

## 实验七十三 酸碱标准溶液的配制和浓度比较

### 一、实验目的

- 1、掌握滴定管与移液管的正确使用与滴定操作
- 2、掌握确定滴定终点方法
- 3、了解用间接法配制标准溶液的方法

### 二、实验原理

滴定分析是用一种已知准确浓度的滴定剂加到被测组分的溶液中，直到滴定剂的量（摩尔）与被测物的量（摩尔）之间，正好符合化学反应式表示的化学计量关系时，由所用去滴定剂溶液的体积和浓度算出被测组分的含量。因此，进行滴定分析时，必须掌握好滴定管的使用和滴定终点的判断。

酸碱滴定中常用盐酸和氢氧化钠溶液作为标准溶液。但由于浓盐酸易挥发，氢氧化钠易吸收空气中的水分和二氧化碳，因此只能用间接法配制盐酸和氢氧化钠标准溶液：即先配制近似浓度的溶液，然后用基准物质标定其准确浓度。也可用一已知准确浓度的标准溶液标定另一溶液，然后根据它们的体积比求得后者的准确浓度。

强碱氢氧化钠与强酸盐酸的滴定反应，突跃范围 pH 约为 4-10，在这一范围可采用甲基橙（变色范围 pH 约为 3.1-4.4），甲基红（变色范围 pH 约为 4.4-6.2），酚酞（变色范围 pH 约为 8.0-10.0），百里酚蓝-甲酚红混合指示剂（变色点 pH8.3）等指示剂来指示终点。

### 三、仪器与试剂

试剂：NaOH(s)，盐酸（ $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），酚酞（0.2%的乙醇溶液），甲基橙（0.1%的水溶液），百里酚蓝-甲酚红混合指示剂：0.1%的百里酚蓝水溶液三份与0.1%的甲酚红水溶液三份混和而成。

### 四、实验步骤

#### 1、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液的配制

用洁净量筒量取  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  16mL，倾入洁净的试剂瓶中，用蒸馏水稀释至 1L，盖上橡皮塞，摇匀，贴上标签。

#### 2、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液的配制

用小烧杯在台称上称取固体 NaOH 4g，加水约 100mL，待 NaOH 全部溶解，将溶液沿玻棒倾入洁净的试剂瓶中，用蒸馏水稀释到 1L，以橡皮塞塞住瓶口充分摇匀，贴上标签。

#### 3、酸碱标准溶液浓度的比较

（1）滴定管的准备：将两支滴定管（一支酸式，一支碱式）洗涤干净。用少量 HCl 标准溶液润洗酸式滴定管三次；同理，用 NaOH 标准溶液也润洗碱式滴定管三次。每次用溶液 5~10mL，以除去沾在管壁及活塞上的水分，润洗后

的溶液从管嘴放出弃去。将 HCl 和 NaOH 标准溶液分别直接装入酸式滴定管及碱式滴定管。驱除活塞及橡皮管下端的空气泡，将管内液体放出使弧形液面的下缘在刻度“0.00”处或在“0.00”的下面，静置 1min 后准确读取两管内与液面弧形相切的刻度。记取读数至小数点后第二位，立即将数据记录在记录本上。

(2) **酸碱标准溶液浓度的比较**：将碱式滴定管中的 NaOH 溶液放出约 20~30mL 置于 250mL 的清洁锥形瓶内，放出液体时不要太快以防溅失。锥形瓶中滴入甲基橙指示剂 1~2 滴，瓶下衬以白纸，然后从酸式滴定管将酸溶液渐渐滴入锥形瓶中，同时不断摇动锥形瓶使溶液混和。待滴定近终点时可用少量水淋洗瓶壁，使溅起而附于瓶壁上的溶液流下，继续逐滴或半滴滴定直到溶液恰由黄色转变为橙黄色为止。再将锥形瓶移至装碱溶液的滴定管下慢慢滴入碱液，使再现黄色，然后再以酸溶液滴定至橙黄色。如此反复进行直至能较为熟练地判断滴定终点为止。仔细读取两滴定管的读数，记录在记录本上。

再次装满两滴定管，另取一锥形瓶，如上操作重复滴定两次。根据滴定结果计算每 1mLNaOH 溶液相当于若干 mLHCl 溶液，即  $\frac{V_{HCl}}{V_{NaOH}}$  的比值。各次滴定结果与平均值的相对偏差不得大于  $\pm 0.3\%$ ，否则应重做。

(3) 以酚酞为指示剂，进行碱滴定酸的实验：用移液管移取 20.00mL0.1 mol·L<sup>-1</sup>HCl 溶液于 250mL 的锥形瓶中，加 2-3 滴酚酞指示剂，用 0.1 mol·L<sup>-1</sup>NaOH 溶液滴定溶液呈微红色，此红色保持半min内不褪色即为终点。如此平行测定三次，要求三次之间所消耗NaOH溶液的体积的最大差值不超过  $\pm 0.04\text{mL}$ 。将所得结果与甲基橙为指示剂的结果进行比较，并讨论之。

(4) 同 (3) 操作，改变指示剂，选用百里酚蓝-甲酚红混合指示剂。平行测定三份，所消耗的 NaOH 溶液的体积的最大差值不超过  $\pm 0.04\text{mL}$ 。

## 五、实验结果

- 1、列表表示实验的原始数据及结果。
- 2、计算每次实验结果与平均值的相对偏差。

## 思考题

1、本次实验配制酸碱标准溶液时，试剂用量筒量取或用台秤称，这样做是否太马虎？为什么？

2、如何检验滴定管已洁净？既已洁净为什么装入标准溶液前需以该溶液润洗三次？滴定用的锥形瓶是否也需要用所装入的溶液润洗三次或烘干？为什么？

3、滴定两份相同的试液时，若第一份用去标准溶液约 20mL，在滴定第一份试液时，是继续使用余下的溶液，还是添加标准溶液至滴定管的刻度“0.00”附

近后再滴定？哪一种操作正确？

4、半滴是怎样操作的？什么情况下需操作半滴？

5、滴定时加入指示剂的量为什么不能太多？试根据指示剂平衡移动原理说明之。

6、为什么用 HCl 滴定 NaOH 时常用甲基橙为指示剂，而用 NaOH 滴定 HCl 时却用酚酞作指示剂？

7.滴定管、移液管、容量瓶是滴定分析种量取溶液体积的三种准确量器，记录时应记录几位为有效数字？

注：

1、溶液在使用前必须充分摇和，否则内部不匀，以至每次取出的溶液浓度不同，影响分析结果。

2、固体NaOH极易吸收空气中的CO<sub>2</sub>和水分，因此称量时必须迅速。通常是把已知质量的容器和称量所需砝码分别先放在台秤盘上，然后将NaOH逐粒加入容器内，直到台秤平衡。

3、装 NaOH 溶液的瓶中不可用玻璃塞，否则易被腐蚀而粘住。

4、指示剂加入量要适当，否则会影响终点观察。

5、记录与报告示例：

表 1.酸碱标准溶液浓度的比较

		I	II	III
HCl	未读数	25.20	21.22	22.87
	初读数	0.08	0.02	0.04
	$V_{\text{HCl/mL}}$	25.12	21.20	22.83
NaOH	未读数	24.06	20.26	21.83
	初读数	0.06	0.03	0.05
	$V_{\text{NaOH/mL}}$	24.00	20.23	21.78
$\frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$	1.047	1.048	1.048	
平均值		1.048		
相对偏差		<0.1%	0	0

## 实验七十四 有机酸试剂纯度的测定

### 一、实验目的

1. 学习 NaOH 标准溶液的标定方法。
2. 进一步训练滴定操作，从严考核滴定结果，其相对误差要求不大于  $\pm 0.3\%$ 。

### 二、实验原理

大部分有机酸都是固体弱酸，这类化工产品（试剂级或工业级）纯度即主体含量的测定很多都采用酸碱滴定法。如果有有机酸能溶于水，并且  $K_a \geq 10^{-7}$ ，可称取一定量的试样，溶于水后用 NaOH 标准溶液进行滴定。滴定产物是弱碱，滴定突跃在弱碱性范围内，一般选用酚酞为指示剂，滴定至呈现浅红色为终点。根据 NaOH 标准溶液的浓度、消耗的体积及被滴定有机酸的摩尔质量，便可计算试样的纯度。

NaOH 试剂易吸收  $H_2O$  和  $CO_2$ ，如果 NaOH 标准溶液中含有少量的  $Na_2CO_3$ ，对观察终点颜色变化和滴定结果都会有影响，所以，必须防止引入  $CO_3^{2-}$ 。通常的做法是：先配制饱和的 NaOH 溶液，其含量约为 50%（在  $20^\circ C$  时约为  $19 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ）。这种溶液具有不溶解  $Na_2CO_3$  的性质，经过离心或放置一段时间后，取一定量上清液，用刚煮沸过并已冷却的纯水稀释至一定体积再进行标定，便可得到不含  $Na_2CO_3$  的 NaOH 标准溶液。

饱和 NaOH 溶液和 NaOH 标准溶液在存放和使用过程中要密封，因此，常安装虹吸管和钠石灰管以防止其吸收空气中的  $CO_2$ 。

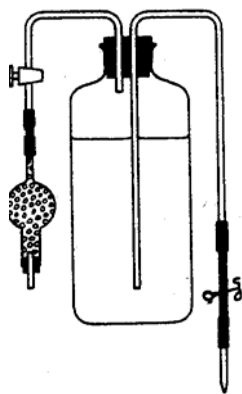
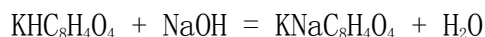


图 21-1 NaOH 溶液的保存

碱溶液浓度标定所用的基准物质有多种，本实验选用一种常用的酸性基准物质邻苯二甲酸氢钾 ( $KHC_8H_4O_4$ ) 来标定 NaOH 浓度，标定时反应式为：



NaOH 浓度可由下式来计算求得：

$$c_{NaOH} = \frac{m_{KHC_8H_4O_4}}{V_{NaOH} \cdot M_{KHC_8H_4O_4}} \times 1000$$

$m_{KHC_8H_4O_4}$  为所称取的邻苯二甲酸氢钾的质量

$M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}$ 为邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量  
 $V_{\text{NaOH}}$ 为所消耗的NaOH的体积 (mL)

### 三、仪器与试剂

饱和 NaOH 溶液， 酚酞指示剂， 邻苯二甲酸氢钾。

### 四、实验内容

1、配制  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液 500mL。

#### 2、标定 NaOH 溶液

用差减法准确称取 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 三份，每份应消耗  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH的体积 17-24mL。分别放入 250mL锥形瓶中，加 20-30mL水溶解,完全溶解后，加入 2 滴酚酞指示剂，用NaOH标准溶液滴至溶液呈粉红色半min内不褪，即为终点，计算NaOH标准溶液的浓度。要求三份测定结果的相对平均偏差小于 0.2%，否则重新标定。

3. 试样的测定：从教师处领取一份有机酸试样，倒入称量瓶中，准确称取其质量，用煮沸并冷却的水溶解后定溶于 100 mL，摇匀。用 25 mL 移液管取出三份试液于锥形瓶中，以酚酞为指示剂，分别滴定至终点。由消耗 NaOH 标准溶液的平均体积及该有机酸的摩尔质量计算试样的纯度，即质量分数  $w(\%)$ 。

注：配制 NaOH溶液时，要用较干燥的 10 mL量筒量取饱和NaOH溶液，并立即倒入水中，随即盖紧，以防吸收 $\text{CO}_2$ ，此溶液只在短时间内用，不必安装虹吸管和钠石灰管。

### 思考题

- 1、已标定好的NaOH溶液，在存放过程中若吸收了 $\text{CO}_2$ ，用它来测定HCl的浓度，若以酚酞为指示剂对测定结果有何影响？如果以甲基橙为指示剂又如何？
- 2、NaOH 溶液为什么要贮存塑料瓶中？贮存时注意什么？为什么这样保存？
- 3、具备哪些条件的物质才能做基准物？

## 实验七十五 果蔬中总酸度的测定

### 一、实验目的

- 1、练习实际样品的处理方法
- 2、进一步熟悉酸碱滴定的操作

### 二、实验原理

食品中含酸多少会影响食品的香味、颜色、稳定性和质量的好坏。有机酸在果蔬中的相对含量，因其成熟程度和生长条件不同而异。例如，葡萄在未成熟期所含的酸主要是苹果酸，随着果实的成熟，苹果酸的含量减少，而酒石酸含量却

增加，最后酒石酸变成酒石酸钾。因此测定果蔬的酸和糖的相对含量的比值，能判断果蔬的成熟度。

果蔬中含有有机酸、无机酸、酸式盐以及某些酸性有机化合物。通常，无机酸呈中性盐化合态存在于果蔬中，而有机酸部分呈游离状态，部分呈酸式盐状态存在于果蔬中。果蔬中含的有机酸主要是苹果酸、柠檬酸和酒石酸，通称果酸，此外还含有少量的草酸、鞣酸、苯甲酸、醋酸和蚁酸等。

总酸度包括未离解的酸的浓度和已离解的酸的浓度，可用酸碱滴定法来测定。可将样品直接滴定或将样品用水浸渍后，滴定其滤液，滴定时用去的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  碱液不得少于 3mL。如用酚酞为指示剂时，需将  $\text{CO}_2$  除去，较好的方法是向 10mL 样品试液中加入 200-300mL 刚煮沸的中性蒸馏水。

### 三、仪器与试剂

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 标准溶液，邻苯二甲酸氢钾，酚酞指示剂。

### 四、实验内容

#### 1. 标定 NaOH 溶液：见前面实验

#### 2. 实际样品的测定：

称取粉碎并混合均匀的试样约 25g(精确至 0.01g)于 250mL 烧杯中，加 150mL 蒸馏水，在  $75\sim 80^\circ\text{C}$  的水浴上加热半小时，冷却，定量转移至 250mL 的容量瓶中，加水至刻度，以干燥滤纸及漏斗过滤，用移液管移取 50.00mL 滤液于 250mL 锥形瓶中，加入酚酞指示剂 3-5 滴，用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 标准溶液滴定至浅红色 30 秒不褪为止。

计算：

$$\text{总酸度}(\%) = \frac{V \cdot C \cdot K \cdot 5}{W} \times 100$$

V—滴定时消耗 NaOH 的体积，C—NaOH 的物质的量的浓度

K—换算系数，W—样品重量

K: 苹果酸——0.067，

醋酸——0.060

酒石酸——0.075

柠檬酸（一分子水）——0.070

乳酸——0.090

### 说明

1、葡萄用酒石酸表示，柑桔类果实用柠檬酸表示，仁果、核果及大部分浆果类按苹果酸计算。

2、如滤液有颜色，可在滴定前往锥形瓶中加入约同体积的蒸馏水稀释，或用外指示剂。

3、全过程中所用蒸馏水均需煮沸后并冷却。

## 思考题

1. 如果滤液颜色太深，用指示剂观察终点困难，可用什么方法指示滴定终点？

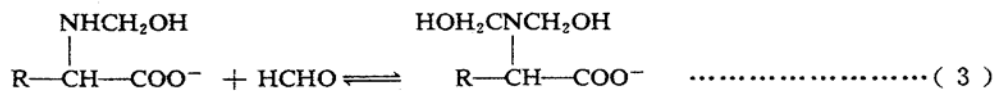
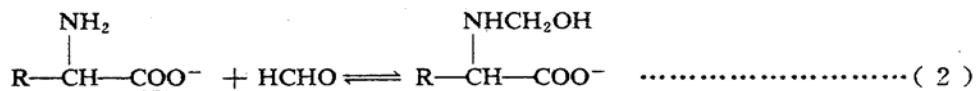
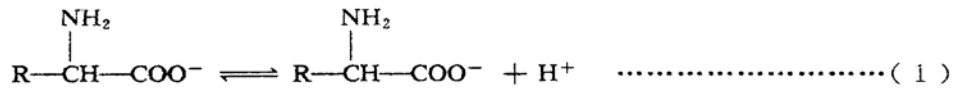
## 实验七十六 甲醛值法测定果蔬汁饮料中氨基态氮

### 一. 实验目的

- 1、学会用甲醛值法测定果蔬汁饮料中氨基态氮含量的方法。
- 2、熟悉 pH 计的使用。

### 二、实验原理

果蔬汁饮料为深受欢迎的饮品。分析其氨基酸含量可科学评价其营养价值。氨基酸为两性电解质。在接近中性的水溶液中全部解离为双极离子。当加入甲醛溶液后，与中性的氨基酸中的非解离型氨基反应，生成单羟甲基和二羟甲基诱导体，此反应完全定量进行。此时放出氢离子可用标准液滴定，根据碱液的消耗量，计算出氨基态氮的含量。其离子反应式如下：



### 三、仪器与试剂

酸度计，电磁搅拌器，玻璃电极和甘汞电极。

0.1 mol · L<sup>-1</sup>氢氧化钠标准溶液，中性甲醛溶液：量取 200mL 甲醛溶液于 400mL 烧杯中，置于电磁搅拌器上，边搅拌边用 0.05 mol · L<sup>-1</sup> 氢氧化钠溶液调至 pH8.1，30%过氧化氢，pH6.8 缓冲溶液。

### 四、实验内容

#### 1. 试样的制备

##### 1) 浓缩果蔬汁

在浓缩果蔬汁中，加入与在浓缩过程中失去的天然水分等量的水，使其成为果汁，并充分混匀，供测试用。

##### 2) 果蔬原汁及果蔬汁饮料

将试样充分混匀，直接测定。

### 3) 含有碳酸气的果蔬汁饮料

称取 500g 试样，在沸水浴上加热 15min，不断搅拌，使二氧化碳气体尽可能排除去。冷却后，用水补充至原质量，充分混匀，供测试用。

### 4) 果蔬汁固体饮料

称取约 125g(精确至 0.001g)试样，溶解于蒸馏水中，将其全部转移到 250mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，充分混匀，供测试用。

## 2. 测定步骤

1) 将酸度计接通电源，预热 30min 后，用 pH6.8 的缓冲溶液校正酸度计。

2) 吸取试样适当体积试样（氨基态氮的含量为 1~5mg）于烧杯中，加 5 滴 30%过氧化氢。将烧杯置于电磁搅拌器上，电极插入烧杯内试样中适当位置。如需要加适量蒸馏水。

3) 开动电磁搅拌器，先用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钠溶液慢慢中和试样中的有机酸。当 pH 达到 7.5 左右时，再用  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钠溶液调至 pH8.1，并保持 1min 不变。然后慢慢加入 10-15mL 中性甲醛溶液。1min 后用氢氧化钠标准滴定溶液至 pH8.1。记录消耗  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钠标准溶液的 mL 数。

## 3、结果表示

测定结果表示见公式：

$$X = \frac{c \cdot V \cdot K \times 14}{m} \times 100 \quad (4)$$

式中：X——每 100g(或 100mL)试样中氨基态氮的毫 g 数，mg/100g(mg/100mL)；

c——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

V——氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL

m——试样的质量，g(或体积 mL)

K——稀释倍数；

14——1mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钠标准溶液相当于氮的毫 g 数。

同一样品以两次测定结果的算术平均值作为结果，精确到小数点后第一位。

附注： 本实验分析方法为测定果蔬汁饮料中氨基态氮含量的国家标准分析方法。该方法适用于浓缩果蔬汁、果蔬原汁、果蔬汁饮料及果蔬汁固体饮料的氨基态氮含量的分析测试。

## 思考题：

1. 本实验中为什么要事先中和试样中的有机酸？



## 实验七十七 混合碱的测定

### 一、实验目的

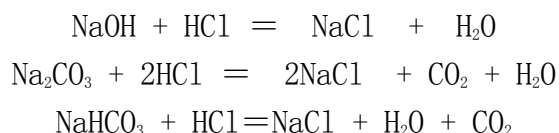
1. 掌握多元酸盐在滴定过程中溶液 pH 值的变化规律。
2. 熟悉酸碱滴定中指示剂的选择原则。
3. 进一步熟练掌握滴定管和移液管的正确使用方法。

### 二、实验原理

混合碱分析主要涉及对NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和NaHCO<sub>3</sub>的测定。常用双指示剂法和BaCl<sub>2</sub>法。

双指示剂法，以酚酞作指示剂，用标准HCl溶液滴定，指示第一化学计量点，消耗的盐酸的体积（V<sub>1</sub>），Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>滴至NaHCO<sub>3</sub>，NaOH完全被滴定；在同一份溶液中，用甲基橙作指示剂，指示第二化学计量点，Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>滴至H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，NaOH完全被滴定，测量的是溶液中碱的总含量，消耗盐酸的体积（V<sub>2</sub>），根据所消耗盐酸的体积与浓度，可判断混合碱的组成，计算各自含量。

所涉及的化学反应如下：



BaCl<sub>2</sub>法，先取一份混合碱试样，先加入一定量标准NaOH（V<sub>1</sub>），使NaHCO<sub>3</sub>转化为Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，再加入BaCl<sub>2</sub>使之生成BaCO<sub>3</sub>沉淀。再以酚酞指示剂，用标准HCl溶液返滴过量NaOH，所消耗的HCl溶液的体积为（V<sub>2</sub>）。

另取一份混合碱试样，以甲基橙作指示剂，用标准盐酸溶液滴定，所得的是碱的总量，所消耗的盐酸的体积（V<sub>3</sub>），根据HCl与NaOH的体积与浓度，可判断混合碱的组成，计算各自含量。

### 三、仪器与试剂

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 基准物质、酚酞指示剂、甲基橙指示剂、1%BaCl<sub>2</sub>、甲酚红与百里酚酞混合指示剂、0.1 mol · L<sup>-1</sup>NaOH，0.1 mol · L<sup>-1</sup>HCl溶液。

### 四、实验内容

#### 1、0.1 mol · L<sup>-1</sup>HCl的配制与标定

- (1) 配制 0.1 mol · L<sup>-1</sup>HCl溶液 300mL。
- (2) 准确称取一定量基准Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>三份于锥形瓶中，加入 20-30mL蒸馏水，加入 0.2%甲基橙 1-2 滴，用待标定的HCl滴定至由黄色变为橙色为终点。计算HCl的浓度。

#### 2、未知碱液的测定

(1) 双指示剂法：移取 20.00mL试样于 250mL锥形瓶中，加入酚酞指示剂 1-3 滴。用HCl标准溶液滴定由红变为无色，消耗HCl体积V<sub>1</sub>。在同一份溶液中，继续

加入甲基橙指示剂 2 至 3 滴，继续滴定由黄色变为橙色，又消耗HCl溶液体积为  $V_2$ 。

根据  $V_1$  与  $V_2$  大小，可判断未知液由何种组分组成，并定量计算其含量多少。

(2) BaCl<sub>2</sub>法: 移取 20.00mL 试样于 250mL 锥形瓶中，加入已知浓度的标准NaOH溶液  $V_1$ ，若混合溶液为NaOH+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>则此步可省略。(NaOH的量是否足够，可在沉淀后加酚酞观察，若显红色，表明NaOH的量足够，无色，则不足) 再加入 1%BaCl<sub>2</sub> 至略过量，使Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>完全沉淀为BaCO<sub>3</sub>，加入 2-3 滴酚酞指示剂，用HCl标准溶液滴定由红色变无色，消耗HCl  $V_2$ 。

另取一份试样 20.00mL，以甲基橙为指示剂(1-2 滴)用HCl标准溶液滴定由黄变橙，消耗HCl体积为  $V_3$ ，根据盐酸与NaOH的体积与浓度，可判断混合碱的组成，计算各自含量。

### 思考题

- 1、用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl溶液滴定Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，以甲基橙为指示剂时，有时会出现较大的终点误差，为什么？应注意什么问题，可采取什么措施减小误差？
- 2、使用基准物质Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>时应注意什么问题？
- 3、比较两种测定混合碱方法的优缺点。

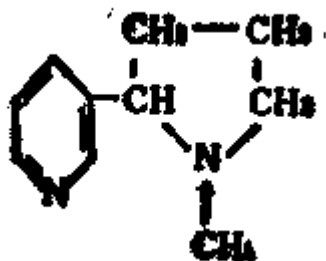
## 实验七十八 烟丝中尼古丁含量的测定

### 一、实验目的

掌握非水滴定的原理和非水滴定的基本操作。

### 二、实验原理

烟丝中尼古丁是一弱碱，其结构式为



它的二级离解  $K_{b1}=7 \times 10^{-7}$   $K_{b2}=1.4 \times 10^{-11}$ ，因而在水溶液中无法用普通的酸碱滴定法直接测定含量，但在冰醋酸介质中，碱性增强。



就可以用HClO<sub>4</sub>为滴定剂直接滴定了。

### 三、仪器与试剂

高氯酸 0.05mol/L 醋酸溶液：在约 250mL 冰醋酸中加入 70—72% (W/W) 高氯酸 1mL,混匀后再加入醋酸酐 2mL,再混匀并冷至室温,放置数小时后摇匀备用,邻苯二甲酸氢钾：基准物质, 结晶紫指示剂：0.2%的冰醋酸溶液, 氢氧化钡：固体饱和溶液, 无水硫酸镁：分析纯, 甲苯—氯仿混合溶液 9: 1 (体积比), 硅藻土

### 四、实验步骤

#### 1. 高氯酸溶液浓度的标定

准确称取邻苯二甲酸氢钾 0.2g左右三份, 分别置于干燥的 250mL锥形瓶中, 加入冰醋酸 50mL,小火加热溶解, 冷却后加入结晶紫指示剂 4 滴, 以标准HClO<sub>4</sub>溶液滴定溶液由紫色变为亮蓝色, 即为终点, 根据滴定消耗去的HClO<sub>4</sub>溶液的体积及称取的邻苯二甲酸氢钾质量计算HClO<sub>4</sub>溶液的浓度。

#### 2.试样中尼古丁含量的测定

准确称取约 2g烟丝样品于 250mL具塞锥形瓶中, 加入 1g固体.氢氧化钡及 15mL氢氧化钡的饱和溶液, 摇动锥形瓶使烟草样品完全润湿, 准确加入甲苯—氯仿混合液 100mL。盖紧塞子, 震荡 20min后, 加入 2g硅藻土, 并剧烈振动使其分散, 静置分层后, 使绝大部分有机相通过干滤纸过滤于一干燥的锥形瓶中, 加入 2g无水硫酸镁, 振荡 15min后, 再将有机相干过滤于干燥的锥形瓶中, 吸取 50mL滤液于另一干燥锥形瓶中, 加入 4 滴结晶紫指示剂, 以HClO<sub>4</sub>标准溶液滴定至溶液由暗蓝, 经蓝绿、黄绿, 最后变为黄色为终点。重复测定一次, 根据消耗的HClO<sub>4</sub>溶液的体积, 计算烟丝中尼古丁的含量。

### 五、实验说明

1.高氯酸为强氧化剂, 遇有机物和还原性无机物, 反应剧烈, 容易发生爆炸, 使用时需小心。

2.醋酸酐的分子式为 (CH<sub>3</sub>CO) <sub>2</sub>O,它可以看作是由两个醋酸分子脱水而成, 与高氯酸发生剧烈反应, 反应式为:



反应时放出大量的热, 因此配制该溶液时, 不能使高氯酸与醋酸酐直接混合, 而只能将HClO<sub>4</sub>慢慢加入冰醋酸中, 然后加入醋酸酐。

3.非水滴定过程中不能带入水。因此烧杯, 量杯等玻璃仪器均需干燥。

### 六. 思考题

1.HClO<sub>4</sub>-HAc滴定剂中为什么要加入醋酸酐?

2.邻苯二甲酸氢钾常用于标定NaOH水溶液的浓度, 本实验中却用来标定HClO<sub>4</sub>-HAc溶液的浓度, 这是为什么?

## 实验七十九 自来水总硬度的测定

### 一、实验目的

- 1、掌握 EDTA 的特性及其在络合滴定中的应用。
- 2、掌握金属离子指示剂的作用原理，适宜 pH 范围及指示剂的选择。
- 3、了解缓冲溶液在络合滴定中重要性及其配制方法。
- 4、学习自来水的硬度的测定方法。

### 二、实验原理

EDTA 能与多种金属离子形成稳定络合物，因此可用 EDTA 标准溶液对大多数金属离子进行滴定分析。

EDTA 一般不直接配制成标准溶液，而是先配制成浓度大致相近的溶液，再进行标定。标定 EDTA 的基准物质有纯锌、铋、铜、纯 ZnO、CaCO<sub>3</sub>、MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 等。通常标定条件尽可能与测定条件一致，以免引起系统误差。

水的硬度是一种比较古老的概念，最初是指水沉淀肥皂的能力。使肥皂沉淀的主要原因是水中存在钙镁离子。总硬度是指水中钙镁离子的总浓度，其中包括碳酸盐硬度（也叫暂时硬度，即通过加热能以碳酸盐形式沉淀下来的钙镁离子）和非碳酸盐硬度亦称永久硬度（即加热后不能沉淀下来的那部分钙镁离子）。

硬度对工业用水影响很大，尤其是锅炉用水，硬度较高的水都要经过软化处理并经过滴定分析达到一定标准后 才能输入锅炉。其他很多工业用水对水的硬度也都有一定的要求。生活饮用水中硬度过高会影响肠胃的消化功能，我国生活饮用水卫生标准中规定硬度（以 CaCO<sub>3</sub> 计）不得超过 450 mg·L<sup>-1</sup>。

硬度的表示方法，国际、国内都尚未统一，除了上述饮用水方面的表示方法外，我国目前使用较多的表示方法还有 mmol·L<sup>-1</sup>。

总硬度的测定方法。国际标准、我国国家标准及有关部门的行业标准中所指定的方法都是以铬黑 T 为指示剂的络合滴定法。这一方法适用于生活饮用水、工业锅炉用水、冷却水、地下水及没有严重污染的地表水。

在 pH=6.3~11.3 的水溶液中，铬黑 T 本身呈蓝色，它与 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 形成的络合物呈紫红色，滴定至由紫变蓝为终点。铬黑 T 与 Mg<sup>2+</sup> 的络合物较其与 Ca<sup>2+</sup> 的络合物稳定，如果水样中没有或极少有 Mg<sup>2+</sup>，则终点变色不够敏锐，这时应加入少许 MgNa<sub>2</sub>Y 溶液，或者改用酸性铬蓝 K 作指示剂。

根据滴定第一份水样所消耗的 EDTA 溶液的体积，在滴定第二份和第三份水样时，应预置 95% 左右的 EDTA 标准溶液，然后再加入缓冲溶液（升高 pH 值）进行滴定，这样可以降低水或试剂中的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 对的 Ca<sup>2+</sup> 干扰，使终点变色比较敏锐。

### 三、仪器与试剂

乙二胺四乙酸二钠（简称为 Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y·2H<sub>2</sub>O 或 EDTA），CaCO<sub>3</sub> 优级纯试剂，HCl 溶液：（1：1），三乙醇胺溶液：1：3，铬黑 T 指示剂，氨性缓冲溶液（pH=10）：将 67 g NH<sub>4</sub>Cl 溶于 300 mL 二次水中，加入 570 mL 氨水，稀释至 1L，混匀，EDTA

—Mg溶液：称取 5.0 g  $\text{MgNa}_2\text{Y} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MgK}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，溶解于 1L水中。如无此试剂，可按下述方法配制：将 2.44 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 4.44 g  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL水中，加入 20 mL氨性缓冲溶液及适量铬黑T，应显紫红色（如是蓝色，应再加入少量 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 至显紫红色）。在搅拌下滴加  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA溶液至刚刚变为蓝色，然后加水稀释到 1L。

#### 四、实验内容

(1) EDTA标准溶液 ( $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )：配制 400 mL。

(2) 配制钙标准溶液 ( $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )：准确称取约 0.5 g  $\text{CaCO}_3$ 置于 100 mL烧杯中，加几滴水润湿，盖上表面皿，缓缓滴加 HCl溶液至  $\text{CaCO}_3$ 溶解完全，加 20 mL水，小火煮沸 2 min，冷却后定量转移至 250 mL容量瓶中，加水稀释至标线，摇匀。计算此标准溶液的浓度。

(3) 标定 EDTA 溶液：移取 20.00 mL 钙标准溶液于锥形瓶中，加 50mL 水及 2 mL Mg—EDTA 溶液，预加 15 mL EDTA 溶液，再加 5mL 氨性缓冲溶液及适量的铬黑 T 指示剂，立即用 EDTA 溶液滴定至由红色变成纯蓝色为终点。平行滴定三次（从滴定第二份开始，应将预加 EDTA 溶液的量调整为 95%），其体积极差应小于 0.05 mL，以其平均体积计算 EDTA 标准溶液的浓度。

(4) 自来水总硬度的测定：用 100 mL移液管量取自来水样置于锥形瓶中，加 5 mL氨性缓冲溶液及少量铬黑T，立即用 EDTA标准溶液滴定。要用力摇动，近终点时应慢滴多摇，由紫红色变成纯蓝色为终点。平行滴定三份，所耗EDTA标准溶液体积极差应不大于 0.10 mL。计算水的总硬度，以 $\text{CaCO}_3\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示。

从滴定第二份开始，应先预加 95%的 EDTA 标准溶液，然后再加其他试剂。

#### 五、实验说明

1. 如果水样中 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 含量较高，终点变色不敏锐，可经酸化并煮沸再滴定或采用返滴定法。

2. 水样中若含有  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 等离子，会干扰  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的测定，可加入三乙醇胺、KCN、 $\text{Na}_2\text{S}$ 等进行掩蔽，本实验只提供三乙醇胺溶液。所测水样是否需要加三乙醇胺及 Mg—EDTA溶液，应由实验决定。

#### 六、思考题

1. 在 $\text{pH} = 10$ 、以铬黑T为指示剂时，为什么滴定的是 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 总量？
2. 用钙标准溶液标定 EDTA 以及测定水硬度时为何要在加入缓冲溶液后立即滴定？量取三份水样时，若在滴定前同时都加入氨性缓冲溶液，这样做有何不妥？用钙标定 EDTA 溶液时，为什么在加入氨性缓冲溶液前，先预加一部分 EDTA 溶液？
3. 配制 Mg—EDTA 溶液时，为什么二者的比例一定要恰好 1 : 1？否则，对实验结果有何影响？

### 实验八十 混合阳离子含量的测定

#### ( I ) $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 混合阳离子含量的测定

##### 一、实验目的

1. 掌握络合滴定中混合阳离子测定的基本方法。

2. 练习金属指示剂的合理选用。
3. 熟悉沉淀掩蔽法在混合离子测定中的应用。

## 二、实验原理

控制溶液的酸度，可用EDTA连续测定多种金属离子。 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子均能与EDTA形成稳定的1:1配合物。其稳定性又有相当大差别。 $\log K_{\text{稳}}$ 分别为27.94和18.04、8.67。可利用酸效应，控制不同酸度，以二甲酚橙为指示剂，用EDTA连续滴定 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ ， $\text{Mg}^{2+}$ 不干扰测定。以铜试剂溶液掩蔽 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ ，在 $\text{pH}=10$ 的氨性溶液中，以K-B为指示剂，用EDTA可准确测定 $\text{Mg}^{2+}$ 。

## 三、仪器与试剂

二甲酚橙指示剂，K-B指示剂，20%NaOH，5%铜试剂，EDTA标准溶液，20%六次甲基四胺， $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液，1:1氨水，1:1硝酸。

## 四、实验内容：

1、 $\text{Bi}^{3+}$ 测定：移取 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 混合溶液20.00mL，加适量蒸馏水，用1:1HNO<sub>3</sub>调节 $\text{pH}=1$ ，加2-3滴二甲酚橙指示剂出现红色，用EDTA标准溶液将溶液由红色滴至黄色即为 $\text{Bi}^{3+}$ 终点。

2、 $\text{Pb}^{2+}$ 测定：在同一份溶液中，再用六次甲基四胺调至溶液呈稳定的红色，并过量5mL再用EDTA滴至黄色为 $\text{Pb}^{2+}$ 终点。

3、 $\text{Mg}^{2+}$ 测定：另取一份溶液，加入5mL5%铜试剂溶液，出现黄色沉淀，再以NaOH溶液或1:1氨水调至溶液酸度 $\text{pH}=10$ ，加入10mL $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液，加入K-B指示剂，以EDTA标准溶液滴定溶液由红色变为蓝色即为 $\text{Mg}^{2+}$ 。

4、平行测定三份，计算 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 混合溶液中各离子的含量，以 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 表示。

## 五、思考题

1、本实验能否先在 $\text{pH}=5-6$ 的溶液中测定 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 含量，然后再调整溶液 $\text{pH}=1$ 时，测定 $\text{Bi}^{3+}$ 的含量？

2、为什么滴定 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 都可用二甲酚橙指示剂？

3、用EDTA连续滴定 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 时，设 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 的浓度均为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，试计算滴定 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 的适宜酸度范围为多少？

### (II) $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 混合阳离子含量的测定

#### 一、实验目的

- 1、进一步练习络合滴定中的酸度控制测定混合阳离子的方法。
- 2、练习返滴定方法。

#### 二、实验原理

$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 与EDTA络合后稳定常数相差较大，分别为25.1、16.1、10.69、8.70，可满足分步滴定条件。控制酸度分别滴定 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 不

干扰。但在滴定 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 时， $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、会干扰，故需用三乙醇胺将 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 掩蔽。另 $\text{Al}^{3+}$ 与EDTA反应速度慢，对指示剂有封闭作用，故需用返滴定方法。

### 三、仪器与试剂

磺基水杨酸指示剂、EDTA标准溶液、二甲酚橙指示剂、Zn标准溶液、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液、K-B指示剂、1:1三乙醇胺、1:1氨水、钙指示剂、20%NaOH、20%六次甲基四胺、1:1盐酸

### 三、实验内容

1、 $\text{Fe}^{3+}$ 的测定：移取混合液 20.00mL于 250mL锥形瓶中，加入 20mL蒸馏水，用HCl或氨水调节pH=1.5左右，加热至 50℃左右，加入 10%磺基水杨酸 2滴，用EDTA标准溶液滴定由红到亮黄色即为终点。

2、 $\text{Al}^{3+}$ 的测定：测 $\text{Fe}^{3+}$ 后溶液，用 1:1氨水或盐酸仔细调至pH≤3.5，然后再准确加入EDTA标准溶液 15.00mL，煮沸 1min，冷却，用 20%六次甲基四胺溶液调 pH=5-6，并过量 5mL，加入 2-3滴二甲酚橙指示剂，用 $\text{Zn}^{2+}$ 标准溶液滴定由黄色到红色为终点。

3、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的测定：移取混合液 20.0mL，加水 20mL，加入 1:1三乙醇胺 5mL，再加入pH=10的氨性缓冲溶液 10mL，用K-B为指示剂，用EDTA滴定红到蓝色为终点。

4、 $\text{Ca}^{2+}$ 的测定：移取混合溶液 20.00mL，加 20mL蒸馏水和 1:1三乙醇胺 5mL，用 20%NaOH调节pH=12.5左右，加入钙指示剂，用EDTA标准溶液滴定由红色到蓝色为终点。

平行测定三份，分别计算混合液中 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的含量以 (mg/mL) 表示。

### 思考题

1、络合滴定时为什么要用缓冲溶液。如何选择适宜的pH条件？ $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 分别测定时为什么要用两种不同的缓冲溶液？

2、返滴定 $\text{Al}^{3+}$ 时，首先在pH=3.5左右加入EDTA，为什么？

3、掩蔽 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 时，为什么要在酸性溶液中加入三乙醇胺？能否在调pH后加入，为什么？

## 实验八十一 胃舒平药片中铝和镁的测定

### 一、实验目的

1. 学习药剂测定的前处理方法。
2. 熟练沉淀分离的操作方法。

### 二、实验原理

胃病患者常服用的胃舒平药片主要成分为氢氧化铝，三硅酸镁及少量中药颠茄流浸膏，在制成片剂时还加入了大量糊精等以便药片成形。药片中铝和镁的含量

可用 EDTA 络合滴定法测定。为此先溶解样品，分离去水不溶物质，然后取试液加入过量 EDTA 溶液，调节 pH

至 4 左右，煮沸使 EDTA 与铝络合，再以二甲酚橙为指示剂，用标准锌溶液回滴过量 EDTA，测出铝含量。另取试液调 pH，将铝沉淀分离后，于 pH=10 条件下以 K-B 指示剂，用 EDTA 溶液滴定滤液中的镁。

### 三、仪器与试剂

0.02 mol · L<sup>-1</sup>EDTA，锌标准溶液 0.02 mol · L<sup>-1</sup>，20% 六次甲基四胺溶液水溶液，氨水 1: 1，盐酸 1: 1，乙醇胺溶液 1: 2 水溶液，氨—氯化铵缓冲溶液，0.2% 二甲酚橙指示剂，甲基红指示剂：0.2% 乙醇溶液，K-B 指示剂，氯化铵固体。

### 四、实验内容

#### 1. 样品处理

称取胃舒平药片 10 片，研细后，称取药粉 2g 左右，加入 1: 1HCl20mL，加蒸馏水至 100mL，煮沸。冷却后过滤，并以水洗涤沉淀。收集滤液及洗涤液于 250mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

#### 2. 铝的测定

准确吸取上述试液 5.00mL，加水至 25mL 左右。滴加 1: 1NH<sub>3</sub>水至刚出现浑浊，再加 1:1 HCl至沉淀恰好溶解。准确加入 0.02 mol · L<sup>-1</sup>EDTA溶液 25mL 左右，再加入 20% 六次甲基四胺溶液 10 mL，煮沸 1 min并冷却后，加入二甲酚橙指示剂 2—3 滴，以标准锌溶液滴定至溶液由黄色转变为红色。根据EDTA加入量与锌标准溶液滴定体积，计算每片药片中Al(OH)<sub>3</sub>的含量。

#### 3. 镁的测定

吸取试液 25.00mL，滴加 1: 1NH<sub>3</sub>水至刚出现沉淀，再加入1:1HCl至沉淀恰好溶解。加入固体NH<sub>4</sub>Cl 2g，滴加 20% 六次甲基四胺溶液至沉淀出现并过量 15mL。加热至 80℃，维持10—15min。冷却后过滤，以少量蒸馏水洗涤沉淀数次。收集滤液与洗涤液于 250 mL锥形瓶中，加入三乙醇氨 10mL，氨性缓冲溶液 10 mL 及甲基红指示剂1滴，K—B指示剂少许。用EDTA溶液滴定至试液由暗红色转变为蓝绿色，计算每片药片中镁的含量(以MgO表示)。

### 五、实验说明

1. 胃舒平药片试样中铝镁含量可能不均匀，为使测定结果具有代表性，本实验取较多样品，研细后再取部分进行分析。

2. 试验结果表明，用六次甲基四胺溶液调节pH分离Al(OH)<sub>3</sub>结果比用氨水好，可以减少Al(OH)<sub>3</sub>的吸附。

3. 测定镁时，加入甲基红一滴，能使终点更敏锐。



## 实验八十二 工业过氧化氢含量的测定

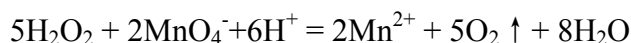
### 一、实验目的

- 1、掌握配制和标定 $\text{KMnO}_4$ 溶液的方法。
- 2、掌握氧化还原反应条件对滴定结果的影响。

### 二、实验原理

过氧化氢在工业、生物、医药等方面应用广泛。利用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的氧化性漂白毛、丝织物；医药上常用于消毒和杀菌；工业上利用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 还原性除去氯气。植物体内的过氧化氢酶能催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解反应，故在生物上利用此性质测定 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解所放出的氧来测量过氧化氢酶的活性。

$\text{H}_2\text{O}_2$ 在酸性溶液中为一强氧化剂，但遇 $\text{KMnO}_4$ ，则表现为还原剂。 $\text{KMnO}_4$ 能定量将 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化为 $\text{O}_2$ ，其自身则被还原为 $\text{Mn}^{2+}$ ，反应如下：



### 三、仪器与试剂

微孔玻璃坩锅过滤装置、水浴锅； $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 基准物，1:1 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KMnO}_4$  0.02 mol·L<sup>-1</sup>， $\text{H}_2\text{O}_2$ 样品

### 四、实验内容

#### 1、0.02 mol·L<sup>-1</sup> $\text{KMnO}_4$ 溶液的配制

称取若干g $\text{KMnO}_4$ ，加入适当蒸馏水使其溶解后，加热煮沸并保持微沸1小时，静置24小时后，用玻璃砂芯漏斗过滤，残余溶液和沉淀弃去，将滤液倒入洗净的棕色试剂瓶中，用水稀释至约500mL，摇匀，塞好塞子。

#### 2、 $\text{KMnO}_4$ 标准溶液的标定

准确称取0.2g左右预先干燥过的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 于250mL锥形瓶中，加入60mL蒸馏水和20mL 1:1的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，在水浴中慢慢加热直到有蒸汽冒出（70℃-80℃）。趁热用待标定的 $\text{KMnO}_4$ 溶液进行滴定，开始滴定时，速度宜慢，待第一滴 $\text{KMnO}_4$ 溶液滴入紫红色褪去后再滴入第二滴。当溶液中有 $\text{Mn}^{2+}$ 产生后，滴定速度可适当加快。边滴边摇动，直到溶液恰显微红色并保持半min内不褪为终点。平行测定三份，计算 $\text{KMnO}_4$ 物质的量的浓度。

#### 3、过氧化氢含量测定

用移液管移取1.00mL 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ 置于250mL容量瓶中，加蒸馏水稀释至刻度。移取该溶液20.00mL于锥形瓶中，加60mL水，10mL 1:1 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，用 $\text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定至微红色在半min内不褪为终点。平行测定三份。

根据 $\text{KMnO}_4$ 的浓度和所消耗的体积，计算试样 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的含量，以百分含量表示。

## 思考题

- 1、高锰酸钾为什么不能作基准试剂？如何配制与存放高锰酸钾标准溶液？
- 2、高锰酸钾在中性、强酸性或强碱性溶液中进行反应时，它被还原后的产物有何不同？
- 3、用高锰酸钾测定 $\text{H}_2\text{O}_2$ 时，能否用 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 和 $\text{HAc}$ 控制溶液酸度，为什么？
- 4、用高锰酸钾滴定草酸的过程中，加酸、加热和控制滴定速度等目的是什么？
- 5、配制 $\text{KMnO}_4$ 溶液时，过滤后的砂芯漏斗，装高锰酸钾溶液滴定管的下端，均可见残留有红棕色沉淀物，这是什么物质？应如何清洗？

## 实验八十三 葡萄糖含量的测定

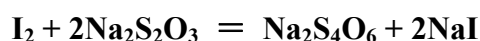
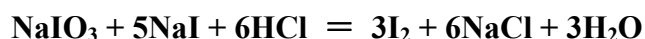
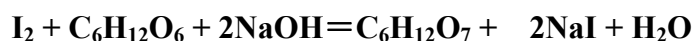
### 一、实验目的

- 1、掌握碘量法的实验操作。
- 2、熟悉碘价态变化的条件。

### 二、实验原理

碘量法是无机物与有机物分析中应用都较为广泛的一种氧化还原滴定法。在本实验中，碘( $\text{I}_2$ )与 $\text{NaOH}$ 作用可生成次碘酸钠( $\text{NaIO}$ )，它可将葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )定量氧化生成葡萄糖酸( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ )。反应结束后，在酸性条件下，未与葡萄糖作用的次碘酸钠可转变成单质碘析出，再用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘，便可计算出样品中葡萄糖的含量。

其反应如下：



### 三、仪器与试剂

$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸溶液， $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$ 溶液， $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液， $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{I}_2$ 溶液，0.5%淀粉溶液，KI分析纯，1:1 $\text{HCl}$ 。

### 四、实验内容

- 1、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制与标定

(1) 配制  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液为 500mL, 称取适量  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 500mL 煮沸并冷却的蒸馏水中, 转入细口瓶中, 摇匀。

(2) 标定: 移取 20.00mL  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液于碘量瓶中, 加入 1gKI, 摇动溶解后加入 3mL (1:1)HCl 溶液, 盖上盖子, 并置于暗处反应 5min, 加入 100mL 蒸馏水, 立即用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定由红棕色为浅黄色, 加入 2mL 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚好消失为终点, 平行滴定三次。计算  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的浓度。

### 2、 $\text{I}_2$ 溶液的配制与标定

称取 7gKI 于 100mL 烧杯中, 加入 20mL 水和 2g $\text{I}_2$ , 充分搅拌使  $\text{I}_2$  溶解完全, 转移至棕色试剂瓶中, 加水稀释至 300mL, 摇匀。准确移取 20.00mL  $\text{I}_2$  溶液于 250mL 锥形瓶中, 加 50mL 蒸馏水稀释, 用已标定好的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定至黄色, 加入 2mL 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚好消失, 即为终点, 平行测定三份, 计算  $\text{I}_2$  溶液的浓度。

### 3、葡萄糖含量的测定

取 5% 葡萄糖注射液 1mL 准确稀释 100 倍, 摇匀后, 取 20.00mL 于碘量瓶中, 准确加入碘标准溶液 20.00mL, 慢慢滴加  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ , 边加边摇, 直到溶液呈淡黄色。将碘量瓶盖好, 放置 10-15min, 加入 6mL  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液, 立即用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定至浅黄色时加入 2mL 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚好消失为终点, 平行滴定 2-3 次。计算样品中葡萄糖含量。

## 思考题

- 1、配制  $\text{I}_2$  溶液时为什么要加入过量 KI? 为什么先用少量水进行溶解?
- 2、氧化葡萄糖时, 加稀 NaOH 溶液的速度能否快, 为什么?
- 3、计算葡萄糖含量时是否需要  $\text{I}_2$  溶液的浓度值?
- 4、 $\text{I}_2$  溶液能否装在碱式滴定管中, 为什么?

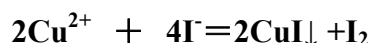
## 实验八十四 铜合金中铜含量的测定(碘量法)

### 一、实验目的

1. 熟悉间接碘量法测定铜合金中铜的原理及其方法和操作。
2. 了解铜合金试样的溶解方法。

### 二、实验原理

铜合金试样在弱酸性溶液中, 2 价铜与碘化物作用发生如下反应:



以淀粉为指示剂, 用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定析出的  $\text{I}_2$ , 由  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的浓度和消耗的体积计算试样中铜的含量。

$\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{I}^-$  的反应是可逆的。为使滴定反应顺利进行, 必须加入过量的 KI, 以

增加I<sup>-</sup>浓度，抑制CuI的溶解，增加I<sub>2</sub>的稳定性(形成I<sub>3</sub>)。

溶液酸度对测定结果影响较大。酸度过低，会降低反应速度，Cu<sup>2+</sup>可能部分水解；酸度过高，I<sup>-</sup>易被空气中的氧氧化成I<sub>2</sub>(Cu<sup>2+</sup>催化此反应)，使结果偏高。适宜酸度为pH=3.4。

溶液酸度宜以H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或HAc调节，因HCl易形成CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>配离子，不利于滴定反应。

CuI能吸附I<sub>2</sub>，故通常在接近终点前加入NH<sub>4</sub>SCN使沉淀表面形成一层CuSCN，并将吸附的I<sub>2</sub>释放出来，以免测定结果偏低。但NH<sub>4</sub>SCN不宜过早加入，以防其还原I<sub>2</sub>而使测定结果偏低。铜合金中杂质产生的高价离子Fe<sup>3+</sup>，As(V)和Sb(V)等对测定有干扰。加入NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>掩蔽Fe<sup>3+</sup>成FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup>。当pH=3-4时，5价Sb和As难以氧化I<sup>-</sup>，其干扰可消除。

试样以HCl和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶解，过量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>干扰测定，可通过煮沸溶液而除去。

### 三、仪器与试剂

0.1mol/LNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>标准溶液，0.5%的淀粉溶液，20%KI溶液，10%NH<sub>4</sub>SCN溶液，20%NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>溶液，30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，HCl(1:1)，HAc(1:1)，氨水(1:1)

### 四、实验内容

准确称取约0.1g黄铜试样①(平行3份)，置于250mL锥形瓶中加入10mL HCl(1:1)，滴加约2mL30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。加热使试样溶解完全后，再加热赶尽过量H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，煮沸1-2min，但不能使溶液蒸干。冷却后，加约60mL水，滴加氨水(1:1)至溶液刚刚有稳定的沉淀生成，再加8mL(1:1)的HAc。以下开始，单独处理每一份样品。先后加入10mL20%NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>溶液和10mL20%KI溶液，立即用约0.1mol·L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>标准溶液滴定至浅黄色，加2mL0.5%淀粉指示剂，继续滴定至浅灰色或浅蓝色，加入10mL NH<sub>4</sub>SCN溶液，剧烈摇动后，继续滴定至溶液的蓝色消失，5min内不返蓝即为终点。此时因有白色沉淀，终点呈灰白色或肉色。记录消耗的Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的体积。接着测定下一份试样。计算每份试样的测定值。并求出平均值和相对平均偏差。

### 五. 实验说明

①铜盐中铜含量也可以用碘量法，此时不但干扰少，试样只需用水溶解即可。

②溶液pH值应严格控制在3.0—4.3之间。

③加入KI后，析出I<sub>2</sub>的速度很快，故应立即滴定。

④淀粉指示剂加入时机应是滴定至浅黄色，而NH<sub>4</sub>SCN加入的时机应是临近终点。

⑤本实验所用试剂的种类较多，并且加入的先后顺序不能错，对每种试剂应配备专用量器。

⑥NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>对玻璃有腐蚀作用，测定结束后，应立即把锥形瓶中的溶液倒去并洗净。

## 六思考题

1. 溶液 pH 值为什么应控制在 3.0-4.0 之间? 酸度太高或太低对测定结果有何影响?
2. 试液中加入 KI 后不立即滴定对分析结果有何影响?
3.  $\text{NH}_4\text{SCN}$ 加入过早会出现什么问题?

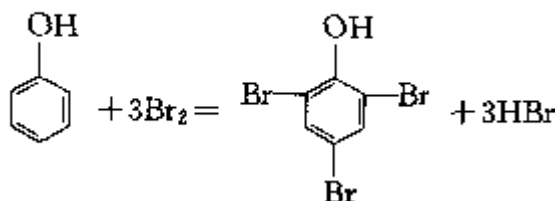
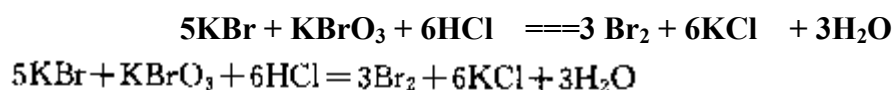
## 实验八十五 废水中苯酚含量的测定

### 一、实验目的

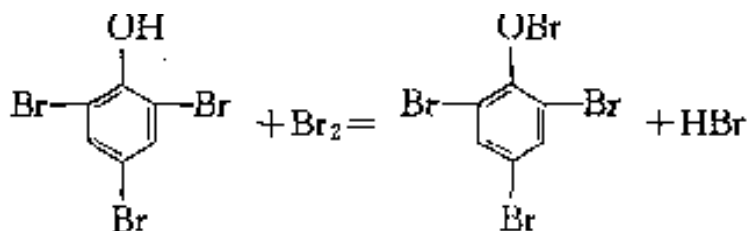
学习溴酸盐—碘量法测定苯酚的原理和方法。

### 二、实验原理

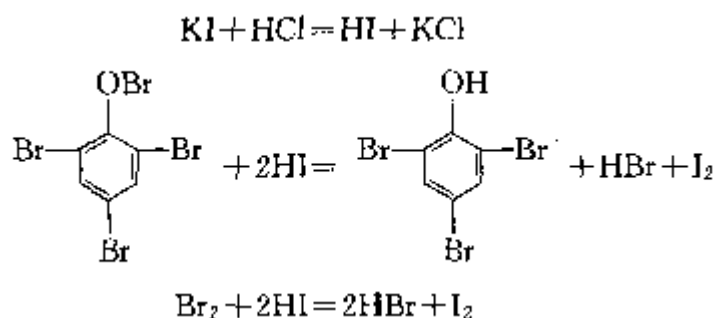
在酸性溶液中, 用  $\text{KBrO}_3\text{—KBr}$  将苯酚氧化, 生成三溴苯酚, 其反应式为:



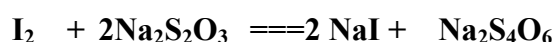
如果过量的 $\text{Br}_2$ 存在时, 则生成溴化三溴苯酚, 其反应式为



溴化三溴苯酚和过量的 $\text{Br}_2$ 均与 $\text{HI}$ 反应生成 $\text{I}_2$ , 其反应式为



生成的碘用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定，反应式为



从加入的 $\text{KBrO}_3$ 量中减去剩余量，即可算出试样中苯酚的含量：

### 三. 仪器与试剂：

$\text{KBrO}_3$  (固体) 基准试剂,  $\text{KBr}$ (固体) 分析纯,  $\text{KI}$ (固体) 分析纯,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (固体),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 磨细后再  $150^\circ\text{C}$ 烘 2 小时,  $7.\text{HCl}$  (1:1),  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$1 / 60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  $\text{KBrO}_3$ — $\text{KBr}$ 混合液：称取  $2.7833\text{gKBrO}_3$ 和  $10\text{gKBr}$ , 以少量水溶解, 然后稀释至  $1\text{L}$ , 此溶液浓度即为  $0.01687\text{mol/L}$ ,  $0.5\%$ 淀粉溶液,  $1/60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液。

### 四. 实验内容

**1. 酚的蒸馏：**量取废水样品  $250\text{mL}$ 置于  $500\text{mL}$ 的玻璃蒸馏器内, 加入  $10\%$   $\text{CuSO}_4$  $5\text{mL}$ ,  $0.1\%$ 的甲基橙指示剂 2 滴, 滴加  $6\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$ 调溶液的 $\text{pH}4.0$ , 溶液呈橙红色后, 加热蒸馏。蒸馏液收集于  $250\text{mL}$ 容量瓶中 (当废水样品大部分蒸出后, 应向蒸馏瓶中加少量的水, 以便收集废水馏出液  $250\text{mL}$ )。

**2. 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液：**见前面实验。

**3. 酚的测定：**用吸管准确吸取  $25\text{mL}$ 待测苯酚溶液, 至  $250\text{mL}$ 碘瓶中, 再用移液管准确加入  $20.00\text{mLKBrO}_3$ — $\text{KBr}$ 混合液, 加  $1:1\text{HCl}$ 酸化, 迅速将瓶塞塞紧, 振摇, 放置 $10\text{min}$ 。充分摇荡后再加入  $1\text{gKI}$ , 振摇, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至淡黄色, 加  $2\text{mL}$ 淀粉溶液, 然后继续滴定至蓝色消失, 滴定用去 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积为 $v_1\text{L}$ 。

另取  $25.00\text{mL}$ 去离子水代替苯酚试样置于  $250\text{mL}$ 碘瓶中进行空白测定, 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积为 $v_2$ (判断 $v_1$ 与 $v_2$ 哪个大?), 根据滴定结果计算样品溶液中苯酚的含量。

### 五、实验说明

**1.**对于成分复杂的污水样, 先要消除氧化剂、硫化物, 油类等干扰物, 然后采用蒸馏程序, 将苯酚蒸出, 测定馏出液中苯酚的含量。

### 六、思考题

1. 能否直接用 $\text{Br}_2$ 标准溶液滴定苯酚?
2. 本实验中能否用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液直接滴定过量的 $\text{Br}_2$ ?

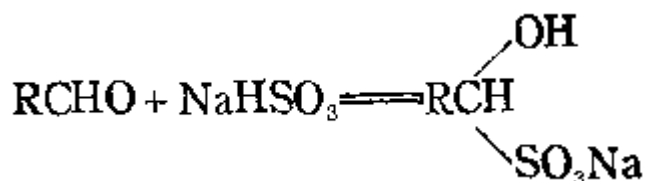
## 实验八十六 白酒中总醛量的测定

### 一、实验目的

1. 掌握亚硫酸氢钠的标定方法。
2. 掌握醛类化合物的分析方法。

### 二、实验原理

1. 醛类化合物能与 $\text{NaHSO}_3$ 起加成反应，其反应式为：



2. 剩余的 $\text{NaHSO}_3$ 与已知过量的 $\text{I}_2$ 反应，其反应式为：



用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定剩余的碘。便可以测出总醛量。

### 三 仪器与试剂

1: 1 盐酸， $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠标准溶液，碘  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液：称取分析纯的亚硫酸氢钠 5.2g，溶于水后加入少量的EDTA，稀释至 1000mL,摇匀后备用，0.5%淀粉溶液

### 四. 实验内容

1. 亚硫酸氢钠溶液的标定

准确吸取 20.00mL  $\text{I}_2$ 标准溶液三份分别置于 250mL具塞瓶中，加入 10.00mL  $\text{NaHSO}_3$ 溶液，盖上塞子 5min，使其充分反应，然后加入 2mL1: 1 盐酸，立即用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠标准溶液滴定至颜色变为浅黄色，加 2mL淀粉溶液，继续用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色刚好退去为终点。根据硫代硫酸钠的用量和碘溶液的用量，计算亚硫酸氢钠溶液的浓度。

2. 白酒中总醛量的测定

准确吸取白酒试样 20.00mL三份于锥形瓶中，加入  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaHSO}_3$ 溶液 10.00mL，盖上表面皿，放置 30min，并时常摇动，然后加入 20.00mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘溶液，摇匀，即用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠标准溶液滴定至颜色变为浅黄色，加 2mL淀粉溶液，继续用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色刚好退去为终点。根据硫代硫酸钠的用量和亚硫酸氢钠溶液的用量，计算白酒中的总醛量。用 100mL白酒中乙醛含量（mg/mL）来表示。

### 五. 实验说明

1. 亚硫酸氢钠溶液不稳定，易氧化分解。当有铜离子存在时，能催化此氧化分解反应。酒中往往含有铜离子，所以亚硫酸氢钠中宜加入少量的EDTA，与铜离子络合，防止铜离子的催化作用。另外在日光和激烈震荡的情况下也易氧化，因此操作中应避免日光照射和剧烈震荡。
2. 酒样中部分乙醛能与乙醇起缩合反应，生成乙缩醛，该反应在中性条件下可逆，在强酸性条件下乙缩醛会全部解离。亚硫酸氢钠与乙醛的加成也促使乙缩醛的解离。如欲快速、准确测定，需将酒样加酸水解。

### 六. 思考题

1. 淀粉溶液为什么要在近终点加入？
2. 标定亚硫酸氢钠溶液时，需放置 5min.并盖上表面皿，这是为什么？

## 实验八十七 氯化物中氯含量的测定

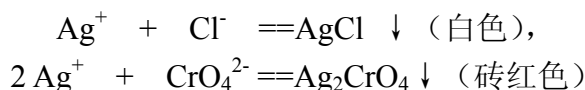
(莫尔法)

### 一、实验目的

学习AgNO<sub>3</sub>标准溶液的配制与标定和莫尔法的实验操作技术。

### 二、实验原理

某些可溶性氯化物的氯含量的测定常采用莫尔法。此方法是在中性或弱碱性溶液中，以K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>为指示剂，AgNO<sub>3</sub>为标准溶液进行滴定。由于AgCl沉淀的溶解度比Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>的溶解度小，因此溶液中首先析出AgCl沉淀，当AgCl定量沉淀后，过量一滴AgNO<sub>3</sub>溶液即与K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>生成砖红色的Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>沉淀，指示终点的到达。主要反应式如下：



滴定最适宜的pH范围为 6.5-10.5 之间。若溶液中若存在铵盐，则pH范围应控制在 6.5-7.2 之间。溶液中若存在较多的Cu<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>等有色离子时，将影响终点的观察。凡是能Ag或CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>发生化学反应的阴、阳离子都干扰测定。

莫尔法的应用比较广泛，生活饮用水、工业用水、环境水质及一些化工产品、药品、食品中的氯的含量测定都使用莫尔法。

### 三、仪器与试剂

NaCl基准试剂：在 500-600℃ 高温炉灼烧半小时后，放置干燥器中冷却。也可将NaCl置于带盖的瓷坩埚中，加热，不断搅拌，待爆炸声停止后，继续加热，并不断搅拌，待爆炸声停止后，继续加热 15min，将坩埚放入干燥器中冷却后使用，AgNO<sub>3</sub>溶液 0.1mol·L<sup>-1</sup>：称取 8.5gAgNO<sub>3</sub>溶解于 500mL不含Cl<sup>-</sup>的蒸馏水中，将溶液转入棕色试剂瓶中，以防光照分解，5%K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>溶液。

### 四、实验内容

#### 1. AgNO<sub>3</sub>溶液的标定

准确称取 0.5—0.65g 基准 NaCl 于小烧杯中，用蒸馏水溶解后，转入 100mL 的容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

用移液管移取 20.00mLNaCl溶液于锥形瓶中，加入 25mL水，用移液管加入 1.00mL5%的K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>溶液，在不断搅拌下，用AgNO<sub>3</sub>溶液滴定至砖红色，即为终点。平行标定三份。根据所消耗的AgNO<sub>3</sub>溶液的体积和NaCl的质量，计算AgNO<sub>3</sub>溶液的浓度。

#### 2. 试样分析

准确称取 2gNaCl 试样置于烧杯中，加水溶解后，转入 250mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

用移液管移取 20.00mLNaCl溶液于锥形瓶中，加入 25mL水，用吸量管加入 1mL5%的K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>溶液，在不断搅拌下，用AgNO<sub>3</sub>溶液滴定至砖红色，即为终点。平行标定三份。根据所消耗的AgNO<sub>3</sub>溶液的体积，计算NaCl的含量。

液体试样，(如生理盐水)中 NaCl 含量的测定，先粗测其大致浓度，再决定



如何取样滴定。测定结果以 g/100mL 表示。

实验完毕后，将装AgNO<sub>3</sub>溶液的滴定管先用蒸馏水冲洗 2-3 次后，再用自来水洗净，以免AgCl残留于管内。

## 五 实验说明

1.沉淀滴定中，为减少沉淀对被测离子的吸附，一般滴定的体积以大些为好，故须加水稀释试液。

2.银为贵金属，含银的废液应回收处理。

## 六、思考题

1、莫尔法测定氯，为什么溶液的 pH 须控制在 6.5-10.5？

2、以K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>作指示剂时，指示剂的浓度过大与过小对测定结果有何影响？

## 实验八十八 沉淀重量法测定钡 (灼烧干燥恒重)

### 一. 实验目的

1.学习结晶形沉淀的制备方法及重量分析的基本操作；

2.建立恒重的概念；熟悉恒重的操作条件。

### 二. 实验原理

重量分析法不需要基准物质，通过直接沉淀和称量而测得物质的含量，其测定结果的准确度很高。尽管沉淀重量法的操作过程较长，但由于它有不可替代的特点，目前在常量的 S、Ni、P、Si 等元素或其化合物的定量分析或某些仲裁分析中还经常使用。

含Ba<sup>2+</sup>试液用HCl酸化，加热至近沸，在不断搅动下缓慢滴加热的稀硫酸，形成的BaSO<sub>4</sub>沉淀经陈化、过滤、洗涤、灼烧后，以BaSO<sub>4</sub>形式称量，即可求得钡的含量。

为了获得颗粒较大、纯净的结晶形沉淀，应在酸性、较稀的热溶液中缓慢地加入沉淀剂，以降低过饱和度，沉淀完成后还需陈化；为保证沉淀完全，沉淀剂必须过量，并在自然冷却后再过滤，沉淀前试液经酸化可防止碳酸盐等钡的弱酸盐沉淀产生。选用稀硫酸为洗涤剂可减少BaSO<sub>4</sub>的溶解损失，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>在灼烧时可被分解除掉。

### 三、仪器与试剂

瓷坩埚(25mL)，马福炉，电炉，分析天平，漏斗，慢速定量滤纸；2 mol·L<sup>-1</sup>HCl

溶液,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{gNO}_3$ 溶液,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

### 三、实验内容

(1) 瓷坩埚的准备: 洗净两个瓷坩埚, 晾干或在电热干燥箱中烘干。在  $800^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$  的马福炉中灼烧至恒重, 第一次灼烧 40min, 第二次 20min。灼烧也可在煤气灯上进行。每次灼烧完后, 等待约半 min 再将坩埚夹入保干器中, 不可马上盖严, 要暂留一小缝隙( $\approx 3\text{mm}$ ), 过 1min 后盖严。冷却 40~50min, 前 20min 在实验中冷却, 然后放到天平室冷却(各次灼烧后的冷却时间要一致)。在分析天平上准确称量。为了防止受潮, 称量速度要快。两次灼烧后所称得坩埚质量之差若不超过 0.3mg, 即已恒重, 否则还要再烧 15min, 并重复上述操作。

(2) 沉淀的制备: 准确称取  $0.4\sim 0.6\text{gBaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  试样两份, 分别置于 250mL 烧杯中, 各加 100mL 水溶解(若是液体试样, 则移取 20.00mL 两份, 各加 50mL 水稀释), 各加 3mL  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液, 盖上表面皿, 在水浴锅上加热至  $80^\circ\text{C}$  以上。

在两个小烧杯中各加入 4mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 并加水稀释至 50mL, 加热至近沸, 在连续搅拌下逐滴加到试液中。沉淀剂加完后, 待沉淀下降溶液变清时, 向上清液加 2 滴  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 仔细观察是否沉淀完全。若清液变浊, 应补加一些沉淀剂。盖上表面皿, 在微沸的水浴上陈化 1h, 其间要搅动几次。

(3) 配制稀硫酸洗涤液: 取 1mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 稀释至 100mL。

(4) 称量形式的获得: 沉淀自然冷却后, 用慢速定量滤纸藉倾泻法过滤。先滤去上清液, 再用稀硫酸洗涤沉淀三次, 每次用 15mL, 然后将沉淀转移到滤纸上, 再用滤纸角擦“活”粘附在玻棒和杯壁上的细微沉淀, 尔后反复用洗瓶冲洗杯壁和搅棒, 直至沉淀转移完全。最后用水淋洗滤纸和沉淀数次至滤液中无  $\text{Cl}^-$  为止。将滤纸取出并包好, 放进已恒重的坩埚中, 经小火烘干、中火碳化、大火灰化后, 再在  $800^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$  的马福炉中灼烧至恒重, 且其灼烧及冷却的条件要与空坩埚恒重时相同。

计算两份固体样品中  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的含量(%) 或两份液体样品中  $\text{Ba}^{2+}$  的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )。

### 五、实验说明

1.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  有毒, 剩余样品应倒入回收瓶中。

2.  $\text{BaSO}_4$  沉淀的灼烧温度应控制在  $800\sim 850^\circ\text{C}$ , 可以在自动恒温的马福炉中灼烧(须预先用煤气灯或电炉烘干、碳化、灰化), 也可以在天然气灯上大火灼烧。但要调节成分层的氧化焰才能在到  $800^\circ\text{C}$ 。

3. 检查滤液中的  $\text{Cl}^-$  时, 用小表面皿接取 10 滴滤液, 加入 2 滴  $\text{AgNO}_3$  溶液, 混匀后放置 1min。观察是否出现浑浊, 并与纯水对照。

### 六、思考题

1、为什么沉淀  $\text{Ba}^{2+}$  时要稀释试液、加入  $\text{HCl}$ 、加热并在不断搅拌下逐滴滴入沉淀剂?

2、沉淀完全后为什么还要在水浴上陈化? 过滤前为何要自然冷却? 趁热过

滤或强制冷却好不好？

3、洗涤沉淀时，为什么用洗涤液或水都要少量多次？

4、本实验根据什么称取  $0.4\sim 0.6\text{gBaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  试样？称样过多或过少有什么影响？某样品含S约为5%，用 $\text{BaSO}_4$ 重量法测S应称取多少g样品？

5、测定样品的S或 $\text{SO}_4^{2-}$ 时，以 $\text{BaCl}_2$ 为沉淀剂，这时应选用何种洗涤剂洗涤沉淀？为什么？

6、为保证 $\text{BaSO}_4$ 沉淀的溶解损失不超过0.1%，洗涤沉淀用水最多不能超过多少mL？

## 实验八十九 沉淀重量法测定钡（微波干燥恒重）

### 一、实验目的

1. 进一步掌握结晶形沉淀的制备方法及其重要分析的基本操作。
2. 了解微波技术在样品干燥方面的应用。

### 二、实验原理

方法原理及沉淀操作条件与前一实验的“原理”部分基本相同，不同之处是本实验使用微波炉干燥 $\text{BaSO}_4$ 沉淀。与传统的灼烧干燥法相比，后者既可节省1/3以上的实验时间，又可节约能源。

使用微波炉 $\text{BaSO}_4$ 沉淀时，如果沉淀中包藏有 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等高沸点杂质则不能在干燥过程中分解或挥发掉（灼烧干燥时可以除掉 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ），因此，对沉淀条件和洗涤操作的要求更严格。应将含 $\text{Ba}^{2+}$ 试液进一步稀释，而且必须使过量沉淀剂（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）控制在20%~50%之内，滴加沉淀剂的速度要缓慢。这样，可得到颗粒较大的晶形沉淀，并能减少 $\text{BaSO}_4$ 沉淀中包藏 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及其他杂质，使测定结果的准确度与传统的灼烧法相同。

### 三、试剂及仪器

玻璃坩埚：G4号或P16号，沉淀帚，循环水真空泵（配抽滤瓶），微波炉； $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液， $0.50\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液， $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{gNO}_3$ 溶液，

### 四、实验内容

（1）玻璃坩埚的准备：用水洗净两个坩埚，用真空泵抽2min以除掉玻璃砂板微孔中的水分，便于干燥。放进微波炉于500W的输出功率（中高火）下进行干燥，第一次干燥10min，第二次4min。每次干燥后放入保干器中冷却12-15min（刚放入时留一小缝隙，半min后再盖严），然后在分析天平上快速称量。两次干燥后称量所得质量之差若不超过0.4mg，即已恒重，否则，还要再次干燥4min，冷却、称量，直至恒重。

（2）沉淀的制备：准确称取 $0.4\sim 0.5\text{gBaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试样两份，分别置于250mL

烧杯中，各加入 150mL 水（或量取 20.00mL BaCl<sub>2</sub> 试液两份，各加入 120mL 水）及 3mL HCl 溶液，在水浴锅上用蒸汽加热至 80℃ 以上。

在两个小烧杯中各加入 5~6mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液及 40mL 水，在电炉上加热至近沸。在连续搅拌下，逐滴加到热的试液中，沉淀剂加完后，待试液澄清时向清液中加 2 滴 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，仔细观察是否已沉淀完全。若出现浑浊，说明沉淀剂不够，应补加一些使 Ba<sup>2+</sup> 沉淀完全。在蒸汽浴上陈化 1h，其间要每隔几 min 搅动一次。

(3) 准备洗涤液：在 100mL 水中加 3-5 滴浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，混匀。

(4) 称量形式的获得：BaSO<sub>4</sub> 沉淀冷却后，用倾泻法在已恒重的玻璃坩埚中进行减压过滤。上清液滤完后，用洗涤液将烧杯中的沉淀洗三次，每次用 15mL，再用水洗一次。然后将沉淀转移到坩埚中，用淀帚擦“活”粘附在杯壁和搅棒上的沉淀，再用水冲洗烧杯和玻棒直到沉淀转移完全。最后用水淋洗沉淀及坩埚内壁 6 次以上，这时沉淀基本已洗涤干净（如何检验？）。继续抽干 2min 以上（至不再产生水雾），将坩埚放入微波炉进行干燥（第一次 10min，第二次 4min），冷却、称量，直至恒重。

计算两份固体试样中 BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的含量（%）或两份液体试样中 Ba<sup>2+</sup> 的浓度（mg · mL<sup>-1</sup>）。

## 五、 实验说明

(1) 微波炉及循环水真空泵的使用方法及注意事项，请阅读实验室提供的操作规程或遵循任课教师的指导。

(2) 不要将进行第一次干燥的坩埚（湿的）与第二次干燥的坩埚放入同一个微波炉中。

(3) 检查沉淀是否洗净，应将抽滤瓶中的滤液倒掉，洗净，再洗涤一次沉淀，然后取少量滤液加入 AgNO<sub>3</sub> 溶液进行验证。

## 实验九十 三氯化钛-重铬酸钾法测定铁矿石中的铁

### 一、 实验目的

- 1、了解测定铁矿石中铁含量的标准方法。
- 2、学习矿样的分解、试液的预处理、试剂空白的测定等操作方法。
- 3、练习固定量称样法准确配制标准溶液

### 二、 实验原理

铁矿石的种类很多，用来炼铁的矿石主要有磁铁矿（Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>）、赤铁矿（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）和菱铁矿等。用经典的重铬酸钾法（即氯化亚锡-氯化汞-重铬酸钾法）测定铁矿石中铁含量，方法准确、简便，但所用氯化汞是剧毒物质，会严重污染环境。为

了减少污染，近年来研究出多种不用汞盐的分析方法。

本实验采用改进的重铬酸钾法，即三氯化钛-重铬酸钾法。矿样（粉粹至能通过 160 目—200 目标准筛）用HCl低温加热分解，必要时加入约 0.2gNaF助溶（为什么可以助溶）或滴加SnCl<sub>2</sub>助溶（为什么？）矿样分解完后（如何判断？），在浓、热HCl溶液中先用SnCl<sub>2</sub>将Fe<sup>3+</sup>还原为Fe<sup>2+</sup>，试样由红棕色变为浅黄色，再以Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>为指示剂，用TiCl<sub>3</sub>将其余的Fe<sup>3+</sup>全部还原为Fe<sup>2+</sup>，过量的TiCl<sub>3</sub>将Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>还原为“钨蓝”。然后用少量的K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>将过量的TiCl<sub>3</sub>氧化并使钨蓝被氧化而消失。然后在 1~2 mol·L<sup>-1</sup>硫—磷混酸介质中，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>标准溶液滴定至溶液呈现紫红色，即为终点。

滴定过程中不断的有Fe<sup>3+</sup>产生，不但溶液呈黄色，干扰对终点的观察。通常的办法是加入磷酸，使之与Fe<sup>3+</sup>生成稳定的无色络合物，降低了溶液中游离的Fe<sup>3+</sup>的浓度，而且降低了Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>的电极电位，使计量点的电位突跃增大，反应更完全，二苯胺磺酸钠指示剂也能较好地在此突跃范围内指示终点，减少了终点误差。

Cu<sup>2+</sup>、Mo(VI)、As(V)等离子存在时，均可被SnCl<sub>2</sub>还原，同时又会被K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>氧化，故干扰铁的测定。若有大量的偏硅酸存在时，由于吸附作用，Fe<sup>3+</sup>还原不完全，此时应用HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分解，以除去Si的干扰。（为什么？）。

在测定体系中不能有NO<sub>2</sub><sup>-</sup>存在（为什么？如存在，如何处理？）。

### 三. 仪器与试剂

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 基准试剂或优级纯，于 140℃干燥 2h，保存于干燥器中，1 : 1HCl, 1%KMnO<sub>4</sub>溶液:，0.5%二苯胺磺酸钠溶液，

10%SnCl<sub>2</sub>溶液: 称取 100gSnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O溶于 500mL 盐酸中，加热至清，然后加水稀释至 1L。

10% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>溶液: 称取 100gNa<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>溶于 400mL水中，若浑浊进行过滤，然后加入 50mLH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>，然后加水稀释至 1L。

TiCl<sub>3</sub>溶液(1 : 9): 将 100mL TiCl<sub>3</sub>试剂(15%-20%)与 200mLHCl(1+1)及 700mL水相混合，转入棕色试剂瓶，加入 10 颗无砷的锌，放置过夜。

硫酸-磷酸混合液: 在搅拌下将 200mLH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>缓缓加到 500mL水中，冷却后再加 300mLH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>，混匀。

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶液(0.1mol·L<sup>-1</sup>): 称取 40g(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O，溶于 400mL稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1mol·L<sup>-1</sup>)中，若浑浊则加热至清，转入棕色试剂瓶，用 1mol·L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>稀释至 1L。一周内有效。

### 四. 实验内容

1、配制 0.1000/6 mol·L<sup>-1</sup>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>溶液 250mL: 用固定称样法准确称取一定质量的K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>置于 100mL的烧杯中，用水溶解后定量转移至 250mL的容量瓶中，定容后摇匀。

2、试样的分解和滴定: 准确称取 0.15~0.20g试样三份，分别置于 250mL锥形瓶

中，加几滴水，使试样润湿，再入 20mL浓HCl溶液，盖上表面皿，于通风橱中低温加热分解试样，铁矿石分解后呈红棕色，这时应滴加 10%SnCl<sub>2</sub>溶液使试液呈浅黄色；大部分试样溶解完全后，缓缓煮沸 1-2min，使试样分解完全，剩余残渣应为白色或接近白色。如溶液黄色太深，应再加少许的 10%SnCl<sub>2</sub>溶液使之变为浅黄色，若黄色消失而显无色，则可加少许的KMnO<sub>4</sub>溶液出现浅黄色，停止加热。

取已经分解完全的试样一份（能否三份同时处理？为什么？），用少量的水吹洗表面皿和锥形瓶内壁，加 50m水及 8 滴Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>溶液，在摇动下滴加TiCl<sub>3</sub>溶液至出现浅蓝色，再过量两滴。迅速用流水冷却至室温。小心滴加K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>至蓝色刚刚消失（浅绿色或接近无色），再加 50mL水，摇匀，硫—磷混酸 10mL，滴加 2 滴二苯胺磺酸钠指示剂，立即用K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>标准溶液滴定至溶液呈现稳定的紫色，即为终点。平行测定三次。

**空白测定：**随同试样作空白实验，所用试剂应取自同一瓶（不用SnCl<sub>2</sub>溶液），操作步骤基本相同，只是在加入硫磷混酸之前加入 5mL硫酸亚铁铵溶液。用K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>标准溶液滴定，所消耗的体积记为A，随即再加入 5mL硫酸亚铁铵溶液。用K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>标准溶液滴定，所消耗的体积记为B，A-B即为空白值V<sub>0</sub>（mL）。

4.计算结果：根据滴定试样所消耗的标准溶液的体积减去空白值V<sub>0</sub>，计算铁矿石中铁的含量。

#### 六、思考题：

- 1、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>为什么能直接配制成标准溶液？如何配制？
- 2、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>法测定铁时，加入H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的作用是什么？为什么加入H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>后要立即滴定？
- 3、如样品中同时含有Fe<sup>3+</sup>和Fe<sup>2+</sup>时，设计一种分别测定Fe<sup>3+</sup>及Fe<sup>2+</sup>的方案。
- 4、还原Fe<sup>3+</sup>时，为什么要使用两种还原剂？只使用其中一种有何不妥？

## 实验九十一 邻二氮菲分光光度法测定铁

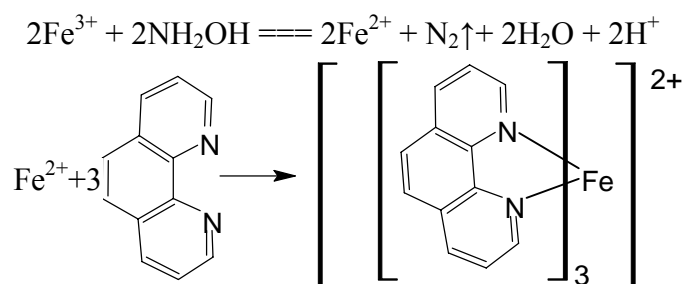
### 一、实验目的

- 1、学习测定微量铁的常用方法。
- 2、熟悉分光光度分析的基本操作及数据处理方法。
- 3、初步了解光度法实验条件的研究方法。

### 二、实验原理

邻二氮菲（又称邻菲罗啉）是测定微量铁的高灵敏度、高选择性试剂。在pH=2-9 的溶液中，该试剂与Fe<sup>2+</sup>生成稳定的红色络合化合物，其logK<sub>稳</sub>=21.3，

$\varepsilon^{508}=1.1 \times 10^4$ ，其 $\lambda_{\max}=508\text{nm}$ 。邻二氮菲与 $\text{Fe}^{3+}$ 也生成 3:1 配合物，显淡蓝色， $\log\beta_3=14.1$ 。因此，为提高光度法测定铁的灵敏度，在显色前可用盐酸羟胺或抗坏血酸将全部 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 。



由于该显色反应受酸度，显色剂用量，温度等条件的影 响，故光度法测定通常要研究吸收曲线、标准曲线、溶液酸度、显色剂用量、有色溶液的稳定性、温度、溶剂和干扰离子一系列问题。本实验只对吸收曲线，标准曲线，有色溶液的稳定性、溶液酸度，显色剂用量等进行试验，从中学习实验条件的拟定方法。

### 三、试剂及仪器

7200 分光光度计；标准铁溶液（ $100\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）、0.15%邻二氮菲溶液（新配制），10%盐酸羟胺溶液（新配制）， $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸钠溶液、NaOH 溶液  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、未知铁溶液

### 四、实验内容

#### 1、吸收曲线的制作

准确移取  $2\text{mL } 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  标准铁溶液于  $50\text{mL}$  容量瓶中，加入  $1.0\text{mL } 10\%$  盐酸羟胺溶液，摇匀，再加入  $2.0\text{mL}$  邻二氮菲溶液和  $5.0\text{mL}$  乙酸钠溶液，用水稀释至刻度，摇匀。在 7200 分光光度计上，用  $1\text{cm}$  比色皿，采用试剂为参比溶液（仅不加标准铁溶液，其他试剂均加，同样稀释至  $50\text{mL}$  的溶液）。从  $440\text{nm}$  至  $560\text{nm}$  间，间隔  $10\text{nm}$  测量一次吸光度，（其中  $500\text{--}520\text{nm}$  间，每隔  $5\text{nm}$  测量一次，）以波长为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制吸收曲线，从而选择适宜波长。（一般选择最大吸收波长）。

#### 2、邻二氮菲铁配合物的稳定性

用上面的溶液，在最大吸收波长处，每隔一定时间测定其吸光度，即在加入显色剂后立即测定一次吸光度，之后放置  $5\text{min}$ 、 $30\text{min}$ 、 $1\text{h}$ 、 $2\text{h}$ 、 $3\text{h}$ ，测定相应的吸光度，以时间为横坐标、吸光度为纵坐标，绘出吸光度—时间曲线，从曲线上观察此化合物稳定性的情况。

#### 3、显色剂用量的影响

取 7 只  $50\text{mL}$  容量瓶，各加入  $2\text{mL } 10^{-3} \text{ mol}/\text{L}$  标准铁溶液和  $1\text{mL } 10\%$  盐酸羟胺溶液，摇匀，分别加入  $0.10\text{mL}$ 、 $0.30\text{mL}$ 、 $0.5 \text{ mL}$ 、 $0.8 \text{ mL}$ 、 $1.0\text{mL}$ 、 $2.0\text{mL}$ 、 $4.0\text{mL}$   $0.15\%$  邻二氮菲溶液，再各加入  $5\text{mL } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  醋酸钠溶液，以水稀释至刻度，摇匀。在 7200 分光光度计上，用  $1\text{cm}$  比色皿，以试剂为参比，在选定波长下，测定吸光度；

以显色剂体积为横坐标，相应吸光度为纵坐标，绘制吸光度—试剂用量曲线，并确定邻二氮菲溶液的适宜用量。

#### 4、溶液酸度的影响

取 100mL 容量瓶一只，加入  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  铁标准溶液 20mL 和 10% 盐酸羟氨 10mL，经 2min 后，加 0.15% 邻二氮菲 20mL，加水稀释至刻度，摇匀。取 50mL 容量瓶 7 只，各吸取上述溶液 10.0mL 于其中，再分别加入  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 0.00、1.00、3.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL，用水稀释至刻度，摇匀。用精密 pH 试纸或 pH 计测量各溶液的 pH 值，然后在所选的波长下，测定其吸光度。以 pH 值为横坐标，溶液相应的吸光度为纵坐标。绘出吸光度—pH 值曲线，找出测定的适宜 pH 范围。

#### 5、标准曲线的制作

移取  $100 \mu\text{g}/\text{mL}$  标准铁溶液 20.0mL 于 100mL 容量瓶中，加水稀释到刻度。

在 6 只 50mL 容量瓶中，分别用吸量管加入 0.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL 上述标准铁溶液，再分别加入 1mL 10% 盐酸羟胺溶液和条件实验中选择的显色剂的量和适当的酸度，以水稀释到刻度，摇匀。在所选的波长下，用 1cm 的比色皿，以试剂溶液为参比，测量各溶液的吸光度，以铁的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制吸收曲线。

#### 6、未知铁含量的测定

吸取未知液 2mL 照前步骤稀释至 50mL，测定其吸光度，根据未知液的吸光度，在标准曲线上查出未知铁的浓度（以  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）表示。

### 五、思考题

1、 $\text{Fe}^{3+}$  离子显色前加盐酸羟胺的目的是什么？如用配制已久的盐酸羟氨溶液，对分析结果有什么影响？

2、在显色反应中为什么要加入 NaAc 溶液？

3、在本实验中哪些试剂需准确配制和准确加入？哪些试剂不需准确配制，但要准确加入？

4、根据本实验结果，计算邻二氮菲—Fe(II) 络合物的摩尔吸光系数。

5、吸光度测定时，一般情况下，吸光度宜位于标尺上什么范围？为什么？采用何种措施可控制溶液的吸光度在该范围内。



## 实验九十二 分光光度法测定水中的氨态氮和亚硝酸态氮

### 一、实验目的

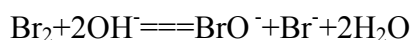
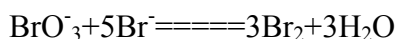
学习水中氨态氮和亚硝酸态氮的联合测定方法

### 二、实验原理

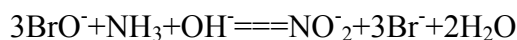
水中氨（及铵）态氮和亚硝酸态氮的测定是环境监测、海洋调查、水产养殖等方面的例行分析项目，目前一般都用分光光度法。本实验用磺胺、萘乙二胺试剂测定亚硝酸态氮，在pH≈2的溶液中，亚硝酸根与磺胺反应生成重氮化物，再与萘乙二胺反应生成偶氮染料，呈紫红色，最大吸收波长为543nm，其摩尔吸光系数约为 $5 \times 10^4$ 。亚硝酸态氮的浓度在 $0.2 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内符合比尔定律。

氨态氮的测定是先在碱性溶液中用次溴酸盐将氨氧化成亚硝酸盐，然后再用上述方法进行测定。如果水样中含有亚硝酸根，这时测得的是氨态氮和亚硝酸态氮的总量。从总量中减去亚硝酸态氮的含量，即可求得氨态氮的含量。用此法测定氨态氮，其摩尔吸光系数约为 $4 \times 10^4$ ，氨态氮浓度在 $0.1 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内符合比尔定律。

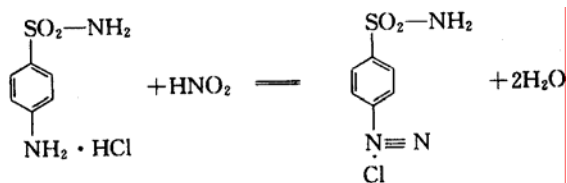
用溴酸钾和溴化钾制备次溴酸盐的反应：



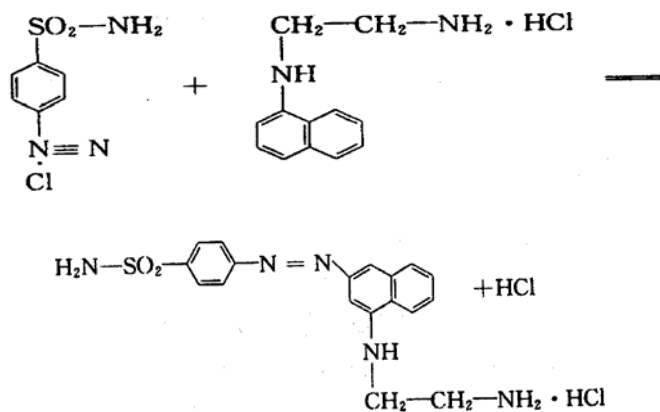
在碱性溶液中次溴酸盐与氨的反应：



磺胺与亚硝酸的反应：



生成偶氮染料的反应：



### 三、试剂及仪器

分光光度计：7200 型（配 2 只 10mm 吸收池）

HCl 溶液：1 : 1，用无氨的水配制

NaOH 溶液：10 mol · L<sup>-1</sup>，用无氨的水的配制，安装碱石灰管。

制备无氨的水：取新制备的二次水置于瓶中，加入少量强酸性阳离子交换树脂（10 g · L<sup>-1</sup>），摇动，待树脂下降后装上虹吸管。

磺胺溶液（1.0%）：称取 10g 磺胺，溶于 1L 稀 HCl 溶液（1.0 mol · L<sup>-1</sup>）中，转入棕色瓶中存放。

萘乙二胺酸盐溶液（0.20%）：称取 2.0g N-1 萘乙二胺盐酸盐，溶于 1L 水中，转入棕色细口瓶中存放，在冰箱中冷藏可稳定 1 个月。

KBr-KBrO<sub>3</sub> 溶液：称取 1.4g KBrO<sub>3</sub> 和 10g KBr，溶于 500mL 无氨的水中，转入棕色细口瓶中保存，在冰箱中冷藏可稳定半年。

次溴酸盐溶液：量取 20mL KBr-KBrO<sub>3</sub> 溶液置于棕色细口瓶中，加入 450mL 无氨的水和 30mL HCl 溶液（1:1），立即盖好瓶塞，摇匀，放置 5min，再加入 500mL NaOH 溶液（10 mol · L<sup>-1</sup>），放置 30min 后即可使用，此溶液 10h 内有效。

氨态氮标准溶液：①贮备液（0.200mg · mL<sup>-1</sup>）：称取 0.382g NH<sub>4</sub>Cl（已在 105℃ 干燥 2h），用无氨的水溶解后定容于 500mL 容量瓶中；②工作液（0.500 μ g mL<sup>-1</sup>）：量取 2.50mL 贮备液于 1L 容量瓶中，用无氨的水定容。此溶液一周内有效。

亚硝酸态氮标准溶液：①贮备液（0.200mg · L<sup>-1</sup>）：称取 0.493g NaNO<sub>2</sub>（已在 105℃ 干燥 2h），溶于水后在 500mL 容量瓶中定容。②工作液（1.00 μ g · mL<sup>-1</sup>）：量取 5.00mL 贮备液于 1L 容量瓶中，加水定容。此溶液一周内有效。

### 四、实验内容

1、氨态氮校准曲线的制作：洗净 7 支比色管，分别加入 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 氨态氮标准溶液（工作液），用无氨的水稀释至 10mL，各加入 2.0mL 次溴酸盐溶液，混匀后放置 30min。各加 1.0mL 磺胺溶液及 1.5mL HCl 溶液，混匀后放置 5min。各加 1.0mL 萘乙二胺溶液，加水至标线，摇匀后放置 15min。以水为参比，在 540nm 波长处测定各溶液的吸光度。然后算出两份空白溶液吸光度的平均值，从各标准溶液的吸光度中扣除空白，绘制校准曲线或求出回归直线方程。

2、亚硝酸态氮校准曲线的制作：由学生参照氨态氮标准曲线的制作方法，自拟实验操作方案并实施（提示：比色管数量和加入标准溶液的体积与（1）相同）。

#### 3、水样的测定

(1)亚硝酸态氮的测定：洗净两支比色管，各加入 10.0mL 水样和 1.0mL 磺胺溶液，混匀后放置 5min。再各加入 1.0mL 萘乙二胺溶液，加水至标线，摇匀后放置 15min。以水为参比，在 540nm 波长测量各溶液的吸光度。两份水样吸光度的平均值减去试剂空白溶液吸光度的平均值，即得到水样中亚硝酸根的吸光度。利用

校准曲线或回归直线方程计算水样中亚硝酸态氮总量的浓度，以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示。  
(2)氨态氮的测定：洗净两支比色管，各加入 10.0mL水样和 2.0mL次溴酸盐溶液，以下操作与氨态氮的校准曲线的制作相同。两份水样吸光度的平均值减去试剂空白溶液吸光度的平均值，即得到水样中氨态氮和亚硝酸态氮总量的吸光度。利用氨态氮的校准曲线或回归直线方程计算水样中氨态氮和亚硝酸态氮的总量，以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示。由总氮量减去水样中原有亚硝酸态氮含量，即得到氨态氮的含量( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

## 五、实验说明

注：(1) 为了控制显色反应在  $\text{pH}=1.8 \pm 0.3$  的酸度下进行，实验中有关试剂的用量必须严格按照规定量进行操作。

(2) 水样可以是临时就近采集的湖水、河水等地表水，也可以是临时配制的含 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{NO}_2^-$ 的人工水样。

## 六、思考题

- 1、制备无氨的水，除了用离子交换法外还可以用什么方法？
- 2、制作亚硝酸态氮校准曲线时，要不要加次溴酸盐溶液和盐酸溶液？
- 3、实验中氨态氮和亚硝酸态氮的测定为什么必须同时进行？
- 4、如果天然水样稍有浑浊或稍有颜色，对测定结果有无影响？若有影响，应当如何克服？

## 综合篇

综合性实验是由若干个简单实验组成，介绍对化学物质进行初步研究的思路和方法，进行无机物制备和组分测定，复杂体系的预处理和组分分析。在获得全面训练的学习过程中，除了继续巩固基本操作、基本技术外，要始终不忘实验课程的最终目的——获得独立解决实际问题的能力。因此，应将综合性实验的学习看作对各种基础知识的综合运用，必须投入时间和精力，而且还需要周密思考，灵活运用已掌握的化学知识、实验技术和方法，主动、积极地获得培养能力的最佳效果。

### 实验九十三 蛋壳中 Ca、Mg 含量的测定 (络合滴定法，酸碱滴定法，氧化还原法)

#### I 络合滴定法

#### 一、实验目的

- 1、进一步巩固掌握络合滴定分析方法与原理。

- 2、学习使用络合掩蔽排除干扰离子影响的方法。
- 3、训练对实际试样中多种组分含量测定的一般步骤。

## 二、实验原理

鸡蛋壳的主要成分为 $\text{CaCO}_3$ ，其次为 $\text{MgCO}_3$ 、蛋白质、色素以及少量的Fe、Al。

在  $\text{pH}=10$ ，用K-B作指示剂，EDTA可直接测量  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 总量，为提高络合反应的选择性，加入掩蔽剂三乙醇胺掩蔽 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ ，以消除它们对 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子测量的干扰。EDTA与 $\text{Ca}^{2+}$ 的稳定常数为  $10^{10.67}$ ，故可在 $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液中使用EDTA来测定 $\text{Ca}^{2+}$ 的含量。在 $\text{pH}=10$ 时，钙镁同时被滴定，用NaOH沉淀掩蔽 $\text{Mg}^{2+}$ ，在 $\text{pH}=12$ 时，可用EDTA单独滴定 $\text{Ca}^{2+}$ 的含量，二者之差即为 $\text{Mg}^{2+}$ 的含量。本实验中只测定钙镁总量。

## 三、仪器与试剂

EDTA、基准碳酸钙、K-B指示剂、1:2三乙醇胺水溶液， $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液

## 四、实验步骤

### 1、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA溶液的配制

称取若干g  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中，加入适量蒸馏水并搅拌使其溶解，（必要时可温热，以加快溶解），然后稀释至400mL，保存于试剂瓶中。

### 2、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准钙溶液的配制

将基准碳酸钙置于称量瓶中，在 $110^\circ\text{C}$ 干燥2小时，置于干燥器中冷却后，然后准确称取一定量的 $\text{CaCO}_3$ 于烧杯中，加少许水润湿，再沿烧杯嘴逐滴加入1:1HCl，待全部溶解后，将溶液定量转入250mL容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

3、标定：移取20.00mL  $\text{CaCO}_3$ 标准溶液于250mL锥形瓶中，加入约25mL蒸馏水及10mL  $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液，再加入适量K-B指示剂，用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA滴定至红色变为蓝色即为终点。平行滴定三次，计算EDTA的准确浓度。

4、蛋壳的预处理：先将蛋壳洗净，加水煮沸5~10min，去除蛋壳内表层的蛋白薄膜，然后把蛋壳放于烧杯中用小火烤干，研成粉末。

5、测定：准确称取干燥的蛋壳粉一份，所取试样之量，按含Ca35%左右计算，稀释10倍后，消耗 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 25mL左右，加少许水将蛋壳粉润湿，再加入1:1HCl直至完全溶解后，将溶液转入250mL容量瓶，若有泡沫，加2-3滴95%的乙醇，泡沫消除后，稀释至刻度，摇匀。移取配好的蛋壳溶液20.00mL于锥形瓶中，加蒸馏水20mL及三乙醇胺5mL， $\text{pH}=10$ 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液10mL及适量的K-B指示剂，用标准EDTA滴定到溶液的颜色由红色变为蓝色即为终点。平行测定三份，根据测定结果，计算蛋壳粉中钙（以氧化钙计）的百分含量。

## 五、思考题

- 1、乙二胺四乙酸二钠盐在水溶液中显酸性还是碱性？计算说明
- 2、蛋壳中钙含量很高，而镁含量很低，当用铬黑T作用指示剂时，往往得不到敏锐的终点，如何解决这个问题？

## II 酸碱滴定法

### 一、实验目的

掌握用酸碱滴定方法测定CaCO<sub>3</sub>的原理及指示剂的选择。

### 二、实验原理

蛋壳中的碳酸盐能与 HCl 发生反应：



过量的酸可用标准 NaOH回滴，根据实际与 CaCO<sub>3</sub>反应的标准盐酸体积可求得蛋壳中 CaO含量。

### 三、试剂

浓 HCl (A·R), NaOH (A·R), 0.1%甲基橙。

### 四、实验内容

1、0.5mol·L<sup>-1</sup> NaOH的配制：称 10gNaOH固体于小烧杯中，加蒸馏水溶解后，用蒸馏水稀至 500mL，移至试剂瓶中，加橡皮塞，摇匀。

2、0.5mol·L<sup>-1</sup> HCl配制：用量筒量取浓盐酸 21mL于 500mL试剂瓶中，用蒸馏水稀释至 500mL，加盖，摇匀。

3、酸碱标定：准确称取基准 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>0.55~0.65g三份于锥形瓶中，分别加入 50mL煮沸去除CO<sub>2</sub>并冷却的去离子水，摇匀，温热至溶解后，加入 1~2 滴甲基橙指示剂，用标准HCl滴定至橙色为终点。计算标准HCl的浓度。标准NaOH浓度的确定，可通过酸碱比较，从标准HCl浓度计算得到NaOH的浓度。

4、CaO 含量测定：准确称取经预处理后蛋壳 0.3g（精确到 0.1mg）左右，于三个锥形

瓶内，用酸式滴定管逐滴加入标准 HCl140mL 左右（需精确读数），小火加热溶解，冷却，加

甲基橙指示剂 1-2 滴，以标准 NaOH 回滴至橙黄为终点。并计算蛋壳中 CaO 的质量分数。

### 五、实验说明

由于酸较稀，试样溶解时需加热一定时间，如试样中有不溶物，如蛋白质之类，不影响测定。

### 六、思考题

- 1、蛋壳称样量多少是依据什么估算？
- 2、蛋壳溶解时应注意什么？

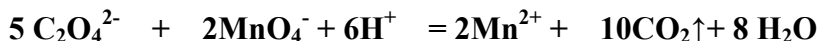
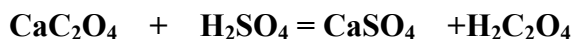
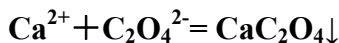
## III 氧化还原法

### 一、实验目的

1. 学习间接氧化还原法测定 CaO 含量。
2. 巩固沉淀分离，过滤洗涤与滴定分析基本操作。

## 二、实验原理

利用蛋壳中的CaO与草酸盐形成难溶的草酸盐沉淀，将沉淀经过滤洗涤分离后溶解，用高锰酸钾法测定C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量，则可求出其中CaO的含量。反应如下：



沉淀中的某些金属离子（Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>）等与C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>能形成沉淀，对Ca<sup>2+</sup>测定有干扰。

## 三、仪器与试剂

0.01 mol·L<sup>-1</sup>KMnO<sub>4</sub>，2.5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O（浓），HCl（1：1），1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，0.2% 甲基橙，0.1 mol·L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub>

## 四、实验内容

准确称取蛋壳粉两份（每份含钙约 0.025g），分别放在 250mL 烧杯中，加 1：1HCl 3mL、H<sub>2</sub>O 20mL 加热溶解，若有不溶之蛋白质，可过滤之。滤液置于烧杯中，然后加入 2.5% 草酸铵溶液 50mL，若出现沉淀，再滴加浓HCl使溶解，然后加热至 70~80℃，加 2—3 滴甲基橙，溶液呈红色，逐滴加入 10% 氨水，不断搅拌，直至溶液变黄并有氨味逸出为止。将溶液放置陈化（或在水浴上加热 30min），沉淀经过滤、洗涤，直至无Cl<sup>-</sup>离子为止。然后将带有沉淀的滤纸铺在先前用来进行沉淀的烧杯内壁上，用 1mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50mL 把沉淀由滤纸洗入烧杯中，再用洗瓶吹洗 1—2 次。然后，稀释溶液至体积约为 100mL，加热至 70—80℃，用KMnO<sub>4</sub>标准溶液滴定至溶液呈浅红色为终点，再把滤纸推入溶液中，再滴加 KMnO<sub>4</sub>至浅红色在半min中不消失为止。计算 蛋壳中CaO的质量分数。

## 五、思考题

- 1、用 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 沉淀Ca<sup>2+</sup>，为什么要先在酸性溶液中加入沉淀剂，然后在 70—80℃ 时滴加氨水至甲基橙变黄色，使CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>沉淀？
- 2、为什么沉淀要洗涤直至无Cl<sup>-</sup>离子为止？
- 3、如果将带有CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>沉淀的滤纸一起投入烧杯，以硫酸处理后再用KMnO<sub>4</sub>标准溶液滴定，这样操作对结果有什么影响？
- 4、试比较三种测定蛋壳中 CaO 含量的方法优缺点。

## 实验九十四 茶叶中微量元素的鉴定与定量测定

### 一、实验目的

- 1、了解并掌握鉴定茶叶中某些化学元素的方法。
- 2、学会选择合适的化学分析方法。
- 3、掌握络合滴定法测定茶叶中钙、镁含量的方法和原理。
- 4、掌握分光光度法测定茶叶中微量铁的方法。

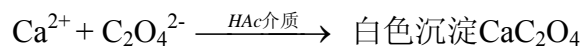
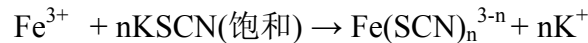
### 二、实验原理

茶叶属植物类，为有机体，主要由C、H、N和O等元素组成，其中含有Fe、Al、Ca、Mg等微量金属元素。本实验的目的是要求从茶叶中定性鉴定Fe、Al、Ca、Mg等元素，并对Fe、Ca、Mg进行定量测定。

茶叶须先进行“干灰化”。所谓“干灰化”，即试样在空气中置于敞口的蒸发皿或坩埚中加热，把有机物经氧化分解而烧成灰烬。这一方法特别适用于生物样品的预处理。灰化后，经酸溶解，即可进行定量分析。

铁铝混合液中 $\text{Fe}^{3+}$ 离子对 $\text{Al}^{3+}$ 的鉴定有干扰。可利用 $\text{Al}^{3+}$ 离子的两性，加入过量的碱使 $\text{Al}^{3+}$ 转变为 $\text{AlO}_2^-$ 离子留在溶液中， $\text{Fe}^{3+}$ 则生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，经分离去除后，消除了相互干扰。钙镁混合液中， $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 互不干扰，可直接鉴定，不必分离。

定性鉴定铁、铝、钙、镁的特征反应式如下：



钙、镁含量的测定，可采用络合滴定法。在 $\text{pH}=10$ 的条件下，以KB为指示剂，EDTA为标准溶液，直接滴定可测得Ca、Mg总量。若欲测Ca、Mg各自含量，可在 $\text{pH}>12.5$ 时，使 $\text{Mg}^{2+}$ 离子生成氢氧化物沉淀，以钙指示剂、用EDTA滴定 $\text{Ca}^{2+}$ 离子含量，然后用差减法即得 $\text{Mg}^{2+}$ 离子的含量。

$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 离子的存在会干扰 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子的测定，此时，可用三乙醇胺掩蔽 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Al}^{3+}$ 。

茶叶中铁含量较低，可用邻菲罗啉-铁分光光度法测定。在 $\text{pH}=2-9$ 的条件下， $\text{Fe}^{2+}$ 与邻菲罗啉能生成稳定的橙红色的络合物，该络合物的 $\lg K_{\text{稳}}=21.3$ ，摩尔吸光系数 $\epsilon_{510}=1.10 \times 10^4$ 。在显色前，需用盐酸羟胺把 $\text{Fe}^{3+}$ 还原在 $\text{Fe}^{2+}$ ，其反应式如下：



显色时，若溶液的酸度过高（ $\text{pH}<2$ ），反应进行较慢，若酸度太低，则 $\text{Fe}^{2+}$ 离子水解，影响显色。

### 三、仪器与试剂

电炉、研钵、蒸发皿、称量瓶、托盘天平、分析天平、中速定量滤纸、7200型分光光度计、试管、离心机

K-B指示剂,  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc,  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH,  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA(自配并标定)、KSCN(饱和)、 $0.10 \text{ mg/mL}$  Fe标准溶液, 铝试剂, 镁试剂, 三 25%乙醇胺水溶液,  $\text{pH}=10 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液,  $\text{H pH}=4.6 \text{ Ac}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液, 0.1%邻菲罗啉水溶液、1%盐酸羟胺水溶液。

### 四、实验方法

#### 1、茶叶的灰化和试液的制备

取在  $100-105^\circ\text{C}$  下烘干的茶叶 7-8g 于研钵捣成细末, 转移至称量瓶中, 用差减法称取一定量的茶叶末, 并记录其准确质量。

将盛有茶叶末的蒸发皿加热使茶叶灰化(在通风厨中进行), 使其完全灰化, 冷却后, 加  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 10mL 于蒸发皿中, 搅拌溶解(可能有少量不溶物)并将溶液完全转移至 150mL 烧杯中, 加水 20mL, 再加  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 10mL, 使产生沉淀, 并置于沸水浴上加热 30min, 过滤, 然后洗涤烧杯和滤纸。滤液直接用 250mL 容量瓶承接, 并稀释至刻度, 摇匀、待测, 贴上标签, 标明为  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子试液(1#)。

另取 250mL 容量瓶一只于长颈漏斗之下, 用  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 10mL 重新溶解滤纸上的沉淀, 并少量多次的洗涤滤纸。完毕后, 稀释容量瓶中滤液至刻度线, 摇匀待测。贴上标签, 标明为  $\text{Fe}^{3+}$  离子试液(2#)。

#### 2、Fe、Al、Ca、Mg 元素的鉴定

从  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子试液的溶液瓶中倒出试液 1mL 于一洁净试管中, 然后从试管中取试液 2 滴于点滴板上。加镁试剂 1 滴, 再加  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  LNaOH 碱化, 观察现象, 作出判断。

再取试液 2-3 滴于另一试管中, 加入 1-2 滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 酸化, 再加 2 滴  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 观察实验现象, 作出判断。

从  $\text{Fe}^{3+}$  离子试液的容量瓶中倒出试液 1mL 于另一洁净试管中, 然后从试管中取试液 2 滴于点滴板上, 加饱和 KSCN 1 滴, 根据实验现象, 作出判断。

在上述试管剩余试液中, 加  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 直至白色沉淀溶解为止, 离心分离, 取上层清液于另一试管中, 加  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 酸化, 加铝试剂 3-4 滴, 放置片刻后, 加  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  碱化, 在水浴中加热, 观察实验现象, 作出判断。

#### 3、茶叶中 Ca、Mg 总量测定

从 1# 容量瓶中准确吸取试液 25mL 置于 250mL 锥形瓶中, 加入三乙醇胺 5mL, 再加入氨性缓冲溶液 10mL, 摇匀。再加入 K-B 指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红紫色恰变纯蓝色, 即达终点, 根据 EDTA 的消耗量, 可计算出茶叶中 Ca、Mg 的总量。并以 MgO 的质量数表示之。

#### 4、茶叶中 Fe 含量的测量

##### (1) 标准曲线的绘制



用吸量管分别吸取铁的标准溶液 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0mL 于七只 50mL 容量瓶中，依次分别加入 5.0mL 盐酸羟胺，5.0mLHAc-NaAc 缓冲溶液，5.0mL 邻菲罗啉，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，放置 10min。用 3cm 的比色皿，以空白溶液为参比溶液，用分光光度计在 510nm 处分别测其吸光度。以 50mL 溶液中铁含量为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制邻菲罗啉亚铁的标准曲线。

#### (2) 茶叶中 Fe 含量测定

用吸量管从 2#容量瓶中吸取试液 2.5mL 于 50mL 容量瓶中，依次加入 5.0mL 盐酸羟胺、5.0mLHAc-NaAc 缓冲溶液。5.0mL 邻菲罗啉，用水稀释至刻度，摇匀，放置 10min。以空白溶液为参比溶液，在同一波长测其吸光度，并从标准曲线上求出 50mL 容量瓶中 Fe 的含量，并换算出茶叶中 Fe 的含量，以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  质量数表示。

### 五、实验说明

- 1、茶叶尽量捣碎，以利于灰化。
- 2、灰化应彻底，若酸溶后发现未灰化物，应定量过滤，将未灰化的重新灰化。
- 3、茶叶灰化后，酸溶解速度较慢时可用小火略加热，定量转移要完全。
- 4、为使  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  离子与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子的分离，茶叶灰化后，加  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 10mL 溶解后，加入的  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 也应为 10mL。

### 六、思考题

1. 应如何选择灰化的温度？
2. 鉴定  $\text{Ca}^{2+}$  时， $\text{Mg}^{2+}$  为什么不干扰？
3. 欲测该茶叶中 Al 含量，应如何设计方案？
4. 为什么 pH=7 时，能将  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  离子与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子分离完全。

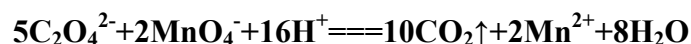
## 实验九十五 三草酸合铁 (III) 络阴离子组成及电荷数的测定

### 一、实验目的

- 1、掌握测定络阴离子组成的原理与方法。
- 2、熟悉离子交换原理与实验技术。
- 3、学习用离子选择性电极测定微量氯的原理与方法

### 二、实验原理

三草酸合铁 (III) 配阴离子组成可通过化学分析方法进行测定。其中  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  含量可在酸性介质中直接用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液测定，其滴定反应如下：

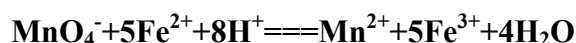


而  $\text{Fe}^{3+}$  含量可用还原剂  $\text{SnCl}_2$  将它还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ，再用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液测定，为

了将 $\text{Fe}^{3+}$ 全部还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ，本实验中先用 $\text{SnCl}_2$ 将大部分 $\text{Fe}^{3+}$ 还原，然后用 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 作指示剂，用 $\text{TiCl}_3$ 将剩余的 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 离子：

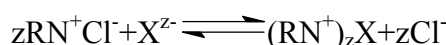


$\text{Fe}^{3+}$ 定量还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 后，过量一滴 $\text{TiCl}_3$ 溶液即可使无色 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 还原为“钨蓝”（钨的五价化合物），同时过量的 $\text{Ti}^{3+}$ 被氧化为 $\text{TiO}^{2+}$ 离子。为了消除溶液的蓝色，加入微量 $\text{Cu}^{2+}$ 作催化剂，利用水中的溶解氧将“钨蓝”氧化，蓝色消失。然后用 $\text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定 $\text{Fe}^{2+}$ ：



为了避免 $\text{Cl}^-$ 离子存在下发生诱导反应和便于终点颜色的判断，需加入由一定量的 $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 组成的 $\text{MnSO}_4$ 溶液，其中 $\text{MnSO}_4$ 可防止 $\text{Cl}^-$ 对 $\text{MnO}_4^-$ 的还原作用， $\text{H}_3\text{PO}_4$ 可将滴定过程中产生的 $\text{Fe}^{3+}$ 络合掩蔽生成无色的 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ 的络阴离子，从而消除 $\text{Fe}^{3+}$ 对滴定终点颜色的干扰。

三草酸合铁（III）配阴离子的电荷数可用离子交换法测定，将一定量的三草酸合铁（III）酸钾晶体溶于水，使溶液通过氯型阴离子交换树脂，使三草酸合铁（III）酸钾中的配阴离子 $\text{X}^{z-}$ 与阴离子树脂上的 $\text{Cl}^-$ 进行交换：



将收集交换出来的含 $\text{Cl}^-$ 试液，用氯离子选择性电极测定 $\text{Cl}^-$ 的含量，可确定配阴离子的电荷数 $z$ ：

$$z = \frac{\text{Cl}^- \text{物质的量}}{\text{配合物的物质的量}}$$

### 三、仪器与试剂

分析天平，酸度计，氯离子选择性电极，双液接甘汞电极（内盐桥为饱和氯化钾溶液；外盐桥为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KNO}_3$ 溶液），磁力搅拌器，离子交换柱（ $\phi$  10-12mm，长 25~30cm玻璃管； $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ （基准级）， $\text{KMnO}_4(\text{s})$ ， $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ ， $15\%\text{SnCl}_2$ ， $6\%\text{TiCl}_3$ ， $0.4\%\text{uSO}_4$ ， $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $2.5\%\text{NaWO}_4$ ， $\text{MnSO}_4$ 溶液：称取 45g $\text{MnSO}_4$ 溶于 500mL水中，缓慢加入浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 130mL，再加入 $\text{H}_3\text{PO}_4$ （85%）300mL，稀释到 1L。

$1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$ ， $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯标准溶液，国产 717 型强碱性阴离子交换树脂，离子强度调节缓冲液（TISAB）： $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaNO}_3$ 溶液滴加 $\text{HNO}_3$ 调节到 $\text{pH}=2-3$ 而成。

### 四、实验步骤

#### （一）三草酸合铁（III）络阴离子组成的测定

1、高锰酸钾标准溶液的配制和标定（见前面实验）。

2、试液的配制

准确称取 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体 1.0-1.2g（称准至四位有效数字）于烧杯中，加水溶解，定量转移到 250mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

3、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的测定

准确吸取试液 20.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加入  $\text{MnSO}_4$  溶液 5mL 及  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  5mL，加热至  $75\text{--}80^\circ\text{C}$ ，立即用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定至溶液呈浅红色并保持 30s 内不褪色，即达终点。由  $\text{KMnO}_4$  消耗的体积  $V_1$ ，计算  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的含量。

#### 4、 $\text{Fe}^{3+}$ 的测定

准确吸取试液 20.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加入  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  10mL，加热至  $75\text{--}80^\circ\text{C}$ ，逐滴加入  $\text{SnCl}_2$  至溶液呈浅黄色，使大部分  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ，加入  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  1mL，滴加  $\text{TiCl}_3$  至溶液呈蓝色，并过量 1 滴，加入  $\text{CuSO}_4$  溶液 2 滴，去离子水 20mL，在冷水中冷却并振荡至蓝色褪尽。隔 1-2min 后，再加入  $\text{MnSO}_4$  溶液 10mL，然后用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定至溶液呈浅红色，并保持 30s 不褪色，即达终点。记下  $\text{KMnO}_4$  体积  $V_2$ ，计算  $\text{Fe}^{3+}$  的含量。根据测得的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的含量，计算三草酸合铁（III）酸钾阴离子的组成，并与理论值比较。

### （二）三草酸合铁（III）酸钾配阴离子电荷数测定

#### 1、离子交换

离子交换是指离子交换剂与溶液中某些离子发生交换的过程。离子交换树脂是最常用的一种离子交换剂，它是由人工合成具有网状结构的高分子化合物。通常为颗粒状，性质稳定，不溶于酸、碱及一般有机溶剂。本实验所用的氯型阴离子交换树脂（以  $\text{RN}^+\text{Cl}^-$  表示），它的网状结构上的  $\text{Cl}^-$  离子可与溶液中其他阴离子发生交换。当  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  液通过氯型阴离子交换柱时， $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  配阴离子被交换到树脂上，而树脂上的  $\text{Cl}^-$  离子就进入到流出液中。测定流出液中  $\text{Cl}^-$  物质的量，从而确定  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^z$  配阴离子的电荷  $z$ 。

离子交换的操作过程如下所示。

（1）装柱 在交换柱底部填入少量玻璃棉，将 8mL 左右的氯型阴离子交换树脂和适量水的“糊状”物注入交换柱内，用塑料通条赶走树脂间的气泡。在树脂上面放少量玻璃棉，以防注入溶液时将树脂冲起，用适量蒸馏水冲洗树脂，并保持液面略高于树脂层。

（2）洗涤 用去离子水淋洗树脂，直至流出液中不含  $\text{Cl}^-$  为止，用螺旋夹夹紧交换柱的出口管。在洗涤过程中，注意始终保持液面略高于树脂层。

（3）交换 准确称取 0.5g 三草酸合铁（III）酸钾（称准至小数点后第 3 位）于小烧杯中，加入 10-15mL 去离子水溶解，将溶液转入交换柱中，松开螺旋夹，控制每 min 1mL 的速度流出，用 100mL 容量瓶收集流出液。当液面下降到略高于树脂层时，用少量去离子水（约 5mL）洗涤小烧杯，并转入交换柱，如此重复 2-3 次，然后用去离子水继续洗涤，流速可逐渐适当加快。待收集的溶液达 60-70mL 时，即可检验流出液，直至不含  $\text{Cl}^-$  离子为止（与洗涤树脂时比较），夹紧螺旋夹。用去离子水稀释至容量瓶刻度，摇匀。

（4）再生 用 20mL  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$  溶液以每 min 1mL 的流速淋洗交换树脂，直至流出液酸化后检不出  $\text{Fe}^{3+}$  离子为止。

#### 2、用氯离子选择性电极测定氯离子浓度

##### （1）氯离子选择性电极

用氯离子选择性电极为指示电极，双液接甘汞电极为参比电极，插入试液中组成工作电池。当氯离子活度在  $0-1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内，电池的电动势  $E$  与溶液中氯离子活度  $\alpha_{\text{Cl}^-}$  的对数值成线性关系：

$$E = K' - \frac{2.303RT}{nF} \lg \alpha_{\text{Cl}^-}$$

分析工作中需测定的往往是离子的浓度 ( $c_{\text{Cl}^-}$ )，根据  $\alpha_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-}$  的关系，可在标准溶液和被测溶液中加入总离子强度调节缓冲液 (TISAB)，使溶液的离子强度固定，从而使活度系数  $\gamma_{\text{Cl}^-}$  为一常数，可并入  $K'$  项以  $k_1$  表示，则上式变为：

$$E = k_1 - \frac{2.303RT}{nF} \lg c_{\text{Cl}^-}$$

即电池电动势与被测离子浓度的对数值成线性关系。

一般的离子选择性电极都有其特定的 pH 使用范围，本实验所用的 301 型氯离子选择性电极的最佳使用范围是 pH=2-7。此 pH 范围可由加入的 TISAB 来控制。

#### (2) 氯标准溶液系列的配制

吸取  $1.00 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氯标准溶液 10.00mL，置于 100mL 容量瓶中，加入 TISAB 10.00mL，用去离子水稀释至刻度，摇匀，得  $\text{pCl}_{(1)}=1$ 。

吸取  $\text{pCl}_{(1)}=1$  的溶液 10.00mL，置于 100mL 容量瓶中，加入 TISAB 9.00mL，用去离子水稀释至刻度，摇匀，得  $\text{pCl}_{(2)}=2$ 。

用同样方法依次配制  $\text{pCl}_{(3)}=3$ 、 $\text{pCl}_{(4)}=4$  等的溶液。

#### (3) 标准曲线的绘制

将氯标准溶液系列转入小烧杯中，将准备好的指示电极和参比电极（双液接甘汞电极）浸入被测溶液中，加入搅拌珠，在 pH 计上由稀到浓测定各标准溶液的电位 (mV)。

#### (4) 溶液中氯含量的测定

准确吸取上述试液 10.00mL，移入 100mL 容量瓶中，加入 10mL TISAB 溶液，加去离子水稀释至刻度，摇匀。按标准溶液的测定步骤测定其电位  $E_x$ 。

以电位值  $E$  为纵坐标， $\text{pCl}$  为横坐标，绘制标准曲线，并在标准曲线上找出与  $E_x$  值相应的  $\text{pCl}$ ，求出试液中  $\text{Cl}^-$  物质的量。

#### (5) 配阴离子电荷 $z$ 的计算

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  量 \_\_\_\_\_ g，配合物的物质的量 \_\_\_\_\_ mol，交换出  $\text{Cl}^-$  物质的量

\_\_\_\_\_ mol， $z$  \_\_\_\_\_。

综合本实验的各项结果，结合化学原理，写出一篇有理论依据，有实验结果并且进行分析讨论的报告。

### 五、思考题

1、用  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标定  $\text{KMnO}_4$  溶液浓度时， $\text{H}_2\text{SO}_4$  加入量的多少对标定的有何影

响？可否用盐酸或硝酸来代替？

2、用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 $\text{KMnO}_4$ 时，为什么要加热？温度是否越高越好？为什么？滴定速度应如何掌握为宜？为什么？

3、为什么还原试样中的 $\text{Fe}^{3+}$ 要用 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_3$ 两个还原剂？如果 $\text{SnCl}_2$ 加入量太少，而 $\text{TiCl}_3$ 加得多，加水稀释后可能会产生什么现象？

4、结合标准曲线，试分析 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的称量范围是如何确定的？

5、离子交换中，为什么必须控制流出液的流速？过快或过慢有何影响？

6、在用直接电位法测定 $\text{Cl}^-$ 离子浓度中，为什么要用双液接甘汞电极参比电极而不用一般甘汞电极？

7、影响 $z$ 值偏大、偏小的因素有哪些？ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 未经干燥，见光分解或含杂质 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，对 $z$ 值的测定有何影响？

## 实验九十六 三氯化六氨合钴的制备及其组成的确定

### 一、实验目的

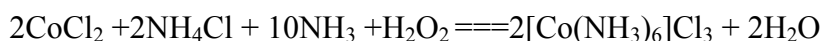
- 1、三氯化六氨合钴的制备原理及其组成的确定方法。
- 2、理解配合物的形成对中心离子稳定性的影响。

### 二、实验原理

根据标准电极电势，在酸性介质中二价钴比三价钴稳定，而在它们的配合物中，大多数三价钴配合物比二价钴配合物稳定，所以常采用空气或过氧化氢氧化二价钴的配合物来制备三价钴的配合物。

氯化钴(III)的氨配合物有多种。主要有三氯化六氨合钴(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (橙黄色晶体)，三氯化一水五氨合钴(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$  (砖红色晶体)，二氯化一氯五氨合钴(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (紫红色晶体)等。它们的制备条件各不相同。例如，在没有活性炭存在时，由氯化钴与过量氨、氯化铵反应的主要产物是二氯化一氯五氨合钴(III)，由活性炭存在时制得的主要产物为三氯化六氨合钴(III)。

本实验用活性炭为催化剂，用过氧化氢做氧化剂，将氯化亚钴溶液与过量氨和氯化铵作用制备三氯化六氨合钴(III)。其总反应式如下：



三氯化六氨合钴(III)溶解于酸性溶液中，通过过滤可以将混在产品中得大量活性炭除去，然后在高浓度的盐酸中使三氯化六氨合钴结晶。

三氯化六氨合钴(III)为橙黄色单斜晶体。固态  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  在 488K 转变为  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ，高于 523K 则被还原为  $\text{CoCl}_2$ 。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  可溶于水不溶于乙醇，293K 的水中的溶解度为  $0.26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在强碱作用下(冷时)或强酸作用下基本上不被分解，只有在沸热的条件下才被强碱分解：



分解逸出的氨可用过量的标准盐酸溶液吸收，剩余的盐酸用标准氢氧化钠溶液回滴，便可计算出其中氨的百分含量。用络合滴定法测定样品中钴的含量；用沉淀滴定法中的摩尔法测定样品中氯离子的含量；而其电离类型可用电导法确定。

### 三、仪器与试剂

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (s)， $\text{NH}_4\text{Cl}$  (s)，活性炭，浓氨水， $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%，5%)， $\text{HCl}$  (浓， $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )，10% $\text{NaOH}$ ， $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  标准溶液，0.1%甲基红溶液， $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ ， $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ ，30%六次甲基四胺，0.2%二甲酚橙， $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ZnCl}_2$  标准溶液  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ ，5%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 。

### 四、实验内容

#### 1、三氯化六氨合钴(III)的制备

在锥形瓶中，将  $4 \text{ g NH}_4\text{Cl}$  溶于  $8.4 \text{ mL}$  水中，加热至沸，加入  $6 \text{ g}$  研细的

CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O晶体，溶解后，加 0.4g活性炭，摇动锥形瓶，使其混合均匀。用流水冷却后，加入 13.5mL浓氨水，再冷至 283K以下，用滴管逐滴加入 13.5mL5%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液，水浴加热至 323~333K，保持 20min，并不断旋摇锥形瓶。然后用冰浴冷却至 273K左右，吸滤，不必洗涤沉淀，直接把沉淀溶于 50mL沸水中（水中含 1.7mL浓HCl）。趁热吸滤，慢慢加入 6.7mL浓HCl滤液中，即有大量橘黄色晶体析出，用冰浴冷却后过滤。晶体以冷的 2mL 2mol·L<sup>-1</sup>HCl洗涤，再用少许乙醇洗涤，吸干。晶体在水浴上干燥，称量，计算产率。

## 2、三氯化六氯合钴（III）组成的测定

（1）氨的测定 准确称取 0.2g左右的试样，于 250mL锥形瓶中，加 80mL水溶解，然后加入 10mL10%NaOH溶液。在另一锥形瓶中准确加入 30-35mL0.5mol·L<sup>-1</sup>HCl标准溶液，放入冰浴中冷却。

按下图装配仪器，从漏斗加 3-5mL10%NaOH溶液于小试管中，漏斗柄下端插入液面约 2-3cm。加热试样液，开始可用大火，当溶液近沸时改用小火，保持微沸状态，蒸馏 1h 左右，即可将溶液中氨全部蒸出。蒸馏完毕，取出插入HCl溶液中的导管，用蒸馏水冲洗导管内外（洗涤液流入氨吸收瓶中）。取出吸收瓶，加 2 滴 0.1%甲基红溶液用 0.5mol·L<sup>-1</sup>NaOH标准溶液滴定过剩的HCl，计算氨的含量。

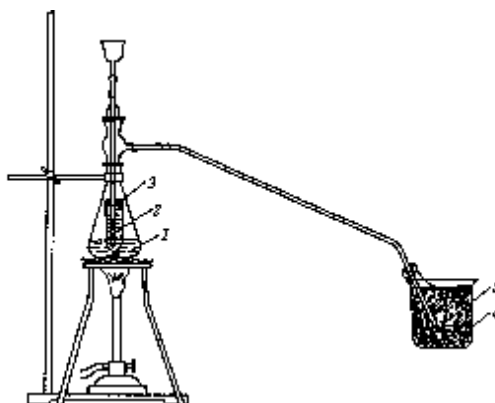


图 25-1 蒸氨装置

1. 样品液 2. 10% NaOH 溶液 3. 切口橡皮塞 4.冰浴 5.标准盐酸溶液

（2）钴的测定 准确称取 0.17-0.22g试样两份于 250mL锥形瓶中，分别加 20mL水溶解，再加入 3mL10%NaOH。加热，有棕黑色沉淀产生，沸后小火加热 10min，使试样完全分解。稍冷后加入 3.5-4mL 6mol·L<sup>-1</sup>HCl，滴加 1-2 滴 30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，加热至棕黑色沉淀全部溶解，溶液成透明的浅红色，赶尽H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。冷后准确加入 35-40mL0.05mol·L<sup>-1</sup>EDTA标准溶液，加 10mL30%六亚甲基四胺后，仔细调节溶液的pH为 5-6，加 2-3 滴 0.2%二甲酚橙，用 0.05mol·L<sup>-1</sup>ZnCl<sub>2</sub>标准标准溶液滴定，当试样溶液由橙色变为紫红色即为终点。计算钴的含量。

### （3）氯的测定

- ① AgNO<sub>3</sub>溶液的浓度约为 0.1mol·L<sup>-1</sup>，计算滴定所需的试样量。
- ② 准确称取试样两份于 250mL 锥形瓶中，分别加 25mL 水，配制成试样液。

③ 加 1mL5%的 $K_2CrO_4$ 溶液为指示剂，用  $0.1mol \cdot L^{-1}AgNO_3$ 标准溶液滴定至出现淡红棕色不再消失为终点。

④ 由滴定数据计算氯的含量。

由以上氨、钴、氯的测定结果，写出产品的化学式并与理论值比较。

### 3、三氯化六氨合钴电离类型的测定

(1) 配制 250mL 稀度为 128 的试样溶液，再用此溶液配制稀度分别为 256、512、1024 的试样液各 100mL (所谓稀度即溶液的稀释程度，为物质的量浓度的倒数，如稀度为 128，表示 128L 中含有 1mol 溶质)，用 DDS-11A 型电导率仪测定溶液的电导率  $k$ 。

(2) 确定电离类型按  $\wedge_m = k \frac{10^{-3}}{c}$  计算摩尔电导率，确定  $Co(NH_3)_6Cl_3$  的电离

类型。

### 五、思考题

1、由实验结果确定自制的三氯化六氨合钴的组成，并分析与理论值有差别的原因。

2、测定配离子电荷有何其他方法？

3、在  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  的制备过程中，氯化铵、活性炭、过氧化氢各起什么作用？影响产品产量的关键在哪里？

4、 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  与  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  比较，那个稳定，为什么？

5、氨的测定原理是什么？氨测定装置中，漏斗下端插入氢氧化钠液面下，以及橡皮塞切口的原因是什么？

6、测定钴含量时，样品液中加入 10%氢氧化钠，加热后产生棕黑色沉淀，这是什么化合物？加入  $6mol \cdot L^{-1}$  盐酸、30%过氧化氢，加热至溶液呈浅红色，这是什么化合物？用什么方法测定钴含量？为什么要用 30%六亚甲基四胺将溶液的 pH 值调到 5-6？

7、氯的测定原理是什么？ $CrO_4^{2-}$  浓度、溶液的酸度对分析结果有何影响，合适的条件是什么？

8、何谓稀度？如配 250mL 稀度为 128 的  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  溶液，计算应准确称取该络合物的量。

9、如何测定  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  的电离类型？

## 实验九十七 萃取分离-紫外分光光度法测定复方乙酰水杨酸药片中 各组分的含量

### 一、实验目的

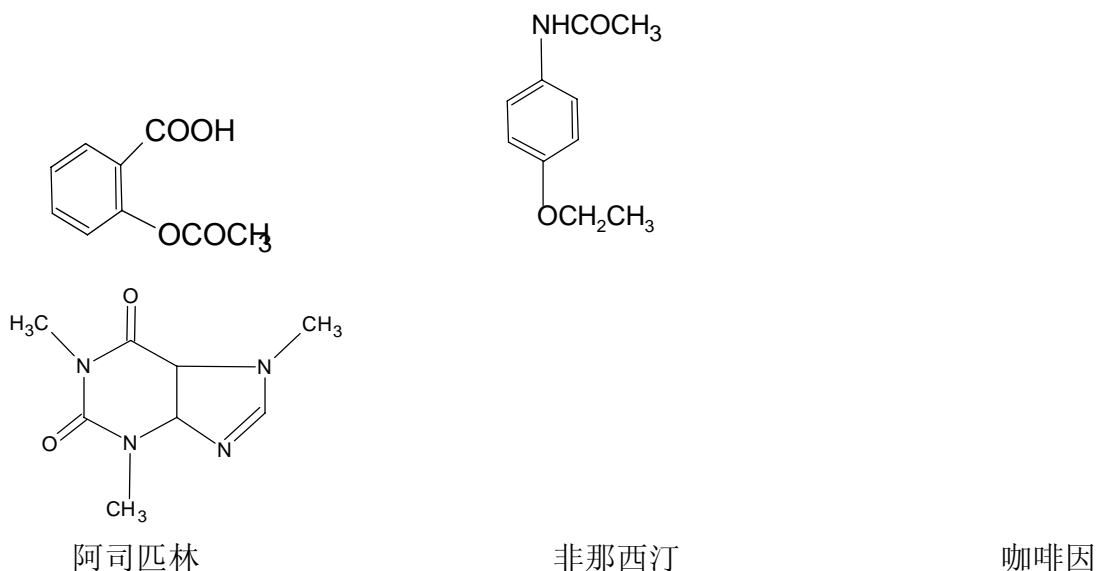
1. 了解溶剂萃取分离法在药物分离及紫外光度分析中的应用；



2. 学习在混合物光谱重叠吸收情况下的数据处理方法。

## 二实验原理

复方乙酰水杨酸药片（俗称 APC）曾经是国内外广泛使用的解热镇痛药。它的主要成分是乙酰水杨酸（阿司匹林，aspirin）、N-(4-乙氧基苯基)乙酰胺（非那西汀，phenacetin）和 1,3,7-三甲基黄嘌呤（咖啡因，caffeine），它们的结构式如下：



这三种物质的溶液在紫外光区都有特征吸收，它们的吸收曲线如图 1 所示，阿司匹林 (A) 的最大吸收位于 323nm 附近，另一吸收峰在 277nm 处。非那西汀 (P) 的最大吸收在 250nm 处，咖啡因 (C) 的最大吸收在 275nm 处。

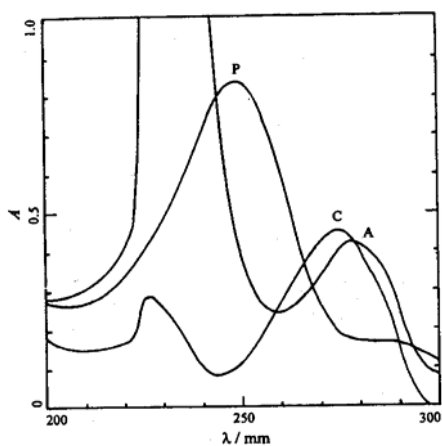


图 阿司匹林 (A)、非那西汀 (P)、咖啡因 (C) 的吸收曲线

将药片研磨成粉状，溶于二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 中，再加入  $\text{NaHCO}_3$  水溶液进行萃取。由于化学性质的差异，阿司匹林分子上的羧酸被  $\text{NaHCO}_3$  中和，使其极性增强而进入水相，达到与 P 和 C 的分离。然后迅速将水相酸化（防止酰基水解），再用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取水相中的阿司匹林，使其进入有机相，最后在 277nm 波长处测量其吸收度。

留在有机相中的 P 和 C 无法分离，此混合液在 250nm 和 275nm 波长处都有重叠吸收，根据吸收定律和吸光度的加和性，有如下关系：

$$A_{250} = \varepsilon_{250}^p bc^p + \varepsilon_{250}^c bc^c \quad (1)$$

$$A_{275} = \varepsilon_{275}^p bc^p + \varepsilon_{275}^c bc^c \quad (2)$$

由于吸收池厚度均为 1cm，式中的 b 可以消去，将（1）式和（2）式联立，解得：

$$c^p = \frac{A_{250}\varepsilon_{275}^c - A_{275}\varepsilon_{250}^c}{\varepsilon_{250}^p\varepsilon_{275}^c - \varepsilon_{275}^p\varepsilon_{250}^c} \quad (3)$$

$$c^c = \frac{A_{250} - \varepsilon_{275}^p c^p}{\varepsilon_{250}^c} \quad (4)$$

式中的摩尔吸光系  $\varepsilon$  可由相应物质的标准溶液在指定波长下测量吸光度而求得。

分别在 250nm 和 275nm 波长处测定 P+C 混合液的吸光度，利用（3）式和（4）式即可求出混合液中 P 和 C 各自的浓度，通过进一步计算便可得到药片中各组分的含量。

### 三、试剂及仪器

紫外分光光度计：配 1cm 石英吸收池 2 个。

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>：新的一批试剂要在紫外区进行检查，透光率太低的应蒸馏提纯一次，贮于棕色下口瓶内备用，用过的溶剂要回收。

NaHCO<sub>3</sub>溶液（0.50mol·L<sup>-1</sup>）：称取 21gNaHCO<sub>3</sub>，溶于 500mL水中，在搅动下滴加 1：1 HCl溶液 5mL，使其pH为 8.0 左右，于使用前泡在冰水中。

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液:1.0mol·L<sup>-1</sup>

阿司匹林标准溶液（50.0mg·L<sup>-1</sup>）：称取 0.0500g乙酰水杨酸晶体，用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶解并定容于 50mL容量瓶中。用前量取 5.00mL，用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>稀释并定容于 100mL容量瓶中。

非那西汀标准溶液（10.0mg·L<sup>-1</sup>）：称取 0.0200g乙氧基苯基乙酰胺晶体，用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶解并定容于 50mL容量瓶中。用前量取 2.50mL，用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>稀释并定容于 100mL容量瓶中。

咖啡因标准溶液（10.0mg·L<sup>-1</sup>）：称取 0.0200g，1，3，7-三甲基黄嘌呤晶体，用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶解并定容于 50mL容量瓶中。用前量取 2.50mL，用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>稀释并定容于 100mL容量瓶中。

### 四、实验内容

#### （1）药片样品的萃取分离

① 称量两片APC样品的质量，在研钵中迅速研磨成粉状，在电子天平上称取 0.100g粉状试样，置于 50mL干烧杯中，加入 15mLCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，搅动溶解后转入 1<sup>#</sup>分液漏斗中，用 5mLCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>洗涤烧杯两次。

② 往 1<sup>#</sup>漏斗加入 10mL冰冻的NaHCO<sub>3</sub>溶液，振荡约 1min（中间放气两次），

分层后将有机相放入 2<sup>#</sup>漏斗中。

③向 2<sup>#</sup>漏斗中加入 10mLNaHCO<sub>3</sub>溶液,振荡 1min后将有机相放入 3<sup>#</sup>漏斗中、水相放入 1<sup>#</sup>漏斗中。

④向 3<sup>#</sup>漏斗中加入 5mL冰冻的水,振荡 1min后将有机相放入 2<sup>#</sup>漏斗中,水相放入 1<sup>#</sup>漏斗中。

⑤用 10mLCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>洗涤 1<sup>#</sup>漏斗中的水相(振荡 0.5min),将有机相放入 2<sup>#</sup>漏斗中,重复洗涤一次。

⑥立即酸化 1<sup>#</sup>漏斗中的水相:在摇动下缓慢滴加H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液至不再产生CO<sub>2</sub>气泡(约需 6mL),再加 2mL,使其pH为 1~2。然后迅速从水相中萃取阿司匹林,每次用 15mLCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,振荡 1min,分层后将有机相放入 3<sup>#</sup>漏斗中,如此萃取 5 次。

⑦用定性滤纸分别将 2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>漏斗中的有机相过滤于 100mL容量瓶中,并用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>定容。

(注意:滤纸叠好放入漏斗中,临过滤前用少量CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>将滤纸润湿,以利于滤除水分。过滤后,用少量CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>涮洗分液漏斗和滤纸数次,最后用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>定容。)

#### (2) 稀释分离后的试液

①移取 10.00mL含A试液于 50mL容量瓶中,用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>稀释并定容。

②移取 2.00mL含P、C的试液于 50mL容量瓶中,用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>稀释并定容。

#### (3) 测量溶液的吸光度

①以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>为参比,在 277nm波长处分别测量阿司匹林标准溶液和含A试液的吸光度。

②以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>为参比,依次在 250nm和 275nm波长处测量非那西汀标准溶液、咖啡因标准溶液及含P、C试液的吸光度。

#### (4) 计算结果

①利用吸收定律  $A = \epsilon bc$  计算有关的摩尔吸光系数,并计算药片中的 A 的含量。

②利用(3)式和(4)式计算药片中P及C的含量。

最终结果均以质量分数(%)和每片中的毫克数表示。

### 五、实验说明

(1) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>有毒,应在通风良好的实验室中操作,并要防止使其洒到油漆的实验台上,以免溶解漆膜。

(2) 所用器皿无应洗净烘干,实验中要注意避水。

(3) 乙酰水杨酸中的乙酰基容易水解,要尽量缩短它在水相中的时间。如要求测定结果更准确,可另外称取药粉用酸碱滴定法测定。

(4) 阿司匹林、非那西汀、咖啡因的摩尔质量(g·mol<sup>-1</sup>)分别为 180.2、179.2、212.2。

### 六、思考题

1、本实验为什么选用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>作溶剂?使用CHCl<sub>3</sub>是否可以?

- 2、为什么萃取水相中的阿司匹林时必须进行酸化？  
2、引起误差的因素有哪些？如何减少误差？

## 实验九十八 共沉淀分离测定纯铜中的铋

### 一、实验目的

1. 掌握共沉淀分离法的原理
2. 熟悉纯铜中的铋的共沉淀分离的过程和操作

### 二、实验原理

用水合二氧化锰作载体共沉淀分离铋，与基体铜分离， $\text{MnO}(\text{OH})_2$  是由 $\text{MnSO}_4$ 与 $\text{KMnO}_4$ 反应而成，



沉淀分离之后，用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶解载体 $\text{MnO}(\text{OH})_2$



在 1—2mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中 $\text{Bi}^{3+}$ 与KI及马钱子碱形成三元络合物 $\text{BHI-BiI}_3$ (B代表马钱子碱)，被氯仿萃取后呈黄色进行光度测定。

$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 与KI作用析出碘，影响测定。加入硫脲和酒石酸消除可消除它们的干扰。

### 三、仪器与试剂

1: 1 的硝酸，5%的 $\text{MnSO}_4$ ，1% $\text{KMnO}_4$ ，20%的酒石酸，1mol/L的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，10%硫脲，20%KI，25%柠檬酸，1%马钱子碱溶液：1g AR马钱子碱，溶于25%柠檬酸溶液中，并将此溶液稀释至100mL， $\text{CHCl}_3$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ 混合液：取浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 7mL慢慢加入到93mL水中，冷却后加入3mL30% $\text{H}_2\text{O}_2$ ，无水硫酸钠固体，5mg./mL铋标准溶液：G.R铋盐配制，溶于1:9的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中。

### 四. 实验内容

**1 试样的处理：**纯铜中含铋量一般在0.002%以下，故应使样品中含铋量以20mg为宜，根据此量，可在分析天平上准确称取铜合金试样1g左右，于烧杯中，加1:1硝酸20mL,加热溶解，用水稀释至200mL。

**2 铋的共沉淀分离：**将试液加热至沸，加入2mL $\text{MnSO}_4$ 溶液，3mL $\text{KMnO}_4$ 溶液，煮沸5min，静置澄清后，选用快速滤纸过滤，烧杯和沉淀用热水洗涤数次，以除去滤纸和沉淀中所残留的杂质。将沉淀冲洗于原烧杯中，用10mL $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ 热溶液洗涤滤纸，溶液合并于原烧杯中，加热近沸。冷却，加酒石酸溶液7mL。微热溶解其残渣，备作铋的测定之用

**3. 萃取比色测定铋** 将所得铋溶液以15mL $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 洗入分液漏斗中，加硫脲溶液5mL，KI溶液4mL，马钱子碱溶液4mL，每加一种试剂均需摇匀。准确地加入10mL $\text{CHCl}_3$ ，震荡1min分层后将有机相分离于干烧杯中，加少许无水硫酸钠以除去水份，在460nm波长测定吸光度。同时作空白试验。

**4. 标准曲线的绘制** 取标准铋溶液0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 分别

置于 100mL 烧杯中，蒸发至近干，加酒石酸溶液 7mL，按照以上萃取光度分析步骤，测定吸光度，并绘制出标准曲线。

5.结果计算：根据上述测定结果，计算纯铜样品中铋的含量，用 mg./g 表示。

## **五. 思考题**

1.共沉淀分离中应如何选择载体

## 实验九十九 水泥熟料中SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 和 MgO 含量的测定

### 一. 实验目的

- 1、通过对水泥熟料主要化学成份的测定，对复杂物质的系统分析有所了解。
- 2、对滴定分析、重量分析、分光光度分析进一步综合性的应用。

### 前言

普通水泥熟料的主要化学成份及其大概范围：

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
20~24%	4~7%	3~5%	63~68%	<5%

其中碱性氧化物的含量超过 60%，因此易为酸所分解。

### 一、SiO<sub>2</sub>的测定

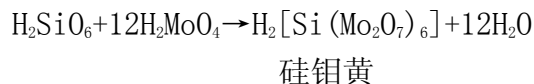
**实验原理：**目前水泥分析中SiO<sub>2</sub>的含量测定常用重量法和氟硅酸钾滴定法，重量法准确度较高，但手续繁琐而费时；氟硅酸钾滴定法虽然速度较快，但重复性和准确性较差，而本实验介绍的硅钼兰示差光度法，具有足够的准确度和操作较简便的优点，因此，我们在实验中同时应用重量法和示差法以资比较。

**SiO<sub>2</sub>的重量法测定：**取一份试样与固体NH<sub>4</sub>Cl混匀后，再加HCl，水浴分解，NH<sub>4</sub>Cl对硅酸溶胶起盐析作用，加热蒸发加速硅酸脱水凝聚，使SiO<sub>2</sub>沉淀完全，沉淀经过滤，洗涤后，在 950℃灼烧成固定成份的SiO<sub>2</sub>，然后称量，计算结果。

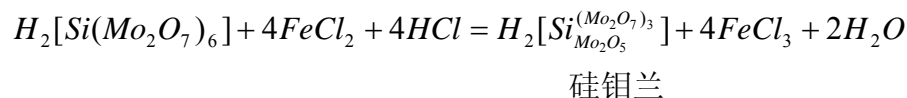
滤液中含有铁、铝、钙、镁等离子，可进行分别测定。

**SiO<sub>2</sub>的示差光度法测定，**它是用一比被测试液的浓度稍低的标准溶液作参比，调节仪器透光度读数为 100% (A=0)，然后测定试液与参比液的吸光度差值 ΔA，而两溶液吸光度之差与两溶液浓度之差 (ΔC) 成正比，即 ΔA = ε b Δc，用 ΔA 对 ΔC 作图，得一工作曲线。

取一份试样经 NaOH 熔融分解后制成稀盐酸溶液，在稳定剂乙醇存在下加钼酸铵，得



再由还原剂（如氯化亚铁混合还原剂）还原剂成硅钼兰：



然后在分光光计上进行示差光度测定。

### 试剂：

HCl (浓, 6mol · L<sup>-1</sup>, 3%), 浓HNO<sub>3</sub> (装在滴瓶中), 固体NH<sub>4</sub>Cl (C · P级), NH<sub>4</sub>SCN溶液 (1mol · L<sup>-1</sup>), SiO<sub>2</sub> (, 光谱纯), NaOH (A · R), 无水乙醇 (95%, A · R), 8%钼酸铵, 混合还原剂: A液: 4%草酸溶液, B液: 2%FeCl<sub>2</sub>溶液: 即

2gFeCl<sub>2</sub>加 5mL 6mol·L<sup>-1</sup>HCl,

100 μg/mL SiO<sub>2</sub>标准溶液: 准确称取在 1000℃灼烧 30min 的石英砂 500mg 于银坩锅中, 加两滴无水乙醇润湿后, 加入 1.4g NaOH 盖上坩锅盖 (留缝), 将银坩锅放在电炉上, 套上耐火保温圈, 逐渐升温至试样熔化后, 加耐火板盖, 在约 700℃温度下保持 20min, 取出稍冷后, 用蒸馏水将熔块洗入塑料烧杯中, 洗净坩锅后, 在不断搅拌下, 迅速加入 40mL 6mol·L<sup>-1</sup> HCl, 将溶液定量转入 500mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。然后移入塑料瓶中保存。

### 实验内容: (1) 重量法

准确称取试样 0.5g 左右, 置于干燥的 50mL 烧杯中, 加 2g 固体 NH<sub>4</sub>Cl, 用玻棒混和, 加 2mL 浓 HCl 和 1 滴浓 HNO<sub>3</sub>①充分搅拌均匀, 使所有深灰色试样变为淡黄色糊状物, 盖上表面皿, 置于沸水浴上, 加热 10min, 加 10mL 热的 3% 盐酸②, 搅拌溶解可溶性盐, 趁热用中速定量滤纸过滤, 滤液用 250mL 容量瓶盛接, 用热的 3% HCl 洗涤烧杯 5-6 次后, 继续用热的 3% HCl 洗涤沉淀至无 Fe<sup>3+</sup> 为止, 冷却后, 稀释至刻度, 摇匀保存之, 作测定铝、铁、钙、镁等含量用。

将沉淀滤纸放入已恒重的坩锅中, 在电炉上干燥、灰化。然后在 950℃ 的高温炉内灼烧 30min, 取出, 在干燥器中冷至室温称重, 反复灼烧, 直到恒重。

注释:

①加入浓硝酸的目的是使铁全部以正三价状态存在。

②此处加入热的稀盐酸溶液是为了防止 Fe<sup>3+</sup> 离子和 Al<sup>3+</sup> 离子水解成氢氧化物沉淀而混在硅酸中, 以及防止硅酸胶溶。

### (2) 示差光度法

#### ①工作曲线的制作

用 10mL 刻度吸量管准确吸取 SiO<sub>2</sub> 标准溶液 5.00, 6.00, 7.00, 8.00, 9.00, 10.00mL 分别放入 6 个 100mL 容量瓶中, 加入 10mL 95% 乙醇, 以水稀释至约 40mL, 摇匀, 在摇动下加入 8% 钼酸铵 4mL, 摇匀后在沸水浴中边加热边摇半 min, 然后在冷水中迅速冷却至室温, 在摇动下加 40mL 混合还原剂, 摇匀, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 15min 后, 在分光光度计上, 用 1cm 比色皿, 在 610nm 波长下以 500 μg SiO<sub>2</sub> 标准溶液作参比测定 ΔA, 以 ΔA 为纵坐标, SiO<sub>2</sub> 的 ΔC 为横坐标, 绘制工作曲线。

#### ②样品分析

准确称取约 80mg 左右水泥熟料试样于底部放有 3.00g 粒状 NaOH 的银坩锅中, 加上坩锅盖 (略微启开), 将银坩锅放在电炉上, 套上保温圈, 逐渐升温至融化后, 盖上耐火板保温 20min, 取出坩锅, 稍冷后, 放入已盛有 100mL 水的 250mL 烧杯中, 浸泡至熔块脱落, 用水洗涤坩锅后取出, 在搅拌下迅速加入 26mL 6mol·L<sup>-1</sup> HCl, 将溶液定量转入 250mL 容量瓶中, 加水至刻度后摇匀, 用移液管吸取 10mL 此溶液于 100mL 容量瓶中, 加 10mL 95% 乙醇, 以下操作同工作曲线的制作。

将测得的吸光度在工作曲线上查得相应的 SiO<sub>2</sub> 量, 算出水泥熟料中 SiO<sub>2</sub> %。

注意事项:

①NaOH 熔融时一定要逐渐升温, 否则样品容易溅失。

②在微酸性溶液中硅酸与钼酸铵生成硅钼杂多酸, 有  $\alpha$ 、 $\beta$ —硅钼酸两种形态, pH 在 3—4 时主要为  $\alpha$  型的硅钼酸, 它比较稳定, 在 pH=1 左右时,  $\beta$  型硅钼酸能定量形成, 但  $\beta$  型硅钼酸不稳定会转化为  $\alpha$  型硅钼酸, 而  $\alpha$  型硅钼酸和  $\beta$  型硅钼酸被还原为硅钼兰的颜色也有差异, 加入乙醇、丙酮等能使  $\beta$  型硅钼酸的稳定性明显增加。由于  $\alpha$  型硅钼酸形成时酸度较低, 许多金属离子会发生水解沉淀。因此,  $\alpha$  型硅钼酸实际应用较少。本实验采用在 pH1-1.5 的条件下, 使反应生成物主要以  $\beta$  型硅钼酸形式存。 $\beta$  型硅钼酸转变为  $\alpha$  型硅钼酸随温度和时间的增加而增加。由于上述原因本实验的条件要求比较严格, 固体 NaOH 称量、盐酸体积都要求比较准确; 显色操作中每加进一种试剂都要充分摇匀。以保证硅钼黄和硅钼兰形成时所需的酸度; 加热时间要准确控制, 加热后必须迅速冷却至室温, 并随即加还原剂, 转变为硅钼兰。

③本实验用不硫酸亚铁而用氯化亚铁作还原剂的目的, 是为了防止形成  $\text{CaSO}_4$  沉淀, 加入草酸是为了消除磷、砷的干扰。

思考题:

- 1、如何分解水泥熟料试样? 分解后被测组分以什么形式存在?
- 2、重量法测定  $\text{SiO}_2$  含量的方法原理是什么?
- 3、沉淀的操作中应注意些什么? 怎样提高洗涤的效果?
- 4、钼兰法测定  $\text{SiO}_2$  的基本原理是什么? 操作中应注意哪些问题?
- 5、示差光度法与一般光度法有什么不同? 它有什么优点?

## 二、 $\text{Fe}^{3+}$ 离子的测定

**实验原理** 溶液酸度控制在 pH=2-2.5, 则溶液中共存在  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子不干扰测定。指示剂为磺基水杨酸, 其水溶液为无色, 在 pH=1.2-2.5 时, 与  $\text{Fe}^{3+}$  形成的配合物为红紫色, 但  $\text{Fe}^{3+}$  与 EDTA 形成配合物是黄色, 因此终点时由红紫色变为黄色。由于  $\text{Fe}^{3+}$  与 EDTA 的反应速度比较慢, 需要加热来加快反应速度, 滴定时溶液温度以 60-70 $^{\circ}\text{C}$  为宜, 但温度过高也会促使  $\text{Al}^{3+}$  与 EDTA 反应, 并会促进  $\text{Fe}^{3+}$  离子水解, 影响分析结果。

**试剂:**

1:1 氨水, 1:1HCl, 0.05% 溴甲酚绿指示剂: 将 0.05g 溴甲酚绿溶于 100mL 20% 乙醇溶液中, 10% 磺基水杨酸指示剂, 0.01mol $\cdot\text{L}^{-1}$  EDTA 标准溶液

**实验内容:**

吸取重量法中分离  $\text{SiO}_2$  后之滤液 25mL 于 400mL 烧杯中, 加 75mL 水, 2 滴 0.05% 溴甲酚绿指示剂 (在 pH<3.8 时呈黄色, pH>5.4 时呈绿色), 逐滴加入 1:1 氨水, 使之呈绿色, 然后再用 6mol $\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液调至黄色后再过量 3 滴, 此时溶液酸度约为 pH=2, 加热至 60-70 $^{\circ}\text{C}$ , 取下, 加 6-8 滴 10% 磺基水杨酸钠, 以 0.01mol $\cdot\text{L}^{-1}$  EDTA 标准溶液滴定至淡黄色, 即为终点, 记下消耗 EDTA 标准溶液的体积, 测



定 $\text{Fe}^{3+}$ 后的溶液供测定 $\text{Al}^{3+}$ 用。

**思考题：**

- 1、滴定 $\text{Fe}^{3+}$ 时， $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等的干扰用何种方法消除？为什么？
- 2、 $\text{Fe}^{3+}$ 的滴定控制在什么温度范围？为什么？
- 3、如 $\text{Fe}^{3+}$ 的测定结果不准确，对 $\text{Al}^{3+}$ 的测定结果有什么影响？

### 三、 $\text{Al}^{3+}$ 离子的测定

**实验原理** 采用返滴定法，在滴定 $\text{Fe}^{3+}$ 后的溶液中，加入过量EDTA标准溶液，再调节溶液的pH值约为4.3，将溶液煮沸，加快 $\text{Al}^{3+}$ 与EDTA配合反应，保证反应能定时完成，然后，以PAN为指示剂，用 $\text{CuSO}_4$ 的标准溶液滴定溶液中剩余EDTA。

在终点前溶液中Al-EDTA配合物是无色的，而Cu-EDTA配合物是淡兰色的，PAN指示剂这时是黄色的，随着 $\text{CuSO}_4$ 标准溶液的不断滴入，溶液逐渐由黄变绿。当终点时，过量 $\text{Cu}^{2+}$ 离子与PAN形成的配合物为红色，与溶液中Cu-EDTA的兰色组成了紫色，即终点由绿色变紫色，因此溶液中Cu-EDTA配合物量的多少，对滴定终点的影响很大，所以对过量的EDTA的量，必须加以控制，一般说来，在100mL溶液中加入的 $0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA标准溶液以过量15mL左右为宜。

**试剂：**

- 1、 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA标准溶液
- 2、 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  $\text{CuSO}_4$ 标准溶液：将1.3g $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中，加2-3滴 $\text{H}_2\text{SO}_4$ （1+1）用水稀释至500mL，摇匀。
- 3、HAc~NaAc缓冲溶液（pH=4.3）：将33.7g无水醋酸钠溶于水中，加入80mL冰醋酸，加水稀释至1升，摇匀。
- 4、0.3%PAN：称取0.3gPAN溶于100mL酒精中。

**测定步骤：**

在滴定铁后溶液中加入 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA标准溶液约15-20mL①。加水稀释至约200mL，再加入15mL pH4.3的HAc-NaAc缓冲液，煮沸1-2min，取下稍冷，加入4滴0.2%PAN指示剂，以 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  $\text{CuSO}_4$ 标准溶液滴定至亮紫色。

EDTA与 $\text{CuSO}_4$ 标准溶液之间体积比的测定

从滴定管放出15mL  $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA标准溶液于400mL烧杯中，用水稀释至约200mL，加15mL HAc-NaAc缓冲溶液（pH=4.3），加热至微沸，取下稍冷，加3滴0.3%PAN指示剂，以 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  $\text{CuSO}_4$ 标准溶液滴定至亮紫色。

注释：①必须先加EDTA标准溶液，使部分 $\text{Al}^{3+}$ 离子配合后，再加HAc-NaAc缓冲溶液，防止 $\text{Al}^{3+}$ 离子水解形成沉淀。

**思考题：**

- 1、EDTA滴定 $\text{Al}^{3+}$ 离子时，为什么要采用返滴定法？是否还能采用别的滴定方式？
- 2、在pH=4.3条件下返滴定 $\text{Al}^{3+}$ 离子， $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子会不会干扰？为什么？

#### 四、Ca<sup>2+</sup>离子的测定

**实验原理** 由于Ca<sup>2+</sup>与EDTA配合物的lgK<sub>CaY</sub>=10.69 不够大, 因此, 只有在pH=8-13 时才能定量配合。而在pH=8-9 时, Mg<sup>2+</sup>有干扰, 故一般在pH>12.5 下进行滴定, 此时Mg<sup>2+</sup>形成Mg(OH)<sub>2</sub>沉淀而被掩蔽, Fe<sup>3+</sup>干扰用三乙醇胺消除。

用于EDTA滴定Ca<sup>2+</sup>的指示剂较多, 本实验采用钙黄绿素作指示剂。在pH>12 时, 钙黄绿素本身呈桔红色, 与Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>等离子配合后呈黄绿色荧光。钙黄绿素与碱金属离子反应也有微弱荧光, 碱金属离子中以钠离子最强, 钾离子最弱, 因此在用碱调节pH时, 应用KOH较好, 为了改善终点, 利用某些酸碱指示剂或其他配合指示剂的颜色, 来遮盖钙黄绿素的残余荧光。所以本实验用的是钙黄绿素、甲基百里香酚酞混合指示剂(CMP), 其中的酚酞与甲基百里香酚酞在滴定条件下所呈的混合色为紫色, 起到遮盖残余荧光的作用。

##### 试剂

1: 2 三乙醇胺, 20%KOH, CMP指示剂(钙黄绿素—甲基百里香酚酞—酚酞指示剂)准确称取 1g钙黄绿素, 1g甲基百里香酚酞, 0.2g酚酞与 50g已在 105℃烘干的硝酸钾混合研细, 保存在磨口瓶中, 0.01mol·L<sup>-1</sup>EDTA标准溶液。

##### 实验内容:

吸取分离SiO<sub>2</sub>后的滤液 10mL于 250mL烧杯中, 加水稀释至约 100mL, 加 1+2 三乙醇胺 5mL, 充分搅拌后, 加入CMP指示剂少许, 以 20%KOH调节至绿色荧光出现后, 再过量 20%KOH5-8mL, 以 0.01mol·L<sup>-1</sup>EDTA标准溶液滴定至绿色荧光消失, 出现稳定的红色为终点①。

##### 注释:

①观察终点时应该从烧杯上方向下看。

##### 思考题:

- 1、加入三乙醇胺的目的是什么? 为什么要在加入 KOH 之前加三乙醇胺?
- 2、试样中存在大量的 CaO 时, 对 MgO 的测定有何影响?

#### 五、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>离子总量的测定

**实验原理** 镁的含量是采用差减法求得, 即在另一份试液中, 于 pH=10 时用 EDTA 滴定钙、镁含量, 再从钙、镁含量中减去钙量后, 即为镁的含量。

滴定钙、镁含量时, 常用指示剂有铬黑T和酸性铬兰K-萘酚绿B混合指示剂, 铬黑T易受某些重金属离子所封闭, 所以用K—B指示剂作为EDTA滴定钙、镁含量的指示剂。Fe<sup>3+</sup>的干扰需要用三乙醇胺和酒石酸钾钠联合掩蔽, 因为三乙醇胺与Fe<sup>3+</sup>生成的配合物能破坏酸性铬兰K指示剂, 使萘酚绿B的绿色背景加深, 易使终点提前到达。当溶液中酒石酸钾钠与三乙醇胺一起对Fe<sup>3+</sup>进行掩蔽时, 上述破坏指示剂的现象可以消除, Al<sup>3+</sup>的干扰也能由三乙醇胺和酒石酸钾钠进行掩蔽。

##### 试剂:

10%酒石酸钾钠: 将 10g酒石酸钾钠溶于 10mL水中, 1: 2 三乙醇胺, NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl缓冲溶液 (pH=10), KB指示剂。

### 实验内容:

吸取分离 $\text{SiO}_2$ 后之滤液 10mL于 250mL锥形瓶中，加水稀释至约 100mL，加 10%酒石酸钾钠溶液 1mL和 1+2 三乙醇胺 5mL，搅拌一min，加入 15mL $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液（pH=10），再加入适量K—B指示剂，用  $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA标准溶液滴定至溶液呈纯蓝色，根据所消耗的EDTA体积，计算样品中钙、镁含量。

## 实验一零零 离子交换法分离及分光光度法测定钴和镍

### 一、实验目的

- 1、初步了解离子交换分离法在定量分析中的应用。
- 2、学习测定微量钴和镍的分光光度法。

### 二、实验原理

用强碱性阴离子交换树脂分离钴和镍，在  $9\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸介质中， $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  形成  $\text{CoCl}_4^{2-}$  阴离子，它被阴离子交换树脂所吸附。 $\text{Ni}^{2+}$  不形成络阴离子，则不被树脂所吸附，从而与  $\text{Co}^{2+}$  分离。分离后再用稀盐酸 ( $1\sim 4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 淋洗树脂，使  $\text{CoCl}_4^{2-}$  离解，而  $\text{Co}^{2+}$  被淋洗下来。

分离后的  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$ ，分别用分光光度法测定。

在有氧化剂存在的强碱性溶液中， $\text{Ni}^{2+}$  与丁二酮肟生成橘红色络合物，其最大吸收波长为  $465\text{nm}$ ，试剂本身无色。

在  $\text{pH}4\sim 9$  的溶液中， $\text{Co}^{2+}$  与新钴试剂 (即 5-Cl-PADAB) 生成红色络合物，然后用  $\text{HCl}$  进行酸化，使酸度达到  $3\sim 7\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，络合物由红色转变为紫红色，其最大吸收波长为  $568\text{nm}$ ，试剂本身呈黄色。酸化不但增大了络合物与试剂本身颜色的反差，而且使用可能存在的其他金属离子的有色络合物受到破坏，从而也就消除了某些金属离子的干扰。新钴试剂是测定钴的灵敏性与选择性均高的显色剂之一。

### 三、试剂及仪器

层析柱： $10 \times 150\text{mm}$  (下端有玻璃砂滤片)，2支，分光光度计：(配  $10\text{mm}$  吸收池 2只)

$\text{HCl}$  溶液 ( $9\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )， $\text{NaOH}$  溶液 ( $0.50\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )， $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液 (3%)

乙酸钠溶液 ( $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、丁二酮肟溶液 (1.0%乙醇溶液)，新钴试剂 (4-(5-氯 (2-吡啶偶氮) -1, 3-二氨基苯) 溶液 (0.05%乙醇溶液)

镍标准溶液 ( $50.0\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )：用干燥的  $100\text{mL}$  烧杯准确称取  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  试剂  $2.025\text{g}$ ，加入  $10\text{mL}$  浓盐酸和  $50\text{mL}$  二次水，溶解后转入  $500\text{mL}$  容量瓶中，再加  $150\text{mL}$  浓盐酸，用二次水稀释至标线，摇匀，此为贮备液 (含镍  $1.00\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )。用时取  $50.0\text{mL}$ ，注入  $1\text{L}$  容量瓶中，用二次水稀释至标线，摇匀。

钴标准溶液 ( $5.00\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )：用干燥的  $100\text{mL}$  烧杯准确称取  $0.2019\text{g}$   $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  试剂，加入  $10\text{mL}$  浓盐酸和  $50\text{mL}$  二次水，溶解后移入  $500\text{mL}$  容量瓶中，再加  $150\text{mL}$  浓盐酸，用二次水定容后摇匀，此为贮备液 (含钴  $100\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )。用时取出  $50.0\text{mL}$ ，注入  $1\text{L}$  容量瓶中，加二次水定容后摇匀。

阴离子交换树脂：强碱型季胺 I 型阴离子交换树脂，80~100 目。新树脂用自来水漂洗后，在饱和的  $\text{NaCl}$  溶液中浸泡 24h，取出浮起的树脂，用水洗净后再用  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  溶液浸泡 2h，然后用二次水洗至中性，浸于  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$  溶液中备用。

### 三、实验内容

(1) 层析柱的准备：用滴管将树脂装入两支已洗净的层析柱中，使树脂床高度为 3cm。松开柱下端的螺旋夹子，将过多的稀盐酸放出，并调节流速为  $0.5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。待液面降至树脂床上端时，用  $5\text{ mL } 9\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液淋洗树脂（用滴管五次加入）。

(2) 试样的分离：在层析柱下端各放一个 100mL 容量瓶收集流出液。用吸量管各加入 1.00mL 试样于柱中，上部的树脂吸附了钴而呈现绿色。用量筒量取  $5\text{ mL } 9\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液，分五次滴加到柱中淋洗  $\text{Ni}^{2+}$ 。然后旋紧夹子，将盛接流出液的容量瓶移开代之以另一个容量瓶收集钴的洗脱液。各取 10mL  $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液，分十次淋洗  $\text{Co}^{2+}$ ，洗脱过程中树脂上部的绿色谱带不断下降以至消失。

4 个容量瓶均用二次水定容，摇匀，分别用于测定镍和钴。

(3) 镍的测定：洗净 7 支比色管，在前五支管中分别加入 0、0.50、1.00、1.50、2.00mL 镍标准溶液，在后两支管中各加入 5.00mL 分离后的镍试液。然后各加 2.0mL 丁二酮肟溶液，轻轻摇动混合，再各加 3.0mL  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液和 5.0mL NaOH 溶液（后两支管中各加 NaOH 溶液 10mL），用二次水稀释至标线，摇匀。放置 20min（冬天则在  $50^\circ\text{C}$  的水浴中加热 10min，然后冷却至室温），以试剂空白溶液为参比，在 465nm 波长处测量吸光度。绘制标准曲线，并计算原试液中镍的浓度，以  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  表示。

(4) 钴的测定：洗净 7 支比色管，在前 5 支管中分别加入 0、0.50、1.00、1.50、2.00mL 钴标准溶液，在后 2 支管中各加入 5.00mL 分离后的钴试液，然后各加 0.50mL 新钴试剂和 4.0mL 乙酸钠溶液，摇动几下，放置 10min。再各加 10mL  $9\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液，用二次水定容后摇匀。以试剂空白溶液为参比，在 570nm 波长处测量吸光度。绘图校准曲线，并计算原试液中钴的浓度，以  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  表示。

(5) 树脂的再生：以  $0.5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的 HCl 溶液淋洗树脂。

#### 说明

(1) 用盐酸处理树脂以及试样的分离过程中，流速均应控制在  $0.5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，过快则分离或洗脱不完全。按本实验规定的操作条件，钴和镍的回收率可分别达到 90% 和 95% 以上。

(2) 每次加 HCl 溶液都要缓慢地沿柱壁加入，以防止搅动树脂。待液面降至树脂上端时再继续加 HCl 溶液，以便提高分离和洗脱效率。但任何时候都要避免溶液流干，应始终保持树脂在液面以下。

(3) 试验表明，柱空白与试剂空白基本相同，故本实验不做柱空白试验。

### 五、思考题

1、淋洗树脂时，所用 HCl 溶液为什么要分几次加入？淋洗速度与分离效果有什么关系？

2、测定镍时，为什么后 2 支比色管要多加 5mL NaOH 溶液？

- 3、测定钴时，为什么加入乙酸钠发色后又加入大量的 HCl?
- 4、采取什么办法控制流速为  $0.5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ?

附：钴和镍的混合液如果不经过分离，可以通过双波长分光光度法分别测定，有关方法简要介绍如下

1—(2-吡啶偶氮)—间苯二酚 (PAR) 与 Co、Cu、Fe、Zn、Mn、Al、Ca、Mg 等多种金属离子均有显色反应，在冶金分析中对 Cu、Zn、Fe 等进行取分离后，在柠檬酸盐介质中，用双波长分光光度法可分别测定钴、镍。用这种方法可顺利实验如钴硫精矿等样品钴、镍的测定。

本实验用单波长仪器分光光度计实现对钴、镍的双波长测定。

### 一、实验原理

钴、镍与 PAR 均生成有色络合物，两者吸光长谱重量，测定时相互有干扰。

当镍存在时，选择钴的最大吸收波长为测量波长  $\lambda_1$ 。用作图法在吸收光谱图上求得与  $\lambda_1$  处镍的等吸收点处的波长  $\lambda_2$  作测钴的参比波长。则

$$\Delta A_{\lambda_1\lambda_2} = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2} = \epsilon_{\lambda_1}^{C_0} - \epsilon_{\lambda_2}^{C_0}$$

根据此式可对钴进行定量测定。

同理可在钴存在下进行镍的定量测定。

### 二、试剂与仪器

分光光度计；钴、镍标准贮备液度均为  $1.00\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。同时稀释成所需浓度。

0.05% PAR 乙醇溶液，称取 0.05g PAR，加入 20mL 无水乙醇，4mL  $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液，稀释到 100mL，柠檬酸钠溶液 ( $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{PH}\approx 9.5$

### 三、实验内容

#### 1、实验方法

于 50mL 容量瓶中加入一定量的试剂溶液，5mL  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  柠檬酸钠溶液，1.0mL 0.05% PAR，用水稀释到标线，摇匀。放置 4h，用 1cm 比色皿以试剂为空白，在选择的波长对下测量吸光度，相减得得  $\Delta A$ 。

#### 2、吸收光谱

分别取 Co 或 Ni 于 50mL 容量瓶中，按实验方法操作。测量不同波长下的吸光度，绘制吸收曲线。用作图法选择波长对。

#### 3、工作曲线

分别取适量的 Co 或 Ni 于 50mL 容量瓶中，按实验方法操作，分别测得  $\Delta A$ ，并绘制工作曲线。

#### 4、钴镍双组分合成试样分析：

取试样 5mL，按实验方法分别在 Co、Ni 的测量波长处进行测量，得到  $\Delta A$ ，查工作曲线分别求出 Co、Ni 的含量。

### 思考题

1、双波长分光光度法与单波长分光光度法比较有哪些优点？如何用单波长仪器实验双波长分光光度测定？

2、如何在吸收光谱图上寻找等吸收点？对于没有等吸收点的体系，如何使用双波长技术？

## 实验一零一 萃取光度法测定天然水中的挥发性酚

### 一、实验目的

- (1)了解 4-氨基安替比林萃取光度法测定水中挥发酚的原理及测定方法；
- (2)熟悉萃取分离法原理、过程和操作。

### 二、实验原理

酚类化合物由一系列酚及其衍生物构成。水中含有的酚对动植物和人类都有很大危害。

本实验的原理是：酚类化合物在 $\text{pH}=10\pm 0.2$ 的介质中，以铁氰化钾为氧化剂，与 4-氨基安替比林反应生成橙红色安替比林染料，用三氯甲烷萃取，在 460nm 波长下测定其吸光度，从标准曲线上求出试样中酚含量。最低检出浓度为  $0.002\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 三、仪器和试剂

分光光度计；500mL 分液漏斗；蒸馏烧瓶。

无酚水：在全玻璃蒸馏器中加入蒸馏水，加 NaOH 至强碱性，滴加  $\text{KMnO}_4$  溶液至深红，加数粒玻璃珠。加热蒸馏，除去开始的约 200mL 水，然后收集于硬质玻璃瓶中。

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  缓冲溶液：称取分析纯  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶于分析纯 100mL 浓氨水中，此液 pH 为 9.80 的 2% 4-氨基安替比林溶液：2g 提纯的 4-氨基安替比林①溶于无酚水中，稀释至 100mL，置于棕色瓶，贮于冰箱中(可保存使用一周)。

8% 铁氰化钾溶液：8g 优级纯  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{I}$  溶于 100 mL 无酚水中，置于棕色瓶，贮于冰箱中(可使用一周，颜色变深时应重新配制)。

酚标准贮备溶液：准确称取 0.5000g 精制酚②，溶解于无酚水中，定容至 500mL，贮于冰箱中。

酚标准使用液：准确移取 0.25mL 酚标准贮备液于 250mL 容量瓶中，以无酚水稀释至刻度，摇匀，此液含酚  $1.0\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

三氯甲烷(A. R. )。

### 四、实验步骤

#### 1. 标准曲线的制作

在 8 只 500mL 具塞锥形分液漏斗，分别加入 100mL 无酚水，依次加入酚标准使用液 0.00,0.50,1.00,3.00,5.00,7.00,10.00,15.00mL，再分别加无酚水至 250mL。各加入 2 mL 缓冲溶液，摇匀；再各加入 1.5mL4-氨基安替比林溶液，摇匀；最后各加入 1.5mL 铁氰化钾溶液充分摇匀后，放置 10min。

准确加入三氯甲烷 10.00mL，剧烈振荡 2min，静置分层。用脱脂棉擦干分液漏斗颈管内壁后塞上一小团脱脂棉，慢慢放出三氯甲烷层，弃去最初滤出的数滴后，直接放入干燥的 2cm 比色皿中，在 460nm 波长下，以加入 0.00mL 酚标准使用液的三氯甲烷液为参比测其吸光度。以吸光度为纵坐标，酚含量为横坐标绘制标准曲线。

## 2. 水样的测定

取水样蒸馏液①250.00mL，放入 500mL 分液漏斗中，按制作标准曲线的步骤操作，以三氯甲烷为参比溶液，测其吸光度。在标准曲线上查出水样中酚的浓度，以苯酚计，以 mg/L 为单位。

## 五、实验说明

1.将收集的水样用蒸馏法将酚蒸出，所测得的酚是挥发酚。这样同时可消除原水样的颜色、浑浊物和其他杂质。蒸馏方法如下：量取 250mL水样转入全玻璃蒸馏器中，加数粒玻璃珠，加入 5mL硫酸铜(10%)，用磷酸溶液(取 10mL85% $H_3PO_4$ 用无酚水稀释至 100mL)调节至pH=4,进行蒸馏，用 250mL容量瓶接受馏出液，至蒸出 225mL左右时停止加热，稍冷却，加入 25mL水，继续蒸馏使流出液至 250.00mL为止。若水样含酚量高，则可取一定体积的蒸馏液以无酚水稀释至 250.00mL测定。

2.4-氨基安替比林的提纯：将 4-氨基安替比林置于干燥的烧杯中，约加 10 倍的苯（分析纯），用玻璃棒搅拌，将块压碎，在通风柜内用干燥滤纸过滤，再用少量苯洗几次流出液为淡黄色为止。将滤纸上的沉淀摊开放在干燥表面皿上，通风晾干，置于干燥器中避光保存。

2.酚的精制：将分析纯苯酚置于 60 $^{\circ}C$ —70 $^{\circ}C$ 的热水中溶解，转入 100mL蒸馏瓶中，瓶塞用包有铝泊的软木塞（其中插有一支 250 $^{\circ}C$ 水银温度计）塞紧，蒸馏瓶支管与空气冷凝管连接，在通风柜中加热蒸馏，弃去最初的馏出液，用干燥的具塞小锥形瓶收集 182 $^{\circ}C$ —184 $^{\circ}C$ 的馏出液(应无色),密封，在暗处保存。

3.水样中含酚在 1—10mg/L 时，会使鱼类中毒；水含酚大于 100mg/L,会使农作物枯死。

## 思考题

1.4-氨基安替比林和酚标准试样为什么要提纯？

2.液液萃取的原理是什么？



## 研 究 篇

研究式实验由以下几方面组成

### 1、设计实验

1) 查阅资料, 收集合成与分析方法, 了解相关的手册, 教材与参考书, 根据指定的研究课题查阅有关资料, 所需的数据可查化学物理类手册。成熟的分析方法可查教科书、分析化学手册、有关部门出版的分析操作规程, 中华人民共和国国家标准, 中华人民共和国石油化学工业部部颁标准等。

2) 拟定、书写实验方案 在收集资料的基础上, 经分析、比较后拟出合适的实验方案, 并按实验目的、原理、试剂(注明规格、浓度、配制方法)、仪器、步骤、有关计算、分析方法的误差来源及采取措施, 参考文献等项书写成文。

3) 审核 设计方案经教师审阅后, 只要方法合理、实验条件具备, 可按自己的设计方案进行实验。如条件不具备, 或设计不合理, 不完善, 教师会退回设计方案, 请作修改或重新设计, 再交教师审阅。

### 2、独立完成实验

(1) 实验用试剂均由自己配制

(2) 以规范、熟练的基本操作、良好的实验素养进行实验。

(3) 实验中需要仔细观察、及时记录(包括实验现象、试剂用量、反应条件、测试数据等), 认真思考, 如在实验中发现原设计不完善, 或出现新问题, 应设法改进或解决, 以获得满意的结果。

(4) 完成实验报告, 对设计的实验方法进行总结。

### 3、交流

在实验室范围内介绍各自的实验情况, 在交流总结的基础上, 了解采用不同的分析方案, 在取量、反应条件、误差来源及消除、分析结果准确性上的差异, 提出最佳的分析方案。

### 4、写出小论文

建议格式为一、前言; 二、实验与结果; 三、讨论; 四、参考文献

研究式实验有关题目:

1. 铜(II)-锌(II)混合液中各组分含量的测定
2. 盐酸、硼酸混合溶液中各组分含量的测定
3. 酸牛奶的酸度及钙含量的测定
4. 番茄中维生素C含量的测定
5. 氯化钠-氯化镁混合液中各组分含量的测定
6. 氯化钠-硫酸钠混合液中各组分含量的测定
7. 酸碱指示剂变色域的测定
8. 地面水和地表水中高锰酸钾指数的测定
9. 铝合金中铝及微量的铁的测定
10. 治贫血药物制剂中三价铁和总铁含量的测定

### 参考文献

1. 南京大学大学化学实验组，《大学化学实验》，北京：高等教育出版社，1999
2. 吴泳 主编 .《大学化学新体系实验》，北京：科学出版社，1999
3. 史启桢主编《无机化学与分析化学》，北京：高等教育出版社，1998
4. 武汉大学，吉林大学，中山大学，《分析化学实验》第三版，北京：高等教育出版社，1994
5. 张济新，《分析化学实验》，上海：华东化工学院出版社，1989
6. 武汉大学，中国科技大学，中山大学，《分析化学》（第三版），北京：高等教育出版社，1995
7. 武汉大学，吉林大学等校，《无机化学》（第三版）上、下册，北京：高等教育出版社，1994.
8. 北京大学化学系分析化学教学组，《分析化学实验》（第二版），北京：北京大学出版社，1998
9. 南开大学化学系无机化学课程组，《基础无机化学实验》，天津：南开大学出版社，1991
10. 曹文高，赵小林，《无机化学实验》讲义，华中理工大学化学系无机化学系教研室，1990
11. 李梅君，陈大勇，金陶芬《实验化学》，北京：化学工业出版社，1998
12. 无锡轻工业学院，天津轻工业学院合编，《食品分析》，北京：轻工业出版社，1983
13. 高等学校工科无机化学课程教学指导小组，《无机化学新实验选编》，北京，高等教育出版社，1987
14. 中山大学等校，《无机化学实验》，（第三版），北京：高等教育出版社，1992
15. 阮湘元等主编 《分析化学实验》，广州：广东高等教育出版社，1998
16. 苗凤琴 于世林 《分析化学实验》：北京：化学工业出版社，1998
17. 柴华丽 马林 徐华华 陈剑鋈：《定量分析化学实验教程》上海：复旦大学出版社，1993