

第五章 基础分析化学实验

5.1 滴定分析实验

5.1.1 基本操作练习

实验一 天平称量练习*

一、实验目的

1. 了解分析天平的基本构造，称量原理。
2. 通过分析天平的称量练习，学会熟练的使用分析天平。
3. 掌握常见的几种称量方法，训练准确称取一定量的试样。

二、方法原理

分析用的光电天平是根据杠杆原理制造的，如图下图所示。设有一杠杆为 ABC，B 为支点，A、C 两点所受的力分别为 Q、P，当达到平衡时，支点两边的力矩相等，即：

$$Q \times AB = P \times BC$$

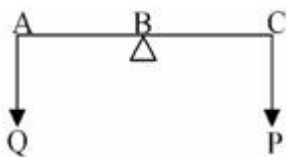


图 5-1 杠杆作用原理

如果 B 正好是 ABC 的中点，则 $\overline{AB} = \overline{BC}$ ，两臂长度相等。此时若 P 代表物体的重量，Q 代表砝码的重量，当天平到达平衡时，物体的重量即等于砝码的重量， $P=Q$ 。

电子天平的称量依据是电磁力平衡原理。电子天平的重要特点是在测量被测物体的质量时不用测量砝码的重力，而是采用电磁力与被测物体的重力相平衡的原理来测量的。秤盘通过支架连杆与线圈连接，线圈置于磁场内。在称量范围内时，被测重物的重力 mg 通过连杆支架作用于线圈上，这时在磁场中若有电流通过，线圈将产生一个电磁力 F ，方向向上，电磁力 F 和秤盘上被测物体重力 mg 大小相等、方向相反从而达到平衡，同时在弹性簧片的作用下使秤盘支架回复到原来的位置。即处在磁场中的通电线圈，流经其内部的电流 I 与被测物体的质量成正比，只要测出电流 I 即可知道物体的质量 m 。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) 石英砂
- (2) 装有石英砂的称量瓶 1 个

2. 主要仪器

- (1) 电子天平
- (2) 洁净干燥的瓷坩埚 2 个
- (3) 镊子和药勺各 1 把

四、实验步骤

1. 天平的检查。检查天平是否保持水平，天平盘是否洁净，若不干净可用软毛刷刷净，天平各部件是否在原位。

2. 天平零点的检查和调整。启动天平，检查投影屏上标尺的位置，如果零点与投影屏上的标线不重合，可拨动旋钮附近的扳手，挪动投影屏位置，使其重合。

3. 直接称量法。首先用铅笔在两个坩埚底部分别标上“1”号、“2”号，然后左手用镊子夹取 1 号瓷坩埚，置于天平左盘中央，右盘加砝码，1 g 以下圈码用转动指数盘自动加取。

待天平平衡后，记下盘中砝码重量、指数盘的圈码重量，并从投影屏上直接读出 10 mg 以内的重量，即为 1 号坩埚的重量 W_1 。再用药勺往坩埚内加石英砂 0.9000~1.1000 g (注意：石英砂不要洒在天平盘上)，称出其准确重量，记下 W_2 。求出石英砂准确重量 W 。

$$W = W_2 - W_1$$

用 2 号瓷坩埚重复一次。

4. 固定重量称量法。同 3 称出 1 号瓷坩埚重量 W_1 ，在右盘加砝码 0.5000 g，然后往瓷坩埚内加入略小于 0.5 g 的石英砂，再轻轻振动药勺，使样品慢慢撒入瓷坩埚中，直到投影屏上的读数与称量坩埚时的读数一致。若不慎超过 0.5 g，先关天平，再用药勺小心取出一点样品，重复前面的操作，直到所称重量为 0.5000 为止。此时称取石英砂的重量与砝码的重量相等。

用 2 号瓷坩埚重复一次。

5. 差减法称量。

(1) 左手用镊子从干燥器中取出 1 号坩埚，置于天平左盘上，右盘上加砝码及圈码。称出 1 号坩埚的重量 W_0 g，同样称出 2 号坩埚的重量 W'_0 g。

(2) 从干燥器中取出盛有石英砂的称量瓶一个，切勿用手拿取，用干净的纸条，套在称量瓶上，手拿取纸条放在天平盘上，称得称量瓶加石英砂的重量 W_1 g。

(3) 用一干净的纸条，套在称量瓶上，用手拿取，再用一小块纸包住瓶盖，在坩埚上方打开称量瓶，用盖轻轻敲击称量瓶，转移石英砂 0.3~0.4 g 于 1 号坩埚内，然后准确称出称量瓶和剩余石英砂的重量 W_2 g。

以同样方法转移 0.3~0.4 g 石英砂于 2 号坩埚中，再准确称出称量瓶和剩余石英砂的重量 W_3 g。

(4) 准确称出两个坩埚加石英砂的重量，分别记为 W_4 和 W_5 。

(5) 数据记录表格见附件

五、注意事项

1. 称坩埚、称量瓶之前均要检查天平零点。
2. 启动天平和旋转指数盘动作要轻。
3. 标尺向哪边移，说明哪边重。
4. 原始记录不得随意记在小纸片上，而应记在实验报告本上。
5. 称量瓶与小坩埚除放在干燥器内和天平盘上外，须放在洁净的纸上，不得随意乱放，以免沾污。

六、思考题

1. 什么情况下选用差减法称量？
2. 什么情况下选用固定法称量？

实验二 滴定分析操作练习（一）*

一、实验目的

1. 认识各种容量仪器，了解它们的用途和使用方法。
2. 掌握容量仪器的正确洗涤方法及试液的配制方法。

二、方法原理

在洗涤中，合成洗涤剂的去污，首先是洗涤剂的湿润作用，降低和削弱污垢与物体之间的吸引力，使吸附强度减弱，在水的冲击力作用下脱落，油基污垢受合成洗涤剂湿润乳化、分散、增溶等作用被卷离而悬浮于洗液中。

铬酸洗液的去污，是利用重铬酸钾的强氧化性和浓硫酸的强酸性，通过化学作用将物质表面的污染物拉入洗涤液中。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) HCl 溶液： $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- (2) NaOH：A·R
- (3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ：C·P
- (4) H_2SO_4 ：L·R

2. 主要仪器

- (1) 滴定管：酸式、碱式各一支。
- (2) 移液管：25 mL 1 支
- (3) 锥形瓶：250 mL 3 个
- (4) 烧杯：500 mL、250 mL 各 1 个
- (5) 试剂瓶：500 mL 玻璃瓶、塑料瓶各 1 个
- (6) 量筒：100 mL、25 mL 各 1 个

四、实验步骤

1. 配制铬酸洗液。称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 7.5g 放入烧杯中加入 10 mL 水，加热溶解，取下稍冷，沿壁慢慢倒入 150 mL 浓硫酸，并不断搅拌，加热使之完全溶解。冷却后倒入试剂瓶中备用。

2. 酸式滴定管和碱式滴定管都先检查是否漏水，然后按要求洗涤干净。

3. 洗净 25 mL 移液管及所需试剂瓶。

4. $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液的配制

用量筒量取 380 mL 水倒入 500 mL 烧杯中，再量取 20 mL $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液一边搅拌一边顺杯壁倒入水中，搅拌均匀后转入 500 mL 玻璃试剂瓶中，盖紧盖，摇匀备用。

5. $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的配制

用小烧杯在台秤上称取 1.6 g 固体 NaOH，加入 50 mL 水搅拌使其完全溶解，然后转入 500 mL 塑料试剂瓶内，再加入 350 mL 水，盖紧，摇匀备用。

五、注意事项

1. 配制铬酸洗液时，加入浓硫酸时，一定要慢并充分搅拌。
2. 铬酸洗液可反复使用，故在使用时，尽量避免引入水。若有废洗液，一定要倒入专门的废液缸中。
3. 使用台秤前，也需要仔细调零点，特别是称量较少量的物质时。

六、思考题

1. 容量器皿洗净的标志是什么？
2. 配制铬酸洗液是否要在分析天平上称 $K_2Cr_2O_7$ ？为什么？

实验三 滴定分析操作练习（二）*

一、实验目的

1. 掌握容量仪器的操作技术，练习正确读数，正确观察滴定终点。为滴定分析实验做好准备。
2. 了解滴定分析的一些基本要求，了解原始数据和有效数字在定量分析中的重要性。

二、方法原理

本实验为滴定分析操作练习，是通过酸碱相互滴定（中和反应）来实现。当有不同浓度的酸或碱时，滴定时消耗的碱或酸应该相互对应。由此来检验滴定者在操作方面的掌握的程度。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) HCl 溶液：0.1 mol·L⁻¹
- (2) NaOH 溶液：0.1 mol·L⁻¹
- (3) 酚酞指示剂：0.5%乙醇溶液
- (4) 甲基橙指示剂：0.1%水溶液

2. 主要仪器

- (1) 滴定管：酸式 1 支
- (2) 移液管：25 mL 1 支
- (3) 锥形瓶：250 mL 3 个
- (4) 洗瓶：1 个
- (5) 试剂瓶：500 mL 玻璃瓶、塑料瓶各 1 个
- (6) 量筒：100 mL、25 mL 量杯各 1 个

四、实验步骤

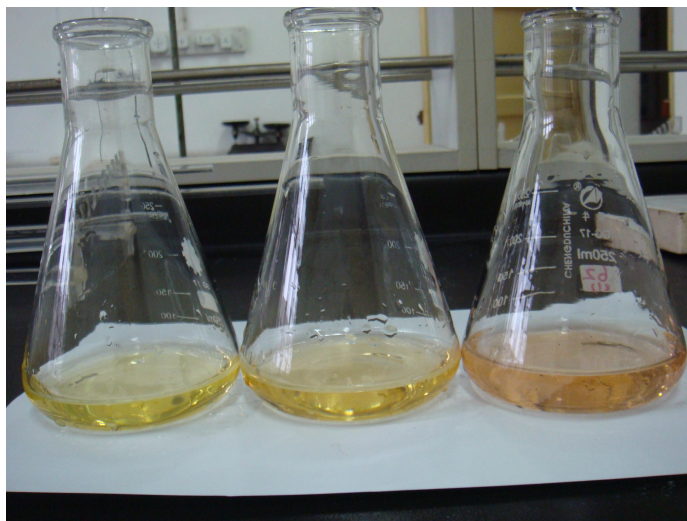
1. 在酸式滴定管中装入 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液，调节至 0.00 mL 刻度。
2. 在碱式滴定管中装入 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液，调节至 0.00 mL 刻度。以每分钟 10 mL

的速度放出 20.00 mL 的 NaOH 溶液至 250 mL 锥形瓶中。加入 1 滴甲基橙指示剂（注意：滴管要垂直加入），用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定至溶液由黄变橙，记下读数。自碱式滴定管中再放出 2.00 mL NaOH 溶液（此时滴定管读数为 22.00 mL），继续用 HCl 溶液（不要重新装入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液）滴定至橙色，记下读数。如此继续，每次加入 2.00 mL NaOH 溶液得到一系列 HCl 滴定数据（累积体积，即从 0.00 开始），求历次滴定的体积比 $V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$ ，各次相对偏差应不超过 2‰。

3. 用移液管吸取 25.00 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液于 250 mL 锥形瓶中，加入 4 滴酚酞指示剂，用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定至粉红色刚刚出现为止（半分钟内不褪色即为终点），记下读数。平行滴定三份，计算 $V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$ ，相对偏差应不超过 2‰。

五、注意事项

1. 每次滴定时，应都从零点开始，以确保使用的滴定管体积相同。
2. 每次放出的溶液的体积应与规定的体积相同。
3. 练习基本操作时，要注意动作的规范性，并严格按照要求去做。
4. 甲基橙颜色变化如图 5-2 所示，(a) 黄色；(b) 为刚有橙色；(c) 已有明显橙色。



(a) (b) (c)

图 5-2 甲基橙颜色变化示意图

六、思考题：

1. 滴定管和移液管在使用前如何处理？为什么？用来滴定的锥形瓶是否需要干燥，是否需要用被滴定溶液润洗几次以除去其水份？为什么？
2. 遗留在移液管口内部的少量溶液，是否应当吹出去？为什么？

实验四 容量器皿的校准

一、实验目的

1. 了解容量器皿校准的基本原理。
2. 了解容量瓶和移液管的校准方法。

二、方法原理

欲使分析结果准确，所用量具须有足够的准确度，但有些容量器皿达不到要求，故需校准。

校准的方法通常是称量容器中容纳或释放出的纯水重，由 $V_{20} = \frac{W_t}{d_t}$ 直接计算出他的容

积(V_{20})，或用一已经校准过的容器间接地校准另一容器。式中

V_{20} 容器在 20℃时的容积。

W_t 容器中容纳或释放出的纯水在 $t^\circ\text{C}$ ，于大气中，以黄铜砝码称量所得重量。

d_t 考虑了进行校准时的温度，空气浮力影响后，水在 $t^\circ\text{C}$ 时的密度，制表 1

表 5-1 20℃时体积为一升的水在 $t^\circ\text{C}$ 时重量 (g)

$t^\circ\text{C}$	g	$t^\circ\text{C}$	g	$t^\circ\text{C}$	g	$t^\circ\text{C}$	G
10	998.39	16	997.80	22	996.81	28	995.44
11	998.32	17	997.66	23	996.60	29	995.18
12	998.23	18	997.51	24	996.39	30	994.92
13	998.14	19	997.35	25	996.17	31	994.64
14	998.04	20	997.18	26	995.94	32	994.34
15	997.93	21	997.00	27	995.69	33	994.06

故校准后的体积是指该容器在 20℃时的容积。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

(1) 蒸馏水

2. 主要仪器

- (1) 移液管：25 mL1 支。
- (2) 容量瓶：250 mL1 个
- (3) 滴定管：酸式 50 mL1 支
- (4) 锥形瓶：磨口 50 mL1 个
- (5) 温度计：1 支
- (6) 烧杯：250 mL1 个
- (7) 二等分析天平：1 台

四、实验步骤

1. 滴定管校正

将欲校准的滴定管洗净，加入与室温达平衡的蒸馏水（可事先用烧杯盛蒸馏水，放在天平室内，并且杯中插有温度计，测量水温，备用）至零线刻度以下附近，记录水温 ($t^\circ\text{C}$) 及滴定管中水面（弯月形）的起始读数(mL)。

称量 50 mL 磨口锥形瓶（磨口及外部保持洁净及干燥，以便称量）的重量，再以正确操作由滴定管中放出 15.00 mL 水于上述磨口锥形瓶中（勿将水滴在磨口上）盖紧，称量。两次重量之差即为滴定管中放出的水重。

用同样方法测得滴定管 0.00~20.00, 0.00~25.00, 0.00~30.00, 0.00~35.00, 0.00~40.00 mL 刻度间放出水的重量。由表 1 查得校准温度下，一升水的重量，算出滴定管所测

各段的真正容积。列出滴定管校正表，见附页。

称准至 0.01 g，每段重复一次，两次校正值之差不得超过 0.02 mL，结果取平均值。并将所得结果绘制成以滴定管读数为横坐标，以校正值为纵坐标的校正曲线。

2. 移液管的校正

方法同上。由移液管放出的水的重量，计算出它的真正容积。重复一次，两次校正值之差不超过 0.02 mL。

3. 容量瓶的校正

用已校正的移液管进行间接校准。用 25 mL 移液管移取蒸馏水至洗净而干燥的容量瓶（250 mL）中，移取十次后，仔细观察溶液弯月面是否与标线相切，否则另作一新的标记。由移液管的真正容积可知容量瓶的容积（至新标线）。经相对校正后的移液管和容量瓶，应配套使用。

五、注意事项

校正容量仪器时，必须严格遵守它们的使用规则。

六、思考题

校正时为什么只须称准至 0.01 g？

5.1.2 酸碱滴定法

实验五 酸碱滴定法测定 HCl 和 NaOH 的浓度*

一、实验目的

1. 了解基准物质的处理方法和标准溶液的配制方法。
2. 了解酸碱滴定法测定酸或碱的原理。

二、方法原理

HCl 浓度的标定是以 Na_2CO_3 作基准物质，甲基橙作指示剂，滴定至溶液由黄色到橙色即为终点。

NaOH 浓度的测定是以甲基橙为指示剂，用标准 HCl 溶液滴定 NaOH，当指示剂由黄色变为橙色即为终点。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) Na_2CO_3 : A·R. (270℃干燥 2 h，并保存在干燥器内)
- (2) 甲基橙作指示剂：0.1%水溶液
- (3) HCl 溶液：0.1 mol·L⁻¹

2. 主要仪器

- (1) 滴定管：1 支
- (2) 移液管：25 mL 1 支
- (3) 锥形瓶：250 mL 3 个

- (4) 烧杯：500 mL 2 个
- (5) 试剂瓶：500 mL 玻璃瓶 1 个
- (6) 量筒：100 mL、25 mL 各 1 个
- (7) 容量瓶：250 mL 1 个

四、实验步骤

1. HCl 浓度的标定

在分析天平上用称量瓶准确称取无水碳酸钠 1.2 g~1.5 g，置于 250 mL 烧杯中，加 50 mL 水搅拌溶解后，定量转入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀备用。

用移液管移取 25.00 mL 上述 Na_2CO_3 标准溶液于 250 mL 锥形瓶中，加 1 滴甲基橙作指示剂，用 HCl 溶液滴定至溶液刚好由黄色变为橙色即为终点，记下所消耗的 HCl 溶液的体积。平行标定三份。计算出 HCl 溶液的浓度。

2. 未知碱浓度的测定

用移液管移取 25.00 mL 未知碱液于 250 mL 锥形瓶中，加 1 滴甲基橙作指示剂，用 HCl 溶液滴定至溶液刚好由黄色变为橙色即为终点，记下所消耗的 HCl 溶液的体积。平行滴定三份。计算出未知碱溶液的浓度。

五、注意事项

- 1. 无水碳酸钠易吸水，故称量时要尽量减少无水碳酸钠与空气接触时间，同时要注意有可能粘在瓶口的样品。
- 2. 标定时，在接近终点时要用力摇动锥形瓶，赶走二氧化碳，以防止终点的改变。

六、思考题

- 1. NaOH 和 HCl 可否作为基准物质？能否在容量瓶中配得 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液？
- 2. NaOH 溶液如放置时间长后，用 HCl 滴定，以酚酞作指示剂和用甲基橙作指示剂有何不同？
- 3. 说明本实验的误差来源？如何消除？

实验六 有机酸摩尔质量的测定*

一、实验目的

- 1. 进一步地熟练掌握定量化学分析的基本操作。
- 2. 进一步地熟练掌握酸或碱的分析方法。

二、方法原理

物质的酸碱摩尔质量可以根据滴定反应从理论上进行计算。本实验要求准确测定一种有机酸的摩尔质量，并与理论值进行比较。

大多数有机酸是固体弱酸，如果易溶于水，且有 $K_a \geq 10^{-7}$ ，即可在水溶液中用 NaOH 标准溶液进行滴定。反应产物为强碱弱酸盐。由于滴定突跃发生在弱碱性范围内，故常选用酚酞为指示剂，滴定至溶液呈微红色即为终点。根据 NaOH 标准溶液的浓度和滴定时用的毫升数，计算该有机酸的摩尔质量。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) NaOH 溶液： $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- (2) 酚酞指示剂：0.5%乙醇溶液
- (3) 邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)基准试剂：100~125℃干燥备用，干燥温度不宜过高，否则脱水而成为邻苯二甲酸酐。
- (4) 有机酸试样

2. 主要仪器

- (1) 滴定管：1 支
- (2) 移液管：25 mL 1 支
- (3) 锥形瓶：250 mL 3 个
- (4) 烧杯：500 mL 1 个
- (5) 量筒：100 mL 1 个
- (6) 容量瓶：250 mL 1 个

四、实验步骤

1. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的标定

准确称取 0.4~0.6 g 邻苯二甲酸氢钾三份，分别放入 250 mL 锥形瓶中，加 20~30 mL 热水溶解后，加入 5 滴 0.5% 酚酞指示剂，用 NaOH 溶液滴定至溶液呈现微红色即为终点，平行标定三份。计算 NaOH 标准溶液的量浓度。

2. 测定有机酸的摩尔质量

准确称取 0.15~0.17 g 有机酸试样三份{其中一份由老师称量}分别置于 250 mL 锥形瓶中，加水 25 mL 溶解后，摇匀。加酚酞指示剂 5 滴。用 NaOH 标准溶液滴定至溶液呈现微红色，半分钟不褪色即为终点。计算此有机酸摩尔质量的平均结果和测定结果的相对平均偏差。并将结果与理论值比较。计算分析结果的绝对误差和相对误差。

五、注意事项

1. 锥形瓶口较小，故称量时要做到不能让样品洒在瓶外。
2. 邻苯二甲酸氢钾需微热溶解，要注意溶解完全；若溶解时温度较高，需冷却后再滴定。

六、思考题

1. 本实验为什么要用酚酞作指示剂？
2. 邻苯二甲酸氢钾的干燥条件是什么？
3. 如何配制不含 CO_2 的 NaOH 溶液？

实验七 工业醋酸中醋酸含量的测定

一、实验目的

1. 了解强碱滴定弱酸的反应原理及指示剂的选择。
2. 熟练滴定操作及移液管和容量瓶等的正确使用。

二、方法原理

工业醋酸中主要成份为醋酸，并且还含有硫酸盐、氯化物等杂质。醋酸系较弱酸，可用标准 NaOH 溶液滴定，以酚酞作指示剂，从而测得其中醋酸的含量。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) 邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)基准物质：100~125℃干燥备用
- (2) NaOH 溶液： $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- (3) 酚酞指示剂：0.5%乙醇溶液
- (4) 工业醋酸试液

2. 主要仪器

- (1) 滴定管：1 支
- (2) 移液管：25 mL 1 支
- (3) 锥形瓶：250 mL 3 个
- (4) 烧杯：500 mL 1 个
- (5) 量筒：100 mL 1 个
- (6) 容量瓶：250 mL 1 个

四、实验步骤

1. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的标定

准确称取邻苯二甲酸氢钾 0.4~0.6 g 三份，分别置于 250 mL 锥形瓶中，各加入 25 mL 热水溶解后，加入 4 滴酚酞指示剂，用 NaOH 溶液滴定溶液刚好由无色变为粉红色 30 s 内不褪，即为终点。根据所消耗 NaOH 溶液的体积，计算 NaOH 标准溶液的浓度。

2. 试液中醋酸含量的测定

准确量取一定体积的工业醋酸试液，用 250 mL 容量瓶配制醋酸未知液，以蒸馏水稀释至刻度，摇匀后，移取 25.00 mL 该未知液于 250 mL 锥形瓶中（移取三份），加入 4 滴酚酞指示剂，用 NaOH 标准溶液滴定至溶液刚好出现淡红色，并在 30 s 内不褪，即为终点。根据所消耗 NaOH 溶液的体积，计算试液中醋酸的含量($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

五、注意事项

1. 单份称样标定时，同样要注意标定的偏差满足 0.2% 的要求。否则，继续标定直到达到要求为止。
2. 若样品颜色较深，影响终点观察，最好脱色后再滴。

六、思考题

1. 用酸碱滴定法测定醋酸含量的依据是什么？
2. 若不用酸碱滴定法，还可以用什么方法测定？

实验八 铵盐中氮含量的测定（甲醛法）

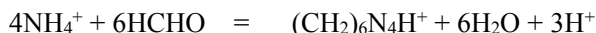
一、实验目的

1. 了解酸碱滴定法的应用，掌握甲醛法测定铵盐中氮含量的方法原理。

2. 了解甲醛法测定铵盐中氮特点，了解滴定方式改变对分析方法的影响。

二、方法原理

铵盐是一类常用的无机化肥。由于 NH_4^+ 的酸性太弱 ($K_a = 5.6 \times 10^{-10}$)，故无法用 NaOH 标准溶液直接滴定。铵盐与甲醛作用，可定量地生成六亚甲基四铵盐和 H^+ ：



由于生成的 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$ ($K_a = 7.1 \times 10^{-6}$) 和 H^+ 可用 NaOH 标准溶液滴定，滴定终点生成 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 是弱碱，故突跃在弱碱性范围，应用酚酞作指示剂，溶液呈微红色即为终点。

由上述反应可知， 1mol NH_4^+ 相当于 1mol H^+ 。

如果试样中含有游离酸，加甲醛之前应先以甲基橙为指示剂，用 NaOH 中和至溶液呈黄色。

甲醛法准确度差，但方法快速，故生产实际中应用较广，适用于强酸铵盐的测定。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

(1) NaOH 标准溶液： $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

(2) 酚酞指示剂：0.5%乙醇溶液

(3) 甲醛溶液：20%。甲醛中常含有微量酸，应事先除去，方法为：取原瓶装甲醛上层清液于烧杯中，加水稀释一倍，加入 2~3 滴 0.5% 酚酞指示剂，用 NaOH 溶液滴定至甲醛溶液呈现微红色。

(4) 邻苯二甲酸氢钾：100~125℃干燥备用

2. 主要仪器

(1) 滴定管：1 支

(2) 移液管：25 mL 1 支

(3) 锥形瓶：250 mL 3 个

(4) 烧杯：100 mL 1 个

(5) 量筒：100 mL、10 mL 各 1 个

(6) 容量瓶：250 mL 1 个

四、实验步骤

1. $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 的标定

准确称取 0.4~0.6 g 邻苯二甲酸氢钾三份，分别放入 250 mL 锥形瓶中，加 20~30 mL 热水溶解后，加入 5 滴 0.5% 酚酞指示剂，用 NaOH 溶液滴定至溶液呈现微红色即为终点，平行标定三份。计算 NaOH 标准溶液的量浓度。

2. 化肥试样中氮的测定

准确称取试样 3~4 g 于 100 mL 小烧杯中，加入少量水使之溶解，将溶液定量转移至 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度摇匀。平行移取三份 25.00 mL 试液于 250 mL 锥形瓶中，加入 10 mL 预先中和好的 20% 甲醛溶液，加酚酞指示剂 4 滴，充分摇匀。放置 1 分钟用 NaOH 标准溶液滴定至溶液呈现粉红色 30 s 不褪即为终点。计算氮的含量。

五、注意事项

1. 加入甲醛的量要适当，否则会影响实验结果。

2. 中和甲醛时要控制好滴定终点，否则会直接影响后面的滴定体积大小。

六、思考题

1. 本法测定氮时，为什么不用碱标准溶液直接滴定？
2. 加入甲醛的作用是什么？
3. 试样为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ， NH_4NO_3 ， NH_4Cl ， NH_4HCO_3 是否都可用本法测定？为什么？

实验九 直接酸碱滴定样品中的磷

一、实验目的

1. 了解用酸碱滴定法测定磷的原理，比较这种方法与重量法、分光光度法的优势和不足。
2. 学会灵活地利用酸碱理论知识来设计测定磷的方法。

二、方法原理

目前，对磷的测定方法有重量法、容量法和比色法，水泥分析应用较多的是酸碱滴定法。常规方法是利用使磷与钼酸铵反应生成磷钼钼酸铵黄色沉淀，用碱溶解沉淀后，再用酸滴定。本实验是采用直接酸碱滴定法测磷。其原理是先利用甲基橙做指示剂，用碱滴定，以消除其它盐存在对磷测定的影响。然后再利用酚酞做指示剂，用碱标准溶液滴定。

滴定反应如下：



三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) NaOH 标准溶液： $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- (2) HCl 溶液： $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- (3) 磷标准溶液： $1.000 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$
- (4) 酚酞指示剂：0.5%乙醇溶液
- (5) 邻苯二甲酸氢钾（基准物质）：100~125℃干燥备用

2. 主要仪器

- (1) 滴定管：1 支
- (2) 移液管：25 mL 1 支
- (3) 锥形瓶：250 mL 3 个
- (4) 烧杯：100 mL 1 个
- (5) 量筒：100 mL、10 mL 各 1 个
- (6) 容量瓶：250 mL 1 个

四、实验步骤

1. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 的标定

准确称取 0.4~0.6 g 邻苯二甲酸氢钾三份，分别放入 250 mL 锥形瓶中，加 20~30 mL 热水溶解后，加入 5 滴 0.5% 酚酞指示剂，用 NaOH 溶液滴定至溶液呈现微红色即为终点，平行标定三份。计算 NaOH 标准溶液的量浓度。

2. 实验方法

移取一定量磷标准液于 250 mL 烧杯中，用水稀释至 100 mL，加 10 mL $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液，加热煮沸，再冷却后加 5 滴甲基橙指示剂，用 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠标准溶液滴定至终点。再加 10 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴至红色为终点。由加酚酞后消耗氢氧化钠标液的体积计算磷的含量。

3. 样品分析

称样 0.500 g 于 250 mL 烧杯中，加 10 mL $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 及 5 mL $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl ，低温蒸发至不再冒烟。取下，冷却后用水冲洗烧杯壁，加水稀释至溶液体积为 100 mL。加热煮沸，再冷却后加 5 滴甲基橙指示剂，用 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠标准溶液滴定至终点。再加 10 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴至红色为终点。由加酚酞后消耗氢氧化钠标液的体积计算磷的含量。

五、注意事项

1. 最好选用磷酸二氢钾做磷基准物质来配制磷标准溶液。
2. 若加入甲基橙即为黄色，注意选用的实验方法就要改变。

六、思考题

1. 本实验中为什么要采用甲基橙指示剂？
2. 本实验与测定烧碱或纯碱的双指示剂法有何不同？
3. 为什么要采用要采用硝酸而不是直接用盐酸来溶解样品？

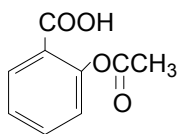
实验十 乙酰水杨酸含量的测定

一、实验目的

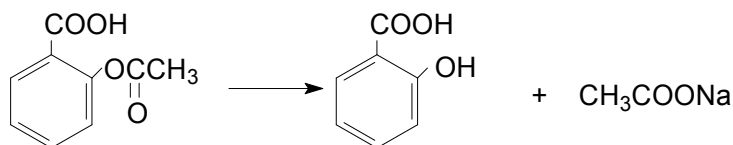
1. 了解复杂体系中酸碱滴定法的应用。
2. 掌握药物样品的处理方法。

二、方法原理

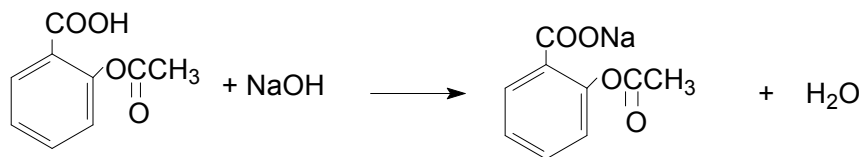
乙酰水杨酸(阿司匹林)是最常用的药物之一。它是有机弱酸 ($\text{p}K_{\text{a}}=3.0$)，结构式为：



摩尔质量为 $180.16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，微溶于水，易溶于乙醇。在 NaOH 或 Na_2CO_3 等强碱性溶液中溶解并分解为水杨酸(即邻羟基苯甲酸)和乙酸盐：



由于它的 pK_a 较小，可以作为一元酸用 NaOH 溶液直接滴定，以酚酞为指示剂。为了防止乙酰基水解，应在 10°C 以下中性冷乙醇介质中进行滴定、滴定反应为：



直接滴定法适用于乙酰水杨酸纯品的测定。而药片中一般都混有淀粉等不溶物，在冷乙醇中不易溶解完全，不宜直接滴定，可以利用上述水解反应，采用返滴定法进行测定。药片研磨成粉状后加入过量的 NaOH 标准溶液，加热一定时间使乙酰基水解完全。再用 HCl 标准溶液回滴过量的 NaOH。以酚酞的粉红色刚刚消失为终点。在这一滴定中， 1mol 乙酰水杨酸消耗 2mol NaOH。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): AR
- (2) NaOH: AR
- (3) HCl 溶液: $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- (4) 乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): 95%
- (5) 酚酞溶液: 0.2%(乙醇溶液)

2. 主要仪器

- (1) 滴定管: 1 支
- (2) 瓷研钵: 直径 75 mm, 洗净晾干, 配备药勺
- (3) 锥形瓶: 250 mL 3 个
- (4) 烧杯: 500 mL、100 mL 各 1 个
- (5) 量筒: 100 mL、20 mL 各 1 个
- (6) 试剂瓶: 500 mL 玻璃瓶、塑料瓶各 1 个

四、实验步骤

- (1) 配制 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液 400 mL。
- (2) 配制 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液 500 mL。
- (3) 乙醇的预中和

量取约 60 mL 乙醇置于 100 mL 烧杯中。加入 8 滴酚酞指示剂，在搅拌下滴加 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液至刚刚出现微红色，盖上表面皿，泡在冰水中。

(4) 乙酰水杨酸(晶体)纯度的测定

准确称取试样约 0.4 g，置于干燥的锥形瓶中。加入 20 mL 中性冷乙醇，摇动溶解后立即用 NaOH 标准溶液滴定至微红色为终点。平行滴定 3 次。计算试样的纯度(%)。3 次滴定结果的极差应不大于 0.3%，以其平均值为最终结果。

(5) 乙酰水杨酸药片的测定

① 样品测定

从教师处领取四粒药片，称量其总量(准至 0.001g)。在瓷研钵中将药片充分研细并混匀，转入称量瓶中。准确称取 $0.4 \pm 0.05\text{g}$ 药粉置于锥形瓶中。加入 40.00 mL NaOH 标准溶液，

盖上表面皿，轻轻摇动后放在水浴上用蒸汽加热 $15 \pm 2 \text{ min}$ ，其间摇动两次并冲洗瓶壁一次。迅速用自来水冷却，然后加入 3 滴酚酞溶液，立即用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液滴定至红色刚刚消失为终点。平行测定 3 份。

② NaOH 标准溶液与 HCl 溶液体积比的测定

在锥形瓶中加入 20.00 mL NaOH 标准溶液和 20 mL 水，在与测定药粉相同的实验条件下进行加热、冷却和滴定。平行测定 2 次或 3 次，计算 $V(\text{NaOH}) / V(\text{HCl})$ 值。

③ 计算测定结果

分别计算药粉中乙酰水杨酸的含量(%)和每片药中乙酰水杨酸的含量(g / 片)。

五、注意事项

1. 实验内容(5)中②也是一种空白试验。由于 NaOH 溶液在加热过程中会受空气中 CO_2 的干扰，给测定造成一定程度的系统误差(可称为空白值)，而在与测定样品相同的条件下滴定两种溶液的体积比。就可以基本上扣除空白。

2. 在水浴上加热的的时间以及冷却时间都要一致。

3. 学生可以自带样品进行分析。

六、思考题

1. 称取纯品试样(晶体)时，所用锥形瓶为什么要干燥？

2. 在测定药片的实验中，为什么 1 mol 乙酰水杨酸消耗 2 mol NaOH，而不是 3 mol NaOH？回滴后的溶液中，水解产物的存在形式是什么？

3. 请列出计算药粉中乙酰水杨酸含量的关系式。

实验 十一 酸碱滴定法测定食品中硅藻土中硅含量

一、实验目的

1. 了解用酸碱滴定法测定硅的基本原理。
2. 掌握食品样品的处理方法。
3. 学会用碱融法制备样品和酸碱滴定中消除干扰的方法。

二、方法原理

食品用硅藻土助滤剂中硅的测定方法主要有动物胶重量法和氢氟酸重量法。本实验是将试样经氢氧化钾熔融后，在强酸介质中与氟化铵和氯化钾生成六氟合硅酸钾(K_2SiF_6)沉淀，沉淀离心分离后水解析出氢氟酸，用氢氧化钠标准溶液进行滴定。

三、主要试剂

1. 主要试剂

- (1) 5%氯化钾乙醇溶液：称取氯化钾 5.0g 溶于水 50 mL，加乙醇(95%)50 mL。
- (2) NaOH 溶液： $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- (3) 邻苯二甲酸氢钾（基准物质）
- (4) 硅藻土样品
- (5) NaOH 固体：AR
- (6) HNO_3 ：
- (7) 草酸：10%

(8) NHF: 30%

(9) 酚酞指示剂: 0.2%

2. 主要仪器

(1) 滴定管: 1 支

(2) 镍坩埚: 1 个

(3) 马弗炉: 1 台 (4) 烧杯: 200 mL 塑料烧杯 1 个

(5) 离心机: 1 台 (备 20 mL 塑料离心管)

(6) 量筒: 100 mL、10 mL 各 1 个

四、实验步骤

准确称取硅藻土样品 0.1~0.2 g 于镍坩埚中，加入氢氧化钾固体 1~2 g，放入 550℃ 马弗炉中熔融 15 min，取出冷却，加少量水用塑料棒搅动溶解，转入塑料烧杯中，用少量水洗涤增涡 2~3 次后合并洗涤液于塑料烧杯中，使总体积不超过 15 mL 为宜。加硝酸 5 mL 于塑料烧杯中，中和氢氧化钾并呈强酸性，加草酸(10%) 1 mL，摇匀。加氟化铵(30%) 2 mL，饱和氯化钾 2 mL，摇匀，放入冷水中快速冷却，将沉淀及溶液转入 20 mL 塑料离心管中，以 3000 r·min⁻¹ 离心沉淀(如果离心管一次装不下，可离心后倾去上层清液再加溶液继续离心沉淀)。倾去上层清液后，用饱和氯化钾 3 mL 洗涤沉淀及烧杯，再离心分离。分离完全后在沉淀中加氯化钾乙醇溶液 2 mL，用塑料棒搅动并使沉淀转入原烧杯，如此 3~5 次。在烧杯中滴加酚酞(0.2%) 10 滴，用氢氧化钠中和至出现粉红色，加水 100 mL，在 70℃ 水浴中水解沉淀后趁热用氢氧化钠标准溶液滴定至出现粉红色。

五、注意事项

1. 生成沉淀和中和游离酸时要保持尽量小的体积及室温下操作，以防止五氟合硅酸钾水解。由于 F⁻ 存在，所有反应应在塑料烧杯中进行。

2. 将沉淀从离心管中转移时，要注意转移完全，同时也要注意溶液体积的控制。

六、思考题

1. 本实验为什么要用镍坩埚溶解样品？
2. 第一次用酚酞做指示剂滴定的目的何在？它的终点颜色会不会影响第二次用酚酞做指示剂的滴定？
3. 提取碱熔的物质时采用的硝酸，而不是盐酸，为什么？

实验十二 表面活性剂的化学分析

(一) 亚甲基蓝—氯仿法鉴定阴离子表面活性剂

一、实验目的

1. 了解阴离子表面活性剂的性质。
2. 掌握阴离子表面活性剂的鉴定方法。

二、实验原理

染料亚甲基蓝不溶于氯仿而溶于水，当其水溶液与氯仿共存时形成两相，且氯仿层基本无色。含有阴离子表面活性剂的水溶液与此两相系统接触摇动后，因亚甲基蓝与阴离子表面活性剂反应生成的络合物可溶于氯仿，故氯仿相呈蓝色即可说明试样中含有表面活性剂。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) 十二烷基硫酸钠
- (2) 亚甲基蓝
- (3) 无水硫酸钠
- (4) 浓硫酸
- (5) 氯仿

2. 主要仪器

- (1) 量杯
- (2) 试剂瓶
- (3) 带塞试管。

四、实验步骤

将 12 g 浓硫酸缓慢注入 50 mL 水中，冷却后加入亚甲基蓝 0.03 g 和无水硫酸钠 50 g，溶解后，用水稀释至 1 L。量取 5 mL 约 1% 的试样水溶液加入带塞的试管中，再加入 10 mL 亚甲基蓝溶液和 5 mL 氯仿，充分摇动后静置，若氯仿呈蓝色，则表示试样中有阴离子表面活性剂存在。

(二) 溴酚蓝法鉴定阳离子表面活性剂

一、实验目的

1. 了解阳离子表面活性剂的性质。
2. 掌握阳离子表面活性剂的鉴定方法。

二、实验原理

溴酚蓝与阳离子表面活性剂定量反应生成蓝色络合物，由此判断阳离子表面活性剂的存在。也可采用类同（一）中的方法，用溴酚蓝—氯仿法，振荡分离后，氯仿层呈蓝色表示有阳离子表面活性剂。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) 溴化十六烷基三甲基铵
- (2) 溴酚蓝溶液：将 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸钠 75 mL 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸 925 mL 混合，然后加入 0.1% 溴酚蓝乙醇（96%）溶液 20 mL，调节 pH 值至 3.6~3.9
- (3) 乙酸钠
- (4) 乙酸
- (5) 乙醇

2. 主要仪器

- (1) 量杯
- (2) 试剂瓶
- (3) 带塞试管。

四、实验步骤

将试样水溶液（浓度约 1%）调整至 pH 等于 7，加 2~5 滴试样溶液于 10 mL 溴酚蓝溶液中。若溶液呈深蓝色，则表示有阳离子表面活性剂存在。对长链氨基酸和甜菜碱类两性表面活性剂，呈现带蓝紫色荧光的亮蓝色。

溴酚蓝—氯仿法的实验步骤参考实验一）。

（三）聚氧乙烯非离子表面活性剂的鉴定

一、实验目的

1. 了解非离子表面活性剂的性质。
2. 掌握非离子表面活性剂的鉴定方法。

二、实验原理

聚氧乙烯型 n-sf 构型为氧原子内向的螺旋体结构，它类似于冠醚能与碱金属离子螯合生成大阳离子缔合物(n-sfK⁺),并进而与硫氰酸钴(II)络阴离子生成蓝色的离子缔合物(n-sfK⁺)(Co(NCS)₃⁻)。由此可鉴定非离子表面活性剂存在。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂
- (1) OP-10
- (2) 硫氰酸铵
- (3) 硝酸钴

2. 主要仪器

- (1)量杯
- (2) 试剂瓶
- (3) 带塞试管。

四、实验方法

将 174 g 硫氰酸铵与 28 g 硝酸钴共溶于 1 mL 水中。将上述硫氰酸钴试剂加入到 5 mL 约 1%试样的水溶液中，振荡混匀，静置 2 h 后观察溶液颜色，聚氧乙烯型表面活性剂表面活性剂的存在表面活性剂会使溶液呈蓝色。阴离子表面活性剂使溶液呈红紫或紫色，阳离子表面活性剂的存在则表面活性剂会产生蓝紫色沉淀而同时使溶液呈红紫色。

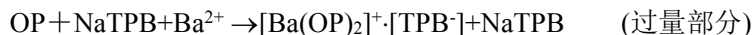
（四）非离子表面活性剂的定量分析

一、实验目的

1. 了解非离子表面活性剂的结构特点和测定原理。
2. 掌握非离子表面活性剂的定量分析方法。

二、实验原理

聚氧乙烯型非离子表面活性剂（OP）在 Ba^{2+} 存在下于酸性溶液中，与四苯硼酸钠盐（NaTPB）发生定量反应，生成非离子表面活性剂—钡—TPB 络盐：



此络盐不含结晶水和化合水且 TPB 与钡的结合比为 2: 1，与环氧乙烷的摩尔结合比为 1: (5.5±0.5)。

若 NaTPB 过量，则可以甲基橙为指示剂，用季铵盐标准溶液返滴定过量的 NaTPB。终点时，溶液由红色变为黄色，据此可定量测定非离子表面活性剂。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

(1) 四苯硼钠标准溶液

称取纯度为 99.5% 以上的 NaTPB 9 g 左右，溶于 1L 水中，加入 2 g 氢氧化铝，充分搅拌，过滤后取澄清液。用移液管移取上述溶液 20.00 mL，加入 3 滴 $0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化铝溶液，边搅拌边加入 50 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钾溶液，搅拌后放置 20 min，过滤，沉淀用四苯硼钠溶液饱和溶液和少量纯水洗净后，于 100°C 干燥 3 h，称重。

(2) 长链季铵盐标准溶液

称取约 4.6~4.8 g 十四烷基苄基二甲基氯化铵，溶于水中并稀释至 500 mL。用四苯硼钠标准溶液进行标定：

用移液管移取季铵盐溶液 10.00 mL，加 1 滴 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基橙指示剂，用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸调节 pH 至 3，然后用四苯硼钠标准溶液滴定至刚变红色即为终点。

(3) 10%氯化钡水溶液

(4) 氢氧化铝

(5) 氯化铝

(6) 氯化钾

(7) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl

2. 主要仪器

(1) 量杯

(2) 试剂瓶

(3) 移液管（10mL、20mL）

(4) 滴定管

(5) 循环水泵

(6) 布氏漏斗

(7) 真空干燥箱

(8) 干燥箱

四、实验步骤

称取含 50~100 mg 非离子表面活性剂的样品溶于 10 mL 水中，加 1 mL 10% 氯化钡水溶液。用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 调节至 pH=3，边搅拌边缓慢加入 20 mL 四苯硼钠标准溶液。将生成的络盐沉淀过滤，用 20 mL 水分几次将容器和沉淀洗净。沉淀于 60°C 真空干燥 3 h，

称重。

滤液用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 调节至 $\text{pH}=3$ ，加入 1~2 滴甲基橙指示剂，用季铵盐标准溶液滴定至甲基橙变为黄色即为终点。同时做空白实验。

$$x\% = \{[P-(b-a)cM]/m\} \times 100$$

- x : 非离子表面活性剂的质量百分数； P : 络盐沉淀量 (mg)；
 b : 空白实验消耗的阳离子表面活性剂标准溶液的体积 (mL)；
 a : 滴定消耗的阳离子表面活性剂标准溶液的体积 (mL)；
 c : 阳离子表面活性剂标准溶液的量浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)；
 m : 试样质量 (mg)。

五、注意事项

1. 振荡试管时，要防止溶液的冲出，必要时要打开塞子后再振荡。
2. 要将浓硫酸慢慢加入水中，不可反过来将水加入浓硫酸中。

六、思考题

1. 鉴定各种表面活性剂时，若表面活性剂浓度明显增大时，会有什么结果？
2. 四苯硼酸钠盐在定量测定非离子表面活性剂时起什么作用？

实验十三 HCl 和 HAc 混合液的电位滴定

一、实验目的

1. 了解除指示剂以外的确定终点方法。
2. 了解电位滴定法测定的原理，掌握电位滴定计的使用。

二、方法原理

强酸和弱酸混合液的滴定要比单一组份的酸碱滴定复杂，因此采用电位滴定法测定。在滴定过程中，随着滴定剂 NaOH 的不断加入，溶液的 pH 值不断在变化。因 HCl 是强酸， HCl 组份首先被滴定，达到第一化学计量点时，即出现第一个“突跃”，此时产物为 $\text{NaCl} + \text{HAc}$ 。继续用 NaOH 滴定， HAc 与 NaOH 溶液定量反应，达到化学计量点时，形成第二个“突跃”，滴定产物为 $\text{NaCl} + \text{NaAc}$ 。由加入的 NaOH 体积 V 和测得的 pH 值，绘制 $\text{pH}-V$ 滴定曲线，由此曲线分别确定 HCl 和 HAc 的化学计量点，从而计算混合液中 HAc 和 HCl 组份的含量。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) NaOH 溶液: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- (2) 邻苯二甲酸氢钾基准物
- (3) HAc-HCl 混合试液: $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAc}$ 与 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 等体积混合。
- (4) 酚酞指示剂: 0.2% 乙醇溶液
- (5) 标准缓冲溶液: $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ 与 $0.0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液等体积混合， pH 为 6.864。

2. 主要仪器

- (1) 电位滴定计或酸度计：1 台
- (2) 电磁搅拌器：1 台
- (3) 锥形瓶：3 个
- (4) 滴定管：1 支
- (5) 移液管：25mL 1 支
- (6) 烧杯：100mL 1 个
- (7) 量杯：50mL 1 个

四、实验步骤

1. $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的标定。在称量瓶中称量 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 基准物质，采用差减法称量，平行称三份，每份 $0.8 \sim 1.2 \text{ g}$ 分别倒入 250 mL 锥形瓶中，加入 $40 \sim 50 \text{ mL}$ 水溶解后，加入 2~3 滴 0.2% 酚酞指示剂，用待标定的 NaOH 溶液滴定至呈现微红色，保持半分钟不褪色，即为终点。平行测定三份，求得 NaOH 溶液的量浓度。

2. 电位滴定装置及使用方法：

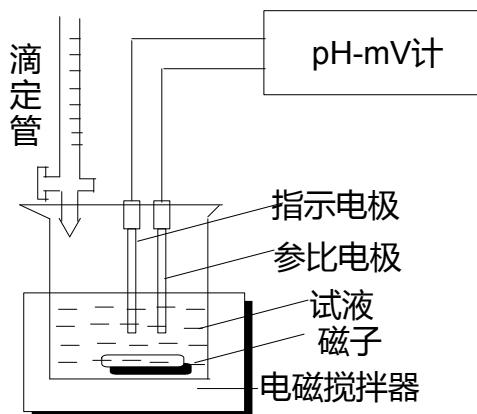


图 5-3 电位滴定装置示意图

- (1) 接通电源，仪器预热 10~15 分钟，仪器上各部分旋钮和开关恢复原位。
- (2) 调节零点。校正仪器指针指示 pH 满刻度处。
- (3) 定位。用标准缓冲溶液 pH 6.864 溶液定位。
- (4) (2)~(3)操作反复 2~3 次，检查仪器正常后，再测液。吸取试液 25.00 mL 于 100 或 150 mL 小烧杯中，用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定，开始时每滴入 5.00 mL 测定一次 pH 值，这样连续滴定二次。然后滴入滴定剂每间隔 2 mL 测定相应的 pH 值。临近第一突跃范围，滴入 NaOH 每隔 0.2 mL 测定相应的 pH 值。
- (5) 加入 1~2 滴酚酞指示剂，继续用 NaOH 标准溶液滴定，加入滴定剂每隔 2 mL 测量相应的 pH 值。滴定溶液呈现微红色，然后滴入少量的 NaOH，多测几次即可终止实验。

3. 作图和 的方法：

- (1) 绘制 pH—V 滴定曲线。以滴定剂 NaOH 的 V 为横坐标，pH 值为纵坐标作图。

(2)第一突跃部分应是 HCl 与 NaOH 按化学计量量作用形成的区域，在 pH— V 滴定曲线上，用“三切线”作图求 pH_{sp1} ，计算 HCl 的量。

(3)第二突跃部分应为 HAc 与 NaOH 按化学计量量作用形成的区域，在 pH— V 滴定曲线上用“三切线”法求 pH_{sp2} ，计算 HAc 的量。

(4)“三切线”法求化学计量点的 pH 值介绍。

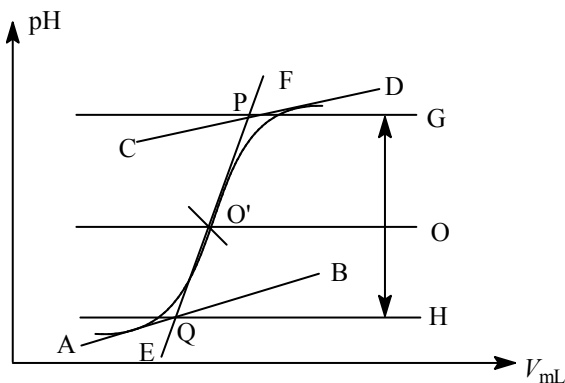


图 5-4 三切线法作图

以 V_{NaOH} 为横坐标，对应的 pH 值为纵坐标，绘制 pH— V 滴定曲线。在滴定曲线两端平坦转折处作 AB、CD 两条切线，在曲线“突跃部分”作 EF 切线与 AB 及 CD 二线相交于 P、Q 二点，通过 P、Q 二点作 PG、QH 两条线平行横坐标，然后在此两条线之间作垂直直线，在垂线之半“O”点处，作 OO'线平行于横坐标；此“O”点称为拐点，即为化学计量点。此“O”点垂直相交与 pH 与 V 坐标处分别得到化学计量点的 pH 值和滴定剂 NaOH 的体积 (mL)。

五、注意事项

1. “三切线”作图时一定要仔细做好切线，否则误差较大。
2. 滴定时要适当控制滴定速度，并充分搅拌溶液，以减小测量误差。

六、思考题

1. 用标准缓冲溶液定位的作用是什么？
2. 滴定过程中的 pH 计算值与实验所测得是否应该相等？
3. 你是否有其他方法来确定化学计量点的 pH 值？

实验十四 食品中总酸和氨基酸氮的测定

一、实验目的

1. 掌握食品中总酸的测定方法。
2. 掌握食品中氨基酸(氮)的测定原理和方法
3. 了解复杂体系中指示终点的判别方法。

二、方法原理

食品内以弱酸为主，羧酸集团电离度较小，未电离的羧酸集团会随着溶液 pH 值的升高而释放 H^+ 。总酸度是指用强碱为标准液，使羧酸集团内 H^+ 完全解离时所得的食品酸度。

氨基酸具有酸、碱两重性质，因为氨基酸含有 $-COOH$ 基显示酸性，又含有 $-NH_2$ 基显示碱性。由于这二个基的相互作用，使氨基酸成为中性的内盐。当加入甲醛溶液时， $-NH_2$ 与甲醛结合，其碱性消失，破坏内盐的存在，就可用碱来滴定 $-COOH$ 基，以间接方法测定氨基酸的量。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) NaOH 溶液：0.05 mol·L⁻¹
- (2) 麝香草酚蓝指示剂：0.4% 乙醇溶液
- (3) 甲醛溶液：1.0 % 水溶液
- (4) 酚酞指示剂：1.0 % 乙醇溶液

2. 主要仪器

- (1) 移液管：5.0mL 一支
- (2) 滴定管：50mL 一支
- (3) 量筒：10mL、100 mL 各一支

四、实验步骤

吸取 5.0 mL 酒样加入不含二氧化碳蒸馏水 100 mL，加入酚酞指示剂数滴，即以氢氧化钠标准溶液滴定到微显粉红色(并且 30s 不退)，记录 V_1 ；再加入 10 mL 36% 甲醛，加入麝香草酚蓝指示液 1 mL，用 0.05 mol·L⁻¹ 氢氧化钠标准溶液滴定至蓝紫色(pH 9.2)，记录加入甲醛后滴定所消耗 0.05 mol·L⁻¹ 氢氧化钠标准溶液的 mL 数，记录 V_2 。

同时做一试剂空白，即取水 100 mL，加酚酞指示液 3 滴，用 0.05 mol·L⁻¹ 氢氧化钠标准溶液中和，记 V_0 ，精密加入甲醛 10 mL，麝香草酚蓝指示液 1 mL，用 0.05 mol·L⁻¹ 氢氧化钠标准溶液滴至蓝紫色(pH 9.2)，记录消耗 0.05 mol·L⁻¹ 氢氧化钠标准溶液的 mL 数，记为 V_0' 。

计算：

$$\text{总酸 (以乳酸计, g·L}^{-1}\text{)} = \frac{(V_1 - V_0)c \times 0.090}{V_{\text{样}}} \times 1000$$

$$\text{氨基酸态氮 (以氮计, g·L}^{-1}\text{)} = \frac{(V_2 - V_0')c \times 0.014}{V_{\text{样}}} \times 1000$$

五、注意事项

1. 加入指示剂的量要适宜，过多或过少都不易辨认终点。
2. 甲醛溶液在使用前需中和。
3. 若测定时样品的颜色较深，应加活性炭脱色之后再滴定。

六、思考题

1. 如何制备不含二氧化碳蒸馏水？

2. 本实验中加入甲醛的目的是什么？

5.1.3 配位滴定法

实验十五 配位滴定法测定钙、镁*

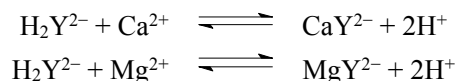
一、实验目的

1. 掌握解 EDTA 的配制和使用方法。
2. 了解钙和镁的常见分析方法，掌握配位滴定测定钙和镁的基本原理。
3. 了解 EBT 和钙指示剂的特点。

二、方法原理

EDTA 滴定 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的方法很多，通常根据被测物质复杂程度的不同而采用不同的分析方法。本实验采用直接滴定法。

调节试液的 $\text{pH} \approx 10$ ，用 EDTA 滴定 Ca^{2+} , Mg^{2+} 总量，此时 Ca^{2+} , Mg^{2+} 均与 EDTA 形成 1:1 配合物。



滴定时以铬黑 T 为指示剂，在 $\text{pH} \approx 10$ 的缓冲溶液中，指示剂与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 生成紫红色配合物，当用 EDTA 滴定到化学计量点时，游离出指示剂溶液显蓝色。

另取一份试液，调节 $\text{pH} \approx 12$ ，此时 Mg^{2+} 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，故可以用 EDTA 单独滴定 Ca^{2+} 。当试液中 Mg^{2+} 的含量较高时，形成大量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀吸附钙，从而使钙的结果偏低，镁的结果偏高，加入糊精可基本消除吸附现象。

滴定时溶液中 Fe^{3+} , Al^{3+} 等干扰测定，可用三乙醇胺掩蔽。 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} 等的干扰可用 Na_2S 掩蔽。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

(1) EDTA 溶液：0.02 mol·L⁻¹。

称取 EDTA 二钠盐($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 4 g 于 250 mL 烧杯中，用 50 mL 水微热溶解后稀释至 500 mL。如溶液需久置，最好将溶液存于聚乙烯瓶中。

(2) 氨 - 氯化铵缓冲溶液：

称取固体氯化铵 67g，溶于少量水中，加浓氨水 570 mL，用水稀释至 1L。

(3) HCl 溶液：1:1。

(4) NaOH 溶液：20%。

(5) 铬黑 T 指示剂：0.5 g 铬黑 T 和 50 g 氯化钠研细混匀。

(6) 钙指示剂：0.5 g 钙指示剂和 50 g 氯化钠研细混匀。

2. 主要仪器

(1) 滴定管：1 支

(2) 移液管：25mL 2 支

- (3) 锥形瓶：250 mL 3 个
- (4) 烧杯：250 mL 3 个
- (5) 量筒：100 mL、25 mL、10 mL 各 1 个
- (6) 试剂瓶：500 mL 塑料瓶 1 个
- (7) 表面皿：3 块
- (8) 容量瓶：250 mL 1 个

四、实验步骤

1. $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液的标定

标定 EDTA 溶液的基准物质很多，为了减少方法误差，故选用基准 CaCO_3 进行标定，其方法如下：

准确称取基准 CaCO_3 (110°C 烘 2 小时) $0.5 \sim 0.6 \text{ g}$ (准确到 0.1 mg) 于 250 mL 烧杯中，用少量水润湿，盖上表面皿，由烧杯口慢慢加入 10 mL 1:1 盐酸溶液溶解后，将溶液定量转入 250 mL 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

移取 25.00 mL 上述溶液于 250 mL 锥形瓶中，加入 70~80 mL 水，加 20% 的 NaOH 溶液 5 mL，加少量钙指示剂，用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色即为终点。平行标定三份，计算出 EDTA 溶液的浓度。

图 5-5 为络合物颜色和指示剂颜色的对照图。



图 5-5 EDTA 滴定钙时指示剂颜色变化

2. 试液分析

移取试液 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加水 70~80 mL，摇匀加入 $\text{pH} \approx 10$ 的氨性缓冲溶液 10 mL，加少量铬黑 T 指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色，即为终点。平行测定三份，计算出 25 mL 试液中钙、镁的含量(mmol)。

另取一份 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加水 70~80 mL，20% NaOH 5 mL，少量钙指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色即为终点。平行测定三份，根据所消耗的 EDTA 的毫升数计算试样中钙的含量($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

3. 白云石中钙、镁的分析

称取 $0.5 \sim 0.6 \text{ g}$ 白云石 (视试样中钙、镁含量多少而定。) 试样于 250 mL 烧杯中，用

1:1 HCl 10~20 mL 加热溶解至只剩下白色硅渣，冷却后定量转移至 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，再各取 25.00 mL 此溶液分别滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量及 Ca^{2+} 含量，平行滴定三份，并分别计算钙、镁的百分含量。若白云石中含有铁、铝，需先在酸性时加入 5 mL 1:2 三乙醇胺，再按分析步骤分别滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量及 Ca^{2+} 的含量。

若试样中镁的含量较高，在滴定 Ca^{2+} 时先加入 10~15 mL 5% 糊精溶液，再调节酸度至 $\text{pH} \approx 12$ 按其分析步骤进行滴定。

五、注意事项

1. 加入指示剂的量要适宜，过多或过少都不易辨认终点。
2. 滴 Ca^{2+} 时接近终点要缓慢，并充分摇动溶液，避免 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀吸附 Ca^{2+} 而引起钙结果偏低。

六、思考题

1. 为何要控制溶液的 pH 值？
2. 标定 EDTA 时，加 NaOH 起什么作用？
3. 本实验中，可否有其他缓冲液能替代氨-氯化铵缓冲溶液？

实验十六 铋、铅混合液中 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 的连续滴定

一、实验目的

1. 掌握利用控制 pH 值选择性滴定的原理。
2. 掌握配位滴定连续测定金属离子的方法。

二、方法原理

Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 均能与 EDTA 形成稳定的 1:1 配合物， $\text{Log}K$ 分别为 27.94 和 18.04。根据混合离子分步滴定的条件：当 $c_{\text{M}_1} = c_{\text{M}_2}$ ， TE 为 $\pm 0.1\%$ ， ΔpM 为 ± 0.2 时，则需 $\Delta \text{log}K_{\text{MY}} \geq 6$ 。

而 BiY 与 PbY 两者的稳定常数相差很大，故可利用控制 pH 分别进行滴定。通常在 $\text{pH} \approx 1$ 时滴定 Bi^{3+} ， $\text{pH} 5 \sim 6$ 时滴定 Pb^{2+} 。

在 $\text{pH} \approx 1$ 时，以二甲酚橙作指示剂， Bi^{3+} 与二甲酚橙形成紫红色配合物（ Pb^{2+} 在此条件下不与指示剂作用），用 EDTA 滴定至溶液突变为亮黄色即为 Bi^{3+} 的终点。在此溶液中加入五亚甲基四胺，调节溶液的 pH 为 $5 \sim 6$ ，此时 Pb^{2+} 与二甲酚橙形成紫红色配合物，用 EDTA 滴定至溶液再变为亮黄色即为 Pb^{2+} 的终点。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

(1) EDTA 溶液： $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

称取 EDTA 二钠盐 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 4 g 于 250 mL 烧杯中，用 50 mL 水微热溶解后稀释至 500 mL。如溶液需久置，最好将溶液存于聚乙烯瓶中。

(2) 铅标准溶液： $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

准确称取干燥的分析纯 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1.6~1.9 g 置于 100 mL 烧杯中，加入 1:3 HNO_3 一滴，加水溶解后，定量转移至 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，计算铅标准溶液的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

- (3) 二甲酚橙：0.2%水溶液
- (4) 六亚甲基四胺：20%水溶液
- (5) HNO_3 ：1:3

2. 主要仪器

- (1) 滴定管：1 支
- (2) 移液管：25mL 2 支
- (3) 锥形瓶：250 mL 3 个
- (4) 烧杯：250 mL 2 个、100mL 1 个
- (5) 量筒：100 mL、25mL、10mL 各 1 个
- (6) 容量瓶：250mL 1 个

四、实验步骤

1. EDTA 溶液的标定。

移取 25.00 mL 铅标准液于 250 mL 锥形瓶中，加入 0.2%二甲酚橙指示剂 2 滴，加入 20% 六亚甲基四胺溶液调至溶液呈现稳定的紫红色后，再过量 5 mL，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色即为终点。根据滴定所用去的 EDTA 毫升数和铅标准溶液的浓度计算 EDTA 的浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

2. 铋、铅的连续滴定

移取试液 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加入水 25 mL、0.2%二甲酚橙指示剂 1 滴，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色即为测定 Bi^{3+} 的终点。根据所耗 EDTA 的毫升数及 EDTA 的浓度计算试液中 Bi^{3+} 的含量($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)。

于滴定 Bi^{3+} 后的溶液中，补加二甲酚橙指示剂 1 滴，用 20% 六亚甲基四胺溶液调至溶液呈现稳定的紫红色后，再过量 5 mL，此时溶液的 pH 值约为 5~6，再用 EDTA 滴定至溶液由紫红色变为亮黄色，即为测定的终点。根据所耗 EDTA 溶液的毫升数及 EDTA 的浓度计算试液中 Pb^{2+} 的含量($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)。

五、注意事项

- 1. 滴定 Bi^{3+} 时，若酸度过低， Bi^{3+} 将水解，产生白色浑浊。
- 2. 滴定至近终点时，滴定速度要慢，并充分摇动溶液，以免滴过终点。

六、思考题

- 1. 滴定 Pb^{2+} 以前为何要调节 pH 为 5~6？为什么要用六亚甲基四胺 ($K_b = 1.4 \times 10^{-9}$) 而不用氨或碱来中和溶液里的酸？
- 2. 若用氨或碱来中和溶液里的酸，然后再用醋酸-醋酸钠做缓冲液控制 pH 是否可以？

实验十七 返滴定法测定铝*

一、实验目的

- 1. 掌握络合滴定中返滴定法的基本原理。
- 2. 了解基准物质在定量分析中的作用及使用方法。

二、方法原理

试样用水溶解后，加入过量的 EDTA 标准溶液，在 pH 值近 3.5 时煮沸，使 Al^{3+} 与 EDTA 配位完全，再调节溶液至 pH5~6，以二甲酚橙作指示剂，用 Pb^{2+} 标准溶液滴定过量的 EDTA。根据两标准溶液所耗体积可求得铝的含量。

三、主要试剂

1. 主要试剂

(1) HNO_3 : 1:1

(2) 氨水: 1:1

(3) 六亚甲基四胺: 20%水溶液

(4) 二甲酚橙: 0.2%水溶液

(5) EDTA 溶液: $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

称取 EDTA 二钠盐($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 4 g 于 250 mL 烧杯中，用 50 mL 水微热溶解后稀释至 500 mL。如溶液需久置，最好将溶液存于聚乙烯瓶中。

(6) 铅标准溶液: $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

准确称取干燥的分析纯 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1.6~1.9g 置于 100 mL 烧杯中，加入 1:3 HNO_3 一滴，加水溶解后，定量转移至 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，计算铅标准溶液的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

2. 主要仪器

(1) 滴定管: 1 支

(2) 移液管: 50mL、25mL 各 1 支

(3) 锥形瓶: 250 mL 3 个

(4) 烧杯: 500mL、100mL 各 1 个

(5) 量筒: 100 mL、50mL、10mL 各 1 个

(6) 试剂瓶: 500mL 塑料瓶 1 个

(7) 容量瓶: 250mL 1 个

四、实验步骤

1. EDTA 溶液的标定

移取 25.00 mL EDTA 溶液于 250 mL 锥形瓶中，加水 50 mL，加入 2 滴二甲酚橙、5 mL 20% 六亚甲基四胺，用 1:1 HNO_3 调至刚变亮黄，用铅标准溶液滴定至红紫色。平行标定三份。求出 EDTA 溶液的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

2. 试样分析

准确称取 0.24~0.26 g 试样三份{其中由老师称两份}分别置于 250 mL 锥形瓶中，加水 25 mL 溶解，再加入 EDTA 标准溶液 50.00 mL，二甲酚橙 1 滴，摇匀，用 1:1 氨水调至溶液显紫红色，再用 1:1 HNO_3 调至刚变亮黄，并过量 2 滴。煮沸 5 分钟。冷却后补加二甲酚橙 1 滴、六亚甲基四胺 5 mL，再用 1:1 HNO_3 调至刚变亮黄，用铅标准溶液滴定至红紫色即为终点。计算试样中铝的质量百分数。

五、注意事项

1. 滴定前需用 1:1 HNO_3 调节酸度至溶液刚变亮黄，此时 HNO_3 不能加入过多，否则溶液酸度过高，将没有终点出现。

2. 试样分析时，加入 EDTA 和二甲酚橙后，都要充分摇动溶液，使溶液混匀，否则加

氨水调 pH 值时，会有铝-二甲酚橙络合物形成。

3. 二甲酚橙变色敏锐，但使用时一定要注意 pH 的控制。



图 5-6 二甲酚橙及其金属络合物颜色

六、思考题

1. 配位滴定法测定 Al^{3+} 时为何不直接滴定？采用本方法时，加热煮沸的目的是什么？
2. 本实验中加二甲酚橙的作用是什么？
3. 标定时，可否用 EDTA 来滴定硝酸铅？

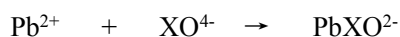
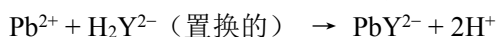
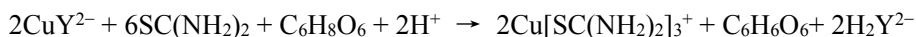
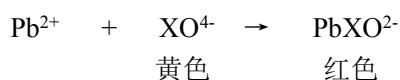
实验十八 铜合金中铜的配位置换滴定法*

一、实验目的

1. 掌握络合滴定中置换滴定法的基本原理。
2. 掌握合金样品的处理方法。
3. 了解络合滴定中提高选择性的基本方法。

二、方法原理

先将 Cu^{2+} 在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 的介质中与过量的 EDTA 反应，未反应的 EDTA 用 Pb^{2+} 滴定完全。再用 H_2SO_4 调 $\text{pH} = 1 \sim 2$ ，加一定量的抗坏血酸和硫脲破坏 Cu-EDTA 螯合物，再调 $\text{pH} = 5 \sim 6$ ，用 Pb^{2+} 标准溶液滴定释放出来的 EDTA 到紫红色为终点。



黄色 红色

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

(1) EDTA 溶液: $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

称取 EDTA 二钠盐($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 4 g 于 250 mL 烧杯中, 用 50 mL 水微热溶解后稀释至 500 mL。如溶液需久置, 最好将溶液存于聚乙烯瓶中。

(2) 六亚甲基四胺: 20%水溶液

(3) 二甲酚橙(XO): 0.2%水溶液

(4) Pb^{2+} 标准溶液: $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

准确称取干燥的分析纯 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1.6~1.9g 置于 100 mL 烧杯中, 加入 1:3 HNO_3 一滴, 加水溶解后, 定量转移至 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 计算铅标准溶液的浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

(5) 硫脲: 4%水溶液

(6) 抗坏血酸: A·R

(7) H_2SO_4 : 1:2

(8) HNO_3 : 1:3

(9) HCl : 1:1

2. 主要仪器

(1) 滴定管: 1 支

(2) 移液管: 25mL、10mL 各 1 支

(3) 锥形瓶: 250 mL 3 个

(4) 烧杯: 500 mL、100mL 各 1 个

(5) 量筒: 100 mL、25mL、10mL 各 1 个

(6) 试剂瓶: 500mL 塑料瓶 1 个

(7) 容量瓶: 250mL、50mL 各 1 个

四、实验步骤

1. 含铜试液分析

取铜分析试液(含 Cu^{2+} 10 mg 左右), 加 20 mL $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA, 70 mL 水, 20% 六亚甲基四胺 3 mL, 0.2% XO 3 滴, 用 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 滴定到突变为紫红色, 用 1:2 H_2SO_4 调 $\text{pH} = 1\sim 2$, 加 0.2g 抗坏血酸、摇匀, 使其溶解, 加 4%硫脲 10 mL, 放置 5~10 分钟, 再加 六亚甲基四胺 20 mL, 用 Pb^{2+} 标准溶液滴定到突变为紫红色为终点, 根据滴定体积计算分析试液中 Cu^{2+} 浓度。

2. 铜合金中铜的测定

称取铜合金 0.24~0.26 g, 加 1:3 HNO_3 10 mL, 加热溶解并蒸至小体积(1~2 mL), 用少量水冲洗杯壁, 定量转移到 50 mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀。取此样品溶液 10.00 mL, 加 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 45 mL, 水 25 mL, 20% 六亚甲基四胺 5 mL, 0.2% XO 2 滴, 用 Pb^{2+} 标液滴定到突变为蓝紫色^①。用 1:2 H_2SO_4 (30 滴左右) 调 $\text{pH} = 1\sim 2$, 加 0.5 g 抗坏血酸, 4%硫脲 25 mL, 放置 10 分钟, 加 20% 六亚甲基四胺 25 mL, 用 Pb^{2+} 标准溶液滴到突变为紫红色为终点, 并由此计算铜合金中铜的质量百分数。

^① 用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定至突变为蓝紫色。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液的配制同《返滴定法测铝》。

五、注意事项

1. 配制硝酸铅标准溶液时，为防止铅的水解，常需要加一滴硝酸，但不能过量。
2. 溶解铜合金时，最后残留的硝酸一定要控制在小体积（1~2 mL）。
3. 铜-EDTA 络合物的置换反应一定要完全，否则测定误差较大。

六、思考题

1. 本实验中，加入抗坏血酸和硫脲的作用是什么？
2. 为何在加抗坏血酸和硫脲之前要加 1:2 H₂SO₄ 调 pH1~2？
3. 第一个颜色突变时的体积是否对最后结果有影响？

实验十九 XO—CTMAB 用作指示剂测定试样中的钙、镁

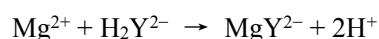
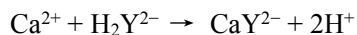
一、实验目的

1. 了解指示剂改性对络合滴定的影响。
2. 了解表面活性剂在滴定分析中的作用
3. 掌握掩蔽剂的配制和使用。

二、方法原理

在 pH>6.3 时，二甲酚橙（XO）指示剂和它与金属离子生成的螯合物一样，呈红色而无法使用，但在有阳离子表面活性剂（如溴化十六烷基三甲铵，简称 CTMAB）存在时，二甲酚橙指示剂的应用可扩展到碱性范围，本法就是利用这个特点，用 XO-CTMAB 作指示剂测定试样中的钙、镁。

先取一份试液，调 pH = 10，加入 XO-CTMAB 做指示剂，用 EDTA 滴定 Ca²⁺，Mg²⁺ 总量。



终点颜色由红色变为灰色。

再取一份试液，用酒石酸钾钠、三乙醇胺和乙酰丙酮联合掩蔽，调 pH = 10，加 pH = 10 的 NH₃-NH₄Cl 缓冲液，XO-CTMAB 指示剂，用 EDTA 滴定 Ca²⁺。

根据两份滴定结果，可求 Mg²⁺ 量。

三、主要试剂

1. 主要试剂

(1) EDTA 溶液：0.02 mol·L⁻¹

称取 EDTA 二钠盐(Na₂H₂Y·2H₂O) 4 g 于 250 mL 烧杯中，用 50 mL 水微热溶解后稀释至 500 mL。如溶液需久置，最好将溶液存于聚乙烯瓶中。

(2) NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液：

称取固体氯化铵 67g，溶于少量水中，加浓氨水 570 mL，用水稀释至 1L。

(3) 二甲酚橙：0.2% 水溶液或 0.5 g XO 和 50 g KCl 研细磨均的固体指示剂。

(4) 溴化十六烷基三甲铵（CTMAB）：称 1.0 g CTMAB 溶于乙醇中，稀至 100 mL。

(5) 六亚甲基四胺：20%水溶液

(6) 乙酰丙酮 1:1

(7) 酒石酸钾钠：5%水溶液

(8) 三乙醇胺 1:2

(9) 基准 CaCO_3

2. 主要仪器

(1) 滴定管：1 支

(2) 移液管：25mL 1 支

(3) 锥形瓶：250 mL 3 个

(4) 烧杯：500 mL、100mL 各 1 个

(5) 量筒：100 mL、10mL 各 1 个

(6) 试剂瓶：500mL 塑料瓶 1 个

(7) 容量瓶：250mL 1 个

四、实验步骤

1. $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液标定

准确称取基准 CaCO_3 (110℃烘 2 小时) 0.5~0.6 g (准确到 0.1 mg) 于 250 mL 烧杯中，用少量水润湿，盖上表皿，由烧杯口慢慢加入 10 mL 1:1 盐酸溶液溶解后，将溶液定量转入 250 mL 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

移取 25.00 mL 上述溶液于 250 mL 锥形瓶中，加入 70~80 mL 水，加 20% 的 NaOH 溶液 5 mL，加少量钙指示剂，用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色即为终点。平行标定三份，计算出 EDTA 溶液的浓度。

2. 试液分析

准确移取试液 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加水 70~80 mL，摇匀，加 0.2% XO 2 滴，加 1% CTMAB 2 mL， $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液 (pH = 10) 10 mL，用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定溶液由红色变为灰色为终点。再重复滴定 2 份，计算出 25.00 mL 试液中钙、镁的总量 (mmol)。

另取一份 25.00 mL 试液，加 60 mL 水，5% 酒石酸钾钠溶液 2 mL，4 mL 三乙醇胺 (1:2)，2 mL 乙酰丙酮 (1:1)，摇匀，加 0.2% XO 溶液 2 滴，加 1% CTMAB 2 mL， $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液 (pH = 10) 10 mL，用 EDTA 滴定至灰色为终点，由此计算钙量 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

五、注意事项

1. 常温下，溴化十六烷基三甲铵的溶解度不大，易析出；使用过程中要注意。
2. 终点观察时，若颜色变化有拖尾现象，可以颜色的变化较大的那一点为准。

六、思考题

1. 本实验中，采用 CaCO_3 作基准物来标定 EDTA 有何优点？
2. 有 CTMAB 存在时，为什么能扩展 XO 的应用范围？
3. 本法与 EBT 作指示剂的方法相比有何优点？

实验 二十 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的连续滴定

一、实验目的

1. 掌握络合滴定中多组分同时测定的基本原理。

2. 了解混合掩蔽剂在滴定分析中的应用。

二、方法原理

先取一份试液，调 $\text{pH} = 5 \sim 6$ ，用二甲酚橙 (XO) 作指示剂，用 EDTA 滴到黄色 (Zn^{2+} , Pb^{2+} 总量) 加 2 mL 1% 溴化十五烷基三甲铵 (CTMAB)，黄色褪去近为无色，再调 $\text{pH} \approx 10$ ，溶液又变为红色，用 EDTA 滴定近无色 (Ca^{2+} , Mg^{2+} 总量)。

另取一份试液，加入邻菲罗啉乙醇溶液，调 $\text{pH} = 5.5 \sim 6.0$ ，用 XO 作指示剂，用 EDTA 滴到刚变黄色 (Pb^{2+} 量)，加 1% CTMAB 2 mL，黄色褪去近为无色，再调 $\text{pH} \approx 10$ ，溶液又变为红色，用乙酰丙酮等混合掩蔽，用 EDTA 滴定近无色 (Ca^{2+} 量)。

由此两份溶液的滴定体积，即可分别求出 Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 各自的含量。

三、主要试剂

1. 主要试剂

(1) EDTA 溶液: $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

称取 EDTA 二钠盐 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 4 g 于 250 mL 烧杯中，用 50 mL 水微热溶解后稀释至 500 mL。如溶液需久置，最好将溶液存于聚乙烯瓶中。

(2) CaCO_3 标准溶液:

准确称取基准 CaCO_3 (110°C 烘 2 小时) 0.5~0.6 g (准确到 0.1 mg) 于 250 mL 烧杯中，用少量水润湿，盖上表皿，由烧杯口慢慢加入 10 mL 1:1 盐酸溶液溶解后，将溶液定量转入 250 mL 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

(3) $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液: $\text{pH} = 10.0$

称取固体氯化铵 67g，溶于少量水中，加浓氨水 570 mL，用水稀释至 1L

(4) 二甲酚橙: 0.2% 水溶液或 0.5 g XO 和 50 g KCl 研细磨均的固体指示剂。

(5) CTMAB: 称 1.0 g CTMAB 溶于乙醇中，稀至 100 mL。

(6) 六亚甲基四胺: 20% 水溶液。

(7) 乙酰丙酮: 1:1。

(8) 酒石酸钾钠: 5% 水溶液

(9) 三乙醇胺: 1:2

(10) 邻菲罗啉: 2%，4% 乙醇溶液

2. 主要仪器

(1) 滴定管: 1 支

(2) 移液管: 25 mL 1 支

(3) 锥形瓶: 250 mL 3 个

(4) 烧杯: 500 mL、100 mL 各 1 个

(5) 量筒: 100 mL、10 mL 各 1 个

(6) 试剂瓶: 500 mL 塑料瓶 1 个

(7) 容量瓶: 250 mL 1 个

四、实验步骤

1. $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液标定

准确称取基准 CaCO_3 (110°C 烘 2 小时) 0.5~0.6 g (准确到 0.1 mg) 于 250 mL 烧杯中，用少量水润湿，盖上表皿，由烧杯口慢慢加入 10 mL 1:1 盐酸溶液溶解后，将溶液定量转入 250 mL 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

移取 25.00 mL 上述溶液于 250 mL 锥形瓶中，加入 70~80 mL 水，加 20% 的 NaOH 溶液 5 mL，加少量钙指示剂，用 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色即为终点。平行标定三份，计算出 EDTA 溶液的浓度。

2. 试液分析

移取试液 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加水 70~80 mL，摇匀，加 0.2% XO 2 滴，用六亚甲基四胺调到紫红色，并过量 5 mL，用 EDTA 滴定到黄色为第一终点，再加 $\text{pH} = 10$ 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液 10 mL，溶液又变为紫红色，用 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定近为无色为第二终点，再重复滴定二份，由此分别计算 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 两组的总量。

另取一份试液 25.00 mL，于 250 mL 锥形瓶中，加 60 mL 水，加 2% 邻菲罗啉乙醇溶液 5 mL，摇匀，加 0.2% XO 2 滴，用六亚甲基四胺调到紫红色，并过量 5 mL，用 EDTA 滴定到黄色为第一终点。加 1% CTMAB 2 mL，黄色褪去，近为无色，加 5% 酒石酸钾钠 2 mL，4 mL 三乙醇胺(1:2)，2 mL 乙酰丙酮(1:1)，补加 1 滴 1% XO 指示剂，加 $\text{pH} = 10.0$ $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液 10 mL，溶液又变为紫红色，用 EDTA 滴定至为无色为第二终点。

五、注意事项

1. 终点颜色从紫红色到无色，容易出现判断失误，最好有对照溶液。
2. 若测定的试样中含有铁，注意需事先掩蔽或分离，否则影响终点观察。

六、思考题

1. 能否直接用 EDTA 二钠盐配制 EDTA 标准溶液？
2. 在本实验中，加入邻菲罗啉起什么作用？
3. 能否在一份试液中，实现 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的分别滴定？

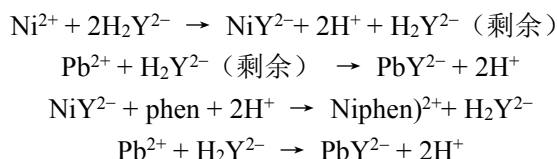
实验 二十一 配位滴定法测定试样中的镍

一、实验目的

1. 比较配位滴定测定镍和重量法测定镍的区别。
2. 掌握置换滴定测定试样中镍的方法。
3. 掌握选择标准溶液和掩蔽剂的原则。

二、方法原理

先将镍在 $\text{pH} 5\sim 6$ 的介质中与过量的 EDTA 反应，剩余的 EDTA，用 2 价铅离子滴定完全。再用 1:1 HCl 调 $\text{pH} 1\sim 2$ ，加一定量的邻菲罗啉溶液破坏 Ni-EDTA 螯合物，释放出来的 EDTA，用 Pb^{2+} 离子标准溶液来滴定。



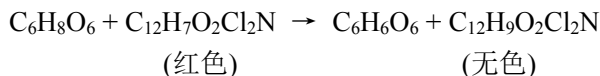
三、主要试剂

1. 主要试剂

2. 进一步了解片剂测定的前处理方法

二、方法原理

还原性抗坏血酸能还原 2,6-二氯酚靛酚染料，本身成为脱氢抗坏血酸。其反应式为



2,6-二氯酚靛酚在酸性溶液中呈红色，被还原后红色消失。故用 2,6-二氯酚靛酚滴定抗坏血酸至红色不褪，即为终点。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

(1) 草酸：1%水溶液。

(2) 抗坏血酸溶液: $1.0000 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

称取纯抗坏血酸 2.5000 g 溶于适量水, 加入 10 mL 1%草酸, 稀释至 250 mL, 得 10.00 mg·mL⁻¹ 溶液。临用时用容量瓶稀释 10 倍得 1.0000 mg·mL⁻¹ 溶液。

(3) 碘标准溶液: $0.05000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(4) 2,6-二氯酚靛酚溶液: 0.25%水溶液。

称取 2,6-二氯酚靛酚 0.5 g, 溶于 200 mL 含有 0.5 g NaHCO_3 的沸水中, 待冷, 放置冰箱中过夜。次日过滤, 稀释至 250 mL, 摇匀。冰箱保存。

(5) 淀粉：0.1%溶液。

2. 主要仪器

(1) 滴定管: 1 支

(2) 移液管: 25mL、10mL 各 1 支

(3) 锥形瓶: 250 mL 3 个

(4) 烧杯：250mL 1 个

(5) 量筒: 100 mL、25mL、10mL 各 1 个

(6) 试剂瓶: 500mL 塑料瓶 1 个

(7) 容量瓶：250mL、100mL 各 1 个

(8) 玻璃研钵: 1 付

(9) 吸量管：5mL

四、实验步骤

1. 抗坏血酸溶液浓度的标定

准确吸取 25.00 mL $10.00 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 抗坏血酸溶液于 250 mL 锥形瓶中，加 1 mL 0.1% 淀粉溶液指示剂，然后用 0.05000 mol 的碘标准溶液滴定至溶液出现稳定的蓝色并在 15s 内不退色即为终点。根据碘标准溶液的用量计算抗坏血酸的质量浓度($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)。

2. 2,6 - 二氯酚靛酚溶液浓度的标定

准确吸取 25.00 mL 抗坏血酸标准溶液于 250 mL 锥形瓶中，加 25 mL 1% 草酸溶液，然后用 2,6 - 二氯酚靛酚溶液滴定至溶液呈红色，并 15 s 内不褪色，即为终点。根据抗坏血酸溶液的浓度及 2,6 - 二氯酚靛酚溶液的用量，计算 2,6 - 二氯酚靛酚溶液对抗坏血酸的滴定度 T 。

3. 维生素 C 片剂中抗坏血酸含量的测定

取 2 片维生素 C 片, 用少量水润湿后研磨, 全部转移入 100 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀

释至刻度。干过滤(最初 20 mL 滤液弃去不用)。吸取滤液 3.00 mL 于 250 mL 锥形瓶，加 25 mL 1% 草酸溶液，用已标定的 2,6 - 二氯酚靛酚溶液滴定至溶液呈红色，并在 15 s 内不褪色即为终点。根据滴定剂用量，计算维生素 C 片中抗坏血酸的含量(以 mg / 片表示)。

五、注意事项

1. 抗坏血酸溶液在空气中易氧化，在草酸溶液中将大大增加其稳定性，故抗坏血酸溶液内应含少量草酸。

2. 本方法中 2,6 - 二氯酚靛酚与抗坏血酸的反应迅速，而一般杂质的还原速度较抗坏血酸的缓慢，这样就提高了方法的选择性，且方法简便易行。但它的不足之处是只能测定还原性的抗坏血酸，而样品中若同时存在具有相同生理活性的脱氢抗坏血酸时，则不能与 2,6 - 二氯酚靛酚反应。

3. 2,6 - 二氯酚靛酚溶液不稳定，每星期至少标定一次。

六、思考题

1. 干过滤时，为何要弃去最初部分的滤液？
2. 碘标准溶液可否直接配制？

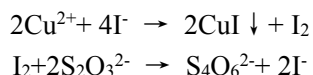
实验三十 碘量法测定硫酸铜晶体结晶水的数量

一、实验目的

1. 了解化合物结晶水的测定其方法，比较本法与重量法、热重及差热分析法、微波干燥法之间的优势和不足。
2. 了解碘量法测定的应用范围。

二、方法原理

反应式：



Cu^{2+} 在微酸性溶液中($\text{pH}=3\sim 4$)，可以被 I^- 还原为难溶性的 CuI 沉淀，同时析出 I_2 ，生成的 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，滴定至溶液的蓝色刚好消失即为终点。

$$\frac{m}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}}} \times 1000 = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$x = \left(\frac{100m}{cV} - 159.60 \right) / 18.015$$

式中 x ：结晶水数； m ：硫酸铜晶体的质量，g； c ： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的物质的量浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； V ： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积，mL。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) CuSO_4 晶体
- (2) KI : 10%
- (3) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $0.1008 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- (4) 硫酸: $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- (5) 淀粉溶液: 0.5%
- (6) KSCN : 10%
- (7) 重铬酸钾 (基准物质)
- (8) HCl : $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2. 主要仪器

- (1) 滴定管: 1 支
- (2) 移液管: 25mL 1 支
- (3) 碘量瓶: 250 mL 3 个
- (4) 量筒: 100 mL、25mL、10mL 各 1 个
- (5) 试剂瓶: 500mL 1 个
- (6) 容量瓶: 100mL 1 个

四、实验步骤

1. 硫代硫酸钠溶液的标定

用移液管移取 25.00 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液置于 250 mL 锥形瓶中，加入 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 5 mL，1g 碘化钾，摇匀后放置暗处 5 分钟。待反应完全后，用蒸馏水稀释至 50 mL。用硫代硫酸钠溶液滴定至草绿色。加入 2 mL 淀粉溶液，继续滴定至溶液自蓝色变为浅绿色即为终点，平行标定三份，计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的量浓度。

2. 结晶水数目测定

准确称取一定量的硫酸铜晶体(0.4~0.6g)于 250 的碘量瓶中，加入 5mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 100 mL 水使之完全溶解，加入 10 mL 左右 KI 溶液，立即用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至呈浅黄色。然后再加入 5 mL 0.5%淀粉溶液，继续滴至呈浅黄色，再加入 10% KSCN 溶液 10 mL，振荡数秒后，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至蓝色恰好消失即为终点，此时溶液为浅灰色或白色悬浮液。

五、注意事项

1. 利用碘量法滴定时，尽可能采用碘量瓶，以减少碘挥发的机会。
2. 为减小滴定误差， KSCN 和淀粉尽可能晚一些时候加入。

六、思考题

1. KSCN 在本实验中起什么作用？
2. KSCN 和淀粉的加入时间和顺序对实验结果有何影响？

5.1.5 沉淀滴定法

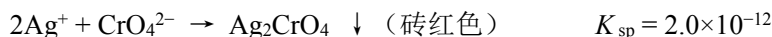
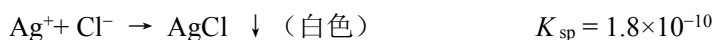
实验三十一 氯化物中氯的测定（莫尔法）

一、实验目的

1. 了解莫尔法测定氯化物的基本原理。
2. 掌握氯化钠基本物质的处理和配制方法。
3. 掌握硝酸银的配制和保存方法。

二、方法原理

某些可溶性氯化物中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_2CrO_4 为指示剂，用 $AgNO_3$ 标准溶液进行滴定。由于 $AgCl$ 的溶解度比 Ag_2CrO_4 为小，因此溶液中首先析出 $AgCl$ 沉淀，当 $AgCl$ 定量沉淀后，过量一滴 $AgNO_3$ 溶液即与 CrO_4^{2-} 生成砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀，指示到达终点。主要反应式如下：



滴定必须在中性或碱性溶液中进行，最适宜 pH 范围为 6.5~10.5。如有铵盐存在，溶液的 pH 值最好控制在 6.5~7.2 之间。

指示剂的用量对滴定有影响，一般以 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜。凡是能与 Ag^+ 生成难溶性化合物或配合物的阴离子都干扰测定，如 PO_4^{3-} ， AsO_4^{3-} ， AsO_3^{3-} ， S^{2-} ， SO_3^{2-} ， CO_3^{2-} ， $C_2O_4^{2-}$ 等。其中 H_2S 可加热煮沸除去，将 SO_3^{2-} 氧化成 SO_4^{2-} 后不再干扰测定。大量的 Cu^{2+} ， Ni^{2+} ， Co^{2+} 等有色离子将影响终点的观察。凡是能与 CrO_4^{2-} 指示剂生成难溶化合物的阳离子也干扰测定，如 Ba^{2+} ， Pb^{2+} 能与 CrO_4^{2-} 分别生成 $BaCrO_4$ 和 $PbCrO_4$ 沉淀。 Ba^{2+} 的干扰可加入过量 Na_2SO_4 消除。

Al^{3+} ， Fe^{3+} ， Bi^{3+} ， Sn^{4+} 等高价金属离子在中性或弱碱性溶液中易水解产生沉淀，也不应存在。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

(1) NaCl 基准试剂

在 500~600℃ 灼烧半小时后，放置干燥器冷却。也可将 NaCl 置于带盖的瓷坩埚中，加热，并不断搅拌，待爆炸声停止后，将坩埚放入干燥器中冷却后使用。

(2) $AgNO_3$: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

溶解 8.5g $AgNO_3$ 于 500 mL 不含 Cl^- 的蒸馏水中，将溶液转入棕色试剂瓶中，置暗处保存，以防见光分解。

(3) K_2CrO_4 : 5% 水溶液

2. 主要仪器

(1) 带盖瓷坩埚 1 个

(2) 试剂瓶: 500mL 棕色 1 个

(3) 锥形瓶: 250 mL 3 个

(4) 烧杯: 500 mL 1 个、250mL 1 个

(5) 容量瓶: 250mL 2 个

(6) 移液管: 25mL 2 支

(7) 量杯：25mL、10mL 各 1 个

四、实验步骤

1. AgNO₃ 溶液的标定

准确称取 1.4~1.6 g 基准 NaCl 置于小烧杯中，用蒸馏水溶解后，定量转入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

准确移取 25.00 mL NaCl 标准溶液于锥形瓶中，加入 25 mL 水，5%K₂CrO₄ 溶液 1mL，在不断摇动下，用 AgNO₃ 溶液滴定至呈现砖红色即为终点。

根据 NaCl 标准溶液的浓度和滴定中所消耗的 AgNO₃ 毫升数，计算 AgNO₃ 的浓度 (mol·L⁻¹)。

2. 试样分析

准确称取 1.9~2.0 g NaCl 试样置于烧杯中，加水溶解后，定量转移至 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

移取 25.00 mL NaCl 试液于 250 mL 于锥形瓶中，加 25 mL 水，5%K₂CrO₄ 溶液 1mL，在不断摇动下，用 AgNO₃ 溶液滴定至呈现砖红色即为终点。

根据试样的重量和滴定中消耗的 AgNO₃ 标准溶液的毫升数，计算试样中 Cl⁻ 的质量百分数。

五、注意事项

1. 滴定至快到终点时，要充分摇动溶液，以确保终点的观察。
2. 因加入的指示剂量较小，故需要注意控制，防止标定和滴定指示剂量差别较大而影响滴定结果。

六、思考题

1. 莫尔法测定 Cl⁻ 时，为什么溶液的 pH 值应控制为 6.5~10.5？
2. 以 K₂CrO₄ 作指示剂时，其浓度太大或太小对测定有何影响？
3. 如何制备不含 Cl⁻ 的蒸馏水？

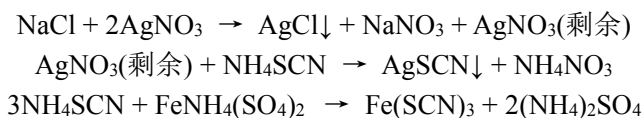
实验三十二 酱油中氯化钠的测定

一、实验目的

1. 了解佛尔哈德法测定氯化物的基本原理。
2. 比较几种不同沉淀滴定法的差别。

二、方法原理

在含有一定量 NaCl 的酱油中，加入过量的 AgNO₃，这时试液中有白色的氯化银沉淀生成和未反应掉的 AgNO₃。用硫酸铁铵作指示剂，用硫氰酸钠标准溶液滴定到刚有血红色出现，即为滴定终点。反应式如下：



三、主要试剂

1. 主要试剂

(1) NaCl 基准试剂:

在 500~600℃灼烧半小时后，放置干燥器冷却。也可将 NaCl 置于带盖的瓷坩埚中，加热，并不断搅拌，待爆炸声停止后，将坩埚放入干燥器中冷却后使用。

(2) AgNO₃ 溶液: 0.1 mol·L⁻¹

溶解 8.5g AgNO₃ 于 500 mL 不含 Cl⁻ 的蒸馏水中，将溶液转入棕色试剂瓶中，置暗处保存，以防见光分解。

(3) NH₄SCN 溶液: 0.1 mol·L⁻¹

称取 1.9 g A·R 的 NH₄SCN，用水溶解后，稀至 500 mL，于试剂瓶待用。

(4) FeNH₄(SO₄)₂ : 10%水溶液 (100 mL 内含 6 mol·L⁻¹ HNO₃ 25 mL)。

(5) K₂CrO₄: 5%水溶液

(6) 硝基苯: AR

(7) HNO₃ : 1:1 若含有氮的氧化物而呈黄色时，应煮沸驱除氮化合物。

2. 主要仪器

(1) 带盖瓷坩埚: 1 个

(2) 试剂瓶: 500mL 棕色 1 个

(3) 烧杯: 500mL、250mL 各 1 个

(4) 容量瓶: 250mL、100mL 各 1 个

(5) 移液管: 25mL 2 支、10mL 1 支

(6) 吸量管: 5mL 1 支、1mL 2 支

(7) 量杯: 50mL 1 个、25mL 1 个

(8) 具塞锥形瓶: 250mL 3 个

四、实验步骤

1. AgNO₃ 溶液的标定

准确称取 1.4621g 基准 NaCl 置于小烧杯中，用蒸馏水溶解后，定量转入 250 mL 容量瓶中稀释至刻度，摇匀。用移液管移取 NaCl 溶液 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加入 25 mL 水，用 1mL 吸量管加入 1.00 mL 5%K₂CrO₄ 溶液。在不断摇动下，用 AgNO₃ 滴定至呈现砖红色，即为终点。再重复滴定二份，根据所消耗的 AgNO₃ 的体积和 NaCl 标准溶液浓度计算 AgNO₃ 的浓度。

2. NH₄SCN 溶液的标定

用移液管移取 AgNO₃ 标准溶液 25.00 mL 于 250mL 锥形瓶中，加 1:1 HNO₃ 5 mL，用 1 mL 吸量管加入铁铵矾指示剂 1.00 mL，用 NH₄SCN 溶液滴定。滴定时，激烈振荡溶液，当滴至溶液颜色为淡红色稳定不变时，即为终点。再重复滴定二份，计算 NH₄SCN 溶液的浓度。

3. 试样分析

移取酱油 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加水至刻度摇匀，吸取酱油稀释液 10.00 mL 于具塞锥形瓶中，加水 50 mL，混匀。加入 HNO₃ 5 mL，0.1 mol·L⁻¹ AgNO₃ 标准溶液 25.00 mL 和 5 mL，摇匀。加入 FeNH₄(SO₄)₂ 5 mL，用 0.1 mol·L⁻¹ NH₄SCN 标准溶液滴定至刚有血红色，即为终点。由此计算酱油中氯化钠含量。

五、注意事项

1. 若样品颜色过深，则需要做脱色处理，以确保终点观察。

2. 加入硝基苯后，要用力摇动溶液，以使硝基苯能充分覆盖在沉淀表面。

六、思考题

1. 在标定 AgNO_3 时，滴定前为何要加水？
2. 在试样分析时，可否用 HCl 或 H_2SO_4 调节酸度？
3. 本实验与莫尔法相比，各有什么优缺点？

5.2 重量法

实验三十三 钢铁中镍的测定（丁二酮肟镍重量法）

一、实验目的

1. 掌握重量法的基本操作。
2. 了解丁二酮肟法测定镍的特点。
3. 了解溶剂在重量分析中的作用。

二、方法原理

在氨性溶液中， Ni^{2+} 与丁二酮肟生成鲜红色沉淀，沉淀组成恒定，经过滤、洗涤烘干后，即可称重。

丁二酮肟是一种选择性比较高的试剂，只与 Ni^{2+} ， Pd^{2+} ， Fe^{2+} 生成沉淀。此外丁二酮肟还能与 Cu^{2+} ， Co^{2+} ， Fe^{3+} 生成水溶性配合物。

丁二酮肟为二元弱酸，用 H_2D 表示：



其中只有 HD^- 与 Ni^{2+} 反应生成沉淀。可见溶液酸度大时，由于生成 H_2D ，使沉淀的溶解度加大；溶液酸度小时，由于生成 D^{2-} ，同样也使沉淀的溶解度加大。实验证明沉淀时溶液的 pH 值以 7.0 至 10.0 为宜。通常在 pH8~9 的氨性溶液中进行沉淀。但氨的浓度不能过高，否则 Ni^{2+} 生成氨配合物，也会使沉淀的溶解度加大。

丁二酮肟在水中的溶解度较小，所以容易引起试剂本身的共沉淀。加入适量的乙醇，增大试剂的溶解度，可减少试剂的共沉淀。但溶液中乙醇的浓度不能太大，否则会增大丁二酮肟镍的溶解度。一般溶液中乙醇的浓度以 30%~35%为宜。在热溶液中进行沉淀，趁热过滤，用热水洗涤，不仅可以减少试剂的共沉淀，同时也可减少其他杂质的共沉淀。由于丁二酮肟镍在水中的溶解度很小，约为 $4 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故用热水洗涤沉淀时，不致引起太大的损失。

由于 Fe^{3+} ， Al^{3+} ， Cr^{3+} ， Ti^{4+} 等在氨性溶液中生成氢氧化物沉淀，干扰测定，故在溶液调至氨性前，要加入柠檬酸或酒石酸等配位试剂，使其生成水溶性配合物。

Co^{2+} ， Cu^{2+} 与丁二酮肟生成水溶性配合物，消耗试剂，而且严重沾污沉淀。加大沉淀剂的用量，增加溶液体积，在一定程度上可减少其干扰。但 Co^{2+} ， Cu^{2+} 的含量高时，最好进行二次沉淀。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

(1) 丁二酮肟：1%乙醇溶液。

(2) 酒石酸：固体 A.R.。

(3) HCl 1:1。

(4) HNO₃ 1:1。

(5) 氨水：浓氨水。

(6) 玻璃砂芯坩埚：3 或 4 号。

先用热的 1:1 HCl 和热水反复抽滤洗涤，最后用水抽滤洗涤至无氯离子，置于烘箱中于 110~120℃ 烘干至恒重。

2. 主要仪器

(1) 玻璃砂芯坩埚：3 个

(2) 烧杯：250mL 3 个、400mL 3 个

(3) 量杯：100mL、50mL、25mL 各 1 个

(4) 表面皿：3 个

(5) 玻棒：3 根

四、实验步骤

准确称取三份镍合金钢试样 0.18~0.2 g 于 250~300 mL 烧杯中，盖上表皿，沿杯嘴加入 1:1 HCl 20 mL、1:1 HNO₃ 10 mL，摇匀后于电热板上加热溶解。待试样溶解后，煮沸除去氮的氧化物，加入 100 mL 蒸馏水，加热煮沸使可溶盐完全溶解。稍冷后，加入 2 g 酒石酸，搅拌使其完全溶解，用浓氨水中和至溶液 pH 为 8~9，用快速滤纸过滤以除去不溶的残渣等，用热水洗涤烧杯及滤纸 5~8 次，滤液及洗涤液承接于另一洁净的 400 mL（总体积约 200 mL）烧杯中。用 1:1 HCl 中和至 pH 2，并将溶液加热至 70~80℃，加入 1% 丁二酮肟乙醇溶液 20~40 mL，在剧烈搅拌下滴加氨水（1:1）至溶液呈弱碱性（用 pH 试纸实验，控制在 pH 为 8~9 之间）。沉淀于 60℃ 温度下放置一小时，过滤于已恒重的玻璃砂芯坩埚中，用热水洗涤烧杯及坩埚 8~10 次。沉淀于 110~120℃ 烘箱中干燥至恒重。计算合金钢中镍的质量百分数。

五、注意事项

1. 称取试样若大于 0.2g 时，必须增加沉淀剂和酒石酸的用量，每增加 0.1g 试样需多加 10 mL 沉淀剂及 1g 酒石酸；如沉淀剂用量过多，则乙醇浓度也过大，将增加沉淀的溶解度。

2. 以玻璃砂芯坩埚抽滤时，如欲停止抽滤，应先拔开橡皮管，再关水门，否则会引起自来水反吸入抽滤瓶中。

3. 实验完毕后，玻璃砂芯坩埚中的沉淀先用自来水冲洗掉，再用热的 1:1 HCl 把红色沉淀全部溶解掉，再用蒸馏水抽滤洗涤 10 次左右。

4. 若试样中镍含量太低，试样称量则应适当增加，酒石酸加入量也应增加。

六、思考题

1. 在溶解试样时，为什么要加硝酸？

2. 在丁二酮肟沉淀镍之前，为什么铁应先氧化成三价铁？

3. 在丁二酮肟沉淀镍之前，溶液要预先过滤，其目的是什么？

实验三十四 氯化钡中钡的测定（硫酸钡重量法）

一、实验目的

1. 掌握重量分析中沉淀条件的控制。
2. 了解滴定分析和重量分析对化学反应的要求的差别。
3. 掌握重量分析中洗涤剂的选择原则。

二、方法原理

试样溶解于水后，用稀盐酸酸化，加热近沸，在不断搅动下，缓慢地加入热稀的 H_2SO_4 溶液， Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 作用，形成微溶于水的沉淀。所得沉淀经陈化、过滤、洗涤和灼烧后，以 BaSO_4 沉淀形式称量，即可求得 BaCl_2 中钡的质量百分数。

Ba^{2+} 可生成一系列微溶化合物，如 BaCO_3 ， BaC_2O_4 ， BaCrO_4 ， BaHPO_4 ， BaSO_4 等，其中以 BaSO_4 的溶解度为最小。100 mL 溶液，在 100°C 时溶解 0.4 mg， 25°C 时仅溶解 0.25 mg。在过量沉淀剂存在时，溶解度大为减少，一般可以忽略不计。

一般在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右盐酸介质中进行沉淀，是为了防止产生碳酸钡、磷酸钡、砷酸钡沉淀以及氢氧化钡的共沉淀。同时适当提高酸度，增加 BaSO_4 的溶解度，以降低其相对过饱和度，有利于获得较好的晶形沉淀。

用 BaSO_4 重量法测定 Ba^{2+} 时，一般用稀 H_2SO_4 作沉淀剂。为了使 BaSO_4 沉淀完全， H_2SO_4 必须过量。由于 H_2SO_4 在高温下可挥发除去，沉淀带下的 H_2SO_4 不致引起误差，因此沉淀剂可过量 50%~100%。但 NO_3^- ， ClO_3^- ， Cl^- 等阴离子和 K^+ ， Na^+ ， Ca^{2+} ， Fe^{3+} 等阳离子均可引起共沉淀现象，故应严格掌握沉淀条件，减少共沉淀现象，以获得纯净的 BaSO_4 晶形沉淀。

硫酸铅和硫酸锶的溶解度都很小，对钡测定有干扰。

三、主要试剂

1. 主要试剂

- (1) HCl : $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
- (2) H_2SO_4 : $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
- (3) AgNO_3 : $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2. 主要仪器

- (1) 瓷坩埚: 3 个
- (2) 烧杯: 250mL、100mL 各 3 个
- (3) 量杯: 100mL、10mL 各 1 个
- (4) 表面皿: 3 个
- (5) 玻棒: 3 根
- (6) 滴管: 1 支

四、实验步骤

1. 瓷坩埚的准备

洗净瓷坩埚，晾干，然后在高温 $800\sim 850^\circ\text{C}$ 下灼烧。第一次灼烧 30~45 分钟，取出稍冷片刻，转入干燥器中冷至室温后称量。第二次灼烧 15~20 分钟，取出稍冷，转入干燥器中冷至室温后，再称量。如此操作直至恒重为止。

2. 分析步骤

准确称取 0.4~0.6 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试样三份，分别置于 250 mL 烧杯中，加水约 70 mL，2~3 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl ，盖上表皿，加热近沸，但勿使溶液沸腾，以防溅失。与此同时，另取 30 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液三份，置于小烧杯中，加热近沸，然后将热、沸的 H_2SO_4 溶液慢慢地加入热的钡盐溶液中，并用玻璃棒不断搅拌。

待沉淀沉下后，在上层清液中加入 1~2 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ，仔细观察沉淀是否完全，如已沉淀完全，盖上表皿，将玻璃棒靠在烧杯嘴边（切勿将玻璃棒拿出杯外，以免损失沉淀），置于水浴或沙浴上加热，陈化 0.5~1 小时，并不时搅动（或在室温下放置过夜）。溶液冷却后，用慢速定量滤纸过滤。先将上层清液倾注在滤纸上，再以稀 H_2SO_4 洗涤液（2~4 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 稀释至 200 mL）洗涤沉淀 3~4 次，每次用约 10 mL，均用倾注法过滤。然后将沉淀小心地转移至滤纸上，并用一小片滤纸擦净杯壁。将滤纸片放在漏斗内的滤纸上，再用水洗涤沉淀至无氯离子为止（用 AgNO_3 溶液检查）。将沉淀和滤纸置于已恒重的瓷坩埚中，灰化后，在 $800 \sim 850^\circ\text{C}$ ①灼烧至恒重。最后计算试样中钡的质量百分数。

五、注意事项

1. 注意每次高温处理后，转入干燥器中冷却的时间要一致。
2. 将沸的 H_2SO_4 溶液加入热的钡盐溶液中时，一定要控制慢慢滴加，并充分搅拌。

六、思考题

1. 为什么要在稀 HCl 介质中沉淀硫酸钡？
2. 为什么沉淀硫酸钡要在热溶液中进行而在冷却后过滤？沉淀后为什么要陈化？

5.3 光 度 法

实验三十五 5-Br-PADAP 分光光度法测定微量钴

一、实验目的

1. 了解分光光度法测定金属离子基本原理。
2. 学习光度法的实验技能和某些比色条件的选择，培养综合思考问题和处理问题的能力。

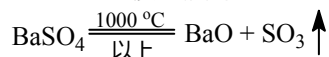
二、方法原理

2- (5-溴-2 吡啶偶氮)-5-二乙胺基酚简称 5-Br-PADAP，是测定钴的高灵敏度显色剂之一。在弱酸性介质中，钴与 5-Br-PADAP 生成 1:2 的蓝紫色配合物。最大吸收波长位于 595 nm 处，显色后用盐酸酸化至 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，钴的配合物稳定不变，而其它金属配合物均已分解，极大提高了方法的选择性。方法具有灵敏、选择性好、操作简便、重现性良好等优点。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

① 灼烧 BaSO_4 的温度不能超过 900°C ，因沉淀在 1000°C 以上高温灼烧时，可能部分沉淀分解：



(1) 钴标准溶液：准确称取光谱纯氧化钴(Co_2O_3) 0.3519 g，溶于热硝酸中，蒸至 2 mL，加少量水，定量转移至 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含 1.000 mg 钴。用时再以水稀释为含钴 $10.00 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的操作液和 $4.00 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 钴标准溶液

(2) 5-Br-PADAP：0.05%乙醇溶液和 $4.0 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇溶液（北京化工厂出品）

(3) 醋酸- 醋酸钠缓冲溶液：pH 分别为 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0。首先配制 $1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc 溶液，然后在酸度计下分别用盐酸和冰醋酸调节 pH 至各所需要值

(4) HCl：浓 HCl、 $6 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl

(5) 无水乙醇

2. 主要仪器

(1) 分光光度计：722 型

(2) 酸度计：pH S-3C 型

(3) 烧杯：250mL 10 个

(4) 容量瓶：250mL 1 个

(5) 比色管：9 支

(6) 吸量管：1mL 2 支、2mL 11 支、5mL 1 支、10mL 1 支

四、实验步骤

1. 实验方法

取标准钴 $10.00 \mu\text{g}$ 于 25 mL 比色管中，加入 pH 为 3.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液、无水乙醇、0.05% 5-Br-PADAP 乙醇溶液各 2.00 mL，显色十分钟后，加水至 15 mL。加入 $6 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 8.5 mL，用水稀释至刻度，摇匀。用 1cm 液池于波长 595 nm 处对试剂空白测量吸光度。

2. 条件实验。

(1) 吸收曲线的制作

用吸量管准确移取 $4.00 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准溶液 1.00 mL 置于 25 mL 比色管中，加入 pH3.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液和无水乙醇各 2.0 mL 及 $4.0 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 5-Br-PADAP 乙醇溶液 1.00 mL，其他同一般实验方法，采用无水乙醇为参比，用 1cm 液池在 420~540 nm 每间隔 20 nm 测定一次吸光度，540~720 nm 每间隔 10 nm 测定一次吸光度，以波长为横坐标，吸光度为纵坐标绘制吸收曲线，从而选择测定钴的适宜波长。

(2) 显色时溶液酸度的影响

在 9 支 25 mL 比色管中，首先加入标准钴 $10.00 \mu\text{g}$ ，再分别加入 2.0 mL pH 为 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5 和 6.0 的 HAc-NaAc 缓冲溶液，以下步骤同一般实验方法，以各自相应的试剂溶液为参比测定其吸光度。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，找出进行测定的适宜 pH 区间。

(3) 显色剂 5-Br-PADAP 用量的影响

在 9 支 25 mL 比色管中，加入标准钴 $10.00 \mu\text{g}$ ，pH3.5 HAc-NaAc 缓冲溶液 2.0 mL，分别加入 0.05% 的 5-Br-PADA 乙醇溶液 0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、5.0 mL，以下步骤同一般实验方法，以各自相应的试剂溶液为参比测定其吸光度。以显色剂的毫升数为横坐标，相应的吸光度为纵坐标绘制吸光度—显色剂曲线，从而确定 5-Br-PADAP 应加入的毫升数。

(4) 配合物组成的测定 - 等摩尔连续变化法

取 10 支 25 mL 比色管，分别加入 $4.00 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准钴溶液 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 mL，加入 pH3.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液和无水乙醇各 2.0 mL，然后再加入 $4.0 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 5-Br-PADAP 乙醇溶液各 2.0、1.8、1.6、1.4、1.2、1.0、0.8、0.6、

0.4、0.2 mL，以下步骤同一般实验方法，以水为参比测定各溶液的吸光度，以吸光度对 V_{Co} 和相应的 V_{R} 作图。根据曲线交点或延长线的交点位置确定络合物的组成比。

(5)标准曲线的绘制

取 6 支 25 mL 比色管，分别加入 0、4、8、12、16、20 μg 标准钴溶液，以下步骤同一般实验方法。以钴的微克数为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

3. 未知液中钴的测定

用吸量管准确移取 2~5 mL 试液（含钴约 10 μg ）置于 25 mL 比色管中，以下步骤同一般实验方法。从工作曲线上查出钴的微克数。计算未知液中钴的含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)。

五、注意事项

1. 配制缓冲溶液时，尽可能估算好。若需要调节时，每次都要充分润洗电极。
2. 等摩尔连续变化法适合摩尔比较小的组成测定，否则可用其它方法。
3. 分光光度计在使用前，需预热半小时左右。

六、思考题

1. 用 5-Br-PADAP 测定钴时，为什么要加入无水乙醇，显色后为什么加入 HCl?
2. 根据本实验结果，计算 5-Br-PADAP-Co 配合物的摩尔吸光系数和桑德尔灵敏度。

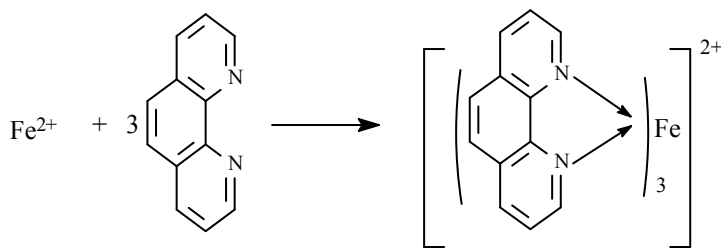
实验三十六 邻菲罗啉光度法测定铁（基本条件实验和配位组成的测定）

一、实验目的

1. 掌握利用分光光度法测定物质组成的方法。
2. 掌握吸收曲线和标准曲线的做法和意义。

二、方法原理

邻菲罗啉是测定微量铁的一种较好方法。在 pH 2~9 的溶液中，试剂与 Fe^{2+} 生成稳定的红色配合物，其 $\log K_{\text{稳}} = 21.3$ ，摩尔吸光系数 $\epsilon = 1.1 \times 10^4$ 。反应如下



红色配合物的最大吸收峰在 510 nm 波长处。本方法的选择性很高，相当于 Fe^{2+} 含量 40 倍的 Sn^{2+} ， Al^{3+} ， Ga^{2+} ， Mg^{2+} ， Zn^{2+} ， SiO_3^{2-} ，20 倍的 Cr^{3+} ， Mn^{2+} ， V(V) ， PO_4^{3-} ，5 倍的 Co^{2+} ， Cu^{2+} 等均不干扰测定。

本实验通过邻菲罗啉分光光度法测定铁的基本条件试验，学习比色分析方法和某些比色条件的选择。

三、主要试剂、仪器

1. 主要试剂

- (1) 标准铁溶液： $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液)。

准确称取 0.4822 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 置于小烧杯中，加入 80 mL 1:1 HCl 和少量水，溶解后，定量转移一升容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

(2) 标准铁溶液：含铁 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

准确称取 0.2159 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，置于烧杯中，加入 5 mL 1:1 HCl 和少量水，溶解后，定量转移置 250 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

(3) 邻菲罗啉：0.15%水溶液新鲜配制。

(4) 盐酸羟氨：10%水溶液（临用时配制）。

(5) 醋酸钠溶液：1 mol·L⁻¹。

(6) NaOH 溶液：1 mol·L⁻¹。

(7) HCl 溶液：6 mol·L⁻¹。

2. 主要仪器

(1) 烧杯：250mL 2 个

(2) 量杯：100mL 1 个、10mL 1 个

(3) 容量瓶：1L 1 个、250mL 1 个、50mL 9 个

(4) 吸量管：1mL 1 支、2mL 2 支、5mL 3 支、

(5) 722 光度计：1 台

四、实验步骤

1. 吸收曲线的制作

用吸量管吸取 2 mL $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准铁溶液于 50 mL 容量瓶中，加入 1 mL 10%盐酸羟胺溶液，摇匀，加入 2 mL 0.15%邻菲罗啉溶液，5 mL 1 mol·L⁻¹ 醋酸钠溶液，以水稀释至刻度摇匀。在 721 型分光光度计上，用 1cm 比色皿，采用试剂为参比溶液，在 440~560 nm 间，每隔 10 nm 测定一次吸光度，以波长为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制吸收曲线，从而选择测定铁的适宜波长。

2. 显色剂浓度的影响

取 7 只 50 mL 容量瓶各加入 2 mL $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准铁溶液和 1 mL 10%盐酸羟胺溶液，摇匀，分别加入 0.10 mL，0.30 mL，0.50 mL，0.80 mL，1.0 mL，2.0 mL，4.0 mL 0.15%邻菲罗啉，然后加入 5 mL 1 mol·L⁻¹ 醋酸钠溶液，以水稀释至刻度摇匀，在 721 型分光光度计上，用 1cm 比色皿，选择适宜波长，以试剂为参比溶液，测定显色剂各浓度的吸光度。以显色剂邻菲罗啉的毫升数为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制吸光度与试剂用量曲线，从而确定在测定过程中应加入的试剂毫升数。

3. 有色溶液的稳定性

在 50 mL 容量瓶中，加入 2 mL $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准铁溶液，1 mL 10%盐酸羟胺溶液，加入 2 mL 0.15%邻菲罗啉溶液，5 mL 1 mol·L⁻¹ 醋酸钠溶液，以水稀释至刻度，摇匀，立即在所选择的波长下，用 1cm 比色皿，以相应的试剂溶液为参比溶液，测定吸光度。然后放置 5 分钟、10 分钟、1 小时、2 小时、3 小时，测定相应的吸光度，以时间为横坐标，吸光度为纵坐标，绘出吸光度与时间曲线，从曲线上观察此配合物稳定性的情况。

4. 溶液酸度的影响

在 9 只 50 mL 容量瓶中，分别加入 2 mL $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准铁溶液，1 mL 10%盐酸羟胺溶液，2 mL 0.15%邻菲罗啉溶液，分别加入 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液 0 mL，0.2 mL，0.5 mL，0.8 mL，1.0 mL，1.5 mL，2.0 mL，2.5 mL，3.0 mL，以水稀释至刻度，摇匀。用精密 pH 试纸或 pH 计测量各溶液的 pH 值，在所用波长下，用 1cm 比色皿，以各自相应的试剂溶液为参比，测定 9 个溶液的吸光度，以 pH 值为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制吸光度与 pH

曲线，找出测定的适宜 pH 范围。

5. 配合物组成的测定 - 摩尔比法

取 9 只 50 mL 容量瓶，各加入 1 mL 10^{-3} mol·L⁻¹ 标准铁溶液，1 mL 10% 盐酸羟胺溶液，依次加入 10^{-3} mol·L⁻¹ 邻菲罗啉溶液 1.0 mL, 1.5 mL, 2.0 mL, 2.5 mL, 3.0 mL, 3.5 mL, 4.0 mL, 4.5 mL, 5.0 mL，然后加入 5 mL 1 mol·L⁻¹ 醋酸钠溶液，用水稀释至刻度，摇匀。在所选择的波长下，用 1cm 比色皿，以各自相应的试剂溶液为参比溶液，测定各溶液的吸光度。以吸光度对 C_R/C_M 作图，根据曲线上前后两部分延长线的交点位置，确定反应的配合物比。

6. 标准曲线的绘制

在 5 只 50 mL 容量瓶中，用吸量管分别加入 0.20 mL, 0.40 mL, 0.60 mL, 0.80 mL, 1.00 mL 标准铁溶液（含铁 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ），再分别加入 1 mL 10% 盐酸羟胺溶液，2 mL 0.15% 邻菲罗啉溶液和 5 mL 1 mol·L⁻¹ 醋酸钠溶液，以水稀释至刻度，摇匀。在所选择的波长下，用 1cm 比色皿，以试剂溶液为参比溶液，测定各溶液的吸光度，以铁的微克数为横坐标，吸光度为纵坐标，作图绘制标准曲线。

7. 未知液中铁的测定

用吸量管准确移取 2.00 mL 未知液于 50 mL 容量瓶中，加入 1 mL 10% 盐酸羟胺，摇匀，放置 2 分钟，加入 2 mL 0.15% 邻菲罗啉溶液和 5 mL 1 mol·L⁻¹ 醋酸钠溶液，以水稀释至刻度，摇匀。在与工作曲线相同波长处，用 1cm 比色皿，以试剂溶液为参比溶液，测定其吸光度，然后从工作曲线上查出铁的微克数，计算未知液中铁的含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)。

五、注意事项

1. 配制铁标准溶液时，要注意加适量的盐酸，以防水解。
2. 用摩尔比法测组成时，最好将配体和金属离子浓度配制成等比关系。

六、思考题

1. 用邻菲罗啉测定铁时，为什么测定前需加入还原剂盐酸羟胺？
2. 据本实验结果，计算邻菲罗啉-Fe(II)配合物的摩尔吸光系数和桑德尔灵敏度。

参考文献

- 1 武汉大学等，分析化学实验（第二版），高等教育出版社，1985
- 2 陈永兆，络合滴定，科学出版社，1986
- 3 王明德，赵清泉，刘廉泉，分析化学实验，高等教育出版社，1986
- 4 大连理工大学《分析化学实验》编写组，分析化学实验，大连理工大学出版社，1989
- 5 李雄志，杨仁柱，分析化学实验，北京师范大学出版社，1990
- 6 吉林大学化学系分析化学教研室，分析化学实验，吉林大学出版社，1992
- 7 北京大学化学分析化学教研室，基础分析化学实验，北京大学出版社，1993
- 8 柴华丽，马林，徐华华，陈剑铨，定量分析化学实验教程，复旦大学出版社，1993
- 9 金谷，江万权，周俊英，定量化学分析实验，中国科学技术大学出版社，2005
- 10 南京大学《无机及分析化学实验》编写组，无机及分析化学实验，高等教育出版社，1998
- 11 苗凤琴，于世林，分析化学实验，化学工业出版社，1998
- 12 阮湘元，苏亚玲，分析化学实验，广东高等教育出版社，1998
- 13 吴泳等，大学化学新体系实验，科学出版社，1999
- 14 张广强，黄世德，分析化学实验，学苑出版社，2001
- 15 谢国梅，分析化学实验（第二版），浙江大学出版社，2001
- 16 王彤，姜言权，分析化学实验。高等教育出版社，2002
- 17 邓珍灵，现代分析化学实验，中南大学出版社，2002
- 18 武汉大学化学与分子科学学院实验中心，分析化学实验，武汉大学出版社，2003
- 19 北京大学化学分析化学教研室，基础分析化学实验(第二版)，北京大学出版社，2003
- 20 陈焕光，分析化学实验，中山大学出版社，2006
- 21 刘俊来，杨向萍，吴伶俐，王国，基础分析化学实验(1)，科学出版社，2008
- 22 杨纯章，罗兴贤，杨希，磷的常规分析，贵州大学学报（自然科学版），1996，13（4）：233-239。
- 23 彭国信，磷酸氢钙中含钙量的络合滴定，化工商品科技情报，1991，（4）：29。
- 24 程绍华，直接酸碱滴定磷渣中的磷，水泥，1996，（7）：33-34。
- 25 周中万，郑文筠，磷酸盐饲料及其原料中磷和钙的快速测定，云南大学学报（自然科学版），1990，12（4）：338-343。
- 26 郑礼胜，王士龙，络合滴定法间接测定磷肥中的磷含量，分析和测定方法，1993,(3):45-47。
- 27 柴剑波，韦燕，吴春山，滴定法测定食品用硅藻土中硅含量，理化检验-化学分册，1997，33（3）：134-134。
- 28 周林宗，张宗贵，表面活性剂在分析化学中的应用简介，楚雄师范学院学报，2002，17（3）：67-70。
- 29 施周，王湘，许光眉等，测定环境水中阳离子表面活性剂方法的改进，日用化学工业，2006，36（5）：324-327。
- 30 李涛，魏福祥，水体中阳离子表面活性剂测定方法的研究进展，河北工业科技，2006，23（5）：321-324。
- 31 虞精明，谢勤美，水中表面活性剂测定方法的研究进展，中国预防医学杂志，2008，9（11）：10081011。
- 32 魏福祥，郝莉莉，水体中阴离子表面活性剂测定方法概述，日用化学工业，2006，36（2）：103-106。
- 33 孟哲，张冬亭，王力川，返滴定阿司匹林片剂中乙酰水杨酸含量韵实验改进，邢台学院学报，2006，21（4）：110-111。

- 34 翁水旺, 薛菡, 郑丽清, 直接滴定法测定乙酰水杨酸肠溶片的含量均匀度, 海峡药学, 1999, 11 (2) :25-26.
- 35 耿峻, 周志华, 微型滴定法测定胃舒平中氢氧化铝的含量, 化学教育, 2000, (5) : 26-27.
- 36 金中华, 陈飞, 碘量法测定地表水溶解氧的改进, 中国环境监测, 1992, 8 (5) : 47-48.
- 37 梁秀丽, 潘忠泉, 王爱萍等, 碘量法测定水中溶解氧, 化学分析计量, 2008, 17 (2) : 54-56.
- 38 王琪, 袁翠, 碘量法测定水中溶解氧方法改进, 环境研究与监测, 2007, 20 (3) : 31-32.
- 39 蔡成翔, 毛细滴管称量滴定法测定水中溶解氧, 理化检验-化学分册, 2007, 43 (10) : 844-846.
- 40 陈浩, 苏杭, 李庆等, 水中溶解氧的微量滴定, 理化检验-化学分册, 2006, 42 (4) : 169-173.
- 41 陈晓红, 碘量法测定葡萄糖含量微型实验研究, 光谱实验室, 2006, 23 (6) : 1265-1266.
- 42 王志国, 碘量法测定葡萄糖注射液的含量, 黑龙江医药科学, 2004, 27 (3) : 56-56.
- 43 庄炳游, Pb(II)-XO-CTMAB光度法测定树叶上附着的铅量, 理化检验-化学分册, 2001, 37 (9) : 413-414.
- 44 熊德琴, 揭永文, 碘量法测定硫酸铜晶体结晶水的数量, 化学工程师, 2007, (7) 30-32.
- 45 马正, V C药片中抗坏血酸含量的测定及比较, 科技创新导报, 2008, (4) : 141-141.
- 46 乔密清, 工业废水中盐酸、氯乙酸、醋酸共存时盐酸的测定, 化工环保, 1993, 13 (6) : 347-352.
- 47 丁邦琴, 孙嘉彦, 张优新等, COD_{Cr}测定方法探讨, 干旱环境监测, 1999, 13 (3) : 151-154.
- 48 崔丽, 钱丽琳, 快速测定COD_{Cr}的研究, 理化检验-化学分册, 1997, 33 (11) : 491-493.
- 49 高春霞, 水质中化学需氧量(COD)的快速测定, 内蒙古水利, 2009, (4) : 138-139.
- 50 潘文澜, 氧化还原滴定法简易快速测定化学需氧量, 广东化工, 2004, (2) : 34-36.
- 51 黄林生, 重铬酸钾法测定COD_{Cr}时用空白滴定值代替标准滴定值的可行性研究, 化学工程与装备, 2009, (7) : 223-224.
- 52 曹芹, 重铬酸钾法测定水中COD的不确定度分析, 污染防治技术, 2009, 22 (3) : 95-98.
- 53 陈志慧, 氨基酸分析技术的综述, 广东化工, 2004, (2) : 69-71.
- 54 汤春兰, 杨文珍, 电位滴定法测定食品中游离氨基酸, 天津化工, 1999, (3) : 35-37.
- 55 陈桂芳, 黄酒中总酸、氨基酸态氮的滴定测定法, 职业与健康, 2003, 19 (3) : 42-43.