

高等学校“十二五”规划教材

综合化学实验

ZONGHE
HUAXUE SHIYAN

刘希光 主 编
李桂英 刘 刚 陈 厚 副主编



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

综合化学实验

刘希光 主编

李桂英 刘 刚 陈 厚 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书精选 53 个实验,分为基础性综合实验、研究设计性综合实验和附录三部分,其中基础性综合实验 21 个,研究设计性综合实验 32 个。

书中大部分实验来源于生产实践和教师的科研成果,具有较强的应用性、综合性和创新性,并涉及学科发展的前沿和交叉。每个实验都含有多步合成或多种分析方法的综合应用,内容涉及无机和分析化学、有机化学、物理化学、材料化学、应用化学和高分子材料等领域。基础性综合实验主要对学生进行不同专题的化学实验操作和研究方法的训练。研究设计性综合实验旨在扩展学生的知识领域,培养学生独立实验的能力和运用现代仪器综合分析问题、解决问题的能力。为满足研究应用的需要,附录部分提供了化学实验中的常用数据表。

本书可作为高等院校理工科化学专业、应用化学专业、高分子材料与工程专业或材料化学专业高年级学生的综合化学实验课程教材以及研究生的实验参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

综合化学实验/刘希光主编. —北京: 化学工业出版社, 2015. 7
高等学校“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-24054-5

I. ①综… II. ①刘… III. ①化学实验-高等学校-教材 IV. ①O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 106309 号

责任编辑: 宋林青 王 岩
责任校对: 王素芹

文字编辑: 孙凤英
装帧设计: 刘剑宁

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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 12½ 字数 318 千字 2015 年 9 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: 25.00 元

版权所有 违者必究

前言

综合化学实验是在掌握化学实验的基本原理和基本操作基础上开设的,与化学学科前沿紧密结合,内容涉及无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分子化学和材料化学等各分支学科中的实验技术和实验方法,将较多的实验基本理论和技能融合到一个实验中,具有较强综合性、创新性和应用性的实验课程;同时增加了基础化学实验中学生未接触的实验操作训练。综合化学实验的开设对于提高学生运用基础化学实验技能解决实际问题的能力、设计实验的能力以及操作和使用现代仪器的能力,培养具有较强的实践能力和创新能力的高素质综合人才具有重要的意义。

本书内容的选取以对学生进行综合素质培养和科学研究训练为目的,实验内容大多来自教师的科研项目、生产实践以及大学生课外科技创新项目等,涉及无机材料、有机材料、高分子材料的合成与性能以及各种材料的物理化学性质的表征等。每一个实验在内容上都包含有多步合成或多种分析方法的综合应用。在选择实验时,除注重实验的普适性和应用性以外,还特别注重实验的综合性、创新性和实验内容的与时俱进。同时注重多学科交叉,如无机与分析、有机与高分子等不同学科的组合。在实验过程中涉及很多现代常用仪器设备的使用,如红外光谱、紫外光谱、X射线光谱、核磁共振、原子吸收、扫描电镜等,对于提高学生的实验操作能力、综合解决问题能力以及培养科研思维能力起到很大的帮助。部分实验内容还有进一步探索的余地,为学生创新能力的发挥留有空间。另外,各组实验在训练内容上具有不同的侧重点和不同的难度,以适应不同专业发展方向学生的不同要求,可根据学生的具体情况及设备条件等进行灵活调整,结合学生情况因材施教。

全书内容分为基础性综合实验、研究设计性综合实验和附录三部分。第1部分基础性综合实验,共包含21个实验,以无机化合物或有机化合物的制备、分析、表征等各种实验技术以及基本化学理论为主线选择实验内容。主要对学生进行不同专题实验操作和研究方法的训练。通过这些实验,学生可以学习各种常用仪器的使用、各类化学物质的合成方法、实验参数的研究以及性能测定方法,侧重化学各分支学科的融合和单元操作的衔接。第2部分研究设计性综合实验,包含32个实验,涉及材料化学、应用化学、高分子材料等领域,选择某些代表性材料的合成、表征为实验内容,如纳米材料 and 多孔材料的制备、智能材料的分析和表征等,旨在扩展学生的知识领域,提高学生独立实验、综合分析问题和解决问题的能力,注重学科前沿和科学研究能力的培养。第3部分为附录,包含各类实验中常用数据表,如常用酸、碱的相对密度与浓度,常用有机溶剂的沸点及相对密度等,便于查阅。

本书由鲁东大学化学与材料科学学院刘希光教授主编,负责全书的策划和统稿,李桂英、刘刚、陈厚任副主编,参加撰写的还有徐强、郭振良、徐彦宾等老师。其他编写者已在每个实验的最后注明。全书由刘希光、陈厚、李桂英和刘刚等经过多次反复讨论和认真修改最后定稿。

本书在编写过程中得到了山东省高等学校教学改革重点项目(2012030)、山东省名校工

程建设项目、鲁东大学应用型人才培养改革与建设项目（412—20140407）的资助。本教材在编写过程中参考了国内外的相关书刊，并得到了化学工业出版社的支持和帮助，在此深表感谢。

由于《综合化学实验》内容涉及面广、信息量大，且限于编者水平，尽管在内容取舍和编写中尽了最大努力，但书中不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2015 年 1 月

目 录

CONTENTS

第 1 部分 基础性综合实验	1
实验 1 硫酸四氨合铜的制备及组成测定	1
实验 2 二水合草酸镍的制备及组成测定	3
实验 3 过碳酸钠 ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) 的制备及产品质量检验	5
实验 4 分光光度法测定食品中的钙含量	7
实验 5 分光光度法检测水中六价铬及总铬的含量	10
实验 6 气相色谱内标法测定混合溶剂中乙醇等 4 种组分的含量	13
实验 7 巯基化聚苯乙烯-二乙烯苯的合成与表征	17
实验 8 复合氢氧化物媒介法制备 Ag_2Te 固体电解质材料	19
实验 9 抗癫痫药苯妥英钠的合成	21
实验 10 香豆素的催化合成	25
实验 11 手性催化剂——1,1'-联-2-萘酚 [(±)-BINOL] 的合成、表征及拆分	28
实验 12 单金属、合金共电沉积及极化曲线的测定	32
实验 13 二组分金属固液相图的测定及相图绘制	35
实验 14 可逆波循环伏安图的测定及玻碳电极有效面积的测算	39
实验 15 电渗法测定 SiO_2 对水的 ζ 电势	42
实验 16 用 ChemOffice 模拟分子轨道性质	44
实验 17 环氧树脂的制备及环氧值的测定	51
实验 18 聚氨酯泡沫塑料的制备及性能测定	53
实验 19 单分散核壳结构聚苯乙烯/聚吡咯导电复合材料的合成与表征	55
实验 20 乳液聚合法制备表面含羟基的单分散聚苯乙烯共聚物微球	58
实验 21 刺激响应性聚合物的合成及浊点测定	60
第 2 部分 研究设计性综合实验	63
实验 22 ZnO_{1-x} 的制备及其非均相光催化性能评价	63
实验 23 $\text{CdS}:\text{Ag}(\text{I})$ 纳米晶的制备及光学性质	65
实验 24 低温锌系磷化工艺及磷化膜防腐性能测试	68
实验 25 巯基修饰磁性氧化铁的制备及富集分析水体中痕量汞离子	71
实验 26 纳米金的制备及对 DNA 的比色检测	73
实验 27 碳纳米管修饰电极的制备及对维生素 C 和维生素 B_2 的电催化检测	76
实验 28 化学发光材料的合成、表征和性能研究	79
实验 29 稀土氧化物陶瓷制备及电性能的测定	86
实验 30 药物辅料羟丙基 β -环糊精的制备及应用	90
实验 31 香料之王香兰素的合成与表征	94
实验 32 蛋黄卵磷脂的提取及其含量测定	98

实验 33	<i>meso</i> -四苯基卟啉 (H_2TPP) 及其配合物 $NiTPP/FeTPP$ 等的合成、 分离和表征	100
实验 34	微波辐射合成和水解乙酰水杨酸	106
实验 35	固体酒精的制备及其与煤、木炭燃烧焓的测定	109
实验 36	三乙二胺合钴配离子光学异构体的制备、离析和旋光度测定	115
实验 37	柴油微乳液拟三元相图的绘制及燃烧性能测定	120
实验 38	循环伏安法观察 $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ 及抗坏血酸的电极反应 过程	124
实验 39	高分子可混性能的分子动力学模拟	131
实验 40	无皂核壳乳液聚合制备苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物	135
实验 41	智能水凝胶的制备及溶胀性能测试	137
实验 42	苯乙烯阳离子交换树脂的制备及交换量的测定	140
实验 43	溶胶-凝胶法制备硅胶基低代数 PAMAM 树形大分子	143
实验 44	巯基磁性 Fe_3O_4 载银纳米材料的制备及其催化性能	145
实验 45	温敏性微凝胶稳定化金纳米粒子的制备及对 4-硝基苯酚的催化还原	148
实验 46	水热法制备球形氧化亚铜负极材料	150
实验 47	$LiMn_2O_4$ 正极材料的钛掺杂改性	153
实验 48	量子点敏化 TiO_2 纳米管阵列太阳能电池的制备及性能表征	155
实验 49	天然染料敏化 TiO_2 太阳能电池的制备	158
实验 50	不同形貌氧化锌的制备及光催化性能	162
实验 51	纳米碳酸钙的沉淀法制备及表征	164
实验 52	吡咯烷类离子液体自组装制备超分子材料	166
实验 53	离子液体辅助模板法制备空心球状二氧化硅材料	169

第 3 部分 附录	173
附录 1 常用酸、碱的密度与浓度 ($20^\circ C$)	173
附录 2 常用基准物质的干燥条件和应用	173
附录 3 常用缓冲溶液的配制	174
附录 4 常用指示剂	175
附录 5 相对原子质量表 (国际纯粹与应用化学联合会 2007 年公布)	178
附录 6 常用有机溶剂在水中的溶解度	180
附录 7 常用有机溶剂的沸点 (bp) 及相对密度 (d_4^{20})	180
附录 8 水蒸气压力表	181
附录 9 常用干燥剂的性能与应用范围	181
附录 10 常见二元共沸混合物	182
附录 11 常见三元共沸混合物	183
附录 12 常见官能团红外吸收特征频率表	183
附录 13 常用单体及引发剂的提纯与精制	191
附录 14 无机半导体能带、导带和价带能级数据	193

第 1 部分 基础性综合实验

实验 1 硫酸四氨合铜的制备及组成测定

硫酸四氨合铜常用作杀虫剂、媒染剂，在碱性镀铜中也常用作电镀液的主要成分，在工业上用途广泛。硫酸四氨合铜为蓝色正交晶体，溶于水，不溶于乙醇、乙醚、丙酮、三氯甲烷、四氯化碳等有机溶剂。

【实验目的】

1. 掌握制备硫酸四氨合铜的原理和方法。
2. 掌握蒸发、结晶、减压过滤等基本操作。
3. 掌握利用碘量法测定铜含量以及酸碱滴定法测定氨含量的原理和方法。

【实验原理】

硫酸四氨合铜由硫酸铜与氨水作用后缓慢加入乙醇而得。其制备的主要原理是：



利用铜氨配合物在乙醇溶液中溶解度较小的原理，使水合铜氨配合物结晶析出而得到产品。利用间接碘量法可测定铜氨配合物中铜的含量，利用酸碱滴定法可测定配合物中氨的含量。根据分析结果，可以推判出水合铜氨配合物的组成。

【仪器和试剂】

1. 仪器

台秤 (0.01g)	1 台；	电子天平 (0.1mg)	1 台；	电热鼓风干燥箱	1 台；
循环水真空泵	1 台；	滴定台 (附蝴蝶夹)	1 套；	25mL 酸式滴定管	1 支；
250mL 抽滤瓶	1 个；	200℃ 温度计	1 支；	布氏漏斗	1 个；
50mL 量筒	1 个；	锥形瓶	4 个；	容量瓶 (250mL)	1 个；
25mL 移液管	1 支；	250mL 烧杯	2 个；	烧杯 (100mL)	3 个；
表面皿	3 个；	25mL 量筒	3 个；	10mL 量筒	2 个；
蒸发皿	1 个；	5mL 量筒	1 个。		

2. 试剂

硫酸铜	分析纯；	浓氨水	分析纯；
95% 乙醇	分析纯；	乙醚	分析纯；
K ₂ Cr ₂ O ₇ (已烘干)	分析纯；	HCl (1+1)	分析纯；
KI 溶液 (10%)	分析纯；	H ₂ SO ₄ (1.0mol/L)	分析纯；
淀粉指示剂 (5g/L)	分析纯；	KSCN (10%)	分析纯；
Na ₂ CO ₃ (已烘干)	分析纯；	甲基橙指示剂	分析纯；

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 分析纯；
(约 0.1mol/L, 待标定)

HCl 溶液 分析纯；
(约 0.1mol/L, 待标定)

甲基红-亚甲基蓝指示剂 分析纯。

【实验步骤】

1. 铜(II)配合物的制备

称取 10g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 放入 100mL 烧杯中, 加 14mL 蒸馏水溶解, 在通风橱中加入 20mL 浓氨水, 搅拌溶解后, 生成深蓝色的溶液; 边搅拌边向深蓝色溶液中缓慢加入 35mL 95% 的乙醇, 立即有深蓝色的晶体生成, 搅拌均匀, 盖上表面皿静置 15min 后; 将糊状产物转移到布氏漏斗中进行减压过滤, 抽干后, 用 40mL (1+1) 的氨水-乙醇混合液洗涤晶体 4 次 (每次 10mL), 抽干后, 再用 20mL 乙醇-乙醚混合液淋洗两次 (每次 10mL) 抽干; 将抽干后的晶体转移到蒸发皿中, 将大块破碎, 放入干燥箱里, 在 60℃ 左右烘干 20min, 取出冷却到室温称重, 计算产率。

2. 铜(II)配合物中铜、氨含量的测定

(1) 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度的标定

准确称取 0.10~0.12g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 固体, 置于 250mL 锥形瓶中, 加入 25mL 蒸馏水, 使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 固体溶解后, 加入 5mL (1+1) HCl 溶液调 pH 值为酸性, 再加入 10mL 10% KI 溶液, 盖上表面皿振荡均匀后, 放置在暗处 (实验柜中) 反应 5min 后取出, 加入 50mL 蒸馏水, 用待标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 当溶液由黄棕色变为淡黄绿色时, 再加入 3mL 5g/L 淀粉指示剂, 继续滴定至溶液呈现亮绿色时为终点, 放置 2min 后不变为蓝色即可读数。记录滴定消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积, 计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度 (mol/L)。平行测定三份。

(2) 配合物中铜含量的测定

准确称取自制产品 0.4~0.5g, 置于 250mL 锥形瓶中, 加入 5mL 1mol/L H_2SO_4 溶液, 振荡溶解后, 加入 25mL 蒸馏水、10mL 10% KI 溶液, 振荡反应片刻后, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至浅黄色, 然后加入 3mL 5g/L 淀粉指示剂, 继续滴定至灰蓝色。再向其中加入 10mL 10% KSCN 溶液, 振荡溶液约半分钟后, 再继续滴定, 当溶液蓝色刚好消失变为乳白色 (或有些泛红) 时, 滴定达到终点, 读数、记录消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积, 根据所消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积, 计算试样中 Cu 的含量 (以%计), 平行测定三份。

(3) 0.1mol/L HCl 溶液的标定

准确称取无水碳酸钠 1.0~1.2g, 置于 100mL 烧杯中, 加入蒸馏水 25mL, 搅拌使其溶解, 转移至 250mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀至刻度, 摇匀即可。

准确移取上述碳酸钠溶液 25.00mL, 置于 250mL 锥形瓶中, 加入 2 滴甲基橙指示剂, 用待标定的 HCl 溶液滴定, 当溶液由黄色变为橙色时, 滴定达到终点。读数、记录所消耗 HCl 溶液的体积, 计算 HCl 溶液的浓度 (mol/L), 平行移取测定三份。

(4) 配合物中氨含量的测定

准确称取自制产品 0.1~0.12g, 置于 250mL 锥形瓶中, 加入蒸馏水 25mL 溶解, 滴加甲基红-亚甲基蓝指示剂 3~4 滴, 用 HCl 标准溶液滴定, 当溶液由绿色变为紫色时, 滴定达到终点; 读数、记录所消耗 HCl 标准溶液的体积, 计算氨的含量 (以%计), 平行测定三份。

硫酸四氨合铜组成的推判: 由铜和氨的百分含量分别除以相应的摩尔质量得到相应的物

质的量,取最小正整数之比即为硫酸四氨合铜中铜和氨的组成之比。

【思考题】

1. 用乙醇-乙醚混合液淋洗的目的是什么?
2. 碘量法的主要误差来源有哪些? 如何减免误差?

【参考文献】

- [1] 殷学峰主编. 新编大学化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [2] 郭伟强主编. 大学化学基础实验. 第2版. 北京: 科学出版社, 2010.

(徐强)

实验2 二水合草酸镍的制备及组成测定

二水合草酸镍是浅绿色粉末,加热分解成一氧化碳、二氧化碳和镍,溶于无机酸、氯化铵、硝酸铵和硫酸铵溶液,不溶于水。二水合草酸镍主要用于生产镍催化剂,也可用于生产超细氧化镍、镍粉。

【实验目的】

1. 掌握制备二水合草酸镍的原理和方法。
2. 掌握蒸发、结晶、减压过滤等基本操作。
3. 掌握利用高锰酸钾法测定草酸根含量以及配位滴定法测定镍含量的原理和方法。

【实验原理】

硫酸镍与草酸在一定条件下反应可制备二水合草酸镍。利用 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的还原性用高锰酸钾法可以测定样品中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的含量,利用 Ni^{2+} 和 EDTA 的络合反应用络合滴定法可测定样品中镍的含量,根据分析结果,可以推判出水合草酸镍的组成。

【仪器和试剂】

1. 仪器

电热恒温水浴锅	1 台;	电子天平	1 台;	真空干燥箱	1 台;
干燥器	1 个;	电热干燥箱	1 台;	250mL 抽滤瓶	1 个;
循环水真空泵	1 台;	锥形瓶	2 个;	布氏漏斗 (40mm)	1 个;
点滴板	1 个;	9cm 表面皿	1 个;	量筒 (25mL)	3 个;
量筒 (100mL)	1 个;	广泛 pH 试纸	1 包;	滤纸	1 盒;
烧杯 (250mL)	3 个;	烧杯 (100mL)	3 个;	台秤 (0.01g)	1 台;
温度计 (100℃)	1 支;	剪刀	1 把;		

滴定分析仪器一套。

2. 试剂

七水硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	分析纯;	草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	分析纯;
氨水 (1+1)	分析纯;	硫酸 (1+1)	分析纯;

丙酮	分析纯；	无水乙醇	分析纯；
草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	分析纯；	3mol/L H_2SO_4	分析纯；
NaOH 溶液 (2mol/L)	分析纯；	H_2O_2 (1+2)	分析纯；
NaOH 溶液 (6mol/L)	分析纯；	$\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液	分析纯；
紫脲酸铵指示剂	分析纯；	(pH $\approx$ 10)	
高锰酸钾标准溶液 (约 0.02mol/L,	EDTA 标准溶液 (约 0.02mol/L, 待标定)。		
待标定)；			

【实验步骤】

1. 水合草酸镍的制备

(1) 称取 7.9g 硫酸镍，于 250mL 烧杯中，加 60mL 水和 1 滴硫酸 (1+1)，搅拌溶解，此液为 A 液。

(2) 称取 4.0g 草酸，于 250mL 烧杯中，加 70mL 水，搅拌溶解，并滴加 (1+1) 氨水使 pH 在 4~5 之间 (用 pH 试纸检验)。此液为 B 液。

(3) 将 A 液加热到约 60℃，在不断搅拌下逐滴 (每分钟约 3mL) 加入 B 液，60℃ 静置 30min，过滤上清液。在烧杯中用 60℃ 水洗涤沉淀 2 次，每次 30mL，减压过滤。用 60℃ 水在漏斗中再洗涤沉淀二次，每次 10mL，最后用乙醇洗涤沉淀 2 次，丙酮洗涤沉淀 1 次，每次皆 7mL，抽干，取出沉淀，60℃ 下烘干 30min，冷却，称重，置于干燥器中备用。

2. 水合草酸镍组成测定

(1) KMnO_4 标准溶液浓度的标定

称取草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) _____ g (称准至 0.0001g) 于锥形瓶中，加入 50mL 水溶解，加 15mL 3mol/L H_2SO_4 ，加热至有蒸气冒出，趁热用待标定 KMnO_4 溶液滴定至溶液颜色突变为淡红色保持 30s 不褪。记录消耗 KMnO_4 标准溶液的体积。平行测定两份，计算 KMnO_4 标准溶液的浓度。

(2) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 百分含量的测定

称取产品 0.18~0.20g (称准至 0.0001g)，加 20mL 3mol/L H_2SO_4 ，水浴 (60℃) 加热至沉淀溶解，再加 50mL 水，在 75~85℃ 用标准 KMnO_4 溶液滴定至溶液颜色突变为淡红色保持 30s 不褪。记录消耗 KMnO_4 标准溶液的体积。平行测定两份，求 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的百分含量。

(3) EDTA 标准溶液浓度的标定

准确称取硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) _____ g 于锥形瓶中，加入 35mL 水溶解，加入 15mL $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液，加紫脲酸铵指示剂 0.2g，用 EDTA 溶液滴定至紫红色。记录所消耗 EDTA 溶液的体积。平行测定两份，计算 EDTA 的浓度。

(4) Ni^{2+} 百分含量的测定

称取产品 0.75~1.0g (称准至 0.0001g) 于 100mL 烧杯中，加 NaOH (2mol/L) 溶液 15mL，搅拌均匀，逐滴加入 H_2O_2 (1+2) 15mL，盖上表面皿，40℃ 静置 10min 后，煮沸 5min，冷却，滴加 H_2SO_4 (1+1) 至沉淀溶解，定量转入 250mL 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。准确移取 25.00mL 上述溶液于 250mL 锥形瓶中，滴加 NaOH (6mol/L) 至刚有沉淀生成，再加 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 15mL，加紫脲酸铵指示剂 0.2g，用 EDTA 标准溶液滴定至紫红色，记录所消耗 EDTA 溶液的体积。平行测定两份。求 Ni^{2+} 的百分含量。

草酸镍组成的推判：由 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 Ni^{2+} 的百分含量分别除以相应的摩尔质量得到相应的

物质的量,取最小正整数之比即为水合草酸镍中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 Ni^{2+} 的组成之比。

【思考题】

1. 在标定和测定过程中,如何估算称量的基准物质和样品的质量范围?
2. Ni^{2+} 百分含量测定过程中加入 H_2O_2 的作用是什么? 如何控制络合滴定时的酸度?

【参考文献】

首届山东省大学生化学实验竞赛试题(无机与分析化学实验), 山东师范大学化学化工与材料科学学院, 2009.

(徐强)

实验3 过碳酸钠($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) 的制备及产品质量检验

过碳酸钠是一种新型氧系漂白剂,它集洗涤、漂白、杀菌于一体,无毒无味,漂白性能温和,无环境污染。另外它还可用作供氧源、食品保鲜剂、氧化剂和金属表面处理剂等。过碳酸钠又名过氧碳酸钠,为碳酸钠和过氧化氢的加成化合物,属于正交晶系层状结构。过碳酸钠具有碳酸钠和过氧化氢的双重性质,不稳定,受热、遇水易分解。浓度为1%(质量分数)的过碳酸钠溶液在20℃时的pH值为10.5,与相同条件下的过氧化氢和碳酸钠的性质相似,是一种优良的无磷洗涤助剂。在纺织行业中,它是一种新型的漂白剂,性能在许多方面优于次氯酸钠和双氧水。与次氯酸钠相比,对纤维无破坏作用,无异味,无污染。与双氧水相比,放氧速度温和,操作安全性高。

【实验目的】

1. 利用过氧化氢与碳酸钠为原料,湿法制备过碳酸钠。
2. 采用盐析法和醇析法提高过碳酸钠的产率。
3. 产品质量的检测:(1) 活性氧的含量(%);(2) 杂质Fe的含量;(3) 热稳定性。

【实验原理】

碳酸钠和双氧水在一定条件下反应生成过碳酸钠,过碳酸钠理论活性氧含量为15.3%,反应为放热反应,其反应式如下:



由于过碳酸钠不稳定,重金属离子或其他杂质污染、高温、高湿等因素都易使其分解,从而降低过碳酸钠活性氧含量。其分解反应式为:



过碳酸钠分解后,活性氧分解成 H_2O 和 O_2 ,使得过碳酸钠活性氧的含量降低。因此,通过测定在不同条件下活性氧的含量及变化,即可研究过碳酸钠的稳定性。

【仪器和试剂】

1. 仪器
可见分光光度计;

分析天平 (0.1mg)	1 台;	电子天平 (0.01g)	1 台;	循环水真空泵	1 台;
磁力搅拌器及磁子	1 套;	数字显示烘箱	1 台;	250mL 抽滤瓶	1 个;
玻璃砂芯漏斗 3 号	1 个;	温度计 (0~100℃)	1 支;	锥形瓶	3 个;
烧杯 (50mL)	2 只;	烧杯 (100mL)	2 个;	烧杯 (250mL)	2 个;
烧杯 (500mL)	2 只;	容量瓶 (100mL)	4 个;	不锈钢勺	1 个;
精密 pH 试纸 1.4~3.0	1 包。				

2. 试剂

30% H_2O_2	分析纯;	无水 Na_2CO_3	分析纯;
硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	分析纯;	硅酸钠 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	分析纯;
氯化钠	分析纯;	无水乙醇	分析纯;
2mol/L H_2SO_4	分析纯;	盐酸羟胺溶液	分析纯;
HAc-NaAc 缓冲溶液 (pH=4.5)	分析纯;	HCl (1+1) 溶液	分析纯;
KMnO_4 标准溶液	分析纯;	10% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	分析纯;
0.2% 邻菲罗啉溶液	分析纯;	冰块;	
蒸馏水。			

【实验步骤】

1. 产品 I 的制备

- (1) 配制反应液 A: 称取 0.15g 硫酸镁于烧杯中, 加入 25mL 30% H_2O_2 搅拌至溶解。
- (2) 配制反应液 B: 称取 0.15g 硅酸钠和 15g 无水 Na_2CO_3 于烧杯中, 分批加入适量的去离子水中, 搅拌至溶解。
- (3) 将反应液 A 分批加入盛有反应液 B 的烧杯中 (如有需要可添加少许去离子水), 磁力搅拌反应, 控制反应温度在 30℃ 以下。加完后继续搅拌 5min。
- (4) 在冰水浴中将反应物温度冷却至 0~5℃。
- (5) 反应物转移至布氏漏斗, 抽滤至干, 滤液定量转移至量筒, 记录体积。
- (6) 产品用适量无水乙醇洗涤 2~3 次, 抽滤至干。
- (7) 产品转移至表面皿中, 放入烘箱, 50℃ 干燥 60min。
- (8) 冷却至室温, 即得产品 I, 称量 (精确至 0.01g), 记录数据, 计算产率。

2. 产品 II 的制备

- (1) 用量筒将滤液平均分成两部分 (如有沉淀物需搅拌混合均匀), 分别放入两个烧杯中。
- (2) 在一个盛有滤液的烧杯中加入 5.0g NaCl 固体, 磁力搅拌 5min (如有需要可添加少许去离子水)。
- (3) 随后操作参照产品 I 的制备 [从第 (4) 步操作开始], 可得产品 II, 称量 (精确至 0.01g), 记录数据。

3. 产品 III 的制备

- (1) 在另一个盛有滤液的烧杯中, 加入 10mL 无水乙醇, 磁力搅拌 5min (如有需要可添加少许去离子水)。
- (2) 随后操作参照产品 I 的制备 [从第 (4) 步操作开始], 可得产品 III, 称量 (精确至 0.01g), 记录数据。

4. 计算过碳酸钠 (产品 I、II 和 III) 的总产率

5. 产品质量的检测

(1) 活性氧含量的测定

① 准确称取产品 (I、II 和 III) 各 0.2000~0.2200g, 分别放入 3 个 250mL 锥形瓶中, 加 50mL 去离子水溶解, 再加 50mL 2mol/L H_2SO_4 。

② 用 KMnO_4 标准溶液滴定至终点 (至溶液呈粉红色并在 30s 内不消失即为终点), 记录所消耗 KMnO_4 溶液的体积。

③ 每个产品测定三个平行样品。

④ 计算产品活性氧的含量 (%)。

(2) 铁含量的测定

① 准确称取 0.2000~0.2200g 产品 I (平行测定三次), 置于小烧杯中, 用 10mL 去离子水润湿, 加 2mL HCl (1+1) 至样品完全溶解。

② 添加去离子水约 10mL, 用 10% $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节溶液的 pH 值为 2~2.5。

③ 混合溶液定量转移至 100mL 的容量瓶中, 加 1mL 10% 盐酸羟胺溶液, 摇匀; 放置 5min 后, 再加 1mL 0.2% 邻菲罗啉溶液和 10mL HAc-NaAc 缓冲溶液 ($\text{pH}=4.5$), 稀释至刻度, 放置 30min, 待测。

④ 以空白试样为参比溶液, 在 510nm 波长处, 用 1cm 的比色皿测定试液的吸光度, 记录数据。

⑤ 对照标准曲线即可算得样品中 Fe 的含量 (%)。

(3) 热稳定性的检测

① 准确称取 0.3000~0.3500g 产品 I 于表面皿上 (平行测定三次)。

② 放入烘箱, 100℃ 加热 60min。

③ 冷却至室温, 称量 (精确至 0.0001g), 记录数据。

④ 根据加热前后质量的变化, 结合产品 I 活性氧的测定结果对产品的热稳定性进行讨论。

【思考题】

1. 在制备过碳酸钠产品时, 加入硫酸镁和硅酸钠有何作用?
2. 要得到高产率和高活性氧的过碳酸钠产品的关键因素有哪些?

【参考文献】

郭伟强主编. 大学化学基础实验. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2010.

(张丕俭)

实验 4 分光光度法测定食品中的钙含量

钙在维持人体正常生理功能和构成人体组织方面起着非常重要的作用, 它们同时存在于各种食品中, 因此钙含量测定是食品品质的重要指标。本实验探讨了酸性铬蓝 K 与钙的显色反应及最佳操作条件, 利用分光光度法测定食品中钙的含量。

【实验目的】

1. 掌握分光光度计的使用方法。
2. 掌握用分光光度法测定钙的原理及方法。
3. 学习如何选择分光光度法分析的实验条件。

【实验原理】

分光光度法是基于朗伯-比耳定律对元素进行定性定量分析的一种方法,通过吸光度值定量地确定元素离子的浓度。酸性铬蓝 K [1,8-二羟基-(2-羟基-5-磺酸基-1-偶氮苯)-3,6-二磺酸萘] 是一种显色剂,可与钙生成玫瑰红色配合物。

分光光度法的实验条件,如测量波长、溶液酸度、显色剂用量、显色时间等,都是通过实验确定的。

条件试验的简单方法是:变动某实验条件,固定其余条件,测得一系列吸光度值,绘制吸光度-某实验条件的曲线,根据曲线确定某实验条件的适宜值或适宜范围。

【仪器和试剂】

1. 仪器

分光光度计 1 台; 电子天平 1 台; 酸度计 1 台;
比色管 (25mL) 10 支; 容量瓶 (1000mL) 1 个。

2. 试剂

钙标准溶液 (0.1000g/L): 称取于 105~110℃ 干燥至恒重的基准碳酸钙 0.2512g,滴加盐酸至碳酸钙完全溶解,转移、定容至 1L 容量瓶。

酸性铬蓝 K (0.50g/100L): 取 0.50g 酸性铬蓝 K,加 100mL 无水乙醇溶解。

NH₃-NH₄Cl 缓冲液: pH 值分别为 9.20、9.40、9.60、9.80、10.00、10.20、10.40。

盐酸 (1+4): 1 体积盐酸加 4 体积蒸馏水配制。

【实验步骤】

1. 条件实验

(1) 吸收曲线的制作和测量波长的选择

用吸量管吸取 2.00mL 0.1000g/L 的钙标准溶液,1.00mL 酸性铬蓝 K 显色剂,1.50mL pH=10.00 的 NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液于 25mL 比色管中,以蒸馏水稀释至刻度,摇匀,放置 10min,在分光光度计上,用 1cm 的比色皿,以试剂空白作参比,在波长 440~550nm 范围内每改变 10nm 测量一次吸光度。绘制吸光度-波长吸收曲线,从吸收曲线上选择测定钙的适宜波长。

(2) 溶液酸度的影响

取 7 个 25mL 比色管,各加入 2.00mL 钙标准溶液,1.00mL 酸性铬蓝 K 显色剂,用吸量管分别加入 pH 值为 9.20、9.40、9.60、9.80、10.00、10.20、10.40 的 NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液,以蒸馏水稀释至刻度,摇匀,放置 10min,在分光光度计上,在选定的波长,用 1cm 的比色皿,以试剂空白作参比,测量吸光度。绘制 A-pH 曲线,选择测定钙的适宜酸度。

(3) 缓冲溶液用量的确定

取 7 个 25mL 比色管,各加入 2.00mL 钙标准溶液,1.00mL 酸性铬蓝 K 显色剂,用吸量管分别加入 0.50mL、0.80mL、1.00mL、1.20mL、1.50mL、1.80mL、2.00mL 选定的

$\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 以蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 放置 10min, 在分光光度计上, 在选定的波长, 用 1cm 的比色皿, 以试剂空白作参比, 测量吸光度。绘制 $A\text{-}V_{\text{pH}}$ 曲线, 选择测定钙的缓冲溶液的最佳用量。

(4) 显色剂用量的确定

取 7 个 25mL 比色管, 各加入 2.00mL 钙标准溶液, 用吸量管分别加入 0.50mL、0.80mL、1.00mL、1.20mL、1.50mL、1.80mL、2.00mL 酸性铬蓝 K 显色剂, 再加入 1.50mL 选定的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 以蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 放置 10min, 在分光光度计上, 在选定的波长, 用 1cm 的比色皿, 以试剂空白作参比, 测量吸光度。绘制 $A\text{-}V_{\text{显色剂}}$ 曲线, 选择测定钙的显色剂的最佳用量。

(5) 显色时间的选择

取 1 个 25mL 比色管, 用吸量管吸取 2.00mL 钙标准溶液, 1.00mL 酸性铬蓝 K 显色剂, 1.50mL $\text{pH}=10.00$ 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液于比色管中, 以蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 放置 10min, 在分光光度计上, 在选定的波长, 用 1cm 的比色皿, 以试剂空白作参比, 测量 1min、5min、10min、15min、20min、30min、60min、90min、120min 时相应的吸光度。绘制 $A\text{-}t$ 曲线, 从曲线上选择测定钙的适宜时间。

2. 标准曲线的绘制

取 7 个 25mL 比色管, 用吸量管分别加入 0.20mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL、3.00mL 钙标准溶液, 再分别加入 1.00mL 酸性铬蓝 K 显色剂, 1.50mL 选定的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 以蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 放置 10min, 在分光光度计上, 在选定的波长, 用 1cm 的比色皿, 以试剂空白作参比, 测量吸光度。绘制 $A\text{-}c$ 曲线, 即标准曲线。计算摩尔吸收系数 ϵ , 确定线性范围。

3. 食品中钙含量的测定

(1) 样品处理

干法消解法: 精确称取 2~5g 样品 (如红豆, 黑豆, 黑米, 芝麻等) 于坩埚中, 在电炉上微火炭化至不放烟, 移入高温炉中升温至 500°C 使样品灰化。如果有黑色炭粒, 冷却后, 滴加少许 (1+1) 硝酸湿润。在电炉上小火蒸干后, 移入 500°C 高温炉中继续灰化, 灰化完毕, 冷却至室温, 加 (1+4) 盐酸 5.0mL 使灰烬充分溶解, 冷却后, 转移、定容至 100mL 容量瓶。

(2) 样品中钙含量的测定

用吸量管吸取 5.00mL 样品溶液, 1.00mL 酸性铬蓝 K 显色剂, 1.50mL $\text{pH}=10.00$ 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液于 25mL 比色管中, 以蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 放置 10min, 在分光光度计上, 在选定的波长, 用 1cm 的比色皿, 以试剂空白作参比, 测量吸光度 A_x 。根据吸光度找出相应的钙含量, 计算样品中钙的质量浓度 (以 mg/L 表示)。

【实验数据记录表格】

表 4-1 吸收曲线的绘制

波长 λ/nm	
吸光度 A	

表 4-2 溶液酸度的影响

pH 值	
吸光度 A	

表 4-3 缓冲溶液用量

缓冲溶液体积 V_{pH}/mL	
吸光度 A	

表 4-4 显色剂用量

显色剂体积 $V_{\text{显色剂}}/\text{mL}$	
吸光度 A	

表 4-5 显色时间的影响

时间 t/min	
吸光度 A	

表 4-6 标准曲线的绘制

$c_{\text{钙}}/(\text{mg/L})$	
吸光度 A	

表 4-7 样品中钙含量的测定

编号	1	2	3	4
吸光度 A				
样品中钙 $/(\text{mg/L})$				
样品中钙平均值 $/(\text{mg/L})$				
相对平均偏差 $/\%$				

【思考题】

- 1. 分光光度法实验的定量依据是什么？
- 2. 本实验中，各种试剂溶液的量取，采取何种量器较为合适？为什么？
- 3. 酸性铬蓝 K 测定钙的反应条件是什么？
- 4. 如何根据实验结果计算酸性铬蓝 K-钙的摩尔吸收系数？

【参考文献】

武汉大学主编. 分析化学实验（上）. 第 5 版. 北京：高等教育出版社，2011.

（侯法菊）

实验 5 分光光度法检测水中六价铬及总铬的含量

重金属铬广泛存在于电镀、金属加工、制革、印刷、染料、颜料等工业废水中，工业生产过程中含铬废水的大量排放对环境构成了严重的威胁，它对人体健康和植物生长有严重的危害，且铬对人体的危害是潜在的，达到一定的累积后将引起疾病。各国都制定了含铬废水的排放标准，所以六价铬及总铬含量的测定是在现实生活中常用的一项分析技术。如果水中