



分析化学实验

湖南科技大学
化学化工学院
苏界殊



实验一

实验课的任务和要求，

仪器的认领、清洗及分析天平的

称量练习



一、定量化学分析实验的基本要求

1. 学生通过本课程的学习，可以加深对分析化学基本概念和基本理论的理解；
2. 正确熟练地掌握化学分析的基本操作，较系统地学习化学分析实验的基本知识，学习并掌握典型的化学分析方法；
3. 树立“量”的概念，运用误差理论和分析化学理论知识，找出实验中影响分析结果的关键环节，在实验中做到心中有数、统筹安排，学会正确合理地选择实验条件和实验仪器，正确处理实验数据，以保证实验结果准确可靠；



4. 培养良好的实验习惯，实事求是的科学态度、严谨细致的工作作风和坚韧不拔的科学品质；
5. 通过自拟方案实验，培养学生分析归纳的能力、创新精神和独立工作能力。为学习后续课程和将来参加工作打下良好的基础。



要求学生做到：

1. 实验前必须认真预习，理解实验原理，熟悉实验步骤及注意事项，做到心中有数，并写好预习报告。
2. 严格遵守实验室规则，保持室内安静、整洁。实验台面保持清洁，仪器和试剂摆放整齐有序。注意节约使用纯水和化学试剂。爱护仪器，注意安全。
3. 实验时要严格按照规范操作进行，要仔细观察，及时记录，勤于思考，学会运用所学的理论知识解释实验现象，研究实验中的问题。



4. 实验中的现象和测量到的实验数据必须记录在实验记录本上，不得涂改。实验结束后，根据实验记录认真整理、分析、归纳、计算，并及时写好实验报告，下次实验交给老师批阅（详见实验数据的记录、处理和实验报告）。
5. 实验课开始和学期结束时，都要按照仪器清单认真清点自己使用的一套仪器。实验中损坏和丢失的仪器及时领取补齐，期末按有关规定赔偿。



二、实验室基本常识

- 一、玻璃器皿的洗涤
- 分析化学实验中使用的玻璃器皿应洁净透明，其内外壁能为水均匀地润湿且不挂水珠。
- （一）洗涤方法
- 实验室中常用的烧杯、锥形瓶、量筒和离心管等可用毛刷蘸合成洗涤剂刷洗，再用自来水冲洗干净，然后用纯水涮洗内壁三次。



- 滴定管、移液管、吸量管和容量瓶等具有精密刻度的玻璃量器，不宜用刷子刷洗，可以用合成洗涤剂涮洗，必要时可用热的洗涤剂浸泡一段时间后，再用自来水洗净。若此法仍不能洗净，可用铬酸洗液洗涤。洗涤时先尽量将仪器内壁的水沥干，再倒入适量铬酸洗液，转动或摇动仪器，让洗液布满仪器内壁，待与污物充分作用后，将铬酸洗液倒回原来瓶中，再用自来水洗净，最后用纯水润洗三次。



- 分光光度法用的比色皿是用光学玻璃制成，易为有色物污染。可用热的合成洗涤剂或盐酸-乙醇混合液浸泡内外壁数分钟，然后依次用自来水及纯水洗净。
- 洗涤过程中，要注意节约用水，无论使用自来水或纯水都应遵循少量多次的原则，每次用水量约为总容量的**10%~20%**左右。实际工作中要根据污物的性质选择适宜的洗涤剂。



- 二、分析用纯水
- 纯水是分析化学实验中最常用的纯净溶剂和洗涤剂。根据分析的任务和要求不同，对水的纯度的要求也不同。
- 一般的分析工作采用蒸馏水或去离子水即可，而对于超纯物质的分析，则要求使用纯度高的高纯水（一级水）。



- 三、化学试剂
- （一）化学试剂的分类和一般试剂的规格

等 级	名 称	符 号	适用范围	标签颜色
一级	优级纯	GR	精密分析实验	绿
二级	分析纯	AR	一般分析实验	红
三级	化学纯	CP	一般化学实验	蓝
	生物试剂	BR或 CR		黄色等



- 四、标准物质和溶液的配制
- 1、标准物质的性质
- 标准物质——已确定其一种或几种特性，用于校准测量器具、评价测量方法或确定材料特性量值的物质。



- **2、化学试剂中的标准物质**
- 目前我国的化学试剂中只有滴定分析基准试剂和**pH**基准试剂属于标准物质，其产品只有几十种
- 我国规定第一基准试剂（一级标准物质）的主体含量为**99.98%~100.02%**，其值采用准确度最高的精确库仑滴定法测定。



- 工作基准试剂（二级标准物质）的主体含量为**99.95%~100.05%**，以第一基准试剂为标准，用称量滴定法（重量滴定法）定值。
- 工作基准试剂是滴定分析实验中常用的计量标准，可使被标定溶液的不确定度在**±0.2%**以内。



- 2、标准溶液
- 标准溶液是已确定其主体物质浓度或其他特性量值的溶液。分析化学中常用的标准溶液主要有三类，即
 - 滴定分析用标准溶液
 - 仪器分析用标准溶液
 - 测量溶液pH用标准缓冲溶液。



- 滴定分析用标准溶液
- 滴定分析标准溶液用于测定试样中的常量组分，其浓度值保留四位有效数字，其不确定度为 $\pm 0.2\%$ 左右。主要有两种配制方法。
- 一是直接法，即用分析天平准确称量一定质量的工作基准试剂或相当纯度的其他标准物质（如纯金属）于小烧杯中，用适量水或其他试剂溶解后，定量转移至容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。



- 二是间接配制法（标定法），即最普遍使用的方法，先用分析纯试剂配成接近所需浓度的溶液（用台秤和量筒），然后利用该物质与适当的工作基准试剂或其他标准物质或另一种已知准确浓度的标准溶液的反应来确定其准确浓度。



三、实验室安全知识

- 分析化学实验中，经常使用水、电、煤气；大量易破损的玻璃仪器和某些精密分析仪器；具有腐蚀性的易燃、易爆或有毒的化学试剂。为确保环境不受污染，人身安全和实验室、仪器、设备的安全，以保证实验的正常进行，必须严格遵守实验室安全规则。



- (1) 实验室内严禁吸烟，一切化学药品严禁入口。水、电、煤气用完后，应立即关闭。
- (2) 实验完毕后必须洗手，离开实验室时，应仔细检查水、电、煤气、门窗是否关好。
- (3) 使用浓酸、浓碱及其他具有强烈腐蚀性试剂时，切勿溅在皮肤和衣服上。使用浓 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、氨水时，均应在通风橱内进行。夏天开启浓氨水、 HCl 时一定先用自来水将其冷却，再打开瓶盖。



- **(4)** 使用易燃的有机溶剂（如乙醚、乙醇、三氯甲烷、丙酮、苯等）时，必须远离火焰和热源，用完后立即盖紧瓶盖，放在阴凉通风处保存。用过的试剂倒入回收瓶中。低沸点的有机溶剂不能直接在明火或电炉上加热，而应在水浴上加热。
- **(5)** 使用高压气体钢瓶（如氢气、乙炔）时，要严格按操作规程操作，钢瓶应存放远离明火、通风良好的地方。钢瓶在更换前仍应保持一部分压力。
- **(6)** 使用各种仪器时，要在教师讲解或阅读操作规程后，方可动手操作。



- (7) 如发生烫伤和割伤应及时处理，严重者应立即送医院治疗。
- (8) 实验室万一发生火灾，要保持镇静，立即切断电源或燃气源，并根据起火的原因，采取针对性的灭火措施。一般的小火用湿布、防火布或砂子覆盖燃烧物灭火。不溶于水的有机溶剂以及能与水起反应的物质如金属钠，一旦着火，绝不可用水浇，应该用砂土压或用二氧化碳灭火器灭火。如电器起火，不可用水冲，应当用四氯化碳灭火器灭火。情况紧急时应立即报警。



- **(9)** 使用汞、砷化物、氰化物等剧毒品时，要特别小心，用过的废物、废液不可乱扔，应回收集中处理。
- **(10)** 实验室应保持整洁，废纸、废毛刷、玻璃碎片应投入废物桶内。要保持水槽的清洁，废酸、废碱应小心倒入废液缸内，切勿倒入水槽，以免腐蚀下水管道。
- **(11)** 使用汞时要特别小心，切勿泼洒在实验台面和地面上，使用后的汞切不可倒入下水道或废物桶内，应倒入专用的回收容器中，万一发现少量汞洒落，应尽量收集干净，然后在可能洒落的地方洒上硫磺粉，最后清扫干净，并集中作固体废物处理。



四、实验数据的记录、处理和实验报告

- (一) 实验数据的记录
- 学生应有专门的实验记录本，标上页码，不得撕去任何一页。不得将数据记录在单页纸上或小纸片上，或随意记录在其他任何地方。
- 实验过程中要及时地将所发生的现象、结果、主要操作（含仪器、试剂）、测量数据清楚、准确地记录下来。切忌掺杂个人主观因素，决不能拼凑和伪造数据。



- 记录测量数据时，应注意有效数字的保留。用分析天平称量时，应记录至0.0001g，滴定管和吸量管的读数应记录至0.01mL。
- 实验记录中的每一数据，都是测量的结果。因此，重复观测时，即使数据完全相同，也应记录下来。
- 进行记录时，无论文字和数据都应清楚、整洁。原始测量数据的记录通常用列表法，这样既简明又清楚。
- 在实验过程中如发现数据记录或计算有错误时，不得涂改，应将其用线划去，在旁边重新写上正确的数字。



- (二) 分析数据的处理
- 在定量分析实验中，一般平行测定**3~5**次，通常**3**次。为了衡量分析结果的精密程度，通常用相对平均偏差表示。三次结果的算术平均值为：

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}$$



- 平均偏差为

$$\bar{d} = \frac{|X_1 - \bar{X}| + |X_2 - \bar{X}| + |X_3 - \bar{X}|}{3}$$

相对平均偏差为

$$d_r = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\%$$



- (三) 实验报告
- 实验报告一般包括：实验编号、实验名称、日期、实验原理、原始记录[主要实验步骤（含试剂、仪器）、现象、测量数据]、结果（附计算公式）和讨论，要忠实、准确反映所做的实验，以清楚、简明、整洁为原则，实验报告的形式可以不拘一格，但在可能的情况下，尽量采用表格式。



- 定量分析实验报告的参考格式如下：
- **实验编号** **实验名称**
- **一、实验原理** 简要地用文字或化学反应方程式说明
- **二、实验步骤** 应简明扼要写出
- **三、实验数据及处理** 将实验数据列成表格的形式，表格中除原始测量数据外，还应包括计算公式，及按公式计算的中间和最后测定结果。
- **四、问题讨论** 包括教材中实验后面的思考题和对实验中观察到的现象进行分析和讨论。



实验 分析天平称量练习

- 一、实验目的
- 分析天平是定量分析实验必备的精密衡量仪器。因此，了解分析天平的构造，掌握正确的称量方法及严格遵守天平的使用规则是成功地完成定量分析实验任务、维护好天平和提高实验效益的基本保证。



- **二、仪器和试剂**

- 电子分析天平，台秤，小烧杯、称量瓶， Na_2SO_4 (s)

- **三、实验步骤**

- 1、熟悉电子天平的构造和基本操作
- 2、直接称量法
- 3、递减称量法



• 四、思考题

- 1、在称量的记录和计算中，如何正确运用有效数字？
- 2、分析天平的灵敏度越高，是否称量的准确度就越高？
- 3、递减称量法称量过程中能否用小勺取样，为什么？



实验二 滴定管、容量瓶和移液管的使用和校准



一、实验目的

- 1、掌握滴定管、移液管、容量瓶的使用方法
- 2、练习滴定管、移液管、容量瓶的校准方法，并了解容量瓶器皿校准的意义



- 滴定管、移液管、容量瓶的使用方法
- 在分析化学中，测量溶液的准确体积须用已知容量的量器。量器分为量出式量器和量入式量器。
- 量出式量器（量器上标有 E_x ）如滴定管、移液管和吸量管，用于测量从量器中排（放）出液体的体积（称为标称容量）。
- 量入式量器（量器上标有 I_n ）如容量瓶等，用于测量量器中所容纳液体的体积，其体积称为标称体积。



- 1、滴定管及其使用
- 滴定管是滴定时用来准确测量流出标准溶液体积的量器。它的主要部分管身是用细长而且内径均匀的玻璃管制成，上面刻有均匀的分度线（线宽不超过**0.3mm**），下端的流液口为一尖嘴，中间通过玻璃旋塞或乳胶管连接以控制滴定速度。

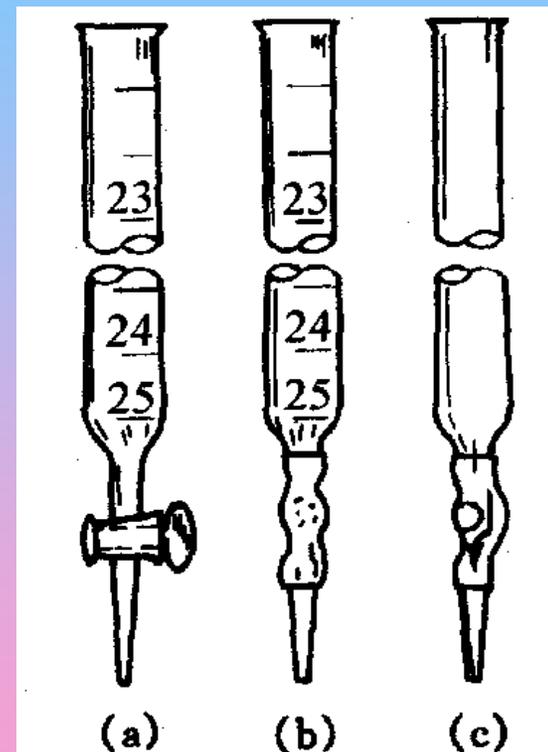


图 1-2-19 滴定管
(a) 酸式, (b), (c) 碱式

酸式滴定管下端有玻璃旋塞开关，用来装酸性溶液和氧化性溶液，不宜盛碱性溶液（避免腐蚀磨口和旋塞）。

碱式滴定管的下端连接一段乳胶管，管内有玻璃珠以控制溶液的流出，乳胶管下端再连一尖嘴玻璃管，凡是能与乳胶管反应的氧化性溶液，如 KMnO_4 、 I_2 等，不得装在碱式滴定管中。



- (一) 滴定管使用前的准备
- 酸式滴定管使用前应检查旋塞转动是否灵活，然后检查是否漏水。试漏的方法是先将旋塞关闭，在滴定管内充满水，将滴定管夹在滴定管夹上，放置2min，观察管口及旋塞两端是否有水渗出；将旋塞转动 180° ，再放置2 min，看是否有水渗出。若前后两次均无水渗出，旋塞转动也灵活，即可使用，否则将旋塞取出，重新涂上凡士林（起密封和润滑作用）后再使用。



- (二) 标准溶液的装入
- 为了避免装入后的标准溶液被稀释，应用此种标准溶液5~10mL润洗滴定管2~3次。操作时，两手平端滴定管，慢慢转动，使标准溶液流遍全管，并使溶液从滴定管下端流尽，以除去管内残留水分。
- 混匀后的标准溶液应直接倒入滴定管中，不得借用任何别的器皿（如烧杯、漏斗），以免标准溶液浓度改变或造成污染。



- (三) 滴定管的读数
- 滴定管的读数不准确，通常是滴定分析误差的主要来源之一。因此，读数时应遵循下列规则。
 - 1、装满溶液或放出溶液后，须等**1~2 min**后，使附着在内壁的溶液流下来，再进行读数。如果放出溶液的速度较慢（如临近终点时），可只等**0.5~1 min**后，即可读数。每次读数前要检查一下管壁是否挂水珠，管尖是否有气泡，管出口尖嘴处是否悬有液滴。



- **2、**读数时应将滴定管从滴定管架上取下，用拇指和食指捏住管上端无刻度处，使滴定管保持垂直状态。在滴定管架上直接读数方法不宜采用，因该方法难以确保滴定管处于垂直状态。
- **3、**液体由于表面张力，滴定管内液面呈弯月形。对于无色或浅色溶液，弯月面清晰，读数时，应读取视线与弯月面下缘实线最低点相切处的刻度；对于有色溶液（如 KMnO_4 、 I_2 等）弯月面清晰度较差，读数时，应读取视线与液面两侧的最高点呈水平处的刻度。
- **4、**使用“蓝带”滴定管时，读数方法与上述不同，在这种滴定管中，液面呈现三角交叉点。此时应读取交叉点处的刻度。



- **5、**每次滴定前应将液面调节在**0.00mL**处或稍下一点的位置，这样可固定在某一段体积范围内滴定，以减少体积测量的误差。
- **6、**读数必须读到小数点后第二位，而且要求准确到**0.01mL**。
- **7、**为了读数准确，可采用读数卡。
- **8、**读取初读数时，应将管尖嘴处悬挂的液滴除去，滴至终点时，应立即关闭旋塞，注意不要使滴定管中溶液流至管尖嘴处悬挂，否则终读数便包括悬挂的半滴液滴。



二、原理

- 滴定管，移液管和容量瓶是滴定分析法所用的主要量器。容量器皿的容积与其所标出的体积并非完全相符合。因此，在准确度要求较高的分析工作中，必须对容量器皿进行校准。



- 1、相对校准
- 要求两种容器体积之间有一定的比例关系时，常采用相对校准的方法。例如，**25mL**移液管量取液体的体积应等于**250mL**容量瓶量取体积的**10%**。



- **2、绝对校准**

- 绝对校准是测定容量器皿的实际容积。常用的校准方法为衡量法，又叫称量法。
- 即用天平称得容量器皿容纳或放出纯水的质量，然后根据水的密度，计算出该容量器皿在标准温度**20**°C时的实际体积。



三、仪器

- 分析天平及砝码，**50mL酸式滴定管**，**25mL移液管**，**250mL容量瓶**，**50mL容量瓶**，**温度计（0~50℃或0~100℃，公用）**，洗耳球。



四、实验方法

- 1、 酸式滴定管的校正
- (1) 清洗50mL酸式滴定管1支
- (2) 练习并掌握用凡士林涂酸式滴定管活塞的方法和除去滴定管气泡的方法
- (3) 练习正确使用滴定管和控制液滴大小的方法
- (4) 酸式滴定管的校准。



- **2. 容量瓶与移液管的相对校准**
- 用**25mL**移液管吸取去离子水注入洁净并干燥的**250mL**容量瓶中（操作时切勿让水碰到容量瓶的磨口）。重复**10**次，然后观察溶液弯月面下缘是否与刻度线相切，若不相切，另做新标记，经相互校准后的容量瓶与移液管均做上相同记号，可配套使用。



五、思考与讨论

- 1. 称量水的质量时，为什么只要精确至 **0.01g**?
- 2. 为什么要进行容器器皿的校准？影响容量器皿体积刻度不准确的主要因素有哪些？
- 3. 利用称量水法进行容量器皿校准时，为何要求水温和室温一致？若两者有稍微差异时，以哪一温度为准？



- **4.** 从滴定管放去离子水到称量的容量瓶内时，应注意些什么？
- **5.** 滴定管有气泡存在时对滴定有何影响？应如何除去滴定管中的气泡？
- **6.** 使用移液管的操作要领是什么？为何要垂直流下液体？为何放完液体后要停一定时间？最后留于管尖的液体如何处理？为什么？



实验三 碱标准溶液的配制、标定 和铵盐中氮的测定



一、实验目的

- 1.了解弱酸强化的基本原理。
- 2.掌握甲醛法测定铵态氮的原理及操作方法。
- 3.熟练掌握酸碱指示剂的选择原理。



二、实验原理

- 铵盐与甲醛作用，能定量地生成六亚甲基四胺酸 ($K_a=7.1\times 10^{-6}$) 和强酸，其反应式如下：
- $4\text{NH}_4^++6\text{HCHO} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^++6\text{H}_2\text{O}+3\text{H}^+$
- 以酚酞为指示剂，用NaOH标准溶液滴定反应生成的 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$ 和 H^+ ，因而该反应称为弱酸的强化，这里4mol NH_4^+ 离子与甲醛作用，生成3mol H^+ (强酸)和1mol $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$ 离子，即1mol NH_4^+ 相当于1mol酸。



- 若 NH_4^+ 的含量以氮来表示，则测定结果可按下式计算：

$$w_N = \frac{c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times M_N}{m} \times 100\%$$



三、主要试剂和仪器

- 1. 0.1mol/L NaOH标准溶液
- 2. 酚酞指示剂
- 3. 40%甲醛溶液
- 4. 邻苯二甲酸氢钾 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (基准试剂)



四、实验步骤

- 1. NaOH溶液的标定
- 在称量瓶中以差减法称量 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 3份，每份0.2-0.4g，分别倒入250mL锥形瓶中，加入20-30mL蒸馏水，待试剂完全溶解后，加入2-3滴酚酞指示剂，用待标定的NaOH溶液滴定至呈微红色半分钟内不褪色，即为终点。三份测定的相对平均偏差应小于0.2%，否则应重复测定。计算NaOH溶液的浓度。



- 2、铵盐试样中氮含量的测定
- 准确称取铵盐试样0.7-1.0g于100mL烧杯中，加入少量蒸馏水溶解，然后把溶液定量转移至250mL容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。移取3份25mL试液分别置于250mL锥形瓶中，加入5mL预先用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液中和的40%甲醛溶液，再加入1-2滴酚酞指示剂，充分摇匀，放置1min后，用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH标准溶液滴定至溶液呈粉红色，并持续30s不褪色即为终点。



五、思考题

- 1、溶解基准物 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 所用水的体积的量取，是否需要准确？为什么？
- 2、用 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 为基准物标定 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液时，基准物称取量如何计算？
- 3、 NH_4^+ 为 NH_3 的共轭酸，为什么不能直接用 NaOH 溶液滴定？
- 4、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 或 NH_4HCO_3 中的含氮量能否用甲醛法测定？



实验四

酸标准溶液的配制、标定；碱液中NaOH和Na₂CO₃含量的测定



一、实验原理

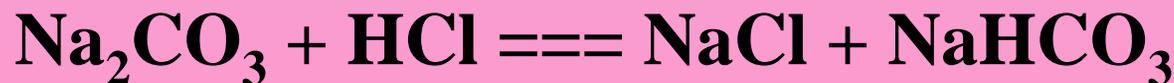
- 1、盐酸标准溶液的标定
- 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)，它易吸收空气中的水分，先将其置于 $270\sim 300^\circ\text{C}$ 干燥 1h，然后保存于干燥器中备用，其标定反应为：
 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} == 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
- 计量点时，为 H_2CO_3 饱和溶液，pH为3.9，以甲基橙作指示剂应滴至溶液呈橙色为终点，为使 H_2CO_3 的过饱和部分不断分解逸出，临近终点时应将溶液剧烈摇动或加热。



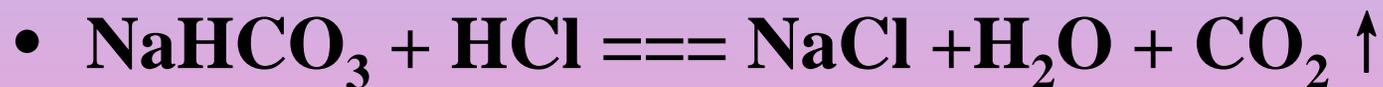
2、混合碱的分析

混合碱是 Na_2CO_3 与 NaOH 或 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 的混合物，可采用双指示剂法进行分析，测定各组分的含量。

在混合碱的试液中先加入酚酞指示剂，用 HCl 标准溶液滴定至溶液呈微红色。此时试液中所含 NaOH 完全被中和， Na_2CO_3 也被滴定成 NaHCO_3 ，反应如下：



- 设滴定体积为 V_1 (mL)。再加入甲基橙指示剂, 继续用HCl标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙色即为终点。此时 NaHCO_3 被中和成 H_2CO_3 , 反应式为:



- 设此时消耗HCl标准溶液为 V_2 (mL)。根据 V_1 和 V_2 可以判断出混合碱的组成。设试液的体积为 V (mL)。



- 当 $V_1 > V_2$ 时，试液为NaOH和 Na_2CO_3 的混合物，NaOH和 Na_2CO_3 的含量（以质量浓度 $\rho/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示）可由下式计算：

$$\rho_{\text{NaOH}} = \frac{(V_1 - V_2) \times C_{\text{HCl}} \times M_{\text{NaOH}}}{V}$$

$$\rho_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2V_2 \times C_{\text{HCl}} \times M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2V}$$



- 当 $V_1 < V_2$ 时，试液为 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的混合物，各组分的含量由下式计算：

$$\rho_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2V_1 \times C_{\text{HCl}} \times M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2V}$$

$$\rho_{\text{NaHCO}_3} = \frac{(V_2 - V_1) \times C_{\text{HCl}} M_{\text{NaHCO}_3}}{V}$$



二、试剂

- $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 标准溶液;
- 甲基橙 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液;
- 酚酞 $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇溶液



三、实验步骤

- 1、HCl溶液浓度的标定
- 准确称取0.10 ~ 0.12 g无水 Na_2CO_3 （或准确称取1.0 ~ 1.2g无水 Na_2CO_3 溶解后，在容量瓶中配成250mL，用移液管移取20.00mL）置于250 mL锥形瓶中，用20 ~ 30mL水溶解后，加入1 ~ 2滴甲基橙，用HCl溶液滴定至溶液由黄色变为橙色，即为终点^①。平行标定三份，计算HCl标准溶液的浓度。其相对平均偏差不得大于0.3%。



- 2、用移液管移取20.00mL混合碱试液于250mL锥形瓶中，加2~3滴酚酞^①，以0.1mol·L⁻¹HCl标准溶液滴定至溶液由红色变为微红色^②，为第一终点，记下HCl标准溶液体积V₁，再加入2滴甲基橙，继续用HCl标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙色^③，为第二终点，记下第二次用去HCl标准溶液体积V₂。平行测定三次，根据V₁、V₂的大小判断混合碱的组成，计算各组分的含量。



四、注意事项

- ①混合碱系 NaOH 和 Na_2CO_3 组成时，酚酞指示剂可适当多加几滴，否则常因滴定不完全使 NaOH 的测定结果偏低， Na_2CO_3 的测定结果偏高。
- ②最好用 NaHCO_3 的酚酞溶液（浓度相当）作对照。在达到第一终点前，不要因为滴定速度过快，造成溶液中 HCl 局部过浓，引起 CO_2 的损失，带来较大的误差，滴定速度亦不能太慢，摇动要均匀。
- ③近终点时，一定要充分摇动，以防形成 CO_2 的过饱和溶液而使终点提前到达。



五、思考题

- 1、用双指示剂法测定混合碱组成的方法原理是什么？
- 2、采用双指示剂法测定混合碱，试判断下列五种情况下，混合碱的组成？
 - (1) $V_1 = 0$ $V_2 > 0$ (2) $V_1 > 0$ $V_2 = 0$
 - (3) $V_1 > V_2$ (4) $V_1 < V_2$
 - (5) $V_1 = V_2$



实验五

EDTA标准溶液的配制; 水硬度的测定



一、实验目的

- 1、学习EDTA标准溶液的配制和标定方法。
- 2、掌握配位滴定的原理，了解配位的特点。
- 3、熟悉钙指示剂或二甲酚橙指示剂的使用。
- 4、了解水的硬度的测定意义和常用的硬度表示方法。
- 5、掌握EDTA法测定水的硬度的原理和方法。
- 6、掌握络黑T和钙指示剂的应用，了解金属指示剂的特点。



二、实验原理

- 1、EDTA标准溶液的标定
- 用CaCO₃标定EDTA时，通常选用钙指示剂指示终点。用NaOH控制溶液pH为12-13，其变色原理为：
- 滴定前 $\text{Ca} + \text{In} \text{ (蓝色)} = \text{CaIn} \text{ (红色)}$
- 滴定中 $\text{Ca} + \text{Y} = \text{CaY}$
- 终点时 $\text{CaIn} \text{ (红色)} + \text{Y} = \text{CaY} + \text{In} \text{ (蓝色)}$



- 2、水的硬度测定
- 水的总硬度测定一般采用络合滴定法，在pH ≈ 10 的氨性缓冲溶液中，以铬黑T（EBT）为指示剂^①，用EDTA标准溶液直接测定Ca²⁺、Mg²⁺总量。由于 $K_{CaY} > K_{MgY} > K_{Mg-EBT} > K_{Ca-EBT}$ ，铬黑T先与部分Mg络合为Mg-EBT（酒红色）。



- 当EDTA滴入时，EDTA与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 络合，终点EDTA夺取Mg-EBT中的 Mg^{2+} ，将EBT置换出来，溶液由酒红色转为纯蓝色。测定水中钙硬时，另取等量水样加NaOH调节溶液pH为12~13。使 Mg^{2+} 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$ ，加入钙指示剂用EDTA滴定，测定水中的 Ca^{2+} 含量。
- 已知 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的总量及 Ca^{2+} 的含量，即可算出水中 Mg^{2+} 的含量即镁硬。



- 国际上水的硬度有多种表示方法，常以水中Ca、Mg总量换算为CaO含量的方法表示，单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(^\circ)$ 。水的总硬度 1° 表示1L水中含10mg CaO。计算水的总硬度公式为：

$$\frac{(cV)_{EDTA} \times M_{CaO}}{V_{\text{水}}} \times 1000 \quad (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$\frac{(cV)_{EDTA} \times M_{CaO}}{V_{\text{水}}} \times 100 \quad (^\circ)$$



三、试剂

- $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA标准溶液;
- CaCO_3 (固体, GR或AR) ;
- $1+1\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$;
- 铬黑T指示剂 $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 称取 0.5g 铬黑T, 加 20mL 三乙醇胺, 用水稀释到 100mL ;
- 氨性缓冲液($\text{pH}=10$) 溶解 20g NH_4Cl 于少量水中, 加入 100mL 浓氨水, 用水稀释至 1L ; 三乙醇胺溶液 $1:2$ ^③; NaOH 溶液 $40\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



三、实验步骤

- 1、EDTA标准溶液的标定
- (i) 配制 $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 钙标准溶液 准确称取 120°C 干燥过的 CaCO_3 $0.50\sim 0.55\text{g}$ ，置于 250mL 烧杯中，用少量水润湿，盖上表面皿，慢慢滴加 $1:1\text{HCl}$ 5mL 使其溶解，加少量水稀释，定量转移至 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，计算其准确浓度。



- (ii) EDTA溶液浓度的标定 移取20.00mL钙标准溶液置于250mL锥形瓶中，加5mL40g·L⁻¹ NaOH溶液及少量钙指示剂，摇匀后，用EDTA溶液滴定至溶液由酒红色恰变为纯蓝色，即为终点。平行做三份，计算EDTA标准溶液的浓度，其相对平均偏差不大于0.2%。



- **2、总硬度的测定**
- 用移液管移取适量水样^④ V (mL) 于250mL锥形瓶中,加5mL氨性缓冲溶液,3~4滴铬黑T,用EDTA标准溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色为终点^⑤。记取EDTA耗用的体积为 V_1 (mL) .平行测定三份.计算水的总硬度。



- 3、钙硬的测定
- 移取与步骤1等量水样于250mL锥形瓶中，加入5mL $40\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ ，再加少量钙指示剂，用EDTA标准溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色为终点.记取EDTA耗用的体积为 V_2 (mL) .平行测定三份。



- 按下式分别计算水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量（以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示）

$$\rho_{\text{Ca}^{2+}} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{(c\bar{V}_2)_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Ca}} \times 10^3}{V}$$

$$\rho_{\text{Mg}^{2+}} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\bar{V}_1 - \bar{V}_2)_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Mg}} \times 10^3}{V}$$



四、注意事项

- ① 铬黑T与 Mg^{2+} 显色的灵敏度高，与 Ca^{2+} 显色的灵敏度低，当水样中钙含量很高而镁含量很低时，往往得不到敏锐的终点。可在水样中加入少许Mg-EDTA，利用置换滴定法的原理来提高终点变色的敏锐性，或者改用K-B指示剂。
- ② 若水样中含锰量超过 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在碱性溶液中易氧化成高价，使指示剂为灰白或浑浊的玫瑰色。可在水样中加入 $0.5\sim 2 \text{ mL } 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸羧胺，还原高价锰，以消除干扰。



- ③使用三乙醇胺掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ，须在 $\text{pH} < 4$ 下加入，摇动后再调节 pH 至滴定酸度。本实验只提供三乙醇胺溶液，所测水样是否需要加入三乙醇胺，应由实验决定。若水样含铁量超过 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，掩蔽有困难，需要用纯水稀释到含 Fe^{3+} 不超过 $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
- ④如水样为自来水，通常取 100 mL ，如人工配制水样通常取 20.00 mL 。



- ⑤滴定时，因反应速度较慢。在接近终点时，标准溶液慢慢加入，并充分摇动；因氨性溶液中，当 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 含量高时，可慢慢析出 CaCO_3 沉淀使终点拖长，变色不敏锐。这时可于滴定前将溶液酸化，即加入1~2滴1:1 HCl,煮沸溶液以除去 CO_2 。但HCl不宜多加，否则影响滴定时溶液的pH。



五、思考题

- 1、以HCl溶液溶解CaCO₃基准物时，操作中应注意些什么？
- 2、用CaCO₃为基准物，以钙指示剂为指示剂标定EDTA浓度时，应控制溶液的酸度为多大？为什么？如何控制？
- 3、计算以二甲酚橙为指示剂，用Zn²⁺标定EDTA浓度的实验中，溶液的pH为多少？



- 4、络合滴定法与酸碱滴定法相比，有哪些不同点？操作中应注意哪些问题？
- 5、什么叫水的总硬度？怎样计算水的总硬度？
- 6、为什么滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量时要控制 $\text{pH} \approx 10$ 。而滴定 Ca^{2+} 分量时要控制 pH 为 $12 \sim 13$ ？ pH 若 > 13 时测 Ca^{2+} 对结果有何影响？
- 7、如果只有铬黑T指示剂，能否测定 Ca^{2+} 的含量？如何测定？



实验六

氯化物中氯含量的测定（莫尔法）



一、实验原理

- 莫尔法是在中性或弱酸性溶液中，以 K_2CrO_4 为指示剂,用 AgNO_3 标准溶液直接滴定待测试液中的 Cl^- 。主要反应如下：
 - $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$ （白色）
 - $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ （砖红色）
- 由于 AgCl 的溶解度小于 Ag_2CrO_4 ，所以当 AgCl 定量沉淀后，微过量的 Ag^+ 即与 CrO_4^{2-} 形成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀，它与白色的 AgCl 沉淀一起，使溶液略带橙红色即为终点。



二、试剂

- AgNO_3 分析纯
- NaCl 优级纯，使用前在高温炉中于 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 下干燥 $2\sim 3\text{h}$ ，贮于干燥器内备用
- K_2CrO_4 溶液 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$



三、实验步骤

- AgNO_3 溶液浓度的标定
- 准确称取0.55~0.60g基准试剂NaCl于小烧杯中，用水溶解完全后，定量转移到100mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。用移液管移取20.00mL此溶液置于250mL锥形瓶中，加20mL水，1mL $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ K_2CrO_4 溶液，在不断摇动下，用 AgNO_3 溶液滴定至溶液呈橙红色即为终点。平行做三份，计算 AgNO_3 溶液的准确浓度。



- 试样中NaCl含量的测定
- 准确称取含氯试样（含氯质量分数约为60%）1.6g左右于小烧杯中,加水溶解后,定量地转入250 mL容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。准确移取20.00 mL此试液三份,分别置于250mL锥形瓶中，加20 mL水，1mL50 g·L⁻¹ K₂CrO₄溶液，在不断摇动下，用AgNO₃标准溶液滴定至溶液呈橙红色即为终点。根据试样质量，AgNO₃标准溶液的浓度和滴定中消耗的体积，计算试样中Cl⁻的含量。



四、注意事项

- ①最适宜的pH范围为6.5~10.5；若有铵盐存在，为了避免 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 生成，溶液pH范围应控制在6.5~7.2为宜。
- ② AgNO_3 见光析出金属银，故需保存在棕色瓶中； AgNO_3 若与有机物接触，则起还原作用，加热颜色变黑，故勿使 AgNO_3 与皮肤接触。
- ③实验结束后，盛装 AgNO_3 溶液的滴定管应先用蒸馏水冲洗2~3次，再用自来水冲洗，以免产生 AgCl 沉淀，难以洗净。含银废液应予以回收，切不能随意倒入水槽。



五、思考题

- 1、配制好的 AgNO_3 溶液要贮于棕色瓶中，并置于暗处，为什么？
- 2、做空白测定有何意义？ K_2CrO_4 溶液的浓度大小或用量多少对测定结果有何影响？
- 3、能否用莫尔法以 NaCl 标准溶液直接滴定 Ag^+ ？为什么？



实验七

高锰酸钾标准溶液的标定和 过氧化氢含量的测定



一、实验目的

- 1、掌握高锰酸钾标准溶液的配制和标定方法
- 2、掌握高锰酸钾法测定过氧化氢含量的原理和方法



二、实验原理

- 1、高锰酸钾标准溶液的标定
- 标定 KMnO_4 溶液的基准物质有 As_2O_3 、铁丝、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等，其中以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 最常用。 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 易纯制，不易吸湿，性质稳定。在酸性条件下，用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 的反应为：
 - $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$
- 滴定时利用 MnO_4^- 本身的紫红色指示终点，称为自身指示剂。



- 室温下，在稀硫酸溶液中，过氧化氢被高锰酸钾定量氧化：
- $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$
- 故可用 KMnO_4 标准溶液滴定过氧化氢。开始时反应速度慢，滴入第一滴 KMnO_4 溶液时不易褪色，待 Mn^{2+} 生成后，由于 Mn^{2+} 的催化作用，反应加快，故能顺利地进行滴定，直至呈现稳定的微红色而为终点



三、试剂

- KMnO_4 (s) 分析纯
- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 基准试剂或分析纯
- H_2SO_4 溶液 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- H_2SO_4 溶液 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- H_2O_2 样品



四、实验步骤

- KMnO_4 溶液的标定
- 准确称取0.13~0.16g基准物质 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 置于250mL锥形瓶中，加40mL水，10mL $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ，加热至 $70^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ （即开始冒蒸气时的温度），趁热用 KMnO_4 溶液进行滴定。直至滴定的溶液呈微红色，半分钟不褪色即为终点。



- H_2O_2 含量的测定
- 用吸量管吸取1.00mL30% H_2O_2 置于250mL容量瓶中^⑤，加水稀至刻度，充分摇匀。用移液管移取25.00mL溶液置于250mL锥瓶中，加60mL水，30mL1+5 H_2SO_4 ，用 KMnO_4 标准溶液滴定溶液至微红色在半分钟内不消失即为终点。
- 根据 KMnO_4 溶液的浓度和滴定过程中消耗滴定剂的体积，计算试样中 H_2O_2 的含量



五、注意事项

- ①在室温下， KMnO_4 与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之间的反应速度缓慢，故须将溶液加热。但温度不能太高，若超过 $90\text{ }^\circ\text{C}$ ，易引起 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解：
 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + \text{CO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- ② KMnO_4 颜色较深，液面的弯月面下沿不易看出，读数时应以液面的上沿最高线为准。



- ③若滴定速度过快，部分 KMnO_4 将来不及与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应而在热的酸性溶液中按下式分解：
 - $4 \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ == 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ④ KMnO_4 滴定终点不太稳定，这是由于空气中含有还原性气体及尘埃等杂质，能使 KMnO_4 缓慢分解，而使微红色消失，故经过半分钟不褪色即可认为已到达终点。
- ⑤原装 H_2O_2 百分含量约30%，密度约为 $1.1\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。吸取 $1.00\text{mL}30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 或者移取 $10.00\text{mL}3\%\text{H}_2\text{O}_2$ 于 250mL 容量瓶中，加水稀释至刻度。



六、思考题

- 1. 配制 KMnO_4 溶液时要用微孔玻璃漏斗过滤，能否用定量滤纸过滤？为什么？
- 2. 配制 KMnO_4 溶液应注意些什么？用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 溶液时，应注意哪些重要的反应条件呢？
- 3. 用 KMnO_4 法测定 H_2O_2 时，能否用 HNO_3 、 HCl 和 HAc 控制酸度？为什么？
- 4. 配制 KMnO_4 溶液时，过滤后的滤器上沾污的物质是什么？应选用什么物质清洗干净？



实验八

铁矿石中铁含量的测定

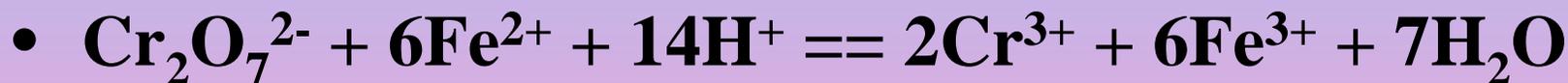
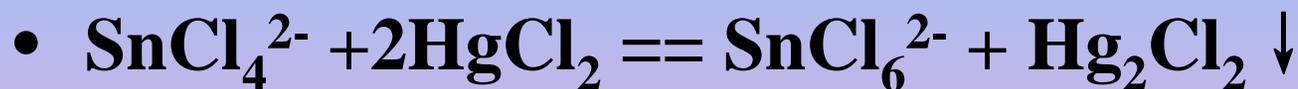


一、实验原理

- 矿样用HCl溶解后，在热浓的HCl溶液中用SnCl₂将Fe(III)还原为Fe(II)，过量的SnCl₂用HgCl₂氧化除去，所生成的Hg₂Cl₂白色丝状沉淀不会被滴定剂K₂Cr₂O₇氧化。然后在硫磷混酸介质中，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用K₂Cr₂O₇标准溶液滴定至溶液呈现紫色，即达终点。



• 主要反应方程式为:



二、试剂

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (s) 基准试剂或优级纯，于 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥2h，存于干燥器中
- 浓HCl; SnCl_2 溶液 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，称取5g $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于100mL 1 : 1 HCl中，使用前一天配制
- HgCl_2 溶液 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
- 硫磷混酸溶液，将150mL浓 H_2SO_4 缓缓加入700mL水中，冷却后再加入150mL浓 H_3PO_4
- 二苯胺磺酸钠指示剂 $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液
- 铁矿石试样



三、实验步骤

- 配制 $0.017\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液250mL
准确称取1.2~1.3g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 于100 mL烧杯中，加适量水溶解后定量转入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。计算其准确浓度。



- 矿样的溶解 准确称取约**0.2g**铁矿石试样**3**份，分别置于**250mL**锥形瓶中，用少量水润湿，加入**10mL**浓 **HCl**，并滴加**8~10**滴**SnCl₂**溶液助溶。盖上表面皿，在近沸的水浴中（或低温电热板）加热至残渣变为白色（**SiO₂**）时，表明试样溶解完全，此时溶液呈橙黄色。用少量水洗表面皿和锥形瓶内壁。



- 预处理 趁热用滴管小心滴加 SnCl_2 溶液以还原 Fe^{3+} ，边滴边摇，直到溶液的黄色刚褪去，再多加1~2滴。加入20mL水，并用流水冲洗锥形瓶外壁，以使溶液迅速冷却至室温，立即一次加入10mL HgCl_2 溶液，摇匀。此时出现白色丝状 Hg_2Cl_2 沉淀。放置3~5min，使反应完全。



- 将试液加水稀释至150mL，加入15 mL硫磷混酸，再加入5~6滴二苯胺磺酸钠指示剂，立即用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定至溶液呈稳定的紫色，即为终点。



四、注意事项

- ①用 SnCl_2 还原 Fe^{3+} 时，溶液温度不能太低，否则反应速度慢，黄色褪去不易观察，使 SnCl_2 过量过多，在下步中不易完全除去。
- ②在热溶液中， Hg^{2+} 可能氧化 Fe^{2+} 引起误差，故在加入 HgCl_2 前，溶液应冷却至室温。但如使溶液自然冷却，在长时间放置过程中部分 Fe^{2+} 可能被空气中的氧气氧化，故应用流水迅速冷却。



- ③由于二苯胺磺酸钠也要消耗一定量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，故不能多加。
- ④在硫磷混酸中铁电对的电极电位降低， Fe^{2+} 更易被氧化，故不应放置而应立即滴定。



五、思考题

- 1、在预处理时为什么 SnCl_2 溶液要趁热逐滴加入而 HgCl_2 溶液却要冷却后一次加入？
- 2、在滴定前加入 H_3PO_4 的作用是什么？加入 H_3PO_4 后为什么要立即滴定？



实验九

硫酸铜中铜含量的测定

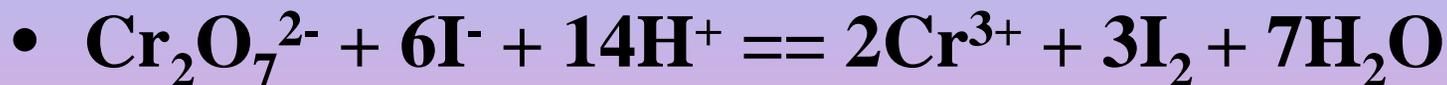


一、实验原理

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的标定
- 采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作为基准物，以淀粉为指示剂，用间接碘量法标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。因为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应产物有多种，不能按确定的反应式进行，故不能用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 直接滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。



- 先使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与过量的 KI 反应，析出与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 计量相当的 I_2 ，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定 I_2 ，反应方程式如下：



- 在弱酸性的条件下， Cu^{2+} 可以被KI还原为CuI，同时析出与之计量相当的 I_2 ，用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定，以淀粉为指示剂。
反应式为：



二、试剂

- $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液
- KI 溶液 $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，使用前配制
- KSCN 溶液 $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
- H_2SO_4 溶液 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- 淀粉溶液 $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
- $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 试样



三、实验步骤

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定
- 用移液管吸取20mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液于250mL锥形瓶中,加5mL $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$, 加入10mL $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 。摇匀后盖上表面皿, 于暗处放置5min^①。然后用100mL水稀释, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至浅黄绿色后加入2mL淀粉指示剂^②, 继续滴定至溶液蓝色消失并变为绿色即为终点。平行测定3次, 计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度和相对平均偏差。



- 准确称取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.5~0.6g，置于250mL锥形瓶中，加5 mL $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和100mL水使其溶解。加入10mL $100\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ KI，立即用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至呈浅黄色，加入2mL淀粉指示剂，继续滴定至呈浅蓝色，再加入10mL $100\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN，溶液蓝色转深，再继续用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至蓝色刚好消失即为终点。此时溶液呈米色或浅肉红色。平行测定三次，计算 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中Cu的质量分数。



四、注意事项

- ① $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 KI 的反应需一定的时间才能进行得比较完全，故需放置约5min。
- ② 淀粉指示剂应在临近终点时加入，而不能加入得过早。否则将有较多的 I_2 与淀粉指示剂结合，而这部分 I_2 在终点时解离较慢，造成终点拖后。
- ③ KSCN 溶液只能在临近终点时加入，否则大量的 I_2 的存在有可能氧化 SCN^- ，从而影响测定的准确度。



五、思考题

- 1、本实验加入**KI**的作用是什么？
- 2、本实验为什么要加入**KSCN**？为什么不能过早地加入？
- 3、若试样中含有铁，则加入何种试剂以消除对测定铜的干扰并控制溶液**pH** 为3~4？



实验十

工业苯酚纯度的测定



一、原理

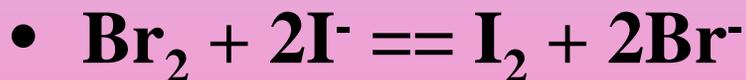
- 在苯酚的试样溶液中，加入一定过量的 KBrO_3 - KBr 标准溶液，酸化后， KBrO_3 和 KBr 作用产生 Br_2 ，其反应如下：



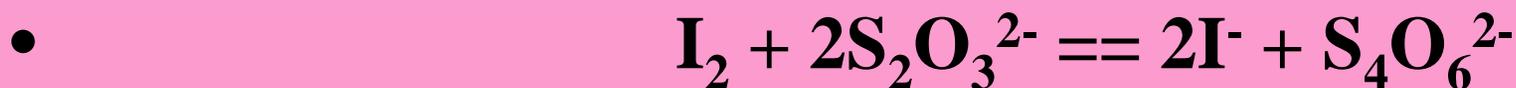
- 生成的 Br_2 与苯酚反应：



- 待取代反应进行完毕后，加入过量 KI ，使其与溶液中过量的 Br_2 作用，反应是：



- 析出的 I_2 ，以淀粉溶液为指示剂，用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定



- 苯酚的含量可按下式算出:

$$C_6H_5OH\% = \frac{(C_{KBrO_3}V_{KBrO_3} - C_{Na_2S_2O_3}V_{Na_2SO_3} \frac{1}{6}) \times \frac{1}{1000} \times M_{C_6H_5OH}}{W(g)} \times 100\%$$



二、试剂

- 工业苯酚试样
- **KBrO₃ (s)** (分析纯或基准试剂)
- **KBr (s)** (分析纯)
- **KI 100g·L⁻¹**水溶液
- 淀粉指示剂 **5g·L⁻¹**(见实验16)
- **NaOH溶液100g·L⁻¹**
- **Na₂S₂O₃标准溶液 0.1mol·L⁻¹**
- **HCl溶液 1:1**



三、步骤

- **1、KBrO₃-KBr标准溶液的配制** 称取干燥过的KBrO₃试剂1.6700g,置于100mL烧杯中,加入10g KBr,用少量水溶解后,定量转入500mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液的浓度为0.02000mol·L⁻¹



- 2、苯酚纯度的测定
- 准确称取0.2~0.3g工业苯酚于盛有5mL 100 g·L⁻¹NaOH溶液的100mL烧杯中，再加少量水溶解，然后定量转入250mL容量瓶中，再用水稀释至刻度，混匀后，准确吸取此试液10mL于250mL碘量瓶中，再吸取10mL 0.02000 mol·L⁻¹KBrO₃-KBr标准溶液放入碘量瓶中，并加入1:1 HCl溶液，迅速加塞振摇1~2min，静置5~10 min。



- 生成三溴苯酚白色沉淀和 Br_2 。加入 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ KI溶液10mL，摇匀后静置5~10 min。用少量水（用洗瓶）冲洗瓶塞及瓶颈上附着物，再加水25mL，最后用 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至淡黄色。加3mL $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 淀粉溶液，继续滴定至蓝色消失，即为终点。记下消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液体积，并同时作空白试验。根据实验结果算出苯酚的含量。



四、注意事项

- (1)由于苯酚与 Br_2 的反应进行较慢，再加上 Br_2 又极易挥发，因此不能用 Br_2 作标准溶液直接进行滴定，而要使用 KBrO_3 - KBr 标准溶液，在酸性介质中 KBrO_3 与 KBr 反应要产生相当量的 Br_2 ，与苯酚进行溴代反应，这样就可克服上述 Br_2 易挥发的缺点。



- (2) 苯酚与 Br_2 反应完毕后，过量的 Br_2 再用还原剂标准溶液滴定。但是一般常用的还原性滴定剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 易被 Br_2 、 Cl_2 等较强氧化剂非定量地氧化为 SO_4^{2-} ，因而不能使用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液直接滴定 Br_2 。因此过量的 Br_2 再以过量的 KI 与其作用，析出的 I_2 ，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定。



- (3)由于 KBrO_3 很容易从水溶液中重结晶而提纯，故可以直接配成准确浓度的标准溶液，不需标定。若 KBrO_3 试剂纯度不高时，要先配成近似浓度，然后再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液标定 KBrO_3 溶液的浓度。
- (4)苯酚在水中的溶解度较小，加入 NaOH 溶液后， NaOH 能与苯酚生成易溶于水的苯酚钠。



- (5)或吸取约 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚试液 $16\sim 22\text{mL}$ 。
- (6)由于 $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 溶液遇酸即迅速产生游离 Br_2 ， Br_2 容易挥发，因此加 HCl 溶液时，应将瓶塞盖上（不要盖严），让 HCl 溶液沿瓶塞流入后，随即塞紧，并加水封住瓶口，以免 Br_2 挥发损失。
- (7)在放置的过程中，应不断加以摇动。



五、思考题

- 1、以 KBrO_3 和碘量法配合使用来测定苯酚的基本原理是什么？在测定过程中应该注意些什么？
- 2、为什么测定苯酚要在碘量瓶中进行？若用锥形瓶代替碘量瓶会产生什么影响？
- 3、为什么加 HCl 和 KI 溶液时，均不能将瓶塞打开，而只能稍松开瓶塞，沿瓶塞迅速加入，随即塞紧瓶塞？



- 4、什么叫“空白试验”？它的作用是什么？由空白试验的结果怎样计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度？这与通常使用基准试剂标定标准溶液的浓度有何不同？其优点是什么？
- 5、在苯酚的测定中，苯酚与 KBrO_3 反应时它们的物质的量之比是多少？又苯酚与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应时它们的物质的量之比为多少？



实验十一

邻二氮菲分光光度法测定铁 及仪器的清理归还



一、实验原理

- 邻二氮菲（phen）和 Fe^{3+} 在 $\text{pH}=3\sim 9$ 的溶液中，生成一种稳定的橙红色络合物 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ ，其 $\lg K = 21.3, k_{508} = 1.1 \times 10^4 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，铁含量在 $0.1\sim 6\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内遵守比尔定律。
- 显色前需用盐酸羟胺或抗坏血酸将 Fe^{3+} 全部还原为 Fe^{2+} ，然后再加入邻二氮菲，并调节溶液酸度至适宜的显色酸度范围。



- 用分光光度法测定物质的含量，一般采用标准曲线法，即配制一系列浓度的标准溶液，在实验条件下依次测量各标准溶液的吸光度（ A ），以溶液的浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。在同样实验条件下，测定待测溶液的吸光度，根据测得吸光度值从标准曲线上查出相应的浓度值，即可计算试样中被测物质的质量浓度。



二、仪器和试剂

- 1、仪器 721或722型分光光度计。
- 2、试剂
- (1) $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 铁标准储备液 准确称取**0.702 0g** $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于烧杯中,加少量水和**20mL 1:1 H_2SO_4** 溶液,溶解后,定量转移到**1L**容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- (2) $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 铁标准溶液 可用铁储备液稀释配制。
- (3) $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸羟胺水溶液 用时现配。



- (4) $1.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻二氮菲水溶液 避光保存,溶液颜色变暗时即不能使用。
- (5) $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸钠溶液。
- (6) $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液



三、实验步骤

- 1、显色标准溶液的配制
- 在序号为1~6的6只50mL容量瓶中，用吸量管分别加入0, 0.20,0.40,0.60,0.80,1.0mL铁标准溶液(含铁 $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),分别加入1mL $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸羟胺溶液,摇匀后放置2min,再各加入2 mL $1.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻二氮菲溶液、5mL $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸钠溶液，以水稀释至刻度，摇匀。



- 2、吸收曲线的绘制
- 在分光光度计上，用**1cm**吸收池，以试剂空白溶液（1号）为参比，在**440~560nm**之间，每隔**10nm**测定一次待测溶液（5号）的吸光度A，以波长为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制吸收曲线，从而选择测定铁的最大吸收波长。



- 3、标准曲线的测绘
- 以步骤1中试剂空白溶液（1号）为参比，用1cm吸收池，在选定波长下测定2~6号各显色标准溶液的吸光度。在坐标纸上，以铁的浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。



- 4、铁含量的测定 试样溶液按步骤1显色后，在相同条件下测量吸光度，由标准曲线计算试样中微量铁的质量浓度。



四、思考题

- 1、用邻二氮菲测定铁时，为什么要加入盐酸羟胺？其作用是什么？试写出有关反应方程式。
- 2、根据有关实验数据，计算邻二氮菲-Fe(II)络合物在选定波长下的摩尔吸收系数。
- 3、在有关条件实验中，均以水为参比，为什么在测绘标准曲线和测定试液时，要以试剂空白溶液为参比？



721型分光光度计

- (一) 性能与结构
- 721型分光光度计是在可见光谱区域内使用的一种单光束型仪器，工作波长范围为360~800nm，以钨丝白炽灯为光源，棱镜单色器，采用自准式光路，用GD—7型真空光电管作为光电转换器，以场效应管作为放大器，微电流用微安表显示。
- 721型分光光度计的结构如图所示。



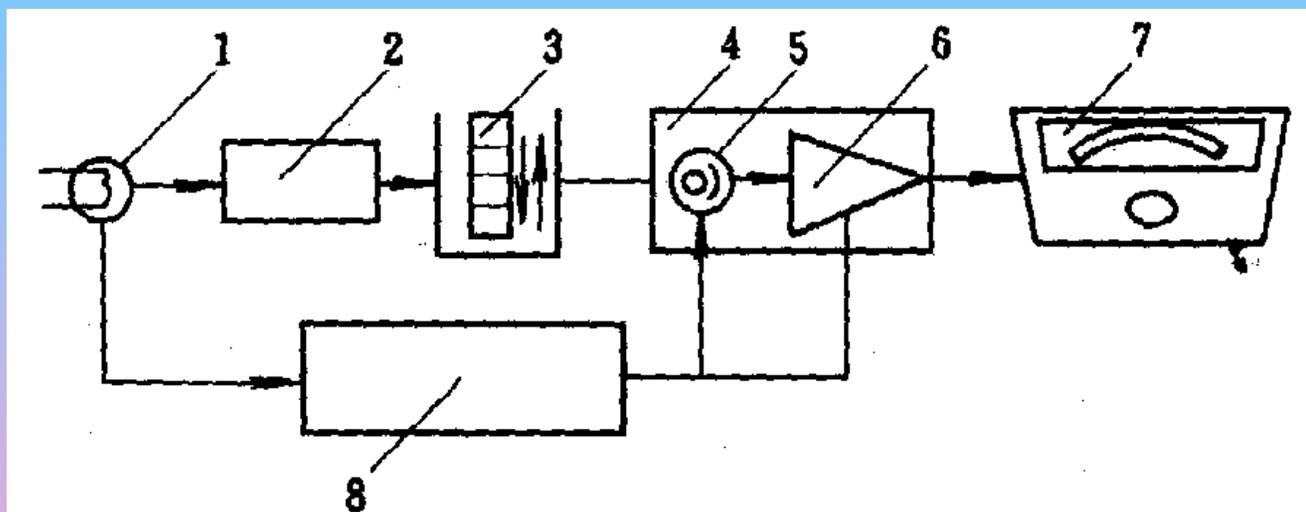


图 2-1-1 721 型分光光度计结构示意图

1. 光源 2. 单色器 3. 吸收池 4. 光电管暗盒 5. 光电管
6. 放大器 7. 微安表 8. 稳压器

- (二) 仪器操作步骤
- 721型分光光度计的面板功能如图所示。

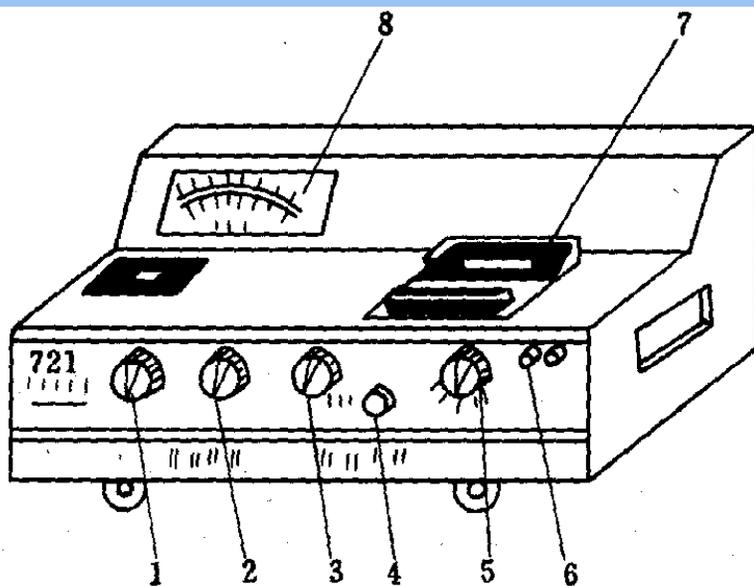


图 2-1-2 721 型分光光度计面板功能图

1. 波长调节旋钮 2. 调“0”电位器 3. 光量调节器 4. 吸收池座架拉杆 5. 灵敏度选择
6. 电源开关 7. 试样室盖 8. 微安表

- 1、检查微安表指针是否指“0”，若不在零位可调节零点校正螺丝，使指针位于“0”刻线上。
- 2、接通电源开关，立即打开试样室盖，预热20min。
- 3、调节波长旋钮，使波长读数盘的刻线对准选用的单色光波长，并选择合适的灵敏度档。旋转调“0”旋钮，使微安表指针位于透射比“0”处。
- 4、将参比溶液和待测溶液分别装入选定的吸收池中，然后将它们依次置于试样室中的吸收池架上，通常把盛放参比溶液的吸收池放在第一格内。



- 5、将试样室盖轻轻地合上，即打开光闸，使参比溶液位于光路上，光线透过参比溶液照射在光电管上。调节100%光量调节旋钮，使微安表指针指在透射比“100%”处。重复几次调节透射比“0”和“100%”，直至稳定不变。
- 6、将待测溶液推入光路，即可在微安表上直接读出溶液的吸光度或透射比。



- (三) 注意事项
- 1、若连续测定时间过长，光电管会疲劳造成读数漂移。因此，每次读数后应随手打开试样室盖（光闸自动关闭）。
- 2、仪器灵敏度选择原则 在一定波长下，当参比溶液处于光路时，能够调节光量使透射比达**100%**即可。该仪器的放大灵敏度分为五档，从**1**到**5**逐档增加，在保证能使参比溶液顺利调到透射比**100%**的情况下，尽可能采用较低档，使仪器有更高的稳定性。

