

工业分析与检验技能训练教材

综合训练部分

目录

综合实验一	食醋中总酸度的测定	1
综合实验二	工业 NaOH 中 NaOH、Na ₂ CO ₃ 含量的测定	2
综合实验三	EDTA 标准溶液的配制和标定	3
综合实验四	工业用水总硬度的测定	4
综合实验五	硫酸铅钾复盐沉淀 EDTA 容量法测定铅	5
综合实验六	EDTA 滴定法测定铝	7
综合实验七	EDTA 直接滴定法测定镍	9
综合实验八	高锰酸钾标准溶液的配制和标定	10
综合实验九	双氧水中过氧化氢含量的测定	12
综合实验十	硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定	12
综合实验十一	次磷酸盐—碘量法测定砷	14
综合实验十二	硫酸铈滴定法测定铁	16
综合实验十三	间接碘量法测定矿石中铜的含量	18
综合实验十四	碘酸钾滴定法测定锡含量	20
综合实验十五	氢氟酸重量法测定二氧化硅量	22
综合实验十六	氯化物中氯含量的测定（莫尔法）	23
综合实验十七	钡盐中钡含量的测定(沉淀重量法)	24
综合实验十八	邻二氮菲分光光度法测定微量铁	25
综合实验十九	砷钼蓝吸光光度法测定砷	27
综合实验二十	铬天青 S 吸光光度法测定铝	29
综合实验二十一	铜试剂分光光度法测定矿石中铜的含量	31
综合实验二十二	苯基荧光酮-CTAB 吸光光度法测定锡含量	32
综合实验二十三	丁二酮肟光度法测定镍	34
综合实验二十四	原子吸收光谱法测定铅	36
综合实验二十五	火焰原子吸收光谱法测定锌	37
综合实验二十六	水中氟化物含量的测定	38
综合实验二十七	氯化物中氯含量的测定（电化学法）	40

综合实验一 食醋中总酸度的测定

知识要点:

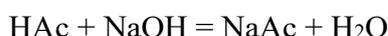
- (1) 了解强碱滴定弱酸的反应原理及指示剂的选择;
- (2) 学会食醋中总酸度的测定方法;
- (3) 能通过实验收集有关数据, 并正确地加以处理。

技能操作:

- (1) 熟练掌握滴定管、容量瓶、移液管的使用方法;
- (2) 熟练掌握滴定操作技术。

1、分析测定原理

食醋是混合酸, 其主要成分是 HAc ($K_a=1.8\times 10^{-5}$), HAc 与 NaOH 反应如下:



反应产物为弱酸强碱盐 NaAc , 化学计量点时 $\text{pH}\approx 8.7$, 滴定突跃在碱性范围内, 可选用酚酞作指示剂, 利用 NaOH 标准溶液测定 HAc 含量。

2、主要溶液配制

- (1) 酚酞指示剂 (0.2%乙醇溶液)
- (2) 食用白醋
- (3) NaOH 标准溶液 ($c=0.1 \text{ mol/L}$):

a) 配制:

称取 2.0g 固体 NaOH , 加适量水 (新煮沸放冷的蒸馏水) 搅拌、溶解并稀释至 500mL。

b) 标定:

在分析天平上准确称取 0.4 ~ 0.6 g 邻苯二甲酸氢钾 3 份, 分别放入 250 mL 锥形瓶中, 加 50 mL 蒸馏水, 温热使之溶解, 冷却, 再分别加入 2 滴 0.2% 酚酞指示剂。用待标定的 NaOH 溶液滴定使溶液刚好由无色至微红色, 30 s 内不褪色即为终点。记录所消耗的 NaOH 溶液的体积。平行测定三次。

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}{V_{\text{NaOH}} M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}} \quad (M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = 204.22)$$

3、操作步骤

(1) 用移液管准确移取 25.00mL 食醋试液于 250mL 容量瓶中, 用新煮沸并冷却的蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。

(2) 用移液管准确移取 25.00mL 上述已稀释的试液于 250mL 锥形瓶中, 加入约 25mL 新煮沸并冷却的蒸馏水。加入 2 滴酚酞指示剂, 用 NaOH 标准溶液滴定至溶液呈微红色, 30 秒内不褪色, 即为终点。平行测定三份。

(3) 根据 NaOH 标准溶液的用量, 按下式计算食醋中总酸度 (以每 100mL 试样中 HAc 的克数表示)。

$$\rho_{\text{HAc}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{HAc}} \times 10}{25.00} \times \frac{100.00}{100.00}$$

综合实验二 工业 NaOH 中 NaOH、Na₂CO₃ 含量的测定

知识要点:

- (1) 强酸滴定强碱的中和反应;
- (2) 双指示剂滴定法;
- (3) 混合碱中 NaOH、Na₂CO₃ 含量的分析测定。

技能操作:

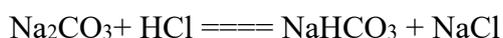
- (1) 分析天平的使用;
- (2) 溶液的配制;
- (3) 滴定操作技能;
- (4) 计算能力

1、分析测定原理

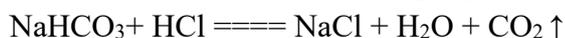
(1) 工业用 NaOH

工业用 NaOH 中常含有质量分数不超过 2.5% 的 Na₂CO₃, 这种混合碱中 NaOH 和 Na₂CO₃ 含量的测定, 可在同一份试液中或由同一份母液分取试液, 以酚酞、甲基橙为指示液, 用 HCl 标准溶液滴定。

(2) 在同一份试液中, 用酚酞、甲基橙相继指示滴定。当酚酞变色时, 达第一终点, NaOH 全部被中和为 NaCl, 而 Na₂CO₃ 只被中和到 NaHCO₃ (即只滴定了一半)。



(3) 在溶液中另加入甲基橙指示液, 继续滴定至甲基橙变色时, 达第二终点, 此时生成的 NaHCO₃ 被进一步中和为 CO₂ (又滴定了另一半)。



2、主要溶液配制

(1) 1 mol/L HCl 标准溶液

配制: 量取 90 mL HCl, 注入 1L 水中, 摇匀。

标定: 准确称取 2.0g 于 270~300°C 马弗炉中灼烧至恒重的工作基准试剂无水 Na₂CO₃, 置于 250mL 烧杯中, 加 50mL 水搅拌溶解后, 定量转入 250mL 容量瓶中、定容。用移液管分取 25.0mL 该溶液, 于 250mL 锥形瓶中, 补加 25mL 水。加 10 滴 3:1 溴甲酚绿—甲基红混合指示液, 用配制好的 1 mol/L HCl 溶液滴定至试液由绿色变为暗红色, 煮沸 2min, 冷却后继续滴定至试液再呈暗红色, 即为终点。

HCl 溶液的浓度为:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

- (2) 1% 酚酞指示液
- (3) 0.1% 甲基橙指示液
- (4) 工业用 NaOH (固体)

3、操作步骤

(1) 试样溶解与试液制备

用已知质量的称量瓶, 迅速称取 9.5g 固体 NaOH 试样或 12.5g 液体 NaOH

试样（称准至 0.001g），置于 250mL 烧杯中，用水溶解，冷却，定量转移 250mL 容量瓶中，稀释至标线，摇匀，作为母液备用。

(2) 加酚酞滴定

分取一份 50.0mL 上述母液，注入 250mL 锥形瓶中，加 2~3 滴 1% 酚酞指示液，充分摇匀，用 1 mol/L HCl 标准溶液滴定至试液由红色变为无色，即为终点，记录 HCl 标准溶液消耗的体积（ V_1 ）。

(3) 加甲基橙滴定

向上述试液中另加 2~3 滴 0.1% 甲基橙指示液，继续用 1 mol/L HCl 标准溶液滴定至试液由黄色变为橙色，即为终点，记录 HCl 标准溶液消耗的体积（ V_2 ）。

(4) 结果计算

$$NaOH\% = \frac{c_{HCl}(V_1 - V_2)M_{NaOH}}{m}$$

$$Na_2CO_3\% = \frac{2c_{HCl}V_2M_{Na_2CO_3}}{m}$$

m—试样的质量，单位为克（g）

综合实验三 EDTA 标准溶液的配制和标定

知识要点：

- (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，了解配位滴定的特点。

技能操作：

- (1) 熟练掌握滴定操作技术；
- (2) 计算能力

1、分析测定原理

EDTA 标准溶液的配制一般用间接法先配成近似浓度的溶液，再用基准物质标定。标定 EDTA 溶液的基准物质有 Zn、Cu、ZnO、CaCO₃、MgSO₄·7H₂O、ZnSO₄·7H₂O 等。如用 CaCO₃ 作基准物质标定 EDTA 溶液浓度时，调节溶液 pH≥12.0，采用钙指示剂，滴定到溶液由酒红色变为纯蓝色为终点。如有 Mg²⁺ 共存，变色更敏锐。

用钙指示剂（H₃Ind）确定终点，在 pH≥12 时，HInd²⁻ 离子（纯蓝色）与 Ca²⁺ 形成较稳定的 CaInd⁻ 配离子（酒红色），所以在钙标准溶液中加入钙指示剂时，溶液呈酒红色。当用 EDTA 溶液滴定时，EDTA 与 Ca²⁺ 形成比 CaInd⁻ 配离子更稳定的 CaY²⁻ 配离子，所以在滴定终点附近 CaInd⁻ 不断转化为 CaY²⁻，而该指示剂被游离出，反应如下：



终点时溶液由酒红色转变为纯蓝色。

2、主要溶液配制

- (1) NaOH（2mol/L）

- (2) HCl (1:1)
- (3) CaCO₃ (固体 AR) ,
- (4) 钙指示剂(称取 0.5g 钙指示剂,加 20mL 三乙醇胺,加水稀释至 100mL,或与 NaCl 配成质量比为 1:100 的固体混合物)。

3、操作步骤

(1) 0.02 mol/L EDTA 标准溶液的配制

在台秤上称取 8g 左右乙二胺四乙酸二钠,溶于 250mL 烧杯中,加温水溶解后,稀释至 1L。

(2) CaCO₃ 标准溶液的配制

准确称取在 110℃干燥至恒重的基准物质 CaCO₃ 0.5~0.6g 于 250mL 烧杯中,加水数滴润湿,盖以表面皿,从烧杯嘴慢慢加入 1:1HCl 至 CaCO₃ 完全溶解,加热至沸,用蒸馏水把可能溅到表面皿上的溶液洗入杯中,待冷却后移入 250mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度后摇匀。

(3) 0.02 mol/L EDTA 标准溶液的标定

吸取 25.00mL CaCO₃ 标准溶液于锥形瓶中,加水 25mL 稀释,加 2mol/LNaOH 溶液 5mL,加 5 滴钙指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定,溶液由酒红色转变为纯蓝色即为终点。平行测定三次。

(4) 结果计算

$$C_{EDTA} = \frac{m_{CaCO_3}}{10V_{EDTA}M_{CaCO_3}}$$

综合实验四 工业用水总硬度的测定

知识要点:

- (1) 学习 EDTA 标准溶液的配制和标定方法。
- (2) 掌握络合滴定的原理,了解络合滴定的特点。
- (3) 掌握 EDTA 测定水硬度的原理和方法。

技能操作:

- (1) 熟练掌握滴定操作技术;
- (2) 计算能力

1、分析测定原理

(1) 测定水的硬度方法

硬度是工业用水的重要指标,它为水的处理提供依据。测定水的总硬度就是测定水中 Ca²⁺、Mg²⁺的总含量,一般常用配位滴定法。即在 pH=10 的氨性缓冲溶液中,以铬黑 T 作指示剂,用 EDTA 标准溶液直接滴定,直至溶液由酒红色转变为纯蓝色为终点。滴定时,水中存在的少量 Fe³⁺、Al³⁺等干扰离子用三乙醇胺掩蔽,Cu²⁺、Pb²⁺等重金属离子可用 KCN、Na₂S 来掩蔽。

(2) 水的硬度的表示方法:

测定结果的钙、镁离子总量常以 CaCO₃ 的量来表示。

①我国通常以含 CaCO₃ 的质量浓度 ρ 表示硬度,单位取 mg/L。

②也有用 CaCO₃ 的物质的量浓度来表示的,单位取 mol/L。

③还有以度(°)表示的:即 1 升水中含有 10mgCaO 称为 1°。

平时我们常提到的软水和硬水就是用(°)来衡量水的硬度的程度的。硬度小于 5.6°的水,一般可称为软水,生活饮用水要求硬度小于 25°,工业用水则要

求为软水，否则易在容器、管道表面形成水垢，造成危害。

2、主要溶液配制

(1) EDTA 标准溶液 (0.02mol/L)

(2) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 (pH=10): 称 54g NH_4Cl 溶于水中，加入浓氨水 410mL，用蒸馏水稀释至 1L

(3) HCl 溶液 (1:1)

(4) 铬黑 T 指示剂 (配制方法同钙指示剂，必要时加 4.5g 盐酸羟胺防氧化变质)

(5) 三乙醇胺溶液 (1:2)

(6) Na_2S (2%)

3、操作步骤

(1) 0.02mol/LEDTA 溶液的配制和标定

参见综合实验三 0.02mol/LEDTA 溶液的配制和标定。平行标定三次，计算 EDTA 标准溶液的浓度，取其平均值。

(2) 水样总硬度的测定

吸取水样 50.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加入 5mL 三乙醇胺，1mL 2% Na_2S ，摇匀后再加入 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液 5mL 及 3~5 滴铬黑 T 指示剂，摇匀，立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变纯蓝色即为终点，记下消耗的 EDTA 标准溶液的体积，平行测定三份。

(3) 结果计算

$$c_{\text{总硬度}} = \frac{(cV)_{\text{EDTA}} \times M_{\text{CaO}}}{V_{\text{水}}} \times 1000 \quad (\text{mg/L})$$

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

式中 $V_{\text{水}}$ 为水样体积 (mL)

注意事项:

1、测定工业用水前应针对水样状况进行适当的前处理，若水样呈酸性或碱性，要预先中和；水样若含有机物，颜色较深，需用 2mL 浓 HCl 及少许过硫酸铵加热脱色后再测定；若水样浑浊，需先过滤。(但应注意用纯水将滤纸洗净)。

2、当水样中 Mg^{2+} 含量较低时，铬黑 T 指示剂终点变色不够敏锐，可加入一定量的 Mg-EDTA 混合液，以增加溶液中 Mg^{2+} 含量，使终点变色敏锐。

3、测定水中钙、镁离子总量时，为防止碳酸钙和氢氧化镁在碱性溶液中沉淀，加入 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液后必须立即滴定，并在 5min 内完成滴定，且开始滴定时速度宜稍快些，接近终点时宜稍慢些，并充分摇动锥形瓶。

综合实验五 硫酸铅钾复盐沉淀 EDTA 容量法测定铅

知识要点:

(1) 酸性条件下的复分解反应;

(2) 酸性条件下的络合反应。

操作技能:

(1) 分析天平的使用;

(2) 溶液的配制;

(3) 滴定操作技能;

(4) 固液分离操作;

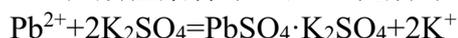
(5) 计算能力。

1、分析测定原理

(1) 试样的溶解

铅在自然界中以方铅矿 (PbS) 及白铅矿 (PbCO₃) 形成存在最多, 而作为主要来源的方铅矿最喜欢跟闪锌矿 (ZnS) 长在一起, 矿物学上合称为铅锌矿, 云南个旧就是这种矿石。在本方法中, 用硝酸盐酸分解, 以硫酸沉淀分离铅。

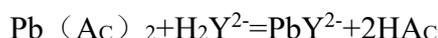
(2) 在酸性条件下, 加入硫酸钾, 生成硫酸铅钾复盐。



(3) 在 2% 硫酸洗涤下过滤得到复盐, 将沉淀连同滤纸移入原烧杯中, 加乙酸-乙酸铵缓冲溶液, 加热溶解。



(4) 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至紫红色变为亮黄色为终点。



2、主要溶液的配制

(1) 柠檬酸钠(250g/L): 直接用 125g 柠檬酸钠配至 500mL 或者用 NaOH 65g, 125g 柠檬酸, 稀释至 500mL。

(2) 醋酸——醋酸铵缓冲溶液: 醋酸铵 250g, 用水溶解后, 加冰醋酸 10mL, 用水稀至 1L, 摇匀, 备用。

(3) EDTA 标准溶液 (0.015mol/L 或 0.025mol/L)

配制: 称乙二胺四乙酸二钠 5.6g 或 9.3g 加 100mL 水, 加热使其溶解完全后用脱脂棉过滤, 移入 1L 试剂瓶中, 用水稀释至 1L, 摇匀, 待标定。

标定: 称纯铅 $0.1 \pm 0.0001\text{g}$ 或 $0.2 \pm 0.0001\text{g}$ 于 300mL 烧杯中, 用 15mL 硝酸 (1+3) 加热溶解完全, 蒸至 2-3mL, 加硫酸 5mL 冒烟, 取下稍冷, 加入硫酸钾 2g, 草酸 1-2g, 用少量水洗杯壁至 50mL 左右, 于电炉上煮沸 2-3 分钟, 取下流水冷却至室温, 加入工业酒精 5mL, 沉淀 30 分钟, 用加有纸浆的滤纸过滤, 用 2% 的硫酸洗至无铁离子为止 (约 7-8 次), 将沉淀连同滤纸移入原烧杯中, 加乙酸-乙酸铵缓冲溶液 30-40mL, 加热使盐类溶解 (煮沸 10 分钟左右), 用水稀释至 150mL 左右, 加 2mL 柠檬酸钠, 搅匀, 加二甲酚橙 2 滴, 用 EDTA 标准溶液滴定至紫红色变为亮黄色为终点。

3、操作步骤

(1) 溶样

称样 0.2g ($\pm 0.0001\text{g}$) 于 300mL 烧杯中, 用少许水润湿, 摇匀, 使样品不结于杯底, 加 50% 氟化铵 0.5mL, 加盐酸 15mL, 加热分解 3~5min (硫化矿应使硫化氢除尽) 加硝酸 5mL, 加热分解, 并蒸至 2~3mL。

(2) 在酸性条件下, 生成复盐

加硫酸 5mL 冒烟, 取下稍冷, 加入硫酸钾 2g, 草酸 1-2g, 用少量水洗杯壁至 50mL 左右, 于电炉上煮沸 2-3 分钟, 取下流水冷却至室温, 加入工业酒精 5mL, 沉淀 30 分钟。

(3) 沉淀分离和溶解

用加有纸浆的滤纸过滤, 用 2% 的硫酸洗至无铁离子为止 (约 7-8 次), 将沉淀连同滤纸移入原烧杯中, 加乙酸-乙酸铵缓冲溶液 30-40mL, 加热使盐类溶解 (煮沸 10 分钟左右), 用水稀释至 150mL 左右。

(4) 滴定醋酸铅

加 2mL 柠檬酸钠, 搅匀, 加二甲酚橙 2 滴, 用 EDTA 标准溶液滴定至紫红色变为亮黄色为终点。

(5) 结果计算

$$\text{Pb}\% = \frac{T \times V}{G} \times 100\%$$

式中: T——EDTA 对铅的滴定度 (g/mL);

V——耗用 EDTA 的毫升数 (mL);

G——称取样重 (g)。

注意事项:

- 1、本法适用于含铅 0.5% 以上的原矿;
- 2、大量无机酸的存在, 特别是硝酸的存在使结果偏低; 因此溶解时应尽量蒸干, 使 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 小于 3mL 为宜。
- 3、大量铈、铋、锡的存在, 干扰铅的测定, 应除去或选用其它法。
- 4、大量铜的干扰, 应在煮沸沉淀前趁热加入硫脲络合而消除。
- 5、大量碳的存在影响终点的判断, 应在冒浓烟时加入 1+1 的硝硫混酸排除。

综合实验六 EDTA 滴定法测定铝

知识要点:

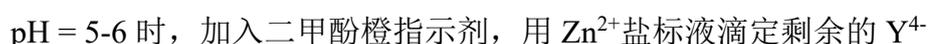
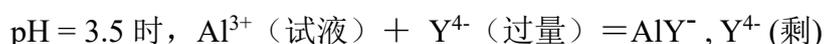
- (1) 在酸性条件下硝酸的强氧化性;
- (2) EDTA 能分别与铝、Zn 定量生成 1:1 的配合物;
- (3) 用硫代硫酸钠掩蔽铜, 氟化铵掩蔽铁, 过硫酸铵掩蔽钴;
- (4) 以二甲酚橙做指示剂。

技能操作:

- (1) 分析天平的使用;
- (2) 溶液配制;
- (3) 电炉的使用;
- (4) 移液管的使用;
- (5) 滴定管的使用;
- (6) 结果计算。

1、分析测定原理

铝能与 EDTA 形成中等强度的络合物 ($\text{PK}=16.10$) 于微酸性溶液中加入定量且过量的 EDTA 标准溶液, 在 $\text{PH}\approx 3.5$ 环境下加热煮沸几分钟, 使铁、铝、铜、锌、铅、钛、镍等离子与 EDTA 完全络合后络合完全, 调整溶液的 PH 值至 5-6, 用氯化锌溶液回滴过量的 EDTA, 以二甲酚橙为指示剂, 用 Zn^{2+} 标准溶液滴定过量的 EDTA。然后, 加入过量的 NH_4F , 加热至沸, 使 AlY^- 与 F^- 之间发生置换反应, 释放出与 Al^{3+} 等物质的量的 EDTA, 再用 Zn^{2+} 盐标液滴定释放出来的 EDTA 而得到铝的含量。有关反应如下:



$Zn^{2+} + Y^{4-}(\text{剩}) = ZnY^{2-}$, 加入 NH_4F 后

置换反应: $AlY^{-} + 6F^{-} = AlF_6^{3-} + Y^{4-}$ (置换)

滴定反应: $Y^{4-}(\text{置换}) + Zn^{2+} = ZnY^{2-}$

终点: $Zn^{2+}(\text{过量}) + XO = Zn-XO$ 黄色 \rightarrow 紫红色

2、主要溶液配制

- (1) NaOH 200g/L
- (2) 1:1 HCl
- (3) 1:1 氨水
- (4) NH_4F 200g/L
- (5) EDTA 0.02mol/L
- (6) 六亚甲基四胺 200g/L
- (7) Zn^{2+} 标准溶液 0.02mol/L
- (8) 铝合金样品 0.10-0.11g

3、操作步骤

(1) 准确称取分析纯 ZnO 试样 0.41g 左右, 溶于 100mL 烧杯中, 完全溶解后转入 250mL 容量瓶中, 洗涤烧杯, 洗液并入容量瓶, 定容、摇匀备用。

(2) 依据实验要求, 分别配制 200g/L NaOH 溶液, 1:1 HCl, 1:1 氨水, 200g/L NH_4F , 200g/L 六亚甲基四胺及 0.02mol/L EDTA 溶液。

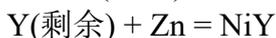
(3) 准确称取 0.10-0.11g 铝合金于 250mL 烧杯中, 加 10mL NaOH, 在沸水浴中使其完全溶解, 稍冷后, 加 (1+1) HCl 盐酸溶液至有絮状沉淀产生, 再多加 10 mL HCl 溶液, 定容于 250mL 容量瓶中。

(4) 准确移取试液 25.00mL 于 250mL 锥形瓶中, 加 30mL EDTA, 2 滴二甲酚橙, 此时溶液为黄色, 加氨水至溶液呈紫红色, 再加 (1+1) HCl 溶液, 使之呈黄色, 煮沸 3min, 冷却。

(5) 加 20mL 六亚甲基四胺, 此时应为黄色, 如果呈红色, 还需滴加 (1+1) HCl, 使其变黄。把 Zn^{2+} 标准溶液滴入锥形瓶中, 用来与多余的 EDTA 络合, 当溶液恰好由黄色变为紫红色时停止滴定。

(6) 于上述溶液中加入 10mL NH_4F , 加热至微沸, 流水冷却, 再补加 2 滴二甲酚橙, 此时溶液为黄色。再用 Zn^{2+} 标液滴定, 当溶液由黄色恰好变为紫红色时即为终点, 根据这次标准溶液所消耗的体积, 计算铝的质量。

(7) 结果计算



$$n(Al) = n(Y) - n(Zn) = c(Y)V(Y) - c(Zn)V(Zn)$$

$$w(Al) = \frac{n(Al)M(Al)}{m} \times 100\%$$

式中: m—称取试样的质量, g。

注意事项:

1、在用 EDTA 与铝反应时, EDTA 应过量, 否则反应不完全。加入二甲酚橙指示剂后, 如果溶液为紫红色, 则可能是样品含量较高, EDTA 加入量不足, 应补加。

2、测定简单试样中的 Al^{3+} 含量时用返滴定法即可, 而测定复杂试样中的

Al³⁺则须采用置换滴定法。因为试样简单，金属离子种类很少，加入一定过量的 EDTA 时只有 Al³⁺形成络离子，过量的 EDTA 能准确被滴定。而复杂试样中金属离子的种类较多，条件不易控制，加入的 EDTA 还要和其它离子反应，所以就不能用剩余的 EDTA 直接计算 Al³⁺ 的含量，还需要再置换出与 Al³⁺ 络合的 EDTA。

3、实验中若是直接用返滴定法来测定，需要先标定 EDTA 的浓度，再进行测定。由于其它离子参与了同 EDTA 的络合反应，理论上使得测定结果偏高。

4、本实验中采用置换滴定法测定 Al³⁺ 的含量，最后是用 Zn²⁺ 标准溶液的体积和浓度计算试样中 Al³⁺ 的含量，所以使用的 EDTA 溶液不需要标定。

5、因第一次使用 Zn²⁺ 标液是滴定过量的 EDTA，也即未与 Al³⁺反应的 EDTA，所以可以不计体积。但必须准确滴定溶液由黄色变为紫红色，否则溶液中还有剩余 EDTA，使结果偏高。

综合实验七 EDTA 直接滴定法测定镍

知识要点：

- (1) 在酸性条件下硝酸的强氧化性；
- (2) EDTA 能分别与 Ni、Zn 定量生成 1:1 的配合物；
- (3) 用硫代硫酸钠掩蔽铜，氟化铵掩蔽铁，过硫酸铵掩蔽钴；
- (4) 以二甲酚橙做指示剂。

技能操作：

- (1) 分析天平的使用；
- (2) 溶液配制；
- (3) 电炉的使用；
- (4) 移液管的使用；
- (5) 滴定管的使用；
- (6) 结果计算。

1、分析测定原理

(1) 分解试样

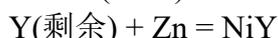
在盐酸条件下，利用硝酸的强氧化性，将矿石中的镍转化为 Ni²⁺。

(2) 掩蔽干扰离子

在乙酸-乙酸钠缓冲溶液中，用硫代硫酸钠掩蔽铜，氟化铵掩蔽铁，过硫酸铵掩蔽钴。

(3) 测定

加入过量的 EDTA 标准溶液与 Ni²⁺形成络合物，过量的 EDTA 用锌标准溶液返滴定。



2、主要溶液配制

(1) 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH5.5~6)

称取 200g 结晶乙酸钠，用水溶解后加 10mL 冰乙酸，用水定容至 1L。

(2) 二甲酚橙指示剂 5g/L

称取 0.5g 指示剂，用少量水湿润，加 4~5 滴氨水，加水稀释至 100ml，摇匀使其溶解。

(3) 镍标准溶液

称取 1.0000g 金属镍(99.95%)，加 20ml 硝酸(3+2)加热溶解完全并蒸至稠状。加入 10ml 硫酸(1+1)，加热蒸至冒三氧化硫白烟，冷却。用水冲洗表皿及杯壁，再加热蒸至冒三氧化硫白烟，冷却。加水约 100 ml，加热使盐类溶解，冷至室温，移入 1L 容量瓶中，用水定容。此溶液含镍 1mg/mL。

(4) EDTA 标准溶液 $c(\text{EDTA})\approx 0.034\text{mol/L}$

称取 12.66g 乙二胺四乙酸二钠，加水及少量氨水溶解，调至 pH6，移入 1L 容量瓶中，用水定容。

标定：准确吸取 3 份 20ml 镍标准溶液分别置于 3 个 250 ml 锥形瓶中，加入 2g 氯化铵，用氨水调节至 pH10，加水稀释至 100ml，以紫脲酸铵为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由黄色变为红紫色，即为终点。

(5) 锌标准溶液 $c(\text{Zn}^{2+})\approx 0.034\text{mol/L}$

称取 4.70g 氯化锌于 250ml 烧杯中，加水使其溶解，移入 1L 容量瓶中，用水定容。

3、操作步骤

(1) 分解试样

称取 0.1000g 试样于 500mL 缩口烧杯中，加 20mL 盐酸，10mL 硝酸，于电炉上加热溶解。若试样硫的含量较高，可将烧杯取下冷却，加 1mL 溴，将硫氧化后再继续加热至试样完全溶解。加 3~4mL 硫酸，继续加热至三氧化硫白烟冒尽，冷却，水吹洗杯壁，加热煮沸溶解盐类。(若盐类溶解不全，可滴入几滴硫酸(1+1))，取下。

(2) 掩蔽干扰离子

加入 20mL500g/L 氟化铵溶液，10mL 乙酸-乙酸钠溶液，5mL50g/L 过硫酸铵溶液，摇匀。于低温电炉上加热煮沸 3min，冷却。加入 10mL200g/L 硫代硫酸钠溶液，摇匀。

(3) 测定

准确加入过量的 EDTA 标准溶液，4 滴二甲酚橙指示剂溶液，用锌标准溶液滴定至溶液由橙黄色变为紫色为终点。

(4) 结果计算

$$\begin{aligned} \text{Ni} + \text{Y}(\text{过量}) &= \text{NiY} \\ \text{Y}(\text{剩余}) + \text{Zn} &= \text{NiY} \\ n(\text{Ni}) &= n(\text{Y}) - n(\text{Zn}) = c(\text{Y})V(\text{Y}) - c(\text{Zn})V(\text{Zn}) \\ w(\text{Ni})/\% &= \frac{n(\text{Ni})M(\text{Ni})}{m} \times 100\% \end{aligned}$$

式中：m—称取试样的质量，g。

综合实验八 高锰酸钾标准溶液的配制和标定

知识要点：

(1) 了解高锰酸钾标准溶液的配制方法和保存条件。

(2) 掌握采用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作基准物标定高锰酸钾标准溶液的方法。

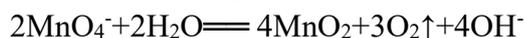
技能操作:

(1) 熟练掌握滴定管、容量瓶、移液管的使用方法;

(2) 熟练掌握滴定操作技术。

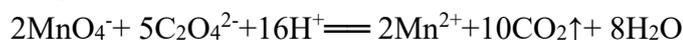
1、分析测定原理

市售的 KMnO_4 试剂常含有少量 MnO_2 和其他杂质, 如硫酸盐、氯化物及硝酸盐等; 另外, 蒸馏水中常含有少量的有机物质, 能使 KMnO_4 还原, 且还原产物能促进 KMnO_4 自身分解, 分解方程式如下:



见光使分解更快。因此, KMnO_4 的浓度容易改变, 不能用直接法配制准确浓度的高锰酸钾标准溶液, 必须正确的配制和保存, 如果长期使用必须定期进行标定。

标定 KMnO_4 的基准物质较多, 有 As_2O_3 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和纯铁丝等。其中以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 最常用, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 不含结晶水, 不易吸湿, 易纯制, 性质稳定。用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 的反应为:



滴定时利用 MnO_4^- 本身的紫红色指示终点, 称为自身指示剂。

2、主要溶液配制

(1) KMnO_4 (AR)

(2) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (AR)

(3) H_2SO_4 (3mol/L)

3、操作步骤

(1) 0.1 mol/L 高锰酸钾标准溶液的配制

在台秤上称量 1.0g 固体 KMnO_4 , 置于大烧杯中, 加水至 300mL (由于要煮沸使水蒸

发, 可适当多加些水), 煮沸约 1 小时, 静置冷却后用微孔玻璃漏斗或玻璃棉漏斗过滤, 滤液装入棕色细口瓶中, 贴上标签, 一周后标定。保存备用。

(2) 高锰酸钾标准溶液的标定

准确称取 0.13~0.16g 基准物质 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 三份, 分别置于 250mL 的锥形瓶中, 加约 30mL 水和 3mol/L H_2SO_4 10mL, 盖上表面皿, 在石棉铁丝网上慢慢加热到 70~80℃ (刚开始冒蒸气的温度), 趁热用高锰酸钾溶液滴定。开始滴定时反应速度慢, 待溶液中产生了 Mn^{2+} 后, 滴定速度可适当加快, 直到溶液呈现微红色并持续半分钟不褪色即终点。根据 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的质量和消耗 KMnO_4 溶液的体积计算 KMnO_4 浓度。用同样方法滴定其它二份 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 相对平均偏差应在 0.2% 以内。

(4) 结果计算

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2 \times m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times 1000}{5 \times M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}} \quad (M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 134)$$

综合实验九 双氧水中过氧化氢含量的测定

知识要点:

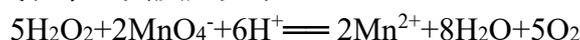
- (1) 进一步熟悉液体试样质量的称取法取用操作技术。
- (2) 掌握高锰酸钾法测定过氧化氢含量的原理和方法。

技能操作:

- (1) 熟练掌握滴定管、容量瓶、移液管的使用方法;
- (2) 熟练掌握滴定操作技术。

1、分析测定原理

H₂O₂ 是医药、卫生行业上广泛使用的消毒剂，它在酸性溶液中能被 KMnO₄ 定量氧化而生成氧气和水，其反应如下：



滴定在酸性溶液中进行，反应时锰的氧化数由+7 变到+2。开始时反应速度慢，滴入的 KMnO₄ 溶液褪色缓慢，待 Mn²⁺生成后，由于 Mn²⁺的催化作用加快了反应速度，故能一直顺利地滴定到终点。根据 KMnO₄ 标准溶液的消耗量，计算试样中 H₂O₂ 的质量分数。

2、主要溶液配制

- (1) H₂SO₄ (3 mol/L),
- (2) KMnO₄ (0.1 mol/L)
- (3) 双氧水样品 (工业)

3、操作步骤

- (1) 0.1 mol/L 高锰酸钾标准溶液的配制和标定

参见综合实验八 0.1mol/L 高锰酸钾溶液的配制和标定。平行标定三次，计算高锰酸钾标准溶液的浓度，取其平均值。

- (2) 双氧水中过氧化氢含量的测定

用移液管吸取 5.00mL 双氧水样品 (H₂O₂ 含量约 5%)，置于 250mL 容量瓶中，加水稀释至标线，混合均匀。

吸取 25mL 上述稀释液三份，分别置于三个 250mL 锥形瓶中，各加入 5mL 3 mol/L H₂SO₄，用 KMnO₄ 标准溶液滴定至呈粉红色，并在 30s 内不消失，即为终点。计算样品中 H₂O₂ 的含量。

- (3) 结果计算

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \times \frac{c_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} \times M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{25 \times 5} \times 250 \quad (M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34)$$

综合实验十 硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定

知识要点:

- (1) 掌握 Na₂S₂O₃ 溶液的配制方法和保存条件。
- (2) 了解标定 Na₂S₂O₃ 溶液浓度的原理和方法。
- (3) 掌握间接碘量法进行的条件。

技能操作:

- (1) 溶液的配制

- (2) 分析天平的使用
- (3) 熟练掌握滴定管、容量瓶、移液管的使用方法；
- (4) 熟练掌握滴定操作技术。

1、分析测定原理

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 一般都含有少量杂质，如 S、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 及 NaCl 等，同时还容易风化和潮解，因此不能直接配制成准确浓度的溶液，只能是配制成近似浓度的溶液，然后再标定。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液易受空气微生物等的作用而分解。首先与溶解的 CO_2 的作用： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在中性或碱性滴液中较稳定，当 $\text{pH} < 4.6$ 时，溶液含有的 CO_2 将其分解：

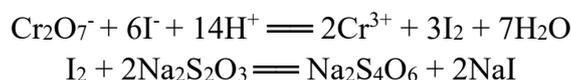


此分解作用一般发生在溶液配制后的最初十天内。由于分解后一分子 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 变成了一个分子的 NaHSO_3 ，一分子 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和一个碘原子作用，而一个分子 NaHSO_3 能和二个碘原子作用，因此从反应能力看溶液浓度增加了。(以后由于空气的氧化作用浓度又慢慢减少)在 $\text{pH} 9 \sim 10$ 间硫代硫酸盐溶液最为稳定，如在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中加入少量 Na_2CO_3 时，很有好处。

其次空气的氧化作用： $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{S} \downarrow$ 使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度降低。

微生物的作用是使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解的主要因素。

为了减少溶解在水中的 CO_2 和杀死水中的微生物，应用新煮沸后冷却的蒸馏水配制溶液并加入少量的 Na_2CO_3 ，使其浓度约为 0.02%，以防止 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解。日光能促使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液分解，所以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液应贮于棕色瓶中，放置暗处，经 7~14 天后再标定。长期使用时，应定期标定，一般是二个月标定一次。标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的方法，经常选用 KIO_3 、 KBrO_3 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等氧化剂作为基准物，定量地将 I^- 氧化为 I_2 ，再按碘量法用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定，本实验采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作为氧化剂：



2、主要溶液配制

- (1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体 (AR)
- (2) 无水 Na_2CO_3 固体 (AR)
- (3) 淀粉溶液 (0.2%)
- (4) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (基准试剂)
- (5) KI 固体 (AR)
- (6) HCl 溶液 (3mol/L)

3、操作步骤

- (1) 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制

称取 12.5g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 置于 500mL 烧杯中，加入 200mL 新煮沸的冷却蒸馏水，待完全溶解后，加入 0.1g Na_2CO_3 ，然后用新煮沸且冷却的蒸馏水稀释至 500mL，保存于棕色瓶中，在暗处放置 7~14 天后标定。

- (2) 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定

准确称取基准试剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.18g 于 250mL 烧杯中，加入少量蒸馏水溶解后，移入 250mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

用移液管吸取上述标准溶液 25.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加 5mL 3 mol/L HCl ，1g KI 溶液，盖上表面皿，在暗处放 5 分钟后，加 100mL 水，用待标定的

Na₂S₂O₃ 溶液滴定至淡黄色，再加入 2mL 0.2% 淀粉溶液，滴至溶液呈亮绿色为终点。记录所消耗的 Na₂S₂O₃ 溶液的体积。平行测定三次。

(3) 结果计算

$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{6m_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3} M_{K_2Cr_2O_7}} \quad (M_{K_2Cr_2O_7} = 294.19)$$

综合实验十一 次磷酸盐—碘量法测定砷

知识要点：

- (1) 酸性条件下氯酸钾具有强氧化性；
- (2) 次磷酸盐的还原性；
- (3) 砷在近中性环境下可被碘氧化；
- (4) 亚砷酸钠在近中性环境下的还原性。

技能操作：

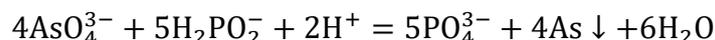
- (1) 分析天平的使用；
- (2) 溶液的配制；
- (3) 滴定操作技能；
- (4) 固液过滤操作；
- (5) 计算能力。

1、分析测定原理

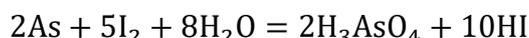
(1) 试样的溶解

砷主要以雄黄(As₄S₄)、雌黄(As₂S₃)、砷黄铁矿(FeAsS)、硫砷铜矿(Cu₃AsS₄)、砷钴矿(CoAsS₂)的形式和其他金属硫化矿共存于自然界中，少数以氧化物的形式存在，在本方法中，以盐酸、氯酸钾分解试样，将砷转化为 H₃AsO₄。

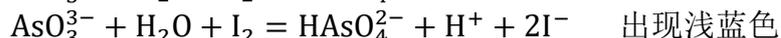
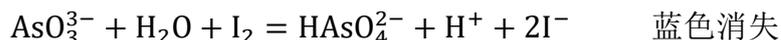
(2) 在酸性条件下，加入次磷酸钠，以氯化铜黄绿色褪去为指示，将 H₃AsO₄ 还原为 As。



(3) 过滤获得的 As，在弱碱性(碳酸氢钠)条件下，加入过量的碘标准溶液，将 As 完全氧化 H₃AsO₄ 而溶解。



(4) 回滴过量的碘，以淀粉为指示剂，用亚砷酸钠回滴过量的碘到蓝色消退，并过量 2~3mL，再继续用碘标准溶液滴定至浅蓝色，即为滴定终点。



2、主要溶液配制

(1) 氯化铜溶液(100g/L)

称取 10g 氯化铜溶于于 100mL 盐酸(1+1)中。

(2) 亚砷酸钠标准溶液

称取 0.9891g 三氧化二砷(基准试剂)于 200mL 烧杯中，加入 10mL 200g/L 的氢氧化钠溶液，微热溶解后移入 1000mL 容量瓶中，加 300mL 水，加 5 滴 1g/L 的酚酞(指示剂)，用硫酸(1+3)中和至无色，加 5g 碳酸氢钠，冷却到室温，

以水定溶，此溶液 $c(1/2N_2AsO_3) = 0.0200 \text{ mol/L}$ 。

(3) 碘标准溶液及标定

配制：称取 2.6g 碘片于 200mL 烧杯中，加入 40g 碘化钾，25mL 水，摇动至溶解，移入 1000mL 棕色容量瓶中，以水定容。

标定：移取 20.00mL 亚砷酸钠标准溶液于 300mL 锥形瓶中，加入 20mL 碳酸氢钠饱和溶液，5mL 5g/L 淀粉溶液，40mL 水，用碘标准溶液滴定至浅蓝色，即为终点。其滴定度（滴定系数）为：

$$\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 = \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 2\text{I}^-$$
$$F_{\text{As}} = \frac{c(1/2\text{Na}_3\text{AsO}_3) \times V_1 \times 14.98}{V_2 \times 1000}$$
$$K = \frac{V_2}{V_1}$$

式中： F_{As} —滴定度，与 1.00mL 碘标准溶液相当的砷的质量，g/mL。

$c(1/2\text{Na}_3\text{AsO}_3)$ —亚砷酸钠标准溶液的浓度，mol/L。

V_1 —移取亚砷酸钠标准滴定溶液的体积，mL。

V_2 —滴定亚砷酸钠标准溶液所消耗碘标准溶液的体积，mL。

14.98—砷的摩尔质量， $M(1/5\text{As})$ ，g/mol。

K —1.00mL 亚砷酸钠标准溶液换算成碘标准溶液体积的系数。

3、操作步骤

(1) 溶样

于分析天平上称取 0.1000~1.000g 试样于 500mL 锥形瓶中，加 2g 氯酸钾，30mL 盐酸，于电热板上加热蒸发至体积约 20mL，取下冷却，此时试样中的砷均转化为 H_3AsO_4 。

(2) 将 H_3AsO_4 还原为 As

于锥形瓶中冷却后的试样中加入 30mL 盐酸 (1+1)，5mL 100g/L 氯化铜溶液，在摇动下分次加入次磷酸钠至溶液黄绿色褪去，再过量 1~2mL，塞上带冷凝管的磨口塞，加热微沸 30min，冷却后以脱脂棉加纸浆过滤，用 5g/L 的次磷酸钠溶液洗涤沉淀及锥形瓶 3~4 次，再用 50g/L 的氯化铵溶液洗涤 6~7 次，弃去滤液，所得沉淀即为 As。

(3) 将沉淀所得的 As 氧化为 H_3AsO_4

将沉淀、脱脂棉及纸浆全部放入原锥形瓶中，加 20mL 碳酸氢钠饱和溶液，用滴定管滴入碘标准溶液到砷完全溶解并过量数毫升。

(4) 回滴过量的碘

加 40mL 水，5mL 5g/L 淀粉溶液，立即用亚砷酸钠标准溶液滴定到蓝色消失，并过量 2~3mL。

(5) 回滴过量的亚砷酸钠

用碘标准溶液继续滴至浅蓝色。

(6) 结果计算

$$w(\text{As})/\% = \frac{(V_3 - V_4K) \times F_{\text{As}}}{m} \times 100\%$$

式中： V_3 —滴定试液总共消耗的碘标准溶液的体积，mL。

V_4 —滴定试液所消耗的亚砷酸钠标准滴定溶液体积，mL。

K —1.00mL 亚砷酸钠标准溶液换算成碘标准溶液体积的系数。

m —称取试样量，g。

综合实验十二 硫酸铈滴定法测定铁

知识要点:

- (1) 过氧化钠的强氧化性;
- (2) 酸性条件下二氯化锡的还原性;
- (3) 二氯化汞的氧化性;
- (4) 在酸性条件下, 硫酸铈的氧化性。

技能操作:

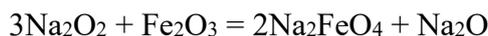
- (1) 分析天平的使用;
- (2) 溶液的配制;
- (3) 滴定操作技能;
- (4) 计算能力。

1、分析测定原理

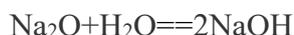
(1) 试样的分解

铁在自然界中大多以化合物形式存在, 常见的铁矿石有赤铁矿 (Fe_2O_3)、磁铁矿 (Fe_3O_4)、褐铁矿、黄铁矿 (FeS_2) 等。

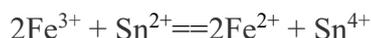
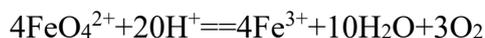
熔融的过氧化钠能把铁氧化成高铁酸根。



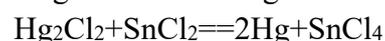
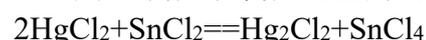
(2) 熔融后生成的氧化钠与水剧烈反应, 生成氢氧化钠; 用硫酸 (1+1) 中和至酸性。



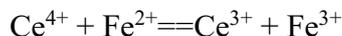
(3) 在盐酸介质中, 用二氯化锡将铁 (III) 还原至铁 (II), 至溶液黄色消失。



(4) 用二氯化汞氧化过量的锡 (II)



(5) 在硫—磷混酸存在下, 以二苯胺磺酸钠为指示剂, 用硫酸铈标准滴定溶液滴定铁 (II), 至溶液出现稳定的紫色即为终点。



2、主要溶液配制

- (1) 盐酸 ($\rho 1.19\text{g/mL}$)
- (2) 磷酸 ($\rho 1.69\text{g/mL}$)
- (3) 硫酸 ($\rho 1.84\text{g/mL}$)
- (4) 饱和二氯化汞溶液

称取 7.4g 的二氯化汞加入 100ml 的水里。

(5) 二氯化锡溶液 (100g/L)

称取 10g 二氯化锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 溶于 20mL 盐酸中, 用盐酸 (5+95) 稀释至 100mL。

(6) 硫—磷混酸

将 500mL 硫酸在搅拌下慢慢地加入到 500mL 水中, 冷却后加 500mL 磷酸,

用水稀释至 3000mL。

(7) 二苯胺磺酸钠溶液 (5g/L)

(8) 铁标准溶液 (2mg/L)

称取 2.8594g 三氧化二铁 (优级纯) 于 250mL 烧杯中, 加入 100mL 盐酸, 盖表面皿, 加热溶解 (勿煮沸), 冷却后移入 1000mL 容量瓶中, 加 400mL 盐酸, 以水定容。

(9) 硫酸铈标准滴定溶液 { $c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] \approx 0.036 \text{ mol/L}$ }

配制: 称取 14.55g 硫酸铈 [$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] (基准试剂, 在 140~150°C 烘干 1h, 于干燥器中冷却) 于 250mL 烧杯中, 加少量水, 在不断搅拌下, 加入 50mL 硫酸使之溶解, 冷却, 用水稀释至 1000mL, 以水定容。

标定: 移取 30.00mL 铁标准溶液于 300mL 锥形瓶中, 随同做空白试液, 加入 5mL 盐酸, 于低温电热板上加热煮沸溶液, 趁热在摇动下滴加二氯化锡溶液 (100g/L) 至黄色刚褪, 过量 2 滴, 在流水中冷却至室温, 加入 10mL 饱和二氯化汞溶液, 放置 1min, 加 15mL 硫—磷混酸, 4 滴二苯胺磺酸钠溶液 (5g/L), 加水至 80mL, 用硫酸铈标准滴定溶液滴定至稳定紫色为终点。

硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度为:

$$c = \frac{c_0 \cdot V_1 \times 10^{-3}}{55.845 \times (V_2 - V_0)}$$

式中: c —硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度, 单位为摩尔每毫升 (mol/L)

c_0 —铁标准溶液的质量浓度, 单位为毫克每毫升 (mg/mL)

V_1 —移取铁标准溶液的体积, 单位为毫升 (mL)

V_2 —标定时, 滴定金属铁所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL)

V_0 —标定时, 滴定空白试液所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL)

55.845—铁的摩尔质量, 单位为克每摩尔 (g/mol)

平行标定 3 份, 其极差值不大于 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 时, 取其平均值, 否则重新标定。

3、操作步骤

(1) 试样的分解

称取 0.2000g 试样于 10mL 高铝坩埚中, 加 2g 过氧化钠, 用细玻璃棒小心搅匀, 并用小毛刷扫净玻璃棒 (或用小片滤纸拭净, 投入坩埚), 置于 650~700°C 高温炉中熔融至红色透明, 取出坩埚, 冷却。

(2) 中和生成的氢氧化钠

将坩埚置于已盛有 20mL 水的 250mL 烧杯中, 浸取, 待剧烈作用停止后, 稍冷, 用硫酸 (1+1) 中和至酸性, 加 10mL 盐酸, 用水洗出坩埚。

(3) 在盐酸介质中, 二氯化锡还原三价铁

于低温电热板上加热煮沸溶液, 趁热在摇动下滴加二氯化锡溶液 (100g/L) 至黄色刚褪, 过量 2 滴, 在流水中冷却至室温。

(4) 二氯化汞氧化过量的锡 (II)

加入 10mL 饱和二氯化汞溶液, 放置 1min

(5) 用硫酸铈标准滴定溶液滴定铁 (II)

加 15mL 硫—磷混酸, 4 滴二苯胺磺酸钠溶液 (5g/L), 加水至 80mL, 用硫

酸铈标准滴定溶液滴定至稳定紫色为终点。

(6) 结果计算

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{c(V_s - V_0) \times 55.845}{m_0} \times 100$$

式中：c—硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每毫升（mol/L）

V_s —测定时，滴定试料溶液所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）

V_0 —测定时，滴定空白试液所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）

m_0 —试料的质量，单位为克（g）

55.845—铁的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）

所得结果表示至两位小数。

注意事项：

1、如试样中砷含量高，在二氯化锡还原后必须立即用适量水稀释，再加二氯化汞溶液，否则出现土黄色沉淀，影响滴定终点。

2、试样空白在用硫酸铈标准滴定溶液滴定前，先加入 0.5mL 三氯化铁溶液（50g/L）。

综合实验十三 间接碘量法测定矿石中铜的含量

知识要点：

- (1) 间接碘量法；
- (2) 碘化钾的还原性；
- (3) 弱酸性溶液中，铜 Cu（II）与过量碘化钾作用，定量析出碘；
- (4) 弱酸性溶液中，硫代硫酸钠被出的碘氧化。

技能操作：

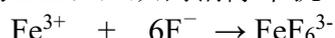
- (1) 分析天平的使用；
- (2) 液体的量取；
- (3) 溶液的配制；
- (4) 滴定操作技能；
- (5) 计算能力。

1、分析测定原理

(1) 试样的溶解

铜以化合态的形式存在于自然界中，主要铜矿有黄铜矿 CuFeS_2 ，斑铜矿 Cu_5FeS_4 辉铜矿 Cu_2S ，孔雀石 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 。试样用氢溴酸、盐酸、硝酸进行分解，生成 Cu^{2+} 。

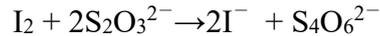
(2) 试样中有铁存在时， Fe^{3+} 离子能氧化 I^- 离子而析出 I_2 ，加入 NH_4HF_2 掩蔽，生成稳定的 FeF_6^{3-} ，从而消除干扰。



(3) 在弱酸性溶液中，加入过量 KI， Cu^{2+} 与 KI 作用，定量析出 I_2 。



(4) 以淀粉作指示液, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至溶液蓝色刚好消失即为终点。根据 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的用量计算试样中的铜的含量。



2、主要溶液配制

(1) 乙酸铵溶液 300g/L: 称取 90g 乙酸铵溶于 150mL 水和 100mL 冰乙酸中, 用水稀释至 300mL, 此溶液 pH 为 4.5。

(2) 淀粉溶液 5 g/L: 称取 0.5g 可溶性淀粉置于 200mL 烧杯中, 用少量水调成糊状, 将 100mL 沸水徐徐倒入其中, 继续煮沸至透明, 取下你、冷却。

(3) 硫氰酸钾溶液 400 g/L: 称取 40g 硫氰酸钾置于 400mL 烧杯中, 加 100mL 水溶解后 (PH 值小于 7) 加 2g 碘化钾, 待溶解完全再加入 2mL 5 g/L 淀粉溶液, 然后滴加约 0.04 mol/L 碘溶液至刚好为蓝色, 再用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色刚好消失。

(4) 硫代硫酸钠标准溶液 $C=0.04 \text{ mol/L}$: 称取 10g 硫代硫酸钠置于 300mL 烧杯中, 加入煮沸过的冷水溶解, 加入 0.1g 碳酸钠, 溶解后移入 1L 容量瓶中, 加水定容, 混匀并于暗处放置一周后标定。

硫代硫酸钠的标定: 称其 3 份 0.0500g 金属铜(99.99%)分别置于 3 个 300mL 锥形瓶中, 加 10mL 硝酸 (1+1), 盖上表面皿, 低温溶解完全, 加入 1mL 100 g/L 三氯化铁溶液, 混匀。加热蒸发至 1—2 毫升, 加入 10 毫升水。以下操作同分析步骤。

计算公式:

$$F_{\text{Cu}} = m/V_1$$

式中 F_{Cu} ——滴定度, 与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液相当的铜的质量, g/mL;

m ——称取铜的质量, g;

V_1 ——滴定时金属铜消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积与空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液体积之差, mL。

3、分析步骤

(1) 试样溶解

称取 0.2000~0.5000 g 试样于 300mL 锥形瓶中, 加氢溴酸 2 毫升, 加 10 毫升盐酸, 摇匀, 低温加热 3~5 分钟, 取下稍冷, 加盐酸 5 毫升, 摇匀, 加 5 毫升硝酸, 摇匀, 放置 1~3 分钟, 在低温电炉上加热至剩余 1~2 毫升, 加入 10 毫升水, 加热煮沸溶解盐类。取下, 冷却至室温。试样分解生成 Cu^{2+} 。

(2) 加入 NH_4HF_2 掩蔽 Fe^{3+} 离子

向溶液中滴加 300 g/L 乙酸铵溶液, 至乙酸铁红色不再加深并过量 3~5mL, 然后滴加氟化氢铵饱和溶液至红色消失并过量 1mL, 摇匀。

(3) Cu^{2+} 与 KI 作用, 定量析出 I_2

向溶液中加入 2~3 g 碘化钾, 摇匀。

(4) 滴定析出的 I_2

用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色。加入 3mL 5g/L 淀粉溶液, 继续滴定至浅蓝色, 加 1mL 400g/L 硫氰酸钾溶液, 剧烈摇振到蓝色加深, 再滴定至蓝色恰好消失, 即为终点。

(5) 结果计算

$$w(\text{Cu}) = \frac{F_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{m_s} \times 100\%$$

式中 F_{Cu} ——滴定度, 与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液相当的铜的质量, g/mL;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ —滴定时消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积, mL;

m_s —样品的质量, g。

综合实验十四 碘酸钾滴定法测定锡含量

知识要点:

- (1) 氧化还原反应的原理;
- (2) 碘酸钾的氧化性;
- (3) 锡的性质;
- (4) 结果计算。

技能操作:

- (1) 分析天平的使用;
- (2) 溶液的配制;
- (3) 滴定操作技能;

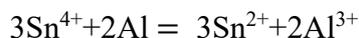
1、分析测定原理

(1) 熔融试样

试样用过氧化钠熔融, 水浸去

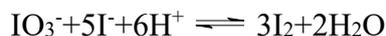
(2) 铝片将锡(IV)还原为锡(II)

介质: 盐酸



(3) 碘酸根氧化碘离子析出碘

条件: 盐酸



碘又氧化锡(II)

条件: 盐酸, 指示剂: 淀粉, 终点现象: 蓝色



2、主要溶液配制

(1) 锡标准储备溶液: 称取 1.0000g 金属锡(质量分数 $\geq 99.99\%$), 置于 1000 mL 容量瓶中, 加入 200 mL 盐酸, 待其完全溶解后(2天-3天), 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液锡的质量浓度为 1.0 mg/mL。

(2) 碘酸钾标准溶液[$c(1/6 \text{KIO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$]:

a) 配制:

称取 0.35g 碘酸钾、4g 碘化钾、1g 氢氧化钠, 加适量水溶解后移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀;

b) 标定:

吸取 10.00 mL 锡标准储备溶液, 置于 500 mL 锥形瓶中, 加入 45 mL 盐酸, 用水稀释至 120 mL-130 mL, 加入 2.0 g-2.5g 铝片, 按分析步骤进行标定。同时标定三份, 按下式计算碘酸钾标准溶液的因子 f , 三份标定所消耗碘酸钾标准溶液的极差值不应超过 0.1 mL。并同时空白试验。

$$f = \frac{m}{V - V_0}$$

式中：

f——碘酸钾标准溶液的因子，单位为克每毫升(g/mL)

m——锡的质量，单位为克(g)；

V——滴定锡溶液消耗碘酸钾溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V₀——滴定空白溶液消耗碘酸钾溶液的体积，单位为毫升(mL)。

(3) 马铃薯淀粉溶液(10g/L)：称取 1 g 马铃薯淀粉，加适量水润湿，加沸水溶解，冷却，加入 2g 碘化钾，定容 100mL，搅匀（现用现配）。滴定前需做检查，若滴定终点不敏锐或出现终点泛红要另选淀粉配制。

3、操作步骤

(1) 熔融试样

将试料置于刚玉坩埚中(若试料含硫高，预先在 500℃灼烧 30 min)。加入 3 g 过氧化钠，搅匀，再覆盖约 1g 过氧化钠，置于已升温 700℃的高温炉中，保持此温度至刚全熔(约 10 min)，(熔融时间过长，中和时易析出硅酸)。取出稍冷，置于 250 mL 烧杯中，加 50 mL 水提取，加入 5g 酒石酸，(与钨形成橙黄色络合物，钨 15 mg 以下不影响)，搅拌使其溶解，随即迅速加入 60 mL 盐酸，并立即搅拌，用水洗出坩埚。

(2) 铝片将锡(IV)还原为锡(II)

用水将溶液转移至 500 mL 锥瓶中，溶液体积控制在 120 mL-130 mL 之间，(酸化后即应还原滴定，不能放置超过 12 h)。加入 2.0 g-2.5 g 折叠成小块的铝片，盖上康氏漏斗，在漏斗中加入饱和碳酸氢钠溶液，使导管口浸没在溶液中，还原过程中间不断摇动锥形瓶，待铝片溶解后，加热煮沸至溶液清亮(溶液冒大气泡时)，取下稍冷，放在流水中冷却，在冷却过程中注意往漏斗中补加饱和碳酸氢钠溶液。勿使导管口露出液面。

(3) 碘酸根氧化碘离子析出碘，碘又氧化锡(II)

待溶液冷却后，取下康氏漏斗，投入一小块大理石，加入马铃薯淀粉溶液 2 mL，立即用碘酸钾标准溶液滴定至溶液呈蓝色即为终点。

(4) 结果计算

锡量用质量分数 ω(Sn)计，按下式计算：

$$\omega(\text{Sn}) = \frac{(V_1 - V_2)f}{m} \times 100\%$$

式中：

V₁——滴定试料溶液消耗的碘酸钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)

V₂——滴定空白溶液消耗的碘酸钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)

f——碘酸钾标准溶液的因子，单位为克每毫升(g/mL)；

m——试料称取的质量，单位为克(g)。

计算结果保留到小数点后两位。

综合实验十五 氢氟酸重量法测定二氧化硅量

知识要点:

(1) 矿石的溶解和分离反应;

操作技能:

- (1) 分析天平的使用;
- (2) 溶液的配制;
- (3) 固液分离操作;
- (4) 干燥箱、马弗炉操作。

1、分析测定原理

试样以稀乙酸分解，将碳酸钙分离，用氢氟酸处理残渣，二氧化硅则生成四氟化硅挥发。按氢氟酸处理前后的质量差，计算二氧化硅的百分含量。

本标准适用于氟石中二氧化硅量的测定。测定范围:1.50 — 35.00%。

2、主要溶液配制

- (1) 氢氟酸 (比重 1.15)。
- (2) 乙酸 (10%)
- (3) 氢氧化铵 (1+1) 。

3、试样

- (1) 试样应通过 240 目筛网。
- (2) 试样需预先在 $105 \pm 1^\circ\text{C}$ 干燥 2h，置于干燥器中，冷至室温。

4、操作步骤

(1) 测定数量

分析时应称取三份试样进行测定，取其平均值。

(2) 试样量

称取 0.2500g 试样。

(3) 测定

a) 将试样置于 150mL 烧杯中，加入 10mL 乙酸，混匀，盖上表面皿，放置 30min。每隔 10min 摇匀一次，然后以慢速定量滤纸过滤，用擦棒将附在烧杯壁上的沉淀擦净，用水洗净烧杯，并洗涤沉淀 4~5 次。

b) 将沉淀连同滤纸置于洁净的铂坩锅中，先低温灰化，然后移入高温炉中，在 650°C 灼烧 30min，取出，稍冷，置于干燥器中，冷至室温后称量，并重复灼烧至恒量 (m_1)。

c) 将铂坩锅中残渣以少量水润湿，加入 5mL 氢氟酸，低温蒸发至干，取下冷却。再加入 2—3mL 氢氟酸 (如硅量较高可再反复进行一次)，蒸至近干时，取下冷却，滴加氢氧化铵到微碱性，再低温蒸发至干。置于高温炉中在 650°C 灼烧 20min，取出，稍冷。置于干燥器中，冷至室温后称量，并重复灼烧至恒量 (m_2)。

(4) 结果计算

按下式计算 二氧化硅的百分含量:

$$W_{\text{SiO}_2}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100$$

式中: m_1 — 灰化后残 A 连同铂坩锅质量 g;

m_2 — 氢氟酸处理后残渣连同铂坩锅质量 g,

m_0 — 试样量 g。

综合实验十六 氯化物中氯含量的测定（莫尔法）

知识要点：

- (1) 沉淀滴定法；银量法；
- (2) 莫尔法；
- (3) 中性或弱碱性溶液中， AgNO_3 与待测试液中的 Cl^- 生成 AgCl 沉淀。
- (4) 中性或弱碱性溶液中， 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。

技能操作：

- (1) 分析天平的使用；
- (2) 液体的量取；
- (3) 溶液的配制；
- (4) 滴定操作技能；
- (5) 计算能力。

1、分析测定原理

某些可溶性氯化物中氯含量的测定常采用莫尔法。

- (1) 在中性或弱碱性溶液中，以 K_2CrO_4 为指示剂，用 AgNO_3 标准溶液直接滴定

待测试液中的 Cl^- 。



- (2) 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。



2、主要溶液配制

(1) 0.10mol/L AgNO_3 溶液的配制：称取 AgNO_3 晶体 8.5 g，溶解于 500mL 不含 Cl^- 的蒸馏水中，将溶液转入棕色试剂瓶中，置暗处保存，以防光照分解。

(2) 0.10mol/L AgNO_3 溶液浓度的标定

准确称取 1.4—1.5g 基准试剂 NaCl 于小烧杯中，用水溶解完全后，定量转移到 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。用移液管移取 25.00 mL 此溶液置于 250mL 锥形瓶中，加 20 mL 水，1mL 50g/L K_2CrO_4 溶液，在不断摇动下，用 AgNO_3 溶液滴定至溶液微呈橙红色即为终点。平行做三份，计算 AgNO_3 溶液的准确浓度。

(3) K_2CrO_4 溶液 50g/L。

3、分析步骤

准确称取约 2g 试 NaCl 试样，置于小烧杯中，加水溶解后，定量地转入 250mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

准确移取 25.00 mL 此试液三份，分别置于 250 mL 锥形瓶中，加水 20 mL，

50g/LK₂CrO₄ 溶液 1 mL, 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, 计算试样中氯的含量。

$$4、\text{结果计算: } w(\text{Cl}) = \frac{(CV)_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{Cl}}}{m_s \times \frac{25.00}{250.00}} \times 100\%$$

综合实验十七 钡盐中钡含量的测定(沉淀重量法)

知识要点:

- (1) 学习重量分析法的原理。
- (2) 掌握重量分析方法测钡的原理和方法。
- (3) 熟悉晶形沉淀条件及方法;
- (4) 掌握沉淀的过滤、洗涤和灼烧等基本操作;
- (5) 测定氯化钡中钡含量。

技能操作:

- (1) 分析天平的使用
- (2) 溶液配制;
- (3) 长颈漏斗; 玻璃棒; 烧杯; 滴管的使用
- (4) 电炉; 瓷坩埚; 马福炉的使用
- (5) 干燥器; 定量滤纸的使用

1、分析测定原理

Ba²⁺能生成一系列难溶化合物, 如 BaCO₃、BaC₂O₄、BaCrO₄ 和 BaSO₄ 等, 其中以 BaSO₄ 的溶解度最小($K_{sp}=1.1 \times 10^{-10}$), 且很稳定, 其组成与化学式相符, 符合重量分析对沉淀的要求。

称取一定量的 BaCl₂·2H₂O, 以水溶解, 加稀 HCl 溶液酸化, 加热至微沸, 在不断搅动的条件下, 慢慢地加入稀、热的 H₂SO₄, Ba²⁺与 SO₄²⁻反应, 形成晶形沉淀。BaSO₄ 是典型的晶形沉淀, 因此应完全按照晶形沉淀的处理方法, 将所得沉淀经陈化后, 过滤、洗涤、干燥和灼烧, 最后以硫酸钡沉淀形式称量, 求得试样中 Ba²⁺的含量。

可溶性硫酸盐试样溶于水, 用稀盐酸酸化, 加热近沸并在不断搅拌的情况下, 缓慢地加入热的沉淀剂—稀 H₂SO₄ 溶液, 使生成难溶性硫酸钡沉淀。



2、主要溶液配制

- (1) BaCl₂·2H₂O 试样;
- (2) HCl(2mol·L⁻¹);
- (3) H₂SO₄(1mol·L⁻¹);
- (4) AgNO₃(1mol·L⁻¹)。

3、操作步骤

(1) 称样及沉淀的制备

准确称取 BaCl₂·2H₂O 试样 0.4~0.5 g, 置于 250mL 烧杯中, 加 100 mL 水搅拌溶解。加入 4mL 2 mol·L⁻¹HCl, 加热近沸。

取 4mL 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 于 100mL 烧杯中, 加水 30mL, 加热至近沸。趁热将稀 H₂SO₄ 用滴管逐滴加入至试样溶液中。沉淀作用完毕, 待 BaSO₄ 沉淀下沉后, 于上层清夜中加入稀 H₂SO₄ 1~2 滴检验沉淀是否完全。沉淀完全后, 盖上表面皿, 放在沸水浴上, 经常搅拌并保温陈化 30min, 冷却后过滤。

(2) 沉淀的过滤和洗涤

用慢速定量滤纸进行倾泻法过滤, 用稀 H₂SO₄ 溶液(3mL 1mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄, 用 200mL 水稀释成)在烧杯中洗涤沉淀 3~4 次, 然后, 小心将沉淀定量转移到滤纸上, 用洗涤液洗涤漏斗中的沉淀及滤纸直到无 Cl⁻ 为止。

(3) 空坩埚的恒重

将两个洁净带盖的瓷坩埚放在 800~850 °C 的高温炉中灼烧至恒重。第一次灼烧恒温时间 40min, 第二次及以后每次只需灼烧 20min。前后两次称量的差值 <0.4mg, 即为恒重。

(4) 沉淀的灼烧和恒重

将包叠好沉淀的滤纸包置于已恒重的瓷坩埚中, 经烘干、炭化、灰化后, 待滤纸灰化后, 将坩埚垂直放在泥三角上, 盖上坩埚盖(留一小空隙), 于 800°C 的马弗炉中灼烧沉淀至恒重, 或者将坩埚放在高温炉中灼烧。一般第一次灼烧时间为 30~45min, 第二次灼烧为 15~20min。

根据试样和沉淀的质量计算试样重 Ba 的质量分数。

(5) 结果计算

$$\text{钡含量计算公式: } Ba \% = \frac{m_{BaSO_4} \times \frac{M_{Ba}}{M_{BaSO_4}}}{m_{\text{试样}}} \times 100 \%$$

注意事项:

- 1、一般需要平行做三份。可根据实验室条件, 要求学生做两份或三份。
- 2、所有用具一定要保证清洁。
- 3、炭化时要不断转动坩埚, 不要使滤纸着火燃烧; 一旦滤纸着火, 切勿用嘴吹, 应立即移去灯火, 盖上坩埚盖使其熄灭。
- 4、沉淀及滤纸的干燥、炭化和灰化过程, 应在煤气灯上或电炉上进行, 不能在马弗炉中进行。
- 5、灼烧 BaSO₄ 沉淀的温度不能超过 900°C, 否则, BaSO₄ 将与炭作用而被还原, 反应式如下: BaSO₄+4C=BaS+4CO↑; BaSO₄+4CO=BaS+4CO₂↑
- 6、沉淀恒重的方法也可按生产单位的操作进行。即将沉淀转到未恒重的坩埚中, 在经干燥、炭化、灰化后在 800—850°C 马弗炉中灼烧至恒重。这时“沉淀+坩埚”重量为 W₁。然后, 用毛刷将坩埚中的沉淀刷干净, 称出空坩埚的重量 W₂。由差减法 (W₁-W₂) 即可得出 BaSO₄ 沉淀重量。
- 7、称重时, 要注意无论是坩埚及其盖放进天平中, 或从天平中取出时, 均应通过坩埚钳进行操作, 切不可用手直接拿取。

综合实验十八 邻二氮菲分光光度法测定微量铁

知识要点:

- (1) 掌握邻二氮菲分光光度法测定微量铁的方法原理。
- (2) 熟悉绘制吸收曲线的方法, 正确选择测定波长。

(3) 学会制作标准曲线的方法。

技能操作:

(1) 通过邻二氮菲分光光度法测定微量铁, 掌握 722s 型分光光度计的正确使用方法, 并了解此仪器的主要构造。

1、分析测定原理

邻二氮菲 (1, 10—二氮杂菲) 也称邻菲罗啉, 是测定微量铁的一个很好的显色剂。在 pH2~9 范围内 (一般控制在 5—6), Fe^{2+} 与试剂生成稳定的橙红色配合物 $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$, $\lg K=21.3$, 在 510nm 下, 其摩尔吸光系数为 $1.1 \times 10^4 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。 Fe^{3+} 与邻二氮菲作用生成兰色配合物, 稳定性较差, 因此在实际应用中常加入还原剂盐酸羟胺使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} :



本方法的选择性很高。相当于含铁量 40 倍的 Sn、Al、Ca、Mg、Zn、Si, 20 倍的 Cr、Mn、V、P 和 5 倍的 Co、Ni、Cu 不干扰测定。

2、主要溶液配制

(1) 铁标准储备溶液 (100ug/mL): 准确称取 0.4317g 铁盐 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 置于烧杯中, 加入 10mL 6mol/L 的 HCl 和少量水, 溶解后定量转移入 500mL 容量瓶中, 然后加水稀释至刻度, 摇匀。

(2) 铁标准使用液 (10ug/mL): 用移液管移取上述铁标准储备液 10.00 mL, 置于 100 mL 容量瓶中, 加入 6mol/L HCl 2.0mL, 然后加水稀释至刻度, 摇匀。

(3) HCl (6mol/L)

(4) 盐酸羟胺 (10%, 新鲜配制)

(5) 邻二氮菲溶液 (0.1%, 新鲜配制)

(6) HAc-NaAc 缓冲溶液 (pH=5): 称取 136g NaAc, 加水使之溶解, 再加入 120 mL 冰醋酸, 加水稀释至 500 mL。

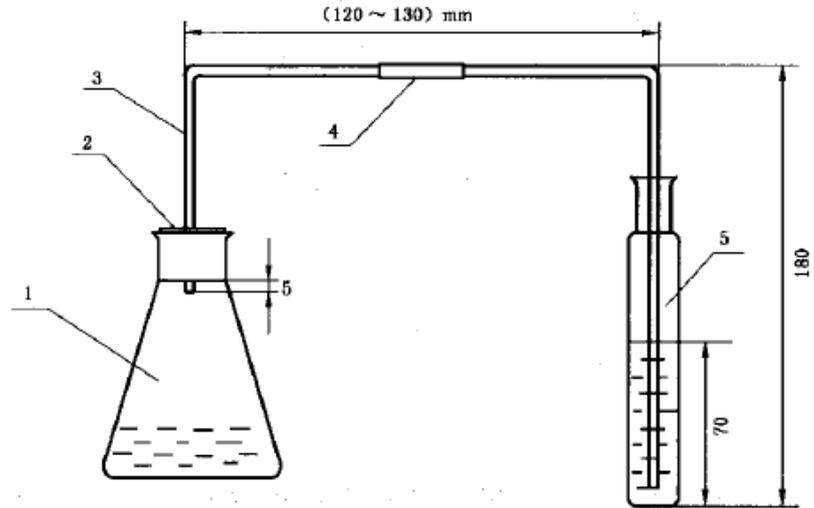
(7) 水样配制 (4ug/mL): 取 20mL 100ug/mL 铁标准储备溶液加水稀释至 500mL。

3、操作步骤

(1) 绘制吸收曲线: 用吸量管吸取铁标准溶液 (10ug/mL) 0.0、2.0、4.0 mL 分别放入 50 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 10% 盐酸羟胺溶液、2.0 mL 0.1% 邻二氮菲溶液和 5 mL HAc—NaAc 缓冲溶液, 加水稀释至刻度, 充分摇匀, 放置 5 分钟, 用 1cm 比色皿, 以试剂溶液为参比液, 于 722s 型分光光度计中, 在 440—560nm 波长范围内分别测定其吸光度 A 值。当临近最大吸收波长附近时应间隔波长 5—10nm 测 A 值, 其他各处可间隔波长 20—40nm 测定。然后以波长为横坐标, 所测 A 值为纵坐标, 绘制吸收曲线, 并找出最大吸收峰的波长。

(2) 标准曲线的绘制: 用吸量管分别移取铁标准溶液 (10ug/mL) 0.0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mL 依次放入 7 只 50mL 容量瓶中, 分别加入 10% 盐酸羟胺溶液 1 mL, 稍摇动, 再加入 0.1% 邻二氮菲溶液 2.0 mL 及 5 mL HAc—NaAc 缓冲溶液, 加水稀释至刻度, 充分摇匀, 放置 5 分钟, 用 1cm 比色皿, 以不加铁标准溶液的试液为参比液, 选择最大测定波长为测定波长, 依次测 A 值。以铁的质量浓度为横坐标, A 值为纵坐标, 绘制标准曲线。

(3) 水样分析: 分别加入 5.00mL (或 10.00mL, 铁含量以在标准曲线范围内为宜) 未知试样溶液, 按实验步骤 2 的方法显色后, 在最大测定波长处, 用 1cm 比色皿, 以不加铁标准溶液的试液为参比液, 平行测 A 值。求其平均值, 在标准曲线上查出铁的质量, 计算水样中铁的质量浓度。



- 1——砷化氢气体发生瓶(150 mL 锥形瓶)；
 2——橡皮塞；
 3——导气管；
 4——乳胶管；
 5——吸收管(25 mL 比色管)。

(4) 显色

显色剂由抗坏血酸、钼酸铵，酒石酸锑钾溶液组成，用时现配。

(5) 测定及对照工作曲线获得相应的砷质量

将溶液移入 3cm 的吸收皿中以 700nm 处测定吸光度，对照工作曲线获得对应的砷质量。

2、主要溶液配制

(1) 氯化亚锡 (400g/L)

称取 40 g 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 于 200 mL 烧杯中，加约 80 mL 盐酸盖上表皿，微热使溶液完全清亮，冷却至室温，再以盐酸稀释至 100 mL，混匀。

(2) 吸收液

称取 1g 碘片和 5g 碘化钾混匀后，用水溶解并稀释至 500 mL，

(3) 显色溶液

取 50mL 硫酸(1+6)，25mL 抗坏血酸溶液(30g/L)，20mL 钼酸铵溶液(40g/L)，5mL 酒石酸锑钾溶液 (4.5g/L)，混匀。

(4) 砷标准贮存溶液

称取 0.1320g 预先在 105℃ 烘干至恒量的三氧化二砷 (基准试剂) 于 150mL 烧杯中，用 10mL 氢氧化钠溶液溶解，加 5mL 硫酸 (1+1)，0.5mL 过氧化氢，加热煮沸 10 min，冷却至室温。移入 1000mL 容量瓶中，并稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 100 μg 砷。

(5) 砷标准溶液

移取 50.00mL 砷标准贮存溶液，置于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 10 μg 砷。

3、工作曲线的绘制

移取 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00mL 砷标准溶液，分别置于一组 150mL 发生瓶中，用水稀释至 25mL，混匀。

移取部分系列标准溶液于 3cm 吸收皿，以试剂空白为参比，于分光光度计

波长 700nm 处测量其吸光度，以砷量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

4、操作步骤

(1) 溶样

称取 $0.2000 \pm 0.0001\text{g}$ 试样置于 200mL 烧杯中，用水润湿，加 1g 氯酸钾及 20mL 盐酸 ($\rho 1.19\text{g/mL}$)，加盖表皿，摇匀，低温微热分解，作用完后提高温度保持微沸蒸发至溶液剩余约 5mL，取下冷却至室温。

将试液移入 100mL 容量瓶中，用水清洗烧杯 5~6 次并入容量瓶中，稀释至刻度。将部分试液干过滤于 100mL 烧杯中，移取 25mL 试液于 150 mL 发生瓶中，加水稀释至 25 mL，混匀。

(2) 将砷还原为 AsH_3 ，用碘液吸收

加入 8mL 硫酸 (1+1) 2mL 氯化亚锡溶液，5mL 酒石酸溶液，摇匀，放置 5min，加 7g 无砷锌粒，迅速连接吸收装置，吸收管中预先加入 15mL 吸收液，吸收逸出的砷化氢，反应 25 min 后，取下导气管，并用少量水吹洗管壁。

(3) 显色

加入 5mL 显色溶液，并用水稀释至刻度，混匀，放入 $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的热水浴中显色 10 min，取出冷却。

(4) 测定

将部分溶液移入 3cm 吸收皿中，以随同试料的空白试验溶液为参比，于分光光度计波长 700 nm 处测量其吸光度，从工作曲线上查出相应的砷量。

(5) 计算结果

砷含量 $\omega(\text{As})$ (%)

$$\omega(\text{As}) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-5}}{m_0 \cdot V_1} \times 100\%$$

式中:

m_1 — 从工作曲线上查得的砷量，单位为微克 (μg)

V_0 — 试液总体积，单位为毫升 (mL)

V_1 — 分取试液体积，单位为毫升(mL)

m_0 — 试样的质量，单位为克 (g)。

所得结果表示至三位小数。若砷含量小于 0.005%时，表示至四位小数。

综合实验二十 铬天青 S 吸光光度法测定铝

知识要点:

(1) 氢氧化钠熔融、热水浸取，过滤使铝与大部分铅、铜、铁、锰、钛等分离；

(2) 在 pH 值为 5.5~5.8 的乙酸钠溶液中，铬天青 S 与铝生成红紫色络合物

(3) 残留铜、铁分别用硫脲、抗坏血酸掩蔽。

技能操作:

(1) 分析天平的使用；

(2) 溶液配制；

- (3) 电炉的使用;
- (4) 移液管的使用;
- (5) 容量瓶的使用;
- (6) 分光光度计的使用;
- (7) 标准曲线的绘制
- (8) 结果计算。

1、分析测定原理

试样用氢氧化钠熔融、热水浸取，过滤使铝与大部分铅、铜、铁、锰、钛等分离。在 pH 值为 5.5~5.8 的乙酸钠溶液中，铬天青 S 与铝生成红紫色络合物，在分光光度计上于波长 545nm 处测量其吸光度。残留铜、铁分别用硫脲、抗坏血酸掩蔽。测定范围：1%~5%。

2、主要溶液配制

(1) 铬天青 S 溶液 (1g/L)：用乙醇 (1+4) 配制。

(2) 铝标准储存溶液 (100 μ g / mL)：称取 0.1000g 铝 (质量分数 \geq 99.99%) 置于 250mL 烧杯中，加入 20mL 盐酸加热溶解，滴加数滴过氧化氢使溶解完全，冷至室温后移入 1000mL 容量瓶中，以水定容。

(3) 铝标准溶液 (10 μ g / mL)：移取 10.00mL 铝标准储存溶液于 100mL 容量瓶中，加 2mL 盐酸 (1+1)，以水定容。

3、操作步骤

(1) 称取 0.1000 g 试样置于预先放有 3~4g 氢氧化钠的 30mL 银坩埚中，盖上 2g 氢氧化钠，于电炉上加热 10~15min，移入 750 $^{\circ}$ C 马弗炉内熔融 20~30min 至红色透明，冷后移入 300mL 塑料杯中，加 100mL 近沸水，盖上表面皿，反应停止后用热水洗出坩埚，加 5mL 乙醇 (1+1)，搅匀。冷至室温后移入 200mL 容量瓶中，以水定容，放置 1~2h，澄清后用慢速滤纸干过滤。

(2) 移取 5.00~20.00mL 滤液于 100mL 容量瓶中，加水至 20mL，加 1 滴甲基橙溶液 (1g / L)，滴加盐酸 (1 + 1) 至恰变红后过量 2 滴，加抗坏血酸溶液 (10g/L) 和硫脲溶液 (50g / L) 各 2mL，4mL 铬天青 S 溶液 (1g/L)，5ml 乙酸钠溶液 (250g/L)，以水定容。用 0.5cm 吸收皿，以空白试验溶液为参比于分光光度计波长 545nm 处测量其吸光度。工作曲线范围：0~70 μ g / 100mL。

(3) 标准曲线的绘制

计算公式 $\rho(\text{Al})=m/V$

(4) 结果计算

$$\omega(\text{Al})/\% = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100\%$$

式中：

m_1 —从工作曲线上查得的铝量，单位为微克 (μ g)；

V_0 —试液总体积，单位为毫升 (mL)；

V_1 —分取试液体积，单位为毫升 (mL)；

m_0 —称取的试样质量，单位为克 (g)。

综合实验二十一 铜试剂分光光度法测定矿石中铜的含量

知识要点:

- (1) 分光光度法基本原理;
- (2) 微酸性溶液中, 铜 $\text{Cu}(\text{II})$ 与铜试剂 (二乙基二硫代氨基甲酸钠) 的显色反应;
- (3) 三氯甲烷的作用 (萃取剂)。

技能操作:

- (1) 分析天平的使用;
- (2) 液体的量取;
- (3) 溶液的配制;
- (4) 萃取操作;
- (5) 分光光度计的操作;
- (6) 工作曲线的绘制及使用。

1、分析测定原理

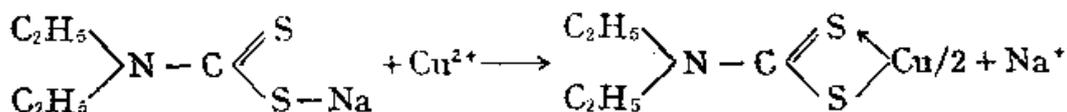
(1) 试样的溶解

试样用盐酸、硝酸、硫酸进行分解, 生成 Cu^{2+} 。

(2) 用柠檬酸铵-EDTA 溶液掩蔽铁、铝、铬、锰等元素。

(3) 显色

在微酸性或氨性溶液中, 铜 $\text{Cu}(\text{II})$ 与铜试剂 (二乙基二硫代氨基甲酸钠) 生成黄棕色配合物。



(4) 萃取和测定

用三氯甲烷作为萃取剂, 萃取生成黄棕色配合物, 于波长 435nm 处测定其吸光度, 从工作曲线获得相应的铜质量。

2、主要溶液配制

(1) 甲酚红指示液 (1g/L): 称取 0.1g 甲酚红溶于 30mL 乙醇中, 用水稀释至 100mL。

(2) 柠檬酸铵-EDTA 溶液 (EDTA) = 50.0g/L

称取 5.0g 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 和 20g 柠檬酸铵溶于水中并稀释至 100mL, 加入 2 滴甲酚红指示液, 用 1+1 氨水调至 pH=8~8.5 (溶液显红色), 加入 5mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液, 用 10 mL 三氯甲烷萃取提纯。

(3) 二乙基二硫代氨基甲酸钠 (铜试剂) 乙醇溶液 (1g/L): 称取铜试剂 0.5g, 加入 100mL 乙醇溶解, 用水稀释至 500mL, 混匀。

(4) 铜标准贮存溶液

称取 0.1000g 纯铜 [$w(\text{Cu}) \geq 99.99\%$] 置于 100mL 烧杯中, 加入 10mL 硝酸(1+1) 微热溶解至清亮, 煮沸驱除氮的氧化物, 取下冷却, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 100 μg 铜。

(5) 铜标准溶液

移取 10.00mL 铜标准贮存溶液置于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 10 μg 铜。

3、工作曲线的绘制

移取 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00mL 10.0 μ g/mL 铜标准溶液, 分别置于一组 125mL 分液漏斗中, 用水稀释至 40mL。加入 10mL 柠檬酸铵-EDTA 溶液和 2 滴 1g/L 甲酚红指示液, 滴加 1+1 氨水至溶液恰好变红色 (pH=8~8.5)。加入 5mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠 (铜试剂) 溶液 (1g/L), 摇匀。再加入 10.0mL 三氯甲烷, 振荡 1min, 静置分层。将部分有机相移入 1cm 吸收池中, 以试剂空白为参比, 于分光光度计 440nm 处测量其吸光度。以铜量为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

4、操作步骤

(1) 溶样

称取 0.2000~0.5000 g 试样于 250mL 烧杯中, 加 10 毫升盐酸, 摇匀, 低温加热 3~5 分钟, 加 10 毫升硝酸, 摇匀, 放置 1~3 分钟, 在低温电炉上加热至剩余 1~2 毫升, 加入 10 毫升水, 加热煮沸溶解盐类。取下, 冷却至室温, 移入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

(2) 掩蔽铁、铝、铬、锰等元素

取 25mL 试液于 125mL 分液漏斗中, 用水稀释至 40mL。加入 10mL 柠檬酸铵-EDTA 溶液和 2 滴 1g/L 甲酚红指示液, 滴加 1+1 氨水至溶液恰好变红色 (pH=8~8.5)。

(3) 显色和萃取

加入 5mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠 (铜试剂) 溶液 (1g/L), 摇匀。再加入 10.0mL 三氯甲烷, 振荡 1min, 静置分层。

(4) 测定

将部分有机相移入 1cm 吸收皿中, 以随同试料的空白试验溶液为参比, 于分光光度计 435nm 处测量其吸光度, 从工作曲线上查出相应的铜量。

(5) 计算结果

$$w(\text{Cu}) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100\%$$

式中 m_1 —从工作曲线上查得的铜量, μ g;

V_0 —试液的总体积, mL;

V_1 —分取试液的体积, mL;

m_0 —试样的质量, g。

综合实验二十二 苯基荧光酮-CTAB 吸光光度法测定锡含量

知识要点:

- (1) 分光光度法的原理;
- (2) 分光光度计的工作原理;
- (3) 显色剂的性质;
- (4) 萃取的原理。

技能操作:

- (1) 分析天平的使用;
- (2) 溶液的配制;
- (3) 分光光度计的操作;
- (4) 工作曲线的绘制。

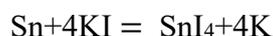
1、分析测定原理

- (1) 熔融试样

过氧化钠熔融试样。

- (2) 消除干扰

在硫酸介质中,加入碘化钾使锡呈碘化锡,以苯(或甲苯)萃取使其与主要干扰元素钨、钼、锆、铈等分离。



- (3) 显色 加入显色剂苯基荧光酮-CTAB 显色
- (4) 测定 510nm 处测定吸光度
- (5) 对照工作曲线,获得相应的锡含量。

2、主要溶液配制

(1) 苯基荧光酮乙醇溶液(0.3g/L):称取 0.3g 苯基荧光酮于 500 mL 无水乙醇中,加入 50mL 硫酸(1+6),用无水乙醇稀释至 1000mL,放置一天过滤备用。

(2) CTAB 溶液(10g/L):称取 1g CTAB(溴代十六烷基三甲胺)于 100 mL 水中,加热溶解过滤备用。

(3) 洗涤液:90mL 4.5mol/L 硫酸溶液与 10 mL 5mol/L 碘化钾溶液混合。

(4) 锡标准贮存溶液(0.5mg/mL):称取 0.5000g 金属锡(纯度 99.95%)(称前先用稀盐酸洗去表面的氧化物,再用乙醇充分洗涤晾干)溶于 100 mL 盐酸中,移入 1000 mL 容量瓶中,补加 100 mL 浓盐酸,以水定容,此溶液含锡 0.5mg/mL。

(5) 锡标准溶液(5 μ g/mL):移取 10.00mL 锡标准贮存溶液于 1000 mL 容量瓶中,以 0.05mol/L 硫酸溶液定容,此溶液锡含量 5 μ g/mL。

3、工作曲线的绘制

移取 0mL, 1.00mL, 2.00mL, 3.00mL, 4.00mL 锡标准溶液于一组 50mL 容量瓶中,加入 5mL 5mol/L 硫酸溶液,滴加高锰酸钾溶液至呈现红色,用水稀释至约 15 mL,滴加抗坏血酸溶液至无色,以下操作同分析步骤,以“零”标准溶液为参比,在与测定试样相同条件下测量标准溶液系列的吸光度。以锡的质量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

4、操作步骤

- (1) 熔融试样

称取 0.2000~0.5000 试样于镍坩埚中,加 1g~2g 过氧化钠,拌匀,于 700 $^{\circ}$ C 下熔融 10min,取出冷却后将坩埚置于 200 mL 烧杯中,用沸水浸取,洗净坩埚。加 30mL 硫酸(1+1),冷却后用水稀释至 100 mL。

- (2) 消除干扰

分别取 2.00~10.00mL 上清液于分液漏斗中,加 15mL 硫酸(1+1),加水使体

积至 25mL，冷却，加入 3mL 新配制的碘化钾溶液，2mL 柠檬酸溶液，滴加亚硫酸钠溶液还原析出的碘至浅黄色。加 15mL 苯，萃取 2min，分层后弃去水相。洗涤两次，每次加 10mL 洗涤液，振荡 15s，分层后弃去水相。

(3) 显色

用氢氧化钠溶液反萃取两次，每次 10mL，振荡 0.5min，水相合并于 50mL 容量瓶中，加入 5mL 5mol/L 硫酸溶液，滴加抗坏血酸溶液至无色，再过量 2 滴，加 3mL 草酸溶液，5mL 抗坏血酸溶液，5 mL CTAB 溶液，加 4mL 苯基荧光酮溶液，以水定容。

(4) 测定

随同试样做空白试验，用 1cm 吸收皿，以试样空白溶液为参比，于波长 510 nm 处测定其吸光度，从工作曲线上查出锡的质量。

(5) 计算结果

按下式计算锡的百分含量 $\omega(\text{Sn})$ ：

$$\omega(\text{Sn}) = \frac{m_1 V_1}{m_0 V} \times 100\%$$

式中： m_1 —工作曲线上查得的锡量，g；

m_0 —试样量，g；

V_1 —分取试液体积，mL；

V —试液总体积，mL；

综合实验二十三 丁二酮肟光度法测定镍

知识要点：

- (1) 在酸性条件下硝酸的强氧化性；
- (2) 在有氧化剂存在的碱性介质中，镍与丁二酮肟生成可溶性酒红色络合物；
- (3) 用酒石酸钠除铁，氢氧化钠和盐酸调 pH，过硫酸铵除锰。

技能操作：

- (1) 分析天平的使用；
- (2) 溶液配制；
- (3) 电炉的使用；
- (4) 移液管的使用；
- (5) 容量瓶的使用；
- (6) 分光光度计的使用；
- (7) 结果计算。

1、分析测定原理

(1) 分解试样

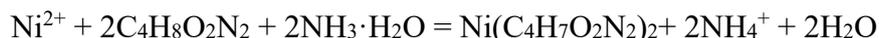
在盐酸条件下，利用硝酸的强氧化性，将矿石中的镍转化为 Ni^{2+} 。

(2) 掩蔽干扰离子

用酒石酸钠除铁，氢氧化钠和盐酸调 pH，过硫酸铵除锰。

(3) 显色反应

在有氧化剂存在的碱性介质中，镍与丁二酮肟生成可溶性酒红色络合物。



(4) 测定

用 3cm，在 500nm 波长处测定其吸光度，与分析试样同时进行空白试验。

(5) 绘制标准曲线

分别吸取含镍 0、20、40、60、80、100 μg 的镍标准溶液于 100mL 容量瓶中，用水稀释至 30~40mL，以下按分析步骤操作。

2、主要溶液配制

(1) 丁二酮肟溶液 10g/L

称取 1g 丁二酮肟溶解在 100mL 50g/L NaOH 溶液中，过滤后使用。

(2) 镍标准贮存溶液 1mg/mL

称取 1.0000g 金属镍(99.95%)于 200mL 烧杯中，加入 20mL HNO_3 (3+2)，加热溶解完全并蒸发至稠状，加 10mL H_2SO_4 (1+1)，加热至冒 SO_3 烟，取下，冷却，用水吹洗表皿及杯壁，再加热至冒 SO_3 烟。冷却，加 100mL 水，加热使盐类溶解，冷却至室温，移入 1L 容量瓶中，用水定容。

(3) 镍标准溶液 10 μg /mL

取 10mL 镍标准贮存溶液 (1mg/mL) 于 1L 容量瓶中，用水定容。

3、操作步骤

(1) 分解试样

称取 0.5000g 试样于 250mL 烧杯中，加 15mL 盐酸加热溶解，再加 10mL 硝酸，加氟化铵约 0.5g，继续加热至试样完全分解，加 5mL 硫酸，加热至三氧化硫白烟即将冒尽，冷却。加水煮沸使可溶盐溶解，冷却，于 100mL 容量瓶中定容。

(2) 掩蔽干扰离子

吸取部分溶液于 100mL 容量瓶中，滴加 200g/L 氢氧化钠溶液至氢氧化铁沉淀析出，再用盐酸 (1+1) 中和至沉淀刚好溶解，加水稀释至 30~40mL，加入 10mL 500g/L 酒石酸钠溶液。

(3) 显色反应

依次加入 10mL 50g/L 氢氧化钠溶液，10mL 50g/L 过硫酸铵溶液，10mL 10g/L 丁二酮肟溶液。静置 15min，用水定容。

(4) 测定

过程：用 3cm，在 500nm 波长处测定其吸光度，与分析试样同时进行空白试验。

(5) 绘制标准曲线

分别吸取含镍 0、20、40、60、80、100 μg 的镍标准溶液于 100mL 容量瓶中，用水稀释至 30~40mL，以下按分析步骤操作。

(6) 计算结果

$$\omega(\text{Ni})/\% = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100\%$$

式中：

m_1 —从工作曲线上查得的镍量，单位为微克 (μg)；

V_0 —试液总体积，单位为毫升 (mL)；

V_1 —分取试液体积，单位为毫升 (mL)；

m_0 —称取的试样质量，单位为克（g）。

综合实验二十四 原子吸收光谱法测定铅

知识要点：

- (1) 酸性介质中进行的复分解反应；
- (2) 原子吸收分光光度计的工作原理。

操作技能：

- (1) 分析天平的使用；
- (2) 溶液的配制；
- (3) 原子吸收分光光度计的操作；
- (4) 工作曲线的绘制及使用。

1、分析测定原理

(1) 分解试样

酸性条件下王水具有强氧化性，可将矿样中的铅氧化成可溶物质。

(2) 盐类溶解

酸性条件下，将分解出来的可溶性盐溶解，定容。

(3) 测定

将溶液移入3cm的吸收皿中以283.3nm处测定吸光度。

(4) 对照工作曲线，获得相应的铅质量。

(5) 分析结果

铅量以质量分数 $\omega(\text{Pb}) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100$

式中：

m_1 —从标准曲线上得到试样中的铅量。单位为微克（ μg ）

m —试样量，单位为克（g）

2、主要溶液的配制

(1) 标准系列的配制：取0.1mg/mL铅标准配制成含铅为0,1,2,3,4,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的25(V/V)硝酸溶液于50mL容量瓶中。

(2) 0.1mg/mL铅标准溶液：称取0.1000g金属铅（99.99%）于250mL烧杯中，加20mL硝酸（1+1），盖上表面皿加热，使其完全溶解，冷却后移入1L容量瓶中，以水定容。

3、工作曲线的绘制

移取含铅为0,1,2,3,4,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液于3cm吸收皿，以试剂空白为参比，于原子吸收分光光度计波长283.3nm处测量其吸光度，以铅量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

4、操作步骤

(1) 分解试样

称取0.1000~0.5000g试样于250mL烧杯中，加15mL盐酸，加热数分钟，加入5mL硝酸，蒸至近干。

(2) 盐类溶解

冷至室温后加入4mL硝酸（1+1），加热至沸，使盐类溶解，冷却后移入100mL

容量瓶中，以水定容，待澄清后测定。

(3) 测定

将溶液移入3cm的吸收皿中以283.3nm处测定吸光度。

(4) 对照工作曲线，获得相应的铅质量。

(5) 分析结果

$$\text{铅量以质量分数}\omega(\text{Pb}) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100$$

式中：

m_1 —从标准曲线上得到试料中的铅量。单位为微克 (μg)

m —试料量，单位为克 (g)

综合实验二十五 火焰原子吸收光谱法测定锌

知识要点：

- (1) 盐酸、硝酸的性质；
- (2) 锌及其化合物的性质；
- (3) 原子吸收分光光度法。

技能操作：

- (1) 分析天平的使用；
- (2) 溶液的配制；
- (3) 原子吸收分光光度计的使用；
- (4) 工作曲线的绘制和应用。

1、分析测定原理

(1) 试样的溶解

利用盐酸的酸性和硝酸的强氧化性，可将矿样中的锌转化为锌盐。

(2) 测定

将锌盐溶液加入原子吸收光谱仪中于 213.9nm 波长处测吸光度。

(3) 获得相应的锌质量

对照工作曲线获得对应的锌质量。

2、主要溶液配制

- (1) 盐酸 ($\rho 1.19\text{g/mL}$) 优级纯
- (2) 硝酸 ($\rho 1.42\text{g/mL}$) 优级纯
- (3) 锌标准贮存溶液

称取 0.1000g 金属锌 (99.999%) 置于 200mL 聚四氟乙烯塑料烧杯中，加入 10mL 盐酸，低温加热至完全溶解，冷却，用水移入 1000mL 容量瓶中并稀释至刻度，混匀。移入塑料瓶中贮存。此溶液 1mL 含 100ug 锌。

3、工作曲线的绘制

移取 0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00mL 锌标准溶液，分别置于一组 100mL 容量瓶中，各加入 10mL 盐酸，用水稀释至刻度，混匀。

使用空气—乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长 213.9nm 处，燃烧器转角 45° ，以水调零，测量系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度。以锌的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

4、操作步骤

(1) 溶样

称取 0.1000~0.2000g 试样于 200mL 聚四氟乙烯塑料烧杯中,加入 10~15mL 盐酸,低温加热 3~5min,稍冷,加入 3~5mL 硝酸,继续加热并蒸发至近干,取下冷却。加入 5~10mL 盐酸,用水吹洗表面皿及杯壁,微热使盐类溶解,取下冷却。将溶液移入 50mL 容量瓶中,以水定容。

分取适量溶液于 50mL 容量瓶中,以水定容。

(2) 测定

使用空气—乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 213.9nm 处,燃烧器转角 45°,以水调零,测量试液中锌的吸光度。减去空白溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的锌浓度。

(3) 计算结果

按公式计算锌的质量分数 ($\omega\%$)

$$\omega(\text{Zn}) = \frac{c \cdot V_0 \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100$$

c: 自工作曲线上查得锌质量浓度,单位为微克每毫升 (ug/mL)

V₀: 试液总体积,单位为毫升 (mL)

V₁: 分取试液体积,单位为毫升 (mL)

V₂: 测量时试液体积,单位为毫升 (mL)

m₀: 试料的质量,单位为克 (g)

所得结果表示至两位小数,若锌含量小于 0.30%时,表示至 3 位小数。

综合实验二十六 水中氟化物含量的测定

知识要点:

- (1) 氟离子的能斯特响应;
- (2) 总离子强度调节缓冲溶液的作用。

技能操作:

- (1) 分析天平的使用;
- (2) 溶液配制;
- (3) 移液管的使用;
- (4) 容量瓶的使用
- (5) pHs-2F 酸度计的使用
- (6) 结果计算

1、分析测定原理

(1) 氟电极的准备

氟电极使用前应在去离子水中浸泡数小时或过夜。再用去离子水洗到空白电位值为 300 mV 左右。

(2) 标准曲线法

配制一组合适的标准样品,由低浓度到高浓度依次测定它们的电位 E,以电位 E 对浓度的对数 $\lg C_F$ 作图 (标准曲线)。在相同的测定条件下,测定未知样品

的电位 E ，从 $E-\lg C_{F^-}$ 标准曲线上查出未知样品中被测元素的浓度。

(3) 标准加入法

标准加入法是先测定试液的 E_1 ，然后将一定量的标准溶液加入试液中，再测定其 E_2 ，根据下式计算含氟量：

$$C_{F^-} = \frac{\Delta c}{10^{(E_2 - E_1)/S} - 1}$$

式中： Δc 为增加的 F^- 浓度； S 为电极响应斜率，即标准曲线的斜率。

测定 S 的最简单的方法是借稀释一倍的方法以测得实际响应斜率，即测出 E_2 后的溶液，用一倍水稀释，然后再测定 E_3 ，则电极在试液中的实际响应斜率为：

$$S = \frac{(E_2 - E_3)}{\lg 2} = \frac{(E_2 - E_3)}{0.301}$$

2、主要溶液配制

(1) 0.1mol/L 氟标准溶液

准确称取于 120°C 烘干 2h 并冷却的优级纯 NaF 4.200g，用重蒸水溶解，定容到 1000mL。

(2) 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB)

称取柠檬酸钠 58.5g 和硝酸钾 20.2g，溶于少量蒸馏水中，再加入约 800mL 蒸馏水，以 1:1HCl 溶液或 10%NaOH 溶液调节溶液 pH 为 6.5，并稀释至 1L。

(3) 1:10 硝酸溶液

3、操作步骤

(1) 氟电极的准备

氟电极使用前应在去离子水中浸泡数小时或过夜。再用去离子水洗到空白电位值为 300 mV 左右。晶片上如有油污，用脱脂棉依次以酒精、丙酮轻拭，再用去离子水洗净。

(2) 标准曲线法

A 由 0.1mol/L 氟标准溶液逐渐稀释配制成 10^{-2} ~ 10^{-6} mol/L 系列氟标准溶液。

B 用移液管按由稀到浓的顺序吸取 10^{-1} ~ 10^{-6} mol/L 系列氟标准溶液各 25.0mL，分别放入 50mL 容量瓶，用 TISAB 稀释到标线。

C 将上述溶液分别倒入干燥的 50mL 塑料烧杯中。

D 向上述烧杯加入干净的搅拌子，插入电极，连接 pHS-2F 酸度计线路，按由稀到浓的顺序测定其电位，并记录。在每次测定后，需将电极冲洗并充分擦干。

E 以测得电位 E 为纵坐标，以 $\lg C_{F^-}$ 为横坐标作图，即得标准曲线。

F 吸取水样 25.0mL 于 50mL 容量瓶中，用 TISAB 稀释到标线，测其电位。

G 从标准曲线上查出 $\lg C_{F^-}$ ，计算出水样中的 C_{F^-} ，以 mol/L 表示。

(3) 标准加入法

A 吸取水样 25.0mL 于 50mL 容量瓶中，用 1:10 硝酸溶液或 10%NaOH 溶液调节溶液 pH 为 5~6，加入 TISAB 10mL，用去离子水至标线，混匀，转入干燥的塑料烧杯中，测定其电位 E_1 。

B 向被测试液中准确加入 1.00mL 0.1mol/L 的氟标准溶液，混匀，测电位 E_2 。

C 用空白溶液加到上面测定 E_2 的溶液中，稀释一倍，混匀，测电位 E_3 。

D 计算出水样中的 C_{F^-} ，以 mol/L 表示。

综合实验二十七 氯化物中氯含量的测定（电化学法）

知识要点：

(1) 电位滴定法。

技能操作：

- (1) 分析天平的使用；
- (2) 溶液配制；
- (3) 移液管的使用；
- (4) 容量瓶的使用；
- (5) 离子计或精密酸度计的使用；
- (6) 结果计算。

1、分析测定原理

在酸性水溶液中，以银电极为测量电极，甘汞电极为参比电极，用硝酸银标准滴定液滴定，借助电位突跃确定滴定终点。

2、主要溶液配制

(1) 0.1mol/L 氯化钾标准溶液

称取 3.728g 预先已在 130℃ 下烘至恒重的基准氯化钾（准至 0.001g），以水溶解，移入 500mL 容量瓶中，用水定容。

0.01mol/L 氯化钾标准溶液可由 0.1mol/L 氯化钾标准溶液稀释制得。

(2) 0.1mol/L 硝酸银标准溶液

称取 17.5g 硝酸银，以水溶解，用 1L 水溶解，摇匀，贮存于棕色瓶中。

0.01mol/L 硝酸银标准溶液可由 0.1mol/L 硝酸银标准溶液稀释制得。

3、操作步骤

(1) 硝酸银标准溶液的标定

准确移取 10.0mL 0.01mol/L 氯化钾标准溶液于 50mL 烧杯中，加 1 滴 0.1% 溴酚蓝指示液，滴加 2:3 硝酸溶液，使溶液恰呈黄色，再加 30mL 95% 乙醇溶液，放入搅拌子，插入电极，连接离子计或精密酸度计，调整零点，记录起始电位。

先加 9mL 0.01mol/L 硝酸银标准溶液，再逐次加入一定体积的 0.01mol/L 硝酸银标准溶液，每次加入量分别为 0.05、0.1 或 0.2mL，记录每次加入硝酸银标准溶液后的总体积及其电位 E，计算 ΔE_1 和 ΔE_2 。 ΔE_1 最大值为滴定终点，终点后再记录一个电位值 E（记录格式见附注）。

滴定终点消耗的硝酸银标准溶液的体积（V）按下式计算：

$$V = V_0 + \frac{V_1 \times b}{B}$$

式中： V_0 为电位增量值 ΔE_1 达最大值前所加硝酸银标准溶液的体积，mL； V_1 为电位增量值 ΔE_1 达最大值前最后一次所加硝酸银标准溶液的体积，mL； b 为 ΔE_2 最后一次正值； B 为 ΔE_2 最后一次正值和第一次负值的绝对值之和； V 为滴定终点消耗的硝酸银标准溶液的体积，mL。

硝酸银标准溶液的浓度（c）按下式计算：

$$c = \frac{c_0 V_2}{V}$$

式中： c_0 为氯化钾标准溶液的浓度，mol/L； V_2 为氯化钾标准溶液的体积，mL

(2) 试液制备

准确称取适量的试样用合适的方法处理或移取经预处理后的适量试液，置于烧杯中，加 1 滴 0.1% 溴酚蓝指示液，用 200g/L 氢氧化钠或 2:3 硝酸溶液调节溶液恰呈黄色，移入适当大小的容量瓶中，定容，此为溶液 A（氯离子浓度在 $1.5\sim 3.5\times 10^2\text{mg/L}$ ）。

(3) 滴定

移取 10mL 溶液 A，置于 50mL 烧杯中，加 95%乙醇 30mL。放入搅拌子，插入电极，连接离子计或精密酸度计，调整零点，记录起始电位。

逐次加入一定体积的 0.01mol/L 硝酸银标准溶液滴定，每次加入量分别为 0.05、0.1 或 0.2mL（必要时可适当增加），记录每次加入硝酸银标准溶液后的总体积及其电位 E，计算 ΔE_1 和 ΔE_2 。 ΔE_1 最大值为滴定终点，终点后再记录一个电位值 E（记录格式见附注）。同时进行空白试验。

(4) 结果计算

以质量分数表示的氯化物（以 Cl 计）含量 x 按下式计算：

$$x = \frac{(V_3 - V_4)c \times 0.03545}{m} \times 100\%$$

式中： c —硝酸银标准溶液的浓度，mol/L；

V_3 —滴定消耗硝酸银标准溶液的体积，mL；

V_4 —空白试验消耗硝酸银标准溶液的体积，mL；

m —被滴定试样的质量，g；

0.03545—与 mmol 相对应的 Cl 的摩尔质量。

附注：

硝酸银标准溶液的体 积 mL	电位值 E mV	ΔE_1 mV	ΔE_2 mV
9.80	176	35	+37
9.90	211		
10.00	283	72	-49
10.10	306	23	-10
10.20	319	13	
10.30	330		