

高职高专“工学结合”精品系列教材

黄酒分析与 检测实训教程

◎魏桃英 主编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

黄酒分析与检测实训教程

魏桃英 主 编

图书在版编目(CIP)数据

黄酒分析与检测实训教程 / 魏桃英主编. —杭州:
浙江大学出版社, 2016. 1

ISBN 978-7-308-15577-9

I. ①黄… II. ①魏… III. ①黄酒—食品分析—高等学校—教材 ②黄酒—食品检验—高等学校—教材 IV.
①TS262.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 013712 号

黄酒分析与检测实训教程

魏桃英 主编

责任编辑 伍秀芳(wxfwt@zju.edu.cn)

责任校对 余梦洁 林允照

封面设计 林智广告

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州林智广告有限公司

印 刷 杭州杭新印务有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 15.75

字 数 384 千

版 印 次 2016 年 1 月第 1 版 2016 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-15577-9

定 价 38.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行中心联系方式: (0571) 88925591; <http://zjdxcsb.tmall.com>

目 录

第一章 检测分析的基本知识	1
第一节 滴定分析法和称量分析法	1
第二节 检测常用的玻璃器皿及仪器使用	5
第三节 检测分析的一般规则与抽样方法	39
第四节 试剂的基础知识及水质要求	43
第五节 滴定终点实践	50
复习思考题	52
第二章 黄酒原辅料分析与检测	57
第一节 黄酒原料分析	57
第二节 麦曲分析与检测	78
第三节 小曲(酒药)分析	98
第四节 黄酒用活性干酵母分析	101
第五节 食品添加剂焦糖色	103
复习思考题	105
第三章 黄酒半成品分析与检测	107
第一节 米饭分析与检测	107
第二节 黄酒发酵醪分析与检测	110
第三节 锥形瓶培养液中残糖、酵母数与出芽率分析与检测	114
第四节 黄酒米浆水酸度与酒糟残酒率分析与检测	118
复习思考题	119
第四章 成品黄酒分析与检测	121
第一节 黄酒成品理化指标分析与检测	121
第二节 黄酒成品微生物指标分析与检测	136
复习思考题	152
第五章 黄酒副产品分析与检测	153
第一节 黄酒副产品原料检测	153

第二节 黄酒副产品成品检测	160
第三节 黄酒副产品酒精残渣(水)中残留酒精的检测	175
复习思考题	179
第六章 黄酒酿造用水与废水分析与检测	180
第一节 黄酒酿造用水检测	180
第二节 黄酒酿造废水检测	188
复习思考题	200
第七章 黄酒新仪器分析与检测	201
复习思考题	206
附录一 酒精计示值换算成 20℃时的酒精浓度(酒精度)	207
附录二 20℃时酒精相对密度(比重)与百分含量对照表	224
附录三 酒精水溶液相对密度与酒精度对照表	227
附录四 20℃时酒精相对密度与酒精度对照表	229
参考文献	235
思考题参考答案	237

第一章 检测分析的基本知识

常规的黄酒检测肯定要用到一些设备与分析方法,所以先介绍一下有关的滴定分析法、称量分析法及黄酒分析与检测要用到的一些常规仪器与设备及检测用到的一些专业术语。

第一节 滴定分析法和称量分析法

一、滴定分析法的原理与分类

1. 原理

滴定分析法是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为止,根据试剂溶液的浓度和消耗的体积,计算出被测物质的含量。其中已知准确浓度的试剂溶液称为滴定液。将滴定液从滴定管中加到被测物质溶液中的过程称为滴定。当加入滴定液中物质的量与被测物质的量按化学计量关系定量反应完成时,反应达到了计量点;在滴定过程中,指示剂发生颜色变化的转变点称为滴定终点。滴定终点与计量点不一定恰好符合,由此所造成的分析误差称为滴定误差。适合滴定分析的化学反应应该具备以下几个条件:

- (1) 反应必须按方程式定量地完成,通常要求完成程度在 99.9% 以上。
- (2) 反应能够迅速地完成。
- (3) 共存物质不干扰主要反应或可用适当的方法消除其干扰。
- (4) 有比较简便的方法确定化学计量点。

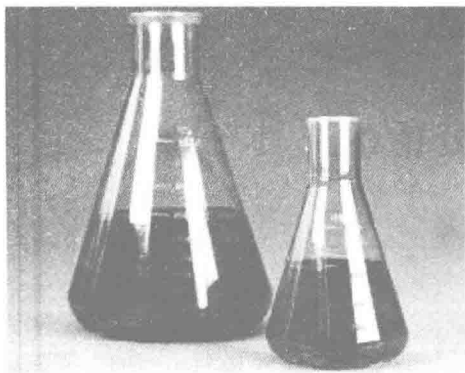
2. 滴定方式

在进行滴定分析时,滴定的方式主要有如下几种:

(1) 直接滴定法 用标准溶液直接滴定被测物质是滴定分析法中最常用的基本滴定方法。凡能满足滴定分析要求的反应,都可用标准滴定溶液直接滴定被测物质。例如用 NaOH 标准滴定溶液可直接滴定 HAc、HCl、H₂SO₄ 等试样;用 KMnO₄ 标准滴定溶液可直接滴定 C₂O₄²⁻,用 EDTA 标准滴定溶液可直接滴定 Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺ 等;用 AgNO₃ 标准滴定溶液可直接滴定 Cl⁻ 等。

直接滴定法是最常用和最基本的滴定方式,简便、快速,误差较小。黄酒分析中酸度的滴定就是用此法。黄酒滴定时反应的容器主要是锥形瓶,如图 1-1 所示。

(2) 返滴定法 又称剩余滴定法或回滴定法。当反应速度较慢或反应物是固体时,加入符合计量关系的标准滴定溶液后,反应无法在瞬间定量完成,需在待测试液中加入适当过



(a) 震荡锥形瓶



(b) 具塞锥形瓶

图 1-1 锥形瓶

量的标准溶液；待反应定量完成后，再用另一种标准溶液返滴定剩余的第一种标准溶液，从而测定待测组分的含量。如白酒分析中总酯的测定。

(3) 置换滴定法 对于不按确定化学计量关系反应的物质，有时可以通过其他化学反应间接进行滴定。先加入适当的试剂与待测组分定量反应，使其被定量地置换成另外一种可滴定的物质，再利用标准溶液滴定反应产物，然后由滴定剂的消耗量、反应生成的物质与待测组分等物质的量的关系，计算出待测组分的含量。

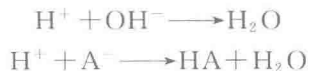
(4) 间接滴定法 对于不能与滴定剂直接起反应的物质，有时可以通过其他化学反应以滴定法间接进行滴定，这种方法称为间接滴定法。例如高锰酸钾法测定钙就属于间接滴定法。由于 Ca^{2+} 在溶液中没有可变价态，所以不能直接用氧化还原法滴定；但若先将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 ，过滤洗涤后用 H_2SO_4 溶解，再用 KMnO_4 标准溶液滴定与 Ca^{2+} 结合的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，便可间接测定钙的含量。

3. 滴定分析法的分类

滴定分析法以化学反应为基础，根据所利用的化学反应的不同，滴定分析法一般可分为 4 大类。

(1) 酸碱滴定法

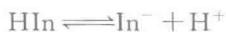
① 酸碱滴定法的基本原理 酸碱滴定法是以酸碱反应为基础的滴定分析法，常用强酸或强碱作为标准溶液，测定一般的酸碱以及能与酸碱直接或间接发生质子传递反应的物质。它所依据的反应是



在酸碱滴定中，随着滴定反应的进行，溶液的 pH 值不断发生变化，为了正确地完成滴定，一方面要了解滴定过程中溶液 pH 值的变化规律；另一方面要了解酸碱指示剂的性质、变色原理及变色范围，以便能正确地选择指示剂来判断滴定终点，从而获得准确的分析结果。

② 酸碱指示剂

a. 指示剂的变色原理：酸碱指示剂是一些有机弱酸或弱碱，这些弱酸或弱碱与其共轭碱或酸具有不同的颜色。以 HIn 代表弱酸指示剂，其离解平衡表示如下：



酸式色 碱式色

由此可见,酸碱指示剂的变色与其本身的性质有关,也和溶液的 pH 值相关。

b. 指示剂的变色范围: 溶液 pH 值的变化使指示剂共轭酸或碱的离解平衡发生移动, 致使颜色发生变化。只有当溶液的 pH 值改变到一定范围, 才能看到指示剂发生明显的颜色变化。理论证明, 对于弱酸型指示剂(HIn)的变色范围为: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$ 。

当溶液中 $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$ 时, 溶液中 $[\text{H}^+] = K_{\text{HIn}}$, 即 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$, 这是二者浓度相等时的 pH 值, 即为理论变色点, 此时溶液的颜色是酸式色和碱式色的中间色。根据理论上推算, 指示剂的变色范围是 2 个 pH 单位, 但试验测得的指示剂变色范围并不都是 2 个 pH 单位, 而是略有上下。这是由于试验测得的指示剂变色范围是人眼目视确定的, 人的眼睛对不同颜色的敏感程度不同, 观察到的变化范围也不同。例如甲基红的 $\text{p}K_{\text{HIn}} = 5.1$, 其理论变色范围应是 4.1~6.1, 试验测得甲基红的变色范围为 4.4~6.2。

c. 混合指示剂: 在某些酸碱滴定中, pH 值突变的范围很窄, 使用一般的指示剂难以判断滴定终点, 此时可以采用混合指示剂, 因其具有变色范围窄、变色明显等优点。混合指示剂常常是在某种指示剂中加入一种惰性染料或用两种以上的指示剂混合配制而成。

d. 酸碱滴定过程中指示剂的选择: 在酸碱滴定过程中, 溶液的 pH 值随着标准溶液的加入而呈规律性变化, 在化学计量点前后 0.1% 误差范围内有明显的突变, 可作为选择指示剂的依据。凡是变色点的 pH 值处于滴定时突变范围内的指示剂都可以用来指示滴定的终点, 同时考虑指示变色的灵敏性。如酸液滴碱液可选择甲基红、甲基橙作为指示剂, 而碱液滴酸液则可选择酚酞类指示剂。

(2) 沉淀滴定法

沉淀滴定法是以沉淀溶解平衡为基础的滴定分析法。能形成沉淀的反应很多, 但能用于沉淀滴定的并不多, 主要原因是很多沉淀组成不稳定、易形成过饱和溶液、共沉淀现象严重等。目前, 应用较广泛的是银量法, 它是生成难溶于水的银盐沉淀的滴定法。根据所用指示剂的不同, 银量法可分为莫尔法、佛尔哈德法等。用银量法可以测定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 Ag^+ 等离子, 其常见反应如下:



(3) 络合滴定法

利用生成络合物的反应为基础的滴定分析方法叫作络合滴定法。能形成络合物的反应很多, 但可用于络合滴定的并不多。

由于大多数无机络合物存在着分步络合、稳定性不高、终点判断困难等缺点, 限制了它在滴定分析中的应用。利用有机络合剂(多基络合体)的络合滴定方法已成为广泛应用的滴定方法之一, 可用于对金属离子进行测定。目前应用最为广泛的络合滴定法是以乙二胺四乙酸(简称 EDTA)为标准溶液的滴定分析法, 简称 EDTA 法。

(4) 氧化还原滴定法

氧化还原滴定法是以氧化还原反应为基础的滴定分析法, 根据所用标准溶液的不同, 可分为高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法、溴酸盐法等。氧化还原滴定法应用十分广泛, 不仅可以直接测定氧化还原性物质, 还可间接测定不具有氧化还原性的物质。但氧化还原反应的过程复杂, 副反应多, 反应速度慢, 条件不易控制。

① 氧化还原滴定指示剂：氧化还原滴定法是滴定分析方法的一种，其关键仍然是化学计量点的确定。在氧化还原滴定中，除了用电位法确定滴定终点外，还可以根据所使用的标准溶液不同，选择不同的指示剂来确定滴定终点。

a. 氧化还原指示剂：氧化还原指示剂是指具有氧化性或还原性的有机化合物，且它们的氧化态或还原态的颜色不同，在氧化还原滴定中也参与氧化还原反应而发生颜色变化。

b. 自身指示剂：在氧化还原滴定中，有时利用标准溶液或被滴定物质本身的颜色来确定滴定终点，这种指示剂叫作自身指示剂。例如在高锰酸钾法中就是利用 KMnO_4 作为自身指示剂进行滴定的。 KMnO_4 溶液呈紫红色，当用 KMnO_4 作为标准溶液来测定无色或浅色物质时，在化学计量点前，由于高锰酸钾是不足量的，故溶液不显示 KMnO_4 的颜色；当滴定到达化学计量点时，稍过量的 KMnO_4 就会使溶液呈现粉红色，从而到达指示滴定终点的作用。

c. 专属指示剂：有些物质本身不具有氧化还原性质，但它能与氧化剂、还原剂或其产物作用产生特殊颜色以确定反应的终点，这种指示剂叫作专属指示剂。如可溶性淀粉能与碘在一定条件下生成蓝色络合物，因此在碘量法中可以采用淀粉作为指示剂，根据溶液中蓝色的出现或消失来判断滴定的终点。

② 常用氧化还原滴定法

a. 高锰酸钾法：高锰酸钾法是以 KMnO_4 作为标准溶液进行滴定的氧化还原滴定法。 KMnO_4 是氧化剂，其氧化能力和溶液的酸度有关。它在强酸性溶液中具有强氧化性，与还原性物质作用可获得 5 个电子而被还原为 Mn^{2+} ；在微酸性、中性或弱碱性溶液中，获得 3 个电子而被还原为 MnO_2 ；在强碱性溶液中，则获得 1 个电子而被还原为 Mn^{6+} 。由于在微酸性或中性溶液中反应均有 MnO_2 棕色沉淀生成，影响终点观察，所以一般只在强酸性溶液中使用此法滴定。强酸常用硫酸，而尽量不用盐酸与硝酸。

b. 重铬酸钾法：重铬酸钾法是以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为标准溶液，利用它在强酸性溶液中的强氧化性进行滴定。在酸性溶液中， Cr^{6+} 与还原性物质作用被还原为 Cr^{3+} 。

重铬酸钾法也必须在强酸性溶液中进行测定。酸度控制可用硫酸或盐酸，不能用硝酸。利用重铬酸钾法可以测定许多无机物和有机物。

c. 碘量法：碘量法是利用 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性进行滴定的氧化还原滴定法。这是一种应用比较广泛的分析方法，既可测定还原性物质，也可以测定氧化性物质，还可以测定一些非氧化还原性物质。碘量法根据所用标准溶液的不同，可分为直接碘量法和间接碘量法。

直接碘量法又叫作碘滴定法。它是以 I_2 溶液为标准溶液，可以测定电极电位较小的还原性物质，如 S^{2-} 、 Sn^{2+} 等。

间接碘量法又叫滴定碘法。它是以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为标准溶液间接测定氧化性物质。测定时，氧化性物质先在一定条件下与过量的 KI 反应生成定量的 I_2 ，然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定生成的 I_2 。

由于碘量法中均涉及 I_2 ，可利用碘遇淀粉显蓝色的性质，以淀粉作为指示剂。根据蓝色的出现或褪去来判断终点。碘遇淀粉显蓝色的反应的灵敏度与温度、酸度和有无 I^- 密切相关。

碘量法的误差主要来自两个方面，一是 I_2 的挥发；二是在酸性溶液中空气中的 O_2 氧化 I^- 。

二、称量分析法

1. 原理及分类

称量分析法是通过称量物质的质量来确定被测组分含量的一种方法。在称量分析中,一般是将被测组分从试样中分离出来,经过处理后再称量,由称得的质量来计算被测组分的含量。根据使被测组分与试样中其他组分分离手段的不同,称量分析法可分为沉淀法、挥发法和提取法。称量分析法可进行干燥失重、灼烧残渣、灰分及不挥发物的测定,测定值的相对偏差不得超过 0.5%。

2. 结果计算

试样中被测组分质量分数的计算公式为

$$X = \frac{m_c \times f}{m} \times 100\%$$

式中, X ——样品中被测组分的质量分数;

m ——样品的质量, g;

m_c ——称量形式的质量, g;

f ——换算因数, 为 1 g 称量形式相当于被测组分的质量。

第二节 检测常用的玻璃器皿及仪器使用

一、常用玻璃器皿

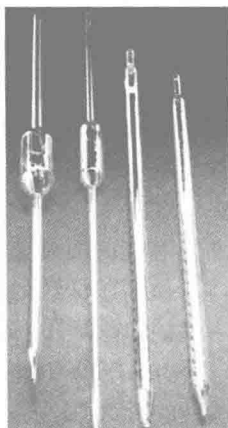
1. 移液管、吸量管的使用方法

移液管是精密移取一定体积溶液时所用的一种玻璃量器。它的形状有两种:一种是中部吹成圆柱形,圆柱形上端及下端为较细的管颈,下部的管颈拉尖,上部的管颈刻有一环状刻度;这种移液管有 5、10、25、50 mL 等规格。另一种移液管的全称是“分度吸量管”,它是带有分度的量出式量器,用于移取不固定体积的溶液,常用规格有 1、2、5、10 mL 等。吸量管的使用方法与移液管大致相同,形状如图 1-2 所示。

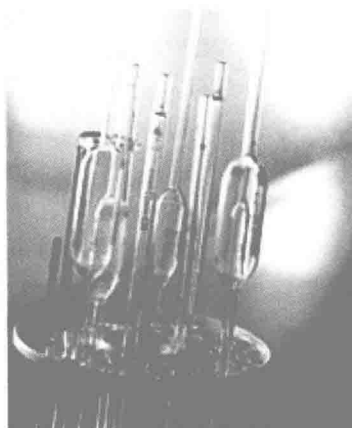
移液管的使用方法如下:

(1) 使用前的准备 移液管和

吸量管使用前均要先用自来水洗涤,再用蒸馏水洗净。较脏时(内壁挂水珠时)可用铬酸洗液洗净。其洗涤方法是:右手拿移液管或吸量管,将其下口插入洗液中;左手拿洗耳球,先



(a) 移液管



(b) 吸量管

图 1-2 移液管和吸量管

把球内空气压出,然后把球的尖端接在移液管或吸量管的上口,慢慢松开左手手指,将洗液慢慢吸入管内直至上升到刻度以上部分;等待片刻后,将洗液放回原瓶中。如果需要较长时间浸泡在洗液中时,应准备一个高型玻璃筒或大量筒(筒底部铺些玻璃毛),将吸量管直立于筒中;筒内装满洗液,筒口用玻璃片盖上;浸泡一段时间后,取出移液管或吸量管,沥尽洗液,用自来水冲洗,再用蒸馏水淋洗干净。干净的移液管和吸量管应放置在干净的试管架上。

(2) 吸取溶液 移取液体时,为保证溶液浓度保持不变,应先用滤纸将管口外水珠擦去,再用被移溶液润洗 2~3 次。润洗移液管操作类似常量滴定管的洗涤操作。吸取溶液时,右手大拇指和中指放在管子的刻度上方,将管子插入溶液中,左手用洗耳球将溶液吸入管中。当液面上升至标线以上,立即用右手食指(用大拇指操作不灵活)按住管口。移液管的尖端靠在瓶内壁上,稍放松食指,液面下降。当液体弯月面与刻线相切时,立即用食指按紧管口,将移液管放入锥形瓶中。将锥形瓶倾斜

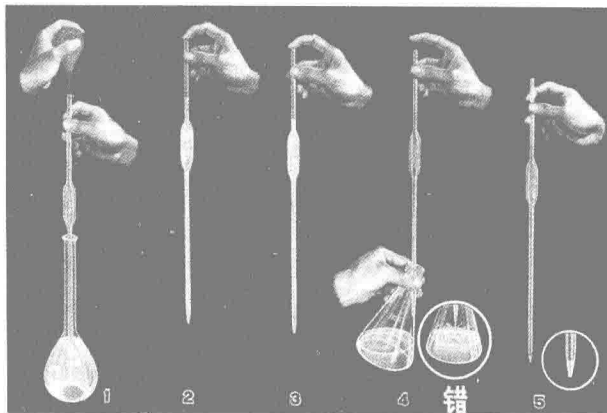


图 1-3 移液管的使用

斜成 45° , 移液管的尖端靠住瓶内壁(移液管的尖端不能放到瓶底), 移液管垂直, 松开食指, 液体自然沿瓶壁流下; 液体全部流出后停留 15 s, 取出移液管(见图 1-3)。留在管口的液体不要吹出, 因为校正时未将这部分体积计算在内。使用吸量管时, 通常是液面由某一刻度下降到另一刻度, 两刻度之差就是放出溶液的体积(注意目光与刻度线须平齐)。

(3) 使用时的注意事项

- ① 移液管及吸量管一定要用吸球(洗耳球)吸取溶液, 不可用嘴吸取。
- ② 移取液体时, 移液管不要伸入太浅, 以免液面下降后造成吸空; 也不要伸入太深, 以免移液管外壁附有过多的溶液。一般移液管尖端大约进入溶液 0.5~1 cm 左右。
- ③ 精密移取 5、10、20、25、50 mL 等整数体积的溶液时, 应选用相应大小的移液管, 而不能使用两个或多个移液管分取相加的方法。同一个试验中应尽可能使用同一吸量管的同一区段。
- ④ 移液管和吸量管在试验中应与溶液一一对应, 不应混用, 以避免沾染。
- ⑤ 使用同一移液管移取不同浓度溶液时要注意充分荡洗 3 次, 应先移取较稀的一份, 然后移取较浓的。在吸取第一份溶液时, 高于标线的距离最好不超过 1 cm, 这样吸取第二份不同浓度的溶液时, 可以吸得再高一些, 以消除第一份的影响。需要强调的是, 容量器皿受温度影响较大, 切记不能加热, 只能自然沥干, 更不能在烘箱中烘烤。另外, 容量仪器在使用前常需校正, 以确保测量体积的准确性。

⑥ 注意移液管尖端仍残留有一滴液体, 不能将其吹出。

2. 容量瓶

容量瓶是一种细颈梨形平底容量器, 带有磨口玻璃塞, 颈上有标线, 表示在所指温度液体充满到标线时, 溶液体积恰好与瓶上所注明的容积相等。

容量瓶用于配制准确浓度的溶液。它常和移液管配合使用, 把某种物质分为若干等份。

容量瓶有多种规格,小的有 5、25、50、100 mL,大的有 250、500、1000、2000 mL 等。它主要用于直接法配制标准溶液和准确稀释溶液。本实验中常用的是 100 和 250 mL 的容量瓶。容量瓶形状如图 1-4 所示。



图 1-4 容量瓶

容量瓶的使用方法(如图 1-5):

(1) 使用前的准备 容量瓶在使用前要试漏和洗涤。试漏的办法是将瓶中装水至标线附近,塞紧塞子并将瓶子倒立 2 min,用滤纸片检查是否有水渗出。如不漏水,将瓶直立,再将塞子旋转 180°后,倒立 2 min,再检查是否有水渗出。一般先用自来水洗涤,再用蒸馏水洗净后即可。污染较重时,可用铬酸洗液洗涤。洗涤时将瓶内水尽量倒空,然后倒入铬酸洗液 20~30 mL,盖上瓶塞,边旋转边向瓶口倾斜,至洗液充满全部内壁。放置数分钟,倒出洗液,先后用自来水、蒸馏水淋洗后备用。

(2) 定量转移溶液 如果是用固体物质配制标准溶液,应先将准确称量好的固体物质放在烧杯中,用少量蒸馏水或溶剂溶解,然后一只手将玻璃棒插入容量瓶,底端靠近瓶壁,另一只手拿着烧杯,让烧杯嘴靠紧玻璃棒,使溶液沿玻璃棒慢慢流下。溶液流完后将烧杯沿玻璃棒向上提,并逐渐竖直烧杯,将玻璃棒放回烧杯,但玻璃棒不能碰烧杯嘴。用洗瓶冲水洗玻璃棒和烧杯壁数次,每次约 5 mL。将洗涤液用相同方法定量转入容量瓶中。如果是把浓溶液定量稀释,则可用移液管或吸量管直接吸取一定体积的溶液移入容量瓶中即可。

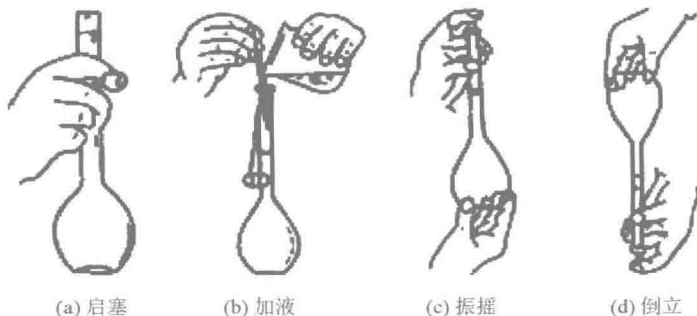


图 1-5 容量瓶的使用

(3) 稀释溶液并定容 定量转移完成后,用蒸馏水或溶剂进行稀释。当蒸馏水或溶剂加至容量瓶的 $2/3$ 处时,塞上塞子,用右手食指和中指夹住瓶塞,将瓶拿起,轻轻摇转,使溶液初步混合均匀(注意不能倒转)。当液面接近标线时,等 $1\sim 2$ min 后再用滴管滴加蒸馏水或溶剂至刻度。滴加时,不能手拿瓶底,应拿瓶口处。必须注意弯月面最低点恰与瓶颈上的刻度相切,观察时眼睛位置也应与液面和刻度在同一水平面上,否则会引起测量体积不准确。眼睛平视弯月面下部,当与刻度线重合时,停止滴加,盖好瓶塞。容量瓶有无色、棕色两种,应注意选用。

(4) 混合均匀 塞紧瓶塞,左手食指顶住塞子,其余四指拿住瓶颈标线以上部分,用右手指尖托住瓶底(注意不要用手掌握住瓶塞和瓶身),将容量瓶倒转,使气泡上升到顶,振荡瓶身,将瓶身正立后再倒转进行振荡,如此反复 7 次,瓶身正立后,转动瓶塞 180° ,再行同样操作。

使用容量瓶时应注意以下几点: ① 不能在容量瓶里进行溶质的溶解;② 容量瓶不能进行加热,如果溶质在溶解过程中放热,要待溶液冷却后进行转移;③ 容量瓶只能用于配制溶液,配好后的溶液如需保存应转移到试剂瓶中;容量瓶不能用于贮存溶液,也不能在烘箱中烘烤;④ 容量瓶用毕应及时洗涤干净,塞上瓶塞,并在塞子与瓶口之间夹一条纸条,防止瓶塞与瓶口粘连;瓶塞与瓶应编号配套或用绳子(橡皮筋)连接以防瓶塞丢失、污染或搞错。

3. 滴定管

滴定管是滴定操作时准确测量标准溶液体积的一种量器。滴定管的管壁上有刻度线和数值,最小刻度为 0.1 mL ,上端从“0”刻度线处开始,自上而下数值由小到大,可估读到 0.01 mL 。滴定管根据其构造可分为酸式滴定管和碱式滴定管两种。酸式滴定管下端有玻璃旋塞,用以控制溶液的流出(图 1-6(a))。碱式滴定管下端连着一段橡胶管,管内有玻璃珠,用以控制液体的流出;橡胶管下端连一尖嘴玻璃管(图 1-6(b))。酸式滴定管只能用来盛装酸性溶液或氧化性溶液;碱式滴定管只能用来盛装碱性溶液或非氧化性溶液,凡能与橡胶起作用的溶液均不能使用碱式滴定管。

酸式滴定管具有玻璃活塞,可量取或滴定酸性溶液或氧化性试剂;碱式滴定管下端的橡胶管中有玻璃珠,用来量取或滴定碱性溶液或非氧化性试剂。滴定管下部尖嘴内液体不在刻度内,量取或滴定溶液时不能将尖嘴内的液体放出。

(1) 使用前的准备

① 洗涤:一般可直接用自来水冲洗或用肥皂水、洗衣粉水泡洗,但不可用去污粉刷洗。若油污严重,洗涤时可用铬酸洗液洗涤。洗涤时将酸式滴定管内的水尽量除去,关闭活塞,倒入 $10\sim 15\text{ mL}$ 洗液于滴定管中,双手平端滴定管,边旋转边向管内倾斜,直至洗液布满全部管壁为止,立起后打开活塞,将洗液放回原瓶中。如果滴定管油污较严重,需用较多洗液充满滴定管浸泡十几分钟或更长

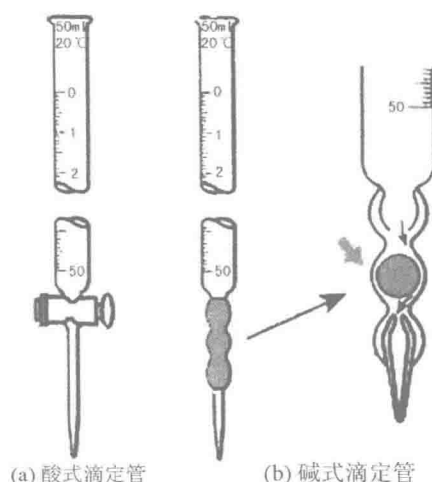


图 1-6 滴定管

时间,甚至用温热洗液浸泡一段时间。洗液放出后,先用自来水冲洗滴定管,再用蒸馏水淋洗 3~4 次。碱式滴定管的洗涤方法与酸式滴定管基本相同,但要注意铬酸洗液不能直接接触橡胶管,否则橡胶管会变硬损坏。可将橡胶管连同尖嘴部分一起拔下,在滴定管下端套上一个滴瓶塑料帽,装入洗液洗涤,浸泡一段时间后,将洗液放回原瓶中,然后先用自来水冲洗滴定管,再用蒸馏水淋洗 3~4 次备用。

② 试漏:酸式滴定管使用前应检查玻璃活塞是否紧密。如果不密封将会出现漏水现象,导致不宜使用。为了使玻璃活塞转动灵活并防止漏水,需在活塞上涂以凡士林。为了防止在滴定过程中活塞脱出,可用橡皮筋将活塞扎住。碱式滴定管要检查橡胶管是否已老化,玻璃珠的大小是否合适,必要时要进行更换。

③ 装标准溶液:先用待装标准溶液润洗滴定管 2~3 次,即可装入标准溶液至“0”刻度线以上。注意检查尖嘴内是否有气泡。如有气泡,将影响溶液体积的准确测量。排除气泡的方法是:用右手拿住滴定管无刻度部分,使其倾斜约 30° ,左手迅速打开旋塞,使溶液快速冲出,将气泡带走。碱式滴定管应按图 1-7 所示的方法操作:将橡胶管向上弯曲,用力捏挤玻璃珠外面的橡胶管使溶液从尖嘴喷出,以排除气泡。碱式滴定管的气泡一般藏在玻璃珠附近,必须对光检查橡胶管内气泡是否完全赶尽,赶尽后再调节液面至“0”刻度线处,或记下初读数。

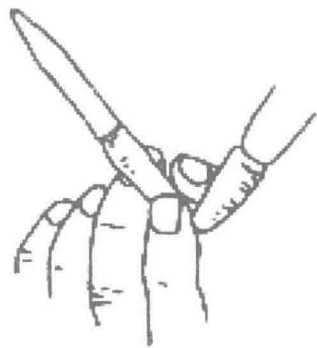


图 1-7 碱式滴定管赶气泡方法

装标准溶液时,应从盛标准溶液的容器内直接将标准溶液倒入滴定管中,以免浓度发生改变。

(2) 滴定 进行滴定操作时,应将滴定管夹在滴定管架上。对于酸式滴定管,左手控制活塞,大拇指在管前,食指和中指在后,三指轻拿活塞柄,手指略微弯曲,向内扣住活塞,避免产生使活塞拉出的力,然后向里旋转活塞使液体滴出,如图 1-8 所示。进行碱式滴定管滴定操作时,用左手的拇指和食指捏住玻璃珠靠上部位,向手心方向捏挤橡胶管,使其与玻璃珠之间形成一条缝隙,溶液即可流出。

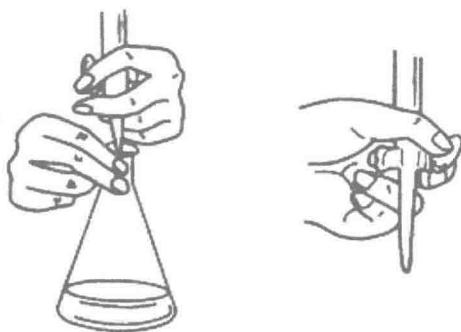


图 1-8 酸式滴定管的正确使用方法

滴定前,先记下滴定管液面的初读数;滴定时,应使滴定管尖嘴部分插入锥形瓶(或烧杯)口以下 1 cm 处。滴定速度不能太快,以 3~4 滴/秒为宜,切不可形成液柱流下。边滴边摇(或用玻璃棒搅拌烧杯中的溶液),并向同一方向作圆周旋转(不应前后振动以免溶液溅出)。临近终点时,应加入一滴或者半滴溶液,并用洗瓶加入少量水,冲洗锥形瓶内壁,使附着的溶液全部流下,然后摇动锥形瓶,观察终点是否已达到,至终点时停止滴定。下部尖嘴内液体不在刻度内,量取或滴定溶液时不能将尖嘴内的液体放出。

滴定操作中应注意以下几点:

① 摇动瓶时,应使溶液向同一方向作圆周运动(左右旋转均可),但勿使瓶口接触滴定管,溶液也不得溅出。

② 滴定时,左手不能离开活塞任其自流。

③ 注意观察溶液落点周围溶液颜色的变化。

④ 开始时,一边摇动一边滴定,滴定速度可稍快,但不能流成“水线”;接近终点时,应改为加一滴,摇几下;最后,每加 0.5 滴溶液就摇动锥形瓶,直至溶液出现明显的颜色变化。加 0.5 滴溶液的方法如下: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。

用碱式滴定管滴加 0.5 滴溶液时,应先松开拇指和食指,将悬挂的 0.5 滴溶液沾在锥形瓶内壁上,再放开无名指与小指。这样可以避免出口管尖出现气泡,使读数造成误差。

⑤ 每次滴定最好都从“0”刻度线处开始(或从“0”刻度线附近的某一固定刻度线开始),这样可以减小误差。

⑥ 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,使滴定管下端伸入烧杯内 1 cm 左右。滴定管下端应位于烧杯中心的左后方,但不要过分靠近杯壁。右手持搅拌棒在右前方搅拌溶液。在左手滴加溶液的同时,搅拌棒作圆周搅动,但不得接触烧杯壁和底。当加 0.5 滴溶液时,使用搅拌棒承接悬挂的 0.5 滴溶液,放入溶液中搅拌。注意,搅拌棒能接触液滴,不能接触滴定管管尖。其他注意点同上。

⑦ 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,以免沾污整瓶操作溶液。随即洗净滴定管,并用蒸馏水冲洗全管,晾干,备用。滴定管长时不用时,酸式滴定管活塞部分应垫上纸,避免瓶塞与瓶口粘连。碱式滴定管不用时,橡胶管应拔下,蘸些滑石粉保存。

(3) 读数 读取滴定管的读数时,要使滴定管垂直,视线应与弯月面下边缘最低点在同一水平面上(在装液或放液后 1~2 min 进行)。如果滴定液颜色太深,不能观察下边缘时,可以读液面两侧最高点的读数。

读数时应遵循以下原则:

① 装满或放出溶液后,必须等 1~2 min,使附着在内壁的溶液流下来,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 0.5 滴溶液时),等 0.5~1 min 即可读数。每次读数前要检查一下管壁内是否挂有水珠,滴定管下端是否有气泡。

② 读数时,滴定管可以夹在滴定管架上,也可以用手拿滴定管上部无刻度处。不管用哪一种方法读数,均应使滴定管保持垂直。

③ 对于无色或浅色溶液,应读取弯月面下边缘最低点,读数时,视线在弯月面下边缘最低点处,且与液面成水平(图 1-9);溶液颜色太深时,可读液面两侧的最高点,此时,视线应与该点成水平。注意开始读数与终点读数须采用同一标准。

④ 必须读到小数点后第二位,即要求估计到 0.01 mL。注意,估计读数时,应该考虑到刻度线本身的宽度。

4. 量筒

量筒是量度液体体积的仪器,其规格以所能量度的最大容量(mL)表示,常用的有 10、25、50、100、250、500、1000 mL 等。外壁刻度都是以 mL 为单位,10 mL 量筒每小格表示 0.2 mL,而 50 mL 量筒每小格表示 1 mL。量筒越大,管径越粗,其精确度越小,由视线的偏差所造成的读数误差也越大。所以,实验中应根据所取溶液的体积,尽量选用能一次量取的最小规格的量筒。分次量取也能引起误差。如量取 70 mL 液体,应选用 100 mL 量筒。

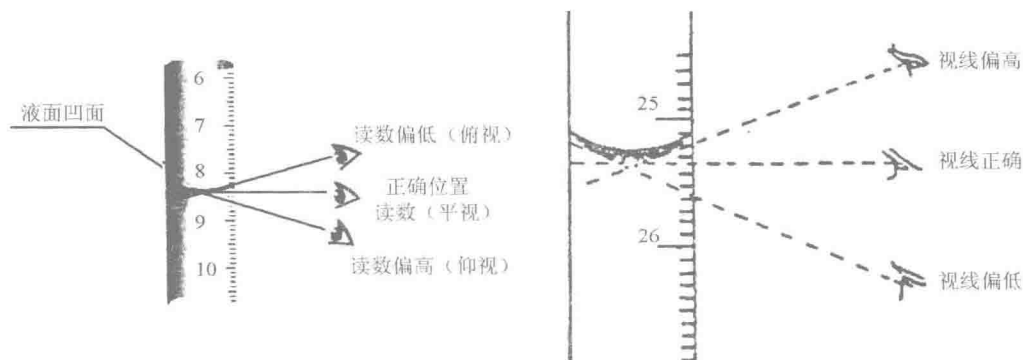


图 1-9 液体读数的方法

使用量筒的注意事项如下：

- (1) 不能用量筒配制溶液或进行化学反应。
- (2) 不能加热,也不能盛装热溶液,以免炸裂。
- (3) 量取液体时应在室温下进行。注入液体后,静止 1~2 min,使附着在内壁上的液体流下来,再读出刻度值。否则,读出的数值偏小。

(4) 读数时,应把量筒放在平整的桌面上。观察刻度时,视线与量筒内液体的弯月面的最低处保持水平,再读出所取液体的体积数。否则,读数会偏高或偏低,如图 1-9 所示。

(5) 量取已知体积的液体,应该选择比已知体积稍大的量筒,否则会造成误差过大。如量取 15 mL 的液体,应选用容量为 20 mL 的量筒,不能选用容量为 50 mL 或 100 mL 的量筒。

5. 蒸发皿

蒸发皿主要用于液体的蒸发、浓缩和物质的结晶,能耐高温,但不能骤冷。液体量多的时候(液体的量不能超过其容积的 $2/3$),可直接在火焰上加热蒸发;液体量少或黏稠时,要隔着石棉网加热。蒸发皿主要用于蒸馏等操作,是理想的化学蒸馏仪器,其材质主要有瓷、玻璃、石英、铂金等。蒸发皿可分为无柄蒸发皿和有柄蒸发皿两种,规格以毫升表示,容量范围一般为 25~1000 mL,常用的为 100 和 150 mL,如图 1-10 所示。

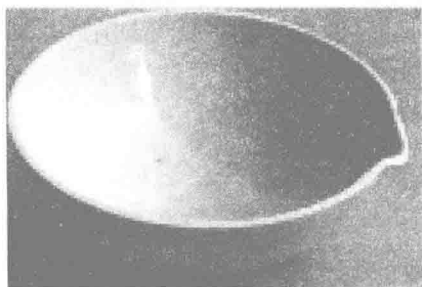


图 1-10 瓷蒸发皿

(1) 蒸发皿的使用方法 想从溶液中得到固体时,常需以加热法去除溶剂,此时就要用到蒸发皿。溶剂蒸发的速率愈快,它的结晶颗粒就愈小。视蒸发速率的快慢不同,可以选用直接将蒸发皿放在火焰上加热的快速蒸发、用水浴加热的较和缓蒸发或是令其在室温状态下的缓慢蒸发三种方式。

(2) 蒸发皿的使用注意事项

- ① 进行溶液的浓缩或将溶液蒸发至干时,需将蒸发皿放置在三脚架上或铁架台的铁圈上,可以用电炉直接加热。
- ② 浓缩溶液时,蒸发皿中溶液的量最多不超过容积的 $2/3$,还应该用玻璃棒不停地

搅拌。

③ 若要把溶液蒸发至干,当看到蒸发皿中有大量溶质析出后,除了用玻璃棒不停搅拌外,还需撤去酒精灯,用余热使溶液蒸发至干;或者垫石棉网小火加热,以防因传热不好而发生迸溅。

④ 不适宜在蒸发皿中浓缩氢氧化钠等强碱溶液,以免蒸发皿内壁的釉面受到严重腐蚀。

⑤ 应该用坩埚钳夹住蒸发皿进行取放。

⑥ 不能将加热后的蒸发皿直接放到实验桌上,以免烫坏实验桌。

6. 称量瓶

称量瓶主要用于称取一定质量的试样,也可用于烘干试样。称量瓶平时要洗净、烘干,存放在干燥器内以备随时使用。称量瓶不能用火直接加热,瓶盖要配套使用,不能互换。称量时,应带指套或垫以洁净纸条,不可用手直接拿取。常见的称量瓶以外径(cm)×高(cm)表示,有高型和扁型两种:扁型用作测定水分或在烘箱中烘干基准物;高型用于称量基准物、样品。黄酒中使用的称量瓶如图 1-11 所示。



图 1-11 称量瓶

7. 蒸发皿、称量瓶的恒重方法

在检验“蒸发残渣”、“不挥发物”和“灼烧残渣、灰分”、“挥发份”等项目时,需要恒重蒸发皿、称量瓶、坩埚等仪器。蒸发皿的恒重设置方法如下:

(1) 将蒸发皿洗净,放在 $(103\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘 2 h,再放在干燥器内冷却后称量;反复烘干、冷却、称量,直至恒重(两次称量的质量差不超过 0.3 mg),放在干燥器内备用。

(2) 在规定的温度下烘 4 h 左右,取出置于干燥器中,放置 30~60 min,冷却至天平室的温度,称重。然后再烘 1 h,取出放在干燥器中,冷却至天平室的温度,称重。一般两次即可达恒重。

二、滴定分析玻璃仪器的校准

由于多方面的原因,容量仪器的实际容积与它所标示的容积存在或多或少的差值,此差值必须符合一定的标准,也就是我们平时所说的容量允许差。

1. 容量器皿的允差

容量仪器国家标准 GB/T 12806—2011 规定的容量允许差值见表 1-1、表 1-2、表 1-3。

表 1-1 常用移液管的容量允差

标称容量(mL)		2	5	10	20	25	50	100
分度值(mL)		0.02	0.02	0.05	0.1	0.1	0.1	0.2
容量允差 (±)(mL)	A	0.010	0.015	0.020	0.03	0.03	0.05	0.08
	B	0.020	0.030	0.040	0.06	0.06	0.10	0.16