高等学校教材

无机与分析化学实验

▶主编　和玲　梁军艳
参编　向丹　高培红

高等教育出版社

高等学校教材

无机与分析化学实验

▶主编　和玲　梁军艳
参编　向丹　高培红

高等教育出版社·北京

内容提要

本书突出基础理论实验、科学前沿实验和交叉应用实验等，体现无机化学与分析化学实验内容的完整性和先进性。全书分为八章，第1~3章简要介绍化学实验基础知识、化学实验基本操作和常用小型仪器设备的使用方法，在此基础上第4~8章分别介绍化学反应基本原理与应用实验、无机化合物制备与性能检测实验、元素及其化合物性质与分离检测实验、定量分析基本原理与应用实验、综合设计与创新实验的具体实验内容。

本书为纸质内容与教学视频相结合的新形态教材，可供高等院校化学、化工、环境、材料、生物及相关专业使用，也可供社会学习者参考。

图书在版编目（CIP）数据

无机与分析化学实验 / 和玲，梁军艳主编. -- 北京 : 高等教育出版社，2020.6

ISBN 978-7-04-053387-3

Ⅰ. ①无… Ⅱ. ①和… ②梁… Ⅲ. ①无机化学-化学实验-高等学校-教材②分析化学-化学实验-高等学校-教材 Ⅳ. ①O61-33②O652.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2020)第022372号

WUJI YU FENXI HUAXUE SHIYAN

策划编辑	郭新华	责任编辑	鲍浩波	封面设计	张雨微	版式设计	于 婕
插图绘制	于 博	责任校对	张 薇	责任印制	赵义民		

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社 址	北京市西城区德外大街4号	网 址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印 刷	固安县铭成印刷有限公司	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
开 本	787 mm×1092 mm 1/16		http://www.hepmall.com
印 张	16		http://www.hepmall.cn
字 数	330千字	版 次	2020年6月第1版
插 页	1	印 次	2020年6月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	32.50元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 53387-00

前言

“无机与分析化学实验”是高等院校化学、化工、环境、材料、生物、建筑、能源等专业的化学基础课程。本书充分体现了无机化学与分析化学的紧密结合。全书共分为六个板块。

第一板块(第1~3章):化学实验基础知识、化学实验基本操作、常用小型仪器设备的使用方法。将本书实验中涉及的基础内容和基本操作都集中在这个板块,一方面有助于学生进行安全实验操作,有针对性地开展实验器材使用和实验技能的训练,另一方面减少具体实验中相关内容的重复叙述,节省篇幅,提高教材的规整性。

第二板块(第4章):化学反应基本原理与应用实验。突出“无机化学”中的酸碱解离平衡、化学反应速率、沉淀反应与多相平衡、氧化还原反应、配位平衡等基本理论,以及与之相关的酸度计使用、电导率测定、显微镜观察等应用实验。

第三板块(第5章):无机化合物制备与性能检测实验。突出化学学科发展前沿及基础实验技能训练,巧妙地将现代化学新进展与学生实验动手能力和观察能力提高相结合,设计了8个新型无机化合物的制备与结构确定,或拓展性能检测,或实际应用,或常数测定等实验,体现了当代化学研究关注的科技前沿领域。

第四板块(第6章):元素及其化合物性质与分离检测实验。突出化学元素周期表中重要分区典型元素及其化合物的性质认知等实验,针对性地开展s区、p区、d区典型元素及相关化合物的性质和递变规律实验,扩充了混合金属离子的检出与分离方法实验。

第五板块(第7章):定量分析基本原理与应用实验。突出“分析化学”中的酸碱滴定、配位滴定、沉淀滴定、氧化还原滴定等基础实验与实际应用的结合,加强了仪器分析方法的实际应用和不同分析方法的结果对比,提升了实验结果的数据处理技能。

第六板块(第8章):综合设计与创新实验。突出化学研究领域的新型化合物制备与性能测定(如纳米SiO_2粒子的制备及尺寸分布测定、TiO_2薄膜的制备及其光诱导作用下的润湿性转变研究)、化学前沿新型研究方法的应用(如金溶胶的制备及其光学性质和自组装薄膜特性研究)、化学研究服务于中国传统文化遗产保护(如中国古代彩绘中常用黄色颜料铬黄的制备及形貌观察、青铜合金的制备及其微观结构和Cu、Sn、Pb含量的检测)、化学研究方

法与人体健康(如维生素 C 和维生素 E 含量的同时测定、茶叶中钙含量的测定、食盐中碘含量的测定与质量认证、洗衣粉中 Cl 含量的测定与质量认证、人发中微量铝含量的测定与人体健康分析)等实验内容。通过这些实验,加强学生对所学理论知识和实验技能与实际应用的紧密联系,引导学生关注科学研究进展,为今后进一步科学研究打下基础。

另外,为丰富课程资源,本书提供了与纸质内容对应的教学视频,供学习者灵活使用。

整体实验内容按照从易到难、循序渐进的原则编排。每个实验都配有思考题,以加深学生对实验内容的进一步理解。

本书由和玲、梁军艳主编,负责第 3、4、5、7、8 五个章节的编写,向丹、高培红、高敏参编,负责第 1、2、6 三个章节的编写。全书由和玲统稿定稿。教学视频由和玲指导,梁军艳、向丹、高培红制作。

特别感谢高等教育出版社郭新华编辑的精心策划,使本教材呈现时代特色。

限于编者水平,书中难免存在不足甚至错误之处,敬请读者批评指正。

编　者

2019 年 10 月

目录

001 第 1 章 化学实验基础知识
001 1.1 化学实验室安全知识
006 1.2 实验室用水
011 1.3 实验室“三废”处理
012 1.4 实验报告及数据处理

021 第 2 章 化学实验基本操作
021 2.1 常用玻璃仪器的洗涤和干燥
023 2.2 加热基本操作
028 2.3 玻璃工基本操作
033 2.4 容量仪器使用方法
038 2.5 化学试剂及其储存与取用
041 2.6 称量用具及基本操作
044 2.7 溶液的配制及稀释
047 2.8 气体的发生、净化、干燥和收集
049 2.9 溶解、蒸发和结晶
051 2.10 分离
056 2.11 常用试纸及使用方法
057 2.12 常用指示剂及使用方法
060 2.13 滤纸

062 第 3 章 常用小型仪器设备的使用方法
062 3.1 酸度计
066 3.2 体视显微镜
069 3.3 冷冻干燥机

070 3.4 马弗炉
073 3.5 光学接触角测量仪
075 3.6 动态光散射激光粒度仪
078 3.7 紫外－可见分光光度计
081 3.8 电导率仪

085 第4章 化学反应基本原理与应用实验
085 实验1 酸碱解离平衡与缓冲溶液配制
090 实验2 化学反应速率常数、反应级数与活化能的测定
096 实验3 沉淀反应与多相平衡
100 实验4 氧化还原反应与原电池电动势的测定
105 实验5 铬配合物光谱化学序的测定
109 实验6 溶液总酸度的测定——酸度计测定啤酒总酸
111 实验7 水的离子交换净化与电导率测定
114 实验8 玻璃片的刻蚀与显微镜观察

116 第5章 无机化合物制备与性能检测实验
116 实验1 空心结构 Cu_xS_y 的制备与光催化性能测试
119 实验2 葡萄糖酸锌的制备及锌含量测定和形貌观察
121 实验3 硫氧化镧铽荧光粉的固相合成和发光性能测试
123 实验4 碘化铅的制备与溶度积常数测定
126 实验5 硫酸亚铁铵的制备及残留组分检测
129 实验6 硫酸铜的纯化及其晶体含水结构的确定
132 实验7 氧化还原法从废铜制备硫酸铜
134 实验8 硝酸钾的制备与溶解度测定

137 第6章 元素及其化合物性质与分离检测实验
137 实验1 s区元素单质及其化合物的性质
142 实验2 硼、碳、硅化合物的性质
145 实验3 氮、磷化合物的性质
150 实验4 氯、溴、碘单质及其化合物的性质
154 实验5 p区重要金属(锡、铅、锑、铋)元素化合物的性质
158 实验6 铁、钴、镍化合物的性质

163 实验 7 碱金属和碱土金属离子的分离与检出
166 实验 8 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+} 混合离子的色谱分离与鉴定

169 第 7 章 定量分析基本原理与应用实验
169 实验 1 酸碱标准溶液的配制与标定
174 实验 2 双指示剂法测定混合碱含量
177 实验 3 EDTA 标准溶液的配制、标定和自来水总硬度的测定
181 实验 4 高锰酸钾标准溶液的配制、标定和化学需氧量的测定
185 实验 5 测定蛋壳中 Ca、Mg 含量的不同滴定方法及结果比较
188 实验 6 I_2 标准溶液的配制及碘量法测定维生素 C 含量
192 实验 7 氟离子选择性电极测定牙膏中游离氟的含量
195 实验 8 电位连续滴定法测定氯化钠和碘化钠的含量
197 实验 9 乙酸解离平衡常数的两种测定方法
201 实验 10 硫酸铜中铜含量的测定
203 实验 11 分光光度法测定微量铁的含量
206 实验 12 气相色谱法测定混合物中苯、甲苯和乙苯的含量

209 第 8 章 综合设计与创新实验
209 实验 1 中国古代彩绘中常用黄色颜料铬黄的制备及形貌观察
211 实验 2 金溶胶的制备及其光学性质和自组装薄膜特性研究
213 实验 3 纳米 SiO_2 粒子的制备及尺寸分布测定
216 实验 4 TiO_2 薄膜的制备及其光诱导作用下的润湿性转变研究
218 实验 5 维生素 C 和维生素 E 含量的同时测定
221 实验 6 茶叶中钙含量的测定
224 实验 7 青铜合金的制备及其微观结构和 Cu、Sn、Pb 含量的检测
228 实验 8 食盐中碘含量的测定与质量认证
230 实验 9 洗衣粉中 Cl 含量的测定与质量认证
232 实验 10 人发中微量铝含量的测定与人体健康分析

236 附录
236 附录 1 弱酸和弱碱在水中的解离平衡常数
237 附录 2 配离子的标准稳定常数(298.15 K)

239 附录 3 标准电极电势(298.15 K)
244 附录 4 常见难溶化合物的溶度积常数(18℃)

246 参考书目

元素周期表

第1章
化学实验基础知识

1.1 化学实验室安全知识

1.1.1 实验室一般安全守则

在化学实验中，除了经常使用的各类化学药品和仪器设备外，还会经常遇到高温、低温、高压、真空、高电压、高频和带有辐射源的实验条件和仪器，也涉及水、电、煤气等的使用。若缺乏必要的安全防护知识，就有可能造成生命和财产的巨大损失。因此实验室必须按“四防”（防火、防盗、防破坏、防治安灾害事故）要求，建立健全安全制度，加强安全管理。下面从专业要求，穿着与饮食规定，药品领用、存储及操作规定，用电安全规定，压力容器安全规定，环境卫生规定几个方面，说明实验室要求。

1. 专业要求

（1）未写实验预习报告者不得进入实验室进行实验。

（2）进入实验室后，首先熟悉周围环境，确保熟悉灭火及急救设备器材的使用方法和存放位置。

（3）实验前，清点、检查仪器，明确仪器规范操作方法及注意事项，不得随意动手操作。

（4）实验中，保持安静，认真操作，仔细观察，积极思维，如实记录，不得擅自离开岗位。

（5）实验完毕后，整理、清洁实验台面，检查水、电、气源，打扫实验室。

（6）每次实验结束后，应将实验记录经教师签字认可后，方可离开实验室。

（7）实验室公用物品（包括器材、药品等）用完后，应放回原指定位置。实验废液、废物按要求放入指定收集器皿中。

（8）爱护公物，注意卫生，保持整洁，节约用水、电、煤气及器材。

2. 穿着与饮食规定

(1) 进入实验室,必须按规定穿戴实验服。

(2) 进行危害物质、挥发性有机溶剂、特定化学物质或其他毒性化学物质等化学药品操作实验或研究,必须穿戴防护用具(防护口罩、防护手套、防护眼镜)。

(3) 实验中严禁佩戴隐形眼镜(防止化学药剂溅入眼镜而腐蚀眼睛)。

(4) 需将长发及松散衣服妥善固定,不允许穿凉鞋或拖鞋。

(5) 操作高温实验,必须戴防高温手套。

(6) 避免在实验室吃喝食物,使用化学药品后需先洗净双手方能进食。

(7) 食物禁止储藏在储有化学药品的冰箱或储藏柜中。

3. 药品领用、存储及操作规定

(1) 操作危险性化学药品时务必遵守操作守则或遵照指导教师操作流程进行实验,切勿自行更换实验流程,防止意外发生。

(2) 使用药品时,要求明确其性质和使用方法,据实验要求规范使用。禁止使用不明确药品或随意混合药品。

(3) 使用挥发性有机溶剂、强酸强碱性、高腐蚀性、有毒性药品时,务必在通风橱中进行操作。

(4) 有机溶剂、固体化学药品、酸及碱化合物等,均需分开存放。挥发性化学药品须放置于具有抽气装置的药品柜中。

(5) 高挥发性或易于氧化的化学药品必须存放于冰箱或冰柜中。

(6) 避免独自一人在实验室做危险实验。

(7) 废弃药液、过期药液或废物必须依照分类标示清楚,废液倒入相应废液缸,玻璃类废物应丢弃在固体废物收集箱,集中由专业部门统一处理。切记不能随意扔进生活垃圾中。

4. 用电安全规定

(1) 实验室内的电气设备安装和使用,必须符合安全用电管理规定,大功率实验设备用电必须使用专线,严禁与照明线共用,谨防因超负荷用电起火。

(2) 实验室内的用电线路和配电盘、板、箱、柜等装置及线路系统中的各种开关、插座、插头等均应经常保持完好可用状态,熔断装置所用的熔丝必须与线路允许的容量相匹配,严禁用其他导线替代。室内照明器具都要经常保持稳固可用状态。

(3) 可能散布易燃、易爆气体或粉体的建筑内,所用电器线路和用电装置均应按相关规定使用防爆电气线路和装置。

(4) 对实验室内可能产生静电的部位、装置要心中有数,要有明确标记和警示,对其可能造成的危害要有妥善的预防措施。

(5) 实验室内不得使用明火取暖,严禁抽烟。必须使用明火实验的场所,须经批准后才能使用。

(6) 手上有水或潮湿时请勿接触电器用品或电器设备;严禁使用水槽旁的电器插座(防止漏电)。

(7) 必须在掌握仪器、设备的性能和操作方法后,严格按操作规程操作。

(8) 不能随意在电器插座上接太多插头,以免过载引起电器火灾。如电器设备无接地设施,请勿使用,以免触电。

5. 压力容器安全规定

(1) 气瓶应专瓶专用,不能随意改装其他种类的气体。

(2) 气瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源的地方,易燃气体气瓶与明火距离不小于 5 m;氢气瓶最好隔离放置。

(3) 气瓶搬运要轻、稳,放置要牢靠。气瓶内气体不可用尽,以防倒灌。

(4) 各种气压表一般不得混用。用时应加固定,外表颜色应明显容易辨认。

(5) 开启气门时应站在气压表的一侧,不能将头或身体对准气瓶总阀,以防高压气体冲出伤人。

(6) 使用前检查管路是否漏气、压力表是否正常。

6. 环境卫生规定

(1) 实验室应注重环境卫生,并保持整洁。

(2) 实验结束后应及时打扫实验台面及地面。

(3) 不能随意放置物品在走廊,应保持所有走廊、楼梯通行无阻。

(4) 油类或化学药品不慎落在地面或工作台上时应立即采用合适方法清理干净。

(5) 垃圾或废物不得堆积于操作地区或办公室内。

1.1.2 易燃、易爆、腐蚀性药品及有毒、有害药品的使用规则

1. 易燃、易爆、腐蚀性药品的使用规则

(1) 绝不允许将各种化学药品任意混合,以免发生意外事故。

(2) 使用氢气时,要严禁烟火。点燃氢气前,必须检验氢气的纯度。进行有大量氢气产生的实验时,应把废气通向室外,并注意室内的通风。

(3) 不能用明火加热可燃性试剂,必须用水浴、油浴、沙浴或可调电压的电热套加热。使用和处理可燃性试剂时,必须在没有火源和有通风的实验室中进行,试剂用毕要立即盖紧瓶盖。

(4) 钾、钠和白磷等暴露在空气中易燃烧,所以,钾、钠应保存在煤油(或石蜡油)中,白

磷可保存在水中。取用它们时要用镊子。

(5) 取用酸、碱等腐蚀性试剂时,应特别小心,不要洒出。废酸应倒入废酸缸中,但不要往废酸缸中倾倒废碱,以免因酸碱中和放出大量的热而发生危险。

(6) 对某些强氧化剂(如氯酸钾、硝酸钾、高锰酸钾等)或其混合物,不能研磨,否则将引起爆炸;银氨溶液不能留存,因其久置后会生成氮化银而容易爆炸。

2. 有毒、有害药品的使用规则

(1) 有毒药品(如铅盐、砷的化合物、汞的化合物、氰化物和重铬酸钾等)不得进入口内或接触伤口,也不得随便倒入下水道。

(2) 金属汞易挥发,并能通过呼吸道而进入体内,会逐渐累积而造成慢性中毒,所以在取用时要特别小心,不得把汞洒落在桌上或地上。一旦洒落,必须尽可能收集起来,并用硫黄粉盖在汞洒落的地方,使汞变成不挥发的硫化汞,然后再除尽。

(3) 制备和使用具有刺激性的、恶臭和有害的气体(如硫化氢、氯气、光气、一氧化碳、二氧化硫等)及加热蒸发浓盐酸、硝酸、硫酸等时,应在通风橱中进行。

(4) 对某些有机溶剂如苯、乙醚、硫酸二甲酯,使用时应特别注意,因为这些有机溶剂均为脂溶性液体,不仅对皮肤及黏膜有刺激作用,而且对神经系统也有损害。生物碱大多具有强烈毒性,皮肤亦可吸收,少量即可导致中毒甚至死亡。因此,使用这些试剂时均须穿上工作服、戴上手套和口罩。

(5) 必须了解哪些化学药品具有致癌作用,在取用这些药品时应格外注意。

1.1.3 意外事故的预防及处理

1. 防火

(1) 在操作易燃溶剂时,应远离火源,切勿将易燃溶剂放在敞口容器内用明火加热或放在密闭容器内加热。

(2) 在进行有易燃物质参与的实验时,应先将酒精等易燃物质移开。

(3) 蒸馏易燃物质时,装置不能漏气,接收器支管应与橡胶管相连,使余气通往水槽或室外。

(4) 回流或蒸馏液体时应放沸石,不要用明火直接加热烧瓶,而应根据液体沸点的高低使用石棉网、油浴、沙浴或水浴加热。冷凝水要保持畅通。

(5) 切勿将易燃液体倒入废液缸中,更不能用敞口容器盛放易燃液体。倾倒易燃液体时应远离火源,最好在通风橱中进行。

(6) 油浴加热时,应绝对避免水滴溅入热油中。

(7) 酒精灯用毕应立即盖灭。避免使用灯颈已经破损的酒精灯。切忌斜持一盏酒精灯到另一盏酒精灯上点火。

2. 爆炸的预防

(1) 蒸馏装置必须安装正确。常压操作时,切勿造成密闭体系;减压蒸馏时,要用圆底烧瓶或抽滤瓶作接收器,不可用锥形瓶,否则可能会发生炸裂。

(2) 使用易燃、易爆气体如氢气、乙炔等时,要保持室内空气畅通,严禁明火,并应防止一切火星的发生。有机溶剂如乙醚或汽油等的蒸气与空气相混时极为危险,可能会由一个热的表面或者一个火花、电火花而引起爆炸,应特别注意。

(3) 使用乙醚时,必须检验是否有过氧化物存在,如果发现有过氧化物存在,应立即用硫酸亚铁除去过氧化物后才能使用。

(4) 对于易爆炸的固体,或遇氧化物会发生猛烈爆炸或燃烧的化合物,或可能生成有危险性化合物的实验,都应事先了解其性质、特点及注意事项,操作时应特别小心。

(5) 开启有挥发性液体的试剂瓶时,应先用冷水冷却,开启时瓶口必须指向无人处,以免由于液体喷溅而导致伤害。当瓶塞不易开启时,必须注意瓶内储存物质的性质,切不可贸然用火加热或乱敲瓶塞等。

3. 中毒的预防

(1) 有毒药品应小心操作,妥善保管,不许乱放。实验中所用的剧毒物质应有专人负责收发,并向使用者指出必须注意遵守的操作规程。对实验后的有毒残渣必须作妥善有效处理,不准乱扔。

(2) 有些有毒物质会渗入皮肤,因此,使用这些有毒物质时必须穿上工作服,戴上手套,操作后立即洗手,切勿让有毒药品沾及五官或伤口。

(3) 在反应过程中可能会产生有毒或有腐蚀性气体的实验应在通风橱中进行,实验过程中,不要把头伸入橱中,使用后的器皿应立即清洗。

4. 触电的预防

使用电器时,应防止人体与金属导电部分直接接触,不能用湿的手或手握湿的物体接触带电插头。装置或设备的金属外壳等都应连接地线。实验后应先切断电源,再将电器连接总电源的插头拔下。

5. 意外事故的处理

在实验中如果不慎发生意外事故,不要慌张,应沉着、冷静,迅速处理。具体如下:

(1) 起火。起火时,要立即一边灭火,一边防止火势蔓延(如采取切断电源、移去易燃药品等措施)。灭火要针对起因选用合适的方法:一般小火可用湿布、石棉布或沙子覆盖燃烧物;火势大时可使用泡沫灭火器;电器失火时切勿用水泼救,以免触电;若衣服着火,切勿惊慌乱跑,应赶紧脱下或倒在地上翻滚灭火。

(2) 割伤。伤处不能用手抚摸,也不能用水洗涤。应先取出伤口中的玻璃碎片或固体物,用3% H_2O_2溶液洗后涂上紫药水或碘酒,再用绷带扎住。大伤口则应先按紧主血管以防大量出血,然后立即送医务室。

(3) 烫伤。不要用水冲洗烫伤处。烫伤不重时,可涂烫伤膏、万花油,或者用蘸有酒精的棉花包扎伤处;烫伤较重时,立即用蘸有苦味酸饱和溶液或高锰酸钾溶液的棉花或纱布贴上,送到医务室处理。

(4) 酸或碱灼伤。酸灼伤时,应立即用水冲洗,再用3% $NaHCO_3$溶液或肥皂水处理;碱灼伤时,水冲洗后再用1 % HAc 溶液或硼酸饱和溶液洗。

(5) 酸或碱溅入眼内。酸液溅入眼内时,立即用大量自来水冲洗眼睛,再用3% $NaHCO_3$溶液洗眼;碱液溅入眼内时,先用自来水冲洗眼睛,再用10%硼酸溶液洗眼。最后均用蒸馏水将余酸或余碱洗净。

(6) 皮肤被溴或苯酚灼伤。应立即用大量有机溶剂如酒精或汽油洗去溴或苯酚,最后在受伤处涂抹甘油。

(7) 吸入刺激性或有毒的气体。吸入 Cl_2或 HCl 气体时,可吸入少量乙醇和乙醚的混合蒸气使之解毒;吸入 H_2S 或 CO 气体而感到不适时,应立即到室外呼吸新鲜空气。应注意,Cl_2 或 Br_2 中毒时可进行人工呼吸,CO 中毒时不可使用兴奋剂。

(8) 毒物进入口内。将5~10 mL 5% $CuSO_4$溶液加到一杯温水中,内服,然后把手指伸入喉部,促使呕吐,吐出毒物,然后立即送医务室。

(9) 触电。首先切断电源,然后在必要时进行人工呼吸。

1.2 实验室用水

1.2.1 实验室用水的规格

化学实验中需要大量的水,水也是常用的洗涤剂和溶剂,如洗涤玻璃仪器、溶解样品、配制溶液等。根据任务和要求的不同,应使用不同规格的实验室用水。我国国家标准《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682—2008)规定了实验室用水的级别、规格、取样及储存、试验方法和试验报告。这一标准规范了实验室用水,也提高了分析方法的准确度。

1. 实验室用水的等级和用途

根据国家标准规定,实验室用水分为三个级别:一级水、二级水和三级水(表1-1)。

一级水:基本上不含有溶解或胶态离子杂质和有机物。用于有严格要求的分析实验,如高效液相色谱分析实验用水,可用二级水经过石英设备蒸馏或离子交换混合床处理后,再经

0.2 μm 微孔滤膜过滤来制取。

二级水：可含有微量的无机、有机或胶态杂质。用于无机痕量分析等实验，如原子吸收光谱分析实验用水，可用多次蒸馏或离子交换等方法制取。

三级水：最普遍使用的纯水，用于一般化学分析实验。可用蒸馏或离子交换等方法制取。

表 1-1　实验室用水标准

	一级水	二级水	三级水
pH 范围（25℃）	—	—	5.0~7.5
电导率（25℃）/（$mS \cdot m^{-1}$）	≤0.01	≤0.10	≤0.50
可氧化物质含量（以 O 计）/（$mg \cdot L^{-1}$）	—	≤0.08	≤0.40
吸光度（254 nm，1 cm 光程）	≤0.001	≤0.01	—
可溶性硅（以 SiO_2 计）含量/（$mg \cdot L^{-1}$）	≤0.01	≤0.02	—
蒸发残渣含量/（$mg \cdot L^{-1}$）	—	≤1.0	≤2.0

注：① 由于在一级水、二级水的纯度下，难于测定其真实的 pH，因此，对一级水、二级水的 pH 范围不做规定。

② 由于在一级水的纯度下，难于测定可氧化物质和蒸发残渣，对其限量不做规定。 可用其他条件和制备方法来保证一级水的质量。

2. 实验室常见的水的种类

（1）蒸馏水

蒸馏水（distilled water）是实验室最常用的一种纯水。蒸馏水能去除自来水内大部分的污染物，但挥发性的杂质无法去除，如二氧化碳、氨、二氧化硅及一些有机物。新鲜的蒸馏水无菌，但储存后细菌易繁殖。此外，储存的容器也很讲究，容器析出物可能会造成二次污染。

（2）去离子水

用离子交换树脂去除水中的阴离子和阳离子获得去离子水（deionized water），但水中仍然存在可溶性的有机物，会污染离子交换柱而降低其功效，去离子水存放后也容易引起细菌的繁殖。

（3）反渗水

反渗水（reverse osmosis water）的生成原理是水分子在压力的作用下，通过反渗透膜成为纯水，水中的杂质被反渗透膜截留排出。反渗水克服了蒸馏水和去离子水的许多缺点，利用反渗透技术可以有效去除水中的溶解盐、胶体、细菌、病毒、细菌内毒素和大部分有机物等杂质，但不同厂家生产的反渗透膜对反渗水的质量影响很大。

（4）超纯水

超纯水（ultrapure water）的标准是水电阻率为 18.2 MΩ · cm。但超纯水在 TOC、细菌、内毒素等指标方面并不相同，要根据实验的要求来确定，如细胞培养对细菌和内毒素有要求，

而 HPLC 则要求 TOC 低。

评价水质的常用指标：

1. 电阻率

电阻率是衡量实验室用水导电性能的指标，单位为 MΩ · cm，随着水中无机离子的减少，电阻加大，则电阻率逐渐变大。

2. 总有机碳

总有机碳（total organic carbon ，TOC）即水中碳的浓度，反映水中可氧化的有机化合物的含量。

1.2.2 纯水的制备及储存

实验室常使用采用反渗透技术的纯水机（图 1-1）来制备纯水，而且可以根据水质要求和出水量来选择不同的型号以满足用水需求。



图 1-1 实验室中使用的纯水机

（1）蒸馏法

目前使用的蒸馏器有玻璃、铜和石英材质等，蒸馏法只能去除水中非挥发性的杂质，而溶解在水中的气体并不能除去。蒸馏水中杂质含量如表 1-2 所示。

表 1-2 蒸馏水中杂质含量

蒸馏器名称	杂质含量/（mg · L^{-1}）				
	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Mo（Ⅵ）
铜蒸馏器	1	10	2	2	2
石英蒸馏器	0.1	0.5	0.04	0.02	0.001

（2）离子交换法

用离子交换法制备的纯水称为去离子水，目前多采用阴、阳离子交换树脂的混合床装置来制备。此法的优点是制备的水量大，成本低，除离子能力强；缺点是设备及操作较复杂，不能除去非电解质杂质，而且有微量树脂溶在水中。

（3）电渗析法

电渗析法是在离子交换技术的基础上发展起来的一种方法。它是在外电场作用下，利用阴、阳离子交换膜对溶液中离子的选择性透过而使溶液中溶质和溶剂分开，从而达到净化水的目的。此法去除杂质的效果较差，水质较低，只适用于一些要求不太高的分析工作。

（4）反渗透法

反渗透法通常又称超过滤法，该法是利用只允许溶剂透过、不允许溶质透过的半透膜来制备纯水的，它是目前应用最广的一种脱盐技术。反渗透膜能去除无机盐、有机物（相对分子质量>500）、细菌、热源、病毒、悬浊物（粒径>0.1 μm）等。反渗透法的最大优点是节能，它

的能耗仅为电渗析法的1/2,蒸馏法的1/40;缺点是需要高压设备,原水利用率只有75%~80%,而且半透膜还要定期清洗。

利用反渗透技术制造的纯水机已广泛应用到各个行业,如生物医药、化工和日常生活中。

(5) 纯水的储存

各级用水均使用密闭的专用聚乙烯容器储存。三级水也可使用密闭的专用玻璃容器储存。新容器在使用前需用盐酸(20%)浸泡2~3 d,再用待存水反复冲洗,并注满待存水浸泡6 h以上。

各级用水在储存期间,其沾污的主要来源是容器可溶成分的溶解、空气中二氧化碳和其他杂质。因此,一级水不可长期储存,须使用前制备。二级水、三级水可适量制备,分别储存在预先经同级水清洗过的相应容器中。

各级用水在运输过程中应避免沾污。

1.2.3 水纯度的检验

纯水的水质检验方法有物理法和化学法。物理法是测定水的电导率或电阻率,化学法是测定水的pH、吸光度、可溶性硅、可氧化物质等项目。分析实验用水的水质检测方法可以按照国家标准《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682—2008)进行。

1. 实验用水纯度检验

《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682—2008)中规定了不同纯度等级实验室用水的技术指标及检验方法(见表1-1)。

2. pH测定

一级水、二级水的真实pH很难准确测定,因而对其pH范围不做规定。水样pH测定方法将在后续的实验项目中学习。

3. 电导率测定

(1) 一级和二级水的电导率需用新制备的水"在线"测定,所用电导率仪配备电极常数为0.01~0.1 cm^{-1}的"在线"电导池,并具有温度自动补偿功能。

(2) 三级水电导率测定所用电导率仪,应配备电极常数为0.1~1 cm^{-1}的电导池,并具有温度自动补偿功能。

(3) 若电导率仪不具温度补偿功能,可装恒温水浴槽,使待测水样温度控制在(25±1)℃,或记录水温度,换算成(25±1)℃时的电导率值。

4. 可氧化物质含量测定

(1) 二级水

量取 1 000 mL 二级水置于烧杯中,加入 5.0 mL 硫酸(ρ = 200 g · L^{-1}),混匀。加入 1.00 mL 高锰酸钾标准溶液[$c(1/5KMnO_4)$ = 0.01 mol · L^{-1}],混匀,盖上表面皿。加热至沸腾并保持 5 min,溶液的粉红色不完全消失。

(2) 三级水

量取 200 mL 三级水置于烧杯中,加入 1.0 mL 硫酸[ρ = 200 g · L^{-1}],混匀。加入 1.00 mL 高锰酸钾标准溶液[$c(1/5\ KMnO_4)$ = 0.01 mol · L^{-1}],混匀,盖上表面皿。加热至沸腾并保持 5 min,溶液的粉红色不完全消失。

5. 吸光度测定

(1) 将水样分别注入 1 cm 和 2 cm 吸收池中,在紫外-可见分光光度计上于 254 nm 处,以 1 cm 吸收池中水样为参比,测定 2 cm 吸收池中水样的吸光度。

(2) 仪器的灵敏度不够时,可适当增加测量吸收池的厚度。

6. 蒸发残渣含量测定

(1) 水样预浓集:量取二级水 1 000 mL(三级水取 500 mL),将水样分几次加入旋转蒸发器的蒸馏瓶中,于水浴上减压蒸发(避免蒸干),待水样蒸至约 50 mL 时,停止加热。

(2) 测定:将上述预浓集的水样转移至一个已于(105±2)℃恒重的玻璃蒸发皿中,并用 5~10 mL 水样分 2~3 次冲洗蒸馏瓶,将洗液与预浓集水样合并,于水浴上蒸干,并在(105±2)℃的电烘箱中干燥至恒重。残渣质量不得大于 1.0 mg。

7. 可溶性硅的限量试验

(1) 量取 520 mL 一级水(二级水取 270 mL),注入铂皿中,在防尘条件下蒸发至约 20 mL 时停止加热。冷却至室温后,加 1.0 mL 钼酸铵溶液(50 g · L^{-1}),摇匀。

(2) 放置 5 min 后,加 1.0 mL 草酸溶液(50 g · L^{-1}),摇匀。

(3) 放置 1 min 后,加 1.0 mL 对甲氨基酚硫酸盐溶液(米吐尔,2 g · L^{-1}),摇匀。

(4) 转移至 25 mL 比色管中,稀释至刻度,摇匀,于 60℃水浴中保温 10 min 。

(5) 标准溶液配制:取 0.50 mL 二氧化硅标准溶液(1 mL 溶液含有 1 mg SiO_2),加入 20 mL 水样后,从加1.0 mL钼酸铵溶液(50 g · L^{-1})起与样品试液同时同样处理。

(6) 目视观察,试液的蓝色不得深于标准溶液。

8. 注意事项

(1) 无论是自制还是购买的商品纯水均应按国家标准规定的试验方法检验合格后方能

使用。

(2) 一般生产企业通过测定电导率来判定纯水的质量,或用化学方法检验水中的阳离子、氯离子,同时用指示剂测 pH,也可大致判定纯水是否合格。

(3) 电导率的测定仪器自动化程度较高,操作简单,故常通过测定纯水的电导率来判断其纯度等级。

1.3 实验室“三废”处理

化学实验中,常有固体废物、废液和废气(“三废”)的排放。“三废”中往往含有大量的有毒有害物质。为了保证实验人员的健康,防止环境污染,需进行相应的简单处理或转移到专业人员处进行处理。

1. 汞蒸气或其他废气

为减少汞的蒸发,可在汞液面上覆盖化学液体,如甘油、5%硫化钠溶液或水等。不慎溅落的少量汞,可以撒上多硫化钙、硫黄或漂白粉,充分作用后及时收集处理。产生有毒气体如 H_2S、HCN 和 SO_2 等时,应在通风橱中进行操作,同时应采用适当的吸收装置进行尾气吸收。

2. 废渣

碎玻璃及尖锐的废物不要丢入废纸篓中,应放入专用废物箱。实验室中少量有毒废渣应集中后转移到指定地点。有回收价值的废渣应回收利用。

3. 废液

不同的废液不能混装,应按不同性质分别倒入专用的废液桶内,再集中由专业人员处理。下面是几种常见废液的简单处理方法:

(1) 含酸废液或含碱废液应用 $Ca(OH)_2$ 或 H_2SO_4 中和至 pH=6~8 后排放。

(2) 含汞、砷和铋的废液可控制酸度在 $[H^+]=0.3\ mol\cdot L^{-1}$,使其生成硫化物沉淀而除去。

(3) 少量含氰化物废液可用 NaOH 调节溶液至 pH>10 后,加适量 $KMnO_4$ 将 CN^- 氧化。较大量的含氰化物废液可用次氯酸盐或铁盐处理。

(4) 含铬废液一般可在调节溶液呈酸性后加入 $FeSO_4$,将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+},再加入 NaOH 调节溶液至 pH=6~8,加热废液至 80℃ 左右,通入适量空气,使 Cr^{3+} 以 $Cr(OH)_3$ 的形式与 $Fe(OH)_3$ 一起沉淀除去。

(5) 有机类实验废液应尽量回收溶剂,回收的溶剂在对实验结果没有影响的情况下可

反复使用。

(6) 甲醇、乙醇、乙酸之类的溶剂能被细菌作用而分解,这类溶剂的稀溶液经大量水稀释后即可排放。

(7) 其他各类不易回收利用或不易被细菌分解的有机溶剂,由实验室回收后送专业环保机构做回收、焚烧等处理。

1.4 实验报告及数据处理

1.4.1 实验数据处理

1. 如实记录测量数据

如实记录测量数据就是如实反映测量准确度。"如实"是指应记录实际测量过程中能准确测定到的位数,并保证记录数据的最末位是估计值,即含有误差的值,其绝对误差的界在最末位上(相差±一个单位),不允许多记,也不允许少记。例如,万分之一天平,读数时必须读至小数点后第四位,即要求估计到 0.1 mg。若用托盘天平称量,则只能记录到小数点后一位,如 12.0 g,3.5 g。

用合格的玻璃量器量取液体时,要根据量器允许误差来确定量值的有效位。如:

(1) 标称容量 5 mL 以上的滴定管,应记到小数点后第二位,5 mL 以下的可记到小数点后第三位。

(2) 标称容量 50 mL 以下无分度移液管,应记到小数点后第二位;标称容量在 10 mL 以上的容量瓶,可记四位有效数字;5 mL 容量瓶只能记三位有效数字;250 mL 容量瓶可计为 250.00,即五位有效数字。

(3) 量筒不是定量仪器,50 mL、25 mL 量筒只能记到个位数。10 mL、5 mL 量筒可记到小数点后一位。

2. 可疑数据取舍

在定量分析实验中,必须掌握有效数字在加减乘除计算式中的运算规则。有效数字运算规则的实质是:计算结果的准确度取决于参算数值中误差最大的那个数值,即不能通过数值的运算提高准确度,准确度只能越算越差。应用运算规则的步骤一般是:先修约(可先多保留一位有效数字),后计算,对计算结果再修约。因此,需要在运算前就判断出结果应保持什么样的准确度。应用有效数字运算规则的好处是既可保证运算结果准确可靠,又可简化计算、减少差错。

定量分析工作中,为了提高分析结果的精密度,通常是在相同的条件下进行多次重复实验,得到一组平行数据,在一组数据中有时会出现个别数据明显偏离其他数值,但是又找不

到产生偏离的确切原因，这样的数据称为可疑数据。在实验工作中，对可疑数据取舍一定要慎重，因为可疑数据不该舍而舍弃，表面上看提高了测量的精密度，而实际上降低了平均值的准确度；如果可疑数据该舍不舍，则会降低测量的精密度，同时也会影响分析结果的可靠程度。

在分析测试过程中，若发现操作上的过失、测量仪器不正常和其他明显错误，都将导致最后分析结果不可靠，此时应结束操作。在较少次数的测量数据中出现可疑值，应再重复一次或几次测量，以取得较多测量数据，便于对数据进行科学的统计处理，获得可靠的分析结果。对于个别明显偏离多数数据的可疑数据，通常采用统计检验的方法，合理判断取舍。一般采用的方法有 $4d$ 检验法、Q 检验法和格鲁布斯(Grubbs)检验法，当两种或两种以上检验方法的结果出现矛盾时，以格鲁布斯检验法所得结论为准。

3. 实验数据的表示

化学实验数据的表示方法主要有列表法、图解法和数学方程式 3 种。现将常用的列表法和图解法分述如下。

(1) 列表法

把实验数据列入简明合理的表格中，使全部数据一目了然，便于数据的处理、运算和检查。一张完整的表格应包含表的序号、名称、项目、说明及数据来源 5 项内容。作表格时应注意以下两点：

① 表格的横排称为“行”，竖排称为“列”。每个变量占表中一行，一般先列自变量，后列因变量。每一行的第 1 列应写出变量的名称和量纲。

② 每一行所记数据应注意其有效数字的位数。同一列数据的小数点要对齐。数据应按自变量递增或递减的次序排列，以显示出变化规律。

(2) 图解法

图解法通常是在直角坐标系中用图线表示实验数据，即用一种线图来描述所研究的变量间的关系。图解法颇为直观，并可由图线求算变量的中间值、确定经验方程中的常数等。现举例说明图解法在实验中的作用。

表示变量间的定量依赖关系：将主变量作横轴，因变量作纵轴，所得曲线表示两变量间的定量关系。在曲线所示范围内，对应于任意主变量的因变量值均可方便地从曲线上读得。如温度计校正曲线、吸光度-浓度曲线等。

求外推值：对一些不能或不易直接测定的数据，在适当的条件下，可用作图外推的方法取得。所谓外推法，就是将测量数据间的函数关系外推至测量范围以外，以求得测量范围以外的函数值。但必须指出，只有在有充分理由确信外推所得结果可靠时，外推法才有实际价值，即外推的那段范围与实测的范围不能相距太远，且在此范围内被测变量间的函数关系应呈线性或可认为是线性，外推值与已有的正确经验不能相抵触。例如，测定反应热时，两种

溶液刚混合时的最高温度不易直接测得，但可测得混合后随时间变化的温度值，通过作温度-时间图，外推得最高温度时的值。

求直线的斜率和截距：两变量间的关系如符合 $y=mx+b$，则 y 对 x 作图是一条直线，用作图法可求得直线的斜率 m 和截距 b。如一级反应速率方程是 $\lg c=\lg c_0-\frac{k}{2.303}t$，以 $\lg c$ 对 t 作图，得一直线，其斜率是 $-k/2.303$，即可求出反应速率常数 k。又如电极电势与活度及温度间的关系可用能斯特方程表示为

$$\varphi=\varphi^{\ominus}+\frac{RT}{zF}\ln\frac{\alpha_{氧化型}}{\alpha_{还原型}}$$

φ 对 $\ln\frac{\alpha_{氧化型}}{\alpha_{还原型}}$ 作图也是一条直线，其截距就是该电对的标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$，从斜率可求出得失电子数 z。

若测量数据间的函数关系不符合线性关系，则可改换变数，使新的函数关系符合线性关系。如反应速率常数 k 与活化能 E_a 的关系为

$$k=Ae^{-E_a/(RT)}$$

对两边取对数，则可使其线性化，作 $\lg k-1/T$ 图，由直线的斜率可求出活化能 E_a。

1.4.2 作图技术简介

利用图解法能否得到良好的结果，这与作图技术的高低密切相关。下面介绍用直角坐标纸（图 1-2）作图的要点。

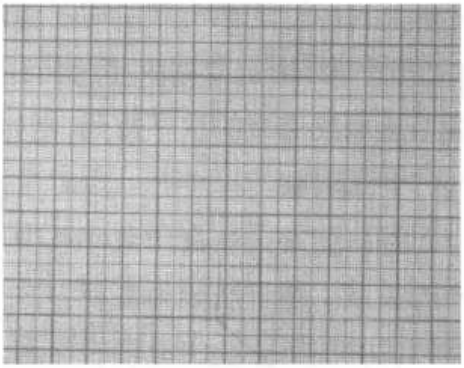


图 1-2 直角坐标纸

（1）一般以主变量作横轴，因变量作纵轴。

（2）坐标轴比例选择非常重要，要遵守以下两点：

① 要充分利用图纸，不一定所有的图均要把坐标原点作为 0，应视实验具体数值的范围而定。

② 所选定的坐标标度应便于从图上读出任一点的坐标值，通常使用单位坐标格所代表的变量为 1、2、5 的倍数，不用 3、7、9 的倍数。

（3）把所测的数值画在图上就是代表点，这些点要能表示正确的数值。若在同一图纸上画多条直（曲）线，则每条线的代表点需用不同的符号表示。

（4）在图纸上画好代表点后，根据代表点的分布情况作出直线或曲线。这些直线或曲线描述了代表点的变化情况，不必要求它们通过全部代表点，而是能使代表点均匀地分布在线的两侧。

（5）图作好后，要写上图的名称，注明坐标轴代表的量的名称、所用单位、数值大小及主

要的测量条件。

1.4.3 实验数据的 Excel 图表处理

随着计算机应用的普及，可利用各种绘图软件作图，作图时也应遵循上述原则。

用计算机进行实验数据的处理、绘图已经成为一门比较成熟的技术，其快速、准确的特点无法用其他方法替代，如今已广泛地应用在科研、教学中。下面以邻二氮菲分光光度法测定微量铁实验数据处理为例，介绍 Excel 软件在处理化学实验数据和绘图中的应用。

1. 创建 Excel 数据表

将实验得到的两组数据输入到 Excel 电子表格中，使之成为两列，第一列为 Fe^{2+} 的含量（以 $mg \cdot L^{-1}$ 为单位），第二列为该浓度下的吸光度 A，如图 1-3 所示，选取两列数据，如图 1-4 所示。

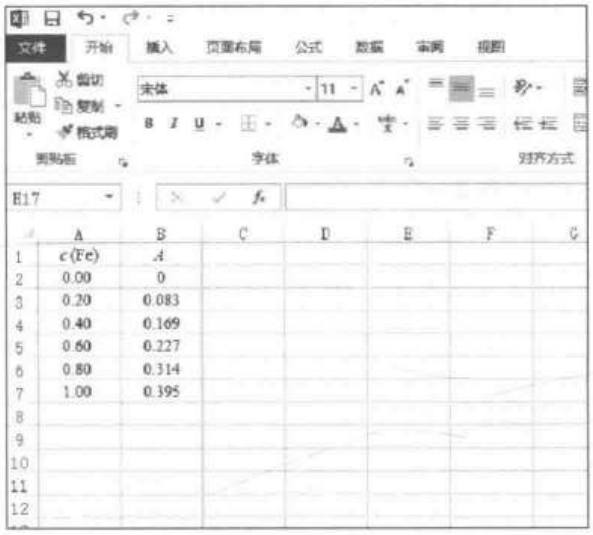


图 1-3 输入数据



图 1-4 选取数据

2. 图表的建立

（1）选择菜单栏中的插入→图表命令，或直接在常用工具栏中点击图表向导图标，在弹出的“图表向导”对话框中选择所需的图表类型，如图 1-5 所示。Excel 提供了柱形图、条形图等 14 种标准类型，此外还可以自己定义图表类型。

（2）选中散点图的直线，按鼠标右键，点击添加趋势线，选择右侧对话框中的“显示公式”及“显示 R 平方值”，如图 1-6 所示。

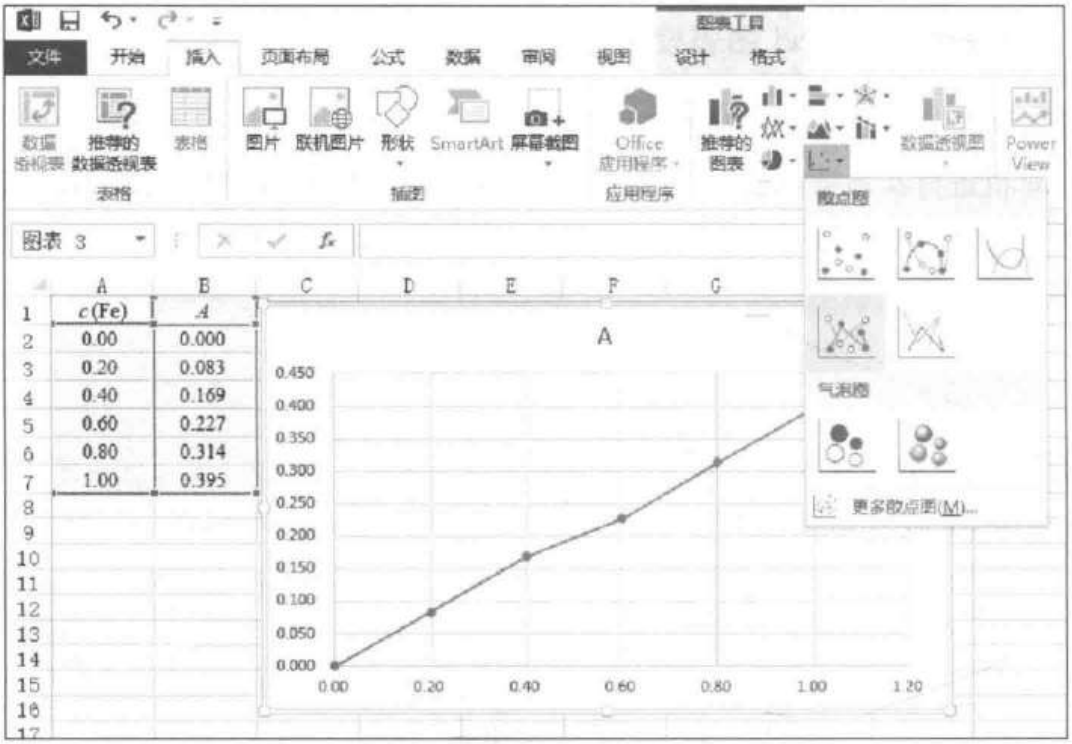


图 1-5　选择图表类型

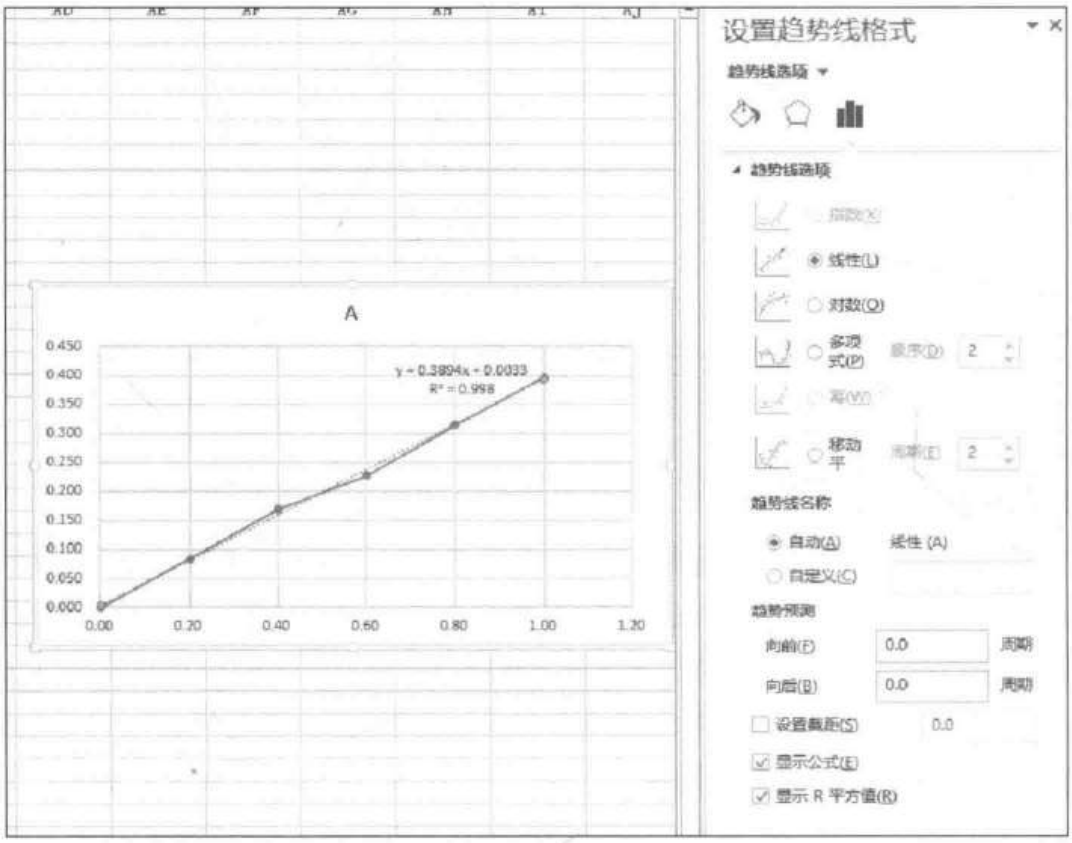


图 1-6　添加趋势线

(3) 选中图像，点击散点图，数据相连的直线消失，如图 1-7 所示。

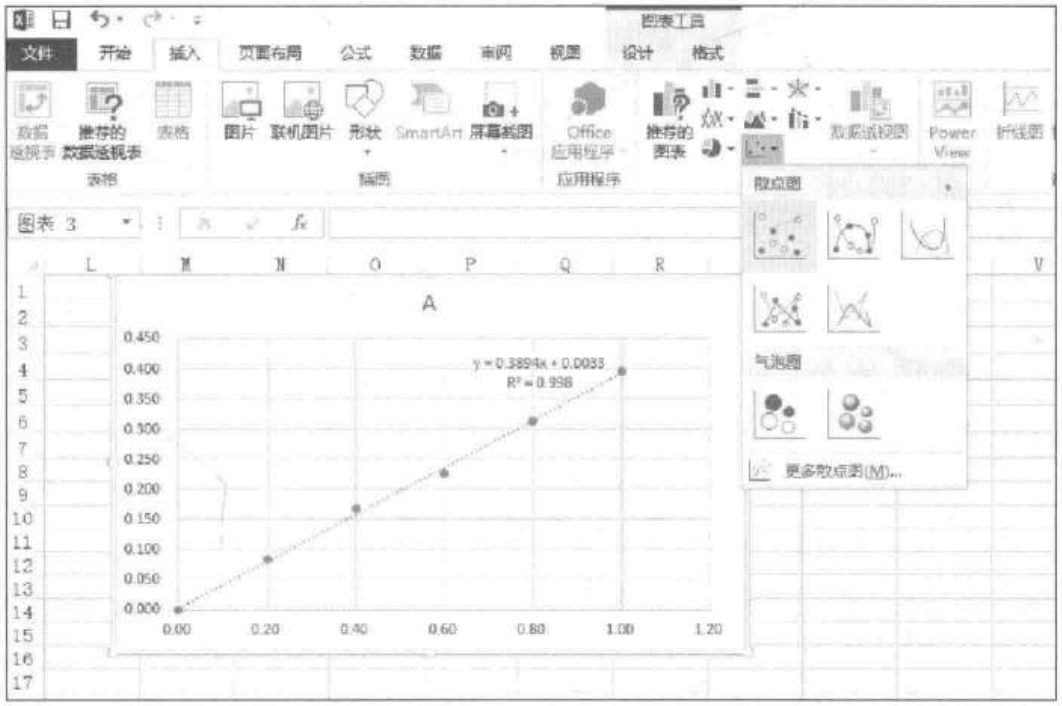


图 1-7　去除原始数据线条

(4) 在右侧对话框中对趋势线格式进行设置，如图 1-8 所示。

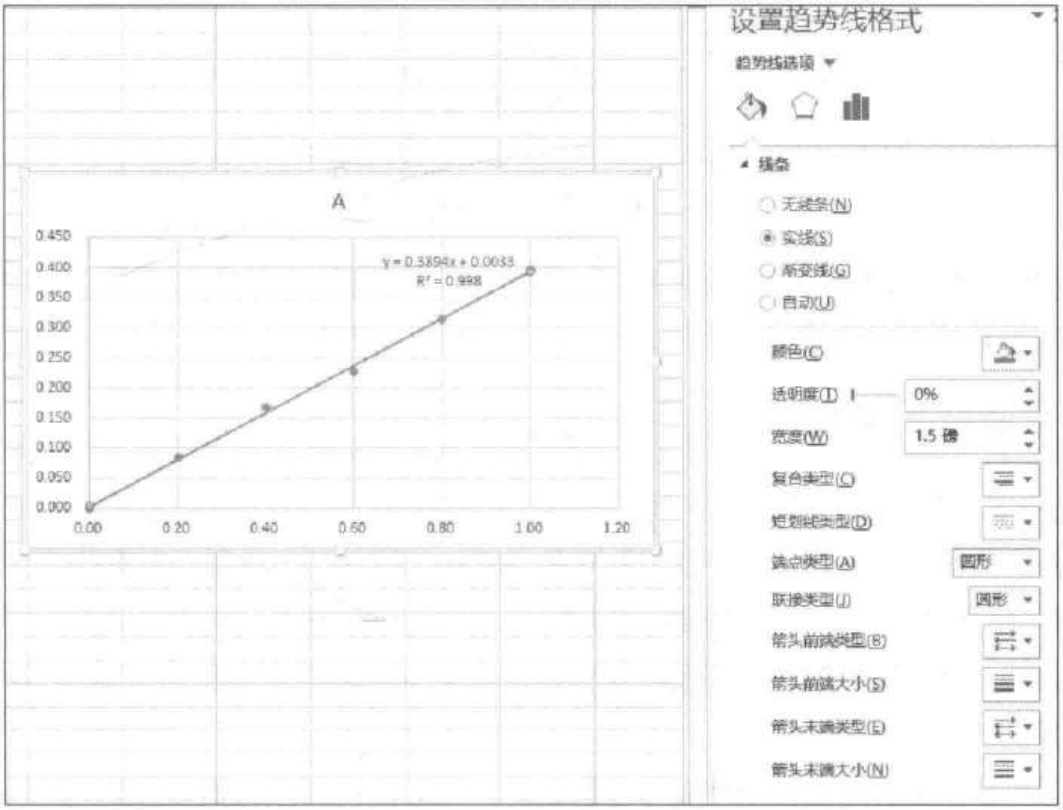


图 1-8　设置趋势线格式

(5) 选中“+”图标，点击坐标轴标题，对横坐标和纵坐标命名，如图 1-9、图 1-10 所示。

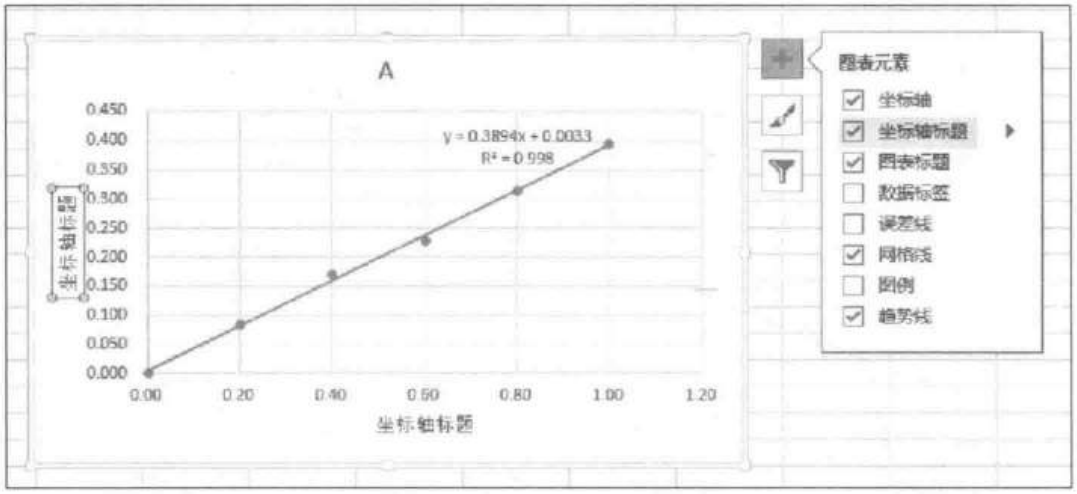


图 1-9　添加坐标轴标题

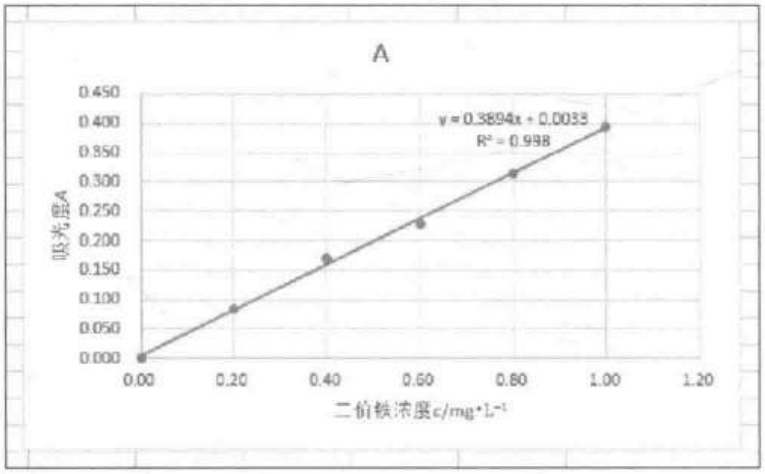


图 1-10　对横坐标、纵坐标命名

(6) 对自动生成的图表可以进行缩放、移动、复制和删除等操作，也可以点击图表的任一部分(如标题、图例、坐标轴、绘图区等)，对其进行修改或美化。

1.4.4　实验报告书写要求

1. 化学实验课的学习方法

预习：实验前必须进行充分的预习和准备，并写出预习报告，做到心中有数，这是做好实验的前提。首先，阅读实验教材和教科书中的有关内容，明确实验的目的；其次，了解实验内容、有关原理、步骤、操作过程和实验时应注意的地方，认真思考实验前应准备的问题；最后，写好预习报告。

操作：应按拟定的实验操作计划与方案进行。做到轻(动作轻、讲话轻)，细(细心观察、细致操作)，准(试剂用量准，结果及其记录准确)，洁(使用的仪器清洁、实验桌面整洁、实验结束后把实验室打扫干净)。在实验全过程中，应集中注意力，独立思考解决问题。如果发

现实验现象和理论不符合，应认真检查原因，并细心地重做实验。自己难以解释时可请指导教师解答。在实验过程中应该保持肃静，严格遵守实验室工作规则。

实验报告：做完实验后，应解释实验现象，并作出结论，或对实验数据进行计算和处理。

2. 撰写实验报告的意义

实验报告是描述、记录、讨论某项实验的过程和结果的报告，它是科技报告中应用范围最为广泛的一种报告形式。

实验报告中主要实验步骤和方法一般都由教师拟定，目的是为了验证某一学科的定律或结论，训练学生的动手能力和表达能力，虽然没有重大的文献价值，但也是教学中的一个重要环节。学生完成实验后，撰写实验报告是对实验结果进一步分析、归纳和提高的过程，也是培养严谨的科学态度、实事求是精神的重要措施。

实验报告形式很多，从内容上看也千差万别，但是从写作的角度来看，所有实验报告存在着共同标准，即正确性、客观性、公正性、确证性、可读性。

3. 实验报告的一般格式要求

实验报告的内容应包括实验名称、实验目的、实验原理、实验用品、实验步骤、实验现象与原始数据、数据处理、实验结果及讨论、结论与反思等栏目。实验报告的书写应做到字迹工整、简明扼要、清洁整齐，不能草率应付或抄袭编造，要如实反映实验的情况。一般格式要求如下所述。

（1）实验名称

每篇实验报告都有名称。实验名称应该简洁、鲜明、准确。

（2）实验目的

实验目的是指为什么要进行此项实验，经过此项实验应掌握什么化学原理和方法、实验知识和技能。

（3）实验原理

实验原理是进行实验的理论依据。常要求给出反应方程式，包括主要反应、潜在的副反应、反应机理，为了方便化学计量，要配平主反应的方程式。

（4）实验用品

应列出实验所需的主要仪器设备和材料，对于特殊的仪器、药品、材料要加以介绍，如应附上熔点、沸点、相对分子质量及密度等有用的数据，以便实验中使用和日后备查。

（5）实验步骤

实验步骤通常都是按操作时间先后分成几步进行，并在前面标注上序号。操作过程的说明要简单明了、清晰准确，特别是实验中需注意和小心操作的地方要着重注明。实验步骤有时可画出用箭头表示的示意图，这样不仅可减少文字描述，而且看上去更加清晰明了。

（6）实验现象与原始数据

应及时、正确、客观地记录实验现象与原始数据，绝不能靠回忆，对于实验中出现的异常现象和异常数据要记下当时的情况，以利于事后分析。

（7）数据处理

数据处理是对整个实验记录的处理。数据应是实验中记录的原始数据，可以列表加以整理。表格要精心设计，易于显示数据的变化规律及参数之间的相互关系。项目栏要列出所测的数据名称、代号及量纲，数据处理方法必须符合规定。对于合成化合物的实验还应有反应的产率；对于分离、提纯化合物的实验还应有回收率。

（8）实验结果

实验结果是整个实验的核心和成果，为了准确起见，应采用专业化学术语来描写。对于定性和合成实验，其结果部分主要描述和分析实验中所发生的现象，如化学实验中化学反应速率的快慢，放热还是吸热，生成物的形态、颜色及气味、产量等。

（9）讨论、结论与反思

讨论是对影响实验的主要因素、异常现象或数据的解释。可对实验方法及装置提出改进建议，也可根据自己实验取得的经验对如何提高与扩大实验结果提出建议，也可根据实验中观察到的现象，将实验结果与理论结果相对照，解释它们之间存在的差异，还可讨论测量误差产生的原因。结论是根据实验结果所作的最后判断，叙述时可以引用关键性数据与结果，采用明确、肯定的语言。反思是对整个实验进行一次复盘，总结实验成功的经验和失败的教训。

第 2 章
化学实验基本操作

2.1 常用玻璃仪器的洗涤和干燥

2.1.1 玻璃仪器的洗涤

化学实验中使用的玻璃仪器应洗净，外观清洁、透明，器壁均匀地附着一层水膜，既不聚成水滴，也不成股流下。常用的洗涤剂有如下几类。

1. 去污粉


玻璃仪器的洗涤

实验室中常用的烧杯、锥形瓶、量筒等玻璃器皿，可用水冲洗去除黏附的灰尘及可溶性污物。洗涤时先向容器内注入约容积 1/3 的水，稍用力振荡后把水倒掉，如此反复冲洗数次。当容器内壁附有不易冲洗掉的污物时，可用毛刷刷洗，通过毛刷对器壁的摩擦去掉污物。刷洗时需要选用合适的毛刷，按所洗涤的仪器的类型、规格（口径）大小来选择。洗涤试管和烧瓶时，用端头有直立竖毛的毛刷刷洗后，再用水连续振荡数次。冲洗或刷洗后，再用蒸馏水或去离子水淋洗三次。对于以上两法都洗不掉的污物则可用毛刷蘸少量去污粉或合成洗涤剂刷洗。

去污粉由碳酸钠、白土、细沙等混合而成，利用碳酸钠的碱性去除油污，利用细沙的摩擦作用和白土的吸附作用增强对玻璃仪器的清洗效果。将要刷洗的玻璃仪器先用少量水润湿，撒入少量去污粉，然后用毛刷刷洗。玻璃仪器经刷洗后，用自来水冲掉去污粉，然后用蒸馏水或去离子水洗三次，去掉自来水中带来的钙、镁、铁、氯等离子，水洗原则是少量多次。也可用合成洗涤剂采用同样的方法进行刷洗。

洗干净的仪器倒置时，仪器中存留的水可以完全流尽而仪器不留水珠或油花。出现水珠或油花的仪器应当重新洗涤。洗净的仪器不能用纸或抹布擦干，以免将脏物或纤维留在器壁上。

2. 铬酸洗液

滴定管、移液管、容量瓶等具有精确刻度的仪器，常用铬酸洗液浸泡 15 min 左右，再用自来水冲净残留在器皿上的洗液，然后用蒸馏水润洗 2~3 次。

铬酸洗液（简称洗液）的配制：称取 10 g 工业纯 $K_2Cr_2O_7$（或 $Na_2Cr_2O_7$）置于 500 mL 烧杯中，先用少量水溶解，在不断搅动下，慢慢注入 200 mL 浓硫酸（工业纯），待 $K_2Cr_2O_7$ 全部溶解并冷却后，将其保存于磨口瓶中。所配的洗液为暗红色液体。因浓硫酸易吸水，用后应将磨口玻璃塞子塞好。

使用洗液应按如下顺序操作：

（1）用洗液洗涤前，凡能用毛刷洗刷的仪器必须先用自来水和毛刷洗刷，倾尽水，以免洗液被稀释后降低洗涤效果。

（2）用洗液洗涤过的仪器，应先用自来水冲净，再用蒸馏水润洗内壁 2~3 次。

（3）洗液用过后必须倒回原磨口瓶中，以备下次再用。当洗液变为绿色失效时，可倒入废液桶中，绝不能倒入下水道，以免腐蚀下水管道、污染环境。

（4）洗液为强氧化剂，腐蚀性强，使用时特别注意不要溅到皮肤和衣服上。

需要说明的是，洗液不是万能的，有些污垢的去除洗液也无能为力。例如，被 MnO_2 沾污的器皿，用洗液是无效的，此时可用草酸、盐酸或酸性 Na_2SO_3 溶液等还原剂洗去污垢。

3. 其他洗涤剂

（1）NaOH-$KMnO_4$ 水溶液，适用于洗涤油污及有机物。洗后在器皿中留下的 $MnO_2 \cdot nH_2O$ 沉淀物可用 HCl-$NaNO_2$ 混合液、酸性 Na_2SO_3 或热草酸溶液等洗去。

（2）KOH-乙醇溶液，适用于洗涤被油脂或某些有机物沾污的器皿。

2.1.2 玻璃仪器的干燥

玻璃仪器的干燥有如下几种方法。

（1）晾干：目的是让残留在仪器内壁的水分自然挥发而使仪器干燥。

（2）烘箱烘干：仪器口朝下，在烘箱的最下层放一陶瓷盘，接住从仪器上滴下来的水，以免损坏电热丝。

（3）烤干：烧杯、蒸发皿等可放在石棉网上，用小火烤干，试管可用试管夹夹住，在火焰上来回移动，直至烤干，但管口须低于管底。

（4）气流烘干：试管、量筒等适合在气流烘干器上烘干。

（5）电热风吹干。注意：带有刻度的计量仪器不能用加热的方法进行干燥。

2.2 加热基本操作

2.2.1 加热装置及其使用方法

加热是实验室中常用的实验手段。这里主要介绍用酒精灯、酒精喷灯、煤气灯、水浴、油浴、沙浴,以及电等进行加热的方法。

1. 酒精灯加热

酒精灯加热的温度一般可达 400~500℃。酒精灯正常火焰分为焰心、内焰(还原焰)和外焰(氧化焰)三层(图 2-1)。



图 2-1 酒精灯火焰

酒精灯加热方法和使用注意事项如下:

(1) 加热时应使用外焰加热,因为外焰温度最高。

(2) 用酒精灯加热液体时,可以使用试管、烧瓶、烧杯、蒸发皿。在加热固体时可用干燥的试管、蒸发皿等。有些仪器如集气瓶、量筒、漏斗等是不允许用酒精灯加热的。烧杯、烧瓶不可直接放在火焰上加热,需要垫石棉网。

(3) 加热时不要使玻璃容器的底部与灯芯接触,也不要离得很远,距离过近或过远都会影响加热效果。热的玻璃容器不要立即用冷水冲洗,以免破裂,也不要立即放在实验台上,以免烫坏实验台面。

(4) 如果玻璃容器外壁有水,应在加热前先擦拭干净,然后加热,以免容器炸裂。

(5) 绝对禁止用酒精灯引燃另一盏酒精灯。

(6) 不要碰倒酒精灯,万一不慎洒出的酒精燃烧起火,不要惊慌,应立即用湿抹布扑盖。

(7) 熄灭酒精灯时要用酒精灯的灯帽盖灭火焰,盖灭后再重复盖一次,以避免以后使用时灯帽打不开。不可用嘴吹灭酒精灯,否则可能将火焰沿灯颈压入灯内,引起火灾或爆炸。

(8) 酒精灯内酒精的体积应大于酒精灯容积的 1/4,小于其容积的 2/3。

2. 酒精喷灯加热

酒精喷灯分座式和挂式两类(图 2-2),加热温度可达 700~1 000℃。酒精喷灯加热方法和使用注意事项如下:

(1) 使用酒精喷灯前,首先用捅针捅一捅酒精蒸气出口,以保证出气口畅通。

(2) 借助小漏斗向酒精壶内添加酒精,酒精壶内的酒精不能装得太满,以不超过酒精壶容积(座式酒精灯)的 2/3 为宜。

(3) 打开酒精壶的开关,拧紧酒精灯旋钮,座式酒精灯直接进行下一步;然后往预热盘

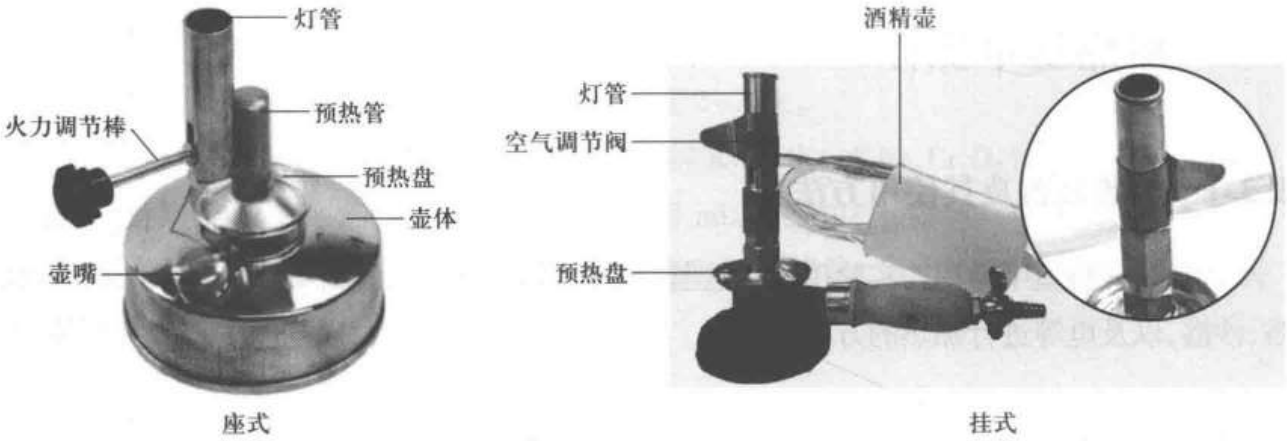


图 2-2　酒精喷灯

里注入一些酒精，点燃酒精使灯管受热；待酒精接近燃完且在灯管口有火焰时，上下移动调节器调节火焰为正常火焰。

（4）用毕后，挂式酒精灯先关闭酒精壶的开关，待橡胶管内和灯内的酒精燃烧完后，火焰自然熄灭，再关紧酒精灯旋钮。座式酒精灯可用湿布或石棉网等盖在灯管口，火焰熄灭。若长期不用时，须将酒精壶内剩余的酒精倒出。

3. 煤气灯加热

煤气灯是实验室中常用的实验用品，其加热温度可达 1 000℃。煤气灯种类虽多，但其构造、原理基本相同。最常用的煤气灯如图 2-3 所示。

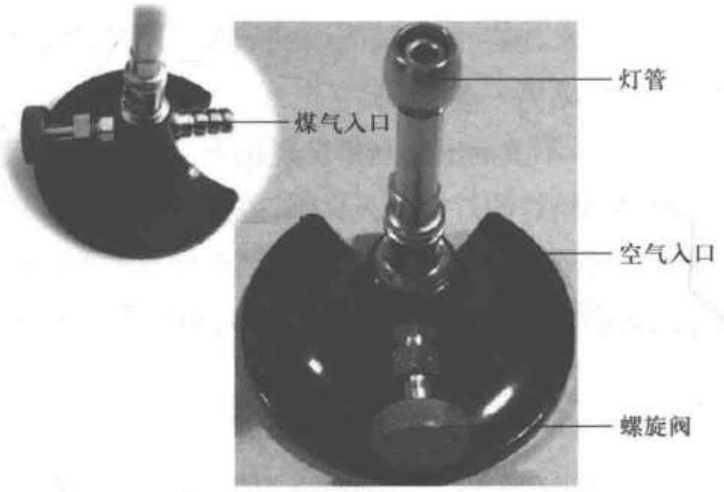


图 2-3　煤气灯构造

煤气灯由灯座和灯管组成。灯座由铸铁构成，灯管一般是铜管。灯管通过螺口连接在灯座上。空气的进入量可通过灯管下部的几个圆孔调节。灯座的侧面有煤气入口，用橡胶管与煤气管道的阀门连接，在另一侧有调节煤气进入量的螺旋阀（针），逆时针进气，顺时针关闭。根据需要量来调节煤气的进入量。

煤气灯加热方法和使用注意事项如下：

（1）煤气灯的点燃。向下旋转灯管，关闭空气入口；先擦燃火柴，后打开煤气灯开关，将煤气灯点燃。

（2）煤气灯火焰的调节。调节煤气的开关或螺旋阀，使火焰保持适当的高度。这时煤气燃烧不完全且产生炭粒，火焰呈黄色，温度不高。向上旋转灯管调节空气进入量，使煤气完全燃烧，这时火焰由黄变蓝，直至分为三层，称为正常火焰（图 2-4）。

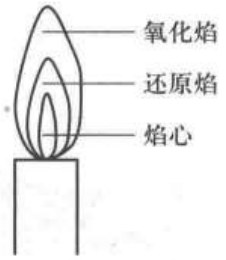


图 2-4　正常火焰

焰心（内层）：煤气和空气混合并未燃烧，颜色灰黑，温度低，约为 300℃。

还原焰（中层）：煤气燃烧不完全，火焰含有炭粒，具有还原性，称为还原焰。还原焰火焰呈淡蓝色，温度较高。

氧化焰（外层）：煤气完全燃烧，过剩的空气使火焰具有氧化性，称为氧化焰。氧化焰火焰呈淡紫色，温度高，可达 700～1 000℃。

实验时，一般用氧化焰来加热，根据需要可调节火焰的大小。当空气或煤气的进入量调节不合适时，会产生不正常火焰，如图 2-5 所示。当空气和煤气进入量都很大时，火焰离开灯管燃烧，称为临空火焰。当火柴熄灭时，火焰也立即熄灭。当空气进入量很大而煤气量很小时，煤气在灯管内燃烧，管口上有细长火焰，这种火焰称为侵入火焰。侵入火焰会把灯管烧得很热，应加以注意，以免烫手。遇到不正常火焰时，要关闭煤气开关，待灯管冷却后重新调节再点燃。

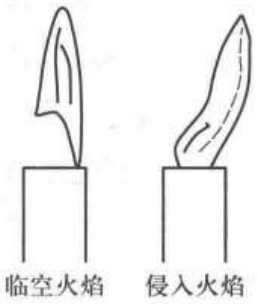


图 2-5　不正常火焰

用煤气灯可以直接加热试管，烧杯、锥形瓶、烧瓶等玻璃容器应放在石棉网上加热。

4. 水浴加热

当被加热物质要求受热均匀且温度不超过 100℃时，可采用水浴加热。它是通过热水或水蒸气加热盛在容器中的物质。

实验室经常用恒温水浴锅（图 2-6）进行加热。恒温水浴锅用电加热，可自动控制温度和同时加热多个样品。水浴锅内盛水不要超过其容积的 2/3，被加热的容器不要碰到水浴锅底。



图 2-6　恒温水浴锅

5. 油浴和沙浴加热

当被加热物质要求受热均匀且温度高于 100℃时，可采用油浴或沙浴加热。油浴加热与水浴加热方法相似。沙浴加热是在铁制沙盘中装入细沙，将被加热容器下部埋在沙中，用煤

气灯或电炉加热沙盘。沙浴加热温度可达 300~400℃。

6. 电加热

实验室常用磁力加热搅拌器、电热套、管式炉、马弗炉(图 2-7)等进行电加热。



磁力加热搅拌器　　电热套　　管式炉　　马弗炉

图 2-7　电加热装置

磁力加热搅拌器适用于加热或加热搅拌同时进行,适用于黏度不大的液体,或者固液混合物。将搅拌磁子放入液体,磁力加热搅拌器底座产生磁场后,带动搅拌磁子做圆周循环运动,从而达到搅拌液体的目的。

电热套是实验室常用的一种加热仪器,由无碱玻璃纤维和金属加热丝编制的半球形加热内套和控制电路组成,多用于玻璃容器的精确控温加热,具有升温快、温度高、操作简便、经久耐用等特点,是精确控温加热实验的常用仪器。大部分加热套都与电磁搅拌结合,方便使用。

管式炉利用电热丝或硅碳棒加热,温度可分别达 950℃和 1 300℃。炉膛中放一根耐高温的石英玻璃管或瓷管,管中再放入盛有反应物的瓷舟,使反应物在空气或其他气氛中受热。管式炉的温度用温度控制仪连接热电偶来控制,热电偶是将两根不同的金属丝一端焊接在一起制成的,使用时把未焊接的一端连接在毫伏计正、负极上,焊接端伸入炉膛内。温度愈高,热电偶热电势愈大,由毫伏计指针偏离零点远近指示温度的高低。

马弗炉也是利用电热丝或硅碳棒加热的高温炉,炉膛呈长方体,很容易放入要加热的坩埚或其他耐高温的容器。

2.2.2　常用加热操作

1. 用试管加热液体

(1) 加热前试管外壁应干燥。

(2) 试管中液体的体积不得超过试管容积的 1/3,液体过多,沸腾时会溢出管外,振荡时也容易将液体甩出。

(3) 试管须用试管夹夹持,如图 2-8(a)所示。夹持试管时,张开试管夹,由试管底部向上套入(取下时,向下由试管底部取出),夹在离管口 1/3 处。手握试管夹的方法是,右手拇

指、食指、中指握持试管夹长柄。不要用拇指按短柄，以防不慎使试管脱落。

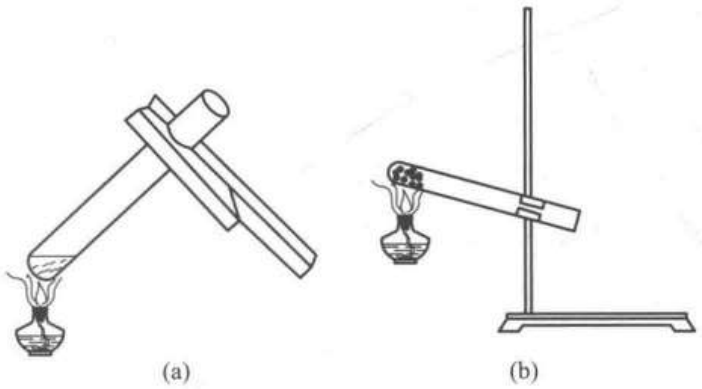


图 2-8　试管中液体（a）和固体（b）的加热

（4）加热时，应将试管倾斜，与桌面呈 45°~ 60°为宜（使管内液体受热面和蒸发面增大，沸腾时较均匀）。试管口不得对着自己或他人，更不得对着试管口观察，以防液体暴沸时从管口喷出伤人。

（5）先加热试管中液体的中上部，再使加热部位慢慢向下移动，最后加热液体下部，并不断摇动试管，以使管内液体受热均匀（不得长时间固定加热某一部位，以防局部过热，使液体喷出管外）。用酒精灯的外焰（温度最高）加热，不能使试管底部接触灯芯，以防引起试管炸裂。

2. 用试管加热固体

（1）试管口应略向下倾斜[图 2-8(b)]，否则固体受热产生的水蒸气在管中冷凝回流到试管底部，易使试管炸裂。

（2）一般用铁夹夹持在试管管口处，固定在铁架台上。

（3）加热时先移动酒精灯使试管的中下部受热均匀，再将火焰固定在固体物质部分加热。

3. 用烧杯加热

为了加速物质的溶解或促进物质的蒸发，加热较多量液体时常用烧杯。烧杯中液体的体积以不超过烧杯容积的 2/3 为宜。加热前要把烧杯外面的液体擦净，然后把烧杯放在垫有石棉网的铁三角或铁环上加热。

4. 用烧瓶加热

蒸馏液体或加热液体反应物制取气体时常用烧瓶。加热烧瓶的操作和加热烧杯相似，不同之处是烧瓶一定要放在垫有石棉网的铁环上加热，并用烧瓶夹将瓶颈固定。

5. 用蒸发皿加热

浓缩稀溶液时，常用蒸发皿进行加热。加热时，蒸发皿中液体的体积不能超过蒸发皿容积的 2/3，否则沸腾时易溅出；蒸发皿要放在泥三角或铁环上直接加热（有时也用水浴加热）。如果是对溶液进行加热，为了使溶液受热均匀并促进溶剂蒸发，要用玻璃棒不断搅拌溶液，浓缩到一定程度后，冷却即可析出晶体；蒸干溶剂时，应在溶剂即将蒸干时停止加热，用余热将剩余溶剂蒸干，以防晶体迸溅或因过热而发生化学反应。

6. 用坩埚加热

欲高温加热固体或灼烧沉淀时，应用坩埚加热。加热时，要把坩埚放在泥三角或铁环上，用酒精灯或煤气灯加热（图 2-9）。为达到更高温度，可把坩埚斜放在泥三角上，半盖盖子，使灯焰直接喷在坩埚盖上再反射到坩埚里面的物质上直接加热。

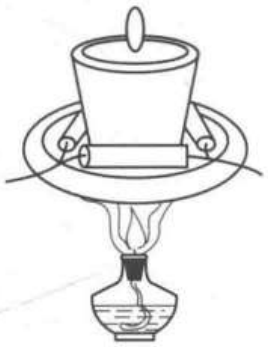


图 2-9　坩埚加热

取放坩埚时应用坩埚钳夹取，取高温坩埚需预热坩埚钳的尖端或待坩埚冷却后再夹取。瓷坩埚受热温度不宜超过 1 200℃，也不能用来熔化烧碱、纯碱及氟化物，以防瓷釉遭受破坏。坩埚耐高温，但不宜骤冷。热坩埚取下后，应放在石棉网上冷却。

2.3　玻璃工基本操作

2.3.1　玻璃管（棒）的截断和熔光

1. 截断

将玻璃管（棒）平放在桌面上，依需要的长度左手按住要切割的部位，右手用锉刀的棱边（或薄片小砂轮）在要切割的部位按一个方向（不要来回锯）用力锉出一道凹痕（图 2-10）。锉出的凹痕应与玻璃管（棒）垂直，这样才能保证截断后的玻璃管（棒）截面平整。然后双手持玻璃管（棒），两拇指齐放在凹痕背面[图 2-11(a)]，并轻轻地由凹痕背面向外推折，同时两食指和拇指将玻璃管（棒）向两边拉[图 2-11(b)]，如此将玻璃管（棒）截断。

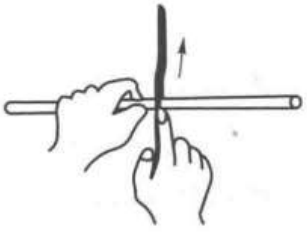
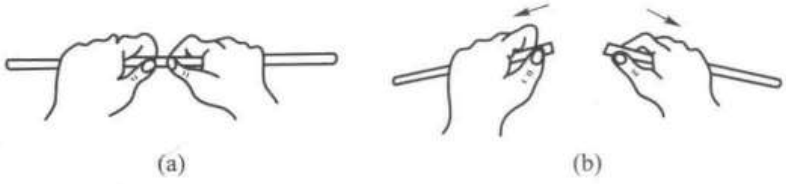


图 2-10　玻璃管的锉痕



(a)　(b)

图 2-11　玻璃管的截断

2. 熔光

玻璃管(棒)截断面的边缘很锋利,容易割破皮肤、橡胶管或塞子,所以必须放在火焰中熔烧,使之平滑,这个操作称为熔光(或圆口)。将刚切割的玻璃管(棒)的一头插入火焰中熔烧。熔烧时,角度一般为45°,并不断来回转动玻璃管(棒)(图2-12),直至管口变成红热平滑为止。

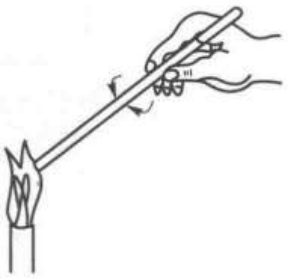


图2-12 熔光

熔烧时,加热时间过长或过短都不好,过短,管(棒)口不平滑;过长,管径会变小。转动不匀,会使管口不圆。灼热的玻璃管(棒),应放在石棉网上冷却,切不可直接放在实验台上,以免烧焦台面,更不要用手去摸,以免烫伤。

2.3.2 玻璃管的弯曲与拉细

1. 弯曲

(1) 烧管

先将玻璃管用小火预热一下,然后双手持玻璃管,把要弯曲的部位斜插入酒精喷灯(或煤气灯)火焰中,以增大玻璃管的受热面积(也可在灯管上罩以鱼尾灯头扩展火焰,以增大玻璃管的受热面积)。若灯焰较宽,也可将玻璃管平放于火焰中,同时缓慢而均匀地不断转动玻璃管,使之受热均匀(图2-13)。两手用力均等,转速缓慢一致,以免玻璃管在火焰中扭曲。加热至玻璃管发黄变软时,即可自火焰中取出,进行弯管。

(2) 弯管

将变软的玻璃管取离火焰后稍等一两秒钟,使各部温度均匀,用"V"字形手法[两手在上方,玻璃管的弯曲部分在两手中间的正下方,见图2-14(a)]缓慢地将其弯成所需的角度。也可采用吹气法进行弯管[图2-14(b)]。弯好后,待其冷却变硬后方可撒手,将其放在石棉网上继续冷却。冷却后,应检查其角度是否准确,整个玻璃管是否处于同一个平面上。120°以上的角度可一次弯成,但弯制较小角度的玻璃管,或灯焰较窄,玻璃管受热面积较小时,需分几次弯制(切不可一次完成,否则弯曲部分的玻璃管会变形)。首先弯成一个较大的角度,然后在第一次受热弯曲部位稍偏左或稍偏右处进行第二次加热弯曲,如此第三次、第四次加热弯曲,直至变成所需的角度为止。弯管好坏的比较见图2-15。

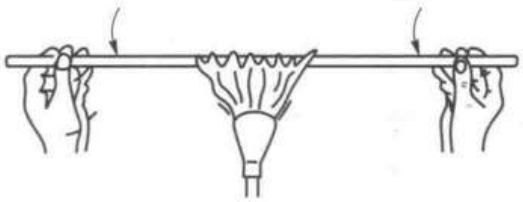


图2-13 烧管方法

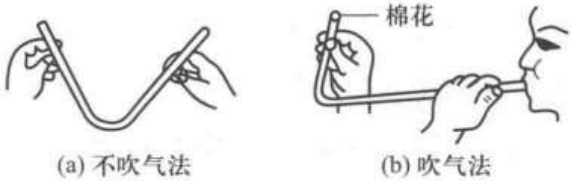


图2-14 弯管方法



图 2-15　弯管好坏的比较

2. 拉细——制备毛细管和滴管

(1) 烧管

拉细玻璃管时,加热玻璃管的方法与弯玻璃管时基本相同,不过要烧得时间长一些,玻璃管软化程度更大一些,烧至红黄色。

(2) 拉管

待玻璃管烧成红黄色软化后,取出火焰,两手顺着水平方向边拉边旋转玻璃管(图 2-16),拉到所需要的细度时,一手持玻璃管向下垂一会儿。冷却后,按需要长短截断,形成两个尖嘴管。如果要求细管部分具有一定的厚度,应在加热过程中当玻璃管变软后,将其轻缓向中间挤压,缩短它的长度,使管壁增厚,然后按上述方法拉细。

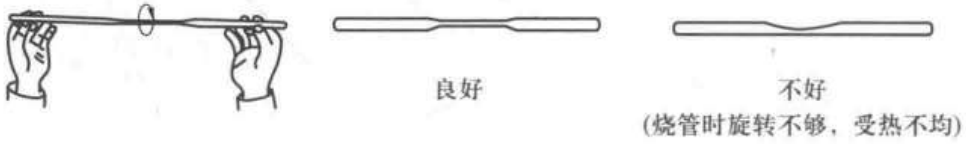


图 2-16　拉管方法和拉管好坏的比较

(3) 滴管的扩口

将未拉细的另一端玻璃管口以 40° 角斜插入火焰中加热,并不断转动。待管口灼烧至红热后,将金属锉刀柄斜插入管口内迅速而均匀地旋转(图 2-17),使其管口扩开。另一扩口的方法是待管口烧至稍软化后,将管口垂直放在石棉网上,轻轻向下按一下,使其管口扩开。冷却后,装上橡胶头即成滴管。



图 2-17　玻璃管扩口

2.3.3　塞子的钻孔

容器上常用的塞子有软木塞、橡胶塞和玻璃磨口塞。软木塞易被酸或碱腐蚀,但与有机物的作用较小。橡胶塞可以把容器口塞得很严密,但对盛有机溶剂和强酸的容器并不适用。相反,盛碱性物质的容器常用橡胶塞。玻璃磨口塞不仅能把容器口塞得严密,且除氢氟酸和碱性物质外,可作为盛装一切液体或固体容器的塞子。为了能在塞子上装置玻璃管、温度计等,塞子需预先钻孔。常用的钻孔器是一组直径不同的金属管。它的一端有柄,另一端很锋

利，可用来钻孔。另外还有一根带柄的铁条，在钻孔器金属管的最内层管中，称为捅条，用来捅出钻孔时嵌入钻孔器中的橡胶或软木。

1. 塞子大小的选择

塞子的大小应与仪器的口径相匹配，塞子塞进瓶口或仪器口的部分不能少于塞子本身高度的1/2，也不能多于2/3，如图2-18所示。



图2-18　塞子大小的选取

2. 钻孔器大小的选择

选择一个比要插入橡胶塞的玻璃管口径略粗一点的钻孔器，因为橡胶塞有弹性，孔道钻成后由于收缩而使孔径变小。

3. 钻孔方法

如图2-19所示，将塞子小头朝上平放在实验台上的一块垫板上（避免钻坏实验台面），左手用力按住塞子，不得移动，右手握住钻孔器的手柄，并在钻孔器前端涂点甘油或水。将钻孔器按在选定的位置上，沿一个方向，一面旋转一面用力向下钻动。钻孔器要垂直于塞子的面上，不能左右摆动，更不能倾斜，以免把孔钻斜。钻至深度约达塞子高度一半时，反方向旋转并拔出钻孔器，用捅条捅出嵌入钻孔器中的橡胶或软木。然后调换塞子大头，对准原孔的方位，按同样的方法钻孔，直到两端的圆孔贯穿为止。也可以不调换塞子的方位，仍按原孔直接钻通到垫板上为止。拔出钻孔器，再捅出嵌入钻孔器中的橡胶或软木。



图2-19　钻孔方法

孔钻好以后，检查孔道是否合适，如果选用的玻璃管可以毫不费力地插入塞孔里，说明塞孔太大，塞孔和玻璃管之间不够严密，塞子不能使用。若塞孔略小或不光滑，可用圆锉适当修整。

2.3.4　玻璃导管与塞子的连接

将选定的玻璃导管插入并穿过已钻孔的塞子，一定要使所插入导管与塞孔严密套接。先用右手拿住导管靠近管口的部位，并用少许甘油或水将管口润湿[图2-20(a)]，然后左手拿住塞子，将导管口略插入塞子，再用柔力慢慢地将导管转动着逐渐旋转进入塞子[图2-20(b)]，并穿过塞孔至所需的长度为止。也可以用布包住导管，将导管旋入塞孔[图2-20(c)]。如果用力过猛或手持玻璃导管离塞子太远，都有可能将玻璃导管折断，刺伤手掌。

温度计插入塞孔的操作与上述方法一样，但开始插入时，要小心防止温度计的水银球破裂。

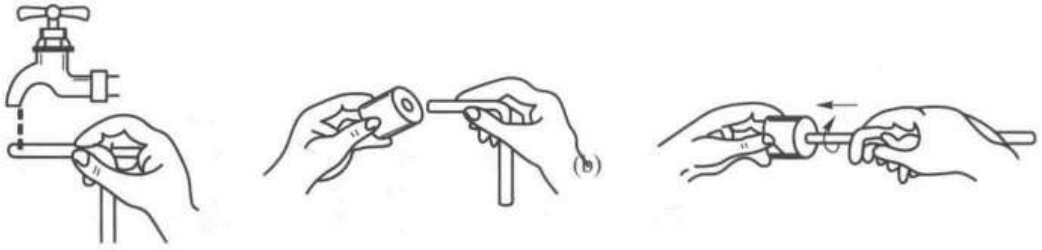


图 2-20　玻璃导管与塞子的连接

简单玻璃工操作

2.3.5　实验用具制作实例

1. 小玻璃棒

截取 18 cm 长的玻璃棒，将中部置火焰上加热，拉细到直径约为 1.5 mm 为止。冷却后用三角锉刀在细处切断，并将断处熔成小球，将玻璃棒另一端熔光，冷却，洗净后便可使用（图 2-21）。

2. 滴管

截取 26 cm 长（内径约 5 mm）的玻璃管，将中部置火焰上加热，拉细玻璃管。要求玻璃管细部的内径为 1.5 mm，毛细管长约 7 cm，切断并将口熔光。把另一端加热至发软，然后在石棉网上压一下，使管口外卷，冷却后，套上橡胶头即制成滴管（图 2-22）。

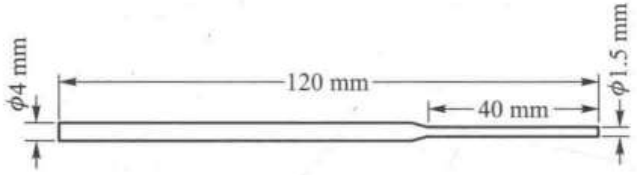


图 2-21　小玻璃棒

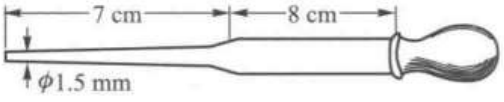


图 2-22　滴管

3. 洗瓶

准备 500 mL 聚氯乙烯塑料瓶一个，适合塑料瓶瓶口大小的橡胶塞一个，33 cm 长玻璃管一根（两端熔光）。

（1）按照前面介绍的塞子钻孔的操作方法，将橡胶塞钻孔。

（2）按照图 2-23 的形状，依次将 33 cm 长玻璃管一端 5 cm 处在酒精喷灯上加热后拉一尖嘴，弯成 60° 角，插入橡胶塞塞孔后，再将另一端弯成 120° 角，即制成一个洗瓶。多余的玻璃管截断去除。



图 2-23　洗瓶

4. 注意事项

（1）切割玻璃管、玻璃棒时要防止划破手。

（2）使用酒精喷灯前，必须先准备一块湿抹布备用。

（3）灼热的玻璃管、玻璃棒，要按照先后顺序放在石棉网上冷却，切不可直接放在实验台上，防止烧焦台面；未冷却之前，也不要用手去摸，防止烫伤。

（4）装配洗瓶时，拉好玻璃管尖嘴、弯好 60° 角后，先装橡胶塞，再弯 120° 角，并且注意 60° 角与 120° 角在同一方向、同一平面上。

2.4 容量仪器使用方法

量筒、移液管、容量瓶和滴定管等是用来度量液体体积的容量仪器。读取量筒、移液管、滴定管内液体体积时，要使视线与管内液面保持水平，读取与弯月面相切的刻度，视线偏高或偏低都会造成误差。

1. 量筒

量筒用于量取一定体积的液体，有 10 mL、25 mL、50 mL、100 mL 等规格，实验中可根据所取溶液的体积来选用。取液体时，先取下试剂瓶瓶塞并把它倒置在桌面上，一手拿量筒，一手拿试剂瓶（注意不要让瓶上的标签朝下），然后倒出所需量的试剂，最后将瓶口在量筒上靠一下，再使试剂瓶竖直，以免留在瓶口的液滴流到瓶的外壁上（倒出的试液绝不允许再倒回试剂瓶）。读取量筒内液体的体积时要按图 2-24 所示，使视线与量筒内液体的弯月面的最低处保持水平，偏高或偏低都会读不准而造成误差。



量筒的使用

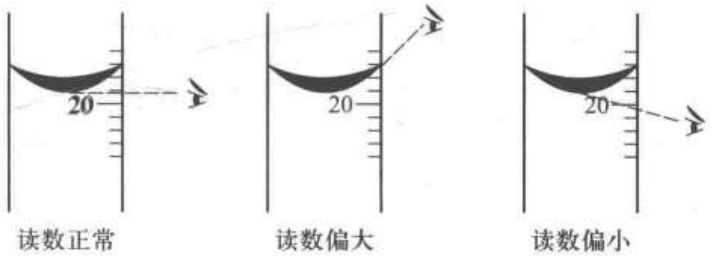


图 2-24　视线对量筒读数的影响

2. 移液管和吸量管

移液管是中部有近球形肚的玻璃管。管的上部有一刻线标明体积，流出的溶液的体积与管上所标明的体积相同。常用的移液管有 5 mL、10 mL、25mL 等规格。准确移取一定体积溶液时，可用移液管。吸量管中部没有近球形的肚，管上带有分度，可以用来移取不同体积的溶液。吸量管一般只用于量取小体积的溶液，但用吸量管量取溶液的准确度不如移液管。这里所指的溶液均以水为溶剂，若为非水溶剂，则体积稍有不同。

(1) 润洗

使用前先用少量洗液润洗,然后依次用自来水润洗三次、蒸馏水润洗三次,洗净的移液管和吸量管整个内壁和下部的外壁不挂水珠。移取溶液前再用少量移取液润洗三次。润洗移液管时,为避免溶液稀释或沾污,可将溶液转移至小烧杯中吸取。首先吸入少量溶液至移液管中,将移液管慢慢放平,并旋转使移液管内壁全部润湿,然后将管直立,将管中液体沿烧杯内壁放出,然后再将小烧杯中的液体沿管的外壁下部倒出(弃去)。这样一次即可将移液管内壁、小烧杯内壁和移液管下部的外壁同时润洗一遍。如此操作三次后,将移液管直接插入容量瓶或将溶液倒入小烧杯中吸取。



移液管的使用

(2) 吸取溶液

右手拇指和中指拿住管颈刻线的上部[图 2-25(左)],左手拿洗耳球将溶液吸入管内至刻线以上,拿去洗耳球,随即右手食指的指肚按住管口。将移液管离开液面,靠在器壁上,稍微放松食指,同时轻轻转动移液管,使液面缓慢下降。当液面与刻线相切时,立即按紧食指使溶液不再流出。

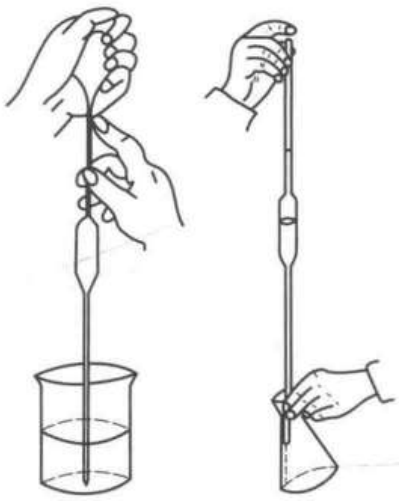


图 2-25 吸取溶液(左)和放出溶液(右)

(3) 放出溶液

把移液管的尖嘴靠在接收容器内壁上,让接收容器倾斜而移液管直立。放开食指使溶液自由流出,如图 2-25(右)所示。待溶液不再流出时,等 15 s 后再取出移液管。最后尖嘴内余下的少量溶液,不可吹入接收容器中,因原来标定移液管容积时,这点容积已不计在内(如移液管上有一个“吹”字,则一定要将尖嘴内余下的少量溶液吹入接收容器中),这样从管中流出的溶液体积正好是管上标明的体积。

3. 容量瓶

容量瓶是细颈的平底瓶,配有磨口玻璃塞或塑料塞,容量瓶上标明了使用的温度和容积,瓶颈上有刻线。容量瓶用来配制准确浓度的溶液。使用方法如下:

(1) 检查瓶塞是否严密

在容量瓶内加水,塞上瓶塞,右手食指按住瓶塞,其余手指拿瓶颈刻线以上部分,左手用指尖托住瓶底边缘,将瓶倒置 2 min,如不漏水,将瓶直立,瓶塞旋转 180°后再次检漏,如不漏水才能使用。为避免塞子打破或遗失,应用橡皮筋把塞子系在瓶颈上。

(2) 洗涤

容量瓶的洗涤方法与移液管相似。使用前用少量洗液润洗后,依次用自来水润洗三次、蒸馏水润洗三次。

(3) 配制溶液

用容量瓶配制溶液时，如是固体物质，先要在烧杯内溶解，再转移到容量瓶中(图 2-26)。用蒸馏水冲洗烧杯几次，洗涤液转入容量瓶中，然后慢慢往容量瓶中加蒸馏水，当液面接近刻线约 1 cm 时，稍停，待附在瓶颈上的水流下后，用洗瓶或滴管滴加水至水的弯月面与刻线相切。盖好瓶塞，按图 2-27 将容量瓶倒置摇动，重复几次，使溶液混合均匀。

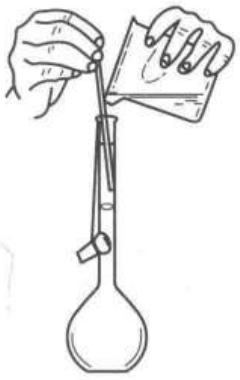


图 2-26 转移溶液

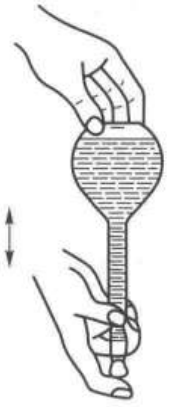


图 2-27 容量瓶的倒置摇动



容量瓶的使用

经加热溶解的物体，要等到溶液冷却后才能转入容量瓶中。如果要稀释浓溶液，要用移液管移取一定体积浓溶液放入容量瓶中，然后按上述操作加水稀释至刻线。

配制好的溶液如需保存，应转移到磨口试剂瓶中。容量瓶用毕后应立即用水冲洗干净。如长期不用，磨口处应洗净擦干，并用纸片将磨口隔开。容量瓶不得在烘箱中烘烤，也不能用其他任何方法进行加热。

4. 滴定管

滴定管分酸式滴定管和碱式滴定管两种。除碱性溶液用碱式滴定管外，其他溶液一般都用酸式滴定管。



滴定管的使用

酸式滴定管下端有一个玻璃旋塞，用以控制溶液的滴出速度，为了使玻璃旋塞转动灵活并防止漏水，使用前先取出旋塞用滤纸吸干，然后在旋塞上涂凡士林。先用滤纸将旋塞和旋塞套擦干，然后采用下列两种方法之一涂凡士林：一是用手指将少量凡士林涂润旋塞的大头，即图 2-28(a)中 1，再用玻璃棒将少量凡士林涂润在滴定管旋塞套内部的小头，即图 2-28(a)中 2；另一种方法是用手指蘸上少量凡士林后，均匀地在旋塞 1、2 两部分涂上薄薄一层[图 2-28(b)，注意不要堵塞旋塞孔]，将涂好凡士林的旋塞小心地插入旋塞套中[图 2-28(c)]，朝同一方向旋转，直至旋塞呈全部透明为止。最后将橡胶圈套在旋塞上，以防滴定过程中旋塞脱出。

涂好凡士林的旋塞应呈均匀透明状，旋转灵活自如。检查如不漏水，即可使用。

碱式滴定管的下端有乳胶管连接带有尖嘴的小玻璃管，乳胶管内装有玻璃珠，用以堵住

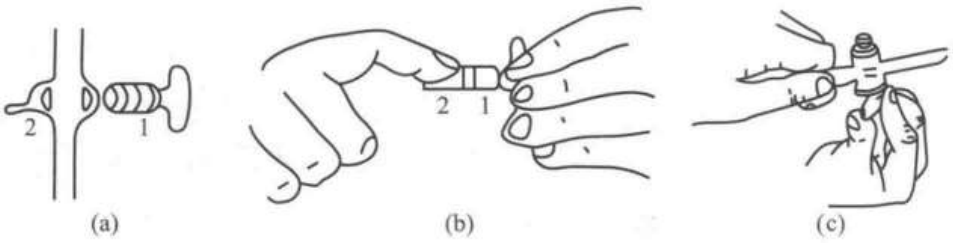


图 2-28　玻璃旋塞涂凡士林

溶液。使用时左手拇指和食指捏住玻璃珠部位稍上的地方，向一侧挤压乳胶管，使乳胶管和玻璃珠间形成一条缝隙，溶液即可流出。

（1）润洗

滴定管在使用前用洗液润洗后，用自来水润洗三次，再用蒸馏水洗涤三次。然后用少量（每次 5~8 mL）滴定溶液润洗三次，以保证不影响滴定液的浓度。

（2）装溶液

将溶液加到滴定管“0”刻度以上，排出滴定管尖嘴气泡。

酸式滴定管排气泡方法：将其稍倾斜，左手迅速打开旋塞，使溶液冲击赶出气泡后，再将旋塞开启变小，调至液面弯月面正好与“0.00”刻度线相切。

碱式滴定管排气泡方法：将乳胶管向上弯曲，用两指挤压玻璃珠处乳胶管，使溶液从尖嘴喷出，气泡随之逸出（图 2-29）；继续边挤压边放下乳胶管，气泡便可全部排除，然后再调至“0.00”刻度线。

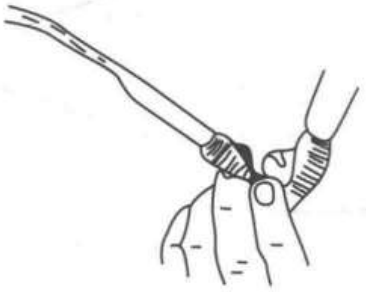


图 2-29　碱式滴定管赶气泡

（3）滴定

使用酸式滴定管滴定时，右手拇指、食指和中指拿住锥形瓶的颈部（图 2-30），使滴定管下端伸入瓶口内 1~2 cm。左手拇指、食指和中指控制玻璃旋塞，转动旋塞使溶液滴出。右手持锥形瓶沿同一方向做圆周摇动，使溶液混合均匀。开始滴定时，液体滴出可快一些，但应成滴而不成流。溶液出现瞬间颜色变化，随着瓶子的摇动很快消失。当接近滴定终点时，颜色变化较慢，这时应逐滴滴入溶液，摇匀后由溶液颜色变化再决定是否滴加溶液。最后控制液滴悬而不落，用锥形瓶内壁将溶液沾落（相当于半滴），用洗瓶冲洗锥形瓶内壁，摇匀，如溶液颜色 30 s 内不消失，即为滴定终点。使用碱式滴定管滴定时，用左手无名指和小指夹住管口，拇指在前，食指在后，捏住乳胶管内玻璃珠偏上部，控制溶液滴出速度，其他操作与用酸式滴定管滴定相似，如图 2-31 所示。操作时应注意不要用力捏玻璃珠，不能使玻璃珠上下移动，不能捏玻璃珠下部的乳胶管，以免空气进入形成气泡；停止滴定时，应先松开拇指和食指，然后再松开无名指和小指。

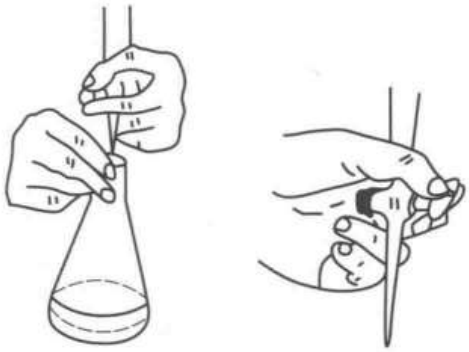


图 2-30　酸式滴定管操作

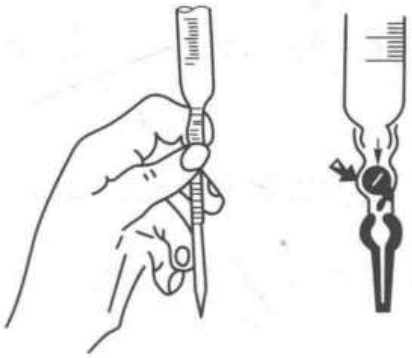


图 2-31　碱式滴定管挤捏方向

(4) 读数

读数时,要使视线与液面保持水平,滴定管每一大格为 1 mL,每一小格为 0.1 mL,要读到小数点后第二位数。读数不准确是产生误差的一个重要原因。

读数注意事项:

① 装满或放出溶液后,必须等 1~2 min,使附着在内壁的溶液流下后,再进行读数。如果放出溶液的速度较慢(如滴定到最后阶段,每次只加半滴溶液时),等 0.5~1 min 即可读数。读数前要检查一下管壁是否挂水珠,滴定管尖嘴是否有气泡。

② 对于无色或浅色溶液,应读取弯月面下缘最低点,读数时,视线在弯月面下缘最低点处,且与液面成水平(参考图 2-24,与量筒读数方法相同);对高锰酸钾等颜色较深的溶液,可读取液面两侧的最高点。此时,视线应与该点成水平,注意,初读数与终读数采用同一标准。对无色或浅色溶液,用有乳白板蓝线衬背的滴定管,读数应以两个弯月面相交的最尖部分为准,如图 2-32 所示。

③ 为了便于读数,可在滴定管后衬一黑白两色的读数卡,将读数卡衬在滴定管背后,使黑色部分在弯月面下约 1 mm,弯月面的反射层即全部成为黑色(图 2-33)。读此黑色弯月面下缘的最低点。对深色溶液,则一律按液面两侧最高点相切处读取,可以用白色卡片作为背景。

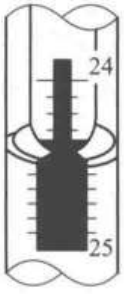


图 2-32　滴定管两尖相交处



图 2-33　利用读数卡读数

2.5 化学试剂及其储存与取用

2.5.1 化学试剂的分类、规格与特点

1. 化学试剂的分类与规格

化学试剂具有用量少、品种多、适用领域广、质量要求高、技术含量高的特点，已广泛应用于工农业、医疗卫生、科学研究、教育、生物技术、环境保护等领域。早期的化学试剂是指化学分析中为测定物质的成分而使用的纯粹化学药品。现代的化学试剂是指在科学实验中为化学反应或为测定物质的成分而使用的化学药品。

化学试剂的分类目前还没有一个公认的标准，一般情况下可按纯度、种类、用途分类。常用的化学试剂主要有分析试剂(analytical reagent)、基准试剂(primary standard reagent)、标准物质(standard substance)、分析标准品(analytical standard)、原子吸收光谱标准品(atomic absorption spectroscopy standard)、色谱试剂(chromatography reagent)、极谱试剂(polarography reagent)、光谱试剂(spectrography reagent)、生化试剂(biochemical reagent)、无机试剂(inorganic reagent)、有机试剂(organic reagent)等。

化学试剂规格又称试剂级别，反映试剂的质量。试剂规格一般按试剂的纯度、杂质含量来划分。为了保证和控制试剂产品的质量，国家或有关部门制定和颁布“试剂标准”，对试剂的规格标准和检验方法标准作出规定。我国的试剂规格按纯度划分为高纯、光谱纯、基准、分光纯、优级纯、分析纯和化学纯7种。实验室常用试剂分级规格见表2-1。

表2-1 实验室常用试剂分级规格

	1级	2级	3级	4级
中文名	优级纯	分析纯	化学纯	化学用
英文标志	GR	AR	CP	LR
标签颜色	绿色	红色	蓝色	黄色

2. 化学试剂的特点

(1) 分析试剂

分析试剂是供元素的测定、分离、富集用的沉淀剂、萃取剂、整合剂及指示剂等专用无机或有机化合物，而不是指一般的溶剂、有机酸或有机碱等。这些分析试剂必须具有较好的灵敏度和选择性，其中微量分析试剂适用于被测定物质的许可量仅为常量1%(质量为1~15 mg，体积为0.01~2 mL)的微量分析。

(2) 基准试剂

基准试剂是指纯度高、杂质少、稳定性好、化学组成恒定的化合物。在基准试剂中有容量分析、pH 测定、热值测定等分类,每一分类中均有第一基准和工作基准之分,凡第一基准都必须由国家计量机构检定,生产单位则利用第一基准作为工作基准产品的测定标准。目前基准试剂主要是指容量分析类中的容量分析工作基准[含量为 99.95%~100.05%(质量分数)],一般用于标定滴定溶液。

(3) 标准物质

标准物质是用于化学分析、仪器分析中作对比或用于校准仪器的化学试剂。标准物质的化学组分、含量、理化性质及所含杂质必须已知,并符合规定或得到公认。

(4) 色谱试剂

色谱试剂是指用于气相色谱、液相色谱、气液色谱、薄层色谱、柱色谱等分析法中的试剂,包括固定液、担体、溶剂等。

(5) 有机分析标准品

有机分析标准品是测定有机化合物的组分和结构时用作对比的化学试剂,其组分必须精确已知,也可用于微量分析。

(6) 原子吸收光谱标准品

原子吸收光谱标准品是利用原子吸收光谱法进行样品分析时作为标准用的试剂。

(7) 光谱试剂

光谱试剂通常是指经发射光谱法分析过的、纯度较高的试剂。

(8) 分光纯试剂

分光纯试剂是指使用分光光度分析法时所用的溶液,有一定的波长透过率,用于定性分析和定量分析。

(9) 指示剂

指示剂是由于某些其他化合物存在而改变自身颜色的物质,主要用于容量分析中指示滴定终点。一般可分为酸碱指示剂、氧化还原指示剂、吸附指示剂等。指示剂除用于分析外,也可用于检验气体或溶液中某些有害有毒物质的存在。

(10) 核磁共振测定溶剂

核磁共振测定溶剂主要是氘代溶剂,是有机溶剂中的氢被氘(重氢)所取代的溶剂。氘代溶剂中的氘在核磁共振分析中不显峰,对样品做氢谱分析时不产生干扰。

(11) 生化试剂

生化试剂是指有关生命科学研究的生物材料或有机化合物,以及临床诊断、医学研究用的试剂,由于生命科学涉及面广、发展快,因此该类试剂品种繁多、性质复杂。

(12) 生物缓冲物质

生物缓冲物质是为生物学和生物化学在分离、分析、合成等研究中调节氢离子浓度的变

化而加入的物质。生物缓冲物质的质量要求严格，如 pK 为 6~8；在水系中要有较好的溶解性，在有机溶剂中要有极小的溶解性；对生物膜要无渗透性；受浓度、温度及介质中离子的影响要极小；能与阳离子形成可溶性配合物；干燥或溶液状态有极好的稳定性；能抗酶或非酶的降解；对可见光和紫外光有极小的吸收值等。生物缓冲物质大多为固体粉末，在储存上一般无特别要求。

2.5.2 化学试剂的储存

化学试剂在储存过程中会受到温度、光照、空气和水分等外在因素的影响，容易发生潮解、霉变、聚合、氧化、分解、变色、挥发和升华等物理化学变化，因此失效而无法使用，故要采用适当的储存条件。有些化学试剂有一定的保质期，使用时一定要注意。化学试剂中有一些属于易燃、易爆、有腐蚀性、有毒或有放射性毒害的化学品，在使用和存放这些化学试剂时一定要遵守安全操作规程及安全管理规程。总之，在使用化学试剂之前一定要对所用的化学试剂的性质、危害性及应急措施有所了解。

实验室储存化学试剂时应遵循如下原则：

（1）见光或受热易分解的试剂应放置在阴凉处，避光保存。例如，硝酸、硝酸银等一般应盛放在棕色试剂瓶中，存放在黑暗且温度低的地方。易燃有机物要远离火源，强氧化剂要与还原性物质隔开存放。钾、钙、钠在空气中极易氧化，遇水发生剧烈反应，应放在盛有煤油的广口瓶中以隔绝空气。

（2）存放试剂的柜子、库房要经常通风。室温下易发生反应的试剂要低温保存。苯乙烯和丙烯酸甲酯等不饱和烃及其衍生物在室温时易发生聚合，过氧化氢易发生分解，因此要在 10℃以下的环境中保存。

（3）化学试剂都要密封存放，如浓盐酸、浓硝酸、浓溴水等易挥发的试剂，亚硫酸钠、氢硫酸、硫酸亚铁等易被氧化的试剂，无水氯化钙、苛性钠、水玻璃等易与水蒸气、二氧化碳作用的试剂。液溴有毒且易挥发，须盛放在带磨口的细口瓶里，并加些水（水覆盖在液膜上面）。

（4）有腐蚀作用的试剂，如氢氟酸，不能放在玻璃瓶中，强氧化剂、有机溶剂不可用带橡胶塞的试剂瓶存放，碱液、水玻璃等不能用带玻璃塞的试剂瓶存放；白磷燃点低，在空气中能缓慢氧化而自燃，通常保存在冷水中。

2.5.3 化学试剂的取用

不能用手接触试剂，不要把鼻孔凑到容器口去闻试剂（特别是气体）的气味，不得尝任何试剂的味道。注意节约试剂，严格按照实验规定的用量取用试剂，如果没有说明用量，一般应按最少量取用。

1. 固体试剂的取用

（1）取用固体试剂时，一般要用干净的药匙。药匙两端分别为大、小两个匙，取用较多试剂时用大匙，取用少量试剂时用小匙。取用试剂前应该用吸水纸将药匙擦拭干净，取出试剂后，一定要把瓶塞盖严并将试剂瓶放回原处，再次将药匙洗净擦干。



试剂的取用与称量

（2）向试管里装入固体粉末时，为避免试剂沾在管口和管壁上，应先使试管倾斜，把盛有试剂的药匙（或用小纸条折叠成的纸槽）小心地送入试管底部，然后使试管直立起来，让试剂全部落到底部，有些块状的试剂可用镊子夹取。

（3）称量固体试剂时，必须注意不要取多。多取的试剂不能倒回原试剂瓶中，可放在指定容器中供他人使用。

（4）一般固体试剂可以放在干净的纸或表面皿上称量，具有腐蚀性、强氧化性或易潮解的固体试剂不能放在纸上称量，不能使用滤纸来盛放称量物。

（5）有毒试剂要在教师指导下取用。

2. 液体试剂的取用

（1）从滴瓶中取用液体试剂时，必须注意保持滴管垂直，避免倾斜，尤忌倒立，以防止试剂流入橡胶头内而将试剂弄脏。滴加试剂时，滴管的尖端不可接触容器内壁，应在容器口上方将试剂滴入；也不得将滴管放在原滴瓶以外的任何地方，以免被杂质沾污。

（2）取用少量液体时可用胶头滴管吸取。取用较大量液体时可用倾注法。取用细口瓶里的试剂时，先拿下瓶塞倒放在桌上，然后拿起瓶子（标签应对着手心，瓶口要紧挨着试管口），使液体缓缓地倒入试管，一般往大口容器或容量瓶、漏斗里倾注液体时，应用玻璃棒引流。实验剩余的试剂既不能放回原试剂瓶，也不要随意丢弃，更不要拿出实验室，应放在指定的容器内。

（3）定量量取液体试剂时可用量筒或移液管。如不需准确量取，则不必用量筒，只要学会估计从瓶中取用的液体量即可，如 1 mL 溶液相当于多少滴，2 mL 溶液占试管容量的几分之几等。

2.6 称量用具及基本操作

2.6.1 托盘天平

托盘天平是实验室粗称药品和物品不可缺少的称量仪器，其最大称量量（最小准称量）为 1 000 g。托盘天平构造如图 2-34 所示，通常横梁架在底座上，横梁中部有指针与刻度盘相对，据指针在刻度盘上左右摆动情况，判断天平是否平衡，并给出称量量。横梁左右两边各有一秤盘，用来放置物品（左）和砝码（右）。

由托盘天平构造可知其工作原理是杠杆原理，横梁平衡时力矩相等，若两臂长相等则砝码质量就与物品质量相等。托盘天平称量操作时应先调零，然后再称量。

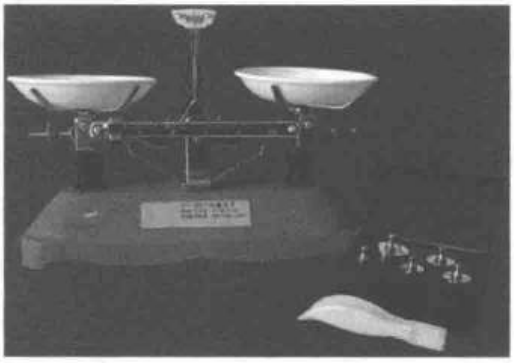


图 2-34　托盘天平

1. 调零

先将游码拨至游码标尺刻度“0”处，观察指针摆动情况。如果指针在刻度盘的左右摆动距离几乎相等，即表示天平可以使用；如果指针在刻度盘的左右摆动距离相差很大，则应将调节零点的螺丝加以调节后方可使用。

2. 称量

（1）称量的物品放在左盘，砝码放在右盘。

（2）先加大砝码，再加小砝码，最后（在 10 g 以内）用游码调节，至指针在刻度盘左右两边摆动的距离几乎相等时为止。

（3）记下砝码和游码的数值至小数点后一位，即得所称物品的质量。

（4）称量固体药品时，应在两盘内各放一张质量相仿的蜡光纸，然后用药匙将药品放在左盘的纸上（称量 NaOH、KOH 等易潮解或有腐蚀性的固体时，应衬以表面皿）。称量液体药品时，要用已称过质量的容器盛放药品，称法同前（注意：不能称量热的物体）。

天平应保持清洁，如果不小心把药品洒在天平上，必须立刻清除。

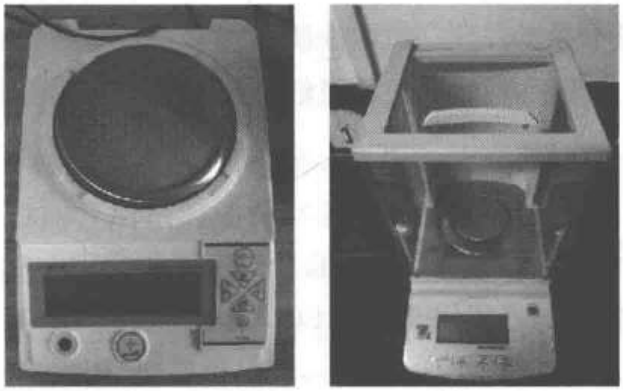
3. 称量后的结束工作

称量后，把砝码放回砝码盒中，将游码退到游码标尺刻度“0”处，取下秤盘上的物品。

2.6.2　电子天平

电子天平如图 2-35 所示，其称量依据是电磁力平衡原理。秤盘通过支架连杆与一线圈相连，该线圈置于固定的永久磁铁——磁钢之中，当线圈通电时自身产生的电磁力与磁钢磁力作用，产生向上的作用力。该力与秤盘中称量物的向下重力达平衡时，此线圈通入的电流与该物重力成正比。利用该电流的大小可计量称量物的质量。线圈上电流大小的自动控制与计量是通过该天平的位移传感器、调节器及放大器实现的。当秤盘内物重变化时，与秤盘相连的支架连杆带动线圈同步下移，位移传感器将此信号检出并传递，经调节器和电流放大器调节线圈电流大小，使其产生向上作用力推动秤盘及称量物恢复原位置为止，重新达线圈电磁力与物重力平衡，此时的电流可计量物重。

电子天平是物质计量中唯一可自动测量、显示甚至自动记录、打印结果的天平，其最高



百分之一天平　　万分之一天平

图 2-35　电子天平

读数精度可达±0.1 mg,实用性很广。但应注意其称量原理是电磁力与物质的重力相平衡,即直接检出值是重力而非质量,故使用时要随使用地的纬度、海拔高度随时校正,方可获取准确的质量读数。常量或半微量电子天平一般内部配有标准砝码和质量的校正装置,经校正后的电子天平可获取准确的质量读数。

1. 电子天平称量操作

(1) 称量前取下防尘布罩,叠好后放在电子天平右后方的台面上。

(2) 检查天平是否水平。若不水平,需调整水平地脚螺丝,直到气泡位于水平仪上圆圈的中央。

(3) 开机,调零。

(4) 接通电源,用手指轻按天平面板上的"ON"键开机,电子显示屏上显示所有字段和软件版本号,接着出现"0.000 0 g"闪动。预热 20~30 min 后,天平稳定,进入准备称量状态。待电子显示屏上闪动的数字稳定且屏幕左上角出现稳定指示符后,即可称量读数。

(5) 调零:使用清零键可将电子天平秤盘上的物体质量扣除掉,即按"O/T"键,显示"0.000 0 g"。

(6) 称量、记录:把样品放入天平秤盘上的容器里进行称量,待电子显示屏上闪动的数字稳定且屏幕左上角出现稳定指示符后,读数记录样品的质量(或打印数据)。

(7) 称量完毕,取下被称物品,按"OFF"键,天平关闭,拔掉电源。检查天平上下是否清洁,若有脏物,用毛刷清扫干净。罩好防尘布罩,填写天平使用登记簿后方可离开。

(8) 注意事项:不得用天平称量热的物品。药品不得直接放在天平秤盘上称量,须用容器(如称量瓶)或称量纸放置后称量。不要把样品洒落在天平上,及时关天平门。

2. 电子天平称量方法

(1) 直接称量法(固定质量称量法或加重法)

目的:称取指定质量的样品。

适用范围:样品本身不吸水并在空气中性质稳定。

操作方法:在秤盘上放置称量容器或称量纸并按“O/T”键清零(去皮),随即放入称量样品,关上天平门进行读数。

(2) 差减称量法

目的:称出样品的质量不要求固定的数值,在要求的范围内即可。

适用范围:样品为易吸水、易氧化或易与 CO_2 反应的物质。

操作方法:在称量瓶中装适量样品,称量→取出称量瓶,用瓶盖边缘敲打瓶口上部边缘,使样品落入准备溶解样品的容器内→将称量瓶放回天平秤盘→称量。如此反复,直到倾出的样品质量达到要求为止。

称量瓶使用要点:手不直接接触,用纸条拿取。称量瓶瓶盖敲打称量瓶取出样品,盖好后称量。

2.7 溶液的配制及稀释

2.7.1 标准溶液的配制方法

在化学实验中,常用 $mol \cdot L^{-1}$ 或 $mol \cdot dm^{-3}$ 表示溶液的浓度。标准溶液的配制方法主要有直接法和间接法两种。

1. 直接法

准确称取基准物质(又称标准物质),溶解后定容即成为准确浓度的标准溶液。例如,需配制 500 mL 浓度为 0.010 00 $mol \cdot L^{-1}$ 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液时,应在电子天平上准确称取基准物质 $K_2Cr_2O_7$ 1.470 9 g,加少量水使之溶解,定量转入 500 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度。较稀的标准溶液可由较浓的标准溶液稀释而成。例如,光度分析中需用 1.79×10^{-3} $mol \cdot L^{-1}$ 标准铁溶液。计算得知须准确称取 10 mg 纯金属铁,但因称量质量太小而使称量误差大。因此常常采用先配制标准储备溶液,然后再稀释至所需浓度的方法:可准确称取高纯(99.99%)金属铁 1.000 0 g 放入小烧杯中,加入约 30 mL 浓盐酸使之溶解,定量转入 1 L 容量瓶中,用 1 $mol \cdot L^{-1}$ 盐酸稀释至刻度,此标准溶液亚铁离子浓度为 1.79×10^{-2} $mol \cdot L^{-1}$。移取此标准溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 1 $mol \cdot L^{-1}$ 盐酸稀释至刻度,摇匀,此标准溶液亚铁离子浓度为 1.79×10^{-3} $mol \cdot L^{-1}$。由储备溶液配制成操作溶液时,原则上只稀释一次,必要时可稀释两次。稀释次数多,则累积误差大,影响分析结果的准确度。

2. 间接法

不能直接配制成准确浓度的标准溶液，可先配制成一般溶液，然后进行标定。做滴定剂用的酸、碱溶液，一般先配制成浓度约 0.1 mol · L^{-1}的溶液。由原装的固体酸、碱配制溶液时，一般只要求准确到 1~2 位有效数字，故可用量筒量取液体或在托盘天平上称取固体试剂，加入的溶剂（如水）用量筒或量杯量取即可。但是在标定溶液的整个过程中，一切操作要求严格、准确。称量基准物质要求使用电子天平（称准至小数点后四位有效数字）。所要标定溶液的体积，如要参加浓度计算的都要用容量瓶、移液管、滴定管准确操作。

2.7.2 一般溶液的配制及保存方法

近年来，人们常采用 1∶1（即 1+1）、1∶2（即 1+2）等体积比表示浓度。例如，配制 1∶1 H_2SO_4溶液，可量取 1 体积浓硫酸与 1 体积水混合均匀。

配制溶液时，应根据对溶液浓度准确度的要求，确定在哪一级天平上称量；记录时应记准至几位有效数字；配制好的溶液选择什么样的容器保存。

根据需要，应该准确时就必须很严格；允许误差大些的就可以不那么严格。这些“量”的概念要很明确，否则就会导致错误。例如，配制 0.1 mol · $L^{-1}$$Na_2S_2O_3$溶液需在托盘天平上称 25 g 固体试剂，如在电子天平上称取试剂，反而是不必要的。配制及保存溶液时可遵循下列原则：

（1）经常并大量用的溶液，可先配制浓度约大 10 倍的储备溶液，使用时取储备溶液稀释 10 倍即可。

（2）能腐蚀玻璃的溶液不能盛放在玻璃瓶内，如含氟的盐（NaF、NH_4F）、苛性碱等的溶液应保存在聚乙烯塑料瓶中。

（3）易挥发、易分解的试剂及溶液，应存放在棕色瓶中，密封好放在避光阴凉处。如 I_2、$KMnO_4$、H_2O_2、$AgNO_3$、$Na_2S_2O_3$、$TiCl_3$、氨水、溴水、CCl_4、$CHCl_3$、丙酮、乙醚、乙醇等溶液及有机溶剂。

（4）配制溶液时，要合理选择试剂的级别，不许超规格使用试剂，以免造成浪费。

（5）配制好的溶液盛装在试剂瓶中，应贴好标签，注明溶液的浓度、名称及配制日期。

2.7.3 特殊溶液的配制方法

1. 易水解盐溶液的配制

一些金属盐类或氧化物遇水易水解，如氯化锡（Ⅱ）、硝酸铋（Ⅲ）、氯化锑（Ⅲ）等盐，一旦遇水即生成氢氧化物或碱式盐，所以要配制它们的溶液时，先将这些物质用少量浓酸溶解，再将需要量的水加入其酸溶液中以抑制水解，这样才能得到透明的溶液。

2. 易氧化盐溶液的配制

配制易氧化的盐溶液时，不仅需要酸化溶液，还需加入相应的金属元素单质，使溶液稳定。如配制硫酸亚铁、氯化锡（Ⅱ）溶液时，需分别加入铁单质和锡单质。

3. 饱和溶液的配制

配制某固定试剂的饱和溶液时，应先按该试剂的溶解度数据计算出所需的试剂量和蒸馏水量，称量出比计算量稍多的固体试剂，磨碎后加入水中，长时间搅动到固体不再溶解为止，这样制得的溶液就可以认为是饱和溶液。对于溶解度随温度升高而增大的固体，可加热至高于室温（同时搅拌），再让溶液冷却下来，多余的固体析出后所得到的溶液便是饱和溶液。

在配制溶液的过程中，加热和搅拌都可以加速固体的溶解。搅拌不宜太剧烈。搅拌棒不要触及容器底部及器壁。

若配制 H_2S、Cl_2 等气体的饱和溶液，只要在常温下把产生的 H_2S、Cl_2 等气体通入蒸馏水中一段时间即可。

4. 缓冲溶液的配制

在实际工作中，常常需要配制一定 pH 的缓冲溶液，根据不同需要和要求，可以选择不同的缓冲体系。常用缓冲溶液的配制方法见表 2-2。

表 2-2　常用缓冲溶液的配制方法

缓冲溶液组成	pK_a	缓冲溶液 pH	缓冲溶液配制方法
氨基乙酸-HCl	2.35（pK_{a1}）	2.3	在 500 mL 水中溶解氨基乙酸 150 g，加 80 mL 浓盐酸，稀释至 1 L
Na_2HPO_4-柠檬酸		2.5	113 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ 溶于 200 mL 水，加 387 g 柠檬酸，溶解，过滤，稀释至 1 L
邻苯二甲酸氢钾-HCl	2.95（pK_{a1}）	2.9	500 g 邻苯二甲酸氢钾溶于 500 mL 水，加 80 mL 浓盐酸，稀释至 1 L
甲酸-NaOH	3.76	3.7	95 g 甲酸和 40 g NaOH 溶于 500 mL 水，稀释至 1 L
NH_4Ac-HAc		4.5	77 g NH_4Ac 溶于 200 mL 水，加 59 mL 冰乙酸，稀释至 1 L
NaAc-HAc	4.74	4.7	83 g NaAc 溶于水，加 60 mL 冰乙酸，稀释至 1 L
NaAc-HAc	4.74	5.0	160 g NaAc 溶于水，加 60 mL 冰乙酸，稀释至 1 L
六亚甲基四胺-HCl	5.15	5.4	40 g 六亚甲基四胺溶于 200 mL 水，加 100 mL 浓盐酸，稀释至 1 L
NH_4Ac-HAc		6.0	600 g NH_4Ac 溶于水，加 20 mL 冰乙酸，稀释至 1 L
NaAc-Na_2HPO_4		8.0	50 g NaAc 和 50 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ 溶于水，稀释至 1 L

续表

缓冲溶液组成	pK_a	缓冲溶液 pH	缓冲溶液配制方法
Tris-HCl	8.21	8.2	25 g Tris 溶于水，加 18 mL 浓盐酸，稀释至 1 L
NH_3-NH_4Cl	9.26	9.2	54 g NH_4Cl 溶于水，加 63 mL 浓氨水，稀释至 1 L
NH_3-NH_4Cl	9.26	10.0	54 g NH_4Cl 溶于水，加 350 mL 浓氨水，稀释至 1 L

2.8 气体的发生、净化、干燥和收集

1. 气体的发生

根据反应物的性质，选用不同的反应条件和装置。实验室常采用图 2-36 和图 2-37 装置制备少量气体。

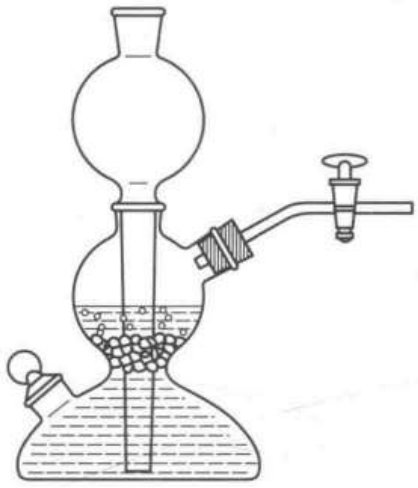


图 2-36 启普发生器

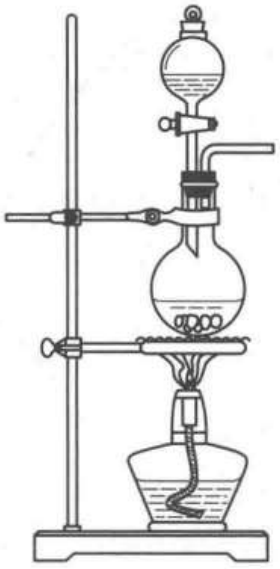


图 2-37 气体发生装置

启普发生器用于不溶于水的块状固体与液体间不需加热的反应，如制备 CO_2、H_2S、H_2 等。向启普发生器中装入固体前先在漏斗颈前端轻缠一些玻璃棉，以防止固体掉入下面的溶液中。漏斗与球体的磨口处要均匀涂抹一层凡士林，以防止漏气。固体从中球侧面的出气口装入，装入量不超过球体的 1/3。从漏斗加入溶液时，要先打开出气口的旋塞，当溶液快要与固体接触时，关闭旋塞，继续加溶液至漏斗球体的 1/3~1/2 处。

使用时，打开出气口的旋塞，溶液与固体接触产生气体。不用时关闭旋塞，气体把溶液压入球形漏斗内，溶液与固体不再接触，反应停止。产生的废液可由下球侧口放出。

固体颗粒小或需要加热时，不能用启普发生器，可用图 2-37 的装置产生气体。先将固体加入蒸馏瓶内，由分液漏斗加入溶液，由旋塞控制溶液的加入量。

2. 气体的净化和干燥

制备的气体常含有酸雾和水汽，需要净化和干燥。一般使气体通过洗气瓶用水或碱溶液洗去酸雾，通过浓硫酸或固体干燥剂除去水汽。连接洗气瓶时，必须使气体由长管进入液体中，再由不与液体接触的短管导出气体。

3. 气体的收集

根据气体在水中的溶解度和气体密度大小，采用排水集气法和排气集气法进行气体收集。在水中溶解度很小的气体可用排水集气法收集，如 O_2、H_2等；易溶于水但密度比空气小的气体，可采用向下排气集气法收集，如 NH_3等；易溶于水但密度比空气大的气体，可采用向上排气集气法收集，如 SO_2、NO_2等。

4. 气室反应

气室是由两个小表面皿扣在一起构成的（图 2-38）。先将试纸（石蕊试纸、pH 试纸或浸过所需试剂的试纸）润湿，贴在上表面皿凹面上，然后在下表面皿中放试液或试剂，立即将贴好试纸的表面皿盖上，待反应发生后，观察试纸颜色的变化。

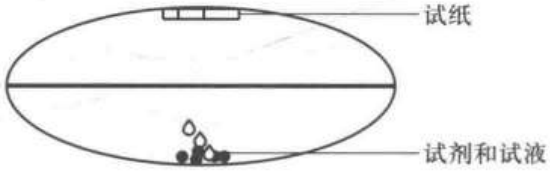


图 2-38　气室

5. 气体钢瓶

实验室使用的大量气体一般由气体钢瓶提供。气体钢瓶是储存压缩气体的特制耐压钢瓶。使用时，通过减压阀（气压表）有控制地放出气体。由于钢瓶的内压很大（有的高达 15 MPa），而且有些气体易燃或有毒，所以在使用钢瓶时要注意安全。

（1）钢瓶应存放在阴凉干燥、远离热源（如阳光、暖气、炉火）处。可燃性气体钢瓶必须与氧气钢瓶分开存放。搬运时轻拿轻放，防止摔掷、滚滑、敲击等剧烈动作。

（2）绝不可使油或其他易燃性有机物沾在气瓶上（特别是气门嘴和减压阀），也不得用棉、麻等物堵漏，以防燃烧引起事故。

（3）使用钢瓶中的气体时，要用减压阀（气压表）。各种气体的气压表不得混用，以防爆炸。

（4）不可将钢瓶内的气体全部用完，一定要保留 0.05 MPa 以上的残留压力（减压阀表压）。可燃性气体如乙炔应剩余 0.2~0.3 MPa。

（5）为了避免各种气瓶混淆而用错气体，通常在气瓶外面涂以特定的颜色以示区别，并在瓶上写明瓶内气体的名称。我国气瓶常用的标记列于表 2-3。

表 2-3　气瓶常用标记

气体类别	瓶身颜色	标字颜色	气体类别	瓶身颜色	标字颜色
N_2	黑	黄	NH_3	黄	黑
O_2	天蓝	黑	CO_2	灰	黄
H_2	深绿	红	Cl_2	黄绿	黄
空气	黑	白	C_2H_2	白	红

2.9　溶解、蒸发和结晶



研磨、溶解、蒸发、结晶操作

2.9.1　溶解

1. 固体的研磨

若固体物质颗粒较大，溶解或化学反应前往往需要进行粉碎。小型球磨机和胶体磨可将固体物质颗粒直径磨细到 5 μm 或 1 μm 左右。一般粉碎在研钵中进行，用研杵在研钵中将固体物质磨成细小颗粒或粉末，能使固体加速溶解，增大反应颗粒间的接触面，提高化学反应速率。研磨操作必须注意以下几点：

（1）研磨物质的体积不超过研钵容量的 1/3。

（2）研磨时用研杵将固体颗粒挤压到研钵内壁进行转圈研磨，不能用研杵敲击固体。

（3）易燃、易爆和易分解的物质不能用研磨的方法粉碎。

2. 固体的溶解

固体物质溶解为所需要的溶液是常见的基本实验操作之一。固体溶解时，常用搅拌、加热等方法促其加快溶解。加热时，应注意被加热物质的热稳定性，并选择适当的加热方法。

2.9.2　蒸发、结晶

1. 蒸发（浓缩）

在化学实验中，蒸发专指含有不挥发性溶质的溶液受热沸腾、蒸去溶剂而浓缩的一种操作技术。在一般实验中，蒸发是在蒸发皿中进行的，蒸发皿的面积较大，有利于快速蒸发。蒸发皿盛放液体的量不要超过其容积的 2/3，以防止溅出。

如果液体量较多，蒸发皿一次放不下，可以随水分的蒸发逐渐添加被蒸发液。若无机物受热稳定，可用煤气灯直接加热蒸发，否则，用水浴间接加热。若物质的溶解度随温度变化较小，则应加热到溶液表面出现晶膜时停止加热；若物质的溶解度较小或高温溶解度虽大但室温溶解度较小，降温容易析出晶体，就不必蒸至晶膜出现。

2. 结晶

当溶液蒸发到一定浓度后冷却，就会从中析出溶质的晶体。析出晶体的颗粒大小与结晶条件有关。如果溶液的浓度较高，溶质在水中的溶解度随温度下降而显著下降，冷却速度越快，则析出的晶体越细小，否则会得到较大颗粒的结晶。搅拌溶液有利于细小晶体的生成，而静置溶液则有利于大晶体的生成。为了获得纯净的结晶，在结晶前先将溶液过滤除去杂质。如果冷却后析不出晶体，可以振荡结晶器皿或用玻璃棒小心地摩擦器壁，以促进晶核的生成，也可以投入晶种，结晶就会逐渐增多。

3. 重结晶

为了提高产品的纯度，可以把第一次得到的晶体重新溶入少量溶剂中加热溶解，然后再结晶，这样反复进行的过程叫作重结晶。

重结晶是提纯固体物质常用的方法之一。选择合适的溶剂，使被提纯固体物质在该溶剂中较高温度时溶解度较大，温度下降时溶解度较小；而一些杂质在这种溶剂中有较大的溶解度，而另外一些杂质的溶解度则很小。这样，加热时，被精制的固体和溶解度较大的杂质就溶解，趁热过滤，可除去其中不溶杂质；待滤液冷却后，被精制的物质从过饱和溶液中结晶析出，而把溶解度较大的其他杂质留在溶液中。如一次重结晶后所得到的产物仍不够纯净，可重复几次，最后得到高纯度的产物。

正确地选择溶剂对于重结晶操作很重要，所用溶剂必须符合下列条件：

（1）不与被重结晶物质发生化学反应；

（2）加热时，重结晶物质的溶解度较大，冷却后，溶解度很小；

（3）杂质在该溶剂中溶解度较大或较小；

（4）溶剂的沸点不宜太高，易除去。

如果单一溶剂均不适合该物质的重结晶时，则可使用混合溶剂进行重结晶。混合溶剂由对该物质溶解度很大的（良溶剂）和溶解度很小的（不良溶剂）且又能互溶的两种溶剂混合组成。一般常用的混合溶剂有乙醇与水、乙醇与乙醚、乙醇与丙酮、乙酸与水、苯与石油醚等。

使用时可以将要重结晶的物质溶解在适量的良溶剂中制成热饱和溶液，趁热过滤以除去不溶的杂质，然后逐渐滴加不良溶剂，直至出现浑浊不再消失为止，再加热或加入少量良溶剂使其刚好澄清，将此溶液慢慢冷却，即析出晶体；也可以先试出混合溶剂的适当比例，配好后，像单一溶剂那样配制热的饱和溶液。

如果用水做溶剂，可以用烧杯进行操作。如果用有机溶剂或混合溶剂时，就要用烧瓶或锥形瓶装上回流冷凝管进行操作。把要重结晶的物质放入烧瓶中，加入适量的溶剂（比需要量少），装上回流冷凝管，加热到沸腾。如不能完全溶解，再从回流冷凝管的上口分批加入少量溶剂（每加入一些溶剂后都要煮沸），直到物质全部溶解，然后稍微多加入一些（一般多加20%）。在加入可燃性溶剂时，应把火源移开或熄灭。

2.10 分离

经常采用倾析法、过滤法和离心分离法将固相和溶液进行分离。

2.10.1 常用简单分离方法

1. 倾析法

采用倾析法将固相和溶液分离时，须借助玻璃棒进行引流(图 2-39)。当晶体或沉淀的颗粒较大时，静置晶体或沉淀能沉降至容器底部，上层清液可由倾析法除去。如果需要洗涤，可加入少量洗涤液或蒸馏水，搅拌后沉降倾析除去洗涤液。如此反复，即可洗净固体物质。



图 2-39 倾析法

2. 过滤法

过滤是利用滤纸将溶液和固相分开。过滤后的溶液称为滤液。经常采用常压过滤、减压过滤(抽滤)和热过滤三种过滤方法。

过滤操作

(1) 常压过滤

根据漏斗角度大小，采用四折法折叠滤纸(图 2-40)，先将滤纸对折，然后再对折。打开形成圆锥体后，放入漏斗中，检查其与漏斗壁是否密合。如果滤纸与漏斗不十分密合，可稍稍改变滤纸折叠的角度，直到与漏斗密合为止。

为了使漏斗与滤纸之间贴紧而无气泡，可将三层厚的外层撕下一角。用食指把滤纸按在漏斗的内壁上，用水润湿，赶尽滤纸与漏斗壁之间的气泡。用倾析法过滤(图 2-41)。先把清液倾入漏斗中，让沉淀尽可能地留在烧杯内，这种过滤方法可以避免沉淀过早堵塞滤纸而影响过滤速度。倾入溶液时，应让溶液沿着玻璃棒流入漏斗中，玻璃棒应直立，下端对着三层厚滤纸一边，并尽可能接近滤纸，但不要与滤纸接触，再用倾析法洗涤沉淀 3~4 次。

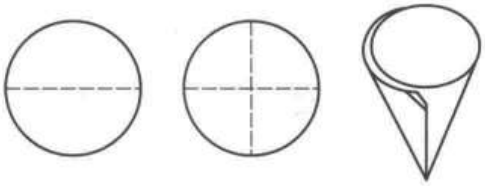


图 2-40 滤纸的折叠

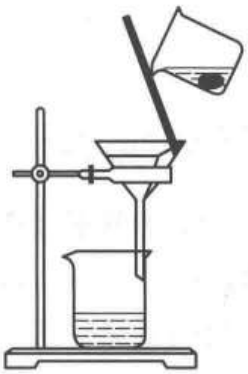


图 2-41 常压过滤

(2) 减压过滤

减压过滤也称抽滤、吸滤。以前常用玻璃制的水泵进行抽滤,但因浪费自来水过多而现在很少用,现多采用循环水式真空泵进行抽滤。

过滤前先剪好滤纸,滤纸的大小应比布氏漏斗内径略小而又能将漏斗的孔全盖上。剪滤纸前不能把湿的漏斗在滤纸上扣一下来确定滤纸的大小,因为湿滤纸很难剪好;一般不要将滤纸折叠,因折叠处在减压过滤时很容易透滤。应该熟练掌握只用眼睛观察漏斗大小即能将滤纸剪好的技能。

减压过滤操作装置如图 2-42 所示。把剪好的滤纸放入布氏漏斗内,用少量水润湿,开真空泵,使滤纸贴紧布氏漏斗。溶液的转移与常压过滤相同。过滤后先拔下抽滤瓶的橡胶管,再取下布氏漏斗,用玻璃棒撬起滤纸边,取下滤纸和沉淀,禁止使用药匙、剪刀、指甲等撬取。瓶内的滤液从瓶口倒出,不能从侧口倒出,以免污染滤液。

对于强酸性、强碱性及强腐蚀性溶液,可用尼龙布或熔砂玻璃漏斗过滤,但熔砂玻璃漏斗不适合过滤碱性太强的物质。

(3) 热过滤

如果溶液中的溶质在冷却后易析出结晶,而实验要求溶质在过滤时保留在溶液中,则要采用热过滤的方法。若过滤能很快完成(时间短)且过滤过程中溶液温度变化不大,可采用趁热过滤而不需使用热过滤装置。若过滤需时间较长,过滤过程中溶液温度变化较大,则要使用热过滤装置(图 2-43)。

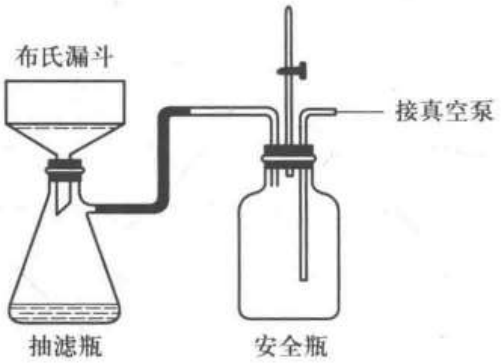


图 2-42 减压过滤装置

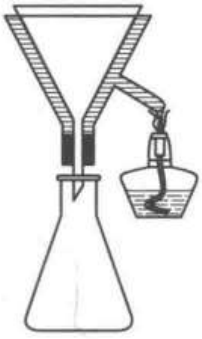


图 2-43 热过滤装置

2.10.2 现代分离技术

1. 超临界流体萃取技术

超临界流体萃取(SFE,简称超临界萃取)是一种将超临界流体(SCF)作为萃取剂,把一种成分(萃取物)从混合物(基质)中分离出来的技术。二氧化碳(CO_2)是最常用的超临界流体。超临界流体萃取分离过程的原理是超临界流体对脂肪酸、植物碱、醚类、酮类、甘油酯等具有特殊溶解作用,利用超临界流体的溶解能力与其密度的关系,即利用压力和温度对超临

界流体溶解能力的影响而进行的。超临界 CO_2 萃取技术从整体上看是一种单元技术，某种程度上，它又是一种集成技术，它集提取、分离、浓缩为一体，在萃取的同时就进行萃取物的分离与浓缩。

在超临界状态下，将超临界流体与待分离的物质接触，使其有选择性地把极性大小、沸点高低和相对分子质量大小的成分依次萃取出来。当然，对应各压力范围所得到的萃取物不可能是单一的，但可以控制条件得到最佳比例的混合成分，然后借助减压、升温的方法使超临界流体变成普通气体，被萃取物质则完全或基本析出，从而达到分离提纯的目的，所以超临界流体萃取过程是由萃取和分离组合而成的。

超临界流体萃取有如下特点：

（1）可以在接近室温（35~40℃）及 CO_2 气体笼罩下进行提取，有效地防止热敏性物质的氧化和逸散。因此，在萃取物中保持药用植物的全部成分，而且能把高沸点、低挥发度、易热解的物质在其沸点温度以下萃取出来。

（2）SFE 是最干净的提取方法，由于全过程不用有机溶剂，因此萃取物绝无残留溶媒，同时也防止了提取过程对人体的毒害和对环境的污染，是 100%的纯天然。

（3）萃取和分离合二为一，当饱含溶解物的 CO_2-SCF 流经分离器时，由于压力下降使得 CO_2 与萃取物迅速成为两相（气液分离）而立即分开，不仅萃取效率高而且能耗较少，节约成本。

（4）CO_2 是一种不活泼的气体，萃取过程不发生化学反应，且属于不燃性气体，无味、无臭、无毒，安全性好。

（5）CO_2 价格便宜，纯度高，容易取得，且在生产过程中循环使用，从而降低成本。

（6）压力和温度都可以成为调节萃取过程的参数，通过改变温度或压力达到萃取目的。压力固定，改变温度可将物质分离；反之温度固定，降低压力使萃取物分离，因此工艺简单易掌握，而且萃取速度快。

（7）萃取速度高于液体萃取，特别适合于固态物质的分离提取。

（8）在接近常温的条件下操作，能耗低于一般精馏，适合于热敏性物质和易氧化物质的分离。

（9）传热速率快，温度易于控制。

（10）适合于挥发性物质的分离。

超临界 CO_2 萃取中药，对中药挥发油、脂肪油、香豆素、萜类、生物碱和醌类等有效成分的提取分离，该技术基本上可以独立完成，具有其他技术无可比拟的优越性。对于不使用夹带剂的萃取，不需要回收溶剂；对于添加夹带剂的萃取，也可通过多级分离将大部分夹带剂从萃取液中分离出来。超临界 CO_2 萃取中药与传统方法相比，具有萃取率高、操作温度低、中药有效成分不被破坏、无有机溶剂残留和工艺简单等很多优点。如超临界 CO_2 从黄花蒿中萃取青蒿素，青蒿素是一种倍半萜，由于其分子中含有一个过氧基团，对湿、热不稳定，用

有机溶剂萃取易破坏分解；而用超临界 CO_2 萃取，萃取率可达 92%以上，收率提高了 1.9 倍。

2. 膜分离技术

在一种流体相间有一层薄的凝聚相物质，把流体相分隔开来成为两部分，这一薄层物质称为膜。膜本身是均一的一相或由两相以上凝聚物构成的复合体。被膜分开的流体相物质是液体或气体。膜的厚度应在 0.5 mm 以下，否则不能称其为膜。

膜分离是利用膜的选择性（孔径大小），以膜的两侧存在的能量差作为推动力，由于溶液中各组分透过膜的迁移率不同而实现分离，如图 2-44 所示。

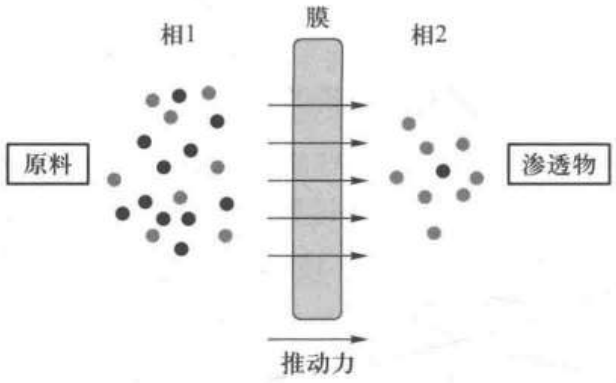


图 2-44　膜分离的示意图

膜可以分为微滤膜、超滤膜、反渗透膜、纳滤膜，或者按照结构分为对称膜、不对称膜、复合膜；或者按材料分为有机高分子（天然高分子材料、合成高分子材料）膜、无机材料膜。膜分离的种类及特点见表 2-4。膜的基本要求如下：

（1）耐压：膜孔径小，要保持高通量就必须施加较高的压力，一般膜操作的压力范围在 0.1～0.5 MPa，反渗透膜的压力更高，为 1～10 MPa。

（2）耐高温：高通量带来的温度升高和清洗的需要。

（3）耐酸碱：防止分离过程及清洗过程中的水解。

（4）化学相容性：保持膜的稳定性。

（5）生物相容性：防止生物大分子的变性。

（6）成本低。

表 2-4　膜分离的种类及特点

种类	膜的功能	分离驱动力	透过物质	被截流物质
微滤	多孔膜、溶液的微滤、脱微粒子	压力差	水、溶剂和溶解物	悬浮物、细菌类、微粒、大分子有机物
超滤	脱除溶液中的胶体、各类大分子	压力差	溶剂、离子和小分子	蛋白质、各类酶、细菌、病毒、胶体、微粒

续表

种类	膜的功能	分离驱动力	透过物质	被截流物质
反渗透和纳滤	脱除溶液中的盐类及低分子物质	压力差	水和溶剂	无机盐、糖类、氨基酸、有机物等
透析	脱除溶液中的盐类及低分子物质	浓度差	离子、低分子物、酸、碱	无机盐、糖类、氨基酸、有机物等
电渗析	脱除溶液中的离子	电位差	离子	无机、有机离子
渗透汽化	溶液中的低分子及溶剂间的分离	压力差、浓度差	蒸气	液体、无机盐
气体分离	气体、气体与水蒸气分离	浓度差	易透过气体	不易透过液体

3. 吸附分离技术

吸附是指流体(气体或液体)与固体多孔物质接触时,流体中的一种或多种组分传递到多孔物质外表面和微孔内表面并附着在这些表面上形成单分子层或多分子层的过程。被吸附的流体称为吸附质,多孔固体颗粒称为吸附剂。吸附达到平衡时,吸附剂内的流体称为吸附相,剩余的流体本体相称为吸余相。

由于吸附质和吸附剂的物理化学性质不同,吸附剂对不同吸附质的吸附能力也不同,因此当流体与吸附剂接触时,吸附剂对流体中的某个或某些组分相对其他组分具有较高的吸附选择性,从而实现物质的分离。物理吸附与化学吸附的比较见表2-5。

表2-5 物理吸附与化学吸附的比较

理化指标	物理吸附	化学吸附
吸附作用力	范德瓦耳斯力	化学键
吸附热	接近于液化热	接近于化学反应热
选择性	低	高
吸附层	单分子层或多分子层	单分子层
吸附速率	快,活化能小	慢,活化能大
可逆性	可逆	不可逆
发生吸附温度	低于吸附质临界温度	远高于吸附质沸点

常用吸附剂包括有机吸附剂如活性炭、球性炭化树脂、聚酰胺、纤维素、大孔树脂等;无机吸附剂如硅胶、活性氧化铝、硅藻土、分子筛等。

(1) 活性炭——非极性吸附剂

活性炭是碳质吸附剂的总称。各种含碳有机物均可以制造活性炭,活性炭的制造主要有两步:碳化和活化。活性炭具有非极性表面,为疏水亲有机物的吸附剂,特别适合于吸附非极性或弱极性有机物。它性能稳定、抗腐蚀、吸附容量大,广泛用于脱除水中有机物、水溶

液中的色素等。

(2) 活性氧化铝——极性吸附剂

活性氧化铝的化学通式为 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$，是由氢氧化铝胶体经过灼烧脱水而制得的一种多孔大表面吸附剂。活性氧化铝的表面活性中心是羟基和路易斯酸，极性强，对水具有很高的亲和作用，广泛用于脱除气体中的水分，也常用作色谱柱填充材料。

(3) 硅胶——极性吸附剂

硅胶的化学通式为 $SiO_2 \cdot nH_2O$。用硅酸钠与无机酸反应生成硅酸，其聚合物在适宜的条件下聚合、缩合而成为硅氧四面体的多聚物，经聚集、洗盐、脱水而成为硅胶。硅胶的表面保留着大约5%的羟基，是硅胶的吸附活性中心。在200℃以上羟基会脱去，所以硅胶的活化温度应低于200℃。硅胶常作为干燥剂用于气体或液体的干燥脱水，也可用于分离烷烃与烯烃、烷烃与芳烃，同时硅胶也是常用的色谱柱填充材料。

硅藻土是硅藻类植物死亡后的硅酸盐遗骸形成的，其本质是含水的无定形 SiO_2，并含有少量 Fe_2O_3、CaO、MgO、Al_2O_3及有机杂质，外观一般呈浅黄色或浅灰色，优质的呈白色，质软，多孔而轻。硅藻土的多孔结构使其成为一种良好吸附剂，在食品、化工生产中常用来作助滤剂及脱色剂。

(4) 沸石分子筛

沸石分子筛是结晶铝硅酸金属盐的水合物，其化学通式为 $M_{x/m}[(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y] \cdot zH_2O$。M 代表阳离子，$m$ 表示其价态数，z 表示水合数，x 和 y 是整数。沸石分子筛活化后，水分子被除去，余下的原子形成笼形结构，孔径为 3~10 Å(1 Å = 10 nm)。分子筛晶体中有许多一定大小的空穴，空穴之间有许多同直径的孔(也称“窗口”)相连。由于分子筛能将比其孔径小的分子吸附到空穴内部，而把比其孔径大的分子排斥在空穴外，起到筛分分子的作用，故得名分子筛。

沸石分子筛的吸附作用有两个特点：表面上的路易斯中心极性很强；沸石中的笼或通道的尺寸很小，使得其中的引力场很强。因此，其对吸附质分子的吸附能力远超其他类型的吸附剂。即使吸附质的分压(或浓度)很低，吸附量仍很可观。沸石分子筛的吸附分离效果不仅与吸附质分子的尺寸和形状有关，而且还与其极性有关，因此，沸石分子筛也可用于尺寸相近的物质分离。

2.11 常用试纸及使用方法

试纸是浸过指示剂或试剂溶液的小纸片，用于检验溶液中某种化合物、元素或离子的存在，试纸的种类很多。常见的有红色石蕊试纸、蓝色石蕊试纸、pH 试纸、淀粉-碘化钾试纸、乙酸铅试纸和品红试纸等。常用试纸见表 2-6。

表 2-6 常 用 试 纸

试纸	用途
红色石蕊试纸	用纯水浸湿后遇 pH≥8.0 的溶液润湿时变蓝，遇碱性蒸气或溶于 pH≥8.0 水溶液的气体变蓝。 常用于检验碱性溶液或蒸气等
蓝色石蕊试纸	用纯水浸湿后遇 pH≤5.0 的溶液润湿时变红，遇酸性蒸气或溶于 pH≤5.0 水溶液的气体变红。 常用于检验酸性溶液或蒸气等
酚酞试纸，白色	遇碱性溶液变红，用水浸润后遇碱性气体（如氨气）变红，常用于检验 pH>8.3 的稀碱溶液或氨气等
淀粉-碘化钾试纸，白色	用于检测能氧化 I^- 的氧化剂，如 Cl_2、Br_2、NO_2、O_3、HClO、H_2O_2等，润湿的试纸遇到上述氧化剂变蓝，也可以用来检测 I_2
淀粉试纸，白色	润湿时遇 I_2 变蓝，用于检测 I_2 及其溶液
乙酸铅试纸，白色	遇 H_2S 变黑，用于检验痕量 H_2S
铁氰化钾试纸，淡黄色	遇含 Fe^{2+} 的溶液变蓝，用于检验溶液中的 Fe^{2+}
亚铁氰化钾试纸，淡黄色	遇含 Fe^{3+} 的溶液变蓝，用于检验溶液中的 Fe^{3+}
pH 试纸	有广范和精密两种，通过颜色变化来检验溶液的 pH

在使用试纸检验溶液的性质时，一般先把一小块试纸放在表面皿或玻璃片上，用蘸有待测溶液的玻璃棒点试纸的中部，观察颜色的变化，判断溶液的性质。

在使用试纸检验气体的性质时，一般先用蒸馏水把试纸润湿，粘在玻璃棒的一端，用玻璃棒把试纸放到盛有待测气体的试管口（注意不要接触），观察试纸的颜色变化情况来判断气体的性质。使用 pH 试纸不能用蒸馏水润湿。

2.12 常用指示剂及使用方法

指示剂是在滴定分析中用来指示滴定终点的试剂。滴定过程中，当到达滴定终点附近时，指示剂的颜色会发生改变，从而指示滴定终点，指示剂分为酸碱指示剂、氧化还原指示剂、金属离子指示剂、吸附指示剂、专属指示剂。常见的指示剂有酸碱指示剂、氧化还原指示剂和金属离子指示剂。

1. 酸碱指示剂

酸碱指示剂多为有机弱酸或有机弱碱，它们的共轭酸与共轭碱具有不同的颜色，常用于指示酸碱滴定的终点。在化学计量点附近，溶液的 pH 发生突变，指示剂的酸式与碱式发生转化，从而引起颜色的变化，指示终点。常用酸碱指示剂有酚酞、甲基橙、甲基红、百里酚蓝等，见表 2-7。常用混合酸碱指示剂见表 2-8。

表 2-7　常用酸碱指示剂

指示剂	变色范围	配制方法
中性红	pH6.8~8.0（红—黄）	取中性红 0.5 g，加 100 mL 水使其溶解，过滤
甲基红	pH4.2~6.3（红—黄）	取甲基红 0.1 g，加 0.05 mol · L^{-1}氢氧化钠溶液 7.4 mL 使其溶解，再加水稀释至 200 mL
甲基橙	pH3.2~4.4（红—黄）	取甲基橙 0.1 g，加水 100 mL 使其溶解
刚果红	pH3.0~5.0（蓝—红）	取刚果红 0.5 g，加体积分数 10%乙醇 100 mL 使其溶解
酚酞	pH8.3~10.0（无色—红）	取酚酞 1 g，加乙醇 100 mL 使其溶解
溴酚蓝	pH2.8~4.6（黄—蓝绿）	取溴酚蓝 0.1 g，加 0.05 mol · L^{-1}氢氧化钠溶液 3.0 mL 使其溶解，再加水稀释至 200 mL
溴甲酚紫	pH5.2~6.8（黄—紫）	取溴甲酚紫 0.1 g，加 0.02 mol · L^{-1}氢氧化钠溶液 20 mL 使其溶解，再加水稀释至 100 mL
溴甲酚绿	pH3.6~5.2（黄—蓝）	取溴甲酚绿 0.1 g，加 0.05 mol · L^{-1}氢氧化钠溶液 2.8 mL 使其溶解，再加水稀释至 200 mL
百里酚蓝	pH1.2~2.8（红—黄） pH8.0~9.6（黄—紫蓝）	取百里酚蓝 0.1 g，加 0.05 mol · L^{-1}氢氧化钠溶液 4.3 mL 使其溶解，再加水稀释至 200 mL
百里酚酞	pH9.3~10.5（无色—蓝）	取百里酚酞 0.1 g，加乙醇 100 mL 使其溶解

表 2-8　常用混合酸碱指示剂

指示剂溶液的组成	变色点（pH）	颜色变化	
		酸色	碱色
一份 0.1%甲基黄乙醇溶液	3.25	pH3.2	pH3.4
一份 0.1%亚甲基蓝乙醇溶液		蓝紫	绿
一份 0.1%甲基橙水溶液	4.1	紫	黄绿
一份 0.25%靛蓝二磺酸水溶液			
三份 0.1%溴甲酚绿乙醇溶液	5.1	酒红	绿
一份 0.2%亚甲基红乙醇溶液			
一份 0.1%溴甲酚绿钠盐水溶液	6.1	pH5.4	pH6.2
一份 0.1%氯酚红钠盐水溶液		蓝绿	蓝紫
一份 0.1%中性红乙醇溶液	7.0	蓝紫	绿
一份 0.1%亚甲基蓝乙醇溶液			
一份 0.1%甲酚红钠盐水溶液	8.3	pH8.2	pH8.4
三份 0.1%百里酚蓝钠盐水溶液		玫瑰	紫

2. 氧化还原指示剂

氧化还原指示剂(表 2-9)的氧化型与还原型具有不同的颜色,当被氧化或还原时就会发生颜色改变,可用于指示氧化还原滴定的终点。如在酸性溶液中用重铬酸钾滴定亚铁离子时,常用二苯胺磺酸钠作指示剂。化学计量点附近稍微过量的重铬酸钾使二苯胺磺酸钠由无色的还原型氧化为紫色的氧化型,从而指示终点。

表 2-9 常用氧化还原指示剂

指示剂	$\varphi^{\ominus}_{In}$/V	颜色变化		配制方法
		氧化型	还原型	
亚甲基蓝	0.36	天蓝	无色	配成 0.05%水溶液
邻二氮菲亚铁	1.06	浅蓝	红	1.624 g 邻二氮菲和 0.695 g 七水硫酸亚铁配成 100 mL 水溶液,可储存
5-硝基邻二氮菲亚铁	1.25	浅蓝	紫红	1.068 g 5-硝基邻二氮菲和 0.695 g 七水硫酸亚铁配成 100 mL 水溶液
二苯胺	0.76	紫	无色	1 g 二苯胺配成 1%浓硫酸溶液
二苯胺磺酸钠	0.84	紫	无色	称取 0.5 g 二苯胺磺酸钠,溶于 100 mL 水中,必要时过滤备用,用时现配
邻苯胺基苯甲酸	0.89	红	无色	0.2 g 邻苯胺基苯甲酸加热溶于 100 mL3%碳酸钠溶液中,过滤,能保持几个月不分解

3. 金属离子指示剂

金属离子指示剂(表 2-10)简称金属指示剂,它能与金属离子形成与其本身颜色不同的

表 2-10 常用金属离子指示剂

名称	元素	颜色变化	测定条件	配制方法
钙指示剂	Ca	酒红—蓝	pH>12 (KOH 或 NaOH)	钙指示剂与氯化钠(1∶100)研磨均匀,即得固体混合物。它的水溶液与乙醇溶液都不稳定,用时现配
铬黑 T	Al	蓝—红	pH=7~8,吡啶存在下用 Zn^{2+} 回滴	取铬黑 T 0.1 g,加氯化钠 10 g,研磨均匀,即得固体混合物。保存在干燥器中可长期使用
	Bi	蓝—红	pH=9~10,用 Zn^{2+} 回滴	
	Ca	酒红—蓝	pH=10,加热 EDTA-Mg	
	Cd	酒红—蓝	pH=10(NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液)	
	Mg	酒红—蓝	pH=10(NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液)	
	Mn	酒红—蓝	NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液,加羟胺	
	Ni	酒红—蓝	NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液	
	Pb	酒红—蓝	NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液,加酒石酸氢钾	
	Zn	酒红—蓝	pH=6.8~10(NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液)	

配合物，且配合物的稳定性小于金属离子与 EDTA 生成的配合物的稳定性，可用于指示以 EDTA 为滴定剂的配位滴定的终点。化学计量点前，由于溶液中总存在过量的金属离子，它们可与金属指示剂形成配合物，溶液显配合物的颜色。一旦到达化学计量点，金属离子将全部与 EDTA 形成配合物，原来与金属离子配位的指示剂将释放出来，从而引起溶液颜色的改变，指示终点。

2.13 滤纸

化学分析滤纸（定性滤纸或定量滤纸）一般以优质纤维素（高级棉）为原料，具有纯洁度高、组织均匀、流速恒定、强度高的特点。在科学研究、教育、医药卫生和环境保护等部门，化学分析滤纸广泛用于定性、定量分析及测试。

化学分析滤纸的选择依据是被过滤物及操作所需的颗粒保留度、流速和负载力、湿强度、化学抗性等因素。定量分析还要考虑定量滤纸的纯度和灰分水平。

1. 定性滤纸

用于鉴定物质的性质时用定性滤纸，不同型号的定性滤纸有不同的特性，可根据需要选用（表 2-11）。定性滤纸厚度一般为 0.18～0.40 mm，每平方米质量为 80～190 g，灰分占总质量的 0.06%～0.2%。

表 2-11 常用定性滤纸

定性滤纸级别	特性与用途
1 级	中等颗粒保留度和中等流速，常用于土壤分析、食品工业测试、空气污染检测和气体鉴定
2 级	比 1 级滤纸颗粒保留度略强，但流速相对慢些，用于检测空气和土壤中的特殊污染物
3 级	滤纸湿强度增强，是一种具有良好负载力和细小颗粒保留度的滤纸，适合在布氏漏斗中使用，其高吸附性能可用作色谱的载体
4 级	流速快，大颗粒和胶状沉淀物保留能力强，常用于常规的生物液体或有机浸出物的澄清，用于普通快速空气污染检测中的采样
5 级	最高效的定性滤纸，用于收集小颗粒，流速慢，适用于化学分析，澄清悬浮物和水/泥土分析
6 级	流速是 5 级定性滤纸的 2 倍，但颗粒保留度相同，常用于水分析
湿强定性滤纸	含有少量的化学性质稳定的树脂（含氮的树脂），增强了湿强度，虽不会因此引入任何明显的杂质到滤液中，但滤纸不能用于凯氏定氮法测定
普通皱纹滤纸	作不太重要的常规分析之用，广泛用于化学实验室的常规过滤
学生级普通滤纸	广泛用于化学实验室中的普通过滤和粗样品的制备

化学分析滤纸所选直径是根据沉淀物的不同类型、沉淀量，以及过滤量而定。大多数普通圆形滤纸（扇形折叠）的最大过滤量见表2-12，沉淀应装到相当于滤纸圆锥高度的1/3或1/2处。此外，滤纸的大小还应与漏斗相适应，滤纸应比漏斗上沿低约1 cm。

表2-12　滤纸的直径与过滤量的关系

直径/mm	过滤量/mL	直径/mm	过滤量/mL
90	15	150	75
110	20	185	135
125	35	240	300

化学分析滤纸所选流速根据过滤颗粒的大小而定，要求滤纸纤维组织均匀，并有一定的紧密程度。根据紧密程度，滤纸分为快速滤纸、中速滤纸和慢速滤纸三种。如$BaSO_4$、$CaCO_3$等沉淀为晶形沉淀，易穿透滤纸，可用直径较小、紧密的慢速滤纸；粗大的晶形沉淀如$MgNH_4PO_4$等，可用中速滤纸；非晶形沉淀如$Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$等，沉淀体积大，难于过滤和洗涤，可用直径较大、孔隙大的快速滤纸，以免过滤太慢。

2. 定量滤纸

定量滤纸由纯度非常高的纤维素制成，并用稀盐酸和氢氟酸处理。定量滤纸在高温灼烧时转变成二氧化碳和水，从而脱离高温系统，极少有灰分残留。一般定量滤纸的灰分小于滤纸质量的0.01%，每张滤纸灼烧后的灰分在0.1 mg以下，小于电子天平的称量误差(0.2 mg)。

3. 特殊滤纸

除用纤维素制成的定性滤纸和定量滤纸外，还有些滤纸为满足特殊的化学分析和制备需要，用一些特殊的材料制造，如玻璃微纤维滤纸。玻璃微纤维滤纸采用100%硼硅酸玻璃纤维制成，呈化学惰性并且不含黏合剂。这种滤纸流速快、负载力大且保留颗粒极为细小，可达亚微米范围。玻璃微纤维滤纸能承受高达500℃的高温，能用于需要灼烧的密度分析和高温气体过滤。玻璃微纤维滤纸具有毛细纤维结构，能吸附比同等纤维素滤纸更多的水分，使其能适用于点样分析。玻璃微纤维滤纸能制成全透明，用于显微检验，还适用于收集各种水中的悬浮物，过滤水中的颗粒和藻类等。

玻璃微纤维滤纸湿强度高，负载力更大，细微颗粒的过滤保留率极高，可用于浓缩细小颗粒状的悬浮物及溶剂的澄清和细菌培养液过滤。在生物化学方面，玻璃微纤维滤纸广泛用于细胞收集、液闪计数和结合分析测验，特别适用于要求较严格的实验，如沙门菌和绿脓杆菌、蛋白溶液的过滤、高效液相色谱分析前的样品和溶剂过滤。

第 3 章
常用小型仪器设备的使用方法



酸度计操作演示

3.1 酸度计

3.1.1 测定原理

酸度计(简称 pH 计)是采用氢离子选择性电极测量溶液 pH 的一种广泛使用的化学分析仪器。pH 计的工作原理是用电势法测量 pH。将一个连有内参比电极的可逆氢离子指示电极和一个外参比电极同时浸入某一待测溶液中形成原电池,在一定温度下产生一个内、外参比电极之间的电池电动势。这个电动势与溶液中 H^+的活度有关,而与其他离子的存在基本没有关系。仪器通过测量该电动势的大小,最后转化为待测溶液的 pH 而显示出来。

3.1.2 电极

pH 计的主要测量部件是复合电极。复合电极由连有内参比电极的可逆氢离子指示电极和外参比电极复合在一起构成。复合电极的基本结构如图 3-1 所示。

复合电极主要组成部件如下:

(1) 内参比电极:Ag/AgCl 电极或饱和甘汞电极,主要作用是提供一个稳定的参比电势,要求其电极电势稳定,重现性好,温度系数小。

(2) 内参比溶液:pH 恒定的缓冲溶液或浓度较大的强酸溶液,如 0.1 mol · L^{-1} HCl 溶液。

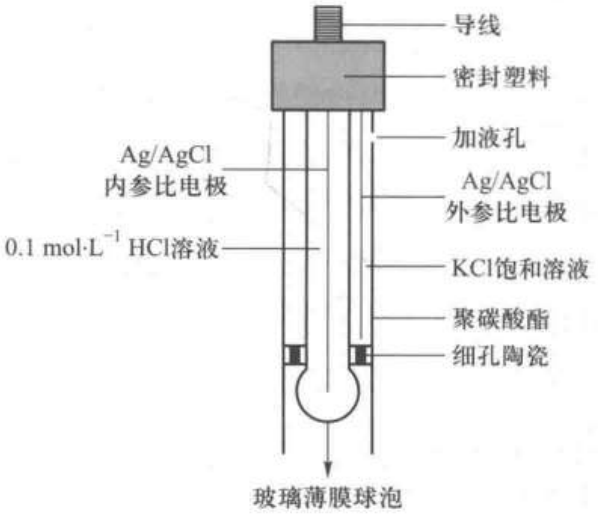


图 3-1 复合电极的基本结构示意图

（3）外参比电极：Ag/AgCl 电极或饱和甘汞电极，其作用也是提供一个稳定的参比电势，要求其电极电势稳定，重现性好，温度系数小。

（4）外参比溶液：常为 KCl 饱和溶液或 KCl 凝胶电解质。

（5）液接界：液接界是外参比溶液和待测溶液之间的连接部件，要求渗透量大且稳定，通常由细孔陶瓷材料构成。

（6）电极导线：为低噪音金属屏蔽线，内芯与内参比电极连接，屏蔽层与外参比电极连接。

（7）玻璃薄膜球泡：由具有 H^+ 交换功能的锂玻璃熔融吹制而成，膜厚 0.1～0.2 mm，25℃时的电阻值小于 250 MΩ。

（8）电极壳：电极壳是支持玻璃电极和液接界、盛放外参比溶液的壳体，通常由聚碳酸酯或玻璃制成。聚碳酸酯在诸如丙酮、四氯化碳、三氯乙烯和四氢呋喃等有机溶剂中溶解。如果测试液中含有以上溶剂，就会损坏电极壳，此时应改用玻璃外壳的 pH 复合电极。

使用复合电极之前，必须将电极中的玻璃薄膜球泡在饱和 KCl 的 pH=4 的缓冲溶液中浸泡，使之形成一个三层结构，即中间的干玻璃层和两边的“水合硅胶层”。当玻璃膜的内外玻璃表面与水溶液接触时，Na_2SiO_3 晶体骨架中的 Na^+ 或 Li_2SiO_3 中的 Li^+ 与水溶液中的 H^+ 发生交换：

$$\underset{\text{溶液}}{H^+} + \underset{\text{玻璃膜}}{Na^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{溶液}}{Na^+} + \underset{\text{玻璃膜}}{H^+Gl^-}$$

$$\underset{\text{溶液}}{H^+} + \underset{\text{玻璃膜}}{K^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{溶液}}{K^+} + \underset{\text{玻璃膜}}{H^+Gl^-}$$

该交换过程的平衡常数很大。因此，玻璃膜内外表面层中的 Na^+ 或 Li^+ 的位置几乎全部被 H^+ 所取代，从而形成所谓的“水化胶层”，即玻璃中有可供 H^+ 交换的点位，可对 H^+ 产生响应。因此，浸泡后的玻璃膜由外水化胶层+干玻璃层+内水化胶层组成，如图 3-2 所示。

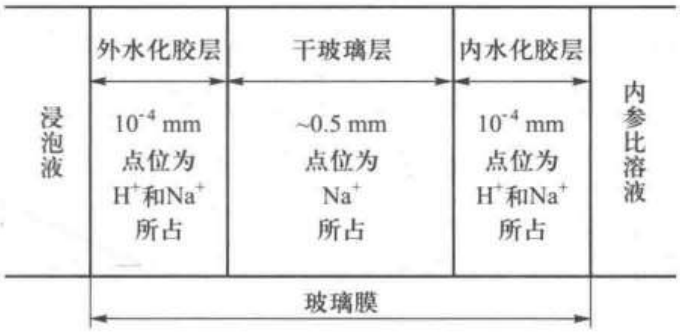


图 3-2　处理后的玻璃膜中离子的分布图

浸泡好的玻璃电极插入到待测溶液中时，水化胶层与溶液接触。由于硅胶层表面 H^+ 活度和溶液中 H^+ 活度不同，形成活度差，H^+ 便从活度大的一方向活度小的一方迁移，在硅胶层与溶液中建立了平衡，改变了胶-液两相界面的电荷分布，产生一定的相界电势。同理，在玻

璃膜内侧水合硅胶层-内部溶液界面也存在一定的相界电势。pH 玻璃电极的响应机理如图 3-3 所示。

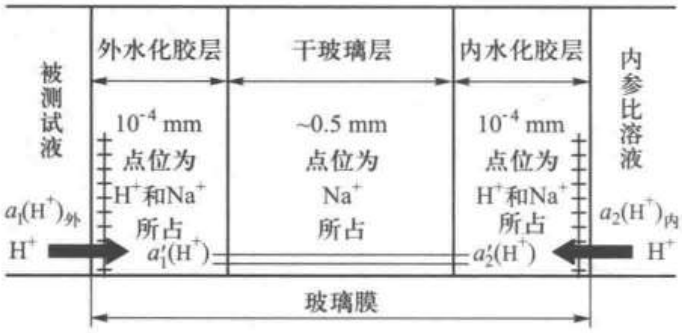


图 3-3　pH 玻璃电极的响应机理

其相界电势可用下式表示：

$$\varphi_{外}=K_1+\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_1'}\quad 和\quad \varphi_{内}=K_2+\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_2'}$$

式中 a_1、a_2分别表示外部被测试液和内参比溶液中 H^+的活度；a_1'、a_2'分别表示玻璃膜外、内水化胶层表面的 H^+活度；K_1、K_2分别为由玻璃膜外、内表面性质决定的常数。

因为玻璃膜内外表面性质基本相同，所以 $K_1=K_2$，又因水化胶层表面的 Na^+或 Li^+全部被 H^+所取代，故 $a_1'=a_2'$，因此

$$\varphi_{玻璃膜}=\varphi_{外}-\varphi_{内}=\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_2}$$

由于内参比溶液中 H^+活度 a_2是一定值，故

$$\varphi_{玻璃膜}=K_3+\frac{RT}{zF}\ln a_1=K_3-\frac{2.303RT}{F}\mathrm{pH}$$

式中 $K_3=-\frac{RT}{zF}\ln a_2$，是一常数。

由此可见，在一定温度下玻璃电极的膜电势与试液的 pH 呈线性关系。而酸度计测得的是内外两个参比电极之间构成的原电池的总电动势，其值为

$$E=\varphi_{外参比}-\varphi_{玻璃膜}-\varphi_{内参比}-\varphi_{液接}$$

对于质量合格的复合电极，$\varphi_{内参比}$、$\varphi_{外参比}$的值均为稳定不变的常数，而外参比溶液和待测溶液之间的液接电势 $\varphi_{液接}$趋于 0 且非常稳定，所以可将上式中各个不变的量合并为一个常数 K，最后得

$$E=K+\frac{2.303RT}{F}\mathrm{pH}$$

此式说明，在一定温度下，酸度计测得的是由复合电极和待测溶液一起构成的原电池的电动势，其值与待测溶液的 pH 呈线性关系。在 pH 计使用前，用两个 pH 已知的缓冲溶液为

标准试液对仪器进行校正，确定上面公式中的截距和斜率，然后测试待测溶液。

3.1.3 STARTER3100 酸度计的使用方法

（1）安装支架，清洗并安装电极，连接酸度计电源。仪器整体外观如图 3-4 所示。

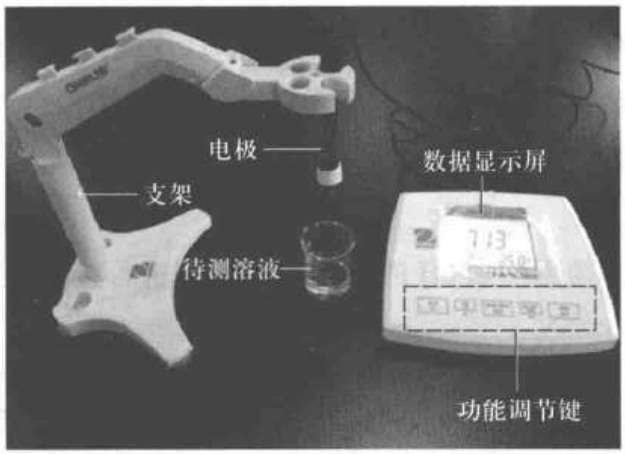


图 3-4 STARTER3100 酸度计外观

（2）开机：电源接通后，预热 10 min。

（3）仪器选择开关置“pH”挡后，校准。随着电极的不断使用和存储时间变长，同一根电极在相同样品（或标准缓冲溶液）中产生的电信号会有变化。校准的目的是把 pH 电极的电信号（mV 值）正确地转化为 pH，保证测量的准确性。具体操作分两种：

① 一点校准：将电极放入标准缓冲溶液中，按 校准 键开始校准。

在校准过程中，屏幕左下角显示“Cal 1”，校准过程中“Cal 1”闪烁。屏幕上方校准图标“Cal”和测量图标 显示。校准过程中，闪烁，这表示仪表仍在读取电极信号。当到达终点（手动按 读数 键确认终点或自动到达终点）后，即完成了一点校准，屏幕左下方的“Cal”停止闪烁。

② 二点校准：按①描述的“一点校准”完成第一点校准。再用蒸馏水清洗电极，吸干余水，将电极放入下一个标准缓冲溶液中，按 校准 键进行第二点校准。

（4）确认电极状态良好后，清洗电极，并吸干电极球泡表面的余水，进行样品 pH 测量。

（5）将电极插入待测溶液内，点击 读数/确认，摇动烧杯使溶液均匀，到达终点后，即可读取该溶液的 pH。

3.1.4 仪器的维护与注意事项

1. 仪表维护

（1）禁止拆卸仪表，除了偶尔需要用一块湿布擦拭一下或更换电池外，不需要做其他维

护保养。

(2) 外壳由塑料制成,会受一些有机溶剂如甲苯、二甲苯和丁酮等的侵蚀。如出现上述情况,应立即擦去溅到外壳上的此类溶剂。

2. 电极维护

(1) 确保电极始终存放在存储液(饱和 KCl 的 pH=4 的缓冲溶液)中,不可干放,避免存放于蒸馏水中。请留意参比溶液是否泄漏或干涸结晶,参比溶液为 KCl 饱和溶液。

(2) 取下电极保护套后要注意,在塑料保护栅内的敏感玻璃泡不与硬物接触,任何破损和擦毛都会使电极失效。

(3) 电极在测量前必须用已知 pH 的标准缓冲溶液进行校准,为取得更正确的结果,已知 pH 要可靠。

(4) 仪表上的笑脸、平脸或哭脸符号代表的是最后一次有效校准的电极校准数据的好坏,不一定是当前正在使用的电极的状态;如要确定当前使用的电极的状态,请重新校准。

(5) 如果电极斜率不好,或者响应速度缓慢,则可用下列步骤尝试解决:

① 如果电极干放,将电极头浸入 0.1 mol · L^{-1} HCl 溶液中浸泡 24 h。

② 对于油脂类污染,请用蘸有丙酮或肥皂水的原棉除去电极表面的污垢,然后用纯水冲洗。

电极处理后需要重新校准。如校准结果仍不理想,建议更换电极。

3. 仪表自检与重置

同时按住[读数]和[校准]键,直到仪表满屏显示所有图标。然后屏幕依次闪现每一个图标。这样可以检查所有的图标是否被正确显示。当"b"闪烁时,有五个图标显示在屏幕上。以任意次序逐个按键盘上的五个功能键:每按一个键,屏幕上的相应图标即消失;继续按其余按键直到所有图标均消失。自检成功完成后,屏幕会显示"PAS"。如果自检失败,将显示"Err 1"。

注意:必须在 2 min 内完成 5 个按键的操作,否则将显示"Err 1",需要重新进行自检或者按[退出]键返回到测量画面。



体视显微镜操作演示

3.2 体视显微镜

3.2.1 测定原理

体视显微镜(又称立体显微镜、实体显微镜),是一种将肉眼不可分辨的物体放大成三维

立体正像，便于观察其显微结构的双目显微镜。体视显微镜立体感强，成像清晰，且工作距离长，已被广泛应用于化学化工、生物医学、材料分析、纺织制造、食品加工等行业。体视显微镜外观和构造如图 3-5 所示。

光学显微镜均是利用凸透镜的放大成像原理，增大微小物体对眼睛的张角，进而将人眼无法分辨的物体放大到可以分辨的尺寸。体视显微镜的基本光学结构包括物镜、棱镜和目镜，光学原理如图 3-6 所示，被观测的样品通过物镜一次放大后，由棱镜将物像正转，再经目镜作二次放大，便可得到适宜观察的正像。

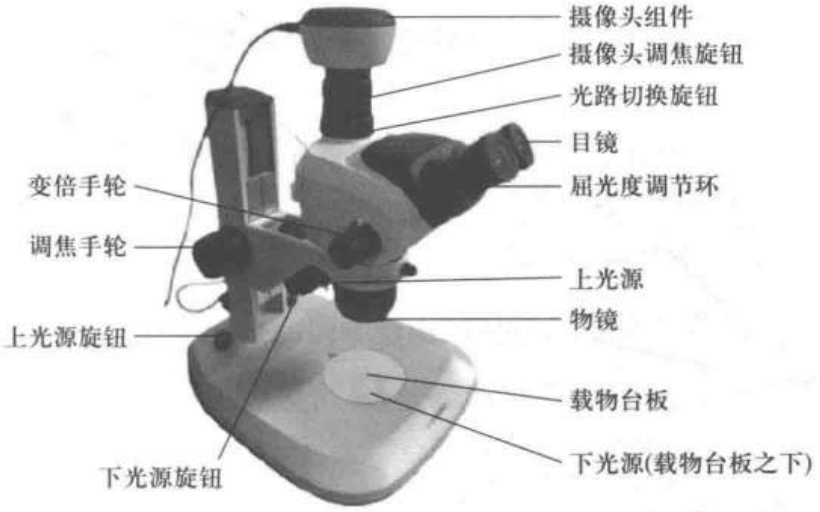


图 3-5　体视显微镜外观与构造

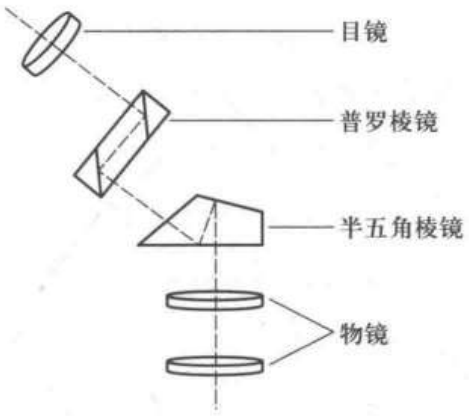


图 3-6　体视显微镜光学原理图

体视显微镜两个目镜的光路不平行，且具有一定的夹角（称为体视角），一般为 12°~15°，因此能成三维立体像；目镜下方存在棱镜，能将倒置的像翻转，因此能成正像。与普通光学显微镜不同，它的倍率变化是通过改变中间镜组的距离实现的，具有连续变化的倍率，因此又称为“连续变倍体视显微镜”。

3.2.2　使用方法

1. 显微观察

（1）接通体视显微镜电源，选择合适的载物台板。载物台板分为黑白台板与磨砂玻璃台板两种，前者适用于反射光源，后者适用于透射光源。

（2）开启光源，调节光强，并转动上光源灯头调节光斑位置。

（3）双手握住双目镜筒组件，通过目镜观察，调节双目视场，直至左右视场完全重合。

（4）将左右目镜的屈光度调节环都对到“0”的位置；在载物台板上放一个易于观察的样品；将变倍手轮转到最低放大倍率位置，转动调焦手轮对样品聚焦；在最高倍率下再次聚焦；然后在最低倍率下用左右目镜的屈光度调节环对样品聚焦。以上操作使两目镜齐焦。

（5）在载物台板上放入待观察的样品。

（6）将变倍手轮转到最低变焦倍数，转动调焦手轮对样品粗略聚焦；再将变倍手轮转到所需放大倍数，使用调焦手轮对样品精确对焦，即可观察样品的显微图像。

（7）观察结束后，清理载物台板上的样品，关闭光源，断开电源。

2. OPTPro 软件处理

OPTPro 软件是一款数码显微图像分析软件，它能够对经由摄像头组件传入计算机的实时显微画面进行摄录、截图等操作，获取被观测样品的数码显微图像，同时还能对所拍摄的录像、图片进行后处理（测量、添加文字标尺等）操作，具有相当完善的图像分析处理能力。具体使用步骤如下：

（1）接通体视显微镜电源，将光路切换旋钮转至 IN（此时显微镜左目镜没有光线），并确保摄像头与计算机连接。

（2）开启计算机，启动 OPTPro 应用程序。

（3）点击视频工具栏中的“开启视频 ▶”按钮，视频区域出现画面。

（4）将载物台板的白面向上，点击视频工具栏的“自动曝光 E”，摄像头将自动调整至合适的曝光值。

（5）点击“自动白平衡 W”，摄像头将自动调整 RGB 值及曝光值。

（6）在载物台板上放置样品，先后在最低倍率与最高倍率下使用右目镜对显微镜进行对焦操作。

（7）调节变倍手轮将放大倍数调至最小，再调节摄像头调焦旋钮，将画面聚焦。该操作保证了右目镜观察图像与摄像头监视器图像之间的齐焦性。

（8）调节变倍手轮与对焦手轮，调整视野中样品的位置，在不同放大倍率下观察样品的显微图像。

（9）切换测量工具栏“定标选择”中的放大倍率，使其与显微镜放大倍率一致。点击测量工具栏中的“标尺 ⊢”，设置合适的标尺选项，对图像设置标尺。

（10）点击视频工具栏中的“截图 📷”或“图元截图 🔗”获取视频画面。前者无法保存图元，后者可以保留标尺、测量数据等信息。已获取的截图也可以“另存为”至其他位置。

（11）在截图前后均可以对图像添加各种图元，包括各类测量操作及文字、箭头等。（注意：在打开的图片中添加图元后需要重新保存，对原图“另存为”无效。）

（12）使用结束后，关闭软件，关闭计算机，关闭显微镜所有光源，断开电源。

3.3 冷冻干燥机

3.3.1 仪器构造与原理

冷冻干燥机(图 3-7)结合真空技术和低温技术,将含有大量水分的制品,预先进行降温,冻结成固体,然后在真空条件下使水蒸气直接升华,而制品本身保留在冻结时的冰架中,干燥后的制品体积基本不变,形状规则,疏松多孔,化学均匀性好,适合于制备具有特殊光、电、磁、热、生物活性等性能的纳米功能材料,同时特别适于制备易燃、易爆、有毒、易氧化等特殊粉体材料。

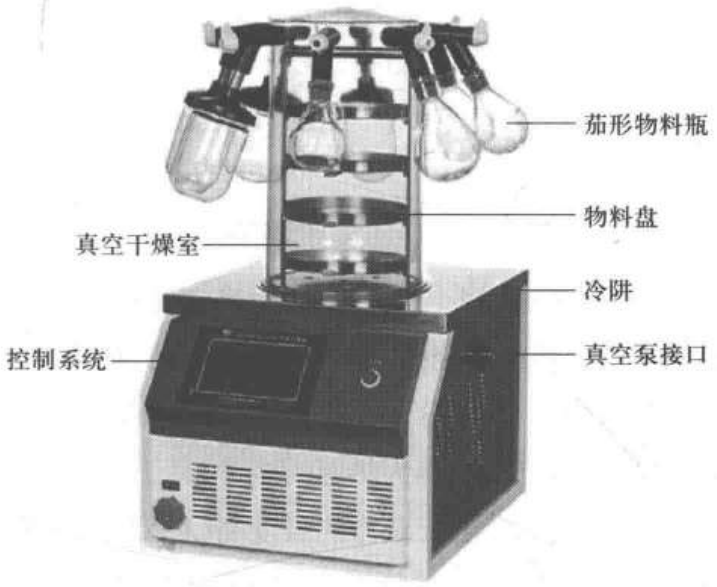


图 3-7 冷冻干燥机外观与构造

3.3.2 使用方法

1. 样品冷冻基本步骤

(1) 清理冷冻机内腔的残留水或冰,检查温度探头是否完整,油泵是否油量充足。

(2) 接通仪器电源,打开仪器控制屏右侧的总电源开关,仪器预热 15 min。

(3) 将样品平稳放置在冷冻机内的小型载物架物料盘上,温度探头接触样品。

(4) 保温板盖于冷冻机上方,确定无缝隙后,点击控制系统屏幕“冷冻机”,使其状态由“关”变为“开”。

(5) 观察控制系统屏幕右上角的温度示数,待温度正常下降至-50℃附近,且样品温度也在逐渐下降时,即可开始计时。根据样品情况,确定冷冻时间。

2. 样品真空干燥基本步骤

(1) 冷冻结束后,取出样品(不要关闭冷冻机)。

(2) 迅速将真空干燥载物架放置在冷冻机上方,将样品转移至载物架物料盘,温度探头接触样品。

(3) 将真空罩套在载物架上,同时确保真空罩下方密封条紧贴仪器上表面;若没有使用茄形物料瓶,真空罩上方外挂口应处于关闭状态。

(4) 打开控制系统屏幕"真空计",待屏幕右上角有压力示数且不变后,打开控制系统屏幕"真空泵",待压力正常下降至 10 Pa 左右后,即可开始计时,干燥大约 24 h。

(5) 真空干燥结束后,关闭冷冻机和真空泵,待压力示数恢复至 9 000 Pa 后,关闭真空计。

(6) 关闭总电源,取出样品。

3.4 马弗炉

3.4.1 工作原理

高温技术是无机合成的一个重要手段。许多和无机合成有关的化学反应基本都是在高温下进行的。例如,高熔点金属粉末的烧结、陶瓷材料的烧结、难熔化合物的熔化和再结晶,药品、水质、环境、煤质等领域的元素、水分、灰分、挥发分和熔点分析等都需要高温技术。

马弗炉是以电流通过导体所产生的热为热源的电炉,其工作原理是电阻发热,在炉内对样品进行加热。马弗炉和火焰、烘箱相比,获得的温度高(1 000~2 100℃),且具有合适的温度分布和易调的气氛环境(普通气氛、保护气氛或真空),但耗电费用高。

3.4.2 炉体构造

马弗炉依据外观形状可分为箱式炉、管式炉、坩埚炉。箱式马弗炉的外观与构造如图 3-8 所示。

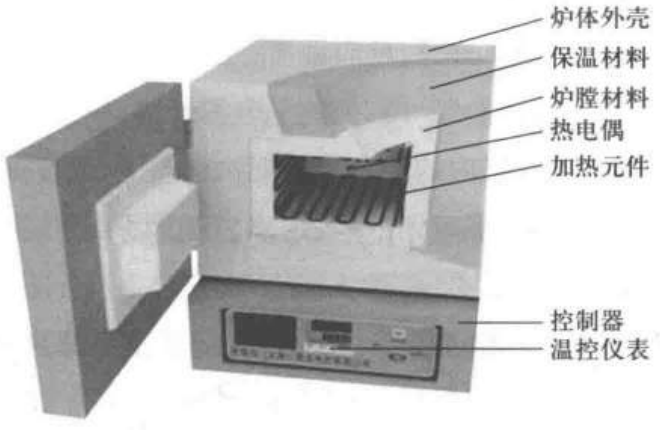


图 3-8 箱式马弗炉的外观与构造

炉壳用薄钢板经折边焊接制成，表面用耐高温油漆处理。保温层由耐火纤维、膨胀珍珠岩制品砌筑而成。炉膛可分为4个等级。

（1）耐火材料：造价不高，受热受限制。

（2）高温铝：适合不含碳的实验。

（3）碳化硅：升温速度不快，温度加热较好。

（4）陶瓷纤维：造价高，升温速度快，局部温度高。

加热元件最常见的是铁铬铝合金电热丝、镍铬合金电热丝和碳化硅、二硅化钼电热体。

（1）铁铬铝合金电热丝的优点是运行温度高（1 400℃）、使用寿命长、电阻率高，并有较好的抗氧化性；缺点是在高温环境下强度较低。随着温度的升高，铁铬铝合金电热丝可塑性增强，易变形，且变形后不易修复。

（2）镍铬合金电热丝的优点是在高温环境中强度高，长期高温运行不易变形、不易改变结构，且常温塑性好，变形后的修复较为简单。此外，镍铬合金电热丝辐射率高、不带磁性、耐腐蚀能力好、使用寿命长。缺点是运行温度不及铁铬铝合金电热丝，且因为含镍，制造成本较高。

（3）碳化硅电热体是由SiC粉加黏结剂成型后烧结而成。在空气中可使用到1 600℃，一般使用到1 450℃左右，是一种比较理想的高温电热材料。碳化硅电热体通常可制成棒状和管状，称为碳硅棒和碳硅管，可灵活地放置在炉膛内需要的位置。缺点是炉内温度分布不均匀。

（4）二硅化钼电热体具有良好的抗氧化性，在空气中可安全使用到1 700℃，在氮气和惰性气氛中，最高使用温度下降，不能在氢气或真空中使用。另外，二硅化钼电热体不宜在低于1 000℃下使用，以防产生“MoSi疫”。二硅化钼电热体通常制成棒状或U形两种，大多在垂直状态下使用。若水平使用，必须用耐火材料支撑发热体，但最高使用温度不能超过1 500℃。二硅化钼在常温下很脆，安装时应小心。

箱式马弗炉测温采用K形热电偶（镍铬-镍硅电偶），通过电炉后的热电偶孔插入，并由固定座固定。控温仪表和控制器随炉配套使用，控温精度高，操作方便。

3.4.3 SX3-8-10ASF马弗炉的使用方法

1. 使用前准备

（1）马弗炉和控制器必须在相对湿度不超过85%、没有导电尘埃、爆炸性气体和腐蚀性气体的场所工作。控制器应限于在环境温度0~40℃范围内使用。

（2）保持炉膛清洁，清除炉内氧化物之类的物质。

（3）检查电炉、控制器各接线的连线是否良好，指示仪指针运动时有无卡住滞留现象，并用电位差计校对仪表因磁钢、退磁、涨丝、弹片的疲劳、平衡破坏等引起的误差增大情况。

（4）马弗炉第一次使用或长期停用后再次使用时，必须进行烘炉：室温~200℃下烘炉

4 h,200~600℃烘炉 4 h。

(5) 附有油脂之类的金属材料进行加热时,有大量挥发性气体产生,会影响和腐蚀加热元件表面,使之销毁和缩短寿命。因此,加热时应及时预防并适当开孔加以排除。

(6) 样品所使用炉温最高不得超过额定温度,以免烧毁加热元件(马弗炉最好在低于最高温度 50℃以下工作,此时炉丝有较长的寿命)。

2. 操作步骤

(1) 将样品放置于坩埚内,并加盖。禁止向炉内灌注各种液体及易溶解的金属。

(2) 关闭炉门,观察温控仪表(图 3-9):

Ⅰ. 上显示窗,显示测量值 PV、参数名称等。

Ⅱ. 下显示窗,显示给定值 SV、报警代号、参数值等。

Ⅲ. 设置键,用于进入参数设置状态,确认参数修改等。

Ⅳ. 数据移位(兼定点控制操作)。

Ⅴ. 数据减小键(兼运行/暂停操作)。

Ⅵ. 数据增大键(兼停止操作)。

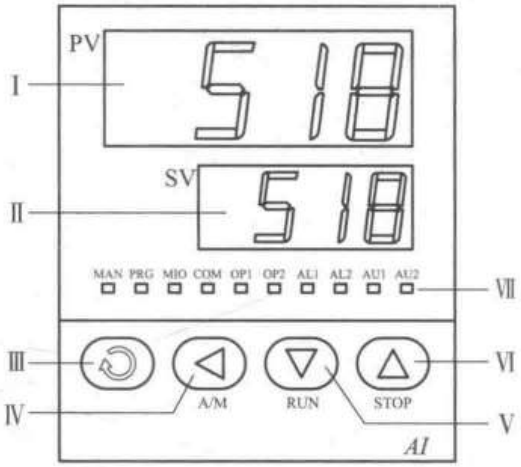


图 3-9 温控仪表

Ⅶ. 10 个 LED 指示灯:PRG 灯亮表示处于控制运行态;MIO、OP1、OP2、AL1、AL2、AU1、AU2 分别对应模块输入输出动作;COM 灯亮表示正与上位机通讯。

(3) 设置参数:在基本显示状态下按 ⟲ 键并保持约 2 s 即可进入自定义的现场参数设置状态。可直接按 ◁、▽、△ 等键修改参数值。按 ▽ 键减小数据,按 △ 键增大数据,所修改数据位的小数点会闪动(如同光标)。按键并保持不放,可以快速地增大/减小数据,并且速度会随小数点的右移自动加快。也可按 ◁ 键来直接移动修改数据的位置(光标),操作更快捷。按 ⟲ 键可保存被修改的参数值并显示下一参数,持续按 ⟲ 键可快速向下;按 ◁ 键并保持不放 2 s 以上,可返回显示上一参数;先按 ◁ 键不放再按 ⟲ 键可直接退出参数设置状态;如果没有按键操作,约 25 s 后也会自动返回基本显示状态。

(4) 程序编排。

① 斜率模式:参数 PAF. B=0 时,程序编排统一采用温度-时间-温度格式,其定义是:从当前段设置温度,经过该段设置的时间到达下一温度。温度设置值的单位同测量值 PV,而时间值的单位可选择分钟或小时。在斜率模式下,若运行到 Pno 定义的最后一段程序不为停止命令或跳转命令,则表示在该温度下保温该段时间后自动结束。

② 平台模式:参数 PAF. B=1,适合不要求在程序中定义升温速度的场合(可用 SPr 参数

限制升温速度，若 SPr 设置为 0，则表示全速升温），例如，程序设置为 SP1 = 100. 0，t1 = 30. 0，SP2 = 400. 0，t2 = 60. 0，表示以 SPr 参数限制的升温速度升温到 100℃ 保温 30 min，然后再升温到 400℃ 保温 60 min，由于升温时间会占用保温时间，可设置 rdy 功能有效，以保证正确的保温时间。

（5）样品按照编排程序开始工作直至结束。

（6）马弗炉使用完毕应切断电源，使其自然降温。注意：热电偶不要在高温时骤然拔出，以防外套炸裂。不应立即打开炉门，以免炉膛突然受冷碎裂。如急用，可先开一条小缝，让其降温加快，待温度降至 200℃ 以下时，方可开炉门。

3.5 光学接触角测量仪



光学接触角测量仪操作演示

3.5.1 仪器构造与用途

光学接触角测量仪是一种能够测量液体在固体表面的静态和动态接触角，以及测量液体表面张力的仪器。它通过拍摄照片或录像，采集液体在固体表面的真实行为，通过软件分析，得到接触角和液体表面张力数据。接触角测量仪主要由相机系统、载物平台、滴定注射系统和 LED 光源系统组成，其外观与构造如图 3-10 所示。

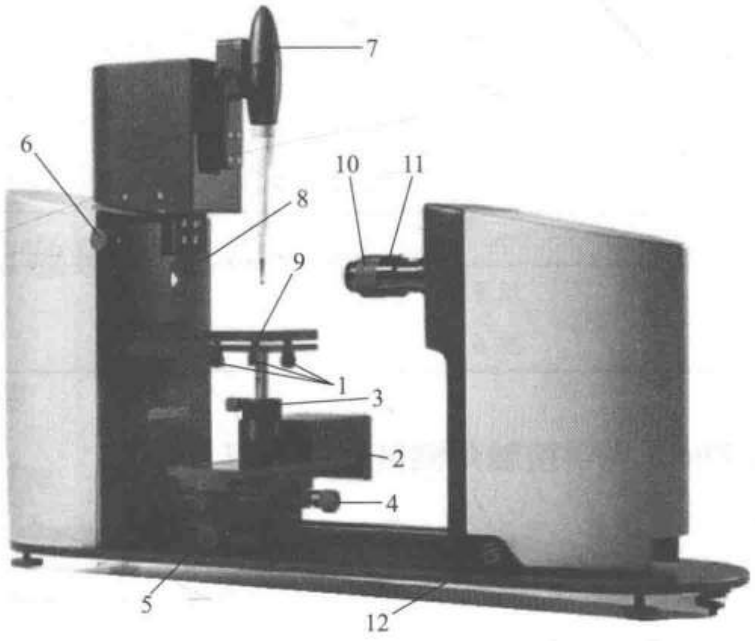


图 3-10 Attension Theta 光学接触角测量仪外观与构造

1—样品台水平调节旋钮；2—样品台高度调节旋钮；3—样品台高度锁；4—样品台位置调节旋钮；5—样品台位置锁；6—分配器横向调节旋钮；7—自动分配器，可更换为手动分配器；8—LED 光源；9—样品台；10—镜头焦距调节；11—镜头变焦调节；12—摄像机锁

在平衡状态下，三相接触线的气-液界面切线与固-液界面切线的夹角 θ 称为平衡接触角（图 3-11），简称接触角（CA）。它可以直观地衡量液体在固体表面的润湿程度。

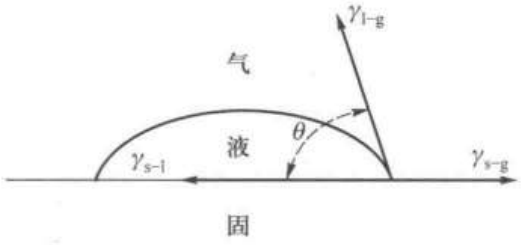


图 3-11　平衡接触角的三相接触线

表面张力是影响润湿性的重要因素，该关系由 Young 方程阐述：

$$\cos\theta=\frac{\gamma_{s-g}-\gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}} \tag{1}$$

其中，θ 代表平衡接触角 CA；γ_{s-g}、γ_{s-l}、γ_{l-g} 分别代表固-气、固-液、液-气表面的表面张力。Young 方程表示，接触角由三相间表面张力共同决定。Fowkes 认为物体的表面张力可以分解成色散力和极性力两部分：

$$\gamma=\gamma^{d}+\gamma^{p} \tag{2}$$

式中 γ 为物体的表面张力；γ^{d} 为物体的色散力；γ^{p} 为物体的极性力。

Owens 和 Wendt 在此基础上得到了半经验方程：

$$\gamma_l(1+\cos\theta)=2\left[(\gamma_l^{d}\gamma_s^{d})^{\frac{1}{2}}+(\gamma_l^{p}\gamma_s^{p})^{\frac{1}{2}}\right] \tag{3}$$

式中 γ_l 为液体的表面张力；γ_l^{d} 为液体的色散力；γ_l^{p} 为液体的极性力；γ_s^{d} 为固体的色散力；γ_s^{p} 为固体的极性力。

通过测量水和正十六烷在固体表面的静态接触角 $\theta_{水}$ 和 $\theta_{十六烷}$，根据（3）式联立方程组求得固体表面的 γ_s^{d} 和 γ_s^{p}，再利用（2）式计算物体的表面张力。20℃时水和正十六烷的表面张力、色散力和极性力如表 3-1 所示。

表 3-1　20°C 时水和正十六烷的表面张力、色散力和极性力　　单位：$mN \cdot m^{-1}$

	γ_l	γ_l^{d}	γ_l^{p}
水	72.8	21.8	51.0
十六烷	27.6	27.6	0

3.5.2　Attension Theta 光学接触角测量仪的使用方法

1. 校准

（1）进入测量模式前，点击“Calibrated”，使用校准球（Use calibration ball）进行校准：将校准球放置在样品台上，并调节样品台与球的位置，使其处于屏幕中央，并尽量大到充满屏幕。

（2）在校准球图像边缘点击右键，再点击“Focus Tool”，弹出表征边缘清晰度的 Focus 对话框。

（3）调节样品台远近、光圈大小与镜头焦距等，使边缘最清晰。此时，蓝色曲线尖锐，且

峰值在 75~125 之间，最为理想。

（4）关闭 Focus 对话框，再次点击“Calibrated”，显示校准成功。注意：若使用规范，校准后 2~3 个月内无须再次校准。

2. 接触角测试和表面能计算

（1）检查仪器电源线、数据线连接良好，打开计算机和接触角测量仪开关，光源系统的紫光灯亮起。

（2）启动 OneAttension 软件，在弹出的用户登录界面，填写用户名和密码进行登录。

（3）安装样品台，并用水准泡将样品台调节水平；安装分配器。

（4）单击“Senssile drop”按钮进入接触角测量模式，样品台将自动进行初始化操作。

（5）待初始化结束后，调节样品台与分配器的高度与位置，使其处于适当高度并居中。分别点击 Dispenser holder 和 X-stage 中的“Set home”，使样品台与分配器的位置归零。

（6）将待测样品放在样品台上，并在 Recipe 中设置好实验参数。

（7）如果使用自动分配器，进入 Dispenser 界面，先点击“Dispense”排空，再点击“Fill”吸取液体；如果使用手动分配器，则手动吸入液体。

（8）点击“Start”，使用分配器在样品表面滴下定量液滴。

（9）在 Analysis 中双击测得的数据，进行接触角数据的测定与分析。

（10）选择一个最接近该液体平均值的数据，右键单击“Mark as contact angle”，在 Calculated results 中右键点击“Send to SFE”；选择第二种液体所测的接触角值重复上述操作；在 SFE analysis 中点击“Calculate”得到物体表面张力。

（11）测量结束后，关闭仪器、计算机。

3.6 动态光散射激光粒度仪

3.6.1 工作原理

1. 粒径测定原理

动态光散射激光粒度仪是通过测试颗粒散射光强随时间波动的相关函数，进而分析颗粒大小的仪器，其外观如图 3-12 所示。

悬浮在液体中的颗粒由于同溶剂分子的随机碰撞而发生布朗运动，布朗运动的速度依赖于粒子的大小和媒介的黏度。根据斯托克斯-爱因斯坦方程：

$$D=\frac{k_B T}{3\pi\eta_0 d}$$

式中 D 为扩散系数；K_B 为玻尔兹曼常数；T 为热力学温度；η_0 为黏度；d 为流体力学直径。此

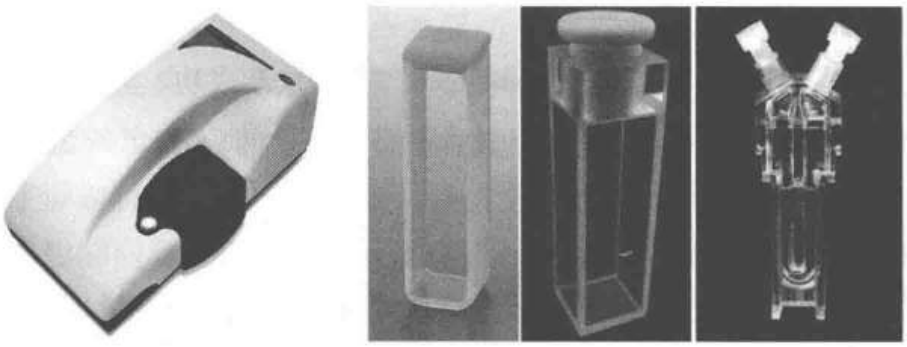


图 3-12　Nano-ZS90 动态光散射激光粒度仪和样品池

方程说明，扩散系数与粒径成反比。

激光光散射法是一种用于测定液体中小颗粒扩散系数的技术，测量原理（图 3-13）是：被测样品颗粒以适当的浓度分散于液体介质中，一单色激光光束照射此分散体系，在某一选定的角度连续收集颗粒对激光的散射光。对于快速运动的颗粒，光强波动较大；对于较慢运动的颗粒，光强波动较小，因此观察到的散射光强度不断地随时间起伏涨落。假设颗粒都是各向同性的球体，分析这些散射光强度随时间涨落的函数可获得颗粒运动的特征松弛时间，进而推导出颗粒的扩散系数。将扩散系数代入斯托克斯-爱因斯坦方程，即可得粒径。

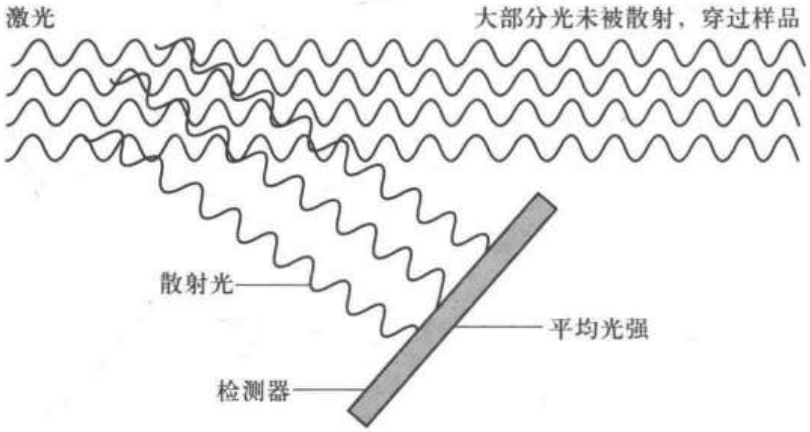


图 3-13　激光光散射法测定粒径原理

2. Zeta 电位测定原理

Zeta 电位测定是基于电泳光散射原理，也可以解释为多普勒效应。当给悬浮液中的带电粒子施加电场时，粒子会朝着带与其表面电荷相反电荷的电极移动，用电泳光散射测定粒子的移动速度，即用一束激光照射粒子，粒子就会发出散射光，检测散射光的频率偏移，便可测量出粒子的电泳淌度，根据下列公式就可求出 Zeta 电位：

$$\xi=\frac{\eta}{\varepsilon_0\varepsilon_\gamma}U$$

式中 ε_0 为真空中的介电常数；ε_γ 为溶液的介电常数；U 为粒子淌度。

3.6.2 Nano-ZS90 DLS 动态光散射激光粒度仪的使用方法

1. 粒径测量的基本步骤

(1) 打开 Nano-ZS90 的电源开关,仪器预热 15 min。

(2) 开启计算机,启动 Zetasizer Software,点击“File—New—Measurement File”,新建文件。

(3) 在新建文件窗口中,点击菜单中的“Measure—Manual”,出现手动测量参数设置对话框。

(4) 点击“Measurement type”,选择 Size。

(5) 点击“Sample”,输入样品信息及操作者注解。

(6) 点击“Material”,输入样品颗粒的折射率及吸收率(如果关注体积分布),如果关注光强分布,不用考虑折射率及吸收率。

(7) 点击“Dispersant”,设置分散剂在某个温度下的折射率及黏度。

(8) 点击“General option”,保持默认设置。

(9) 点击“Temperature”,设定温度及平衡时间。

(10) 点击“Cell”,选择合适的样品池。

(11) 点击“Measurment—Angle of detection”,一般保持默认值。

(12) 点击“Measurement duration”,选择 Automatic。

(13) 点击“Measurements—Number of measurements”,选择测量次数,一般为 1~3。

(14) 点击“Advanced”,保持默认设置。

(15) 点击“Data processing”,选择 General purpose(normal resolution)。

(16) 其他都可以缺省设置,然后点击“确定”,设置完毕,出现 Manual measurement 窗口。

(17) 准备好样品(要求半透明),放入样品池中,按下绿色指示灯,放置待测样品(插入聚苯乙烯样品池时,要使顶部的▽面向测试者),关闭盖子,点击 Manual measurement 窗口的“Start”开始测试。

(18) 测量结束后,关闭 Manual measurement 窗口,点击“Record view”,选中测试样品,点击“IntensityPSD—File—Print—Adobe PDF”,输出数据。

2. Zeta 电位测量的基本步骤

(1) 打开 Nano-ZS90 电源开关,仪器预热 15 min。

(2) 开启计算机,启动 Zetasizer Software,点击“File—New—Measurement File”,新建文件。

(3) 在新建文件窗口中,点击菜单中的“Measure—Manual”,出现手动测量参数设置对

话框。

(4) 点击“Measurement type”,选择 Zeta Potential。

(5) 点击“Sample”,输入样品信息及操作者注解。

(6) 点击“Material”,输入样品颗粒的折射率及吸收率,不用更改。

(7) 点击“Dispersant”,设置分散剂在某个温度下的折射率、黏度及介电常数。

(8) 点击“General option”,极性分散剂可以选择 Smoluchowski,非极性分散剂可以选择 Huckel。

(9) 点击“Temperature”,设定温度及平衡时间。

(10) 点击“Cell”,选择合适的样品池。

(11) 点击“Measurement duration”,选择 Automatic。

(12) 点击“Measurements—Number of measurements”,选择测量次数,一般为 1~3。

(13) 点击“Advanced”,保持默认设置。

(14) 点击“Data processing”,选择 Auto mode。

(15) 其他都可以缺省设置,然后点击“确定”,设置完毕,出现 Manual measurement 窗口。

(16) 将待测样品放入样品池中,按下绿色指示灯,放置待测样品(插入毛细管聚苯乙烯样品池时,要使密封线面向测试者;使用插入式样品池时,要使△正向放置),关闭盖子,点击 Manual measurement 窗口的“Start”开始测试。

(17) 测量结束后,点击“Record view”,选中测试样品,点击“Zeta potential—File—Print—Adobe PDF”,输出数据。

3.7 紫外-可见分光光度计

从含有各种波长的混合光中将每一单色光分离出来并测量其强度的仪器称为分光光度计。紫外-可见分光光度计可在紫外光区和可见光区任意选择不同波长的光,并利用分子对不同波长光的选择性吸收现象,通过朗伯-比尔定律,对物质进行定性和定量分析。

3.7.1 整机结构原理

紫外-可见分光光度计由光源、单色器、样品室、检测放大控制系统和结果显示系统构成,整机外观和结构原理方框图如图 3-14、图 3-15 所示。

通电开机后光源灯打开,这时光源灯发出的复合光进入单色器,经光栅色散由出射狭缝射出一束单色光,经样品室被光电池接收并转换为电信号。通过放大器的放大和 A/D 变换后至 CPU,CPU 根据收到的信号和调 0%/T、调 100%/T 指令,由软件自动控制,使信号保持稳定的输出,数显屏上显示 100%T(或 0.000A),实现自动调 0%/T 和 100%/T 的目的。

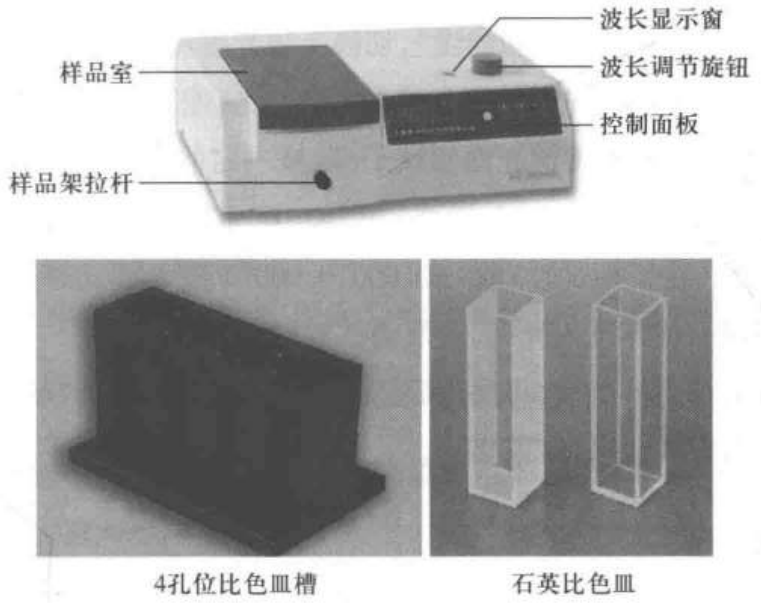


图 3-14　紫外-可见分光光度计整机外观和样品室内 4 孔位比色皿槽、石英比色皿

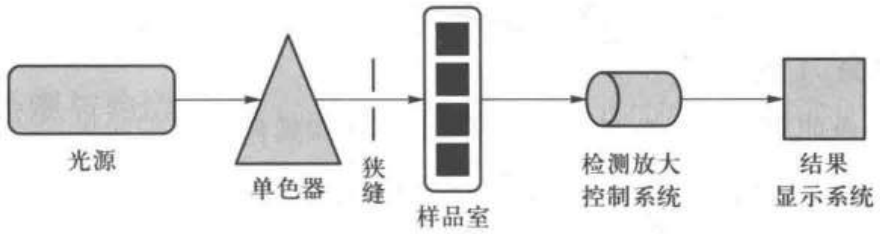


图 3-15　紫外-可见分光光度计结构原理方框图

测量时设定测试波长，参比槽内放入参比样品，按 100%/T 键，CPU 根据接收到的指令，自动调整 100%T/0A。当样品槽内待测样品进入光路，单色光被待测样品吸收后透射出的单色光被光电池接收，转换成与待测样品透射光强度成一定比例的电信号，在与参比样品相同水平的状态下，经放大器放大和 A/D 变换后，由 CPU 控制显示出待测样品的透射率或吸光度。

3.7.2　752 型紫外-可见分光光度计的使用方法

（1）打开仪器开关，预热 30 min。

（2）按“功能键”，切换至透射率测试模式。

（3）转动波长旋钮，观察波长显示窗，调整至需要的测量波长。注意：根据测量波长，拨动光源切换杆，手动切换光源。紫外光区：200～339 nm，使用氘灯；可见光区：340～1 000 nm，使用卤钨灯。

（4）调 T 零：在透射率 T 模式下，将遮光体放入样品架，合上样品室盖，拉动样品架拉杆使其进入光路。按“调 0%T”键，此时仪器显示“0.000”或“-0.000”时，调 T 零完成，取出遮

光体。

(5) 若采用吸光度测试,则按“功能键”,切换至吸光度测试模式。

(6) 用参比(空白)溶液荡洗比色皿2~3次,将参比(空白)溶液倒入比色皿,溶液量约为比色皿高度的3/4,用擦镜纸将透光面擦拭干净,按一定的方向,将比色皿放入比色架,合上样品室盖,拉动样品架拉杆使其进入光路,按“调100%T/0A”键,此时仪器显示“BL”,延时数秒后显示“100.0”(在T模式时)或“-0.000,0.000”(在A模式时)。

(7) 放入待测样品,使其进入光路,读取测试数据。

(8) 测试完毕后,清理样品室,将比色皿清洗干净,倒置晾干后收起。

(9) 关闭电源,盖好防尘罩,结束实验。



比色皿的选择

3.7.3 注意事项

1. 比色皿使用注意事项

(1) 石英比色皿可供紫外光区和可见光区使用。因为玻璃对紫外光有吸收,所以玻璃比色皿只供可见光区使用。玻璃比色皿使用的波长范围为320~1 100 nm,石英比色皿使用的波长范围为200~1 100 nm。

(2) 石英比色皿和玻璃比色皿不能混用,更不能和其他不经配对的比色皿混用。无论石英比色皿还是玻璃比色皿,同一套的原料质地相同,加工的薄厚相同,所以透光度也相同。如果不是同一套比色皿,透光度会有差别,影响测定结果。

(3) 用手拿比色皿时,应握比色皿的磨砂表面,不应接触比色皿的透光面,即透光面上不能有手印或溶液痕迹。待测溶液中不能有气泡、悬浮物,否则将影响样品的测量精度。

(4) 比色皿必须保持洁净,否则引起测量误差,在可见光区域指纹的吸收相当强。测量前必须用专用擦镜纸擦净表面,禁止用硬物碰或擦拭比色皿的透光面。如有污染物,可用脱脂棉蘸无水酒精擦洗,擦洗时不要在比色皿壁上留下划痕。

(5) 凡含有能腐蚀玻璃的物质的溶液,不得长期盛放在比色皿中。

(6) 比色皿使用后,一般先用自来水冲洗,再用蒸馏水冲洗三次,倒置于干净的滤纸上晾干,然后存放于原装比色皿盒中。

2. 仪器使用注意事项

(1) 若100%T/0A不工作,应考虑:①参比样品吸光度值过大;②光源灯位置偏移;③光源灯老化或损坏;④光源切换杆位置不正确;⑤样品架定位不准确或内有异物挡光;⑥仪器内部故障。

(2) 若仪器可见光区工作正常,紫外光区无法调100%T/0A,应考虑:①氘灯未点亮;②光源切换杆位置在可见光区;③没有使用石英比色皿;④仪器内部故障。

3.8 电导率仪



电导率仪
操作演示

3.8.1 基本原理

在电解质溶液中，带电的离子在电场的影响下产生移动而传输电子，其导电能力以电阻 R 的倒数电导 G 表示。当温度一定时，电阻 R 与电极距离 l 成正比，与电极截面积 A 成反比：

$$R=\rho\frac{l}{A}\quad \rho\text{——电阻率}(\Omega\cdot\text{cm}) \tag{1}$$

电导率 $\kappa=1/\rho$，单位为 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$，用来描述物质中电荷移动的难易程度。由(1)式可知，电导率

$$\kappa=\frac{l}{A\cdot R} \tag{2}$$

当电导池形状不变时，l/A 是常数，称为电极常数，以 J 表示。因此，$\kappa=J/R$。电导率的测量，实际上是通过电导率仪测量浸入溶液的电极极板之间的电阻实现的。

3.8.2 仪器外观与构造

电导率仪外观如图 3-16 所示，主要由电极、多功能电极架、显示屏和控制键盘组成。控制键盘从左至右依次包含 5 个功能键："电导率/TDS""电极常数""常数调节""温度"和"确定"。

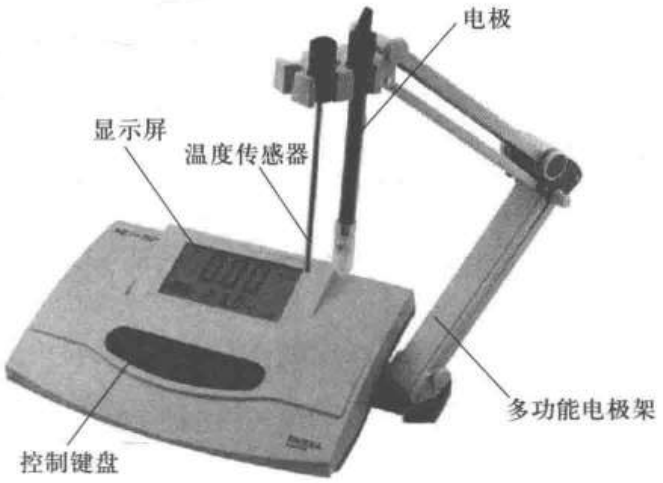


图 3-16 电导率仪外观

(1)"电导率/TDS"键：此键为双功能键，在测量状态下，按一次进入电导率测量状态，再按一次进入 TDS 测量状态；在设置"温度""电极常数""常数调节"时，按此键退出功能模块，返回测量状态。

(2)“电极常数”键:此键为电极常数选择键,按此键上部“△”为调节电极常数增大;按此键下部“▽”为调节电极常数减小。

(3)“常数调节”键:此键为常数调节选择键,按此键上部“△”为常数调节数值增大;按此键下部“▽”为常数调节数值减小。

(4)“温度”键:此键为温度选择键,按此键上部“△”为调节温度数值增大;按此键下部“▽”为调节温度数值减小。

(5)“确认”键:按此键为确认上一步操作。

3.8.3 DDS-307A 电导率仪的使用方法

(1) 开机前的准备:安装多功能电极架、温度传感器、电导电极,并用蒸馏水清洗电极。

(2) 连接电源线,打开仪器开关,仪器进入测量状态,显示器显示“0.000”。仪器预热30 min后,可进行测量。

(3) 在测量状态下,按“电导率/TDS”键可以切换显示电导率及 TDS;按“温度”键设置当前的温度值;按“电极常数”键和“常数调节”键进行电极常数的设置:

① 设置温度时,在不接温度电极的情况下,用温度计测出被测溶液的温度,然后按“温度△”或“温度▽”键,使温度显示为被测溶液的温度,按“确认”键,即完成当前温度的设置。

② 按“电极常数”键或“常数调节”键,仪器进入电极常数设置状态。根据电导电极上标示的电极常数值(通常为 0.01、0.1、1、10 四种类型)设置电极常数。

注意:若电导电极上标示的电极常数为“1.010”,则选择“1”并按“确认”键;再按“常数调节▽”键或“常数调节△”键,使常数值显示为“1.010”,按“确认”键。其他电极常数电导电极采用同样方法处理。

(4) 电导率的测量:按“电导率/TDS”键,使仪器进入电导率测量状态。用蒸馏水清洗电极头部,再用待测溶液清洗一次,将温度传感器、电导电极浸入待测溶液中,用玻璃棒搅拌溶液使其均匀,在显示屏上读取溶液的电导率值。

(5) TDS 的测量:按“电导率/TDS”键,使仪器进入 TDS 测量状态。按照(4)步骤操作,在显示屏上读取溶液的 TDS 值。

3.8.4 注意事项

(1) 电极(长期不使用)应储存在干燥的地方。电极使用前必须放入蒸馏水中浸泡数小时,经常使用的电极可以放入(储存)蒸馏水中。

(2) 可以用含有洗涤剂的温水清洗电极上有机成分污物,也可以用酒精清洗。钙、镁沉淀物最好用 10%柠檬酸溶液清洗。光亮的铂电极,可以用软刷子机械清洗。但在电极表面不可产生刻痕,绝对不可使用螺丝刀之类的硬物清理电极表面。镀铂黑的电极,只能用化学

方法清洗，用软刷子机械清洗时会破坏镀在电极表面的镀层（铂黑）。

（3）为保证仪器的测量精度，在仪器使用前，应对电导电极常数进行重新标定。

（4）在测量高纯水时，应避免污染。同时，正确选择电导电极常数，并最好采用密封、流动的测量方式。

（5）在设置仪器参数时，如放弃当前设置，按“电导率/TDS”键，返回测量状态。

（6）为确保测量精度，电极使用前应用小于 0.5 $\mu S \cdot cm^{-1}$ 的去离子水（或蒸馏水）冲洗两次，然后用待测溶液冲洗后方可测量。

（7）电极插头防止受潮，以免造成不必要的测量误差。

3.8.5 电极常数的标定

1. 标准溶液标定

根据电极常数选择合适的标准溶液（表 3-2）和配制方法（表 3-3）。标准溶液浓度与电导率值关系如表 3-4 所示。具体标定过程如下：

（1）将电导电极接入仪器，断开温度电极（仪器不接温度传感器），仪器则以手动温度作为当前温度值，设置手动温度为 25.0℃，此时仪器所显示的电导率值是未经温度补偿的绝对电导率值。

（2）用蒸馏水清洗电导电极。

（3）控制溶液温度恒定为（25.0±0.1）℃；

（4）把电导电极浸入标准溶液中，读取仪器电导率值 $\kappa_{测}$。

（5）计算电极常数 J：$J=\kappa/\kappa_{测}$。κ 为标准溶液电导率（查表 3-4 可得）。

2. 标准电极法标定

（1）选择一支已知电极常数的标准电极（设常数为 $J_{标}$）。

（2）选择合适的标准溶液（表 3-2）和配制方法（表 3-3）。

（3）把未知电极常数的电极（设常数为 J_1）与标准电极以同样的深度插入标准溶液中（都应事先清洗）。

（4）依次将电极接在电导率仪上，分别测出电导率值。

（5）计算电极常数 J_1：$J_1=J_{标}\times\kappa_{标}/\kappa_1$。$\kappa_1$ 为未知电极常数电导电极所测电导率，$\kappa_{标}$ 为标准电极所测电导率。

表 3-2 标定电极常数的 KCl 标准溶液

电极常数/cm^{-1}	0.01	0.1	1	10
近似浓度/（$mol \cdot L^{-1}$）	0.001	0.01	0.01 或 0.1	0.1 或 1

表 3-3　KCl 标准溶液的配制

近似浓度/(mol · L^{-1})	质量浓度/(g · L^{-1})(20℃空气中)
1	74.265 0
0.1	7.436 5
0.01	0.744 0
0.001	将 100 mL 0.01 mol · L^{-1}KCl 溶液稀释至 1 L

表 3-4　KCl 标准溶液近似浓度及其电导率

温度/℃	近似浓度/(mol · L^{-1})			
	1	0.1	0.01	0.001
	电导率/(S · cm^{-1})			
15	0.092 12	0.010 455	0.001 141 4	0.000 118 5
18	0.097 80	0.011 163	0.001 220 0	0.000 126 7
20	0.101 70	0.011 644	0.001 273 7	0.000 132 2
25	0.111 31	0.012 852	0.001 408 3	0.000 146 5
35	0.131 10	0.015 351	0.001 687 6	0.000 176 5

第 4 章
化学反应基本原理与应用实验

实验 1　酸碱解离平衡与缓冲溶液配制

一、实验目的

1. 学习酸碱解离平衡原理，掌握浓度变化、同离子效应等对溶液 pH 的影响和酸碱解离平衡移动的基本规律。

2. 学会酸碱缓冲溶液的配制方法，验证其缓冲作用。

3. 学习酸度计测定溶液 pH 的方法。

二、实验原理

1. 共轭酸碱与 pH

酸碱质子理论认为，酸是质子的给予体，碱是质子的接受体。酸给出质子后余下的部分就是碱，反过来，碱接受质子后即成为酸。它们之间的关系可用下式表示：

$$\text{酸} \rightleftharpoons \text{质子} + \text{碱}$$

酸碱之间的这种对应关系称为共轭。相对应的一对酸碱称为共轭酸碱对。例如：

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^- \qquad NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$$

酸和碱可以是中性分子，也可以是阳离子或阴离子。也就是说：当一种酸给出质子时，溶液中必定有一种碱接受质子。酸碱的解离过程和盐的水解过程实际上是质子的转移过程。例如：

$$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^- \quad \text{解离}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \quad \text{解离}$$

$$\text{酸(1)} + \text{碱(1)} \rightleftharpoons \text{酸(2)} + \text{碱(2)}$$

给出质子的能力愈强，酸性就愈强；接受质子的能力愈强，碱性就愈强。酸碱的强弱可

以用溶液中 H_3O^+ 浓度或 OH^- 浓度的大小表示，H_3O^+ 浓度越大，溶液酸性越强，OH^- 浓度越大，溶液碱性越强。当溶液中 H_3O^+ 浓度或 OH^- 浓度小于 1.0 mol · L^{-1} 时，用 pH 或 pOH 来表示溶液的酸碱性，表示为

$$pH=-\lg[c(H_3O^+)/c^\ominus]$$

$$pOH=-\lg[c(OH^-)/c^\ominus]$$

$$pK_w^\ominus=pH+pOH$$

在 25℃时，有

$$pK_w^\ominus=pH+pOH=14.00$$

2. 弱酸(碱)的解离平衡

一元弱酸 HA 在水溶液中存在以下解离平衡，标准平衡常数 $K_a^\ominus$ 表示为

$$HA+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K_a^\ominus(HA)=\frac{[c(H_3O^+)/c^\ominus]\cdot[c(A^-)/c^\ominus]}{c(HA)/c^\ominus}=\frac{c(H_3O^+)\cdot c(A^-)}{c(HA)}$$

一元弱碱 B 也有类似的解离平衡：

$$B+H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$K_b^\ominus(B)=\frac{[c(BH^+)/c^\ominus]\cdot[c(OH^-)/c^\ominus]}{c(B)/c^\ominus}=\frac{c(BH^+)\cdot c(OH^-)}{c(B)}$$

共轭酸碱对的解离平衡常数之间的关系为

$$K_a^\ominus\cdot K_b^\ominus=K_w^\ominus \quad 或 \quad K_b^\ominus=\frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus}$$

其负对数形式为

$$pK_w^\ominus=pK_a^\ominus+pK_b^\ominus$$

3. 缓冲溶液

在弱电解质溶液中加入与弱电解质含有相同离子的强电解质时，弱电解质的解离度降低，这种现象称为同离子效应。在含有 $HAc-Ac^-$ 共轭酸碱对的混合溶液中加入少量强酸，或强碱，或被轻度稀释后，溶液的 pH 几乎不变，这种能够维持其 pH 相对稳定的溶液，称为缓冲溶液(buffer solution)。

由一种弱酸(HB)和它的共轭碱(B^-)组成的缓冲体系，如果它们的初始浓度分别为 c_a 和 c_b，则在水溶液中的质子转移情况和 pH 计算过程如下：

$$HB+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B^-$$

$$c(H_3O^+)=\frac{K_a^\ominus(HB)\cdot c(HB)/c^\ominus}{c(B^-)/c^\ominus}=\frac{K_a^\ominus(HB)\cdot c(HB)}{c(B^-)}$$

$$pH=pK_a^\ominus-\lg\frac{c_a}{c_b}$$

对于弱碱及其共轭酸组成的缓冲溶液，同理可推导 OH^- 浓度和 pOH 的计算式：

$$pOH=pK_b^\ominus-\lg\frac{c_b}{c_a}$$

缓冲容量的大小与缓冲体系共轭酸碱对的总浓度及其浓度比有关。当缓冲组分浓度比为 1∶1 时，缓冲容量最大。当缓冲组分浓度比为 1∶1 时，共轭酸碱对的总浓度越大，缓冲容量越大。

常用的缓冲溶液各组分的浓度一般为 0.1~1.0 $mol\cdot L^{-1}$，缓冲组分浓度比一般为 1/10~10。对于任何一个缓冲体系，都有一个有效的 pH 或 pOH 变化范围：$pH=pK_a^\ominus\pm1$ 或 $pOH=pK_b^\ominus\pm1$，称为缓冲溶液的缓冲范围。

三、实验用品

酸度计，pH 电极，量筒（25 mL 6 只），点滴板，烧杯（50 mL 4 只），试管，碎滤纸，酒精灯等。

酸溶液：HCl（0.1 $mol\cdot L^{-1}$，2.0 $mol\cdot L^{-1}$），HAc（0.1 $mol\cdot L^{-1}$，1.0 $mol\cdot L^{-1}$）。

碱溶液：NaOH（0.1 $mol\cdot L^{-1}$），$NH_3\cdot H_2O$（0.1 $mol\cdot L^{-1}$，1.0 $mol\cdot L^{-1}$）。

盐溶液：NaAc（0.1 $mol\cdot L^{-1}$，1.0 $mol\cdot L^{-1}$），Na_2CO_3（0.1 $mol\cdot L^{-1}$，1.0 $mol\cdot L^{-1}$），$NaHCO_3$（0.5 $mol\cdot L^{-1}$），NH_4Cl（0.1 $mol\cdot L^{-1}$，1.0 $mol\cdot L^{-1}$），$Al_2(SO_4)_3$（0.1 $mol\cdot L^{-1}$），$Fe(NO_3)_3$（0.1 $mol\cdot L^{-1}$），$BiCl_3$（0.1 $mol\cdot L^{-1}$），$CrCl_3$（0.1 $mol\cdot L^{-1}$）。

缓冲溶液：pH=6.86 标准缓冲溶液。

其他：NH_4Ac，甲基橙指示剂，酚酞指示剂，红色石蕊试纸，pH 试纸。

四、实验内容

1. 酸碱解离平衡及溶液浓度和温度对酸碱解离平衡移动的影响

（1）在试管中加入 2 mL 1.0 $mol\cdot L^{-1}$ NaAc 溶液和 1 滴酚酞指示剂，摇匀，观察溶液颜色。再将溶液加热至沸腾，观察溶液颜色的变化，解释实验现象。

（2）在 2 支试管中分别加入 2 mL 去离子水和 3 滴 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ $Fe(NO_3)_3$ 溶液，摇匀。将一支试管用小火加热。对比两支试管中溶液的颜色，解释实验现象。

（3）在试管中加入 1 mL 1.0 $mol\cdot L^{-1}$ NH_4Cl 溶液，再加入 1 mL 1.0 $mol\cdot L^{-1}$ Na_2CO_3 溶液，立即将湿润的红色石蕊试纸放置在试管口，观察现象（可将试管微微加热），写出离子反应方程式。

(4) 在试管中加入 1 滴 0.1 mol · L^{-1} $BiCl_3$溶液,加入 2 mL 去离子水稀释,有何现象发生? 再逐滴加入2.0 mol · L^{-1} HCl 溶液,观察发生的实验现象。写出离子反应方程式,解释实验现象。

(5) 在试管中加入 1 mL 0.1 mol · L^{-1} $Al_2(SO_4)_3$溶液,再加入 1 mL 0.5 mol · L^{-1} $NaHCO_3$溶液,观察实验现象。写出离子反应方程式,并用平衡移动原理解释实验现象。

(6) 在试管中加入 1 mL 0.1 mol · L^{-1} $CrCl_3$溶液,再加入 1 mL 0.1 mol · L^{-1} Na_2CO_3溶液,观察实验现象,并写出离子反应方程式。

2. 同离子效应

(1) 在试管中加入 2 mL 0.1 mol · L^{-1} HAc 溶液和 1~2 滴甲基橙指示剂,摇匀,观察并记录溶液的颜色。然后分别在两支试管中加入 2 mL 0.1 mol · L^{-1} HAc 溶液和 1~2 滴甲基橙指示剂,其中一支试管用作对比,另一支试管中加入少量固体 NH_4Ac,振荡溶解后,观察两支试管中溶液颜色的变化,解释实验现象。

(2) 用 0.1 mol · L^{-1} $NH_3 \cdot H_2O$ 设计一个实验,证明同离子效应能使 $NH_3 \cdot H_2O$ 的解离度降低的事实。注意指示剂的选择。

(3) 在烧杯中加入 10 mL 0.1 mol · L^{-1} HAc 溶液和 10 mL 0.1 mol · L^{-1} NaAc 溶液,搅匀后用 pH 试纸测其 pH。然后将溶液分成两份,加入两支试管中,一份加入 10 滴 0.1 mol · L^{-1} HCl 溶液,测其 pH;另一份加入 10 滴 0.1 mol · L^{-1} NaOH 溶液,测其 pH。

于 2 只烧杯中分别加入 10 mL 去离子水,一只烧杯中加入 10 滴 0.1 mol · L^{-1} HCl 溶液,测其 pH;另一只烧杯中加入 10 滴 0.1 mol · L^{-1} NaOH 溶液,测其 pH。

通过测定结果说明上述溶液的特点,解释同离子效应对 pH 的影响。

3. 缓冲溶液的配制及其缓冲作用

(1) 缓冲溶液的配制及其 pH 的测定

按表 4-1 配制 4 种缓冲溶液,并用酸度计分别测定其 pH,记录测定结果。同时,通过数据计算溶液的 pH,比较计算值与测定值的大小。

表 4-1 缓冲溶液的配制

编号	配制溶液(用量筒各取 10.00 mL)	pH 测定值	pH 计算值
1	$NH_3 \cdot H_2O$(1.0 mol · L^{-1})+NH_4Cl(0.1 mol · L^{-1})		
2	HAc(0.1 mol · L^{-1})+NaAc(1.0 mol · L^{-1})		
3	HAc(1.0 mol · L^{-1})+NaAc(0.1 mol · L^{-1})		
4	HAc(0.1 mol · L^{-1})+NaAc(0.1 mol · L^{-1})		

(2) 缓冲溶液的缓冲作用

第一步,在上面配制的已测定 pH 的第 4 号缓冲溶液中加入 0.5 mL(约 10 滴)0.1 mol · L^{-1} HCl 溶液,搅拌均匀,用酸度计测定其 pH(表 4-2,5 号)。另取一支试管,加入同样的约 10 滴第 4 号缓冲溶液后,再加入 1.0 mL(约 20 滴)0.1 mol · L^{-1} NaOH 溶液,搅拌均匀,用酸度计测定其 pH(表 4-2,6 号)。记录测定结果于表 4-2 中,并与计算值进行比较。

第二步,在新试管中加入第 4 号缓冲溶液约 10 滴,先加入 0.5 mL(约 10 滴)0.1 mol · L^{-1} HCl 溶液,搅拌均匀,用酸度计测定其 pH(表 4-2,7 号);再加入 1.0 mL(约 20 滴)0.1 mol · L^{-1} NaOH 溶液,搅拌均匀,用酸度计测定其 pH(表 4-2,8 号)。记录测定结果于表 4-2 中,并与计算值进行比较。

在烧杯中加入 10 mL 去离子水,分别加入 0.5 mL 0.1 mol · L^{-1} HCl 溶液(表 4-2,9 号)和1.0 mL 0.1 mol · L^{-1} NaOH 溶液(表 4-2,10 号),测定其 pH。

表 4-2 缓冲溶液缓冲作用的检验

编号	待测溶液	pH 测定值	pH 计算值
5	第 4 号缓冲溶液中加入 0.5 mL HCl(0.1 mol · L^{-1})溶液		
6	第 4 号缓冲溶液中加入 1.0 mL NaOH(0.1 mol · L^{-1})溶液		
7	第 4 号缓冲溶液中先加入 0.5 mL HCl(0.1 mol · L^{-1})溶液		
8	再加入 1.0 mL NaOH(0.1 mol · L^{-1})溶液		
9	10 mL 去离子水中加入 0.5 mL HCl(0.1 mol · L^{-1})溶液		
10	10 mL 去离子水中加入 1.0 mL NaOH(0.1 mol · L^{-1})溶液		

根据以上实验结果,总结缓冲溶液的缓冲作用。

五、思考题

1. 哪些因素影响酸碱解离平衡的移动?
2. 同离子效应与缓冲溶液的原理有何异同?
3. 缓冲溶液的 pH 受哪些因素的影响? 如何获得最大的缓冲容量?
4. 缓冲溶液 pH 的计算与同离子效应 pH 的计算相同吗?

实验 2　化学反应速率常数、反应级数与活化能的测定

一、实验目的

1. 掌握浓度、温度、催化剂对化学反应速率的影响。
2. 学会测定化学反应的反应级数、反应速率常数和活化能。
3. 学会使用作图法处理实验数据。

二、实验原理

1. 浓度对化学反应速率的影响——速率方程

按照质量作用定律(law of mass action),对于基元反应:

$$aA+bB+cC+\cdots \longrightarrow P$$

其化学反应速率与反应物浓度的以反应分子数为指数的幂乘积成正比。其化学反应速率 v 可表示为

$$v=kc_A^a c_B^b c_C^c \cdots$$

k 称为反应速率常数(reaction rate constant),k 在一定温度下有唯一确定的值。

但是,不能根据反应方程式直接写出复杂反应的反应速率方程。复杂反应的反应速率方程为

$$v=kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \cdots$$

此处的 k 是复杂反应的反应速率常数,与质量作用定律中的 k 相同。c_A、c_B、c_C…分别是反应混合物中 A 物质、B 物质、C 物质…的浓度。这些物质可能是反应物,也可能是产物,还有可能是其他物质如催化剂等,这一点与质量作用定律不同。α、β、γ…分别是该反应对于 A 物质、B 物质、C 物质…的反应级数。与质量作用定律中的反应分子数不同,反应级数 α、β、γ…可能是整数,也可能是分数、正数、负数、零。α、β、γ…的加和称为该反应的总反应级数,用 n 表示,即

$$n=\alpha+\beta+\gamma+\cdots$$

2. 初始速率法确定反应速率方程

最简单的确定反应速率方程的方法是初始速率法。在一定条件下,反应开始的瞬时速率为初始速率。实验过程中,首先将反应物按不同组成配制成一系列混合物。对某一系列不同组成的混合物来说,先只改变一种反应物 A 的浓度,保持其他反应物浓度不变。在一定

温度下，记录在很短时间间隔内 A 浓度的变化，确定 A 的瞬时速率。若能得到至少两个不同 c_A 条件下（其他反应物浓度不变）的瞬时速率，就可确定反应物 A 的反应级数。同样的方法，可以确定其他反应物的反应级数。这种由反应物初始浓度的变化确定反应速率和反应速率方程的方法，称为初始速率法（表 4-3）。

表 4-3　反应速率方程和反应级数

反应级数	反应速率方程	积分速率方程	对 t 作图是直线	直线斜率	$t_{1/2}$
0	$r=k$	$c_t(\mathrm{A})=-kt+c_0(\mathrm{A})$	$c_t(\mathrm{A})$	$-k$	$\dfrac{c_0(\mathrm{A})}{2k}$
1	$r=kc(\mathrm{A})$	$\ln[c_t(\mathrm{A})]=-kt+\ln[c_0(\mathrm{A})]$	$\ln[c_t(\mathrm{A})]$	$-k$	$\dfrac{0.693}{k}$
2	$r=k[c(\mathrm{A})]^2$	$\dfrac{1}{c_t(\mathrm{A})}=kt+\dfrac{1}{c_0(\mathrm{A})}$	$1/c_t(\mathrm{A})$	k	$\dfrac{1}{kc_0(\mathrm{A})}$

例如，在水溶液中，$(NH_4)_2S_2O_8$ 与 KI 发生如下反应：

$$(NH_4)_2S_2O_8+3KI \xlongequal{} (NH_4)_2SO_4+K_2SO_4+KI_3$$

其离子反应方程式为

$$S_2O_8^{2-}+3I^- \xlongequal{} 2SO_4^{2-}+I_3^- \tag{1}$$

此反应的速率方程可表示为

$$v=kc^m(S_2O_8^{2-})c^n(I^-)$$

式中 $c(S_2O_8^{2-})$ 表示反应物 $S_2O_8^{2-}$ 的初始浓度；$c(I^-)$ 表示反应物 I^- 的初始浓度；v 表示该温度下的瞬时速率；k 为速率常数；m 为 $S_2O_8^{2-}$ 的反应级数；n 为 I^- 的反应级数。

此反应在 Δt 时间内的平均速率可表示为

$$\bar{v}=\frac{-\Delta c(S_2O_8^{2-})}{\Delta t}$$

近似地利用平均速率代替瞬时速率 v，则

$$v=kc^m(S_2O_8^{2-})c^n(I^-)\approx-\frac{\Delta c(S_2O_8^{2-})}{\Delta t}=\bar{v}$$

为了测定 Δt 时间内 $S_2O_8^{2-}$ 的浓度变化，在将 KI 与 $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液混合的同时，加入一定量已知浓度的 $Na_2S_2O_3$ 溶液和淀粉溶液指示剂，这样在反应（1）进行的同时，还发生如下反应：

$$2S_2O_3^{2-}+I_3^- \xlongequal{} S_4O_6^{2-}+3I^- \tag{2}$$

反应（2）进行的速率非常快，几乎瞬间完成，而反应（1）却慢得多，反应（1）生成的 I_3^- 立

即与 $S_2O_3^{2-}$ 作用，生成无色的 $S_4O_6^{2-}$ 和 I^-，一旦 $Na_2S_2O_3$ 耗尽，反应(1)生成的 I_3^- 立即与淀粉作用，使溶液显蓝色，记录溶液变蓝所用时间 Δt。

Δt 为 $Na_2S_2O_3$ 反应完全所用时间，由于实验中所用 $Na_2S_2O_3$ 的初始浓度相等，因而每份反应在所记录时间内 $\Delta c(S_2O_3^{2-})$ 都相等，从反应(1)和反应(2)的关系可知，$S_2O_3^{2-}$ 所减少的物质的量是 $S_2O_8^{2-}$ 的两倍，每份反应的 $c(S_2O_8^{2-})$ 都相同，即有如下关系：

$$\bar{v}=\frac{-\Delta c(S_2O_8^{2-})}{\Delta t}=\frac{\Delta c(S_2O_3^{2-})}{2\Delta t}=\frac{c(S_2O_3^{2-})}{2\Delta t}$$

在相同温度下，固定 I^- 的初始浓度，而只改变 $S_2O_8^{2-}$ 的浓度，可分别测出反应所用时间 Δt_1 和 Δt_2，然后分别代入反应速率方程得

$$v_1=\frac{-\Delta c(S_2O_8^{2-})}{\Delta t_1}=kc_1^m(S_2O_8^{2-})c_1^n(I^-)$$

$$v_2=\frac{-\Delta c(S_2O_8^{2-})}{\Delta t_2}=kc_2^m(S_2O_8^{2-})c_2^n(I^-)$$

因为 $c_1(I^-)=c_2(I^-)$，则通过 $\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}=\left[\frac{c_1(S_2O_8^{2-})}{c_2(S_2O_8^{2-})}\right]^m$，求出 m。

同理，保持 $c(S_2O_8^{2-})$ 不变，只改变 I^- 的浓度，则可求出 n，$m+n$ 即为该反应的总反应级数。

由 $k=\frac{v}{c^m(S_2O_8^{2-})c^n(I^-)}$ 也可求出速率常数 k。

3. 温度对化学反应速率的影响

温度对化学反应速率的影响集中表现在对反应速率常数的影响。阿伦尼乌斯经验公式描述了反应速率常数与温度的关系：

$$k=k_0e^{-E_a/RT}$$

式中，k_0 和 E_a 都是只与化学反应本身有关而与其他因素(如温度、压力、浓度等)无关的常数。将 E_a 称作反应的活化能(energy of activation)，单位是 $J\cdot mol^{-1}$ 或 $kJ\cdot mol^{-1}$。对阿伦尼乌斯经验公式两边取对数可得

$$\ln k=\ln k_0-\frac{E_a}{RT}$$

所以，在一定温度范围内，$\ln k-1/T$ 呈线性关系，其斜率为 $-E_a/R$。对同一个反应，可在不同温度下测定多组(k，T)数据，然后绘出 $\ln k-1/T$ 直线，由该直线的斜率就可以得到该反

应的活化能 E_a。也可以由两个温度下的 k 计算反应的活化能：

$$\ln \frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a(T_2-T_1)}{RT_1T_2}$$

对于 $(NH_4)_2S_2O_8$ 与 KI 的反应，若保持其他条件不变，只改变反应温度，由反应所用时间 Δt_1 和 Δt_2，通过如下关系：

$$\frac{v_1}{v_2}=\frac{k_1c^m(S_2O_8^{2-})c^n(I^-)}{k_2c^m(S_2O_8^{2-})c^n(I^-)}=\frac{-\Delta c(S_2O_8^{2-})/\Delta t_1}{-\Delta c(S_2O_8^{2-})/\Delta t_2}$$

得出 $\frac{k_1}{k_2}=\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}$，从而得出不同温度下的速率常数 k。

再利用阿伦尼乌斯经验公式，通过作图法求得反应的活化能 E_a。

4. 催化剂对化学反应速率的影响

通常所指的催化剂都是指能加速化学反应的物质。催化剂对正向反应和逆向反应都具有催化作用，使用催化剂时正向反应速率增大多少倍，逆向反应速率也增大相应的倍数。

$(NH_4)_2S_2O_8$ 与 KI 的反应中，可用可溶性铜盐如 $Cu(NO_3)_2$ 作催化剂。

三、实验用品

锥形瓶(150 mL，4 只)，量筒(25 mL 4 只，10 mL 2 只)，秒表，温度计，恒温水浴锅，托盘天平等。

KI 溶液(0.2 mol · L^{-1})，$(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液(0.2 mol · L^{-1})，$(NH_4)_2SO_4$ 溶液(0.2 mol · L^{-1})，$Cu(NO_3)_2$ 溶液(0.02 mol · L^{-1})，$CuSO_4$ 溶液(0.1 mol · L^{-1})，$Na_2S_2O_3$ 溶液(0.01 mol · L^{-1})，KNO_3 溶液(0.2 mol · L^{-1})，10% H_2O_2 溶液，0.2%淀粉溶液，MnO_2，锌粉，锌粒。

四、实验内容

1. 浓度对化学反应速率的影响

在室温下，分别用三只量筒量取 20 mL 0.2 mol · L^{-1} KI 溶液、4 mL 0.2%淀粉溶液、8 mL 0.01 mol · L^{-1} $Na_2S_2O_3$ 溶液，倒入 150 mL 锥形瓶中，摇匀。然后用另一只量筒量取 20 mL 0.2 mol · L^{-1} $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液，迅速加入该锥形瓶中，同时按动秒表，并不断摇动锥形瓶，待溶液出现蓝色时，立即停止秒表，记下反应的时间和温度。

用同样的方法按表 4-4 中所列各种试剂用量进行另外几次实验，记下每次实验的反应时间。为了使每次实验中离子强度和总体积不变，不足的量分别用 0.2 mol · L^{-1} KNO_3 溶液和 0.2 mol · L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$ 溶液补足。

表 4-4　浓度对化学反应速率的影响

室温：_____

		编号						
		1	2	3	4	5	6	7
试剂用量/mL	$(NH_4)_2S_2O_8$(0.2 mol · L^{-1})	20	15	10	5	20	20	20
	KI(0.2 mol · L^{-1})	20	20	20	20	15	10	5
	$Na_2S_2O_3$(0.01 mol · L^{-1})	8	8	8	8	8	8	8
	淀粉(0.2%)	4	4	4	4	4	4	4
	KNO_3(0.2 mol · L^{-1})	—	—	—	—	5	10	15
	$(NH_4)_2SO_4$(0.2 mol · L^{-1})	—	5	10	15	—	—	—
混合溶液中反应物的初始浓度/(mol · L^{-1})	$(NH_4)_2S_2O_8$							
	KI							
	$Na_2S_2O_3$							
反应时间 Δt/s								
反应速率 $\bar{v}$								
反应速率常数 k								
反应级数		m=		n=		总反应级数=$m+n$=		

2. 温度对化学反应速率的影响

按表 4-4 中 6 号实验用量取 KI、KNO_3、$Na_2S_2O_3$ 和淀粉溶液，一并加入 150 mL 锥形瓶中混合均匀。另取一只锥形瓶，加入量取好的$(NH_4)_2S_2O_8$溶液，将两只锥形瓶同时放入水浴中加热。在比室温高 10℃(8 号)、15℃(9 号)、20℃(10 号)的条件下重复上述实验，记录反应时间，将其填在表 4-5 中。计算不同温度时的反应速率常数，并作 ln k-1/T 图，由直线斜率求出反应的活化能。

表 4-5　温度对化学反应速率的影响

	编号			
	6	8	9	10
反应温度 T/K	室温	室温+10 K	室温+15 K	室温+20 K
反应时间 Δt/s				
反应速率 $\bar{v}$				
反应速率常数 k				
ln k				
(1/T)/(1/K)				

注：本反应活化能的理论值 E_a=51.8 kJ · mol^{-1}。

3. 催化剂对化学反应速率的影响

(1) 单相催化

$Cu(NO_3)_2$可加快$(NH_4)_2S_2O_8$与 KI 的反应，按表 4-4 中 6 号实验用量取 KI、$Na_2S_2O_3$、KNO_3和淀粉溶液，一并加入 150 mL 锥形瓶中，再加 3 滴 0.02 mol · L^{-1} $Cu(NO_3)_2$溶液做催化剂，摇匀，迅速加入量取好的$(NH_4)_2S_2O_8$溶液，同时开始记录时间，不断摇动锥形瓶，直至溶液刚出现蓝色为止，记下所用时间，将这次测得的反应速率与表 4-4 中 6 号实验的反应速率相比较。

(2) 多相催化

取两支试管，分别加入 2 mL 10% H_2O_2溶液，在其中一支试管中加入少量的已灼烧过的MnO_2粉末，观察比较两支试管中气泡产生的速率，写出反应方程式并加以解释。

4. 接触面对化学反应速率的影响

取两支试管，各加入 2 mL 0.1 mol · L^{-1} $CuSO_4$溶液，然后向两支试管中分别加入少量锌粒和锌粉，观察颜色变化，说明了什么？

五、思考题

1. 实验过程中，为什么必须迅速向 KI、淀粉、$Na_2S_2O_3$混合液中加入$(NH_4)_2S_2O_8$溶液？

2. 为什么可以由反应溶液出现蓝色时间的长短来计算化学反应速率？反应溶液出现蓝色后，反应是否终止？

3. 若不用$S_2O_8^{2-}$，而用I^-或I_3^-的浓度变化来表示化学反应速率，则反应速率常数 k 是否一样？

实验 3　沉淀反应与多相平衡

一、实验目的

1. 掌握沉淀生成、溶解的条件和方法。
2. 学习沉淀转化的条件和方法。
3. 学会离心机的使用。

二、实验原理

在含有难溶电解质的饱和溶液中，存在着难溶电解质与其解离的离子之间的平衡，这种沉淀-溶解平衡属于多相平衡。

1. 沉淀-溶解平衡及其移动

对于任意一个难溶电解质 $A_mB_n(s)$ 的沉淀-溶解平衡，可用通式表示如下：

$$A_mB_n(s) \rightleftharpoons mA^{n+}(aq)+nB^{m-}(aq)$$

上述平衡的平衡常数表示为

$$K_{sp}^{\ominus}(A_mB_n)=\left[\frac{c(A^{n+})}{c^{\ominus}}\right]^m\cdot\left[\frac{c(B^{m-})}{c^{\ominus}}\right]^n=[c(A^{n+})]^m[c(B^{m-})]^n$$

$K_{sp}^{\ominus}$ 称为溶度积常数（solubility product constant），它的大小反映了难溶电解质的溶解能力和生成沉淀的难易。$K_{sp}^{\ominus}$ 值越大，表明该物质在水中越容易溶解，反之亦然。

设在一定温度下难溶电解质 $A_mB_n(s)$ 在其饱和溶液中的溶解度为 s，则 s 和 $K_{sp}^{\ominus}$ 的关系为

$$K_{sp}^{\ominus}(A_mB_n)=[c(A^{n+})]^m[c(B^{m-})]^n=(ms)^m(ns)^n=m^m\cdot n^n\cdot s^{m+n}$$

$$s=\sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}^{\ominus}}{m^m\cdot n^n}}$$

设某一时刻溶液中离子相对浓度幂的乘积（离子积）——反应商为 J，则

$$J=[c(A^{n+})/c^{\ominus}]^m[c(B^{m-})/c^{\ominus}]^n=[c(A^{n+})]^m[c(B^{m-})]^n$$

反应商 J 与溶度积 $K_{sp}^{\ominus}$ 存在下列三种关系：

（1）当 $J<K_{sp}^{\ominus}$ 时，无沉淀析出或原有沉淀溶解，溶液为不饱和溶液；

（2）当 $J=K_{sp}^{\ominus}$ 时，沉淀和溶解处于动态平衡状态，溶液为饱和溶液。

（3）当 $J>K_{sp}^{\ominus}$ 时，有沉淀析出直至建立新的平衡，溶液为过饱和溶液。

以上规则称为溶度积规则。它可以用来判断沉淀的生成或溶解。

在难溶电解质的饱和溶液中，加入含有相同离子的强电解质，难溶电解质的多相平衡会

发生移动。如在 $BaSO_4$ 饱和溶液中加入易溶强电解质 Na_2SO_4 时，溶液中 SO_4^{2-} 浓度增大。按照平衡移动原理，平衡会向生成 $BaSO_4$ 的方向移动，即 $BaSO_4$ 的溶解度降低。这种因加入含有相同离子的易溶强电解质，使难溶电解质溶解度降低的效应称为同离子效应。根据同离子效应，为了使某种离子尽可能沉淀完全，往往加入过量沉淀剂，以降低沉淀的溶解度。实际上，加入沉淀剂太多时，会由于盐效应而使沉淀溶解度增大。

2. 分步沉淀和沉淀的转化

溶液中同时含有多种离子时，当加入某种试剂，可能会与溶液中的多种离子发生反应而产生沉淀。在这种情况下，沉淀将按照一定的次序进行，这种同一种试剂使不同离子先后沉淀的现象称为分步沉淀。分步沉淀的顺序不仅与两种沉淀的溶度积有关，也与两种离子的浓度相对大小有关。对于同一类型的难溶电解质，它们的 $K_{sp}^{\ominus}$ 相差越大，分离将越完全。利用分步沉淀原理，可使混合溶液中两种或两种以上的离子分离。

由一种沉淀转化为另一种沉淀的过程称为沉淀的转化。例如，使 $CaSO_4$ 转化为 $CaCO_3$，其转化过程如下：

$$CaSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$$

反应的平衡常数 $$K^{\ominus}=\frac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})}=\frac{K_{sp}^{\ominus}(CaSO_4)}{K_{sp}^{\ominus}(CaCO_3)}=\frac{7.1\times10^{-5}}{4.9\times10^{-9}}=1.45\times10^{4}$$

对同一类型沉淀来说，将溶度积较大的沉淀转化为溶度积较小的沉淀是比较容易进行的。对于不同类型的难溶盐来说，沉淀转化的方向是溶解度大的易转化为溶解度小的盐。

三、实验用品

离心机，试管，酒精灯，量筒，离心管，胶头滴管等。

HCl 溶液（2.0 mol·L^{-1}），NaOH 溶液（2.0 mol·L^{-1}），$NH_3\cdot H_2O$ 溶液（2.0 mol·L^{-1}），Na_2SO_4 溶液（0.5 mol·L^{-1}），Na_2CO_3（饱和溶液），Na_2S 溶液（0.1 mol·L^{-1}），KI 溶液（0.02 mol·L^{-1}，0.1 mol·L^{-1}），K_2CrO_4 溶液（0.1 mol·L^{-1}），$CaCl_2$ 溶液（0.5 mol·L^{-1}），$MgCl_2$ 溶液（0.1 mol·L^{-1}），$Al(NO_3)_3$ 溶液（0.1 mol·L^{-1}），$Pb(NO_3)_2$ 溶液（0.1 mol·L^{-1}），$Pb(Ac)_2$ 溶液（0.01 mol·L^{-1}），$Fe(NO_3)_3$ 溶液（0.1 mol·L^{-1}），$AgNO_3$ 溶液（0.1 mol·L^{-1}），NaCl 溶液（0.1 mol·L^{-1}），NH_4Cl 溶液（1.0 mol·L^{-1}），KCl 溶液（0.1 mol·L^{-1}），$NaNO_3$。

四、实验内容

1. 沉淀的生成和溶解

（1）在试管中加入 1 滴 0.01 mol·L^{-1} $Pb(Ac)_2$ 溶液和 1 滴 0.02 mol·L^{-1} KI 溶液，振荡

试管，观察现象。再加入 5 mL 水，振荡，观察现象并解释原因。

（2）在试管中加入 2 滴 0.1 mol·L^{-1} Na_2S 溶液，再加入 2 滴 0.1 mol·L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ 溶液，振荡，观察现象并解释原因。

（3）在试管中加入 2 滴 0.1 mol·L^{-1} K_2CrO_4 溶液，再加入 1 滴 0.1 mol·L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ 溶液，振荡，观察现象并解释原因。

（4）在试管中加入 2 滴 0.1 mol·L^{-1} $AgNO_3$ 溶液，再加入 2 滴 0.1 mol·L^{-1} K_2CrO_4 溶液，振荡，观察现象并解释原因。

（5）在试管中加入 2 滴 0.1 mol·L^{-1} NaCl 溶液，再加入 2 滴 0.1 mol·L^{-1} $AgNO_3$ 溶液，振荡，观察现象并解释原因。

（6）在两支试管中分别加入 0.5 mL 0.1 mol·L^{-1} $MgCl_2$ 溶液和数滴 2.0 mol·L^{-1} 氨水，至沉淀生成。在一支试管中加入几滴 2.0 mol·L^{-1} HCl 溶液；在另一支试管中加入数滴 1.0 mol·L^{-1} NH_4Cl 溶液，观察沉淀是否溶解。解释每步实验现象。

（7）在试管中加入 3 滴 0.01 mol·L^{-1} $Pb(Ac)_2$ 溶液和 3 滴 0.02 mol·L^{-1} KI 溶液，再加入 0.5 mL 去离子水，最后再加少量 $NaNO_3$ 固体，振荡试管，直到沉淀消失。解释沉淀溶解的原因。

2. 分步沉淀与沉淀的转化

（1）在试管中加入 2 滴 0.1 mol·L^{-1} Na_2S 溶液和 2 滴 0.1 mol·L^{-1} K_2CrO_4 溶液，用去离子水稀释至 5 mL，混合均匀。首先加入 1 滴 0.1 mol·L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ 溶液，离心分离，观察试管底部沉淀的颜色，然后再向清液中继续滴加 $Pb(NO_3)_2$ 溶液，观察此时生成沉淀的颜色，并指出两种沉淀的产物。

（2）在试管中加入 0.1 mol·L^{-1} $AgNO_3$ 溶液和 $Pb(NO_3)_2$ 溶液各 2 滴，用去离子水稀释至 5 mL，摇匀。逐滴加入 0.1 mol·L^{-1} K_2CrO_4 溶液，每加 1 滴后都要充分振荡，离心分离，观察试管底部先后生成沉淀的颜色，指出各是什么物质并解释原因。

（3）在两支试管中各加入 1 mL 0.5 mol·L^{-1} $CaCl_2$ 溶液和 Na_2SO_4 溶液，振荡至生成沉淀，离心分离，弃去清液。在其中 1 支试管中加入 1 mL 2.0 mol·L^{-1} HCl 溶液，观察沉淀是否溶解；在另一支试管中加入 1 mL Na_2CO_3 饱和溶液，充分振荡几分钟，离心分离，弃去清液，用去离子水洗涤沉淀 1~2 次，然后在沉淀中加入 1 mL 2.0 mol·L^{-1} HCl 溶液，观察沉淀是否溶解。

3. 混合离子的沉淀分离方法

（1）在试管中加入 0.1 mol·L^{-1} KI 溶液和 KCl 溶液，逐滴加入 $AgNO_3$ 溶液，观察实验现象并解释原因。

（2）在试管中加入 0.1 mol · L^{-1} $AgNO_3$、$Fe(NO_3)_3$和 $Al(NO_3)_3$溶液各 3 滴，混合均匀后，向其中加入几滴 2.0 mol · L^{-1}HCl 溶液，离心分离。再加入 1 滴 HCl 溶液，若无沉淀出现，将清液转移至另一试管中。在清液中加入过量的 2.0 mol · L^{-1} NaOH 溶液，搅拌并加热，观察沉淀的颜色。离心分离，再加入 1 滴 NaOH 溶液，若无沉淀出现，将清液转移至另一试管中。此时三种离子已经分开，给出分离过程示意图。

五、思考题

1. 如果取 2 滴 0.01 mol · L^{-1} $Pb(Ac)_2$溶液与 2 滴 0.02 mol · L^{-1}KI 溶液混合，能否生成沉淀？如果取 2 滴 0.01 mol · $L^{-1}Pb(Ac)_2$溶液，用水稀释到 5 mL 后，再加入 2 滴 0.02 mol · L^{-1} KI 溶液，能否生成沉淀？

2. 将 2 滴 0.1 mol · L^{-1} $AgNO_3$溶液和 2 滴 0.1 mol · L^{-1} $Pb(NO_3)_2$溶液混合并稀释到 5 mL 后，再逐滴加入 0.1 mol · L^{-1} K_2CrO_4溶液，哪种沉淀先生成？为什么？

3. 计算 $CaSO_4$沉淀与 Na_2CO_3饱和溶液反应的平衡常数。用平衡移动原理解释 $CaSO_4$沉淀转化为 $CaCO_3$沉淀的原因。

实验 4　氧化还原反应与原电池电动势的测定

一、实验目的

1. 掌握酸度、温度、反应物浓度等对氧化还原反应的影响。
2. 理解氧化还原反应条件变化对电极电势和电动势的影响。
3. 学会用酸度计测量原电池电动势。

二、实验原理

1. 原电池的作用原理与表示方法

原电池是将化学能自发转变为电能的装置。如将 Zn 片插入 $CuSO_4$ 溶液中，即发生氧化还原反应：

$$Cu^{2+}+Zn \rightleftharpoons Cu+Zn^{2+}$$

在这个 Cu-Zn 原电池中：

负极(Zn)　　$Zn-2e^- \longrightarrow Zn^{2+}$　氧化反应

正极(Cu)　　$Cu^{2+}+2e^- \longrightarrow Cu$　还原反应

电池符号为

$$(-)Zn(s) \mid ZnSO_4(c_1) \parallel CuSO_4(c_2) \mid Cu(s)(+)$$

2. 电极电势及其应用

能斯特方程说明了温度、浓度、压力等对电极电势的影响。当 $T=298.15\ K$ 时

$$\varphi=\varphi^{\ominus}+\frac{0.059\ V}{z}\lg\frac{[a(Ox_1)]^p}{[a(Red_1)]^q}$$

式中 a 为活度。如果不考虑副反应和离子强度的影响，活度可用浓度 c 替代。

根据能斯特方程，影响电极电势的因素主要包括氧化态和还原态的浓度、温度，以及能够影响氧化态和还原态的浓度的其他因素(如酸度)。对一个指定的电极反应，氧化态物质的浓度越大，电极电势 φ 越大；相反，还原态物质的浓度越大，电极电势 φ 越小。也可利用化学电池的电动势判断氧化还原反应进行的方向。

根据 $-\Delta_rG_m=zFE_{MF}=zF(\varphi_+-\varphi_-)$ 有：

当 $E_{MF}>0$，即 $\varphi_+>\varphi_-$ 时，$\Delta_rG_m<0$，反应正向自发进行；

当 $E_{MF}=0$，即 $\varphi_+=\varphi_-$ 时，$\Delta_rG_m=0$，反应处于平衡状态；

当 $E_{MF}<0$，即 $\varphi_+<\varphi_-$ 时，则 $\Delta_rG_m>0$，反应逆向自发进行。

当化学反应进行到两电极电势相等、原电池的电动势为零时，反应达到了平衡，即达到

了反应进行的限度。利用能斯特方程和标准电极电势表可以算出平衡常数，判断氧化还原反应进行的程度。

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE_{MF}^\ominus = -zF(\varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$$

$$\ln K^\ominus = \frac{zFE_{MF}^\ominus}{RT} = \frac{zF(\varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus)}{RT}$$

298.15 K 时

$$\lg K^\ominus = \frac{zE_{MF}^\ominus}{0.059\ \text{V}}$$

3. 原电池电动势的测定

原电池的电动势是正、负两个电极的电极电势之差，即

$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$

一种方法是利用酸度计测量原电池的电动势。原电池电动势的精确测量不能用一般的伏特计。因为伏特计与原电池接通后，有电流通过伏特计引起原电池发生氧化还原反应。另外，由于原电池本身有内阻，放电时产生内压降，伏特计所测得的端电压，仅是外电路的电压，而不是原电池的电动势。当用酸度计与原电池接通后，由于酸度计的 mV 部分具有高阻抗，使测量回路中通过的电流很小，原电池的内压降近似为零，所测得的外电路的电压降可近似地作为原电池的电动势。因此，可用酸度计的 mV 部分粗略地测量原电池的电动势。

另一种方法是利用补偿法（对消法）使电池在无电流通过（或电流极小）时，测得两电极的电势差，即为电池的电动势。用补偿法测定电池电动势结果准确可靠，但操作烦琐。

补偿法测定电池电动势的原理如图 4-1 所示。图中，E_w 为工作电池电动势；R 为可变电阻；G 为高灵敏检流计；E_x 为待测电池电动势；K 为双向开关；AB 为均匀滑线电阻；E_s 为标准电池电动势，其数值与摄氏温度的关系如下：

$$E_s/\text{V} = 1.018\ 45 - 4.05\times10^{-5}(t/℃ - 20) - 9.5\times10^{-7}(t/℃ - 20)^2$$

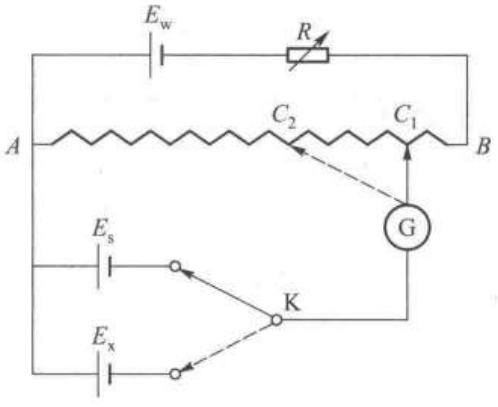


图 4-1　补偿法测定电池电动势的原理图

测定原理：先将 C 点移到与标准电池电动势 E_s 数值相应的刻度 C_1 处，将 K 与 E_s 接通，迅速调节可变电阻 R 直至 G 中无电流通过。此时标准电池电动势 E_s 与 AC_1 的电压降等值反向而对消，这样就校准了 AB 上电压降的标度。固定 R，将 K 与 E_x 接通，迅速调节 C 至 C_2 点，使 G 中无电流通过，此时待测电池的电动势就与 AC_2 的电压降等值反向而对消，C_2 点所标记的电压降数值即为待测电池的电动势。由于滑线电阻的电压降数值与其长度成正比，所以待测电池的电动势可以表示为

$$E_x = \frac{\overline{AC_2}}{\overline{AC_1}} \cdot E_s$$

三、实验用品

酸度计,SDC 数字电位差综合测试仪,试管,烧杯,量筒,水浴锅,砂纸,盐桥,Cu 电极,Zn 电极,砂纸,232 型饱和甘汞电极等。

酸溶液:H_2SO_4(2.0 mol·L^{-1},3.0 mol·L^{-1}),$H_2C_2O_4$(0.1 mol·L^{-1}),HAc(1.0 mol·L^{-1})。

碱溶液:NaOH(2.0 mol·L^{-1},6.0 mol·L^{-1})。

盐溶液:$KMnO_4$(0.01 mol·L^{-1}),KI(0.02 mol·L^{-1},0.1 mol·L^{-1}),KBr(0.1 mol·L^{-1}),Na_2SiO_3(0.5 mol·L^{-1}),Na_2SO_3(0.1 mol·L^{-1}),KIO_3(0.1 mol·L^{-1}),$ZnSO_4$(1.0 mol·L^{-1}),$CuSO_4$(0.005 mol·L^{-1},0.5 mol·L^{-1}),$Pb(NO_3)_2$(0.1 mol·L^{-1},0.5 mol·L^{-1}),$FeCl_3$(0.1 mol·L^{-1}),KCl(饱和溶液),$FeSO_4$(0.1 mol·L^{-1})。

其他:碘水,溴水,CCl_4,3%H_2O_2溶液,蓝色石蕊试纸。

四、实验内容

1. 温度、反应物浓度、酸度对氧化还原反应的影响

(1) 在 A、B 两支试管中都加入 10 滴 0.01 mol·L^{-1} $KMnO_4$溶液和 10 滴 3.0 mol·L^{-1} H_2SO_4溶液,同时在 C、D 两支试管中都加入 10 滴 0.1 mol·L^{-1} $H_2C_2O_4$溶液。将 A、C 试管放在水浴中加热几分钟后混合,同时将 B、D 试管中的溶液混合。比较两组混合溶液颜色的变化,解释温度对氧化还原反应的影响。

(2) 在两支试管中分别加入 3 滴 0.1 mol·L^{-1}和 0.5 mol·L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ 溶液,都加入 30 滴 1.0 mol·L^{-1}HAc 溶液,混匀后再逐滴加入 26~28 滴 0.5 mol·L^{-1} Na_2SiO_3溶液,摇匀,用蓝色石蕊试纸检查,溶液仍呈酸性。在 90℃水浴中加热(切记:温度不可超过 90℃),此时,两试管中均出现胶冻。从水浴中取出两支试管,冷却后,同时在两支试管中插入表面积相同的锌片,观察两支试管中"铅树"生长的速度,并解释反应物浓度对氧化还原反应的影响。

(3) 在试管中加入 10 滴 0.1 mol·L^{-1}KI 溶液和 2~3 滴 0.1 mol·L^{-1} KIO_3溶液,观察有无变化。再加入几滴 2.0 mol·L^{-1} H_2SO_4溶液,观察实验现象。再逐滴加入 2.0 mol·L^{-1} NaOH 溶液,观察实验现象,并解释介质的酸碱性对氧化还原反应的影响。

(4) 取三支试管,分别加入 5 滴 0.01 mol·L^{-1} $KMnO_4$溶液;第一支试管中加入 5 滴 3.0 mol·L^{-1} H_2SO_4溶液,第二支试管中加入 5 滴水,第三支试管中加入 5 滴 6.0 mol·L^{-1} NaOH 溶液,然后向三支试管中各加入 5 滴0.1 mol·L^{-1} Na_2SO_3溶液。观察实验现象,并写出离子反应方程式。

(5) H_2O_2的氧化还原性实验。在试管中加入5滴0.1 mol·L^{-1} KI溶液和2滴3.0 mol·L^{-1} H_2SO_4溶液,再加入5滴3% H_2O_2溶液,摇匀,再加入1 mL CCl_4,振荡。观察实验现象,并写出离子反应方程式。

(6) 设计性实验。用0.01 mol·L^{-1} $KMnO_4$、3.0 mol·L^{-1} H_2SO_4、3% H_2O_2溶液,证明在酸性介质中$KMnO_4$能氧化H_2O_2的事实。

2. 浓度对电极电势的影响

在两只50 mL烧杯中,分别加入20 mL 1.0 mol·L^{-1} $ZnSO_4$溶液和0.5 mol·L^{-1} $CuSO_4$溶液。在$CuSO_4$溶液中插入Cu电极,在$ZnSO_4$溶液中插入Zn电极,并分别与酸度计的"+""-"接线柱相接,溶液以盐桥相连。测量两极之间的电动势。用0.005 mol·L^{-1} $CuSO_4$溶液代替0.5 mol·L^{-1} $CuSO_4$溶液,观察电动势有何变化,解释实验现象,说明浓度的改变对电极电势的影响,并计算铜电极标准电极电势。

3. 电极电势对氧化还原反应的影响

本实验分为三步。

第一步:在试管中加入0.5 mL 0.02 mol·L^{-1} KI溶液和2~3滴0.1 mol·L^{-1} $FeCl_3$溶液,观察实验现象。再加入1 mL CCl_4,充分振荡后观察CCl_4层的颜色。写出离子反应方程式。

第二步:用0.1 mol·L^{-1} KBr溶液代替0.02 mol·L^{-1} KI溶液,进行同样的实验,观察实验现象。根据第一步和第二步的实验结果,定性比较Br_2/Br^-、I_2/I^-、Fe^{3+}/Fe^{2+}三个电对电极电势的大小,并指出哪个电对的氧化型物质是最强的氧化剂,哪个电对的还原型物质是最强的还原剂。

第三步:在两支试管中分别加入碘水和溴水各0.5 mL,再加入0.1 mol·L^{-1} $FeSO_4$溶液少许及0.5 mL CCl_4,摇匀后观察实验现象。写出有关离子反应方程式。

根据三步实验结果,说明电极电势与氧化还原反应方向的关系。

4. 电动势的测定

第一步,组装5个待测电池如下:

(1) $Hg, Hg_2Cl_2 \mid KCl$(饱和溶液) $\| CuSO_4$(0.5 mol·L^{-1}) $\mid Cu$

(2) $Hg, Hg_2Cl_2 \mid KCl$(饱和溶液) $\| CuSO_4$(0.005 mol·L^{-1}) $\mid Cu$

(3) $Zn \mid ZnSO_4$(1.0 mol·L^{-1}) $\| KCl$(饱和溶液) $\mid Hg_2Cl_2, Hg$

(4) $Zn \mid ZnSO_4$(1.0 mol·L^{-1}) $\| CuSO_4$(0.5 mol·L^{-1}) $\mid Cu$

(5) $Cu \mid CuSO_4$(0.005 mol·L^{-1}) $\| CuSO_4$(0.5 mol·L^{-1}) $\mid Cu$

第二步,打开酸度计电源开关,预热15 min。将"测量选择"钮置于"内标"挡,"10^0V"钮

置“1”挡，此时“电位指示”显示“1.00000”。若“检零指示”不为零，按“采零”钮，使其显示“0.0000”值，然后将“10^0V”钮回零。将“测量选择”钮置于“测量”挡，将两根测量连接导线分别插入测量孔中，并与所组成电池的相应电极相连，按从大到小的顺序依次调“10^0 V”“10^{-1} V”“10^{-2} V”“10^{-3} V”“10^{-4} V”及“补偿”旋钮，使“检流指示”显示零值，此时“电位指示”所显示的数值即为所测电池的电动势。实验记录与数据处理如表4-6。比较用酸度计直接测量所得数据和用补偿法测得数据，分析哪种方法测得的数据更准确。

表4-6 待测电池的电动势测量结果

室温 _____，饱和甘汞电极的电极电势 _____

	待测电池				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
酸度计测量值/V					
补偿法测量值1/V					
补偿法测量值2/V					
补偿法平均值/V					

提示：① 由第一个电池的电动势测量值，结合铜电极的标准电极电势和饱和甘汞电极的电极电势，计算0.5 mol·L^{-1} $CuSO_4$ 溶液中 Cu^{2+} 的活度；由第三个电池的电动势测量值，结合锌电极的标准电极电势和饱和甘汞电极的电极电势，计算1.0 mol·L^{-1} $ZnSO_4$ 溶液中 Zn^{2+} 的活度。

② 由第一个电池和第二个电池的电动势测量值可计算出第五个电池的电动势，由第一个电池和第三个电池的电动势测量值可计算出第四个电池的电动势，比较第四个和第五个电池电动势计算值和测量值，分析产生差异的原因。

五、思考题

1. 简要说明介质的酸碱性对哪些氧化还原反应有影响。
2. 如何用实验证明 $KClO_3$、$K_2Cr_2O_7$ 等溶液在酸性介质中才具有氧化性？
3. 为什么在测量电池电动势时，要用补偿法而不能使用伏特计测量？
4. 在测量电池电动势的过程中，若检流计指示总是向一个方向变化，可能的原因是什么？

实验 5　铬配合物光谱化学序的测定

一、实验目的

1. 了解不同配体对配合物中心离子 d 轨道能级分裂的影响。
2. 通过测定铬离子几种配合物的分裂能(Δ),确定配体的光谱化学序。
3. 掌握紫外-可见分光光度计的原理和使用方法。

二、实验原理

在配合物中,中心离子处于配体(负离子或极性分子)形成的配位场中,它与配体完全靠静电作用相结合。在配体静电场的作用下,中心离子五个能量相同的 d 轨道由于受周围配体负电场不同程度的排斥作用,能级发生分裂,有些轨道能量降低,有些轨道能量升高,这种作用称为配位场效应。d 轨道分裂的情况主要取决于中心离子的性质和配体的空间构型。

在正八面体场中,中心离子 d 轨道在空间有五种取向:$d_{x^2-y^2}$轨道沿 x 轴和 y 轴伸展,d_{z^2}轨道沿 z 轴伸展,d_{xy}、d_{yz}、d_{xz}分别沿 x、y、z 轴的夹角平分线伸展。虽然它们的伸展方向不同,但这些轨道的能量是相等的。当配体从不同的点上(不是球形对称)接近中心离子时,d 轨道在配位场的作用下将会分裂为两组:一组是 d_{xy}、d_{yz}、d_{xz}三重简并轨道,称为 t_{2g}轨道;另一组是 $d_{x^2-y^2}$、d_{z^2}二重简并轨道,称为 e_g轨道[图 4-2(a)]。

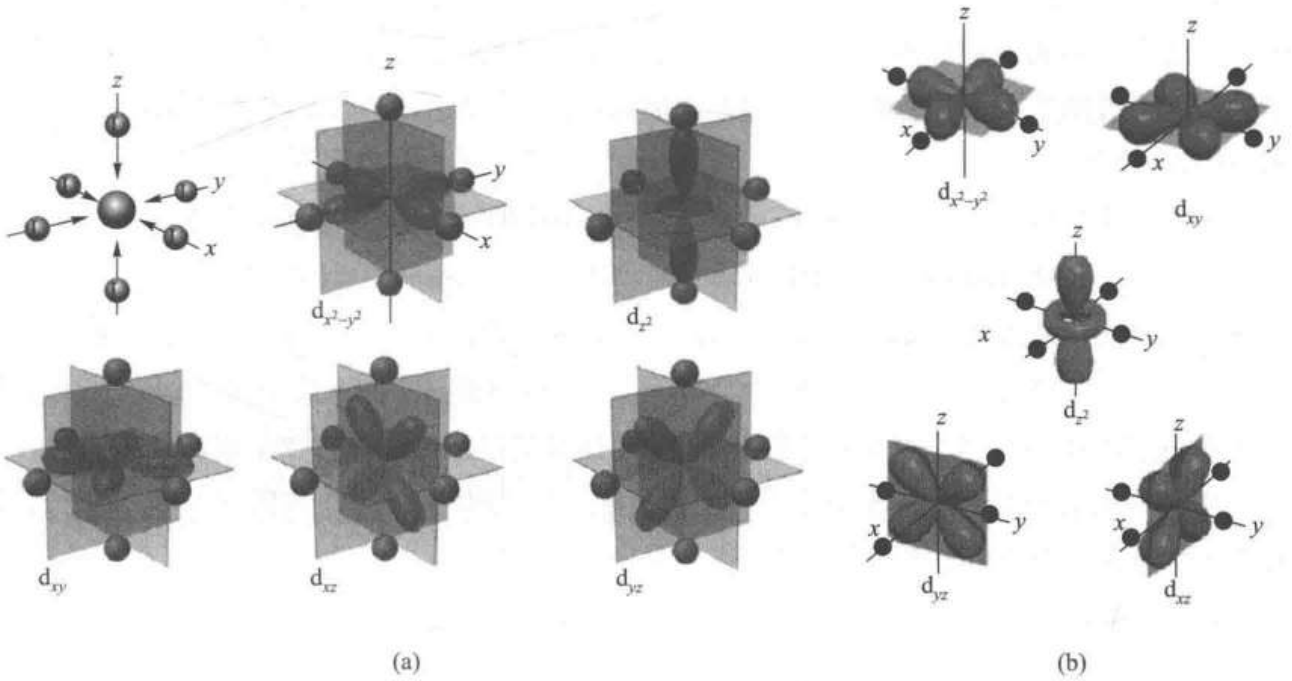


图 4-2　正八面体场中(a)和正四面体场(b)中 d 轨道和配体 L 的相对取向示意图

但是，在正四面体配合物中，中心离子位于四面体的中心，四个配体位于正四面体的四个顶点。形成配合物时中心离子与配体的作用情况见图 4-2(b)所示。当四个配体分别从四面体的四个顶点向中心离子(或原子)接近时，$d_{x^2-y^2}$轨道及 d_{z^2}轨道的极大值指向正四面体的面心，距离配体较远，受到的经典排斥力越小，相对于球形场能量降低；而 d_{xy}、d_{yz}、d_{xz}三个轨道的极大值指向正四面体棱边的中点，与配体接近，受到的经典排斥作用较大，相对于球形场能量升高。所以，在正四面体场中，原来的五重简并轨道分裂成两组，分裂的情况正好与正八面体场相反：一组是能量较高的 d_{xy}、d_{yz}、d_{xz}三重简并 t_2轨道，另一组是能量较低的 $d_{x^2-y^2}$、d_{z^2}二重简并 e 轨道，分裂后的能级见图 4-3。因为正四面体没有对称中心，故这些轨道符号中不用下标 g。

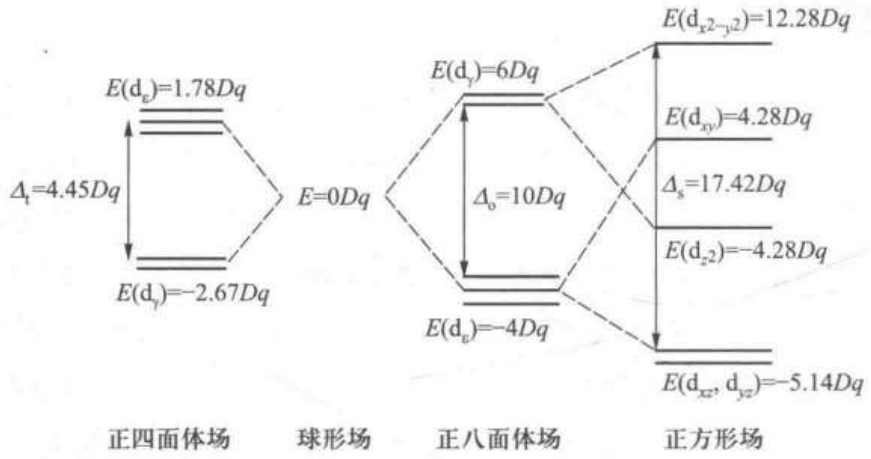


图 4-3　不同配位场中分裂能 Δ 的相对大小示意图

在配合物中，由于五个 d 轨道的空间伸展方向不同，因而受配位场的影响情况各不相同，所以在不同配位场的作用下，d 轨道的分裂形式和分裂轨道间的能量差也不同。分裂后的 d 轨道之间的能量差称为分裂能，用 Δ 表示。Δ 值的大小受中心离子的电荷、周期数、d 电子数和配体性质等因素的影响。对于相同的中心离子，不同的配体，Δ 值随配体的不同而不同，其大小顺序为

$$I^- < Br^- < Cl^- \sim CNS^- < F^- \sim OH^- \sim NO_2^- \sim HCOO^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < SCN^-$$

$$< NH_2CH_2COO^- < EDTA < 吡啶 \approx NH_3 < 乙二胺 < SO_3^{2-} < NO_2^- < CN^-$$

上述 Δ 值的大小顺序称为光谱化学序。因此，如果配合物中的配体被序列右边的配体所取代，则吸收峰会向短波长方向移动。电子在分裂的 d 轨道之间的跃迁称为 d-d 跃迁，这种 d-d 跃迁的能量相当于可见光区的能量范围，这就是过渡金属配合物呈现颜色的原因。

本实验正是利用这一原理测定正八面体铬配合物的吸收曲线并找出最大吸收波长，计算在不同配体情况下的 Δ 值，从而与光谱化学序进行比较。

Δ 值计算如下：

$$\Delta = \frac{1}{\lambda \times 10^{7}} (cm^{-1}) \quad (式中\ \lambda\ 为波长，单位为\ nm)$$

在正八面体和正四面体的配位场中的计算要领如下：

(1) 中心离子的电子数为 d^1、d^4、d^6、d^9，其吸收光谱只有一个简单的吸收峰，根据此吸收峰位置的波长，计算 Δ 值。

(2) 中心离子的电子数为 d^2、d^3、d^7、d^8，其吸收光谱应该有三个吸收峰，对于正八面体配位场的 d^3、d^8 电子和正四面体配位场的 d^2、d^7 电子，由吸收光谱中最大波长的吸收峰位置的波长，计算 Δ 值；对于正八面体场中的 d^2、d^7 电子和正四面体配位场中的 d^3、d^8 电子，由吸收光谱中最大波长的吸收峰和最小波长的吸收峰之间的波长差，计算 Δ 值。

三、实验用品

紫外-可见分光光度计，容量瓶(100 mL 3 只)，烧杯(100 mL 3 只)等。

$K_3[Cr(C_2O_4)_3]$，K[CrY]，$[Cr(en)_3]Cl_3$。

四、实验内容

1. 溶液配制

称取 $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$、K[CrY]、$[Cr(en)_3]Cl_3$ 各 0.15 g，溶解后转移到三只 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

2. 测量

取已配制好的三种 Cr(Ⅲ)配合物溶液：$K_3[Cr(C_2O_4)_3]$、K[CrY]、$[Cr(en)_3]Cl_3$，放入 1 cm比色皿中，在 360~700 nm 波长范围，利用紫外-可见分光光度计分别测定各个配合物溶液的透射率。

3. 实验结果及计算

按照表 4-7 记录实验结果并进行计算。

(1) 记录各个配合物在不同波长时的透射率。

(2) 以波长 λ 为横坐标，透射率(T)为纵坐标作图，即得到配合物的吸收光谱。

(3) 由吸收光谱确定最大波长和最小波长的吸收峰位置，计算不同配体的 Δ 值，由 Δ 值的相对大小排出上述配体的光谱化学序。

表 4-7 三种配合物溶液的透射率和 Δ 计算值

	波长 λ/nm	透射率 T	Δ 计算值
$K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ 溶液			
K[CrY] 溶液			
$[Cr(en)_3]Cl_3$ 溶液			

五、思考题

1. 简要说明影响配合物光谱化学序的主要因素。

2. 除了利用紫外-可见分光光度计测定三种配合物的光谱化学序外，还有哪些方法可以测定？请列举 1~2 种方法。

实验 6　溶液总酸度的测定——酸度计测定啤酒总酸

一、实验目的

1. 了解酸度计电位滴定的特点及原理。
2. 掌握啤酒总酸的测定方法。

二、实验原理

啤酒的总酸是用来衡量啤酒中各种酸总量的一个指标。它包括未解离的酸和已解离的酸的浓度，所以总酸又称“可滴定酸”。通常，用每 100 mL 脱气酒样调整到 pH = 9.0 时所消耗的0.1 mol · L^{-1} NaOH 溶液的体积或 mmol 数来表示。

啤酒种类繁多，品质不同（图 4-4）。其中含有各种酸类达 200 种以上。“无酸不成酒”，说明尽管品牌不同，但是都多少含有酸性物质。这些酸性物质能赋予啤酒柔和清爽的口感。国标规定，啤酒总酸应小于 2.6 mmol · $(100\ mL)^{-1}$，在实际生产中则控制在小于2.0 mmol · $(100\ mL)^{-1}$。

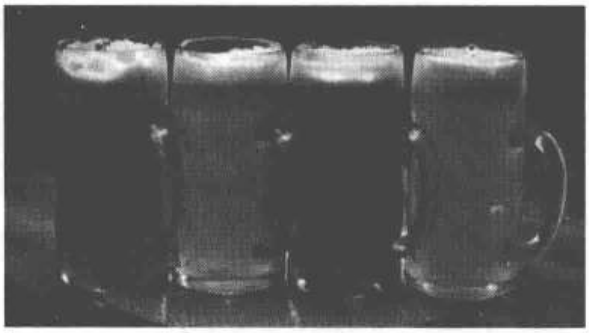


图 4-4　不同品质的啤酒

利用酸碱中和原理，以 NaOH 标准溶液直接滴定啤酒样品中的总酸。但因为啤酒是含磷酸盐的弱酸性溶液，有较强的缓冲能力，导致在化学计量点处滴定突跃不够明显，指示剂指示终点受到限制。可以直接用酸度计在滴定过程中随时测定溶液的 pH，当到达 pH = 9.0 时即为滴定终点。这种方法的优势是，即使啤酒颜色较深也不妨碍滴定。

三、实验用品

酸度计，pH 复合电极，烧杯，碱式滴定管等。

NaOH 标准溶液（约 0.1 mol · L^{-1}），pH = 6.86 标准缓冲溶液，pH = 4.00 标准缓冲溶液，市售三种不同品牌啤酒。

四、实验内容

1. 酸度计的校准

将酸度计预热 30 min。将 pH = 6.86 标准缓冲溶液置于塑料烧杯中，放入搅拌磁子，将 pH 复合电极插入标准缓冲溶液中，开动搅拌器，对酸度计进行校准。再用 pH = 4.00 标准缓

冲溶液校准，使仪器读数与该温度下的文献值相差在±0.02 单位之内。

2. 啤酒样品的处理

用倾注法将啤酒来回脱气 50 次。准确移取 50.00 mL 酒样于 100 mL 烧杯中，置于 40℃水浴锅中保温 30 min 并不时振摇，以除去残余的二氧化碳，然后冷却至室温。

3. 啤酒总酸的测定

在烧杯中放入搅拌磁子，以适当的速度进行搅拌，用 NaOH 标准溶液进行滴定。每滴加 1.0 mL 标准溶液记录一次 pH，到 pH=8.5 时，每滴加 0.1 mL 记录一次数据。直至用 NaOH 标准溶液滴定至 pH=9.00 时，记录下所用 NaOH 标准溶液的体积，继续滴至 pH=9.50 时停止。根据所得数据绘出 NaOH 标准溶液滴定啤酒总酸的滴定曲线。按照下式计算啤酒总酸并判断测定啤酒总酸是否合格。

$$\text{啤酒总酸(mmol)} = 2c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) \quad (\text{pH}=9.00)$$

五、思考题

1. 为什么本实验不能用指示剂法指示终点，而可以用电位滴定法？
2. 简述本实验的误差来源。

实验 7　水的离子交换净化与电导率测定

一、实验目的

1. 了解离子交换法制备纯水的基本原理。
2. 掌握电导率仪的测定原理和使用方法。
3. 掌握天然水中无机离子杂质的定性鉴定方法。

二、实验原理

1. 离子交换法制备纯水的原理

用离子交换法制备的纯水通常称作“去离子水”，以区别于“蒸馏水”。这种离子交换法所制备的去离子水是利用了离子交换树脂的离子交换作用，将水中外来的离子除去或减少到一定程度。因此，不能除去有机物，其电导率不能表示有机物的污染程度。随着近年来大孔离子交换树脂的合成与应用，现已能够通过离子交换树脂来净化水中的有机物，但效果不够理想。

离子交换树脂是一种带有交换活性基团的多孔状结构的高聚物，如图 4-5 所示。它的特点是性质稳定，对酸、碱及一般有机溶剂都不起作用。在其网状结构的支架上，含有可解离的“活性基团”。当它与水接触时，能交换吸附溶解在水中的阳离子或阴离子。根据树脂所含活性基团的不同，可把离子交换树脂分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。



图 4-5　离子交换树脂

离子交换树脂净化水的原理是：当含有 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}等阳离子及 SO_4^{2-}、Cl^-、HCO_3^-等阴离子的原水通过磺酸型阳离子交换树脂时，水中的阳离子为树脂所吸附，而树脂上可交换的阳离子 H^+则被置换到水中，并和水中的阴离子组成相应的无机酸，其反应式为

$$R—SO_3^-H^+ + Na^+ \rightleftharpoons R—SO_3^-Na^+ + H^+$$

$$2R—SO_3^-H^+ + Ca^{2+} \rightleftharpoons (R—SO_3^-)_2Ca^{2+} + 2H^+$$

当含有无机酸的水再通过季铵型阴离子交换树脂时，水中的阴离子也为树脂所吸附，树脂上可交换的阴离子 OH^-也被置换到水中，同时与水中的 H^+结合成水，其反应式为

$$R—\underset{\displaystyle OH^-}{\underset{|}{N^+}}(CH_3)_3 + Cl^- \rightleftharpoons R—\underset{\displaystyle Cl^-}{\underset{|}{N^+}}(CH_3)_3 + OH^-$$

制备去离子水大多采用聚苯乙烯磺酸型强酸性阳离子交换树脂和聚苯乙烯季铵型强碱性阴离子交换树脂。树脂粒度一般为16~50目(颗粒直径为0.3~1.2 mm)。树脂的交联度为8%~12%(含水量为35%~50%)。在使用前要做预处理,使之转化为所需的H^+型和OH^-型,同时除去夹带的有机杂质。

一般树脂(除交联网孔直径较大的树脂外)只能除去可解离的物质,但不能除去细菌、高分子有机物和一些非离子性杂质。因而,在实验室中使用离子交换树脂纯化制备去离子水时,必须注意这一点。制备好的纯水,最好经过紫外线照射或进行其他杀菌处理,这样可以适当延长去离子水的储存时间。

2. 离子交换法制备纯水的装置

实验室中常用的简易离子交换装置是用硬质玻璃或有机玻璃制成的两根离子交换柱(直径与长度比为1∶10)。柱的下端铺以玻璃棉,并装有瓷片或玻璃球。装填前,都要用碱或酸及蒸馏水分别煮洗干净。上端装以胶塞及接管。就绪后,将处理好的阳离子交换树脂装入第一根柱,第二根柱以同样的要求装入处理好的阴离子交换树脂,然后,用聚乙烯管将两柱连接起来,并在第一根柱的上端接下口瓶,第二根柱的下端接入接收瓶。开启旋塞,控制流速。实验室用的流速一般可控制在每分钟通过的水相当于树脂体积即可(图4-6)。

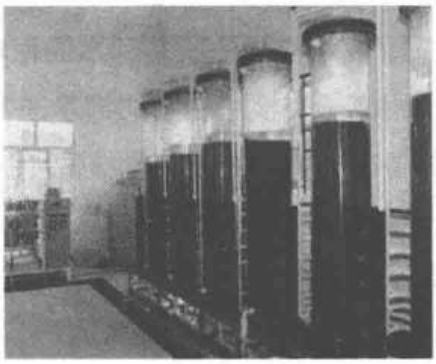


图4-6 离子交换法制备纯水装置

交换制得的去离子水经检验合格后便可使用。通常用电导率仪测量纯水的电导率来反映水的纯度。在实验过程中,将阴离子交换树脂、阳离子交换树脂串联,可得到纯度很高的去离子水,且根据离子交换树脂的置换反应可逆性,既可利用树脂对杂质离子进行去除,以达到纯化水的目的,又可将变成盐型的失效树脂进行再生。

三、实验用品

酸度计,电导率仪,玻璃柱,烧杯,试管,量筒等。

$AgNO_3$溶液($0.1\ mol \cdot L^{-1}$),$BaCl_2$溶液($1.0\ mol \cdot L^{-1}$),钙指示剂,镁指示剂,水样(自来水、地下水、河水、纯净水),强酸性阳离子交换树脂,强碱性阴离子交换树脂。

四、实验内容

1. 离子交换树脂的装柱

取三根离子交换柱,在第一根柱子中装入约为柱子容量1/2的阳离子交换树脂,第二根柱中装入约为柱子容量2/3的阴离子交换树脂,第三根柱中装入约为柱子容量2/3的阴阳

混合树脂(二者比例为2∶1),并将三根柱子进行串联。

操作时注意:

(1) 在整个操作过程中必须使树脂一直被水覆盖,以免出现气泡或断层,造成溶液断路和树脂层紊乱。

(2) 在进行离子交换柱的串联过程中,要注意尽量排出连接管内的气泡,以免液柱阻力过大而不能畅通交换。

(3) 安装离子交换树脂时,交换柱中应先加入适量的去离子水,装柱时树脂应紧密不留气泡。

2. 水的净化处理

净化前,如果水样中有固体杂质,应先进行沙滤和活性炭过滤。净化时控制水的流速,使水逐滴滴出,待滴出100 mL后,取水样,检测水质。

3. 水质检验——电导率测定

依次使原料水流经阳离子交换柱、阴离子交换柱和混合离子交换柱。并依次取原料水、阳离子交换柱流出水、阴离子交换柱流出水和混合离子交换柱流出水进行电导率(用电导率仪)、Ca^{2+}(用钙指示剂)、Mg^{2+}(用镁指示剂)、Cl^-(用$AgNO_3$溶液)、SO_4^{2-}(用$CaCl_2$溶液)、pH检验,并将结果填入表4-8。

表4-8 水净化前后相关指标的检验结果

样品水	检验项目						结论
	电导率/($\mu S \cdot cm^{-1}$)	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	pH	
原料水							
阳离子交换柱流出水							
阴离子交换柱流出水							
混合离子交换柱流出水							

五、思考题

1. 离子交换树脂的交换原理和交换步骤是什么?
2. 影响离子交换过程的因素是什么?

实验 8　玻璃片的刻蚀与显微镜观察

一、实验目的

1. 掌握玻璃片刻蚀的基本原理和方法。
2. 学会光学显微镜的使用方法。

二、实验原理

1. 玻璃刻蚀的原理

玻璃表面常用的刻蚀方法是氢氟酸腐蚀。其原理是由于在玻璃的表面形成了许多不连续的氟硅酸盐晶体，被这些晶体覆盖的局部可以阻止酸蚀液进一步地侵蚀，而晶体之间的玻璃相在酸蚀液的作用下则不断地发生断网和脱离，从而产生粗糙的表面。

玻璃表面酸蚀包含一系列复杂的物理化学过程。当玻璃与酸蚀液接触后，氢氟酸首先与玻璃中的各种氧化物反应生成氟化物，其过程可以用以下化学反应方程式表示：

$$SiO_2+HF \longrightarrow SiF_4+H_2O$$

$$CaO+HF \longrightarrow CaF_2+H_2O$$

$$Na_2O+HF \longrightarrow NaF+H_2O$$

生成的 NaF 溶于水，CaF_2形成了沉淀，而 SiF_4是气态的，但它并不能全部挥发掉。处于玻璃表面新生的 SiF_4与溶液中的氟化物继续反应，生成氟硅酸盐。

$$SiF_4+NH_3F \longrightarrow (NH_4)_2SiF_6$$

$$SiF_4+KF \longrightarrow K_2SiF_6$$

$$SiF_4+NaF \longrightarrow Na_2SiF_6$$

最初形成的氟硅酸盐晶核随时间逐渐长大，在玻璃表面形成孤岛状的氟硅酸盐晶体。由于它们在酸蚀液中溶解度有限，因此可以保护被晶体覆盖的玻璃不受酸蚀。

2. 显微镜观察腐蚀玻璃表面形貌

作为晶界的连续玻璃相使玻璃表面形成了低洼的沟槽，可以用显微镜观察玻璃表面的形貌。显微镜的使用方法见第 3 章 3.2 节。图 4-7 是可供参考的不同腐蚀方法的玻璃表面图像。

三、实验用品

光学显微镜，超级恒温槽（或恒温水浴锅），聚乙烯塑料烧杯（500 mL）等。

普通钠钙玻璃载玻片，十二烷基苯磺酸钠，40% HF 溶液，NaF，KF，NH_4F。

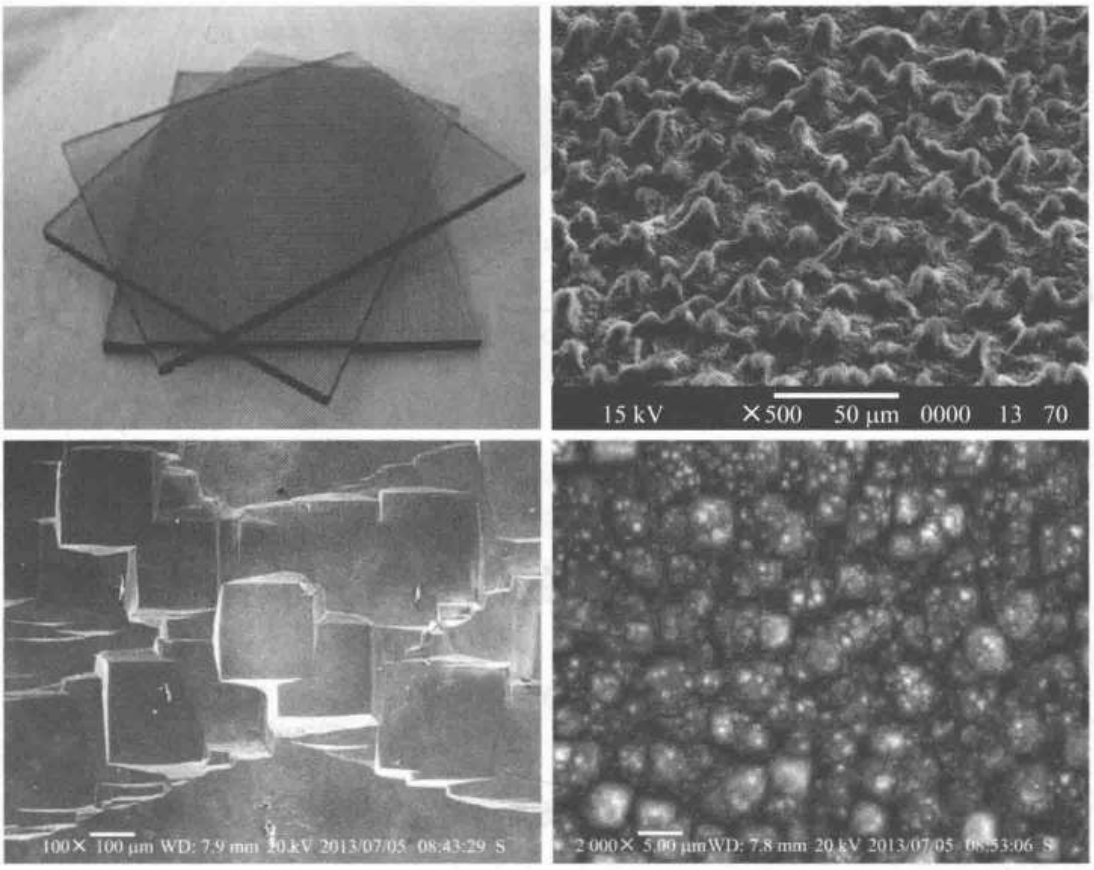


图 4-7 不同腐蚀方法的玻璃表面图像

四、实验内容

(1) 预处理。用阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠处理玻璃表面,然后用去离子水冲洗干净,烘干待用。

(2) 三种酸蚀液的配制。向各装有 100 mL 40% HF 溶液的三个烧杯中分别加入 30 g NaF、KF 和 NH_4F,搅拌使之完全溶解。

(3) 酸蚀处理。将处理后的玻璃片浸入三种酸蚀液中后,移入超级恒温槽(或恒温水浴锅),水浴 25℃。分别进行 2 s 和 20 s 的浸渍处理。

(4) 显微镜观测。将酸蚀后的玻璃片用热水冲洗干净,干燥。用光学显微镜观察晶体形貌并拍摄显微照片。

五、思考题

1. NaF、KF 和 NH_4F 在酸蚀液中的作用是什么?

2. 反应产物的溶解度对玻璃毛表面的均匀度是否有直接影响?

3. 玻璃表面形成的晶核密度过大或过小是否有利于获得效果良好的玻璃毛表面?在什么情况时可以获得效果良好的玻璃毛表面?

4. 浸渍处理的时间对形成玻璃毛表面有什么影响?

第 5 章
无机化合物制备与性能检测实验

实验 1　空心结构 Cu_xS_y 的制备与光催化性能测试

一、实验目的

1. 掌握基于 Cu_2O 模板制备空心结构 Cu_xS_y 的方法。
2. 了解 Cu_xS_y 的光催化性能。
3. 了解反应溶剂和 Cu_2O 模板形貌对 Cu_xS_y 空心结构和光催化性能的影响。

二、实验原理

Cu_xS_y 是一种 p 型半导体材料，具有独特的光学、电学与热学性能，在太阳能电池、光学滤波器、纳米开关、热电和光电转换器、超导、气敏传感和锂离子电池等领域具有潜在的应用前景。Cu_xS_y 的应用与其晶体结构、表面原子排列和表面能紧密相关。空心结构具有密度低、比表面积大、渗透性和物质传输性能良好等特性。

本实验通过 Cu_2O 模板的生长/刻蚀过程制备空心结构的 Cu_xS_y。

第一步：制备 Cu_2O 模板。

第二步：Cu_2O 在 Na_2S 的作用下发生硫化反应生成 $Cu_2O@Cu_xS_y$ 核壳结构。

第三步：$Cu_2O@Cu_xS_y$ 核壳结构中的 Cu_2O 在氨水的作用下完全溶解，最终形成空心结构 Cu_xS_y。空心结构 Cu_xS_y 形成机理示意图如图 5-1 所示。

三、实验用品

高速离心机，电子天平，超声波清洗仪，光化学反应仪，紫外-可见分光光度计，烘箱，烧杯等。

$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$，$CuCl_2 \cdot 2H_2O$，葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$），$Na_2S \cdot 9H_2O$，亚甲基蓝溶液（$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$，400 mg · L^{-1}），25% $NH_3 \cdot H_2O$，NaOH 溶液（3.0 mol · L^{-1}，6.0 mol ·



第二步：$2xCu_2O+4yS^{2-}+(2y-x)O_2+4yH_2O\longrightarrow 4Cu_xS_y+8yOH^-$

第三步：$2Cu_2O+16NH_3\cdot H_2O+O_2\longrightarrow 4[Cu(NH_3)_4]^{2+}+8OH^-+12H_2O$

图 5-1　空心结构 Cu_xS_y 形成机理示意图

L^{-1}），30% H_2O_2 溶液，无水乙醇。

四、实验内容

1. 多面体空心结构 Cu_xS_y 的制备

（1）六面体 Cu_2O 模板的制备

① 用电子天平称取 0.998 2 g $Cu(CH_3COO)_2\cdot H_2O$，置于烧杯中，加入 100 mL 去离子水，磁力搅拌使其溶解。

② 搅拌下加热上述溶液至 70℃，保持 2 min。之后，逐滴加入 5 mL 6.0 mol·L^{-1} NaOH 溶液。

③ 反应 5 min 后，将 0.200 0 g 葡萄糖加入溶液中，在 70℃条件下再次反应 5 min。观察实验现象，写出离子反应方程式。

④ 待反应生成的产物自然冷却到室温后，用去离子水和无水乙醇反复离心洗涤多次，最后将获得的 Cu_2O 粉末在 70℃下真空干燥。

（2）八面体 Cu_2O 模板的制备

① 用电子天平称取 0.825 0 g $CuCl_2\cdot 2H_2O$，置于烧杯中，加入 50 mL 去离子水，磁力搅拌使其溶解。

② 逐滴加入 10 mL 3.0 mol·L^{-1} NaOH 溶液。

③ 反应 5 min 后，将 0.200 0 g 葡萄糖加入溶液中，在 70℃条件下再次反应 15 min。观察实验现象，写出离子反应方程式。

④ 待反应生成的产物自然冷却到室温后，用去离子水和无水乙醇反复离心洗涤多次，最后将获得的 Cu_2O 粉末在 70℃下真空干燥。

（3）多面体空心结构 Cu_xS_y 的制备

① 用电子天平称取 0.60 g 六面体 Cu_2O（或八面体 Cu_2O）粉末，置于烧杯中，加入 150 mL 无水乙醇（或去离子水），超声分散 5 min。

② 磁力搅拌下在上述分散液中加入 0.36 g $Na_2S\cdot 9H_2O$，反应 5 min。观察实验现象，写出离子反应方程式。

③ 用去离子水将上述反应得到的沉淀离心洗涤三次。

④ 将得到的产物分散在 25% $NH_3 \cdot H_2O$ 中，保持 3h。

⑤ 再次用去离子水和无水乙醇将产物离心洗涤三次，最后在 60℃ 下真空干燥。

2. Cu_xS_y的光催化性能测试

① 将 1 mL 30% H_2O_2溶液和 1 mL 400 mg · L^{-1}亚甲基蓝溶液加入 50 mL 去离子水中，混合均匀。

② 在混合溶液中加入 Cu_xS_y粉末，超声波均匀分散。在黑暗环境中磁力搅拌 20 min，保证吸附与解吸附达到平衡。

③ 在搅拌条件下，将溶液放在光化学反应仪中，采用 500 W 的氙灯（滤波器允许 $\lambda \geqslant 420$ nm）进行照射。

④ 在不同的反应时间，取样离心，得到不含催化剂的溶液。对溶液进行紫外-可见吸收光谱测试，表征 Cu_xS_y的催化性能。

五、思考题

1. 查阅文献，说明可采用哪种方法表征 Cu_xS_y的结构形貌。

2. 乙醇和水分散剂如何影响 Cu_xS_y的结构和光催化性能？

实验 2　葡萄糖酸锌的制备及锌含量测定和形貌观察

一、实验目的

1. 了解葡萄糖酸锌对人体健康的重要性及制备方法。

2. 学会用配位滴定法测定锌含量。

二、实验原理

锌存在于众多的酶系中，如碳酸酐酶、呼吸酶、乳酸脱氢酸、超氧化物歧化酶、碱性磷酸酶、DNA 和 RNA 聚合酶等，为核酸、蛋白质、碳水化合物的合成和维生素 A 的利用所必需。锌具有促进生长发育、改善味觉的作用。人体需要的锌主要从日常饮食中获得。如果人体缺锌，会出现味觉、嗅觉差，厌食，生长与智力发育迟缓等现象。

以前常用的补锌剂是硫酸锌，硫酸锌对肠胃有刺激，所以现在一般用葡萄糖酸锌。葡萄糖酸锌副作用小，可制成含片服用，且易于吸收，主要用于婴儿及老人、妊娠期妇女因缺锌引起的生长发育迟缓、营养不良、厌食症、复发性口腔溃疡、皮肤痤疮等症。

利用葡萄糖酸钙与等物质的量的硫酸锌反应，可获得葡萄糖酸锌：

$$Ca(C_6H_{11}O_7)_2+ZnSO_4 \xlongequal{} Zn(C_6H_{11}O_7)_2+CaSO_4$$

通过锌与配体(EDTA)在氨性缓冲溶液中生成稳定的无色螯合物，借助金属指示剂的颜色变化，可用配位滴定法测定锌含量。

三、实验用品

电子天平，恒温水浴锅，抽滤瓶，布氏漏斗，酸式滴定管，蒸发皿，烧杯等。

葡萄糖酸钙，$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$，95%乙醇，NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液，EDTA 标准溶液($0.01\ mol \cdot L^{-1}$)，铬黑 T 指示剂。

四、实验内容

1. $Zn(C_6H_{11}O_7)_2$的制备

(1) 量取 30 mL 蒸馏水置于 100 mL 烧杯中，放入搅拌磁子。将烧杯放在磁力加热搅拌器上，转速调至$600\ r \cdot min^{-1}$，温度设定 90℃，加热搅拌，加入 3.2 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 使之完全溶解，再逐渐加入 5.00 g 葡萄糖酸钙。

(2) 之后，在 90℃反应 20 min，趁热抽滤，滤液移至蒸发皿中(滤渣为 $CaSO_4$，弃去)，将滤液在沸水浴上浓缩至黏稠状(体积约为 20 mL)。

(3) 滤液冷却至室温，在磁力搅拌器的不断搅拌下将浓缩液加入 120 mL 95%乙醇中



沉淀操作演示

(降低葡萄糖酸锌的溶解度),此时有大量葡萄糖酸锌析出,抽滤至干,即得粗产品。粗产品中再加入 20 mL95%乙醇,不断搅拌洗涤后,抽滤。

(4) 将产品置于烘箱中烘干,称量,计算产率。

2. 锌含量测定

准确称取 0.60 g 葡萄糖酸锌产品,配成 100 mL 溶液。

移液管移取 25.00 mL 葡萄糖酸锌溶液,加入 5 mL NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液,加少量铬黑 T 指示剂,用 0.01 mol·L^{-1} EDTA 标准溶液滴定至溶液呈蓝色。平行测定三次,列于表 5-1 中,计算样品中锌含量:

$$\text{锌含量}=\frac{c(\text{EDTA})\times V(\text{EDTA})\times 65\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\times 4}{m_s\times 1\ 000}\times 100\%$$

表 5-1 数 据 记 录

	编号		
	1	2	3
样品质量 m_s/g			
样品体积/mL	25.00	25.00	25.00
EDTA 初始体积/mL			
EDTA 终点体积/mL			
V(EDTA)/mL			
锌含量/%			
锌的平均含量/%			

3. 冷冻干燥后的形貌观察

将剩余的葡萄糖酸锌产品进行冷冻干燥,观察冷冻干燥后的产品形态。

五、思考题

1. 在沉淀与洗涤葡萄糖酸锌时,都加入了 95%乙醇,其作用是什么?
2. 在葡萄糖酸锌的制备中,为什么必须在热水浴中进行?

实验 3　硫氧化镧铽荧光粉的固相合成和发光性能测试

一、实验目的

1. 了解固相合成化学的初步原理，掌握硫氧化镧铽荧光粉的合成方法。

2. 学习发光材料的发光过程和发光机理。

二、实验原理

固体发光材料（也称荧光粉）可用于各种形式的光源、显示和显像技术、光电子器件、辐射场的探测及辐射量的记录等。纯化合物不易具有发光行为，但如果在纯化合物中掺入某些活性离子，就能使其发光强度大大增加。本实验所涉及的纯的硫氧化镧（La_2O_2S）本身并不发光，但只要掺入千分之一的铽（Tb）离子，在紫外光的激发下就能发出明亮的黄绿色荧光。

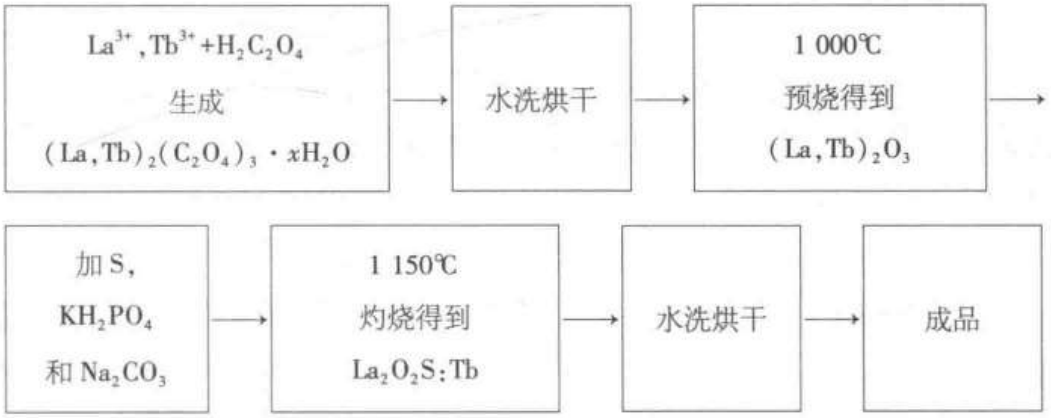
通过共沉淀法制备反应物的混合物：

$$2(La,Tb)(NO_3)_3+3H_2C_2O_4+xH_2O \xlongequal{} (La,Tb)_2(C_2O_4)_3\cdot xH_2O\downarrow+6\,HNO_3$$

反应物的混合物经过灼烧使激发剂离子进入基质晶体结构中形成发光中心，得到发光材料。

在灼烧过程中，为了防止硫挥发，加入助剂碳酸钠；为了加快反应速率，加入助熔剂磷酸二氢钾。

整个合成路线如下：



三、实验用品

荧光光度计，马弗炉，电子天平，254 nm 紫外灯，烘箱，离心机，水泵，抽滤瓶，布氏漏斗，烧杯，离心管，研钵，量筒，氧化铝坩埚等。

氧化镧（99.99%），氧化铽（99.99%），升华硫（GR），Na_2CO_3（GR），KH_2PO_4（GR），$H_2C_2O_4$（AR）。

实验室准备：用氧化铽(99.99%)配制已知浓度的硝酸铽溶液。

四、实验内容

1. 氧化镧铽的共沉淀和预烧

(1) 用电子天平称取 3 g(9.21 mmol)氧化镧，置于烧杯中，加入千分之一(摩尔比)的硝酸铽溶液。

(2) 配制 $H_2C_2O_4$溶液 50 mL，$H_2C_2O_4$用量为理论用量的 1.2 倍。和(1)中溶液同时加热近沸，搅拌下慢慢将 $H_2C_2O_4$溶液加入硝酸镧铽溶液中。

(3) 反应 5 min 后，沉淀稍稍静置，用 $H_2C_2O_4$溶液检查是否沉淀完全。

(4) 沉淀完全后，在布氏漏斗中抽滤，并用去离子水洗涤沉淀，使洗出液 pH 大于 4。

(5) 沉淀在 130℃ 下烘干 30 min，再移入氧化铝坩埚中，在 1 000℃ 预烧 30 min，待用。

2. 硫氧化镧铽荧光粉的高温合成

(1) 将预烧得到的氧化镧铽研磨，并加入 0.24 g KH_2PO_4、0.9 g Na_2CO_3和 0.6 g 硫，混合研细后装入氧化铝坩埚中，适当压紧。以 10 g 废荧光粉(废粉应充分研细)与 2 g 硫的混合物为覆盖层，加盖。以热进热出的方式在 1 150℃灼烧 30 min。

(2) 冷却后在 254 nm 紫外灯下选粉，去掉不发光和发光较弱的部分。

(3) 将选出的发黄绿色荧光的荧光粉研细后水洗三次，离心分离。若洗液 pH 小于 10，可用 pH=10 的Na_2CO_3溶液和热水各洗一次。

(4) 产物抽滤，在烘箱中(130℃)烘干 30 min，计算产物收率。

3. 硫氧化镧铽发射光谱和相对亮度的测定

(1) 将烘干后的硫氧化镧铽研磨，装盘(若样品粉末太粗，测试时易从样品盘上脱落)。

(2) 使用荧光光度计，以 254 nm 紫外光为激发光源测定硫氧化镧铽在 480~630 nm 波长范围的发射光谱和相对亮度，打印扫描结果。

(3) 计算相对亮度(以标准样品主峰的峰高为 100%)，计算各条谱线的能级跃迁，并标明相应光谱项。

五、思考题

1. 固相化学反应与溶液化学反应和气相化学反应的区别主要是什么？如何提高固相化学反应的反应速率？

2. 合成硫氧化镧铽时，为何要加入碳酸钠？

3. 如果生料灼烧时坩埚不加盖，会有什么后果？

4. 二次灼烧时，为何要加废荧光粉和硫的混合物做覆盖层？

实验 4　碘化铅的制备与溶度积常数测定

一、实验目的

1. 学习固体沉淀法制备化合物的基本原理和合成方法。
2. 学会用分光光度计和标准曲线法测定难溶盐的溶度积常数。

二、实验原理

在第 4 章的实验 3(沉淀反应与多相平衡)中已经提到,在含有难溶电解质的饱和溶液中,存在难溶电解质与其解离的离子之间的平衡,即沉淀-溶解的多相平衡。

对于难溶电解质 $A_mB_n(s)$ 的沉淀-溶解平衡:

$$A_mB_n(s) \rightleftharpoons mA^{n+}(aq)+nB^{m-}(aq)$$

可用平衡常数表示为

$$K_{sp}^{\ominus}(A_mB_n)=\left[\frac{c(A^{n+})}{c^{\ominus}}\right]^m\cdot\left[\frac{c(B^{m-})}{c^{\ominus}}\right]^n$$

任意时刻溶液中离子相对浓度幂的乘积(离子积)——反应商为 J,即

$$J=[c(A^{n+})/c^{\ominus}]^m[c(B^{m-})/c^{\ominus}]^n=[c(A^{n+})]^m[c(B^{m-})]^n$$

当 $J>K_{sp}^{\ominus}$ 时,形成沉淀,可用来制备化合物。

当 $J=K_{sp}^{\ominus}$ 时,沉淀和溶解处于动态平衡状态,溶液为饱和溶液。

碘化铅在水中微溶,为黄色沉淀物。在碘化铅的饱和溶液中,存在如下平衡和对应关系:

	Pb^{2+}	+	$2I^-$	$\rightleftharpoons$	$PbI_2(s)$
初始浓度/(mol·L^{-1})	c		a		
反应浓度/(mol·L^{-1})	$(a-b)/2$		$a-b$		
平衡浓度/(mol·L^{-1})	$c-(a-b)/2$		b		

由溶度积常数表达式 $K_{sp}^{\ominus}=c(Pb^{2+})\cdot c^2(I^-)$,可推导出溶度积常数的计算式:

$$K_{sp}^{\ominus}=[c-(a-b)/2]b^2$$

三、实验用品

紫外-可见分光光度计,比色皿,振荡器,气流干燥器,烧杯,试管,移液管,漏斗,镜头纸等。

HCl 溶液(6.0 mol · L^{-1}),$Pb(NO_3)_2$溶液(0.015 mol · L^{-1}),KI 溶液(0.003 5 mol · L^{-1},0.035 mol · L^{-1}),KNO_2溶液(0.010 mol · L^{-1},0.020 mol · L^{-1})。

四、实验内容

1. 绘制 I^-浓度标准曲线

(1) 在 5 支干燥试管中分别加入 1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL 0.003 5 mol · L^{-1} KI 溶液,再加入 2.00 mL 0.020 mol · L^{-1} KNO_2溶液、3.00 mL 去离子水及 1 滴 6.0 mol · L^{-1} HCl 溶液。摇匀后分别倒入比色皿中。

(2) 以水为参比在 520 nm 波长下测定吸光度。

(3) 以测得的吸光度数据为纵坐标,以相应的 I^-浓度为横坐标,绘制 I^-浓度标准曲线。

2. 制备 PbI_2及其饱和溶液

(1) 取三支干燥的试管,按表 5-2 用量加入 0.015 mol · L^{-1} $Pb(NO_3)_2$溶液、0.035 mol · L^{-1}KI 溶液、去离子水,使每支试管中溶液的总体积为 10.00 mL。

(2) 加完试剂后,充分振荡试管 20 min,然后将试管静置 3~5 min。

(3) 在装有干燥滤纸的干燥漏斗上,将制得的含有 PbI_2固体的饱和溶液过滤。同时用干燥的试管接收滤液。固体干燥称量,计算产率。

(4) 在三支干燥的试管中用吸量管分别移取 1 号、2 号、3 号 PbI_2饱和溶液 2.0 mL,再分别注入 4.0 mL 0.010 mol · L^{-1} KNO_2溶液及 1 滴 6.0 mol · L^{-1} HCl 溶液。摇匀后,分别倒入比色皿(1.0 cm)中。

(5) 以水为参比在 520 nm 波长下测定吸光度并进行计算,结果记录于表 5-2。

表 5-2 数 据 记 录

	编号		
	1	2	3
$Pb(NO_3)_2$溶液(0.015 mol · L^{-1})体积/mL	5.00	5.00	5.00
KI 溶液(0.035 mol · L^{-1})体积/mL	3.00	4.00	5.00
去离子水体积/mL	2.00	1.00	0.00
溶液总体积/mL	10.00	10.00	10.00
I^-初始浓度/(mol · L^{-1})			
稀释后溶液的吸光度			
由标准曲线查得稀释后的 I^-浓度/(mol · L^{-1})			
推算 I^-的平均浓度,b/(mol · L^{-1})			
$c^2(I^-)$,b^2			

续表

	编号		
	1	2	3
I^-的减少浓度$(a-b)/(mol \cdot L^{-1})$			
Pb^{2+}初始浓度$c/(mol \cdot L^{-1})$			
Pb^{2+}的减少浓度$(a-b)/2/(mol \cdot L^{-1})$			
Pb^{2+}的平衡浓度$c-(a-b)/2/(mol \cdot L^{-1})$			
$K_{sp}^{\ominus} = [c-(a-b)/2]\,b^2$			
$K_{sp}^{\ominus}$的平均值			

五、思考题

1. 配制碘化铅饱和溶液时为什么要充分振荡?
2. 如果使用不干燥的试管配比色溶液,会对结果产生什么影响?

实验 5　硫酸亚铁铵的制备及残留组分检测

一、实验目的

1. 掌握复盐的一般特征和制备方法。

2. 了解目视比色法检验产品中杂质含量的基本操作。

二、实验原理

1. 硫酸亚铁铵的合成

硫酸亚铁铵又称莫尔盐，是一种浅绿色的单斜晶体。在空气中比一般亚铁盐稳定，不易被氧化，溶于水但不溶于乙醇。由硫酸铵、硫酸亚铁和硫酸亚铁铵在水中的溶解度数据可知（表 5-3），在一定温度范围内，硫酸亚铁铵在水中的溶解度比组成它的每一组分的溶解度都小。因此，容易从浓 $FeSO_4$ 和 $(NH_4)_2SO_4$ 混合溶液中制得结晶的莫尔盐。

利用金属铁屑溶于稀硫酸可以制得硫酸亚铁溶液：

$$Fe+H_2SO_4 = FeSO_4+H_2\uparrow$$

再加入硫酸铵制得混合溶液，加热浓缩，冷却至室温，便析出硫酸亚铁铵复盐：

$$FeSO_4+(NH_4)_2SO_4+6H_2O = FeSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$$

表 5-3　几种亚铁盐的溶解度数据 [$g\cdot(100\ g\ H_2O)^{-1}$]

盐	温度/℃			
	10	20	30	40
$(NH_4)_2SO_4$	73.0	75.4	78.0	81.0
$FeSO_4\cdot 7H_2O$	37	48.0	60.0	73.3
$FeSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$*	—	36.5	45.0	53

* 有时也写作 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$。

2. 杂质含量检测

目视比色法是一种半定量判断产品中所含杂质量的分析方法。通过与标准溶液对照，用眼睛辨别颜色深浅，以确定待测组分的含量。

一般采用标准系列法，即在一套等体积的比色管中配制一系列浓度不同的标准溶液，并按同样的方法配制待测溶液，待显色反应达到平衡后，从管口垂直向下观察，比较待测溶液与标准系列中哪一个标准溶液颜色相同，便表明二者浓度相等。如果待测溶液的颜色介于某相邻两标准溶液之间，则待测组分的含量可取两标准溶液含量的平均值。

本实验根据 Fe^{3+} 能于 KSCN 生成血红色的配合物：

$$Fe^{3+}+nSCN^{-} \rightleftharpoons Fe(SCN)_n^{3-n}$$

Fe^{3+} 含量越高，溶液的血红色越深，表示溶液杂质越多。因此，称取一定量制备的 $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 晶体，在比色管中与 KSCN 溶液反应，制成待测溶液。将它所呈现的血红色与含一定量 Fe^{3+} 所配制的标准溶液的颜色进行比较，以确定产品的等级。

三、实验用品

电子天平，锥形瓶，量筒，温度计，蒸发皿，酒精灯，漏斗，抽滤瓶，布氏漏斗，烧杯，表面皿，比色管，比色管架，水浴锅，pH 试纸等。

HCl 溶液（2.0 mol · L^{-1}），H_2SO_4 溶液（3.0 mol · L^{-1}），Na_2CO_3 溶液（1.0 mol · L^{-1}），KSCN 溶液（1.0 mol · L^{-1}），95%乙醇，Fe^{3+} 标准溶液（三份），$(NH_4)_2SO_4$，铁屑。

四、实验内容

1. 硫酸亚铁的制备

（1）铁屑的净化（除去油污）。由机械加工过程中得到的锈屑油污较多，可用碱煮的方法除去。称取 4.2 g 铁屑，放入锥形瓶内，加入 20 mL 1.0 mol · L^{-1} Na_2CO_3 溶液，缓缓加热 5~10 min，用倾析法除去碱液，用水洗净铁屑（如果用纯净的铁屑，可省去此步骤）。

（2）硫酸亚铁的制备。在盛有洗净铁屑的锥形瓶中，加入 15 mL 3.0 mol · L^{-1} H_2SO_4 溶液，放在水浴上加热，使铁屑与稀硫酸发生反应（在通风橱中进行）。在反应过程中要适当添加去离子水，以补充蒸发掉的水分。当反应进行到不再产生气泡时，再加入 1 mL H_2SO_4 溶液（目的是什么?）。用普通漏斗趁热过滤，滤液盛于蒸发皿中。将锥形瓶和滤纸上的残渣洗净，收集在一起，用滤纸吸干后称其质量（如残渣量极少，可不收集）。计算出已作用的铁质量，记录于表 5-4。

2. 硫酸亚铁铵的制备

（1）硫酸铵饱和溶液的制备。根据已作用的铁质量和反应式中的化学计量关系，计算出所需 $(NH_4)_2SO_4$ 的质量和室温下配制硫酸铵饱和溶液所需要 H_2O 的体积，并记录于表 5-4。根据计算结果，在烧杯中配制 $(NH_4)_2SO_4$ 饱和溶液。

（2）硫酸亚铁铵的制备。将 $(NH_4)_2SO_4$ 饱和溶液加入 $FeSO_4$ 溶液中，用试纸检验溶液的 pH 是否为 1~2，若酸度不够，则用 H_2SO_4 溶液调节。在水浴上蒸发混合溶液，浓缩至表面出现晶膜为止（注意蒸发过程中不宜搅拌）。

（3）静置，让溶液自然冷却，冷却至室温时，便析出硫酸亚铁铵晶体。抽滤至干，再用 5 mL 95%乙醇淋洗晶体，以除去晶体表面上附着的水分。继续抽干，取出晶体在表面皿上晾干，称量，计算产率，记录于表 5-4。

3. 残留组分 Fe^{3+} 的检测

用烧杯将去离子水煮沸 5 min，以除去溶解的氧，盖好冷却后备用。称取 1.00 g 产品，置于比色管中，加入 10.0 mL 备用的去离子水溶解，再加入 2.00 mL 2.0 mol · L^{-1} HCl 溶液和 0.5 mL 1.0 mol · L^{-1} KSCN 溶液，最后以备用的去离子水稀释到 25.00 mL，摇匀。与标准溶液进行目测比色，以确定产品等级，记录于表 5-4。

表 5-4 数 据 记 录

编号	已作用的铁质量/g	$(NH_4)_2SO_4$ 饱和溶液		$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$			
		$(NH_4)_2SO_4$ 质量/g	H_2O 体积/mL	理论产量/g	实际产量/g	产率/%	产品等级
1							
2							
3							

五、思考题

1. 可以根据铁、硫酸还是硫酸铵的用量计算硫酸亚铁铵的理论产率？
2. 铁用量过多对制备硫酸亚铁铵有何影响？
3. 除了目视比色法外，还可以用哪些方法检测产品等级？

实验 6　硫酸铜的纯化及其晶体含水结构的确定

一、实验目的

1. 通过氧化还原反应及水解反应掌握硫酸铜纯化的原理与方法。
2. 掌握过滤、蒸发、浓缩、结晶及抽滤等基本操作。
3. 练习使用光学显微镜观察晶体形貌，判断含水晶体结构。

二、实验原理

1. 硫酸铜晶体结构

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 是蓝色三斜晶体，是硫酸铜的水合物，俗称胆矾、蓝矾或铜矾，见图 5-2。硫酸铜通常为硫酸盐类胆矾族矿物胆矾的晶体，或为硫酸作用于铜而制成的含水硫酸铜结晶。

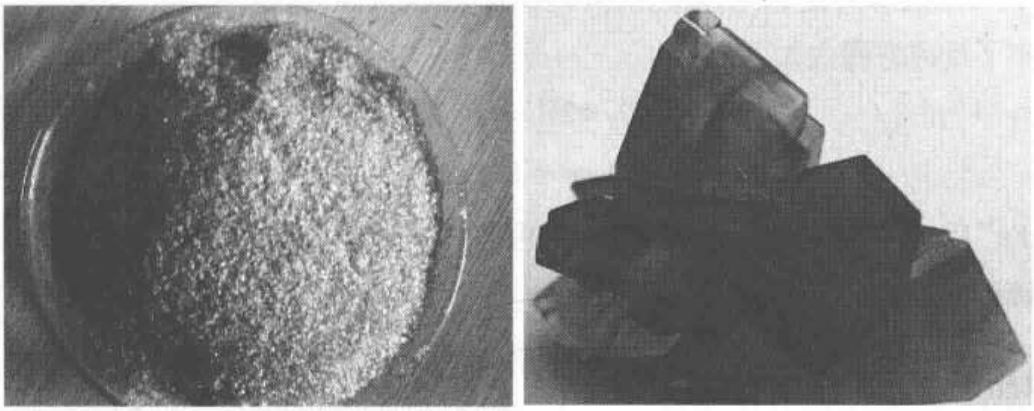


图 5-2　硫酸铜晶体

许多物质从水溶液中析出晶体时，晶体中常含有一定数目的水分子，这样的水分子叫作结晶水。含有结晶水的物质叫做结晶水合物。结晶水合物中的水分子属于结晶水合物化学组成的一部分。水合物中的水是以确定的量存在的，含水不同，化合物的颜色也不同。例如，五水硫酸铜呈蓝色，而无水硫酸铜呈白色。

水合物中的水有几种不同的结合方式：一种是作为配体，配位在金属离子上，称为配位结晶水；另一种则结合在阴离子上，称为阴离子结晶水。$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 加热到 113℃时，只失去四分子水。只有加热到 258℃以上，才能脱去最后一分子水。由此可见，4 个水分子是作为配体配位在铜离子上的，即 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$；另一个水分子则结合在硫酸根上。一般认为，一个水分子通过氢键与硫酸根中的氧原子相连接。所以，按水分子的结合方式，$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 结构式可写成 $[Cu(H_2O)_4][SO_4(H_2O)]$。硫酸铜晶体在显微镜下的形貌如图 5-3 所示。

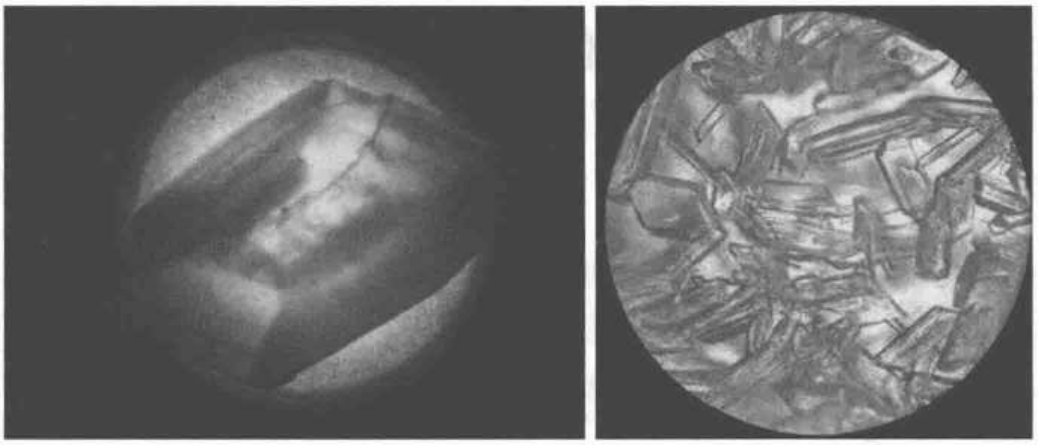


图 5-3　硫酸铜晶体在显微镜下的形貌

2. 硫酸铜的纯化

硫酸铜粗品中含有不溶性杂质和可溶性杂质如 $FeSO_4$、$Fe_2(SO_4)_3$等，需要除杂纯化。

不溶性杂质可采用常压过滤法除去。可溶性杂质 $FeSO_4$需用氧化剂 H_2O_2或 Br_2氧化为 Fe^{3+}，然后调节溶液 pH，使 Fe^{3+}水解生成 $Fe(OH)_3$沉淀而除去。

相关离子反应方程式如下：

$$2Fe^{2+}+H_2O_2+2H^+ \xlongequal{} 2Fe^{3+}+2H_2O$$

$$Fe^{3+}+3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3\downarrow+3H^+$$

除去 Fe^{3+}后的滤液，蒸发结晶，其他微量可溶性杂质在硫酸铜结晶时仍留在母液中，过滤时可与硫酸铜分离。

三、实验用品

电子天平，蒸发皿，抽滤瓶，布氏漏斗，水泵，烧杯，光学显微镜等。

硫酸铜粗品，15% H_2O_2溶液，NaOH 溶液($1.0\ mol \cdot L^{-1}$)，H_2SO_4溶液($1.0\ mol \cdot L^{-1}$)。

四、实验内容

1. 硫酸铜的纯化

(1) 用电子天平称取 8.00 g 研细的硫酸铜粗品，置于 100 mL 烧杯中，加入 30 mL 去离子水，50 ℃加热搅拌，促使硫酸铜溶解，在普通漏斗上过滤不溶性杂质。

(2) 在滤液中先加入 5~6 滴 15% H_2O_2溶液，50℃下搅拌 5 min。再在滤液中滴加 2 mL $1.0\ mol \cdot L^{-1}$ NaOH 溶液，70℃下 $600\ r \cdot min^{-1}$搅拌 10 min。在普通漏斗上趁热过滤 $Fe(OH)_3$沉淀，蓝色滤液过滤到洁净的蒸发皿中。

(3) 在蓝色 $CuSO_4$滤液中，先滴加 5 滴 $1.0\ mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4溶液，调节 pH 至 1~2，再在

酒精灯上加热蒸发，浓缩至液面出现薄层结晶后，停止加热。室温冷却饱和溶液至大量$CuSO_4$晶体出现后，抽滤得到$CuSO_4$晶体。

（4）取出$CuSO_4$晶体，在电子天平上称量，计算产率：

$$\text{硫酸铜产率}=\frac{\text{精硫酸铜质量}}{\text{粗硫酸铜质量}}\times 100\%$$

2. 硫酸铜晶体的形貌观察及含水结构确定

取小部分纯化的$CuSO_4$晶体，用光学显微镜观察晶体形貌，判断含水结构。

五、思考题

1. 粗硫酸铜溶液中的杂质Fe^{2+}为什么要氧化为Fe^{3+}除去？
2. 精制后的$CuSO_4$溶液为什么要滴加稀H_2SO_4溶液酸化至$pH=1\sim2$，然后加热蒸发？

实验 7　氧化还原法从废铜制备硫酸铜

一、实验目的

1. 掌握由金属铜制备铜盐的原理和方法。

2. 进一步熟练掌握结晶、过滤等基本操作。

二、实验原理

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 在工业上有多种制备方法，如氧化铜酸化法、硝酸氧化法等。本实验用铜丝(屑)与硫酸、硝酸铵和硝酸反应制备 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$，主要反应为

$$Cu+2NO_3^-+4H^+ \xlongequal{} Cu^{2+}+2NO_2\uparrow+2H_2O$$

$$3Cu+2NO_3^-+8H^+ \xlongequal{} 3Cu^{2+}+2NO\uparrow+4H_2O$$

$$NO_2+NO+2NH_4^+ \xlongequal{} 2N_2\uparrow+2H^++3H_2O$$

$$Cu^{2+}+SO_4^{2-} \xlongequal{} CuSO_4$$

温度升高会加快反应，但温度过高，反应生成的氮氧化物来不及与 NH_4^+ 反应，会产生大量 NO_2“黄烟”污染空气，因此应注意控制反应温度。反应完成后，利用铜盐在水中溶解度的不同，可把 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 分离出来。

三、实验用品

电子天平，水浴锅，烧杯(100 mL 3 只)，量筒(10 mL、20 mL)，表面皿，蒸发皿，漏斗，pH 试纸，铁架台，铁环等。

H_2SO_4 溶液($3.0\ mol \cdot L^{-1}$)，浓硝酸，$NH_4NO_3 \cdot 6H_2O$，HNO_3 溶液($1.0\ mol \cdot L^{-1}$)，废铜丝(屑)。

四、实验内容

1. 废铜丝(屑)的净化

称取 4.5 g 废铜丝(屑)，置于 100 mL 烧杯中，加入 5 mL $1.0\ mol \cdot L^{-1}$ HNO_3 溶液，加热，除去铜丝上的污物(不要加热太久，以免铜丝过多溶解)。倾析法过滤，并用水洗涤铜丝。

2. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的制备

(1) 将洗过的铜丝放入烧杯中，加入 20 mL $3.0\ mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 溶液。

(2) 称取 1.0 g $NH_4NO_3 \cdot 6H_2O$ 晶体，取其中三分之一加入溶液中，盖上表面皿，在通风

橱中水浴加热到约60℃，当溶液产生大量气泡时停止加热，否则会产生大量的“黄烟”。待溶液中气泡减少时，将剩余的 $NH_4NO_3 \cdot 6H_2O$ 晶体分两次加入。

（3）取5 mL浓硝酸，在反应不太激烈时分8~9次加入溶液中。当溶液中气泡很少时，停止加热，取出铜丝，趁热过滤，滤液收集在烧杯中，冷却后会有晶体析出。

（4）用倾析法过滤，将母液收集在烧杯中。晶体吸干水分后称量，计算产率。

五、思考题

1. 为什么要分次加入硝酸铵晶体和浓硝酸？
2. 怎样计算废铜的利用率？

实验 8　硝酸钾的制备与溶解度测定

一、实验目的

1. 掌握转化法制备无机盐的简单方法，学会利用物质溶解度随温度变化的差别制备硝酸钾。

2. 验证盐类溶解度和温度的关系。

二、实验原理

本实验采用转化法由 $NaNO_3$ 和 KCl 来制备硝酸钾，反应式如下：

$$NaNO_3+KCl \rightleftharpoons NaCl+KNO_3$$

此反应为可逆反应，因此可以改变反应条件使反应向右进行。

在 $NaNO_3$ 和 KCl 的混合溶液中，同时存在 Na^+、K^+、Cl^- 和 NO_3^- 四种离子。由它们组成的四种盐在不同温度下的溶解度如表 5-5 所示：

表 5-5　几种盐在不同温度下的溶解度 [g · (100 g H_2O) $^{-1}$]

盐	温度/℃							
	0	10	20	30	40	60	80	100
KNO_3	13.3	20.9	31.6	45.8	63.9	110.0	169	246
KCl	27.6	31.0	34.0	37.0	40.0	45.5	51.1	56.7
$NaNO_3$	73	80	88	96	104	124	148	180
NaCl	35.7	35.8	36	36.3	36.6	37.3	38.4	39.8

在 20℃时，除硝酸钠外，其他三种盐的溶解度都差不多，因此不能使硝酸钾晶体析出。但是随着温度的升高，氯化钠的溶解度几乎没有明显改变，而硝酸钾的溶解度却很快增大(图 5-4)。因此只要把硝酸钠和氯化钾的混合溶液加热，由于氯化钠的溶解度增加很少，随着浓缩，溶剂水减少，氯化钠晶体首先析出，趁热把它滤去，然后冷却滤液，则因硝酸钾的溶解度急剧下降而析出。过滤后可得含少量氯化钠等可溶性杂质的硝酸钾晶体。再经过重结晶提纯，可得硝酸钾纯品。

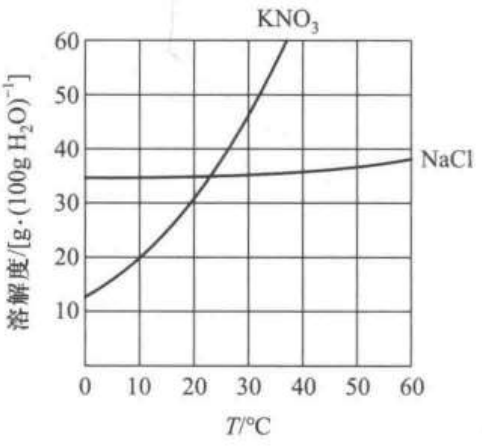


图 5-4　硝酸钾、氯化钠的溶解度随温度变化曲线

硝酸钾呈白色晶体析出，显微镜下为白色透明的类似冰柱结构，如图 5-5 所示。

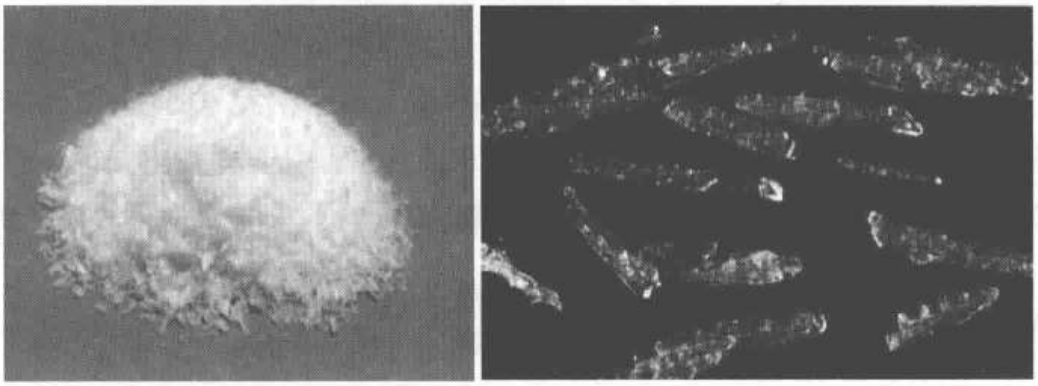


图 5-5　白色硝酸钾晶体及其显微镜下的结构

测定溶解度的原理为：在一定量的水中，溶入一定量溶质使其成不饱和溶液，当使溶液缓缓降温并开始析出晶体（溶液成为饱和状态）的同时测出溶液的温度，即可计算出在该温度下 100 g 水中，溶解达到饱和时所需此物质的最大质量，即这种物质在该温度下的溶解度。

三、实验用品

烧杯（100 mL，250 mL），试管，温度计（200℃），玻璃抽滤器，抽滤瓶，布氏漏斗，电子天平，光学显微镜，石棉网，酒精灯，量筒（10 mL，50 mL），火柴等。

KCl，$NaNO_3$（工业级或试剂级），$AgNO_3$ 溶液（0.1 mol · L^{-1}）。

四、实验内容

1. 硝酸钾的制备

（1）在 50 mL 烧杯中加入 8.5 g $NaNO_3$ 和 7.5 g KCl，再加入 15 mL 蒸馏水。将烧杯放在石棉网上，用小火加热，搅拌，使其溶解，记下烧杯中液面的位置。

（2）当溶液沸腾时用温度计测溶液此时的温度。继续加热溶液蒸发至原体积的 2/3，这时烧杯内开始有较多晶体析出。趁热快速减压过滤（布氏漏斗在沸水中或烘箱中预热），滤液中很快出现晶体。将滤液转移至烧杯中，并用 8 mL 热的蒸馏水分数次洗涤抽滤瓶，洗液转入盛滤液的烧杯中，记下此时烧杯中液面的位置。

（3）缓缓加热溶液蒸发至原体积的 2/3，静置，冷却（可用冷水浴冷却），待结晶重新析出，再进行减压过滤。

（4）将晶体抽干，称量，计算实际产率。将粗产品保留少许（约 0.2 g）供纯度检验用，其余的产品进行重结晶提纯。

2. 硝酸钾的提纯

（1）按质量比为 KNO_3 ：H_2O = 2 ：1 的比例，将粗产品溶于蒸馏水中，加热并搅拌，使溶

液刚刚沸腾即停止加热(此时,若晶体尚未溶解完,可加适量蒸馏水使其刚好溶解完)。冷却到室温后,抽滤并用 4~6 mL KNO_3 饱和溶液,用滴管逐滴加于晶体的各部位洗涤,抽干,称量。

(2) 取少许粗产品和重结晶后所得 KNO_3 晶体分别置于两支试管中,用蒸馏水配成溶液,然后各加 2 滴0.1 mol·L^{-1} $AgNO_3$ 溶液,观察现象,进行对比,并作出结论。重结晶后的产品溶液应为澄清。若重结晶后的产品中仍然检验出氯离子,则产品应再次重结晶。

3. 硝酸钾晶体的显微镜观察

取少量重结晶产品,在显微镜下观察形貌,并拍照记录。

4. 硝酸钾溶解度的测定

(1) 在试管中加入 10 mL 蒸馏水和 3.5 g 硝酸钾,于水浴中加热,边加热边搅拌至完全溶解。自水浴中拿出试管,插入一支干净的温度计,用玻璃棒轻轻搅拌并摩擦管壁,同时观察温度计的读数,当开始有晶体析出时,立即读数并记录于表 5-6。把试管再放入水浴中加热,使晶体全部溶解,然后重复上述操作,再测定开始析出晶体时的温度,对比两次读数。

(2) 向试管中再加 1.5 g KNO_3(试管共有硝酸钾 3.5 g+1.5 g=5.0 g),然后重复上述操作。

(3) 向试管中依次再加 1.5 g、2.0 g、2.5 g KNO_3(即试管中依次共有硝酸钾 6.5 g、8.5 g、11.0 g),然后重复上述操作。测定开始析出晶体时的温度。

(4) 根据所得数据,以温度为横坐标,溶解度为纵坐标,绘制溶解度曲线。从图上可以清楚地反映溶解度和温度的密切关系。

表 5-6 数 据 记 录

	KNO_3用量/g				
	3.5	3.5+1.5=5.0	3.5+1.5+1.5=6.5	3.5+1.5+1.5+2.0=8.5	3.5+1.5+1.5+2.0+2.5=11.0
析出晶体时的温度					
重复溶解后的析出温度					

五、思考题

1. 溶液沸腾后为什么温度高达 100℃以上?
2. 能否将除去氯化钠后的滤液直接冷却制取硝酸钾?

第6章
元素及其化合物性质与分离检测实验

实验1　s区元素单质及其化合物的性质

一、实验目的

1. 了解钠和镁的活泼性及少数锂盐、钠盐和钾盐的微溶性。
2. 掌握镁、钙和钡的氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、草酸盐及铬酸盐的溶解性。
3. 学会用焰色反应鉴定某些碱金属和碱土金属离子的方法。

二、实验原理

s区元素的单质都是较活泼的金属，特别是碱金属，其熔点、沸点和硬度都较低，密度也较小，是典型的轻金属。例如，钾和钠在空气中易被氧化，用小刀切割金属钾和钠，切割后的新鲜表面可以看到银白色的光泽，但接触空气后由于生成一层氧化物而颜色变暗（图6-1）。钠在空气中燃烧直接得到过氧化钠。它们与水又能剧烈作用，因此一般储存于煤油中。

碱土金属的活泼性比碱金属略差，如镁（图6-2）与冷水反应很慢，在加热时反应加快。

碱金属的氢氧化物易溶于水，固体碱吸湿性强，易潮解，因此固体氢氧化钠是常用的干燥剂。碱土金属的氢氧化物在水中的溶解度不大，同族元素氢氧化物的溶解度从上到下逐渐增大，这是由于随着离子半径的增大，阳离子和阴离子之间的吸引力逐渐减小，容易被水分子拆开的缘故。

碱金属的盐类一般都易溶于水，但也有若干锂盐和少数具有较大阴离子的盐，如$Na[Sb(OH)_6]$、$KHC_4H_4O_6$、$KClO_4$等较难溶于水。碱土金属盐的重要特征是其微溶性，除氯化物、硝酸盐、硫酸镁、铬酸镁易溶于水外，其余的碳酸盐、硫酸盐、草酸盐和铬酸盐等皆难溶于水。

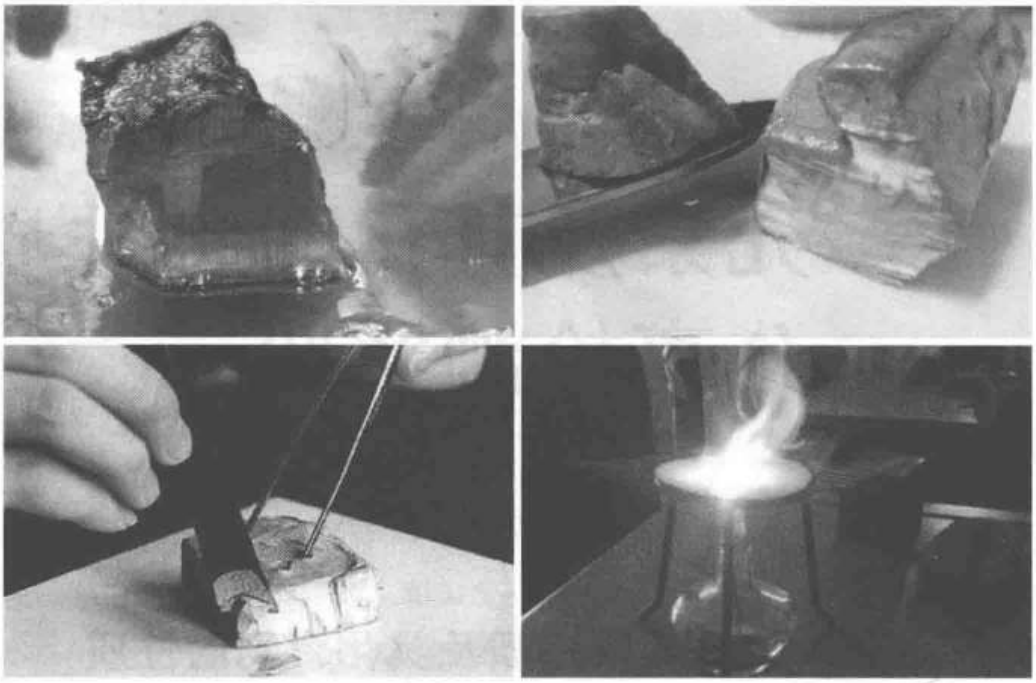


图 6-1　金属钠外观、切割及在空气中燃烧

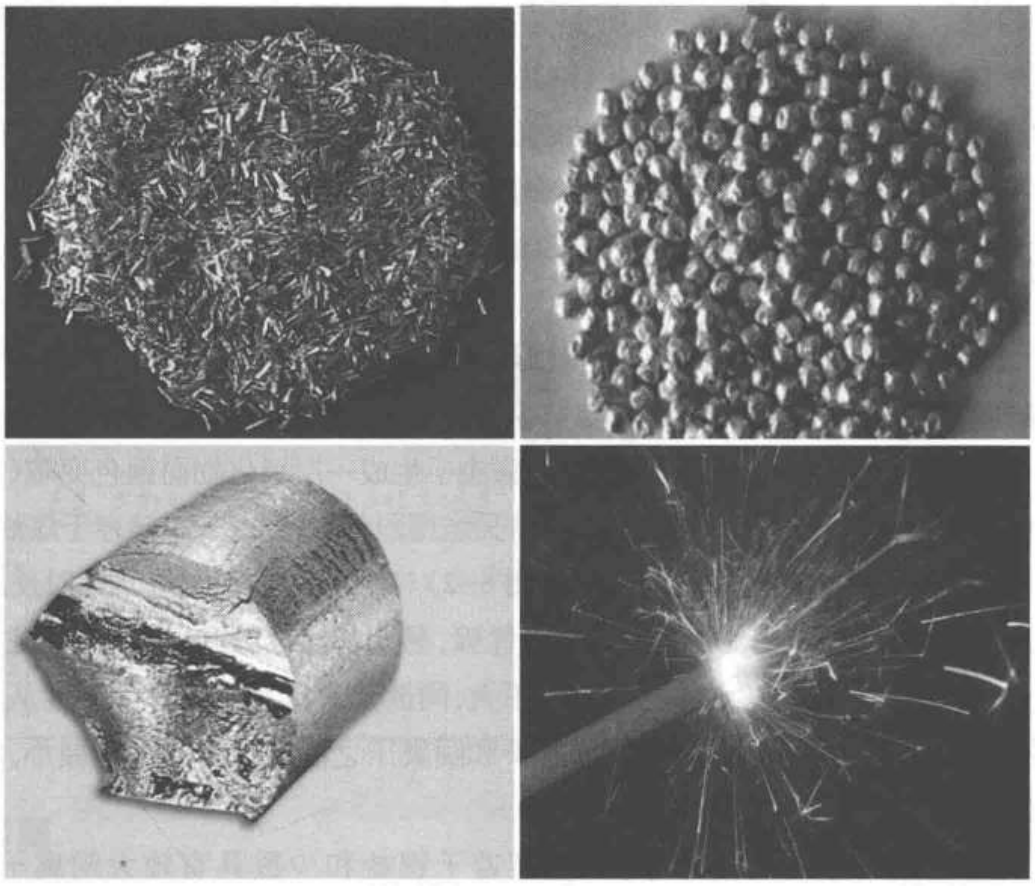


图 6-2　金属镁颗粒、块状外观及在空气中燃烧

碳酸铵溶液与镁盐溶液只有在煮沸或长久放置时，才生成白色碱式碳酸镁沉淀。如果有强酸的铵盐存在，则无沉淀生成，因为当碳酸铵加入时，高浓度的铵离子将减少溶液中碳酸根离子的浓度，以致不能达到碱式碳酸镁的溶度积。

碱金属及钙、锶、钡等盐在无色的火焰中灼烧时，能使火焰呈现出一定的颜色，称为“焰色反应”。利用焰色反应，可以根据火焰的颜色定性鉴别这些元素的存在，碱金属和几种碱土金属离子的焰色反应如表 6-1 所示。

表 6-1　碱金属和几种碱土金属离子的焰色反应

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
焰色反应	红	黄	紫	紫红	紫红	橙红	洋红	黄绿

三、实验用品

酒精喷灯，漏斗，镍丝，坩埚钳，钴玻璃，酒精灯，烧杯，蒸发皿，试管，试管夹，pH 试纸等。

酸溶液：HCl(2.0 mol · L^{-1})，HAc(2.0 mol · L^{-1})，浓硝酸。

碱溶液：$NH_3 \cdot H_2O$(1.0 mol · L^{-1}，2.0 mol · L^{-1}，5.0 mol · L^{-1})，NaOH(0.5 mol · L^{-1}，2.0 mol · L^{-1})。

盐溶液：NaF(0.5 mol · L^{-1})，LiCl(0.5 mol · L^{-1})，NaCl(0.5 mol · L^{-1})，KCl(0.5 mol · L^{-1})，$MgCl_2$(0.5 mol · L^{-1})，$CaCl_2$(0.5 mol · L^{-1})，$BaCl_2$(0.5 mol · L^{-1})，$SrCl_2$(0.5 mol · L^{-1})，NH_4Cl(3.0 mol · L^{-1})，Na_2CO_3(0.5 mol · L^{-1})，$(NH_4)_2CO_3$(0.5 mol · L^{-1})，K_2CrO_4(0.5 mol · L^{-1})，Na_2SO_4(0.5 mol · L^{-1})，$(NH_4)_2C_2O_4$(饱和溶液)，Na_2HPO_4(0.5 mol · L^{-1})，$K[Sb(OH)_6]$(饱和溶液)，$NaHC_4H_4O_6$(饱和溶液)。

其他：NaOH，Na，镁条，甲基橙指示剂，酚酞指示剂 。

四、实验内容

1. 碱金属与碱土金属活泼性的比较

(1) 钠与水的作用

用镊子取一块存放于煤油中的金属钠，置于滤纸上，并用滤纸吸干表面的煤油，然后用小刀切下米粒大小的金属钠，迅速观察新鲜表面的颜色变化。再将它投入盛有半杯水的烧杯中，立即用大小合适的漏斗盖好，观察反应的情况，并检验溶液的酸碱性。

(2) 钠与氧气的反应

在蒸发皿上铺上用水润湿的滤纸，滤纸上放一小粒金属钠，不久冒出白烟并立即着火燃烧，产生黄色火焰和白烟。设计方法检验产物的酸碱性和氧化还原性。

(3) 镁与水的作用

取擦净的镁条,放入盛有冷水的试管中,观察反应的情况,检验溶液的酸碱性。加热试管,情况又如何?

(4) 镁与氧气的反应

用坩埚钳夹住 2 cm 长的镁条,点燃后立即离开灯火,观察燃烧的情况及产物的颜色。设计方法检验产物的溶解性和酸碱性。

通过以上实验,写出实验现象及有关反应方程式,并比较 ⅠA 族与 ⅡA 族单质的活泼性。

(5) 氢氧化物的性质

① 在玻璃片上放少量固体 NaOH,并置于空气中,过几分钟后,观察其变化,解释现象。

② 于试管中加入 2 mL $MgCl_2$ 溶液,再逐滴加入 2.0 mol·L^{-1} $NH_3 \cdot H_2O$,观察生成沉淀的颜色。然后将沉淀分别与 2.0 mol·L^{-1} HCl、2.0 mol·L^{-1} NaOH 和 3.0 mol·L^{-1} NH_4Cl 溶液作用,并观察现象。

③ 分别以 $MgCl_2$、$CaCl_2$ 和 $BaCl_2$ 三种溶液与新配制的 2.0 mol·L^{-1} NaOH 溶液作为试剂,设计系列试管实验,说明碱土金属氧氧化物溶解度的大小顺序。

2. 碱金属的微溶盐

(1) 锂盐。取少量 LiCl 溶液,分别与 NaF、Na_2CO_3 和 Na_2HPO_4 溶液反应。观察现象并写出反应方程式(必要时可加热)。

(2) 钾盐。取 1 mL 0.5 mol·L^{-1} NaCl 溶液与 $K[Sb(OH)_6]$ 饱和溶液作用,放置数分钟后,如无晶体析出,可用玻璃棒摩擦试管的内壁,观察 $Na[Sb(OH)_6]$ 晶体的生成。

(3) 钠盐。取 1 mL 0.5 mol·L^{-1} KCl 溶液与 $NaHC_4H_4O_6$ 饱和溶液作用,放置数分钟后,如无结晶析出,可用玻璃棒摩擦试管的内壁,观察 $KHC_4H_4O_6$ 晶体的生成。

通过以上实验现象,可以对碱金属盐的溶解性得出什么结论?

3. 碱土金属的难溶盐

(1) 草酸盐。分别向 $MgCl_2$、$CaCl_2$ 和 $BaCl_2$ 溶液中滴加 $(NH_4)_2C_2O_4$ 饱和溶液,观察生成沉淀的颜色,经离心分离后,分别试验沉淀与 2.0 mol·L^{-1} HCl 溶液和 2.0 mol·L^{-1} HAc 溶液的作用。

(2) 用 K_2CrO_4 溶液代替 $(NH_4)_2C_2O_4$ 饱和溶液,重复操作(1),观察现象。

(3) 用 Na_2CO_3 溶液代替 $(NH_4)_2C_2O_4$ 饱和溶液,重复操作(1),观察现象。

用 5.0 mol·L^{-1} $NH_3 \cdot H_2O$ 加 5 滴 0.5 mol·L^{-1} $(NH_4)_2CO_3$ 溶液和 2 滴 3.0 mol·L^{-1} NH_4Cl 溶液的混合溶液代替 Na_2CO_3 溶液,重复上述实验,观察是否有沉沉淀生成。为什么?

（4）硫酸盐。分别向 $MgCl_2$、$CaCl_2$和 $BaCl_2$溶液中加 Na_2SO_4溶液，观察沉淀的颜色并实验沉淀是否溶于浓硝酸，根据上述实验现象，将沉淀及颜色填入表 6-2，讨论各难溶盐溶于酸的情况，并写出有关离子反应方程式。

表 6-2　离子的沉淀及颜色

试剂	离子的沉淀及颜色		
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}
$(NH_4)_2C_2O_4$溶液			
K_2CrO_4溶液			
Na_2CO_3溶液			
$NH_3 \cdot H_2O+NH_4Cl+(NH_4)_2CO_3$溶液			
Na_2SO_4溶液			

五、思考题

1. 为什么在实验氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡的溶解度时，所用的氢氧化钠溶液必须新配？如何配制不含碳酸根离子的氢氧化钠溶液？

2. 氯化镁溶液和氨水反应生成氢氧化镁和氯化铵，但氢氧化镁沉淀又能溶于 3.0 $mol \cdot L^{-1}$ 氯化氨溶液，试从平衡移动的原理加以解释。

3. 如何从 $CaCO_3$和 $BaCO_3$沉淀中分离 Ca^{2+}与 Ba^{2+}？为什么？

实验 2　硼、碳、硅化合物的性质

一、实验目的

1. 掌握碳酸盐和酸式碳酸盐的性质。
2. 掌握硅酸及其盐和硼酸及其盐的性质。

二、实验原理

硼酸(H_3BO_3)是一元弱酸,它在水溶液中的解离不同于一般的一元弱酸。由于硼酸是 Lewis 酸,能与多羟基醇发生加合反应,使溶液的酸性增强。

$$H_3BO_3+H_2O \rightleftharpoons H_4BO_4^-+H^+$$

硼的典型盐是硼砂(图 6-3)。硼砂溶液与酸反应可析出硼酸,硼砂的水溶液因水解而呈现碱性。硼砂受热脱水熔化为玻璃体,与不同金属的氧化物或盐类熔融,生成具有不同特征颜色的偏硼酸复盐,即硼砂珠试验。

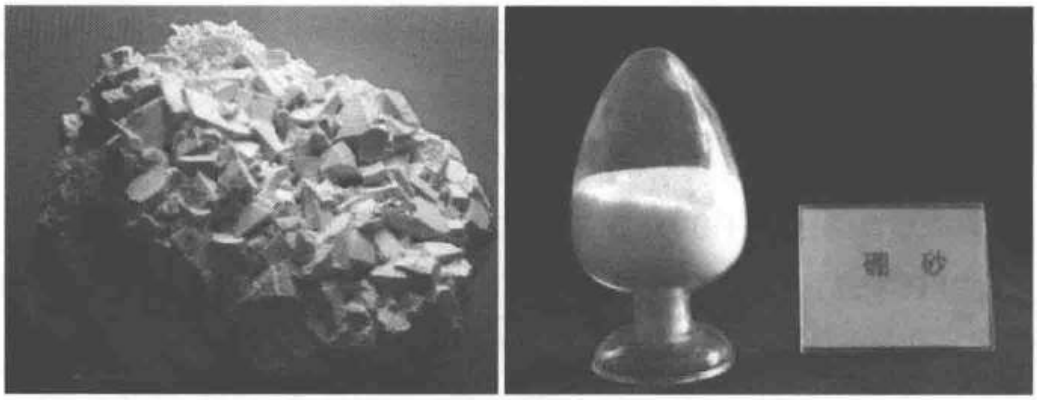


图 6-3　硼砂

将碳酸盐溶液与盐酸反应生成的 CO_2 通入 $Ca(OH)_2$ 溶液中,能使 $Ca(OH)_2$ 溶液变浑浊,这一方法用于鉴定 CO_3^{2-}。

硅酸钠有明显的水解性。大多数硅酸盐难溶于水,过渡金属的硅酸盐呈现不同的颜色。

三、实验用品

pH 试纸,镍铬丝,试管,试管夹,蒸发皿,烧杯,酒精灯等。

溶液:H_2SO_4(6.0 mol · L^{-1},浓),HCl(0.5 mol · L^{-1},浓),$Ca(OH)_2$(新配制),Na_2CO_3(0.1 mol · L^{-1}),$NaHCO_3$(0.1 mol · L^{-1}),Na_2SiO_3(0.5 mol · L^{-1},20%),NH_4Cl(饱和溶液)。

固体:$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$,H_3BO_3,$Co(NO_3)_2$,Cr_2O_3,Na_2CO_3,$NaHCO_3$,$CaCO_3$,$CaCl_2$,

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4$, $FeCl_3$, $MnSO_4$。

其他:乙醇(工业纯),甘油,甲基橙指示剂。

四、实验内容

1. 硼酸的制备及性质

(1) 在试管中加入约 1 g 硼砂和 2 mL 去离子水,微热使其溶解,用 pH 试纸测定溶液的 pH。然后加入 1 mL 6.0 mol · L^{-1} H_2SO_4溶液,将试管放在冷水中冷却,并用玻璃棒不断搅拌,片刻后,观察硼酸晶体的析出。写出有关离子反应方程式。

(2) 取 0.5 g 硼酸晶体溶于约 3 mL 水中(为加快溶解,可微热),冷却至室温后测其 pH。再向溶液中加 1 滴甲基橙指示剂,并将溶液分成两份,一份加 10 滴甘油,混合均匀,另一份不加,比较溶液颜色。写出反应方程式,并作解释。

(3) 取少量硼酸晶体放在蒸发皿中,加入少许乙醇和几滴浓硫酸,混匀后点燃,观察硼酸三乙酯蒸气燃烧时产生的特征绿色火焰,该实验可用于鉴别含硼化合物。

2. 硼砂珠试验

用环形镍铬丝蘸取浓盐酸(盛在试管中),在氧化焰中灼烧至近无色,然后迅速蘸取少量硼砂,在氧化焰中灼烧至玻璃状。用烧红的硼砂珠分别蘸取少量 $Co(NO_3)_2$或 Cr_2O_3固体,在氧化焰中烧至熔融,冷却后对着亮光观察硼砂珠的颜色。写出反应方程式。

3. 碳酸盐及其性质

(1) 碳酸盐的水解作用。分别试验 0.1 mol · L^{-1} Na_2CO_3溶液及 0.1 mol · L^{-1} $NaHCO_3$溶液的 pH。

(2) 碳酸盐热稳定性的比较。加热两支分别装有各约 2 g Na_2CO_3、$NaHCO_3$的试管,将生成的气体通入盛有石灰水的试管中,观察石灰水变浑浊的顺序,作出理论解释。

4. 硅酸钠的水解和硅酸凝胶的形成

(1) 检验 20% Na_2SiO_3溶液的 pH。

(2) 分别在三支各装有 1 mL 0.5 mol · L^{-1} Na_2SiO_3溶液的试管中进行下列实验:

① 通入二氧化碳(在试管中依次加入 5 g $CaCO_3$ 和 5 mL 0.5 mol · L^{-1} HCl 溶液,用带导管的塞盖紧,将气体导入实验试管即可)。

② 滴加 0.5 mol · L^{-1}HCl 溶液,使溶液 pH 在 6~9 之间,为促进凝胶的生成,可适当微热试管。

③ 加入 2 mL NH_4Cl 饱和溶液,混合均匀,用湿润的 pH 试纸在试管口检验逸出气体的

酸碱性。

5. 难溶性硅酸盐的生成——“水中花园”

在一只 50 mL 的烧杯中加入约 2/3 容积的 20% Na_2SiO_3 溶液，然后分别在不同位置放入米粒大小的固体 $CaCl_2$、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$、$Co(NO_3)_2$、$MnSO_4$、$ZnSO_4$、$FeCl_3$、$NiSO_4 \cdot 7H_2O$，记住它们的位置，放置约 1 h 后观察到什么现象？

五、思考题

1. 硼砂珠的颜色取决于哪些条件？决定性的因素是什么？
2. 形成“水中花园”的关键核心步骤是什么？

实验 3　氮、磷化合物的性质

一、实验目的

1. 掌握亚硝酸、硝酸及其相应盐的主要性质。
2. 了解磷酸盐的主要化学性质。
3. 掌握 NH_4^+、NO_3^-、NO_2^-和 PO_4^{3-}等离子的鉴定方法。

二、实验原理

1. 氨的性质

氨是具有特殊刺激气味的无色气体，在水中的溶解度大，容易被液化。液态氨的汽化焓较大，故液氨可用作制冷剂。实验室一般用铵盐和强碱共热来制取氨：

$$2NH_4Cl+Ca(OH)_2 \xlongequal{\triangle} CaCl_2+2H_2O+2NH_3\uparrow$$

氨的化学性质较活泼，能与许多物质发生加和、取代和氧化还原反应。氨与酸作用可以得到各种相应的铵盐。

2. 铵盐的性质

铵盐一般为无色晶体，都溶于水，但酒石酸氢铵与高氯酸铵等少数铵盐的溶解度较小。铵盐在水中都有一定程度的水解。

固体铵盐受热易分解，分解产物因组成铵盐的酸的性质不同而异。如果酸是易挥发的且无氧化性，则酸和氨一起挥发。如果酸是不挥发的且无氧化性，则只有氨挥发，而酸或酸式盐留在容器内。例如：

$$(NH_4)_2SO_4 \xlongequal{\triangle} NH_3\uparrow+NH_4HSO_4$$

如果酸是有氧化性的，则分解出的氨被酸氧化生成 N_2或 N_2O。例如：

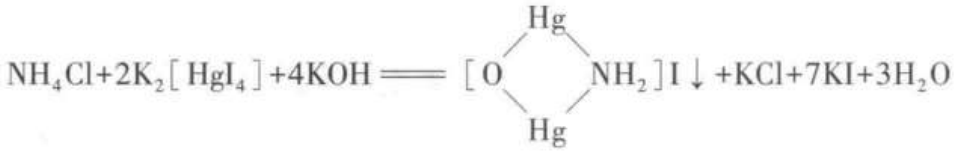
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xlongequal{\triangle} N_2\uparrow+Cr_2O_3+4H_2O$$

$$NH_4NO_3 \xlongequal{\triangle} N_2O\uparrow+2H_2O$$

3. 鉴定 NH_4^+的常用方法

（1）NH_4^+与 NaOH 反应生成 NH_3，使红色石蕊试纸变蓝。

（2）NH_4^+与奈斯勒试剂（$K_2[HgI_4]$的碱性溶液）反应生成红棕色沉淀，反应方程式为



4. 亚硝酸盐、硝酸盐的性质

亚硝酸是稍强于乙酸的弱酸，它极不稳定，仅存在于冷的稀溶液中，加热或浓缩时就会分解为 H_2O 和 N_2O_3，后者又分解为 NO_2 和 NO，因而气相出现红棕色。

$$2HNO_2 \xlongequal{} H_2O+N_2O_3\uparrow(\text{淡蓝色}) \xlongequal{} H_2O+NO\uparrow+NO_2\uparrow(\text{红棕色})$$

亚硝酸盐大多是无色的，除淡黄色的 $AgNO_2$ 外，一般都易溶于水。碱金属、碱土金属的亚硝酸盐有很高的热稳定性。在水溶液中这些亚硝酸盐尚稳定。所有的亚硝酸盐都是剧毒的，都是致癌物质。亚硝酸盐在酸性介质中具有氧化性，其还原产物一般为 NO。例如：

$$2NaNO_2+2KI+2H_2SO_4 \xlongequal{} 2NO\uparrow+I_2\downarrow+Na_2SO_4+K_2SO_4+2H_2O$$

这一反应在分析化学中用于测定 NO_2^- 的含量。与强氧化剂作用时，亚硝酸盐本身被氧化为硝酸盐。

鉴定 NO_3^- 或 NO_2^- 时，加浓硫酸，NO_3^- 能形成棕色环，NO_2^- 能发生棕色反应。当有 NO_2^- 存在时会干扰对 NO_3^- 的鉴定，必须预先消除，即在酸性条件下加尿素发生下述反应：

$$2NO_2^-+2H^++CO(NH_2)_2 \xlongequal{} 2N_2\uparrow+CO_2\uparrow+3H_2O$$

NO_2^- 与 $FeSO_4$ 在 HAc 溶液中反应生成棕色的配离子 $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$，利用这一反应可以鉴定 NO_2^- 的存在：

$$NO_2^-+Fe^{2+}+2HAc \xlongequal{} Fe^{3+}+NO\uparrow+2Ac^-+H_2O$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+}+NO \xlongequal{} [Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}+H_2O$$

5. 磷酸盐的性质

磷酸是非挥发性的中等强度三元酸。磷酸是磷的最高氧化数化合物，但却没有氧化性。浓磷酸和浓硝酸的混合液常用作化学抛光剂来处理金属表面。磷酸可以形成三种类型的盐，即磷酸二氢盐、磷酸一氢盐和磷酸正盐。

磷酸正盐比较稳定，一般不易分解。但酸式磷酸盐受热易脱水，成为焦磷酸盐或偏磷酸盐。磷酸正盐和磷酸一氢盐中，只有碱金属（锂除外）和铵的盐易溶于水，其他盐都难溶。大多数磷酸二氢盐易溶于水。碱金属的磷酸盐如 Na_3PO_4、Na_2HPO_4、NaH_2PO_4 溶于水后，由于水解程度不同，溶液呈现不同的 pH。Na_3PO_4 和 Na_2HPO_4 溶液均显碱性，前者碱性大一些，而 $H_2PO_4^-$ 的水解程度不如其解离程度大，故 NaH_2PO_4 溶液呈弱酸性。

磷酸盐与过量的钼酸铵及适量的浓硝酸混合后加热，可慢慢生成黄色的磷钼酸铵沉淀：

$$PO_4^{3-}+12MoO_4^{2-}+24H^++3NH_4^+ \xlongequal{} (NH_4)_3PO_4\cdot 12MoO_3\cdot 6H_2O\downarrow+6H_2O$$

这一反应可用来鉴定 PO_4^{3-}。

三、实验用品

水浴锅,试管,表面皿,pH 试纸等。

酸溶液:HNO_3(2.0 mol·L^{-1},浓),H_2SO_4(0.1 mol·L^{-1},6.0 mol·L^{-1},浓),HAc(2.0 mol·L^{-1})。

碱溶液:NaOH(2.0 mol·L^{-1},6.0 mol·L^{-1})。

盐溶液:NH_4Cl(0.1 mol·L^{-1}),$BaCl_2$(0.5 mol·L^{-1}),$NaNO_2$(0.1 mol·L^{-1},1.0 mol·L^{-1}),KI(0.02 mol·L^{-1}),$KMnO_4$(0.01 mol·L^{-1}),KNO_3(0.1 mol·L^{-1}),Na_3PO_4(0.1 mol·L^{-1}),Na_2HPO_4(0.1 mol·L^{-1}),NaH_2PO_4(0.1 mol·L^{-1}),$CaCl_2$(0.1 mol·L^{-1}),$(NH_4)_2MoO_4$(0.1 mol·L^{-1}),$Na_4P_2O_7$(0.1 mol·L^{-1}),Na_2CO_3(0.1 mol·L^{-1}),$Na_5P_3O_{10}$(0.1 mol·L^{-1}),$AgNO_3$(0.1 mol·L^{-1})。

固体:硫粉,锌粉,铜屑,KNO_3,$FeSO_4·7H_2O$,$CO(NH_2)_2$,$Na_3PO_4·12H_2O$。

其他:奈斯勒试剂,淀粉试液,钼酸铵试剂,冰块。

四、实验内容

1. NH_4^+ 的检验

(1) 取几滴 0.1 mol·L^{-1} NH_4Cl 溶液置于一表面皿中心,在另一小表面皿中心黏附一小块湿润的 pH 试纸,然后在铵盐溶液中滴加 6.0 mol·L^{-1} NaOH 溶液至呈碱性,迅速将粘有 pH 试纸的表面皿盖在盛有试液的表面皿上作成“气室”。将此气室放在水浴上微热,观察 pH 试纸的变化。

(2) 取几滴 0.1 mol·L^{-1} NH_4Cl 溶液于试管中,加入 2 滴 2.0 mol·L^{-1} NaOH 溶液,将滴加有奈斯勒试剂的滤纸条置于试管口(可微微加热),观察红棕色沉淀的生成。

2. 硝酸和硝酸盐的性质

(1) 在干燥试管中加入少量 KNO_3,加热熔融,将带余烬的火柴投入试管中,火柴复燃,写出相关反应方程式,并解释实验现象。

(2) 取少量硫粉放入试管中,加 1 mL 浓 HNO_3 溶液,煮沸片刻,冷却后取少量溶液,用 0.5 mol·L^{-1} $BaCl_2$ 溶液检测有无 SO_4^{2-}。

(3) 在两支试管中分别加入少量锌粉和铜屑,各加入 1 mL 2.0 mol·L^{-1} HNO_3 溶液(如不反应,可微热),取清液,证明在锌粉试管中存在 NH_4^+。

(4) 在两支试管中分别加入少量锌粉和铜屑,各加入 5 滴浓 HNO_3 溶液,观察实验现象,写出相关反应方程式。

3. 亚硝酸和亚硝酸盐的性质

亚硝酸及其盐有毒,注意勿入口内!

(1) 亚硝酸的生成和分解

把盛有约 1 mL 1.0 mol · L^{-1} $NaNO_2$溶液的试管置于冰水中冷却,然后加入约 1 mL 6.0 mol · L^{-1} H_2SO_4溶液,混合均匀,观察气相和液相的颜色。

(2) 亚硝酸的氧化性

取 0.5 mL 0.1 mol · L^{-1} $NaNO_2$溶液于试管中,加入 1 滴 0.02 mol · L^{-1} KI 溶液,用 0.1 mol · L^{-1} H_2SO_4溶液酸化,再加淀粉试液,有何变化,写出相关反应方程式。

(3) 亚硝酸的还原性

取 0.5 mL 0.1 mol · L^{-1} $NaNO_2$溶液于试管中,加入 1 滴 0.01 mol · L^{-1} $KMnO_4$溶液,用 0.1 mol · L^{-1} H_2SO_4溶液酸化,比较加入前后溶液颜色的变化,写出相关反应方程式。

4. NO_3^-和 NO_2^-的鉴定

(1) 取 2 滴 0.1 mol · L^{-1} KNO_3溶液于试管中,用水稀释至 1 mL,加入少量 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,振荡溶解,沿试管壁滴加 20~25 滴浓硫酸,静置片刻,观察两种溶液界面的棕色环。

(2) 取 1 滴 0.1 mol · L^{-1} $NaNO_2$溶液于试管中,用水稀释至 1 mL,加入少量 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,振荡溶解,沿试管壁滴加 20~25 滴 2.0 mol · L^{-1} HAc 溶液,静置片刻,观察实验现象。

(3) 取 2 滴 0.1 mol · L^{-1} $NaNO_2$溶液于试管中,用水稀释至 1 mL,加入少量 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,振荡溶解,沿试管壁滴加 20~25 滴浓硫酸,静置片刻,观察实验现象。

(4) 取 0.1 mol · L^{-1} KNO_3和 0.1 mol · L^{-1} $NaNO_2$溶液各 1 滴于试管中,用 10 滴水稀释,加入少量尿素以消除 NO_2^-对检验 NO_3^-的干扰(需酸化),再按步骤(1)进行棕色环实验。

5. 磷酸盐的性质

(1) 用 pH 试纸分别实验 0.1 mol · L^{-1} Na_3PO_4、Na_2HPO_4和 NaH_2PO_4溶液的酸碱性。

(2) 分别取 0.1 mol · L^{-1} Na_3PO_4、Na_2HPO_4和 NaH_2PO_4溶液于三支试管中,各加入等量的 0.1 mol · L^{-1} $CaCl_2$溶液,观察有无沉淀产生。

(3) 取 1 滴 0.1 mol · $L^{-1}$$CaCl_2$溶液,滴加 0.1 mol · L^{-1} Na_2CO_3溶液至产生沉淀,再滴加 0.1 mol · L^{-1} $Na_5P_3O_{10}$溶液至沉淀溶解。

6. 磷酸根离子的鉴定

(1) 磷酸银沉淀法

两支试管中分别加入 0.1 mol · $L^{-1}$$Na_3PO_4$、$Na_4P_2O_7$溶液各 10 滴,加入 1 滴 2.0 mol · L^{-1} HNO_3溶液,再加入 10 滴 0.1 mol · $L^{-1}$$AgNO_3$溶液,观察实验现象,写出相关反应方程式。

（2）磷钼酸铵法

在 5 滴 0.1 mol · L^{-1} Na_3PO_4 试液中，加入 10 滴浓 HNO_3 溶液和 8～10 滴 0.1 mol · L^{-1} $(NH_4)_2MoO_4$ 溶液，水浴加热到 40～45℃，即有黄色沉淀产生。写出相关反应方程式。

五、思考题

1. Na_3PO_4、Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 溶液的酸碱性主要受哪些因素影响？
2. 亚硝酸及其盐的毒性在日常生活中有哪些体现？

实验 4　氯、溴、碘单质及其化合物的性质

一、实验目的

1. 掌握卤素单质的氧化性和卤素离子的还原性。
2. 掌握次卤酸盐及卤酸盐的氧化性。
3. 学习实验室中制备卤化氢、次氯酸盐、氯酸盐的方法。
4. 了解某些金属卤化物的性质。

二、实验原理

1. 卤素单质的性质

卤素是元素周期表ⅦA 族元素，是典型的非金属元素。卤素单质都较难溶于水，在碘化钾或其他可溶性碘化物共存的溶液中，I_2 与 I^- 形成 I_3^-，I_2 的溶解度就明显增大。溴与碘可以溶于 CS_2 和 CCl_4 等有机溶剂，并产生特征颜色。溴在 CS_2 和 CCl_4 溶剂中随浓度增加，溶液由黄色→棕红色，碘则呈紫色。卤素单质溶解在有机溶剂中的特征颜色，可用于卤素原子的分离和鉴别。

卤素单质都具有氧化性，并按氟、氯、溴、碘顺序依次递减。卤素单质在碱性介质中都可以发生歧化，歧化反应产物与温度有关。在室温或低温时，Cl_2 歧化得到 ClO^- 和 Cl^-：

$$Cl_2+2OH^- = ClO^-+Cl^-+H_2O$$

在 75℃左右，Cl_2 的歧化产物是 ClO_3^- 和 Cl^-：

$$3Cl_2+6OH^- = ClO_3^-+5Cl^-+3H_2O$$

在室温下，I_2 在 pH≥10 的碱性溶液中易发生歧化，歧化产物为 IO_3^- 和 I^-。

2. 卤素离子及其化合物的性质

卤素离子的还原性按氯、溴、碘的顺序依次增强。NaCl 与浓硫酸反应生成 HCl 和 $NaHSO_4$。NaBr、NaI 与浓硫酸反应，生成的卤化氢进一步被氧化生成单质 Br_2 和 I_2。

在酸性介质中，卤素的各种含氧酸及其盐都有较强的氧化性，在碱性或中性介质中，其氧化性明显下降，如氯酸钾只有在酸性介质中才显强氧化性。在酸性或碱性介质中，次卤酸盐的氧化性按 NaClO、NaBrO、NaIO 顺序递减；卤酸盐在酸性介质中是强氧化剂，它们的氧化能力按溴酸盐、氯酸盐、碘酸盐顺序递减。所以在酸性介质中 I^- 可被 ClO_3^- 氧化，随 ClO_3^- 浓度逐步增大，I^- 被氧化产生 I_2，I_2 继续被氧化为 IO_3^-，溶液颜色由无色（I^-）→褐色（I_2）→棕色（I_3^-）→无色（IO_3^-）。

Cl^-、Br^-和I^-能与Ag^+反应生成难溶于水的AgCl(白色)、AgBr(淡黄色)、AgI(黄色)沉淀,它们的溶度积常数依次减小,都不溶于稀硝酸。AgCl在稀氨水或$(NH_4)_2CO_3$溶液中,因生成配离子$[Ag(NH_3)_2]^+$而溶解,再加HNO_3时,AgCl会重新沉淀出来:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ \rightleftharpoons AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$

AgBr和AgI则不溶于氨水。

三、实验用品

带支管的大试管,碘化钾-淀粉试纸,pH试纸,乙酸铅试纸,玻璃片等。

酸溶液:H_3PO_4(浓),H_2SO_4(3.0 mol·L^{-1},6.0 mol·L^{-1},浓),HCl(2.0 mol·L^{-1},浓),HNO_3(2.0 mol·L^{-1}),H_2S(饱和溶液)。

碱溶液:KOH(2.0 mol·L^{-1}),$NH_3\cdot H_2O$(2.0 mol·L^{-1},浓)。

盐溶液:$KBrO_3$(饱和溶液),$KClO_3$(饱和溶液),KIO_3(0.1 mol·L^{-1},饱和溶液),KI(0.01 mol·L^{-1},0.1 mol·L^{-1},0.5 mol·L^{-1}),KBr(0.1 mol·L^{-1},0.5 mol·L^{-1}),NaCl(0.1 mol·L^{-1}),NaF(0.1 mol·L^{-1}),Na_2SO_3(0.1 mol·L^{-1}),$Na_2S_2O_3$(0.1 mol·L^{-1},0.5 mol·L^{-1}),$FeCl_3$(0.5 mol·L^{-1}),$MnSO_4$(0.1 mol·L^{-1}),$AgNO_3$(0.1 mol·L^{-1}),$Ca(NO_3)_2$(0.1 mol·L^{-1}),混合液(Cl^-、Br^-、I^-),失落标签的KClO、$KClO_3$、$KClO_4$溶液。

固体:KCl,KBr,KI,$KClO_3$。

其他:氯水,溴水,碘水,四氯化碳,品红溶液,淀粉溶液。

四、实验内容

1. 卤素单质在不同溶剂中的溶解性

分别观察少量的氯、溴、碘在水、四氯化碳、碘化钾溶液中的溶解情况,记录实验结果,并作理论解释。

2. 卤素的氧化性

(1)分别以0.1 mol·L^{-1} KBr溶液、0.1 mol·L^{-1} KI溶液、CCl_4、氯水、溴水等试剂,设计一系列试管实验,说明氯、溴、碘的置换次序。记录有关实验现象,写出有关反应方程式。

(2)氯水、溴水、碘水氧化性差异的比较。分别向氯水、溴水、碘水中滴加0.1 mol·L^{-1} $Na_2S_2O_3$溶液及硫化氢饱和溶液,观察现象,写出有关反应方程式。

(3)氯水对溴离子、碘离子混合液的氧化顺序。在试管中加0.5 mL 0.1 mol·L^{-1}KBr溶液及2滴0.01 mol·L^{-1} KI溶液,然后再加0.5 mL CCl_4,逐滴加入氯水,仔细观察四氯化碳液层颜色的变化,写出有关反应方程式。

通过以上实验说明卤素氧化性的递变顺序。

3. 卤素离子的还原性(在通风橱内进行)

① 分别向三支盛有少量(绿豆大小)KCl、KBr、KI 固体的试管中加入 0.5 mL 浓硫酸。观察现象并选用合适的试纸或试剂检验各试管中逸出的气体产物。可供选择的试纸或试剂有乙酸铅试纸、碘化钾-淀粉试纸、pH 试纸、浓氨水。该实验说明了卤素离子的什么性质?写出有关反应方程式。

② Br^-、I^-还原性的比较。分别用 0.5 mol·L^{-1} KBr、0.5 mol·L^{-1} KI、0.5 mol·L^{-1} $FeCl_3$ 溶液之间的反应,说明 Br^-、I^-还原性的差异,写出有关反应方程式。通过以上实验比较卤素离子还原性的相对强弱。

4. 氯的歧化反应(在通风橱内进行)

取 10 mL 氯水,逐滴加入 2.0 mol·L^{-1} KOH 溶液至溶液呈弱碱性,用 pH 试纸检验,将溶液分成四份,第一份溶液与 2.0 mol·L^{-1}盐酸反应,选择合适的试纸检验气体产物,写出有关反应方程式。另外三份,留做次氯酸钾氧化性实验用。

5. 次卤酸盐及卤酸盐的氧化性

(1) 次氯酸钾的氧化性。由上述实验 4 制得的三份次氯酸钾溶液分别与 0.1 mol·L^{-1} $MnSO_4$溶液、品红溶液及用 H_2SO_4酸化了的碘化钾淀粉溶液反应,观察现象并写出有关反应方程式。

(2) 氯酸钾的氧化性

① 取少量氯酸钾晶体,置于试管中,加入少许浓盐酸,注意逸出气体的气味,检验气体产物,写出有关反应方程式并作出解释。

② 分别实验由实验室配制的氯酸钾饱和溶液与 0.1 mol·L^{-1}亚硫酸钠溶液在中性及酸性条件(用什么酸酸化?)下的反应,用硝酸银溶液验证反应产物,该实验如何说明了氯酸钾的氧化性与介质酸碱性的关系?

③ 取少量氯酸钾晶体,用 1~2 mL 水溶解后,加入少量四氯化碳及数滴 0.1 mol·L^{-1}碘化钾溶液,振荡试管,观察试管内水相及有机相有什么变化。再加 6.0 mol·L^{-1}硫酸酸化,溶液又有什么变化?写出有关反应方程式。能否用硝酸或盐酸来酸化溶液?为什么?

(3) 溴酸钾的氧化性(在通风橱内进行)

① 溴酸钾饱和溶液经 3.0 mol·L^{-1}硫酸酸化后,分别与 0.5 mol·L^{-1}溴化钾溶液及 0.5 mol·L^{-1}碘化钾溶液反应,观察现象并检验反应产物,写出有关反应方程式。

② 实验溴酸钾溶液与亚硫酸钠溶液在中性及酸性条件下的反应,记录现象写出有关反应方程式。

(4) 碘酸盐的氧化性

0.1 mol · L^{-1}碘酸钾溶液经 3.0 mol · L^{-1}硫酸酸化后，加入几滴淀粉溶液，再滴加 0.1 mol · L^{-1}亚硫酸钠溶液，观察现象，写出有关反应方程式。若体系不酸化，又有什么现象？改变加入试剂的顺序，先加亚硫酸钠溶液，最后滴加碘酸钾溶液，又会观察到什么现象？

(5) 溴酸盐与碘酸盐的氧化性

向少量溴酸钾饱和溶液中加少量浓硫酸酸化后，再加少量碘水，振荡试管，观察现象，写出有关反应方程式。

通过以上实验总结氯酸盐、碘酸盐、溴酸盐的氧化性。

6. 卤化氢的制备与性质(在通风橱内进行)

分别实验少量固体氯化钾、溴化钾、碘化钾与浓磷酸反应，适当微热，观察现象并与上述实验 3 的(1)实验比较，写出有关反应方程式。

7. 金属卤化物的性质

(1) 分别向盛有 0.1 mol · L^{-1}氟化钠、氯化钠、溴化钾、碘化钾溶液的试管中滴加 0.1 mol · L^{-1}硝酸钙溶液，观察现象并写出有关反应方程式。

(2) 分别向盛有 0.1 mol · L^{-1}氟化钠、氯化钠、溴化钾、碘化钾溶液的试管中滴加 0.1 mol · L^{-1}硝酸银溶液，制得的卤化银沉淀，经离心分离后，分别与 2.0 mol · L^{-1}硝酸、2.0 mol · L^{-1}氨水及 0.5 mol · L^{-1} $Na_2S_2O_3$溶液反应，观察沉淀是否溶解。写出有关反应方程式，解释氟化物与其他卤化物溶解度的差异及变化规律。

8. 设计实验

(1) 混合液中含 Cl^-、Br^-、I^-，试设计分离检出方案。

(2) 有三瓶无色液体试剂失去了标签，它们分别是 KClO、$KClO_3$、$KClO_4$溶液，试设计实验加以鉴别。

五、思考题

1. 卤素单质在室温下与氢氧化钠溶液反应，反应产物是什么？写出有关反应方程式。

2. 向一未知溶液中加入硝酸银溶液时，如果不产生沉淀，能否认为溶液中不存在卤素离子？

3. 当 NaX 与浓硫酸反应时会产生有害气体，为减少空气污染，在看到实验现象后应如何立即终止反应？

实验 5　p 区重要金属(锡、铅、锑、铋)元素化合物的性质

一、实验目的

1. 掌握锡、铅、锑、铋氢氧化物的酸碱性和硫化物的溶解性。
2. 掌握锡(Ⅱ)、锑(Ⅲ)、铋(Ⅲ)盐的水解性。
3. 掌握锡(Ⅱ)的还原性和铅(Ⅳ)、铋(Ⅴ)的氧化性。
4. 掌握 Sn^{2+}、Pb^{2+}、Bi^{3+}的鉴定方法。

二、实验原理

锡、铅是元素周期表ⅣA 族元素,原子价层电子构型为 ns^2np^2,能形成氧化数为+2 和+4 的化合物。

锑、铋是元素周期表ⅤA 族元素,原子价层电子构型为 ns^2np^3,能形成氧化数为+3 和+5 的化合物。

$Sn(OH)_2$、$Pb(OH)_2$、$Sb(OH)_3$都是两性氢氧化物,$Bi(OH)_3$呈碱性,既能溶于酸,也能溶于碱;β-H_2SnO_3既不溶于酸,也不溶于碱。

Sn^{2+}、Sb^{2+}、Bi^{3+}在水溶液中发生显著的水解反应,加入相应的酸可以抑制它们的水解。

Sn(Ⅱ)的化合物具有较强的还原性。Sn^{2+}与 $HgCl_2$反应可用于鉴定 Sn^{2+}或 Hg^{2+};在碱性溶液中 SnO_2^{2-}与 Bi^{3+}反应可用于鉴定 Bi^{3+}。Pb(Ⅳ)、Bi(Ⅴ)的化合物都具有强氧化性。PbO_2和 $NaBiO_3$都是强氧化剂,在酸性溶液中它们都能将 Mn^{2-}氧化为 MnO_4^-。Sb^{3+}可以被还原为单质 Sb,这一反应可用于鉴定 Sb^{3+}。

SnS、SnS_2、PbS、Sb_2S_3、Bi_2S_3都难溶于水和稀盐酸,但能溶于较浓的盐酸。SnS_2和 Sb_2S_3还能溶于 NaOH 溶液或 Na_2S 溶液。Sn(Ⅳ)和 Sb(Ⅲ)的硫代酸盐分解为 H_2S 和相应的硫化物沉淀。

铅的许多盐难溶于水。$PbCl_2$能溶于热水中。利用 Pb^{2+}和 CrO_2^{4-}的反应可以鉴定 Pb^{2+}。

三、实验用品

碘化钾-淀粉试纸,离心机,点滴板等。

酸溶液:HCl(2.0 mol·L^{-1},6.0 mol·L^{-1},浓),HNO_3(2.0 mol·L^{-1},6.0 mol·L^{-1},浓)。

碱溶液:NaOH(2.0 mol·L^{-1},6.0 mol·L^{-1})。

盐溶液:$SnCl_2$(0.1 mol·L^{-1}),$Pb(NO_3)_2$(0.1 mol·L^{-1}),$SnCl_4$(0.2 mol·L^{-1}),

$SbCl_3$(0.1 mol·L^{-1},0.5 mol·L^{-1}),$BiCl_3$(0.1 mol·L^{-1}),$Bi(NO_3)_3$(0.1 mol·L^{-1}),$HgCl_2$(0.1 mol·L^{-1}),$MnSO_4$(0.1 mol·L^{-1}),Na_2S(0.1 mol·L^{-1},0.5 mol·L^{-1}),Na_2SO_4(0.1 mol·L^{-1}),K_2CrO_4(0.1 mol·L^{-1}),$AgNO_3$(0.1 mol·L^{-1}),NH_4Ac(饱和溶液),硫代乙酰胺(5%)。

固体:$SnCl_2 \cdot 6H_2O$,PbO_2,$NaBiO_3$,锡片,锡粒。

注:此实验用硫代乙酰胺溶液代替 H_2S 溶液使用,以减少 H_2S 的污染。

硫代乙酰胺在酸性溶液中水解生成 H_2S:$CH_3CSNH_2+H_2O \xlongequal{} CH_3CONH_2+H_2S\uparrow$。

四、实验内容

1. 锡、铅、锑、铋氢氧化物的酸碱性

(1) 制取少量 $Sn(OH)_2$、$\alpha-H_2SnO_3$、$Pb(OH)_2$、$Sb(OH)_3$、$Bi(OH)_3$沉淀,观察其颜色,并选择适当的试剂分别实验它们的酸碱性。写出有关反应方程式。

(2) 在两支试管中各加入 1 粒金属锡,再各加几滴浓硝酸,微热(在通风橱内进行),观察现象,写出有关反应方程式。将反应产物用去离子水洗涤两次,在沉淀中分别加入 2.0 mol·L^{-1} HCl 溶液和 2.0 mol·L^{-1} NaOH 溶液,观察沉淀是否溶解。

(3) Sn(Ⅱ)、Sb(Ⅲ)、Bi(Ⅲ)盐的水解性

① 取少量 $SnCl_2 \cdot 6H_2O$ 晶体放入试管中,加入 1~2 mL 去离子水,观察现象,写出有关反应方程式。

② 取少量 0.1 mol·L^{-1} $SbCl_3$溶液和 0.1 mol·L^{-1} $BiCl_3$溶液,分别加水稀释,观察现象。再分别加入 6.0 mol·L^{-1} HCl 溶液,观察有何变化。写出有关反应方程式。

2. 锡、铅、锑、铋化合物的氧化还原性

(1) Sn(Ⅱ)的还原性

① 取少量(1~2 滴)0.1 mol·L^{-1} $HgCl_2$溶液,逐滴加入 0.1 mol·L^{-1} $SnCl_2$溶液,观察现象,写出有关反应方程式。

② 制取少量 $Na_2[Sn(OH)_4]$溶液,然后滴加 0.1 mol·L^{-1} $BiCl_3$溶液,观察现象,写出有关反应方程式。

(2) PbO_2的氧化性

取少量 PbO_2固体,加入 6.0 mol·L^{-1} HNO_3溶液和 1 滴 0.1 mol·L^{-1} $MnSO_4$溶液,微热后静置片刻,观察现象,写出有关反应方程式。

(3) Sb(Ⅲ)的氧化还原性

在点滴板上放一小块光亮的锡片,然后滴加 1 滴 0.1 mol·L^{-1} $SbCl_3$溶液,观察锡片表面的变化,写出有关离子反应方程式。

3. 锡、铅、锑、铋硫化物的生成与溶解

(1) 在两支试管中各加入1滴0.1 mol·L^{-1} $SnCl_2$溶液和1滴2.0 mol·L^{-1} HCl溶液,加入硫代乙酰胺溶液,水浴加热,观察现象。离心分离,弃去清液。再分别加入6.0 mol·L^{-1} HCl溶液及2.0 mol·L^{-1} HCl溶液,观察现象,写出有关离子反应方程式。

(2) 制取2份PbS沉淀,观察颜色,分别加入6.0 mol·L^{-1} HCl溶液和6.0 mol·L^{-1} HNO_3溶液,观察现象,写出有关离子反应方程式。

(3) 制取3份SnS_2沉淀,观察其颜色,分别加入浓盐酸、2.0 mol·L^{-1} NaOH溶液和0.1 mol·L^{-1} Na_2S溶液,观察现象,写出离子有关反应方程式。在SnS_2与Na_2S反应的溶液中加入2.0 mol·L^{-1} HCl溶液,观察现象,写出有关离子反应方程式。

(4) 制取3份Sb_2S_3沉淀,观察其颜色,分别加入6.0 mol·L^{-1} HCl溶液、2.0 mol·L^{-1} NaOH溶液、0.5 mol·L^{-1} Na_2S溶液,观察现象。在Sb_2S_3与Na_2S反应的溶液中加入2.0 mol·L^{-1} HCl溶液,观察现象,写出有关离子反应方程式。

(5) 制取Bi_2S_3沉淀,观察其颜色,加入6.0 mol·L^{-1} HCl溶液,观察现象,写出有关离子反应方程式。

4. 铅(Ⅱ)难溶盐的生成与溶解

(1) 制取少量$PbCl_2$沉淀,观察其颜色,并分别实验其在热水和浓盐酸中的溶解情况。

(2) 制取少量$PbSO_4$沉淀,观察其颜色,实验其在NH_4Ac饱和溶液中的溶解情况。

(3) 制取少量$PbCrO_4$沉淀,观察其颜色,分别实验其在2.0 mol·L^{-1} HNO_3和6.0 mol·L^{-1} NaOH溶液中的溶解情况。

5. Sn^{2+}与Pb^{2+}的鉴别实验设计

有A和B两种溶液,一种含有Sn^{2+},另一种含有Pb^{2+},试根据它们的特征反应设计实验方法加以区分。

6. Sn^{3+}与Bi^{3+}的分离与鉴定实验设计

取0.1 mol·L^{-1} $SbCl_3$溶液和0.1 mol·L^{-1} $BiCl_3$溶液各3滴,混合后设计方法加以分离和鉴定。图示分离、鉴定步骤,写出现象和有关离子反应方程式。

五、思考题

1. 怎样制取亚锡酸钠溶液?

2. 用PbO_2和$MnSO_4$溶液反应时为什么用硝酸酸化而不用盐酸酸化?

3. 配制 $SnCl_2$溶液时，为什么要加入盐酸和锡粒？

4. 比较锡、铅氢氧化物的酸碱性；比较锑、铋氢氧化物的酸碱性。

5. 比较锡、铅化合物的氧化还原性；比较锑、铋化合物的氧化还原性。

6. 总结锡、铅、锑、铋硫化物的溶解性，说明它们与相应氢氧化物的酸碱性有何联系。

实验6　铁、钴、镍化合物的性质

一、实验目的

1. 掌握铁(Ⅱ)、钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)的还原性及其氧化性变化规律。

2. 了解铁、钴、镍配合物在定性分析中的应用。

二、实验原理

铁、钴、镍在自然界的存在形式主要有 Fe_2O_3(赤铁矿)、Fe_3O_4(磁铁矿)、FeS_2(黄铁矿)、CoAsS(辉钴矿)和 NiS · FeS(镍黄铁矿)等。

铁、钴、镍是元素周期表Ⅷ B 族中第一个三元素组,它们的原子最外层电子数都是 2,次外层 d 电子尚未充满,因此显示可变的氧化数,其性质彼此较为相似。

1. 铁、钴、镍的氢氧化物

在铁、钴、镍二价盐的水溶液中加碱就可得到体积蓬松的氢氧化物。$Fe(OH)_2$(白色)和 $Co(OH)_2$(粉色)除具有碱性外,还具有还原性,易被空气中的 O_2 氧化。$Fe(OH)_2$ 从溶液中析出时往往迅速变色,这是因为其强烈吸收空气中的 O_2,转变成 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 的混合物,颜色变成土绿色到暗红色,最终全部被氧化为棕色,$Co(OH)_2$ 则比较慢地被空气中的 O_2 氧化为 $Co(OH)_3$,而 $Ni(OH)_2$ 和 O_2 不起作用。

$$4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O \xlongequal{} 4Fe(OH)_3$$

$$4Co(OH)_2+O_2+2H_2O \xlongequal{} 4Co(OH)_3$$

$Co(OH)_3$(褐色)和 $Ni(OH)_3$(黑色)具有强氧化性,可将浓盐酸中的 Cl^- 氧化成 Cl_2。

$$2M(OH)_3+6HCl(浓) \xlongequal{} 2MCl_2+Cl_2\uparrow+6H_2O(M 为 Ni、Co)$$

2. 铁、钴、镍的配合物

铁系元素是很好的配合物形成体,能形成多种配合物,常见的有氨的配合物。Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 能与 NH_3 形成配离子,它们的稳定性依次递增。

在无水状态下,$FeCl_2$ 与液 NH_3 形成 $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$,此配合物不稳定,遇水即分解:

$$[Fe(NH_3)_6]Cl_2+6H_2O \xlongequal{} Fe(OH)_2+4NH_3 \cdot H_2O+2NH_4Cl$$

Co^{2+} 与过量氨水作用,生成 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$:

$$Co^{2+}+6NH_3 \cdot H_2O \xlongequal{} [Co(NH_3)_6]^{2+}+6H_2O$$

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 不稳定,空气中放置立即被氧化成 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$:

$$4[Co(NH_3)_6]^{2+}+O_2+2H_2O \rightleftharpoons 4[Co(NH_3)_6]^{3+}+4OH^-$$

Ni^{2+}与过量氨水反应，生成浅蓝色$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$：

$$Ni^{2+}+6NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}+6H_2O$$

三、实验用品

离心机，碘化钾-淀粉试纸等。

酸溶液：HCl(2.0 mol·L^{-1}，浓)，H_2SO_4(1.0 mol·L^{-1}，2.0 mol·L^{-1})，HAc(1.0 mol·L^{-1})。

碱溶液：氨水(2.0 mol·L^{-1}，6.0 mol·L^{-1}，浓)，NaOH(2.0 mol·L^{-1}，浓)。

盐溶液：$K_4[Fe(CN)_6]$(0.1 mol·L^{-1})，$K_3[Fe(CN)_6]$(0.1 mol·L^{-1})，$CoCl_2$(0.1 mol·L^{-1})，$NiSO_4$(0.1 mol·L^{-1})，$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$(0.1 mol·L^{-1})，$KMnO_4$(0.1 mol·L^{-1})，KI(0.1 mol·L^{-1})，$FeCl_3$(0.1 mol·L^{-1})，Na_2CO_3(0.1 mol·L^{-1})，$CuSO_4$(0.1 mol·L^{-1})，KSCN(0.1 mol·L^{-1}，1.0 mol·L^{-1})，NH_4F(0.1 mol·L^{-1})，$NaNO_2$(饱和溶液)。

固体：$FeSO_4 \cdot 7H_2O$，$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$，KCl，$NH_4Cl$，铁屑，铜片。

其他：溴水，淀粉溶液，3% H_2O_2 溶液，戊醇，5%硫代乙酰胺溶液，1%丁二酮肟溶液。

四、实验内容

1. 铁(Ⅱ)、钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)化合物的性质

(1) 铁(Ⅱ)、钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)的还原性

在一支试管中加入几滴溴水，然后加入过量的0.1 mol·$L^{-1}$$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$溶液，观察溶液颜色的变化。再滴加0.1 mol·$L^{-1}$ KI溶液，最后加入几滴淀粉溶液以检验铁(Ⅲ)的生成。有何现象发生？写出反应方程式。

另取两支试管，分别加入0.1 mol·$L^{-1}$$CoCl_2$和$NiSO_4$溶液，然后分别加入溴水，观察有何变化，并与上述实验进行比较，由此可得出什么结论？结合电极电势图解释所得结论。

(2) 铁(Ⅱ)、钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)氢氧化物的生成和性质

$Fe(OH)_2$的生成和性质：在一支试管中加入1 mL蒸馏水和几滴1.0 mol·L^{-1}硫酸，煮沸，除去溶于其中的空气，然后加入少量$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$晶体。在另一支试管中加入2 mL 2.0 mol·L^{-1} NaOH溶液，小心煮沸，以除去空气。冷却后用滴管吸取2 mL NaOH溶液，插入$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$溶液中，直至试管底部，慢慢放出NaOH溶液，整个操作过程都要避免将空气带进溶液中，观察白色$Fe(OH)_2$沉淀的生成。振荡后放置一段时间，观察沉淀的颜色有无变化。重复上述实验，制取$Fe(OH)_2$沉淀后，立即加入2.0 mol·L^{-1} HCl溶液观察现象，写出上述过程所涉及的反应方程式。

$Co(OH)_2$的生成和性质：在$CoCl_2$溶液中滴加2.0 mol·L^{-1}NaOH溶液直至生成粉红色$Co(OH)_2$沉淀，将此沉淀分为三份，一份振荡后放置一段时间，第二份滴加数滴3%H_2O_2溶液

或几滴溴水，第三份加入 2.0 mol · L^{-1} HCl 溶液，观察各有何现象，写出上述过程所涉及的反应方程式。

$Ni(OH)_2$的生成和性质：取一支试管，加入 0.1 mol · L^{-1} $NiSO_4$溶液，再加入 2.0 mol · L^{-1} NaOH 溶液，观察亮绿色 $Ni(OH)_2$沉淀的产生。将沉淀分为三份，一份滴加数滴 3% H_2O_2溶液，第二份滴加数滴溴水，第三份加入 2.0 mol · L^{-1} HCl 溶液，观察各有何现象，写出上述过程所涉及的反应方程式，根据实验结果比较 $Fe(OH)_2$、$Co(OH)_2$和 $Ni(OH)_2$的稳定性。

2. 铁(Ⅲ)、钴(Ⅲ)、镍(Ⅲ)氢氧化物的生成和性质

(1) $Fe(OH)_3$的生成和性质

取 $FeCl_3$溶液和 NaOH 溶液制得 $Fe(OH)_3$沉淀，将沉淀分为三份，一份滴加浓盐酸，并用碘化钾-淀粉试纸检查有无氯气产生，另一份加入过量的 NaOH 浓溶液，第三份加入 2.0 mol · L^{-1} HCl 溶液，观察各有何现象。写出上述过程所涉及的反应方程式。

(2) $Co(OH)_3$的生成和性质

取 $CoCl_2$溶液，加 2.0mol · L^{-1} NaOH 溶液和 3% H_2O_2溶液以制得 $Co(OH)_3$沉淀，然后加入浓盐酸观察现象，并用碘化钾-淀粉试纸检查所放出的气体。将溶液加水稀释，观察颜色变化。

(3) $Ni(OH)_3$的生成和性质

取 $NiSO_4$溶液，加 2.0 mol · L^{-1} NaOH 溶液和溴水以制得 $Ni(OH)_3$沉淀，然后加入浓盐酸观察现象，检查所放出的气体。根据上述实验结果比较三价氢氧化物氧化性的强弱和递变规律，并说明三价氢氧化物的颜色与二价氧化物有何不同。

3. 铁盐的性质

(1) 铁盐的还原性

在 $CuSO_4$溶液中加入少量纯铁屑，观察现象，写出反应方程式。

(2) 铁(Ⅱ)的还原性

取 0.1 mol · L^{-1} $FeSO_4$溶液两份，一份滴加几滴 2.0 mol · L^{-1} H_2SO_4溶液，再滴加几滴 0.1 mol · L^{-1} $KMnO_4$溶液，另一份滴加几滴溴水，观察现象，写出反应方程式。

(3) 铁(Ⅲ)的氧化性

取 0.1 mol · L^{-1} $FeCl_3$溶液三份，一份加入一小块铜片，放置，另一份加 0.1 mol · L^{-1}碘化钾溶液，第三份加 5%硫代乙酰胺溶液，观察现象，写出反应方程式。

(4) 铁盐的水解

在一支试管中加少量 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 晶体，用大量水溶解，检验溶液的 pH，解释并写出反应方程式。在另一支试管中加少量 0.1 mol · L^{-1}三氯化铁溶液，再加入几滴 0.1 mol · L^{-1}碳

酸钠溶液，观察现象，写出反应方程式。

4. 铁、钴、镍的配合物

（1）铁的配合物

实验 $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液与 $FeCl_3$ 溶液的反应，观察深蓝色沉淀或溶胶的生成（鉴定 Fe^{3+} 的反应）。

实验 $K_3[Fe(CN)_6]$ 与 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 溶液的反应，观察深蓝色沉淀或溶胶的生成（鉴定 Fe^{2+} 的反应）。

在 $FeCl_3$ 溶液中加入 0.1 mol · L^{-1} KSCN 溶液，观察血红色的产生。然后再加入 0.1 mol · L^{-1} NH_4F 溶液，观察有何变化，试加以解释。分别实验 $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液和 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液与 2.0 mol · L^{-1} NaOH 溶液的作用，观察现象。

（2）钴的配合物

在 $CoCl_2$ 溶液中加入 0.5 mL 戊醇，再滴加 1.0 mol · L^{-1} KSCN 溶液，振荡，观察水相和有机相的颜色变化，该反应用来鉴定 Co^{2+}。

在少量 $CoCl_2$ 溶液中加入少量乙酸酸化，再加少量 KCl 固体和少量 $NaNO_2$ 饱和溶液，微热观察黄色 $K_3[Co(NO_2)_6]$ 沉淀的生成，这个反应可用来鉴定 K^+。

在少量 $CoCl_2$ 溶液中加入少许 NH_4Cl 固体，然后滴加浓氨水，观察黄褐色配合物 $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ 的生成。静置一段时间或滴加几滴 3% H_2O_2 溶液，观察配合物颜色的改变。$[Co(NH_3)_6]Cl_2$ 不稳定，有活性炭存在时，在空气中或遇 H_2O_2 易被氧化为橙红色的 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$。

（3）镍的配合物

在 $NiCl_2$ 溶液中，滴加 6.0 mol · L^{-1} 氨水，观察沉淀的生成，再加 6.0 mol · L^{-1} 氨水至沉淀刚好溶解（注意不要过量），观察产物的颜色。然后把溶液分成四份，一份加 1.0 mol · L^{-1} 硫酸，一份加 2.0 mol · L^{-1} 氢氧化钠溶液，一份加水稀释，一份加热，观察有何现象。写出与之相应的反应方程式。

在 2 滴 0.1 mol · L^{-1} $NiSO_4$ 溶液中加入 5 滴 2.0 mol · L^{-1} 氨水，再加入 1 滴 1% 丁二酮肟溶液，观察鲜红色沉淀的生成，此反应可用于鉴定 Ni^{2+}。

5. 氯化钴（Ⅱ）水合离子颜色的变化

用玻璃棒蘸取 0.1 mol · L^{-1} 氯化钴溶液在白纸上写上字，晾干后放在火边小心烘干，观察字迹颜色变蓝。$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 是粉红色，无水氯化钴呈蓝色。

6. 检验 Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 方案设计

设计一方案分别检出溶液中的 Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 三种离子。

五、思考题

1. 综合实验结果比较二价铁、钴、镍还原性的强弱和三价铁、钴、镍氧化性的强弱。

2. 为什么在碱性介质中，二价铁极易被空气中的 O_2 氧化成三价铁？

3. 怎么从 $Fe(OH)_3$、$Co(OH)_3$、$Ni(OH)_3$ 制得 $FeCl_3$、$CoCl_2$、$NiCl_2$？

4. 怎样鉴别 Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}？

5. 比较 $Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$、$Cr(OH)_3$ 的性质，怎样利用这些性质把 Fe^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+} 从混合溶液中分离出来？

实验 7　碱金属和碱土金属离子的分离与检出

一、实验目的

1. 掌握检测 Na^+、K^+、NH_4^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}等离子的实验条件。

2. 熟悉碱金属、碱土金属微溶盐的有关性质。

二、实验原理

碱金属和碱土金属分别是元素周期表ⅠA 族、ⅡA 族元素，它们化学性质活泼，能直接或间接与电负性较高的非金属元素反应。除 Be 外，都可与水反应生成氢氧化物，同时放出氢气，反应激烈程度随金属性增强而加剧，实验时必须十分注意安全。碱金属和碱土金属密度较小，由于它们易与空气或水反应，保存时需浸在煤油、石蜡中，以隔绝空气和水。

碱金属的氢氧化物可溶于水，碱土金属的氢氧化物溶解度较低，其中 $Be(OH)_2$ 和 $Mg(OH)_2$ 为难溶氢氧化物。这两族的氢氧化物除 $Be(OH)_2$ 显两性外，其余属中强碱或强碱。

碱金属的绝大多数盐类均易溶于水，只有与易变形的大阴离子作用生成的盐才不溶于水。如高氯酸钾 $KClO_4$（白色），钴亚硝酸钠钾 $K_2Na[Co(NO_2)_6]$（亮黄色），乙酸铀酰锌钠 $NaZn(UO_2)_3(Ac)\cdot 6H_2O$（黄绿色）。碱土金属盐类的溶解度较碱金属低，有不少是难溶的。例如，钙、锶、钡的硫酸盐和铬酸盐是难溶的。碱土金属的碳酸盐、磷酸盐和草酸盐均难溶于水。利用这些盐类溶解度性质可以进行沉淀分离和离子检出。

碱金属和碱土金属盐类焰色反应呈现特征颜色（见本章实验 1），所以也可以用焰色反应鉴定这些离子。

Mg 在元素周期表中处于 Li 的右下方，Mg^{2+} 电荷数比 Li^+ 高，而半径又小于 Na^+，导致离子极化率与 Li^+ 相近，使 Mg^{2+} 与 Li^+ 性质相似。如锂与镁的氟化物、碳酸盐、磷酸盐均难溶，氢氧化物均属强碱，不易溶于水。

三、实验用品

温度计，烧杯，蒸发皿，试管，试管夹，点滴板，滴管，表面皿，pH 试纸，酒精灯，离心管，离心机等。

酸溶液：HNO_3（浓），HAc（3.0 $mol\cdot L^{-1}$）。

碱溶液：NaOH（6.0 $mol\cdot L^{-1}$），KOH（6.0 $mol\cdot L^{-1}$），$NH_3\cdot H_2O$（3.0 $mol\cdot L^{-1}$，6.0 $mol\cdot L^{-1}$）。

盐溶液：NH_4Cl（3.0 mol·L^{-1}），NH_4Ac（3.0 mol·L^{-1}），$(NH_4)_2CO_3$（1.0 mol·L^{-1}），$(NH_4)_2SO_4$（1.0 mol·L^{-1}），$(NH_4)_2HPO_4$（1.0 mol·L^{-1}），K_2CrO_4（1.0 mol·L^{-1}），$(NH_4)_2C_2O_4$（0.5 mol·L^{-1}），$KSb(OH)_6$（0.1 mol·L^{-1}），$Na_3[Co(NO_2)_6]$（0.1 mol·L^{-1}），Na^+、K^+、NH_4^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}等离子溶液或混合液。

其他：镁试剂 I，酚酞指示剂，奈斯勒试剂。

四、实验内容

取 Na^+、K^+、NH_4^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}等离子溶液各 5 滴，加到离心管中，混合均匀后，按以下步骤进行分离和检出。

1. NH_4^+的检出

取 3 滴上述混合液加到表面皿中心位置，滴加 6.0 mol·L^{-1} NaOH 溶液至显强碱性。取另一块表面皿，在它的凹面上贴一块湿的 pH 试纸，将两块表面皿盖住，形成一个气室，试纸较快地变成蓝紫色（如果需要，可以把表面皿放在水浴上加热），表示有 NH_4^+。

2. Ca^{2+}、Ba^{2+}的沉淀

在试液中加 6 滴 3.0 mol·L^{-1} NH_4Cl 溶液，并加入 6.0 mol·L^{-1} $NH_3\cdot H_2O$ 使溶液呈碱性，再加入 3 滴 $NH_3\cdot H_2O$。在搅拌下加入 10 滴 1.0 mol·L^{-1} $(NH_4)_2CO_3$溶液，在 60℃热水中加热几分钟。然后离心分离，把清液转移到另一离心管中，沉淀留用。

3. Ba^{2+}的分离和检出

上述 2 中的沉淀用 10 滴热水洗涤，弃去洗涤液，用 3.0 mol·L^{-1} HAc 溶液溶解，溶解时要加热并不断搅拌，然后加入 5 滴 3.0 mol·L^{-1} NH_4Ac 溶液，加热后，滴加 1.0 mol·L^{-1} K_2CrO_4溶液，产生黄色沉淀，表示有 Ba^{2+}。离心分离，清液留作检验 Ca^{2+}。

4. Ca^{2+}的检出

如果 3 中所得清液呈橘黄色，表明 Ba^{2+} 已沉淀完全，否则还需要再加 1.0 mol·L^{-1} K_2CrO_4 溶液，使 Ba^{2+} 沉淀完全。向此清液中滴加 1 滴 6.0 mol·L^{-1} $NH_3\cdot H_2O$ 和几滴 0.5 mol·L^{-1} $(NH_4)_2C_2O_4$溶液，加热后产生白色沉淀，表示有 Ca^{2+}。

5. 残余 Ba^{2+}、Ca^{2+}的除去

向 2 的清液中滴加 0.5 mol·L^{-1} $(NH_4)_2C_2O_4$和 1.0 mol·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$溶液各 1 滴，加热几分钟，如果溶液浑浊，离心分离，弃去沉淀，把清液转移到坩埚中。

6. Mg^{2+}的检出

取几滴5中的清液加到试管中，加1滴6.0 mol·L^{-1} $NH_3 \cdot H_2O$和1滴1.0 mol·L^{-1} $(NH_4)_2HPO_4$溶液，摩擦试管内壁，产生白色结晶沉淀，表示有Mg^{2+}。

也可取1滴混合液或5中的清液于点滴板上，加1~2滴镁试剂I，加6.0 mol·L^{-1} NaOH溶液使呈碱性，生成蓝色沉淀或溶液变蓝，表示有Mg^{2+}。

7. 铵盐的除去

小心将5中坩埚内的清液蒸发至只剩下几滴，再加8~10滴浓硝酸，然后蒸发至干。为了防止迸溅，在蒸发到最后一滴时，要移开煤气灯，借石棉网上的余热把它蒸发干，最后用大火灼烧至不再冒白烟，冷却后往坩埚中加8滴蒸馏水（在通风橱内进行）。取1滴坩埚中的溶液加在点滴板中，再加2滴奈斯勒试剂，如果不产生红褐色沉淀，表明铵盐已被除尽，否则还需要加浓硝酸进行蒸发、灼烧，以除尽铵盐。除尽后溶液供8和9检出K^+和Na^+用。

8. K^+的检出

取2滴7中的溶液加到试管中，再加2滴0.1 mol·L^{-1} $Na_3[Co(NO_2)_6]$溶液，产生黄色沉淀，表示有K^+。

9. Na^+的检出

取3滴7中的溶液加到离心管中，再加6.0 mol·L^{-1} KOH溶液至溶液显强碱性，加热后离心分离，弃去沉淀，向清液中加等体积的0.1 mol·L^{-1} $KSb(OH)_6$溶液，用玻璃棒摩擦管壁，放置后，产生白色结晶沉淀，表示有Na^+。如果没有产生沉淀，可放置较长的时间再进行观察。

五、思考题

1. 试设计同时检测Na^+、K^+、NH_4^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}等超过两个以上离子的方法。
2. 如果不除去铵盐，是否可以继续检测Na^+、K^+？

实验 8　Fe^{3+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+} 混合离子的色谱分离与鉴定

一、实验目的

1. 了解纸色谱法的原理及操作方法。
2. 学习纸色谱法分离 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+} 混合离子及鉴定未知液中离子组成的方法。

二、实验原理

色谱分析法是一种利用物质的迁移速率不同来鉴定物质的分析方法。纸色谱法(又称纸层析)是在滤纸上进行的色谱分析法。将少量含有几种阳离子的试液滴在滤纸上,待试液干后,让滤纸的底边浸入展开剂(一般为含水的有机溶剂)中,由于毛细作用,展开剂沿滤纸上升。滤纸纤维所吸附的水构成固定相,有机溶剂构成流动相。当展开剂经过阳离子样品时,样品中各组分在固定相和流动相中具有不同的分配系数。在有机溶剂中溶解度较大的组分倾向随有机溶剂向上迁移,即迁移速率较快,而在水中溶解度较大的组分倾向滞留在原来位置,即迁移速率较慢。由于它们以不同的速率在纸上迁移,一段时间后便可达到分离的目的。然后将此滤纸用显色剂处理,离子停留的部位即可显出色斑来(图 6-4)。阳离子在滤纸上迁移的距离与很多因素有关。但当层析纸、固定相、流动相和温度固定时,每种阳离子的比移值 R_f 却基本上是一常数。

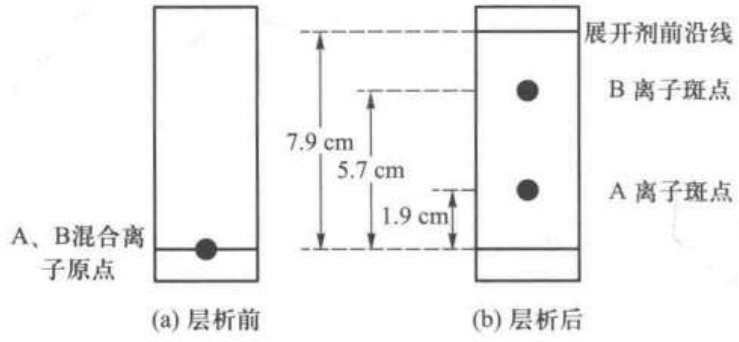


图 6-4　A、B 混合离子在滤纸上层析示意图

R_f 的定义为

$$R_f = \frac{\text{原点至层析斑点中心的距离}}{\text{原点至展开剂前沿的距离}}$$

例如,图 6-4 中 A、B 离子的 R_f 分别为

$$R_f(A)=\frac{1.9\ cm}{7.9\ cm}=0.24 \qquad R_f(B)=\frac{5.7\ cm}{7.9\ cm}=0.72$$

不同的物质具有不同的 R_f，这就是色谱法用于定性分析的基础，但是各种因素对 R_f 影响很大，实验中 R_f 重复性往往较差，因此在一般定性分析中多采用与纯组分对照的方法来做未知物的鉴定。

三、实验用品

层析纸（也可用 Whatman 滤纸或新华慢速定量滤纸），烧杯。

$FeCl_3$ 溶液（0.5 mol · L^{-1}），$CuCl_2$ 溶液（0.5 mol · L^{-1}），$CoCl_2$ 溶液（0.5 mol · L^{-1}），$MnCl_2$ 溶液（0.5 mol · L^{-1}）。

Fe^{3+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+} 混合液，未知试液（可能含 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+} 中的一种或两种），浓氨水，展开剂（按体积比丙酮：浓盐酸：水=19：4：2 配制而成，必须临用前配制）。

四、实验内容

1. 点样

取一张 11 cm×16 cm 层析纸，在离底边 1 cm 处用铅笔画一直线作原点线。将该线段八等分，即每线段长 2 cm。除去两边最外一线段外，用毛细滴管（ϕ=0.5 mm）在每一线段中点依次点加 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}、混合试液和未知试液（图 6-5）。注意：斑点中心应落在原点线上，斑点直径不要超过 3 mm（最好用毛细滴管在其他滤纸片上先练习一下，成功后再在层析纸上点加）。把点好试液的层析纸置于通风处充分干燥。将一条长 4~5 cm 透明胶带的一半粘贴在层析纸的左上角（图 6-5），胶带的另一半粘贴在层析纸的右上角，使层析纸围成圆柱形（图 6-6）。务必仔细粘贴胶带，要做到层析纸两边缘在圆柱体中相互平行，而不相交，当把圆柱体立于台面上时柱体应该垂直于台面。

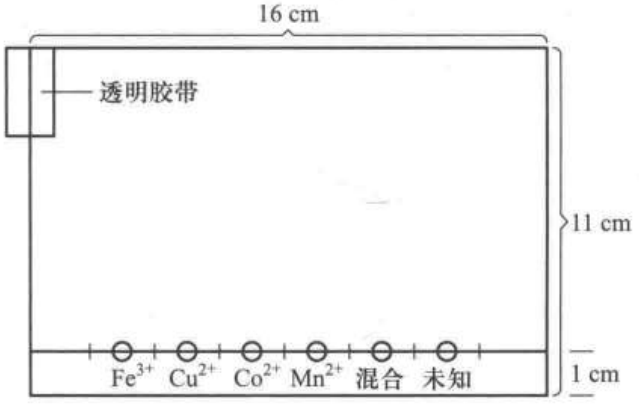


图 6-5　层析纸上样品斑点分布

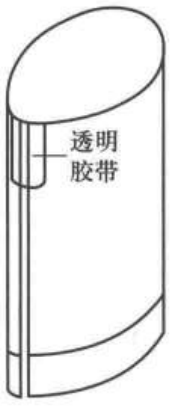


图 6-6　层析纸围成圆柱形

2. 展开

在烧杯中倒入 15 mL 展开剂，将圆柱形层析纸以原点线在下放入烧杯。展开剂液面必须在原点线之下，圆柱体不得与杯壁接触，然后蒙上塑料薄膜并用橡皮筋固定。

展开剂沿层析纸自下而上均匀展开，当展开剂前沿到达层析纸顶边近 2 cm 处时（约需 40 min），将层析纸从烧杯中取出，迅速用铅笔将展开剂前沿标出。

3. 显色

待层析纸干燥后，撕去胶带，将其平放在干燥器的瓷板上，干燥器底部盛有约 10 mL 浓氨水，让层析纸在氨气中熏 5 min 左右。

4. 鉴定

（1）记录Fe^{3+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}显色后斑点的颜色，并测出各离子的 R_f。

（2）记录未知离子显色后斑点的颜色，测出其 R_f，并通过与已知离子斑点的颜色和 R_f 比较，鉴定未知试液中的阳离子组分。

五、思考题

1. 为什么要用铅笔而不能用钢笔或圆珠笔在层析纸上画原点线？

2. 展开时如果未用塑料薄膜密封烧杯，测得的 R_f 与密封时相比，有什么不同？为什么？

3. Fe^{3+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}在盐酸中都可与Cl^-配位，这四种阳离子与Cl^-配位的能力为 $Fe^{3+}>Cu^{2+}>Co^{2+}>Mn^{2+}$。回答以下问题：

（1）展开剂中为什么要有盐酸成分？

（2）如果将展开剂中的盐酸浓度降低，预测 R_f 将如何变化？

（3）Fe^{3+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}的 R_f 为什么有如实验所得的大小次序？

第 7 章
定量分析基本原理与应用实验

实验 1　酸碱标准溶液的配制与标定

一、实验目的

1. 学习间接法配制酸碱标准溶液的方法，学会用 $KHC_8H_4O_4$ 作基准物质标定 NaOH 溶液。

2. 掌握滴定管的洗涤、涂油、检漏、装管、排气、读数、滴定等操作方法。

3. 掌握酸碱滴定终点的正确判断。

二、实验原理

1. 基准物质和标准溶液

正确配制标准溶液、准确标定标准溶液的浓度、妥善保存标准溶液是提高滴定分析准确度的重要措施。

基准物质是指能用于直接配制或标定标准溶液的物质，又称为标准物质。常用的基准物质见表 7-1。基准物质应纯度高（即物质的含量≥99.9%），易制备和提纯，组成恒定，性质稳定，以及具有较大的摩尔质量。

表 7-1　常用基准物质的干燥条件和应用

基准物质	分子式	干燥条件	标定对象
无水碳酸钠	Na_2CO_3	270~300℃	酸
硼砂	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	放在装有 NaCl 和蔗糖饱和溶液的密封器皿中	酸
二水合草酸	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	室温，空气干燥	碱或 $KMnO_4$
邻苯二甲酸氢钾	$KHC_8H_4O_4$	110~120℃	碱
重铬酸钾	$K_2Cr_2O_7$	140~150℃	还原剂

续表

基准物质	分子式	干燥条件	标定对象
溴酸钾	$KBrO_3$	130℃	还原剂
碘酸钾	KIO_3	130℃	还原剂
铜	Cu	室温,干燥器中保存	氧化剂
草酸钠	$Na_2C_2O_4$	130℃	氧化剂
碳酸钙	$CaCO_3$	110℃	EDTA
锌	Zn	室温,干燥器中保存	EDTA
氯化钠	NaCl	500~600℃	$AgNO_3$
硝酸银	$AgNO_3$	220~250℃	氯化物

标准溶液是已知准确浓度的试剂溶液,也称滴定分析过程中的操作溶液。标准溶液浓度通常用物质的量浓度、滴定度表示。标准溶液一般采取直接法和间接法(标定法)两种方法配制。

直接法:准确称取一定量的基准物质,溶解于蒸馏水中,然后转移到容量瓶中用蒸馏水稀释到刻度,摇匀后即成准确浓度的标准溶液。

间接法:粗略地称取一定量物质或量取一定体积的溶液,配制成接近所需浓度的溶液(准确浓度未知),然后用基准物质或者另一种物质的标准溶液来测定它的准确浓度。这种确定溶液准确浓度的操作过程称为标定。

2. NaOH 和 HCl 标准溶液的配制

由于 NaOH 试剂易吸收空气中的水蒸气和 CO_2,浓盐酸易挥发放出 HCl 气体,故它们均不能用直接法配制标准溶液,只能用间接法配制。

HCl 标准溶液:一般先配制成接近所需浓度的溶液,然后用基准物质进行标定。常用的基准物质有无水碳酸钠(Na_2CO_3)和硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)。硼砂水溶液实际上是同浓度的 H_3BO_3 和 $H_2BO_3^-$ 的混合液:

$$B_4O_7^{2-} + 5H_2O \rightleftharpoons 2H_3BO_3 + 2H_2BO_3^-$$

NaOH 标准溶液:一般先配制成接近所需浓度的溶液,然后进行标定。NaOH 最好储存在塑料瓶中,并防止与空气接触。常用来标定氢氧化钠溶液的基准物质有二水合草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)、邻苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$,简写为 KHP)等。邻苯二甲酸氢钾与 NaOH 溶液的反应为



滴定产物为邻苯二甲酸钾钠,呈弱碱性,宜采用酚酞作指示剂。

3. 酸碱滴定曲线及酸碱指示剂

从图 7-1 所示的滴定曲线，可以选择合适的指示剂指示滴定终点。

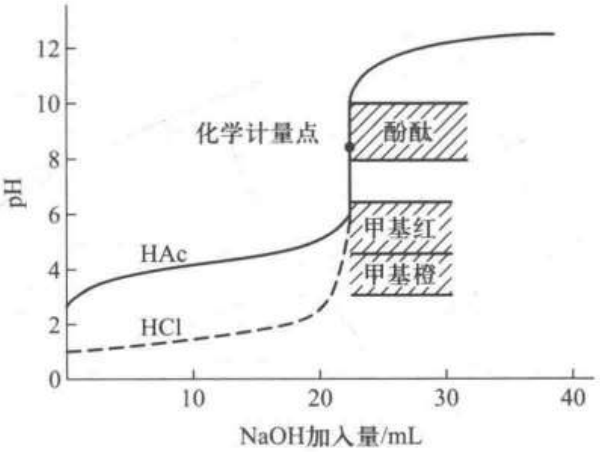


图 7-1　0.100 0 mol · L^{-1} NaOH 溶液滴定 20.00mL 0.100 0 mol · L^{-1} HCl 溶液和 20.00 mL 0.100 0 mol · L^{-1} HAc 溶液的滴定曲线

酸碱指示剂一般是有机弱酸或弱碱，当溶液的 pH 改变时，指示剂由于结构上的改变而发生颜色的变化。不同酸碱指示剂的变色范围不同，有的在酸性溶液中变色，如甲基橙、甲基红等；有的在中性附近变色，如中性红、苯酚红等；有的则在碱性溶液中变色，如酚酞、百里酚酞等。应根据实际测定和指示剂的“变色范围”进行选择。

指示剂 HIn 的理论变色范围为 pH = $pK^{\ominus}_{Hln}\pm1$。颜色变化依赖于 $c(In^-)$ 和 $c(HIn)$ 的比值，受 $K^{\ominus}_{Hln}$ 和溶液的酸度 $c(H^+)$ 的控制。

$$HIn+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$$

$$\frac{c(In^-)}{c(HIn)}=\frac{K^{\ominus}_{Hln}}{c(H^+)}$$

对于给定的指示剂，$K^{\ominus}_{Hln}$ 在一定温度下是一个常数。因此指示剂颜色的转变就完全由溶液中的 $c(H^+)$ 决定。当溶液中 $c(H^+)$ 发生改变时，$c(In^-)/c(HIn)$ 也发生改变，溶液的颜色也逐渐改变。

当 $c(In^-)/c(HIn)\geqslant10$ 时，指示剂显碱色，如酚酞为红色，甲基橙为黄色；

若 $c(In^-)/c(HIn)\leqslant1/10$，指示剂显酸色，如酚酞为无色，甲基橙为红色。

当 $c(In^-)/c(HIn)$ 在 1/10~10 之间时，溶液的颜色应该是酸色和碱色的混合色。

当 $c(In^-)/c(HIn)=1$ 时，溶液中的 $c(H^+)$ 等于 $K^{\ominus}_{Hln}$ 的数值，此时溶液的颜色应该是酸色和碱色的中间颜色。

根据化学计量点附近的 pH 突跃，可选择适当的指示剂。变色点在滴定突跃范围内的指示剂都可以将滴定终点误差控制在 0.1%以内。显然，凡是在滴定突跃范围内变色的指示剂都可以很好地指示终点。

例如，甲基红指示剂变色范围为 pH4.2~6.3，pH<4.2 为红色，pH>6.3 为黄色；滴定终点为橙色；酚酞指示剂变色范围为 pH8.3~10.0，pH<8.3 为无色，pH>10.0 为红色，滴定终点为淡红色。

三、实验用品

酸式滴定管，碱式滴定管，电子天平，托盘天平，移液管，量筒，锥形瓶等。

浓盐酸，50% NaOH 溶液或 NaOH 固体，$NaCO_3$，酚酞指示剂，甲基橙指示剂。

四、实验内容

1. HCl 溶液和 NaOH 溶液的配制

(1) HCl 溶液:用量筒量取 4.3~4.5 mL 浓盐酸,用蒸馏水稀释至 500 mL 后,转入磨口试剂瓶中,盖好瓶塞,充分摇匀,贴好标签(试剂名称、浓度、配制日期、专业、姓名)备用。

(2) NaOH 溶液:用托盘天平迅速称取 2.0~2.2 g 固体 NaOH 于烧杯中,加约 30 mL 无 CO_2的蒸馏水使之溶解,然后稀释至 500 mL,转入带橡胶塞试剂瓶中,盖好瓶塞,摇匀,贴好标签备用。或取 50%NaOH 溶液(取上部清液)2.7~2.9 mL,倒入试剂瓶中,加蒸馏水 500 mL,摇匀,贴好标签备用。

2. 标准溶液浓度的标定

(1) 称量基准物质。在电子天平上用差减称量法准确称取邻苯二甲酸氢钾三份(准确至 0.1 mg),每份 0.4~0.6 g,分别置于 250 mL 锥形瓶中,加 50 mL 蒸馏水(最好是用煮沸过的中性水),温热使之溶解,冷却。加 1~2 滴酚酞指示剂。

(2) 标定 NaOH 溶液。分别用待标定的 NaOH 溶液滴定上述基准物质溶液由无色变为淡红色,30 s 内不褪色即为滴定终点。记录所消耗 NaOH 溶液的体积(表 7-2)。

(3) 标定 HCl 溶液。用 25.00 mL 移液管移取待标定的 HCl 溶液于锥形瓶中,加 1~2 滴酚酞指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定至溶液由无色变为淡红色,记录所消耗 NaOH 溶液的体积。平行滴定三份(表 7-3)。

按照下式计算 NaOH 标准溶液的浓度:

$$c(\mathrm{NaOH})=\frac{m(\mathrm{KHC_8H_4O_4})}{M(\mathrm{KHC_8H_4O_4})\times V(\mathrm{NaOH})}$$

表 7-2 NaOH 溶液的标定

	编号		
	1	2	3
倾出前(称量瓶+邻苯二甲酸氢钾)质量/g			
倾出后(称量瓶+邻苯二甲酸氢钾)质量/g			
邻苯二甲酸氢钾质量 m/g			
NaOH 终读数/mL			
NaOH 初读数/mL			
$V(\mathrm{NaOH})$/mL			
$c(\mathrm{NaOH})/(\mathrm{mol\cdot L^{-1}})$			
$\bar{c}(\mathrm{NaOH})/(\mathrm{mol\cdot L^{-1}})$			
$\overline{d_r}$			

表 7-3　HCl 标准溶液的标定

	编号		
	1	2	3
$V(\mathrm{HCl})/\mathrm{mL}$	25.00	25.00	25.00
$V(\mathrm{NaOH})/\mathrm{mL}$			
$\bar{c}(\mathrm{NaOH})/(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1})$			
$c(\mathrm{HCl})/(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1})$			
$\bar{c}(\mathrm{HCl})/(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1})$			
$\overline{d_r}$			

五、 思考题

1. 配制 NaOH 溶液时，为什么可以使用托盘天平称量固体 NaOH？配制 HCl 溶液时，为什么可以用量筒量取浓盐酸？

2. 配制 NaOH、HCl 标准溶液时所用蒸馏水是否需要准确量取？

3. 在酸碱滴定中，为什么每次指示剂的用量仅为 1~2 滴？

4. 如何确定基准物质的称量范围？若邻苯二甲酸氢钾加水后加热溶解，不等冷却就进行滴定，对标定结果有无影响？若邻苯二甲酸氢钾烘干温度>125℃，致使少部分物质变成了酸酐，用此物质标定 NaOH 溶液时，对 NaOH 溶液的浓度有无影响？

实验 2　双指示剂法测定混合碱含量

一、目的要求

1. 掌握双指示剂法测定混合碱含量的基本原理。
2. 学会酸碱滴定法测定混合碱含量的方法。

二、实验原理

工业混合碱通常是 Na_2CO_3 与 NaOH 或 Na_2CO_3 与 $NaHCO_3$ 的混合物，可用双指示剂法测定其含量，分为以下几种情况。

若样品含有 Na_2CO_3 与 NaOH 的混合物，由于 NaOH 为一元强碱，它与强酸 HCl 的滴定反应是所有酸碱反应中完全程度最高、突跃范围最大的，很容易准确滴定，到达化学计量点时 pH = 7.0。而 Na_2CO_3 为二元弱碱，分两步解离，其 $K_{b1}^{\ominus} = 2.1\times10^{-4}$，$K_{b2}^{\ominus} = 2.4\times10^{-8}$ 且 $K_{b1}^{\ominus}/K_{b2}^{\ominus} \approx 10^4$，由多元碱能被强酸滴定的条件 $cK_b^{\ominus} \geqslant 10^{-8}$ 及能被分步滴定的条件 $K_{b1}^{\ominus}/K_{b2}^{\ominus} \geqslant 10^4$ 可知，Na_2CO_3 第一步和第二步解离产生的 OH^- 均可勉强被分步滴定，有两个突跃。第一化学计量点产物 $NaHCO_3$ 为两性物质，终点时

$$pH = -\lg\sqrt{K_{a1}^{\ominus}\cdot K_{a2}^{\ominus}} = -\lg\sqrt{\frac{K_w^{\ominus}}{K_{b2}^{\ominus}}\cdot\frac{K_w^{\ominus}}{K_{b1}^{\ominus}}} = -\lg\sqrt{4.2\times10^{-7}\times4.7\times10^{-11}} \approx 8.3$$

以酚酞为指示剂，在酚酞变色点（变色范围 pH8.3～10.0）NaOH 被完全滴定，而 Na_2CO_3 被滴定至 $NaHCO_3$，滴定反应到达第一化学计量点。假定此时用去盐酸的体积为 V_1（单位为 mL），其滴定反应为

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

第一化学计量点后，继续用盐酸滴定，则滴定反应为

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

到达第二化学计量点时的产物为 H_2CO_3（$CO_2 + H_2O$），在室温下，CO_2 饱和溶液浓度约为 0.04 mol·L^{-1}，即

$$pH = -\lg\sqrt{cK_{a1}^{\ominus}} = -\lg\sqrt{0.04\times4.2\times10^{-7}} \approx 3.9$$

第一化学计量点后，可加甲基橙（变色范围 pH3.2～4.4）作指示剂，用 HCl 标准溶液继续滴定至溶液由黄色变为橙色。假定此时用去盐酸的体积为 V_2（单位为 mL）。滴定 Na_2CO_3 所需 HCl 溶液是两次滴定加入的，两次用量相等，故滴定 NaOH 所消耗的 HCl 溶液的体积为

(V_1-V_2)。

$$w(\mathrm{NaOH})=\frac{c(\mathrm{HCl})\cdot(V_1-V_2)\cdot M(\mathrm{NaOH})}{m_s}\times 100\%$$

$$w(\mathrm{Na_2CO_3})=\frac{c(\mathrm{HCl})\cdot V_2\cdot M(\mathrm{Na_2CO_3})}{m_s}\times 100\%$$

若样品为含有 Na_2CO_3 与 $NaHCO_3$ 的混合物，$V_1<V_2$，则

$$w(\mathrm{Na_2CO_3})=\frac{c(\mathrm{HCl})\cdot V_1\cdot M(\mathrm{Na_2CO_3})}{m_s}\times 100\%$$

$$w(\mathrm{NaHCO_3})=\frac{c(\mathrm{HCl})\cdot(V_2-V_1)\cdot M(\mathrm{NaHCO_3})}{m_s}\times 100\%$$

三、实验用品

酸式滴定管，电子天平，移液管，锥形瓶等。

混合碱溶液，酚酞指示剂，甲基橙指示剂。

四、实验内容

用 10 mL 移液管移取混合碱试液三份，分别置于三只锥形瓶中，各加入 2 滴酚酞指示剂，用 HCl 标准溶液滴定至红色恰好消失，记下 HCl 标准溶液的用量 V_1（单位为 mL）。然后加入 2 滴甲基橙指示剂，继续用 HCl 标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙色（接近终点时应剧烈摇动锥形瓶），记录 HCl 标准溶液的体积 V_2（单位为 mL）（表 7-4）。计算混合碱中各组分的含量。

表 7-4　混合碱 Na_2CO_3+NaOH（或 Na_2CO_3+$NaHCO_3$）的测定

倾出前混合碱样品及称量瓶质量/g				
倾出后混合碱样品及称量瓶质量/g				
混合碱样品质量 m/g				
测定时混合碱样品质量 m_s/g（$m_s=m\times 25/250$）				
		编号		
		1	2	3
第一化学计量点（酚酞变色）	HCl 终读数/mL			
	HCl 初读数/mL			
	V_1（HCl）/mL			
第二化学计量点（甲基橙变色）	HCl 终读数/mL			
	HCl 初读数/mL			
	V_2（HCl）/mL			

续表

		编号		
		1	2	3
混合碱中各组分含量	w（Na_2CO_3）			
	w（NaOH 或 $NaHCO_3$）			
平均值	$\overline{w}$（Na_2CO_3）			
	$\overline{w}$（NaOH 或 $NaHCO_3$）			

五、思考题

1. Na_2CO_3常含有少量 $NaHCO_3$，能否用酚酞指示剂测定 Na_2CO_3含量？
2. 为什么移液管必须要用所移取溶液润洗，而锥形瓶则不需润洗？

实验 3　EDTA 标准溶液的配制、标定和自来水总硬度的测定

一、实验目的

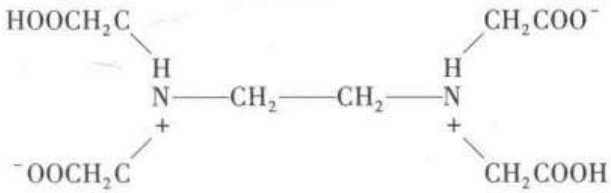
1. 掌握 EDTA 标准溶液配制与标定的方法。
2. 掌握金属指示剂的作用原理与应用范围。
3. 熟悉电子天平的使用及配位滴定终点的正确判断。

二、实验原理

配位滴定法是以配位反应为基础的滴定分析方法。通常用作配位滴定剂的是一类含有—$N(CH_2COOH)_2$基团的有机化合物，称为氨羧配位剂。其分子中含有氨氮和羧氧配位原子，几乎能与大多数金属离子配位。目前应用最广泛的是乙二胺四乙酸，简称 EDTA。用 EDTA 标准溶液可以滴定几十种金属离子。通常所谓的配位滴定法主要指 EDTA 滴定法。在配位滴定中，通常使用的是 EDTA 二钠盐($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$)，习惯上仍简称 EDTA。

1. EDTA 及其性质

EDTA 是一个四元酸，通常用符号 H_4Y 表示。在水溶液中，EDTA 两个羧酸上的氢可以转移到氮原子上形成双偶极离子，结构式为



EDTA 与大多数金属离子生成螯合物的配位比都是 1∶1，从而简化了分析计算过程。

$$M^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{2-}$$

在配位滴定法中，随着滴定剂 EDTA 的逐渐加入，不断生成金属离子配合物，溶液中金属离子 M 的浓度逐渐减小，在化学计量点附近，金属离子 M 的浓度发生急剧变化，形成了滴定突跃。滴定突跃的大小是决定配位滴定准确度的重要依据。

EDTA 标准溶液宜用间接法配制，以 ZnO 为基准物质标定其浓度。在 pH ≈ 10 的条件下，以铬黑 T 为指示剂指示终点进行滴定。终点颜色变化：酒红色→蓝色。

2. 金属指示剂

当加指示剂于被测金属离子溶液中时，它与部分金属离子发生配位反应生成金属离子-

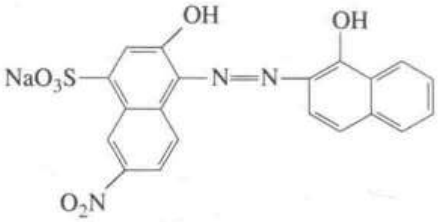
指示剂配合物(乙色)。若以 M 表示金属离子,In 表示指示剂的阴离子(甲色),其反应可表示如下:

$$\underset{\text{甲色}}{M+In} \rightleftharpoons \underset{\text{乙色}}{MIn}$$

滴定开始后,随着 EDTA 的不断滴入,溶液中大部分处于游离状态的金属离子与 EDTA 配位,到达化学计量点时,由于金属离子与指示剂配合物 MIn 的稳定性低于金属离子与 EDTA 配合物 MY 的稳定性,因此,EDTA 能从 MIn 配合物中夺取 M 而使 In 游离出来,此时溶液呈现指示剂的颜色(甲色)而指示终点到达,即

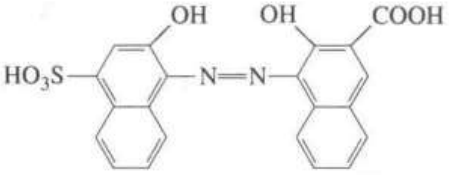
$$\underset{\text{乙色}}{MIn}+Y \rightleftharpoons MY+\underset{\text{甲色}}{In}$$

铬黑 T 属于 O,O′-二羟基偶氮类染料,化学名称是 1-(1-羟基-2-萘偶氮)-6-硝基-2-萘酚-4-磺酸钠,简称 EBT,结构式为



铬黑 T 随溶液 pH 不同以不同型体存在,因而呈现不同的颜色。当 pH <6 时,显红色;当 7 <pH <11 时,显蓝色;当 pH >12 时,显橙色。铬黑 T 能与许多二价金属离子如 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等形成酒红色的配合物,因此,铬黑 T 只能在 pH = 7 ~ 11 的条件下使用才有明显的颜色变化(酒红色→蓝色)。在实际工作中常选择在 pH = 9 ~ 10 的酸度下使用铬黑 T。

钙指示剂化学名称是 1-(2-羟基-4-磺基-1-萘偶氮)-2-羟基-3-萘甲酸(NN 或钙红),它也属于偶氮类染料,结构式为



钙指示剂的水溶液也随溶液 pH 不同而呈现不同的颜色:pH <7 时显红色,pH = 8 ~ 13.5 时显蓝色,pH >13.5 时显橙色。由于在 pH = 12 ~ 13 时,它与 Ca^{2+} 形成酒红色配合物,所以常用作在pH = 12 ~ 13 的酸度下测定钙含量时的指示剂,终点溶液由酒红色变成蓝色,颜色变化很明显。

3. 水的总硬度测定原理

含有较多钙盐和镁盐的水称为硬水。水的总硬度以水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 总量折算成 CaO 来计算,折算后每升水中相当于含 10 mgCaO 为 1 度(1°)。

能够准确滴定的条件为 $\lg K'_{MY} \geqslant 8$, $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)}$,可以连续滴定的条件为

$\lg K'_{MY}-\lg K'_{NY}\geqslant 5$。由 $\lg K^{\ominus}_{MgY}=8.7$，$\lg K^{\ominus}_{CaY}=10.7$，pH=10 时 $\lg \alpha_{Y(H)}=0.5$ 得

$$\lg K'_{CaY}=10.7-0.5=10.2>8 \qquad \lg K'_{MgY}=8.7-0.5=8.2>8$$

$$\lg K'_{CaY}-\lg K'_{MgY}=10.2-8.2=2<5$$

故 Ca^{2+}、Mg^{2+}不能连续滴定，而要采取分步滴定的方式。可选用铬黑 T 作指示剂，pH=7~11 条件下溶液由酒红色变为蓝色。同时，选用 pH=10 的缓冲溶液进行滴定。

三、实验用品

托盘天平，容量瓶，酸式滴定管，电子天平，移液管，烧杯，锥形瓶，容量瓶等。

EDTA 二钠盐，pH=10 NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液，铬黑 T 指示剂，水样，盐酸(1∶1)，ZnO，甲基红指示剂，氨试液。

四、实验内容

1. EDTA 标准溶液(0.01 mol·L^{-1})的配制与标定

称取 EDTA 二钠盐约 1.2 g，加蒸馏水 300 mL，摇匀，储存于硬质玻璃瓶中。

用减量法精密称取基准物质 ZnO 0.10~0.12 g 于烧杯中，加稀盐酸(1∶1)2 mL 充分溶解，定量转移至 250 mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度。精密量取 25 mL 上述溶液，加 1 滴甲基红指示剂，滴加氨试液至溶液刚好呈微黄色，再加蒸馏水 25 mL、NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液 10 mL 和铬黑 T 指示剂适量，用 EDTA 标准溶液(0.01 mol·L^{-1})滴定至溶液由酒红色变为蓝色，即到终点，记下所消耗的体积(表 7-5)。平行滴定三次后进行计算。

$$c(\mathrm{EDTA})=\frac{m(\mathrm{Zn})\times\dfrac{25.00}{250.0}}{M(\mathrm{Zn})\times V_1(\mathrm{EDTA})}$$

表 7-5　EDTA 标准溶液的标定

	编号		
	1	2	3
ZnO 质量 m/g			
EDTA 终读数/ mL			
EDTA 初读数/mL			
V_1(EDTA)/mL			
c(EDTA)/(mol·L^{-1})			
$\bar{c}$(EDTA)/(mol·L^{-1})			
$\overline{d_r}$			

2. 自来水总硬度的测定

用移液管移取水样 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加入 5 mL NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液，加少许铬黑 T 指示剂，摇匀。用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为蓝色，记录用量（表 7-6）。平行滴定三次。

$$水样总硬度(°)=\frac{c(\mathrm{EDTA})V_2(\mathrm{EDTA})M(\mathrm{CaO})}{V(水样)}\times\frac{1}{10}$$

表 7-6　水样总硬度的测定

	编号		
	1	2	3
$\bar{c}$（EDTA）/（mol · L^{-1}）			
V（水样）/mL	25.00	25.00	25.00
V_2（EDTA）/mL			
水样总硬度/（°）			
水样总硬度平均值/（°）			
$\overline{d_r}$			

五、思考题

1. 为什么滴定时要加氨-氯化氨缓冲溶液？
2. 为什么 ZnO 溶解后要加甲基红指示剂以氨试液调至溶液呈微黄色？
3. 测定水样总硬度时，为何要控制溶液的 pH = 10？

实验 4　高锰酸钾标准溶液的配制、标定和化学需氧量的测定

一、实验目的

1. 掌握用 $Na_2C_2O_4$ 标定 $KMnO_4$ 溶液的原理、方法及滴定条件。
2. 掌握酸性高锰酸钾法测定水中化学需氧量(COD)的分析方法和意义。

二、实验原理

1. $KMnO_4$ 标准溶液的配制与标定

高锰酸钾是一种强氧化剂,应用广泛,可用于许多无机物和有机物的直接、间接测定。其氧化能力和还原产物均与溶液的酸度有关。在强酸性溶液中,MnO_4^- 被还原为 Mn^{2+}:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \quad \varphi^\ominus = 1.51\ V$$

在弱酸性、中性和弱碱性溶液中,MnO_4^- 被还原为 MnO_2:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^- \quad \varphi^\ominus = 0.59\ V$$

在 NaOH 浓度大于 2 mol · L^{-1} 的强碱性溶液中,MnO_4^- 被还原为 MnO_4^{2-}:

$$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-} \quad \varphi^\ominus = 0.55\ V$$

因此,应根据被测物质的性质来选择和控制酸度,以保证滴定反应按照确定的反应式进行。另外,$KMnO_4$ 本身呈紫红色,在滴定无色或浅色溶液时,一般无须外加指示剂。但是,$KMnO_4$ 试剂常含有少量 MnO_2 和其他杂质,易与水和空气中存在的某些微量还原性物质反应。蒸馏水也常含有微量还原性物质,它们可与 $KMnO_4$ 反应而析出 $MnO(OH)_2$ 沉淀,这些生成物及热、光、酸、碱等外界条件均会促进 $KMnO_4$ 的分解,因此,$KMnO_4$ 标准溶液不能通过直接法配制,需要用标定的方法配制。

为了配制较稳定的 $KMnO_4$ 溶液,常称取稍微多于计算量的 $KMnO_4$,将其溶解在规定量的蒸馏水中;将配制好的溶液加热至沸腾,并保持微沸状态约 1 h,然后放置数天,使溶液中可能存在的还原性物质完全被氧化;然后用微孔玻璃漏斗过滤,滤去析出的沉淀;将过滤后的溶液储存于棕色试剂瓶中,以待标定。如需要使用浓度较稀的高锰酸钾溶液,将浓的 $KMnO_4$ 溶液用蒸馏水临时稀释和标定后使用。

标定 $KMnO_4$ 溶液的基准物质有 $Na_2C_2O_4$、As_2O_3、$H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 和纯铁丝等。其中 $Na_2C_2O_4$ 容易提纯,性质稳定,不含结晶水。使用前,$Na_2C_2O_4$ 应在 130℃ 烘干约 2 h 后冷却。MnO_4^- 与 $C_2O_4^{2-}$ 的反应如下:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

在滴定过程中，应注意以下几点。

温度：室温下反应进行较慢。常将溶液加热至 70～80℃进行滴定；但温度不宜过高，若高于 90℃，会使部分 $H_2C_2O_4$ 发生分解：

$$H_2C_2O_4 \xlongequal{} CO_2\uparrow + CO\uparrow + H_2O$$

酸度：酸度过低，$KMnO_4$ 易分解为 MnO_2；酸度过高，会促使 $H_2C_2O_4$ 分解，一般滴定开始时的酸度（H^+ 浓度）应控制在 0.5～1.0 mol · L^{-1}。

滴定速度：开始滴定时的速度不宜太快，否则加入的 $KMnO_4$ 来不及与 $C_2O_4^{2-}$ 反应，即在热的酸性溶液中分解：

$$4MnO_4^- + 12H^+ \xlongequal{} 4Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 6H_2O$$

催化剂：开始加入的几滴 $KMnO_4$ 溶液褪色较慢，随着滴定产物 Mn^{2+} 的生成，反应速率逐渐加快。因此，可于滴定前加入几滴 $MnSO_4$ 溶液作催化剂。

指示剂：$KMnO_4$ 自身可作为滴定时的指示剂。但使用浓度低于 0.002 mol · L^{-1} 的 $KMnO_4$ 溶液作为滴定剂时，应加入二苯胺磺酸钠或邻二氮菲-亚铁等指示剂来确定终点。

滴定终点：用 $KMnO_4$ 溶液滴定至终点后，溶液中出现的粉红色不能持久，这是由于空气中的还原性物质和灰尘能使 $KMnO_4$ 还原，使溶液的粉红色逐渐消失，所以，滴定时溶液出现的粉红色如在 0.5～1 min 内不褪色，即可认为已经到达滴定终点。

2. 高锰酸钾法测定化学需氧量

化学需氧量（COD）指用适当氧化剂处理水样时，水样中需氧污染物所消耗的氧化剂的总量，通常以相应的氧量（单位为 mg · L^{-1}）来表示。COD 是表示水体或污水污染程度的重要综合性指标之一，是环境保护和水质控制中经常需要测定的项目。COD 值越高，说明水体污染越严重。COD 的测定分为酸性高锰酸钾法、碱性高锰酸钾法和重铬酸钾法，本实验采用酸性高锰酸钾法。

在酸性条件下，向被测水样中定量加入高锰酸钾溶液，加热水样，使高锰酸钾与水样中的有机污染物充分反应，过量的高锰酸钾则加入一定量的草酸钠还原，最后用高锰酸钾溶液返滴过量的草酸钠，由此计算出水样的化学需氧量。

废水中有机物种类繁多，但对于主要含烃类、脂肪、蛋白质及挥发性物质（如乙醇、丙酮等）的生活污水和工业废水，其中的有机物可以氧化 90%以上，像吡啶、甘氨酸等有机物则难以氧化，因此，在实际测定中，氧化剂种类、浓度和氧化条件等对测定结果均有影响，所以必须严格按规定操作步骤进行分析，并在报告结果时注明所用的方法。

本实验在加热氧化有机污染物时体系完全敞开，如果废水中挥发性化合物含量较高，应使用回流冷凝装置加热，否则结果将偏低。水样中 Cl^- 在酸性高锰酸钾溶液中能被氧化，使结果偏高。

三、实验用品

试剂瓶，酸式滴定管，电子天平，移液管，烧杯，锥形瓶等。

$KMnO_4$，$Na_2C_2O_4$（基准物质），$Na_2C_2O_4$ 标准溶液（0.013 mol · L^{-1}），$KMnO_4$ 溶液（0.005 mol · L^{-1}），硫酸（1 ∶ 2），10% $AgNO_3$ 溶液。

四、实验内容

1. $KMnO_4$溶液的配制与标定

称取 $KMnO_4$ 1.6~1.8 g 溶于 500 mL 新煮沸并冷却的蒸馏水中，混匀，置于棕色玻璃塞试剂瓶中，于暗处放置 7~10 d 后，用微孔玻璃漏斗过滤，存于洁净棕色玻璃瓶中。

准确称取 $Na_2C_2O_4$ 基准物质（130℃干燥至恒重）约 0.13 g 置于 250 mL 锥形瓶中，加新制蒸馏水约 20 mL，使之溶解，再加 H_2SO_4 溶液（1 ∶ 2）15 mL，迅速滴加 $KMnO_4$ 标准溶液 10 mL，加热至 70~80℃，待褪色后，继续用 $KMnO_4$ 标准溶液滴定至溶液呈粉红色并保持 30 s 不褪色，即为滴定终点，平行滴定 3 次（表 7-7）。按照下式计算结果：

$$c(KMnO_4)=\frac{\frac{2}{5}m(Na_2C_2O_4)/M(Na_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)\times10^{-3}}$$

表 7-7　$KMnO_4$ 标准溶液的标定

	编号		
	1	2	3
$Na_2C_2O_4$ 质量/g			
$KMnO_4$ 终读数/mL			
$KMnO_4$ 初读数/mL			
V_1（$KMnO_4$）/mL			
c（$KMnO_4$）/（mol · L^{-1}）			
$\bar{c}$（$KMnO_4$）/（mol · L^{-1}）			
$\overline{d_r}$			

2. 化学需氧量的测定

（1）取适量水样于 250 mL 锥形瓶中，用蒸馏水稀释至 100 mL，加 H_2SO_4 溶液（1 ∶ 2）10 mL，再加入 10% $AgNO_3$ 溶液 5 mL 以除去水样中的Cl^-（当水样中 Cl^- 浓度很小时，可以不加硝酸银），摇匀后准确加入 0.005 mol · L^{-1} 高锰酸钾溶液 10.00 mL（V_1），将锥形瓶置于沸水浴中加热30 min，氧化需氧污染物。稍冷后（约 80℃），加 0.013 mol · L^{-1} 草酸钠标准溶液

10.00 mL，摇匀（此时溶液应为无色），在70~80℃的水浴中用0.005 mol·L^{-1}高锰酸钾溶液滴定至溶液呈粉红色，30 s内不褪色即为终点，记下高锰酸钾溶液的用量（V_2）。

（2）在250 mL锥形瓶中加入蒸馏水100 mL和H_2SO_4溶液（1∶2）10 mL，加入0.013 mol·L^{-1}草酸钠标准溶液10.00 mL，摇匀，在70~80℃的水浴中用0.005 mol·L^{-1}高锰酸钾溶液滴定至溶液呈粉红色，30 s内不褪色即为终点，记下高锰酸钾溶液的用量（V_3）。

（3）在250 mL锥形瓶中加入蒸馏水100 mL和H_2SO_4溶液（1∶2）10 mL，在70~80℃的水浴中用0.005 mol·L^{-1}高锰酸钾溶液滴定至溶液呈粉红色，30 s内不褪色即为终点，记下高锰酸钾溶液的用量（V_4）。

按下式计算化学需氧量COD（Mn）：

$$\mathrm{COD(Mn)}=\frac{[(V_1+V_2-V_4)\cdot f-10.00]\times c(\mathrm{Na_2C_2O_4})\times 16.00\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}\times 1\,000}{V_s}$$

式中$f=10.00/(V_3-V_4)$，即每毫升高锰酸钾溶液相当于fmL草酸钠标准溶液；V_s为水样体积；16.00 g·mol^{-1}为氧原子的摩尔质量。

五、思考题

1. 用$KMnO_4$配制标准溶液时，为什么用H_2SO_4溶液调节酸性？是否可以用HCl或HNO_3溶液？

2. 用$KMnO_4$溶液滴定时速度如何控制？如何读取$KMnO_4$溶液的读数？

3. 哪些因素影响COD测定的结果，为什么？

4. 可以采用哪些方法避免水样中Cl^-对测定结果的影响？

实验 5　测定蛋壳中 Ca、Mg 含量的不同滴定方法及结果比较

一、实验目的

1. 学会用配位滴定法测定蛋壳中 Ca、Mg 的总量，以及使用配位掩蔽法排除干扰离子影响的方法。

2. 掌握酸碱滴定法测定 CaO 含量的原理及指示剂选择。

3. 掌握用间接氧化还原滴定法测定 CaO 含量，进一步熟悉沉淀分离、过滤洗涤与滴定分析基本操作。

二、实验原理

蛋壳的主要成分为$CaCO_3$，其次为$MgCO_3$、蛋白质、色素及少量的 Fe、Al。可用三种滴定方法进行测定。

（1）EDTA 配位滴定法测定 Ca、Mg 总量。在 pH = 10 的条件下，用铬黑 T 作指示剂，EDTA 可直接滴定Ca^{2+}、Mg^{2+}的总量。为提高配位选择性，在 pH = 10 时，加入掩蔽剂三乙醇胺使之与Fe^{3+}、Al^{3+}等离子生成更稳定的配合物，以排除它们对Ca^{2+}、Mg^{2+}测量的干扰。

（2）酸碱滴定法测定蛋壳中 CaO 的含量。碳酸盐能与 HCl 发生如下反应：

$$CaCO_3+2H^+ \xlongequal{} Ca^{2+}+CO_2\uparrow+H_2O$$

$$MgCO_3+2H^+ \xlongequal{} Mg^{2+}+CO_2\uparrow+H_2O$$

因此可以 CaO 的含量表示蛋壳中 Ca、Mg 的总量，过量的酸用 NaOH 标准溶液回滴。根据实际与$CaCO_3$反应的盐酸标准溶液的体积可求得蛋壳中$CaCO_3$的含量，以 CaO 的质量分数表示。

（3）$KMnO_4$氧化还原滴定法测定 CaO 含量。利用蛋壳中的Ca^{2+}与草酸形成难溶的草酸盐沉淀，将沉淀经过滤洗涤分离后溶解，用高锰酸钾法测定 $C_2O_4^{2-}$ 的含量，再换算出 CaO 的含量。反应方程式如下：

$$Ca^{2+}+C_2O_4^{2-} \xlongequal{} CaC_2O_4\downarrow$$

$$CaC_2O_4+H_2SO_4 \xlongequal{} CaSO_4+H_2C_2O_4$$

$$5H_2C_2O_4+2MnO_4^-+6H^+ \xlongequal{} 2Mn^{2+}+10CO_2\uparrow+8H_2O$$

某些金属离子（如Ba^{2+}、Sr^{2+}、Mg^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}等）与 $C_2O_4^{2-}$ 能形成沉淀，对测定Ca^{2+}有干扰。

三、实验用品

锥形瓶(250 mL),滴定管(50 mL,25 mL),移液管(50 mL,25 mL),容量瓶(250 mL),烧杯,电子天平,干燥箱,研钵等。

铬黑T指示剂,H_2O_2,95%乙醇,三乙醇胺水溶液(1∶2),甲基橙指示剂,Na_2CO_3(基准物质),pH=10 NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液,EDTA 溶液(0.01 mol·L^{-1}),$KMnO_4$溶液(0.01 mol·L^{-1}),NaOH 溶液(0.1 mol·L^{-1}),2.5%$(NH_4)_2C_2O_4$ 溶液,10%氨水,H_2SO_4 溶液(1.0 mol·L^{-1}),HCl 溶液(6.0 mol·L^{-1},浓),$AgNO_3$ 溶液(0.1 mol·L^{-1})。

四、实验内容

1. EDTA 配位滴定法测定 Ca、Mg 总量

(1) 蛋壳的预处理

先将蛋壳洗净,加水煮沸5~10 min,去除蛋壳内表层的蛋白薄膜,然后把蛋壳放于烧杯中用小火(或在105℃干燥箱中)烤干后研成粉末备用。

(2) Ca、Mg 总量的测定与结果计算

准确称取一定量的蛋壳粉末(用量以拟定实验方案而定),小心滴加4~5 mL 6.0 mol·L^{-1} HCl 溶液,微火加热至完全溶解(少量蛋白膜不溶),冷却,转移至250 mL 容量瓶,稀释至接近刻度线,若有泡沫,滴加2~3滴95%乙醇,泡沫消除后,滴加水至刻度线,摇匀。

移取试液25 mL置于250 mL锥形瓶中,分别加去离子水20 mL、三乙醇胺水溶液(1∶2)5 mL,摇匀。再加 NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液10 mL,摇匀。加入少许铬黑T指示剂,用EDTA标准溶液滴定至溶液由酒红色恰变蓝色即达终点。根据消耗EDTA的体积按下式计算 Ca^{2+}、Mg^{2+}的总量,以CaO的含量表示。

$$w(\mathrm{CaO})=\frac{c(\mathrm{EDTA})V(\mathrm{EDTA})\mathrm{M}(\mathrm{CaO})}{m_s\times\frac{25}{250}\times 1\,000}\times 100\%$$

2. 酸碱滴定法测定 CaO 含量

准确称取经预处理的蛋壳0.3 g(精确到0.1 mg)于3只锥形瓶内,用酸式滴定管逐滴加入已标定好的0.1 mol·L^{-1}HCl标准溶液30 mL左右(需精确读数),小火加热溶解,冷却,加甲基橙指示剂1~2滴,以NaOH标准溶液回滴至橙黄色。按滴定分析记录格式做表格,记录数据,按下式计算CaO的质量分数:

$$w(\mathrm{CaO})=\frac{[c(\mathrm{HCl})V(\mathrm{HCl})-c(\mathrm{NaOH})V(\mathrm{NaOH})]M(\mathrm{CaO})}{2m_s\times 1\,000}\times 100\%$$

3. $KMnO_4$氧化还原滴定法测定 CaO 含量

准确称取蛋壳粉 2 份(每份含钙约 0.025 g),分别放在 250 mL 烧杯中,加 6.0 mol·L^{-1} HCl 溶液 3 mL,加 H_2O_2 10 mL,加热溶解,若有不溶解蛋白质,可过滤除去。滤液置于烧杯中,然后加入 2.5%草酸铵溶液 50 mL,若出现沉淀,再滴加浓盐酸使之溶解,然后加热至 70~80℃,加入 2~3 滴甲基橙指示剂,溶液呈红色,逐滴加入 10%氨水,不断搅拌,直至变黄并有氨气味逸出为止。将溶液放置陈化(或在水浴上加热 30 min 陈化),沉淀经过滤洗涤,直至用 $AgNO_3$ 溶液检测无Cl^-。然后,将带有沉淀的滤纸铺在先前用来进行沉淀的烧杯内壁上,用 1.0 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液 50 mL 把沉淀由滤纸洗入烧杯中,再用洗瓶吹洗 1~2 次。最后,稀释溶液至体积约为 100 mL,加热至 70~80℃,用高锰酸钾标准溶液滴定至溶液呈粉红色为终点,再把滤纸推入溶液中,再滴加高锰酸钾溶液至粉红色在 30 s 内不消失为止。

按滴定分析记录格式做表格,记录数据,计算 CaO 的质量分数,要求相对偏差小于 0.3%。

$$w(\mathrm{CaO})=\frac{5c(\mathrm{KMnO_4})V(\mathrm{KMnO_4})M(\mathrm{CaO})}{2m_s\times 1\ 000}\times 100\%$$

比较三种滴定方法测定的结果,说明三种方法测定蛋壳中 CaO 含量的优缺点。

五、思考题

1. 如何确定蛋壳粉末的称量范围?蛋壳溶解时应注意什么?

2. 蛋壳粉末溶解稀释时为何加 95%乙醇可以消除泡沫?

3. 为什么说 w(CaO)表示 Ca、Mg 的总量?试列出求 Ca、Mg 总量的计算式(以 CaO 含量表示)。

4. 用$(NH_4)_2C_2O_4$ 沉淀Ca^{2+},为什么要先在酸性溶液中加入沉淀剂,然后在 70~80℃时滴加氨水至甲基橙变黄使CaC_2O_4 沉淀?

5. 如果将带有CaC_2O_4 沉淀的滤纸一起投入烧杯,以硫酸处理后再用$KMnO_4$ 滴定,会对结果有什么影响?

实验 6　I_2 标准溶液的配制及碘量法测定维生素 C 含量

一、实验目的

1. 学会 I_2 标准溶液的配制与标定。
2. 掌握直接碘量法测定维生素 C 含量的基本原理和方法。

二、实验原理

1. 碘量法基本原理与误差来源

碘量法是利用 I_2 的氧化性或 I^- 的还原性来进行滴定的分析方法。I_2 是一种较弱的氧化剂，而 I^- 是一种中等强度的还原剂。碘量法分为直接碘量法和间接碘量法，可分别用于还原性物质和氧化性物质的测定。滴定的基本反应为

$$I_2+2e^- \rightleftharpoons 2I^- \quad \varphi^{\ominus}=0.535\ V$$

碘量法的误差来源主要有两个：

一是 I_2 易挥发。为防止 I_2 的挥发，可采取加入过量的 I^- 使 I_2 与之形成 I_3^-，以降低 I_2 的挥发性，提高淀粉指示剂的灵敏度。或者反应时一般在室温下进行，防止升高温度增大 I_2 的挥发性，降低淀粉指示剂的灵敏度。析出碘的反应最好在带塞的碘量瓶中进行，滴定时勿剧烈摇动。

二是 I^- 易被空气中的 O_2 氧化。为防止 I^- 被 O_2 氧化，可采取避光措施，将反应物置于暗处进行反应，I_3^- 溶液应保存在棕色瓶中。酸度增高亦能加速 I^- 的氧化，若反应在较高的酸度下进行，则在滴定前应稀释溶液以降低酸度；在间接碘量法中，当析出 I_2 的反应完成后，应立即用 $Na_2S_2O_3$ 滴定，滴定速度也应适当加快。

2. $Na_2S_2O_3$ 和 I_2 标准溶液的配制与标定

在碘量法中要用到 $Na_2S_2O_3$ 和 I_2 两种标准溶液。

（1）$Na_2S_2O_3$ 溶液的配制与标定

固体 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 容易风化潮解，常含有少量 S、Na_2S、Na_2SO_3 等杂质，因此不能用直接法配制标准溶液。配制好的 $Na_2S_2O_3$ 溶液不稳定，易分解，这是由于在水中的微生物、CO_2 和空气中的 O_2 作用下，发生了下列反应：

$$Na_2S_2O_3 \xrightarrow{\text{细菌}} Na_2SO_3+S\downarrow$$

$$S_2O_3^{2-}+CO_2+H_2O \rightleftharpoons HSO_3^-+HCO_3^-+S\downarrow$$

$$2Na_2S_2O_3 + O_2 = 2Na_2SO_4 + 2S\downarrow$$

因此，在配制 $Na_2S_2O_3$ 溶液时，需要用新煮沸（除去 CO_2 和杀死细菌）并冷却的蒸馏水，加入少量 0.02% Na_2CO_3 溶液使之呈碱性以抑制细菌生长。$Na_2S_2O_3$ 溶液应保存于棕色瓶中，防止日光促使其分解，放置暗处，经一两周后再标定。标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液的基准物质有 K_2CrO_7、KIO_3 等。这些物质都能与 KI 反应而析出 I_2：

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_2\downarrow + 7H_2O$$

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2\downarrow + 3H_2O$$

生成的 I_2 用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定：

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

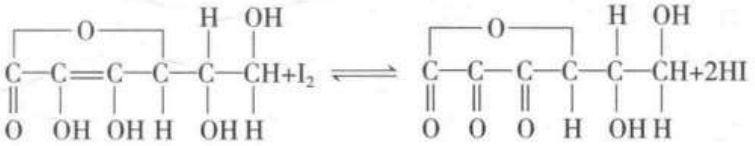
（2）I_2 溶液的配制与标定

通常是用市售的纯碘先配制一近似浓度的溶液，然后再进行标定。配制时，先在托盘天平上称取一定量的 I_2，加入过量 KI，置研钵中，加少量水研磨，使 I_2 全部溶解，然后加水稀释，置于棕色瓶中暗处保存。

I_2 溶液应避免与橡胶等有机物接触，也要防止见光遇热，否则浓度将发生变化。可用已标定好的 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液标定 I_2 溶液的浓度。

3. 碘量法测定维生素 C 含量

维生素 C 在医学和化学上应用非常广泛。维生素 C 又称抗坏血酸，分子式为 $C_6H_8O_6$，摩尔质量 $M = 176.12\ g \cdot mol^{-1}$。维生素 C 分子中含有烯二醇基结构，具有强还原性，在稀酸溶液中，能被 I_2 定量地氧化成二酮基：



半反应为

$$C_6H_8O_6 = C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^- \quad \varphi^\ominus \approx 0.18V$$

维生素 C 与 I_2 的化学计量关系为 $n(C_6H_8O_6) = n(I_2)$，样品中维生素 C 的质量分数计算公式如下：

$$w(C_6H_8O_6) = \frac{c(I_2)V(I_2)M(C_6H_8O_6)}{m_s} \times 100\%$$

由于维生素 C 的还原性很强，在空气中极易被氧化，特别是在碱性溶液中，所以在滴定时要加入一些乙酸使溶液保持弱酸性，以减少维生素 C 与其他氧化剂作用的影响。尽管维生素 C 在稀酸（pH = 4.5~6）溶液中较稳定，但样品溶于稀乙酸后仍应立即滴定。

另外，维生素 C 在有水和潮湿的情况下易分解成糖醛。蒸馏水中溶有氧气，能将维生素 C 氧化，使结果偏低，故溶解样品时用新煮沸且放冷的蒸馏水。

三、实验用品

电子天平，烧杯，研钵，碘量瓶（250 mL），酸式滴定管（50 mL），试剂瓶（500 mL），棕色容量瓶（1 000 mL）等。

I_2，HAc 溶液（2.0 mol · L^{-1}），0.5%淀粉溶液，维生素 C 药片，$Na_2S_2O_3$溶液（0.2 mol · L^{-1}）。

四、实验内容

1. I_2 溶液的配制与标定

在托盘天平上称取碘约 12.8 g、碘化钾 30 g，同置于洁净的白瓷研钵内，加入少量水研磨（注意：碘难溶于稀的碘化钾溶液中，所以不应过早地把溶液冲淡），至碘完全溶解；或者先将碘化钾溶解于少量水中，然后在不断搅拌下加入碘，使其完全溶解后，转入 1 000 mL 棕色容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，保存在阴凉处，静置 12 h 以上再进行标定。

准确移取标定好的 25.00 mL 硫代硫酸钠溶液于碘量瓶中，加入 50 mL 水，再加入 2 mL 淀粉指示剂，用棕色滴定管盛装待标定的碘溶液，滴定至溶液呈稳定的蓝色为终点。平行滴定 3 次，取平均值。

2. 维生素 C 药片中维生素 C 含量的测定

直接法准确称取 1 粒维生素 C 药片的质量，放入 100 mL 烧杯中，立即加入 10 mL 2.0 mol · L^{-1}HAc 溶液，用干净的玻璃棒搅拌至全部溶解后，加入 30 mL 新煮沸且放冷的蒸馏水，全部定量转入 250 mL 碘量瓶中，控制总体积 100 mL 左右，加入 2 mL 0.5%淀粉溶液，立即用 I_2 标准溶液滴定至呈现稳定的蓝色。平行滴定 3 次，取平均值计算维生素 C 的质量分数。

请比较三种不同品牌维生素 C 药片的维生素 C 含量，将计算结果列于表 7-8 中。

表 7-8　三种不同品牌维生素 C 药片的维生素 C 含量

	品牌 1 （名称）	品牌 2 （名称）	品牌 3 （名称）
维生素 C 质量 m/g			
I_2 标准溶液终读数/mL			
I_2 标准溶液始读数/mL			
V_1（I_2）/mL			
w（维生素 C）/（mg · g^{-1}）			

五、思考题

1. 为什么可以用直接碘量法测定维生素 C 的含量?

2. 测定维生素 C 含量时,为什么要在 HAc 介质中进行? 维生素 C 本身就是一个酸,为什么测定时还要加酸?

3. 溶解样品时为什么用新煮沸且放冷的蒸馏水?

实验 7　氟离子选择性电极测定牙膏中游离氟的含量

一、实验目的

1. 学习电位滴定法的基本原理。
2. 掌握氟离子选择性电极测定微量 F^- 的方法。

二、实验原理

1. 电位滴定法的基本原理

电位分析法是根据指示电极电位与所响应的离子活度之间的关系，通过测量指示电极、参比电极和待测试液所组成的原电池的电动势来确定被测离子浓度的一种分析方法。

电位分析法可分为两种，一种是根据原电池的电动势直接求出被测物质浓度的直接电位法，另一种是根据滴定过程中原电池电动势的变化确定终点的电位滴定法。这里介绍电位滴定法。

电位滴定法是利用电位计确定滴定终点的方法。滴定过程的关键是确定滴定反应的化学计量点，以及所消耗的滴定剂的体积。在滴定过程中，每滴加一次滴定剂，平衡后测量一次电动势，如图 7-2 所示。按照滴定剂用量(V)和相应的电动势数值(E)作图得到滴定曲线。做出相应图示，寻找化学计量点所在的范围。将滴定的突跃曲线上的拐点作为滴定终点，该点与化学计量点非常接近。突跃范围内每次滴加滴定剂的体积控制在 0.1 mL。

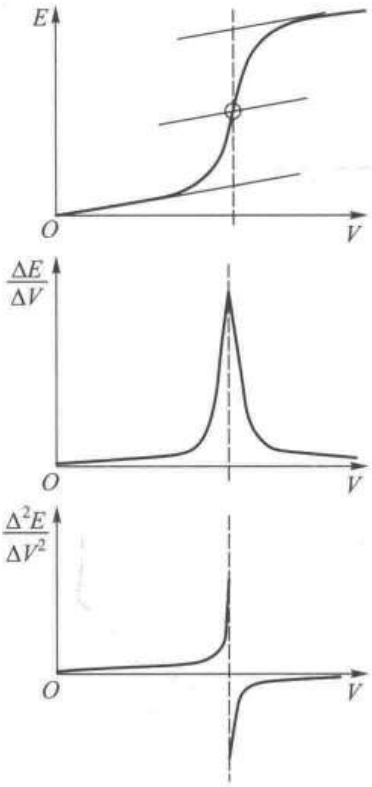


图 7-2　电位滴定曲线确定滴定终点

通常采用 $E-V$ 曲线法、$\Delta E/\Delta V-V$ 曲线法、$\Delta^2 E/\Delta V^2-V$ 曲线法来确定电位滴定终点。

2. 氟离子选择性电极测定 F^- 含量的基本原理

氟离子选择性电极是一种单晶膜电极，电极薄膜由掺有 EuF_2(有利于导电)的 LaF_3 单晶膜制成。将膜封在硬塑料管的一端，管内一般装有 0.1 mol · L^{-1} NaCl 和 0.01～0.1 mol · L^{-1} NaF 的混合溶液作内参比溶液，以 Ag-AgCl 作内参比电极(F^- 用以控制膜内表面的电位，Cl^- 用以固定内参比溶液的电位)。电极的结构如图 7-3 所示。

由于 LaF_3 的晶格有空穴，在晶格上的氟离子可以移入晶格邻近的空穴而导电。当氟离

子选择性电极插入含氟溶液中时，F^-在电极表面进行交换，如溶液中 F^-活度较高，则溶液中 F^-可以进入单晶的空穴。反之，单晶表面的 F^-也可进入溶液。由此产生的膜电位与溶液中 F^-活度有关。

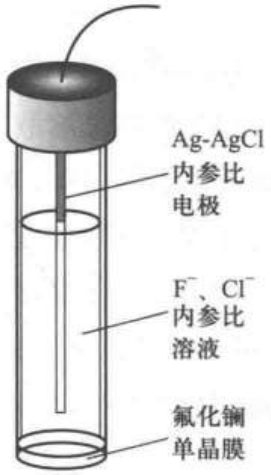


图 7-3　氟离子选择性电极结构示意图

氟离子选择性电极的选择性较高，当存在 Cl^-、Br^-、I^-、SO_4^{2-}、NO_3^-等为 F^-量的 1 000 倍时无明显干扰，但测试溶液的 pH 需控制在 5~7，若 pH 过低，F^-部分形成 HF 或 HF_2^-，降低了 F^-的活度；pH 过高，LaF_3薄膜与 OH^-发生交换，晶体表面形成 $La(OH)_3$而释放出 F^-，干扰测定。此外，溶液中能与 F^-生成稳定配合物或难溶化合物的离子（如 Al^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}等）也有干扰，通常可以通过加掩蔽剂来消除干扰。

以氟离子选择性电极做指示电极，饱和甘汞电极（SCE）做参比电极，同时浸入含氟待测溶液中组成工作电池：

$$Hg,Hg_2Cl_2\,|\,KCl(饱和)\,||\,F^-待测溶液\,|\,LaF_3\,|\,NaF,NaCl\,|\,AgCl,Ag$$

并在待测溶液中加入总离子强度调节缓冲溶液（TISAB），控制待测溶液的离子强度恒定，电池电动势与溶液中氟离子浓度的对数呈线性关系：

$$E=K-\frac{RT}{F}\ln c(F^-)$$

25℃时

$$E=K-0.059\ \text{V}\ \lg c(F^-)$$

本实验用氟离子选择性电极测定牙膏中氟的含量。氟是人体必需的微量元素之一。适量的氟可增强牙齿钙的抗酸性，抑制细菌发酵产生酸，能够坚固骨骼和牙齿，预防龋齿；但氟浓度过高，会影响牙齿和骨骼的发育，出现氟斑牙、氟骨病等慢性氟中毒，甚至会出现恶心、呕吐、心律不齐等急性氟中毒。含氟牙膏中氟含量较高，且为游离态，所以牙膏中游离氟的检测非常必要。相关标准规定，含氟牙膏总氟量要大于等于牙膏总重的 0.04%，并小于等于牙膏总重的 0.15%；可溶氟或游离氟含量则必须大于等于牙膏总重的 0.04%。

本实验测定的是游离的氟离子浓度。某些高价阳离子（如三价铁、三价铝和四价硅）及氢离子能与氟离子配位而有干扰，应在塑料烧杯内进行测量。

三、实验用品

酸度计，氟离子选择性电极，饱和甘汞电极，电子天平，塑料烧杯，离心机，容量瓶，聚乙烯瓶等。

NaF，冰乙酸，NaCl，二水合柠檬酸钠，50%NaOH 溶液，含氟牙膏 3 支。

四、实验内容

1. 标准溶液的配制

(1) F^-标准溶液的配制:将 NaF 在 120℃烘干 2 h,并冷却。准确称取 NaF 0.210 0 g,用去离子水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,得到 95 mg · L^{-1}的 F^-标准溶液,然后保存在聚乙烯瓶中待用。

(2) 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB)的配制:于 1 000 mL 烧杯中加入 500 mL 水和 57 mL 冰乙酸、58 g NaCl、12 g 二水合柠檬酸钠,搅拌至溶解。继续滴加 50% NaOH 溶液,至溶液 pH=5.0~5.5,冷却至室温,并稀释至 1 000 mL。

2. 标准曲线的绘制

分别准确移取 95 mg · L^{-1} F^-标准溶液 0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL,置于 25 mL 容量瓶中,加入 2.5 mL TISAB,用水稀释至刻度。

将配制的系列标准溶液按浓度由低到高的顺序逐一转移至塑料烧杯中,将氟离子选择性电极和饱和甘汞电极浸入液面下,并放入搅拌磁子。开动搅拌器,调节至合适的转速,搅拌 2~3 min,至读数稳定时,读取各溶液的电动势值。测量结果列表记录。

3. 牙膏中游离氟含量的测定

从含氟牙膏中称取牙膏 50 g(精确至 0.001 g)置于 50 mL 塑料烧杯中,逐渐加入去离子水搅拌使其溶解,转移至 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,分别倒入 2 个带有刻度的 10 mL 离心管中,使其质量相等。在离心机上以 2 000 r · min^{-1}的转速离心 30 min,冷却至室温。取其上层清液备用。

移取所制上层清液 0.50 mL(根据情况而定)置于 50 mL 容量瓶中,加 5.0 mL TISAB,用去离子水稀释至刻度,摇匀,转入塑料烧杯中,以相同的速度进行搅拌,读数稳定后读取其电动势值。

将配制的系列标准溶液所测定的数据用计算机处理,以 lg c 为横坐标,相应的电动势值为纵坐标,绘制标准曲线,也可在普通坐标纸上作 E(mV)-lg c 图。根据牙膏样品所测得的电动势值,根据标准曲线的线性方程,计算样品溶液的浓度值,并计算出相应牙膏中游离氟的含量(以质量分数表示),并判断各样品中牙膏含氟量是否合格。

五、思考题

1. 实验中加入 TISAB 的组成和作用是什么?
2. 本实验测定的是 F^-的活度还是浓度?为什么?
3. 如何提高 F^-含量测定的精度?

实验 8　电位连续滴定法测定氯化钠和碘化钠的含量

一、实验目的

1. 了解滴定过程中溶液电动势变化与离子浓度变化的关系和规律。
2. 掌握用 $AgNO_3$ 溶液连续滴定混合物中氯化物和碘化物含量的原理和方法。

二、实验原理

氯化银(AgCl)和碘化银(AgI)的溶解度都很小[$K_{sp}^{\ominus}(AgI)=8.3\times10^{-17}$, $K_{sp}^{\ominus}(AgCl)=1.8\times10^{-10}$],而且相差较大,因此可用 $AgNO_3$ 溶液分别滴定混合物中的 NaI 和 NaCl 含量。

当向 NaI-NaCl 混合溶液中加入 $AgNO_3$ 溶液时,因为生成 AgI 所需 $c(Ag^+)$ 较小,故先沉淀 AgI,后沉淀 AgCl。

$$c(Ag^+)>\frac{K_{sp}^{\ominus}(AgI)}{c(I^-)}=\frac{8.3\times10^{-17}}{c(I^-)} \qquad Ag^+ + I^- = AgI\downarrow(\text{淡黄色})$$

$$c(Ag^+)>\frac{K_{sp}^{\ominus}(AgCl)}{c(Cl^-)}=\frac{1.8\times10^{-10}}{c(Cl^-)} \qquad Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow(\text{白色})$$

滴定到第一化学计量点时,溶液中 $c(Ag^+)=c(I^-)=\sqrt{K_{sp}^{\ominus}(AgI)}$

滴定到第二化学计量点时,溶液中 $c(Ag^+)=c(Cl^-)=\sqrt{K_{sp}^{\ominus}(AgCl)}$

可用饱和甘汞电极做参比电极,银电极做指示电极,连续滴定测定 NaI 和 NaCl 的含量。在滴定过程中,卤离子浓度逐渐减小,Ag^+ 浓度不断增大,即 pAg 逐渐减小,在等当点附近发生 pAg 突跃。而银电极的电位 $\varphi(Ag^+/Ag)=0.059VpAg$,因此 pAg 的突跃引起 $\varphi(Ag^+/Ag)$ 及电动势 E 的突跃而指出滴定终点。相应于两个等电点将出现两个电位突跃。

卤化银沉淀易吸附溶液中的离子(包括银离子和卤离子)而带来误差。在试液中加入 KNO_3 或 $Ba(NO_3)_2$,由于 AgI 可能吸附浓度较大的 K^+ 或 NO_3^-,因而减小对银离子的吸附作用而使误差减小。

三、实验用品

酸度计,双盐桥饱和甘汞电极,银电极,烧杯等。

$AgNO_3$ 标准溶液(0.050 00 mol · L^{-1}),KNO_3 或 $Ba(NO_3)_2$,NaCl-NaI 试液,HNO_3 溶液(6.0 mol · L^{-1})。

四、实验内容

准确移取 25 mL 含有 NaCl-NaI 总量为 0.15~0.2 mmol 的试液于 150 mL 烧杯中，用蒸馏水稀释至约 100 mL，加入 3 滴 6.0 mol·L^{-1} HNO_3溶液和约 2 g KNO_3[或 0.5 g $Ba(NO_3)_2$]。放入铁心搅拌棒，将电极浸入溶液中，并与酸度计连接，开动搅拌器，测定并记录起始电动势 E。用 0.050 00 mol·L^{-1} $AgNO_3$标准溶液滴定至超过第二化学计量点数毫升为止。重复三次实验并记录实验数据。

以 $AgNO_3$溶液体积为横坐标，相应的 E 值为纵坐标，绘出滴定曲线。由曲线及二阶微商法确定化学计量点，计算出 NaCl 和 NaI 的含量。

五、思考题

1. 为什么 $AgNO_3$与卤素滴定需要用双盐桥饱和甘汞电极做参比电极？如果用 KCl 盐桥的饱和甘汞电极，对测定结果有何影响？

2. 试液在滴定前为什么需要用硝酸酸化？为什么要加入 $Ba(NO_3)_2$或 KNO_3？

3. 测定两终点的准确度如何？所得滴定曲线与理论滴定曲线有无差异？为什么？

4. 根据电位滴定的结果，能否计算 AgCl 和 AgI 的溶度积常数？如何计算？

实验 9　乙酸解离平衡常数的两种测定方法

一、实验目的

1. 理解弱酸解离平衡常数的表述与意义。
2. 掌握酸度计和电位滴定法测定乙酸解离平衡常数的原理和方法。
3. 掌握滴定终点的计算方法。

二、实验原理

浓度为 c 的弱电解质 HAc 在水中存在如下解离平衡：

$$HAc(aq)+H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq)+Ac^-(aq) \quad K_a^\ominus(HAc)=1.8\times10^{-5}$$

$$K_a^\ominus(HAc)=\frac{c(H^+)/c^\ominus \cdot c(Ac^-)/c^\ominus}{c(HAc)/c^\ominus} \tag{1}$$

由于在解离平衡过程中，$[H_3O^+]=[Ac^-]$，且 $\frac{c}{K_a^\ominus}\geqslant 500$，则解离度 $\alpha<5\%$，$1-\alpha\approx1$，由此可推导出：

$$K_a^\ominus(HAc)=\frac{c(H^+)^2}{c(HAc)}$$

由此可知，在已知初始浓度的前提下，若能测量出解离平衡时氢离子的浓度，就可计算出弱电解质的解离平衡常数。

电位滴定法是在滴定过程中根据指示电极和参比电极的电位差或溶液 pH 的突跃来确定终点的方法。在酸碱电位滴定过程中，随着滴定剂的不断加入，被测物与滴定剂发生反应，溶液 pH 不断变化，就能确定滴定终点。滴定过程中，每加一次滴定剂，测一次 pH，在接近化学计量点时，每次滴定剂加入量要小到 0.10 mL，滴定到超过化学计量点为止。这样就得到一系列滴定剂用量 V 和相应的 pH 数据。

常用的确定滴定终点的方法有以下几种。

1. 绘制 pH-V 曲线法

以滴定剂用量 V 为横坐标，pH 为纵坐标，绘制 pH-V 曲线。作两条与滴定曲线相切 45° 的直线，等分线与直线的交点即为滴定终点，如图 7-4(a)所示。

2. 绘制 $\Delta pH/\Delta V$-V 曲线法

$\Delta pH/\Delta V$ 代表 pH 变化值的一阶微商与对应的加入滴定剂体积的增量(ΔV)的比。

$\Delta pH/\Delta V-V$ 曲线的最高点即为滴定终点[图 7-4(b)]。

3. 二阶微商法

绘制($\Delta^2 pH/\Delta V^2$)$-V$ 曲线。($\Delta pH/\Delta V$)$-V$ 曲线上有一个最高点,这个最高点下即是 $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ 等于零的点。也可不经绘图而直接由内插法确定滴定终点[图 7-4(c)]。

确定滴定体积后,从 pH$-V$ 曲线上查出 HAc 被中和一半时($1/2V_{ep}$)的 pH。

当乙酸被中和一半时,溶液中[Ac^-]=[HAc],由(1)式可知此时 $pH=pK_a^{\ominus}$。

因此,pH$-V$ 图中 $1/2V_{ep}$所处的 pH 即为 pK_a,从而可求出乙酸的解离平衡常数 K_a。

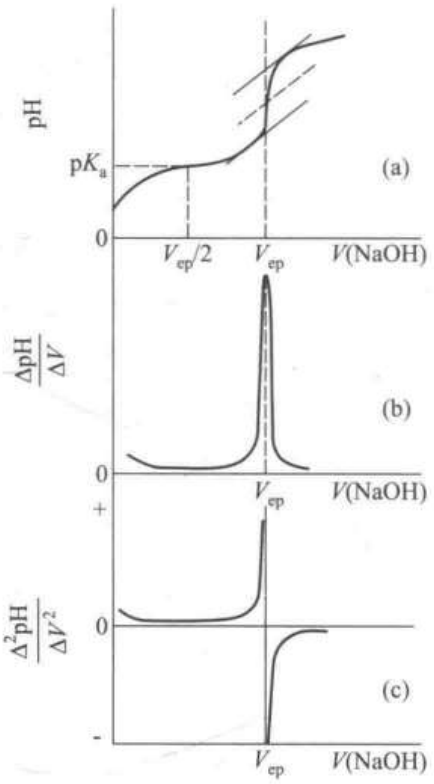


图 7-4 NaOH 滴定 HAc 的三种滴定曲线

三、实验用品

酸度计,电子天平,pH 复合电极,半微量碱式滴定管,酸式滴定管,烧杯,锥形瓶,移液管,容量瓶等。

NaOH,邻苯二甲酸氢钾,酚酞指示剂,冰乙酸,pH=4.00 和 pH=6.86 标准缓冲溶液。

四、实验内容

1. 测定 pH 计算乙酸的解离平衡常数

(1) NaOH 标准溶液的配制与标定

在电子天平上准确称取邻苯二甲酸氢钾(0.4~0.5 g)三份,置于 250 mL 锥形瓶中。用 50 mL 煮沸且冷却的蒸馏水使之溶解,加入 1~2 滴酚酞指示剂,用配制的 NaOH 溶液滴定至溶液呈淡红色且 30 s 不褪色,即为终点。计算 NaOH 溶液的浓度:

$$c(\mathrm{NaOH})=\frac{m(\text{邻苯二甲酸氢钾})\times 1\,000}{M(\text{邻苯二甲酸氢钾})\times V(\mathrm{NaOH})}$$

(2) 不同浓度乙酸溶液的配制

计算配制 500 mL 0.1 mol·L^{-1} HAc 溶液所需冰乙酸的体积。用量筒量取上述计算量的冰乙酸,倒入试剂瓶中,加入一定量的蒸馏水,使溶液体积为 500 mL,摇匀,贴上标签备用。

移取三份 0.1 mol·L^{-1}乙酸溶液 25 mL,分别置于三只锥形瓶中,加入 1~2 滴酚酞指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定至溶液呈淡红色且 30 s 不褪色,即为滴定终点。根据 NaOH 标准溶液的浓度和所消耗的体积计算乙酸溶液的浓度:

$$c(\mathrm{HAc})=\frac{c(\mathrm{NaOH})\times V(\mathrm{NaOH})}{V(\mathrm{HAc})}$$

在4只干燥的100 mL烧杯中，用酸式滴定管分别加入已标定的HAc溶液48.00 mL、24.00 mL、6.00 mL、2.00 mL（注意接近所要刻度时应逐滴加入）。然后用另一盛有去离子水的滴定管（酸式或碱式均可）往烧杯中分别加入0.00 mL、24.00 mL、42.00 mL、46.00 mL去离子水（使各溶液的体积均为48.00 mL），混匀，计算乙酸溶液的精确浓度。

（3）乙酸溶液pH的测定

由稀溶液到浓溶液递增的顺序，用酸度计分别测定上述各溶液的pH，记录各份溶液的pH及实验室的温度，计算各溶液中乙酸的解离度及其解离平衡常数，并记录于表7-9中。

表7-9　HAc溶液pH的测定

编号	乙酸初始浓度 $c(\mathrm{HAc})$	酸度测定值 pH	酸度计算值 $c(\mathrm{H_3O^+})$	$K_a^\ominus(\mathrm{HAc})$计算值
1				
2				
3				
4				
$K_a^\ominus(\mathrm{HAc})$平均值=				

2. 电位滴定法测定乙酸的解离平衡常数

（1）打开酸度计电源开关，预热30 min后，接好复合电极。

（2）用pH=6.86和pH=4.00的缓冲溶液将酸度计进行两点校准。

（3）粗测：准确移取乙酸试液10.00 mL于100 mL烧杯中，再加水约20 mL。放入搅拌磁子，浸入复合电极，开启搅拌器（注意搅拌磁子不能碰到电极），用NaOH标准溶液进行滴定，每滴加1 mL读数一次，直至超过化学计量点，初步确定滴定终点。

（4）细测：同上，准确移取乙酸试液10.00 mL于100 mL烧杯中，再加水20.00 mL。放入搅拌磁子，浸入复合电极和甘汞电极，开启搅拌器，用标准溶液进行滴定，滴定开始时每间隔1 mL读数一次，在1/2 V_{ep}处和化学计量点附近时间隔0.10 mL读数一次，记录每个点对应的体积和pH。

（5）数据处理

第一步：根据记录的体积和pH数据，计算各点对应的ΔV和$\Delta\mathrm{pH}$，绘制pH-V和$\Delta\mathrm{pH}/\Delta V$-$V$曲线，分别确定滴定终点$V_{ep}$。

第二步：用二阶微商法确定滴定终点V_{ep}。计算原始试液中乙酸的浓度。

第三步：在pH-V曲线上查出体积相当于$1/2V_{ep}$处的pH，即为HAc的$\mathrm{p}K_a^\ominus$，并与文献值比较（4.76），分析产生误差的原因。

提示：$\Delta pH, \Delta V, \Delta pH/\Delta V, \Delta^2 pH/\Delta V^2$ 可计算或用计算机处理。

五、思考题

1. 简述用酸度计测定乙酸解离平衡常数的误差来源。
2. 还可以采用哪些方法测定弱电解质的解离平衡常数？
3. 用电位滴定法确定终点与指示剂法相比有何优缺点？
4. 当乙酸完全被氢氧化钠中和时，反应终点的 pH 是否等于 7？为什么？

实验 10　硫酸铜中铜含量的测定

一、实验目的

1. 掌握碘量法测定铜含量的原理和方法。
2. 学习多相平衡体系的测定方法。

二、实验原理

二价铜盐与碘化物发生下列反应：

$$2Cu^{2+}+4I^- \rightleftharpoons 2CuI\downarrow +I_2$$

$$I_2+I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

析出的 I_2 用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定，由此可以计算出铜的含量。

由于 Cu^{2+} 与 I^- 的反应是可逆的，为促使反应实际上能趋于完全，必须加入过量的 KI。但是由于 CuI 沉淀强烈吸附 I_3^-，会使测定结果偏低。如果加入 KSCN，使 CuI（$K_{sp}^{\ominus}=1.2\times10^{-12}$）转化为溶解度更小的 CuSCN（$K_{sp}^{\ominus}=1.8\times10^{-13}$）：

$$CuI+SCN^- \rightleftharpoons CuSCN\downarrow +I^-$$

这样不但可以释放出被吸附的 I_3^-，而且反应时再生出来的 I^- 可与未反应的 Cu^{2+} 发生作用。在这种情况下，可以使用较少的 KI 而能使反应进行得更完全。但是 KSCN 只能在接近终点时加入，否则因为 I_2 的量较多，会明显地被 KSCN 还原而使结果偏低：

$$SCN^-+4I_2+4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-}+7I^-+ICN+8H^+$$

为防止铜盐水解，反应必须在酸性溶液中进行。酸度过低，Cu^{2+} 氧化 I^- 的反应进行不完全，结果偏低，而且反应速率慢，终点拖长；酸度过高，则 I^- 被空气中的 O_2 氧化为 I_2 的反应被 Cu^{2+} 催化，使结果偏高。

大量 Cl^- 能与 Cu^{2+} 配位，I^- 不易从 Cu（Ⅱ）的氯配合物中将 Cu（Ⅱ）定量地还原，因此最好用硫酸而不用盐酸（小量盐酸不干扰）酸化。

矿石或合金中的铜也可以用碘量法测定，但必须设法防止其他能氧化 I^- 的物质（如 NO_3^-、Fe^{3+} 等）的干扰。防止的方法是加入掩蔽剂以掩蔽干扰离子（如使 Fe^{3+} 生成 $[FeF_6]^{3-}$ 而掩蔽），或在测定前将它们分离除去。若有 As（Ⅴ）、Sb（Ⅴ）存在，应将 pH 调至 4，以免它们氧化 I^-。

三、实验用品

电子天平，碘量瓶，滴定管等。

$Na_2S_2O_3$标准溶液(0.05 mol · L^{-1}),H_2SO_4溶液(1.0 mol · L^{-1}),10% KSCN 溶液,10% KI 溶液,1%淀粉溶液。

四、实验内容

精确称取硫酸铜样品(每份质量相当于 20~30 mL 0.05mol · L^{-1} $Na_2S_2O_3$ 溶液)置于 250 mL 碘量瓶中,加 3 mL 1.0 mol · L^{-1} H_2SO_4溶液和 30 mL 水使之溶解。加入 10%KI 溶液 7~8 mL,立即用$Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定至溶液呈浅黄色。然后加入 1 mL 1%淀粉溶液,继续滴定至溶液呈浅蓝色。再加入 5 mL 10% KSCN 溶液(可否用NH_4SCN 代替?),摇匀后溶液蓝色转深,再继续滴定至溶液蓝色恰好消失,此时溶液为米黄色 CuSCN 悬浮液。由实验结果计算硫酸铜的含铜量。

五、思考题

1. 硫酸铜易溶于水,为什么溶解时要加硫酸?

2. 用碘量法测定铜含量时,为什么要加入 KSCN 溶液?如果在酸化后立即加入 KSCN 溶液,会产生什么影响?测定反应为什么一定要在弱酸性溶液中进行?

3. 如果分析矿石或合金中的铜,应怎样分解样品?

4. 试液中含有的干扰杂质如Fe^{3+}、NO_3^-等,应如何消除它们的干扰?

5. 如果用$Na_2S_2O_3$ 标准溶液测定铜矿或铜合金中的铜,用什么基准物质标定$Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度最好?

实验 11　分光光度法测定微量铁的含量

一、实验目的

1. 学习邻二氮菲与 Fe^{2+} 形成配合物的显色反应条件。
2. 掌握分光光度法测定铁含量的原理和方法。

二、实验原理

1. 朗伯-比尔定律

如果溶液的浓度一定(c),当入射光强度为 I_0,透射光强度为 I_t,b 为液层厚度(光程),朗伯-比尔定律可表示为

$$A=\lg\frac{I_0}{I_t}=abc$$

式中比例常数 a 称为吸收系数;吸光度 A 量纲为 1;通常 b 以 cm 为单位;如果 c 以 $g\cdot L^{-1}$ 为单位,则 a 的单位为 $L\cdot g\cdot cm^{-1}$;如 c 以 $mol\cdot L^{-1}$ 为单位,此时的吸收系数称为摩尔吸收系数,用 ε 表示,单位为 $L\cdot mol\cdot cm^{-1}$;公式可改写为

$$A=\varepsilon bc$$

ε 是吸光物质在特定波长和溶剂情况下的一个特征常数,数值上等于 $1\ mol\cdot L^{-1}$ 吸光物质在光程为 1 cm 的吸收池中的吸光度,是吸光物质吸光能力的量度。它可作为定性鉴定的参数,也可用以估量定量分析法的灵敏度:ε 值越大,方法的灵敏度越高。

通常还把透射光 I_t 与入射光 I_0 的比值 I_t/I_0 称为透射率或透光度,以 T 表示。其数值可用小数或百分数表示。即

$$T=\frac{I_t}{I_0}=10^{-abc}$$

吸光度 A 与有色物质溶液的浓度成正比,而透射率的负对数与有色物质溶液的浓度也成正比。两者的换算关系为

$$A=\lg\frac{I_0}{I_t}=\lg\frac{1}{T}=-\lg T$$

2. 显色反应及显色条件的选择

进行分光光度分析时,首先要利用显色反应把待测组分转变成有色化合物,然后进行光度测定。将待测组分转变成有色化合物的反应称为显色反应:

$$M \quad + \quad R \rightleftharpoons MR$$

（待测组分）（显色剂）（有色化合物）

邻二氮菲测定微量铁就是利用显色反应进行测定的。铁离子是水中最常见的离子之一，其含量很低时对人体健康无影响，但含量太高时，容易产生特殊气味，饮用时很不可口。饮用水中铁的最大允许量为 0.3 mg · L^{-1}。在 pH=3~9 的溶液中，Fe^{2+} 与邻二氮菲生成稳定的橙红色配合物，其反应式为

$$Fe^{2+}+3C_{12}H_8N_2 = [Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$$

若 pH<2，显色缓慢且色浅，配合物最大吸收波长为 510 nm。此法检出下限为 0.03 mg · L^{-1}。当铁以 Fe^{3+} 形式存在于溶液中时，可预先用还原剂（盐酸羟胺或对苯二酚等）将其还原为 Fe^{2+}：

$$2Fe^{3+}+2NH_2OH \cdot HCl = 2Fe^{2+}+4H^{+}+N_2\uparrow+2H_2O+2Cl^{-}$$

强氧化剂、氰化物、亚硝酸盐、焦磷酸盐、偏聚磷酸盐及某些重金属离子会干扰测定。经过加热煮沸，可将氰化物和亚硝酸盐除去，并使焦磷酸盐和偏聚磷酸盐转化为正磷酸盐以减轻干扰。加入盐酸羟胺则可消除氧化剂的影响。分光光度分析中，显色反应的条件（溶液酸度、显色剂用量、配合物的稳定性）都应通过实验来确定。

用分光光度法测定物质的含量时一般采用标准曲线法。配制一系列不同浓度的标准溶液，在实验条件下依次测量各标准溶液的吸光度，以溶液浓度为横坐标，相应吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。在同样实验条件下，测定待测溶液的吸光度，从标准曲线上查出相应的浓度值，即可计算样品中被测物质的含量。

三、实验用品

紫外-可见分光光度计，比色皿，容量瓶，恒温水浴锅，吸量管等。

铁标准溶液（0.010 0 mg · mL^{-1}），1%盐酸羟胺溶液（用时现配），0.1%邻二氮菲水溶液（避光保存，颜色变暗时不能使用），NaAc-HAc 缓冲溶液。

四、实验内容

1. 绘制吸收曲线

用吸量管移取 3.0 mL 0.010 0 mg · mL^{-1} 铁标准溶液，置于 25 mL 容量瓶中，加入 1.5 mL 1%盐酸羟胺溶液，摇匀后，加入 2.5 mL NaAc-HAc 缓冲溶液和 2.5mL 0.1%邻二氮菲溶液，摇匀，放置 10 min。在分光光度计上，用 1 cm 比色皿，以试剂空白溶液（即上述不加铁标准溶液的溶液）为参比，在 440~560 nm 之间，测定溶液的吸光度。在 490~530 nm 之间每隔 5 nm 测定一次吸光度，其他范围每隔 10 nm 测定一次。每改变一次波长，都应重新调整参比溶液的透射率为 100%。记录测定波长与对应的吸光度数据，以波长为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制吸收曲线。选择吸收峰最大值所对应的波长为工作波长。

2. 标准曲线的绘制

用吸量管分别准确移取 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铁标准溶液于 50 mL 容量瓶中，分别加入 1 mL 1%盐酸羟胺溶液，摇匀后，加入 5 mL NaAc-HAc 缓冲溶液和3 mL 0.1%邻二氮菲溶液，摇匀，放置 10 min。在分光光度计上，以试剂空白溶液为参比，用 1 cm 比色皿，在所选定的工作波长下，测量各显色标准溶液的吸光度。以铁的浓度为横坐标，相应吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

3. 铁含量的测定

用吸量管移取 10 mL 未知溶液于 50 mL 容量瓶中，加入 1 mL 1%盐酸羟胺溶液，摇匀后，加入 5 mL NaAc-HAc 缓冲溶液和 3 mL 0.1%邻二氮菲溶液，摇匀，放置 10 min。在所选定的工作波长下，以试剂空白溶液为参比，用 1 cm 比色皿，测定吸光度。

根据标准曲线回归方程计算试液浓度，计算未知溶液中铁的含量。

五、思考题

1. 吸收曲线与标准曲线有何区别？各有何实际意义？

2. 根据有关实验数据，计算邻二氮菲-Fe(Ⅱ)配合物在最大吸收波长下的摩尔吸收系数。

实验 12　气相色谱法测定混合物中苯、甲苯和乙苯的含量

一、实验目的

1. 学习气相色谱法测定混合物含量的基本原理和方法。
2. 掌握气相色谱法测定有机混合物含量的条件选择。

二、实验原理

1. 气相色谱法分离混合物的基本原理

气相色谱法是以难挥发的高沸点液体(称为固定液)或固体吸附剂为固定相,用氮、氢、氦、氩等气体(称为载体)作流动相的色谱法。当易挥发、热稳定性好的混合物注入汽化室后,它们立即被汽化,并在载气携带下进入色谱柱,由于色谱柱内预先填充有固定相,所以当样品通过色谱柱时,因固定相对不同组分的吸附能力或溶解能力不同,各组分沿色谱柱移动的速度也就不同。通过色谱柱后,各组分彼此分离,并由记录器自动记录下来,得到一组色谱图,如图 7-5 所示。色谱法的定性分析和定量分析都要依赖色谱图。

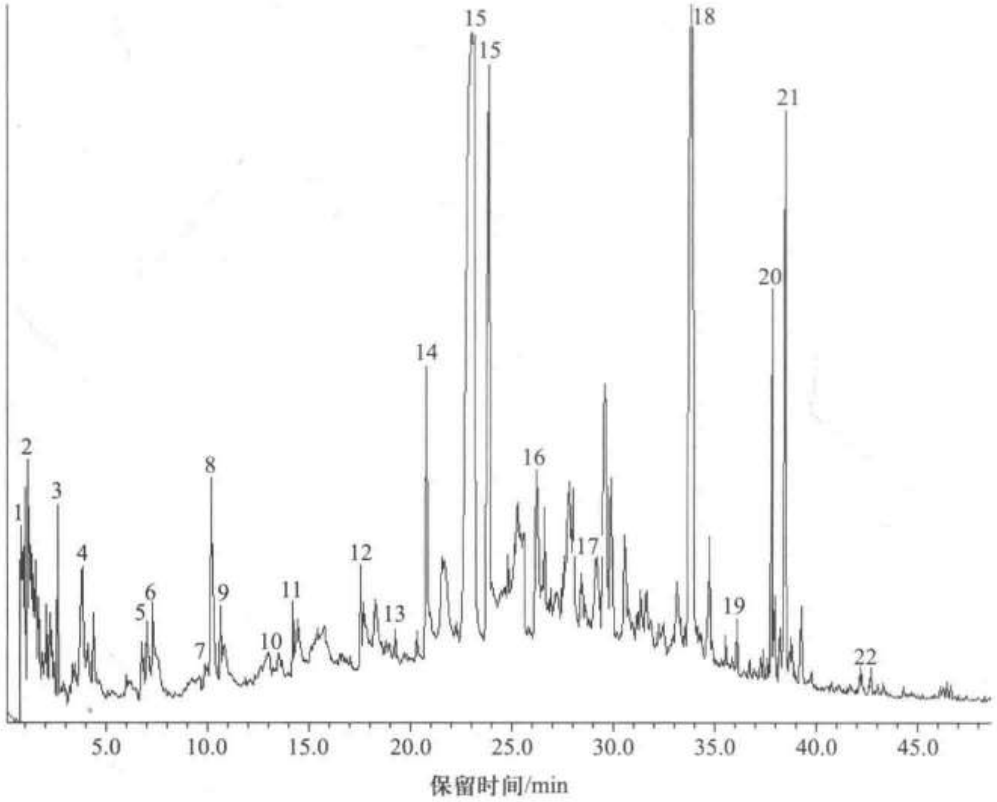


图 7-5　混合物的气相色谱图示例

2. 气相色谱法的定性分析和定量分析

定性分析主要的依据是:在一定的色谱条件下(色谱柱形状、长短、柱温、载气及其流速等),各组分有一定的保留值(保留时间或保留体积),该保留值不受混合物中共存的其他组分的影响。因此,在同一色谱条件下,将所得的样品色谱图和已知物的色谱图相对照,根据保留时间,可判断样品的某一色谱峰是由哪一种组分所产生。但应注意,当两个组分结构和性能相似时,有时在同样的色谱条件下,它们可能出现相同的保留时间。当然,当载气的流速或其他色谱测量条件发生变化时,同一组分的保留值也会发生变化。

定量分析的依据是:在一定操作条件下,被分析物质的量与在检测器上产生的信号(峰面积或峰高)成正比,即

$$m_i = f_i A_i \quad 或 \quad m_i = f_{h(i)} h_i$$

因此,定量分析时要准确测定峰的面积 A_i 或峰高 h_i 及比例常数 f_i 或 $f_{h(i)}$,通常采用面积定量法。f_i 称为定量校正因子,$f_{h(i)}$ 称为峰高校正因子。f_i 主要由检测器的灵敏度所决定,此外受操作条件影响较大。在实际工作中都使用相对校正因子 f_i',即组分 i 与标准物 s 的校正因子的比值 $f_i' = f_i / f_s$。f_i' 可根据式 $f_i' = f_i / f_s = (m_i / m_s) \times (A_s / A_i)$ 通过实验测得。

定量分析方法常用的有归一化法和内标法。

归一化法:当样品中所有组分都能产生相应的色谱峰,并且已知各个组分的校正因子,则可用归一化法求出各组分的含量。所谓归一化法,就是各组分的总质量为 m,其中 m 组分的含量 p_i 为

$$p_i = \frac{m_i}{m} \times 100\% = \frac{A_i f_i'}{\sum A_i f_i'} \times 100\%$$

内标法:当样品中的各组分不能全部从色谱柱中洗出,或各组分不能得到相应的色谱峰,或只需要测定样品中某一个或某几个组分时,可采用内标法进行定量分析。设在一定量样品(m)中,加入一定量的某纯物质(m_s)作内标,然后进样,被测组分 i 的含量为

$$p_i = \frac{m_i}{m} \times 100\% = \frac{m_i}{m_s} \times \frac{m_s}{m} \times 100\% = \frac{A_i f_i'}{A_s f_s'} \times \frac{m_s}{m} \times 100\%$$

式中 m_i 为 i 组分的质量,m 为样品的总质量。

三、实验用品

气相色谱仪,载气等。

苯,甲苯,乙苯或它们的混合物。

四、实验内容

1. 气相色谱参数选择

打开电源,调节载气流量,调节温度,进样分析,选择适宜的分析参数。

气相色谱仪主要由以下四个系统组成，每部分的功能表述如下：

（1）气路系统：提供样品在柱内运行动力，也可以称为流动相系统，见图 7-6 中的 1~6。

（2）进样系统：将样品引入色谱系统，见图 7-6 中的 7。

（3）分离系统：包括色谱柱与温控系统，显示并控制各部件温度，实现混合样品的色谱柱分离，见图 7-6 中的 8~10。

（4）检测与数据处理系统：对各分离组分进行有效检测，记录并处理检测信号，输出色谱图，见图 7-6 中的 11~14。

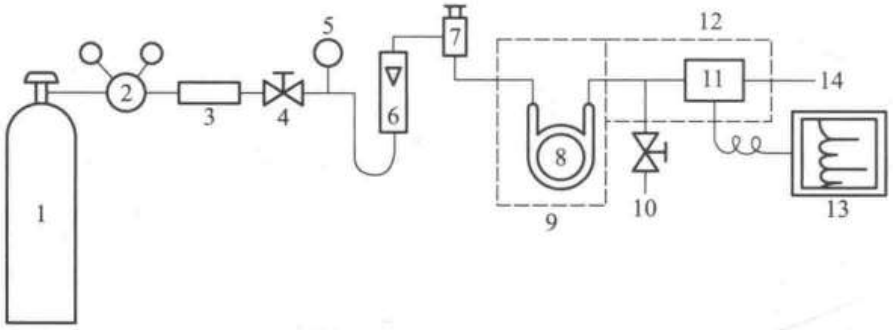


图 7-6　气相色谱仪结构示意图

2. 样品的测定

将苯、甲苯、乙苯的混合物用注射器进样，在上述适宜参数条件下进样分析，记录色谱图。根据得出的保留时间、峰高、半峰宽等实验数据（表 7-10），计算各组分含量。

实验完毕后，按照仪器操作说明关闭仪器。

表 7-10　苯、甲苯、乙苯含量测定的相关记录

	苯	甲苯	乙苯
保留时间			
峰高			
半峰宽			
峰面积 A/cm^2			
含量 $m/\mu g$			

五、思考题

1. 如果在分析苯、甲苯、乙苯的混合物样品时，乙苯不出色谱峰，那么该如何定量测定苯和甲苯的含量？

2. 还可以用哪种色谱方法测定苯、甲苯、乙苯混合物中各组分的含量？

第 8 章
综合设计与创新实验

实验 1　中国古代彩绘中常用黄色颜料铬黄的制备及形貌观察

一、实验目的

1. 掌握利用氧化还原-沉淀结合法制备 $PbCrO_4$ 的原理。
2. 熟悉 $PbCrO_4$ 制备过程中铬的高价化合物与低价化合物的性质及转换方法。
3. 熟悉无机颜料的显微镜形貌观察方法。

二、实验原理

中国古代彩绘所用颜料多为无机矿物。无机矿物颜料不但自然来源广泛，色彩鲜艳、厚重，且其化学性质稳定，不易受外界不良因素干扰，历经千百年仍可保存完好。在秦兵马俑彩绘陶俑、新疆克孜尔石窟壁画、敦煌莫高窟壁画等众多举世闻名的彩绘艺术珍品中均检测到涵盖多个色系的无机矿物颜料。铬黄是古建筑彩绘中常用的黄色颜料，其主要成分是铬酸铅($PbCrO_4$)。通常以硝酸铬[$Cr(NO_3)_3$]为原料制备。

利用 Cr(Ⅲ)化合物在碱性条件下，易被氧化为 Cr(Ⅵ)化合物这一性质，向 $Cr(NO_3)_3$ 溶液中加入过量的 NaOH 溶液，再加入 H_2O_2 溶液进行氧化，得到 CrO_4^{2-} 溶液：

$$Cr^{3+}+4OH^-(\text{过量})=\!=\!=CrO_2^-+2H_2O$$

$$2CrO_2^-+3H_2O_2+2OH^-=\!=\!=2CrO_4^{2-}+4H_2O$$

CrO_4^{2-} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 在水溶液中存在如下平衡：

$$2CrO_4^{2-}+2H^+\rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}+H_2O$$

由于 $PbCrO_4$ 的溶解度比 $PbCr_2O_7$ 小，在酸性条件下，向上述平衡体系中加入 $Pb(NO_3)_2$ 溶液，便可生成难溶的黄色 $PbCrO_4$ 沉淀，即铬黄颜料。

三、实验用品

显微镜,电子天平,布氏漏斗,抽滤瓶,烧杯,烘箱,表面皿等。

$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$,NaOH 溶液 ($6.0\ mol \cdot L^{-1}$),15% H_2O_2 溶液,HAc 溶液($6.0\ mol \cdot L^{-1}$),$Pb(NO_3)_2$ 溶液($0.5\ mol \cdot L^{-1}$)。

四、实验内容

1. $PbCrO_4$ 的制备

(1) 用电子天平称取 2.50 g $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$,置于烧杯中。加入 200 mL 去离子水,磁力搅拌,溶解。在 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶液中加入 7 mL $6.0\ mol \cdot L^{-1}$ NaOH 溶液,搅拌,观察溶液颜色变化,写出离子反应方程式,解释实验现象。NaOH 不要过量太多,只要 $Cr(OH)_3$ 溶解就可以。防止在用 $6.0\ mol \cdot L^{-1}$ HAc 溶液调节溶液 pH 时,HAc 用量太大。

(2) 搅拌下再向烧杯中逐滴加入 4 mL 15% H_2O_2 溶液,观察溶液颜色变化。滴加速度不易过快,提高 H_2O_2的利用效率使氧化完全。用表面皿盖在烧杯上,50 ℃加热,搅拌 5 min。观察溶液颜色变化,解释实验现象。再将溶液煮沸,搅拌 15~20 min 后,确保除尽剩余的 H_2O_2(思考原因)。在烧杯溶液内逐滴滴加 10 mL $6.0\ mol \cdot L^{-1}$ HAc 溶液,使溶液 pH=4~5。

(3) 在沸腾条件下,逐滴滴加 18 mL $0.5\ mol \cdot L^{-1}$ $Pb(NO_3)_2$溶液。之后,继续煮沸 5 min。观察现象,写出离子反应方程式。再滴加 1 滴 $0.5\ mol \cdot L^{-1}$ $Pb(NO_3)_2$溶液,观察现象(如何确保沉淀的颗粒长大?如果颗粒太小,会有什么影响?)。

(4) 采用倾析法过滤沉淀,再用少量热水洗涤沉淀三次。减压过滤沉淀,烘干,在电子天平上称量,计算产率。

$$\text{理论产量:}Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \rightarrow CrO_2^- \rightarrow CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4$$

$$2.50\ g \times \frac{323\ mol \cdot L^{-1}}{400\ mol \cdot L^{-1}} = 2.02\ g$$

2. $PbCrO_4$ 的显微镜形貌观察

取小部分沉淀物,采用显微镜观察形貌。观察方法参见第 3 章 3.2 节。

五、思考题

1. 如何测定 $PbCrO_4$ 含量?
2. 为什么制备铬黄颜料时,要在酸性条件下进行沉淀反应?

实验 2　金溶胶的制备及其光学性质和自组装薄膜特性研究

一、实验目的

1. 掌握金溶胶的制备方法。
2. 通过观察丁铎尔现象，了解金溶胶颗粒的光学特性与尺寸之间的关系。
3. 学会自组装制备二维薄膜的方法。

二、实验原理

氯金酸在抗坏血酸的作用下，易被还原成纳米金颗粒，反应方程式如下：

$$2[AuCl_4]^- + 3C_6H_8O_6 \xlongequal{} 2Au + 8Cl^- + 3C_6H_6O_6 + 6H^+$$

随着溶液碱性的增强，抗坏血酸还原氯金酸的速率加快。被还原的 Au 可迅速完成种子的成长，最后形成尺寸较小的纳米金颗粒，使溶胶呈现酒红色。

纳米金颗粒表面疏水，为了防止纳米金颗粒在水溶液中团聚沉淀，可加入表面活性剂，如十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）或聚乙烯吡咯烷酮（PVP）。

表面活性剂分子中含有亲水基团和疏水基团。在金溶胶中，表面活性剂疏水端与金颗粒结合，亲水端与水结合（图 8-1 所示），因此可阻碍疏水纳米金颗粒的聚沉，保持溶胶稳定。

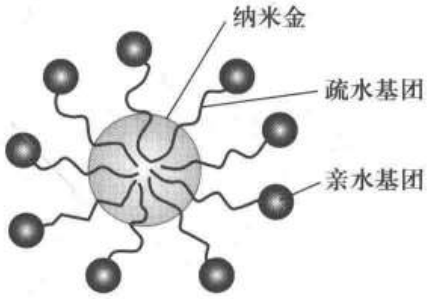


图 8-1　纳米金颗粒-表面活性剂示意图

乙醇可扰乱纳米金溶胶的稳定性，使金颗粒表面的电荷数降低，从而诱导纳米金颗粒上升到水-油两相界面，通过范德瓦耳斯力自组装形成薄膜，如图 8-2 所示。

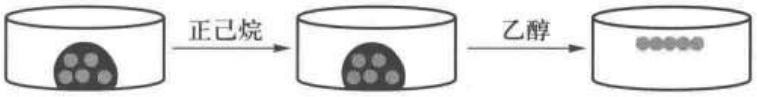


图 8-2　纳米金溶胶自组装薄膜的形成过程示意图

三、实验用品

紫外-可见分光光度计，绿色激光笔，离心机，离心管，移液枪，血清瓶，透明塑料瓶盖等。

氯金酸（$HAuCl_4$）溶液（10 mmol · L^{-1}），十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）溶液（10 mmol · L^{-1}），抗坏血酸（AA）溶液（100 mmol · L^{-1}），NaOH 溶液（100 mmol · L^{-1}），聚乙烯吡咯烷酮

(PVP)溶液(1 mg · mL^{-1}),正己烷,乙醇。

四、实验内容

1. 金溶胶的制备

(1) 取4个20 mL的血清瓶,编号分别为1、2、3、4;用移液枪分别移入10 mL 10 mmol · L^{-1} CTAB溶液和125 μL 10 mmol · L^{-1} $HAuCl_4$溶液,50℃、600 r · min^{-1}搅拌5 min。注意不要使$HAuCl_4$与金属制品接触(为什么?)。再用移液枪分别加入100 μL 100 mmol · L^{-1}抗坏血酸溶液,50℃、600 r · min^{-1}搅拌5 min。

(2) 最后在上述1号、2号、3号和4号血清瓶中用移液枪分别加入125 μL、150 μL、150 μL、175 μL 100 mmol · L^{-1} NaOH溶液,50℃、600 r · min^{-1}搅拌20 min后,获得金溶胶。尘埃和杂质会影响纳米金颗粒的成核,所用玻璃容器应保持清洁。



金溶胶性质演示

2. 金溶胶的光学性质

(1) 观察金溶胶样品的颜色,并用绿色激光笔对比观察金溶胶的丁铎尔效应,说明丁铎尔现象产生的原因。

(2) 用紫外-可见分光光度计测定1号、2号和4号溶胶样品的紫外-可见吸收光谱。

3. 金溶胶自组装薄膜特性

(1) 将3号和4号溶胶样品分别放在离心管中,再置于离心机内,4 000 r · min^{-1}离心分离10 min。去除上层清液,在离心管中加入1 mL 1 mg · mL^{-1} PVP溶液,摇匀。

(2) 用胶头滴管吸取2滴纳米金颗粒的PVP溶胶,滴加在塑料瓶盖内,加入正己烷直至淹没溶胶,再逐滴慢慢滴加乙醇,直至金薄膜形成。

五、思考题

1. 纳米金薄膜在形成过程中颗粒之间的作用力有哪些?

2. 实验中哪个金溶胶样品的丁铎尔效应最明显?原因是什么?

实验 3　纳米 SiO_2 粒子的制备及尺寸分布测定

一、实验目的

1. 掌握溶胶-凝胶法制备纳米粒子的基本原理和方法。
2. 熟悉测定纳米粒子尺寸大小及其分布的常用方法。

二、实验原理

任何至少有一个维度小于 100 nm 或者由小于 100 nm 的基本单元组成的材料均可称为纳米材料。纳米材料自诞生以来一直影响着并渗透到各个研究领域，并取得引人注目的成绩。溶胶-凝胶法是低温或温和条件下制备纳米粒子的重要方法。这种方法以含高化学活性组分的化合物为前驱体，将其与溶剂、催化剂等均匀混合后，进行水解、缩合化学反应，在溶液中形成稳定的透明溶胶体系。溶胶经陈化，胶粒间缓慢聚合，形成三维空间网络结构的凝胶，凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂；凝胶经过干燥、烧结固化得到纳米粒子。整个过程示意图如图 8-3 所示。

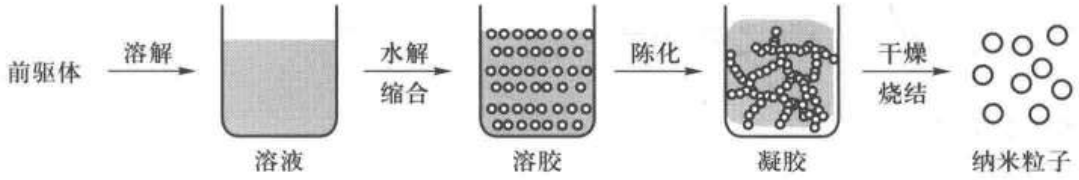
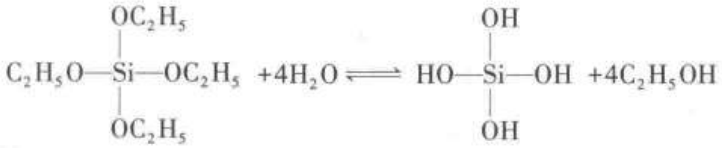


图 8-3　溶胶-凝胶法制备纳米粒子过程示意图

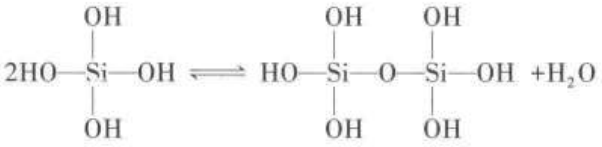
本实验以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体，以碱为催化剂，水解、缩合制备纳米 SiO_2 粒子，溶胶-凝胶反应如下所示：

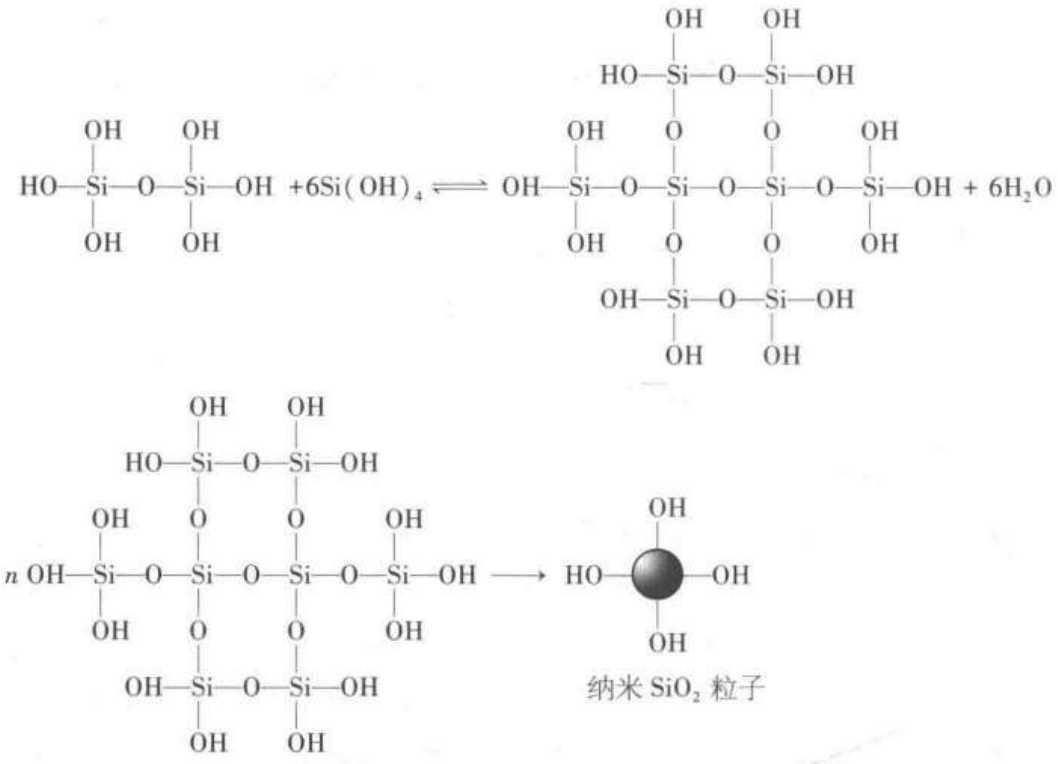
第一步水解反应



(TEOS)

第二步缩合反应





三、实验用品

量筒，高速离心机，激光粒度仪，圆底烧瓶，石英比色皿，研钵等。

正硅酸乙酯(TEOS)，无水乙醇，氨水。

四、实验内容

1. 溶胶-凝胶法制备纳米 SiO_2 粒子

(1) 在圆底烧瓶中一次性加入 300 mL 无水乙醇、一定量的氨水和 30 mL 去离子水，搅拌均匀后，再加入 16 mL TEOS。

(2) 将此反应混合物水浴加热至 50℃，在 700 r · min^{-1}的搅拌下反应 2 h，获得纳米 SiO_2 的悬浮液。合成过程中的具体投料量如表 8-1 所示。

表 8-1 单分散纳米 SiO_2 粒子合成过程中的投料量

	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
氨水/mL	4.8	6.4	7.2	9.6	12
去离子水/mL	30	30	30	30	30
无水乙醇/mL	300	300	300	300	300
TEOS/mL	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0

(3) 将悬浮液倒入 50 mL 离心管中，高速离心分离(转速 8 000 r · min^{-1}，时间 15 min)；将上层清液倒掉，保留底部的沉淀；将沉淀再分散在无水乙醇和水中，离心分离，如此重复操

作3次。

（4）取出离心管底部的白色粉末沉淀，放置在真空干燥箱中常温干燥；用研钵将干燥后的产物碾细，即得纳米 SiO_2 粒子粉体。

2. 纳米 SiO_2 粒子尺寸分布的测定

取少量纳米 SiO_2 粒子粉体分散在乙醇中，再置于石英比色皿中，用激光粒度仪测定粒径及粒径分布。具体测定方法参见第3章3.6节。

五、思考题

1. 为什么选择乙醇洗涤产物？
2. 查找文献，说明还有哪些因素可以调控纳米 SiO_2 粒子的粒径？
3. 查阅制备纳米粒子的方法，并比较它们的优缺点。

实验 4　TiO_2 薄膜的制备及其光诱导作用下的润湿性转变研究

一、实验目的

1. 熟悉溶胶-凝胶法制备薄膜涂层的方法。
2. 掌握制备 TiO_2 薄膜的技术，熟悉薄膜表面接触角的测定方法。
3. 了解 TiO_2 薄膜的光诱导润湿性转变特征。

二、实验原理

1. 溶胶-凝胶法制备薄膜涂层

溶胶-凝胶法是制备薄膜涂层的重要方法。这种方法以含高化学活性组分的化合物为前驱体，将其与溶剂、催化剂等均匀混合后，进行水解、缩合化学反应，在溶液中形成稳定的透明溶胶体系；将溶胶体系均匀涂敷在基体上，再在高温条件下热处理，即可获得薄膜涂层。整个过程示意图如图 8-4 所示：



图 8-4　溶胶-凝胶法制备薄膜涂层过程示意图

2. TiO_2 薄膜的特性

TiO_2 薄膜具有显著的光诱导超亲水性。在波长小于 380 nm 的紫外光照射下，TiO_2 薄膜表面产生氧空穴和电子，对应 Ti^{4+} 转化为 Ti^{3+}。当表面有水分子时，空穴与水反应生成 · OH 羟基，这种 · OH 使表面与极性水分子的相互作用变强，在氧空穴处形成超亲水区域，宏观表现为对水的接触角接近于 0°。在水润湿后通过粗糙结构“锁水”形成的高表面能水界面以阻止有机污物和无机污物的附着，或在雨水的冲刷下使有机污物和无机污物容易去除。再借助 TiO_2 的光催化氧化性，使 TiO_2 薄膜具有良好的自清洁性能。TiO_2 薄膜在紫外光诱导作用下的润湿性转变如图 8-5 所示。

三、实验用品

浸渍涂膜仪，马弗炉，接触角测量仪，进样针，聚四氟乙烯针头，载玻片，氙灯(300 W)等。

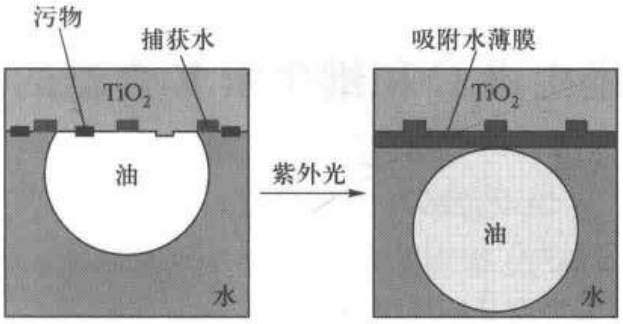


图 8-5 TiO_2 薄膜在紫外光诱导作用下的润湿性转变

二氧化硅溶胶，异丙醇钛（$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$）溶液，十六烷，十二烷，庚烷。

四、实验内容

1. TiO_2 薄膜的制备

（1）将洁净的载玻片浸渍在 SiO_2 溶胶中，以 2.5 mm · s^{-1} 的速度提拉载玻片，使其表面上形成 SiO_2 溶胶薄膜。

（2）在马弗炉中，将涂有 SiO_2 溶胶薄膜的载玻片在 500℃ 煅烧 30 min，观察载玻片表面薄膜状态。

（3）将煅烧获得的 SiO_2 薄膜浸渍在 $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 溶液中，并以 2.5 mm · s^{-1} 的速度取出。在马弗炉中，500℃ 煅烧 30 min，观察获得的 TiO_2 薄膜表面状态。将 TiO_2 薄膜样品在暗箱中保存。

2. TiO_2 薄膜的润湿性转变

（1）在 TiO_2 薄膜表面分别滴加 2 μL 水、2 μL 十六烷、2 μL 十二烷和 2 μL 庚烷，用接触角测量仪测定液体静态接触角，记录数据，说明 TiO_2 薄膜在空气中的表面润湿性。

（2）采用 300 W 氙灯辐照 TiO_2 薄膜，辐照强度 15 mW · cm^{-2}。再次测定 2 μL 水、2 μL 十六烷、2 μL 十二烷和 2 μL 庚烷在 TiO_2 薄膜表面的静态接触角，说明 TiO_2 薄膜在光辐照后，在空气中的表面润湿性。

（3）将光辐照后的 TiO_2 薄膜浸泡在水中 1 min，再在其表面测定 2 μL 十六烷、2 μL 十二烷和 2 μL 庚烷的静态接触角，说明 TiO_2 薄膜在光辐照后，在水下的表面润湿性。

五、思考题

1. 查阅资料，说明溶胶-凝胶法制备薄膜及涂层的成膜方式有哪些。
2. TiO_2 薄膜在紫外光诱导作用下，超亲水性质形成的原因是什么？
3. TiO_2 薄膜在紫外光诱导作用下的润湿性转变有哪些用途？

实验 5　维生素 C 和维生素 E 含量的同时测定

一、实验目的

1. 掌握紫外-可见分光光度计的使用方法。

2. 学会用解联立方程组的方法，定量测定吸收曲线相互重叠的二元混合物。

二、实验原理

1. 紫外-可见吸收光谱

分子中除电子的运动外，还存在组成分子的各原子间的振动和分子作为整体的转动。分子的总能量可以认为是这三种运动能量总和：

$$E_{分子}=E_{电子}+E_{振动}+E_{转动}$$

分子内运动涉及三种跃迁能级，所需能量大小顺序为

$$\Delta E_{电子}>\Delta E_{振动}>\Delta E_{转动}$$

由于分子选择性地吸收某些波长的光，所以这些光的能量就会降低，将这些波长的光及其所吸收的能量按一定顺序排列起来，就得到了分子的吸收光谱。分子吸收光谱分为远红外吸收光谱、红外吸收光谱及紫外-可见吸收光谱三类：

$$\Delta E_{电子}=1\sim20\ \text{eV}\longleftrightarrow\lambda=1.25\sim0.06\ \mu\text{m}\Rightarrow\text{紫外-可见吸收光谱}$$

$$\Delta E_{振动}=0.05\sim1\ \text{eV}\longleftrightarrow\lambda=25\sim1.25\ \mu\text{m}\Rightarrow\text{红外吸收光谱}$$

$$\Delta E_{转动}=0.005\sim0.05\ \text{eV}\longleftrightarrow\lambda=250\sim25\ \mu\text{m}\Rightarrow\text{远红外吸收光谱}$$

电子的跃迁吸收光的波长主要在真空紫外区到可见光区，对应形成的光谱，称为电子光谱或紫外-可见吸收光谱。紫外-可见吸收光谱灵敏度选择性较好，广泛用于无机物和有机物的定性和定量测定。用紫外-可见吸收光谱法可测定服从朗伯-比尔定律的单组分和多组分系统。对样品中某种组分的测定，常采用标准曲线法。

2. 紫外-可见吸收光谱测定多组分含量

多组分测定时，如果在吸收曲线上的吸收峰互不重叠，可以不经分离分别选择适当的波长，按单组分的方法进行测定；如果多组分的吸收曲线有重叠，可以不经分离分别选择适当的波长，测定样品混合组分的吸光度，解联立方程组求出各组分的含量。

解联立方程组的方法是以朗伯-比尔定律及吸光度的加和性为基础，同时测定吸收曲线相互重叠的二元组分的一种方法。

混合组分在 λ_1 的吸收等于 A 组分和 B 组分分别在 λ_1 的吸光度之和 $A_{\lambda1}^{A+B}$，即

$$A_{\lambda 1}^{A+B}=\varepsilon_{\lambda 1}^{A}bc^{A}+\varepsilon_{\lambda 1}^{B}bc^{B}$$

同时，混合组分在 λ_2 的吸光度之和 $A_{\lambda 2}^{A+B}$ 表示如下：

$$A_{\lambda 2}^{A+B}=\varepsilon_{\lambda 2}^{A}bc^{A}+\varepsilon_{\lambda 2}^{B}bc^{B}$$

若首先用 A、B 组分的标准样品，分别测得 A、B 两组分在 λ_1 和 λ_2 处的摩尔吸收系数 $\varepsilon_{\lambda 1}^{A}$、$\varepsilon_{\lambda 2}^{A}$ 和 $\varepsilon_{\lambda 1}^{B}$、$\varepsilon_{\lambda 2}^{B}$，当测得未知样品在 λ_1 和 λ_2 处的吸光度 $A_{\lambda 1}^{A+B}$ 和 $A_{\lambda 2}^{A+B}$ 后，解下列二元一次方程组，即可求得 A、B 两组分各自的浓度 c^A 和 c^B。

$$\begin{cases}A_{\lambda 1}^{A+B}=\varepsilon_{\lambda 1}^{A}bc^{A}+\varepsilon_{\lambda 1}^{B}bc^{B}\\A_{\lambda 2}^{A+B}=\varepsilon_{\lambda 2}^{A}bc^{A}+\varepsilon_{\lambda 2}^{B}bc^{B}\end{cases}$$

一般来说，为了提高检测的灵敏度，λ_1 和 λ_2 宜分别选择在 A、B 两组分最大吸收波长处。

本实验是利用这种方法同时测定维生素 C 和维生素 E 的含量。维生素 C（抗坏血酸）称为水溶性维生素，维生素 E（α-生育酚）称为脂溶性维生素。维生素 C 和维生素 E 起抗氧剂作用，两者结合起来的效果超过单独使用的总和，因为它们在抗氧剂性能方面是“协同的”。由于这个原因，它们是一种有效的组合试剂，可用于食品防护。

维生素 C 和维生素 E 都能溶于无水乙醇，从而能够在紫外光区测定。但它们的紫外吸收峰有很大部分的重叠，因此宜采用解联立方程组的方法进行测定。维生素 C 会慢慢地被氧化成脱氢抗坏血酸，所以需制备新鲜的溶液，而维生素 E 比较稳定，可以用较长时间。

三、实验用品

紫外-可见分光光度计，石英比色皿（2 只），容量瓶（25 mL 9 只，100 mL 2 只），移液管（5 mL 3 支）。

维生素 C 储备液（7.50×10^{-5} mol · L^{-1}，配制在无水乙醇中），维生素 E 储备液（1.13×10^{-4} mol · L^{-1}，配制在无水乙醇中），含有维生素 C 和维生素 E 的无水乙醇未知溶液，无水乙醇。

四、实验内容

1. 制备维生素 C 和维生素 E 的系列标准溶液

（1）制备维生素 C 的系列标准溶液。分别移取 2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 和 5.00 mL 维生素 C 储备液于 25 mL 容量瓶中，用无水乙醇稀释至刻度。

（2）制备维生素 E 的系列标准溶液。分别移取 2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 和 5.00 mL 维生素 E 储备液于 25 mL 容量瓶中，用无水乙醇稀释至刻度。

2. 绘制维生素 C 和维生素 E 的吸收光谱及标准曲线

(1) 以无水乙醇作参比,测得 4 种浓度维生素 C 和维生素 E 溶液在 320~220 nm 的吸光度,绘制维生素 C 和维生素 E 的吸收光谱,并确定 λ_1、λ_2 及在 λ_1、λ_2 处的吸光度。(λ_1、λ_2 为维生素 C 和维生素 E 的最大吸收波长)。

(2) 绘制维生素 C、维生素 E 在 λ_1 和 λ_2 处的吸光度对浓度的标准曲线。由标准曲线确定曲线的斜率,计算每一种溶液在每个波长时的摩尔吸收系数 $\varepsilon_{\lambda 1}^{A}$、$\varepsilon_{\lambda 2}^{A}$和 $\varepsilon_{\lambda 1}^{B}$、$\varepsilon_{\lambda 2}^{B}$。

3. 未知溶液维生素 C 和维生素 E 含量的测定与计算

取未知溶液 2.50 mL 于 25 mL 容量瓶中,用无水乙醇稀释至刻度,摇匀。在 λ_1、λ_2 处分别测其吸光度,结合标准曲线,计算未知溶液中维生素 C 和维生素 E 的含量。

五、思考题

1. 为什么水溶性的维生素 C 和脂溶性的维生素 E 都有紫外吸收?
2. 分光光度法中,两组分同时测定时,如何选择波长 λ_1 和 λ_2?
3. 试设计利用本实验的方法测定橘子汁中维生素 C 和维生素 E 含量的测定方法。

实验 6　茶叶中钙含量的测定

一、实验目的

1. 掌握原子吸收光谱法的基本原理。

2. 掌握原子吸收光谱法测定无机元素含量的方法。

二、实验原理

1. 原子吸收光谱法的基本原理

原子吸收光谱法(AAS)是基于从光源辐射出具有待测元素特征谱线(即同种元素灯光源发出的辐射线),通过样品蒸气时被其中待测元素的基态原子所吸收,从而使光强减弱,由光源辐射特征谱线的光强减弱程度来测定样品中待测元素含量的方法。一般来说,AAS 多用于定量分析样品中无机金属元素的含量。

将从光源辐射出的特征谱线的光(强度为 I_0)通过原子蒸气(宽为 l),有一部分光被吸收,其透射光的强度 I_t 与原子蒸气在光路上的宽度的关系同有色溶液吸收光的情况类似,服从朗伯-比尔定律,因此,吸光度 A 与样品中基态原子数目 N_0 的关系为

$$A=\lg\frac{I_0}{I_t}=alN_0$$

式中 a 为吸收系数。

2. 定量分析方法——标准曲线法

用原子吸收光谱法进行定量分析时,吸光度 A 与待测物质的浓度 c 成正比。制作标准曲线时,用待测组分的纯试剂或与待测样品中有相似组成的物质配制成一系列不同浓度的标准溶液,测量吸光度值,绘制标准曲线。然后以同样操作条件测定样品溶液的吸光度,由标准曲线查找出待测元素的浓度。

测定时,须用标准溶液反复进行校正后再进行测定。应保证在整个测量范围内,吸光度和浓度间有良好的线性关系,保证标准溶液和待测溶液测量过程中测量条件一致。

3. 仪器工作条件的设定

各元素测定的最佳工作条件见表 8-2。

表 8-2　原子吸收光谱仪测定各元素的最佳工作条件

	Mg	Ca	Mn	Zn	Fe	Pb	Cu
分析线/nm	285.2	422.7	279.5	213.9	248.3	283.3	324.8
灯电流/mA	2	3	2	3	4	2	4
负高压/V	250	400	400	350	300	350	350
燃烧器高度/mm	4	5	4	4	4	4	4
燃烧器位置/mm	−2	−2	−2	−2	−2	−2	−2
狭缝宽度/nm	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4
乙炔流量/($L \cdot min^{-1}$)	1.5	2.1	1.5	1.5	1.5	1.2	1.2
空气流量/($L \cdot min^{-1}$)	6	8	6	6	6	4	4

三、实验用品

原子吸收光谱仪(配有钙空心阴极灯、空气压缩机、乙炔钢瓶),电子天平,比色管,容量瓶(100 mL 10 只,250 mL 1 只),移液管(5 mL、10 mL、25 mL),烧杯(25 mL 3 只,50 mL、100 mL、500 mL 各 1 只),量筒(100 mL)等。

5%$La(NO_3)_3$ 溶液,盐酸(2.0 $mol \cdot L^{-1}$),无水 $CaCO_3$。

四、实验内容

1. 钙系列标准溶液的配制

(1) 无水 $CaCO_3$ 在 120℃烘箱中烘 2 h,取出后在干燥器中冷却。取 0.624 3 g,加去离子水 20~30 mL,滴加 2.0 $mol \cdot L^{-1}$ 盐酸至 $CaCO_3$ 完全溶解,移入 250 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀,制得钙标准储备液。

(2) 10 $\mu g \cdot mL^{-1}$ 钙标准工作溶液的配制。取 10.0 mL 上述钙标准储备液于 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。再取 10.0 mL 该标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。分别移取 10 $\mu g \cdot mL^{-1}$ 的钙标准工作溶液 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 及 6.00 mL,置于 10 mL 比色管中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

2. 茶水试液的制备

分别称取三种不同品种茶叶(最好来源于不同地域)各 2.000 g 置于 500 mL 烧杯中。用 90 mL 沸腾去离子水冲泡 5 min,倒出上层清液,为第 1 次茶水。再用 90 mL 沸水冲泡 5 min,倒出上层清液,为第 2 次茶水。如此进行,得第 3 次和第 4 次茶水。在 4 次茶水中,分别加入 $La(NO_3)_3$ 溶液,均定容至 100 mL,备用。

3. 钙系列标准溶液与茶水试液的测量

（1）用原子吸收光谱仪依次测定所配制的钙系列标准溶液，记录相应的吸光度，再测定茶水试液的钙吸光度，并记录于表 8-3。

表 8-3　钙系列标准溶液与茶水试液的测量

	钙系列标准溶液						茶水试液			
	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	茶水 1	茶水 2	茶水 3	茶水 4
吸光度 A										
钙质量浓度/（$mg \cdot mL^{-1}$）										

（2）以钙系列标准溶液的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制钙的标准曲线，或由计算机软件直接绘制。

（3）根据所测得的茶水试液的吸光度，由钙的标准曲线查得茶水试液中钙的质量浓度，再根据茶叶称样量和茶水总体积计算茶叶中钙的含量（质量分数）。

（4）比较不同茶叶的钙含量。

五、思考题

1. 原子吸收光谱分析时为何要用待测元素的空心阴极灯做光源？
2. 如何选择最佳的实验条件？

实验 7　青铜合金的制备及其微观结构和 Cu、Sn、Pb 含量的检测

一、实验目的

1. 学会铜-锡-铅三元青铜合金的制备方法。

2. 了解通过能谱扫描电镜(SEM-EDX)检测合金的组成和微观结构的方法。

二、实验原理

1. 青铜合金的制备

中国早在新石器时代就开始使用纯铜(Cu),即“红铜”或“紫铜”。纯铜柔软、硬度小,在其中加入其他金属制成合金——黄铜、白铜、青铜,可有效提高其硬度。

黄铜:指铜锌合金(Cu+Zn)。Zn 含量低于 39%,为单相固溶体,称为 α 黄铜。Zn 含量 39%~47%的为 α+β 复相黄铜。Zn 含量 47%~50%的为 β 黄铜。黄铜具有良好的塑性,锈蚀比纯铜快,其特有的腐蚀形式是“脱锌”。

白铜:指铜镍的合金(Cu+Ni)。通常镍含量为 30%~55%。

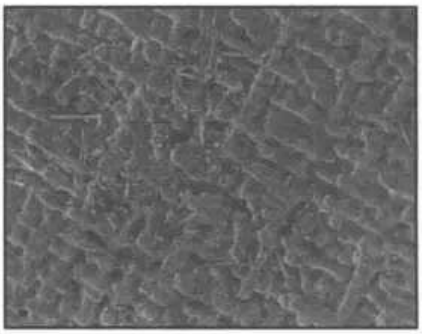
青铜:指铜锡的合金(Cu+Sn)。青铜中加入锡的目的是提高其耐磨性,锡青铜不易产生应力腐蚀,也不容易产生“脱锡”腐蚀。中国的青铜器中有不少还含有铅(Pb),即为铜、锡、铅合金。青铜中加入铅的目的是进一步降低熔点,增加青铜熔体的流动性,而且在原来硬度的基础上增加青铜的韧性。但铅的含量一般不宜过高(不超过 10%),否则会破坏青铜的硬度。古青铜的化学成分大体为:铜含量约 75%,锡含量约 15%,铅含量约 8%。另外含有地方特征的其他元素如铁、锌、钙、镁、锰等,总含量小于 3%。

青铜合金的凝固速度与凝固温度决定了其微观结构。如果在凝固过程中,锡、铅能很好地始终熔于铜基体中,其结构就仅有一种,即 α 共熔体,形成锡、铅均匀分布在铜中的青铜结构。由于铜与锡、铅的熔点相差太大(铜:1 083℃,锡:231.9℃,铅:327.4℃),铜在凝固过程中固化很快,锡、铅来不及熔于铜基体而被夹带进去,形成不同的共析组织,使青铜结构和成分含量不同。

青铜合金形成的结构受凝固温度影响很大。在 798~950℃,形成单一 α 共熔体;586~798℃,形成 α+β 共熔体,其中含 Cu 60%~70%,含 Sn 20%~30%;520~586℃,形成 α 共熔体和 α+β 共熔体;350~520℃,形成 α 共熔体及 α+σ 共熔体。所以青铜在凝固过程中,不同的温度区间有不同的金相结构。在凝固过程中,每个温度下停留时间的长短决定了这个区间共析组织的产生情况。即便是相同成分的青铜器,也会因不同的凝固速度产生不同的金相结构。

2. 微观结构和 Cu、Sn、Pb 含量的检测

采用能谱扫描电镜(SEM-EDX)检测合金的组成和微观结构,参考图形见图 8-6。



元素	质量分数/%	原子分数/%
O	04.64	17.62
Pb	03.01	00.88
Sn	15.57	07.98
Cu	76.78	73.51

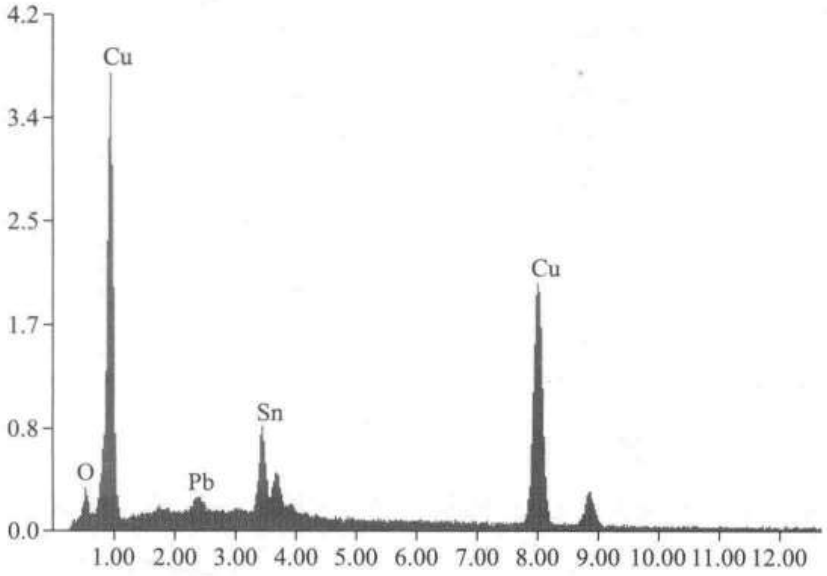


图 8-6 青铜合金的 α +β 共熔体电镜照片及 EDX 能谱图和 Cu、Sn、Pb 元素含量

三、实验用品

等离子电弧炉,陶质坩埚,玛瑙研钵,熔炉,能谱扫描电镜等。

Cu(AR),Sn(AR),Pb(AR)。

四、实验内容

1. 等离子电弧炉制备青铜合金

等离子电弧炉是通过燃烧等离子体来提供热能的,通常用纯氩气来制备等离子体。本实验通过等离子电弧技术制备不同比例的三元青铜合金。

将铜、锡、铅三种金属按照一定比例混合后,在等离子电弧炉中于真空条件下熔化、混合,即制得青铜合金。三种金属的具体配比见表 8-4。

将预先称量并配比好的金属混合物放入已编号的陶质坩埚中,关闭并拧紧真空室的门。用真空泵将真空室内的空气排空,然后缓缓注入氩气直至气压达到 0.5 Pa。用真空泵将真空室内的氩气排空。注入氩气并随之排空的过程重复三次,以保证真空室内的空气完全清除。通过分子泵使真空室内的真空度达到 10^{-4}~10^{-5} Pa,并保持 1 h。1 h 后,关闭分子泵,缓缓注入氩气直至真空室内气压达到 0.5 Pa。

打开等离子体发生器,将电流调到特定值,则氩原子即可与电流交互作用形成等离子体。通过真空室上配备的可移动的样品支架将样品依次熔解。

表 8-4　三种金属的具体配比及实验记录（等离子电弧炉法）

编号	组分配比/%	取样量/g(参考值)	总质量/g	制备的合金的质量/g
1	Cu-94 Sn-05 Pb-01	Cu=4.703 0 Sn=0.265 6 Pb=0.051 0		
2	Cu-80 Sn-15 Pb-05	Cu=9.635 6 Sn=1.805 Pb=0.600 1		
3	Cu-75 Sn-15 Pb-10	Cu=6.020 0 Sn=1.209 2 Pb=0.802 0		

当金属完全熔合，并在真空室内冷却后即可形成青铜合金。将合金从炉内拿出并称量以计算质量损失。通过 SEM-EDX 检测合金的具体组分。

用这种方法制备青铜合金最主要的问题在于熔化过程中金属未能熔合完全，这是因为三种金属各自不同的熔点导致其原子间熔合的一致性受到影响。如果采用金属粉末，而非金属颗粒或金属片，那么这个问题就能得以解决，因为粉末状金属可通过手动或球磨机混合完全。但是金属粉末不能直接应用于等离子电弧技术，因为当坩埚中的粉末碰上等离子电弧或火焰时，粉末有可能被氩气带走，或者分散开来。

2. 氩净化炉制备青铜合金

以铜(纯度 99.5%)、锡（纯度 99.9%）和铅（纯度 99.0%）粉末制备青铜合金。程序如下：

按表 8-5 所示配比称取铜、锡和铅。将所称取粉末混合，并在玛瑙研钵中研磨 5~10 min 以使其混合均匀。将充分混合的金属粉末转移至陶质坩埚，并放置在熔炉加热铝管的中心位置。

熔炉具体规格及参数为：开始实验前，以每秒 3~5 泡的速度用氩气将熔炉内的空气排空，需要耗时 40~60 min。

空气排空后，将温度设定在 1 100℃以熔化金属。温度在 1 100℃保持 30 min。30 min 后，熔炉将自动关闭，并在 3~4 h 内将冷却至室温。将冷却后的样品从熔炉内移出并称量。通过 SEM-EDX 检测合金的具体组分。

表 8-5　三种金属的具体配比及实验记录（氩净化炉法）

编号	组分配比/%	取样量/g（参考值）	总质量/g	制备的合金的质量/g
4	Cu-80 Sn-15 Pb-5	Cu=8.000 Sn=1.500 Pb=0.500		
5	Cu-90 Sn-05 Pb-05	Cu=9.001 Sn=0.503 Pb=0.533		
6	Cu-84 Sn-15 Pb-01	Cu=8.420 Sn=1.506 Pb=0.104		

五、思考题

1. 两种制备方法中哪个更容易获得 α+β 共熔体？
2. 分析 EDX 能谱图获得的 Cu、Sn、Pb 元素含量与试剂投入量有出入的原因。

实验 8　食盐中碘含量的测定与质量认证

一、实验目的

1. 进一步熟悉分光光度法的基本原理及应用。

2. 掌握分光光度法测定食盐中碘含量的方法。

二、实验原理

碘酸钾溶液中加入碘化钾后析出游离碘，在酸性环境下的离子反应方程式如下：

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 \downarrow + 3H_2O$$

碘溶于苯中显粉红色，于 500 nm 波长下有最大吸收，可以通过测量试液的吸光度进行碘含量的测定。据此方法测定食盐中的碘含量。各物质间的化学计量关系为 $1IO_3^- \sim 5I^- \sim 3I_2$，则

$$w = \frac{m}{\frac{m_s V_2}{V_1}}$$

式中，w 为样品的碘含量（$mg \cdot kg^{-1}$）；m 为由标准曲线上查得的食盐试液中的碘质量（μg）；m_s 为样品的质量（g）；V_2 为测定用样品稀释液的体积（mL）；V_1 为样品稀释后的总体积（mL）。

每毫升含碘离子以碘酸根换算为碘离子表示。

三、实验用品

紫外-可见分光光度计，电子天平，容量瓶，比色管等。

H_2SO_4 溶液（1.0 $mol \cdot L^{-1}$），苯，KI 标准储备液（100 $g \cdot L^{-1}$），KIO_3 标准工作液（碘离子含量：5.0 $\mu g \cdot mL^{-1}$）。

四、实验内容

1. 标准曲线的绘制

（1）100 $g \cdot L^{-1}$ 碘化钾标准储备液的配制：称取 50.0 g 碘化钾，用水溶解并稀释至 500 mL，储于棕色瓶中，用时新配。

（2）5.0 $\mu g \cdot mL^{-1}$ 碘酸钾标准工作液的配制：称取 0.421 5 g 于（110±2）℃烘干至恒重的碘酸钾，加水溶解，转入 1 000 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，然后再用水准确稀释 50 倍，此工作液每毫升含碘酸钾 8.43 μg，每毫升含碘离子 5.0 μg。

(3) 移取碘酸钾标准工作液 0.0 mL、1.0 mL、3.0 mL、5.0 mL、7.0 mL 和 10.0 mL(相当含 0 μg、5.0 μg、15.0 μg、25.0 μg、35.0 μg 和 50.0 μg 碘离子)于 50 mL 比色管中,加水调整体积为10 mL,然后加入 1.0 mol · L^{-1}硫酸 1 mL、100 g · L^{-1}碘化钾溶液 5 mL,盖上瓶盖,摇匀,置于暗处 5 min。然后用 10 mL 苯分次萃取,收集上层萃取液。用 1 cm 比色皿,以试剂空白调节零点,于波长 500 nm 处测吸光度,记录于表 8-6,绘制标准曲线。

2. 食盐试液的制备与测量

称取三种不同品牌加碘食盐各 10.0 g,加 100 mL 水溶解,移取 10.0 mL 溶液于 50 mL 比色管中,然后重复上述操作于波长 500 nm 处测吸光度,计算样品中碘的含量,记录于表 8-6。

表 8-6 碘酸钾标准工作液与食盐试液的测量

	碘酸钾标准工作液					食盐试液		
	1.0 mL	3.0 mL	5.0 mL	7.0 mL	10.0 mL	食盐 1	食盐 2	食盐 3
吸光度 A								
碘含量								

3. 食盐质量认证

根据三种不同品牌加碘食盐的测定结果,查阅国家关于食盐含碘标准要求,分析所测定食盐质量是否达标。

五、思考题

1. 为什么计算式中每毫升含碘离子以碘酸根换算为碘离子表示?请推导换算过程。
2. 还有哪些方法可以测定食盐中的碘含量?

实验 9　洗衣粉中 Cl 含量的测定与质量认证

一、实验目的

1. 学习 $AgNO_3$ 标准溶液的配制和标定方法。

2. 掌握沉淀滴定法中以 K_2CrO_4 为指示剂测定氯离子的方法和原理。

二、实验原理

莫尔法可用于氯化物中氯含量的测定。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 小，因此溶液中首先析出 AgCl 沉淀，当 AgCl 定量沉淀后，过量的 $AgNO_3$ 溶液即与 CrO_4^{2-} 生成砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀，指示终点的到达。反应式如下：

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{白色}}{AgCl\downarrow} \quad (K_{sp}^{\ominus} = 1.8\times10^{-10})$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons \underset{\text{砖红色}}{Ag_2CrO_4\downarrow} \quad (K_{sp}^{\ominus} = 1.1\times10^{-12})$$

滴定必须在中性或弱碱性溶液中进行，最适宜的 pH 范围为 6.5～10.5。酸度过高，不产生 Ag_2CrO_4 沉淀，过低，则形成 Ag_2O 沉淀。指示剂的用量不当对滴定终点的准确判断有影响，一般用量以 5×10^{-3} mol · L^{-1} 为宜。

凡是能与 Ag^+ 生成难溶化合物或配合物的阴离子都干扰测定，如 PO_4^{3-}、AsO_4^{3-}、SO_3^{2-}、S^{2-}、CO_3^{2-} 及 $C_2O_4^{2-}$ 等，其中 S^{2-} 可生成 H_2S，经加热煮沸而除去，SO_3^{2-} 可经氧化成 SO_4^{2-} 而不发生干扰。大量 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-} 生成难溶化合物的阳离子也干扰测定，如 Ba^{2+}、Pb^{2+} 与 CrO_4^{2-} 分别生成 $BaCrO_4$ 和 $PbCrO_4$ 沉淀，但 Ba^{2+} 的干扰可借加入过量 Na_2SO_4 而消除。

Al^{3+}、Fe^{3+}、Bi^{3+}、Zr^{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。若存在，可改用佛尔哈德法测定氯含量。

三、实验用品

滴定管，电子天平，移液管，锥形瓶等。

$AgNO_3$，NaCl（基准物质），5% K_2CrO_4 溶液。

四、实验内容

1. $AgNO_3$ 标准溶液的配制和标定

（1）配制溶液：在电子天平上称取配制 500 mL 0.05 mol · L^{-1} $AgNO_3$ 溶液所需固体

$AgNO_3$，溶于 500 mL 不含 Cl^- 的水中，将溶液转入棕色细口瓶中，置暗处保存，以减缓因见光而分解的作用。

（2）标定溶液：准确称取所需 NaCl 基准物质（准确称量至小数点后第几位？）置于烧杯中，用水溶解，转入 250 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。准确移取 25 mL NaCl 标准溶液（也可以直接称取一定量 NaCl 基准物质）于锥形瓶中，加 25 mL 水和 1 mL 5% K_2CrO_4 溶液，在不断振荡下用 $AgNO_3$ 溶液滴定，至白色沉淀中出现砖红色，即为终点。根据 NaCl 标准溶液的浓度和滴定所消耗的 $AgNO_3$ 标准溶液的体积，计算 $AgNO_3$ 标准溶液的浓度。

2. 洗衣粉中 Cl 含量的测定

（1）设计方案，计算所需洗衣粉的用量。

（2）准确称取所需的一定量的洗衣粉样品于烧杯中，加水溶解后，转入 250 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

（3）准确移取 25 mL 洗衣粉试液于 250 mL 锥形瓶中，加入 25 mL 水和 1 mL 5% K_2CrO_4 溶液，在不断振荡下用 $AgNO_3$ 标准溶液滴定，至白色沉淀中呈现砖红色，即为终点。

（4）重复另外两个牌子洗衣粉样品的测定，比较不同产品的分析结果。说明洗衣粉中有效 Cl 含量的高低与洗衣粉质量的关系，以及与洗衣去污渍程度的关系。按照有关标准要求（自己查找），评判所选品牌洗衣粉的质量是否达标。

五、思考题

1. $AgNO_3$ 溶液应装在酸式滴定管还是碱式滴定管中？为什么？

2. 滴定中试液的酸度宜控制在什么范围？为什么？怎样调节？有 NH_4^+ 存在时，在酸度控制上为什么要有所不同？滴定中对 K_2CrO_4 指示剂的用量是否要控制？为什么？

3. NaCl 基准物质为什么要经电炉在 250~350℃ 加热处理？如用未经处理的 NaCl 来标定 $AgNO_3$ 溶液，将产生什么影响？

实验 10　人发中微量铝含量的测定与人体健康分析

一、实验目的

1. 学习微量元素与人体健康的有关知识。
2. 掌握人发中微量铝含量的测定方法和原理。

二、实验原理

微量元素的含量对人体健康十分重要。铝摄入量过多会影响人体对磷、钙、铜等元素的吸收，从而引发一系列病变，如会使人的骨质变脆，易发生骨折，还会造成痴呆等神经及精神紊乱和其他脑病变，引起高血铝症，出现贫血、眼眶骨膜出血、厌食、嗜睡等疾病。人发中铝的含量能反映人体含铝的水平，可作为相关疾病诊断治疗时的参考。

1. 铬天青 S 指示剂

铬天青 S 是 5-[(3-羧基-5-甲基-4-氧代-2,5-环已二烯-1-亚基)(2,6-二氯-3-磺基苯基)甲基]-2-羟基-3-甲基苯甲酸的三钠盐，结构式如图 8-7 所示。分子式为 $C_{23}H_{13}C_{12}Na_3O_9S$，摩尔质量为 605.28 g · mol^{-1}。棕黑色粉末，易溶于水，形成棕黄色溶液。溶于醇后呈红棕色。

铬天青 S 是一种常用的金属滴定指示剂，用于分光光度法测定铍、铝等金属和稀土金属。

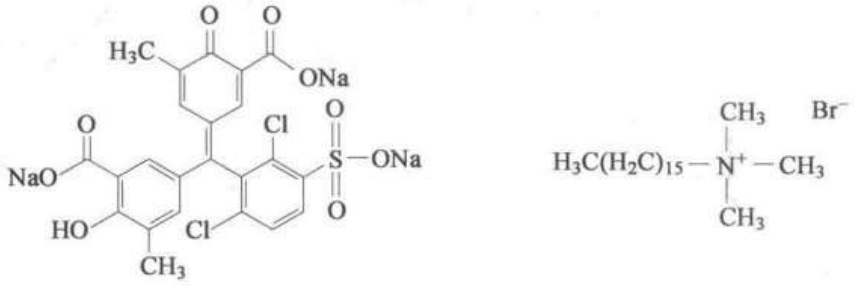


图 8-7　铬天青 S（左）和溴化十六烷基三甲铵（右）结构式

2. 溴化十六烷基三甲铵

溴化十六烷基三甲铵结构式如图 8-7 所示，分子式为 $CH_3(CH_2)_{15}(CH_3)_3NBr$。溶于醇、氯仿及热水，微溶于丙酮，不溶于乙醚。它是一种阳离子型表面活性剂，由 α-溴代十六烷与三甲胺反应制得。常用作头发调理剂、软化剂、杀菌剂及相转移催化剂，还可用于配制漱口水，作消毒剂及去臭剂。

3. Al 与溴化十六烷基三甲铵和铬天青 S 指示剂的显色反应

铝与铬天青 S 和溴化十六烷基三甲铵的乙醇溶液(1∶1)混合后可生成蓝色的三元配合物。该显色反应灵敏度高,可用于铝含量的测定。

反应机理为:Al^{3+}和酸性染料通常生成配阴离子,此时季铵盐阳离子的正电荷,特别是季铵盐胶束表面的正电荷,对带负电荷的酸性染料离子有定向浓集作用,使金属离子的配位染料粒子数目增加,促使生成高配位数的三元配合物。由于高配位数的三元配合物的形成和季铵盐正电场对染料色素离子的偶极相互作用,使吸收光谱中的最大吸收发生红移,也增强了高配位配合物的稳定性。

在 pH 为 5.2~6.0 的弱酸性介质中,三元配合物的吸光度与铝的含量成正比,借以进行光度分析测定铝。Fe^{3+}的存在干扰铝的测定,可用抗坏血酸还原消除。在抗坏血酸、邻二氮菲掩蔽剂存在下,其测定下限可达 0.003 $\mu g \cdot mL^{-1}$。

三、实验用品

紫外-可见分光光度计,酸度计,电子天平,比色管(25 mL 15 只),移液管(5.00 mL、10.00 mL、100.00 mL),滴定管(10.00 mL、25.00 mL),烧杯(150 mL),表面皿,容量瓶(100 mL 2 只、1 000 mL 1 只),瓷坩埚(30 mL 2 只),高温炉,烘箱等。

二次蒸馏水,无水乙醇,乙酸,乙酸钠,铬天青 S,溴化十六烷基三甲铵,浓盐酸等(均为 AR),铝丝(光谱纯)。

抗坏血酸水溶液(10 $g \cdot L^{-1}$,用时现配),邻二氮菲水溶液(2 $g \cdot L^{-1}$),百里酚蓝指示剂(1∶1 乙醇溶液),10% NaOH 溶液,4% HCl 溶液。

已知人群的头发三种,可由学生家属提供。注意记录头发提供者的年龄、饮食习惯、生活区域、疾病等信息。

四、实验内容

1. 显色剂、缓冲溶液、标准溶液的配制

(1) 显色剂的配制。称取 0.160 0 g 铬天青 S 溶于 100 mL 水中,摇匀。称取 0.400 0 g 溴化十六烷基三甲铵溶于 100 mL 乙醇中,摇匀。将二者按体积 1∶1 混合,摇匀。用时现混。

(2) 乙酸-乙酸钠缓冲溶液的配制。称取无水乙酸钠 200 g(或结晶乙酸钠 338 g)溶于 1 000 mL 水中,然后于酸度计上用乙酸调至 pH 为 6.0,备用。

(3) 1 $mg \cdot mL^{-1}$ Al 标准储备液的配制。将光谱纯铝丝用新细砂纸磨掉外层氧化膜,然后用酒精棉球擦拭 3 次以上,截成小段。称取 1.000 g 处理过的铝丝,放于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL 浓盐酸,盖上表面皿,加热溶解后,用 4%盐酸溶解,转入 1 000 mL 容量瓶中,摇匀,备用。

(4) 5 μg·mL^{-1} Al 标准工作溶液的配制。移取 5 mL 1 mg·mL^{-1} Al 标准储备液,置于 100 mL 容量瓶中,用 4%盐酸稀释至刻度,配得 50 μg·mL^{-1} Al 标准工作溶液。再移取此标准溶液 10 mL,置于另一 100 mL 容量瓶中,用 4%盐酸稀释至刻度。

2. 人发样品的处理

称取 0.2~0.3 g 经洗净并烘干的发样(已知人群的头发三种),分别置于瓷坩埚内,同时做空白样。置于高温炉内,由低温升至 550~600℃后,保持 30 min,取出冷却。加入 2 mL 4%盐酸,溶解灰渣,用二次蒸馏水转入 25 mL 比色管中,控制体积到 10 mL,摇匀。

3. 绘制工作曲线

(1) 用移液管分取 Al 标准工作溶液(5 μg·mL^{-1})0.0 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL、0.5 mL、0.6 mL 和 1.0 mL,置于 25 mL 比色管中,均用 4%盐酸补至 2 mL,加水定容至 10 mL,摇匀。再滴加 1 滴百里酚蓝指示剂,摇匀,用 4%盐酸调至浅红色,再用 10% NaOH 溶液调至黄色出现,然后用 4%盐酸调至微红并过量 4 滴,摇匀。

(2) 向系列标准溶液中分别加入 0.5 mL 10 g·L^{-1}抗坏血酸水溶液,摇匀,放置 15~20 min。加入 0.5 mL 2 g·L^{-1}邻二氮菲溶液,摇匀;再加入 1.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液。缓慢加入 1.0 mL 显色剂混合液。用二次蒸馏水沿管壁加入(以免产生泡沫)并定容至25 mL,摇匀,放置 20 min(待显色完全)后,倒入 1 cm 比色皿,以试剂空白为参比,用分光光度计于 620.0 nm 波长处,按浓度由低到高顺序测量系列标准溶液的吸光度,读取并记录。

(3) 以系列标准溶液的吸光度 A 为纵坐标、以质量浓度 ρ(μg·mL^{-1})为横坐标绘制工作曲线。或使用可编程序计算器或计算机,将各标准溶液的浓度及相应的吸光度值一一对应输入,自动进行线性回归,求得工作曲线的有关参数,并存储。在相关系数 r 值达到 0.999 以上时,方可输入试液的吸光度 A 求得相应的浓度值。

4. 样品溶液的测量

样品溶液和空白溶液的测量步骤与系列标准溶液工作曲线相同,其吸光度分别记为 A_i、A_0。

由测得的样品溶液和空白溶液的吸光度 A_i 和 A_0,在工作曲线上查出其相应质量浓度 ρ_i 和 ρ_0,代入下式计算样品中 Al 的含量 w(Al)(μg·g^{-1}):

$$w(\mathrm{Al}) = (\rho_i - \rho_0)\frac{V}{m}$$

式中,V 为测定试液的体积(mL);m 为称样量(g)。

5. 微量铝含量与人体健康分析

（1）每位学生就家属提供的三种人发样品分析结果，对照提供者的年龄、饮食习惯、生活区域、疾病等信息，说明人发中微量铝含量与人体健康的关系。

（2）全班学生就人发样品分析结果，对照提供者的年龄、饮食习惯、生活区域、疾病等信息，说明人发中微量铝含量与人体健康的关系。

五、思考题

1. 本实验中如何控制标准样品和样品的酸度？分析中对标准样品和样品的酸度有何要求？

2. 说明该分析方法中的显色机理。

附录

附录 1　弱酸和弱碱在水中的解离平衡常数

（1）弱酸的解离平衡常数(298.15 K)

弱酸	解离平衡常数 $K_a^\ominus$
H_3AsO_4	$K_{a1}^\ominus = 5.7\times10^{-3}$；$K_{a2}^\ominus = 1.7\times10^{-7}$；$K_{a3}^\ominus = 2.5\times10^{-12}$
H_3AsO_3	$K_{a1}^\ominus = 5.9\times10^{-10}$
H_3BO_3	5.8×10^{-10}
HBrO	2.6×10^{-9}
H_2CO_3	$K_{a1}^\ominus = 4.2\times10^{-7}$；$K_{a2}^\ominus = 4.7\times10^{-11}$
HCN	5.8×10^{-10}
H_2CrO_4	（$K_{a1}^\ominus = 9.55$；$K_{a2}^\ominus = 3.2\times10^{-7}$）
HClO	2.8×10^{-8}
$HClO_4$	1.0×10^{-2}
HF	6.9×10^{-4}
HIO	2.4×10^{-11}
HIO_3	0.16
H_5IO_6	$K_{a1}^\ominus = 4.4\times10^{-4}$；$K_{a2}^\ominus = 2\times10^{-7}$；$K_{a3}^\ominus = 6.3\times10^{-13}$
HNO_2	6.0×10^{-4}
HN_3	2.4×10^{-5}
H_2O_2	$K_{a1}^\ominus = 2.0\times10^{-12}$
H_3PO_4	$K_{a1}^\ominus = 6.7\times10^{-3}$；$K_{a2}^\ominus = 6.2\times10^{-8}$；$K_{a3}^\ominus = 4.5\times10^{-13}$
$H_4P_2O_7$	$K_{a1}^\ominus = 2.9\times10^{-2}$；$K_{a2}^\ominus = 5.3\times10^{-3}$；$K_{a3}^\ominus = 2.2\times10^{-7}$；$K_{a4}^\ominus = 4.8\times10^{-10}$
H_2SO_4	$K_{a2}^\ominus = 1.0\times10^{-2}$
H_2SO_3	$K_{a1}^\ominus = 1.7\times10^{-2}$；$K_{a2}^\ominus = 6.0\times10^{-8}$
H_2Se	$K_{a1}^\ominus = 1.5\times10^{-4}$；$K_{a2}^\ominus = 1.1\times10^{-15}$

续表

弱酸	解离平衡常数 $K_a^\ominus$
H_2S	$K_{a1}^\ominus = 8.9\times10^{-8}$；$K_{a2}^\ominus = 7.1\times10^{-19}$
H_2SeO_4	$K_{a2}^\ominus = 1.2\times10^{-2}$
H_2SeO_3	$K_{a1}^\ominus = 2.7\times10^{-2}$；$K_{a2}^\ominus = 5.0\times10^{-8}$
HSCN	0.14
$H_2C_2O_4$（草酸）	$K_{a1}^\ominus = 5.4\times10^{-2}$；$K_{a2}^\ominus = 5.4\times10^{-5}$
HCOOH（甲酸）	1.8×10^{-4}
HAc（乙酸）	1.8×10^{-5}
$ClCH_2COOH_3$（氯乙酸）	1.4×10^{-4}
EDTA	$K_{a1}^\ominus = 1.0\times10^{-2}$；$K_{a2}^\ominus = 2.1\times10^{-3}$；$K_{a3}^\ominus = 6.9\times10^{-7}$；$K_{a4}^\ominus = 5.9\times10^{-11}$

（2）弱碱的解离平衡常数（298.15 K）

弱碱	解离平衡常数 $K_b^\ominus$
$NH_3\cdot H_2O$	1.8×10^{-5}
N_2H_4（联氨）	9.8×10^{-7}
NH_2OH（羟氨）	9.1×10^{-9}
CH_3NH_2（甲胺）	4.2×10^{-4}
$C_6H_5NH_2$（苯胺）	(4×10^{-10})
$(CH_2)_2N_4$（六亚甲基四胺）	(1.4×10^{-9})

附录 2　配离子的标准稳定常数（298.15 K）

配离子	$K_f^\ominus$	配离子	$K_f^\ominus$
$AgCl_2^-$	1.84×10^5	$Ag(EDTA)^{3-}$	(2.1×10^7)
$AgBr_2^-$	1.93×10^7	$Al(OH)_4^-$	3.31×10^{33}
AgI_2^-	4.80×10^{10}	AlF_6^{3-}	(6.9×10^{19})
$Ag(NH_3)^+$	2.07×10^3	$Al(EDTA)^-$	(1.3×10^{16})
$Ag(NH_3)_2^+$	1.67×10^7	$Ba(EDTA)^{2-}$	(6.0×10^7)
$Ag(CN)_2^-$	2.48×10^{20}	$BiCl_4^-$	7.96×10^6
$Ag(SCN)_2^-$	2.04×10^8	$BiCl_6^{3-}$	2.45×10^7
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	(2.9×10^{13})	$BiBr_4^-$	5.92×10^7
$Ag(en)_2^+$	(5.0×10^7)	BiI_4^-	8.88×10^{14}

续表

配离子	$K_f^{\ominus}$	配离子	$K_f^{\ominus}$
$Bi(EDTA)^-$	(6.3×10^{22})	$Fe(C_2O_4)_3^{4-}$	1.7×10^{5}
$Ca(EDTA)^{2-}$	(1×10^{11})	$Fe(EDTA)^{2-}$	(2.1×10^{14})
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	2.78×10^{7}	$Fe(EDTA)^-$	(1.7×10^{24})
$Cd(CN)_4^{2-}$	1.95×10^{18}	FeF^{2+}	7.1×10^{6}
$Cd(OH)_4^{2-}$	1.20×10^{9}	FeF_2^+	3.8×10^{11}
$CdBr_4^{2-}$	(5.0×10^{3})	$Fe(CN)_6^{3-}$	4.1×10^{52}
$CdCl_4^{2-}$	(6.3×10^{2})	$Fe(CN)_6^{4-}$	4.2×10^{45}
CdI_4^{2-}	4.05×10^{5}	$Fe(NCS)^{2+}$	9.1×10^{2}
$Cd(en)_3^{2+}$	(1.2×10^{12})	$FeBr^{2+}$	4.17
$Cd(EDTA)^{2-}$	(2.5×10^{16})	$FeCl^{2+}$	24.9
$Co(NH_3)_4^{2+}$	1.16×10^{5}	$Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	(1.6×10^{20})
$Co(NH_3)_6^{2+}$	1.3×10^{5}	$HgCl^+$	5.73×10^{6}
$Co(NH_3)_6^{3+}$	(1.6×10^{35})	$HgCl_2$	1.46×10^{13}
$Co(NCS)_4^{2-}$	(1.0×10^{3})	$HgCl_3^-$	9.6×10^{13}
$Co(EDTA)^{2-}$	(2.0×10^{16})	$HgCl_4^{2-}$	1.31×10^{15}
$Co(EDTA)^-$	(1×10^{36})	$HgBr_4^{2-}$	9.22×10^{20}
$Cr(OH)_4^-$	(7.8×10^{29})	HgI_4^{2-}	5.66×10^{29}
$Cr(EDTA)^-$	(1.0×10^{23})	HgS_2^{2-}	3.36×10^{51}
$CuCl_2^-$	6.91×10^{4}	$Hg(NH_3)_4^{2+}$	1.95×10^{19}
$CuCl_3^{2-}$	4.55×10^{5}	$Hg(CN)_4^{2-}$	1.82×10^{41}
CuI_2^-	(7.1×10^{8})	$Hg(CNS)_4^{2-}$	4.98×10^{21}
$Cu(SO_3)_2^{3-}$	4.13×10^{8}	$Hg(EDTA)^{2-}$	(6.3×10^{21})
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	2.30×10^{12}	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	8.97×10^{8}
$Cu(P_2O_7)_2^{6-}$	8.24×10^{8}	$Ni(CN)_4^{2-}$	1.31×10^{30}
$Cu(C_2O_4)_2^{2-}$	2.35×10^{9}	$Ni(N_2H_4)_6^{2+}$	1.04×10^{12}
$Cu(CN)_2^-$	9.98×10^{23}	$Ni(en)_3^{2+}$	2.1×10^{18}
$Cu(CN)_3^{2-}$	4.21×10^{28}	$Ni(ETDA)^{2-}$	(3.6×10^{18})
$Cu(CN)_4^{3-}$	2.03×10^{30}	$Pb(OH)_3^-$	8.27×10^{13}
$Cu(CNS)_4^{3-}$	8.66×10^{9}	$PbCl_3^-$	27.2
$Cu(EDTA)^{2-}$	(5.0×10^{18})	$PbBr_3^-$	15.5

续表

配离子	$K_f^\ominus$	配离子	$K_f^\ominus$
PbI_3^-	2.67×10^3	$PtCl_4^{2-}$	9.86×10^{15}
PbI_4^{2-}	1.66×10^4	$PtBr_4^{2-}$	6.47×10^{17}
$Pb(CH_2CO_2)^+$	152.4	$Pt(NH_3)_4^{2+}$	2.18×10^{35}
$Pb(CH_3CO_2)_2$	826.3	$Se(EDTA)^-$	1.3×10^{23}
$Pb(EDTA)^{2-}$	(2×10^{18})	$Zn(CN)_4^{2-}$	5.71×10^{16}
$PdCl_3^-$	2.10×10^{10}	$Zn(CNS)_4^{2-}$	19.6
$PdBr_4^{2-}$	6.05×10^{13}	$Zn(C_2O_4)_2^{2-}$	2.96×10^7
PdI_4^{2-}	4.36×10^{22}	$Zn(EDTA)^{2-}$	(2.5×10^{16})
$Pd(NH_3)_4^{2+}$	3.10×10^{25}	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	3.60×10^8
$Pd(CN)_4^{2-}$	5.2×10^{41}	$Zn(OH)_3^-$	1.64×10^{13}
$Pd(CNS)_4^{2-}$	9.43×10^{23}	$Zn(OH)_4^{2-}$	2.83×10^{14}
$Pd(EDTA)^{2-}$	(3.2×10^{18})		

附录 3　标准电极电势（298.15 K）

电极反应 氧化型 $+ze^-\rightleftharpoons$还原型	$\varphi^\ominus$/V
$Li^+(aq)+e^-\rightleftharpoons Li(s)$	−3.040
$Cs^+(aq)+e^-\rightleftharpoons Cs(s)$	−3.027
$Rb^+(aq)+e^-\rightleftharpoons Rb(s)$	−2.943
$K^+(aq)+e^-\rightleftharpoons K(s)$	−2.936
$Ra^{2+}(aq)+2e^-\rightleftharpoons Ra(s)$	−2.910
$Ba^{2+}(aq)+2e^-\rightleftharpoons Ba(s)$	−2.906
$Sr^{2+}(aq)+2e^-\rightleftharpoons Sr(s)$	−2.899
$Ca^{2+}(aq)+2e^-\rightleftharpoons Ca(s)$	−2.869
$Na^+(aq)+e^-\rightleftharpoons Na(s)$	−2.714
$La^{3+}(aq)+3e^-\rightleftharpoons La(s)$	−2.362
$Mg^{2+}(aq)+2e^-\rightleftharpoons Mg(s)$	−2.357
$Se^{3+}(aq)+3e^-\rightleftharpoons Se(s)$	−2.027
$Be^{2+}(aq)+2e^-\rightleftharpoons Be(s)$	−1.968
$Al^{3+}(aq)+3e^-\rightleftharpoons Al(s)$	−1.68

电极反应 氧化型 + ze^- ⇌ 还原型	$\varphi^\ominus$/V
$[SiF_6]^{2-}(aq)+4e^- \rightleftharpoons Si(s)+6F^-(aq)$	−1.365
$Mn^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	−1.182
$SiO_2(am)+4H^+(aq)+4e^- \rightleftharpoons Si(s)+2H_2O$	−0.975 4
$SO_4^{2+}+H_2O(l)+2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2+}(aq)+2H_2O$	−0.936 2
$Fe(OH)_2(s)+2e^- \rightleftharpoons Fe(s)+2OH^-$	−0.891 2
$H_3BO_3(am)+3H^+(aq)+3e^- \rightleftharpoons B(s)+3H_2O$	−0.889 4
$Zn^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.762 1
$Cr^{3+}(aq)+3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	(−0.74)
$Fe_2CO_3(am)+2e^- \rightleftharpoons Fe(s)+CO_3$	−0.719 6
$2CO_2+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	−0.595 0
$SO_3^{2+}+3H_2O(l)+4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2+}(aq)+6OH^-(aq)$	−0.565 9
$Ga^{3+}(aq)+3e^- \rightleftharpoons Ga(s)$	−0.549 3
$Fe(OH)_3(s)+e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2(s)+OH^-(aq)$	0.546 8
$Sb(s)+3H^+(aq)+3e^- \rightleftharpoons SbH_3$	−0.510 4
$In^{3+}(aq)+3e^- \rightleftharpoons In(s)$	−0.445
$S(s)+2e^- \rightleftharpoons S^{2-}(aq)$	−0.445
$Cr^{3+}(aq)+e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}(aq)$	(−0.41)
$Fe^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.408 9
$Ag(CN)_2^-+e^- \rightleftharpoons Ag(s)+2CN^-(aq)$	−0.407 3
$Cd^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0.402 2
$PbI_2(s)+2e^- \rightleftharpoons Pb(s)+2I^-$	−0.365 3
$Cu_2O(s)+H_2O(l)+2e^- \rightleftharpoons 2Cu(s)+2OH^-(aq)$	−0.355 7
$PbSO_4(s)+2e^- \rightleftharpoons Pb(s)+SO_4^{2-}(aq)$	−0.355 5
$In^{3+}(aq)+3e^- \rightleftharpoons In(aq)$	−0.338
$Tl^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	−0.335 8
$Co^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0.282
$PbBr_2(s)+2e^- \rightleftharpoons Pb(s)+2Br^-(aq)$	−0.279 8
$PbCl_2(s)+2e^- \rightleftharpoons Pb(s)+2Cl^-(aq)$	−0.267 6
$As(s)+3H^+(aq)+3e^- \rightleftharpoons AsH_3(aq)$	−0.238 1
$Ni^{2+}(aq)+e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	−0.236 3
$VO_2^+(aq)+4H^+(aq)+5e^- \rightleftharpoons V(s)+2H_2O(l)$	−0.233 7

续表

电极反应 氧化型 $+ze^- \rightleftharpoons$ 还原型	$\varphi^{\ominus}$/V
$N_2(aq)+5H^+(aq)+4e^- \rightleftharpoons N_2H_5(aq)$	−0.213 8
$CuI(s)+e^- \rightleftharpoons Cu(s)+I^-(aq)$	−0.185 8
$AgCN(s)+e^- \rightleftharpoons Ag(s)+CN(aq)$	−0.160 6
$AgI(s)+e^- \rightleftharpoons Ag(s)+I^-(aq)$	−0.151 5
$Sn^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	−0.141 0
$Pb^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	−0.126 6
$In^+(aq)+e^- \rightleftharpoons In(s)$	−0.125
$CrO_4^{2+}(aq)+2H_2O(l)+3e^- \rightleftharpoons CrO_2^-(aq)+4OH^-(aq)$	(−0.12)
$Se(s)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons H_2Se(aq)$	−0.115 0
$WO_3+6H^+(aq)+6e^- \rightleftharpoons W(s)+3H_2O(l)$	−0.090 9
$2Cu(OH)_2(s)+2e^- \rightleftharpoons CuO(s)+2OH^-(aq)+2H_2O$	(−0.08)
$[HgI_4]^{2-}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Hg(l)+Br^-(aq)$	−0.028 09
$2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0
$NO_3^-(aq)+H_2O(l)+e^- \rightleftharpoons NO_2^-(aq)+2OH^-(aq)$	0.008 9
$S_4O_6^{2-}(aq)+2e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-}$	0.023 84
$AgBr(s)+e^- \rightleftharpoons Ag(s)+Br^-(aq)$	0.073 17
$S(s)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons H_2S(aq)$	0.144 2
$Sn^{4+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	0.153 9
$SO_4^{2+}+4H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons HSO_3(aq)+H_2O(l)$	0.157 6
$Cu^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0.160 7
$AgCl(a)+e^- \rightleftharpoons Ag(s)+Cl^-$	0.222 2
$[HgBr]^{2-}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Hg(l)+4Br^-(aq)$	0.231 8
$HAsO_2(s)+3H^+(aq)+3e^- \rightleftharpoons As(s)+2H_2O(l)$	0.247 3
$PbO_2(s)+H_2O(l)+2e^- \rightleftharpoons PbO(s)+2OH^-(aq)$	0.248 3
$Hg_2Cl_2(aq)+2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)+4Br^-(aq)$	0.268 0
$BiO^+(aq)+2H^+(aq)+3e^- \rightleftharpoons Bi(s)+2H_2O(l)$	0.313 4
$Cu^{2+}(aq)+e^- \rightleftharpoons Cu^-(aq)$	0.339 4
$Ag_2O(aq)+H_2O(l)+2e^- \rightleftharpoons Ag(s)+2OH^-(aq)$	0.342 8
$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq)+e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$	0.355 7
$[Ag(NH_3)_2]^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Ag(s)+NH_3(g)$	0.037 19
$ClO_4^-(aq)+H_2O(l)+2e^- \rightleftharpoons ClO_3^-(aq)+2OH^-(aq)$	0.397 9
$O_2(g)+2H_2O(l)+4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$	0.400 9

电极反应 氧化型 $+ze^- \rightleftharpoons$ 还原型	$\varphi^{\ominus}$/V
$2H_2SO_3(aq)+2H^+(aq)+4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2+}(aq)+3H_2O(l)$	0.410 1
$Ag_2Cr_4(s)+2e^- \rightleftharpoons Ag(s)+CrO_4^{2-}$	0.445 6
$2BrO^-(aq)+2H_2O(l)+2e^- \rightleftharpoons Br_2(l)+4OH^-(aq)$	0.455 6
$H_2SO_3(aq)+4H^+(aq)+4e^- \rightleftharpoons S(s)+3H_2O(l)$	0.449 7
$Cu^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0.518 0
$TeO_2+4H^+(aq)+4e^- \rightleftharpoons Te(s)+2H_2O(l)$	0.528 5
$I_2(s)+2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	0.534 5
$MnO_4^-(aq)+e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}(aq)$	0.554 5
$H_3AsO_4(aq)+2H^+(aq)+4e^- \rightleftharpoons H_3AsO_4(aq)+H_2O(l)$	0.574 8
$MnO_4^-(aq)+2H_2O(l)+3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s)+4OH^-(aq)$	0.596 5
$2BrO_3^-(aq)+3H_2O(l)+6e^- \rightleftharpoons Br^-(aq)+6OH^-(aq)$	0.612 6
$MnO_4^{2-}(aq)+2H_2O(l)+2e^- \rightleftharpoons MnO_2(s)+4OH^-(aq)$	0.617 5
$2HgCl_2(aq)+2e^- \rightleftharpoons HgCl_2(s)+2Cl^-(aq)$	0.657 1
$ClO_2^-(aq)+H_2O(l)+2e^- \rightleftharpoons ClO^-(aq)+2OH^-(aq)$	0.680 7
$O_2(g)+2H^+(aq)+4e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	0.694 5
$Fe^{3+}(aq)+e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	0.769
$Hg_2^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	0.795 6
$NO_3^-(aq)+2H^+(aq)+e^- \rightleftharpoons NO_2(g)+H_2O(l)$	0.798 9
$Ag^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	0.799 1
$[PtCl_4]^{2-}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Pt(s)+4Cl^-(aq)$	0.847 3
$Hg^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	0.851 9
$HO_2^-(aq)+H_2O(l)+2e^- \rightleftharpoons 3OH^-(aq)$	0.867 0
$ClO_2^-(aq)+H_2O(l)+2e^- \rightleftharpoons Cl^-(aq)+2OH^-(aq)$	0.890 2
$2Hg^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(l)$	0.908 3
$NO_3^-(aq)+3H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons HNO_2(aq)+H_2O(l)$	0.927 5
$NO_3^-(aq)+4H^+(aq)+3e^- \rightleftharpoons NO(g)+H_2O(l)$	0.963 7
$HNO_2(aq)+H^+(aq)+e^- \rightleftharpoons NO(g)+H_2O(l)$	1.04
$NO_2(g)+H^+(aq)+e^- \rightleftharpoons HNO_2(aq)$	1.056
$ClO_2(aq)+e^- \rightleftharpoons ClO_2^-(aq)$	1.066
$Br_2(l)+2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	1.077 4
$ClO_3^-(aq)+3H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons HClO_2(g)+H_2O(l)$	1.157
$ClO_2(aq)+H^+(aq)+e^- \rightleftharpoons HClO_2(aq)$	1.184
$2IO_3^-(aq)+12H^+(aq)+10e^- \rightleftharpoons I_2(s)+6H_2O(l)$	1.209
$ClO_4^-(aq)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons ClO_3^-(aq)+H_2O(l)$	1.226

续表

电极反应 氧化型 + ze^- ⇌ 还原型	$\varphi^\ominus$/V
$O_2(g)+4H^+(aq)+4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	1.229
$MnO_2(s)+4H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}+2H_2O(l)$	1.229 3
$O_3+H_2O(l)+2e^- \rightleftharpoons O_2(g)+2OH^-(aq)$	1.247
$Tl^{3+}+2e^- \rightleftharpoons Tl^+(aq)$	1.280
$2HNO_2(aq)+4H^+(aq)+4e^- \rightleftharpoons N_2O(g)+3H_2O(l)$	1.311
$Cr_2O_7^{2-}(aq)+14H^+(aq)+6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq)+7H_2O(l)$	(1.33)
$Cl_2(g)+e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	1.360
$2HIO(aq)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons I_2(g)+2H_2O(l)$	1.431
$PbO_2(aq)+4H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq)+2H_2O(l)$	1.458
$Au^{3+}(aq)+3e^- \rightleftharpoons Au(s)$	(1.50)
$Mn^{3+}(aq)+e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq)$	(1.51)
$MnO_4^-(aq)+8H^+(aq)+5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(g)+4H_2O(l)$	1.512
$2BrO_3^-(aq)+12H^+(aq)+10e^- \rightleftharpoons Br_2(l)+6H_2O(l)$	1.513
$Cu^{2+}(aq)+2CN^-(aq)+e^- \rightleftharpoons Cu(CN)_2^-(aq)$	1.580
$H_5IO_6(aq)+H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons IO^{3-}(aq)+3H_2O(l)$	(1.60)
$2HBrO(aq)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons Br_2(l)+2H_2O(l)$	1.604
$2HClO(aq)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons Cl_2(g)+2H_2O(l)$	1.630
$HClO_2(aq)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons HClO(aq)+H_2O(l)$	1.673
$Au^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Au(s)$	(1.68)
$MnO_4^-(aq)+4H^+(aq)+3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s)+2H_2O(l)$	1.700
$H_2O_2(aq)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	1.763
$S_2O_8^{2-}(aq)+2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2+}$	1.939
$Co^{3+}(aq)+e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(aq)$	1.59
$Ag^{2+}(aq)+e^- \rightleftharpoons Ag^+(aq)$	1.989
$O_3(g)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons O_2(g)+H_2O(l)$	2.075
$F_2(g)+2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	2.889
$F_2(g)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons 2HF(aq)$	3.076

附录 4　常见难溶化合物的溶度积常数（18℃）

化学式	$K_{sp}^{\ominus}$	化学式	$K_{sp}^{\ominus}$
AgAc	1.9×10^{-3}	$Ca_3(PO_4)_2$（低温）	2.1×10^{-33}
Ag_3AsO_4	1.0×10^{-22}	$CaSO_4$	7.1×10^{-5}
AgBr	5.3×10^{-13}	$Cd(OH)_2$（沉淀）	5.3×10^{-15}
AgCl	1.8×10^{-10}	$Ce(OH)_3$	(1.6×10^{-20})
Ag_2CO_3	8.3×10^{-12}	$Ce(OH)_4$	(2×10^{-28})
Ag_2CrO_4	1.1×10^{-12}	$Co(OH)_2$（陈化）	2.3×10^{-16}
AgCN	5.9×10^{-17}	$Co(OH)_3$	(1.6×10^{-44})
$Ag_2C_2O_4$	5.3×10^{-12}	$Cr(OH)_3$	(6.3×10^{-31})
AgIO	3.1×10^{-8}	CuBr	6.9×10^{-9}
AgI	8.3×10^{-17}	CuCl	1.7×10^{-7}
Ag_2MoO_4	2.8×10^{-12}	CuCN	3.5×10^{-20}
$AgNO_2$	3.0×10^{-5}	CuI	1.2×10^{-12}
Ag_3PO_4	8.7×10^{-17}	CuSCN	1.8×10^{-13}
Ag_2SO_4	1.2×10^{-5}	$CuCO_3$	(1.4×10^{-10})
Ag_2SO_3	1.5×10^{-14}	$Cu(OH)_2$	(2.2×10^{-20})
AgSCN	1.0×10^{-12}	$Cu_2P_2O_7$	7.6×10^{-16}
$Al(OH)_3$（无定形）	(1.3×10^{-33})	$FeCO_3$	3.1×10^{-11}
AuCl	(2.0×10^{-13})	$Fe(OH)_2$	4.86×10^{-17}
$AuCl_3$	(3.2×10^{-25})	$Fe(OH)_3$	2.8×10^{-29}
$BaCO_3$	2.6×10^{-9}	$HgCO_3$	3.7×10^{-17}
$BaCrO_4$	1.2×10^{-10}	$HgBr_2$	6.3×10^{-20}
BaF_2	1.8×10^{-7}	Hg_2Cl_2	1.4×10^{-18}
$Ba(NO_3)_2$	6.1×10^{-4}	Hg_2CrO_4	(2.0×10^{-9})
$Ba_3(PO_4)_2$	(3.4×10^{-23})	HgI_2	2.8×10^{-29}
$BaSO_4$	1.1×10^{-10}	Hg_2I_2	5.3×10^{-29}
$Be(OH)_2$	6.7×10^{-22}	Hg_2SO_4	7.9×10^{-7}
$Bi(OH)_3$	(4×10^{-31})	$K_2[PtCl_6]$	7.5×10^{-6}
BiI_3	7.5×10^{-19}	Li_2CO_3	8.1×10^{-4}
BiOBr	6.7×10^{-9}	LiF	1.8×10^{-3}
BiOCl	1.6×10^{-8}	Li_3PO_4	(3.2×10^{-9})
$BiONO_3$	4.1×10^{-5}	$MgCO_3$	6.8×10^{-6}
$CaCO_3$	4.9×10^{-9}	MgF_2	7.4×10^{-11}
$CaC_2O_4\cdot H_2O$	2.3×10^{-9}	$Mg(OH)_2$	5.1×10^{-12}
$CaCrO_4$	(7.1×10^{-4})	$Mg_3(PO_4)_2$	1.0×10^{-34}
CaF_2	1.5×10^{-10}	$MnCO_3$	2.2×10^{-11}
$Ca(OH)_2$	4.6×10^{-6}	$Mn(OH)_2$（am）	2.1×10^{-13}
$CaHPO_4$	1.8×10^{-7}	$NiCO_3$	1.4×10^{-7}

续表

化学式	$K_{sp}^{\ominus}$	化学式	$K_{sp}^{\ominus}$
$Ni(OH)_2$(新制)	5.0×10^{-16}	$Sn(OH)_4$	(1×10^{-56})
$PbCO_3$	1.5×10^{-13}	$SrCO_3$	5.6×10^{-10}
$PbBr_2$	6.6×10^{-6}	$SrCrO_4$	(2.2×10^{-5})
$PbCl_2$	1.7×10^{-5}	$SrSO_4$	3.4×10^{-7}
$PbCrO_4$	(2.8×10^{-13})	TlCl	1.9×10^{-4}
PbI_2	8.4×10^{-9}	TlI	5.5×10^{-8}
$Pb(N_3)_2$	2.0×10^{-9}	$Tl(OH)_3$	1.5×10^{-44}
$Pb(OH)_2$	1.43×10^{-20}	$ZnCO_3$	1.2×10^{-10}
$PbSO_4$	1.8×10^{-8}	$Zn(OH)_2$	6.8×10^{-17}
$Sn(OH)_2$	5.0×10^{-27}		

参考书目

[1] 窦英,张桂香,迟玉中,等,大学化学实验——无机及分析化学实验分册.2版.天津:天津大学出版社,2015.

[2] 范勇,屈学俭,徐家宁.基础化学实验(无机化学实验分册).2版.北京:高等教育出版社,2015.

[3] 王英华,魏士刚,徐家宁.基础化学实验(化学分析实验分册).2版.北京:高等教育出版社,2015.

[4] 屈芸,林小云.大学化学实验.北京:高等教育出版社,2014.

[5] 北京大学化学与分子工程学院分析化学教学组.基础分析化学实验.3版.北京:北京大学出版社,2010.

[6] 范星河,李国宝.综合化学实验.北京:北京大学出版社,2009.

[7] 孟长功,辛剑.基础化学实验.2版.北京:高等教育出版社,2009.

[8] 高绍康.基础化学实验.北京:化学工业出版社,2013.

[9] 杨芳,郑文杰.无机化学实验.北京:化学工业出版社,2014.

[10] 高敏,胡敏,和玲.无机与分析化学实验.西安:西安交通大学出版社,2015.



ISBN 978-7-04-053387-3

9 787040 533873 >

定价 32.50 元