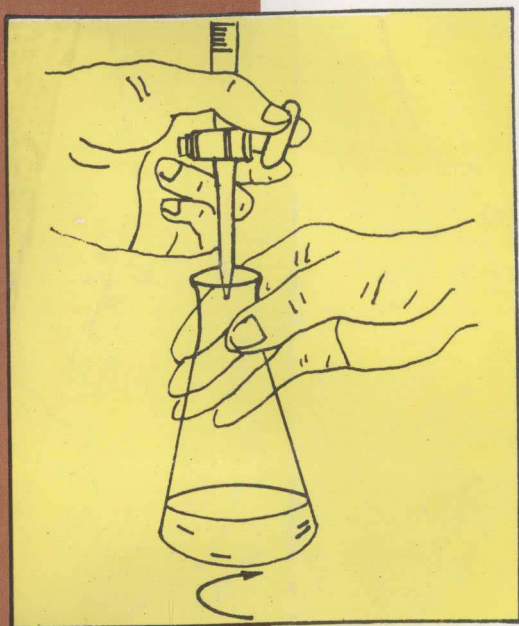


定量化学 分析实验

rimetry
avimetry
ectrophotometry



张丽君 主编

东南大学出版社

定量化学分析实验

张丽君 俞明华 合编
周祝敏 陈玉奎

江苏工业学院图书馆
藏书章

东南大学出版社

(苏)新登字第 012 号

内 容 提 要

本书选编了 41 个实验,其中三分之一为基础实验,其余为有机物、合金、药物、化工原料、水质等试样的分析测定,此外,还编入了 10 个自拟分析方案的实验题目。本书以定量化学分析法为主,内容包括:定量化学分析实验基础知识;分析天平;滴定分析法;重量分析法;分离和复杂物质的分析;比色可见光分光光度分析;电位法测定溶液的酸碱度;拟定分析方案的基本方法;附录等九个部分。

读者对象:工科大、专院校师生,工矿企业化验员及有关分析化学工作者。

责任编辑:朱经邦

定量化学分析实验

张丽君 俞明华 合编
周祝敏 陈玉奎

东南大学出版社出版发行

(南京四牌楼 2 号 邮编 210096)

江苏省新华书店经销 南京化工学院印刷厂印刷

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 7.75 字数 208 千

1994 年 7 月第 1 版 1994 年 7 月第 1 次印刷

印数:1-4000 册

ISBN 7-81023-930-9/O·80

定价:6.80 元

(凡因印装质量问题,可直接向承印厂调换)

前 言

根据国家教委对高校课程设置的要求,分析化学实验是一门单独开设的实验课程。南京化工学院分析化学教研室本着这一精神,于80年代初在马玉珪教授、张恩隆教授的关心和指导下,由张丽君、邵士敏、俞明华、周祝敏等同志编写了《分析化学实验讲义》。随着教育事业的发展,工业分析专业的建立,又经多次反复修改和补充成为一本较系统的实验教材。在此基础上,现又进行了必要的增删和修改,整理出版,并定名《定量化学分析实验》。

分析化学学科发展迅猛,近代仪器分析方法以其快速、灵敏等优势而被人们所接受。但是化学分析仍然是分析化学的基础。本书内容,主要包括滴定分析法,重量分析法,可见光分光光度分析法,分离和复杂物质的分析,电位分析法测定溶液酸碱度,自拟分析方案等。

作为一门单独设课的实验教材,编者力求突出它的系统性和实用性,因此对各种化学分析方法的要点、实验技术、仪器及操作等都作了概要而实用的叙述,系统地选编了分离方法方面的内容,增添了有机物和药物的分析内容。编入的实验有基本操作训练,实用性较强的基础实验和自拟分析方案实验,使学生在掌握了基本实验技能的基础上,通过实际样品的分析和自拟分析方案,提高分析问题和解决问题的能力。书中一部分实验取材于国家标准或生产科研实践,因此本教材既适合教学需要,也可供其它分析工作者参考。

本书由张丽君(1,2,8章和3章中3.1至实验10)、俞明华(3章中实验16至25和4章)、周祝敏(5,7章)、陈玉奎(3章中实验11至15和6,9章)编写;全书内容由张丽君统稿;周祝敏对全书

试剂部分进行了校核。

南京化工学院分析教研室姚德等全体同志对该书的出版给予了大力支持并提出许多宝贵意见；邵士敏同志曾参与过实验讲义的编写，现虽已退休，但对本书的出版仍给予了很大的关心。为出版本书，南京化工学院和应用化学系的有关领导以及教材科许诚洁同志等给予了很大的支持和帮助，编者对他们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，错误和不妥之处，恳请读者指正。

编 者

1994年3月

目 录

1 定量化学分析实验基础知识	1
1.1 定量化学分析实验目的和要求	1
1.2 实验室安全知识	1
1.3 玻璃仪器的洗涤方法	3
1.4 化学试剂和实验用水	4
1.5 溶液浓度的表示方法	6
1.6 分析结果的表示方法	9
1.7 分析实验数据的处理	10
1.8 实验数据记录和实验报告	14
2 分析天平	16
2.1 常用分析天平简介	16
2.2 双盘天平的结构原理和性能	18
2.3 半机械加码电光天平的构造	21
2.4 砝码	23
2.5 产生称量误差的原因	25
2.6 天平使用守则	26
实验 1 分析天平称量练习	27
实验 2 分析天平性能检查	31
3 滴定分析法	34
3.1 滴定分析法要点	34
3.2 容量玻璃仪器的使用方法	40
3.3 容量仪器的校准	53
实验 3 滴定分析基本操作练习	57
实验 4 容量仪器的校准	60
实验 5 盐酸和氢氧化钠标准溶液浓度的标定	62
实验 6 混合碱液中氢氧化钠、碳酸钠及总碱度的测定	65
实验 7 有机酸摩尔质量的测定	67
实验 8 硫酸铵中含氮量的测定(甲醛法)	68

实验 9	水泥熟料中二氧化硅的测定(氟硅酸钾法)	70
实验 10	柠檬酸纯度的测定	73
实验 11	EDTA 标准溶液浓度的标定	75
实验 12	石灰石中氧化钙和氧化镁的测定(络合滴定法)	77
实验 13	水的硬度测定	79
实验 14	连续滴定法测定溶液中 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 的含量	83
实验 15	铁、铝混合液中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 含量的连续测定	84
实验 16	高锰酸钾标准溶液的配制和标定	87
实验 17	石灰石中钙的测定(氧化还原滴定法)	89
实验 18	过氧化氢含量的测定	92
实验 19	铁矿中铁的测定(铝还原法)	94
	(附:水泥生料中铁的测定)	
实验 20	硫代硫酸钠标准溶液浓度的标定	97
实验 21	苯酚含量的测定(溴酸盐间接碘法)	100
实验 22	硫酸铜纯度的测定	102
实验 23	直接碘法测定维生素 C 的含量	103
实验 24	氯化物中氯含量的测定(法扬司法)	105
实验 25	工业水中氯含量的测定(莫尔法)	108
4	重量分析法	110
4.1	不同类型沉淀的沉淀条件	110
4.2	重量分析的基本操作	112
实验 26	氧化钡中钡含量的测定	121
实验 27	石膏中三氧化硫的测定	123
	(附:酸碱滴定法测定石膏中三氧化硫)	
5	比色分析和可见分光光度法	127
5.1	比色分析和可见分光光度法概述	127
5.2	比色和可见分光光度法常用仪器及使用方法	128
5.3	比色和可见分光光度分析的定量方法	137
实验 28	目视比色法测定水中 Cr(VI) 的含量	144
实验 29	邻菲罗啉分光光度法测定铁	146
实验 30	钢中铬和锰的测定(双组分测定法)	151
6	分离及复杂物质的分析	154

6.1	复杂物质分析概述	154
6.2	硅酸盐的系统分析	154
6.3	常用分离方法概要	158
实验 31	水泥熟料中二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化铁和氧化铝的测定	166
实验 32	水泥生料中二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化铁和氧化铝的测定	170
实验 33	水中微量钼的共沉淀分离和萃取光度法测定	172
实验 34	萃取分光光度法测定合金钢中微量铜	175
实验 35	离子交换树脂交换容量的测定	177
实验 36	去离子水的制备	179
实验 37	铁和镍的离子交换分离与分光光度法测定	183
实验 38	纸层析法分离和鉴定氨基酸	187
实验 39	薄层层析法分离、鉴定混合有机染料和混合维生素	191
实验 40	薄层层析法分离测定辛硫磷	195
7	溶液 pH 值的测定和酸度计的使用方法	198
7.1	工作电池	198
7.2	pHS-2 型酸度计的使用方法	203
实验 41	水的碱度测定(pH 电位滴定法)	205
8	自拟分析方案	209
8.1	目的要求和方法	209
8.2	自拟分析方案实验题目	210
9	附录	212
附录 1	弱酸和弱碱在水中的离解常数(25℃)	212
附录 2	金属离子—氨羧络合物的稳定常数对数值	214
附录 3	常用氧化还原电对的克式量电位(25℃)	215
附录 4	难溶化合物的活度积(K_{SP}°)和溶度积(K_{SP})常数(25℃)	216
附录 5	市售酸碱试剂的密度和浓度	218
附录 6	常用指示剂	219
附录 7	常用缓冲溶液及其配制方法	224
附录 8	铂器皿使用注意事项	225

附录 9 化合物式量表	227
附录 10 国际原子量表	231
附录 11 定量分析实验学生常用实验仪器清单	233
参考文献	234

1 定量化学分析实验基础知识

1.1 定量化学分析实验目的和要求

分析化学实验是一门基础课,它与分析化学课有着密切的联系,但又是一门单独开设的课程。通过这门课程的学习,使学生深化分析化学课的理论知识,正确而熟练地掌握定量化学分析实验的基本操作技能,学会正确地记录和处理实验数据。对于工业分析专业的学生还应初步学会设计和拟定实验方案的方法,为后继课程和将来从事的分析工作打下坚实的基础。

为了学好本课程,要求学生做到:

(1)端正学习态度。在生产和科学研究工作中每一个分析测定数据都有重要的指导意义,因此要求学生在学阶段就要培养求是求实的作风;

(2)树立勤奋学习的学风。实验前做到充分预习,仔细阅读有关内容,认真思考所做实验中的思考题。做好实验前的一切准备工作,准备一本专用实验记录本和实验报告本;

(3)实验中手脑并用,实验数据记在记录本内,实验后认真写出实验报告;

(4)遵守实验守则。

1.2 实验室安全知识

1.2.1 实验守则

实验室是实验教学场所,为保证实验顺利进行和人身财物安

全,进入实验室者必须遵守如下守则:

(1)实验前认真预习,制定实验计划(先做什么,后做什么,使用什么仪器等),不预习者不得做实验;

(2)实验时集中思想,细心操作,不得大声喧哗。禁止在实验室内饮食、吸烟;

(3)保证实验安全,严禁将试剂瓶塞“张冠李戴”。公用仪器和试剂用完后必须立即放回原处。实验过程中始终保持桌面整洁;

(4)浓酸浓碱腐蚀性强,切勿溅到皮肤上和衣服上。操作和使用易挥发试剂时要在通风柜或打开排气风扇后再进行。实验后要洗手;

(5)实验数据记录在专用记录本上,实验完毕后主动将实验数据登记在教师数据册上,经教师许可后方可离开实验室;

(6)节约水电,用毕随手关闭电闸、水龙头和蒸馏水止水夹。实验室内要保持整洁,随时抹净桌面;

(7)值日生的职责:检查和整理公用仪器、门窗、水电,清扫地面,抹净桌面,倒去污水和废液。

1.2.2 常见意外事故的应急处理方法

(1)如果不小心将酸溅到皮肤或眼内,应立即用水冲洗,然后用5%碳酸氢钠溶液冲洗。如果将碱溅到皮肤或眼内,立即用水冲洗后再用5%硼酸溶液冲洗,最后用水再冲洗干净,情况严重者应立即去医院;

(2)如果发生烫伤、割伤,伤口切勿与化学试剂接触。可先用实验室的药箱药品包扎处理后再继续做实验。情况严重者应去医院妥善医治;

(3)万一发生着火、爆炸等紧急情况,不要惊慌。首先要切断电源,小面积的火可用湿布扑灭。密度小的有机溶剂着火时可用砂子盖上扑灭。大面积着火时应用干冰或干粉灭火器扑灭并及时向指

导教师及有关部门报告。

1.3 玻璃仪器的洗涤方法

分析化学实验用的玻璃仪器一般都是用耐酸性好的硼硅玻璃制成,但并不耐碱,为了保证不让杂质和污物影响分析结果的准确度,在使用之前都必须认真洗涤,尤其是和溶液直接接触的玻璃容器,如烧杯、锥形瓶、容量瓶、滴定管、移液管、试剂瓶等。洗干净的玻璃仪器,当浸水后仪器壁上应当不挂水珠,清亮透明。

仪器表面的水溶性污物可先用水冲洗再用肥皂,或合成洗涤剂溶液浸洗,再用自来水冲洗几次。1份化学纯盐酸和1份水混合(必要时还可加入少量草酸),可洗去仪器上的铁锈斑、二氧化锰等氧化物。

还原性污物和难以洗去的油污常用铬酸洗液洗涤,铬酸洗液的配制方法是取20g重铬酸钾(工业纯),加入40ml水,加热溶解,冷后再徐徐加入350ml工业纯浓硫酸,不断搅拌,即成棕褐色溶液。贮于玻璃瓶中,盖紧,备用。使用时应将仪器中的水尽量倒尽,再装入洗液,使内壁完全润湿或浸泡一段时间,用过的洗液再倒回到原瓶中,可重复使用。洗液变绿色时即为失效。铬酸洗液具强酸强腐蚀性,切勿洒在衣物、皮肤、桌面、地面上,更不能用毛刷蘸取。六价铬的毒性较大,非必要,尽量少用。

氢氧化钠—乙醇洗液是将120g氢氧化钠溶于150ml水中,用95%乙醇稀释至1L配成的。是一种强碱性洗液,可洗除油污及某些有机物。它对玻璃有腐蚀作用,用时不要长时间浸泡仪器,尤其是精密玻璃仪器如滴定管、移液管、容量瓶等不宜使用。

用洗液洗过的仪器必须用自来水冲洗数次,再用少量蒸馏水润洗三次后才能使用。

1.4 化学试剂和实验用水

1.4.1 化学试剂

化学试剂的门类很多,各国对化学试剂的分类和分级也不尽一致。表 1.1 是国际纯粹化学与应用化学联合会(IUPAC)对化学标准物质的分类。表 1.2 是我国主要的国产标准试剂种类及用途。

表 1.1 IUPAC 对化学标准物质的分级

A 级	原子量标准
B 级	和 A 级最接近的基准物质
C 级	含量为 $100 \pm 0.02\%$ 的标准试剂
D 级	含量为 $100 \pm 0.05\%$ 的标准试剂
E 级	以 C 级或 D 级试剂为标准进行的对比测定所得的纯度或相当于这种纯度的试剂,比 D 级的纯度低

表 1.2 主要的国产标准试剂

类 别	相当于 IUPAC 的级	主 要 用 途
容量分析第一基准	C	工作基准试剂的定值
容量分析工作基准	D	容量分析标准溶液的定值
杂质分析标准溶液		仪器及化学分析中作为微量杂质分析的标准
容量分析标准溶液	E	容量分析法测定物质的含量
一级 pH 基准试剂	C	pH 基准试剂的定值和高精密度的 pH 计的校准
pH 基准试剂	D	pH 计的校准(定位)
热值分析标准		热值分析仪的标定
气相色谱标准		气相色谱法进行定性和定量分析的标准
临床分析标准溶液		临床化验
农药分析标准		农药分析
有机元素分析标准	E	有机物元素分析

一般分析化学实验中使用的化学试剂有以下三种：

(1)一般试剂

一般试剂是分析化学实验室普遍使用的试剂，分为四级，见表

1.3。指示剂也属于一般试剂之列。

表 1.3 一般试剂

级别	中文名称	英文标志	标签颜色	主要用途
一级	优级纯	GR	绿	精密分析实验
二级	分析纯	AR	红	一般分析实验
三级	化学纯	CP	蓝	一般化学实验
生物化学试剂	生物试剂、 生物染色剂	BR	咖啡色 (染色剂： 玫红色)	生物化学及 医化学实验

(2)标准试剂

标准试剂主体成分的含量高，准确可靠。它是用来衡量其它欲测物质化学量的标准物质。滴定分析中用的基准物质当属此类。

(3)高纯试剂

高纯试剂主要用于微量分析中试样的分解和试液的配制。它不仅主体含量高，杂质含量比优级纯或标准试剂还低，而且规定检测的杂质项目也多一至二倍。

除上述三种外还有专用试剂等。

不同纯度的试剂，价格相差数倍甚至数十倍。因此在使用化学试剂时应当根据分析方法的灵敏度、选择性和分析对象的含量及对分析结果准确度的要求，合理地选用试剂。在滴定分析中标准溶液一般使用分析纯试剂配制，标定标准溶液浓度的基准物质一般应使用标准试剂或优级纯试剂。仪器分析实验中一般使用优级纯或专用试剂。分析化学实验中所用试剂一般均为分析纯试剂，极个

别情况下使用化学纯试剂。

1.4.2 实验用水

分析实验对水的质量要求很严,国家标准 GB6682—86 对实验室用水的级别和指标都作了规定,水的质量指标主要是电导率。实验室用水分为三级,见表 1.4。

表 1.4 实验室用水的级别及主要指标

指标名称	一级	二级	三级
pH 值范围(25℃)	—	—	5.0—7.5
电导率(25℃), $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \leq$	0.1	1.0	5.0
吸光度(254nm, 1cm 光程) $\leq$	0.001	0.01	—
二氧化硅, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.02	0.05	—

一级水基本不含溶解的或胶态的离子杂质和有机物。主要是用二级水经进一步处理(如石英蒸馏器蒸馏等)制得的。在有些电化学分析实验中必须使用一级水。

二级水含有微量的无机、有机或胶态杂质。可用蒸馏法、反渗透法或离子交换再蒸馏法制得。仪器分析实验中一般使用二级水。

三级水是实验室中最普遍的水,即俗称的蒸馏水。分析化学实验中一般使用三级水。它的制备方法与二级水相同,只是纯度略差些。

有时在实验中将普通蒸馏水再经阴、阳离子交换柱处理为去离子水,以满足某些仪器分析实验的需要。

在某种意义上讲纯水也是一种特殊的试剂,因此既要合理的按规格选择使用,又要注意节约用水。

1.5 溶液浓度的表示方法

分析化学实验中,经常使用和配制各种溶液,所以必须掌握溶

液浓度的正确表示方法。

溶液由溶质和溶剂组成,一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量称为溶液的浓度。现对分析化学中常用的表示方法作一介绍。

1.5.1 比例表示法

(1)体积比例表示法($v_1 : v_2$)或($v_1 + v_2$),例如 1 : 2 硝酸溶液,是由 1 体积浓硝酸与 2 体积水混合而成。这种表示方法常用于液体试剂稀释或混合时。本书采用($v_1 + v_2$)表示方法。

(2)质量比例表示法($m_1 : m_2$),固体混合熔剂和固体混合指示剂常用这种方法表示,例如熔融高铝试样用的混合熔剂无水碳酸钠:无水硼砂为 2 : 1。

1.5.2 百分浓度表示法

(1)体积百分浓度 $\%(v/v)$,它是指 100ml 溶液(或溶剂)中所含液体溶质的毫升数。例如,5%盐酸溶液就是 5ml 浓盐酸用水稀释至 100ml 而配成的溶液。将液体试剂稀释时常用这种表示方法。

(2)质量体积百分浓度 $\%(m/v)$,它的确切概念是在 100ml 溶液中所含溶质的质量。用固体试剂配制溶液时,常用此法表示其浓度。例如 10%六次甲基四胺溶液就是在 100ml 溶液中含 10g 六次甲基四胺。但在实际工作中,为方便起见,是把 10g 六次甲基四胺溶解在 100ml 水中,本书均采用此种配制方法。

(3)质量百分浓度 $\%(m/m)$,它是指 100g 溶液中所含溶质的克数。例如 37%盐酸是指 100g 盐酸溶液中含有 37g HCl;15%氯化钠水溶液是指 100g 氯化钠溶液中含有 15g NaCl 和 85g H_2O 。

1.5.3 密度表示法

密度的定义是质量除以体积,即

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1.1)$$

式中 ρ ——溶液的密度, $g \cdot ml^{-1}$;

m ——溶质的质量, g;

v ——溶液的体积, ml。

分析化学中常用的市售浓酸常用密度表示,例如 38.3% 盐酸溶液的密度为 $1.19\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。

1.5.4 物质 B 的物质的量浓度表示法

物质的量是 SI 七个基本单位之一,它的量的名称,它的符号是 n_B 。物质的量 n_B 就是以阿伏加德罗常数为计数单位,用来表示物质指定的基本单元是多少的一个物理量。它的 SI 单位是摩尔 (mol)。摩尔的定义是:摩尔是一系统物质的量,该系统中所包含的基本单元数与 $0.012\text{kg C}-12$ 的原子数目 ($6.022045 \pm 0.000031 \times 10^{23}$, 即阿伏加德罗常数) 相等。也就是一系统中所含某物质的基本单元数等于阿伏加德罗常数,则该物质的量就是 1mol 。使用物质的量时,必须指明物质 B 的基本单元,例如, $n(\text{HCl})$, $n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ 等。

物质 B 的物质的量浓度,也叫物质 B 的浓度。定义是,物质 B 的物质的量 n_B 除以混合物的体积,其符号为 C_B ,即

$$C_B = \frac{n_B}{V} \quad (1.2)$$

式中 n_B ——物质 B 的物质的量, mol;

V ——混合物的体积(即溶液的体积), L。

物质 B 的物质的量浓度的 SI 单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 国家标准 GB3102.8-86 规定,也可以用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 这是分析化学中常用单位。使用物质的量浓度时,必须指明物质 B 的基本单元。例如 $C(\text{HCl})$, $C(1/5\text{KMnO}_4)$ 等。

物质 B 的浓度除用符号 C_B 表示外,还可以用 $[B]$ 表示。通常情况下, C_B 表示物质 B 的总浓度, $[B]$ 表示平衡浓度或反应过程中的浓度。例如在 1L 溶液中含有 6.005gHAc (乙酸), 则 HAc 的总浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 或表示为 $C(\text{HAc}) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但是 6.005gHAc 溶于水达到离解平衡后, HAc 实际上是以 HAc , Ac^- 两种形式存在于溶液中, 它们的浓度就分别用 $[\text{HAc}]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 表示。总浓度和平衡浓度的单位都是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。