

21世纪高等学校规划实验教材

分析化学实验

FENXI HUAXUE SHIYAN

■ 刘淑萍 孙彩云 赵艳琴 张一江 编著



中国计量出版社

CHINA METROLOGY PUBLISHING HOUSE

21 世纪高等学校规划实验教材

分析化学实验

刘淑萍 孙彩云 编著
赵艳琴 张一江



中国计量出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学实验 / 刘淑萍, 孙彩云, 赵艳琴, 张一江编著. —北京: 中国计量出版社, 2010. 10
21 世纪高等学校规划实验教材
ISBN 978-7-5026-3349-3

I. ①分… II. ①刘…②孙…③赵…④张… III. ①分析化学—化学实验—高等学校—教材 IV. ①0652.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 189280 号

内 容 提 要

本教材将实验基本知识、基本操作练习与专业性和综合实验集为一体, 介绍了 66 个不同性质、不同分析对象的实验。其中包括 29 个化学分析实验(包括定性分析、容量和质量法分析)和 31 个基本仪器和应用分析实验(包括分子的紫外、可见与红外、原子的吸收与发射光谱分析、电化学分析、液相与气相色谱分析), 4 个分析化学中的分离技术实验, 还编入了一定量的自拟方案和综合性实验。

本书内容由浅入深, 既有基础性验证实验, 又有专业性很强的综合设计性实验, 同时兼顾化学分析在社会应用中实践性强、应用面广的特点, 具有一定的通用性。适合于化工、材料、冶金、资源、环境等专业分析化学实验课基础训练和工业分析专业方向实验课使用, 也适合于相关企事业单位、专业技术人员参考。

中国计量出版社 出版

地 址 北京和平里西街甲 2 号(邮编 100013)
电 话 (010)64275360
网 址 <http://www.zgjl.com.cn>
发 行 新华书店北京发行所
印 刷 北京密东印刷有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 11.75
字 数 279 千字
版 次 2010 年 10 月第 1 版 2010 年 10 月第 1 次印刷
印 数 1—3 000
定 价 22.00 元

如有印装质量问题, 请与本社联系调换
版权所有 侵权必究

前言

本书是根据当前高等理工科院校教学经验和实验设备的实际情况,密切结合二十一世纪分析化学的学科特点及现代分析技术的发展,对分析化学实验课程内容进行了调整、更新,吸收了一些实用性较强的新颖的实验内容,编写而成。可作为理工科院校中工业分析专业方向以及基础分析化学课程相匹配的实验教材,也可作为分析化验工作者的参考用书。

本书的编写宗旨是使学生加深对分析化学基本理论的理解,建立并加强“量”的概念。在内容选取上注重拓宽基础知识覆盖面,注重定性、定量分析的基本技能训练,也注重学生独立进行实验的综合能力和创新能力的培养,为今后从事生产、科研工作打下良好的基础。编者结合长期从事分析化学理论和实验教学经验,借鉴和汲取众家之长,精选实验内容。更新了部分仪器分析实验技术,增加了不同电子天平的使用与维护 and 常量分析中典型的、实用价值高的测定实验,既注重基本技能训练,又增强教材的实用性、新颖性及时代性。

本书注意将分析化学学科的传统内容与现状、发展相结合,有以下几个特点:

1. 练习基本操作的实验与录像教学相结合;
2. 精选与课堂教学内容有关的实验;
3. 培养学生设计性的、研究性的实验;
4. 开设学科间相互渗透的实验;
5. 设有专业性的实验如分离科学,环境、冶金分析,食品分析内容;
6. 除安排一些纯样品的实验外,还安排了一定量的实物分析。

全书 66 个实验,内容涵盖了化学定性、定量分析及基本仪器分析方法。主要对仪器分析的数量和质量进行了精心的组织编写。红外光谱法已被广泛应用,安排了定性和定量两个不同训练目的的实验。典型的示差紫外吸收光谱法测定废水中微量苯酚实验,彰显示差分析技术结合紫外光谱法的优势。增加了液相色谱法测定三聚氰胺实验。此外,为了培养学生的动手能力,思维和解决问题的能力,提高学生的基本素质,设置了分析化学中分离方法以及大型复杂综合实验,目的是在掌握基本操作技能之后进行分析化学实验的全面训练。注重知识之间的相互联系和前后衔接,内容循序渐进,由浅入深,结构合理,难易适中。

书后附录部分给出了分析化学常用数据表,便于学生查阅学习。

本教材严格执行 GB 3100—1993《量和单位》,按国际单位统一了分析化学的量和单位的名称与符号,科学性强,使学生在实验操作和表述形式上能得到规范的训练。

限于编者水平,书中难免存在疏漏和不当之处,欢迎读者批评指正。

编者

2010 年 9 月

目 录

第一章 分析化学实验课的要求和基础知识	(1)
§ 1—1 分析化学实验课的要求	(1)
§ 1—2 分析用水及纯度检测	(1)
§ 1—3 玻璃器皿的洗涤及洗涤液配制	(5)
§ 1—4 化学试剂	(6)
§ 1—5 常用坩埚和研钵的使用	(8)
§ 1—6 常用干燥剂	(11)
§ 1—7 实验室安全知识	(12)
第二章 定性、定量分析仪器和基本操作	(13)
§ 2—1 半微量定性分析中常用仪器与基本操作	(13)
§ 2—2 分析天平	(19)
§ 2—3 滴定分析仪器和基本操作	(29)
§ 2—4 重量分析的基本操作	(33)
第三章 定性分析	(39)
§ 3—1 定性分析预备知识	(39)
§ 3—2 定性分析基础知识	(41)
§ 3—3 定性分析实验	(44)
实验一 仪器的准备和基本操作练习	(44)
实验二 阳离子 I 组 Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 的分析	(46)
实验三 阳离子 II _A 组 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的分析	(48)
实验四 阳离子 II _B 组 Hg^{2+} 、 As (III, V)、 Sb (III, V)、 Sn (II, IV) 的分析	(51)
实验五 阳离子 III 组 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的分析	(55)
实验六 阳离子 IV 组 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 的分析	(60)
实验七 阳离子 V 组 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 的分析	(63)



实验八 常见阴离子的分析	(64)
实验九 铜合金的分析	(71)

第四章 定量分析的基本操作练习

实验十 天平称量练习	(77)
实验十一 滴定管、容量瓶和移液管的使用和校准练习	(78)
实验十二 滴定分析基本操作练习	(79)

第五章 滴定分析

§ 5—1 酸碱滴定法

实验十三 有机酸摩尔质量的测定	(81)
实验十四 碱液中 NaOH 及 Na_2CO_3 含量的测定	(82)
实验十五 硫酸铵中含氮量的测定(甲醛法)	(83)
实验十六 酸碱混合物测定的方法设计	(84)
实验十七 硅酸盐中 SiO_2 的测定(氟硅酸钾容量法)	(86)
实验十八 非水滴定法 HClO_4 滴定有机酸的碱金属盐	(87)

§ 5—2 络合滴定法

实验十九 水的总硬度的测定	(88)
实验二十 石灰石中 Ca、Mg 的测定	(90)
实验二十一 铝盐中铝的测定	(91)
实验二十二 铅-铋混合溶液中 Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 的连续滴定	(93)

§ 5—3 氧化还原滴定法

实验二十三 过氧化氢含量的测定(高锰酸钾法)	(94)
实验二十四 铁矿石中铁的测定(重铬酸钾法)	(95)
实验二十五 铜合金中铜的测定(碘量法)	(97)
实验二十六 苯酚的测定(溴酸钾法)	(98)

§ 5—4 沉淀滴定法

实验二十七 可溶性氯化物中 Cl^- 的测定(莫尔法)	(99)
--	------

第六章 质量法实验

实验二十八 氯化钡中结晶水的测定(气化法)	(101)
实验二十九 硫酸盐中硫的测定(硫酸钡重量法)	(102)

第七章 分离方法

实验三十 合金钢中微量铜的萃取光度分析	(104)
实验三十一 CuSO_4 和 KNO_3 的离子交换分离与 K^+ 的测定	(105)
实验三十二 薄层色谱法分离有机化合物	(106)
实验三十三 纸色谱法分离氨基酸	(108)

第八章 仪器分析实验	(111)
§ 8—1 分子光谱分析法实验	(111)
实验三十四 邻二氮杂菲分光光度法测定铁的条件实验	(111)
实验三十五 邻二氮杂菲分光光度法测定铁	(113)
实验三十六 尿素中铁含量的测定(磺基水杨酸法)	(114)
实验三十七 高吸光度示差分析法	(115)
实验三十八 连续变化光度法测定络合物组成及其稳定常数	(117)
实验三十九 光度法测定有色混合物	(119)
实验四十 食品中防腐剂的紫外光谱测定	(120)
实验四十一 差值紫外吸收光谱法测定废水中微量苯酚	(123)
实验四十二 红外光谱法分析有机物的结构	(126)
实验四十三 红外光谱法定量测定苯酚类羟基	(128)
§ 8—2 原子光谱分析法实验	(129)
实验四十四 火焰原子吸收光谱分析仪器最佳条件的选择	(129)
实验四十五 原子吸收测定矿物中的钙——工作曲线法	(131)
实验四十六 食品中锌的测定	(132)
实验四十七 石墨炉原子吸收法测定生活饮用水中痕量镉	(132)
实验四十八 自行车钢材中杂质元素的发射光谱定性分析和半定量分析	(134)
实验四十九 等离子体原子发射光谱法测定矿泉水中微量元素	(136)
实验五十 火焰光度法测定饮料中钾、钠	(138)
§ 8—3 电化学分析法实验	(139)
实验五十一 直接电位法测定水的 pH	(139)
实验五十二 氟电极斜率的测定	(144)
实验五十三 水中氟含量的测定	(145)
实验五十四 电位滴定法测定醋酸的电离常数	(146)
实验五十五 电导法测盐度和水的电导率	(148)
实验五十六 矿石中锌的极谱测定	(148)
实验五十七 阴极溶出伏安法测定水中 S^{2-} 含量	(149)
实验五十八 极谱滴定法标定 EDTA 浓度	(150)
§ 8—4 色谱分析法实验	(151)
实验五十九 气液填充色谱柱的制备及评价	(151)
实验六十 色谱分离条件的选择	(153)
实验六十一 热导检测器灵敏度的测定	(155)
实验六十二 苯、甲苯、环己烷混合物分析	(157)
实验六十三 白酒中甲醇的测定	(160)
实验六十四 高效液相色谱法测定原料乳中三聚氰胺的含量	(162)



第九章 复杂物质分析	(165)
实验六十五 硅酸盐水泥中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 含量的测定	(165)
实验六十六 物质分析方案的综合设计及其示例	(168)
附 录	(170)
附录 I 常用指示剂	(170)
附录 II 常用缓冲溶液的配制	(172)
附录 III 常用浓酸浓碱的密度和浓度	(173)
附录 IV 常用基准物质的干燥条件和应用	(173)
附录 V 常见化合物的摩尔质量(M)表	(174)
附录 VI 国际相对原子质量(Ar)表(2005 年, IUPAC)	(176)
附录 VII 常用溶剂和坩埚	(177)
附录 VIII 分析化学实验基本操作录像带内容	(178)
参考文献	(179)

第一章 分析化学实验课的要求和基础知识

§ 1—1 分析化学实验课的要求

分析化学实验与分析化学理论课教学紧密结合,但又是一门独立的课程。学生通过本课程的学习,可以加深对分析化学基础理论的理解,正确和较熟练地掌握分析化学实验基本操作,学习分析化学实验的基本知识,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和认真细致的工作作风,为学习后续课程和将来参加工作打下良好的基础。

因此要求学生做到:

实验前认真预习,领会实验原理,了解实验步骤和注意事项,做到心中有数。实验前可以先写好实验报告的部分内容,列好表格,查好有关数据,以便实验时及时、准确地记录和进行数据处理。

实验中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。要保持实验台和整个实验室的整洁。

实验后要认真写好实验报告。实验报告一般包括题目、日期、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取舍,应根据各个实验的具体情况而定,以清楚、简练、整齐为原则。

实验指导教师在学生做实验中起着主导作用。为此,要求教师做到:认真做好指导实验的准备工作,如指出学生前次实验存在的问题,抓好本次实验的关键,学生实验预习的检查,实验基本知识的传授,通知下次实验的内容等;指导实验时,应“坐镇实验室,眼观六路”,及时发现和指出学生的操作错误与不良学风;指导实验时,不批改作业和做其他杂事;应仔细批改学生实验报告等。

学生实验成绩的评定,应包括下面几项内容:(1)实验态度;(2)实验操作技能;(3)实验结果的精确度、准确度和有效数字的表达等。

§ 1—2 分析用水及纯度检测

一、纯水及其级别

经过提纯的水叫纯水,因提纯的方法不同,纯水又有蒸馏水、离子交换水、反渗透膜制水等。纯水是分析化学实验中最常用的纯净溶剂和洗涤用水,根据任务及要求的不同,对水的纯度要求也不同:对于一般的分析工作,采用蒸馏水或去离子水即可,离子选择性电极法、配位滴定法和银量法用水的纯度要求较高,而对于超纯物质分析,则要求纯度较高的“高纯水”,如液相色谱实验。

纯水并非绝对不含杂质,只是杂质含量极微而已。随着制备纯水的方法不同,带来的杂质情况也不同。采用铜蒸馏器制备的水,显然会有少量或微量的铜离子;玻璃蒸馏器制备的水,则常含有钠离子、硅酸根离子等;离子交换法或电渗析法制备的水,常含有少量的微生物

和某些有机物质等。分析化学实验用水的级别及主要技术指标见表 1—1。

表 1—1 分析化学实验用水的级别及主要技术指标(摘自 GB/T 6682—2008)

指标名称	一级	二级	三级
pH 值范围(25℃)	—	—	5.0~7.5
电导率(25℃)/ $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$	≤ 0.01	0.01	0.50
可氧化物质(以 O 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	—	0.08	0.4
吸光度(254 nm, 1 cm 光程)	≤ 0.001	0.01	—
蒸发残渣(105℃ $\pm$ 2℃) 含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	—	1.0	2.0
可溶性硅(以 SiO_2 计)含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.01	0.02	—

二、纯水的制备方法

1. 蒸馏法制取纯水

将天然水用蒸馏器蒸馏就得到蒸馏水。由于绝大部分无机盐类不挥发,因此水较纯净,适用于一般化验工作。

蒸馏器有多种形式,有较大型的,用铜或不锈钢制成,可在水内部用电阻加热,也有玻璃制的,蒸馏水中仍含有一些杂质(表 1—2),原因是:(1) 二氧化碳及某些低沸物易挥发,随水蒸气进入蒸馏水中;(2) 少量液态水成雾状飞出,进入蒸馏水中;(3) 微量的冷凝管材料成分带入蒸馏水中。

表 1—2 蒸馏水中杂质含量

蒸馏器 名称	杂质含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$				
	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

制取高纯的蒸馏水要用硬质玻璃或石英蒸馏器。某些特殊用途的水,用银、铂、聚四氟乙烯蒸馏器。制取蒸馏水的蒸馏速度不可太快,可采用不沸腾蒸发法。增加蒸馏次数,弃去头尾等措施可提高蒸馏水的纯度。制好的纯水储于聚乙烯或石英等不受离子玷污的容器中。

实验室制取重蒸馏水的方法是:用硬质玻璃或石英蒸馏器,在蒸馏水或去离子水中加入少量高锰酸钾的碱性溶液(以破坏水中有机物)重新蒸馏,弃去蒸出水的最初四分之一,收集中段的重蒸馏水,弃去蒸馏器中的尾水。接收器要防止空气中二氧化碳和氨等浸入,以得到电导率低于 $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 的水。如达不到要求可再蒸馏一次得二次蒸馏水。

2. 离子交换法制取纯水

这是应用离子交换树脂除去水中杂质离子的方法,用此法制得的水又称“去离子水”,目前多采用阴、阳离子交换树脂的混合床装置来制备。此方法的优点是: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,不能除去非电解质杂质(制备的水可能含有微生物和少量有机物,以及一些非离子型杂质),而且尚有微量树脂溶在水中。去离子水

中杂质含量见表 1—3。

表 1—3 去离子水中杂质含量

杂质项目	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Mo(V)	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	<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/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0.006	0.02	0.02	<0.002	0.002	可检出		

3. 反渗透法制取纯水

利用足够大的压力差使原水中的水通过反渗透膜分离出来的纯水是反渗透水。与传统的离子交换水处理技术相比,有以下优点:药剂耗量少,环境污染小,水质稳定等。在质检部门的制水中逐渐被广泛应用。

(1) 反渗透工作原理

反渗透设施生产纯水的关键有两个,一是有选择性的膜——半透膜,二是一定的压力。简单地说,反渗透半透膜上有众多的孔,这些孔的大小与水分子的大小相当,由于细菌、病毒、大部分有机污染物和水合离子均比水分子大得多,因此不能透过反渗透半透膜而与透过反渗透膜的水相分离。

(2) 反渗透纯水处理系统组成

反渗透设备是围绕反渗透膜而组织成的一套水处理系统,一套完整的反渗透系统分别由预处理部分、反渗透主机(膜过滤部分)、后处理部分和系统清洗部分共同组成。

1) 预处理常常由石英沙过滤装置,活性炭过滤装置,精密过滤装置等组成,主要目的是去除原水中含有的泥沙、铁锈、胶体物质、悬浮物、色素、异味、生化有机物,降低水的余氨值及农药污染等有害的物质。如果原水中钙镁离子含量较高时,还需增加软水装置,主要目的在于保护后级的反渗透膜不受大颗粒物质的破坏,从而延长反透膜的使用寿命。

2) 反渗透主机主要由增压泵、膜壳、反渗透膜、控制电路等组成,是整个水处理系统中的核心部分。只要膜及增压泵的型号选取得当,反渗透主机对水中盐分的过滤能力都能达到 99% 以上,出水电导率可保证在 $10 \mu\text{S}/\text{cm}(25^\circ\text{C})$ 以内。

3) 后处理部分主要是对反渗透主机制取的纯水作进一步的处理,如果后续工艺接离子交换或电去离子(EDI)设备,则可以制取工业用超纯水;如果是用在民用直饮水工艺上,则常常接后置杀菌装置。

4) 为了保证反渗透系统正常运行及延长反渗透膜元件使用寿命,当反渗透系统运行一段时间后为去除碳酸钙垢、水中金属氧化物垢、生物滋生(细菌、真菌、霉菌等)等物质就需要对系统进行清洗。

(3) 制水工艺流程根据操作说明书进行。

三、分析用水的质量要求及检验

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. 水的电阻率测定

水的电阻率是指某一温度下,边长为 1 cm 正方体的相对两侧间的电阻,单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$

或 $M\Omega \cdot \text{cm}$ 。电导率为电阻率的倒数,单位为 S/cm (或 $\mu\text{S}/\text{cm}$)。水的电阻率越大(电导率越小),表示水中的离子越少,水的纯度越高。25℃时,电阻率为 $1.0 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 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。高纯水应贮存在石英或聚乙烯塑料容器中。各级水的电阻率见表 1—4。

表 1—4 各级水的电阻率

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

2. pH

用酸度计测定与大气相平衡的纯水的 pH,一般应为 6.0 左右(空气中 CO_2 可溶于水中,故纯水的 pH 常小于 7.0,一般约为 5.0~6.0)视为合格。采用简易化学方法检定时,取两支试管,在其中各加水 10mL,于甲试管中滴加 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基红(变色范围 pH 4.4~6.2)溶液 2 滴,不得显红色,于乙试管中滴加 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 溴百里酚蓝(变色范围 pH 7.6~9.6)溶液 5 滴,不得显蓝色。

3. 硅酸盐

取 30 mL 水于一小烧杯中,加入(1+3)硝酸 5 mL, $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 钼酸铵溶液 5 mL,室温下放置 5 min 后,加入 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硫酸钠溶液 5 mL,观察是否出现蓝色。如呈现蓝色,则不合格。

4. 氯化物

取水样 10 mL 于试管中,加入数滴 $17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸银水溶液(用 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸水配制)摇匀,在黑色背景下看溶液是否变白色混浊,如无氯离子应无色透明(如硝酸银溶液未经硝酸酸化,加入水中可能出现白色或棕色沉淀,这是氢氧化银或碳酸银造成的)。

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

(1) Cu^{2+}

取 10 mL 水于试管中,加入(1+1)盐酸溶液 1 滴,摇匀,加入 1~2 mL $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 双硫脲及 CCl_4 1~2 mL,观察 CCl_4 层中是否呈现浅蓝色或浅紫色,如出现上述颜色则不合格。

(2) Pb^{2+}

取 10 mL 水于试管中,加入 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸 1~2 mL, $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ KCN 1 mL,并加入 $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 双硫脲 1 mL, CCl_4 2 mL,观察 CCl_4 层中的颜色变化,如出现粉红色则水不合格。

(3) Zn^{2+}

取 10 mL 水于试管中,加入 HAc-NaAc 缓冲液 5 mL,加入 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.5 mL,摇匀后加入 $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 双硫脲 1 mL,如溶液呈现蓝紫色则不合格。

以上 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的量 $< 1 \mu\text{g} \cdot 10 \text{ mL}^{-1}$ 均可检验出来(检出限量 $< 0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

另一种简易检查金属离子的方法如下:

取水 25 mL, 加 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铬黑 T 指示剂 1 滴, $\text{pH} = 10.0$ 的氨缓冲溶液 5 mL, 如呈现蓝色, 说明 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子含量甚微, 水质合格。如呈现紫红色, 则说明水不合格。

实验室分析用水标准见表 1—5。

表 1—5 实验室分析用水标准

序号	项目	指标	序号	项目	指标
1	外观	无色透明无臭无味	8	氯化物(Cl^-)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	无
2	pH	5.4~6.6	9	硝酸盐(NO_3^-)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	无
3	蒸发残渣/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<5	10	硅/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	无
4	灼烧残渣/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<1	11	钙+镁/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<0.1
5	氨及铵盐(NH_4^+)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<0.05	12	重金属/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	无
6	碳酸盐(CO_3)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<0.2	13	导电率/ Ω	$8 \times 10^{-6} \sim$ 5.8×10^{-8}
7	硫酸盐(SO_4^{2-})/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	无	14		

化学分析法中, 除络合滴定必须用去离子水外, 其他方法均可采用蒸馏水。分析实验用的纯水必须注意保持纯净, 避免污染。通常采用以聚乙烯为材料制成的容器盛装实验用纯水。

§ 1—3 玻璃器皿的洗涤及洗涤液配制

分析化学实验中所用的器皿应洁净, 其内壁应能被水均匀地润湿, 且不挂水珠。

实验中常用的烧杯、锥形瓶、量筒、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^①润洗 2~3 次。

滴定管、移液管、吸量管、容量瓶等具有精确刻度的仪器, 可采用合成洗涤剂洗涤。其洗涤方法常将配成 0.1%~0.5% 浓度的洗涤液倒入容器中, 摇动几分钟, 弃去, 用自来水冲洗干净后, 再用蒸馏水或去离子水润洗几次。如果未洗干净, 可用铬酸洗液洗涤。

光度法中所用的比色皿, 是用光学玻璃制成的, 不能用毛刷刷洗, 应根据不同情况采用不同的洗涤方法。经常的洗涤方法是, 将比色皿浸泡于热的洗涤液中一段时间后冲洗干净即可。含有色物质的沾污容量瓶等用此法洗涤往往是很有效的。此外, 分析化学实验室常用洗涤剂还有稀 HCl 、 NaOH - KMnO_4 溶液、乙醇及其与其他试剂的混合液等。

分析实验室常用的洗涤剂种类如下:

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 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ -- SO_3Na) 为主, 另含有少量的十二烷基硫酸钠和十二烷基磺酸钠, 属阴离子表面活性剂。此物质适合洗涤被油脂或某些有机物沾污的容器。

2. NaOH - KMnO_4 水溶液

称取 10 g KMnO_4 于 250 mL 烧杯中, 加入少量水使之溶解, 向该溶液中慢慢加入 100 mL $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 混匀后储存在带有橡皮塞的玻璃瓶中备用。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 $\text{HCl} + \text{NaNO}_2$ 混合液洗涤。

3. KOH-乙醇溶液

适合于洗涤被油脂或某些有机物沾污的器皿。一般配制成 W/V 百分浓度的溶液。

4. HNO_3 -乙醇溶液

适合于洗涤被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, 用小表面皿或小滴帽盖住滴定管。让溶液在管中保留一段时间, 即可除去污垢。

5. HCl -乙醇(1+2)洗涤液

适合于洗涤染有颜色的有机物质的比色皿。

6. 铬酸洗液

称取 10 g 工业纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 置于 400 mL 烧杯中, 加少量水溶解后, 慢慢加入 200 mL 粗硫酸(工业纯), 边加边搅。配制好的溶液应呈深红色。待溶液冷却后转入玻璃瓶中备用, 因浓硫酸易吸水, 应用磨口玻璃塞子塞好。容量仪器使用铬酸洗液时应特别小心。铬酸洗液为强氧化剂, 腐蚀性很强, 易烫伤皮肤, 烧坏衣物; 铬有毒, 使用时应注意安全, 绝对不能用口吸, 只能用洗耳球。具体操作如下:

(1) 使用洗液前, 必须先将仪器用自来水和毛刷洗刷, 倾尽水, 以免稀释洗液降低洗液的效率。

(2) 用过的洗液不能随意乱倒, 应倒回原瓶, 以备下次再用。当洗液变为绿色而失效时, 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。

必须指出, 洗液不是万能的, 认为任何污垢都能用它洗去的看法是不正确的。例如被 MnO_2 沾污的器皿, 用洗液洗是无效的。在这种情况下, 宜用盐酸- NaNO_2 的酸性溶液, 效果较好。

注: ①溶液的配制和稀释, 除注明者外, 均须用纯水进行。

§ 1—4 化学试剂

一、化学试剂的规格

表 1—6 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。化学试剂除上述几个等级外, 还有基准试剂、光谱纯试剂及超纯试剂等。基准试剂相当或高于优级纯试剂, 专作滴定分析的基准物质, 用以确定未知溶液的准确浓度或直接配制标准溶液, 其主成分含量一般在 99.95%~100.0%, 杂质总量不超过 0.05%。光谱纯试剂主要用于光谱分析中作标准物质, 其杂质用光谱分析法测不出或杂质低于某一限度, 纯度在 99.99% 以上。超纯试剂又称高纯试剂, 是用一些特殊设备如石英、铂器皿生产的。

化学试剂中, 指示剂纯度往往不太明确。除少数标明“分析纯”“试剂四级”外, 经常遇到只写明“化学试剂”“企业标准”或“部颁暂行标准”“生物染色剂”等等。我国化学试剂属于国家标准的附有 GB 代号, 属于化学工业部标准的附有 HG 或 HGB 代号。常用的有机试剂、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。如三乙醇胺中铁含量较大,而又常用来掩蔽铁,因此使用该试剂时必须注意。

表 1—6 化学试剂等级对照表

质量次序		1	2	3	4	
我国 化学 试剂 等级 标志	级别	一级品	二级品	三级品	四级品	生物试剂
	中文标志	保证试剂	分析试剂	化学纯	实验试剂	生物试剂
		优级纯	分析纯	纯		
	符号	GR	AR	CP	LR	BR,CR
	瓶签颜色	绿	红	蓝	棕色或其他颜色	黄色或其他颜色
德、美、英等国家通用等级和符号		GR	AR	CP		
俄罗斯等级和符号		化学纯 X, II	分析纯 II、II、A	纯 II		

生物化学中使用的特殊试剂,纯度表示和化学中一般试剂表示也不相同。例如,蛋白质类试剂,经常以含量表示,或以某种方法(如电泳法等)测定杂质含量来表示。再如,酶是以每单位时间能酶解多少物质来表示其纯度,就是说,它是以其活力来表示的。

此外,还有一些特殊用途的所谓高纯试剂。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,往往含有该试剂各种氧化物,它不能认为是化学分析的基准试剂,这点须特别注意;“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,它是“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。

在一般分析工作中,通常要求使用 AR 级的分析纯试剂。

常用化学试剂的检验,除经典的湿法化学方法之外,已愈来愈多地使用物理化学方法和物理方法,如原子吸收光谱法,发射光谱法,电化学方法,紫外、红外和核磁共振分析法以及色谱法等。高纯试剂的检验,无疑地只能选用比较灵敏的痕量分析方法。

分析工作者必须对化学试剂标准有一明确的认识,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。

二、取用试剂注意事项

1. 取用试剂时应注意保持清洁。瓶塞不许任意放置,取用后应立即盖好,以防试剂被其他物质沾污或变质。

2. 固体试剂应用洁净干燥的小勺取用。取用强碱性试剂后的小勺应立即洗净,以免腐蚀。

3. 吸取试剂溶液时,决不能用未经洗净的同一吸管插入不同的试剂瓶中吸取试剂。

4. 所有盛装试剂的瓶上都应贴有明晰的标签,写明试剂名称、规格及配制日期。千万不能在试剂瓶中装入不是标签上写的试剂。没有标签标明名称和规格的试剂,在未查明前

不能随便使用。书写标签最好用绘图墨汁,以免日久褪色。

三、试剂的保存

试剂放置不当可能引起质量和组分的变化,因此,正确保存试剂非常重要。一般化学试剂应保存在通风良好、干净的房子,避免水分、灰尘及其他物质的沾污,并根据试剂的性质采取相应的保存方法和措施。

1. 容易腐蚀玻璃而影响试剂纯度的试剂,应保存在塑料或涂有石蜡的玻璃瓶中。如氢氟酸、氟化物(氟化钠、氟化钾、氟化铵)、苛性碱(氢氧化钾、氢氧化钠)等。

2. 见光易分解、遇空气易被氧化或易挥发的试剂应保存在棕色瓶里,放置在冷暗处。如过氧化氢(双氧水)、硝酸银、焦性没食子酸、高锰酸钾、草酸、铋酸钠等属见光易分解物质;氯化亚锡、硫酸亚铁、亚硫酸钠等属易被空气逐渐氧化的物质;溴、氨水及大多有机溶剂属易挥发的物质。

3. 吸水性强的试剂应严格密封保存。如无水碳酸钠、苛性钠、过氧化物等。

4. 易相互作用、易燃、易爆炸的试剂,应分开贮存在阴凉通风的地方。如酸与氨水、氧化剂与还原剂属易相互作用物质;有机溶剂属易燃试剂;氯酸、过氧化氢、硝基化合物属易爆炸试剂等。

5. 剧毒试剂应专门保管,严格取用手续,以免发生中毒事故。如氰化物(氰化钾、氰化钠)、氢氟酸、二氯化汞、三氧化二砷(砒霜)等属剧毒试剂。

§ 1—5 常用坩埚和研钵的使用

一、铂金坩埚

1. 铂是一种贵金属,熔点 1774°C , 耐高温可达 1200°C 质软,使用时应十分小心,应防止变形和损伤。在任何情况下,铂器皿不得用手揉捏,也不得用玻璃棒捣刮。

2. 铂器皿的加热和灼烧,均应在垫有石棉板或陶瓷板的电炉(或电热板)上进行,或在煤气灯的氧化焰上进行,不能与电炉丝、铁板接触,也不能与煤气灯的还原焰(含未燃烧完全的还原性气体)接触,因为铁在高温下能与铂形成合金,还原性气体能与铂形成脆性的碳化铂,从而损坏铂器皿。滤纸可以在铂器皿中灼烧,但必须注意在低温和空气充足的情况下,让碳燃烧完后,才能提高温度。

热的铂器皿,只许用铂坩埚钳(钳的尖端包有一层铂)夹取。

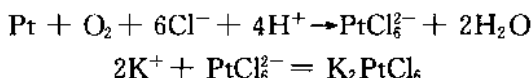
3. 大多数金属在较高温度时能与铂形成合金,故不能在铂器皿内灼烧或熔融金属。重金属和某些非金属的混合物,例如 Pb、Sb、Bi、Sn、Ag、Hg、Cu 等的化合物、硫化物、磷和砷的化合物等,在高温时易还原为相应的金属和非金属元素,与铂形成合金或化合物而损坏铂器皿。

4. 铂与常用的酸不发生化学反应,只有在高温下才会受到浓磷酸的腐蚀。实验证明,在铂坩埚中加入浓盐酸、40% 氢氟酸、浓硫酸和 85% 的磷酸加热至冒烟时,其损失量分别为: $30\sim 80\text{ }\mu\text{g}$, $8\sim 11\text{ }\mu\text{g}$, $7\sim 10\text{ }\mu\text{g}$, $8\sim 9\text{ }\mu\text{g}$ 。铂易溶于王水(或含有氯化物的硝酸)、氯水和溴水中。含卤素和能析出卤素的物质、盐酸和氧化剂(如 KClO_3 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 MnO_2 等)的混合物等,对铂器皿有侵蚀作用。

5. 碱金属和钡的氧化物、氢氧化物、氰化物、硝酸盐和亚硝酸盐等,在高温熔融时侵蚀铂

器皿。在铂器皿中,用 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 熔融是安全的,但不能用 Li_2CO_3 。

碱的水溶液在铂器皿中蒸发时,对铂的侵蚀作用很小。但在空气中,用含 KCl 的盐酸溶液时,对铂有显著的侵蚀作用,这可能是由下列反应引起的:



K_2PtCl_6 的溶解度较小,故促使反应的进行。

NaCl-HCl 溶液对铂器皿的侵蚀作用较小。

$\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 溶液对铂器皿有显著的侵蚀作用。

在红热下氢可渗透铂内,结果,来自加热坩埚外壁火焰中的氢,就会在坩埚内发生还原反应。因此,最好使用电炉。铂在空气中燃烧时,有少量呈微挥发性氧化物 PtO_2 的形式损失,高于 1200°C 时常时间加热,更为明显。

6. 组分不明的试样,不得使用铂器皿加热或熔融。

7. 铂器皿应经常保持清洁和光亮。使用过的铂器皿,通常用 $(1+1)\text{HCl}$ 溶液煮沸清洗。如清洗不干净,可用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 Na_2CO_3 或硼砂熔融。如仍有污点,则可用纱布包 100 目筛孔以上的细砂,加水润湿后,轻轻擦拭,使铂器皿表面恢复正常的光泽。

8. 铂金坩埚变形时,可在木板上,一边滚动,一边用牛角匙压抑坩埚内壁整形。

二、镍坩埚

1. 镍的熔点 1450°C ,对碱性物质抗腐蚀能力很强,故常用作熔融样品的容器,如熔融铁合金、矿渣、粘土、耐火材料等。

2. 镍坩埚熔样温度一般不超过 700°C ,因高温时镍易被氧化,镍坩埚不能用于灼烧沉淀。

3. 新镍坩埚应先在马弗炉中灼烧成蓝紫色或灰黑色,除去表面的油污,并使表面生成氧化膜,然后用稀盐酸 $(1+20)$ 煮沸片刻,用水冲洗干净。

4. 镍坩埚适用于 NaOH 、 Na_2O_2 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 以及含有 KNO_3 的碱性溶剂熔融样品,不适用于使用 $\text{KHSO}_4(\text{Na})$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{Na})$ 等酸性溶剂以及含硫的碱性硫化物熔融样品。

5. 熔融状态的 Al 、 Zn 、 Pb 、 Sn 、 Hg 等金属盐,都能使镍坩埚变脆。硼砂也不能在其中灼烧或熔融。

6. 镍坩埚中常含微量铬,使用时应注意。

三、铁坩埚

1. 铁的熔点 1535°C ,价廉。

2. 铁坩埚使用前,应按下法进行钝化处理:先用稀盐酸洗涤,后用细砂纸将坩埚擦净,用热水洗涤。然后将它置于稀 $\text{H}_2\text{SO}_4(5\%)$ 和稀 $\text{HNO}_3(1\%)$ 的混合液浸泡数分钟,用水洗净,烘干后在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 的马弗炉中灼烧 10 min。

3. 铁坩埚的使用规则和镍坩埚基本相同。由于它价廉易得,当铁的存在不影响分析工作时,采用铁坩埚较为合适。

4. 清洗铁坩埚时,一般用冷的稀 HCl 即可。

四、银坩埚

1. 银的熔点 960°C ,加热温度不能超过 700°C 。

2. 新银坩埚和镍坩埚处理方法相同,在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 马弗炉中,灼烧后,用热稀 HCl 洗