



FENXI HUAXUE SHIYAN

分析化学实验

李 暉
刘毓琪
孙明礼
编



 东北林业大学出版社

分析化学实验

李晔 刘毓琪 孙明礼 编

工业学院图书馆
藏书章

责任编辑：王 王
封面设计：李 李



分析化学实验

Analysis Chemistry Experiments

李晔 刘毓琪 孙明礼 编

东北林业大学出版社出版

(哈尔滨市兴顺街20号)

东北林业大学印刷厂印刷

787×1092 1/16 32页 200千字

2009年4月第1版 2009年4月第1次印刷

印数1—1000

ISBN 978-7-81131-440-3
东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学实验/李暉, 刘毓琪, 孙明礼编. —哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2009. 4
ISBN 978-7-81131-440-3

I. 分… II. ①李…②刘…③孙… III. 分析化学—化学实验 IV. 065-33
中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 058721 号

责任编辑: 王 巍

封面设计: 彭 宇



NEFUP

分析化学实验

Fenxihuaxue Shiyān

李 暉 刘毓琪 孙明礼 编

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路26号)

东北林业大学印刷厂印装

开本 787 × 1092 1/16 印张 9 字数 200 千字

2009 年 4 月第 1 版 2009 年 4 月第 1 次印刷

印数 1—1 000

ISBN 978-7-81131-440-3

定价: 16.00 元

前 言

分析化学实验是与分析化学理论课教学紧密结合的独立课程。通过对本课程的学习,可加深对分析化学基础理论的理解,学习和掌握分析化学实验的基本知识和基本操作技能;体会到分析化学实验的应用性、趣味性、严谨性及综合性等特点;提高观察、分析和解决问题的能力;培养实事求是的科学态度、认真细致的工作作风和良好的科学素质。通过综合设计性实验,给学生独立解决问题的机会,以培养学生的独立工作能力与创新意识,为学习后续课程和将来从事化学教学及科学研究工作打下良好的基础。

本教材内容包括:分析化学实验基本知识,分析化学实验常用的仪器和基本操作,分析化学实验,附录;在分析化学实验部分精选了22个基础性实验、13个应用性实验,设立了56个设计实验预选题目。

本教材是在编者及其相关人员多年的教学实践和研究的基础上,广泛吸收了近年来多部优秀的《分析化学实验》教材的内容编写的。其特色是:加强了基本操作技术训练内容;减少了单纯的验证性实验;增加了与学生专业密切相关的实际样品分析的应用性实验比重;增设了经10年教学改革实践精选出的56个设计性实验内容。教材中将56个设计实验依其难度分为三个级别,以方便不同层次和要求的教学和学生选用。依据大学本科学士课程设置的特点,考虑学生的知识占有量,对全部设计实验预选题作出了相应的提示。

本教材由东北林业大学理学院分析化学教研室教师李暉(第四、五章和附录)、刘毓琪(第三章)、孙明礼(第一、二章)编写,由李暉定稿。本教材是东北林业大学分析化学教研室多年的教学改革与研究的成果,所有参与教学改革与研究实践的教师、教辅人员、学生都为此书做出了贡献。东北林业大学高教研究所和实验教学管理科的领导对实验教学改革给予了一如既往的支持,在此一并致以衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中的错误和不妥之处在所难免,诚恳希望读者批评指正。

编 者

2009年2月1日于哈尔滨

目 录

1 分析化学实验基础知识	1
1.1 分析化学实验的目的和基本要求	1
1.2 定量分析化学实验概论及名词术语	2
1.3 分析试样的采集、制备及分解	8
1.4 分析化学实验数据的记录、处理和实验报告	15
1.5 实验室安全知识	17
2 定量分析实验仪器和基本操作	18
2.1 玻璃器皿的洗涤	18
2.2 试剂及其取用方法	19
2.3 定量分析常用仪器及操作	19
2.4 容量器皿的校正	31
2.5 重量分析法基本操作	34
2.6 722 型分光光度计的使用	41
3 基本实验部分	43
实验 1 分析天平称量练习	43
实验 2 滴定分析基本操作练习	44
实验 3 容量器皿的校准	45
实验 4 酸碱标准溶液的比较滴定	47
实验 5 酸碱标准溶液浓度的标定	48
实验 6 食用醋中总酸度的测定	50
实验 7 混合碱中各组分含量的测定	52
实验 8 有机酸摩尔质量的测定	53
实验 9 铵盐中氮含量的测定(甲醛法)	54
实验 10 EDTA 标准溶液的标定	56
实验 11 自来水硬度的测定	57
实验 12 铋铅混合液中铋、铅含量的分析	59
实验 13 铝合金中铝含量的测定	61
实验 14 过氧化氢含量的测定	62
实验 15 铁矿石中铁含量的测定	63
实验 16 铜盐中铜含量的测定(间接碘量法)	65
实验 17 可溶性氯化物中氯含量的测定(莫尔法)	67
实验 18 可溶性氯化物中氯含量的测定(佛尔哈德返滴定法)	69
实验 19 可溶性钡盐中钡含量的测定(BaSO_4 沉淀灼烧干燥恒重重量分析法)	70
实验 20 可溶性钡盐中钡含量的测定(BaSO_4 沉淀微波干燥恒重重量法)	72

实验 21 邻二氮菲吸光光度法测定微量铁	73
实验 22 土壤中有效磷的测定	75
4 应用实验部分	77
实验 1 尿素中氮含量的测定	77
实验 2 石灰石中钙含量的测定	78
实验 3 水样中化学耗氧量的测定	79
实验 4 铜合金中铜含量测定	81
实验 5 氢氧化铝药片中铝和镁的测定	83
实验 6 镀铜锡镍合金溶液中铜、锡、镍的连续测定	84
实验 7 钙制剂(葡萄糖酸钙)中钙含量的测定	85
实验 8 保险丝中铅含量的测定	86
实验 9 苯酚纯度的测定	87
实验 10 漂白粉中有效氯的测定	88
实验 11 维生素 C 制剂及果蔬中抗坏血酸含量的测定	89
实验 12 水样中六价铬的测定	90
实验 13 钼蓝分光光度法测定污水中可溶性磷酸盐	92
5 设计性实验部分	94
5.1 设计实验目的和要求	94
5.2 设计实验的一般步骤	94
5.3 设计实验方案示例(仅供参考)	95
5.4 设计实验预选题及提示	106
附录	122
附表 1 常用浓酸、浓碱的密度和浓度	122
附表 2 常用基准物质及其干燥条件与应用	122
附表 3 弱酸及其共轭碱在水中的解离常数	123
附表 4 滴定分析中常用的指示剂	125
附表 5 常用缓冲溶液的配制	128
附表 6 标准缓冲溶液的配制方法	129
附表 7 不同温度下标准缓冲溶液的 pH 值	129
附表 8 羧基络合剂类络合物的稳定常数	130
附表 9 微溶化合物的溶度积	131
附表 10 相对原子质量表	132
附表 11 常用化合物的相对分子质量表	133

1 分析化学实验基础知识

1.1 分析化学实验的目的和基本要求

分析化学是化学的重要分支学科之一。分析化学理论课和分析化学实验课是大学化学专业的重要基础课。两者皆单独设课,且后者占有更多的学时和学分。学生通过本课程学习,可以加深对分析化学基础理论、基本知识的理解,正确和较熟练地掌握分析化学实验技能和基本操作,提高观察、分析和解决问题的能力,培养学生严谨的工作作风和实事求是的科学态度,树立严格的“量”的概念,为学习后继课程和未来的科学研究及实际工作打下良好的基础。

为了达到上述目的,要求学生做到:

1) 课前必须认真预习,结合理论学习教材,领会实验原理、熟悉实验步骤、明确实验内容和注意事项。充分利用本书附录,查好有关数据,列好数据表格,做好必要的预习记录。经教师检查预习不合格者不得进行实验。

2) 实验课开始时应认真阅读“实验室使用规则”和“学生实验守则”等实验室各项规章制度。注意节约使用试剂、滤纸、纯水、自来水、洗涤剂。注意安全使用电器。

3) 实验时要严格按照规范操作进行,仔细观察实验现象,并及时记录。要善于思考,学会运用所学理论知识解释实验现象,研究实验中的问题。

4) 所有实验数据,尤其是各种测量的原始数据,必须及时记录在实验记录本上,不得随意记在其他任何地方,不得涂改原始实验数据。及时、准确地进行数据处理。

5) 实验中要保持室内安静,以利于集中精力做好实验。保持实验台和整个实验室的整洁,仪器摆放整齐、有序。按操作规程和教师指导认真进行操作。实验中损坏仪器要及时去“实验准备室”登记赔偿并领取相应仪器。

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

实验指导教师在学生实验过程中起着主导作用。为此,要求教师做到:

1) 上好实验课。例如,开学初实验之前,强调实验的重要性,讲述整个实验安排、注意事项和评分标准等。另外,应在方案设计、综合实验之前集中讲授设计方案的原则和示例等。

2) 认真做好指导实验的准备工作,如指出学生前次实验和实验报告中存在的问题

以及做好本次实验的关键、检查学生预习实验的情况、传授实验基本知识、演示实验操作、通告下次实验内容等。

3) 指导实验时应坚守工作岗位,及时发现和指出学生的操作错误与不良习惯;集中精力指导实验,不做其他杂事。

4) 仔细批改学生的实验报告,及时归纳学生实验和实验报告中存在的问题,以便下次实验前总结。

学生实验成绩评定,应包括以下几项内容:

①预习情况及实验态度;②实验操作技能;③实验报告的撰写是否认真和符合要求,实验结果的精密度、准确度和有效数字的表达等。特别需要强调的是实事求是、严谨创新的精神与动手能力的培养,严禁弄虚作假,伪造数据。

1.2 定量分析化学实验概论及名词术语

1.2.1 定量分析化学实验过程

定量分析化学实验通常包括取样、试样分解和分析试液的制备、分析方法的选择、测定及分析结果的计算等几个步骤。

1) 取样。根据分析试样是固体、液体或气体,采用不同的取样方法。比较详细的讨论见本章 1.3。在取样过程中,最重要的是采取的试样应具有代表性,否则后面的分析结果即使具有很高的准确性也将毫无意义,甚至导致错误的结论。

2) 试样分解和分析试液的制备。根据试样的性质、分析项目和共存物质的不同,分解试样的方法也不同。定量化学分析一般采用湿法分析,通常需将试样分解,使待测组分定量地转入溶液中,防止待测组分损失,避免引入干扰杂质。无机试样的分解方法有溶解法和熔融法。有机试样的分解,一般采用干式灰化法和湿式消化法。具体方法见本章 1.3。

3) 分析方法及分析方法的选择。根据分析任务、分析对象、测定原理和操作方法等不同,分析方法可分为定性分析、定量分析和结构分析;无机分析和有机分析;化学分析和仪器分析;例行分析和仲裁分析等。在考虑分析方法的选择时,应根据分析任务、分析对象及对分析结果准确度的要求和实验室的现有条件等,选择适当的分析方法。例如,对于常量成分 Fe^{3+} 的分析,既可以采用络合滴定法,也可以采用氧化还原滴定法。

4) 滴定分析法。又称为“容量分析法”。滴定分析法包括酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法等。滴定分析法是将一种已知准确浓度的试剂溶液(标准溶液,通常又称滴定剂)滴加到被测物质的溶液中,直到所加的滴定剂(标准溶液)与被测物质按化学计量关系定量反应为止。然后根据滴定剂浓度、用量以及相关的化学计量关系,计算被测物质的含量。

适合滴定分析法的化学反应,应具备以下几个条件:

①反应必须具有确定的化学计量关系,即反应应按一定的反应方程式进行。这是定量计算的依据。

②反应必须定量地进行。

③控制或创造适当的条件,使滴定反应具有较快的反应速度。

④具有适当简便的方法确定滴定终点。

滴定分析法简便、快速,特别是在常量成分分析中,具有很高的准确度。滴定方式通常采用直接滴定法,此外还有间接滴定法、返滴定法和置换滴定法,因而扩展了滴定法的应用范围。

5) 溶液的浓度、溶液的配制及分析结果的计算。

1.2.2 溶液的浓度、溶液的配制和分析化学中的计算式

溶液浓度表示方法及其计算式:

(1) 摩尔质量 M

其意义是质量 m 除以物质的量 n 。

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

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

(2) 摩尔体积 V_m

其意义是体积 V 除以物质的量 n 。

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (1-2)$$

单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 物质的量浓度 c

分析化学中常简称为浓度。其意义是物质的量 n 除以溶液的体积 V 。

$$c = \frac{n}{V} \quad (1-3)$$

(4) 质量 m 、摩尔质量 M 、物质的量浓度 c 的关系

将 (1-1) 式代入 (1-3) 式得

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} \quad (1-4)$$

(5) 用固体物质配制溶液的计算式

由 (1-4) 式得

$$m = cMV \quad (1-5)$$

单位为 g 。欲配制某物质(其摩尔质量为 M)溶液的浓度为 c ,需配制体积为 V (以 L 为单位)时,其质量 m 应用 (1-5) 式是很容易计算的。

(6) 物质的质量浓度 ρ_B

其意义是质量 m 除以溶液体积 V 。

$$\rho_B = \frac{m}{V} \quad (1-6)$$

单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

在有些教材或论文中仍继续使用如指示剂浓度为 0.2% (即 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、5%

KMnO_4 (即 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$) 等表示方法。

(7) 质量摩尔浓度 b_{B}

其意义是物质的量 n 除以质量 m 。

$$b_{\text{B}} = \frac{n}{m} \quad (1-7)$$

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

根据 SI 单位, 各门学科都有自己特殊、常用的单位。分析化学中常用的量及其单位的名称与符号如表 1-1 所示。对分析化学中习惯使用的 (1+2) HCl 溶液 (此处为体积比: $V_{\text{浓HCl}}:V_{\text{水}}=1:2$) 的表示方式, 本教材将继续沿用, 但不作为一种浓度单位使用。

表 1-1 分析化学中常用的量及其单位的名称和符号

量的名称	量的符号	单位名称	单位符号	代用单位
相对原子质量	A	(量纲为 1)		
相对分子质量	M	(量纲为 1)		
物质的量	n	摩[尔]	mol	mmol 等
摩尔质量	M	千克每摩[尔]	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 等
摩尔体积	V_m	立方米每摩[尔]	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 等
物质的量浓度	c	摩[尔]每立方米	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 等
质量摩尔浓度	b_{B}	摩[尔]每千克	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	
质量浓度	ρ_{B}	千克每立方米	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 等
质量分数	ω	(量纲为 1)		
质量	m	千克	kg	$\text{g} \cdot \text{mg}$ 等
摄氏温度	t	摄氏度	$^{\circ}\text{C}$	
密度	ρ	千克每立方米	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 等
相对密度	d	(量纲为 1)		
压力, 压强	p	帕[斯卡]	Pa	
体积	V	立方米	m^3	L, mL
试样质量	m	千克	kg	g 等

(8) 滴定分析计算式

对一个化学反应:



A 物质和 B 物质在反应达到化学计量点时, 其间物质的量的关系为

$$n_{\text{A}} = \frac{a}{b} n_{\text{B}} \text{ 或 } n_{\text{B}} = \frac{b}{a} n_{\text{A}} \quad (1-9)$$

式中, $\frac{a}{b}$ 或 $\frac{b}{a}$ 称为 A 物质与 B 物质间的化学计算数比。

①两种溶液间的计量关系:

例如, 用 NaOH 标准溶液 (A) 滴定 H_2SO_4 (B) 溶液时, 反应式为



其计量关系式是

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

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

②固体物质 (A) 与溶液间的计量关系:

例如, 用基准物质标定溶液浓度时, 其计算式为

$$\frac{m_A}{M_A} = \frac{a}{b} c_B V_B \quad (1-11)$$

上式亦可很方便地用于计算所需待测物质或所需基准物质的质量, 即

$$m_A = \frac{a}{b} c_B V_B M_A$$

例如, 用草酸标定约 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 欲使滴定消耗 NaOH 25 mL 左右, 则草酸所需质量约为: $m = \frac{1}{2} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L} \times 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 0.16 \text{ g}$ ($M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

③质量分数计算式:

当用物质 B 标准溶液测定物质 A 的含量时, 其关系式为

$$\omega_A = \frac{\frac{a}{b} c_B V_B M_A}{m_s} \quad (1-12)$$

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

④滴定度的计算式:

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

$$T_{A/B} = \frac{\frac{a}{b} c_B M_A}{1000} \quad (1-13)$$

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

(9) 基本单元的表述及其计算式

根据 SI 计量单位的规定, 在使用摩尔定义时有一条基本原则: 必须指明物质的基本单元。基本单元可以是原子、分子、离子或它们的特定组合。

例如, 1 mol CaO , $1 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{ CaO}$, $1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$, $1 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4$, c_{KMnO_4} , $c_{\frac{1}{5} \text{ KMnO}_4}$, $c_{\frac{1}{6} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ 等, 这里, $1 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{ CaO}$ 中, “ $\frac{1}{2}$ ” 称为基本单元系数 b , 而

“ $\frac{1}{2}\text{CaO}$ ”称为 CaO 的基本单元。其余依此类推。

同一物质在用不同基本单元表述时,其摩尔质量 M 、物质的量 n ,物质的量浓度 c 有下面 3 个重要的计算式:

①摩尔质量的计算式为

$$Mb_A = b \times M_A \quad (1-14)$$

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

$$M_{\frac{1}{2}\text{Ca}} = \frac{1}{2} \times 40.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 20.04 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

②物质的量 n 的计算式为

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

③物质的量浓度 c 的计算式为

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

例如, 已知 $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 若以 “ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ” 为基本单元, 则

$$c_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 = 0.2000 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

1.2.3 溶液的配制方法

(1) 一般溶液的配制方法

(1-5) 式 $m = cVM$ 是用固体物质配制溶液最基本的公式。摩尔质量 M 与所配溶液浓度 c 的基本单元必须相对应。

例如, 当欲配制 500.0 mL $c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液时, 需称取 KMnO_4 的质量为

$$\begin{aligned} m &= c \times V \times M_{\text{KMnO}_4} \\ &= 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.5000 \text{ L} \times \frac{1}{5} \times 158.03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 1.58 (\text{g}) \end{aligned}$$

当欲配制 250.0 mL $c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液时, 需称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的质量为

$$\begin{aligned} m &= c \times V \times M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \\ &= 0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.2500 \text{ L} \times 294.18 = 3.677 (\text{g}) \end{aligned}$$

其余依此类推。

总之, 用固体试剂配制溶液时, 必须正确运用 (1-5) 式、(1-14) 式、(1-15) 式、(1-16) 式, 主要是掌握基本单元的应用。

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

有一些易水解的盐, 配制溶液时, 需加入适量酸, 再用水或稀酸稀释。有些易被氧

化或还原的试剂,常在使用前临时配制,或采取措施,防止被氧化或还原。易侵蚀或腐蚀玻璃的溶液,不能盛放在玻璃瓶内,如氟化物应保存在聚乙烯瓶中,装苛性碱的玻璃瓶应换成橡皮塞,苛性碱最好也盛于聚乙烯瓶中。

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

配制溶液时,要合理选择试剂的级别,不要超规格使用试剂,以免造成浪费;也不要降低规格使用试剂,以免影响分析结果。经常并大量使用的溶液,可先配制成浓度为使用浓度 10 倍的储备液,需要用时取储备液稀释 10 倍即可。

(2) 标准溶液的配制和标定

标准溶液通常有两种配制方法。

1) 直接法:

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

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

- ①试剂的组成与其化学式完全相符;
- ②试剂的纯度应足够高(一般要求纯度为 99.9% 以上),而杂质的含量应少到不至于影响分析的准确度;
- ③试剂在通常条件下应该稳定;
- ④试剂参加反应时,应按反应式定量进行,没有副反应。

2) 标定法:

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

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

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

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

1.2.4 滴定分析中的指示剂和终点误差

通常将已知准确浓度的试剂溶液(标准溶液)称为“滴定剂”。将滴定剂从滴定管加到被测物质溶液中的过程叫“滴定”。当加入滴定剂与被测物质定量反应完全时,反应即达到了“化学计量点”(stoichiometric point,简称计量点,以 sp 表示)。一般依据

指示剂的变色来确定化学计量点,在滴定中指示剂改变颜色的那一点称为“滴定终点”(end point,简称终点,以ep表示)。在酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法及沉淀滴定法中有相应的指示剂可供选用。滴定终点与化学计量点不一定恰好相同,由此造成的分析误差称为“终点误差”,又称“滴定误差”(titration error,以Et表示)。有关滴定分析中的指示剂和终点误差参阅有关的分析化学理论教材和本书的附录部分。

1.3 分析试样的采集、制备及分解

1.3.1 分析试样的采集和制备

分析化学实验的结果能否为质量控制和科学研究提供可靠的分析数据,关键是看所取试样的代表性和分析测定的准确性,这两方面缺一不可。可从大量的被测物质中采取能代表整批物质的小样,必须掌握适当的技术,遵守一定的规则,采取合理的采样及制备试样的方法。

(1) 土壤样品的采集与制备

1) 污染土壤样品的采集

①采样点的布设:由于土壤本身分布不均匀,应多点采样并均匀混合成为具有代表性的土壤样品。在同一个采样分析单位里,如果面积不太大(如在1 000~1 500 m²以内),可在不同方位上选择5~10个具有代表性的采样点。点的分布应尽量依据土壤的全面情况,不可太集中,也不能选在采样区的边或某特殊的点(如堆肥旁)等。

②采样的深度:如果只是一般了解土壤污染情况,采样深度只需取15 cm左右的耕层土壤和耕层以下15~20 cm的土样;如果要了解土壤污染深度,则应按土壤剖面层层取样。

③采样量:由于测定所需的土样是多点混合而成的,取样量往往较大,而实际供分析的土样不需要太多,具体需要量视分析项目而定,一般要求1 kg。因此,对多点采集的土壤,可反复按四分法缩分,最后留下所需的土样量。

2) 土壤本底值测定的样品采集

样点选择应包括主要类型土壤,并远离污染源,同一类型土壤应有3~5个以上的采样点。另外,要注意与污染土壤采样不同之处是同一样点不强调采集多点混合样,而是选取植物发育典型、具代表性的土壤样品,采样深度为1 m以内的表土的心土。

3) 土壤样品的制备

①土样的风干:除了测定挥发性的酚、氰化物等不稳定组分需要用新鲜土样外,多数项目的样品需经风干,风干后的样品容易混合均匀。风干的方法是将采得的土样全部倒在塑料薄膜上,压碎土块,除去植物根、茎、叶等杂物,铺成薄层在室温下经常翻动,充分风干,要防止阳光直射和灰尘落入。

②磨碎与过筛:风干后的土样,用有机玻璃棒碾碎后,通过2 mm孔径尼龙筛,以除去沙砾和生物残体,筛下样品反复按四分法缩分,留下足够供分析用的土样,再用玛瑙研钵磨细,通过100目尼龙筛,混匀装瓶用。制备样品时,必须避免样品受污染。

(2) 生物样品的采集和制备

1) 采样的一般原则有以下几点:

①代表性。选择一定数量的能代表大多数情况的植株作为样品,采集时,不要选择田埂、地边及离田埂、地边 2 m 范围以内的样品。

②典型性。采样部位要能反映所要了解的情况,不能将植株各部位任意混合。

③适时性。根据研究需要,在植物不同生长发育阶段,定期采样,以便了解污染的影响情况。

2) 采样量:将样品处理后应能满足分析之用,一般要求干重样品 1 kg;如用新鲜样品样品,以含水 80%~90% 计,则需 5 kg。

3) 采样方法:以梅花形布点或在小区平行前进以交叉间隔方式布点,采 5~10 个试样混合成一个代表样品,按要求采集植株的根、茎、叶、果等不同部位。采集根部时,尽量保持根部的完整。

用清水洗 4 次,不准浸泡,洗后用纱布擦干,水生植物应全株采集。

4) 样品制备的方法有:

①新鲜样品的制备。测定植物中易变化的酚、氰、亚硝酸等污染物,以及瓜果蔬菜样品,宜用鲜样分析。其制备方法为:样品经洗净擦干,切碎混匀后,称取 100 g 放入电动捣碎机的捣碎杯中,加同量蒸馏水,捣碎 1~2 min,使之成浆状;含纤维较多的样品,可用不锈钢刀或剪刀切成小碎块混匀供分析用。

②风干样品制备。用于样分析的样品,应尽快洗净风干或放在 40~60℃ 鼓风干燥箱中烘干,以免发霉腐烂。样品干燥后,去除灰尘杂物,将其剪碎,用磨碎机粉碎并过筛(通过 1 mm 或 0.25 mm 的筛孔),处理后的样品储存在磨口玻璃广口瓶中备用。

5) 动物样品的收集和制备:

①血液:用注射器抽一定量血液,有时加入抗凝剂(如二溴酸盐),摇匀后即可。

②毛发:采样后,用中性洗涤剂处理后,用去离子水冲洗,再用乙醚或丙酮、酒精等洗涤,在室温下充分干燥后装瓶待用。

③肉类:将待测部分放在搅拌器中搅拌均匀,然后取一定的匀浆供分析用。若测定有机污染物,样品要磨碎,并用有机溶剂浸取;若分析无机物,则样品需进行灰化,并溶解无机残渣,供分析用。

(3) 其他固体试样的采集与制备

对地质样品以及矿样可采取多点、多层次的方法取样,即根据试样分布面积的大小,按一定距离和不同的地层深度采取。磨碎后,按四分法缩分,直到所需的量。

对制成的产品或商品,可按不同批号分别进行,对同一批号的产品,采样次数可按下式进行:

$$S = \sqrt{N/2}$$

式中, N 代表被测物的数目(件、袋、包、箱等),取好后,充分混匀即可。

对金属片或丝状试样,剪一部分即可进行分析。但对钢锭和铸铁,由于表面与内部的凝固时间不同,铁和杂质的凝固温度也不一样,因此表面和内部组成不是很均匀,所以,采样时应用钢钻取不同部位深度的碎屑混合。

(4) 水样的采集与制备

水样比较均匀,在不同深度分别取样即可,但对于黏稠的或含有固体的悬浮液以及非均匀液体,应充分搅匀后取样,以保证所取样品具有代表性。

采集水管中或有泵水井中的水样时,取样前需将水龙头或泵打开,先放 10 ~ 15 min 的水后再取。采取池、江、河中的水样,应视其宽度和深度采用不同的方法采集,对于宽度大、水深的水域,可用断面布设法,采表层水、中层水和底层水供分析用。但对静止的水域,应采不同深度的水样进行分析。采样方法是将干净的空瓶盖上塞子,塞子上系一根绳子,瓶底系一块铁砣或石头,沉入离水面一定深处,然后拉绳拔塞让水灌满瓶后取出。

(5) 气体样品的采集

1) 采样方法:

①抽气法。它主要采用吸收液和固体吸附剂。

吸收液:主要吸收气态和蒸气态物质。常用的吸收液有:水、水溶液、有机溶剂。吸收液的选择依据被测物质的性质及所用分析方法而定。但是,吸收液必须与被测物质发生作用快,吸收率高,同时便于此后分析步骤的操作。

固体吸附剂:有颗粒状吸附剂和纤维状吸附剂两种。前者有硅胶、素陶瓷等,后者有滤纸、滤膜、脱脂棉、玻璃棉等,吸附作用主要是物理性阻留,用于采集气溶胶。硅胶常用的是粗孔及中孔的,这两种硅胶均有物理和化学吸附作用。素陶瓷需用酸或碱除去杂质,并在 110 ~ 120 °C 烘干,由于素陶瓷并非多孔性物质,仅能在粗糙表面上吸附,因此采样后洗脱比较容易。采用的滤纸及滤膜要求质密而均匀,否则采样效率降低。

②真空瓶法。当气体中被测物质浓度较高,或测定方法的灵敏度较高,或当被测物质不易被吸收液吸收,而且用固体吸附剂采样有困难时,可用此方法采样。将不大于 1L 的具有活塞的玻璃瓶抽成真空,在采样地点打开活塞,被测空气立即充满玻璃瓶,然后往瓶中加入吸收液,使其有较长的接触时间以利于吸收被测物质,然后进行化学测定。

③置换法。采取少量空气样品时,将采样器(如采样瓶、采样管)连接在一台抽气泵上,通过比采样器体积大 6 ~ 10 倍的空气,以便将采样器中原有的空气完全置换出来。也可将不与被测物质起反应的液体如水、食盐水等注满采样器,采样时放掉液体,被测空气即充满采样器。

④静电沉降法。此法常用于气溶胶状物质的采样。空气样品通过 12 000 ~ 20 000 V 电压的电场,在电场中气体分子电离所产生的离子附着在气溶胶粒子上,使粒子带负电荷,此带电荷的粒子在电场作用下就沉降到收集电极上,将收集电极表面沉降的物质洗下,即可进行分析。此法采样效率高、速度快,但在有易爆炸性气体、蒸气或粉尘存在时不能使用。

2) 采样原则:

①采样效率。在采样过程中,要得到高的采样效率,必须采用合适的收集器及吸附剂,确定适当的抽气速度,以保证空气中的被测物质能完全地进入收集器中,被吸收或阻留下来,同时又便于下一步的分离测定。

②采集气体的量。采样前必须计算出最小采气量,以保证能测出最高容许浓度水平的被测物质。由下式可计算出最小的采气量:

$$V = \frac{ac}{bd}$$

式中: V ——最小采气体积, L;

a ——样品的总体积, mL;

b ——分析时所取样品的体积, L;

c ——测定方法的灵敏度, $\mu\text{g/mL}$;

d ——最高容许浓度, mg/m^3 。

如空气中被测物质浓度很高, 则不受最小采气体积的限制, 可以少采些。

③采样点的选择。根据测定的目的选择采样点, 同时应考虑工艺流程、生产情况、被测物质的理化性质和排放情况以及当时的气象条件等因素。每一个采样点必须同时平行采集两个样品, 测定结果之差不得超过 20%, 记录采样时的温度和压力。

如果生产过程是连续性的, 可分别在几个不同地点、不同时间进行采样。

如果生产是间断性的, 可在被测物质产生前、产生后以及产生的当时, 分别测定。

1.3.2 分析试样的分解

根据分解试样时所用的试剂不同, 分解方法可分为湿法和干法。湿法是用酸、碱或盐的溶液来分解试样, 干法则用固体盐、碱来熔融或烧结分解试样。

(1) 酸分解法

由于酸较易提纯, 过量的酸(除磷酸外)较易除去, 分解时不引进除氢离子以外的阳离子, 操作简单, 使用温度低, 对容器腐蚀性小, 因此酸分解法应用较广。酸分解法的缺点是对某些矿物质的分解能力较差, 某些元素可能挥发损失:

1) 盐酸:

浓盐酸的沸点为 $108\text{ }^{\circ}\text{C}$, 故溶解温度最好低于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 否则, 因盐酸蒸发太快, 试样分解不完全。

①易溶于盐酸的元素或化合物是: Fe, Co, Ni, Cr, Zn 以及普通钢铁、高铬钢、多数金属氧化物(如 MnO_2 , $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$, Fe_2O_3 等)、过氧化物、氢氧化物、硫化物、碳酸盐、硼酸盐等。

②不溶于盐酸的物质包括灼烧过的 Al, Be, Cr, Fe, Ti, Zr 和 Th 的氧化物, SnO_2 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , 磷酸锆, 独居石, 磷钇矿, 铈、钡和铅的硫酸盐, 尖晶石, 黄铁矿, 汞和某些金属的硫化物, 铬铁矿, 铈和钽矿石以及各种钍和铀的矿石。

③As(III), Sb(III), Ge(IV) 和 Se(IV), Hg(II), Sn(IV), Re(VII) 容易从盐酸溶液中(特别是加热时)挥发失去。在加热溶液时, 试样中的其他挥发性酸, 诸如 HBr, HI, HNO_3 , H_3BO_3 和 SO_3 当然也会失去。

2) 硝酸:

①易溶于硝酸的元素和化合物包括: 除金和铂系金属及易被硝酸钝化以外的金属、晶质铀矿(UO_2)和钍石(ThO_2)、铅矿, 几乎所有铀的原生矿物及其碳酸盐、磷酸盐、钡酸盐、硫酸盐。

②硝酸不宜用来分解氧化物以及元素 Se, Te, As。很多金属浸入硝酸时形成不溶的氧化物保护层, 因而不被溶解, 这些金属包括 Al, Be, Cr, Ga, In, Nb, Ta, Th,