

化学分析实验

主编 张成孝



陕西师范大学出版社

高等学校教材

化学分析实验

主 编 张成孝

副主编 薛封和 张志琪

编 者 张成孝 薛封和

张志琪 陈兰化

朱东涛 江 瑜

张小玲 温普红

江苏工业学院图书馆
藏书章

陕西师范大学出版社

前 言

本书是编者在近 10 年教学实践的基础上,根据高等师范院校《分析化学学科(化学分析实验部分)基本要求》(审订稿,1988 年)和吸取兄弟院校的教学经验编写而成的。

分析化学是高等师范院校化学专业的基础课程,包括化学分析和仪器分析两个部分。随着仪器分析及仪器分析实验课程的独立开设,传统的《分析化学实验》教材实际上只包括分析化学中化学分析实验部分的内容,因此,我们将本书定名为《化学分析实验》,以避免《分析化学实验》与《仪器分析实验》在概念上的混乱。对于不开设仪器分析实验的院校,本教材可作为分析化学实验课程的教材。

为了使本教材具有新的特点,在编写过程中,我们在下列几个方面做了一些改进和充实。

1. 力求贯彻少而精、简而明的原则,以实用为宗旨,以《基本要求》为大纲,突出主要内容。

2. “化学分析实验”作为一门独立的实验课程,应密切配合“化学分析”的课堂教学,注意与讲授教材的衔接,避免不必要的重复,但又必须保持实验教材的完整性和独立性。从实验课教学环节的连续性、完整性出发,我们将重量分析安排在滴定分析之前,分散了难点,突出了重点,有利于加强基本操作的教学。

3. 定性分析部分,内容充实,操作细致,并适当安排了一些条件实验和方案设计实验;定量分析部分,安排了一定分

量的实物分析，以加强培养学生解决问题的能力。

本教材共编入了44个实验，其中选做实验(标有星号*)13个。各校可根据实际情况选择和安排实验内容。

参加本书编写的人员有：薛封和(第一、二章及附录)，张成孝(第三章)，陈兰化(第四、九章)，温普红(第五章)，朱东涛(第六章)，张小玲(第七章)，张志琪(第八章)，江瑜(第十章)。薛封和和张志琪对部分章节进行了整理，全书最后由张成孝通阅、整理和定稿。

限于编者的水平，书中缺点和错误在所难免，诚恳希望读者批评指正。

编 者

1992年5月

目 录

第一章 化学分析实验基础知识简介

1.1 纯水的制备及其检定	1
1.2 化学试剂的等级	4
1.3 玻璃器皿的洗涤	5
1.4 溶液的配制	7
1.5 实验数据的记录、处理和实验报告	10
1.6 实验室安全及注意事项	14

第二章 定性分析

2.1 定性分析须知	17
一、定性分析实验的试液与试剂	17
二、定性分析常用仪器及基本操作	18
三、定性分析实验的基本要求	28
2.2 定性分析实验	33
实验一 仪器的准备和基本操作练习	33
* 实验二 鉴定反应条件试验和鉴定方法灵敏度的测定	36
实验三 阳离子第Ⅰ组 Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 的分析	39
实验四 阳离子Ⅱ _A 组 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的分析	43
实验五 阳离子Ⅱ _B 组 As(V, III) 、 Sb(V, III) 、 Sn(IV, I) 、	

	Hg ²⁺ 的分析	51
* 实验六	阳离子 I—II 组已知混和液分析 方案的设计及实验	58
* 实验七	阳离子 I—II 组未知试液的分析	58
实验八	阳离子第 III 组 Al ³⁺ 、Cr ³⁺ 、Fe ³⁺ 、 Fe ²⁺ 、Mn ²⁺ 、Zn ²⁺ 、Co ²⁺ 、 Ni ²⁺ 的分析	59
实验九	阳离子 IV 组 Ba ²⁺ 、Sr ²⁺ 、Ca ²⁺ 的分析	67
实验十	阳离子第 V 组 K ⁺ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、 Mg ²⁺ 的分析	72
* 实验十一	阳离子 I—V 组已知混和液分析 方案的设计及实验	77
实验十二	阳离子 I—V 组未知液的分析	77
实验十三	阴离子的初步试验	78
实验十四	阴离子的分别鉴定	80
* 实验十五	未知易溶盐的定性分析	86
第三章 分析天平		
3.1	分析天平	96
	一、天平的称量原理和分级	96
	二、分析天平的构造	97
	三、分析天平的计量性能及其检定	104
	四、天平的使用规则和称量方法	111
	五、分析天平的安装和调整	114
3.2	分析天平实验	116
	实验一 分析天平计量性能的检定	116
	实验二 分析天平称量练习	119

第四章 重量分析法

4.1 重量分析基本操作	122
一、样品的溶解	122
二、沉淀的生成	123
三、沉淀的过滤和洗涤	123
四、沉淀的干燥和灼烧	130
4.2 重量分析法实验	134
实验一 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中钡含量的测定 (硫酸钡重量法)	134
实验二 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的测定 (气化法)	136
* 实验三 合金钢中镍含量的测定(丁二酮肟镍 重量法)	137

第五章 滴定分析基本操作

5.1 滴定分析仪器和基本操作	141
一、滴定管	141
二、容量瓶	148
三、移液管和吸量管	151
5.2 滴定分析基本操作实验	155
实验一 滴定分析基本操作练习	155
* 实验二 容量器皿的校准	159

第六章 酸碱滴定法

实验一 食醋中醋酸含量的测定	169
实验二 工业纯碱中总碱度的测定	170
* 实验三 硫酸铵中含氮量的测定(甲醛法)	172
实验四 混和碱的分析(双指示剂法)	174

第七章 配位滴定法

实验一 水的总硬度的测定178

实验二 白云石中钙、镁含量的测定181

实验三 铅、铋混和液中 Pb^{2+} 、 Bi^{3+}
含量的连续测定183

实验四 工业硫酸铝中铝含量的测定186

* 实验五 低熔点合金中 Bi、Pb、Cd、Sn
含量的测定188

第八章 氧化还原滴定法

8.1 高锰酸钾法193

一、高锰酸钾溶液的配制和标定193

二、高锰酸钾法实验195

实验一 过氧化氢含量的测定195

实验二 软锰矿中 MnO_2 含量的测定197

8.2 重铬酸钾法200

实验一 铁矿石中铁含量的测定 ($SnCl_2$
— $HgCl_2$ 法)200

* 实验二 重铬酸钾——无汞法测定
铁矿石中铁的含量203

8.3 碘量法206

一、标准溶液的配制和标定206

二、碘量法实验208

实验一 铜合金中铜含量的测定209

* 实验二 维生素 C 药片中维生素 C
含量的测定212

* 实验三 甘油纯度的测定214

第九章 沉淀滴定法

实验一 可溶性氯化物中氯含量的测定

(莫尔法)	217
实验二 酱油中氯化钠含量的测定	
(佛尔哈德法)	219
实验三 氯化物中氯含量的测定	
(法扬司法)	221
第十章 比色分析和分光光度法	
10.1 常用分光光度计	225
一、72 型分光光度计	225
二、721 型分光光度计	228
10.2 比色分析和分光光度法实验	231
* 实验一 工业盐酸中铁的测定	
(目视比色法)	231
实验二 邻二氮菲分光光度法测定铁(条件试	
验、配位比及铁含量的测定)	232
实验三 镉试剂 4 分光光度法测定工业废	
水中的微量镉(三元配合物法)	236
部分参考书目	237
附录	239
附录 I 常用指示剂	239
附录 II 常用缓冲溶液的配制	244
附录 III 常用酸碱的密度和浓度	245
附录 IV 常用基准物质的干燥条件和应用	246
附录 V 常用熔剂和坩埚	247
附录 VI 滤器及其应用	249
附录 VII 化合物式量表	250
附录 VIII 原子量表	255
* 实验前标 * 为选作实验	

第一章 化学分析实验基础知识简介

1.1 纯水的制备及其检定

化学分析实验中常用的纯水有蒸馏水、离子交换水和电渗水等。因其制备方法不同，其纯度也不同。在实验中，应根据分析任务及要求，选用不同纯度的水。选用的主要依据是实验用水所含杂质对分析结果应无影响。对于一般的分析工作，选用一次蒸馏水或去离子水即可，而对于超纯物质的分析，则应选用纯度较高的“高纯水”。

一、纯水的制备方法

1. 蒸馏法

目前使用的蒸馏器有玻璃、铜、石英材料等，已有多种蒸馏水器商品供应。蒸馏法只能除去水中非挥发性的杂质，而溶解在水中的气体并不能除去。蒸馏水中杂质含量如表 1-1。

表 1-1

蒸馏器材料名称	杂 质 含 量(10^{-9}g/mL)				
	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Mo(VI)
铜	1	10	2	2	2
石英	0.1	0.5	0.04	0.02	0.001

2. 离子交换法

通过离子交换树脂制备的水称为离子交换水或去离子水。

目前多采用阴、阳离子交换树脂的混和床装置来制备。这种方法的优点是：制备的水量大、成本低。除去离子的能力强；缺点是设备及操作较复杂，不能除去非电解质（如有机物）杂质，而且会有微量的树脂溶在水中。去离子水中杂质含量如表1-2。

表 1-2 去离子水中杂质含量

杂质项目	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Mo(VI)	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
含量 ($10^{-9} \cdot \text{g/mL}$)	<0.002	0.05	<0.02	0.02	<0.02	2	0.2	<0.06
杂质项目	Ba^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	B, Sn, Si, Ag		
含量 ($10^{-9} \cdot \text{g/mL}$)	0.006	0.02	0.02	<0.002	0.002	可检出		

3. 电渗析法

此法是在离子交换技术的基础上发展起来的一种方法。它是在外电场的作用下，利用阴、阳离子交换膜对溶液中离子的选择性透过不同而使溶液中的溶质和溶剂分离，从而达到净化水的目的。该方法除去杂质的效率较低，适用于要求不高的分析工作。

二、纯水的检验

纯水的检验有物理方法（如测定水的电阻率）和化学方法两类。结合一般分析实验室的要求，现将检验纯水的主要项目介绍如下：

1. 电阻率

利用电导仪或兆欧表测定水的电阻率是最简便而实用的方法。水的电阻率越高，表示水中的离子越少，水的纯度越高。25℃时，电阻率为 $1.0 \times 10^6 - 10 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 的水称为纯水，电阻率大于 $10 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 的水称为高纯水。高纯水应贮于石英或聚乙烯塑料容器中。

表 1-3 各级水的电阻率

水的类型	电阻率(25°C), $\Omega \cdot \text{cm}$
自来水	~1900
一次蒸馏水	~ 3.5×10^5
三次蒸馏水	~ 1.5×10^6
混和床离子交换水	~ 12.5×10^6
28 次蒸馏水(石英)	~ 16×10^6
绝对水(理论上最大的电阻率)	18.3×10^6

2. pH值

采用简易化学方法检定时, 取两支试管, 在其中各加待检水 10mL, 于甲试管中滴加 0.2% 甲基红(变色范围 pH4.2—6.2) 两滴, 不得显红色; 于乙试管中滴加 0.2% 溴百里酚蓝(变色范围 pH6.0—7.6) 五滴, 不得显蓝色。更准确的方法是采用酸度计测定与大气相平衡的纯水的 pH 值, 一般应为 6.0 左右。

3. 氯离子的检验

取 20mL 水样于试管中, 用 (1+3) HNO_3 1 滴酸化, 加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液 1~2 滴, 无白色浑浊为合格。

4. 可溶性硅的检验

取 30mL 水样于一小烧杯中, 加入 (1+3) 硝酸 5mL, 5% 钼酸铵溶液 5mL, 室温下放置 5min 后, 再加入 10% 亚硫酸钠溶液 5mL, 观察是否出现蓝色。如呈现蓝色, 则不合格。

5. Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子的检验。

取水样 25mL 于一小烧杯中, 加 0.2% 铬黑 T 指示剂 1 滴, pH=10.0 的氨性缓冲溶液 5mL, 如呈现蓝色, 说明 Fe^{3+} 、

Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子含量甚微，水质合格；如呈现紫红色，则说明水质不合格。

1.2 化学试剂的等级

表 1-4 是我国化学试剂等级标志与某些国家化学试剂等级标志的对照表。

表 1-4 化学试剂等级对照表

质 量 次 序		1	2	3	4	5
我国化学试剂等级标志	级别	一级品	二级品	三级品	四试品	生物试剂
	中文标志	保证试剂	分析试剂	化学纯	化学用	
		优级纯	分析纯	纯	实验试剂	
	符号	G·R	A·R	C·P	L·R	B·R, C·R
	瓶签颜色	绿	红	蓝	棕色等	黄色等
德、美、英等国通用等级和符号		G·R	A·R	C·P		
前苏联等级和符号		化学纯 Х·Ч	分析纯 Ч.Д.а	纯 Ч		

化学试剂中，指示剂的纯度、等级往往不太明确，经常遇到只写明“化学试剂”等等。常用的有机溶剂、掩蔽剂等也经常见到级别不明的情况，平常只可作为“化学纯”试剂使用，必要时需进行提纯。

此外，还有一些殊特用途的高纯试剂。例如，“色谱纯”试剂，是在最高灵敏度下以 $10^{-10}g$ 下无杂质峰来表示的；“光谱纯”试剂，它是以光谱分析时出现的干扰谱线的数目强度大小来衡量的，它不能认为是化学分析的基准试剂；“放射化学纯”

试剂，它是以放射性测定时出现干扰的核辐射强度来衡量的，“MOS”试剂，“金属—氧化物—半导体”试剂的简称，是电子工业专用的化学试剂，等等。目前对这些产品的质量标准还很不统一，因此在名称上有的叫高纯，有的叫超纯、特纯、光谱纯等等。

分析工作者应该对化学试剂的等级有一明确的认识，做到合理使用化学试剂，既不超规格造成浪费，又不随意降低规格而影响分析结果的准确度。在一般的分析工作中，通常要求使用分析纯试剂。

1.3 玻璃器皿的洗涤

玻璃器皿的洗涤是化学分析实验中一项极为重要的工作。这是因为玻璃器皿洁净与否，直接关系到整个实验的成败。洗净的器皿其内壁应能被水均匀地润湿而无水的条纹，且不挂水珠。

实验中常用的烧杯、锥形瓶、量杯等一般的玻璃器皿，可用毛刷蘸去污粉或合成洗涤剂刷洗，再用自来水冲洗干净，然后用蒸馏水或去离子水润洗 2~3 次。

滴定管、移液管、容量瓶等具有精确刻度的仪器，则需视其被沾污的程度，选择适宜的洗涤剂进行洗涤。如酸性（或碱性）污垢用碱性（或酸性）洗涤剂洗涤；氧化性（或还原性）污垢用还原性（或氧化性）洗涤剂洗涤；有机污垢用有机溶液洗涤。因铬酸洗液有毒，造成污染，近年来使用较少，现多使用合成洗涤剂或洗衣粉。洗涤的方法是将少量配成 0.1%~0.5% 浓度的合成洗涤剂或洗衣粉倒入容器中，摇动几分钟后，倾入原瓶，然后用自来水冲洗干净，再用蒸馏水或离子交换水润洗

几次。

比色皿是光学玻璃制成的，不能用毛刷刷洗，通常用 HCl —乙醇、合成洗涤剂溶液浸泡后，再用自来水冲洗干净，然后用蒸馏水润洗几次。

分析实验室常用的洗涤剂有以下几种：

1. 合成洗涤剂或洗衣粉

市售的洗衣粉是以十二烷基苯磺酸钠 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$) 为主，另含有少量的十二烷基硫酸钠和十二烷基磺酸钠，属于阴离子表面活性剂。适合洗涤被油脂或某些有机物沾污的容器。

2. $\text{NaOH}-\text{KMnO}_4$ 水溶液

此洗涤液适用于洗涤油污及有机物沾污的器皿。用此洗涤液洗后的器皿上如残留有 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀物，可用 $\text{HCl} + \text{NaNO}_2$ 混和液洗涤。配制方法是称取 10g KMnO_4 于 250mL 烧杯中，加少量水溶解，慢慢加入 $100\text{mL } 10\% \text{NaOH}$ 溶液，混匀后储存在带有橡皮塞的玻璃瓶中备用。

3. 酸性草酸或盐酸羟胺洗涤液

适用洗涤氧化物性质，如沾有高锰酸钾、二氧化锰、铁锈斑等的器皿。配制方法是称取 10g 草酸或 1g 盐酸羟胺溶于 $100\text{mL } 20\%$ 的 HCl 溶液中即可。一般用草酸配制较为经济。

4. 有机溶剂洗涤液

适用于洗涤被油脂或某些有机物沾污的器皿。可直接取丙酮、乙醚、苯等使用，也可配制成 NaOH 的饱和乙醇溶液使用。

5. HNO_3 —乙醇溶液

适合于洗涤油脂或有机物沾污的酸式滴定管。使用时先在滴定管中加入 3mL 乙醇，沿壁加入 4mL 浓硝酸，用小滴帽盖住滴定管。让溶液在管中保留一段时间，即可除去污垢。

6. 铬酸洗液

称取 10g 工业纯 $K_2Cr_2O_7$ 置于 400mL 烧杯中, 加入 30mL 水加热溶解后, 冷却, 一面搅拌一面慢慢加入 170mL 浓硫酸, 即成棕褐色溶液。待溶液冷却后转入玻璃瓶中备用。铬酸洗液是一种很强的氧化剂, 腐蚀性很强, 易烫伤皮肤, 烧坏衣物; 铬有毒, 使用时要注意安全, 使用铬酸洗液必须注意下列事项:

(1) 使用前, 要尽量倒掉残留在待洗器皿中的水, 以免洗液被稀释后降低洗涤效率。使用时将约 1/5 容积的洗液倒入要洗涤的器皿中。慢慢转动仪器, 使内壁完全润湿, 若能浸泡一段时间或用热的洗液洗, 则效果更佳。

(2) 洗液用后不能随意乱倒, 应倒回原瓶中以重复使用。洗液经多次使用后变为绿色而失效时, 绝不能倒入下水道, 只能倒入废液缸内, 另行处理。

(3) 用洗液洗涤后的仪器, 应先用自来水冲净, 再用蒸馏水润洗内壁 2~3 次。

7. HCl —乙醇(1+2)洗涤液

适用于洗涤染有颜色的有机物的比色皿。

1.4 溶液的配制

一、标准溶液的配制

所谓标准溶液, 是一种已知准确浓度的溶液。在滴定分析中, 标准溶液的量浓度常用 $mol \cdot L^{-1}$ 表示; 在吸光光度分析中绘制工作曲线时的标准溶液常用 mg/mL 、 $\mu g/mL$ 等表示。配制方法主要分以下两种:

1. 直接配制法

准确称取一定量的物质，溶解后配制成一定体积的溶液，根据物质的质量和溶液的体积，即可计算出该标准溶液的浓度。例如，配制 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液时，称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2.9418g，用水溶解后，定量转入 500mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀，即得 $0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液。又如，在吸光光度分析中，需用标准铁溶液 $100\mu\text{g}/\text{mL}$ 100mL。计算得知需准确称取纯金属铁 10mg，但在一般分析天平上称量时，因量太少，称量误差太大，因而常采用先配制储备标准溶液，然后再稀释成所需要的标准溶液。为此，可在分析天平上称取纯金属铁 (99.99%) 1.000g，置于小烧杯中，加入约 30mL 浓盐酸使其溶解，定量转入 1L 容量瓶中，用 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸稀释至刻度，摇匀。此标液含铁 $1.0\text{mg}/\text{mL}$ 。移取此标液 10.0mL 于 100mL 容量瓶中，用 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸稀释至刻度，摇匀。此即为含铁 $100\mu\text{g}/\text{mL}$ 的所需标液。

应该指出，光度分析中所使用的标准溶液均采用纯金属或基准物质先配制成储备标液，然后稀释成所需配制的操作溶液。由储备液配制成操作溶液时，原则上只稀释一次，必要时可稀释二次。稀释次数太多累积误差太大，影响分析结果的准确度。

不是什么试剂都可用来直接配制标准溶液。能用于直接配制标准溶液的物质称为基准物质。基准物质应符合下列要求：

(1) 试剂的组成应与化学式完全符合。若含有结晶水，如草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等，其结晶水的含量也应与化学式符合。

(2) 试剂纯度应足够高，一般要求其纯度在 99.9% 以上，而杂质的含量应少到不致于影响分析的准确度。

(3) 试剂在一般情况下应该很稳定。

(4) 试剂参加反应时，应按反应式定量进行，无副反应发生。