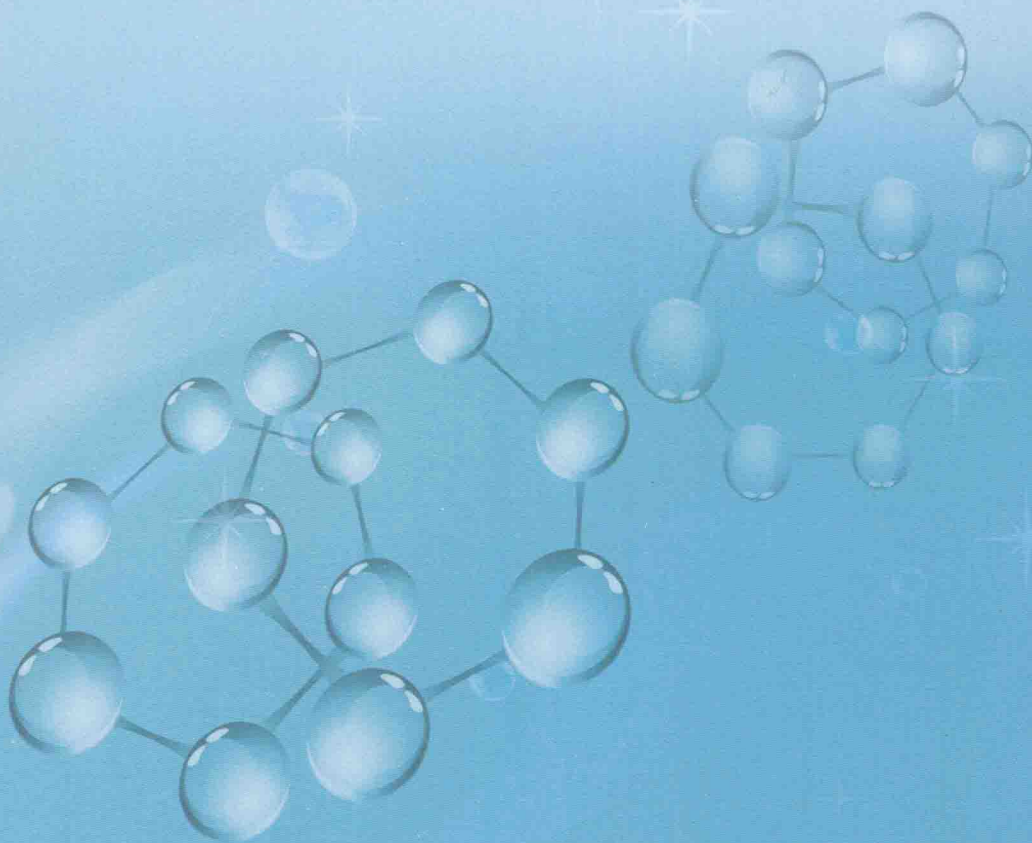


工科基础化学实验系列教材

分析化学实验

何盈盈 主 编



科学出版社

工科基础化学实验系列教材

分析化学实验

何盈盈 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书分三部分,共7章。第一部分是实验室和分析化学一般问题(第1~3章);第二部分是定量分析实验(第4~6章),包括滴定分析实验和仪器分析实验共18个;第三部分是14个设计性实验(第7章)。本书在每种分析方法前增加了与实验直接相关的基础知识介绍,将理论知识与实验内容紧密结合;注重从方法和思路的角度引导学生自主设计实验方案;突出专业特色,增加适用于化学、化工、冶金、材料、环工等领域的实验内容,体现一定的学科前沿性。

本书可作为高等学校化学及相关专业本科生的实验教材,也可供相关科研、工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学实验/何盈盈主编. —北京:科学出版社,2015.1

工科基础化学实验系列教材

ISBN 978-7-03-042708-3

I. ①分… II. ①何… III. ①分析化学-化学实验-高等学校-教材

IV. ①O652.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 287037 号

责任编辑:陈雅娴 / 责任校对:张小霞

责任印制:徐晓晨 / 封面设计:华路天然工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年1月第 一 版 开本:720×1000 B5

2015年1月第一次印刷 印张:7

字数:136 000

定价:21.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

工科基础化学实验系列教材

编写委员会

主 编 江元汝

编 委(按姓名汉语拼音排序)

党方方 董社英 郭育涛 韩选利

何盈盈 江元汝 孟晓荣 谢会东

杨 琴 张 良 张思敬 赵亚娟

周元臻

“工科基础化学实验系列教材”编写说明

化学是 21 世纪的中心学科,是一门实用的创造性的学科。大学化学教育已经渗透到理、工、文、法、经、管等各个学科。基础化学实验教学是化学及相关学科高等教育的重要组成部分,对于培养具有创新意识、创新思维能力及创新实践能力的高级专门人才,具有独特的作用。

“工科基础化学实验系列教材”主要是针对非化学化工类工科院校基础化学实验学时相对较少、实验经费与实验设备条件相对薄弱的现状,结合工科院校近化学类的材料科学与工程、冶金工程、环境科学与工程等学科与基础化学的密切联系,以及不同学科专业对基础化学教学要求和基础化学实验改革与建设项目的实施情况,遵循“厚基础、宽口径、重素质、强能力”的教育理念,立足基础,面向应用。“工科基础化学实验系列教材”建设围绕培养具有较强实践能力和创新意识的应用研究型人才的基本要求,按照传授知识与培养能力并重、知识的深度和广度相统一、基础与前沿并举、理论与实践相结合四项基本原则制定了编写思路。

本系列教材包括《大学化学实验》、《分析化学实验》、《有机化学实验》、《物理化学实验》和《综合化学实验》。实验教学体系在保证基础知识、基本能力培养的同时,注意实验课程理论体系的相互交叉与相对独立性,注意各门基础实验的交叉与融合,理论教学与实验教学之间的关系,利于不同学科专业选用。在实验教学内容方面,各门实验课程都减少了验证性实验内容,取代以设计性、综合性实验项目。各门实验课程以“宽口径、厚基础、求创新、重能力”为目标设置了综合性、设计性实验和开放性实验项目,将“基础化、专业化、个性化、国际化”紧密结合,重视培养不同专业的通用人才。在实验内容选取上注重与专业实践相结合,将先进的科研成果引入基础实验。在《大学化学实验》中针对土木工程学院学生开设了“混凝土溶蚀规律测定”实验项目,在《分析化学实验》中针对环境与市政工程学院学生开设“水硬度测定”、“工业污水 COD 测定”等实验项目,针对材料与矿资学院开设“硅酸盐全分析”等与科研、工程和社会应用实践密切联系的实验项目。《综合化学实验》除了设置了化学研究方法基础及基础化学实验基本理论与技术的理论教学内容,还有以物质的制备—分离—表征—应用为主线的在学科层面及实验方法层面的综合化学实验,将化学实验基本理论知识与实验研究方法融入教材,利于不同学科专业选用。本系列教材建立并实现了以能力培养为核心的分层次、立体化的工科基础化学实验教学体系。

“工科基础化学实验系列教材”获得陕西省基础化学实验教学中心建设项目、

西安建筑科技大学学科重点培育计划人才培养专项、西安建筑科技大学重点教材建设项目资助。

由于编者水平和经验有限,本系列教材中难免有疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

“工科基础化学实验系列教材”编写委员会

2013年4月

前 言

本书稿初成于 2006 年,在编者学校试用了 8 年,编者也对分析化学实验课程体系的设置、内容及培养目标等有了更加务实的认识。为了更好地反映理工学科对分析化学实验的要求,编者在认真总结多年试用经验的基础上,参考兄弟院校近几年教学改革优秀成果,确定了本书的基本思想和框架结构。本书有如下几个特点:

(1) 实验编排方面,将方法原理和实验技术紧密结合,用原理指导实验操作,通过实验又可加深对原理的理解。

(2) 从介绍分析化学基础知识入手,主体为四大滴定分析实验、分光光度法实验和原子吸收分光光度法实验,最后为设计性实验。根据不同学科专业的特色,提供各种样品分析的方案,但是实验条件需要学生自己优选,以培养学生独立实验的能力。

(3) 在内容上突出“典型”与“创新”,强化实验操作、分析归纳、综合设计等多方面能力的培养,适当增加了一些目前较为前瞻的科研成果作为设计性实验,以训练学生的拓展性思维。

(4) 精选 32 个实验,构筑了相对独立和完整的分析化学实验体系。实验内容可满足实验基本教学,教师和学生选择余地较大。

参加本书编写工作的有马彩莲、韩果萍、江元汝,全书由何盈盈负责统稿和定稿。研究生骆萌参与了书稿的校订,在此表示感谢。

由于编者水平有限,书中难免有不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

2014 年 10 月于西安

目 录

“工科基础化学实验系列教材”编写说明

前言

第 1 章 分析化学实验基本知识	1
1.1 化学试剂的规格	1
1.2 玻璃器皿的准备	1
1.3 实验室废液的安全处理	2
第 2 章 定量分析的一般过程	4
2.1 分析试样的采集和制备	4
2.1.1 气体试样的采集	4
2.1.2 液体试样的采集	5
2.1.3 固体试样的采集和制备	5
2.2 试样的分解	6
2.2.1 试样分解方法的一般选择原则	6
2.2.2 溶解法	6
2.2.3 熔融法	8
2.2.4 有机试样的消解	8
2.3 试液的测定	9
2.3.1 分析方法的选择	9
2.3.2 复杂样品中干扰的去除	9
2.4 分析数据处理	12
2.4.1 实验数据记录	12
2.4.2 实验结果表达	13
第 3 章 定量分析基本操作	15
3.1 分析天平	15
3.1.1 电子分析天平	15
3.1.2 天平的称量方法	15
3.1.3 天平使用注意事项	16
3.2 移液和定容操作	16
3.2.1 移液操作	17
3.2.2 容量瓶的使用	19

3.3 滴定管及滴定分析基本操作	20
3.3.1 滴定管的准备	21
3.3.2 滴定操作	23
3.3.3 滴定管读数	24
3.3.4 滴定管用后的处理	24
第4章 滴定分析实验	25
4.1 酸碱滴定	25
4.1.1 酸碱滴定基本知识	25
4.1.2 酸碱滴定标准溶液的配制与标定	27
实验 4-1 标准溶液的配制与标定及未知浓度盐酸溶液的测定	27
实验 4-2 混合碱的分析	29
实验 4-3 尿素中氮含量的测定	31
实验 4-4 食醋中乙酸含量的测定	32
4.2 配位滴定法	33
4.2.1 配位滴定基本知识	33
4.2.2 EDTA 标准溶液的标定	35
实验 4-5 自来水中钙、镁含量的测定	36
实验 4-6 工业硫酸铝中铝含量的测定	38
实验 4-7 铅、铋混合液中铅、铋含量的连续测定	39
4.3 氧化还原滴定	40
4.3.1 氧化还原滴定基本知识	40
4.3.2 常用氧化还原反应标准溶液的标定	42
实验 4-8 过氧化氢含量的测定	43
实验 4-9 水样中化学耗氧量的测定(高锰酸钾法)	44
实验 4-10 铁矿石中全铁含量的测定(无汞定铁法)	46
实验 4-11 铜盐中铜含量的测定(间接碘量法)	48
实验 4-12 维生素 C 制剂中抗坏血酸含量的测定(直接碘量法)	50
第5章 分光光度法	52
5.1 定量依据	52
5.1.1 定量测量波长的选择——吸收曲线	52
5.1.2 定量关系	53
5.1.3 光度测量条件的选择	53
5.1.4 定量测量方法	54
5.1.5 光度测量注意事项	55
5.2 分光光度分析仪器	55

5.2.1 紫外-可见分光光度计组成	55
5.2.2 分光光度计仪器操作	56
实验 5-1 邻二氮菲分光光度法测定水中铁含量	57
实验 5-2 分光光度法测定水和废水中总磷(标准曲线法)	60
实验 5-3 水样中六价铬的测定	62
第 6 章 原子吸收分光光度法及其他仪器方法简介	65
6.1 基本原理	65
6.2 原子吸收分光光度计	66
6.2.1 光源	66
6.2.2 原子化器	67
6.2.3 光学系统	68
6.2.4 检测系统	68
实验 6-1 火焰原子吸收分光光度法测定水中的镉	68
实验 6-2 耐火材料或水中镁的测定	70
实验 6-3 原子吸收法测定发样中的铜	72
6.3 其他仪器分析方法简介	74
6.3.1 光学分析法	74
6.3.2 电化学分析法	75
6.3.3 热分析法	76
6.3.4 色谱分析法	76
6.3.5 质谱法	77
第 7 章 设计性实验	78
7.1 简单样品分析中方法的选择及实验方案的拟订	78
7.1.1 分析方法的选择	78
7.1.2 分析方案的拟订和实验报告的内容	79
7.2 简单样品分析设计性实验内容	80
实验 7-1 黄铜中铜含量的测定	80
实验 7-2 钢铁中镍含量的测定	81
实验 7-3 钢铁中磷含量的测定	81
实验 7-4 化学镀铜液中甲醛含量的测定	81
实验 7-5 有机酸摩尔质量的测定	82
实验 7-6 漂白粉中有效氯含量的测定	82
实验 7-7 工业污水中苯酚含量的测定	82
实验 7-8 葡萄糖含量的测定	83
实验 7-9 铅铋合金中铋和铅的连续配位滴定	83

7.3 复杂样品分析中方法的选择及实验方案的拟订.....	83
7.3.1 分析方法的选择	83
7.3.2 分析方案的拟订和分析工作的准备.....	85
7.4 综合实验内容.....	85
实验 7-10 硅酸盐全分析	85
实验 7-11 土壤分析.....	87
实验 7-12 化学镀铜液分析	89
实验 7-13 磷矿中铁、铝、钙、镁及 P_2O_5 含量的测定	90
实验 7-14 牛奶中钙、镁和蛋白质分析	90
参考文献	91
附录	92
附录 1 常用酸碱的密度和浓度	92
附录 2 常用缓冲溶液的配制	92
附录 3 国际相对原子质量表(1997 年)	93
附录 4 常用化合物的相对分子质量表	94

第 1 章 分析化学实验基本知识

1.1 化学试剂的规格

化学试剂的纯度会直接影响分析结果的准确度。因此,在分析过程中,为了能够合理地选用试剂(既不盲目追求试剂规格高而造成浪费,又不因选取的试剂规格低而影响分析结果的准确度),必须了解试剂的规格。

最常用的化学试剂规格分类是以其中所含杂质多少来划分的,一般可以分为四个等级,其规格和适用范围见表 1.1。

表 1.1 化学试剂的规格和适用范围

等级	名称	符号	标签颜色	适用范围
一等品	优级纯(保证试剂) (guarantee reagent)	G. R.	绿色	纯度很高,适用于精密分析工作和科学研究工作或基准物质
二等品	分析纯(分析试剂) (analytical reagent)	A. R.	红色	纯度次于一等品,适用于多数分析工作和科学研究工作
三等品	化学纯 (chemical pure)	C. P.	蓝色	适用于一般分析工作和合成制备
四等品	实验试剂 (laboratorial reagent)	L. R.	棕色或其他颜色	适于作实验辅助试剂

此外还有一些特殊用途的高纯度试剂,如光谱纯试剂、色谱纯试剂、基准试剂等。其中,光谱纯试剂是以光谱分析时出现的干扰谱线的数目及强度来衡量的,往往含有该试剂的各种氧化物;色谱纯试剂是在最高灵敏度时以 10^{-10} g 下无杂质峰来判断的,它们都不能作为化学分析的基准试剂,这点应予以注意。基准试剂的纯度相当于或高于分析纯试剂,可用作滴定分析中的基准物质,用来直接配制标准溶液。

1.2 玻璃器皿的准备

一般的玻璃器皿(如烧杯、锥形瓶、量筒等)可用毛刷蘸去污粉或洗衣粉、肥皂水等刷洗,再用自来水冲洗干净,然后用去离子水润洗三次。滴定管、移液管、容量瓶等用来准确计量体积的量器,一般不能用刷子刷洗内壁,以免影响体积测

量的准确度,通常用洗涤剂滴洗或浸泡。对油污比较严重的情况,应该用配制的强氧化剂或有机溶剂洗液进行清洗,常用洗涤剂的配制及性能见表 1.2。洗净的玻璃仪器其内壁应该不挂水珠,这一点对玻璃量器(如移液管、滴定管等)尤为重要。

表 1.2 常用洗涤剂的配制及性能

洗涤剂	配制方法	性能
洗衣粉或肥皂水	取适量热水配成浓溶液	一般洗涤
铬酸洗液	取 10 g 工业 $K_2Cr_2O_7$ 于烧杯中,加 30 mL 热水溶解,冷却后缓慢加入 170 mL 浓硫酸(注意:边加边搅拌!)	强氧化剂,用于油污及有机物洗涤。可反复使用,直到溶液呈绿色
碱性高锰酸钾洗液	取 4 g $KMnO_4$ 溶于少量水中,慢慢加入 100 mL 10% $NaOH$ 溶液	用于油污及有机物洗涤
有机溶剂洗涤剂	直接取丙酮、乙醚等使用或配成 $NaOH$ 的饱和乙醇溶液	用于聚合物、油脂及其他有机物洗涤
乙醇-浓硝酸洗液	直接先加少量乙醇于仪器中,再加少量浓硝酸	用于洗涤有机物或油污污染较严重的仪器

1.3 实验室废液的安全处理

实验室的项目繁多,所用试剂和反应后的产物也大不相同,而多数实验废液若直接排放会对下水管道造成腐蚀,对环境造成严重污染,违背科学实验的初衷。因此,实验室废液应严格管理,尤其是一些有毒有害物质,应将其单独进行无害化处理之后再排放或回收利用。下面将实验室常用有毒有害物质的处理方法作介绍。

(1) 含铅、镉废液的处理。用消石灰将废液调至 $pH=8\sim 10$,使 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 分别生成 $Pb(OH)_2$ 和 $Cd(OH)_2$,加入硫化亚铁作共沉淀剂,使之沉淀。

(2) 含 $Cr(VI)$ 废液的处理。 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液是分析化学常用的标准溶液之一,但其毒性很大,需要将其还原为 $Cr(III)$ 后再作处理。一般加入二氧化硫、硫酸亚铁或亚硫酸氢钠等还原剂将重铬酸盐还原为铬酸盐,再使用石灰或氢氧化钠将铬酸盐转化为氢氧化铬从水中沉淀下来另作处理。

(3) 含氟废液的处理。加入石灰生成氟化钙沉淀。

(4) 含砷废液的处理。将废液调至 $pH>10$,加入硫化钠与砷反应,生成难溶的硫化物沉淀。

(5) 含汞废液的处理。将废液调至 $pH=8\sim 10$,加入过量 Na_2S ,使其生成硫

化汞沉淀,再加入共沉淀剂硫酸亚铁,生成的硫化铁吸附溶液中悬浮的硫化汞微粒而使其共沉淀除去。弃去清液,残渣用焙烧法回收汞,或制成汞盐。

(6) 含氰废液的处理。用氢氧化钠调节溶液 $\text{pH} > 10$,加入过量高锰酸钾(3%)溶液,使 CN^- 氧化分解。如果 CN^- 含量过高,可加入过量的次氯酸钙和氢氧化钠溶液。

第 2 章 定量分析的一般过程

分析化学是生产和科研工作的眼睛,分析数据是指导实践的依据,因此在实际的定量分析测定中,应遵循科学的方法和严格的操作,以保证分析数据的准确性。一般,完整的分析过程应包括以下四个步骤:分析试样的采集和制备,试样的分解,分离及测定,数据处理及分析结果的给出。

2.1 分析试样的采集和制备

需要进行分析的对象往往分布广泛且组成复杂,要使所取的少量试样能够反映实际的组分情况,就必须正确取样,使所取试样具有代表性,否则可能得到错误的结果,甚至造成严重后果。

2.1.1 气体试样的采集

1. 采样点的选择

根据测定目的选择采样点,同时考虑工艺流程、生产情况、待测物质的理化性质、排放情况及当时的气象条件。每一个采样点必须同时平行采集两个试样,记录采样时的温度、压力。测定结果之间的偏差不得超过 20%。

2. 采样方式

(1) 抽气法:主要采用吸收液和固体吸附剂。常用的吸收液有水、水溶液、有机溶剂,依据被测物质性质及所用分析方法而定,必须与被测物质发生作用快,吸收率高,同时便于测定操作。固体吸附剂有颗粒状和纤维状两种,前者包括硅胶、活性炭、陶瓷等,后者有滤纸、滤膜、玻璃棉等,要求后续洗脱容易。

(2) 真空瓶法:适用于被测气体浓度较高或与吸收液作用较慢的情况。将具有活塞的玻璃瓶抽成真空,在采样地点打开活塞,气体立刻充满玻璃瓶,然后向瓶中加入吸收液,使其有较长接触时间以利于吸收被测物质。

(3) 置换法:将采样瓶连接在一台抽气泵上,或者将不与被测物质发生反应的液体注满采样瓶,采样时放掉液体,使气体试样完全置换原有的空气。

2.1.2 液体试样的采集

以水样为例。对于水样比较均匀的静止水域,在不同深度分别取样即可。对于黏稠或含有固体的悬浮液及非均匀液体,应充分搅匀后取样。对于江河中的水样,应视其宽度和深度采用不同的方法采集。对于宽度大、水深的水域,可用断面布设法采表层水、中层水和底层水样。对于宽度小、水浅的水域,用单点布设法采表层水分析即可。采样方法是将干净的空瓶盖上塞子,塞子上系一根绳子,瓶底系一块铁或石头,将空瓶沉入离水面一定深处后,拉绳拔塞,水灌满瓶后取出。

2.1.3 固体试样的采集和制备

固体物料的取样和制备比气体和液体复杂许多,以矿石为例,应按如下步骤采集。

1. 原始平均试样的采集

矿石等物料的组成很不均匀,应从不同区域及方位按比例采集,还要考虑颗粒的大小分布及堆放情况等各种因素,从不同部位及深度取样。需要采集的试样量则与物料的颗粒大小和组成的均匀程度有关。按统计学,采样量可按经验式 $Q \geq Kd^a$ 计算,其中: Q 为最小取样量, kg; d 为试样中的最大颗粒直径, mm; K 和 a 为与物料均匀程度相关的经验常数,一般 a 为 2, K 为 0.05~1.0, 物料越均匀, K 越小。

2. 破碎

原始试样的量往往很大,为得到适量试样,只有减小 d 值,对试样进行破碎。由于不同组分的机械强度不同,破碎的程度不一样,粗粒和细粒中的组分含量也就不同,因此应使所有试样全部破碎并通过筛孔,然后混合均匀。

3. 缩分

大量的原始试样还需经过缩分以得到少而匀、有代表性的试样。缩分一般用四分法,即将混匀的试样堆成圆锥,压成圆饼,十字中分为四等份,弃去对角两份,余下的两份再充分混匀后反复以四分法缩分,直至最后符合 $Q \geq Kd^a$ (d 可由筛网目号获知)。

4. 干燥

以上所得试样由于粒度较小,容易吸潮,应妥善保管。一般在 100℃ 烘干 1 h, 去掉所吸水分,而保留组分中的结晶水,并置于干燥器皿中保存。

2.2 试样的分解

2.2.1 试样分解方法的一般选择原则

化学分析一般需要将试样分解,使待测组分定量地转入溶液中才能进行分析。选择试样分解方法时,应依照先简单后复杂的原则,具体包括:

(1) 试样分解方法的优先次序:先考虑溶解法,再考虑熔融法。

酸性试样(如硅酸盐等)应选碱性溶剂。多数无机试样和碱性试样应选水或酸,溶剂的优先次序为:水、不带氧化性的简单酸(如 HCl 、稀 H_2SO_4)、氧化性酸(浓 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HClO_4 等)、具有配位能力的酸(HCl 、 HF 、 H_3PO_4)、混合酸(氧化性酸+有配位能力的酸,如 $\text{HCl}+\text{HNO}_3$)。

(2) 试样分解过程中不能损失待测物质。例如,测定钢铁中的磷时,不能用 H_2SO_4 或 HCl 处理试样,否则磷将生成 PH_3 而挥发,而应该用具有氧化性的酸(如硝酸或王水)溶解钢样,使磷转化为 H_3PO_4 ,再测磷的含量。

(3) 试样分解方法的选择还应有利于干扰元素的除去。例如,铬铁矿中铬的测定,矿样可用 HClO_4 分解,也可用 Na_2O_2 熔融分解。若用 Na_2O_2 熔融分解,用水浸取,则铁、镍等形成氢氧化物沉淀,而铬以 CrO_4^{2-} 形式进入溶液,经一定处理后,用标准亚铁盐溶液滴定,从而避免了共存离子的干扰。

2.2.2 溶解法

溶解法常用溶剂的性质和用途介绍如下。

1. 水

能溶于水的物质,如各种碱金属盐及铵盐、硝酸盐、氯酸盐、多数乙酸盐、氯化物等,应尽量以水为溶剂。

2. 盐酸

盐酸是强酸,可与电极电位比氢更负的金属、合金及它们的难溶盐作用而使其溶解。金属及合金中的磷化物、碳化物、硫化物、砷化物、锑化物等,用盐酸溶解并加热的条件下,能生成相应的氢化物 PH_3 、 CH_4 、 H_2S 、 AsH_3 、 SbH_3 ;碳酸盐、亚硫酸盐、硫化物、亚硝酸盐、氟化物等用盐酸溶解,则有 CO_2 、 SO_2 、 H_2S 、 NO 、 HF 逸出。

盐酸对试样分解能力强的另一原因是氯离子的还原和配位作用。一些具有氧化性的试样,如软锰矿中的 MnO_2 ,可与盐酸反应生成 Mn^{2+} 和 Cl_2 。 Cl^- 可与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Au^{3+} 、 Cu^+ 、 Pt^{4+} 等生成配合物,可单独溶解试样,或者与其他试剂混