

第二章 分析化学实验要求和预习要点

2.1 目的和要求

分析化学实验是化学和应用化学专业学生的主要基础课之一，它既是一门独立的课程又需要与分析化学理论课紧密结合。本课程的目的和任务是：

(1) 学习掌握定量分析化学实验的基本知识、基本操作、基本技能、典型的分析方法和实验数据处理方法。

(2) 确立“量”的概念、“误差”和“偏差”的概念及“有效数字”的概念，了解并能掌握影响分析结果的主要因素和关键环节，合理地选择实验条件和实验仪器，以确保定量结果的可靠性。

(3) 通过实验加深对有关理论的理解并能灵活运用所学理论知识和实验知识指导实验设计及操作，提高分析和解决实际问题的能力，培养创新意识和科学探索的兴趣。为将来的独立科研工作打下坚实的基础，

(4) 培养严谨的、实事求是的实验态度、良好的科学作风和实验素养。

2.2 分析化学实验教学特点和目标

2.2.1 课程特色

本课程分 I 型、II 型二种类型，I 型是化学与材料学院、地球和空间科学学院环境化学和地球化学专业本科生的必修课，学时数为 72；II 型为化学系和材料化学专业本科生增开的必修课，学时数为 72，也是其它院系本科生的选修课。I 型实验是以基本操作、基本技能和基本方法的验证性实验训练为主，以综合实验、设计实验为辅。II 型实验是在进一步增强 I 型实验的基础上，以综合实验为主，并注重学生能力和素质的协调发展。

先选课要求：分析化学，无机化学，无机化学实验

2.2.2 分析化学实验内容介绍

分析化学 I 型实验内容

分析化学实验 I 型主要以培养学生的实验技能、实验作风和科学意识为主的一门课程。由于分析化学实验自身“定量”的特点，在培养学生的综合实验素质方面呈现它的独到之处。因为“定量”的要求，学生要做好分析化学实验就必须具有规范的基本操作、认真的实验态度、严谨的实验作风。特别需要说明的是，针对分析化学实验的特点，实验室制定了一系列相关规则，如对实验原始数据的要求、对实验纪律的要求、对实验预习的要求、对实验报告的要求等，因而有利于培养学生良好的实验素养和实事求是的科学学习习惯。

由于分析化学实验 I 型自身的定位，其实验内容主要以基本操作练习和验证性实验为主，如滴定分析基本操作和未知碱的滴定、有机酸摩尔质量的测定、返滴定法测定铝样中的铝、配位置换法测定铜合金中的铜、高锰酸钾法测定白云石中的钙、无汞盐法测定铁矿石中的全铁等。通过这些实验培养学生实验的动手能力和科研意识，同时，让学生了解分析化学实验的基本方法。在此基础上，I 型实验安排了设计实验，如自选样品中钙的测定、铝合金多组分分析、药剂中醋酸和钙、镁分析等。设计实验拟在让学生了解科研的基本思路和做法，同时也有利于激发学生对科学实验的兴趣。

分析化学 II 型实验内容

分析化学实验 II 型是以综合型实验为主导的实验模式，是在 I 型实验的基础上，培养学生科研能力和创新意识。实验内容包括无机材料、有机材料和高分子材料的合成，改性及应用。应用涉及到生物、材料、医药、环境、食品等多个领域。如甲基橙的合成、变色域确定和离解常数测定、PVA 亲和膜的制备及应用、SDS 在氧化铝表面的自组装及用于处理环境废水中的重金属离子、聚乙二醇盐-水体系萃取分离钴离子、类脂质体包封药物（阿司匹林）及缓控作用研究、绿茶中茶多糖的提取和相关成分分析、羟基磷灰石的制备及组成测定、四氧化三铁纳米粒子的制备、改性及应用等。

这些综合和研究型实验都和当前科学研究的热点相关，因此，这些实验的开设不仅可明显增强同学们的科研能力，更重要的是有利于创新意识和能力的培养。如糖和蛋白、核酸一样是重要的生命信息分子，目前对糖及糖化合物的关注日益增强，利用茶多糖提取这个实验是想让同学们进一步了解这种物质，激发同学们的兴趣，同时也能使同学们掌握生物物质常见的提取、分离、富集和分析方法。类脂质体包封药物、氧化铝的表面修饰、聚乙二醇液-液萃取体系都和表面活性剂自组装形成的分子有序组合体有关，它是一种超分子结构，且有至少一级纳米尺度，属于介于宏观和微观之间的物质形态。目前，介观尺度物质的神奇特性正逐步被人们认识，并激起众多领域学者极大的科学热情。通过这个实验，可拓宽学生们的视野，了解神奇的介观世界。PVA 亲和膜这个实验是利用亲和高分子膜分离和制备生物物质等的例子。膜分离和表面活性剂萃取是当代生物制备过程中常用且有效的分离手段，是学生有必要掌握的重要的技术之一。四氧化三铁纳米粒子的制备、羟基磷灰石的制备实验都是材料科学和其他学科如生物、环境、药物等交叉渗透的范例。前者是磁性材料，可应用于生物、环境和机械等众多领域，也可用于在线分析系统；后者是一种生物陶瓷，在医学领域中应用广泛。

由于这些新增实验内容具有综合性和设计性的特点，再加上涉及的实验内容趋向前沿且体现了学科间的交叉和融合，应用的技术手段也很丰富，因而可充分地调动学生主观能动性和积极性。

设计实验说明

一、目的

1. 使学生在天平称量、酸碱滴定、配位滴定和氧化还原滴定等一系列的基本操作训练基础上，进一步熟悉和巩固有关知识和实验操作技能。

2. 培养学生独立操作、独立分析问题和解决问题的能力。
3. 训练学生灵活运用所学到的知识，并拟定出滴定分析或所学到的其他分析方案。

二、实验内容

1. 高锰酸钾测定过氧化氢。
2. 活性氧化铝的制备、表征及铝含量测定。
3. 果汁中维生素 C 的测定。
4. 黄铜中铜、锌含量的测定。
5. DNA 与中性红的相互作用及用于 DNA 的测定。
6. 磁性四氧化三铁粒子的表面改性及应用。
7. 医用阿司匹林的制备及测定。
8. 工业苯酚纯度的测定。
9. 自选样品中钙的测定。
10. 氯化铵和盐酸混合液中氯化铵和盐酸的测定。
11. 铜-EDTA 配合物制备及组成测定
12. 蛋白质分析方法评价及验证
13. 菠菜色素的提取和分离
14. 牛奶中酪蛋白和乳糖的分离及纯度分析
15. 大豆卵磷脂的提取及总量测定
16. 水溶性壳聚糖的制备、理化性质及应用

三、要求

1. 每个学生根据所选定的实验题目，首先查阅有关的参考资料，并做详细记录。
2. 拟定出初步分析方案，注明所用试剂，方法原理，选择何种指示剂，试样取量和分析结果计算。
3. 初步方案拟定好后交老师审阅，批准后若有条件可按方案进行实验。
4. 最后写出实验报告，总结实验情况。
5. 分组讨论各个方案的优缺点，交谈实验收获。

开放实验内容介绍

开放实验的设立为对科学研究有浓厚兴趣的同学们提供一个平台，利用这个平台，同学们可充分发挥自己的想象翱翔在科学的海洋里，即可丰富自己的课余生活，又能积累知识、提高科学素养。为自己未来光明灿烂的人生，增添多彩的一笔。

感兴趣者可利用课余时间或假期选做开放实验，实验内容可自带，也可由开放实验室提供。前者需预先将实验方案提交开放实验室，以便了解方案的可行性和准备实验。

开放实验的建立是基础化学实验 II 的加强和补充。因完成基础化学实验 II 需较长的时间，对非化学专业的学生或化学专业高年级学生或低年级的研究生，可能因兴趣或专业方向的原因，需在某个方面得到进一步的培训和提高。因此，时宜的开放实验的开设可为这些同学提供一个提高自己和展示自己的机会。

开放实验室提供的实验课题：

- 实验一 水样中溶解氧的测定
- 实验二 绿茶中茶多糖的提取和含量测定
- 实验三 乙二胺四乙酸铁钠的制备及组成分析
- 实验四 开管毛细管预富集结合流动注射法测定铜
- 实验五 季铵盐改性土壤对水中苯酚的吸附及去除效果分析
- 实验六 聚乙烯吡咯烷酮-盐-水液固萃取体系分离溶菌酶
- 实验七 碱式硫酸铜超微粒子的制备及纯度分析
- 实验八 类脂囊泡的制备及用于磺基水杨酸的包封
- 实验九 MCM-41 型介孔分子筛的合成及其化学修饰
- 实验十 海藻酸盐微胶囊的制备、药物包封及缓控释分析
- 实验十一 纳米羟基磷灰石材料的制备及成分分析
- 实验十二 微孔滤膜富集测定食品中微量铁

2.2.3 主要实验技能

(1) 玻璃量器及常用器皿的洗涤方法。(2) 精确称量。(3) 常量分析中各类溶液(包括标准溶液)的配制与标定。(4) 样品的溶解及预处理。(5) 指示剂的选择及滴定终点的控制。(6) 滴定管、移液管、容量瓶等的操作。(7) 纯净沉淀的制备及过滤、洗涤、干燥。(8) 分光光度计(单光束、双光束)、pH计、磁力搅拌器(包括集热式)、多功能振荡器、超声清洗仪、离心机、干燥箱(包括真空式)、马夫炉、冷冻干燥机等仪器的正确操作。(9) 查阅分析化学手册及有关资料。

2.2.4 主要培养的实验素养

严谨的科学态度、细致的工作作风、实事求是的数据报告；良好的实验习惯(准备充分、操作规范，记录简明，台面整洁、实验有序，良好的环保和公德意识)；团结协作精神；认真观察实验现象、科学分析实验数据；强烈的求知欲望。

2.2.5 着重培养的实验能力

能力主要是指以下几个方面：动手能力、理论联系实际的能力、设计实验的能力、创新能力、独立分析解决实际问题的能力、查阅手册资料并运用其数据资料的能力以及归纳总结(实验报告)的能力等。在整个实验过程中，要利用一切环节进行能力的训练。开设“自拟方案实验”(简称“设计实验”)是训练和考查学生综合能力的重要教学环节之一。设计实验的题目提前两周~一个月公布，学生选定题目后在两周内进行准备。查阅有关资料，拟定实验方案(提倡讨论)，然后在实验过程中进行试验和改进(双休日开放实验室)，最后写出实验报告，并在实验室进行交流、讨论，由教师进行总结，使学生的思路和认识得到升华。

2.2.6 对实验数据和实验结果的要求

- (1) 了解原始数据和一般实验数据的区别，学会在分析化学实验中正确使用有效数字。
- (2) 实验中所有测量数据都要随时记在专用的记录本上，不可记在其他任何地方，记录的数据不得随意进行涂改。
- (3) 常量分析中的典型实验，其平行实验数据之间的平均偏差不超过 $\pm 0.2\%$ ；实验结果的误差应不超过 $\pm 0.8\%$ 。

2.3 分析化学实验课程要求

2.3.1 对实验课程的要求

1. 课前应认真预习，明确实验目的和要求，了解实验的内容、方法和基本原理包括实验内容涉及的一些基本操作，并写好实验预习报告。

2. 实验中要认真操作，仔细观察各种现象，根据原始记录，认真地分析问题、处理数据，写出实验报告。

3. 实验操作要求独立完成，但有关实验方面的问题可与老师和同学讨论。

4. 对原始数据的要求：

- (1) 原始数据必须用圆珠笔、水笔或钢笔写，不能用铅笔；
- (2) 原始数据必须及时记录，而且要记在报告本上，并注意有效数字；
- (3) 原始数据不能任意涂改，若确实记错了，需经老师核对后，方可改正；
- (4) 原始数据必须保留，不能撕掉。

5. 对实验报告的要求

- (1) 实验目的
- (2) 实验原理
- (3) 主要仪器与试剂
- (4) 实验步骤及现象
- (5) 数据处理
- (6) 讨论

注意：①实验报告本要编上号，报告本要求用练习簿；

②报告本当天交。

2.3.2 实验室守则

(1) 实验时应遵守操作规则。注意安全，爱护仪器，节约试剂；

(2) 遵守纪律，不迟到，不早退，若迟到十五分钟以上，当天的实验成绩取消；保持室内安静，不要大声谈笑，做完实验后，将报告本交给任课老师后，方可离开；

(3) 不能无故不来做实验，若确有特殊情况（如生病）不能按时来做实验的，需医生证明和请假条，在实验前带给任课老师；

(4) 不准许将食品等带入实验室，更不允许在实验室吃东西。

2.4 实验成绩评定的量化标准

2.4.1 实验前预习情况

凡未进行预习的学生一律不得进行实验。指导教师实验前必须检查学生预习情况，根据预习是否认真，是否写好部分实验报告并列好有关记录表格，对老师的提问是否能准确地回答等，给予评分，实验成绩评分权重为 0.10。

2.4.2 实验态度和遵规守纪情况

凡迟到 15 min 者，虽允许实验，但本次实验记零分；实验不认真，态度不端正，不听从指导教师安排或有违反实验室规则和课堂纪律者，此项成绩记零分或酌情扣减。

2.4.3 实验操作技术规范情况

实验课的目的之一就是使学生正确、规范地掌握基本实验操作技术，指导教师应不厌其烦地示范，辅导学生进行操作，对于屡教不改的或明知故犯的学生，应扣减此项成绩，实验成绩评分权重为 0.20。

2.4.4 实验结果的准确度、精密度和有效数字的表达情况

凡抄袭他人数据和实验结果者，本次实验记零分，并不准重做。一次实验难有很好的准确度和精密度，指导教师评分时应注意这种情况，在一定的范围之内可以不扣分，结果相差太大，且精密度亦不好者，应令其重做，但实验成绩以前次实验结果为准。此项成绩的评定，应综合考虑实验态度，实验操作技术的情况进行扣减，此项实验成绩评分权重为 0.60。

2.4.5 实验报告的撰写情况

实验报告中的原始记录必须经指导教师签字后才有效，凡不及时将原始数据记在报告本上或任意涂改原始记录者，本次实验记零分，并不准重做。撰写实验报告，应做到字迹工整，数据可靠，图表正确，条理清楚，语言通畅，指导教师据此进行评分，实验成绩评分权重为 0.10。

2.5 分析化学实验前预习提要

2.5.1 分析化学实验预习的要求

(1) 掌握本实验所涉及到的实验操作规范，如玻璃仪器的清洗、天平称量、样品的溶解、样品的制备或预处理、定量转移溶液、(标准)溶液的配制、定量移液、滴定(包括滴定速

度控制、终点控制、读数等)及其它仪器的正确操作。

(2) 了解实验应用哪些玻璃仪器，应配制哪些溶液，实验每步的顺序，做每步前应做哪些准备，应注意什么问题。只有这样才能做到心中有数。

(3) 掌握实验原理，结合所学的理论知识了解实验内容中每个步骤设计的思路。换句话说，就是做到知其然，知其所以然。为你做好实验提供了自信的保证。

(4) 按照报告的规范要求，写出实验预习报告。

2.5.2 分析化学实验(预习)报告格式

(1) 实验目的

先预习，在了解实验原理和实验内容后，用自己的语言总结一下通过本实验可学到什么和掌握哪些实验技能。

(2) 实验原理

用化学反应式或跟实验原理相关的图片，再结合简明的文字表达实验原理。

(3) 实验所用的主要试剂和仪器

根据实验的需要，列出所需的玻璃仪器和需要配制的溶液(包括标准溶液)。

(4) 实验内容

按照实验步骤，分几段列出实验内容。比如，酸碱滴定法测定未知碱实验，实验内容一般可三部分。

①溶液配制；②盐酸溶液的标定；③未知碱的测定。

后两部分，提倡用流程图形式结合简明文字，按照实验的实际需要，列出实验的先后步骤。

(5) 实验数据和实验现象

根据实验需要，最好用表格的形式，记录实验数据。其中原始数据必须严格按照前述的要求记录并一定要注意有效数字的正确表达。

对实验过程中出现的一些实验操作或处理的方式以及产生的现象要如实记录，如返滴定法测定明矾中的铝时，在滴定前要利用硝酸调pH，用了几滴硝酸，颜色是如何变化的等都要及时记下来。这样做，一方面有利于实验的重复和对实验成败的分析；另一方面有利于发现一些新的实验现象或新的发现。

(6) 数据处理和结果讨论

对实验中记录的数据进行处理，计算实验结果。根据实验结果及实验过程中的一些实验现象对误差进行分析。

计算实验结果时，需列出计算公式，然后给出结果。计算过程应尽量简明，相应的误差或偏差也要算出，必要时，给出统计结果。

(7) 思考题

思考题要求在写预习报告时就做好，以加深对实验原理或过程的了解。

2.6 分析化学实验预习提要示例

充分预习是做好实验的前提，特别是较为复杂的实验。为了使同学们能很好地完成预习这个过程，下面就以几个不同类型的实验为例，提出预习和实验报告的模板，供同学们参考。

示例 1 分析化学基本操作练习和酸碱滴定法测定未知碱的浓度

(1)首先要了解定量分析的一些基本操作规范（见第四章分析化学实验基本操作部分），了解定量分析的基本步骤，影响定量分析实验结果的误差来源。

定量分析化学实验由于有“定量”的要求，涉及到的实验操作大多都有一定的规范性。这是做好定量分析化学实验的必要条件。因此，同学们在做定量分析化学实验之前，在思想上必需有“量”的概念和意识，必需严格按照“分析化学实验操作规范”（见实验教材化学实验基本操作部分）进行实验。故要求同学在实验前必须充分预习实验教材中化学实验基本操作部分，再结合实验时的演示和实际练习以便尽快掌握这些规范性实验操作。

定量分析化学实验操作一般有玻璃仪器洗涤、准确称量、溶解、定量转移溶液、溶液配制（或样品制备）、移液、滴定、终点判断、读数、结果计算几个步骤。而实验操作的每一步都直接影响到最后的实验结果。因此，实验前充分的准备（自信心的建立）、实验中胆大而又细致的练习和操作（实验技能的产生）和对实验现象的准确判断及分析（科研意识的培养）、实验后的认真总结（知识的积累和科研素质的提高）是分析化学实验的“三步曲”。

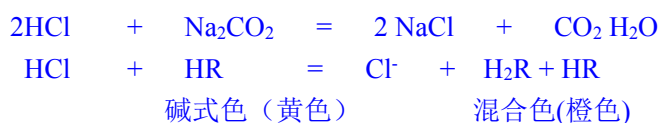
(2) 了解酸碱滴定法测定未知碱的原理，了解强酸强碱、弱酸弱碱、多元酸碱和混合酸碱滴定的区别。

强酸强碱滴定不存在反应完全程度和反应速度问题，只要选择好适合的指示剂，掌握了规范操作，一般很容易实现准确测量。弱酸弱碱首先要判断反应完成的程度，若能满足定量滴定的要求才可，其它同强酸强碱，一般也不存在反应速度问题。多元酸碱滴定相对比较困难，首先要考虑能否分步滴定，若可以，滴定到哪一步较为理想（这包括反应程度如何、指示剂选择、终点判别难易程度、滴定误差大小等）。由于多元酸碱自身的实际情况，滴定误差往往可以适当放宽（如误差要求由一般强酸强碱的 0.2% 到多元酸碱的 0.5%）。混合酸碱滴定首先要判断能否分别滴定，你需要测定其中哪一个酸碱或全部测定，然后根据实际需要选择指示剂等反应条件。

酸碱滴定法测定未知碱的原理：

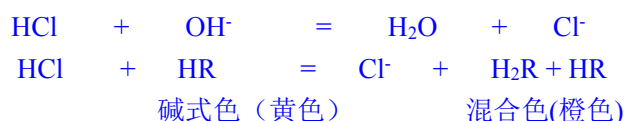
取未知碱溶液（或碱样经溶解后制备的溶液），加甲基橙（R）做指示剂，用盐酸标准溶液滴定至黄色突变成橙色即为终点。

第一步，盐酸的标定：



盐酸不是基准物质，无法直接配制标准溶液，通常需要采用标定法配制。实验中采用甲基橙做指示剂。

第二步，未知碱的测定：



同上，也采用甲基橙做指示剂。

(3) 结合实验内容的设计，了解定量分析化学实验的一般步骤和规范性操作要求。

步骤一、分析化学实验基本操作练习

分析化学实验因其定量的要求，对实验基本操作有一些规范性要求（见化学实验基本操作部分）。在预习时，除了要求了解这些规范性操作外，有必要了解这些仪器和操作的特点，这有助于了解这些规范的来由和正确掌握这些操作。

步骤二、溶液配制

(a) 一般溶液配制

如 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 或 NaOH 溶液的配制等。

因一般溶液只能得到大致浓度的溶液，所以在配制过程中，没有必要精确称量和量取。故固体一般用台秤（普通分析天平）称量，液体用量筒（或量杯）量取即可。

但也要注意，所有的溶液配制都必须用蒸馏水（包括所用的玻璃器皿在使用前也必须用蒸馏水润洗三遍）。而且最后必须放置到适合的容器中，摇匀后再用。碱性溶液和含氟的溶液需要在塑料瓶中保存。酸性溶液和盐类可保存在玻璃瓶中。见光易分解的溶液需要用棕色瓶并放在暗处保存。

(b) 标准溶液配制

标准溶液通过基准物质直接配制或通过标定后制备。

因标准溶液是准确浓度的溶液，所以在相关步骤中都要求精确。如需用精密分析天平（能称准至 0.1 mg ），基准物质溶解后必须被定量转移到容量瓶中备用或保存。

步骤三、标定和测定

1. HCl 浓度的标定为例：

在分析天平上用称量瓶准确称取无水碳酸钠 $1.2 \text{ g} \sim 1.5 \text{ g}$ （用什么称量方法，称量时应注意什么问题？），置于 250 mL 烧杯中，加 50 mL 水（用什么量取，加水多少有影响吗？）搅拌溶解后，定量转入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀备用。

用移液管移取 25.00 mL 上述 Na_2CO_3 标准溶液于 250 mL 锥形瓶中，加 1 滴甲基橙作指示剂（可否用酚酞作指示剂？），用 HCl 溶液滴定至溶液刚好由黄色变为橙色（为何不滴定到红色为终点？）即为终点，记下所消耗的 HCl 溶液的体积。平行标定三份。计算出 HCl 溶液的浓度和偏差（标准偏差、平均偏差、还是…，为什么要计算这种偏差？）。

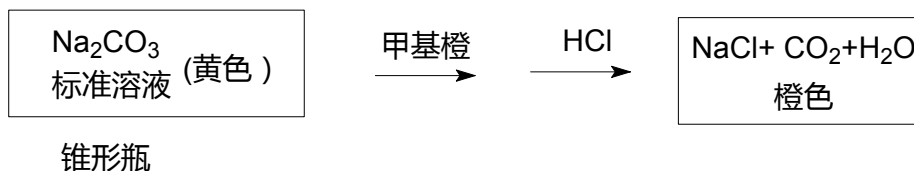
2. 未知碱浓度的测定

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

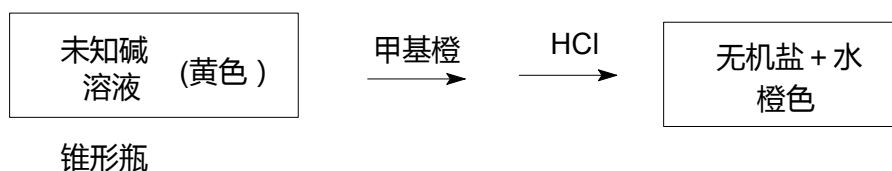
三份。计算出未知碱（一元强碱）溶液的浓度。

若测定的未知碱是一元强碱（如氢氧化钠），你认为标定和测定步骤中在操作上应有什么不同？在上述实验中，标定和滴定对过程的控制有什么不同？

附步骤一 HCl 标定的流程图模式：



附步骤二 未知碱测定的流程图模式：



示例 2 返滴定法测定明矾中的铝（验证型实验-配位滴定）

(1)首先要了解明矾的组成，了解铝的大致含量有多少，了解有无对返滴定法测定铝的干扰成分（通过网络、书籍、期刊等）。

KAl(SO₄)₂·12H₂O，十二水合硫酸铝钾，无色晶体，能与水反应生成氢氧化铝。试样中铝的质量百分数的理论值为 5.687%。由此可知，可用 EDTA 法测定明矾中的铝，且没有共存离子的干扰。

(2) 了解返滴定法测定铝的原理，有无其它可以测定明矾中铝的方法。

铝离子是金属离子，而且氧化还原性也很弱，故用酸碱滴定和氧化还原滴定都比较困难，因此采用络合滴定是测定铝离子较为可行的方法。除了络合滴定法，重量分析也是测定铝可选的方法之一。但重量分析一般操作麻烦，且耗时长。

铝离子容易水解，容易形成多羟基配合物，在较低酸度时还会形成含有羟基的 EDTA 配合物，同时 Al³⁺与 EDTA 配合的速率较慢，而且对二甲酚橙指示剂有封闭作用。因此，用 EDTA 络合滴定法滴 Al³⁺时，不用直接滴定，而通常采用返滴定或置换滴定法。

返滴定法是先首先用酸溶解氧化铝，并调节 pH 到 3~4，加入一定量（过量）的 EDTA 溶液并煮沸，使 Al³⁺与 EDTA 完全配合，冷却后调节溶液 pH 至 5~6，以二甲酚橙为指示剂，用 Pb²⁺标准溶液滴定剩余的 EDTA，因为铝和 EDTA 是 1:1 的络合物，所以 EDTA 的量（物质的量：mol）与 Pb²⁺标准溶液的量之差即为铝的量。

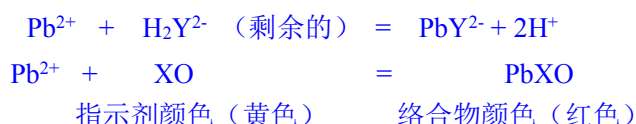
返滴定法测定铝的原理：

第一步是加一定量过量的 EDTA 二钠盐（简称：EDTA），让 Al^{3+} 与 EDTA 充分反应完全，要做到这一点，反应的酸度和温度的控制至关重要。选择 pH3~4，一方面是防止 Al^{3+} 的水解；另一方面是保证 Al^{3+} 与 EDTA 反应完全。加热煮沸 5min 是为了加速 Al^{3+} 与 EDTA 的反应。



实验中采用二甲酚橙（XO）做指示剂。

第二步是 Al^{3+} 与 EDTA 反应完全后，剩余未反应的 EDTA 用 Pb^{2+} 标准溶液滴定。这一步要注意的仍然是酸度的控制，前面反应的 pH 是 3~4，但滴定时应控制在 pH5~6。用二甲酚橙做指示剂，由黄色突变到紫红色即为终点。



置换滴定法是首先用酸溶解氧化铝，并调节 pH 到 3~4，加入过量的 EDTA 溶液并煮沸，使 Al^{3+} 与 EDTA 完全配合，冷却后调节溶液 pH 至 5~6，以二甲酚橙为指示剂，用 Pb^{2+} 标准溶液滴定剩余的 EDTA（不用记录体积），然后加入过量的 NH_4F ，加热至沸，使 Al-EDTA 配合物与 F⁻ 之间发生置换反应，释放出与 Al^{3+} 等摩尔的 EDTA，反应式为：



释放出来的 EDTA 再用 Pb^{2+} 标准溶液滴定，消耗的 Pb^{2+} 标准溶液的量即为铝的量。

比较返滴定法和置换滴定法，它们各有所长。返滴定法步骤少，操作较为简单，故而可能引入的误差也小。但不能消除其它常见金属离子的干扰。置换滴定法虽相对较为麻烦，但对于复杂的体系，如合金、矿样等，可消除大部分共存离子的干扰。本实验中是测定明矾中的铝，不存在共存的干扰离子，故选择返滴定法较好。

(3) 结合所学的理论知识，了解实验步骤的设计思想，真正做到知其然，也知其所以然。

步骤一、EDTA 溶液的标定

移取 25.00 mL EDTA 溶液于 250 mL 锥形瓶中，加水 50 mL（为什么要加水？），加入 2 滴二甲酚橙、5 mL 20% 六亚甲基四胺（起什么作用？加多加少有无影响？），用 1:1 HNO_3 调至刚变亮黄（调到刚变亮黄的目的是什么？），用铅标准溶液滴定至红紫色。平行标定三份。求出 EDTA 溶液的浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

步骤二、试样分析

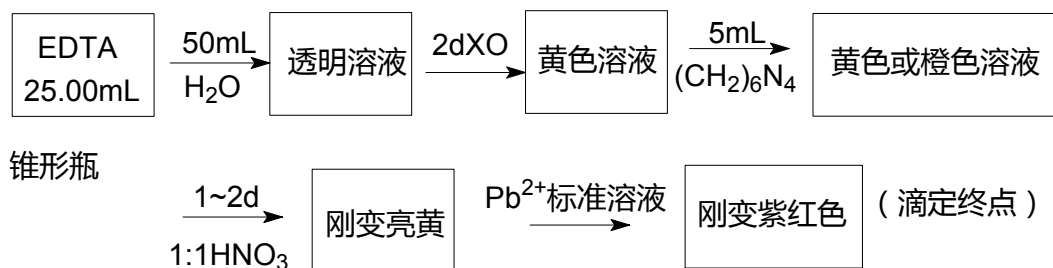
准确称取 0.24~0.26 g（称多称少有没有影响？）试样三份分别置于 250 mL 锥形瓶中，加水 25 mL 溶解（加多加少有无影响？），再加入 EDTA 标准溶液 50.00 mL（用什么移取？），二甲酚橙 1 滴，摇匀，用 1:1 氨水调至溶液显紫红色（调到紫红色表示什么？），再用 1:1 HNO_3 调至刚变亮黄（调到亮黄表示什么），并过量 2 滴。煮沸 5 分钟。冷却后补加二甲酚橙 1 滴

(为什么要补加指示剂?)、六亚甲基四胺 5 mL，再用 1:1 HNO₃ 调至刚变亮黄，用铅标准溶液滴定至红紫色即为终点。计算试样中铝的质量百分数。

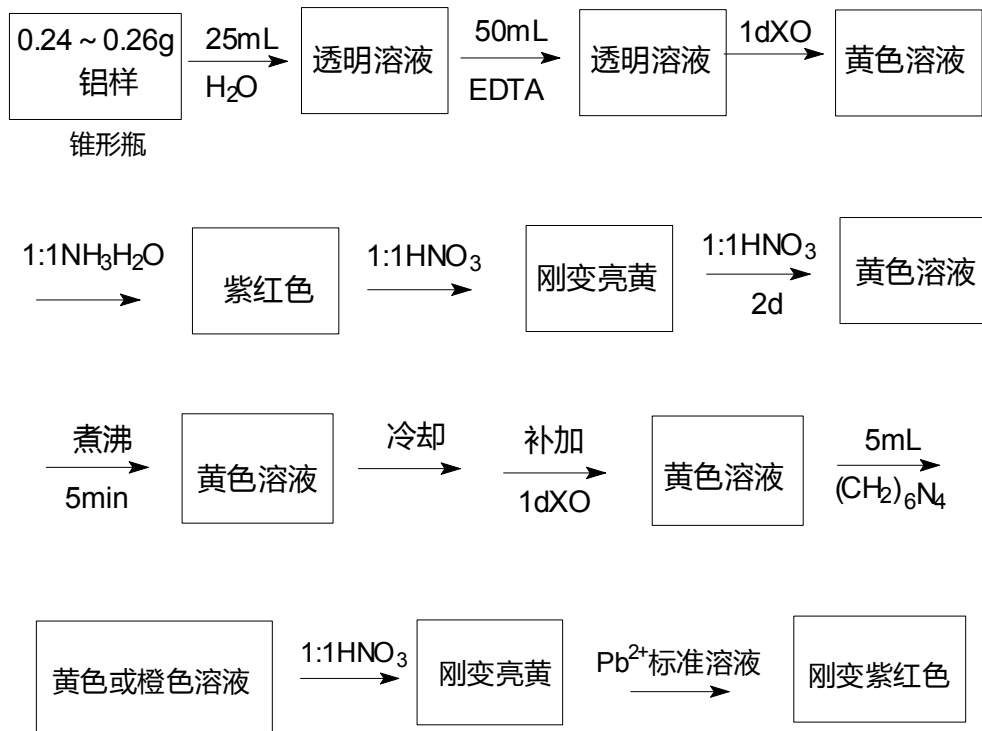
问题：本实验中，EDTA 标定时，用 EDTA 来滴定 Pb²⁺ 标准溶液可不可以？本实验中，用什么基准物质来标定 EDTA 最好？

在预习过程中，要求同学们对实验步骤中提到的问题逐一思考，找到满意的答案。这样做不仅有利于学生加深对所学理论知识的理解；而且也有利于提高学生分析问题和解决问题的能力。

附步骤一 EDTA 标定的流程图模式：



附步骤二铝样测定的流程图模式：



示例3 无汞盐法测定赤铁矿中的铁含量（验证型实验-氧化还原滴定）

(1)首先要了解赤铁矿的组成，了解铁的大致含量有多少，了解有哪些方法可测定赤铁矿中的铁，干扰成分如何？（通过网络、书籍、期刊等）

赤铁矿中主要成分为 Fe_2O_3 ，即氧化铁。自然界中 Fe_2O_3 的同质多象变种已知有两种，即 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，其中 Fe 的质量分数约为 60 % 左右。前者在自然条件下稳定，称为赤铁矿；后者在自然条件下不如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 稳定，处于亚稳定状态，称之为磁赤铁矿。

常含类质同象混入物 Ti、Al、Mn、 Fe^{2+} 、Ca、Mg 及少量 Ga 和 Co。

由所学的理论知识可知，测定矿石中的铁，可采用的方法主要有：络合滴定法、氧化还原滴定法、重量法等。比较这些方法，我们不难推断，对于矿石中铁含量的分析，采用络合滴定时，即使把铁氧化到三价，也存在 Ga 的干扰消除困难和 Fe-EDTA 颜色对终点干扰等问题；采用重量法时，同样存在操作麻烦和耗时长等问题而难以快速准确测定。因此，常规的方法是采用氧化还原滴定。

常见的氧化还原滴定中，有高锰酸钾法、重铬酸钾法和铈盐法。其中铈盐法因铈的价格较贵（特别是高纯的铈氧化物），而化学分析用量大，难以实际应用；高锰酸钾法氧化能力强，而且一般不需再用其它指示剂，但高锰酸钾配制麻烦且需要标定，标定和滴定时的温度也难以控制，故也不常用；因此可知，重铬酸钾法是一个较为理想的选择。

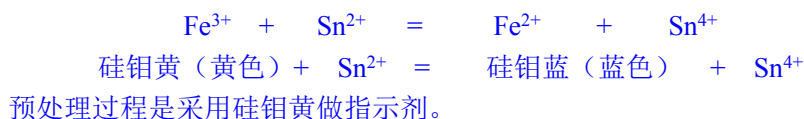
采用重铬酸钾法时，一般是先采用还原的方法将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ，然后再用重铬酸钾滴定。可见，只要选用合适的还原剂，如 Sn^{2+} ，即可实现还原 Fe^{3+} 成 Fe^{2+} ，而 Ti(IV)、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 不被还原，而 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 因难以被氧化，故可准确测定铁矿石中的全铁。

(2) 了解重铬酸钾法测定全铁的原理，若要分别测定样品中的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 又应该如何？。

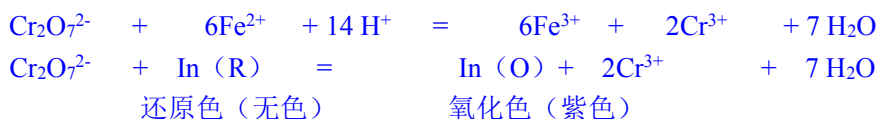
重铬酸钾法测定全铁时，先将矿石溶解，然后控制温度在 60°C 以上，用 Sn^{2+} 将样品中 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ；然后冷至室温，用硫酸-磷酸控制酸度和消除 Fe^{3+} 颜色干扰，用二苯胺磺酸钠做指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定至紫红色即为终点。

重铬酸钾法测定全铁的原理：

第一步是铁矿石的氧化还原预处理。样品经盐酸溶解后，溶液中应有 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、Ti(IV) 等，用 Sn^{2+} 还原，溶液的组成应该是 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、Ti(IV) 等，这一步一定要注意温度的控制，同时也要防止还原过量 and 还原后的 Fe^{2+} 被氧化。经 Sn^{2+} 还原后，即制备了含 Fe^{2+} 的样品溶液。



第二步是将制备好的含 Fe^{2+} 的样品用重铬酸钾法测定。这一步主要是注意硫-磷混酸的作用，同时注意滴定速度的控制。



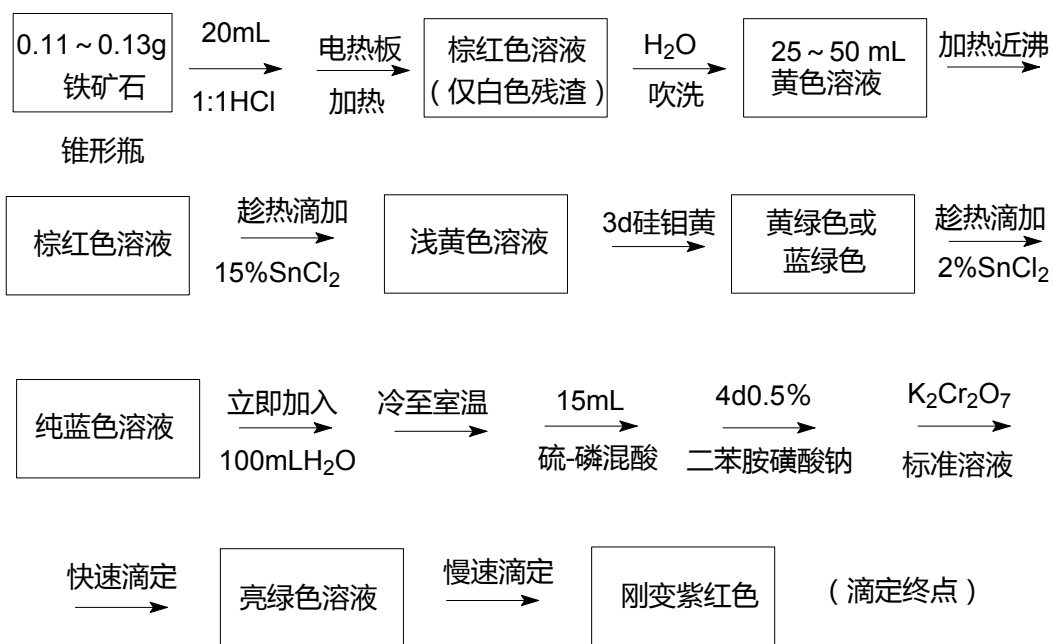
滴定过程采用二苯胺磺酸钠做指示剂。

若要分别测定 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} ，最关键的问题是在溶解样品过程中如何防止 Fe^{2+} 的氧化。因为在常规的样品处理过程中，都是在高酸度和高温条件下，此时 Fe^{2+} 很容易被空气中的氧氧化，因而无法准确地测定 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的量。所以说，要想分别测定 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} ，就要注意选择样品的溶解方法，比如可无氧条件溶解等。滴定方法原则上均可使用。

(3) 用所学的理论知识去理解实验每一步的设计理念，学会用科研的思想考虑问题。

实验步骤：准确称取 0.11~0.13g 干燥的赤铁矿粉末试样三份 {其中老师称量两份，(称量的质量多少对实验结果有无影响?)}，分别置于 250 mL 锥形瓶中，加少量水使试样湿润，然后加入 20 mL 1:1 HCl (加硝酸溶解可否?)，于电热板上温热至试样分解完全 (可否直接用电炉加热溶解?)，这时锥形瓶底部应仅留下白色氧化硅残渣 (对滴定有无影响?)。若溶解过程中盐酸蒸发过多，应适当补加 (为什么需要补加?)，用水吹洗瓶壁，此时溶液的体积应保持在 25~50 mL 之间 (体积大小有影响吗?)，将溶液加热至近沸，趁热滴加 15% 氯化亚锡至溶液由棕红色变为浅黄色，加入 3 滴硅钼黄指示剂，这时溶液应呈黄绿色，滴加 2% 氯化亚锡至溶液由蓝绿色变为纯蓝色 (谁的颜色?)，立即加入 100 mL 蒸馏水 (加水目的何在?)，置锥形瓶于冷水中迅速冷却至室温。然后加入 15 mL 磷硫混酸 (加硫-磷混酸作用?)、4 滴 0.5% 二苯胺磺酸钠指示剂，立即用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至溶液呈亮绿色 (谁的颜色?)，再慢慢滴加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液至溶液呈紫红色，即为终点。计算赤铁矿中铁的质量百分数。

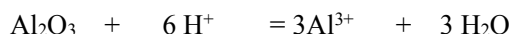
附测定全铁的流程模式：



示例 4 SDS 在氧化铝表面自组装和分离富集测定铜离子(综合实验)

(1) 对综合性实验，由于涉及的知识面较广，学生需要投入较多的时间预习。比如示例 4 如题实验，首先你需要了解氧化铝的种类和性质、SDS（十二烷基硫酸钠——一种阴离子表面活性剂）特性等。

氧化铝化学式 Al_2O_3 ，分子量 101.96。矾土的主要成分。白色粉末。具有不同晶型，常见的是 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 。自然界中的刚玉为 α - Al_2O_3 ，六方紧密堆积晶体， α - Al_2O_3 的熔点 $2015\pm 15^\circ\text{C}$ ，密度 3.965g/cm^3 ，硬度 8.8，不溶于水、酸或碱。 γ 型氧化铝 (γ - Al_2O_3) 是氢氧化铝在 $140\text{--}150^\circ\text{C}$ 的低温环境下脱水制得，工业上也叫活性氧化铝、铝胶。其结构中氧离子近似为立方面心紧密堆积， Al^{3+} 不规则地分布在由氧离子围成的八面体和四面体空隙之中。 γ 型氧化铝不溶于水，能溶于强酸或强碱溶液，是典型的两性氧化物，它的等电点在弱碱性范围，大约在 $\text{pH}8\sim 9.5$ 。将它加热至 1200°C 就全部转化为 α -型氧化铝。 γ 型氧化铝是一种多孔性物质，每克的内表面积高达数百平方米，活性高吸附能力强。



SDS 的分子式为： $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ ，是一种阴离子表面活性剂，具有两亲的特点。在一定 pH 范围内呈现负电性质

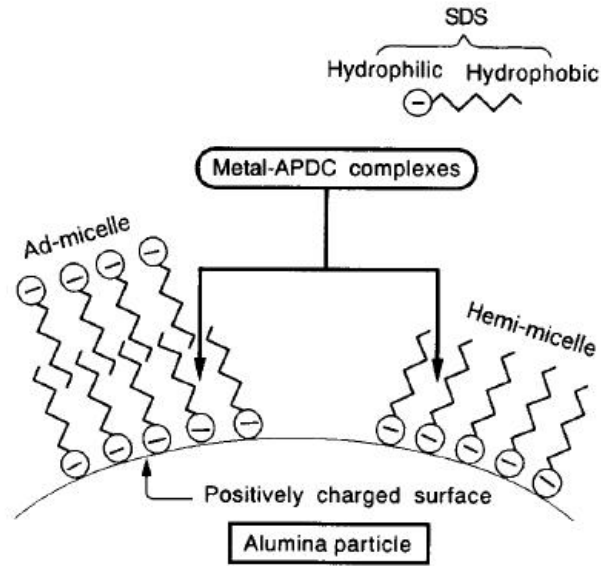
(2) 了解如何才能实现 SDS 在氧化铝表面的自组装，如何测定 SDS 在氧化铝表面的吸附量？经 SDS 改性的氧化铝为何能用于分离富集铜离子。如何来准确测定铜离子的吸附量？

γ 型氧化铝是一种多孔性物质，比表面大，是一种较理想的吸附剂或吸附载体。为了实现 SDS 在氧化铝表面的自组装，可调节溶液的 pH 使氧化铝表面带正电，而因 SDS 本身带负电，静电引力作用可实现 SDS 在氧化铝表面的吸附，从而实现了对氧化铝的改性。（那么这种改性到底有什么作用呢？能否直接利用带电的氧化铝直接吸附铜离子呢？）

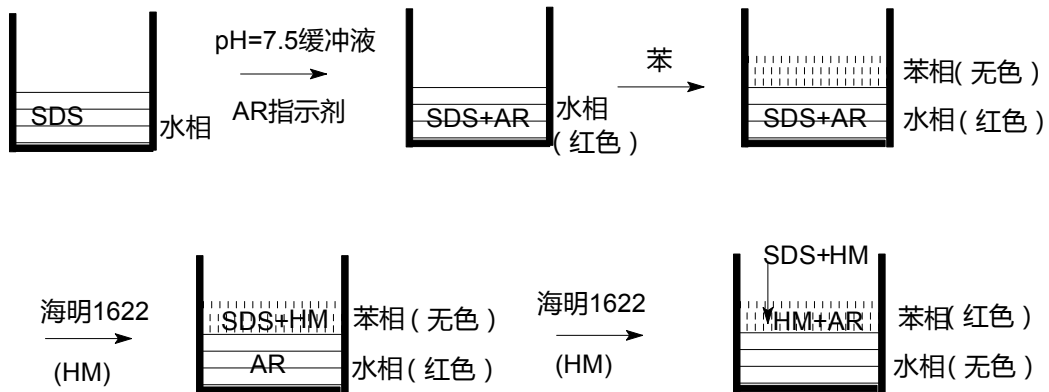
从经 SDS 改性的氧化铝性质来看，它的表面层是一个疏水或弱极性的环境，无法实现对铜离子的吸附。因此，也需要对铜离子改性。在本文中，我们是采用铜试剂与铜离子形成疏水的配合物，从而改变了铜离子的亲水性，使其很容易实现在氧化铝表面层的吸附（注意我这里说的是表面层而不是表面）。（那么下一个问题又来了，如果对铜离子改性后，能否直接吸附到近中性（不带电， $\text{pH}=\text{pI}$ ）的氧化铝表面呢？）

测定 SDS 的吸附量可采用测定吸附前后溶液中的 SDS 量来实现，测定方法见第二章实验部分的滴定分析部分。铜离子吸附量的测定分光光度法测定吸附前后铜离子的量来完成。涉及到的实验原理分别如下：

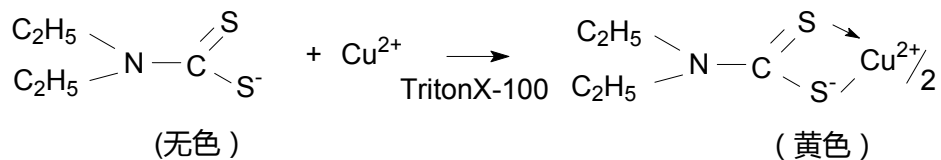
(a) SDS 修饰的氧化铝作为吸附剂分离富集金属离子的示意图



(b) SDS 测定原理 (两相滴定法)



(c) 铜离子测定原理 (分光光度法)



(3) 本实验涉及到表面活性剂这种功能试剂、无机氧化物的自组装、吸附胶团、金属配合物、两相滴定法、分光光度法等众多的概念、知识和方法，通过对实验步骤的理解学会掌握学科之间的交叉渗透，以促进所学知识之间的融会贯通。

步骤一、 SDS 涂层的 Al_2O_3 微粒制备

在搅拌情况下，将经过处理的 Al_2O_3 微粒 (5 g) 缓慢加入悬浮在 150 mL 水和 0.4g SDS 混合溶液中，悬浮液用 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 酸化 (酸化的目的是什么?)，调至 $\text{pH}=2$ (pH 值如何选定?)，振荡 10 分钟后，去除上层清液，水洗 2-3 次。将 SDS 涂层的 Al_2O_3 微粒转移进入一个微孔过滤器中进行过滤，以去除未吸附在 Al_2O_3 微粒上的 SDS 和其它离子。这种多孔玻璃器放有孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的聚碳酸酯膜，可防止 Al_2O_3 渗漏。水洗后沉淀移至表面皿上， 110°C 烘干，备用。

步骤二、 SDS 的两相滴定法

(a) 海明1622 (苄基苯氧基氯化铵) 的标定

用2mL移液管移取2.00mLSDS标准溶液于100具塞量筒中，加入48mL水，10mL $\text{pH}=7.5$ 磷酸盐缓冲溶液 (为何选定 $\text{pH}=7.5$?)，2mL 偶氮红指示剂 (根据原理推测偶氮红应该是什么类型的指示剂?) 和5mL 苯，用5mL 微量滴定管以海明1622 滴定。每次加液后均需摇振、静置、分层。当有机相出现红色即达终点。根据 $c_1V_1=c_2V_2$ 计算海明1622 浓度。

(b) 水样测定

如水样为均匀液体，摇匀水样，用50mL移液管移取水样滴定。如果水样含有悬浮固体杂质，混匀水样，移取50.00mL，用大孔径滤纸过滤 (过滤时，如何选定孔径?)，收取滤液于100mL具塞量筒中，用2次(每次5mL)缓冲溶液淋洗固体杂质 (为何选定缓冲液做洗涤液?)，合并滤液于量筒中滴定。

步骤三、标准曲线绘制

取一系列一定质量的金属离子，如 $40 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的铜离子 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL，加 $\text{pH}=4.0$ $\text{HAc}\text{-NaAc}$ 缓冲溶液 2.5mL，加 2% TritonX-100 水溶液 1.0mL，再加 1.0mL 铜试剂溶液，放置 5 分钟，并用水稀至 25mL；用分光光度法测定吸收值，制作相应的标准曲线。
(标准曲线有什么作用，单标法与标准曲线法有何不同? 内标法和外标法有何不同?)

步骤四、水样中的重金属离子的吸附和分析

取 0.5 mL 铜金属离子标准溶液 ($40.00 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)，放入 100 mL 烧杯中，加 $\text{pH}=4.0$ $\text{HAc}\text{-NaAc}$ 缓冲溶液 2.5mL (为什么要控制 pH 值?)，加 2% TritonX-100 水溶液 1.0mL (加 TritonX-100 有什么作用?)，再加 1.0mL 铜试剂溶液，放置 5 分钟，加蒸馏水 20.00mL，加入 2.0g SDS 涂层的 Al_2O_3 ，震荡 30 分钟 (振荡的目的何在?)，将混合液转移到离心管中进行离心分离 (为何要离心，过滤可不可以?)，20 分钟 {2000rpm} 后取出上层清液，到入比色皿中，在 $\lambda=420\text{nm}$ 处用分光光度法测定吸光度，并与标准曲线对比，计算去除率。

示例 5 自选样品中钙的测定 (设计实验)

(1) 设计实验的要求

(a) 可行性

可行性是化学实验方案设计的首要原则。所谓可行性是指实验原理、实验步骤或方法必须有一定的理论基础。例如，要定量测定 Ba^{2+} ，若选用 EDTA 滴定法就缺乏可行性。因

Ba^{2+} 和 EDTA 在滴定条件下很难定量反应完全，因而失去了定量分析最基本的条件。

(b) 安全性

实验设计时应尽量避免使用有毒的药品和进行具有一定危险性的实验操作。若确有需要，则一定要小心设计，确保这些药品的安全使用和实验操作的顺利进行。对可能产生的危险要有预防措施和处理办法，以避免人身伤害和其它事故。

(c) 简约性

实验设计的方案尽可能简易可行。比如，选用仪器（包括玻璃仪器）和药品简单易得；选用的方法实验步骤少，容易操作，且能实验准确度的要求。

(2) 设计实验的安排

- (a) 提前二个月左右安排设计实验。
- (b) 学生以 3~5 人一组（自行组合或老师分派），选出一名组长，组长负责组织和协调小组的文献调研、讨论，负责安排 PPT 制作和答辩事宜。
- (c) 要求每个小组成员应选用不同的实验方法，但可以在一起讨论，相互协作完成。
- (d) 学生实验前一周提交实验设计报告，由实验老师负责审查可行性（包括实验方法和所用的仪器、试剂等）。
- (e) 第一次实验，每组派一名代表报告组内所设计的每个实验的思路，提出可行性方案；老师和其它组的同学提出质疑，代表和组内同学负责解答；最后老师总结，提出整改方案；不同于其它类型实验，同学们需要准备实验所用的仪器和试剂，包括调试、溶液的配制等，其中样品处理和制备，需要同学们根据测定方法选择合适的途径来实现，以确保测定结果的可靠性。
- (f) 第二次实验，根据已修改的实验设计方案，同学们独立完成（指实验操作部分）实验过程，遇到问题先自行解决，或与老师和同学讨论以找出解决问题的办法。实验过程中，也可根据具体情况对方案进行修改（跟实验老师协商后），以争取完成实验预定的目标。实验完成后，无论实验成败与否，每个同学结合实验过程中遇到的问题和解决问题的办法进行分析和总结，最后写出详细的实验报告。

参考文献

1. 杨海洋，朱平平，何平笙 编著，高分子物理实验，第二版，中国科学技术大学出版社，2008
2. 金谷，江万权，周俊英，定量化学分析实验，中国科学技术大学出版社，2005
3. 吉林大学化学系分析化学教研室，分析化学实验，吉林大学出版社，1992
4. 武汉大学化学与分子科学学院实验中心，分析化学实验，武汉大学出版社，2003
5. 柴华丽，马林，徐华华，陈剑铨，定量分析化学实验教程，复旦大学出版社，1993
6. 徐伟亮 主编，基础分析化学实验，科学出版社，2005

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net
