SCN^-
C. 可测定 Cl^- 和 Br^- D. 滴定应在酸性介质中进行
E. 指示剂 K_2CrO_4 的量越少越好

【拓展练习】

一、判断题

1. 佛尔哈德法是以 NH_4CNS 为标准滴定溶液, 铁铵矾为指示剂, 在稀硝酸溶液中进行滴定。
2. 用佛尔哈德法测定 Ag^+ , 滴定时必须剧烈摇动。用返滴定法测定 Cl^- 时, 也应该剧烈摇动。
3. 可以将 AgNO_3 溶液放入在碱式滴定管进行滴定操作。
4. 在法扬司法中, 为了使沉淀具有较强的吸附能力, 通常加入适量的糊精或淀粉使沉淀处于胶体状态。
5. 根据同离子效应, 可加入大量沉淀剂以降低沉淀在水中的溶解度。

二、计算题

1. 称取可溶性氯化物试样 0.2266g 用水溶解后, 加入 0.1121mol/L AgNO_3 标准溶液 30.00ml。过量的 Ag^+ 用 0.1185mol/L NH_4SCN 标准溶液滴定, 用去 6.50ml, 计算试样中氯的质量分数。
2. 称 NaCl 基准试剂 0.1173g, 溶解后加入 30.00ml AgNO_3 标准溶液, 过量的 Ag^+ 需要 3.20ml NH_4SCN 标准溶液滴定至终点。已知 20.00ml AgNO_3 标准溶液与 21.00ml NH_4SCN 标准溶液能完全作用, 计算 AgNO_3 和 NH_4SCN 溶液的浓度各为多少?

八、配位滴定法

【单项选择题】

1. 配位滴定法中，以下哪项不是 EDTA 和金属离子配位的特点
 - A. 形成的配位物稳定
 - B. 形成的配位物多溶于水
 - C. EDTA 和金属离子比多为 1 : 1
 - D. 形成的配位物多无色
 - E. 形成的配位物多具颜色
2. 以下因素不会影响配位化合物稳定性的是
 - A. 水解效应
 - B. 同离子效应
 - C. 酸度的影响
 - D. 其他金属离子
 - E. 其他配位剂的影响
3. 用配位滴定法测定水的总硬度时，以哪种溶液为指示剂
 - A. 淀粉
 - B. KMnO_4
 - C. 铬黑 T
 - D. K_2CrO_4
 - E. 铁铵矾
4. 用 EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 直接滴定金属离子 M，指示剂为 In，终点时溶液的颜色是
 - A. In 的颜色
 - B. MIn 的颜色
 - C. MY 的颜色
 - D. MY 和 In 的混合色
 - E. MY 和 MIn 的混合色
5. 一般情况下，EDTA 与金属离子形成配合物时，按哪一种物质的量比结合
 - A. 4 : 1
 - B. 3 : 1
 - C. 2 : 1
 - D. 1 : 1
 - E. 1 : 2
6. 用 EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 直接滴定无色金属离子 M。滴定前，加指示剂为 In 后，溶液呈现的颜色是
 - A. In 的颜色
 - B. MIn 的颜色
 - C. MY 的颜色
 - D. MY 和 In 的混合色
 - E. MY 和 MIn 的混合色
7. 直接与金属离子配位的 EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 型体为
 - A. H_4Y
 - B. H_3Y^-
 - C. H_2Y^{2-}
 - D. HY^{3-}
 - E. Y^{4-}
8. 配位滴定中，指示剂的封闭现象是由哪一种因素引起的
 - A. 被测溶液的酸度过低
 - B. 被测溶液的酸度过高
 - C. 指示剂与金属离子生成的配合物不稳定
 - D. 指示剂与金属离子生成的配合物稳定性小于 MY 的稳定性
 - E. 指示剂与金属离子生成的配合物稳定性大于 MY 的稳定性

9. 测定水中钙硬时, Mg^{2+} 的干扰是用哪种方法消除的
- A. 溶剂萃取法 B. 控制酸度法 C. 配位掩蔽法
D. 沉淀掩蔽法 E. 氧化还原掩蔽法
10. 配位滴定中须加入缓冲溶液, 最主要的原因是
- A. EDTA 配位能力与酸度有关
B. 金属指示剂有其使用的酸度范围
C. 配合物稳定性会随酸度改变而改变
D. EDTA 与金属离子反应过程中会释放出 H^+
E. 使指示剂与金属离子生成的配合物足够稳定
11. 在 EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 配位滴定中, 金属指示剂 (In) 的应用条件正确的是
- A. In 与 MY 应有相同的颜色
B. In 与 MIn 应有相似的颜色
C. In 与 MIn 应当都不溶于水
D. MIn 应有足够的稳定性, 且 $K' \text{MIn} > K' \text{MY}$
E. MIn 应有足够的稳定性, 且 $K' \text{MIn} < K' \text{MY}$
12. 提高配位滴定的选择性可采用的方法有
- A. 控制溶液温度 B. 控制溶液的浓度
C. 减小标准溶液的浓度 D. 增大标准溶液的浓度
E. 利用掩蔽剂消除干扰
13. EDTA 配位滴定法测定水的钙硬度, 应在哪种 pH 的缓冲溶液中进行
- A. 1~2 B. 4~5 C. 6~7
D. 8~10 E. 12~13
14. EDTA 配位滴定法测定水的总硬度, 应在哪种 pH 的缓冲溶液中进行
- A. 1~2 B. 4~5 C. 6~7
D. 8~10 E. 12~13
15. EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 的有效浓度 $[\text{Y}]$ 与酸度有关, 它随着溶液 pH 增大而
- A. 增大 B. 减小 C. 不变
D. 先增大后减小 E. 先减小后增大
16. 配合滴定所用的金属指示剂同时也是一种
- A. 掩蔽剂 B. 萃取剂 C. 配位剂
D. 氧化剂 E. 还原剂
17. EDTA 滴定 Zn^{2+} 时, 加入 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 的作用是
- A. 防止干扰 B. 加大反应速度 C. 控制溶液的 pH

D. 提高 EDTA 配位能力 E. 使金属离子指示剂变色更敏锐

【拓展练习】

一、判断题

1. 配位滴定法中指示剂的选择是根据滴定突跃的范围。
2. EDTA 的酸效应系数与溶液的 pH 有关, pH 越大, 则酸效应系数也越大。
3. 在配位反应中, 当溶液的 pH 一定时, K_{MY} 越大则 K'_{MY} 就越大。
4. EDTA 滴定某金属离子有一允许的最高酸度 (pH), 溶液的 pH 再增大就不能准确滴定该金属离子了。
5. 用 EDTA 进行配位滴定时, 被滴定的金属离子 (M) 浓度增大, $\lg K_{MY}$ 也增大, 所滴定突跃将变大。
6. 用 EDTA 法测定试样中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量时, 先将试样溶解, 然后调节溶液 pH 为 5.5~6.5, 并进行过滤, 目的是去除 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等干扰离子。
7. 在配位滴定中, 若溶液的 pH 高于滴定 M 的最小 pH, 则无法准确滴定。
8. 配位滴定中, 溶液的最佳酸度范围是由 EDTA 决定的。
9. 铬黑 T 指示剂在 pH=7~11 范围使用, 其目的是为减少干扰离子的影响。
10. 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量时要控制 pH ≈ 10 , 而滴定 Ca^{2+} 分量时要控制 pH 为 12~13。若 pH=13 时测 Ca^{2+} 则无法确定终点。
11. 一个 EDTA 分子中, 由 2 个氮和 4 个羧氧提供 6 个配位原子。
12. 提高配位滴定选择性的常用方法有: 控制溶液酸度和利用掩蔽的方法。
13. 在配位滴定中, 要准确滴定 M 离子而 N 离子不干扰须满足 $\lg K_{MY} - \lg K_{NY} \geq 5$ 。
14. 能够根据 EDTA 的酸效应曲线来确定某一金属离子单独被滴定的最高 pH 值。
15. 水硬度测定过程中需加入一定量的 $NH_3 \cdot H_2O - NH_4Cl$ 溶液, 其目的是保持溶液的酸度在整个滴定过程中基本保持不变。

二、计算题

称取 0.1005g 纯 $CaCO_3$ 溶解后, 用容量瓶配成 100ml 溶液。吸取 25ml, 在 pH > 12 时, 用钙指示剂指示终点, 用 EDTA 标准溶液滴定, 用去 24.90ml。试计算 EDTA 溶液的浓度。

九、氧化还原滴定法

【单项选择题】

1. 常用哪种方法测定水的硬度

A. 碘量法	B. 配合滴定法	C. 高锰酸钾法
D. 沉淀滴定法	E. 铁铵矾指示剂	

2. 用 KMnO_4 法测定物质含量时, 常用哪种酸调节溶液的酸碱性
- A. HCl B. H_2SO_4 C. HNO_3
D. HAc E. HClO_4
3. KMnO_4 法的指示剂为
- A. 淀粉 B. KMnO_4 C. 铬黑 T
D. K_2CrO_4 E. 铁铵矾
4. 碘量法的指示剂是
- A. 淀粉 B. KMnO_4 C. 铬黑 T
D. K_2CrO_4 E. 铁铵矾
5. 可用直接法配制的标准溶液是
- A. HCl B. EDTA C. KMnO_4
D. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ E. NaOH
6. 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的基准物是
- A. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ B. ZnO C. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
D. 硼砂 E. Na_2CO_3
7. 配制 I_2 标准溶液时, 是将 I_2 溶解在哪种溶液中
- A. HCl B. KI C. KOH
D. H_2SO_4 E. HNO_3
8. 间接碘量法中加入淀粉指示剂的适宜时间是
- A. 滴定开始前 B. 滴定开始后 C. 滴定至近终点时
D. 滴定至红棕色褪尽时 E. 滴定至无色时
9. 标定 KMnO_4 溶液的基准物是
- A. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ B. ZnO C. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
D. 硼砂 E. Na_2CO_3
10. 用 KMnO_4 溶液进行滴定, 当溶液中出现的粉红色在多长时间不褪, 就可认为已达滴定终点
- A. 10 秒钟 B. 30 秒钟 C. 1 分钟
D. 2 分钟 E. 3 分钟
11. 在酸性介质中, 用 KMnO_4 溶液滴定草酸钠时, 滴定速度
- A. 始终缓慢 B. 始终快速 C. 开始快后慢
D. 开始慢后快 E. 开始慢中间逐渐加快最后慢
12. 间接碘量法一般是在中性或弱酸性溶液中进行, 原因是
- A. I_2 在酸性条件下易挥发

- B. I_2 在酸性条件下溶解度小
C. NaS_2O_3 在酸性溶液中容易分解
D. NaS_2O_3 在酸性溶液中反应速度慢
E. 淀粉指示剂在酸性条件下不灵敏
13. 用草酸为基准物质标定 $KMnO_4$ 溶液时, 其中 MnO_4^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 的物质的量之比为
A. 2 : 1 B. 2 : 3 C. 2 : 5 D. 5 : 2 E. 5 : 4
14. 在盐酸溶液中用 $KMnO_4$ 法测 Fe^{2+} , 测定结果偏高, 其主要原因是
A. 酸度较高 B. 突跃范围小 C. 反应速度慢
D. 反应速度快 E. 盐酸参与反应
15. MnO_4^- 在强酸性溶液中与还原剂反应, 其自身还原的产物是
A. Mn^{2+} B. MnO C. Mn_2O_3
D. MnO_2 E. MnO_4^{2-}
16. 用草酸钠作基准物标定高锰酸钾标准溶液时, 开始反应速度慢, 稍后, 反应速度明显加快, 起催化作用的是
A. H^+ B. Mn^{2+} C. CO_2
D. MnO_2 E. MnO_4^-
17. 下列测定中, 需要加热的是
A. 银量法测定 I^- B. 银量法测定 Cl^- C. 碘量法测定 $CuSO_4$
D. $KMnO_4$ 溶液滴定 H_2O_2 E. $KMnO_4$ 溶液滴定 $H_2C_2O_4$
18. 以 $K_2Cr_2O_7$ 标定 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液时, 滴定前加水稀释是为了
A. 防止碘挥发 B. 防止碘分解 C. 防止淀粉凝聚
D. 防止淀粉变质 E. 使溶液显弱酸性
19. 用 $H_2C_2O_4$ 标定 $KMnO_4$ 溶液时, 溶液的温度一般不超过
A. $40^\circ C$ B. $60^\circ C$ C. $75^\circ C$ D. $85^\circ C$ E. $95^\circ C$
20. 在间接碘法测定中, 下列操作正确的是
A. 边滴定边快速摇动 B. 加 HNO_3 使溶液显酸性
C. 滴定一开始就加入淀粉指示剂 D. 在 $70^\circ C \sim 80^\circ C$ 恒温条件下滴定
E. 加入过量 KI , 并在室温下滴定
21. 在碘量法中为了减少 I_2 的挥发, 采用的措施不正确的有
A. 使用碘量瓶 B. 加入过量 KI
C. 边滴定边缓慢摇动 D. 适当加热以增加 I_2 的溶解度
E. 在室温和避免阳光直射的条件下滴定

22. 配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液时, 应用新煮沸的冷却蒸馏水并加入少量的 Na_2CO_3 , 其目的是
- 驱除 CO_2 、杀死微生物及使溶液显弱碱性
 - 便于过滤、增加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶解度
 - 便于过滤、杀死微生物
 - 杀死微生物、使溶液显弱碱性
 - 驱除 CO_2 、增加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶解度
23. 硫代硫酸钠标准溶液采用间接法配制, 是因为
- 硫代硫酸钠溶解度小
 - 硫代硫酸钠摩尔质量小
 - 硫代硫酸钠晶体常含有少量杂质、易风化和潮解, 硫代硫酸钠溶液不稳定、易分解
 - 硫代硫酸钠晶体常含有少量杂质
 - 硫代硫酸钠晶体在空气易风化和潮解
24. MnO_4^- 在微酸、中性或弱碱性介质中与还原剂反应, 其自身还原的产物是
- Mn^{2+}
 - MnO
 - Mn_2O_3
 - MnO_2
 - MnO_4^{2-}
25. MnO_4^- 在强碱性介质中与还原剂反应, 其自身还原的产物是
- Mn^{2+}
 - MnO
 - Mn_2O_3
 - MnO_2
 - MnO_4^{2-}

【拓展练习】

- 某硅酸盐试样 1.000g, 用重量法测得 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) 的总量为 0.5000g, 将沉淀溶解在酸性溶液中, 并将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 然后用 0.030 00mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定, 用去 25.00ml, 计算试样中 FeO 和 Al_2O_3 的质量分数。
- 含有 25.00ml KI 溶液, 用 10.00ml 的 0.0500mol/L KIO_3 溶液处理后, 煮沸溶液以除去 I_2 , 冷却后, 加入过量 KI 溶液使之与剩余 KIO_3 反应, 然后将溶液调到中性, 析出的 I_2 用 0.1008mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定, 用去 21.14ml, 计算 KI 浓度。

十、电化学分析法

【单项选择题】

- pH 计测定溶液 pH 的方法属于
 - 直接电流法
 - 直接电位法
 - 恒电流库仑法

- D. 电导分析法 E. 电导滴定法
2. 测量溶液 pH 所依据的公式为
- A. $\text{pH} = \text{pH}_{\text{标}} + (\varepsilon + \varepsilon_{\text{标}}) / 0.059$ B. $\text{pH} = \text{pH}_{\text{标}} + (\varepsilon_{\text{标}} - \varepsilon) / 0.059$
 C. $\text{pH} = \text{pH}_{\text{标}} + (\varepsilon - \varepsilon_{\text{标}}) / 0.059$ D. $\text{pH} = \text{pH}_{\text{标}} - (\varepsilon - \varepsilon_{\text{标}}) / 0.059$
 E. $\text{pH} = 0.059 + (\varepsilon - \varepsilon_{\text{标}}) / \text{pH}_{\text{标}}$
3. 在 pH 值测定中, 标准状态下每改变一个 pH 单位, 电极电位应改变
- A. 0.59mV B. 55mV C. 59mV
 D. 95mV E. 59V
4. pH 玻璃电极产生的不对称电位来源于
- A. 内外参比电极不一样 B. 内外玻璃膜表面特性不同
 C. 内外溶液中 H^+ 浓度不同 D. 内外溶液的 H^+ 活度系数不同
 E. 内外溶液中 Na^+ 浓度不同
5. 用电位法测定溶液的 pH 时, 电极系统由玻璃电极与饱和甘汞电极组成, 其中玻璃电极是作为测量溶液中氢离子活度的
- A. 金属电极 B. 参比电极 C. 指示电极
 D. 电解电极 E. 电导电极
6. 用电位法测定溶液的 pH 时, 电极系统由玻璃电极与饱和甘汞电极组成, 其中饱和甘汞电极是作为测量溶液中氢离子活度的
- A. 金属电极 B. 参比电极 C. 指示电极
 D. 电解电极 E. 电导电极
7. 在电动势的测定中盐桥的主要作用是
- A. 减小不对称电位 B. 增加不对称电位 C. 减小液体的接界电位
 D. 增加液体的接界电位 E. 使不对称电位处于稳定
8. 已知待测水样的 pH 大约为 8, 定位溶液最好选
- A. pH 2 和 pH 4 B. pH 4 和 pH 6 C. pH 2 和 pH 6
 D. pH 6 和 pH 9 E. pH 4 和 pH 9
9. 不经常使用的 pH 电极在使用前应活化
- A. 20 分钟 B. 半小时 C. 8 小时
 D. 10 小时 E. 一昼夜
10. pH 电极在使用前应用下列哪种溶液活化
- A. 纯水 B. pH 4 溶液 C. pH 9 溶液
 D. 0.1mol/L KCl 溶液 E. 0.1mol/L HCl 溶液

11. pH 电极在使用前活化的主要目的是
A. 定位 B. 去除杂质 C. 增加不对称电位
D. 减小液体的接界电位 E. 在玻璃泡外表面形成水合凝胶层
12. pH 电极的内参比电极是
A. 铂电极 B. 银电极 C. 铜电极
D. 甘汞电极 E. 银 - 氯化银电极
13. 饱和甘汞电极的外玻璃管中装的是
A. 纯水 B. 1mol/L HCl 溶液 C. 1mol/L KCl 溶液
D. 饱和 KCl 溶液 E. 饱和 HCl 溶液
14. 在电势分析法中, 作为指示电极, 其电极电势应与被测离子的浓度
A. 无关 B. 成正比 C. 成反比
D. 的对数成正比 E. 符合能斯特公式的形式
15. 在电势分析法中, 作为参比电极, 其要求之一是电极电位
A. 等于零 B. 与温度无关
C. 在一定条件下为定值 D. 与被测离子浓度成正比
E. 随试液中被测离子活度变化而变化
16. 测定溶液 pH 时, 常用的参比电极是
A. 铂电极 B. 银电极 C. 玻璃电极
D. 饱和甘汞电极 E. 银 - 氯化银电极
17. 普遍玻璃电极不宜测定 $\text{pH} > 9$ 的溶液的 pH, 主要原因是
A. 玻璃被碱腐蚀 B. 玻璃电极内阻太大
C. Na^+ 在电极上有响应 D. OH^- 在电极上有响应
E. Cl^- 在电极上有响应

【拓展练习】

- 何谓指示电极及参比电极? 试各举例说明其作用。
- 为什么离子选择性电极对欲测离子具有选择性? 如何估量这种选择性?

十一、光学分析法

【单项选择题】

1. 摩尔吸收系数的表示符号是
A. $E1\% 1\text{cm}$ B. ε C. α
D. n E. K

2. 紫外 - 可见分光光度法测量中, 有色溶液的摩尔吸收系数大小 (ε) 一般在
 - A. 小于 10
 - B. $10 \sim 10^2$
 - C. $10^2 \sim 10^3$
 - D. $10^3 \sim 10^6$
 - E. 10^6 以上
3. 紫外 - 可见分光光度法中, 与溶液浓度成正比关系的是
 - A. 透光率
 - B. 吸光度
 - C. 入射光强度
 - D. 透过光强度
 - E. 散射光强度
4. 用光的吸收定律进行定量分析, 入射光应为
 - A. 白光
 - B. 可见光
 - C. 自然光
 - D. 复合光
 - E. 单色光
5. 紫外 - 可见分光光度法测量时, 吸光度在哪个范围内, 浓度测量的相对误差较小
 - A. 0.1~0.2
 - B. 0.2~0.7
 - C. 0.7~1.2
 - D. 1.2~1.8
 - E. 1.8~2.5
6. 符合光的吸收定律的有色溶液, 浓度为 C , 透光度为 T , 浓度增大一倍时, 透光度为
 - A. $T/2$
 - B. $2T$
 - C. T^2
 - D. $2\lg T$
 - E. $1/2T$
7. 符合光的吸收定律的有色溶液稀释时, 会导致
 - A. 最大吸收峰的波长位置向长波方向移动
 - B. 最大吸收峰的波长位置向短波方向移动
 - C. 最大吸收峰的波长位置不移动, 但峰值降低
 - D. 最大吸收峰的波长位置不移动, 且峰值不变
 - E. 最大吸收峰的波长位置不移动, 但峰值增大
8. 一有色溶液摩尔吸光系数大, 则表明
 - A. 溶液的浓度大
 - B. 测定此溶液的精密度高
 - C. 测定此溶液的准确度高
 - D. 溶液对此波长光的透光度大
 - E. 溶液对此波长光的吸光能力强
9. 有 AB 两份不同浓度的同种有色溶液, A 溶液用 1.0cm 吸收池, B 溶液用 3.0cm 吸收池, 在同一波长下测得的吸光度值相等, 则它们的浓度关系为
 - A. A 是 B 的 1/3
 - B. B 是 A 的 1/3
 - C. A 等于 B
 - D. B 是 A 的 3 倍
 - E. B 是 A 的 6 倍
10. 符合光的吸收定律的某溶液的吸光度为 A , 若将该溶液的浓度增加一倍, 则其吸光度为
 - A. $A/2$
 - B. $2A$
 - C. $2\lg A$
 - D. $A/\lg 2$
 - E. $\lg A/2$

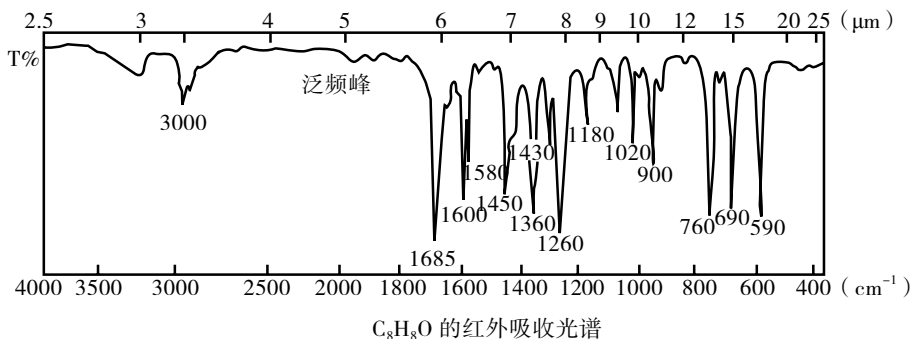
11. 物质的颜色是由于选择性地吸收了白光中的某些波长的光所致。硫酸铜溶液呈现蓝色是由于它吸收了白光中的
- A. 蓝色光 B. 绿色光 C. 黄色光
D. 青色光 E. 紫色光
12. 吸光度 A 与透光度 T 的关系式为
- A. $T=10^A$ B. $T=-\lg A$ C. $A=-\lg T$
D. $T=2-\lg A$ E. $A=2-\lg T$
13. 一有色溶液其吸光度为 0.300, 则该溶液在同样厚度下的透光度为
- A. 30% B. 50% C. 70%
D. 10~0.300 E. 10~0.700
14. 下面有关显色剂的叙述, 正确的是
- A. 本身必须是无色试剂 B. 与被测物质的颜色互补
C. 必须是本身有颜色的物质 D. 能与被测物质生成有色物质
E. 在测定波长处, 应有明显吸收
15. 摩尔吸收系数的大小主要取决于
- A. 溶液的浓度 B. 液层的厚度 C. 溶液的吸光度
D. 溶液的透光度 E. 溶质的本性和入射光的波长

【拓展练习】

1. 对只含有乙醇、正庚烷、苯和乙酸乙酯的某化合物进行色谱分析, 其测定数据如下:

化合物	乙醇	正庚烷	苯	乙酸乙酯
A_i/cm^2	5.0	9.0	4.0	7.0
f_i'	0.64	0.70	0.78	0.79

2. 某一化合物分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, 其红外光谱图如下。试写出其结构式。



十二、色谱分析法

【单项选择题】

- 以下关于色谱法选用吸附剂及流动相的依据不正确的是
 - 吸附剂的颜色
 - 流动相极性
 - 吸附剂的吸附性能
 - 被分离化合物的极性
 - 被分离物质在流动相的溶解度
- 色谱分析法是依据物质的何种性质不同进行分离的
 - 熔点
 - 沸点
 - 颜色
 - 吸光度
 - 分配系数
- 用来描述薄层色谱板上色斑位置的指标是
 - 常数
 - 比较值
 - 测量值
 - 比移值
 - 展开距离
- 薄层色谱常用的吸附剂是
 - CaCO_3
 - CaSO_4
 - 硅胶
 - 纤维素
 - 硅藻土

【拓展练习】

- 某工厂采用 GC 法测定废水样品中二甲苯的含量。

组分	质量分数 (%)	峰面积 (cm^2)
间二甲苯	2.4	16.8
对二甲苯	2.0	15.0
邻二甲苯	2.2	18.2
苯	1.0	10.5

(1) 首先以苯作标准物配制纯样品溶液，进样后测定结果为：

(2) 在质量为 10.0g 的待测样品中加入 $9.55 \times 10^{-2}\text{g}$ 的苯，混合均匀后进样，测得间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯的峰面积分别为 11.2cm^2 、 14.7cm^2 、 8.80cm^2 、 10.0cm^2 。

计算样品中各组分的质质量分数。

- 分析某种试样时，两个组分的相对保留值 $r_{21}=1.11$ ，柱的有效塔板高度 $H=1\text{mm}$ ，需要多长的色谱柱才能完全分离？

(岑春田 马冬冬)

参考答案

一、绪论

【单项选择题】

1. A 2. E 3. D 4. D

【拓展练习】

- 答：分析化学的内容非常丰富，可依据分析任务、分析对象、测定原理、试样用量与被测组分含量、分析方法所起的作用等对分析方法进行分类。
- 答：分析化学是一门学科。化学分析是进行物质的元素构成、主要成分、不同组分比例的 analysis 的一种方法。
- 答：以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法，主要包括重量分析法和滴定分析法。

二、分析天平

【单项选择题】

1. C 2. E 3. C 4. C 5. D 6. E 7. E

【拓展练习】

- 答：用分析天平称量的方法有三种：直接称量法，固定称量法和递减称量法。固定称量法的操作速度很慢，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样品，以便容易调节其质量。递减称量法速度快，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 CO_2 反应时，可选择此法。
- 答：天平是等臂杠杆，砝码和物体放在天平盘中央，保证其力臂相等。

三、误差和分析数据处理

【单项选择题】

1. B 2. E 3. C 4. E 5. B 6. D 7. D 8. E 9. D 10. D 11. E 12. E 13. D
14. C 15. C 16. D 17. C 18. E 19. E 20. D 21. C 22. D 23. B 24. D 25. D
26. E 27. D 28. B 29. C

【拓展练习】

一、简答题

1. 答：准确度表示测定结果和真实值的接近程度，用误差表示。精密度表示测定值之间相互接近的程度，用偏差表示。误差表示测定结果与真实值之间的差值。偏差表示测定结果与平均值之间的差值，用来衡量分析结果的精密度，精密度是保证准确度的先决条件，在消除系统误差的前提下，精密度高准确度就高，精密度差，则测定结果不可靠。即准确度高，精密度一定好，精密度高，准确度不一定好。
2. 答：（1）系统误差。校正或更换准确砝码。
（2）系统误差。校正天平。
（3）系统误差。进行校正或换用配套仪器。
（4）系统误差。分离杂质；进行对照实验。
（5）随机误差。增加平行测定次数求平均值。
（6）系统误差。做空白实验或提纯或换用分析试剂。
3. 答：标准偏差。因为标准偏差将单次测定的偏差平方后，能将较大的偏差显著地表现出来。
4. 答：增加平行测定次数，进行数据处理可以减少偶然误差。通过对照实验、空白实验、校正仪器、提纯试剂等方法可消除系统误差。

二、计算题

1. 解：通过误差和标准偏差计算可得出甲的准确度高，精密度好的结论。

$$x_1 = (39.12 + 39.15 + 39.18) \div 3 = 39.15 (\%) \quad x_2 = (39.19 + 39.24 + 39.28) \div 3 = 39.24 (\%)$$

$$E_1 = 39.15 - 39.16 = -0.01 (\%) \quad E_2 = 39.24 - 39.16 = 0.08 (\%)$$

$$s_1 = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{\sum x^2 - (\sum x)^2/n}{n - 1}} = 0.030\%$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x)^2/n}{n - 1}}$$

2. 解：使用减量法称量需称量两次，即最大误差为 $\pm 0.2\text{mg}$ ，故要称取试样

$$s_2 = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x)^2/n}{n - 1}}$$

3. 解：根据有关公式代入数据 $x = (41.24 + 41.27 + 41.23 + 41.26) \div 4 = 41.25 (\%)$

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} = 0.15\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n}{n - 1}} = 0.018\%$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.018}{41.25} \times 100\% = 0.044\%$$

4. 解:(1) 排序:24.26, 24.50, 24.63, 24.73, 可看出 24.26 与相邻数据差别最大,可疑,则

$$Q_{\text{计算}} = \frac{|x_2 - x_1|}{|x_4 - x_1|} = \frac{|24.50 - 24.26|}{|24.73 - 24.26|} = 0.51,$$

查 Q 值表 2-4,置信度为 90% 时, $Q_{\text{表}} = 0.76$, $Q_{\text{计算}} < Q_{\text{表}}$, 故 24.26 应保留。

(2) 排序:6.222, 6.400, 6.408, 6.416, 可看出 6.222 与相邻数据差别最大,可疑,

$$Q_{\text{计算}} = \frac{|x_2 - x_1|}{|x_4 - x_1|} = \frac{|6.400 - 6.222|}{|6.416 - 6.222|} = 0.92,$$

查 Q 值表 2-4,置信度为 90% 时, $Q_{\text{表}} = 0.76$, $Q_{\text{计算}} > Q_{\text{表}}$, 故 6.222 应弃去。

5. 解: F 检验法:

$$F_{\text{计算}} = \frac{s_{\text{max}}^2}{s_{\text{min}}^2} = \frac{0.13^2}{0.11^2} = 1.40, \text{查 } F \text{ 值表, } F_{0.95} = 3.69, F_{\text{计算}} < F_{0.95}, \text{故两种方法的方差无显著性差异。}$$

$$s_{\text{合}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = 0.12\%$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{合}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = 1.90, \text{查分析化学手册表, } f = 13 \text{ 时,得 } t_{0.95} \approx 2.16, t_{\text{计算}} < t_{0.95}, \text{故两种方法无显著性差异。}$$

6. 解: $n_1 = 6, \bar{x}_1 = 3.98\%, s_1 = 0.065$

$$n_2 = 5, \bar{x}_2 = 3.94, s_2 = 0.034$$

$$F_{\text{计算}} = \frac{s_{\text{max}}^2}{s_{\text{min}}^2} = \frac{0.065^2}{0.034^2} = 3.65, \text{查表知置信度为 95\% 时, } F_{\text{表}} = 6.26, \text{故两种方法的精密度无显著性差异。}$$

四、重量分析法

【单项选择题】

1. D 2. C

【拓展练习】

一、简答题

1. 答:(1) 重量分析是通过物理或化学反应将试样中的待测组分与其他组分分离,以再予以称量的方法。称得待测组分或它的难溶化合物的质量,由此计算出待测组分在试样中得含量。(2) 优点:准确度高、可测含量大于 1% 的常量组分、可用于仲裁分析。缺点:操作麻烦、程序多、费时。

2. 答:通常采用加入过量沉淀剂,利用同离子效应来降低沉淀的溶解度,达到沉淀完

全减小测量误差的目的。

3. 答：同离子效应、盐效应、配位效应、酸效应。
4. 答：定向速度大于聚集速度，将形成晶形沉淀。
5. 答：（1）共沉淀是在进行沉淀反应时，溶液中某些可溶性杂质混杂于沉淀出一起析出现象；后沉淀是在沉淀过程结束后，当沉淀与母液一起放置时，溶液中某些离子可能慢慢地沉积到原沉淀上，放置时间越长，杂质析出量越多。
（2）沉淀反应在稀热溶液中进行；缓慢滴加沉淀剂的稀溶液；不断搅拌；沉淀完成后，将沉淀与母液一起放置，陈化一段时间；为减少沉淀的溶解损失应将沉淀冷却后再过滤；采用均相沉淀法。
6. 答：均相沉淀法是通过缓慢的化学反应，逐步而均匀地在溶液中产生沉淀剂，是沉淀在整个溶液中均匀、缓慢地形成，因而生成颗粒较大的沉淀。
7. 答：（1）选用具有较好选择性的沉淀剂。
（2）选用能与待测离子生成溶解度最小的沉淀的沉淀剂。
（3）尽可能选用易挥发或经灼烧易除去的沉淀剂。
（4）选用溶解度较大的沉淀剂。
8. 答：（1）沉淀的过滤和洗涤。（2）沉淀的烘干和灼烧。
9. 答：（1）选择性高：有机沉淀剂在一定条件下，一般只与少数离子起沉淀反应。
（2）沉淀的溶解度小：由于有机沉淀的疏水性强，所以溶解度较小，有利于沉淀完全。
（3）沉淀吸附杂质少：因为沉淀表面不带电荷，所以吸附杂质离子少，易获得纯净的沉淀。
（4）沉淀的摩尔质量大：被测组分在称量形中占的百分比小，有利于提高分析结果的准确度。
（5）多数有机沉淀物组成恒定，经烘干后即可称重，简化了重量分析的操作。
10. 答：为了除去沉淀中的水份和挥发性物质，并转化为组成固定的称量形。
11. 答：（1）沉淀要完全，沉淀的溶解度要小，要求测定过程中沉淀的溶解损失不应超过分析天平的称量误差。
（2）沉淀必须纯净，并易于过滤和洗涤。
（3）沉淀形应易于转化为称量形 沉淀经烘干、灼烧时，应易于转化为称量形式。
12. 答：（1）采用适当的分析程序。
（2）降低易被吸附杂质离子的浓度。
（3）选择沉淀条件。
（4）再沉淀。
（5）选择适当的洗涤液洗涤沉淀。

(6) 选择合适的沉淀剂。

二、计算题

1. 解: $\text{SO}_3\% = [(0.1491 \times 80.06 / 233.39) / 0.1616] \times 100\% = 79.49\%$ 。

2. 解: $\text{Fe}_3\text{O}_4\% = [(0.1370 \times 2 \times 231.54) / (3 \times 159.69) / 0.1666] \times 100\% = 79.49\%$ 。

3. 解: 设混合式样中 K_2SO_4 的质量分数为 x , 则:

$$0.6490x (233.39/174.27) + 0.6490 (1-x) (233.39/132.14) = 0.9770$$

所以 $x=61.12\%$ 。

4. 解: 设试样中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 MgSO_4 的质量分数分别为 x 和 y , 则:

$$0.9980x (459.42 \times 2/342.16) + 0.9980y 312.61/120.39 = 0.874$$

$$0.9980x (101.96/342.15) + 0.9980y 40.31/120.39 = 0.1067$$

解得: $x=12.73\%$; $y=19.54\%$ 。

5. 解: 设试样中 NaCl 的质量分数为 x 、 KCl 的质量分数为 y 。

则: $0.5x + 0.5y = 0.1803$ (1)

$$0.5x (143.32/58.44) + 0.5y (143.32/74.56) = 0.3904$$
 (2)

由 (1) (2) 解得: $x=16.52\%$; $y=19.54\%$ 。

6. 解: 化学计量关系为: $2\text{P} \sim \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \sim \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \sim \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \sim \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$$

$$\text{P}\% = [0.2825 \times (2 \times 30.97/222.60) / 0.4530] \times 100\% = 17.35\%$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \sim \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \sim \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$$

$$\text{P}_2\text{O}_5\% = [0.2825 \times (141.95/222.60) / 0.4530] \times 100\% = 39.77\%$$

7. 解: $\text{SiO}_2\% = [(0.2630 - 0.0013) / 0.4817] \times 100\% = 54.33\%$;

$$\text{E} = (0.2630/0.4871) \times 100\% - 54.33\% = 0.27\%$$

8. 解: $m(\text{SiO}_2) = 0.2550 - 0.0015 = 0.2535\text{g}$,

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{0.2535}{0.5000} \times 100\% = 50.70\%$$

五、滴定分析法概论

【单项选择题】

1. C 2. B 3. D 4. A 5. C 6. E 7. B 8. A 9. B 10. D 11. B 12. E 13. E
14. D 15. A 16. D 17. B 18. A 19. B 20. C 21. C 22. A 23. B 24. C 25. A
26. C

【拓展练习】

一、简答题

1. 答：使用滴定管将一种已知准确浓度的试剂溶液即标准溶液，滴加到待测物溶液中，直到待测物组分恰好完全反应，即加入标准溶液的物质的量与待测组分的物质的量符合反应式的化学计量关系，然后根据标准溶液的浓度和所消耗的体积，算出待测组分的含量，这一类分析方法统称为滴定分析法。

按照所利用的化学反应不同，滴定分析法一般可分成酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法和氧化还原滴定法等分析方式。

2. 答：化学反应很多，但是适用于滴定分析法的化学反应必须具备下列条件：

(1) 反应定量地完成，即反应按一定的反应式进行，无副反应发生，而且进行完全(99.9%)，这是定量计算的基础。

(2) 反应速率要快。对于速率慢的反应，应采取适当措施提高其反应速率。

(3) 能用较简便的方法确定滴定终点。

凡是能满足上述要求的反应，都可以用于直接滴定法中，即用标准溶液直接滴定被测物质。

3. 答：滴加的标准溶液与待测组分恰好反应完全的这一点，称为化学计量点。

在待测溶液中加入指示剂，当指示剂变色时停止滴定，这一点称为滴定终点。

4. 答：常用的表示标准溶液浓度的方法有物质的量浓度和滴定度两种。

(1) 物质的量浓度(简称浓度)是指单位体积溶液所含溶质的物质的量，即 $c = \frac{n}{V}$ ，在使用浓度时，必须指明基本单元。

(2) 滴定度是指与每毫升标准溶液相当的被测组分的质量，用 $T_{\text{被测物/滴定剂}}$ 表示。

特别适用于对大批试样测定其中同一组分的含量。有时滴定度也可以用每毫升标准溶液中所含溶质的质量来表示，如 $=0.01468\text{g/ml}$ ，这种表示方法应用不广泛。

5. 答：作为基准物，除了必须满足以直接法配制标准溶液的物质应具备的三个条件外，最好还应具备较大的摩尔质量，这主要是为了降低称量误差，提高分析结果的准确度。

二、计算题

1. 解：设应取这种浓硫酸 $V\text{ml}$ ，根据稀释前后所含 H_2SO_4 的质量相等，则

$$1.84V \times 96\% = 1 \times 0.20 \times 98.08$$

$$V \approx 11\text{ml}。$$

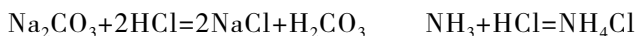
2. 解：(1) $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $n_{\text{NaOH}} = 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{2C_{\text{H}_2\text{SO}_4}V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{NaOH}}} = \frac{2 \times 22.53 \times 0.1250}{0.2150} = 26.20\text{ml}。$$

(2) $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$ ，则

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{C_{\text{NaOH}}} = \frac{0.2040 \times 205.2}{0.2150} = 19.47 \text{ ml}。$$

3. 解：（1）化学反应为：



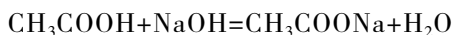
$$\text{根据 } T_{\text{A/B}} = \frac{a}{b} C_{\text{B}} M_{\text{A}} \times 10^{-3}$$

则有：

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}} = \frac{1}{2} C_{\text{HCl}} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times 10^{-3} = \frac{1}{2} \times 0.2015 \times 105.99 \times 10^{-3} = 0.01068 \text{ g/ml}$$

$$T_{\text{NH}_3/\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} M_{\text{NH}_3} \times 10^{-3} = 0.2015 \times 17.03 \times 10^{-3} = 0.003432 \text{ g/ml}。$$

（2）化学反应为： $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



$$T_{\text{HNO}_3/\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} M_{\text{HNO}_3} \times 10^{-3} = 0.1896 \times 63.01 \times 10^{-3} = 0.01195 \text{ g/ml}$$

$$T_{\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \times 10^{-3} = 0.1896 \times 60.04 \times 10^{-3} = 0.01138 \text{ g/ml}。$$

4. 解：HCl 与 CaO 的反应： $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$T_{\text{CaO}/\text{HCl}} = \frac{1}{2} C_{\text{HCl}} M_{\text{CaO}} \times 10^{-3} = \frac{1}{2} \times 0.01135 \times 56.08 \times 10^{-3} = 0.0003183 \text{ g/ml}。$$

5. 解： $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $n_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 1/2 n_{\text{HCl}}$

$$\text{已知 } n_{\text{HCl}} = 30.0 \times 0.150 \times 10^{-3} \text{ mol}, n_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 20.0 \times 0.150 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

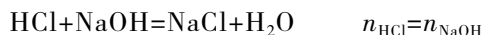
显然，混合液中 $n_{\text{Ba}(\text{OH})_2} > 1/2 n_{\text{HCl}}$

即 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 过量，所得溶液呈碱性。

$$C_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = (n_{\text{Ba}(\text{OH})_2} - \frac{1}{2} n_{\text{HCl}}) / V_{\text{总}} = (20.0 \times 0.150 \times 10^{-3} - \frac{1}{2} \times 30.0 \times 0.150 \times 10^{-3}) / (20.0 + 30.0) \times 10^{-3} = 0.0150 \text{ mol/L}$$

答：混合溶液呈碱性，过量反应物氢氧化钡浓度为 0.0150 mol/L。

6. 解：主要反应为 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $n_{\text{CaOH}_3} = \frac{1}{2} n_{\text{HCl}}$



与 CaCO_3 作用的 HCl 的物质的量应为加入的 HCl 的总的物质的量减去与 NaOH 作用的 HCl 的物质的量，则有：

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{1}{2} n_{\text{HCl}} = \frac{1}{2} (C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} - C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}})$$

$$W = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{s}}} = \frac{\frac{1}{2} (C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} - C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}})}{m_{\text{s}}}$$

$$= \frac{(0.2500 \times 25.00 - 0.2012 \times 5.84) \times 10^{-3} \times 100.09}{2 \times 0.3000} = 0.8466 = 84.66\%。$$

六、酸碱滴定法

【单项选择题】

1. B 2. E 3. C 4. B 5. E 6. C 7. A 8. B 9. C 10. D 11. E 12. C 13. E
14. B 15. D 16. C 17. E 18. E 19. E 20. E

【拓展练习】

一、简答题

- 答：质子理论和电离理论对酸碱的定义不同；电离理论只适用于水溶液，不适用于非水溶液，而质子理论适用于水溶液和非水溶液。
- 答： HPO_4^{2-} ， NH_3 ， PO_4^{3-} ， CO_3^{2-} ， OH^- ， $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 。
- 答： H_3PO_4 ， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ， H_2PO_4^- ， H_2CO_3 ， H_3O^+ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ 。
- 答： $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ ， $\text{NH}_4^+-\text{NH}_3$ ， F^--HF ， $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+- (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ， $\text{H}_2\text{PO}_4^--\text{H}_3\text{PO}_4$ ， CN^--HCN ， $\text{HCO}_3^--\text{CO}_3^{2-}$ 。
- 答： $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HF} > \text{HAc} > (\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+ > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCN} > \text{NH}_4^+ > \text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{NH}_3 > \text{CN}^- > (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 > \text{Ac}^- > \text{F}^-$ 。
- 答：可以用酸碱指示剂法和电位滴定法确定酸碱滴定的终点。
用酸碱指示剂法确定酸碱滴定的终点，操作简单，不需特殊设备，使用范围广泛；其不足之处是各人的眼睛辨别颜色的能力有差别，不能适用于有色溶液的滴定，对于较弱的酸碱，终点变色不敏锐。
用电位滴定法确定酸碱滴定的终点，需要特殊设备，操作过程较麻烦，但适用于有色溶液的滴定，克服了人为的因素，准确度较高。
- 答：酸碱滴定中指示剂的选择原则是使指示剂的变色范围处于或部分处于滴定的 pH 突跃范围内，指示剂的变色点等于或接近化学计量点的 pH。
- 答：因为醋酸的 $\text{p}K_a$ 为 4.74，满足 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的准确滴定条件，故可用 NaOH 标准溶液直接滴定；硼酸的 $\text{p}K_a$ 为 9.24，不满足 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的准确滴定条件，故不可用 NaOH 标准溶液直接滴定。
- 答：硼砂溶于水的反应为： $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{BO}_3^- + 2\text{H}_3\text{BO}_3$
 H_2BO_3^- 是 H_3BO_3 的共轭碱，故 H_2BO_3^- 的 $\text{p}K_b = 14 - 9.24 = 4.76$ ，它是一个中强碱，可以满足 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的准确滴定条件，故可用 HCl 标准溶液直接滴定。
蚁酸钠是蚁酸的共轭碱， $\text{p}K_b = 14 - 3.74 = 10.26$ ， K_b 很小，不能满足 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的准确滴定条件，故不可用 HCl 标准溶液直接滴定。

10. 答: NaOH 标准溶液如吸收了空气中的 CO_2 , 会变为 Na_2CO_3 , 当用酚酞指示终点时, Na_2CO_3 与强酸只能反应到 NaHCO_3 , 相当于多消耗了 NaOH 标准溶液, 此时, 测定强酸的浓度偏高。

如用甲基橙指示终点时, NaOH 标准溶液中的 Na_2CO_3 可与强酸反应生成 CO_2 和水, 此时对测定结果的准确度无影响。

二、计算题

1. 解: (1) HCN $\text{p}K_b=14-9.25=4.79$

(2) HCOOH $\text{p}K_b=14-3.74=10.26$

(3) 苯酚 $\text{p}K_b=14-9.95=4.05$

(4) 苯甲酸 $\text{p}K_b=14-4.21=9.79$ 。

2. 解: PO_4^{3-} $\text{p}K_b=14-12.36=1.64$

HPO_4^{2-} $\text{p}K_b=2.14-7.20=6.80$

H_2PO_4^- $\text{p}K_b=14-2.12=11.88$ 。

3. 解: (1) 0.1 mol/L HAc

$$\because c/K_a = \frac{0.1}{10^{-5}} > 500 \quad c \cdot K_a = 0.1 \times 10^{-4.74} > 20K_w$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{0.1 \times 10^{-4.74}} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 2.87$$

(2) 0.10 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$\because c/K_b = \frac{0.1}{10^{-4.74}} > 500 \quad c \cdot K_b = 0.1 \times 10^{-4.74} > 20K_w$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{0.1 \times 10^{-4.74}} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 11.13$$

(3) 0.15 mol/L NH_4Cl

$$\because c/K_a = \frac{0.15}{10^{-9.26}} > 500 \quad c \cdot K_a = 0.15 \times 10^{-9.26} > 20K_w$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{0.15 \times 10^{-9.26}} = 9.03 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 5.04$$

(4) 0.15 mol/L NaOAc

$$\because c/K_b = \frac{0.15}{10^{-9.26}} > 500 \quad c \cdot K_b = 0.15 \times 10^{-9.26} > 20K_w$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{0.15 \times 10^{-9.26}} = 9.03 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 8.96$$

4. 解: (1) $[\text{H}^+] = 0.10 \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 1.00$

稀释后 $[\text{H}^+] = 0.010 \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 2.00$ 。

(2) $[\text{OH}^-] = 0.10 \text{ mol/L}$ $\text{pOH} = 1.000$ $\text{pH} = 13.0$

稀释后 $[\text{OH}^-] = 0.010 \text{ mol/L}$ $\text{pOH} = 2.00$ $\text{pH} = 12.00$ 。

(3) $\because c \cdot K_a = 0.10 \times 10^{-4.74} > 20K_w$ $c/K_a = \frac{0.10}{10^{-4.74}} > 500$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.10 \times 10^{-4.74}} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$\text{pH} = 2.87$

稀释后:

$c \cdot K_a = 0.10 \times 10^{-4.74} > 20K_w$ $c/K_a = \frac{0.01}{10^{-4.74}} > 500$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.01 \times 10^{-4.74}} = 4.24 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$\text{pH} = 3.37$ 。

(4) $[\text{H}^+] = K_a \frac{c_a}{c_a} = 10^{-9.26} \times \frac{0.1}{0.1} = 10^{-9.26} \text{ mol/L}$

$\text{pH} = 9.26$

稀释后:

$$[\text{H}^+] = 10^{-9.26} \times \frac{0.01}{0.01} = 10^{-9.26}$$

$\text{pH} = 9.26$ 。

5. 解: 设需加 NH_4Cl 为 m

$$c(\text{NH}_3) = \frac{16.0 \times 0.420}{1.0} = 6.72$$

$$10^{-10} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.74}} \times \frac{\frac{m}{53.49}}{6.72}$$

$m = 65.4 \text{ g}$ 。

6. 解: 设需加 $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为 m

$$10^{-5} = 10^{-4.74} \times \frac{\frac{6 \times 0.034}{0.50}}{\frac{m}{136.08}}$$

$m = 202.1 \text{ g}$ 。

7. 解: $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

化学计量点的 $\text{pH} = 7.00$

计量点前 NaOH 剩余 0.1%

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.01000 \times 0.02}{20.00 + 19.98} = 5.00 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH}=8.70$$

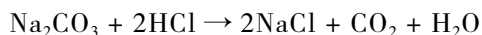
计量点后, HNO_3 过量 0.02ml

$$[\text{H}^+] = \frac{0.01000 \times 0.02}{20.00 + 20.02} = 5.0 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH}=5.30$$

滴定突跃为 8.70~5.30, 选中性红为指示剂。

8. 解: 反应方程式:



$$\frac{1}{2} n(\text{HCl}) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$\frac{0.6135}{105.99} = \frac{1}{2} \times 24.96 \times 10^{-3} \times c(\text{HCl})$$

$$c(\text{HCl}) = 0.4638 \text{ mol/L}。$$

9. 解: $n(\text{NaOH}) = n(\text{邻苯二甲酸氢钾})$

$$\frac{0.5026}{204.23} = 21.88 \times 10^{-3} \times c(\text{NaOH})$$

$$c(\text{NaOH}) = 0.1125 \text{ mol/L}。$$

10. 解: $c(\text{HAc}) = \frac{0.1638 \times 28.15 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 0.4611 \text{ mol/L}$

$$\text{HAc 质量分数} = \frac{0.4611 \times 10 \times 10^{-3} \times 60.05}{1.004 \times 10} \times 100\% = 2.76\%。$$

11. 解: $n(\text{HCl}) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.5 \times 0.28 \times 0.025 \times 105.99 = 0.37 \text{ g}。$$

12. 解: 当用酚酞作指示剂时, 只有 Na_2CO_3 与 HCl 反应, $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl})$

$$\text{故 } m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.1348 \times 21.36 \times 10^{-3} \times 105.99 = 0.3052 \text{ g}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = 0.3729 - 0.3052 = 0.0677 \text{ g}$$

当滴至甲基橙变色时 Na_2CO_3 消耗 HCl $21.36 \times 2 = 42.72$ (ml)

$$\text{NaHCO}_3 \text{ 消耗 HCl } \frac{0.0677}{84.01 \times 0.1348} = 5.98 \text{ (ml)}$$

共消耗 HCl $42.72 + 5.98 = 48.70$ (ml)。

13. 解: 因为 $V_1 = 34.12 \text{ ml} > V_2 = 23.66 \text{ ml}$, 所以, 混合碱中含有 NaOH 和 Na_2CO_3

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = \frac{23.66 \times 10^{-3} \times 0.2785 \times 105.99}{0.9476} \times 100\% = 73.71\%$$

$$\text{NaOH}\% = \frac{(34.12 - 23.66) \times 10^{-3} \times 0.2785 \times 40.01}{0.9476} \times 100\% = 12.30\%。$$

14. 解：因为 $V_2=27.15.12\text{ml} > V_1=21.76\text{ml}$ ，所以，混合碱中含有 NaHCO_3 和 Na_2CO_3

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = \frac{21.76 \times 10^{-3} \times 0.1992 \times 105.99}{0.6524} \times 100\% = 70.42\%$$

$$\text{NaHCO}_3\% = \frac{0.1992 \times (27.15 - 21.76) \times 10^{-3} \times 84.01}{0.6524} \times 100\% = 13.83\%$$

15. 解： $n(\text{乙酰水杨酸}) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)$

$$\begin{aligned} \text{乙酰水杨酸}\% &= \frac{(0.1020 \times 50.00 \times 10^{-3} - 0.5264 \times 23.75 \times 10^{-3} \times 2) \times \frac{1}{2} \times 180.6}{0.2500} \times 100\% \\ &= 93.67\% \end{aligned}$$

七、沉淀滴定法

【单项选择题】

1. C 2. B 3. B 4. D 5. E 6. C 7. A 8. B 9. C

【拓展练习】

一、判断题

1. $\checkmark$ 2. $\times$ 3. $\times$ 4. $\checkmark$ 5. $\times$

二、计算题

1. 解：据题意可知与可溶性氯化物试样作用的 AgNO_3 的物质的量为

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{AgNO}_3} - n_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 0.1121 \times 30 \times 10^{-3} - 0.1185 \times 6.5 \times 10^{-3} = 0.002\ 592\ 75\text{mol}$$

$$\text{Cl}\% = n_{\text{Cl}^-} \times M_{\text{Cl}^-} / m_s = \frac{0.002\ 592\ 75 \times 35.4527}{0.2266} \times 100\% = 40.56\%$$

2. 解：设 AgNO_3 和 NH_4SCN 溶液的浓度分别为 c_{AgNO_3} 和 $c_{\text{NH}_4\text{SCN}}$

由题意可知：

$$\frac{c_{\text{AgNO}_3}}{c_{\text{NH}_4\text{SCN}}} = \frac{21}{20}$$

则过量的 Ag^+ 体积为： $(3.20 \times 20) / 21 = 3.0476\text{ml}$

则与 NaCl 反应的 AgNO_3 的体积为 $30 - 3.0476 = 26.9524\text{ml}$

$$\text{因为 } n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Ag}^+} = \frac{0.1173}{58.44} = 0.002\text{mol}$$

$$\text{故 } c_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{Cl}^-} / V_{\text{AgNO}_3} = \frac{0.002}{26.9524} \times \frac{1}{1000} = 0.074\ 47\text{mol/L}$$

$$c_{\text{NH}_4\text{SCN}} = \frac{20}{21} c_{\text{AgNO}_3} = 0.070\ 92\text{mol/L}$$

八、配位滴定法

【单项选择题】

1. E 2. B 3. C 4. D 5. D 6. B 7. E 8. E 9. D 10. D 11. E 12. E 13. D
14. D 15. A 16. C 17. C

【拓展练习】

一、判断题

1. × 2. × 3. ✓ 4. × 5. ✓ 6. ✓ 7. × 8. × 9. × 10. ✓ 11. ✓ 12. ✓
13. × 14. × 15. ✓

二、计算题

$$\text{解: } c(\text{EDTA}) = \frac{0.1005 \times \frac{25.00}{100.0}}{100.1 \times 24.90 \times 10^{-3}} = 0.010\ 08 \text{ mol/L}$$

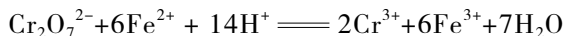
九、氧化还原滴定法

【单项选择题】

1. B 2. B 3. B 4. A 5. B 6. A 7. B 8. C 9. C 10. B 11. E 12. C 13. C
14. E 15. A 16. B 17. E 18. E 19. D 20. E 21. D 22. A 23. C 24. D 25. E

【拓展练习】

1. 解: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 2\text{Fe}^{3+} \sim 2\text{Fe}^{2+}$



$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 6(\text{CV})_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 6 \times 0.03 \times 25.00 = 4.5 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2} \times n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{1}{2} \times 4.5 = 2.25 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2.25 \times 10^{-3} \times 159.68 = 0.3593 \text{ g}$$

$$n_{\text{FeO}} = n_{\text{Fe}^{2+}} = 4.5 \text{ mmol}$$

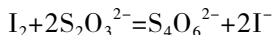
$$m_{\text{FeO}} = 4.5 \times 10^{-3} \times 71.85 = 0.3233 \text{ g}$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.5000 - 0.3593 = 0.1407 \text{ g}$$

$$\text{FeO}\% = \frac{0.3233}{1.0} \times 100\% = 32.33\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \frac{0.1407}{1.0} \times 100\% = 14.07\%$$

2. 解: $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$



剩余 IO_3^- 与 I^- 反应, 析出 I_2 的物质的量: $n_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} \times 0.1008 \times 21.14 = 1.0654 \text{ mmol}$

剩余 IO_3^- 的物质的量: $n_{\text{IO}_3^-} = \frac{1}{3} \times 1.0655 = 0.3552 \text{ mmol}$

和试液反应的 IO_3^- 的物质的量: $n_{\text{IO}_3^-} = 0.05 \times 10.00 - 0.3552 = 0.1448 \text{ mmol}$

试液中 KI 的物质的量: $n_{\text{KI}} = 5 \times 0.1448 = 0.7240 \text{ mmol}$

KI 的浓度 $c_{\text{KI}} = \frac{0.7240}{25.00} \times 0.02896 \text{ mol/L}$

十、电化学分析法

【单项选择题】

1. B 2. C 3. C 4. B 5. C 6. B 7. C 8. D 9. E 10. A 11. E 12. E 13. D
14. E 15. C 16. D 17. C

【拓展练习】

- 答: 指示电极是指用来指示溶液中离子活度变化的电极, 其电极电位值随溶液中离子活度的变化而变化, 在一定的测量条件下, 当溶液中离子活度一定时, 指示电极的电极电位为常数。例如测定溶液 pH 时, 可以使用玻璃电极作为指示电极, 玻璃电极的膜电位与溶液 pH 成线性关系, 可以指示溶液酸度的变化。
参比电极: 在进行电位测定时, 是通过测定原电池电动势来进行的, 电动势的变化要体现指示电极电位的变化, 因此需要采用一个电极电位恒定, 不随溶液中待测离子活度或浓度变化而变化的电极作为基准, 这样的电极就称为参比电极。例如, 测定溶液 pH 时, 通常用饱和甘汞电极作为参比电极。
- 答: 离子选择性电极是以电位法测量溶液中某些特定离子活度的指示电极。各种离子选择性电极一般均由敏感膜及其支持体, 内参比溶液, 内参比电极组成, 其电极电位产生的机制都是基于内部溶液与外部溶液活度不同而产生电位差。其核心部分为敏感膜, 它主要对欲测离子有响应, 而对其他离子则无响应或响应很小, 因此每一种离子选择性电极都具有一定的选择性。
可用离子选择性电极的选择性系数来估量其选择性。

十一、光学分析法

【单项选择题】

1. B 2. D 3. B 4. E 5. B 6. C 7. C 8. E 9. B 10. B 11. C 12. C 13. D

14. D 15. E

【拓展练习】

1. 答：实际上红外吸收谱带（吸收峰）数目与理论计算的振动数目少的原因：

- （1）没有偶极矩变化的振动，不产生红外吸收。
- （2）相同频率的振动吸收重叠，即简并。
- （3）仪器不能区别那些频率十分接近的振动，或吸收带很弱，仪器检测不出。

2. 解：① $U = (2 + 2 \times 8 - 8) / 2 = 5$ （可能含有苯环）。

②特征区第一强峰为 1685cm^{-1} ，为羰基峰，需仔细研究是何种羰基化合物。先否定，在 3000cm^{-1} 以上无宽峰可否定羧酸；分子式中不含氮、氯可否定酰胺、酰氯；在 2800cm^{-1} 处无醛氢峰，可否定醛。否定后，肯定该化合物为酮根据不饱和度大于 4，可能为芳酮。

③苯环的特征吸收有：芳氢伸缩振动 3000cm^{-1} 左右有吸收峰；苯环骨架振动 1600cm^{-1} 、 1580cm^{-1} 及 1450cm^{-1} 有吸收峰，加上不饱和度大于 4，可以确定有苯环存在。根据 760cm^{-1} 、 690cm^{-1} 两强峰，结合分子式可确定苯为单取代。

④在 1430cm^{-1} 、 1360cm^{-1} 有甲基的峰。

可以初步断定该化合物可能为苯乙酮。

十二、色谱分析法

【单项选择题】

1. A 2. E 3. D 4. C

【拓展练习】

1. 解：由于全部组分都出峰，用归一化法

$$w_i = \frac{m_i}{m} \times 100\% = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \cdots + m_i + \cdots + m_n} \times 100\%$$

$$= \frac{A_i \cdot f'_i}{A_1 \cdot f'_1 + A_2 \cdot f'_2 + \cdots + A_i \cdot f'_i + \cdots + A_n \cdot f'_n} \times 100\% = \frac{A_i \cdot f'_i}{\sum_{i=1}^n A_i \cdot f'_i} \times 100\%$$

$$\sum_{i=1}^n A_i \cdot f'_i = 5.0 \times 0.64 + 9.0 \times 0.7 + 4.0 \times 0.78 + 7.0 \times 0.79 = 18.15$$

$$w_{\text{乙醇}} = \frac{A_i \cdot f'_i}{\sum_{i=1}^n A_i \cdot f'_i} \times 100\% = \frac{5.0 \times 0.64}{18.15} \times 100\% = 17.6\%$$

同理正庚烷、苯和乙酸乙酯的质量分数分别为 34.7%、17.2%、30.5%。

$$2. \text{解: 由 } R = \frac{\sqrt{n_{\text{eff}}}}{4} \cdot \frac{t'_{R(2)} - t'_{R(1)}}{t_{R(2)}} = \frac{\sqrt{n_{\text{eff}}}}{4} \cdot \frac{r_{2,1} - 1}{r_{2,1}}$$

$$\text{得 } n_{\text{eff}} = 16R^2 \left(\frac{r_{2,1}}{r_{2,1} - 1} \right)^2$$

因为两组分能完全分离, 至少 $R=1.5$, 故:

$$L = n_{\text{eff}} \cdot H_{\text{eff}} = 16 \times 1.52 \times \left(\frac{1.11}{1.11-1} \right)^2 \times 0.1 = 366.6 \text{ cm} \approx 4 \text{ m}$$

(岑春田 马冬冬)

参考文献

- [1] 赵怀清. 分析化学实验指导. 3 版. 北京: 人民卫生出版社, 2011
- [2] 谢庆娟. 分析化学实验. 2 版. 北京: 人民卫生出版社, 2012
- [3] 李发美. 分析化学. 7 版. 北京: 人民卫生出版社, 2011
- [4] 武汉大学. 分析化学. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2006
- [5] 孙毓庆. 分析化学. 2 版. 北京: 科学出版社, 2006

附录

一、常用指示剂

1. 酸碱指示剂

指示剂	变色范围 pH	颜色变化	pK_{HIn}	浓度
百里酚蓝	1.2~2.8	红 ~ 黄	1.65	0.1% 的 20% 乙醇溶液
甲基黄	2.9~4.0	红 ~ 黄	3.25	0.1% 的 90% 乙醇溶液
甲基橙	3.1~4.4	红 ~ 黄	3.45	0.1% 的水溶液
溴酚蓝	3.0~4.6	黄 ~ 紫	4.1	0.1% 的 20% 乙醇溶液或其钠盐水溶液
溴甲酚绿	4.0~5.6	黄 ~ 蓝	4.9	0.1% 的 20% 乙醇溶液或其钠盐水溶液
甲基红	4.4~6.2	红 ~ 黄	5.0	0.1% 的 60% 乙醇溶液或其钠盐水溶液
溴百里酚蓝	6.2~7.6	黄 ~ 蓝	7.3	0.1% 的 20% 乙醇溶液或其钠盐水溶液
中性红	6.8~8.0	红 ~ 黄橙	7.4	0.1% 的 60% 乙醇溶液
苯酚红	6.8~8.4	黄 ~ 红	8.0	0.1% 的 60% 乙醇溶液或其钠盐水溶液
酚酞	8.0~10.0	无 ~ 红	9.1	0.2% 的 90% 乙醇溶液
百里酚蓝	8.0~9.6	黄 ~ 蓝	8.9	0.1% 的 20% 乙醇溶液
百里酚酞	9.4~10.6	无 ~ 蓝	10.0	0.1% 的 90% 乙醇溶液

2. 混合指示剂

指示剂溶液的组成	变色时 pH	颜色		备注
		酸色	碱色	
一份 0.1% 甲基黄乙醇溶液 一份 0.1% 次甲基蓝乙醇溶液	3.25	蓝紫	绿	pH = 3.2 蓝紫色 pH = 3.4 绿色
一份 0.1% 甲基橙水溶液 一份 0.25% 靛蓝二磺酸水溶液	4.1	紫	黄绿	
一份 0.1% 溴甲酚绿钠盐水溶液 一份 0.2% 甲基橙水溶液	4.3	橙	蓝绿	pH = 3.5 黄色 pH = 4.05 绿色 pH = 4.3 蓝绿色
三份 0.1% 溴甲酚绿乙醇溶液 一份 0.2% 甲基红乙醇溶液	5.1	酒红	绿	
一份 0.1% 溴甲酚绿钠盐水溶液 一份 0.1% 氯酚红钠盐水溶液	6.1	黄绿	蓝绿	pH = 5.4 蓝绿色 pH = 5.8 蓝色 pH = 6.0 蓝带紫 pH = 6.2 蓝紫色
一份 0.1% 中性红乙醇溶液 一份 0.1% 次甲基蓝乙醇溶液	7.0	蓝紫	绿	pH = 7.0 紫蓝

续表

指示剂溶液的组成	变色时 pH	颜色		备注
		酸性	碱性	
一份 0.1% 百里酚蓝 50% 乙醇溶液 三份 0.1% 酚酞 50% 乙醇溶液	9.0	黄	紫	从黄到绿，再到紫
一份 0.1% 酚酞乙醇溶液 一份 0.1% 百里酚酞乙醇溶液	9.9	无	紫	pH = 9.6 玫瑰红 pH = 10 紫色
二份 0.1% 百里酚酞乙醇溶液 一份 0.1% 茜素黄 R 乙醇溶液	10.2	黄	紫	

3. 配位滴定指示剂

名称	配制	用于测定		
		元素	颜色变化	测定条件
酸性铬蓝 K	0.1% 乙醇溶液	Ca Mg	红 ~ 蓝 红 ~ 蓝	pH = 12 pH = 10 (氨性缓冲溶液)
钙指示剂	与 NaCl 配成 1:100 的固体混合物	Ca	酒红 ~ 蓝	pH > 12 (KOH 或 NaOH)
铬天青 S	0.4% 水溶液	Al Cu Fe (II) Mg	紫 ~ 黄橙 蓝紫 ~ 黄 蓝 ~ 橙 红 ~ 黄	pH = 4 (醋酸缓冲溶液), 热 pH = 6~6.5 (醋酸缓冲溶液) pH = 2~3 pH = 10~11 (氨性缓冲溶液)
双硫腙	0.03% 乙醇溶液	Zn	红 ~ 绿紫	pH = 4.5, 50% 乙醇溶液
铬黑 T	与 NaCl 配成 1:100 的固体混合物	Al Bi Ca Cd Mg Mn Ni Pb Zn	蓝 ~ 红 蓝 ~ 红 红 ~ 蓝 红 ~ 蓝 红 ~ 蓝 红 ~ 蓝 红 ~ 蓝 红 ~ 蓝 红 ~ 蓝	pH = 7~8, 吡啶存在下, 以 Zn^{2+} 离子回滴 pH = 9~10, 以 Zn^{2+} 离子回滴 pH = 10, 加入 EDTA-Mg pH = 10 (氨性缓冲溶液) pH = 10 (氨性缓冲溶液) 氨性缓冲溶液, 加羟胺 氨性缓冲溶液 氨性缓冲溶液, 加酒石酸钾 pH = 6.8~10 (氨性缓冲溶液)
紫脲酸胺	与 NaCl 配成 1:100 的固体混合物	Ca Co Cu Ni	红 ~ 紫 黄 ~ 紫 黄 ~ 紫 黄 ~ 紫红	pH > 10 (NaOH), 25% 乙醇 pH = 8~10 (氨性缓冲溶液) pH = 7~8 (氨性缓冲溶液) pH = 8.5~11.5 (氨性缓冲溶液)
PAN	0.1% 乙醇 (或甲醇) 溶液	Cd Co Cu Zn	红 ~ 黄 黄 ~ 红 紫 ~ 黄 红 ~ 黄 粉红 ~ 黄	pH = 6 (醋酸缓冲溶液) 醋酸缓冲液, 70℃ ~80℃。以 Cu^{2+} 离子回滴 pH = 10 (氨性缓冲溶液) pH = 6 (醋酸缓冲溶液) pH = 5~7 (醋酸缓冲溶液)
PAR	0.05% 或 0.2% 水溶液	Bi Cu Pb	红 ~ 黄 红 ~ 黄 (绿) 红 ~ 黄	pH = 1~2 (HNO_3) pH=5~11 (六次甲基四胺, 氨性缓冲溶液) 六次甲基四胺或氨性缓冲溶液

续表

名称	配制	用于测定		
		元素	颜色变化	测定条件
邻苯二酚紫	0.1% 水溶液	Cd	蓝 ~ 红紫	pH = 10 (氨性缓冲溶液)
		Co	蓝 ~ 红紫	pH = 8~9 (氨性缓冲溶液)
		Cu	蓝 ~ 黄绿	pH = 6~7, 吡啶溶液
		Fe (II)	黄绿 ~ 蓝	pH = 6~7, 吡啶存在下, 以 Cu^{2+} 离子回滴
		Mg	蓝 ~ 红紫	pH = 10 (氨性缓冲溶液)
		Mn	蓝 ~ 红紫	pH = 9 (氨性缓冲溶液), 加羟胺
		Pb	蓝 ~ 黄	pH = 5.5 (六次甲基四胺)
		Zn	蓝 ~ 红紫	pH = 10 (氨性缓冲溶液)
磺基水杨酸	1% ~ 2% 水溶液	Fe (II)	红紫 ~ 黄	pH = 1.5~2
试钛灵	2% 水溶液	Fe (II)	蓝 ~ 黄	pH = 2~3 (醋酸热溶液)
二甲酚橙 XO	0.5% 乙醇 (或水) 溶液	Bi	红 ~ 黄	pH = 1~2 (HNO_3)
		Cd	粉红 ~ 黄	pH = 5~6 (六亚甲基四胺)
		Pb	红紫 ~ 黄	pH = 5~6 (醋酸缓冲溶液)
		Th (IV)	红 ~ 黄	pH = 1.6~3.5 (HNO_3)
		Zn	红 ~ 黄	pH = 5~6 (醋酸缓冲溶液)

4. 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	定条件测
萤光黄	1% 钠盐水溶液	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- (Ag^+)	黄绿 ~ 粉红	中性或弱碱性
二氯萤光黄	1% 钠盐水溶液	Cl^- , Br^- , I^- (Ag^+)	黄绿 ~ 粉红	pH = 4.4~7
四溴萤光黄 (暗红)	1% 钠盐水溶液	Br^- , I^- (Ag^+)	橙红 ~ 红紫	pH = 1~2
溴酚蓝	0.1% 的 20% 乙醇液	Cl^- , I^- (Ag^+)	黄绿 ~ 蓝	微酸性
二氯四碘萤光黄		I^- (Ag^+)	红 ~ 紫红	加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 且有 Cl^- 存在
罗丹明 6G		Ag^+ , (Br^-)	橙红 ~ 红紫	0.3mol/L HNO_3
二苯胺		Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- (Ag^+)	紫 ~ 绿	有 I_2 或 VO_3^- 存在
酚藏花红		Cl^- , Br^- (Ag^+)	红 ~ 蓝	

二、常用酸碱试剂的浓度及密度

试剂	密度 (g/cm^3)	物质的量浓度 (mol/L)	质量分数 (%)
冰醋酸	1.05	17.5	99
浓氨水	0.91	14.8	28.0
浓盐酸	1.19	11.9	36.5 ~ 38
浓氢氟酸	1.14	27.4	40.0
浓硝酸	1.42	15.8	68.0

续表

试剂	密度 (g/cm ³)	物质的量浓度 (mol/L)	质量分数 (%)
高氯酸	1.67	11.6	70.0
磷酸	1.69	14.6	85.0
浓硫酸	1.84	17.8	98.0
浓氢氧化钠	1.44	14.4	40
饱和氢氧化钠	1.539	20.07	—

三、洗涤液的配制及使用

1. 含 KMnO_4 的 NaOH 水溶液 将 10g KMnO_4 溶于少量水中，向该溶液中注入 100ml 10% NaOH 溶液即成。该溶液适用于洗涤油污及有机物，洗后在玻璃器皿上留下的 MnO_2 沉淀，可用浓 HCl 或 Na_2SO_3 溶液将其洗掉。

2. KOH 的乙醇溶液

3. 酒精与浓硝酸的混合液 此溶液适合于洗涤滴定管。使用时，先在滴定管中加入 3ml 酒精，沿壁再加入 4ml 浓 HNO_3 ，盖上滴定管管口，利用反应所产生的氧化氮洗涤滴定管。

4. 盐酸与酒精 (1:2) 洗涤液 适用于洗涤被有机试剂染色的吸收池，吸收池应避免使用毛刷和铬酸洗液。

5. 洗液 5g 粗重铬酸钾溶于 10ml 热水中，稍冷，在搅拌下慢慢加入 100ml 浓硫酸中就得到铬酸洗液。

四、常用缓冲溶液的配制和 pH

溶液名称	配制方法	pH
氯化钾 - 盐酸	13.0ml 0.2mol/L HCl 与 25.0ml 0.2mol/L KCl 混合均匀后，加水稀释至 100ml	1.7
氨基乙酸 - 盐酸	在 500ml 水中溶解氨基乙酸 150g，加 480ml 浓盐酸，再加水稀释至 1L	2.3
一氯乙酸 - 氢氧化钠	在 200ml 水中溶解 2g 一氯乙酸后，加 40g NaOH ，溶解完全后再加水稀释至 1L	2.8
邻苯二甲酸氢钾 - 盐酸	把 25.0ml 0.2mol/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液与 6.0ml 0.1mol/L HCl 混合均匀，加水稀释至 100ml	3.6
邻苯二甲酸氢钾 - 氢氧化钠	把 25.0ml 0.2mol/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液与 17.5ml 0.1mol/L NaOH 混合均匀，加水稀释至 100ml	4.8
六亚甲基四胺 - 盐酸	在 200ml 水中溶解六亚甲基四胺 40g，加浓 HCl 10ml，再加水稀释至 1L	5.4

续表

溶液名称	配制方法	pH
磷酸二氢钾 - 氢氧化钠	把 25.0ml 0.2mol/L 的磷酸二氢钾与 23.6ml 0.1mol/L NaOH 混合均匀, 加水稀释至 100ml	6.8
硼酸 - 氯化钾 - 氢氧化钠	把 25.0ml 0.2mol/L 的硼酸 - 氯化钾与 4.0ml 0.1mol/L NaOH 混合均匀, 加水稀释至 100ml	8.0
氯化铵 - 氨水	把 0.1mol/L 氯化铵与 0.1mol/L 氨水以 2 : 1 比例混合均匀	9.1
硼酸 - 氯化钾 - 氢氧化钠	把 25.0ml 0.2mol/L 的硼酸 - 氯化钾与 43.9ml 0.1mol/L NaOH 混合均匀, 加水稀释至 100ml	10.0
氨基乙酸 - 氯化钠 - 氢氧化钠	把 49.0ml 0.1mol/L 氨基乙酸 - 氯化钠与 51.0ml 0.1mol/L NaOH 混合均匀	11.6
磷酸氢二钠 - 氢氧化钠	把 50.0ml 0.05mol/L Na_2HPO_4 与 26.9ml 0.1mol/L NaOH 混合均匀, 加水稀释至 100ml	12.0
氯化钾 - 氢氧化钠	把 25.0ml 0.2mol/L KCl 与 66.0ml 0.2mol/L NaOH 混合均匀, 加水稀释至 100ml	13.0

五、常用的基准物质

基准物质	化学式	标定对象	使用前的干燥方法
氯化钠	NaCl	AgNO_3	500℃ ~ 600℃灼烧至恒重
草酸钠	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	KMnO_4	105℃干燥至恒重
无水碳酸钠	Na_2CO_3	HCl、 H_2SO_4 等酸	270℃ ~ 300℃灼烧至恒重
三氧化二砷	As_2O_3	I_2 等还原剂	室温干燥器中保存
邻苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	NaOH 等碱	105℃ ~ 110℃干燥至恒重
碘酸钾	KIO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等还原剂	180℃干燥至恒重
重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	FeSO_4 等还原剂	120℃干燥至恒重
氧化锌	ZnO	EDTA	800℃灼烧至恒重
锌	Zn	EDTA	室温干燥器中保存
乙二胺四乙酸二钠	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	金属离子	硝酸镁饱和溶液恒湿器中 7 天
溴酸钾	KBrO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等还原剂	180℃干燥至恒重
硝酸银	AgNO_3	卤化物及硫氰酸盐	H_2SO_4 干燥器中干燥至恒重
碳酸钙	CaCO_3	EDTA	110℃干燥至恒重
硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	HCl 等酸	含 NaCl 和蔗糖饱和液干燥器
二水合草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaOH 或 KMnO_4	室温空气干燥

反侵权盗版声明

电子工业出版社依法对本作品享有专有出版权。任何未经权利人书面许可，复制、销售或通过信息网络传播本作品的行为，歪曲、篡改、剽窃本作品的行为，均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人应承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。

为了维护市场秩序，保护权利人的合法权益，我社将依法查处和打击侵权盗版的单位和个人。欢迎社会各界人士积极举报侵权盗版行为，本社将奖励举报有功人员，并保证举报人的信息不被泄露。

举报电话：（010）88254396；（010）88258888

传 真：（010）88254397

E - m a i l：dbqq@phei.com.cn

通信地址：北京市万寿路 173 信箱

电子工业出版社总编办公室

邮 编：100036

元素周期表

族 周期	I A	II A	过渡元素										稀有气体	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0 族 电子数		
1	1 H 1.008	2 He 4.003																	2		
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012													5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18	8 2
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31													13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	8 8 2
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.41	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	8 18 8 2		
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc [98]	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	8 18 18 8 2		
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57~71 La~Lu 镧系	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	8 18 32 18 8 2		
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89~103 Ac~Lu 锕系	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [277]	109 Mt [264]	110 Uun [281]	111 Uuh [272]	112 Uub [285]									

原子序数

元素名称

注*的是
人造元素

元素符号，红色
指放射性元素

轴

金属

非金属

稀有气体

过渡元素

5f*6d17s*
238.03

注：

1. 相对原子质量源自1997年国际原子量表。

2. 相对原子质量加插号的为放射性元素的半衰期最长的同位素质量数。

铜系	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm [145]	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
铜系	89 Ac [227]	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]