

高等学校教材

基础化学实验 3 分析检测与表征

石志红 马志领 主编



化学工业出版社

高等学校教材

基础化学实验 3

分析检测与表征

石志红 马志领 主编

张红医 陈 华 于丽青 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是《基础化学实验》系列教材中的一个分册。共收录了 72 个实验,将化学分析实验与现代仪器分析实验整合到一起,使学生对分析化学有一种较为全面的认识;将基本原理下的基础实验和应用面较广的国家及行业标准结合起来,兼顾了教材的基础性和实用性;将近年来人们广泛关注的涉及食品安全的检测内容收录到本教材的实验中,增加了内容的新颖性。

本教材可作为高等院校化学、化工、应化、材料等理工科专业的化学分析、仪器分析实验教材,也可作为高校教师及实验技术人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

基础化学实验 3, 分析检测与表征/石志红, 马志领
主编. —北京: 化学工业出版社, 2009. 6
高等学校教材
ISBN 978-7-122-02351-3

I. 基… II. ①石…②马… III. 化学实验-高等学校-教材 IV. O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 052302 号

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 管景岩

责任校对: 李 林

装帧设计: 杨 北

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 9½ 字数 228 千字 2009 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 19.00 元

版权所有 违者必究

前言

根据教育部《关于进一步深化本科教学改革、全面提高教学质量的若干意见》、《高等学校本科教学质量与教学改革工程》、《普通高等学校本科化学专业规范》等相关要求,在知识传授、能力培养、素质提高、协调发展的教育理念和以培养学生创新能力为核心的实验教学观念指导下,在研究化学实验教学与认知规律的基础上,将实验内容整合为基础型实验、综合型实验和研究创新型实验三大模块,形成“基础—综合—研究创新”交叉递进式三阶段实验教学新体系。学生在接受系统的实验基本知识、基本技术、基本操作训练的基础上,进行一些综合性、设计性实验训练,而后通过创新实验进入毕业论文与设计环节,完成实验教学与科研的对接。

《基础化学实验》系列教材是在上述实验教学体系框架下,以强化基础训练为核心,以培养学生良好的科学实验规范为主要教学目标,以化学实验原理、方法、手段、操作技能和仪器使用为主要内容,逐步培养学生文献查阅、科研选题、实验组织、实验实施、实验探索、结果分析与讨论、科研论文的撰写能力,培养学生创新能力,为综合化学实验和研究创新实验打下良好的基础。在实验教学内容上增加现代知识、现代技术容量,充分融合化学实验新设备、新方法、新技术、新手段,将最新科研成果转化为优质实验教学资源,从宏观上本着宽领域、渐进式、交互式、创新式、开放式来编排,将原隶属于《无机化学实验》、《有机化学实验》、《物理化学实验》、《分析化学实验》、《仪器分析实验》和《化工基础实验》的相关内容按照新的实验教学体系框架综合整编为《基础化学实验 1——基础知识与技能》、《基础化学实验 2——物质制备与分离》、《基础化学实验 3——分析检测与表征》、《基础化学实验 4——物性参数与测定》、《基础化学实验 5——综合设计与探索》五个分册,力争实现基础性和先进性的有机结合,教学、科研和应用的结合。

本系列教材可作为高等学校化学、化工、应用化学、材料化学、高分子材料与工程、药学、医学、生命科学、环境科学、环境工程、农林、师范院校等相关专业本科生基础化学实验教材,也可作为有关人员的参考用书。在使用时各校可结合具体的教学计划、教学时数、实验室条件等加以取舍,也可根据实际需要增减内容或提高要求。

本书是《基础化学实验》系列的一个分册,将化学分析实验与现代仪器分析实验整合到一起,使学生对分析化学有一种较为全面的认识;将基本原理下的基础实验和应用面较广的

国家及行业标准结合起来，兼顾了教材的基础性和实用性；将近年来人们广泛关注的涉及食品安全的检测内容收录到本教材的实验中，增加了内容的新颖性。

本书的编写参考了其他院校的相关教材、国家及行业标准、专业期刊和互联网上有关内容，主要参考资料列在每个实验的参考文献部分，在此谨向文献原作者表示衷心的感谢。另外，本书采纳了河北大学仪器分析自编教材的部分内容，在此向石升勋、鲍所言、秦永慧等老教师深表谢意。感谢河北大学化学与环境科学学院和化学工业出版社给予的大力支持。

由于编者水平所限，书中疏漏和欠妥之处在所难免，恳切希望读者批评指正。

编者
2009 年 2 月

目 录

第 1 章 酸碱滴定法	1
实验 1 食醋中醋酸含量的测定	1
实验 2 工业纯碱总碱度的测定	3
实验 3 硫酸铵肥料中含氮量的测定 (甲醛法)	5
实验 4 食用植物油酸值的测定	6
第 2 章 络合滴定法	9
实验 5 水的总硬度测定及水中钙、镁含量的分别测定	9
实验 6 铋、铅混合液中铋、铅含量的连续测定	12
实验 7 络合滴定法测定蛋壳中的 Ca、Mg 含量	13
第 3 章 氧化还原滴定法	15
实验 8 高锰酸钾法测定过氧化氢含量	15
实验 9 化学耗氧量 (COD) 的测定	17
实验 10 间接碘量法测定铜合金中铜的含量	19
实验 11 直接碘量法测定水果中抗坏血酸的含量	22
实验 12 间接碘量法测定葡萄糖	24
实验 13 溴酸钾法测定水中挥发性酚	26
第 4 章 沉淀滴定法	29
实验 14 莫尔法测定生理盐水中 NaCl 含量	29
实验 15 佛尔哈德法测定调味品中氯化钠的含量	31
实验 16 氯化物中氯含量的测定 (法扬司法)	33
第 5 章 重量分析法	35
实验 17 硫酸钡晶形沉淀重量法测定二水合氯化钡中钡含量	35
实验 18 微波干燥恒重法测定 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中钡含量	37
第 6 章 紫外可见分光光度法	40
实验 19 邻二氮菲吸光光度法测定蔬菜中的铁含量	40
实验 20 水杨酸溶液紫外吸收光谱的绘制及摩尔吸光系数的测算	42
实验 21 高吸光度示差分析法测定硝酸铬的含量	43
实验 22 硝酸钴和硝酸铬混合溶液的光度法测定	45
实验 23 分光光度法测定水中的亚硝态氮	47
实验 24 双硫腙分光光度法测定水中锌	48
第 7 章 分子荧光光谱法	51
实验 25 荧光法测定维生素 B_2	51
实验 26 以 8-羟基喹啉为络合剂荧光法测定铝	52

实验 27	荧光光度法测定阿司匹林的含量	53
实验 28	荧光法测定水果中总抗坏血酸含量	55
第 8 章	原子光谱分析法	58
实验 29	火焰原子吸收光谱法测定水中钙镁含量	58
实验 30	血清中铜的火焰原子吸收光谱测定方法	60
实验 31	火焰原子吸收分光光度法测定水果中锌的含量	61
实验 32	原子吸收光谱法测定饲料中的钴	63
实验 33	原子吸收分光光度法测定食物中的铁、镁、锰	65
实验 34	石墨炉原子吸收光谱法测定血中的镉	68
实验 35	石墨炉原子吸收分光光度法测定食品、饮料中的锆	69
实验 36	钢中铬、铜、锰、镍、钛的原子发射光谱定性分析	72
实验 37	ICP 光谱法测定水样中的镉	73
第 9 章	电化学分析法	76
实验 38	电导池常数的测定及水纯度测定	76
实验 39	pH 电位滴定法测定混合碱	78
实验 40	电位法测定饮用水中氟离子	80
实验 41	离子计法测定水样中钾的含量	83
实验 42	库仑滴定法测定工业废水中微量砷	84
实验 43	极谱法测定水中的锌	86
实验 44	示波极谱法测定血中铅含量	88
第 10 章	分离分析法	90
实验 45	薄层色谱法分离偶氮苯和对硝基苯胺	90
实验 46	薄层色谱法测定谷物中赭曲霉毒素 A	92
实验 47	气相色谱填充柱的制备	95
实验 48	气相色谱定性分析和色谱柱效的测定	97
实验 49	白酒中甲醇含量的测定	98
实验 50	毛细管气相色谱法测定甘油的含量	99
实验 51	气相色谱法测定食品中甜蜜素	100
实验 52	反相液相色谱法分离芳香烃	102
实验 53	高效液相色谱法测定畜禽肉中己烯雌酚含量	103
实验 54	植物油中游离棉酚的测定	105
实验 55	饲料中二甲硝咪唑的测定	107
实验 56	反相液相色谱法同时检测雷贝拉唑和多潘立酮	109
实验 57	高效液相色谱法测定食品中苏丹红	110
实验 58	高效液相色谱-荧光检测法测定蜂蜜中苯酚残留量	113
实验 59	离子色谱法测定水中无机阴离子	114
实验 60	毛细管区带电泳 (CZE) 测定饮料中咖啡因含量	117
实验 61	饮用水中阴离子的毛细管电泳定量分析	119
实验 62	毛细管电泳法测定制剂中的褪黑激素	121
实验 63	气相色谱-质谱法测定纺织品中多氯联苯	122
实验 64	气相色谱-质谱法测定食品中丙烯酰胺的含量	124
实验 65	液相色谱-串联质谱法测定动物源产品中喹诺酮类残留量	127

实验 66	液相色谱-串联质谱法测定水产品中孔雀石绿和结晶紫残留	130
第 11 章	其他结构鉴定和表征方法	134
实验 67	红外光谱法测定有机化合物的结构	134
实验 68	合成橡胶的红外和拉曼光谱测定	136
实验 69	核磁共振波谱法测定乙酰乙酸乙酯互变异构体	137
实验 70	乙酰苯胺碳氢氮元素分析	139
实验 71	SiO ₂ 自然氧化层超薄膜的 X 射线光电子能谱分析	140
实验 72	X 射线衍射光谱法进行多晶体物相分析	142

第 1 章 酸碱滴定法

实验 1 食醋中醋酸含量的测定

一、预习要点

1. 强碱滴定弱酸的滴定曲线；
2. 碱式滴定管的使用与滴定分析基本操作步骤。

二、实验目的

1. 掌握强碱滴定弱酸的滴定过程、突跃范围及指示剂的选择原理；
2. 了解基准物质邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 的性质及其应用；
3. 掌握 NaOH 标准溶液的配制、标定及保存要点。

三、实验原理

食醋是人们日常生活中不可缺少的调味品，适量地食用食醋，有益于人体健康。食醋中的酸性物质主要是醋酸，醋酸能够杀灭细菌和溶解食物中的钙、铁、磷等化合物，使人容易吸收。在日常生活中，有各种各样、形形色色的食醋，如白醋、陈醋、糯米甜醋、自制家醋等。食醋的主要成分为醋酸 (HAc)，此外还含有少量的其他弱酸如乳酸等。醋酸的解离常数 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ，可用 NaOH 标准溶液滴定，其反应式为：



反应产物为强碱弱酸盐，化学计量点的 pH 值约为 8.6，滴定突跃在碱性范围内，可选用酚酞等碱性范围变色的指示剂。滴定终点时溶液由无色变为微红色。测定结果以醋酸 (ρ_{HAc}) 表示，单位为克每百毫升 ($\text{g} \cdot 100\text{mL}^{-1}$)。醋精中醋酸含量大约 $15\text{g} \cdot 100\text{mL}^{-1}$ ，甜醋中醋酸含量大约 $1\text{g} \cdot 100\text{mL}^{-1}$ ，食用白醋、陈醋中醋酸含量大约在 $3.0 \sim 5.0\text{g} \cdot 100\text{mL}^{-1}$ 。

四、实验用品

1. 仪器

碱式滴定管 (50mL)、锥形瓶 (250mL)、容量瓶 (250mL)、移液管 (25mL)、分析天平 (精度 0.1mg)、电子天平 (精度 0.01g)、酸度计、磁力搅拌器。

2. 试剂

(1) $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液：用烧杯在电子天平上称取 2g 固体 NaOH ，加入新鲜的或煮沸除去 CO_2 的蒸馏水，溶解完全后转入带橡皮塞的试剂瓶中，加水稀释至 500mL，充分摇匀。

(2) 酚酞指示剂 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，乙醇溶液。

(3) 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 基准物质干燥 1h 后, 置于干燥器中备用。

(4) 袋装食用白醋或其他食醋。

五、实验步骤

1. $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液浓度的标定

在称量瓶中以差减法称量 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 3 份, 每份 $0.4 \sim 0.6\text{g}$, 分别倒入 250mL 锥形瓶中, 加入 $40 \sim 50\text{mL}$ 蒸馏水, 待试剂完全溶解后, 加入 $2 \sim 3$ 滴酚酞指示剂, 用待标定的 NaOH 溶液滴定至呈微红色并保持半分钟, 即为终点, 计算 NaOH 溶液的浓度和各次标定结果的相对偏差。

2. 食醋中醋酸含量的测定

(1) 食醋的脱色及过滤 由于很多食醋有较深的颜色, 影响借助酸碱指示剂的滴定反应终点的识别, 并且食醋中经常可以观察到少许沉淀, 因此在滴定开始前需要进行脱色和过滤处理。取适量食醋 (约 50mL), 倒入洁净干燥的大烧杯中, 加入适量活性炭, 经玻璃棒充分搅拌后进行过滤, 得到较澄清、颜色较浅的试液。如果一次脱色处理后的溶液颜色仍然较深, 则需多次脱色处理。一般糯米甜醋的脱色处理较困难, 建议采用下面 (3) 的方法进行醋酸含量的测定。

(2) 基于酸碱指示剂确定终点的滴定法 准确移取脱色处理后的食醋 25.00mL, 置于 250mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。用 50mL 移液管移取 3 份上述溶液, 分别置于 250mL 锥形瓶中, 加入酚酞指示剂 $2 \sim 3$ 滴, 用 NaOH 标准溶液滴定至微红色在 30s 内不褪即为终点。计算每 100mL 食用白醋中含醋酸的质量。

(3) 基于酸度计确定终点的滴定法 准确吸取脱色处理后的食醋试样 25.00mL, 置于 250mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。用 50mL 移液管移取 3 份上述溶液, 分别置于 250mL 锥形瓶中, 加入 100mL 水, 开动磁力搅拌器, 用 NaOH 标准溶液滴至酸度计指示 $\text{pH}8.2$ 。同时做试剂空白试验。根据 NaOH 标准溶液的用量, 计算食用醋的总酸含量。

六、数据处理

表 1-1 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液浓度的标定

项 目	I	II	III
$m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}/\text{g}$			
$V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$			
$c_{\text{NaOH}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			
$c_{\text{平均}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			
相对偏差/%			
平均相对偏差/%			

表 1-2 食醋含量的测定

项 目	I	II	III
$V_{\text{食用白醋}}/\text{mL}$			
$V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$			
$\rho_{\text{食用白醋}}/\%$			
$\rho_{\text{平均}}/\%$			
相对偏差/%			
平均相对偏差/%			

七、注意事项

1. 由于 NaOH 固体易吸收空气中的 CO_2 和水分, 不能直接配制碱标准溶液, 而必须用标定法。

2. 为了除去 NaOH 表面吸收 CO_2 形成的 Na_2CO_3 , 可称取 3g 固体 NaOH, 置于小烧杯中, 用煮沸并冷却后的蒸馏水 5~10mL 迅速洗涤 2~3 次, 以除去 NaOH 表面上少量的 Na_2CO_3 。余下的固体 NaOH, 用水溶解后加水稀释至 500mL。

3. 碱标准溶液侵蚀玻璃, 长期保存最好用塑料瓶贮存, 在一般情况下, 可用玻璃瓶贮存, 但必须用橡皮塞。

八、思考题

1. 标定 NaOH 溶液常用的基准物质有哪几种?

2. 称取 NaOH 及 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 各用什么天平? 为什么?

3. 已标定的 NaOH 标准溶液在保存时吸收了空气中的 CO_2 , 以它测定 HCl 溶液的浓度, 若用酚酞为指示剂, 对测定结果产生何种影响? 改用甲基橙为指示剂, 结果如何?

4. 测定食用白醋含量时, 为什么选用酚酞为指示剂? 能否选用甲基橙或甲基红为指示剂?

5. 酚酞指示剂由无色变为微红时, 溶液的 pH 为多少? 变红的溶液在空气中放置后又会变为无色的原因是什么?

九、参考文献

[1] 武汉大学主编. 分析化学实验. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 164-165.

[2] GB/T 5009. 41—2003 食醋卫生标准的分析方法.

[3] 李志林编著. 无机及分析化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2007: 156.

实验 2 工业纯碱总碱度的测定

一、预习要点

1. 强酸滴定二元弱碱的可行性判断及化学计量点 pH 的计算;

2. 移液管的使用。

二、实验目的

1. 掌握强酸滴定二元弱碱的滴定过程;

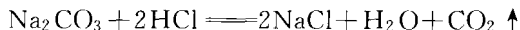
2. 掌握滴定突跃范围及指示剂的选择;

3. 掌握盐酸标准溶液的配制和标定过程;

4. 掌握定量转移的基本操作。

三、实验原理

工业纯碱的主要成分是碳酸钠, 俗称苏打。其中含少量 NaHCO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaOH 等杂质。生产中常用 HCl 标准溶液测定总碱度来衡量产品的质量。滴定反应为:



化学计量点: $\text{pH} = 3.8 \sim 3.9$, 可选甲基橙作为指示剂。用 HCl 溶液滴定, 溶液由黄色变为橙色即为终点。此时, 试样中少量 NaOH 或 NaHCO_3 也被中和。由于工业纯碱容易吸

收水分和 CO_2 ，所以通常将试样于 $270\sim 300^\circ\text{C}$ 烘干 2h，以除去吸附水并使 NaHCO_3 转化为 Na_2CO_3 。对于工业纯碱这类试样，很难使其内部各成分分布均匀，并且也很难使其完全匀和。所以，分析时将试样溶解，用容量瓶配成一定浓度的试液，然后再用移液管移取部分试液进行滴定。工业纯碱的总碱度常以 $\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ 或 $\omega_{\text{Na}_2\text{O}}$ 表示。

四、实验用品

1. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液：用量筒量取原装浓盐酸约 4.5mL，倒入试剂瓶中，加水稀释至 500mL，充分摇匀。配制时应在通风橱中操作。

2. 无水 Na_2CO_3 ：于 180°C 干燥 2~3h。也可将 NaHCO_3 置于瓷坩埚内，在 $270\sim 300^\circ\text{C}$ 的烘箱内干燥 1h，使之转变为 Na_2CO_3 。然后放入干燥器内冷却后备用。

3. 甲基橙指示剂： $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

4. 甲基红： $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，60% 的乙醇溶液。

5. 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)：应在放有 NaCl 和蔗糖饱和溶液的干燥器内保存，以使相对湿度为 60%，防止失去结晶水。

五、实验步骤

1. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液准确浓度的标定

(1) 用无水 Na_2CO_3 基准物质标定 用差减法准确称取 0.15~0.20g 无水 Na_2CO_3 三份，分别倾入 250mL 锥形瓶中。称量瓶称样时一定要带盖，以免吸湿。然后加入 20~30mL 水使之完全溶解，再加入 1~2 滴甲基橙指示剂，用待标定的 HCl 溶液滴定至溶液由黄色恰变为橙色即为终点。计算 HCl 溶液的准确浓度。

(2) 用硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 标定 准确称取 0.4~0.6g 硼砂三份，分别倾入 250mL 锥形瓶中，加入 50mL 水使之溶解。加入 2 滴甲基红指示剂，用 HCl 标准溶液滴定至溶液由黄色恰变为浅红色即为终点。根据硼砂的质量和滴定时所消耗的 HCl 溶液的体积，计算 HCl 溶液的准确浓度。

2. 工业纯碱总碱度的测定

准确称取工业纯碱试样约 2g 倾入烧杯中，加少量水，稍加热使其溶解。冷却后，将溶液定量转移至 250mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，充分摇匀。平行移取试液 25.00mL 三份，分别放入 250mL 锥形瓶中，加水 20mL，加入 1~2 滴甲基橙指示剂，用 HCl 标准溶液滴定溶液由黄色恰变为橙色即为终点。计算试样中 Na_2O 或 Na_2CO_3 的质量分数，即为总碱度。测定的各次相对偏差应在 $\pm 0.5\%$ 以内。

六、数据处理

表 1-3 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液的标定

项 目	I	II	III
$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/\text{g}$			
V_{HCl}/mL			
$c_{\text{HCl}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
$\bar{c}_{\text{HCl}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
相对偏差/%			
平均相对偏差/%			

表 1-4 总碱度的测定

项 目	I	II	III
$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / \text{g}$			
$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / \text{mL}$			
$V_{\text{HCl}} / \text{mL}$			
$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / \%$			
$\bar{\omega} / \%$			
相对偏差 / %			
平均相对偏差 / %			

七、注意事项

1. 取用无水 Na_2CO_3 时一定要将盖子盖严，以免吸湿；
2. 移取试液一定要准确，定量转移操作的手法要掌握；
3. 三次平行滴定，初读数都要在“0.00”附近。

八、思考题

1. 如果无水 Na_2CO_3 保存不当，吸收了 1% 的水分，用此基准物质标定 HCl 溶液浓度时，将对结果产生何种影响？
2. 标定 HCl 的基准物质有哪些？各有哪些优缺点？
3. 在以 HCl 溶液滴定时，怎样使用甲基橙及酚酞两种指示剂来判别试样是由 NaOH - Na_2CO_3 还是由 Na_2CO_3 - NaHCO_3 组成的？

九、参考文献

- [1] 武汉大学主编. 分析化学实验. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 166-168.
- [2] 龚凡. 分析化学实验. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000: 57-59.

实验 3 硫酸铵肥料中含氮量的测定（甲醛法）

一、预习要点

1. 酸碱指示剂的选择原理；
2. 弱酸强化的基本原理。

二、实验目的

1. 熟悉 NaOH 标准溶液的配制和标定方法；
2. 掌握甲醛法测定铵态氮的原理和方法；
3. 了解弱酸强化的基本原理。

三、实验原理

硫酸铵是常见的无机化肥，是强酸弱碱盐。由于 NH_4^+ 的酸性太弱 ($K_a = 5.6 \times 10^{-10}$)，不能用 NaOH 标准溶液直接滴定，生产和实验室中广泛采用凯氏定氮法或甲醛法测定铵盐中的含氮量。

甲醛法是基于甲醛与一定量铵盐作用，生成相当量的酸 (H^+) 和质子化的六次甲基四胺 ($K_a = 7.1 \times 10^{-6}$)，反应式如下：



所生成的 H^+ 和六次甲基四胺盐，可以用 NaOH 标准溶液准确滴定，该反应称为弱酸的强化。用酚酞作指示剂，滴定至溶液呈现稳定的微红色即为终点。

四、实验用品

1. 仪器

滴定管 (50mL)、锥形瓶 (250mL)、容量瓶 (250mL)、移液管 (25mL)、分析天平 (精度 0.1mg)、电子天平 (精度 0.01g)。

2. 试剂

0.1mol·L⁻¹NaOH 溶液、0.2%酚酞溶液、0.2%甲基红指示剂、甲醛溶液 (1+1)。

五、实验步骤

1. 0.1mol·L⁻¹NaOH 溶液的标定

参见实验 1。

2. 甲醛溶液的处理

甲醛中常含有微量甲酸，由甲醛受空气氧化所致，应除去，否则会产生正误差。处理方法如下：取原装甲醛 (40%) 的上层清液于烧杯中，用水稀释一倍，加入 1~2 滴 0.2% 酚酞指示剂，用 0.1mol·L⁻¹NaOH 溶液中和至甲醛溶液呈淡红色。

3. 试样中含氮量的测定

准确称取 1.5~2.0g 左右的 (NH₄)₂SO₄ 于烧杯中，用适量蒸馏水溶解，然后定量地移至 250mL 容量瓶中，最后用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取试液 25.00mL 于锥形瓶中，加 1~2 滴甲基红指示剂，溶液呈红色，用 0.1mol·L⁻¹NaOH 溶液中和至红色转为黄色，然后加入 10mL 已中和的 1+1 甲醛溶液，再加入 1~2 滴酚酞指示剂摇匀，静置 1min 后，用 0.1mol·L⁻¹NaOH 标准溶液滴定至溶液淡红色持续半分钟不褪，即为终点。记录读数，平行测定 3 次。

六、数据处理

根据 NaOH 标准溶液的浓度和滴定剂消耗的体积，计算试样中氮的含量。

七、注意事项

1. 甲醛常以白色聚合状态存在是，称为多聚甲醛。甲醛溶液中含有少量多聚甲醛不影响滴定。

2. 由于溶液中已经有甲基红，再用酚酞为指示剂，存在两种变色不同的指示剂，用 NaOH 滴定时，溶液颜色由红转变为浅黄色 (pH 约为 6.2)，再转变为淡红色 (pH 约为 8.2)。终点为甲基红的黄色和酚酞的红色的混合色。

八、思考题

1. 硝酸铵、氯化铵、碳酸氢铵中的含氮量能否用甲醛法测定？

2. NH₄⁺ 为什么不能用 NaOH 直接滴定？

九、参考文献

[1] GB/T 3600—2000 肥料中氨态氮含量的测定 甲醛法。

[2] 武汉大学主编. 分析化学实验. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 170.

实验 4 食用植物油酸值的测定

一、预习要点

1. 酸碱滴定法的原理；

2. 食用植物油酸值测定的意义。

二、实验目的

1. 学习实际样品的分析方法, 包括试样的制备、分析条件及方法的选择、标准溶液的配制及标定, 综合训练食品分析的基本技能;

2. 了解鉴别食用植物油脂品质好坏的基本检验方法。

三、实验原理

食用植物油脂品质的好坏可通过测定其酸值、碘值、过氧化值、羰基值等理化特性来判断。食用植物油在空气中暴露过久, 部分油脂会被水解产生游离脂肪酸, 游离脂肪酸进一步被氧化形成过氧化物, 过氧化物分解, 产生醛、酮、酸等, 并且这些物质具有刺激性气味, 油脂则被酸败。酸败的程度是以游离脂肪酸为指标的, 常以“酸值”表示。

油脂酸值是指中和 1.0g 油脂所含游离脂肪酸所需氢氧化钾的质量 (mg)。油脂中游离脂肪酸与 KOH 产生中和反应, 从 KOH 标准溶液的消耗量中可计算出游离脂肪酸的含量, 反应式如下:



同一种植物油酸值越高, 说明油脂水解产生的游离脂肪酸越多, 其质量越差、越不新鲜。测定酸值可以评定油脂品质的好坏和贮藏方法是否恰当。中国《食用植物油卫生标准》规定, 酸值: 花生油、菜子油、大豆油 ≤ 4 , 棉籽油 ≤ 1 。

四、实验用品

1. 仪器

分析天平、常用玻璃仪器。

2. 试剂

酚酞指示剂 ($10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): 溶解 1g 酚酞于 90mL (95%) 乙醇与 10mL 水中;

氢氧化钾标准溶液: $c_{\text{KOH}}=0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

五、实验步骤

1. 氢氧化钾标准溶液 ($0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的配制与标定

称取 1.4~1.5g KOH 于洁净的烧杯中, 加水溶解后稀释至 500mL, 贮存于试剂瓶中。

用差减法称取 0.15~0.20g 邻苯二甲酸氢钾三份, 分别置于三个 250mL 锥形瓶中, 各加约 25mL 水溶解, 加 2 滴酚酞指示剂, 用上述待标定的 KOH 溶液滴定至刚好出现粉红色为终点, 记录所用体积。根据邻苯二甲酸氢钾的质量和消耗的 KOH 溶液的体积求出 KOH 溶液的准确浓度。

2. 中性乙醚-乙醇 (2+1) 混合液

按乙醚-乙醇 (2+1) 混合, 以酚酞为指示剂, 用所配的 KOH 溶液中和至刚呈淡红色, 且 30s 内不褪色为止。

3. 称取 3.00~5.00g 混匀的试样, 置于锥形瓶中, 加入 50mL 中性乙醚-乙醇混合液, 振摇使油溶解, 必要时可置于热水中, 温热使其溶解。冷至室温, 加入酚酞指示剂 2~3 滴, 以氢氧化钾标准滴定溶液滴定, 至初现微红色, 且 0.5min 内不褪色为终点。

六、数据处理

$$X=\frac{V_c\times 56.11}{m}$$

式中 X ——试样的酸值, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

V ——试样消耗氢氧化钾标准溶液体积, mL;

c ——氢氧化钾标准溶液实际浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

m ——试样质量, g;

56.11——与 1.0mL 氢氧化钾标准溶液 ($c_{\text{KOH}} = 1.000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 相当的氢氧化钾质量, mg。

计算结果保留两位有效数字。

七、注意事项

当样液颜色较深时, 可减少试样用量, 或适当增加混合溶剂的用量。

八、思考题

1. 哪些指标可以表征油脂的特点?
2. 何谓酸值? 测定酸值时加入乙醇的作用是什么?

九、参考文献

GB/T 5009.37—2003 食用植物油卫生标准的分析方法。

第2章 络合滴定法

实验5 水的总硬度测定及水中钙、镁含量的分别测定

一、预习要点

1. 络合滴定的基本原理；
2. EDTA 的特点；
3. 金属指示剂的特点。

二、实验目的

1. 掌握 EDTA 标准溶液的配制和标定原理，了解 EDTA 的性质和用途；
2. 了解水的硬度测定的意义和常用的硬度表示方法；
3. 掌握 EDTA 测定水的硬度的原理和方法；
4. 掌握铬黑 T 和钙指示剂的应用，了解金属指示剂的特点；
5. 掌握 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 共存时分别测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的方法。

三、实验原理

水的硬度是一种比较古老的概念，最初是指水沉淀肥皂的能力，使肥皂沉淀的主要原因是水中存在的钙镁离子。总硬度是指水中钙镁离子的总浓度，其中包括碳酸盐硬度（也叫暂时硬度，即通过加热能以碳酸盐形式沉淀下来的钙镁离子）和非碳酸盐硬度（亦称永久硬度，即加热后不能沉淀下来的那部分钙镁离子）。

硬度对工业用水影响很大，尤其是锅炉用水，硬度较高的水要经过软化处理并经滴定分析达到一定的标准后才能输入锅炉。其他很多工业对水的硬度也有很高的要求。生活饮用水中硬度过高会影响肠胃的消化功能，我国生活饮用水卫生标准中规定硬度（以 CaCO_3 计）不得超过 $450\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。硬度的表示方法，国际、国内都尚未统一，除了上述饮用水卫生标准中的表示方法外，我国目前使用较多的表示方法还有 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

水的硬度测定分为水的总硬度测定和钙镁硬度测定两种，前者是测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的总量，后者则是分别测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量。水的总硬度测定一般采用络合滴定法，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 $K_{\text{CaY}} > K_{\text{MgY}} > K_{\text{Mg} \cdot \text{EBT}} > K_{\text{Ca} \cdot \text{EBT}}$ ，铬黑 T 先与部分 Mg^{2+} 络合为 Mg-EBT （酒红色），当 EDTA 滴入时，EDTA 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 络合，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。分别测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量时，是将水样用 NaOH 溶液调节 $\text{pH} > 12$ ，此时 Mg^{2+} 完全沉淀为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，而 Ca^{2+} 不沉淀，加钙指示剂 (NN)，则 NN 与 Ca^{2+} 络合形成红色络合物，溶液显红色，用 EDTA