

国家自然科学基金资助出版

南京师范大学教材重点建设项目资助出版

分析化学 技能训练

杨小弟 主编 李来发 王东新 副主编



化学工业出版社

国家自然科学基金资助出版
南京师范大学教材重点建设项目资助出版

分析化学技能训练

杨小弟 主编
李来发 王东新 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

分析化学技能训练作为化学实验技能训练领域的重要内容,在化学、化工专业、环境专业、生物专业以及医学、药学、食品等专业的教学中占有十分重要且不可替代的地位。本书内容涉及分析化学实验技能基本知识、分析化学技能训练、仪器分析技能训练、综合开放技能训练。既包括基础实验,酸碱滴定、氧化还原滴定、配位滴定和重量分析、光谱分析、电化学分析、色谱分析和波谱分析等经典实验内容,还包括一些开放化学实验内容,包括无机化学、有机化学、环境化学与分析化学和仪器分析的综合和交叉。具有科学性、综合性和基础性的特点。

本书适合相关专业大专院校师生、企业人员培训参考。

分析化学技能训练

主编 杨小弟

主审 王来发

图书在版编目(CIP)数据

分析化学技能训练/杨小弟主编. —北京:化学工业出版社, 2008.2

ISBN 978-7-122-02104-5

I. 分… II. 杨… III. 分析化学 IV. 0652.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第015248号

责任编辑:曾照华

装帧设计:王晓宇

责任校对:战河红

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15¼ 字数388千字 2008年2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:38.00元

版权所有 违者必究

前 言

本书是在南京师范大学化学与环境科学学院“仪器分析实验讲义”和“化学分析实验讲义”的基础上,根据我校化学教育、应用化学和环境科学专业和“理科基地”生物、医学、药学和食品等专业的特点,结合我院实验仪器和设备的具体情况,参考国内外化学分析和仪器分析实验教材,经过修改、充实后编写而成的;是南京师范大学化学与环境科学学院环境科学系和实验中心化学分析实验小组、仪器分析实验教学小组长期在实验教学第一线的教师们共同智慧的结晶。

分析化学技能训练在化学专业、环境专业、生物专业以及医学、药学、食品等专业的教学中占有十分重要且不可替代的地位。随着化学与生命科学、材料科学、环境科学、食品科学等学科领域的交叉渗透,分析化学技能所涉及基础理论、实验手段在学科交叉领域研究中正发挥着越来越大的作用。近年来,随着实验教学改革的深入和发展,分析化学实验在教学内容、教学方法及教学仪器设备等方面均有了较大的发展和变化,因此根据我校理科基地不同专业学生特点对原讲义进行重新编写势在必行。

本书共分为五个部分:分析化学实验技能基本知识、分析化学技能训练、仪器分析技能训练、综合开放技能训练和附录。“分析化学技能训练”部分包括基础实验;涉及到酸碱滴定、氧化还原滴定、配位滴定和重量分析等方面的知识。“仪器分析技能训练”部分包括光谱分析、电化学分析、色谱分析和波谱分析等技术,这些实验内容经典、技术成熟。其中还包括一些分析化学实验中的数据处理知识和仪器的原理及使用注意事项。“综合开放技能训练”是一些我们近来开放化学实验内容,包括无机化学、有机化学、环境化学与分析化学和仪器分析的综合和交叉。“附录”部分所收集的资料较为广泛,便于读者查阅和使用。每个技能训练实验中包括实验目的、实验原理、实验材料、实验方法、数据记录及思考题等。所列实验绝大多数为化学专业、环境专业、生物专业、医学专业和食品专业学生需要做的实验,具有科学性、综合性和基础性的特点,适合作为开设相关专业的高等院校的实验教材。

参加本书编写工作的有南京师范大学化学与环境科学学院环境科学系和实验中心的杨小弟、李来发、王东新、周耀明、杜江燕、陈维和吴敏老师。其中李来发负责分析化学技能训练实验部分的编写,王东新负责色谱技能训练部分的编写,周耀明负责光谱技能训练部分的编写,杜江燕负责电化学技能训练部分的编写,陈维负责波谱技能训练部分和附录部分的编写,杨小弟负责综合开放技能训练部分的编写,最后由吴敏统稿和杨小弟定稿。

本书的前身“仪器分析实验讲义”和“化学分析实验讲义”是由我院老一辈分析化学教师们呕心沥血、辛勤耕耘的成果;另外,也凝聚了我院开放化学实验的老师的心血,作者在此表示感谢!在此,我们还要特别感谢国家自然科学基金(批准号:20675039)、南京师范大学教材重点建设项目基金和《分析化学》精品课程建设基金的资助。

书中若有错误和不当之处,欢迎读者批评指正。

编 者

2008年2月于南京师范大学随园校区

目 录

第一篇 分析化学实验技能基本知识

第一章 分析化学实验的基本知识	1
第一节 分析化学技能训练的基本要求	1
第二节 实验室基本常识	1
第三节 实验室其他常识	10
第二章 化学实验中的误差分析和数据处理	18
第一节 实验数据的误差分析	18
第二节 实验数据的数据处理	21
第三章 基础化学实验中常用的简单仪器	30

第二篇 分析化学技能训练

第一章 分析天平的基本操作技术	38
第二章 滴定分析的仪器和基本操作	47
第三章 重量分析的基本操作	53
第四章 分析化学技能训练内容	57
实验 1 分析天平称量练习	58
实验 2 滴定分析基本操作	60
实验 3 NaOH 标准溶液浓度的标定	62
实验 4 铵盐中氮含量的测定 (甲醛法)	64
实验 5 HCl 标准溶液浓度的标定	65
实验 6 混合碱的分析 (双指示剂法)	67
实验 7 EDTA 标准溶液的配制与标定 (CaCO_3 法)	69
实验 8 水的总硬度的测定	71
实验 9 EDTA 标准溶液浓度的标定 (ZnO 法)	73
实验 10 铅、铋混合液中铅、铋含量的连续测定	74
实验 11 高锰酸钾标准溶液的配制和标定	76
实验 12 高锰酸钾法测定过氧化氢的含量	78
实验 13 软锰矿中 MnO_2 含量的测定	79
实验 14 $\text{SnCl}_2\text{-HgCl}_2\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定铁矿石中铁的含量 (有汞法)	80
实验 15 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制和标定	82
实验 16 间接碘量法测定铜盐中的铜	83
实验 17 钡盐中钡含量的测定 (沉淀重量法)	84
实验 18 水中化学需氧量 (COD) 的测定	86
实验 19 沉淀滴定法测定调味品中氯化钠的含量	88

第三篇 仪器分析技能训练

第一章 仪器分析实验室一般知识	90
第二章 仪器分析技能训练内容	100
实验 1、2 邻二氮菲分光光度法测定铁	101
实验 3 钢中锰的测定(分光光度法)	103
实验 4 双波长紫外分光光度法——酪氨酸存在时色氨酸含量的测定	105
实验 5 火焰原子吸收光谱法测定钙元素时磷酸根的干扰及消除	108
实验 6、7 发射光谱分析	112
实验 8 直接电位法测定饮用水中的氟	116
实验 9 磷酸的电位滴定	120
实验 10 库仑滴定法测定硫代硫酸钠的含量	123
实验 11 气相色谱在程序升温条件下和恒温条件下的分离效果的比较	125
实验 12 气相色谱法分析环己烷、甲苯、二甲苯混合物	126
实验 13 气相色谱法测定氯甲苯中甲苯的含量	128
实验 14 线性扫描伏安法测定果汁中的维生素 C	130
实验 15 可乐中咖啡因的高效液相色谱法测定	133
实验 16 苯系物的 GC-MS 法分析	137
实验 17 水中化学需氧量(COD _{Cr})的测定	140
实验 18 发射光谱定性分析	143
实验 19 原子吸收光谱测定水中镁	146
实验 20 紫外吸收光谱的绘制及有机化合物的鉴定	151
实验 21 红外吸收光谱的测定及结构分析	154
实验 22 荧光分光光度法测定维生素 C	157
实验 23 化学发光法测定水中铬	160
实验 24 环境水样中氟含量的测定	162
实验 25 库仑滴定法测定微量砷	165
实验 26 循环伏安法判断电极过程	167
实验 27 质谱法测定化合物的结构	168
实验 28 核磁共振氢谱的测定	170
实验 29 气相色谱内标法分析白酒中的杂质	172
实验 30 反相高效液相色谱法分离芳烃类化合物	174
实验 31 银丝汞膜电极法测定营养品中的微量元素	177
实验 32 阴极吸附溶出伏安法测定碘盐中的碘	178
第三章 仪器分析训练中的质量控制与统计分析	179

第四篇 综合开放技能训练

实验 1 阿司匹林的合成和质量控制	189
实验 2 ICP 测定土壤中重金属元素的含量	191
实验 3 地表水中有机物 TOC 含量的测定	195
实验 4 荧光法测定乙酸水杨酸和水杨酸	197
实验 5 从红辣椒中分离红色素	202
实验 6 人发中锌和铜的测定	204

实验 7	铁氧体法处理含铬废水	206
实验 8	非金属元素性质综合实验	208
实验 9	金属元素性质综合实验	213
实验 10	金属元素综合设计性实验	216
实验 11	茶叶中咖啡因提取和元素的分离和鉴定	218
实验 12	过碳酸钠的合成及活性氧含量的测定	221
附录		223
附录 1	弱酸、弱碱的解离常数 (298K)	223
附录 2	实验室常用酸、碱的浓度	224
附录 3	常用酸碱指示剂	224
附录 4	无机化合物在水中的溶解度	224
附录 5	溶度积常数 (291~298K)	226
附录 6	常见的共沸混合物	227
附录 7	不同温度下水的饱和蒸汽压	228
附录 8	标准电极电势 (298K)	229
附录 9	配离子的累积稳定常数 (291~298K)	234
附录 10	常用有机溶剂的物理常数	234
附录 11	容量分析常用基准物质	235
附录 12	国际相对原子质量表	235
附录 13	常见的各种 ¹ H 的化学位移	236
附录 14	常用仪器汉英对照表	237
参考文献		243

第一篇 分析化学实验技能基本知识

第一章 分析化学实验的基本知识

第一节 分析化学技能训练的基本要求

分析化学是一门实践性很强的学科。因此,分析化学实验单独设课,它与分析化学理论课教学紧密结合,是化学系的基础课程之一。

学生通过本课程的学习,可以加深对分析化学基本概念和基本理论的理解;正确熟练地掌握分析化学的基本操作,较系统地学习分析化学实验的基本知识,学习并掌握典型的分析化学方法;树立“量”的概念,运用误差理论和分析化学理论知识,找出实验中影响分析结果的关键环节,在实验中做到心中有数,统筹安排,学会合理地选择实验条件和实验仪器,正确处理实验数据,以保证实验结果准确可靠;培养良好的实验习惯,实事求是的科学态度、严谨细致的工作作风和坚韧不拔的科学品质;通过自拟方案实验,培养学生分析归纳能力、创新精神和独立工作能力。为学习后续课程和将来参加工作打下良好的基础。

为达到上述目的,要求学生做到以下几点。

① 实验前必须认真预习,理解实验原理,熟悉实验步骤及注意事项,做到心中有数,并写好预习报告。

② 严格遵守实验规定,保持室内安静、整洁。实验台保持清洁,仪器和试剂摆放整齐有序。注意节约使用纯水和化学试剂。爱护仪器,注意安全。

③ 实验要严格按照规范进行操作,仔细观察,及时记录,勤于思考,学会运用所学的理论知识解释实验现象,研究实验中的问题。

④ 实验中的现象和测量得到的实验数据必须记录在实验记录本上,不得涂改。实验结束后,根据实验记录认真整理、分析、归纳、计算,并及时写好实验报告,按时交给老师批阅(详见实验数据的记录、处理和实验报告)。

⑤ 实验课开始和学期结束时,都要按照仪器清单认真清点自己使用的一套仪器。实验中损坏和丢失的仪器及时领取补齐,期末按有关规定赔偿。

第二节 实验室基本常识

一、玻璃器皿的洗涤

分析化学实验中使用的玻璃器皿应洁净透明,其内壁能为水均匀地润湿而且不挂水珠。

(一) 洗涤方法

实验室中常用的烧杯、锥形瓶、量筒和离心管等可用毛刷蘸合成洗涤剂刷洗,再用自来

水冲洗干净,然后用纯水涮洗内壁三次。

滴定管、移液管、吸量管和容量瓶等具有精密刻度的玻璃量器,不宜用刷子刷洗,可以用合成洗涤剂涮洗,必要时用热的洗涤剂浸泡一段时间后,再用自来水洗净。若此法仍不能洗净,可用铬酸洗液洗涤。洗涤时尽量将仪器内壁的水沥干,再倒入适量铬酸洗液,转动或摇动仪器,让洗液布满仪器内壁,待与污物充分作用后,将铬酸洗液倒回原来瓶中,再用自来水洗净,最后用纯水润洗三次。

分光光度法用的比色皿使用光学玻璃制成,易被有色物污染。可用热的合成洗涤剂或盐酸-乙醇混合液浸泡内壁数分钟,然后依次用自来水及纯水洗净。不可用碱溶液和强氧化剂洗比色皿。

洗涤过程中,要注意节约用水,无论使用自来水或纯水都应遵循少量多次的原则,每次用水量约为总容量的10%~20%左右。实际工作中要根据污物的性质选择适宜的洗涤剂。

(二) 常用的洗涤剂

1. 铬酸洗液

铬酸洗液是含有饱和 $K_2Cr_2O_7$ 的浓 H_2SO_4 溶液。它具有很强的氧化性,适宜洗涤无机盐、油污和部分有机物。其配制方法是,称取 25g 工业级 $K_2Cr_2O_7$ 于烧杯中,加 50mL 热水溶解后,在不断搅拌下,缓慢加入 450mL 工业级浓 H_2SO_4 ,溶液呈暗红色,冷却后,转入玻璃瓶中,备用。铬酸洗液可反复使用,当溶液呈绿色时,表明洗液已经失效,必须重新配制。铬酸洗液腐蚀性很强,且六价铬对人体有害,使用时应注意安全。

2. 合成洗涤剂

这类洗涤剂主要是洗衣粉、洗洁精等,适用于洗涤油污和某些有机物。

3. 碱性高锰酸钾洗液

用于洗涤油污和某些有机物,其配制方法是,将 4g $KMnO_4$ 溶于少量水中,慢慢加入 100mL $100g \cdot L^{-1}$ 的 $NaOH$ 溶液即可。

4. 酸性草酸和盐酸羟胺洗涤液

适用于洗涤氧化性物质,如沾有 $KMnO_4$ 、 MnO_2 、 Fe^{3+} 等的容器。其配制方法是,取 10g 草酸或 1g 盐酸羟胺溶于 100mL 1:1 的盐酸溶液中即可。一般前者较为经济。

5. 盐酸-乙醇溶液

将化学纯盐酸和乙醇按 1:2 的体积比混合即可。适用于洗涤被有色物污染的比色皿、容量瓶和吸量管等。

6. 有机溶剂洗涤液

用于洗聚合体、油脂及其他有机物。可直接取丙酮、乙醚、苯使用,或配成 $NaOH$ 的饱和乙醇溶液使用。

二、分析用纯水

纯水是分析化学实验中最常用的纯净溶液和洗涤剂。根据分析的任务和要求不同,对水的纯度的要求也不同。一般的分析工作采用蒸馏水或去离子水即可,而对于超纯物质的分析,则要求使用纯度较高的高纯水(一级水)。

我国将分析实验室用水分为三级。电导率是纯水质量的综合指标,一、二、三级水的电导率分别小于或等于 $0.01mS \cdot m^{-1}$ 、 $0.10mS \cdot m^{-1}$ 、 $0.50mS \cdot m^{-1}$ 。一、二级水的电导率必须“在线”(即将测量电极安装在制水设备的出水管道内)测量。纯水在贮存和与空气接

触中都会引起电导率的改变。水越纯,其影响越显著,一级水必须临用前配制,不宜存放。

(一) 纯水的制备

制备纯水常用以下三种方法。

1. 蒸馏法

自来水在蒸馏器中加热汽化,水蒸气冷凝而成蒸馏水。蒸馏器的材料有铜、玻璃、石英等,其中石英蒸馏器制备的蒸馏水含杂质最少。该法能去除水中非挥发性杂质,但不能去除易溶于水的气体。

2. 离子交换法

这是应用离子交换树脂分离水中杂质离子的方法,故制得的水称为去离子水。目前多采用阴、阳离子交换树脂的混合床来制备纯水。该法制备水量大、成本低、去离子能力强,但不能除掉水中非离子型杂质,而且操作较复杂。

3. 电渗析法

它是在外电场作用下,利用阴、阳离子交换膜对溶液中的离子选择性透过,使杂质离子从水中分离出来的方法。该法不能除掉非离子型杂质,而且去离子能力不如离子交换法。但再生处理比离子交换柱简单,电渗析器的使用周期也比离子交换柱长。好的电渗析器制备的纯水质量可达到三级的水平。

三级水是最常使用的纯水,可用上述三种方法制取。除用于一般化学分析实验外,还可用于制取二级水、一级水。

二级水可用多次蒸馏或离子交换法制取。它主要用于仪器分析实验或无机痕量分析。

一级水可用二级水经石英蒸馏器蒸馏或经阴、阳离子混合床处理后,再经 $0.2\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤制取。它主要用于超痕量 ($w < 10^{-6}$) 分析级对微粒有要求的实验,如高效液相色谱分析用水。一级水应存放于聚乙烯瓶中,临用前制备。

(二) 纯水的检验

纯水的检验有物理方法(测定水的电导率)和化学方法两类。现将纯水检验的主要项目介绍如下。

1. 电导率

水的电导率越小,表明水中所含杂质离子越少,水的纯度越高。测量一级水、二级水时,电导池常数为 $0.01 \sim 0.1$, 进行在线测量;测量三级水时,电导池常数为 $0.1 \sim 1$, 用烧杯接取 400mL 水样,立即进行测定。

2. pH

用酸度计测定纯水的 pH 通常在 6 左右。

3. Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子

取 25mL 水于小烧杯中,加 1 滴 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铬黑 T, 5mL $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液,若呈蓝色,说明上述离子含量甚微,水合格;若呈红色,则说明水不合格。

4. 氯化物

取 20mL 水于试管中,用 1 滴 $4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 酸化,加入 $1 \sim 2$ 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 ,若出现白色乳状物,则水不合格。

5. 硅酸盐

取 10mL 水于小烧杯中,加入 5mL $4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 , 5mL $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 钼酸铵,室温下

放置 5min 后，加入 5mL $100\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_3 ，观察是否出现蓝色，如呈蓝色则不合格。

三、化学试剂

(一) 化学试剂的分类和一般试剂的规格

化学试剂种类繁多，分类的标准不尽相同。本书将简要介绍一般试剂、标准试剂、高纯试剂和专用试剂。

一般试剂是实验室中最普遍使用的试剂，其规格是以其中所含杂质的多少来划分，包括一级、二级、三级（四级已很少见）及生物试剂。一般试剂的规格和适用范围见表 1-1。

表 1-1 一般试剂的规格和适用范围

等 级	名 称	符 号	适用范围	标签颜色
一级	优级纯	G. R.	精密分析实验	绿
二级	分析纯	A. R.	一般分析实验	红
三级	化学纯	C. P.	一般化学实验	蓝
	生物试剂	B. R.		黄色等

标准试剂是用于衡量其他待测物质化学量的标准物质，我国习惯称其为基准试剂。标准试剂的特点是主体含量高而且准确可靠。我国规定容量分析第一基准和容量分析工作基准其主体含量分别为 $100\% \pm 0.02\%$ 和 $100\% \pm 0.05\%$ 。

高纯试剂中的杂质含量低于优级纯或基准试剂，其主体含量与优级纯试剂相当，而且规定检测的杂质项目要多于同种的优级纯或基准试剂。它主要用于痕量分析中试样的分解及试液的制备。如测定试样中超痕量铅，就须用高纯盐酸溶液，因为优级纯盐酸所引入的铅可能比试样中的铅还多。

专用试剂是指具有专门用途的试剂。例如仪器分析专用试剂中有色谱分析标准试剂、薄层分析试剂、核磁共振分析专用试剂、光谱纯试剂等。专用试剂主体含量较高，杂质含量很低。如光谱纯试剂的杂质含量用光谱分析法已测不出或者杂质的含量低于某一限度，它主要用于光谱分析中的标准物质。但光谱纯试剂不能作为分析化学中的基准试剂。

(二) 化学试剂的合理使用

在分析工作中所选用试剂的纯度、级别要与所用的分析方法相当。要结合具体的实验情况，根据分析对象的组成、含量，对分析结果准确度的要求和分析方法的灵敏度、选择性，合理地选用相应级别的试剂。在满足实验要求的前提下，要注意节约的原则，就低不就高。

分析化学实验通常使用分析纯试剂；仪器分析实验一般使用优级纯、分析纯或专用试剂。

如实验对主体含量要求高，宜选用分析纯试剂；若对杂质含量要求高，则要选用优级纯或专用试剂。

试剂在存放和使用过程中要保持清洁，取用下的瓶盖应倒放在实验台面上，取用后立即盖好，防止污染和变质。固体试剂应用洁净、干燥的药匙取用，多取的试剂不许倒回原瓶中。取用强碱性试剂后的药匙应立即洗净，以免腐蚀。氧化剂、还原剂必须密闭，避光保存。易挥发的试剂应低温存放，易燃、易爆试剂要贮存于避光、阴凉通风的地方，并要有安全措施。剧毒试剂要专门妥善保管。所有试剂瓶上应标签完好。

本书中各种实验所用试剂,除另有注明外,均为分析纯。

四、标准物质和溶液的配制

在国民经济的许多部门及科学研究工作中都离不开分析测试工作。为保证测定结果准确可靠,并具有公认的可比性,必须使用标准物质标定溶液浓度、校准仪器和评价分析方法。因此,标准物质是测定物质组成、结构和其他有关特性量值过程中不可缺少的一种标准器具。目前我国已有一千多种标准物质,例如分析化学中标定溶液浓度的基准试剂,冶金、机械部门研制并得到广泛应用的矿物、纯金属、合金、钢铁等标准试样。

(一) 标准物质

1. 标准物质的性质

1986年,我国国家计量局接受了由国际标准化组织提出的并为国际计量局所确认的标准物质的定义。标准物质——已确定其一种或几种特性,用于校准测量起居、评价测量方法或确定材料特性量值的物质。

标准物质是由国家最高计量行政部门颁布的一种计量标准,起到统一全国量值的作用。它具有材料均匀、性质稳定、批量生产、准确性等特性,并有标准物质证书(其中标明特性量值的标准值及定值的准确度等内容)。此外,某些标准物质的试样还应系列化,以消除待测试样与标准试样两者间因主体成分性质的差异给测定结果带来的系统误差。例如要分析某牌号钢铁试样时,应选择牌号相同而且组成近似的钢铁标准试样配制标准系列。

2. 标准物质的分级

我国的标准物质分为一级、二级两个级别。一级标准物质采用绝对测量法定值,定值的准确度要具有国内最高水平。它主要用于研究和评价标准方法。二级标准物质的定值和高精度测量仪器的校准。二级标准物质采用准确可靠的方法或直接与一级标准物质比较的方法定值,定值的标准度一般要高于现场(即实际工作)测量准确度的3~10倍。二级标准物质主要用于研究和评价现场分析方法及现场标准溶液的定值,是现场实验室的质量保证,二级标准物质又称为工作标准物质,它的产品批量较大,通常分析实验时所用的标准试样都是二级标准物质。

3. 化学试剂中的标准物质

目前,我国的化学试剂中只有滴定分析基准试剂和pH基准试剂属于标准物质,其产品只有十几种,我国规定第一基准试剂(一级标准物质)的主体含量为99.98%~100.02%,其值采用准确度最高的精确库仑滴定法测定。工作基准试剂(二级标准物质)的主体含量为99.95%~100.05%,以第一基准试剂为标准,用称量滴定法(重量滴定法)定值。工作基准试剂是滴定分析实验中常用的计量标准,可使被标定溶液的不准确度在 $\pm 0.2\%$ 以内。

一级pH基准试剂(一级标准物质)的pH(s)的总不确定度为 ± 0.005 ,它通常只用于pH基准试剂的定值和高精度酸度的校准。

pH基准试剂(二级标准物质)的pH(s)的总不确定度为 ± 0.01 ,用该试剂按规定方法配制的溶液称为pH标准缓冲溶液,它主要用于酸度计的校准。

基准试剂仅是种类繁多的标准物质中很小的一部分。分析化学实验室中还经常使用非试剂类的标准物质,例如纯金属、合金、矿物、纯气体或混合气体、药物、标准溶液等。

(二) 标准溶液

标准溶液是已确定其主体物质浓度或其他特性量值的溶液。分析化学中常用的标准溶液

主要有三类,即滴定分析用标准溶液、仪器分析用标准溶液和测量溶液 pH 用标准缓冲溶液。

1. 滴定分析用标准溶液

滴定分析用标准溶液用于测定试样中的常量组分,其浓度值保留四位有效数字,其不确定度为 $\pm 0.2\%$ 左右。主要有两种配制方法。一是直接法,即用分析天平准确称量一定质量的工作基准试剂或相当纯度的其他标准物质(如纯金属)于小烧杯中,用适量水或其他试剂溶解后,定量转移至容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。这种配制方法简单,但成本高,不宜大批量使用,而且很多标准溶液无适合的标准物质配制(如 NaOH、HCl、KMnO₄ 等);二是间接配制法(标定法),即最普遍的使用方法:先用分析纯试剂配制所需浓度的溶液(用台秤和量筒),然后利用该物质与适当的工作基准试剂或其他标准物质或另一种已知准确浓度的标准溶液的反应来确定准确浓度。

我国习惯上将滴定分析用的工作基准试剂和某些纯金属这两类标准物质称为基准物质。基准物质具有确定的化学组成,其组成与化学式相符,纯度高(含量 $>99.9\%$),在空气中稳定等特点。滴定分析中常用的基准物质见表 1-2。

表 1-2 滴定分析中常用的基准物质

基准物质	化学式	干燥条件(至恒重)/℃	标定对象
无水碳酸钠	Na ₂ CO ₃	270~300	酸
硼砂	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	放在含 NaCl 和蔗糖饱和溶液的干燥器中	酸
邻苯二甲酸氢钾	KHC ₈ H ₄ O ₄	105~110	碱
草酸	H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O	室温空气干燥	碱或 KMnO ₄
重铬酸钾	K ₂ Cr ₂ O ₇	140	还原剂
溴酸钾	KBrO ₃	130	还原剂
碘酸钾	KIO ₃	130	还原剂
铜	Cu	室温干燥器中保存	还原剂
三氧化二砷	As ₂ O ₃	室温干燥器中保存	还原剂
草酸钠	Na ₂ C ₂ O ₄	105~110	
碳酸钙	CaCO ₃	110	EDTA
锌	Zn	室温干燥器中保存	EDTA
氧化锌	ZnO	800	EDTA
氯化钠	NaCl	500~550	AgNO ₃
硝酸银	AgNO ₃	H ₂ SO ₄ 干燥器	氯化物或硫氰酸盐

基准物质要预先按规定的方法进行干燥。配制标准溶液要选用符合实验时要求的纯水,配位滴定和沉淀滴定对纯水的质量要求较高,一般要求高于三级水的标准,其他标准溶液通常使用三级水。配制 NaOH、Na₂S₂O₃ 等标准溶液时,要使用临时煮沸并快速冷却的纯水。配制 KMnO₄ 溶液要加热至沸,并保持微沸 1h 放置 2~3 天后用微孔玻璃漏斗过滤,滤液贮存于棕色瓶中。

当标定 EDTA 溶液浓度时,可用多种标准物质及指示剂,此时要注意保持标定和测定试样的条件相同或相近,以减小系统误差。

标准溶液应密闭保存,避免阳光直射甚至完全避光,见光易分解的标准溶液用棕色瓶贮

存。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。溶液的标定周期长短，除与溶质本身性质有关外，还与配制方法、保存方法及实验室气氛有关。较稳定的标准溶液的标定周期为1~2个月。

当对实验结果的精确度要求不是很高时，可用优级纯或分析纯试剂代替同种的工作基准试剂进行标定。本书定量化学分析实验中的溶液标定，一般以优级纯或分析纯（主体含量同于优级纯）试剂代替工作基准试剂。

2. 仪器分析用标准溶液

仪器分析种类繁多，不同的仪器分析实验对试剂的要求也不同。配制仪器分析中的标准溶液可能用到专门试剂、高纯试剂、纯金属及其他标准物质、优级纯及分析纯试剂等。同种仪器分析方法，当分析对象不同时所用试剂的级别也可能不同。配制仪器分析用标准溶液的纯水应使用二级纯水。

仪器分析标准溶液的浓度都比较低，除用物质的量浓度表示外，常用质量浓度表示。稀溶液的保质期较短，通常配成比使用的溶液高1~3个数量级的浓溶液作为贮备液，临用前进行稀释。当稀释倍数高时，采用逐次稀释的方法。

为防止溶液在存放过程中，容器对标准溶液的污染和吸附，有些金属离子的标准溶液宜贮存于聚乙烯瓶中。

3. pH 用标准缓冲溶液

用酸度计测量溶液的pH时，必须先用pH基准试剂配制的pH标准缓冲溶液对仪器进行校准（定位）。pH标准溶液的浓度用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示，并接近待测溶液的pH。pH标准缓冲溶液的pH是在一定温度下，经过实验精确测定的。6种pH标准缓冲溶液在不同温度下的pH见表1-3，其不准确度为 $\pm 0.01\%$ 。

表 1-3 pH 标准缓冲溶液在不同温度下的 pH

pH \ 温度/°C		10	15	20	25	30	35
试剂浓度 ^①							
四草酸钾 0.05		1.67	1.67	1.68	1.68	1.68	1.69
酒石酸氢钾(饱和)		—	—	—	3.56	3.55	3.55
邻苯二甲酸氢钾 0.05		4.00	4.00	4.00	4.00	4.01	4.02
磷酸氢二钠 0.025		6.92	6.90	6.88	6.86	6.85	6.84
磷酸二氢钾 0.025							
四硼酸钠 0.01		9.33	9.28	9.23	9.18	9.14	9.11
氢氧化钙(饱和)		13.01	12.82	12.64	12.46	12.29	12.13

① 浓度单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，在文献中为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

配制pH标准缓冲溶液纯水的电导率应不大于 $0.02\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，配制碱性溶液所用纯水应预先煮沸15min以上，以除去其中的 CO_2 。

有的pH基准试剂有袋装产品，使用很方便，直接将袋内的试剂全部溶解并稀释至规定体积即可使用。缓冲溶液一般可保存2~3个月，若发现浑浊、沉淀或发霉，则须重新配制。

（三）一般溶液的配制及保存方法

分析实验室中所用的试剂及溶液的品种繁多，有定性分析用的阴、阳离子试液，大量的

酸、碱、盐溶液和有机试剂等。如何正确地配制和保存这些溶液，是做好实验的基本保证。

1. 配制及保存溶液的原则

(1) 配制溶液时，要牢固地树立“量”的概念，要根据溶液的准确度的要求，合理地选择称量用的天平（台秤或分析天平）及量取溶液的量器（量筒或移液管），考虑好记录数据应保留几位有效数字，配好的溶液应如何贮存。

(2) 定性分析用的阴、阳离子试液，一般先配成贮备液（ $100\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ），将其稀释 10 倍成练习液（ $10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。

(3) 易浸蚀或腐蚀玻璃的溶液，如含氟的盐类及苛性碱等应保存在聚乙烯瓶中。

(4) 易挥发、易分解的溶液，如 KMnO_4 、 I_2 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 AgNO_3 、 NaBiO_3 、 TiCl_3 、溴水、氨水以及 CCl_4 、 CHCl_3 、丙酮、乙醚、乙醇等有机溶剂应存放在棕色瓶中，密闭好放在暗处阴凉地方。

(5) 有些易水解的盐类，配制成溶液时，须先加入适量的酸（或碱）再用水或稀酸（或碱）稀释。有些易氧化或还原的试剂及易分解的试剂，常在使用前临时配制，或采取措施防止氧化或分解。

(6) 配好的溶液存放在试剂瓶中，大量的应贮存于塑料桶内，并立即贴上标签，注明试液名称、浓度及配制日期。

2. 溶液中待测组分含量的表示方法

一般用物质的量的浓度（简称浓度） c_B （ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）、质量浓度 ρ_B （ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ ）或质量摩尔浓度 m_B （ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）表示。

在分析化学实验中有时还用体积比 $\varphi(A:B)=m:n$ 表示。如 1 体积浓盐酸与 3 体积水配制的盐酸溶液，可以记为 $\varphi(\text{HCl}:\text{H}_2\text{O})=1:3$ ，因 B 物质为 H_2O ，可简写为 $\varphi(\text{HCl})=1:3$ ，一般俗称 1:3 HCl。

五、实验室安全知识

分析化学实验中，经常使用水、电、煤气；大量易破损的玻璃仪器和某些精密分析仪器；具有腐蚀性的易燃、易爆或有毒的化学试剂。为确保环境不受污染，确保人身安全和实验室、仪器、设备的安全，保证实验的正常进行，必须严格遵守实验室安全规则。

① 实验室内严禁吸烟，一切化学药品严禁入口。水、电、煤气用完后，应立即关闭。

② 实验完毕后必须洗手。离开实验室时，应仔细检查水、电、煤气、门窗是否关好。

③ 使用浓酸、浓碱及其他具有强烈腐蚀性试剂时，切勿溅在皮肤和衣物上。使用浓 HNO_3 、浓盐酸、 HClO_4 、氨水时，均应在通风橱内进行。夏天开启浓氨水、浓盐酸时一定要先用自来水将其冷却，再打开瓶盖。

④ 使用易燃的有机溶剂（如乙醚、乙醇、三氯甲烷、丙酮、苯等）必须远离火焰和热源，用完后立即盖紧瓶盖，放在阴凉通风处保存。用过的试剂倒入回收瓶中。低沸点的有机溶剂不能直接在明火或电炉上加热，而应在水浴上加热。

⑤ 使用高压气体钢瓶（如氢气、乙炔）时，要严格按照规定进行操作，钢瓶应存放远离明火、通风良好的地方。钢瓶在更换前仍应保持一部分压力。

⑥ 使用各种仪器时，要在教师讲解或阅读操作规程后，方可动手操作。

⑦ 如发生烫伤或割伤应及时处理，严重者应立即送医院治疗。

⑧ 实验室万一发生火灾，要保持镇静，立即切断电源及燃气源，并根据起火的原因，

采取针对性的灭火措施。一般的小火用湿布、防火布或沙子覆盖燃烧物灭火。不溶于水的有机溶剂以及能与水起反应的物质如金属钠，一旦着火绝不可用水浇，应该用砂土压或用二氧化碳灭火器灭火。如电器起火，不可用水冲，应当立即切断电源再用四氯化碳灭火器灭火。情况紧急时应立即报警。

⑨ 使用汞盐、砷化物、氰化物等剧毒物品时，要特别小心，用过的废物、废液不可乱扔，应回收集中处理。

⑩ 实验室应保持整洁，废纸、废毛刷、玻璃碎片应投入废物桶内。要保持水槽的清洁，废酸、废碱应小心倒入废液缸内，切勿倒入水槽，以免腐蚀下水管道。

⑪ 使用汞时要特别小心，切勿泼洒在实验台面和地面上，使用后的汞切不可倒入下水道或废物桶内，应倒入专用的回收容器中，万一发现少量汞洒落，应尽量收集干净，然后在可能洒落的地方撒上硫黄粉，最后清扫干净，并集中作固体废物处理。

六、实验数据的记录和实验报告

(一) 实验数据的记录

学生应有专门的实验记录本，标上页码，不得撕去任何一页。不得将数据记录在单页纸上或小纸片上，或随意记录在其他任何地方。

实验过程中要及时地将所发生的现象、结果、主要操作（含仪器、试剂）和测量数据清楚、准确地记录下来。切忌掺杂个人主观因素，绝不能拼凑和伪造数据。

记录测量数据时，应注意有效数字的保留。例如用分析天平称量时，应记录至 0.0001g ，滴定管和吸量管的读数应记录至 0.01mL 。总之，要记录所用测量仪器最小刻度的下一位。

实验记录中的每一数据，都是测量的结果。因此，重复观测时，即使数据完全相同，也应记录下来。

进行记录时，无论文字和数据都应清楚、整洁。原始测量数据的记录通常用列表法，这样既简明又清楚。

在实验过程中如发现数据记录或计算有错误时，不得涂改，应将其用线划去，在旁边重新写上正确的数字。

(二) 实验报告

实验结束后，应根据实验记录进行整理，及时认真地写出实验报告，这是培养学生分析及归纳能力、严谨细致的工作作风的有效途径之一。实验报告一般包括实验编号，实验名称，日期，实验原理，实验记录 [主要实验步骤（含试剂、仪器）、现象、测量数据]，结果（附计算公式）和讨论。实验报告的繁简和取舍要根据实验类型（定性分析、定量分析）和实验的具体内容而定。总之，要真实、准确反映所做的实验，以清楚、简明、整洁为原则，实验报告的形式可以不拘一格，但在可能的情况下，尽量采用表格式。

1. 定性分析实验报告

关于离子鉴定方法的实验报告格式示例见表 1-4。

关于未知物的实验，不要求写详细报告，只需报告所检出的离子。必要时，写出离子的大约检出量，如大量 ($>5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)、中量 ($0.5 \sim 5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)、小量 ($<0.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。估计的方法是取已知浓度（如 $5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）的该离子的试液，用对照实验与未知液进行比较。

表 1-4 银组离子的分析鉴定

离子	试剂及反应条件	鉴定方法	干扰及消除	鉴定步骤	现象和结果
Ag ⁺	6mol · L ⁻¹ 盐 酸溶液	Ag ⁺ + Cl ⁻ = AgCl ↓ (白)	PbCl ₂ 、HgCl ₂ 干扰, 但两者都 不溶于 NH ₃ , 可 与 AgCl 分离	Ag ⁺ 试液 1 滴 + HCl 1 滴 AgCl 沉淀加 NH ₃ 水 5 滴搅拌 Ag(NH ₃) ₂ ⁺ 中加 HNO ₃ 酸化	AgCl (白色沉淀), AgCl 沉淀 溶于 NH ₃ , 生成 Ag(NH ₃) ₂ ⁺ , 酸 化后又生成 AgCl 沉淀, 证实 有 Ag ⁺

关于混合物系统分析的实验可采用分析系统图表的格式, 见后面的定性分析实验, 但实验现象可在有关位置上注得详细些, 反应方程式则注明编号写在表外备查。

在实验记录报告中, 有些常用术语可用简略符号表示, 例如 5d (5 滴)、白 ↓ (白色沉淀)、棕 ↑ (棕色气体)、△ (加热)、↓ (搅拌)、⊥ (蒸发)、↙ ↘ (离心沉降包括离心液

2. 定量分析实验报告

定量分析实验报告的参考格式如下。

实验编号 实验名称

一、实验原理 简要地用文字或化学反应方程说明。

二、实验步骤 应简明扼要写出。

三、实验数据及处理 将实验数据列成表格的形式, 表格中除原始测量数据外, 还应该包括计算公式, 及按公式计算的中间步骤和最后测定结果。

四、问题讨论 包括教材中实验后面的思考题和对实验中观察到的现象进行分析和讨论。

第三节 实验室其他常识

一、化学实验室的概貌

化学实验室的概貌基本上相同, 主要由实验台、洗涤设施、通风装置、废液回收装置、220V 交流电和管道煤气等组成。如果条件允许的话, 还应配备 36V 以下直流电、蒸馏水管道、烟雾报警系统和喷淋装置。同时化学实验室的基本附件有灭火细沙和灭火器, 最好还应配备洗眼器。

学生进入实验室之后的第一件事就是要了解实验室的基本情况, 以便今后很好地进行实验和出现事故时能及时应对。

二、试剂的存放

化学试剂应储存在通风良好、干净和干燥的房间, 要远离火源, 并要注意防止水分, 灰尘和其他污染物质的污染。同时, 根据试剂的不同性质应有不同的储存方法。

液体试剂通常放在细口瓶中; 固体试剂则存放在广口瓶中; 见光易分解的试剂 (如 AgNO₃、KMnO₄、CHCl₃、CCl₄ 等) 应装在棕色瓶中; 碱性很强的试剂 (如 NaOH、KOH、浓氨水、Na₂SO₃ 等) 应盛放在有橡皮塞的瓶中; 氢氟酸只能装在塑料瓶中; H₂O₂ 见光易分解, 但是不能装在棕色玻璃瓶中, 因为玻璃中的微量金属会对 H₂O₂ 分解起催化作用, 因而应存放在不透明的塑料瓶中, 必要时应用黑色纸或塑料袋罩住以避光。盛液体的瓶盖多为磨口的。特殊试剂应有特殊的储存方法, 如金属钠浸在煤油中, 白磷