

图书在版编目(CIP)数据

实验化学基础/刘晓薇主编. —北京:国防工业出版社, 2005. 1

天津市高校“十五”规划教材

ISBN 7-118-03695-1

I. 实... II. 刘... III. 化学实验 - 高等学校 - 教材 IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 001087 号

ISBN 7-118-03695-1/O · 234

定价 33.00 元

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 23 $\frac{3}{4}$ 551 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

印数 1—4000 册 定价 33.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

为满足 21 世纪科技发展和社会对不同层次高层次人才的需求,本着“重视基础,突出实用,强化实践,提高能力”的原则,以强调技能培养为中心,构建独立的基础化学实验和现代仪器分析实验的实践教学平台为目的,我们编写了这本教材,作为这个教学平台的组成部分。在这个平台上,学生会比较全面地了解各种实验方法,结合理论教学,加深对基本化学原理的理解,系统地、连贯地掌握基本实验技能。

本书分为上、下两篇。上篇主要介绍化学实验基本知识及实验室常见仪器的操作,化学实验中常见物理常数及性能测定,分离纯化技术及物质合成的一般方法。下篇主要是物质含量分析及当前应用广泛的几种仪器分析方法。我们结合多年的教学实践,并借鉴其他院校好的经验,在内容编写上按照高职高专对人才培养的要求,以掌握基本操作技能为目的,以期达到对学生应有的基本素质和初步实验能力的培养。全书共有 74 个实验,其中大部分实验是很成熟的典型实验。不同专业和不同层次的学生可根据实际需要选择使用。

本教材由刘晓薇主编。参加本书编写的还有徐光理(第二章、第三章、第八章),赵燕禹(第五章),郭英凯(第九章)。于建忠、陈则立、彭芮也参与编写了本书有关章节。全书由刘晓薇、徐光理统稿。

限于编者水平,书中难免有错误和疏漏,敬请读者批评指正。

目 录

绪论.....	1
---------	---

上 篇

第一章 实验化学基本知识.....	3
第一节 实验室常用器皿的认识.....	3
第二节 化学试剂.....	8
第三节 滤纸、滤器.....	10
第四节 化学实验室用水	12
《技能训练》训练 1 - 1 水质测定	15
第五节 溶液	16
《技能训练》训练 1 - 2 溶液的配制	19
第六节 实验报告记录与表达	20
第二章 化学实验中基本技能操作	24
第一节 化学实验中的数据处理	24
第二节 天平称量	31
《技能训练》训练 2 - 1 称量练习	36
第三节 加热、干燥和冷却技术.....	37
第四节 简单玻璃加工操作和塞子钻孔	46
《技能训练》训练 2 - 2 塞子钻孔和简单玻璃加工操作	47
第五节 容量仪器的使用	49
《技能训练》训练 2 - 3 玻璃量器的校准	56
《技能训练》训练 2 - 4 酸碱溶液的配制及互滴练习	59
第六节 温度的测量及控制	61
第七节 气体的制备和净化	69
第三章 化学实验中常见物理常数及性能测定	72
第一节 密度	72
《技能训练》训练 3 - 1 密度的测定	72
第二节 熔点	77
《技能训练》训练 3 - 2 毛细管法测定熔点	77
《技能训练》训练 3 - 3 显微熔点仪测定熔点	79
第三节 沸点	81
《技能训练》训练 3 - 4 微量法测定乙醇的沸点	81

第四节 凝固点的测定	82
《技能训练》训练 3 - 5 凝固点降低法测定摩尔质量	84
第五节 饱和蒸气压测定	85
《技能训练》训练 3 - 6 液体饱和蒸气压的测定(静态法)	86
第六节 折射率的测定	88
《技能训练》训练 3 - 7 折射率测定	90
《技能训练》训练 3 - 8 完全互溶双液系的气液平衡相图	91
第七节 电导率的测定	93
《技能训练》训练 3 - 9 醋酸电离常数的测定	95
《技能训练》训练 3 - 10 BaSO_4 溶度积的测定	97
第八节 旋光度的测定	100
《技能训练》训练 3 - 11 比旋光度的测定	102
第四章 半微量定性分析	104
第一节 半微量定性分析常用仪器的基本操作	104
第二节 元素化合物鉴定的反应条件	106
第三节 常见阳离子、阴离子的分析方法	108
《技能训练》训练 4 - 1 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 阳离子的 分离鉴定	111
《技能训练》训练 4 - 2 Al^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 阳离子的 分离鉴定	113
《技能训练》训练 4 - 3 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 阳离子的 分离鉴定	114
《技能训练》训练 4 - 4 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 阳离子的 分离鉴定	115
《技能训练》训练 4 - 5 混合离子的分离鉴定	117
附 I 离心机的使用方法	117
附 II 硫代乙酰胺的使用方法	118
附 III 定性分析试剂配制方法	118
第五章 物质的分离和提纯	126
第一节 常压蒸馏	126
《技能训练》训练 5 - 1 工业乙醇的蒸馏	131
第二节 减压蒸馏	132
《技能训练》训练 5 - 2 苯甲酸乙酯的减压蒸馏	136
第三节 水蒸气蒸馏	138
《技能训练》训练 5 - 3 粗苯甲酸乙酯的水蒸气蒸馏	141
第四节 分馏	142
《技能训练》训练 5 - 4 工业乙醇混合物的分馏	144
第五节 回流	145
《技能训练》训练 5 - 5 无水乙醇的提纯	148

第六节 升华.....	149
第七节 萃取.....	150
『技能训练』训练 5 - 6 从茶叶中分离咖啡因	155
『技能训练』训练 5 - 7 液—液萃取操作练习	156
第八节 过滤.....	156
『技能训练』训练 5 - 8 氯化钠的提纯	161
第九节 重结晶.....	164
『技能训练』训练 5 - 9 苯甲酸的重结晶	167
第十节 离子交换.....	168
『技能训练』训练 5 - 10 离子交换法制备软水	176
『技能训练』训练 5 - 11 离子交换法分离 Co^{2+} 和 Cr^{3+}	177
第十一节 纸色谱、柱色谱与薄层色谱	179
『技能训练』训练 5 - 12 菠菜色素的提取和色素分离	192
第六章 物质合成技术.....	195
第一节 无机化合物的制备与提纯.....	195
『技能训练』训练 6 - 1 硝酸钾的制备及提纯	198
『技能训练』训练 6 - 2 硫酸铝钾的制备	199
『技能训练』训练 6 - 3 硫酸亚铁铵的制备	200
『技能训练』训练 6 - 4 高锰酸钾的制备	202
第二节 有机化合物的制备与提纯.....	204
『技能训练』训练 6 - 5 环己烯的制备	206
『技能训练』训练 6 - 6 乙酸乙酯的制备	208
『技能训练』训练 6 - 7 乙酰水杨酸(阿司匹林)的制备	210
『技能训练』训练 6 - 8 硝基苯的制备	211
『技能训练』训练 6 - 9 乙酰苯胺的制备	213
下 篇	
第七章 物质成分分析.....	216
第一节 概述.....	216
第二节 酸碱滴定法.....	224
『技能训练』训练 7 - 1 酸碱标准溶液浓度的标定	226
『技能训练』训练 7 - 2 混合碱中 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 含量	229
『技能训练』训练 7 - 3 食用醋含量的测定	230
第三节 配位滴定法.....	231
『技能训练』训练 7 - 4 水硬度的测定	233
『技能训练』训练 7 - 5 铅、铋含量的连续测定	236
第四节 氧化还原滴定法.....	237
『技能训练』训练 7 - 6 过氧化氢含量的测定	239
『技能训练』训练 7 - 7 水中化学需氧量(COD)测定.....	240

『技能训练』训练 7 - 8	全铁含量测定	242
『技能训练』训练 7 - 9	Vc 含量的测定	243
第五节	沉淀滴定法	245
『技能训练』训练 7 - 10	氯化物中氯的含量测定	248
第六节	重量分析法	249
『技能训练』训练 7 - 11	BaCl ₂ · 2H ₂ O 中钡含量测定	252
第八章	原子发射光谱分析法	255
第一节	基本原理	255
第二节	实验技术	257
第三节	定性、定量分析	261
『技能训练』训练 8 - 1	发射光谱定性分析	265
『技能训练』训练 8 - 2	发射光谱半定量分析	267
『技能训练』训练 8 - 3	乳剂特性曲线的绘制	268
第九章	原子吸收光谱分析法	270
第一节	基本原理	270
第二节	实验技术	271
第三节	定量分析方法	277
『技能训练』训练 9 - 1	原子吸收分光光度计性能检验	278
『技能训练』训练 9 - 2	土壤中微量铜和锌的测定	280
『技能训练』训练 9 - 3	原子吸收法测定黄酒中的铜和镉的含量	282
第十章	紫外 - 可见分光光度法	284
第一节	基本原理	285
第二节	实验技术	287
第三节	定性、定量分析	290
第四节	仪器维护	291
『技能训练』训练 10 - 1	邻二氮菲吸光光度法测定废水中总铁	292
『技能训练』训练 10 - 2	分光光度法测定磺基水杨酸合铁配合物 稳定常数	295
『技能训练』训练 10 - 3	β - 胡萝卜素的测定	297
第十一章	电位分析技术	298
第一节	基本原理	299
第二节	实验技术	299
『技能训练』训练 11 - 1	水溶液 pH 测定	303
『技能训练』训练 11 - 2	氟离子选择性电极测定水样中氟	304
『技能训练』训练 11 - 3	电位滴定法测定水中 Cl ⁻	306
第十二章	气相色谱法	310
第一节	基本原理	310
第二节	实验技术	312
第三节	定性、定量分析	318

『技能训练』训练 12 - 1	填充柱的制备和评价	321
『技能训练』训练 12 - 2	混合二甲苯的分析	324
『技能训练』训练 12 - 3	低度曲酒中杂质的分析	326
第十三章	高效液相色谱法	328
第一节	基本原理	328
第二节	实验技术	329
『技能训练』训练 13 - 1	萘、联苯、菲的高效液相色谱分析	334
『技能训练』训练 13 - 2	脂溶性 V_E 胶丸中 $\alpha - V_E$ 的高效液相色谱 分析	336
第十四章	其他仪器分析方法	338
第一节	荧光分析法	338
『技能训练』训练 14 - 1	荧光法测定维生素 C 的含量	338
第二节	离子色谱法	339
『技能训练』训练 14 - 2	啤酒中一价阳离子的定量分析	342
第三节	红外光谱法	343
『技能训练』训练 14 - 3	红外光谱分析的试样制备	345
附录		347
附录 1	滤纸的规格及技术指标	347
附录 2	玻璃砂芯坩埚(或漏斗)的规格、性能和用途	348
附录 3	常用浓酸、碱的密度和浓度	348
附录 4	常用缓冲溶液的配制	348
附录 5	纯水的表观密度(ρ_w)	349
附录 6	常见离子的鉴定反应	349
附录 7	常用基准试剂	354
附录 8	常用指示剂	354
附录 9	EDTA 与一些金属离子的配合物的稳定常数	357
附录 10	不同 pH 时的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值	358
附录 11	常用化合物的相对分子质量表	358
附录 12	校准曲线	361
附录 13	标准筛的规格	362
附录 14	高效液相色谱常用溶剂的性质	362
附录 15	一些基团的震动与波数的关系	362
附录 16	化学实验室基本知识	364
附录 17	仪器使用简介	367
参考文献		371

绪 论

学习化学实验技术的目的和意义

人们在预测 21 世纪学科发展前景的时候,往往会忽略古老的化学,其实化学作为自然科学的一个分支,有别于其他学科的地方,就是化学不但能够制造出自然界已有的物质,而且可以根据人类的需求,创造出自然界不存在的新的化学品。

化学的发展对提高人民生活质量所作的贡献是一言难尽的。精细化工和日用化工提供的各种各样的化学品渗透到国计民生的各个领域,如能源、交通、材料、医药、环境以及人们吃、穿、用、住等。化学已从 19 世纪的经典化学发展到 21 世纪的现代化学。

化学实验技术是人们获得各种物质化学组成和结构信息的必要手段。人类根据需求,用合成技术手段制造物质,并用对化学过程的认识去控制化学过程。从实验中人们发现和发展了理论,再通过实验检验、评价理论。化学实验技术已渗透到化学的各个层面。当今国际上科学研究的领先权,在很大程度上取决于实验方法和研究技术手段的先进程度。如环境化学是当今一门新兴的交叉学科,它需要对环境介质(大气、水、土壤、生物等)中存在的有害物质进行检测,因而涉及到多个学科领域以及高新的实验技术,需要将分离、测定、结构分析 3 种分析测定技术及方法结合起来,建立新的分析测定方法。像这样依靠高新实验技术解决各类问题的事例还很多,这里不再一一列举。总之,化学研究的发展,必须有先进的化学实验技术,它就像人类的眼睛一样,观察着物质世界的存在和变化。

化学实验技术的教学特点和基本要求

本教材以基本技能训练为主,知识层次由浅入深,循序渐进,每一个知识层次都设置相应的训练内容,在每个实验前都有训练目的和要求,指出为完成该实验必须具备的知识和需要掌握的技术。从实验开始就使学生受到严格的培训,逐步提高独立思考问题、实验动手能力和解决问题的能力。通过本门课程的学习,学生应能具备一定的化学素质,具体包括:

- ① 了解化学的发展及应用,化学与其他学科的相互交融、渗透和联系。
- ② 有一定的化学实验理论和技能,熟练掌握实验基本操作,在一定程度上,能够运用所学知识解决有关的实际问题。
- ③ 在实验过程中,认真思考、仔细观察,逐步形成严谨的科学态度和科学的思维方法。
- ④ 了解化学在给人类社会创造物质的同时,也带来了一定的危害。所以作为当代的化学工作者,应知道保护环境。

学习方法

化学实验是一门实践性很强的实验课程,是化学工作者走向工作岗位的基础。学生在学习中应当一丝不苟,实事求是,认真完成技能训练中的每一个环节。在这里,我们建议学生应当做到以下几点。

1. 实验前认真预习

实验前的预习不能马虎,实验报告切忌抄书,对所做的实验应做到心中有数。若没有理解实验训练目标,而盲目去做,就达不到训练的目的。

2. 实验中做到“三严”

严密:仔细观察,不漏掉任何实验现象(气体的产生、沉淀的生成、颜色的变化、温度、流量等参数的变化),并认真做好实验记录(现象、数据等)。

严格:开动脑筋,不懒惰,提高动手能力。认真思考实验中出现的各种现象,结合所学的知识,进行分析,对不懂的问题应向老师求教。不懂装懂或懒于求教会大大降低实验课效果。但要记住最好自己解决问题,不要养成依赖别人代替思考的坏习惯。

严谨:按照操作规程动手做实验,掌握各种实验基本方法和操作技能,通晓每个实验的基本原则。懂得该怎样做,不该做什么。

我们希望学生通过对这本书的学习,在实验能力方面有一个良好的开端,在实验技术方面训练有素。

上 篇

第一章 实验化学基本知识

第一节 实验室常用器皿的认识

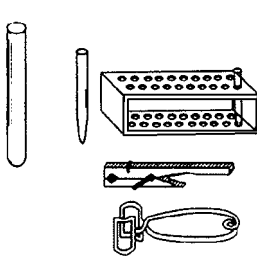
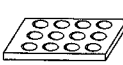
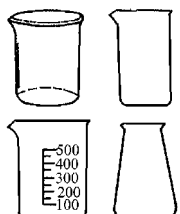
【本节内容】

1. 实验室中常用的玻璃仪器
2. 玻璃仪器的洗涤方法

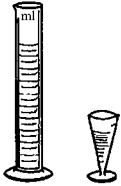
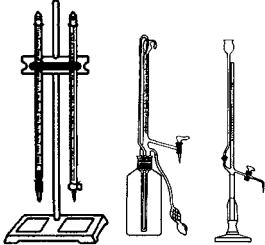
一、常见玻璃仪器

在化学实验中,离不开各种规格的玻璃仪器和瓷质器皿。了解常用玻璃仪器的规格和用途,将有助于轻松、有效地进行实验工作。表 1 - 1 是无机化学和分析化学实验中经常使用的仪器,其他仪器的使用方法将在以后章节中加以介绍。

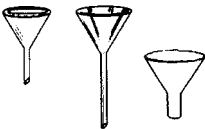
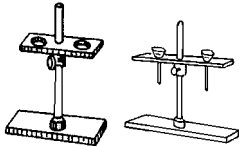
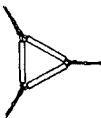
表 1 - 1 常用玻璃仪器

仪器简图	名称、规格	使用方法	注意事项
	① 普通试管和离心试管。分为具塞和无具塞、有刻度和无刻度。无刻度试管以直径(mm)×长度(mm)表示大小规格,有刻度的试管规格以容积(mL)表示。 ② 试管架。材质有铝制、木制和塑料制。 ③ 试管夹。分木制、钢丝制、塑料制	离心试管用于分析实验中的沉淀分离	离心试管只能用于水浴加热
	点滴板的釉质有白黑两种规格	用于半微量定性分析,生成有色沉淀用白面,白色沉淀用黑面	
	烧杯分为普通型、高型、刻度烧杯和锥形烧杯等几种规格。容积大小用毫升(mL)表示	溶解固体及配置溶液时使用	加热时应将外壁水擦干且要受热均匀

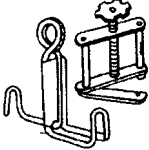
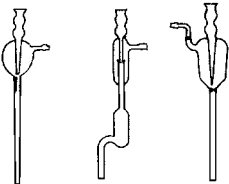
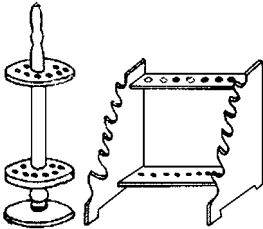
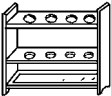
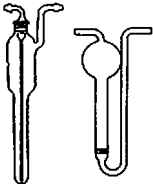
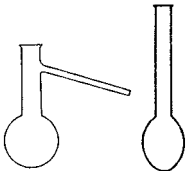
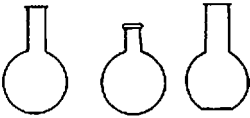
(续)

仪器简图	名称、规格	使用方法	注意事项
	(具塞)三角瓶、碘量瓶的容积以毫升(mL)表示	三角瓶用于滴定分析及加热处理试样;碘量瓶用于碘滴定法中其他挥发性物质测定	同烧杯
	规格以刻线以下所示容积(mL)表示	配制标准溶液或被测溶液	不可加热使用;非标准磨口,塞子要原配,不能互换
	滴瓶、细口瓶、广口瓶、下口瓶规格以容积(mL)表示。容积为30mL、60mL、125mL、250mL、500mL、1000mL、2000mL、10000mL、20000mL,颜色为无色和棕色	细口瓶可存放液体试剂,广口瓶存放固体试剂。存放碱性溶液时,应使用橡皮塞。棕色瓶存放见光易分解的试剂	不能加热;磨口塞要保持原配
	洗瓶为玻璃或塑料制,规格以容积表示250mL、500mL、1000mL	用于装洗涤液或蒸馏水	
	图中由左至右为量筒、量杯,规格以容积(mL)表示	粗略量取液体体积用	不能加热量取热溶液
	图中由左至右依次为滴定管、自动滴定管、微量滴定管,规格以容积(mL)表示;常量滴定管有25、50、100、一等、二等,无色、棕色,酸式、碱式之分;微量滴定管有1、2、3、4、5、10,一等、二等之分	常量滴定管用于容积分析;自动滴定管用于滴定液需隔绝空气的操作。微量滴定管用于微量或半微量滴定分析	不可加热;活塞要原配,不能互换;不能长期存放碱液
	容积/mL 瓶高/mm 直径/mm 矮形称量瓶： 10 25 35 15 25 40 高形称量瓶： 10 40 25 20 50 30	矮形用于测定样品水分或在烘箱中烘干基准物;高形用于称量基准物或样品	不可加热;磨口塞应原配使用

(续)

仪器简图	名称、规格	使用方法	注意事项
	图中由左至右依次为普通漏斗、长颈漏斗、短颈漏斗。规格以漏斗的口径大小(mm)表示。长颈口径 50mm、60mm、75mm,管长 150mm ;短颈口径 : 50mm、60mm ,管长 90mm、120mm ,锥体为 60°	漏斗适用于过滤操作 ; 短颈漏斗还可用于样品溶解时 , 盖在烧杯上(回流作用)	不可用火直接加热
	漏斗架有木制或塑料制	用于承放漏斗。有两孔、四孔之分	
	抽滤瓶装置有布氏漏斗、吸滤瓶组成,吸滤瓶的容积规格有 250mL、500mL、1000mL、2000mL。 布氏漏斗以直径(mm)表示,有 60mm、100mm、150mm、200mm	在布氏漏斗上面铺两层滤纸以抽滤法过滤	不可加热
	坩埚规格以容积(mL)表示 ;容积有 10mL、15mL、20mL、25mL、30mL、40mL	灼烧沉淀及高温处理样品。高形坩埚用于隔绝空气条件下处理样品	
	坩埚钳为铁或铜合金制成	高温下夹取坩埚	高温使用时要预热
	水浴锅分铜制或铝制	用于水浴加热	受热器皿浸入锅中 2/3
	表面皿的规格以直径(mm)表示 : 45mm、60mm、75mm、90mm、100mm、120mm	用于盖烧杯或漏斗	不可加热
	三脚架为铁制 ,有大小、高低之分	用于放置较重的加热容器	
	石棉网铁丝编制 ,中间涂有石棉 ,有大、小之分	可使物体受热均匀 ,而且是不良导体	避免与水接触
	泥三角由编制铁丝上套耐热瓷管 ,有大、小之分	在直接加热时 ,可以用于承放坩埚或蒸发皿	

(续)

仪器简图	名称、规格	使用方法	注意事项
	图中由左至右为弹簧夹和螺旋夹。 分铜制或合金制	用于夹紧橡皮管,螺旋夹还可以调节流出的液体或气体的流量	
	图中的玻璃水泵由左至右依次为伽式、艾氏和改良式玻璃水泵	用于不需要较高真空度的减压蒸馏或减压抽滤。 上端接水龙头,侧端接吸滤瓶	不同型号产品抽力不一样
	移液管架有木制或塑料制	用于放置各种规格的移液管和吸量管	
	比色管架有木制或塑料制	放置不同规格的试管或比色管	
	波氏和带有滤板的气体吸收管。规格为:长 173mm、233mm	用于吸收液体中被测定物质。多孔滤板吸收管效率高一些	通过气体的流量要适当;磨口要原配;不可加热
	圆底蒸馏烧瓶,容积:30mL、60mL、125mL、250mL、500mL、1000mL 凯氏烧瓶,容积:50mL、100mL、300mL、500mL	圆底蒸馏烧瓶用于蒸馏或做少量气体发生反应器,凯氏烧瓶用于分解有机物质	置于石棉网上加热。凯氏烧瓶瓶口方向不要指向人
	图中由左至右依次为长颈烧瓶、短颈烧瓶、平底烧瓶。规格分为 250mL、500mL、1000mL,可以匹配的橡皮塞是 5~6、6~7、8~9	加热蒸馏液体	置于石棉网上加热

二、玻璃仪器的洗涤、干燥

1. 洗涤剂

仪器上面的污物一般是尘土、可溶性杂质、有机杂质及油污等,污物和杂质的存在会影响测定结果,所以应保持仪器的洁净。

洗涤程序:自来水刷洗→洗涤液洗涤→自来水冲洗→蒸馏水或去离子水淋洗(一般淋洗3遍)。洗涤时应按“少量多次”的洗涤原则去做,这样既可以节约蒸馏水(去离子水)或洗涤液,又能达到洗涤干净的目的。洗涤时,根据实验要求、污物性质和沾污程度,选择洗涤方法。

(1) 水刷洗

用水洗涤仪器上附着的尘土和水溶物。

(2) 洗衣粉或去污粉

用洗衣粉或去污粉可以洗去油污和有机物质。若仍洗不干净,可用热碱液洗涤(120g NaOH 溶于150mL水中)。但应注意,对于精密玻璃量器,不可长时间浸泡,以免玻璃被碱腐蚀。

(3) 铬酸洗液(简称洗液)

用于上述方法难于洗涤的、口颈细小的、形状特殊的器皿、吸管、容积瓶等。

洗液具有很强的氧化能力及酸性,去污力很强。洗涤时,向仪器中加入少量洗液,约占仪器总容积1/5,倾斜并慢慢转动仪器,使器壁全部为洗涤液润湿,稍等片刻,待洗液与污物充分作用后(不要用毛刷刷洗),再将洗液倒回洗液瓶内。用自来水将仪器内洗液洗净后,再用蒸馏水将仪器淋洗干净。对污染严重的玻璃仪器,可以用洗液将仪器浸泡一段时间或用热的洗液洗涤。使用洗液时应注意:

① 仪器用自来水或洗涤液做初步清洗,然后,要去净仪器中的积水,以避免仪器中积水把洗液冲稀。

② 当洗液由深棕色转为绿色后,洗液失去洗涤效力。对变绿的洗液加入 KMnO_4 ,使其再生。

③ 洗液对皮肤、衣服、木台面及橡皮等有腐蚀性,操作时应特别小心。另外,六价铬对人体有害,而且污染环境,应对废洗液做环保处理。

洗液的配制方法:称取8g粗重铬酸钾于烧杯中,用少量水湿润,慢慢加入180mL浓硫酸,搅拌加速溶解,冷却后贮存于磨口试剂瓶中。

(4) 盐酸-乙醇洗涤液(1:2的体积比混合)主要用于洗涤被染色的比色管、吸量管、吸收池。

检查仪器洗涤是否干净的方法是:用蒸馏水(去离子水)淋洗玻璃仪器内壁时,应见到玻璃仪器内壁有均匀的一层水,玻璃壁上不应挂有水珠。

2. 仪器的干燥

① 不急用的玻璃仪器可以倒置放在实验柜或仪器架上自然晾干。

② 急用的玻璃仪器采用吹风机或气流烘干机吹干,见图1-1。也可加入少量有机溶剂(常用乙醇)于器皿内,转动器皿,使有机溶剂和容器内壁上的水混合后,再将乙醇和水倒掉,可以促进器皿内壁迅速干燥。

③ 将洗净的玻璃器皿平放在烘箱(图 1 - 2)中烘干，应将仪器放入烘箱后再升温加热。

④ 有刻度的量器不能用加热的方法干燥。

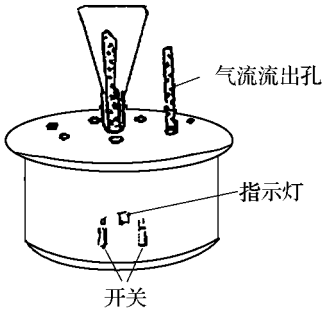


图 1 - 1 气流烘干机

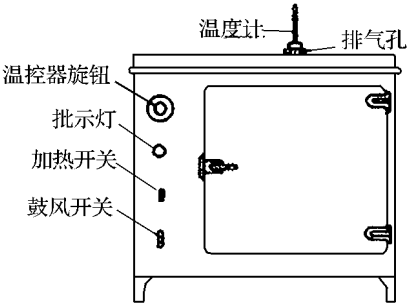


图 1 - 2 烘箱

思考题

- 1. 玻璃仪器洗净的标志是什么？
- 2. 不同污染的玻璃仪器洗涤方法有哪些？
- 3. 哪些玻璃仪器不能用加热的方式干燥？

第二节 化学试剂

【本节内容】

- 1. 化学试剂的等级标准
- 2. 化学试剂的取用方法

一、化学试剂的等级标准

化学试剂的种类很多 按用途分有高纯试剂、光谱纯试剂、基准试剂、优级纯试剂、分析纯试剂、化学纯试剂等。

根据试剂中杂质含量的多少 通常把试剂分为四个等级 ,见表 1 - 2。我国只对一级、二级、三级试剂颁布了具体指标的要求。

表 1 - 2 化学试剂的级别和主要用途

级 别	英文标志	标签颜色	主要用途
一级(优级纯)	GR	绿	精密分析实验
二级(分析纯)	AR	红	一般分析实验
三级(化学纯)	CR	蓝	一般化学实验
四级(实验试剂)	LR	黄	化学制备
生物化学试剂	BR	咖啡色或玫瑰色	生化实验

选择试剂纯度时,不应当盲目追求高纯度,应根据实验工作的具体要求进行选择,如优级纯和分析纯试剂,其主体含量很接近,只是杂质含量不同,对于试剂杂质要求高的实验,可以选用优级纯,若只对主体含量要求高,则可以选择分析纯试剂。值得注意的是:一些特殊用途的所谓专用试剂与高纯试剂的使用方法是有所区别的,在特定的用途中(如光谱纯试剂),试剂中有干扰的杂质成分只需控制在不致产生明显干扰的限度之下。其他特殊试剂,如半导体纯试剂、荧光纯试剂等其含意依此类推。对于试剂纯度不太明确时,按化学纯试剂对待。

二、试剂的取用和存放

1. 固体试剂的取用

① 要用洁净的药勺取用,不能用同一药勺取用不同的试剂,用过的药勺必须洗净、擦干后才能再使用。往口颈小的(如试管)容器中送入粉末状的固体时,可以将药品放在对折的纸片上,再将其平放、伸进容器中约 $2/3$ 处,然后将容器竖立,使试剂滑下去。图 1-3 描述了往试管内送试剂的一些方法。

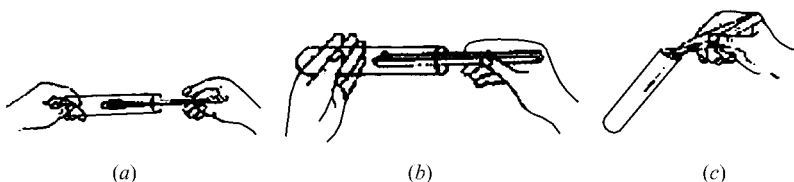


图 1-3 往试管中送固体试剂

(a) 用药勺往试管中送试剂;(b) 用指槽往试管中送固体试剂;(c) 用镊子往试管中夹块状试剂。

② 试剂取用后应立即盖紧瓶盖。

③ 多取出的药品,不要再倒回原瓶。

④ 一般试剂可放在干净的硫酸纸或表面皿上称量。具有腐蚀性、强氧化性或易潮解的试剂不能在纸上称量,应放在玻璃容器内称量。

2. 液体试剂的取用

依照图 1-4,掌握液体试剂取用的方法。

① 从滴瓶中取用液体试剂时,要用滴瓶中的滴管滴加,滴管不要触及所接受的容器,以免沾污药品。滴管应垂直,不要倾斜。装有药品的滴管不得横置或滴管口向上斜放,以免液体倒流进滴管的胶皮帽中。

② 采用倾注法从细口瓶中取用试剂时,先将瓶塞取下,反放在桌面上,手握住试剂瓶

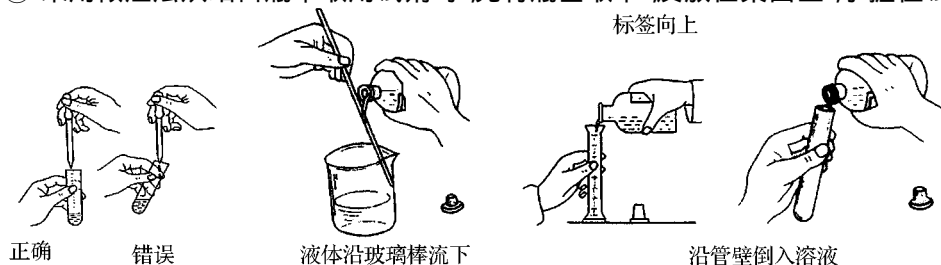


图 1-4 液体试剂的取用

上贴标签的一面,逐渐倾斜瓶子,让试剂沿着洁净的瓶口流入试管或沿着洁净的玻璃棒注入烧杯中。取出所需量后,将试剂瓶口在容器上靠一下,再逐渐竖起瓶子,以免遗留在瓶口的液滴流到瓶的外壁。试剂取过量时,不可倒回试剂瓶内。

3. 液体试剂的存放

- ① 易腐蚀玻璃的试剂,如氟化物、苛性钠等,应保存在塑料瓶中。
- ② 易风化、氧化及潮解的试剂,如 Na_2CO_3 、 SnCl_2 、 NaOH 等,可用石蜡密封瓶口。
- ③ 易受光分解的试剂,如 KMnO_4 、 AgNO_3 ,应保存在棕色玻璃瓶中。
- ④ 易受热分解、挥发的试剂,应保存在阴凉处。
- ⑤ 金属汞要存放在厚壁器皿中,保存汞的容器要加水将汞覆盖,避免汞的挥发。金属钠、钾应保存在煤油中。
- ⑥ 剧毒试剂应妥善保管和安全使用。

思考题

1. 如何合理地选用试剂规格。
2. 具有腐蚀性的固体试剂应放在什么器皿上称量?
3. 具有挥发性的液体放在什么器皿中称量?

第三节 滤纸、滤器

【本节内容】

1. 固液分离时所使用的滤纸、滤器规格
2. 滤纸、滤器的使用方法

一、滤纸

滤纸主要用来进行固液分离。根据滤纸灰分多少,可以分为定性滤纸和定量滤纸(无灰滤纸)。以直径 125mm 定量滤纸为例,每张滤纸的质量约为 1g,灼烧后的灰分质量不超过 0.1mg(即小于或等于分析天平感量),在重量分析中其质量可以忽略不计。定性滤纸的质量不及定量滤纸,其他杂质的含量也比定量滤纸高。在重量分析中,当所使用的滤纸灰分质量过重时,则应进行空白校正。

滤纸有快速、中速和慢速三种,快速滤纸的孔度最大,慢速滤纸的孔度最小。颗粒细小的晶体通过孔度大的滤纸(器)会出现“穿滤”;孔度小的滤纸过滤胶状沉淀,容易在滤纸(器)表面形成一层密实滤层,堵塞孔隙使过滤难于进行(见附录 1)。因此选择滤纸(器)时,应根据被分离沉淀的性质来选择滤纸的致密程度,在沉淀不穿滤的情况下尽可能选用滤速高、可溶性杂质含量小的滤纸(器)。如:非晶形沉淀($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)选用快速滤纸,以免过滤速度太慢;粗大晶形(MgNH_4PO_4)选用中速滤纸;细晶(BaSO_4)易穿滤,选用慢速滤纸。

选用滤纸的大小,应以滤纸放入漏斗内,其边缘比漏斗边低约 0.5cm ~ 1cm 为宜,转移至滤纸中的沉淀,其高度不得超过滤纸高度的 $2/3$ 。

二、滤器

对于固液分离后只需烘干就可以称量的沉淀,则可以采用微孔玻璃滤器过滤。微孔玻璃滤器是用玻璃、石英、陶瓷、金属、塑料等材料的微小颗粒粘在一起制成多孔滤板,将这种滤板焊接在外形材料上,见图 1-5。玻璃坩埚耐碱性差,在定量分析中,用 G_4 或 G_5 过滤细晶形(相当于慢速滤纸),用 G_3 过滤一般晶形(相当于中速滤纸),见附录 2。表 1-3、1-4 为实验用滤器的牌号和分级。

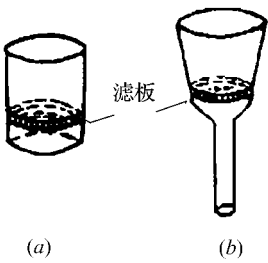


图 1-5 微孔玻璃滤器
(a) 坩埚式;(b) 漏斗式。

表 1-3 实验用滤器的牌号和分级(GB11415—89)

牌 号	孔径分级/ μm	
	$>$	$\leq$
P1.6	—	1.6
P4	1.6	4
P10	4	10
P16	10	16
P40	16	40
P100	40	100
P160	100	160
P250	160	250

表 1-4 滤器的旧牌号及孔径范围

旧牌号	滤板孔径/ μm	旧牌号	滤板孔径/ μm
G_{00}	160 ~ 250	G_3	16 ~ 30
G_0	100 ~ 160	G_4A	7 ~ 16
G_1A	70 ~ 100	G_4	4 ~ 7
G_1	50 ~ 70	G_5	2 ~ 4
G_2	30 ~ 50	G_6	1.2 ~ 2.0

新购买的滤器,在使用前应用 1 + 1 盐酸溶液浸泡,然后用蒸馏水抽滤,晾干或于 110℃ 烘干,烘干时,温度变化不应太大,以避免滤板脱落。使用后的滤器应及时清洗,洗涤滤器所选择的洗涤液,以能溶解或分解滤器内残留物质、又不腐蚀滤器的滤板为宜,将滤器放入洗涤液浸泡或抽滤后,再用蒸馏水将滤器洗净,烘(晾)干。表 1-5 是某些沉淀

表 1-5 滤板上某些沉淀物的常用化学洗涤方法

沉 淀 物	洗 涤 液
脂肪等	CCl_4 或适当的有机溶剂
各种有机物	铬酸洗液浸泡
氯化亚铜、铁斑	含 KClO_4 的热浓盐酸
硫酸钡	100℃ 的浓硫酸
汞渣	浓热硝酸
氯化银	氨水或硫代硫酸钠溶液

沉 淀 物	洗 涤 液
铝渣、硅质残渣	先用 20g/L HF 洗涤 ,再用浓硫酸洗 ,立即用水及丙酮反复漂洗

物的常用化学洗涤方法。

三、滤膜

滤膜是分析工作中的重要滤器 ,也是环境化学分析中的重要工具。例如 ,在液相色谱中 ,常用 0.45μm 滤膜过滤溶剂或试样 ;用 0.45μm 滤膜区分海水中的溶解物和颗粒物 (通过滤膜的组分被认为是溶解组分)。

思考题

1. 用玻璃滤器分别过滤了 KMnO₄、AgCl、BaSO₄、金属 Hg 后 ,用什么洗涤液洗涤滤板？
2. 过滤 Fe(OH)₃、BaSO₄ ,选用哪种规格的滤纸过滤？为什么？

第四节 化学实验室用水

【本节内容】

1. 实验室用水的规格及检测方法
2. 实验室用水的制备方法

化学实验依不同实验的要求 ,对水的规格有着不同的要求。国家对实验室用水(简称纯水)有相应的国家标准 ,规定了实验室用水的质量、级别等。实验室用水可以看作是实验中最常用的试剂。

一、实验室用水规格

GB6682—92 规定了实验室用水的级别、技术指标、制备方法和检测方法 ,见表 1 - 6。

表 1 - 6 实验室用水级别和主要技术指标

指 标 名 称	一 级	二 级	三 级
pH 值范围(25)	—	—	6.0 ~ 7.5
电导率(25)/(ms/m)	≤0.01	≤0.10	≤0.50
吸光度(254nm ,1cm 光程)	≤0.001	≤0.01	—
二氧化硅含量/(mg/L)	0.01	0.02	—
可氧化物质[以 o 计]/(mg/L)	—	<0.08	<0.4

指 标 名 称	一 级	二 级	三 级
注 ① 一、二级水的纯度下 pH 值难于测定 ,因此一、二级水没有规定。 ② 一、二级水的电导率需要“在线检测” ,因纯水在贮存中会与空气接触而吸收 CO₂ 或溶解容器壁上的某些成分 ,引起电导率的改变。 ③ 在工作中 ,人们习惯用电阻率衡量水的纯度。如以电阻率表示 ,上述一、二、三级水的电阻率分别大于等于 10MΩ · cm、2MΩ · cm、0. 2MΩ · cm			

二、实验室用水的制备方法

实验室用水是将源水(地面水、地下水或自来水)通过蒸馏、离子交换等方法 ,去除可溶性、不溶性盐类以及有机物、胶体等杂质 ,达到一定纯度标准的水。

1. 蒸馏法

将自来水在玻璃、石英或铜等材料制成的蒸馏器中蒸馏 ,可以去除大部分无机盐类和微生物等杂质。这种蒸馏水中所含的杂质主要有：

- ① 易溶于水的气体 and 某些低沸易挥发物质 ,可以随水蒸气进入到蒸馏水中。
- ② 少量液态水以雾状飞出 ,随水蒸气直接进入到了蒸馏水中。
- ③ 容器材料中可溶解成分的引入。

25 时 ,蒸馏水的电阻率约为 10⁵Ω · cm ,约为三级水 ,二次蒸馏水可以达到 10⁶Ω · cm。

2. 离子交换法(去离子水)

将自来水通过装有阴、阳离子交换树脂的交换柱 ,水中阴、阳杂质离子分别与离子交换树脂上的 OH⁻ 和 H⁺ 进行交换 ,杂质离子保留到树脂上 ,而 OH⁻ 和 H⁺ 进入水中结合成水 ,从而除去水中的阴阳杂质离子 ,因而称为去离子水。但本法制出的纯水 ,不能去除源水中的非离子型有机杂质。25 时 ,去离子水的电阻率约为 5 × 10⁶Ω · cm ,因未除去微量有机物 ,仍为三级水。

3. 电渗析法

电渗析法是在直流电场的作用下 ,利用阴、阳离子交换膜分离技术 ,除去源水中的离子型杂质。与离子交换法相似 ,电渗析法也不能去除非离子型杂质。25 时 ,电渗析水的电阻率约为 10⁴Ω · cm 或 10⁵Ω · cm。

简单一次蒸馏水、离子交换水及电渗析水为三级水 ,可直接用于一般化学分析实验。用离子交换方法和蒸馏方法可制取二级水 ,主要用于要求严格的分析实验 ,如原子吸收光谱分析、电化学分析实验等。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. 2μm 微孔滤膜过滤 ,可达到一级水要求。

三、实验室用水的贮存

实验室用水在贮存期间 ,主要污染因素是容器壁中一些成分的溶解、空气中二氧化碳和其他杂质的吸收。一级水应在使用前现用现制 ,二级水和三级水经适量制备后 ,用洁净的、密闭的聚乙烯容器贮存于空气清新的实验室内。

四、实验室用水的质量检测

用于质量检测的各级水样量不得少于 2L。水样应注满清洁、密闭的聚乙烯容器内 , 各项测量实验应在洁净的环境中进行。

1. pH 值测定

取适量水样 ,用 pH 试纸(或 pH 计)测定水样 pH 值 ,一般 pH 值在 6.5 ~7.5 之间。

2. 电导率测定

测量电导时 ,应选用适于测定高纯水的电导仪 ,其最小量程为 2×10^{-3} mS/m。测量一、二级水时 ,电导池常数为 0.01 ~0.1 ,进行在线测量 ,测量三级水时 ,电导池常数为 0.1 ~1。

如测定所使用电导仪不具备温度补偿功能 ,可于 t 测定电导率后 ,根据下式计算 25 的电导率。

$$\kappa_{25} = \alpha_t(\kappa_t - \kappa_{p,t}) + 0.0548$$

式中 κ_{25} ——25 时各级水的电导率 ,mS/m ;

κ_t ——t 各级水的电导率 ,mS/m ;

$\kappa_{p,t}$ ——t 时理论纯水的电导率 ,mS/m ;

α_t ——t 时电导率的换算系数 ;

0.0548——25 时理论纯水的电导率 ,mS/m。

式中 α_t 值和 $\kappa_{p,t}$ 值可以从表 1 - 7 中查得。

表 1 - 7 电导率的换算系数 α 和理论纯水电导率

t/	α_t	$\kappa_{p,t}/(\text{mS/m})$	t/	α_t	$\kappa_{p,t}/(\text{mS/m})$
0	1.873	0.0111	20	1.111	0.0414
5	1.625	0.0160	25	1.000	0.0548
10	1.413	0.0224	30	0.903	0.0710
15	1.250	0.0308	35	0.822	0.0908

3. 可氧化物质

取 1000mL 二级水(或 200mL 三级水)置于烧杯中 ,加入 5.0mL 20% H_2SO_4 (三级水加 1.0mL)混匀 ,再加 1.00mL($C_{1/5\text{KMnO}_4} = 0.01 \text{ mol/L}$)溶液 ,加盖煮沸 5min ,与置于另一相同容器中不加试剂的等体积水样作对照比较 ,若呈淡红色未完全消失 ,则符合规定 ,说明该水样中易氧化的有机物杂质没有超过标准。

4. 吸光度测定

将水样分别注入 1cm 和 2cm 的石英比色皿中 ,在紫外分光光度计上于 254nm 处 ,以 1cm 吸收池中的水做参比 ,测定 2cm 吸收池中水的吸光度 ,按照表 1 - 6 中各级水的质量指标进行判断。

5. 二氧化硅测定

二氧化硅的定性检测方法是 :取 10mL 水样注入试管中 ,加 15 滴 1% 钼酸铵溶液和

8 滴草酸—硫酸混合液(4% 草酸和 4mol/L 硫酸 ,按 1 + 3 混合) ,摇匀 ,放置 10min(或水浴加热半分钟) ,加 5 滴 1% 硫酸亚铁铵溶液(新配置) ,摇匀 ,若溶液呈蓝色 ,表示有可溶性硅存在。

五、化学实验室用水的选用

高纯度的水来之不易 ,要求的贮存条件十分严格 ,要在保证实验要求的前提下 ,合理地选用适当级别的水。如一般的化学实验 ,可以选用普通蒸馏水或去离子水 ,精密测定或高纯物分析 ,则要用水质高的二次蒸馏水或其他规格的水 ,具体见表 1 - 8。

表 1 - 8 实验室用水的使用

级别	用 途	获 取 途 径
一级水	用于严格要求的实验 ,包括对颗粒有严格要求的实验	用二级水经石英设备蒸馏或经离子交换混合床处理后 ,再经 0. 2μm 微孔滤膜过滤制取。要现用现制 ,不可贮存
二级水	用于痕量分析实验	用离子交换或多次蒸馏等方法制取 ,可含有微量无机、有机或胶态杂质 ,用聚乙烯容器密闭贮存
三级水	一般的化学实验	用蒸馏、离子交换或电渗析等方法制取 ,贮存于密闭的聚乙烯或玻璃容器中

思考题

- 1. 实验室用水是如何分级和贮存的？
- 2. 常用纯水水质的监测方法有哪些？
- 3. 一、二、三级分析实验室用水 ,各适合于哪些分析工作？

〔 技能训练 〕

训练 1 - 1 水 质 测 定

一、训练目的及要求

- 1. 熟悉使用 DDS - II A 型电导率仪测定水质
- 2. 掌握水质检测方法

二、主要仪器和试剂

仪器 :DDS - II A 型电导率仪、铂黑电极(DJS - I 型)、点滴板、精密 pH 试纸。

试剂 pH = 10 的氨性缓冲溶液、铬黑 T 0. 2mol/L 氨水、钙指示剂、0. 2mol/L HNO₃ 溶液、0. 1mol/L AgNO₃ 溶液、0. 2mol/L BaCl₂ 溶液、自来水样、普通蒸馏水样、离子交换水样。

三、实验步骤

① 调整 DDS - II A 型电导率仪 ,使其稳定(参见第三章第七节 DDS - II A 型电导仪的使用方法)。

② 分别在干净、并用被测定水样淋洗后的小烧杯中盛自来水、普通蒸馏水、高纯水，插入电导电极，从电导仪表头读取电导率值。

③ 离子检测。

(a) pH 检测。用精密 pH 试纸(或酸度计)检测水样 pH 值。

(b) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 检验。用滴管将水样 5 滴于点滴板上(点滴板使用方法见表 1 - 1) ,加入 10 滴 $\text{pH} = 10$ 的氨性缓冲溶液 ,再加入少量铬黑 T ,如有红色 ,表示有 Mg^{2+} 。

用滴管将水样 5 滴于点滴板上 ,加入 0. 2mol/L 氨水调节 $\text{pH} > 12$,如有溶液出现红色 ,表示有 Ca^{2+} 。

用滴管将水样 5 滴于点滴板上 ,加入 5 滴 0. 2mol/L HNO_3 溶液 ,使之酸化 ,再加 1 滴 ~2 滴 0. 1mol/L AgNO_3 溶液 ,如溶液出现白色浑浊 ,即为 Cl^- 。

用滴管将水样 5 滴于点滴板上 ,加入 5 滴 0. 2mol/L BaCl_2 溶液 ,如溶液出现白色浑浊 ,即为 SO_4^{2-} 。记录实验结果格式如下。

水样名称	电导率 $\kappa / (\text{S/m})$	pH 值	Ca^{2+} 、 Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
自来水					
普通蒸馏水					
离子交换水					

操作要点：

在 DDS - II A 型电导仪读取的 κ 的单位为 $\mu\text{S/cm}$,在变换为法定计量单位时(S/m) ,应把仪器读取的 κ 值乘以 10^{-4} (换算关系： $\mu\text{S/cm} = \text{mS/m} \times 1000/100$, $1\text{S/cm} = 10^6 \mu\text{S/cm}$)。

第五节 溶 液

【本节内容】

- 1. 化学实验中常用溶液的种类
- 2. 溶液浓度的表示方法和配制方法
- 3. 溶液的保存方法

一、溶液

溶液是一种以分子、原子或离子状态分散于另一种物质中构成的均匀而又稳定的体系。

未规定准确浓度的溶液称为一般溶液 ,用于一般实验中。已知主体物质准确浓度或其他特性量值的溶液 ,称为标准溶液 ,如滴定分析用的标准溶液、仪器分析中使用的标准溶液、pH 测量用的标准缓冲溶液等 ,能够抵御少量酸、碱或被水稀释而维持溶液 pH 值基

本不变的溶液称为 pH 缓冲溶液,常用的缓冲溶液组成和配制方法见附录 4。

二、溶液浓度的表示方法

① 摩尔质量 M

$$M = \frac{m}{n}$$

式中 M ——单位 g/mol ;

m ——单位 g ;

n ——单位 mol 。

② 物质的量浓度 c

其意义是物质的量 n (以摩尔计)除以溶液的体积 V 。

$$c = \frac{n}{V}$$

式中 c 的单位是 mol/L ,某物质 B 的浓度可写为 c_B 。

③ 摩尔体积 V_m

其意义是体积 V 除以物质的量 n 。

$$V_m = \frac{V}{n}$$

式中 V_m 的单位是 L/mol 。

④ 质量 m 、摩尔质量 M 、物质的量 n 和浓度 c 的关系

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$$

⑤ 固体物质配制溶液的计算式

$$m = cMV$$

式中 m 的单位是 g 。欲配制某物质(其摩尔质量为 M)溶液的浓度为 c 、须配制体积为 V (以 L 为单位)时,其质量 m 可应用上式计算得到。

⑥ 物质 B 的质量浓度 ρ_B

其意义是质量 m 除以溶液体积 V 。

$$\rho_B = \frac{m}{V}$$

式中 ρ_B 的单位是 g/L 。如:指示剂的浓度是 20g/L (原表示方式 2%)。本教材仍沿用 2% 的方式表示。

⑦ 质量摩尔浓度 b_B

其意义是物质的量 n 除以质量 m 。

$$b_B = \frac{n}{m}$$

式中 b_B 的单位是 mol/kg ,经常用于配制标准缓冲溶液。

另外,实验中经常用到体积比浓度,它指由 A 体积的试剂与 B 体积的稀释剂混合,以

A + B 的形式表示。例如 $1\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ 表示 1 份体积的 HCl 与 3 份体积的 H_2O 混合而成。

三、溶液的取用与保存

溶液的取用及保存与试剂的要求类似。本章第二节有关“试剂的取用和保存”中内容适用于溶液。

① 吸取溶液的吸管应预先洗净, 吸管不应裸露平放在实验台或放在其他试剂瓶中。每次用后应妥善存放, 避免污染。

② 实验时, 应注意防止盖错瓶塞, 避免交叉污染。

③ 每次取用溶液后应随即盖好瓶塞, 不能够在整个实验中, 为图省事而将瓶口敞开。

④ 溶液瓶内液面以上的内壁, 由于有水气凝成的水珠, 使用前应充分振摇混匀, 以保证溶液的浓度准确。

⑤ 溶液应盛放于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中, 软质玻璃瓶耐酸性比较差, 不能用于长期盛放溶液。

⑥ 贮有溶液的容器应放置在试剂橱内, 需要避光的溶液应盛放在棕色瓶中, 也可以用黑色纸包裹试剂瓶。避免阳光直射或加热设备烘烤, 以防止试剂变质。

四、溶解和搅拌技术

1. 试样分解

将固体物质用无机溶剂如水、酸、碱等, 制备成溶液的过程叫溶解。根据溶剂的不同, 可分为酸溶法和碱溶法。水作溶剂, 只能溶解一般可溶性盐类。实际工作中, 根据溶质和溶剂的性质选用合适的溶剂、溶解条件进行溶解。

(1) 酸溶法

酸溶法是利用酸的酸性、氧化性和配位性使样品中被测定组分转入到溶液中。常用的酸性溶剂有盐酸、硫酸、硝酸、高氯酸、磷酸、氢氟酸、以及它们的混合酸等, 钢铁、合金、有色金属、纯金属、碳酸盐、部分氧化物、硫化物、磷酸盐可以采用此法。

(2) 碱溶法

碱溶法一般用 20% ~ 30% NaOH 溶液作溶剂, 主要用于溶解金属铝及铝、锌等合金。反应要在聚四氟乙烯塑料器皿中进行, 铝、锌、铅、锡和部分硅形成含氧酸根进入到溶液中。

溶解是比较简单、快速的方法, 一般分解试样尽可能采用溶解的方法。如果试样不能溶解或溶解不完全时, 要采用熔融法。

熔融法利用酸性或碱性熔剂与试样混合, 置于高温下加热进行复分解反应或氧化还原反应, 让试样中的全部组分转化为易溶于水或酸的化合物, 称为熔融法。利用酸性熔剂分解碱性物质称为酸熔法, 利用碱性熔剂分解酸性物质称为碱熔法。由于熔融时反应物的浓度和温度都比溶剂溶解时高得多, 所以分解试样的能力比溶解法强得多。但是, 由于熔融法要加入大量的熔剂(约为试样质量的 6 倍 ~ 12 倍), 熔剂本身的离子和其中的杂质就会带入到试液中, 另外, 坩埚材料也会在熔融时受到腐蚀, 因此, 熔融法只是在溶解法不能进行时才采用。熔融法需根据熔剂的性质选用合适的坩埚(如铂坩埚、镍坩埚、铁坩

坩、刚玉坩等)。加热前,先将固体物质与熔剂放入坩中混匀,然后再放入马弗炉中灼烧熔融,冷却后用去离子水或酸浸取溶解。

2. 搅拌

溶解固体物质时可采用加热、搅拌等方法促进溶解。常用的搅拌仪器有以下几种。

(1) 玻璃棒

用玻璃棒搅拌液体时,要注意不能使液体溅出,也不能将玻璃棒沿器壁划动或抵着容器底部划动,以避免打破器壁。

(2) 电动搅拌器

电动搅拌器用于快速或长时间的搅拌,其结构见图 1-8。

搅拌头与搅拌叶相连接,搅拌叶有各种形状,由金属或玻璃棒加工而成,可供搅拌不同物质或在不同容器中搅拌时选择使用。

使用电动搅拌器时应注意:

① 搅拌叶要安装垂直和牢固,搅拌时不能与容器壁接触。可在开启搅拌器前,先用手转动搅拌叶,检查是否接触器壁。

② 开启时,应缓慢加速到正常转速,停止时也要缓慢减速,以免液体溅出。

③ 搅拌器长时间使用电机发热,中间可停一段时间后再用。

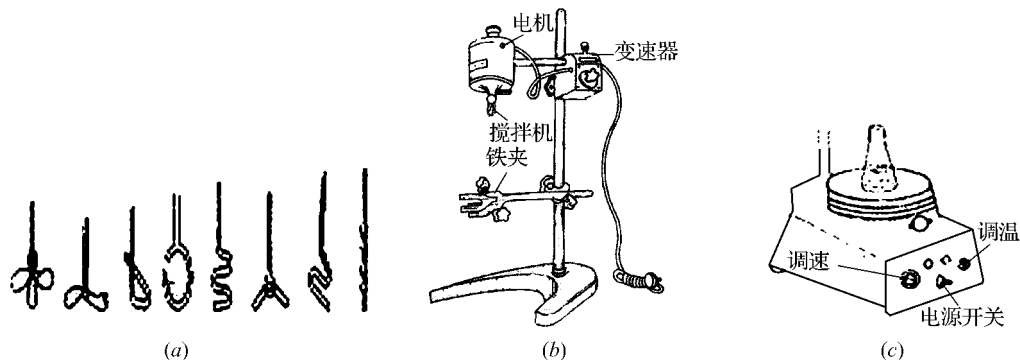


图 1-8 搅拌器

(a) 搅拌叶; (b) 电动搅拌器; (c) 磁力搅拌器。

3. 磁力搅拌器

磁力加热搅拌器具有加热、搅拌功能。它是利用旋转磁场使磁铁转动(磁铁在加热炉盘下面),带动容器内磁转子跟着一起转动,溶液被搅动起来。磁力搅拌适用于体积小、粘度低的液体,在滴定分析中经常用此方法搅拌溶液。

使用磁力搅拌器时要注意以下几点。

① 磁力搅拌器工作时须接地。

② 先将转子沿器壁放入容器中。打开电源后,要缓慢调节调速旋钮进行搅拌。速度过快会使转子脱离磁铁的吸引,出现跳动。

③ 搅拌结束后,要先取出转子,再倒出液体,立即洗净转子并保存好。

思考题

1. 简述常用溶液的分类。

2. 见光易发生反应的溶液用什么容器保存？
3. 如何配制 0.1mol/L 的 HCl、Na₂CO₃ 溶液？0.1% 的酚酞溶液？(1 + 3)NH₄NO₃ 溶液？
4. 搅拌的作用是什么？

【技能训练】

训练 1 - 2 溶液的配制

一、训练目的及要求

1. 学会配制酸碱溶液
2. 学会配制常用的标准缓冲溶液

二、主要仪器及试剂

仪器 烧杯、量筒、试剂瓶(500mL 3 个、30mL 3 个)、台秤。

试剂 HCl、NaOH、NH₄Cl、氨水、无水乙醇、甲基红、甲基橙、酚酞、蒸馏水。

(1) 500mL 0.1mol/L HCl 溶液配制

计算出所需浓盐酸的体积。在通风橱中,用洁净量筒或量杯,量取浓盐酸(12mol/L),倒入洁净的试剂瓶中,用水稀释至 500mL,待溶液冷却后,将溶液倒入试剂瓶中,盖上玻璃塞,贴上标签备用。

(2) 500mL 0.1mol/L NaOH 溶液配制

通过计算求出配制 0.5L NaOH 溶液所需固体 NaOH 质量,在台秤上用小烧杯称 NaOH(不能用纸),用新鲜或煮沸去 CO₂ 蒸馏水搅拌溶解,然后将溶液倒入洁净的试剂瓶中,用水稀释至 500mL,以橡皮塞塞紧,充分摇匀,贴上标签备用。

(3) NH₃ - NH₄Cl 缓冲溶液的配制

用台秤称取 10g NH₄Cl 溶于水后,加 50mL 浓氨水,用蒸馏水稀释至 500mL。

(4) 指示剂配制

甲基红指示剂(2g/L 乙醇(60%)溶液):配制 30mL;

甲基橙指示剂(1g/L 的甲基橙水溶液)配制 30mL;

酚酞指示剂(2g/L 乙醇溶液)配制 30mL。

第六节 实验报告记录与表达

【本节内容】

1. 如何正确记录实验数据
2. 如何正确表达实验结果
3. 几种实验结果表达的方法

一、实验预习和实验报告

学生应在最初进入实验室时,养成认真记录实验数据的习惯,因为它是计量测试数据准确、可靠、公正的主要依据。依实验类型的不同,实验报告的要求和格式有所不同,但实验报告的内容基本相同。完成一个实验过程要做三件事:即预习报告、实验记录和经过数据整理后的实验报告。

1. 预习报告

实验课前应做好预习,理解实验原理,熟悉实验步骤,明确实验顺序,写好预习报告。报告内容包括:

- ① 实验名称、实验日期;
- ② 实验目的;
- ③ 实验原理,用文字和化学反应式,简明扼要的论述实验原理和实验条件;
- ④ 主要仪器和试剂。列出实验中所使用的主要仪器(型号)及所使用的试剂名称和浓度;
- ⑤ 实验步骤,简明扼要地写出实验步骤流程。

2. 实验记录

① 实验数据记录有一定的格式。实验内容不同,实验步骤也有变化,应以简洁、清楚明白为准,一般是用表格形式。记录内容要齐全,认真如实填写实验数据及实验现象,不得转抄。

② 对于实验得到的记录图纸及仪器自动记录结果应妥善保存。仪器记录时,应对仪器的量程等条件作记载,必要时,可以进行重复实验。

3. 实验报告

实验报告除具备预习报告所涉及的内容外,还应有实验数据处理结果和讨论等。对实验结果的分析与讨论是实验报告的重要部分,其内容虽无固定模式,但是可涉及诸如对实验原理的进一步深化理解,做好实验的关键步骤以及自己的体会、实验现象的分析和解释、结果的误差分析以及对该实验的改进意见等。学生可以在实验后就其中体会深的方面进行讨论。实验报告要求:

- ① 实验报告要求字迹端正,语句通顺,对取得的实验数据进行整理,报告格式要根据不同的实验内容,书写合理。
- ② 实验结果数字的处理,应按照修约规定进行修约。
- ③ 实验过程的表示应尽量用箭头、方框、表格等形式简洁明了表达。
- ④ 对实验中出现的现象要进行讨论,可能的情况下,对实验方法提出新的建议。

二、实验数据的表达

上面谈到要将实验数据合理、简洁地表达出来,这里介绍一些常用的表达方法。首先,将实验后得到的一系列数据进行整理、归纳,这就是数据的计算处理(相关内容在第二章第一节),然后由处理后的数据找出某些规律。合理、简洁地表达方法主要有列表法、作图法。目前,应用计算机处理系统可以方便地完成数据处理和制作图表。

1. 列表法

列表法是表达实验数据最常用的方法之一。将实验数据依自变量和因变量,一一对应列在表格内,使实验结果能直观地进行比较,易于分析和阐明某些实验结果的规律性。列表时应注意以下几点。

① 列表法包括表的序号、表题、表头、表身。

② 表格的横排称为行,纵排称为列,每个变量占表格一栏,表头要写出变量的名称和单位。

③ 表中数据排列要整齐,应注意有效数字的位数,小数点对齐。

④ 数据处理方法、运算公式或注释可在表下注明。见本章第四节“表 1-6 实验室用水级别和主要技术指标”所示。

2. 作图法

将实验数据按自变量和因变量的对应关系绘制成图,能够直观地表达变量间的变化趋势,如极大、极小、转折点、周期性及变化速率等。利用图形可以求直线的斜率、截距、外推值、内插值等。在作图时,要注意以下事项:

① 正确选择坐标纸。坐标纸有直角坐标纸、三角坐标纸、半对数坐标纸和对数坐标纸。

② 习惯上横坐标表示自变量,纵坐标表示因变量,坐标轴应注明名称和单位。

③ 设计合适的坐标轴分度,其精度应与测量的精度一致。对于主线间分为十等分的直角坐标,每格所代表的变量值以 1、2、4、5 等数量最方便,不宜选用 3、6、7、9 等数量。通常可不必拘泥于以坐标原点作为坐标分度的零点。在最小分度不超过实验数据精度的情况下,可用低于最小测量值的某一整数作起点,高于最大测量值的某一整数作终点,以使作图紧凑。

④ 横、纵坐标的标度要表示出全部有效数字。

⑤ 比例尺的选择对于正确表达实验数据及其变化规律很重要,否则图形会扁平或细长,甚至不能正确揭示两变量间的变化规律。若各实验点成直线关系,则两坐标轴标度的选择应使直线的斜率接近 45° ,还应注意所取直线应使直线两侧实验点数近乎相等。如图 1-9 所示。

⑥ 对于曲线,在曲线平缓变化部分,测量点可取得少些,但在极大、极小或转折点等变化较大的部位,应适当增加测量点的密度,以保证曲线所表示的规律是可靠的。

⑦ 图形描点符号常用 $\odot$ 、 $\triangle$ 、 $\square$ 等表示。各符号中心点及面积大小要能粗略地表明测量误差范围。

⑧ 要求描绘的曲线光滑、连续,尽量接近各数据点。在描绘时,并不要求通过所有数据点,而是使数据点在线两旁均匀分布,即点的数目及点与线的偏差尽量均匀(点与线的距离表示该组实验数据的绝对误差)。图 1-10 为曲线的描绘示意图。

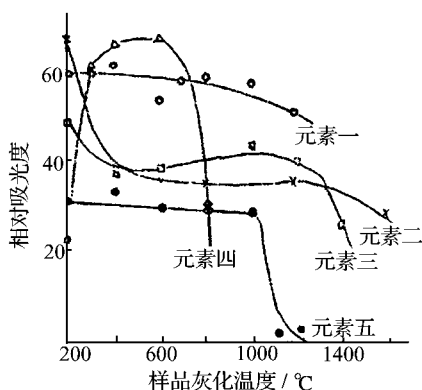


图 1-10 曲线的描绘示意图

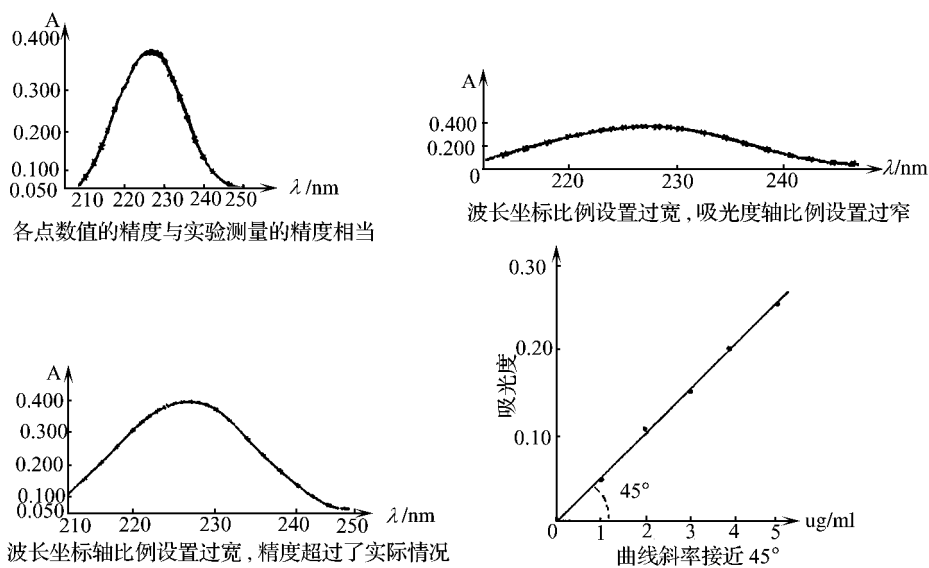


图 1 - 9 吸收光谱的坐标比例选择示意图

思考题

1. 实验报告有哪些基本内容？
2. 对实验记录有哪些要求？
3. 实验数据的表达通常采用哪些方式？
4. 对于曲线, 在曲线变化比较大时, 测量点应增加还是减少？
5. 简述选择坐标分度值时应注意什么？

第二章 化学实验中基本技能操作

第一节 化学实验中的数据处理

【本节内容】

1. 测量中误差的基本概念及提高实验结果准确度的方法
2. 有效数字的概念及其运算规则
3. 实验数据记录的正确方法

在分析、测试工作后要进行数据的处理,一般要消除(或校正)测定误差,使分析结果达到准确的范围。例如:测定质量、长度、体积、电流、电压、透光率等。这些物理量的真实值大小是客观存在的。但是,理论上讲,不论所用的测量仪器多么精密,测量方法多么完善,测量进行得多么精密,测量结果总是不可避免的存在误差。

为了做好实验,实验者必须了解误差产生的原因、性质及有关规律,以便在实验中对产生误差的因素加以控制,使误差减小至可以接受的程度。因此,在实验总体设计和实验操作过程中,要充分考虑实验方法、实验条件,选用适当精度的仪器设备,适当纯度的试剂和适宜的环境。此外,还应对测量的数据进行适当的处理,判断测定结果的准确度。学生必须学会检查与分析产生误差的原因和消除误差的办法。

一、误差的基本概念

1. 准确度与误差

准确度指分析结果 x 与真实值 μ 之间偏离程度。常用绝对误差和相对误差来表示。两者越接近,则误差越小,分析结果的准确度越高。

(1) 绝对误差

指所测得的结果与真实值之差。它的大小取决于所使用的器皿、仪器的精度及人的观察能力。但绝对误差不能反映误差在整个测量结果中所占的比例。

$$\text{绝对误差} = x - \mu$$

(2) 相对误差

指误差在真实值中所占的百分率。

$$\text{相对误差} = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%$$

相对误差的大小与真实值和绝对误差两者的大小有关,例如:用分析天平称量两个真实质量分别为 0.1345g 和 1.3451g 的样品,称量后得到两个结果分别为 0.1344g 和

1.3450g, 它们的绝对误差均为 - 0.0001g, 而相对误差则分别为:

$$\frac{-0.0001}{0.1345} \times 100\% = -0.07\%$$

$$\frac{-0.0001}{1.3451} \times 100\% = -0.007\%$$

可见, 绝对误差没有顾及量值本身的大小, 而相对误差表示测定结果的准确度显得更为确切、合理。

这里应指出的是: 因真实值是不知道的, 它是一个客观存在值。在实际工作中, 我们可以通过一些理论值、国际基本单位的定义值, 或通过严格的复现出来的量值约定为真值。

2. 精密度与偏差

精密度表示各次测定结果相互接近的程度(即离散程度), 常用偏差来衡量。偏差表示个别测定值 x_i 与几次测定平均值 $\bar{x}$ 之间的差, 它反映了在确定条件下的多次测定中, 测量数据的波动情况。

(1) 绝对偏差

$$\text{绝对偏差 } d_i = x_i - \bar{x} \quad i = 1, 2, \dots$$

(2) 相对偏差

$$\text{相对偏差} = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\%$$

二、误差的来源

测量中的误差根据来源和特点, 分为系统误差、偶然误差和过失误差。

1. 系统误差

由于测量过程中某些经常性的原因所造成的误差。它对测定结果的影响比较恒定, 且当实验条件确定后, 误差的绝对值和符号保持恒定, 为一恒定值, 具有单向性、重复性, 采用多次测量的平均值不能减弱它对结果准确度的影响。理论上, 系统误差是可以测定的, 因而也称可测误差。产生系统误差的原因有以下几种情况:

① 仪器误差。由于仪器的精密度有限而产生的误差, 如仪器、装置未经校正, 测定前零位没有调整好等。

② 环境误差。仪器使用时理想的环境因素(如温度、湿度、气压等)与测定时实际存在的因素不同所产生的误差。

③ 操作者误差。测量者个人的习惯和偏向引起的误差, 如测量者读数时眼睛的位置习惯性偏高或偏低, 计时的超前或滞后等。

④ 方法误差。测定方法本身不够完善, 如计算公式不够严格、公式中的系数近似性, 依据过于理想化等。

在进行测量前, 实验人员应充分分析系统误差产生的原因, 并设法对测量结果作适当的校正或估计出它的大小。

2. 偶然误差

偶然误差是指在相同条件下, 多次测量同一量时, 绝对值和符号都是以不可预料的

方式变化着的误差,因而也称随机误差或不可测误差。这些随机因素都是操作者不能够控制的因素,如:外界条件(温度、气压等)的偶然微小波动、测量仪器不够严格稳定等。实践经验和概率论都说明了在相同条件下多次测量同一物质质量时,偶然误差有以下特性,见图 2-1。

- ① 对称性。绝对值相等的正误差和负误差出现的机会大致相同。
- ② 单峰性。绝对值小的误差出现的机会多,绝对值大的误差出现的机会少。
- ③ 有界性。在一定测量条件下的有限测定中,误差的绝对值不会超过某一界限。
- ④ 抵偿性。在相同条件下对同一量进行多次测量中,随着测量次数的增加,偶然误差的代数和(即正、负误差的算术平均值)逐渐减小,并逐渐趋于零。

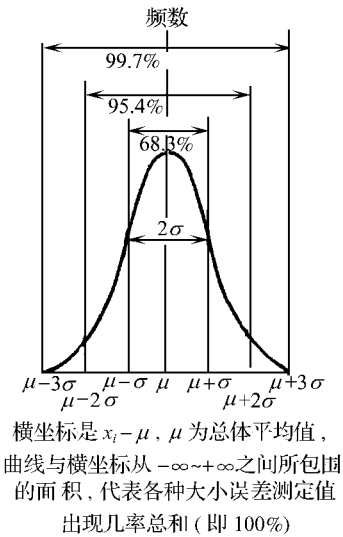


图 2-1 偶然误差的正态分布曲线

由上可见,我们可以通过增加测量次数和采用算术平均值的方法来减小偶然误差。

3. 过失误差

由操作者的操作错误或过失引起的,常称为坏值或反常值,可以从测量结果中剔除。

三、测量中的数据处理

1. 测量中误差的处理方法

(1) 平均偏差

表示单次测量偏差的绝对值的平均值。

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}, \quad n \text{ 为测定次数}$$

(2) 单次测定结果的相对平均偏差

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

(3) 极差(全距或误差范围)

表示一组测量数据中,最大值($x_{\max}$)与最小值($x_{\min}$)之差。这种方法计算误差简单,但没有利用到全部测量数据。

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

(4) 相对极差

$$\text{相对极差} = \frac{R}{\bar{x}} \times 100\%$$

(5) 总体标准偏差

当测定次数趋于无限大时,测定结果的总体标准偏差为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}}$$

μ 为无限次单次测定结果的平均值 称总体平均值。

(6) 样本标准差(简称标准差)

指有限次测定 ,用标准偏差衡量数据的分散程度比用平均偏差更为恰当(见下面例题) 标准差 s 的计算方法是 :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

(7) 相对标准差(变异系数 CV)

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

例 :有两组测定数据 :

① +0.3 ; - 0.2 ; - 0.4 ; +0.2 ; +0.1 ; +0.4 ; 0.0 ; - 0.3 ; +0.2 ; - 0.3

② 0.0 ; +0.1 ; - 0.7 ; +0.2 ; - 0.1 ; - 0.2 ; +0.5 ; - 0.2 ; +0.3 ; + 0.1

计算平均偏差来看两组数据离散程度。

〔解〕观察两组数值 ,第二组数据包含两个较大的偏差(- 0.7 和 +0.5) ,分散程度明显大于第一组数据 ,而计算两组的平均偏差均为 0.24 ,但标准差 $s_1 = 0.28$, $s_2 = 0.33$,与我们观察两组数值的分散情况的结论是相同的。

(8) 置信度和平均值的置信区间

实验中 ,通常只做少量数据 ,假设我们指出测量结果的准确性有 95% 的可靠性 ,这个 95% 就称为置信度(P) , $1 - P$ 称为显著性水准 ,用 α 表示。它是指人们对测量结果判断的可信程度。置信度的确定是实验者根据对测定的准确度要求来确定的。在一定的置信度下 ,真实值在以平均值 $\bar{x}$ 为中心的 $\pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ 的范围内出现 ,这个范围称为平均值的置信区间 ,也称为可靠性区间界限 ,真值 μ 与平均值 $\bar{x}$ 之间的关系为 :

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

式中 t 为在选定的某一置信度下的几率系数 ,由于 t 值与置信度及自由度有关 ,一般表示为 $t_{\alpha, f}$ (α 为显著性水准 f 为自由度 $f = n - 1$) s 为标准差 n 为测定次数。

从上面的公式和表 2 - 1 说明 :在一定测定次数范围内 ,适当增加测定次数(20 次以上与测定次数无限大时 t 值相差很小) ,使 t 值减小 ,可以使置信区间范围变窄 ,测定结果的平均值与总体平均值 μ 更为接近。通常对于要求不是很高的实验 ,一般只需做三、四次就可以了。另外 ,提高置信度 ,置信区间范围增大 ,测定结果的平均值与总体平均值 μ 差距变大。在分析中 ,通常将置信度定在 95% 或 90% ,100% 的置信度就意味着区间是无限

大 ,肯定会包括 μ ,但这样的区间是毫无意义的。

写实验报告时 ,只写出平均值($\bar{x}$)的数值是不够的 ,应当指出在($\bar{x} \pm s$)范围内出现的概率是多少 ,这就需要用平均值的置信区间来说明。

表 2 - 1 不同测定次数及不同置信度下的 t 值

测定次数 n	置 信 度				
	50%	90%	95%	99%	99. 5%
2	1. 000	6. 314	12. 706	63. 657	127. 32
3	0. 816	2. 292	4. 303	9. 925	14. 089
4	0. 765	2. 353	3. 182	5. 841	7. 453
5	0. 741	2. 132	2. 276	4. 604	5. 598
6	0. 727	2. 015	2. 571	4. 032	4. 773
7	0. 718	1. 943	2. 447	3. 707	4. 317
8	0. 711	1. 895	2. 365	3. 500	4. 029
9	0. 706	1. 860	2. 306	3. 355	3. 832
10	0. 703	1. 833	2. 262	3. 250	3. 690
11	0. 700	1. 812	2. 228	3. 169	3. 581
21	0. 687	1. 725	2. 086	2. 845	3. 153
	0. 674	1. 645	1. 960	2. 576	2. 807

2. 测量结果的处理步骤

实验中的各种测量数据及有关现象应及时、准确、详细、如实地记录在专门的实验原始记录本上 ,然后将数据加以整理 ,其一般步骤是：

- ① 整理数据。将由于明显的原因造成与其他测定结果相差甚远的数据剔除。
- ② 对精密度不高的可疑数据 ,可以运用偶然误差分布规律进行取舍。当测定次数为 3 次 ~10 次时 ,可以采用 Q 检验法。检验步骤见下面例题。
- ③ 当被留下的数据认为合乎要求后 ,计算这些数据的平均值、每个测量数据对平均值的偏差、平均偏差及标准偏差。
- ④ 按照要求的置信度求出置信区间。

例 标定 NaOH 溶液。得到四个数据 0. 1012、0. 1019、0. 1014、0. 1016 ,认为 0. 1019 为可疑值 ,试用 Q 检验法确定 0. 1019 数据是否应该舍去(置信度取 90%)。

【解】

- 1. 排列测量数据(由小到大) 0. 1012 0. 1014 0. 1016 0. 1019
- 2. 按下面方法进行检验：
 - ① 求出全距 :即最大值减去最小值；
 - ② 按照下面公式计算 ,分别检验 x_1 和 x_n 。然后根据测定次数和要求的置信度 ,查表

2 - 2 进行比较。当 $Q_{\text{计算}} > Q_{\text{表}}$ 时 ,将该测量值舍去 ;反之 ,要保留。

$$Q_{\text{计算}} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \quad (\text{检验 } x_n)$$

$$Q_{\text{计算}} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad (\text{检验 } x_1)$$

本题检验最大值 x_4 : $Q_{\text{计算}} = \frac{0.1019 - 0.1016}{0.1019 - 0.1012} = 0.43$

③ 查 Q 值表 :四次测定的 Q 值为 0.76
 $0.43 < 0.76$

④ 故数据 0.1019 可以保留。

表 2 - 2 不同置信度下 ,舍弃可疑数据的 Q 值表

测定次数	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$	$Q_{0.99}$	测定次数	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$	$Q_{0.99}$
3	0.94	0.98	0.99	7	0.51	0.59	0.68
4	0.76	0.85	0.93	8	0.47	0.54	0.63
5	0.64	0.73	0.82	9	0.44	0.51	0.60
6	0.56	0.64	0.74	10	0.41	0.48	0.57

四、提高实验准确度的方法

误差在实验中是客观存在的 ,但应设法减少测量中的系统误差和偶然误差。

1. 系统误差的减免

(1) 选择合适的测定方法

各种测定方法的相对误差和灵敏度(指能够测出的最低含量)不同 ,应根据所测量的含量大小和允许的误差选择合适的方法。

(2) 空白实验

可以消除由试剂、蒸馏水、器皿和环境带入的杂质所造成的系统误差。所谓空白实验 ,是在不加样品的情况下 ,按照样品的分析步骤和条件进行测定 ,得到的结果称为“空白值”。从样品的分析结果中扣除空白值 ,就可以得到更接近于真实含量的分析结果。

(3) 对照实验

这是用来检验系统误差的有效办法。进行对照实验时 ,用已知准确含量的标准样品(标准品)与被测定样品一起进行实验(标准品中含被测组分的含量应与样品中被测物含量相接近)。将实验结果与标准试样的已知含量相比 ,其比值为校正系数

$$\text{校正系数} = \frac{\text{标准试样组分的标准含量}}{\text{标准试样测得的含量}}$$

利用校正系数 ,计算试样中被测物含量 :

$$\text{被测物含量} = \text{样品测得含量} \times \text{校正系数}$$

除采用标准试样进行对照实验外 ,还可以用标准方法与所采用的方法同时测定 ;也可以由不同人员、不同单位进行对照实验 ,对测定结果作统计检验。

(4) 校正仪器

实验前应对具有准确体积和质量的仪器(如滴定管、移液管、分析天平砝码等)进行校正,因为这些仪器测量的数据都参加实验结果的计算。

2. 偶然误差的减免

在同一系统误差的前提下,增加测定次数可以减少偶然误差。一般化学实验只需平行测定3次~4次就可以得到比较准确的实验结果。

五、测量结果的表达方法

1. 有效数字

在讨论了测量误差产生的原因、误差的大小之后,随之就是如何把测量的结果通过正确的记录方式记录下来,反映出误差的大小。这就要树立正确的有效数字的概念。

有效数字就是在实验中能够测量出的数字。无论我们使用的仪器多么精密,最后一位数总是估计出来的,因此,一个有效数字除最后一位数是不确定的外,其他各位数都应是确定的。例如:在分析天平上称取试样为0.0763g,最末尾的数字就是不确定的,一般是根据四舍五入估计出来的。对于感量是万分之一的分析天平,可知这个称量数据的绝对误差为0.0001g。由此可见,有效数字可以表达出测量的绝对误差,而称量的相对误差是:

$$\frac{0.0001}{0.0763} \times 100\% = 0.13\%$$

记录实验结果的数字不仅仅表示大小,还可反映出测量的准确程度。如果我们把0.0763记录为0.07630,会把原来不确定的“3”表示为一个确定无误的数“3”,这样是与实际情况不符合;若用一个感量为0.1g的台秤称量一个试样重8.3g,而我们却记为8.3000g,这个数字是不能够用台秤测出来的,因此也是错误的。可以看出,有效数字是和仪器的准确程度相关的。有效数字保留的位数,要根据分析方法与仪器的精度来决定。

2. 有效数字中“0”的意义

“0”在有效数字中的作用因其位置的不同而异。

① “0”在数字前,仅起定位作用,“0”本身不是有效数字。如0.0763就只有3位有效数字。

② “0”在小数的数字后面或中间,是有效数字。如1.005、1.2000分别是4位、5位有效数字。

③ 对于36000、4500等数字,其有效数字的位数不好确定。遇到这种情况,应根据实际测量仪器的精密度(或实际有效数字的位数),一般只保留一位可疑数字,多余的数字按照数字修约规则处理,如:

3.6×10^4	4.5×10^3	2位有效数字
3.60×10^4	4.50×10^3	3位有效数字
3.600×10^4	4.500×10^3	4位有效数字
3.6000×10^4		5位有效数字

在化学计算中,对于表示倍数或分数这样的数据,可以把它们看成自然数,因为它们并不是测量所得,可以认为它们的有效数字的位数有无限多位。

3. 有效数字运算规则

(1) 加减法

在加减运算中,所得到的和或差的有效数字的位数,应以小数点后位数最少的数为准。在运算过程中,保留的位数比各数值中小数点后位数最少者多保留一位小数,计算结果则按照数值的修约规则处理。例如:

$$0.0121 + 25.64 + 1.05782 \approx 0.012 + 25.64 + 1.058 = 26.710$$

计算结果只保留两位小数,为 26.71。

(2) 乘除法

在计算几个数相乘或相除,所得积或商的有效数字决定于相对误差最大的值,即最后结果的有效数字位数要与各测得数据中有效数据位数最少者相同。在实际运算中,先将各近似值修约至比有效数字位数最少者多保留一位有效数字,再将计算结果按照上述规则处理。

$$0.0676 \times 70.19 \times 6.50237 \approx 0.0676 \times 70.19 \times 6.502 = 30.850975688$$

计算结果用 3 位有效数字表示为 30.9。

(3) 对数和反对数

在测量中,如 pH、lgK 等对数值,所取对数的小数点后的位数(不包括首数)应与真数的有效数字位数相同。如 $\text{pH} = 2.08$,它只有两位有效数字,因它是由 $[\text{H}^+] = 8.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 取负对数而来,所以只保留两位有效数字。

(4) 其他

对于测量值首位数是 8 或 9 时,在运算过程中,有效数字的位数可以多保留一位。另外,为了减少计算误差,可以在运算过程中适当保留较多的数字,对中间结果不做修约,只将最后结果修约到所需位数。

思考题

1. 按照有效数字运算规则,计算下列算式:

① $213.64 + 4.402 + 0.3244$;

② $\frac{0.1000 \times (25.00 - 1.52) \times 246.47}{1.000 \times 1000}$;

③ $[\text{H}^+] = 7.98 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 溶液的 pH 值。

2. 精密度和准确度是两个不同的概念,当精密度好时,准确度就一定好吗?

3. 测定试样中硅的含量。在校正系统误差后,得到以下数据:0.2862, 0.2859, 0.2851, 0.2848, 0.2852, 0.2863。求平均值、标准偏差、置信度为 90% 和 95% 时的平均值的置信区间。比较不同置信度下的平均值的置信区间,说明什么?

4. 一个实验方法的相对误差能够达到千分之几时,适合于高含量样品还是低含量样品的测定?

第二节 天平称量

【本节内容】

1. 电光天平 and 电子天平的构造及性能
2. 电光天平的使用方法
3. 熟练进行天平的称量

一、托盘天平(台秤)

托盘天平的构造如图 2 - 2。用于粗略称量 ,可称准至 0.1g。使用方法如下。

首先检查称盘是否干净。

① 调整零点。称量前应首先检查天平的指针是否在刻度盘上中间的位置 ,此处为天平的零点。如不在零点 ,可调节托盘下面的平衡螺丝。

② 称量。称量时 ,左盘放称量物 ,右盘放砝码。10g 以上用砝码盒内的砝码添加 ,10g 以下的砝码是通过游码尺上的游码添加。添加砝码的顺序要从大到小 ,当添加砝码到天平两边平衡时 ,指针停于中间位置为停点 ,停点与零点偏差不应超过 1 小格。

③ 称毕 ,砝码应放回砝码盒内 ,游码移到零刻度处。

操作要求 :天平不能称量热的物质。称量物不能直接放在称盘上 ,应根据不同情况放在硫酸纸上或表面皿上。易吸潮或具有腐蚀性的药品 ,则必须放在玻璃容器内。使用完毕后 ,将称盘清扫干净。

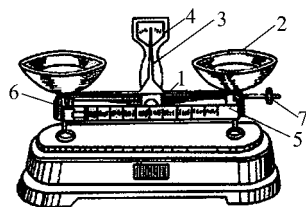


图 2 - 2 托盘天平

1—横梁 ;2—称盘 ;3—指针 ;4—刻度盘 ;
5—游码标尺 ;6—游码 ;7—平衡调节螺丝。

二、电光天平

根据天平的结构特点 ,可分为等臂(双盘)分析天平、不等臂(单盘)分析天平 and 电子天平。它们的载荷一般为 100g ~ 200g。等臂分析天平有半机械加码电光天平 and 全机械加码电光天平。根据天平的分度值大小 ,可分为常量天平(0.1mg)、半微量天平(0.01mg)、微量天平(0.001mg)等。

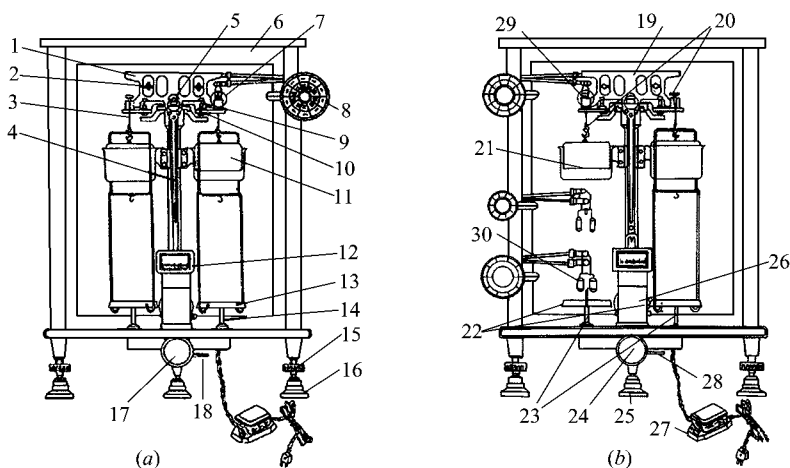


图 2-3 机械加码电光天平

(a) 半机械加码电光天平 ; (b) 全机械加码电光天平。

- 1—横梁 ; 2—平衡螺丝 ; 3—吊耳 ; 4—指针 ; 5—支点刀 ; 6—框罩 ; 7—环码 ; 8—指数盘 ; 9—承重刀 ; 10—支架 ; 11—阻尼内筒 ; 12—投影屏 ; 13—秤盘 ; 14—盘托 ; 15—螺旋脚 ; 16—脚垫 ; 17—开关 ; 18—微动调节拉杆 ; 19—天平梁 ; 20—吊耳 ; 21—阻尼内筒 ; 22—秤盘 ; 23—盘托 ; 24—升降枢旋钮 ; 25—垫脚 ; 26—光源 ; 27—变压器 ; 28—微动调节拉杆 ; 29—环码 (毫克组) ; 30—环码 (克组)。

1. 电光天平的结构 (见图 2-3)

现以全机械加码电光天平为例,介绍分析天平的各个组成部分。

(1) 外框部分

天平框上装有前门和左右 2 个侧门,前门为修理和调整天平时使用的,右边侧门为称量物进出的门。框下的大理石底座上装有 3 只水平调整脚与脚架,前面 2 个脚带旋钮,可以使天平底板升降,可配合立柱上的水平仪调节天平的水平。

(2) 天平立柱

天平立柱固定在天平底板上。柱的上方嵌有一块玛瑙平板,可与支点玛瑙刀口相接触。柱的上部装有大小各一对能升降的托梁架(托翼),关闭天平时它托住横梁,玛瑙平板与刀口脱离接触。柱的中部装有空气阻尼器的外筒。

(3) 天平横梁

天平横梁是天平的主要部件,一般用铝合金制成,如图 2-4 所示。3 个玛瑙刀等距安装在横梁上。梁的中间装有垂直向下的指针,用以指示平衡位置;支点刀的后上方装有重心砣,可用于调整天平的感量(灵敏度);梁的两端装有 2 个平衡螺丝,用来调节横梁的平衡位置(即粗调零点)。

分析天平必须具有足够的灵敏度。天平的灵敏度是指天平的一个盘上增加 1mg 物质时引起指针偏斜的程度,一般以分度值/mg 表示。指针倾斜的程度大表示天平的灵敏度高。

天平的灵敏度常用分度值或“感量”表示。分度值与灵敏度互为倒数关系,即

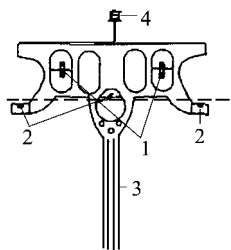


图 2-4 天平梁的结构

- 1—平衡螺丝 ; 2—玛瑙刀 ; 3—指针 ; 4—重心砣。

$$\text{分度值} = \text{感量} = \frac{1}{\text{灵敏度}}$$

灵敏度为 10 格/mg ,分度值为 0.1mg/格。

检查电光天平的灵敏度时 ,指针偏转角度的大小由屏幕上的格数表示。通常在天平盘上加 10mg 砝码(半机械加码电光天平在天平左盘加 10mg 砝码 ;全机械加码电光天平通过指数盘加 10mg 环码) ,天平的指针偏转 98 个 ~102 个小格时 ,认为灵敏度符合要求。

天平是通过调整重心砵螺丝得到合适的灵敏度。灵敏度的大小由天平的规格决定 ,灵敏度太高时 ,天平稳定性差 ,平衡时间长 ;反之灵敏度太低时 ,称量准确度差。

(4) 悬挂系统

在天平的横梁左右两端各悬挂一个吊耳 ,如图 2 - 5 所示。吊耳上挂有秤盘 ,吊耳、空气阻尼器以及秤盘等悬挂在相应位置。吊耳、阻尼器内筒、秤盘上刻有“1”、“2”标记 ,安装时应分左右配套使用。

(5) 读数系统

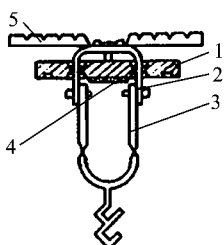


图 2 - 5 吊耳



图 2 - 6 读数屏幕

1—承重板 ;2—十字头 ;3—吊钩 ;4—刀承 ;5—加码承受片。

读数系统包括指针、缩微标尺、光学读数放大系统。缩微标尺上的分度线经放大、再反射到光屏上 ,从屏上可看到标尺的投影 ,中间为零 ,左正右负 ,光屏中央有一条垂直刻线 ,标尺投影与该线重合处即为天平的平衡位置 ,见图 2 - 6。微分标尺等分为 10 大格 ,100 小格。每大格为 1mg ,共 10mg ,最小格为 0.1mg。天平大理石板下的调屏拉杆可将光屏在小范围内左右移动 ,用于天平的零点细调。

(6) 升降旋钮

位于天平底板正中 ,它连接托翼、盘托和光源开关。开启天平时 ,顺时针旋转升降旋钮 ,托翼即下降 ,天平梁放下 ,三个刀口与相应的刀承接触 ,使吊钩及秤盘自由摆动 ,同时接通电源 ,天平处于工作状态。停止称量时 ,逆时针旋转升降旋钮 ,横梁、吊耳以及秤盘被托住。刀口与刀承脱离 ,同时电源被切断 ,天平处于休止状态。

(7) 机械加码装置

全机械加码电光天平大小砝码是通过指数盘加减 ,指数盘位于天平的左侧 ,共 3 组。由下至上 3 组砝码分别为 10g ~190g ,1g ~9g 和 10mg ~990mg。1g 以下、10mg 以上的砝码制成环码 ,按 1 1 2 5 的组合方式安装在天平梁的右侧上方 ,指数盘带动操作杆将环码加上或取下。

半机械加码电光天平只有一组 10mg ~990mg 的指数盘 ,装在天平的右侧 ,每台天平

附有一盒配套使用的砝码,盒内装有 1g 2g 2g 5g 10g 20g 20g 50g 100g 的三等砝码共 9 个(一、二等砝码为计量部门作为标准砝码使用,三~五等用作工作砝码,分析天平通常为三等砝码)等重砝码用单星“*”、“**”或单点“·”、“··”等方式做标记,以便于在称量时使用同一个砝码,以减少因砝码质量微小差异造成的误差。

2. 机械加码电光天平使用注意事项

① 取下防尘罩,叠好放在指定位置。用软毛刷清扫秤盘。检查圈码指数盘是否在“000”位,圈码是否有脱位、天平是否水平。

② 调节零点。接通电源,检查天平的空盘零点,缓慢开启升降旋钮,待标尺稳定后,观察屏中央刻线与标尺上的“0”线是否重合,若不重合,拨动调屏拉杆,移动屏幕位置进行调整,若调屏拉杆调整不到零点时,需调节横梁上的平衡螺丝(注意:应戴手套去调节平衡螺丝)。

3. 称量

将称量物预先在台秤上粗称,然后放到天平秤盘中心,关闭天平门。用试差法由大到小逐步加入砝码,即先加入 10g~190g 指数盘上砝码,再加入 1g~9g 指数盘上砝码,最后加入 10mg~990mg 指数盘上砝码。

试重时,应半开天平开关(即天平升降旋钮不要全部开启),观察标尺或指针走向,以判断左右两盘的轻重,每次增加(或减少)砝码及称量物时,均需要关闭天平,使天平横梁托起。开启升降旋钮时,要轻起轻放,如指针已摆出标尺以外,应立即关闭天平,以免造成脱蹬或玛瑙刀损伤。

称量中,应首先调整克组,再依次调定百毫克组和十毫克组,每次都从中间量(500mg 和 50mg)开始调整,调定十毫克组圈码后,再完全开启天平,累加 3 个指数盘上的数值和光标屏幕上读数之和即为称量物的质量。

半机械加码电光天平称量时,要用镊子夹取砝码,砝码也不应随意乱放。

称量完毕后,逆时针方向旋转升降旋钮关闭天平,将天平梁托起。取出称量物,并将指数盘恢复到零位。关闭好天平侧门,盖上防尘罩。在记录本上登记使用情况。

三、电子天平

电子天平是新一代天平,它利用了电磁力平衡原理,直接称量,全量程不需要砝码,实现了自动调零、自动校准、自动扣除空白和自动显示称量结果。有的电子天平还具有超载报警、数据处理、联机等功能。

电子天平的规格品种齐全,分析测试中,常用的电子天平最大称量值为 100g 或 200g,最小分度值为 0.1mg。电子天平的外观见图 2-7 所示。

电子天平的使用方法大同小异,具体操作可以参照各仪器的说明书。电子天平的操作步骤(以 FA1604 电子天平为例)如下。

① 水平调节。观察水平仪的水泡是否居水平仪中间位置,必要时通过水平调节脚进行调整。

② 预热。接通电源,预热 1h。开启显示器,按 ON 键,当显示器显示出称量模式 0.0000g 时,即可进行称量操作。若显示不是 0.0000g 时,则需要按 TAR 键(清零键或去皮键)。

③ 称量。当天平出现稳定的 0.0000g 后,将称量物放在秤盘中间,待显示数字稳定并出现质量单位“g”后,即可读数。

如需要清零或去皮,先将称量容器置于秤盘上,在显示容器重量后,再按 TAR 键,显示零后即去掉皮重。可继续向容器中加入被称物进行称量,显示屏显示出的数值即为称量物的质量。

当拿开称量物品后,天平显示负值,可按 TAR 键回零位。称量结束后,按 OFF 键关闭显示器,拔下电源插座。

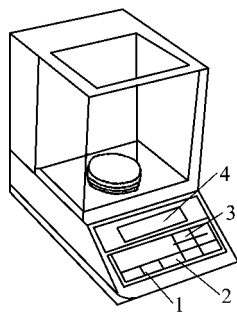


图 2 - 7 电子天平

1—显示器开关;2—清零键;
3—校正功能键;4—显示屏幕。

思考题

1. 简述固定称量和减量法称量各适合什么情况?
2. 分析天平称量记录的数据应准确到几位?
3. 在称量中如何能够较快地确定物体的质量范围?
4. 对于易挥发的样品如何称量?
5. 使用称量瓶时,如何操作才能保证试样不致损失?

〔技能训练〕

训练 2 - 1 称量练习

一、训练目的及要求

1. 熟悉机械加码电光天平的构造、使用和维护方法
2. 熟练固定质量、减量法称取试样称量操作
3. 知道天平使用时应注意的问题
4. 培养准确、整齐、简明记录实验原始数据的习惯

二、主要仪器和试剂

仪器:全机械加码电光天平、台秤、牛角匙、干燥器、称量瓶、50mL 烧杯。

试剂:石英砂、邻苯二甲酸氢钾。

(1) 准备工作

① 检查天平的水平位置、天平的砝码是否齐全及天平的各部位是否处于原位。并检查天平盘是否有洒落试剂,如有洒落时,应用毛刷清扫干净。

② 检查天平水平仪气泡是否在圆圈的中心。若气泡不在中心,可以用天平前面两个可旋垫脚螺丝调节水平仪中气泡的位置。

③ 检查天平零点。接通电源,缓慢地旋动升降旋钮,开启天平,观察微分标尺上的零线与投影屏上的标线是否重合,若不重合,可以调节微动调节拉杆或平衡螺丝使指针与投影屏上零点标线重合。

(2) 固定质量称量法

称量 0.5000g 石英砂 2 份。

固定质量称量适于称量在空气中没有吸湿性的试样,如金属、矿石、合金等。

① 先准确称出烧杯(已干燥)的质量,记录数据。然后旋转天平指数盘,增加固定质量(500mg)的砝码。

② 用牛角匙将接近 0.5g 的石英砂加入到烧杯中,放在右边天平称量盘上进行称量,根据指针的偏转情况(或光标移动的方向),用牛角匙向烧杯中添加石英砂,直至天平的平衡点与称量空烧杯时的平衡点基本一致(误差范围 $\leq 0.2\text{mg}$),此时称量石英砂的质量为 500mg,记录数据。

③ 通过记录得到的空烧杯和烧杯与石英砂的重量之差,求出试样的实际质量。

(3) 减量法称量

称取 0.4g ~ 0.6g 试样 2 份。

此法用于称量一定质量范围的样品或试剂,并适于易吸水、易氧化、易吸收空气中的 CO_2 的试样。

① 准备 2 只洁净并编有号码的小烧杯,在天平上称准至 0.1mg。记录数据 m_0 和 m'_0 。

② 用洁净的小纸条套住放在干燥器中装有邻苯二甲酸氢钾的称量瓶,在台秤上称量其大致重量,然后将称量瓶放入分析天平的称盘上,称出准确质量,记录质量 m_1 。

③ 减去砝码 0.5g,然后仍用小纸条取出称量瓶,另一手用小纸片捏住瓶盖尖,打开瓶盖,用瓶盖轻敲称量瓶口上部(见图 2 - 8),使样品慢慢落入已知准确质量的空烧杯中,估计倾出样品质量接近所要称量的质量时,慢慢竖起称量瓶,再用瓶盖轻敲瓶口,使沾附在瓶口部的试样回落到称量瓶内。再准确称出称量瓶的质量,记下称量瓶和剩余试样的质量 m_2 。以同样的方法再转移 0.4g ~ 0.6g 试样至第二个烧杯内,再次称量称量瓶的剩余质量 m_3 。

④ 分别准确称量两个已有试样的小烧杯,记录其质量为 m'_1 和 m'_2 。

⑤ 参照下表的格式记录实验数据并计算实验结果。



图 2 - 8 称量瓶的拿法和敲击方法

称量编号	1	2
$m(\text{称瓶} + \text{试样})/\text{g}$	$m_1 =$	$m_2 =$
	$m_2 =$	$m_3 =$
$m_s(\text{称出试样})/\text{g}$	$m_{s1} =$	$m_{s3} =$
$m(\text{烧杯} + \text{试样})/\text{g}$	$m'_1 =$	$m'_2 =$

称量编号	1	2
m(空烧杯)/g	$m_0 =$	$m'_0 =$
m(烧杯中试样)/g	$m'_{sl} =$	$m'_{s2} =$
偏差 /mg		

第三节 加热、干燥和冷却技术

【本节内容】

- 1. 物质加热、干燥和冷却常用方法和仪器
- 2. 物质加热、干燥和冷却操作技术

一、加热仪器及加热方式

1. 加热仪器

实验室中常见的加热用仪器有酒精灯、酒精喷灯、煤气灯、电炉、电热板等。

(1) 酒精灯的使用

酒精灯一般为玻璃制成，组成为灯罩、灯芯和灯壶。灯罩带有磨口，不用时将灯罩盖上，以免酒精挥发。酒精灯的加热温度在 400 ~ 500，适于温度不太高的实验。酒精灯操作见图 2 - 9。

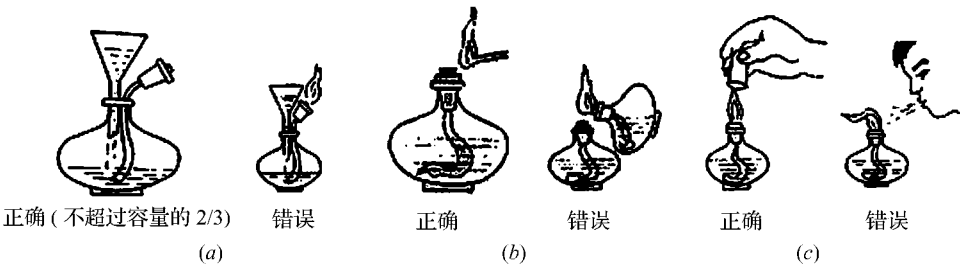


图 2 - 9 酒精灯操作示意图

(a) 酒精灯酒精添加方法；(b) 酒精灯的点燃；(c) 酒精灯的熄灭方法。

(2) 酒精喷灯的使用

酒精喷灯有座式和挂式两种，见图 2 - 10。酒精喷灯温度可达 700 ~ 900。

喷灯的操作方法：

- ① 预热。在预热盘中注入少量酒精，点燃预热盘中酒精，灼烧灯管 1，待盘内酒精将近燃完时，此时灯管被灼热。若灯管灼热不够时，可重复前面操作数次。
- ② 调节。灯管被灼热后，酒精在灼热的灯管内气化，与来自气孔的空气混合，在灯管上方出口处点燃受热气化的酒精蒸气，并调节空气调节器 2，得到理想的火焰。
- ③ 熄灭火焰。熄灭酒精喷灯，可旋转空气调节器旋钮熄灭或用石棉网盖住灯管 1，使火焰熄灭。

操作要点：

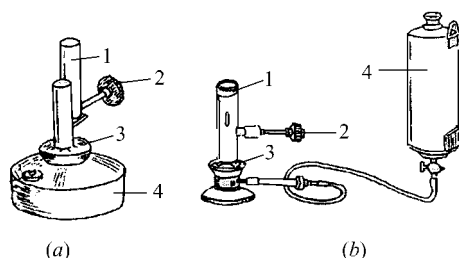


图 2 - 10 座式和挂式喷灯

(a) 座式喷灯 ; (b) 挂式喷灯。

1—灯管 ; 2—空气调节器 ; 3—预热盘 ; 4—酒精贮罐。

① 不要在中途向喷灯的酒精壶内添加酒精。

② 开启开关点燃管口以前 , 必须保证灯管充分灼热 , 否则 , 酒精在灯管内没有全部汽化 , 液体酒精会从管口喷出 , 形成火雨 , 从而引起火灾。

③ 喷灯在添加酒精燃料后 , 应将酒精贮罐口关严密。

(3) 煤气灯的使用

常见煤气灯见图 2 - 11 , 它由灯管和灯座组成。灯管的下部有螺旋 , 与灯座相连 , 灯管下部的几个圆孔 , 为空气的入口。旋转灯管 , 即可完全关闭或不同程度打开圆孔 , 以此调节空气的进入量。灯座的侧面有煤气的入口 , 可接上橡皮管把煤气导入灯内。灯座的侧面有一螺旋形针阀 , 用以调节煤气的进入量。

当灯管空气入口的圆孔处完全关闭时 , 由于煤气燃烧不完全 , 火焰呈现黄色 , 此时火焰温度并不高 , 逐渐加大空气的进气量 , 煤气燃烧逐渐完全 , 此时火焰分为 3 层 , 见图 2 - 12。实验时 , 一般使用氧化焰来加热 , 这部分火焰由于过剩的空气使其火焰具有氧化性 , 呈现淡紫色。最高温度处在还原焰顶端上部的氧化焰中 , 温度最高可达 $900 \sim 1200$ 。

图 2 - 13 为不正常火焰 , 当空气或煤气的进气量调节得不合适时 , 会产生不正常的火焰。当煤气和空气的进气量都很大时 , 火焰就临空燃烧 , 称为“临空火焰” , 这种火焰不会长久 , 很快自行熄灭。当煤气进入量很小 , 而空气进入量很大时 , 煤气会在灯管内燃烧而不是在灯管口燃烧 , 这种火焰叫“侵入火焰” 。遇到临空火焰或侵入火焰时 , 要关闭煤气门 , 重新调节和点燃。

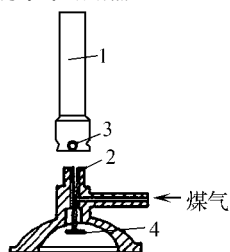


图 2 - 11 煤气灯

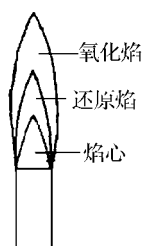
1—灯管 ; 2—煤气出口 ;
3—空气入口 ; 4—调节螺丝。

图 2 - 12 正常火焰结构



(a)



(b)

图 2 - 13 不正常火焰

(a) 临空火焰 ; (b) 侵入火焰。

使用煤气灯加热过程中,要注意安全,防止漏气引起火灾,煤气中含有 CO 等有毒成分会导致中毒。

(4) 电加热设备

电热设备种类很多,实验室中常用的有电炉、电热套、电热板、管式炉、马福炉、烘箱等,见图 2-14。温度高低可通过外接可调变压器来控制。它们的加热元件是各种电热丝,根据升温要求选择电热丝,温度在 1000℃ 以下,可选用镍铬丝;1300℃ 选用钼丝;1600℃ 选用硅碳棒;1800℃ 选用铂铈合金丝;2100℃ 可用钨丝。

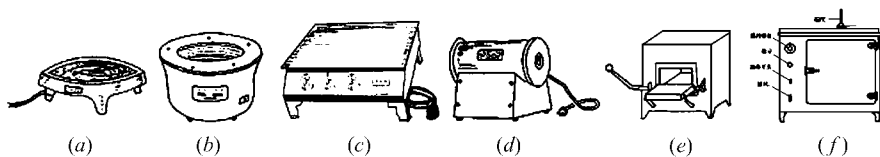


图 2-14 电热设备

(a) 电炉;(b) 电热套;(c) 电热板;(d) 管式炉;(e) 马福炉;(f) 烘箱。

电炉:可以替代酒精灯或煤气灯用于一般加热。使用时,电炉上面盖一块石棉网。

电热套:用于加热圆底容器。电加热套由玻璃纤维包裹电热丝编织而成,外接调压变压器以调节加热温度。有 100mL、500mL、1000mL 等多种规格,最大为 3000mL。

电热板:电热板和一般电炉使用方法大致相同。加热的器皿时,可在板上铺一层细沙,也可以直接将器皿放在板上加热。

管式炉:具有管状炉膛,炉膛中插入一根耐高温的瓷管或石英管,将被加热物放在小瓷舟中于管中加热,管中可以设定反应所需的气氛。

马福炉(箱形电炉):用于灰化滤纸或有机物成分,不允许加热液体和其他易挥发的腐蚀性物质。最高使用温度可以达到 1300℃。

管式炉和马福炉的温度控制是通过热电偶温度计和一只接入电路的温度控制器连接起来,可以通过交替通电、断电,将炉温控制在某一温度范围。

2. 加热方式

(1) 直接加热

直接加热适合对加热温度无严格要求的物质。如:较高温度(如高于 100℃)下难以分解、变质、或不易挥发燃烧的溶液或纯液体和固体,见图 2-15 直接加热方法示意。

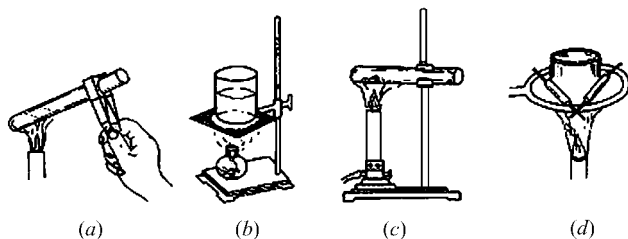


图 2-15 直接加热

(a) 加热试管中液体;(b) 加热烧杯中液体;(c) 加热试管中固体;(d) 灼烧坩埚中固体。

操作时应注意:

① 加热试管液体时,先加热试管的中上部,再慢慢下移,之后应不时上下移动,不要

集中于试管的某一部位加热。另外 ,不要将管口对着自己或别人 ,以免液体因局部受热而喷出伤人。

② 加热试管中固体时 ,将盛有固体的试管的管口稍微向下倾斜 ,可以避免试管壁上的水珠流至灼热的管底而使试管破裂。加热较多的固体时 ,可以放在蒸发皿中进行 ,为使固体受热均匀 ,应注意不断搅拌。

③ 高温灼烧固体时 ,应注意 :无论用大火还是小火 ,要用氧化焰加热坩埚 ,不要用还原焰 ,因还原焰加热温度不高且会造成坩埚底部结上炭黑 ,致使坩埚破裂或损坏。

(2) 间接加热

间接加热的特点是避免明火 ,加热均匀。热源有酒精灯、电炉等 ,传热介质有水、油、有机液体、熔融的盐(等量硝酸钾和硝酸钠装在铁锅内 ,用后冷却于干燥器中保存)、金属等。表 2 - 3 为常见热浴。

表 2 - 3 常见热浴

热浴种类	浴温 /	热浴操作要点
水浴	< 100	① 各种热浴(除水浴外) ,可用于沸点 > 100 试样的加热及干燥 ; ② 油浴、石蜡浴、甘油浴应在通风橱中进行 ; ③ 油浴、石蜡浴内不得有水溅入 ; ④ 热浴干燥一般不适于直接称量的试样 ; ⑤ 热浴操作应注意使温度逐步上升 ,使试样受热均匀
水蒸气浴	< 95	
石蜡浴	< 220	
甘油浴	< 220	
油浴	< 250	
空气浴	< 300	
沙浴	< 400	
盐浴	220 ~ 680	

① 水浴。适应要求加热温度均匀、100 以上易分解、变质或易挥发燃烧的溶液或纯液体。可用煤气灯(或电炉)把水浴锅(或烧杯)中的水煮沸 ,或采用电热恒温水浴锅 ,以水或水蒸气(即水蒸气浴)来加热 ,见图 2 - 16。水浴锅或电热恒温水浴锅有大小不同的铜圈 ,可以用于不同规格的器皿。

普通电热恒温水浴锅后侧插有温度计 ,恒温温差为 ± 1 。分两孔、四孔、六孔等不同规格。每孔最大直径为 120mm。除了普通电热恒温水浴锅外 ,还有用于精密实验的超级恒温水浴锅 ,它有电动循环泵进行搅拌 ,并有良好的自动控温系统 ,恒温波动度为 $\pm \frac{1}{15}$,可以用于折光仪测定实验。

② 油浴和沙浴。用于需要加热温度高于 100 、受热均匀的物质。油浴除使用专用油外 ,还可以使用蓖麻油、猪油、菜籽油等 ,温度可达到 250 左右。沙浴是一个铺有一层均匀细沙的铁盘 ,见图 2 - 17。用煤气灯或电炉加热铁盘 ,被加热的器皿放在沙上或部分埋入沙层中。测量沙浴温度时 ,应将温度计水银球埋在靠近被加热的器壁近处的沙中。由于沙的导热性较慢 ,所以沙浴温度不好控制 ,也可用铁沙取代之 ,它传热效果好 ,同时也便于控制温度。

二、物质的干燥

1. 干燥剂

干燥是指除去固体、液体或气体中所含少量水分或溶剂的过程。常用自然风干、加热

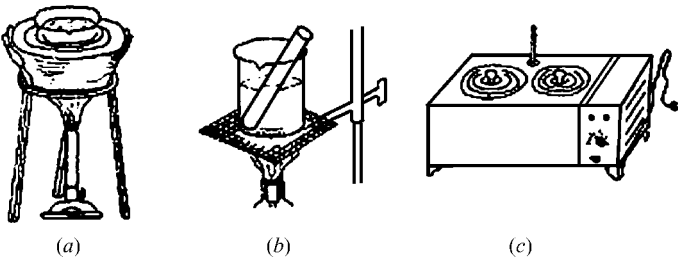


图 2 - 16 水浴加热

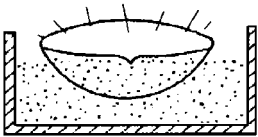


图 2 - 17 沙浴

(a) 普通铜质水浴锅加热 ;(b) 烧杯中加热 ;
(c) 电热恒温水浴锅(水位不超过 2/3 ,应保持不低于电热管)。

烘烤、化学和物理干燥、冷冻等方法。选择干燥方法时 ,应根据被干燥物质的物理状态、对热稳定性、水与该物质相结合的形式等选择合适的干燥剂及干燥方式。

(1) 气体的干燥

气体干燥剂一般分为三类 :酸性干燥剂 ,如浓硫酸、五氧化二磷等 ;碱性干燥剂 ,如烧碱、石灰、碱石灰等 ;中性干燥剂 ,例如无水氯化钙等 ,见表 2 - 4。酸性干燥剂可除去碱性杂质 ,碱性干燥剂可除去酸性杂质 ,高锰酸钾、醋酸铅等氧化剂能除去硫化氢及砷化氢等还原性杂质。

常见气体干燥装置见图 2 - 18。固体干燥剂置于干燥管、U 形干燥管或干燥塔内 ,后两种仪器管颈粗 ,适用于较大量气体的干燥。液体干燥剂置于洗气瓶中。在洗气瓶中盛放硫酸 ,可以驱除气体中的水分、碱性物质及一些还原性物质。另外一种干燥气体的方式是固体和液体干燥装置联用的方法。

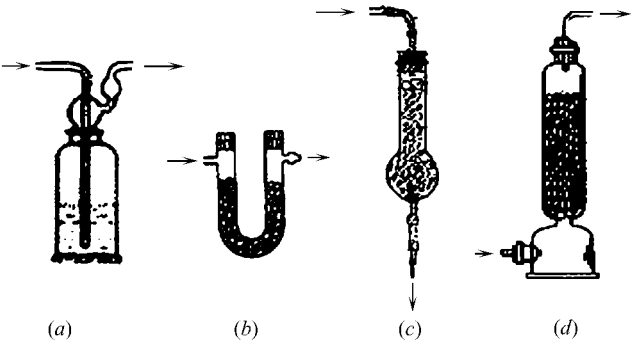


图 2 - 18 气体干燥仪器

(a) 洗气瓶 ;(b) U 型管干燥管 ;(c) 干燥管 ;(d) 干燥塔。

表 2 - 4 气体干燥剂

干燥剂	气 体
无水氯化钙	氢气、氧气、氯化氢、二氧化碳、氮气、一氧化碳、二氧化硫、甲烷、链烷烃、醚、烯烃、烷基炔、卤代烃
五氧化二磷	氢气、氧气、氮气、氯化氢、二氧化碳、一氧化碳、二氧化硫、甲烷、乙烯、链烷烃
浓硫酸	氢气、氮气、二氧化碳、氯气、一氧化碳、甲烷、链烷烃

干燥剂	气 体
氧化钙	氨、胺类
氢氧化钾	氨、胺类
溴化钙	溴化氢
碘化钙	碘化氢

(2) 液体有机化合物的干燥

此方法主要用于脱除有机物中夹带的微量水分(有机物中的水分有游离水和与有机物的组成相结合的水分,后者称为结合水分。这种水分不容易分离)。液体有机化合物的干燥可供选择的干燥剂有很多,因液体有机化合物的干燥,通常是将干燥剂加入到液态有机化合物中,所以在选用时应注意以下几点:

- ① 干燥剂不能够与有机化合物发生化学反应或具有催化作用。
- ② 干燥剂应不溶于液态有机物中。
- ③ 应考虑所选用的干燥剂的吸水容量、干燥效能、干燥速度。吸水容量指单位重量的干燥剂所吸收的水量,干燥效能是指达到吸附平衡时液体被干燥的程度。

有机化合物的干燥方法可分为物理法及化学法两种。物理法采用吸附、分馏、共沸蒸馏以及利用离子交换树脂、分子筛等方法分离水分;化学法采用干燥剂,它是利用化学干燥剂与游离水分结合成水合物,除去样品中的水分。这类干燥剂除水作用分为两类:其一是能够与水可逆地结合生成水合物,使用后的干燥剂作适当处理后,可以再次使用,如氯化钙、硫酸镁等;第二类是与水发生不可逆的化学反应,如金属钠、五氧化二磷。目前,第一类干燥剂应用最为广泛。表 2 - 5 为有机化合物常用的干燥剂。

表 2 - 5 各类有机化合物常用干燥剂

干燥剂	吸水作用	吸水容量	干燥速度	干燥效能	适用范围	注
氯化钙	$\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 1, 2, 4, 6$	0.97 按 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 计	较快	中等	烃、烯烃、丙酮、醚、中性气体	不能用于醇、氨、胺、酚、氨基酸、酰胺、酮及某些醛、酯
硫酸镁	$\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 1, 2, 4, 5, 6, 7$	1.05 按 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 计	较快	较弱	中性,可代替 CaCl_2 ,并用于不能用 CaCl_2 的化合物	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 49 以上失水; $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 38 以上失水
硫酸钠	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1.25	缓慢	弱	中性,有机液体的初步干燥	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在 38 以上失水
硫酸钙	$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.06	快	强	中性,与硫酸钠配合使用,做最后干燥	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 80 以上失水

干燥剂	吸水作用	吸水容量	干燥速度	干燥效能	适用范围	注
氢氧化钠（钾）	溶于水		快	中等	胺、杂环等碱性化合物	不能用于干燥醇、酯、醛、酮酸、酚
碳酸钾	$K_2CO_3 \cdot 1/2H_2O$	0.2	慢	较弱	弱碱性,用于醇、酮、酯、胺及杂环等碱性化合物	不能用于酸、酚及酸性化合物
金属钠	$Na + H_2O \longrightarrow 1/2H_2 + NaOH$		快	强	醚、叔胺中痕量水	忌水。不能用于氯代烃、醇类
氧化钙（碱石灰类同）	$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$		较快	强	中性及碱性气体、胺、醇、乙醚	不能用于酸类和酯类
五氧化二磷	$P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$		快	强	烃、卤代烃、腈及中性、酸性气体	不能用于醇、醚、酸、胺、酮、HCl、HF
硫酸					中性及酸性气体	不能用于不饱和化合物、醇、酮、碱性化合物、H ₂ S、HI
高氯酸镁				强	包括氯在内的气体（用于干燥器）	不能用于易氧化的有机液体
硅胶					干燥器中使用	不能用于 HF
分子筛	物理吸附	0.25	快	强	流动气体、有机溶剂等各类化合物	不能用于不饱和烃

当使用第一类干燥剂时,应注意干燥剂用量,因这类干燥剂的特点是不能够将水分全部除去,加入量太多时会使有机液体由于吸附而受到损失,加入量太少时,难以生成水合物。由于被干燥物含水量不同、所使用的干燥剂不同、干燥剂颗粒大小不同、干燥条件各异等因素,因此很难规定干燥剂具体用量,一般干燥剂用量约为每 100mL 液体 0.5g ~ 1g ,也可以先加入一定量干燥剂静置一段时间,过滤后视具体情况再加入新的干燥剂,或先用干燥效能低的干燥剂,再用干燥效能高的干燥剂。

由于第一类干燥剂吸收水分需要一定的平衡时间(0.5h 至放置过夜),为了缩短干燥时间,可以在水浴上进行干燥,然后在尽量低的温度下放置。若有机物还需蒸馏时,要先把干燥剂滤去。

(3) 固体的干燥

固体干燥主要是除去固体表面的水分及有机溶剂。最简单的方法是采用自然晾干或吸附的方法。晾干是将要干燥的样品放在表面皿或敞开的容器中,使其在空气中慢慢晾干。吸附是将样品放在装有各种类型干燥剂的干燥器中进行干燥。

干燥器是实验室最常用的仪器。最常见的干燥器如图 2 - 19 所示。干燥器的下部装有干燥剂,上面是一块带有圆形的瓷板,以承放待干燥样品,磨口处涂有一层很薄的凡士

林,使之密封。表 2 - 6 为干燥器中常用干燥剂。干燥器操作应注意的问题：

① 打开干燥器时,以一只手轻轻扶住干燥器,另一只手沿水平方向移动盖子,以便把它打开或盖上。当干燥器由于长期放置而打不开时,可将整个干燥器均匀受热,再用薄的铁片在缝中轻轻撬开;减压干燥器的活塞转不动时,可以用布包裹该部位,而后慢慢淋些热水,再扭动活塞。

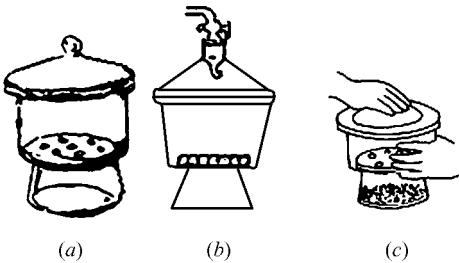


图 2 - 19 干燥器

(a) 普通干燥器；(b) 减压(真空)干燥器；
(c) 干燥器打开法。

表 2 - 6 干燥器中常用干燥剂

干燥剂	吸去的溶剂和其他杂质
CaO	水、醋酸、氯化氢
CaCl	水、醇
NaOH	水、醋酸、氯化氢、酚、醇
H ₂ SO ₄	水、醋酸、醇
P ₂ O ₅	水、醇
石蜡片	醇、醚、石油醚、苯、甲苯、氯仿、四氯化碳
硅胶	水

② 温度很高的物体(如灼烧后的坩埚),应冷却后(不必放到室温)再放入干燥器中,并要在短时间内把干燥器的盖子打开一二次,以防止因干燥器内空气受热而增大压力将盖子掀掉,或因干燥器内的空气冷却而使其中压力降低,致使盖子难以打开。

③ 使用新的减压干燥器前,应检验是否耐压,试压时,用铁丝或布包裹干燥器,以防止玻璃炸裂伤人。

④ 使用水泵抽气减压时,水泵与干燥器之间要连接一缓冲瓶,以防止水的倒吸。减压干燥器内部恢复常压时,不要一下将活塞全部打开,应缓慢放入空气,否则干燥的试样会被气流吹得飞溅。

⑤ 对于易吸湿的试样,最好在干燥器的活塞口接连一氯化钙干燥管,以避免已干燥的试样再吸湿。

2. 干燥方式

(1) 常压加热干燥

样品在常压下经加热使其水分或溶剂蒸发达到干燥。本方法适于遇热不分解的样品。常用的加热设备有电烘箱(常在 100 ~ 120 的温度下烘干试样)、红外线(适用于 100 以上试样的干燥,常采用 250W 红外灯)以及各种热浴。加热干燥的效果与加热时间、温度有关,同时,也与被干燥试样的性质、数量、铺排厚度、含水量的多少以及通风条件等因素有关。

(2) 减压加热干燥

被干燥样品在减压干燥器中的蒸发速度比在常压干燥器中要快的多,可以达到快速干燥的目的,这种方法也适用于高温下易分解变质的样品。常用的减压干燥设备有减压

(真空)恒温干燥箱和减压(真空)恒温干燥器。减压干燥箱适于大量样品的干燥。减压恒温干燥器只适用于少量物质的干燥,见图 2 - 20。其操作方法是:将盛有样品的小舟放到夹层内,通过活塞减压到所需要的真空度,停止抽气,关闭活塞,加热烧瓶中的有机溶剂(注意:选择有机溶剂时,其沸点应低于被干燥物质的熔点),使有机溶剂的蒸气充满加热套,从而使试样在恒温、恒压中得到干燥。在干燥过程中,每隔一段时间,应抽气减压以保持一定的真空度。

(3) 冷冻干燥

生物活性物质的(对热敏感物质如 酶、多糖等)脱水,微生物菌种的保存可以采用冷冻干燥法。一般先用固体干冰进行预冻,再减压至高真空状态,使活性物质中的冰升华,从而得到干燥的活性物质。

三、冷却

实验室降温主要有以下三种方法:一般冷却,是利用流动空气或冷水流冷却;低于摄氏零度的冷却,要采用冰水浴或具有致冷功能的恒温水槽进行冷却;更低温度的获得是利用各种致冷剂进行降温。

常用致冷剂有冰和盐、干冰和有机溶剂、液态气体等。表 2 - 7 为常用冷却剂及最低致冷温度。

表 2 - 7 常用冷却剂及最低致冷温度

冷却剂	温度 /	冷却剂	温度 /
碎冰 - 水	0 ~ 5	干冰	- 60
NaCl + 碎冰(1: 3)	- 5 ~ - 20	干冰 + 乙醇	- 72
CaCl ₂ · 6H ₂ O + 碎冰(5: 4)	- 40 ~ - 50	干冰 + 丙酮	- 78
NH ₄ Cl + 碎冰(3: 10)	约 - 15	干冰 + 乙醚	- 100
NaNO ₃ + 碎冰(3: 5)	- 13 ~ - 20	液氮 + 乙醚	- 116
液氮	- 33	液氮	- 196

破碎冰呈粗沙糖状,把冰和盐交替放入保温桶,搅动。用盐做致冷剂时,需要盐与冰充分混合,否则要达到表中所列的温度是困难的。操作时,先把冰和盐预先用该致冷剂(盐、冰混合物)冷却后再混合,则可以接近表中的数值。

常见液态气体致冷剂有:液氧的沸点为 - 183 ,颜色为蓝色;氮气的沸点为 - 195.7 ,液氮是无色的,液态空气沸点居于两者中间,液态空气是淡蓝色的,即氧气的颜色。

将液态空气由金属容器中向杜瓦瓶中转移时,可采用图 2 - 21 中所示的虹吸管,虹吸管上缠有隔热材料。开始往杜瓦瓶中转移液态空气时,不要加入太多,先放入 0.5mL ~

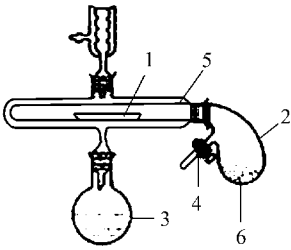


图 2 - 20 真空加热干燥器
1—试样小舟;2—吸湿瓶;3—烧瓶;
4—活塞;5—夹层干燥桶;6—干燥剂。

1mL 左右,摇动容器,使容器底部温度均匀,以避免器皿因骤冷导致破裂,然后再慢慢加到所用量。

冷却操作应注意的问题:

① 捣碎的干冰应装至杜瓦瓶 2/3 处,加入溶剂时,一次加入量不应太多,否则会引起干冰的气化,导致溶剂溅出。

② 干冰和有机溶剂配成致冷剂,干冰会不断气化掉,需要随时补充干冰。

③ 使用过程中,由于干冰内含有水分,以及空气中水分的进入,使溶剂中的水分增加,最终使溶剂变成粘稠状而难于继续使用。

④ 将液体空气引入容器时,由于急剧蒸发会在液态空气小滴珠表面形成一层气体膜,液态空气不会与容器壁接触,但当容器表面被冷却到一定程度时,液体和容器接触而迅速被冷却。

⑤ 液氧与有机物混合时,可能会发生爆炸,应引起注意。

⑥ 杜瓦瓶中剩余的液态空气,可以用发泡聚苯乙烯盖好,但不要塞紧。

⑦ 在低温制冷时,不能用手直接接触,以防冻伤。

⑧ 在测量 - 38 以下的低温时,不能使用水银温度计(水银的凝固点为 - 38.87),应使用低温温度计(如内装:甲苯, - 90 正戊烷, - 130)。

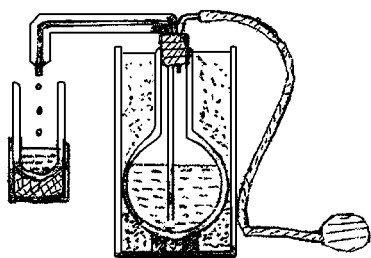


图 2 - 21 液态空气用虹吸管

思考题

1. 直接加热、间接加热各有哪些特点?
2. 叙述冷却有哪些方法,都有哪些操作注意事项?
3. 真空加热干燥器在选择有机溶剂时,为什么有机溶剂的沸点应低于被干燥物质的熔点?

第四节 简单玻璃加工操作和塞子钻孔

【本节内容】

1. 玻璃管的割、弯、拉等简单操作
2. 胶塞的配置和钻孔操作

【技能训练】

训练 2 - 2 塞子钻孔和简单玻璃加工操作

在化学实验中,往往需要不同规格的玻璃管和塞子把各种玻璃仪器装配起来,特别是使用非标准口的玻璃仪器时更是如此。因此,掌握塞子的使用、钻孔及简单的玻璃加工,是化学实验必须掌握的基本操作。

一、主要仪器和试剂

仪器 橡胶塞、钻孔器、玻璃管、玻璃棒、煤气灯(或喷灯)、锉刀、石棉网、直尺。

二、实验步骤

按照教师的要求,参照下面的操作方法,截取玻璃管(棒)数根。制作玻璃弯管(120° 和 60°)、玻璃棒和滴管等。

1. 玻璃管(棒)的截断

操作步骤如下。

① 锉痕。如图 2-22 所示,将玻璃管(棒)平放在实验台边缘上,左手拇指按住要割开地方的左侧,右手持三角锉刀,用锉刀的棱边沿与玻璃管(棒)垂直的方向,在要切割的部位用锉刀划出一道凹痕。注意在锉痕时,要向一个方向锉,不要来回锉。

② 截断。如图 2-23 所示,双手持玻璃管,使凹痕向外侧,双手拇指放在凹痕的后面,轻轻向前推,同时用食指和拇指把玻璃管向两边拉,使玻璃管(棒)折断。

应注意,在折玻璃管时,眼睛要尽可能远离折断部位,初练时,为了避免划伤手,可在锉痕两边包上布进行截断。

③ 圆口。截断后的玻璃管截面很锋利,容易划伤皮肤和橡皮管,需要对截面进行熔烧,使截面口平滑,这种处理方法称为圆口(也称熔光)。操作方法是将截面斜插入氧化焰中,缓慢转动玻璃管,使管口受热均匀,当管口微红、光滑时即可。熔烧后将玻璃管放在石棉网上冷却,见图 2-24。圆口操作时,要掌握好加热时间,加热时间过长会使管口口径收缩变小。

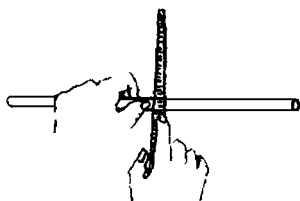


图 2-22 锉玻璃管

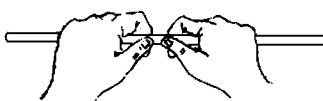


图 2-23 截断玻璃管

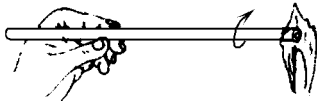


图 2-24 玻璃圆口

2. 玻璃管的弯曲

弯曲玻璃管步骤如下。

① 取洁净的玻璃管,双手持玻璃管如图 2-25(a)所示。先把要弯曲部位用小火预热,然后将要弯曲部位斜插在氧化焰内,并不断缓慢地转动玻璃管,同时左右移动,以扩大玻璃管的受热面积,使四周受热均匀,加热到玻璃管发黄变软为止。

② 自火焰中取出玻璃管,稍待片刻,准确地把它弯成所需的角。弯管操作的正确方法是:两手向上方呈“V”字行,玻璃管的弯曲部分在两手的下方,见图 2-25(b)。弯好的玻璃管应在小火上加热一会,然后再移开火焰放在石棉网上,这叫做退火处理。

120° 以上的角度,可以一次弯成,较小的锐角需要分几次弯成。弯好后,放在石棉网上自然冷却。玻璃管弯曲部分的玻璃的厚度及玻璃管的粗细应该均匀一致,里外平滑。

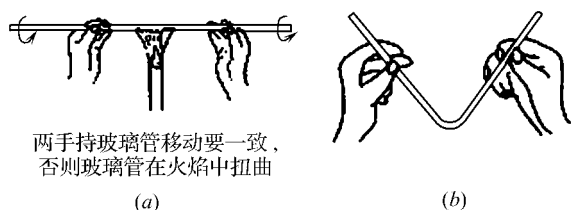


图 2 - 25 玻璃管的加热和玻璃管的弯曲

3. 玻璃管的拉制

(1) 滴管的拉制

玻璃管加热同上述操作，要在强焰上边烧边转动玻璃管，并要求灼烧面积大些，受热均匀。当玻璃管烧到呈红黄色时可以从火焰中取出，顺着水平方向边拉边转动，见图 2 - 26，拉到所需要的细度时，一手持玻璃管，使玻璃管自然垂直向下，待冷却后，按需要长度截断，圆口备用。拉制滴管时，因要求细管部分有一定的厚度，在烧软玻璃管的过程中，要一边加热，一边用两手轻轻向中间用力挤压，使中间受热部分管壁加厚，然后按前述方法拉制。

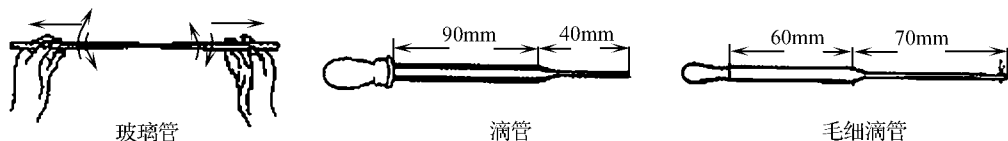


图 2 - 26 玻璃管、滴管及毛细滴管规格及拉管手法

(2) 毛细管的拉制

选用直径为 1cm 左右的干净玻璃管，双手持玻璃管的两端，将要拉细的部位预热，然后在火焰中加热，并不断缓慢地转动玻璃管，使玻璃管受热均匀。当玻璃管熔烧到变软时，迅速离开火焰，两手同时向两边拉伸，先慢后快，直到拉成符合要求的毛细管。拉好的直径约为 1mm 的毛细管，按所需长度的两倍截断，两端用小火封闭，以免灰尘和潮气的进入。使用时，从中间截断，即可得到熔点管或沸点管的内管。

根据需要的毛细管长度，将拉好的直径约为 2mm 的毛细管，在拉细处截断，即可得到减压蒸馏所需的一端粗一端细的毛细管。

4. 塞子钻孔

橡胶塞的严密性很好，能够耐强碱性物质的侵蚀，但不耐强酸或有机物质侵蚀。在橡胶塞上钻孔，要用钻孔器或钻孔机。这里介绍钻孔器的使用。

实验室常用的钻孔器是一组直径不同的金属管。它的一端带柄，另一端管口很锋利，用它来钻孔。钻孔器还带有一根细铁棒，用来捅出钻孔时嵌入在钻孔器中的橡皮。钻孔的操作方法是：

① 选择合适的塞子。橡皮塞的大小，应依容器的口径，即选择的橡皮塞进入瓶或管颈部分，不能少于塞子本身高度的 $1/2$ ，也不能多于 $2/3$ ，见图 2 - 27(a)。

② 钻孔器的选择。选择的钻孔器的直径，要比插入橡胶塞的玻璃管口径略粗一些。因为橡胶塞有弹性，孔道钻成以后会有收缩，使孔径变小。

③ 钻孔操作。在钻孔前，最好在钻孔器的前端敷以凡士林。以便润滑好钻入，如图

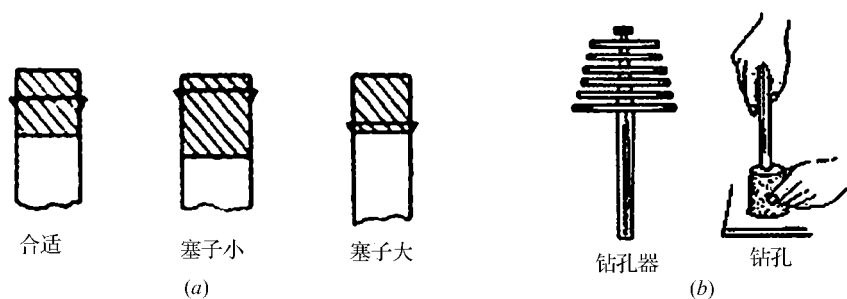


图 2 - 27 钻孔及塞子的配置

2 - 27(b)所示,将塞子的小端朝上放置,左手持塞,右手握住钻孔器的柄,将钻孔器按在选定的位置上,以顺时针的方向,一面旋转,一面向下用力钻动。钻动时要保持钻孔器垂直于塞子的平面,不要左右转动,也不能倾斜,以免把孔钻斜。当钻孔器钻到塞子高度的 $1/2$ 时,旋出钻孔器,再从塞子大的一端,对准原位置,把孔钻透。若使用钻孔机,则可一步钻通。塞子钻通后,以逆时针方向旋转出钻孔器,用铁棒捅出钻孔器内嵌入的橡皮。

孔钻成后,检查孔道是否合适,必要时可以用圆锉修整钻孔或稍扩大钻孔。所钻的孔径应能使玻璃管或温度计方便的插入,贴紧而不漏气。

思考题

1. 如何选择钻孔器?
2. 在弯制玻璃管操作时应注意什么?

第五节 容量仪器的使用

【本节内容】

1. 量筒、量杯的规格和适用范围
2. 移液管、吸量管、滴定管、容量瓶的规格及用途
3. 滴定管、容量瓶、吸量管的校准方法

实验室中用于量度液体体积的常用量器分为两类,一类是准确测量液体体积的精密量器,如滴定管、吸量管、容量瓶等;另一类是粗略测量液体体积的不太精密的量器,如量筒与量杯。学会正确、合理的选用玻璃量器是十分重要的。

一、量筒、量杯

量筒、量杯常用于液体体积的一般量度,测量精度低于本节介绍的其他量器。量筒分为量入式和量出式两种,见图 2 - 28。量入式量杯有磨口塞,实验室中用的不多。选用量筒时,应选取与所量取的溶液体积相接近的量筒,如量取 8.0mL 的液体宜选用 10mL 的量筒,其测量误差为 $\pm 0.1\text{mL}$,如选用 100mL 的量筒,则测量误差为 $\pm 1\text{mL}$ 。

二、滴定管种类、用途及其使用方法

1. 滴定管的种类

滴定管分为酸式和碱式两种,见图 2-29。除碱性溶液应放在碱式滴定管中使用外,其他溶液均使用酸式滴定管。滴定管有无色和棕色两种,棕色滴定管用来盛放见光易分解或有色的液体,如 AgNO_3 、 KMnO_4 等。滴定管作为一种可以放出不固定量液体的量出式玻璃仪器,主要用于滴定分析中对滴定剂体积的测量。

滴定管总容量最小的为 1mL,最大的为 100mL,常用的是 10mL、25mL、50mL 容量的滴定管。国家规定了滴定管的容量允差和流出时间。容量允差表示零到任意一点的允差,也表示任意两检定点之间的允差。水流出时间指水的弯月面从零位标线降到最低分度线所占的时间。

2. 滴定管使用前的准备

① 洗涤。洗涤可根据滴定管沾污的程度采用洗液、自来水、蒸馏水,洗到内壁不挂有水珠时,即为洗净。

② 酸式滴定管试漏和排气。洗净后,首先要检查活塞转动是否灵活。为了使玻璃活塞转动灵活并防止漏液,要在活塞上涂上一层薄而均匀的凡士林。涂凡士林的操作方法是:取下活塞,将滴定管平放在实验台上,用干净滤纸将活塞和活塞槽的水及油污擦干净。再用手指蘸少许凡士林,在活塞的两头,沿活塞孔两边均匀地涂一薄层,如图 2-30 所示。凡士林不能涂得太多,也不能涂在活塞中段,以免凡士林将活塞孔堵住,涂得太少,活塞转动不灵活,甚至会漏水。涂得恰当的量是:活塞与活塞槽接触的地方应透明、无气泡、转动灵活。

为防止在滴定过程中活塞脱出,可用橡皮筋将活塞扎住。最后用水充满滴定管,擦干管壁外的水,将滴定管置于滴定架上,直立静止 2min,观察有无水滴渗出,然后将活塞旋转 180° ,再静止 2min,继续观察有无水滴渗出,若两次均无水滴渗出,活塞转动也灵活,即可使用。否则将活塞取出,擦干,重新涂凡士林,并试漏。

酸式滴定管排气时,可转动其活塞,使液体急速流出,即可排除滴定管下端的气泡。

多数具塞滴定管多为非标准形旋塞,旋塞不能互换,一旦旋塞损坏了,整支滴定管也就报废了。

③ 碱式滴定管试漏和排气。碱性溶液能使玻璃的活塞和塞槽腐蚀,久之,活塞打不开。所以,碱液不能装入有玻璃塞的滴定管中。

使用前,应检查橡皮管是否老化,玻璃珠的大小是否适当。若玻璃珠过大,则操作不便,过小,则会漏液。不符合要求者,应及时更换。碱式滴定管的洗涤和试漏,与酸式滴定管基本相同。当准备工作完成后,就可将溶液装入滴定管。

碱式滴定管排气时,可一手持滴定管呈倾斜状态,另一手捏住玻璃珠附近的橡皮管,并使尖嘴玻璃管稍向上翘,当溶液从管口冲出时,气泡也随之溢出,从而使溶液充满全管,如图 2-31 所示。

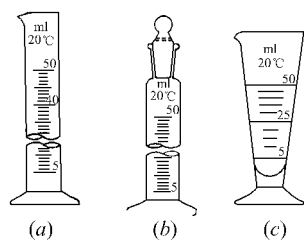


图 2-28 量筒及量杯

(a) 量入式量筒;

(b) 量出式量筒;(c) 量杯。

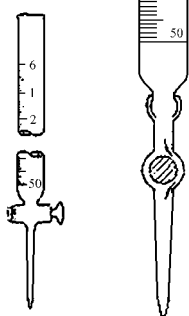


图 2-29 酸、碱滴定管

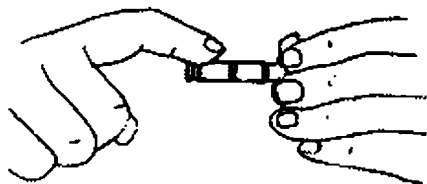


图 2 - 30 旋塞涂凡士林

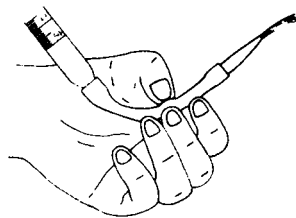


图 2 - 31 碱式滴定管排气

④ 润洗及装溶液。先用少量(每次约为滴定管体积的 $1/5$)滴定用的溶液洗 3 遍,以免加入管内的溶液被残留在管壁上的蒸馏水冲稀。润洗的方法是,横持滴定管并缓慢转动,使滴定溶液洗遍全管内壁,然后转动活塞,放出溶液,冲洗管口。以同样方法淋洗 3 次后,即可倒入滴定溶液(操作溶液),直到充满至“0”刻度以上为止。

⑤ 读数。读数时可从滴定管架上取下,用右手的大拇指和食指捏住滴定管上部没有刻度处,使滴定管保持自然垂直状态读取滴定体积。

对于无色或浅色溶液,读数时应读取与弧形液面最低处相切之点,眼睛必须与弧形液面最低点处于同一水平面,否则将引起误差,见图 2 - 32。

对于有色溶液如 KMnO_4 溶,读数应读取液面的最上缘。如图 2 - 33。

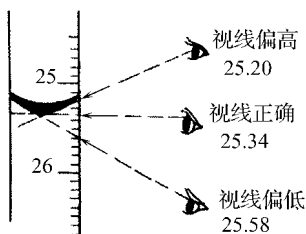


图 2 - 32 无色溶液读数方法

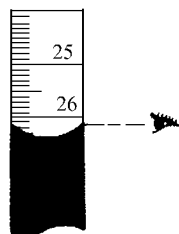


图 2 - 33 有色溶液读数方法

3. 滴定操作

① 使用酸式滴定管时,将滴定管下端伸入锥形瓶约 1cm,用左手控制活塞,用左手拇指、食指及中指空握活塞柄,不要让手心顶着活塞心,以防旋塞被顶出,造成漏液,如图 2 - 34所示。旋转活塞的同时应稍向里用力,以使活塞与塞槽密合。但也不要往里用力太大,以免造成旋塞转动不灵活。边滴加溶液,边用右手摇动锥形瓶,使锥形瓶中的溶液沿一个方向旋转,以便使滴下去的溶液尽快混匀。要掌握旋转活塞角度来控制流速。

在烧杯中进行滴定时,把烧杯放在滴定台上,滴定管的高度应以其下端伸入烧杯内约 1cm 为宜。滴定管的下端应在烧杯中心的左后方处,如放在中央,会影响搅拌,如离杯壁过近,滴下的溶液不宜搅拌均匀。左手控制滴定管滴加溶液,右手持玻璃棒搅拌溶液,见图 2 - 35。玻璃棒应作圆周搅动,不要碰到烧杯壁、烧杯底部及滴定管尖部。接近终点时应采用半滴加法,如此反复操作,直至指示剂的颜色转变。让放下的液滴悬挂在滴定管管口,再用玻璃棒轻轻沾下,然后把玻璃棒浸入烧杯溶液中搅拌。

② 使用碱式滴定管时,左手无名指及小手指夹住出口管,拇指与食指在玻璃珠所在部位往一旁(左右均可)捏乳胶管,使溶液从玻璃珠旁空隙处流出。右手和用酸式滴定管

滴定时的操作相同,如图2-36。

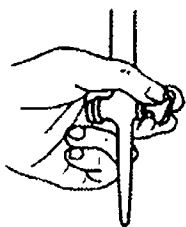


图2-34 酸式滴定管的操作

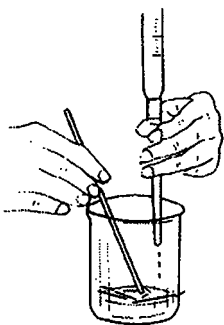


图2-35 在烧杯中滴定



图2-36 碱式滴定管的操作

挤玻璃球时,左手拇指和食指在球部稍上的地方,轻轻往一边挤压玻璃球外面的橡皮管,若手放在球的下部,则在松手时,尖嘴玻璃管中会出现气泡。

三、容量瓶

1. 容量瓶的规格

容量瓶是一种细颈梨形平底瓶,常用来准确配制一定体积溶液的容量仪器。用不同容量的容量瓶配制溶液,称为“定容”。容量瓶有无色和棕色玻璃两种,瓶塞有磨口玻璃塞和塑料塞两种。瓶颈上有一标线,瓶上标明使用的温度和容量,如E20 10mL(E表示容纳),表示在标明的温度下液体充至标线时的容积。容量瓶有10mL、25mL、50mL、100mL、250mL、500mL、1000mL等各种规格。

2. 容量瓶的使用

① 选取容量瓶标线位置距离瓶口不应太近,否则溶液不易混匀。

② 容量瓶在使用前必须检查瓶塞是否漏水。检查漏水的方法是在瓶中加自来水至标线附近,盖好瓶塞,左手拿瓶,右手顶住瓶塞,将瓶倒立片刻,观察瓶塞周围是否有水渗出,见图2-37。瓶塞旋转180°,塞紧,再倒置,检查是否有水渗出。合适的玻璃塞要用细绳或橡皮筋系在瓶颈上,以免打碎或遗失。使用塑料塞时,打开的瓶塞应倒置放在桌面上。

③ 容量瓶是配制溶液用的。用固体物质配制溶液,要先在烧杯中把固体溶解,再将溶液转移到容量瓶中。如固体需加热溶解,则加热溶解冷却至室温后,再将溶液转移到容量瓶中。

转移溶液的方法是:右手持玻璃棒,将玻璃棒伸入容量瓶口中,玻璃棒的下端靠在瓶颈内壁上。左手拿烧杯,使烧杯嘴紧贴玻璃棒,让溶液顺玻璃棒沿容量瓶的内壁流入容量瓶,见图2-38。烧杯中溶液倾完后,烧杯不要直接离开玻璃棒,应在慢慢扶正烧杯的同时,使杯嘴沿玻璃棒上提1cm~2cm,然后再离开玻璃棒。烧杯嘴沿玻璃棒上提,可避免杯嘴与玻璃棒之间的液滴流到烧杯外壁上面。然后再用少量蒸馏水(或其他溶剂)淋洗烧杯3次,洗涤液应并入容量瓶中。然后加蒸馏水至2/3时,将容量瓶沿水平方向摇动使溶液初步混匀,再继续加水至标线以下约1cm处,等待1min~2min,使粘附在瓶颈内壁的水流下,再用洗瓶或小滴管滴加蒸馏水至弯月面的最低点与标线相切(无论溶液有无颜

色)观察时,视线应平视标线。盖紧瓶塞,左手食指按住瓶塞,其余手指拿住瓶颈标线以上部分,右手指尖托住瓶底边缘,将容量瓶倒转和摇动多次,见图 2-39。使瓶内溶液充分混匀。

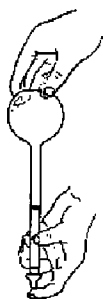


图 2-37 容量瓶试漏

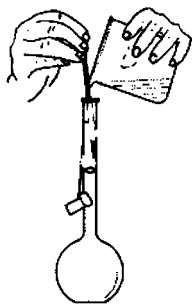


图 2-38 溶液转入到容量瓶



图 2-39 摇匀溶液

如用容量瓶将已知准确浓度的浓溶液稀释成一定浓度的稀溶液,则用移液管移取一定体积的浓溶液于容量瓶中,加蒸馏水至标线,按上述方法混匀溶液。

④ 容量瓶应用铬酸洗液清洗内壁。先尽量倒去瓶内残留的水,再倒入适量洗液(250mL 容量瓶倒入 20mL ~ 30mL 洗液),倾斜转动容量瓶,使洗液布满内壁,浸泡 10min 左右,将洗液倒回洗液瓶中,用自来水充分洗涤后,再用蒸馏水淋洗 3 次。蒸馏水的用量根据容量瓶大小而定,遵循“少量多次”的洗涤原则。如 250mL 容量瓶,第一次用 30mL 左右,第 2 次和第 3 次用 20mL 左右,洗净后备用。容量瓶不允许放在烘箱内烘干,也不允许盛放热溶液,以免由于容积变化而影响测量的准确度。急需使用干燥的容量瓶时,可以用乙醇等有机溶剂淋洗四壁后用电吹风吹干。长期不使用的容量瓶,应洗净并将磨口处擦干,垫上小纸片后保存。

⑤ 容量瓶不宜长期保存试剂溶液,也不可将容量瓶当作试剂瓶使用。如配好的溶液需长期保存,应将其转移至磨口试剂瓶中。

四、移液管和吸量管

1. 移液管和吸量管

移液管是准确移取一定体积溶液的量出式玻璃量器,正规名称是“单标线吸量管”,一般习惯称为移液管。见图 2-40(a)。移液管的中间有一膨大的球部,上下均为较细的管颈。管颈的上部标有刻线,在标明的温度下,移液管的标线至下端出口之间的容量是一定的规格。常用的移液管的容积有 1mL、2mL、5mL、10mL、25mL、50mL 等多种。由于读数部分管颈细,准确度较高。

吸量管是一种带有刻度的移液管,也称“分度吸量管”。它是带有分度的量出式量器,见图 2-40(b)、(c)、(d)。用于移取非固定量的溶液。在同一实验中,应使用同一支吸量管的同一部位量取,以减少吸量管带来的测量误差。常用的

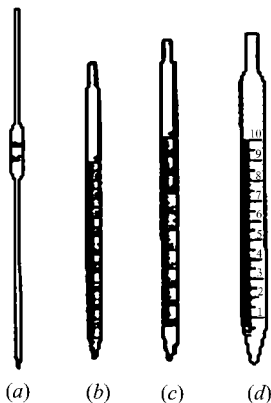


图 2-40 移液管和吸量管

吸量管有 1mL、2mL、5mL 和 10mL 等规格。吸量管的容量精度分为 A、B 级,有以下 4 类:

① 规定等待时间 15s 的吸量管。这类吸量管容量精度都为 A 级。零位在上,完全流出式如图 2-40(b)所示。它的任一分度线相应容量定义为 20 时,从零线排放到该分度线所流出的 20 水的体积。当液面降到该分度线以上几毫米时,应按紧管口停止排液 15s,再将液面调到该分度线。

② 不完全流出式吸量管。容量精度分为 A 级和 B 级。不完全流出式吸量管零点在上。如图 2-40(c)。它的任一分度线相应容量定义为 20 时,从零线排放到该分度线所流出的 20 水的体积。

③ 完全流出式吸量管。容量精度分为 A 级和 B 级。有零点在上,如图 2-40(b)和零点在下,如图 2-40(d)两种形式。其任一分度线相应的容量定义为 20 时,从分度线排放到流液口时所流出的 20 水的体积。液体自由流下,直到确定弯月面已降到流液口静止后,再脱离容器(零点在下面),或液体从零线排放到该分度线或流出口所流出的 20 水的体积(零点在上面)。

④ 吹出式吸量管。容量精度不分级。有零点在上和零点在下两种形式。其任一分度线相应的容量定义为 20 时,从该分度线排放到流液口(指零点在下)时所流出的或从零线排放到该分度线(指零点在上)所流出的 20 水的体积。使用时,液面降至流液口并静止时,应随即将最后一滴残留的溶液一次吹出。

吸量管的容量精度低于移液管,一般在移取 2mL 以上固定量溶液时,应尽可能使用移液管。使用吸量管时,通常在最高标线调整零点,然后使液面降到某一刻度,两刻度之差即为所放出溶液的体积。在同一实验中应使用同一支吸量管的同一部位量取,以减少吸量管带来的测量误差。

2. 移液管、吸量管使用方法

① 依次用自来水、蒸馏水冲洗,如内壁污染严重,可先用铬酸洗液洗涤。方法是移取少量洗液到移液管球部即可,然后把管横过来,转动移液管,使洗液布满全管,稍浸泡一会儿后将洗液倒回洗液瓶。再用自来水冲洗干净,然后用少量去离子水洗涤 2 次~3 次。也可把移液管或吸量管放入盛有洗液的大量筒或高型玻璃缸中,浸泡一段时间后用水洗净。洗净的移液管(吸量管)的内壁及下端应不挂水珠。移取溶液前,将移液管(吸量管)下口内外水吸干净,移取少量被移取的液体洗涤 3 遍,这样可防止被移取的液体被残留在移液管内壁的蒸馏水稀释。

② 移取溶液时,用左手拿洗耳球,用食指或拇指放在洗耳球的上方,其余手指自然握住洗耳球,用右手的拇指和中指拿住移液管或吸量管标线以上的部分,将移液管或吸量管管尖伸入溶液中,管尖距液面下 1cm~2cm 处(容器中装入的液体应比要量取的液体量多 1 倍~2 倍),插得太浅,液面下降后会造成吸空;插得太深,移液管或吸量管外壁沾带溶液多。

将洗耳球中的空气排出后,将洗耳球对准移液管的上口,按紧,不能漏气,慢慢松开捏紧的洗耳球,溶液借吸力慢慢上升,见图 2-41(a)。当液面吸至标线以上时,迅速移开洗耳球,用右手食指按紧移液管或吸量管的上口。将移液管或吸量管提起离开液面,然后微微松动右手食指或轻轻转动移液管或吸量管,使液面缓慢、平稳地下降,直到液体弯月面与标线相切,立即按紧食指,使溶液不再流出。然后将移液管或吸量管对准另一接受容器

(烧杯或三角瓶)将容器倾斜约 30° 而移液管或吸量管垂直实验台面,移液管或吸量管管尖紧贴其内壁,见图 2-41(b)。等液体流完后,要稍等片刻(约 15s),再把移液管或吸量管拿开,将移液管放在移液管架上,以免沾污。

移液管或吸量管放液后,其管尖仍残留一滴溶液,除特别注明“吹”字的以外,残留液不可吹入接受容器中,因在标定移液管或吸量管时,已把这部分液体扣除。还有一种标“快”字吸量管,它与标“吹”字的吸量管的精度相似,具有精度低和流速快的特点,常用于仪器分析。

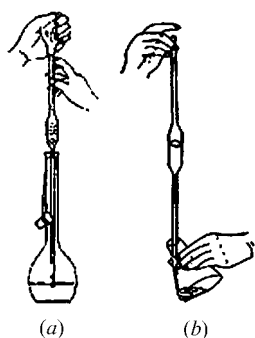


图 2-41 用吸耳球吸取溶液和放出溶液

五、定量及可调移液器

移液器主要用于仪器分析、化学分析、生化分析中的取样和加液。分为定量、可调两种类型。定量移液器是指一支移液器的容量是固定的,可调移液器的容量在其标称容量范围内连续可调。

移液器利用空气排代原理进行工作,由定位部件、容量调节指示部分、活塞套和吸液嘴等组成,吸液嘴由聚丙烯等材料制成,见图 2-42。移液量由一个配合良好的活塞在活塞套内移动的距离来确定。移液器的容量单位为微升(μL)。

定量及可调移液器使用方法:

① 吸液嘴用过氧乙酸或其他合适的洗涤液进行清洗,然后依次用自来水和纯水洗涤,干燥后即可使用。

② 根据所要移取溶液的体积选择可调移液器。将可调移液器的容量调节到所需微升数,再将吸液嘴紧套在移液器的下端,并轻轻转动,以保证可靠的密闭。

③ 吸取和排放被取溶液 2 次~3 次,以润洗移液器。

④ 垂直握住移液器,将按钮掀到第一停点,并将吸液嘴插入液面以下 3mm 左右,然后缓缓地放松按钮,等待 1s~2s 后再离开液面,擦去吸液嘴外面的溶液(但不能碰到吸液嘴口,以免带走器口内的溶液)。将吸液嘴口靠在所用容器的内壁上,缓慢地把按钮掀到第一停点,等待 1s~2s,再将按钮完全掀下,然后使吸液嘴沿着容器内壁向上移开。

⑤ 用过的吸液嘴若想重复使用,应随即清洗干净,晾干或烘干后存放于洁净干燥处。

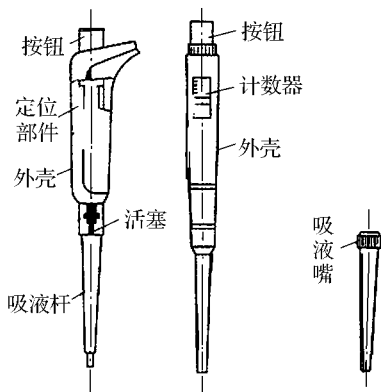


图 2-42 移液器

六、微量进样器

微量进样器也叫微量注射器。一般有 1 μL 、5 μL 、10 μL 、25 μL 、50 μL 、100 μL 等规格,是进行微量分析,特别是色谱分析实验必不可少的取样、进样工具。

微量进样器是精密量器,易碎、易损,使用时应细心,否则会损坏其准确度。使用前要用丙酮等溶剂洗净,以免干扰样品分析;使用后应立即清洗,以免样品中的高沸点组分沾

污进样器。一般常用下述溶液依次清洗 5% 的 NaOH 水溶液、蒸馏水、丙酮、氯仿 ,最后用真空泵抽干。不用时应放入盒内。

使用微量进样器应注意以下几点 :

- ① 进样器要随时保持清洁 ,轻拿轻放。
- ② 每次取样前先抽取少许试样再排出 ,如此重复几次 ,以润洗进样器。
- ③ 不要随便玩弄、来回空抽 ,以免损坏其气密性。

思考题

1. 如何检验玻璃器皿是否洗净 ?
2. 为什么移液管与容量瓶之间可以用相对方法校准 ?
3. 吸量管有哪些类型 ? 应如何选择和使用 ?
4. 用移液管移取溶液时 ,当管内的液面下降到管尖时 ,是否可以立即移开移液管 ,如何做 ?
5. 向滴定管装入溶液时 ,为什么要从试剂瓶中直接加入到滴定管中 ?
6. 碱式滴定管赶出气泡的方法是什么 ? 滴定管读取数据时应注意哪些问题 ?
7. 配制 NaOH 和 HCl 时 ,应选用哪种天平称取试剂 ? 哪种量器量取 HCl ?
8. HCl 和 NaOH 溶液能否直接配制准确浓度 ? 为什么 ?

〔技能训练〕

训练 2 - 3 玻璃量器的校准

一、训练目的及要求

1. 了解玻璃量器校准的意义和方法
2. 初步掌握移液管的校准和容量瓶与移液管间相对校准的操作
3. 巩固分析天平的称量操作

二、原理

校准的方法是 称量被校准的量器中量入或量出的纯水表观质量 ,再根据测定时水温下的表观密度 ,计算出该量器在 20 ° 时的实际容量。校准是技术性很强的工作 ,操作要正确、规范 ,实验室要具备以下条件 :

- ① 具有足够承载范围和称量空间的分析天平 ,其分度值应小于被校量器容量允差的 1/10。
- ② 具备新制备的蒸馏水或去离子水。
- ③ 具备分度值为 0.1 ° 的温度计。
- ④ 室温最好控制在 20 ± 5 °C ,而且温度变化不超过 1 °C /h ,校准前 ,量器和纯水应在该室温下达到平衡。
- ⑤ 光线要均匀、明亮 ,近处的台架或墙壁最好是单一的浅色调。
- ⑥ 量入式量器校准前要进行干燥 ,干燥后放到天平室平衡。

如果对校准的精确度要求很高,室内温度超出 20 ± 5 、大气压力及湿度变化较大,则应根据实测的空气压力、温度求出空气密度,利用下式计算实际容量。

$$V_{20} = (I_L - I_E) \times \left[\frac{1}{\rho_w - \rho_A} \right] \times \left[1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right] \times [1 - \gamma(t - 20)]$$

式中 I_L ——盛水容器的天平读数 g;

I_E ——空容器的天平读数 g;

ρ_w ——温度 t 时纯水的密度 g/mL;

ρ_A ——空气密度 g/mL;

ρ_B ——砝码密度 g/mL;

γ ——器材材料的体热膨胀系数, $^{\circ}\text{C}^{-1}$;

t——校准时所用纯水的温度, $^{\circ}\text{C}$;

产品标准中规定玻璃量器应采用钠钙玻璃或硼硅玻璃制造(当温度变化时,这两种材料膨胀所引起的容量误差小)。国际标准 and 我国标准都规定以 20°C 为标准温度,即量器的标称容量都是在 20°C 时标定的。另外,在校准和使用量器时必须注意温度对液体密度或浓度的影响,因液体的体积受温度的影响往往是不可忽略的。

三、主要仪器和试剂

仪器:分析天平、托盘天平、电子天平 200g/0.001g、具塞锥形瓶(50mL)、温度计(分度值 0.1 $^{\circ}\text{C}$)、容量瓶、移液管、具塞滴定管、洗耳球等。

试剂:无水乙醇(干燥玻璃仪器用)。

四、实验步骤

1. 移液管的校准

取 50mL 具塞锥形瓶,在分析天平上称量至毫克位。用已洗净的 25mL 移液管吸取纯水(盛在 100mL 烧杯中)至标线以上几毫米,用滤纸片擦干管下端的外壁,将流液口接触烧杯内壁,移液管垂直,烧杯倾斜约 30° 。调节移液管液面使其最低点与标线上边缘相切,然后将移液管插入锥形瓶内,使流液口接触磨口以下的内壁,让水沿壁流下,待液面静止后再等待 15s。在放水及等待过程中,移液管要始终保持垂直,流液口一直接触瓶壁,不可接触瓶内的水,锥形瓶要保持倾斜。放完水后要立即盖上瓶塞,称量到毫克位。两次称得质量之差即为纯水的质量 m_w 。重复操作一次,两次纯水的质量之差应小于 0.01g。

将温度计插入水中 5min ~ 10min,测量水温读数时不可将温度计的下端提出水面。并利用下式计算移液管的实际容量:

$$V = \frac{m_w}{\rho_w}$$

式中 ρ_w 可以从附录 5 中查出。

2. 移液管与容量瓶的相对校准(两件仪器配套使用时才有意义)

在分析化学实验中,经常利用容量瓶配制溶液,并用移液管取出其中的一部分进行测定,此时重要的不是知道容量瓶及移液管的准确容量,而是二者的容量是否为准确的整数。

校正分段/mL	称量记录/g				纯水的质量/g			实际体积/mL	校正值 ΔV /mL ($\Delta V = V - V_{20}$)
	瓶	瓶 + 水	瓶	瓶 + 水	1	2	平均		
0 ~ 45.00									
0 ~ 50.00									

以滴定管被校正分度线的标称容量为横坐标，相应的校正值为纵坐标，绘出校正曲线。

思考题

- 1. 校准滴定管的锥形瓶为什么要用“磨口塞”？
- 2. 滴定管、移液管和容量瓶是滴定分析中的三种准确量器，记录时应记准几位有效数字？
- 3. 每次滴定时，为什么滴定管读数的起点要调到 0.00 刻度处？

〔技能训练〕

训练 2 - 4 酸碱溶液的配制及互滴练习

一、训练目的及要求

- 1. 练习量筒(杯)、移液管、容量瓶、滴定管的使用
- 2. 学习酸碱溶液滴定操作及终点的判断
- 3. 复习台秤、分析天平的使用

二、实验原理

酸碱滴定中常用盐酸和氢氧化钠溶液作为标准溶液。由于浓盐酸容易挥发，NaOH 易吸收空气中的水分和 CO₂，不能够用浓盐酸或氢氧化钠直接法配制成浓度准确的标准溶液，通常采用间接法配制。先配制近似酸或碱的近似浓度的溶液(见附录 3)，然后用基准物质(纯度较高的物质)测定其准确浓度。在没有合适指示剂时，也可用已知准确浓度的标准溶液来测定未知溶液的浓度，通过酸碱比较滴定，可以确定化学计量点时两者的体积比 V_{NaOH}/V_{HCl} 。因此，只要知道其中任何一种溶液的准确浓度，再根据它们的体积比就可求得另一溶液的浓度。

0.1mol/L HCl 和 0.1mol/L NaOH 的滴定是强酸强碱的滴定，到达化学计量点时溶液的 pH = 7.00，相互滴定时所消耗溶液的体积比值应是一定的，改变被滴定溶液的量，终点时与消耗滴定剂的体积比也应是一恒定值。因此，可以检验滴定操作技术及终点判断的准确程度。

强酸滴定强碱在反应完成点的附近，pH 值突跃范围比较大(4.3 ~ 9.7)，凡是变色范围全部或部分落在突跃范围之内的指示剂，如甲基橙、甲基红、中性红、酚酞等都可指示终点，见附录 8。我们通常选择指示剂颜色变化由浅到深且颜色变化明显的指示剂。NaOH 滴定 HCl，可以用酚酞作指示剂，终点时，酚酞由无色变为粉红色，比甲基橙易于观察。

三、主要仪器和试剂

仪器 量筒、移液管、容量瓶、滴定管、台秤、分析天平。

试剂 碳酸钠、硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、邻苯二甲酸氢钾、草酸、盐酸、氢氧化钠、0.2% 酚酞 (PP)—乙醇溶液、0.1% 甲基橙 (MO) 溶液。

四、实验步骤

- 1. 500mL 0.1mol/L HCl 溶液配制 (见第一章第五节)
- 2. 500mL 0.1mol/L NaOH 溶液配制 (见第一章第五节)
- 3. 酸碱滴定管的使用和滴定初步练习

(1) 甲基橙做指示剂时滴定终点的练习

在碱式滴定管中装入 NaOH 溶液 ,排除玻璃珠下部管中的气泡 ,并将液面调节至 0.00mL 标线。在酸式滴定管中装入 HCl 溶液并调到零点。

以 10mL/min 的流速放出 20.00mLNaOH 溶液到锥形瓶中 ,加 1 滴甲基橙指示剂 ,用盐酸溶液滴定到由黄变橙。再放出 2.00mLNaOH 溶液 ,继续用 HCl 溶液滴定至橙色 ,记录所消耗 HCl 溶液的体积。如此滴定 5 次 ,得到 5 组数据 ,均为累计体积。按照下表要求计算极差 ,使滴定极差不超过 0.2%。

项 目	1	2	3	4	5
V(NaOH)/mL	20.00	22.00	24.00	26.00	28.00
V(HCl)/mL					
V(HCl)/V(NaOH)					
V(HCl)/V(NaOH)平均值 $\bar{x}$					
相对极差					

滴定终点的判断正确与否是影响滴定分析准确度的重要因素 ,必须学会正确判断终点以及检验终点的方法。酸碱滴定所用的指示剂多数是可逆的 ,例如 :甲基橙 (简称为 MO)的 pH 变色域是 3.1 (红) ~ 4.4 (黄) ,pH 4.0 附近为橙色。以甲基橙为指示剂 ,用 HCl 溶液滴定碱性溶液时 ,终点颜色变化是由黄变橙 ,对初学者来说 ,甲基橙由黄变橙颜色的判断有一定的难度 ,初学者可以按照以下方法练习 :

在锥形瓶中加入约 30mL 水和 1 滴甲基橙指示剂 ,从碱式滴定管中放出 2 滴 ~ 3 滴 NaOH 溶液 ,观察其黄色 ,然后用酸式滴定管滴加 HCL 溶液至黄变橙 ,如果已滴加至红色 ,再滴加 NaOH 溶液至黄 ,如此反复滴加 HCl 和 NaOH 溶液 ,直至做到加半滴 NaOH 溶液由橙变黄 ,反之 ,再滴加半滴 HCL 溶液由黄变橙 ,练习滴加半滴溶液操作 ,准确地确定终点。

(2) 用酚酞做指示剂时滴定终点的练习

用 25mL 移液管量取 HCl 溶液置于锥形瓶中 ,加 2 滴酚酞指示剂 ,其 pH 变色范围是

8.0(无色)~10.0(红),然后用 NaOH 溶液滴定至刚出现粉红色,30s 之内不褪色即到终点,记录读数。如此滴定 4 次,按照下表计算滴定结果,求出 NaOH 溶液体积的极差(R)应不超过 0.04mL。

项 目	1	2	3	4
V(HCl)/mL	25.00	25.00	25.00	25.00
V(NaOH)/mL				
V(NaOH)平均值/mL				
极差(R)/mL				
V(HCl)/V(NaOH)				

滴定操作时应注意：

- ① 开始滴定时,溶液颜色无明显变化,滴定的速度可以快一些,但滴定剂不能形成水流。未达到化学计量点时,滴落点周围出现暂时性的颜色变化,但颜色随着锥形瓶的摇动很快消失,在接近终点时,这种颜色的消失就越来越慢,这就需要逐滴滴加溶液,加一滴后把溶液摇匀,观察溶液颜色变化情况,再决定是否滴加溶液。
- ② 半滴溶液的控制与加入方法是:控制液滴悬而不落,用锥形瓶内壁把液滴沾下来,再用洗瓶冲洗锥形瓶内壁,摇匀。临近终点时,如此重复操作,直到终点颜色出现为止,即达到滴定终点。
- ③ 带旋塞的滴定管清洗干燥后,应在塞子和磨口接触处夹放纸片,以防粘结。

思考题

- 1. 容量瓶在使用前,为什么要检查瓶口是否漏水？
- 2. 用移液管移取溶液,在放出溶液时,任其凌空流下的做法是否正确？
- 3. 洗涤滴定管的操作液从滴定管的上口放出,这种操作正确吗？
- 4. 如何检验滴定管已经洗净？
- 5. 用 HCl 滴定 NaOH,应选用甲基橙还是酚酞？为什么？

第六节 温度的测量及控制

【本节内容】

- 1. 温度计的种类、用途和校正
- 2. 恒温槽的结构和使用方法

温度是利用某一物理量作为测温参数来表征的。例如,测量温度的物理量有玻璃温度计——利用等截面积的汞柱高度、热电偶温度计——利用两种金属的温差电势、铂电阻温度计——利用铂的电阻、饱和液体温度计——利用液体饱和蒸气压等,通常这些测温物理量表征温度是随冷热的变化发生单调的变化,而且可以复现。

一、玻璃液体温度计及其使用

1. 水银温度计与酒精温度计

玻璃液体温度计利用液体的热胀冷缩性质来表征温度。感温液装在一根下段带有感温泡的均匀毛细管中,感温液上方抽成真空或充有某种气体。当感温泡的温度变化时,内部液体体积随之变化,毛细管中液柱弯月面升高或降低,见图 2-43。在玻璃温度计中,水银温度计使用最为广泛,它具有以下优点:

① 汞体积随温度变化线性关系很好(尤其是在 100℃ 以下),便于温度计示值等分刻度。

② 金属汞液体稳定的范围宽。常压下汞凝固点为 -38.9°C ,沸点为 356.7°C 。若配成汞铊齐,凝固点可降到 -60°C 。普通水银温度计的测温范围在 $-38.9^{\circ}\text{C} \sim 356.7^{\circ}\text{C}$ 。若在毛细管中充一定压力的惰性气体(Ar 或 N_2 等),外壳用特制硬玻璃制的水银温度计测量上限可达到 600°C 以上。

③ 汞对玻璃表面不润湿,粘附少,所以可用内径很小的毛细管,有利于提高示值精度。

实验室常用的水银温度计分度有 1°C 、 0.5°C 、 0.2°C 、 0.1°C 等几种。标准温度计分一级、二级两种,分度为 0.1°C ,温度范围为 $-20^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$,7 支一套,可以做标准普通温度计用。

其次,酒精温度计也是常用的玻璃液体温度计,测温范围在 $-65^{\circ}\text{C} \sim 165^{\circ}\text{C}$ 。测温液体用酒精代替水银的优点是:

① 膨胀系数大,所以在温度变化相同时,液柱高度的变化更显著。

② 凝固点低,利于低温测量。

酒精温度计也存在以下 4 个缺点:

① 体积随温度变化的线性关系较差,温度计示值等分刻度的误差较大。

② 平均比热容比水银大约 20 倍(酒精 $2426.7\text{J}/\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C}$,汞 $125.5\text{J}/\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C}$)。因此,酒精温度计热惰性大,测温灵敏度差。

③ 传热系数小(酒精 $0.180\text{J}/\text{m}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C}$,汞 $8.33\text{J}/\text{m}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C}$)。测温滞后现象明显。

④ 酒精对玻璃润湿性好,易产生粘附现象,所以玻璃毛细管内径不宜太小,否则示值精度较差。由于酒精毒性比汞小,可以用于测温要求不是很高的实验中(特别在低温测量中)。

2. 水银温度计的校正

水银温度计的读数误差主要来源于玻璃毛细管内径不均匀、温度计的感温泡受热后体积发生变化、全浸式温度计当作局浸使用等(全浸式温度计是将温度计全部浸入恒定温度的介质中与标准温度计比较来进行分度的,局浸温度计在分度时只浸到水银球上某一位置,其余部分暴露在规定温度的环境中进行分度)。

(1) 零点校正(冰点校正)

玻璃属于过冷液体,当温度计在高温使用时,体积膨胀,但冷却后玻璃结构仍冻结在

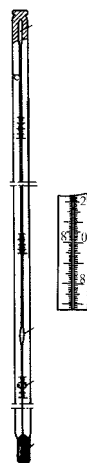


图 2-43 玻璃液体温度计

高温状态 ,感温泡体积不能立即复原 ,因而导致零位下降。对于在高温使用过的温度计 ,有可能其感温泡体积已经发生了变化 ,因此需要对它进行检查。

检定零点的恒温槽(起绝热保温作用)称为冰点器。冰点器中放入碎冰(用纯水制成的冰)和纯水 ,图 2 - 44(b)是简易冰点器 ,是由颈部接有橡皮管的漏斗组成。碎冰用纯水刚好淹没 ,多余的水从橡皮管放出。

检查零点时 ,事先将标准温度计处在其示值最高温度下维持半小时 ,取出并冷却到室温后马上浸入冰点器中 ,测定零位值与原检定单上的零位值之差。一般认为 ,零位置的改变使温度计上所有示值产生相同的改变。如某标准温度计检定单上零位值为 - 0.02 ,现测得为 0.03 ,即升高 0.05 ,因此该温度计所有示值均应比检定单上的检定值高 0.05 。零位校正 Δt_0 不仅与温度计的玻璃成分有关 ,而且与其受冷热变化的使用历史有关。所以 ,标准温度计应定期经计量局进行零位检定。

(2) 示值校正

由于温度计的毛细管直径不均匀或水银不纯时所引起的示值偏差 ,可以用比较法校正。方法是 将二等标准温度计与待校的温度计同置于恒温槽中 ,比较两者的示值来求出校正值。实验装置见图 2 - 45 所示。

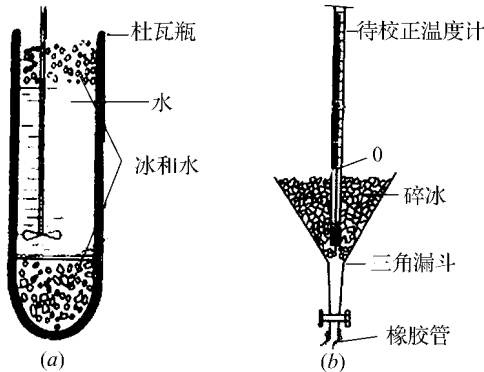


图 2 - 44 简易冰点器

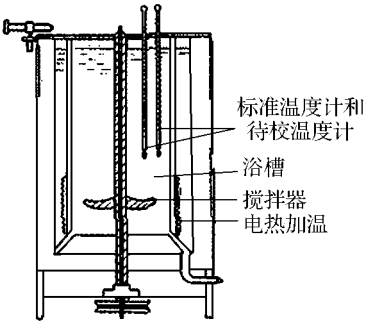


图 2 - 45 示值校正示意图

例 对某 1/10 分度的水银温度计进行示值校正。当标准温度计指示为 42.00 时 ,在待校的温度计上读得 42.05 ,则示值校正值为

$$\Delta t_{\text{示}} = (\text{标准值}) - (\text{测量值})$$
$$\Delta t_{\text{示}} = 42.00 - 42.05 = - 0.05$$

(3) 温度计外露(露茎)校正

全浸式温度计使用时往往不能全部浸没在被测体系中 ,而是局部浸入 ,这时露在环境中的部分毛细管和汞柱未处在待测的温度下 ,而是处在环境温度之中 ,导致了水银和玻璃膨胀情况的不同 ,就会产生读数误差 ,而且随被测温度的上升 ,误差变大 ,因此需进行温度计露出部分的校正 ,即露茎校正。方法如图 2 - 46 所示 :h 为露出的汞柱高度(以 表示) $t_{\text{体}}$ 是观察到体系的温度值 $t_{\text{环}}$ 是用辅助温度计测得露在环境中的部分汞柱温度值 ,则温度计外露校正值 Δt 为 :

$$\Delta t_{\text{露}} = 0.00016h(t_{\text{体}} - t_{\text{环}})$$

式中 0.00016 ——水银对玻璃的相对膨胀系数；

h ——测量温度计水银柱露在空气中的高度(以温度差值表示)；

$t_{\text{体}}$ ——测定温度计上的读数(指示被测介质的温度)；

$t_{\text{环}}$ ——附在测量温度计上辅助温度计的读数。

校正后的真实温度为：

$$t_{\text{真}} = t_{\text{体}} + \Delta t$$

由此可见,体系的温度越高,校正值 Δt 越大。

例 将 $1/10$ 分度的水银温度计作局浸使用时,测得某液体的 $t_{\text{体}} = 183$,在液面处待测温度计的示值为 29 ,则 $h = 183 - 29 = 154$ $t_{\text{环}} = 64$,

$$\Delta t = 0.00016 \times 154(183 - 64) = 2.9$$

故该液体的真实温度为：

$$t_{\text{真}} = 183 + 2.9 = 185.9$$

3. 贝克曼温度计

(1) 贝克曼温度计的结构及特点

贝克曼温度计是水银温度计的一种,见图 2-47 所示。它的特点是能测量温度的变化值,但不能测定温度的真值。温度计上的标度通常只有 5°C ,每 1°C 长 5cm ,中间分成 100 等分,可直接读出 0.01°C ,若借助放大镜,可估计到 $\pm 0.002^\circ\text{C}$,这是普通温度计所达不到的。要测量不同范围内温度的变化,则需要利用贝克曼温度计上端的 U 形汞储器,通过毛细管与下端感温泡相连,借此可调节感温泡中的汞量。在汞储器背后的温度标度表示了该温度计使用的温度范围(如 $-20^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$)。虽然贝克曼温度计刻度范围只有 5°C ,但是通过调节感温泡中的汞量,可以在使用的温度范围内精密地测出不超过 5°C 的温度变化值。因此,贝克曼温度计广泛地使用于量热实验以及需要测量微小温差的场合(如溶液凝固点下降、沸点上升等)。目前,已有数字型贝克曼温度计。

(2) 感温泡中汞量的调节方法

将温度计倒持,使感温泡中的汞和汞储器中的汞在毛细管尖口处相接,然后利用汞的重力或热胀冷缩原理使汞从感温泡转移到汞储器,或者从汞储器转移到感温泡。汞储器背后的小刻度板就是为了指示在不同温度下调节汞量而设置的。

例如 我们需要在 20°C 的介质中调节贝克曼温度计,使其汞柱处于主刻度板 $2 \sim 4$ 之间。首先将温度计倒持,使感温泡中的汞与汞储器中的汞相接,然后看汞储器中的汞弯月面处于刻度板的位置,此时有两种情况：

① 汞的弯月面处于小刻度板上大于 20°C 处,即表示汞储器中汞太多。这时可将温度计正立于冷水中,汞立即可以从汞储器缩回感温泡,待汞储器中汞弯月面在小刻度板 20°C 处时,迅速将温度计取出,用手轻轻拍击金属帽(在标尺的侧面拍),如图 2-48 所示,汞柱即在毛细管尖口处断开。随后将温度计插入 20°C 的介质中,汞柱就可处在主刻度板 $2 \sim 4$ 之间。

② 汞的弯月面处于小刻度板上小于 20°C 处,则需设法使汞从感温泡转移一部分到汞储器中。为此可用手微温倒持的温度计感温泡,使汞转移向汞储器,当到达小刻度板上

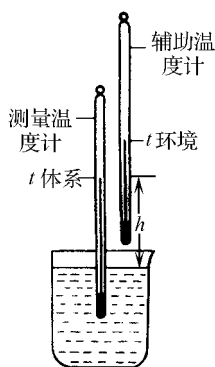


图 2-46 温度计
外露校正

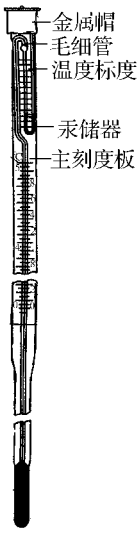


图 2 - 47 贝克曼温度计

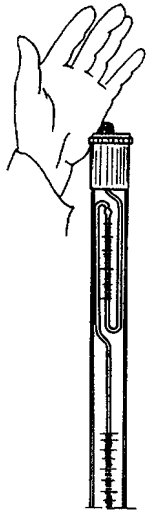


图 2 - 48 拍击金属帽的操作

20 处 ,迅速将温度计正立 ,拍击金属帽使汞柱于毛细管尖口处断开。

以上两步操作 ,可能需要进行多次 ,方能达到目的。此外 ,上下两刻度板虽然大小不同 ,但是每 1 所含的汞量是相同的。对测温的准确度要求较高时 ,应将贝克曼温度计的测量值进行平均分度值与毛细管直径的校正。

4. 接点温度计

(1) 接点温度计的结构

接点温度计也是一种玻璃水银温度计 ,其构造如图 2 - 49 所示。它有上下两根铂丝 ,下铂丝与毛细管中的水银相接触 ,毛细管上部铂丝 ,是一根可上下移动的铂丝(触针) ,借助磁铁的旋转可调节触针的位置。定温指示标杆配合上部温度刻度板 ,用于粗略调节所要求控制的温度值 ,当浴槽内温度低于指定温度时 ,上铂丝与汞柱(下铂丝)不接触 ;当浴槽内温度升到下部温度刻度板指定温度时 ,汞柱与上铂丝接通。通过这种断、通的方式 ,再将接点温度计与继电器、加热器配合起来 ,就组成一个完整的控温恒温系统。

(2) 接点温度计使用方法

- ① 将接点温度计垂直插入恒温槽中 ,将两根导线接在继电器接线柱上。
- ② 旋松接点温度计调节帽上的固定螺丝 ,旋转调节帽 ,将标杆调到稍低于欲恒定的温度。
- ③ 接通电源 ,恒温槽指示灯亮 ,打开搅拌器中速搅拌。当加热到水银与铂丝接触时 ,读取 1/10 温度计上的读数。如低于欲恒定温度 ,则缓慢调节使标杆上升 ,直至达到欲定温度为止 ,然后固定调节螺帽。

接点温度计使用时应注意 :

- ① 接点温度计只能作为温度的触感器 ,不能作为温度的指示器 ,因其刻度精度不够高 ,可配合 1/10 温度计来指示槽内温度。

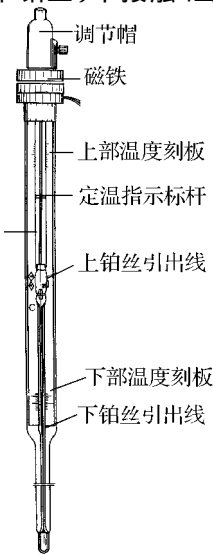


图 2 - 49 接点温度计

- ② 接点温度计不用时应将温度调至常温以上保管。
- ③ 避免骤冷骤热 ,以防破裂。

二、其他测温与控温设备

1. 热电偶温度计

(1) 热电偶温度计的测温原理

当两种不同的金属 A、B 组成回路时 ,接点温度为 t 称为热端 ,另一接点温度为 t_0 ,称为冷端 ,或参考端。由于回路里产生的接触电动势及同一金属两端由于温度不同所产生的温差电动势 ,两者构成了回路中总热电势 ,此时 ,回路中有电流产生。

当导线 A、B 的材料确定后 ,在一定温度范围内 ,热电势的大小只与两端的温差 $(t - t_0)$ 成正比 ,因冷端温度 t_0 是常数 ,只要知道热端温度与热电势之间关系 ,便可由测得的热电势 E_{AB} 推算出热端温度 :

$$E_{AB}(t, t_0) = \phi_{AB}(t) - c = f(t)$$

依上式 ,可以得出热电偶的 $E \sim t$ 关系图或公式 ,可方便地求出不同的温度。图2 - 50 中 ,在测量回路中 ,连接测量仪表为第三种金属导线 C ,但这对整个线路的热电势没有影响。表 2 - 8 是常见热电偶的性能。

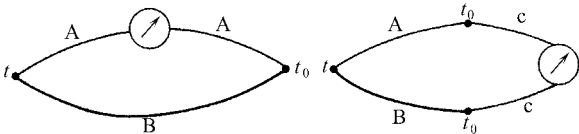


图 2 - 50 差电现象及回路

表 2 - 8 常用热电偶的有关特性

材料	分度值	极性区别		100 电势 /mV	测温范围 /	备 注
		正极	负极			
铜 - 康铜	T	红色	银白色	4. 277	- 10 ~ 200	铜易氧化 ,在还原气氛中使用
镍铬 - 考铜	(EA - 2)	暗色	银白色	6. 808	0 - 600	热电势大 ,是很好的低温热电偶 ,负极易氧化
镍铬 - 镍硅	K(EU - 2)	无磁性	有磁性	4. 095	400 - 1000	$E \sim t$ 线性关系好 ,大于 500 要求氧化气氛
铂铑 - 铂	S(LB - 3)	较硬	柔软	0. 645	800 ~ 1300	宜在氧化性或中性气氛中使用

(2) 热电偶温度计的使用方法

- ① 热电偶应使用保护套管 ,以避免侵蚀和便于安装。套管材料一般为耐火陶瓷 ,也可根据需要选用石英、刚玉等。
- ② 焊接接点应圆滑无裂纹和焊渣 ,焊接直径约为金属直径的两倍左右。焊接质量直接影响到测量的可靠性。
- ③ 在实际测量中 ,要注意冷端的温度状态 ,因为热电偶的热电势与温度关系的分度表 ,是在冷端温度为 0 时测得的 ,因此在实际测定温度时 ,要把冷端放置在冰水浴中 ,此

时可以直接从分度表中查到实际温度。当冷端处于环境温度时 ,需要用补偿导线或冷端补偿器进行校正。

2. 恒温槽的使用

(1) 恒温槽的结构

恒温槽是实验室中最常用的控制温度装置 ,恒温槽的组成见图 2 - 51。

① 浴槽。浴槽的作用是为浸在其中的实验系统提供一个恒温的环境。这种恒温装置用液体作介质 ,优点是热容大 ,导热性好 ,控温的稳定性和灵敏度较高。浴槽温度在 100 以下时 ,采用水浴 ,温度较高时采用油浴 ,如用甘油、液体石蜡等作恒温介质 ,见表 2 - 9。

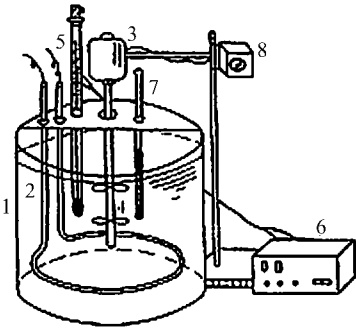


图 2 - 51 恒温槽

1—浴槽 ;2—加热棒 ;3—马达 ;4—搅拌器 ;
5—电接点水银温度计 ;6—晶体管或电子管继电器 ;
7—精密温度计 ;8—调变压器速。

表 2 - 9 常见浴槽恒温介质

恒 温 介 质	恒温范围 /
干 冰 - 丙 酮	- 78. 5
冰 - 水	0
棉 仔 油、菜 油	100 ~ 200
52 号 ~ 62 号 汽 缸 油	200 ~ 300
55% KNO ₃ + 45% NaNO ₃	300 ~ 500

② 加热器。常用有电阻丝加热棒 根据恒温槽的容量、恒温温度、环境温差来选择电加热器的功率。在安装恒温槽时 ,可以用调压器调节炉丝的加热功率。

③ 搅拌器。其作用可以促使浴槽内各处温度均匀、相同。常用电动搅拌器 ,用变速器调节搅拌速度 ,其功率视恒温槽的容积而定。

④ 温度调节器。它是恒温槽的感温元件 ,有电接点温度计、热敏电阻感温元件等。常用电接点水银温度计(见前接点温度计) ,控制精度一般在 $\pm 0. 1$ 。

⑤ 继电器。常用的是各种型号的电子管或晶体管继电器。将接点温度计、继电器、加热器组成恒温系统。

⑥ 精密温度计。用于测定恒温槽内的实际温度 ,普通恒温槽一般用 1/10 的温度计 ,例如 $(65 \pm 0. 1)$ 来表示恒温槽温度是在一个恒定的温度范围内。

恒温槽控温是在一定范围内波动的。恒温槽控温的精度 ,与搅拌效果、介质的热容、环境温度、继电器的灵敏度、温度调节器、各部件的布局等都有关系。不同类型的恒温槽 ,其灵敏度不同。

在精密恒温实验中 ,常常使用超级恒温水浴 ,见图 2 - 52。它的基本结构和工作原理与普通恒温水浴相同 ,它是由两层金属板制成 ,两层中间用玻璃纤维保温 ,恒温槽安有水泵 ,可以将槽内恒温水对外循环。槽内还有一个可以上下移动的恒温筒 ,恒温筒处于恒温槽内的恒温介质中 ,可以作液体恒温或空气恒温用。筒内液体(气体)温度稳定性比普通

恒温槽要高。

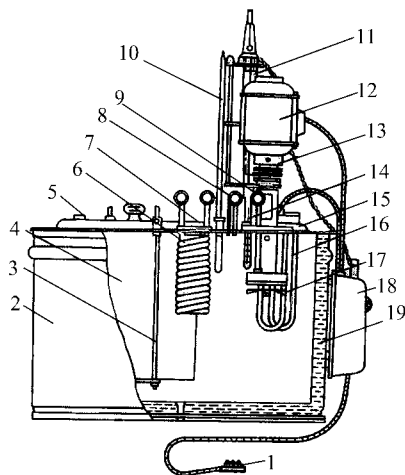


图 2 - 52 超级恒温水浴

- 1—总电源插头；2—筒体外壳；3—恒温筒支架；4—恒温筒；5—进水口；6—冷凝管；7—恒温筒盖；
8—水泵进水口；9—水泵出水口；10—温度计；11—接触温度计；12—电动机；13—水泵；
14—实验筒进水口；15—加热器接线盒；16—加热器；17—搅拌叶；18—控制器箱；19—保温箱。

(2) 普通恒温槽的使用

① 将恒温槽的各部件安装好，连接好线路，加入纯水至离槽口 5cm 处。

② 旋松接点温度计上部调节帽固定螺丝，旋转调节帽，使上端调到低于所需恒温温度 1 ~ 2 处，再旋紧固定螺丝。

③ 接通电源，打开搅拌器，调到适当的速度。

④ 接通电源。先将加热电压调至 220V，待接近所需温度时（约相差 0.5 ~ 1），降低加热电压（约在 80V ~ 120V）。注意观察恒温槽的水温和继电器上红绿灯的变化情况，再仔细调节接点温度计（一般调节帽转一圈温度变化 0.2 左右），使槽温逐渐升至所需温度。

⑤ 在恒温槽水温正好处于所需恒温温度时，若左右旋转接点温度计的调节帽、继电器的红绿灯可交替变换时，可旋紧固定螺丝，即调好实验温度。

下面介绍 501 型超级恒温槽的使用。

① 501 型超级恒温槽附有电动循环泵。可外接使用，将恒温水加到待测体系的水浴槽中。

② 使用时首先连好线路，用橡胶管将水泵进出口与待测体系水浴相连，若不需要将恒温水外接，可将泵的进出水口用短橡胶管连接起来。注入纯水至离盖板 3cm 处。

③ 旋松接点温度计调节帽上的固定螺丝，旋转调节帽，使指示标线上端调到低于所需温度 1 ~ 2 左右，再旋紧固定螺丝。

④ 接通总电源，打开“加热”和“搅拌”开关。此时水温逐渐上升。待加热指示灯（红灯）熄灭时，断开“加热”开关（加热开关控制 1000W 电热丝专供加热用，总电源开关控制 500W 电热丝供加热、恒温两用）。

⑤ 再仔细调节接点温度计，使槽温逐渐升至所需温度。在此温度下，左右旋转接点

温度计的调节帽至继电器上红绿灯交替变换 ,将固定螺丝旋紧。

恒温槽使用注意事项：

- ① 接点温度计只能作为定温器 ,不能作温度的指示器。恒温槽温度的测量用精密水银温度计。
- ② 一般用纯水做恒温介质。若用自来水做恒温介质时 ,使用后将恒温槽清洗干净 ,防止水垢积聚。
- ③ 注意被恒温的溶液不要撒入槽内 ,否则要换水。
- ④ 用毕应将槽内的水倒出 ,用干净布擦干 ,盖好槽盖 ,套上塑料罩。

思考题

- 1. 接点温度计、贝克曼温度计能否作温度的指示器？
- 2. 恒温水浴槽的作用是什么？
- 3. 烘箱或马福炉使用什么温度计？举例说明本节介绍的各种温度计在实验室中哪些设备上使用？

第七节 气体的制备和净化

【本节内容】

- 1. 制备气体仪器的使用
- 2. 气体净化的方法

实验室中使用的各种气体一般由气体钢瓶中获得。但对需要量少的气体 ,可以在实验室自己制备。表 2 - 10 为实验室制备和净化气体常用方法。

一、气体的制备

1. 启普发生器

启普发生器由一个葫芦状的玻璃容器和球形漏斗组成 ,见表 2 - 10。固体药品放在中间圆球内 ,在固体药品下面放些玻璃丝或有孔橡皮塞来承受药品 ,以免药品掉至下部球内。酸从球形漏斗滴加。使用时只要打开活塞 ,由于压力差 ,酸液自动下降而进入中间球内 ,与固体接触而产生气体。停止使用时 ,只要关闭活塞 ,继续发生的气体会把酸从中间球内压入下球及球形漏斗内 ,使酸液与固体不再接触而停止反应。下次使用时 ,只要重新打开活塞 ,又会产生气体。

发生器中的酸液长久使用后会变稀。此时 ,可从下球侧口倒掉废酸 ,再向球形漏斗中加入新的酸液。若固体需要更换时 ,先倒出酸液或在酸与固体脱离接触的情况下 ,选一橡皮塞将球形漏斗上口塞紧 ,再从中间球侧口将固体残渣取出 ,更换新的固体。

表 2 - 10 气体发生、收集装置示意图

	仪器装置示意图	使用说明
--	---------	------

	仪器装置示意图	使用说明
气 体 发 生 装 置		将块状氯化钙在铁盘上经加热除湿后 过筛 ,因颗粒小的粉末状氯化钙吸收潮气后易堵住启普发生器管部 ,因而不能使用
气 体 收 集 方 法		(a) 适合收集在水中溶解度很小的气体(如 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 等) (b) 适合收集比空气重的气体 ,如 CO_2 、 Cl_2 、 HCl 、 SO_2 、 H_2S 、 NO_2 等 (c) 适合收集比空气轻的气体 ,如 NH_3 等

启普发生器不能加热 ,装在发生器中的固体必须是块状的。颗粒及粉末状的固体反应物易堵塞发生器管部。

2. 可加热的气体发生装置

当固体反应物的颗粒很小或为粉末状时 ,就不能用启普发生器装置来制备气体。例如用二氧化锰与浓硫酸制备氯气 ,氯化钠与浓硫酸制备气体氯化氢 ,亚硫酸钠和硫酸制备二氧化硫等。粉末状固体制备气体的方法是把固体加在蒸馏瓶内 ,酸液装在分液漏斗中。使用时 ,打开分液漏斗下面的活塞 ,使酸液均匀地滴加在固体上来产生气体。当发生气体反应缓慢或不发生气体时 ,可以稍微加热 ,若加热后产生的气体量仍很少时 ,就需更换固体药品。

二、气体的收集

实验室常用的气体收集方法有排气(空气)集气法和排水集气法。凡难溶于水并不与水发生反应的气体 ,可以采用排水集气法 ;凡密度与空气相差较大 ,且不与空气反应的气体 ,可以采用排气(空气)集气法。根据被收集气体的相对分子质量与空气平均相对分子质量(29)进行比较 ,大于空气平均相对分子质量时 ,则选用向上排气集气法 ,反之 ,则采用向下排气集气法。

三、气体的干燥、净化

实验中制得的气体都带有酸雾和水气 ,需要对气体进行净化和干燥。通常先用水除去酸雾 ,再用干燥剂除去气体中的水气。通常使用洗气瓶或 U 形塔、干燥塔等仪器对气体进行净化。液体(如水或硫酸)放在洗气瓶内 ,无水氯化钙或硅胶等干燥剂放在干燥塔或 U 形管中。

气体为中性时,选用氯化钙等中性物质;气体为酸性时,选用酸性干燥剂;气体为碱性时,选用碱性干燥剂。若气体中还混有其他杂质时,应视具体情况分别用不同的液体干燥剂或固体干燥剂吸收杂质,同时应注意所选择的干燥剂不能与气体发生化学反应。

思考题

1. 气体干燥采用哪些仪器?各种仪器的特点是什么?
2. 如何收集 H_2 和 HCl 气体?
3. 设计制备 H_2S 气体的装置。

第三章 化学实验中常见物理常数及性能测定

第一节 密 度

【本节内容】

1. 密度的测定原理和测定方法
2. 各种密度计的使用方法

物质的密度(ρ)是指在规定温度(t)下,物质的质量(m)除以体积(V)。单位为 kg/m^3 或 kg/L 。

$$\rho_t = \frac{m}{V}$$

式中 m ——物质的质量 kg ;

V ——物质的体积 m^3 或 L 。

国家标准规定化学试剂的密度是指在 20°C 时单位体积物质的质量。在其他温度下测定密度,应在 ρ 的右下角注明温度。密度是鉴定物质的一个重要的物理常数。通过测定密度可以判断物质的纯度。

相对密度指在 20°C 时,一定的条件下被测定物质与参考物质两种物质密度之比,以符号 d 表示。

$$d = \frac{\rho}{\rho_0}$$

式中 ρ ——所要测定物质的密度;

ρ_0 ——所选定参考物质的密度。

参考物质一般为 4°C 时的纯水,相对密度记为 d_4^{20} 。若测定温度不是在 20°C ,而是在 $t(^\circ\text{C})$ 时,可将 d_4^t 换算成 d_4^{20} 的数值。测定相对密度的方法有密度瓶法、密度计法和韦氏天平法。

〔技能训练〕

训练 3 - 1 密度的测定

一、训练目的及要求

1. 学习用密度瓶、韦氏天平和密度计测定物质密度的原理
2. 掌握密度瓶、韦氏天平和密度计测定液体或固体的密度的方法

二、密度瓶法

1. 测定原理

密度瓶法适合测定非挥发性液体的密度 ,是准确测定液体相对密度的方法。常用的密度瓶的容积和形状有多种 ,其中以侧边有毛细管 ,并附有温度计的为好 ,温度计的分度值为 0.2 。常见密度瓶的容积有 5mL、10mL、25mL 等 ,见图 3 - 1。

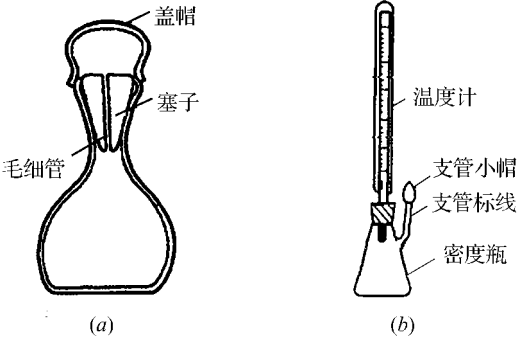


图 3 - 1 密度瓶
(a) 普通密度瓶 ;(b) 附有温度计的密度瓶。

测定密度时需要测量质量和体积 ,质量可通过天平称量得到 ,由于体积与温度有关 ,密度瓶体积的测定要在恒温槽中进行。将已知密度的液体(如水作为已知密度的液体)充满已知质量的密度瓶中 ,恒温后用减量法求得瓶内液体的质量 ,再利用 $V = \frac{m}{\rho}$ 即可求得体积。

测定固体密度(表观密度) ,要把一定量固体浸于充满液体的密度瓶中 ,精确测量被排出液体的体积 ,根据被排出的液体体积 ,计算出密度瓶内固体的体积。测定时 ,被测定固体粉末从原容器转移到测量容器的过程中 ,由于产品易碎或因固体的流动性或结块性及粒子的几何形状的变化 ,样品倾注至测量容器造成不可避免的压缩等 ,导致测得的表观密度不同于产品在原容器或包装中的密度。固体密度的计算公式是：

$$d_{固} = \frac{m_{固}}{m_{水} - m_{固、水}} \rho_{水}$$

式中 $d_{固}$ ——待测定固体的密度 kg/m^3 ;
 $m_{水}$ 、 $m_{固}$ ——水(或参比液体)的质量及待测定固体的质量 kg ;
 $m_{固、水}$ ——装一定量固体并充满水(或参比液体)后密度瓶的质量 kg 。
液体密度可以通过下式计算得到：

$$d_{液} = \frac{m_{液}}{m_{水}} \rho_0$$

式中 $m_{样}$ ——20 时充满密度瓶的试样质量 g ;
 $m_{水}$ ——20 时充满密度瓶水(参比液体)的质量 g ;
 $d_{液}$ ——待测定液体密度 g/cm^3 ;
 ρ_0 ——20 时水的密度 $\rho_0 = 0.99820g/cm^3$ 。

2. 主要仪器和试剂

仪器 :25mL ~ 50mL 密度瓶、恒温水浴、温度计 (0.1)、分析天平 (分度值为 0.0001g)。

试剂 :乙醇(A. R.)。

3. 实验步骤

① 将恒温水浴的温度恒定在 (20 ± 0.1) 。

② 将洗净并干燥后的 25mL 密度瓶 在分析天平上称取其质量 m_0 。

③ 将煮沸 30min 并冷却接近 20 的水用针筒注入密度瓶中 ,并充满 ,装上温度计或盖上磨口塞(瓶中应无气泡)。浸入到 (20 ± 0.1) 的恒温水浴中 15min ,取出后 ,用滤纸擦干毛细管孔塞上溢出的水及瓶的外壁后 ,立即盖上盖帽后称量得质量 m_1 , $m_1 - m_0$ 即为 (20 ± 0.1) 时水的质量。

④ 由水的质量及密度可以确定密度瓶的容积即试样的体积 ,由此可以计算样品的密度。

⑤ 倒掉密度瓶中的水 ,用电风吹干。以乙醇代替水 ,注满密度瓶并用步骤③方法恒温 称量即得 (20 ± 0.1) 时乙醇的质量 m_2 。用下式计算乙醇的密度 :

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 0.99820$$

4. 实验结果

① 列表表达实验条件与测得的数据。

② 计算 (20 ± 0.1) 下乙醇的密度并与标准值比较。

三、韦氏天平法测定挥发性液体

1. 测定原理

韦氏天平法测定液体密度是依据阿基米德定律。当物体浸入到液体中 ,它所受到的浮力或所减轻的质量 ,等于其排开的液体的质量 ,见图 3 - 2。在一定的温度下 ,用韦氏天平分别测定同一物体 (玻璃浮锤)在水及试液中的浮力 ,由于浮锤排开水和试液的体积相

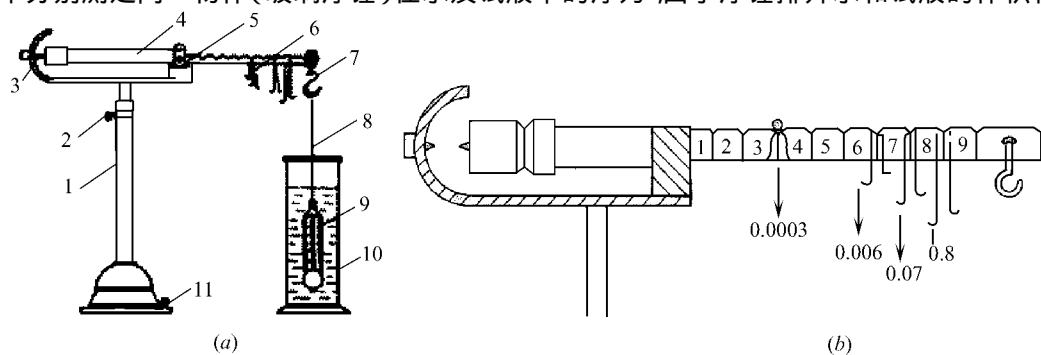


图 3 - 2 韦氏天平

(a) 1—支架;2—支柱紧固螺丝;3—指针;4—横梁;5—刀口;6—游码;
7—钩环;8—白金丝;9—浮锤;10—玻璃筒;11—水平调整螺丝。

(b) 读数法 1 号骑码在第 8 位;2 位骑码在第 7 位;3 号骑码在第 6 位;
4 号骑码在第 3 位。读数为 0.8763。

同 ,试液的密度为：

$$d = \frac{m_{\text{样}}}{m_{\text{水}}} \rho_0$$

式中 d——试液在 20 时的密度 g/cm³；
m_样——浮锤浸入试液中的浮力(骑码读数) g；
m_水——浮锤浸入水中的浮力(骑码读数) g；
ρ₀——水在 20 时的密度 ρ₀ = 0. 99820g/cm³。

天平附有两套骑码 ,最大的骑码的质量等于玻璃浮锤在 20 的水中所排开水的质量 ,其他骑码为最大骑码的 1/10 ,1/100 ,1/1000。各个骑码的读数方法见表 3 - 1。

表 3 - 1 不同骑码在各个位置的读数

骑码位置	1 号骑码	2 号起码	3 号起码	4 号骑码
放在第 10 位时	1	0. 1	0. 01	0. 001
放在第 9 位时	0. 9	0. 09	0. 009	0. 0009
...	...	...	...	...
放在第 1 位时	0. 1	0. 01	0. 001	0. 0001

韦氏天平法的准确度较密度瓶法差 ,但测量方法简单、快速 ,读数精度能达到小数后第 4 位。

2. 主要仪器和试剂

仪器 :韦氏天平、恒温水浴、分析天平(0. 0001g)、温度计(0. 1)、量筒(100mL)。

试剂 :乙醇(A. R.)。

3. 实验步骤

韦氏天平安装如图 3 - 2。它主要由支架、横梁、玻璃浮锤及游码组成。将水浴恒温在(20 ± 0. 1) 。

① 先将等重砝码挂在小钩上 ,旋转调整螺丝 ,使天平两个指针对正为止。

② 向玻璃筒内注入预先煮沸 30min 并冷却至约 20 的水 ,用玻璃浮锤换下等重砝码并浸入水中 ,不得带有气泡。把玻璃筒置于(20 ± 0. 1) 的恒温水浴中恒温 20min 以上 ,待温度一致时 ,调整天平的游码(游码由大到小加到横梁的 V 形槽上) ,使天平平衡 ,记录数据。

③ 将玻璃筒中水倾出 ,玻璃筒及浮锤先用乙醇、再用乙醚洗涤数次 ,吹干。注入预先调整到 20 的样品 ,同样置于(20 ± 0. 1) 的恒温水浴中 ,调节游码 ,如果在同一刻度上需要放 2 个游码 ,则将小游码挂在大游码的脚钩上。记录游码的读数 m_样。计算样品的密度：

$$d = \frac{m_{\text{样}}}{m_{\text{水}}} \times 0. 99820$$

四、密度计法

1. 测定原理

密度计法是测定液体相对密度最便捷而又实用的方法 ,只是准确度不如密度瓶法。

密度计种类多,其刻度也不一致,常用的密度计的规格及外形如图 3-3 所示,它是一支封口的玻璃管,中间部分较粗,内有空气,所以放在液体中可以浮起,下部装有小铅粒形成重锤,能使密度计直立在液体中。密度计上部较细,管内有刻度标尺,可以直接读出密度值。密度计都是成套的,每套有若干支,每支只能测定一定范围的密度。使用时要根据待测液体的密度大小选用不同量程的密度计。

密度计测定密度的原理是以阿基米德原理制作的。设密度计本身的质量为 m ,密度计浸没在液体中部分的体积为 V ,液体的相对密度 d 为:

$$d = \frac{m}{V}$$

密度计本身的质量(m)一定,液体相对密度愈大,则密度计下沉的部分愈小。相反,液体相对密度愈小,密度计下沉的部分愈大。

2. 主要仪器和试剂

仪器:密度计一套、恒温水浴(20 ± 0.1)、量筒(50mL ~ 500mL)温度计($0 \sim 100$,分度值 0.1)。

试剂:乙醇或其他液体

3. 实验步骤

① 将待测试样注入清洁、干燥的量筒内,不得有气泡,将量筒置于 20°C 的恒温水浴中。

② 待温度恒定后,估计样品密度的大致范围,选取具有相应刻度的密度计。将清洁、干燥的密度计缓缓地放入量筒中,其下端应离筒底 2cm 以上,不能与筒壁接触,密度计的上端露在液面外的部分所沾液体不得超过 2 分度 ~ 3 分度,待密度计在试液中稳定后,读出密度计弯月面下缘的刻度(标有读弯月面上缘刻度的密度计除外),即为 20°C 试样的相对密度。

在常温测定试样的相对密度 d_t 时,需要进行换算:

$$d_t = d'_t + d'_t \cdot \alpha(20 - t)$$

式中 d'_t ——试液在 t 时密度计的读数值, g/mL;

α ——密度计的玻璃膨胀系数,一般为 0.000025;

t ——测定时的温度, $^\circ\text{C}$;

20——密度计的标准温度, $^\circ\text{C}$ 。

常温 t 时试液的相对密度也可换算为 20°C 时的相对密度 d_{20} :

$$d_{20} = d_t + R(t - 20)$$

式中 R 为试液相对密度温度校正系数,可根据查表或由不同液体实测求得。

思考题

1. 测定密度时为什么要用恒温水浴?为什么要用参比液体?
2. 测定固体密度时,当固体表面与液体的接触界面上有气泡,会有什么影响?

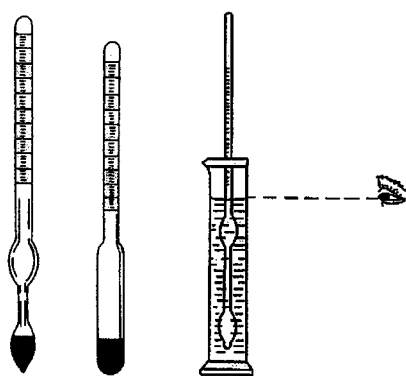


图 3-3 密度计及其读数方式

3. 测定挥发性液体时 ,应注意哪些问题 ?

第二节 熔 点

【本节内容】

1. 熔点测定的基本原理及应用

2. 测定熔点仪器的使用方法

熔点是指物质在常温、常压下 ,由固相转变为液相时的温度 ,或者说是该物质的固态蒸气压等于液态的蒸气压、固液两相平衡共存时的温度。熔点是物质的重要的物理常数 ,被测定化合物从开始熔化到全部熔化的温度范围称为熔距(熔点范围或熔程)。一个纯净化合物都有固定的熔点 ,固液两相之间的变化很敏锐 ,一般熔程不超过 $0.5 \sim 1$ 。一个含有杂质的化合物 ,其熔点会下降 ,熔距增大。通过测定固体化合物的熔点 ,可以鉴别固体化合物的纯度。

测定熔点温度 ,需要测定固液两相平衡共存时的温度 ,一旦超过这个温度 ,哪怕是超过几分之一摄氏度 ,只要有足够的时间 ,固体可全部转变成液体 ,这就是纯粹化合物具有敏锐熔点的原因。因此 ,在测量熔点的过程中 ,当接近熔点时 ,升温的速度不能太快 ,需要严格控制加热速度 ,一般以每分钟 $1 \sim 2$ 的速度升温为宜 ,因为只有这样 ,才能使熔化过程近似于相平衡条件。当最后一点固体熔化后 ,继续供应热量 ,则温度线性上升 ,见图 3 - 4。

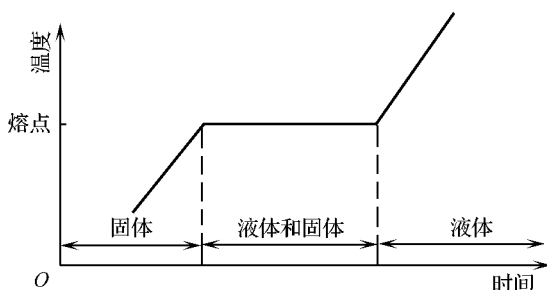


图 3 - 4 熔点测定过程中温度与时间变化

【技能训练】

训练 3 - 2 毛细管法测定熔点

一、训练目的及要求

1. 学习毛细管法(提勒管法 - Thiele)测定有机化合物熔点的基本原理
2. 掌握毛细管法测定熔点的基本操作

二、主要仪器和试剂

仪器 :提勒管或圆底烧瓶、测量温度计(分度值 0.1)、辅助温度计(1 附在测量温

度计上,其水银球在传温液液面露出水银柱中部)、毛细管(一端熔封,1mm×80mm)。

试剂:导热液(载热液体:水(90℃以下使用);液体石蜡(90℃~230℃)、浓硫酸(230℃~325℃)、硅油(350℃以上)等)、二苯胺(54℃~55℃)、苯甲酸(122.4℃)。

三、实验步骤

将样品研成细粉,样品的熔点低限在135℃以上,受热不分解时,可于105℃干燥;样品的熔点在135℃以下或受热分解,可放在五氧化二磷干燥器中干燥过夜,或用其他适宜的干燥方法干燥。样品干燥不够充分时,会使熔点降低。

① 将0.1g左右的已干燥并研磨成粉末的样品放在洁净、干燥的表面皿上,用玻璃棒堆成小堆,将一支一端封闭的毛细管开口一端插入样品堆中,轻压使样品进入毛细管内,取一长约1000mm的玻璃管,直立于瓷板或玻璃板上,将装有样品的毛细管开口向上自玻璃管上端投入,让其自由落下,使毛细管内样品紧缩至管底部。重复投入多次,直至毛细管内装入高2mm~3mm的紧密样品为止。用纸将粘附于毛细管外的样品粉末擦净。同一样品需装两支毛细管备用。

用橡皮圈将毛细管套在温度计上,使样品层面与温度计的水银球中部在同一高度上。再将温度计通过带有缺口的木塞插入提勒管中,温度计的水银球位置应在提勒管上下叉管中间(此处温度梯度差小),见图3-5。

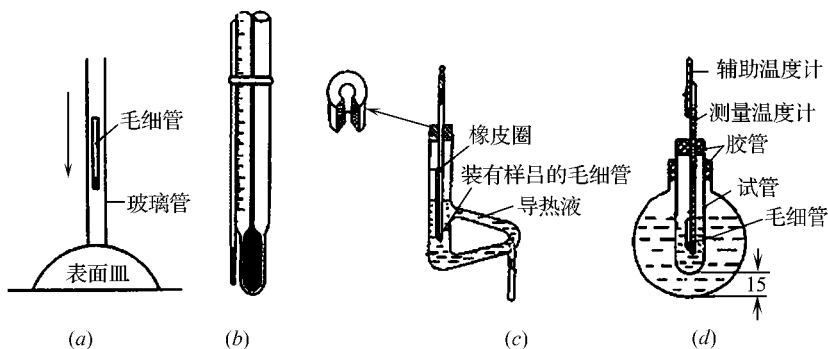


图3-5 细管测定熔点装置

(a) 样品装入;(b) 毛细管附在温度计上的位置;(c) 提勒管熔点测定装置;(d) 双浴式熔点测定装置。

② 用酒精灯直接加热提勒管侧管处。利用溶液受热而引起的对流循环,使管内温度均匀上升,每种样品至少测定2次。

对已知熔点的样品,开始加热速度可以较快,约5℃/min以下。在测定未知熔点的样品时,先进行粗测,以每分钟5℃~6℃的速度升高温度,可测得一近似熔点,然后把浴液冷却到近似熔点以下约30℃,换一支装有样品的毛细管,再进行细致的测量。开始时升温较快,当温度上升到比近似熔点低10℃左右时,改小火加热,使升温速度为1℃/min,仔细观察样品变化情况,当样品开始塌落并有液滴出现时为初熔,样品完全消失时为全熔。记录初熔和终熔的温度,为样品的熔点。同时,应观察和记录在加热过程中是否有萎缩、变色、发泡、升华及炭化等现象。

在进行第二次测定时,需将浴温降低于样品熔点20℃~25℃以下再测(每次测定要用新的毛细管重新装入样品),两次测得结果要平行。样品的熔点记录为:

$$T_{\text{初熔}} - T_{\text{全熔}}$$

操作要点：

① 毛细管测定熔点不是很精确，实际测定值并不是一个温度点，而是熔融范围值。

② 对于易分解或易脱水的样品，测定时应将毛细管的另一端也熔封，控制升温速度在每分钟 $2.5 \sim 3$ ，其他测定同上。

③ 不易粉碎的样品（如蜡状样品），先将样品在尽可能低的温度下熔融，再吸入两端开口的毛细管中，置冰浴上冷却凝固后，将样品放置在传温液液面下约 10mm 处，加热到该样品熔点前 5 时，调节升温速度为 $(0.5 \pm 0.1) / \text{min}$ ，当样品在毛细管中开始上升时，此刻的温度即为熔点。

④ 影响毛细管测定熔点准确度的因素有：加热速度、毛细管管壁厚薄、直径大小、样品颗粒粗细、样品填充紧密程度以及温度计的准确程度。

⑤ 热浴所用的导热液，视所需的温度而定。温度在 140 以下，最好用液体石蜡或甘油 $140 \sim 220$ ，可选用浓硫酸 220 以上则可选用热稳定性优良的硅油。

⑥ 测定熔点时，温度计应经过校正，未经过校正的温度计应加以注明，相关内容请见第二章“温度的测量及控制”。

【技能训练】

训练 3 - 3 显微熔点仪测定熔点

一、训练目的及要求

1. 学习显微熔点仪测定熔点的原理和方法
2. 了解显微熔点仪的结构

二、主要仪器和试剂

仪器：显微熔点仪。

试剂：二苯胺、苯甲酸等。

三、实验步骤

显微熔点仪的型号较多，其特点是样品测定用量少（2 颗 ~ 3 颗小结晶），能测量室温至 300 的样品的熔点，可观察晶体在加热过程中的变化情况，如结晶的失水、分解。具体操作如下：

取洁净且干燥的载玻片上放微量晶粒并盖一片载玻片，放在加热台上。调节反光镜、物镜和目镜，使显微镜焦点对准样品，使样品清晰可见。通电加热，控制加热速度，加热时先快速后慢速，温度升至熔点前 15 左右时，控制温度上升速度，不超过 $(1 \sim 2) / \text{min}$ 。仔细观察样品变化，当样品晶体的棱角开始变圆时，表示熔化已开始，记录初熔温度；晶体形状完全消失变为液体时表明完全熔化，记录全熔温度。

操作要点：

- ① 在使用这类仪器前必须认真听取教师讲解或仔细阅读使用指南，严格按操作规程

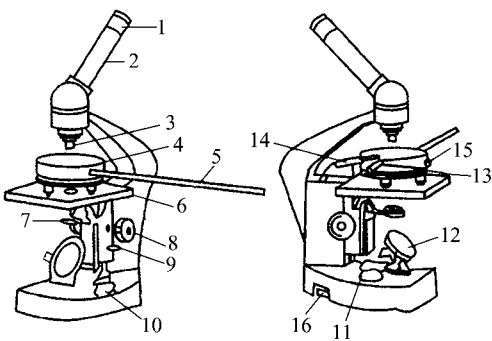


图 3 - 6 显微熔点仪示意图

1—目镜；2—棱镜检偏部件；3—物镜；4—加热台；5—温度计；6—载热台；
7—起偏振件；8—粗动手轮；9—止紧螺丝；10—波段开关；11—电位器旋钮；
12—反光镜；13—拨动圈；14—上隔热玻璃；15—地线柱；16—电压表。

进行操作。

② 为了获得精确的熔点值 ,需要对温度计进行校正。可用该温度计对标准样品的熔点 ,以实测温度对改正值作图 ,得温度计校正曲线 ,再用此支温度计测量样品熔点时 ,可用校正的数值加以修正。表 3 - 2 为标准样品及熔值。

表 3 - 2 标准样品及熔值

化合物	熔点 /	化合物	熔点 /
水 - 冰	0	苯甲酰胺	128
α - 萘胺	50	尿素	132. 8
苯甲酸苄酯	71	水杨酸	158
间二硝基苯	90	琥珀酸	189
乙酰苯胺	114. 5	3, 5 - 二硝基苯甲酸	205
苯甲酸	122. 4		

思考题

- 1. 为什么测定熔点时 ,在接近熔点时升温速度要减慢？
- 2. 测定熔点时 ,遇到下列情况之一 ,将产生什么结果？
 - (1) 毛细管壁太厚；
 - (2) 毛细管不洁净；
 - (3) 样品研得不细或装得不紧；
 - (4) 样品未完全干燥或含有杂质；
 - (5) 样品填装过多。
- 3. 测定过熔点后的毛细管及样品 ,是否能够用来再测定第二次？

第三节 沸 点

【本节内容】

1. 沸点测定的基本原理
2. 测定沸点的操作方法

沸点是液体有机化合物的重要物理常数。通常用蒸馏或分馏的方法来测定液体的沸点。但当样品量较少时,需要采用微量法测定沸点。

当液态物质受热后蒸气压随之增大,待蒸气压大到和外界大气压或所施加给液体的总压力相等时,液体开始沸腾,液体的蒸气压与标准大气压相等时的温度,即为该液体的沸点。沸点的高低与所受外界压力大小有关,即液体在一定的温度下具有一定的蒸气压,外压降低时,沸腾时所需的蒸气压也降低,于是液体在较低的温度下沸腾。经验证实:多数液体的沸点在一个大气压附近时,压力每下降 1333Pa(10mmHg),沸点下降约 0.5^o。

纯粹的液体有机物有固定的沸点,沸点范围(沸程)很小,为 0.5^o ~ 1^o。不纯液体,其沸点取决于杂质的物理性质,当杂质是不挥发的,则不纯的液体的沸点比纯液体的沸点高;当杂质是挥发性的,则沸点会逐渐上升(恒沸混合物除外),通常沸程较大〔沸程指液体在规定条件下(101325Pa, ρ) 规定体积(一般为 100mL)的试样,第一滴馏出物从冷凝管末端滴下的瞬时温度(初馏点)至蒸馏瓶底最后一滴液体蒸发的瞬时温度(终馏点)的间隔〕。通过对未知物沸点的测定,可以定性地鉴定液态有机化合物的纯度。

采用蒸馏装置测定有机化合物的沸点,叫常量法,此法样品用量较多,一般要 10mL 以上,适合对热易分解、易氧化的化合物,相关内容见第四章。当样品量不多时,可以采用微量法。

〔技能训练〕

训练 3 - 4 微量法测定乙醇的沸点

一、训练目的及要求

1. 了解微量法测定沸点的实验装置
2. 掌握测定沸点的测定方法

二、主要仪器和试剂

仪器:提勒管、微量沸点测定管(由内管和外管两部分组成,外管为直径 3mm ~ 4mm、长 80mm ~ 90mm 的薄壁玻璃管,将其一端封闭,内管为长约 100mm ~ 200mm、内径约 1mm 的毛细管)、温度计。

试剂:98% 乙醇(样品)、载热液(甘油)。

三、实验步骤

- ① 装样。用毛细滴管将 4 滴 ~ 5 滴被测样品装入外管(高度约 10mm),将内管开口

向下插入液体中并用橡皮圈将其固定在温度计的一侧,使样品液面与温度计水银球上限平齐。微量沸点测定管装妥后,连同温度计插入提勒管中,用带有缺口的橡皮塞加以固定,橡皮圈应在热载体液面以上,如图 3 - 7 所示。

② 升温。以均匀的速度慢慢加热升温 ($4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$),随着温度升高,内管内的气体分子动能增大,表现为蒸气压的增大。随着不断加热,液体分子的气化增快,当温度超过样品沸点时,可以看到内管中有一连串小气泡冒出。

③ 读数。当有一连串的气泡从内管快速逸出时(此时温度比沸点稍高),停止加热,使浴温自行下降,气泡逸出速度减慢,仔细观察最后一个气泡出现而又要缩回毛细管的瞬间温度,就是液体的蒸气压与大气压平衡时的温度,亦即该液体的沸点。

重复测定数次,要求平行测定结果在 $1\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内。

思考题

1. 微量法测定沸点时,若加热速度过快,会产生什么影响?
2. 沸点与蒸气压有什么关系?
3. 沸点恒定的液体是纯物质吗?
4. 测定沸点时,如果外压小于 1 个大气压,将对测定结果产生什么影响?

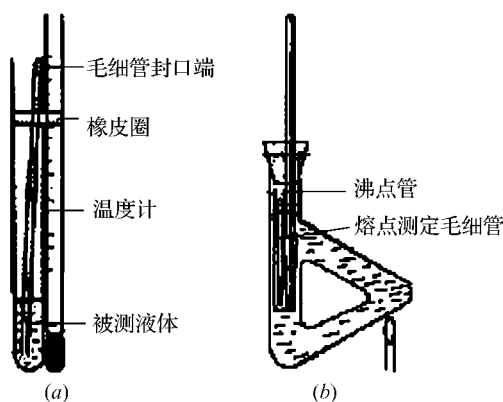


图 3 - 7 沸点装置

(a) 常量装置;(b) 微量装置。

第四节 凝固点的测定

【本节内容】

1. 凝固点测定的基本原理
2. 测定物质凝固点的方法
3. 利用凝固点降低法测定物质的摩尔质量

凝固点是物质的重要物理常数之一。它是指一种物质由液态凝结为固态时的最高温度。纯溶剂达到凝固点时,固体析出,放出凝固热,可使系统温度迅速回升,因而温度保持恒定,直到全部凝固以后温度又均匀下降。但是,实际上纯液体凝固开始时,会出现过冷现象,即温度降至凝固点以下才开始析出固体,随后温度再回升到凝固点,这是因为新的相形成需要一定的能量所致。

溶液的冷却与纯溶剂不同,当纯溶剂从溶液中析出时,由于溶液浓度相应增大,溶液的凝固点也就不断下降,所以,冷却曲线超过过冷段后不会出现温度恒定不变的水平段,而是向下倾斜的直线,图 3 - 8(b)所示。

纯溶剂的凝固点高于溶液的凝固点。同一物质的纯液体与其溶液的凝固点之间总存

在一定的差异 ,这种现象称为溶液的凝固点降低。

测定纯溶剂的凝固点可由其冷却曲线上水平段对应的温度来确定 ,见图 3 - 8(a)所示。测定溶液凝固点时 ,应尽量减小过冷现象。通常在测量一定浓度溶液的凝固点时 析出的固体越少 测得的凝固点越准确 ,如有过冷现象出现时 ,则应从测量冷却曲线外推求得 ,如图 3 - 8 所示。

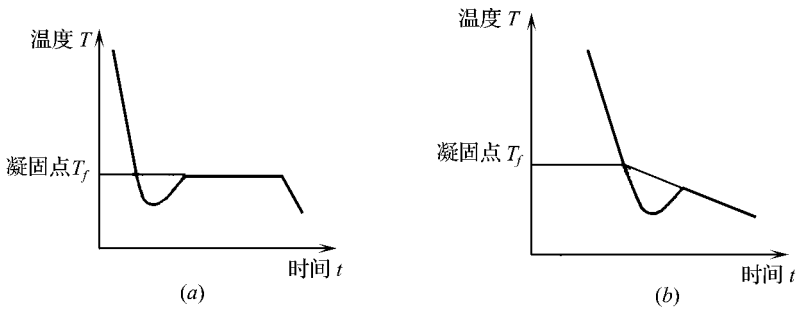


图 3 - 8 冷却曲线
(a) 纯溶剂冷却曲线 ;(b) 溶液冷却曲线。

当溶质与溶剂不生成固溶体 ,由热力学理论可知 稀溶液的凝固点降低值 ΔT_f 与溶质 (B)的质量摩尔浓度 b_B 成正比 :

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B$$

或
$$\Delta T_f = K_f \frac{m_B}{M_B m_A}$$

所以

$$M_B = K_f \frac{m_B}{\Delta T_f m_A}$$

- 式中 T_f^* ——纯溶剂的凝固点 K ;
 T_f ——溶液的凝固点 K ;
 m_A 、 m_B ——分别为溶剂和溶质的质量 kg ;
 K_f ——溶剂的凝固点下降常数 kg · K/mol ;
 M_B ——溶质 B 的摩尔质量 kg/mol。

通过有关手册查出溶剂的 K_f 值后 ,再通过实验测出溶液的凝固点降低值 ΔT_f ,即可用上式求出溶质的摩尔质量 M_B 。表 3 - 3 为部分溶剂的 T_f^* 与 K_f 值。

表 3 - 3 常用溶剂的凝固点与凝固点下降常数

溶剂	T_f^* /K	K_f /(kg · K/mol)	溶剂	T_f^* /K	K_f /(kg · K/mol)
水	273. 15	1. 853	醋酸	289. 75	3. 9
苯	278. 68	5. 12	苯酚	279. 69	39. 3
环己烷	279. 69	20. 1	四氯化碳	250. 3	32

测定物质的凝固点可以定性检验化合物 鉴别物质的纯度 利用凝固点降低法可以测

定物质的摩尔质量和渗透压。

〔技能训练〕

训练 3 - 5 凝固点降低法测定摩尔质量

一、训练目的及要求

1. 学习安装凝固点降低法测定物质摩尔质量的实验装置
2. 能够用贝克曼温度计准确测量纯溶剂的凝固点和稀溶液的凝固点
3. 掌握凝固点下降法测定物质摩尔质量的方法

二、主要仪器和试剂

仪器 :凝固点测定仪、贝克曼温度计、烧杯 (200mL ,400mL)、温度计 (- 10 ~ 100)、移液管、放大镜、分析天平。

试剂 环己烷(A. R.)、萘(A. R.)、碎冰块。

三、实验步骤

将贝克曼温度计、温度计、测定外管等按照图 3 - 9 凝固点测定装置安装好。

① 水槽中装水和碎冰 ,温度比被测系统的凝固点约低 2 ~ 3 。在测定过程中要不断搅拌 ,以使槽内温度均恒。

② 环己烷近似凝固点的测量。用移液管移取 25.00mL 环己烷加到干净的测定管中 ,将测定管直接放入冰水浴中 ,快速搅拌 ,使环己烷逐渐冷却 ,同时观察贝克曼温度计上温度降低情况 ,当温度下降并减慢到几乎停止时 ,取出测定管 ,放入外套管中继续搅拌 ,测定管中液体最后稳定的温度即为近似凝固点。

③ 精确测量环己烷的凝固点。取出测定管 ,用手握住测定管使管内晶体完全熔化 ,将测定管放入外套管中 ,再放入冰水浴中 ,迅速搅拌 ,当温度降至凝固点以上 0.2 时停止搅拌 ,此时温度继续下降 ,当温度过近似凝固点 0.5 时再迅速搅拌 ,温度先下降随后迅速上升 ,此时用放大镜读取贝克曼温度计显示的最高温度 ,读准至 0.001 ,即为环己烷的凝固点。

取出测定管 ,重复测定 3 次 ,以取得 3 个偏差不超过 ± 0.005 的数据为止 ,取其平均值 ,即为环己烷的凝固点。

④ 测定溶有萘的环己烷溶液凝固点。在分析天平上准确称取 0.10g ~ 0.12g 的萘加入到上述测定管中 (将萘压成片 ,从加样口投入测定管 ,不要将萘沾于管壁上) ,搅拌使其溶解 ,然后同上法 ,先测定溶液的近似凝固点 ,再精确测定其凝固点。重复测定 3 次 ,要求

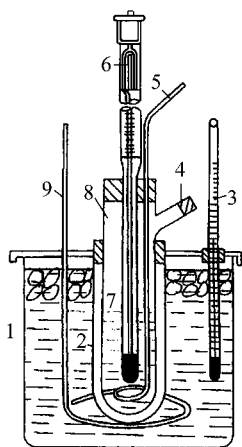


图 3 - 9 凝固点测定装置

1—冰水槽 ;2—空气 (外)套管 ;
3—冰槽内温度计 ;4—加样口 ;
5,9—搅拌棒 ;6—贝克曼温度计 ;
7—溶剂或溶液 ;8—测定管。

偏差不超过 ± 0.005 取其平均值作溶液的凝固点。

⑤ 数据记录与处理

(a) 由环己烷的体积 V 和体积质量 ρ 计算环己烷的质量 m_A 。

(b) 将 m_A 、 m_B 、凝固点的测定值和平均值列成表格。

(c) 计算萘的摩尔质量并与标准值比较, 计算试验的相对误差。

操作要点:

① 注意搅拌的速度, 因为搅拌对准确测量凝固点有很大的影响。

② 在整个实验过程中, 准确读取温度是实验的关键(特别是在温度变化的拐点前后)。要用放大镜读准至小数点后第 3 位。

③ 在实验过程中, 应注意调节冷冻剂温度, 使温度低于待测液凝固点 $1 \sim 2$ 左右。

④ 测定时若液体冷至凝固点以下 0.2 仍不结晶, 可以通过玻璃棒搅拌或从加样口加入晶种(环己烷晶体)促进晶体的形成。

思考题

1. 根据什么原则考虑溶质的用量? 溶质量太多或太少有什么影响?
2. 为什么测定管、贝克曼温度计、搅拌器要干燥不带水分?
3. 为什么在重复实验中, 过冷程度要一致?
4. 溶剂的凝固点和溶液的凝固点的读取方法有何不同? 为什么?
5. 为什么在测定溶液的凝固点时, 必须尽量减少过冷程度?
6. $\Delta T_f = K_f b_B$ 的关系在什么条件下才适用?

第五节 饱和蒸气压测定

【本节内容】

1. 测定饱和蒸气压的原理
2. 正确安装测定饱和蒸气压的测定装置
3. 静态法准确测定液体平衡压力的方法

液体的饱和蒸气压是液体的重要物理常数。测定液体饱和蒸气压可以判断液体的挥发性、气化性。物质的许多物理化学性质如熔点、沸点、吸附、溶解、扩散、化学平衡移动等都与压力有关。通过液体饱和蒸气压的测定可以确定物质的气化热、沸点等。

液体的饱和蒸气压指在一定的温度下, 液体及其自身的蒸气达到气液平衡时蒸气的压力(简称蒸气压)。液体的饱和蒸气压的大小与液体的种类和温度有关, 温度升高时, 蒸气压增大。

克拉贝龙(Clapeyron)方程式给出了液体饱和蒸气压 p 与温度 T 的关系:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

式中 p ——液体在温度 T 时的饱和蒸气压, Pa ;

T ——绝对温度, K ;

$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ ——温度为 T 时液体的摩尔气化热, J/mol。设蒸气是理想气体, 当温度变化范围不大时 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 可以视为常数 ;

R ——摩尔气体常数(8.314J/mol · K)。

将上式积分得克劳修斯 - 克拉贝龙(Clausius - Clapeyron)方程式 :

$$\ln p = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT} + c$$

或

$$\lg p = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{2.303RT} + c'$$

式中 p ——液体在温度 T 时的蒸气压 ;

c 和 c' ——积分常数。

以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图, 可得一条直线 根据直线的斜率($b = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R}$)即可计算出实验温度范围内液体的平均摩尔气化热, 由此直线还可以推出在 101.325kPa 时的正常沸点。

测定液体饱和蒸气压有静态法、动态法和饱和气流法。静态法是在某一温度下直接测量饱和蒸气压, 动态法是在外界压力下测定其沸点, 饱和气流法是使干燥的惰性气流通过被测物质, 并使其为被测物质所饱和, 然后测定所通过的气体中被测物质蒸气的含量, 根据分压定律算出该被测物质的饱和蒸气压。

【技能训练】

训练 3 - 6 液体饱和蒸气压的测定(静态法)

一、训练目的及要求

1. 学习静态法测定平衡压力的方法
2. 测定乙醇在不同温度下的蒸气压
3. 计算在实验温度范围内的平均摩尔汽化热

二、基本原理

该方法是将待测液体放在一个密闭的体系(即等压计)中, 在一定温度下, 若小球液面上方仅有被测物质的蒸气, 则与冷凝管连接的 U 形管的支管所受到的压力就是其蒸气压, 当这个压力与 U 形管的另一支管液面上的空气压力相平衡时, 就可以从与等压计相接的压力计测出在此温度下的饱和蒸气压。

三、主要仪器和试剂

仪器: 饱和蒸气压测定装置一套, 包括: 恒温槽、等压计、连接等压计的冷凝管、真空表或 U 型水银压力计(或数字精密压力计)、搅拌器、缓冲瓶、温度计(100 °C, 1/10 °C 精密温度

计)、真空泵、三通活塞等。

试剂:乙醇。

四、实验步骤

① 按照图 3 - 10 安装测定装置。

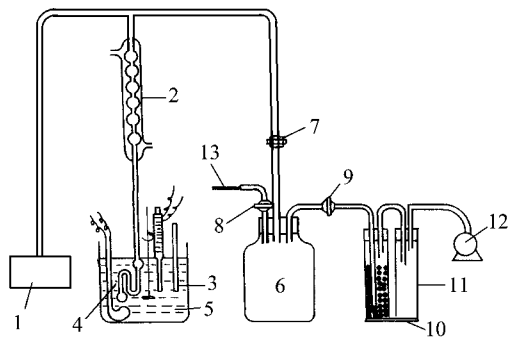


图 3 - 10 液体饱和蒸气压测定装置

1—压力计；2—冷凝管；3—1/10 温度计；4—等压计；5—恒温槽；6—缓冲瓶(15L~20L)；
7、8、9—旋塞；10—干燥管；11—安全管；12—真空泵；13—毛细管。

② 检查系统是否漏气。方法是：开启真空泵，关闭旋塞 8，将系统抽成负压，然后关闭通向真空泵的旋塞 9，观察压力计示值是否改变。如在 2min ~ 3min 内无明显变化，表示不漏气。否则应检查漏气原因，重新试漏。

③ 先将干净等压计的盛样球烘烤至热。赶出管内一部分空气，再从上口用滴管加入乙醇，管子冷却时即可将乙醇吸入。如此再烤，再装，装入到小球 2/3 容积为宜。在 U 形管中保留部分乙醇作封闭液。

④ 将等压计与冷凝器磨口接好，并用弹簧固牢后，置于 25 的恒温槽中，开启真空泵，控制抽气速度，使等压计中液体缓慢沸腾 3min ~ 4min，让其中空气排尽。然后停止抽气，通过毛细管缓缓放气入内，至 U 形管两侧液面等高为止，读取此时恒温槽温度及压力计的读数，该读数即为乙醇的饱和蒸气压。

⑤ 同法测定 30、35、40、45 时乙醇的蒸气压。在升温过程中，应经常开启旋塞，缓缓放入空气，使 U 形管两臂液面接近相等。如果在实验过程中放入空气过多，可打开旋塞 7，借缓冲瓶 6 的真空将空气抽出。

⑥ 实验完毕，缓慢放入空气于体系内，至与环境的大气压相等时为止。

⑦ 实验记录和处理：

(a) 将测得数据及计算结果列表。

(b) 根据实验数据，以 $\lg p \sim 1/T$ 作图。

(c) 计算乙醇在实验温度范围内的平均摩尔气化热。

思考题

1. 名词解释：饱和蒸气压、沸点、正常沸点。

2. 实验中如何实现液体与其自身气体平衡？如何防止气体倒灌？

3. 说明缓冲瓶及冷凝器的作用。
4. 等压计 U 形管中液体的作用是什么？为什么可以用试液本身作 U 形管封闭液体？
5. 如何赶净等压计中的空气？

第六节 折射率的测定

【本节内容】

1. 折射率的测定原理及折光仪的构造
2. 液体折射率的测定方法
3. 绘制双液系的沸点 - 组成图 通过图形确定其恒沸点和恒沸组成

一、基本原理

折光现象是指光线自一种透明介质进入到另一种透明介质时,光线的前进方向会发生改变(光线与两个介质的界面垂直时除外),见图 3 - 11。这种现象称为光的折射。光的折射是由于光线在不同的介质中行进速度不同所造成的。

把光在空气中(严格讲是在真空中)传播的速度与在其他介质中传播速度之比,定义为该物质的折射率。根据光的折射定律,入射角 i 和折射角 r 的正弦之比有如下关系

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

式中 v_1 、 v_2 与 n_1 、 n_2 分别为光在介质 1、2 中的传播速度和折射率。

以空气作为标准介质时,光在空气中的绝对折射率 $n_1 = 1.00027$,所以液体对空气的相对折射率 n_2 总是大于 1。

$$n_2 = \frac{\sin i}{\sin r} \times 1.00027$$

此时的 n_2 称为某物质对空气的相对折射率。

当物质的入射角 i 接近或等于 90° 时,因 $\sin i = 90^\circ = 1$,这时的折射角达到了最大值,此角称为临界折射角 r_0 ,在一定波长与一定条件下 r_0 是一个常数。

$$n_1 = n_2 \sin r_0$$

或

$$n_2 = \frac{n_1}{\sin r_0}$$

通过测定临界角 r_0 ,就可得到被测定液体的折射率,这就是阿贝折射仪的基本原理。折射率是液体物质重要的物理常数之一,根据测定折射率与文献值比较,可以判断液

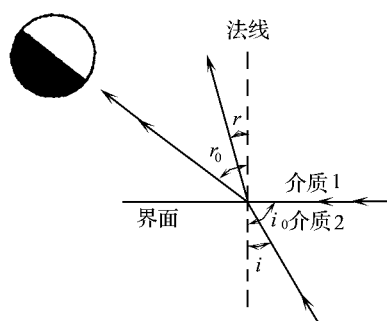


图 3 - 11 光的折射

体的纯度、确定液体混合物的组成。在蒸馏两种以上的液体混合物且当各组分沸点彼此接近时,可以用折射率来确定馏分的组成。

物质的折射率与其结构和光线的波长有关,同一液体的折射率也随测定时的温度、压力等因素的不同而变化。一般地,折射率随温度的升高而降低,温度每变化 1℃,折射率变化约 4.5×10^{-4} 。所以,表示折射率时须注明所用光线的波长和测定时的温度,以 n_D^t 表示(D 为钠灯的 D 线,波长为 589.3nm)。国家标准规定 20℃ 为温度标准,则 n_D^{20} 表示某液体的标准折射率。在某一温度下测定的折射率利用下式可以换算为 20℃ 时的折射率

$$n_D^{20} = n_D^t + 4.5 \times 10^{-4}(t - 20)$$

由于压力对折射率的影响不是很大,只有在很精密的测定中,才考虑压力的影响。

二、阿贝折射仪

阿贝折射仪外部功能见图 3-12。在测定折射率时,需要有超级恒温水浴,使温度变化不超过 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

阿贝折射仪测定物质的折射率,操作简单,数分钟可测定完毕,每次测定仅需要 1 滴~2 滴试液,测量精确度可以达到 ± 0.0001 。

为了测定 n_D 值,阿贝折射仪采用了“半明半暗”的方法,就是让单色光由 $0^\circ \sim 90^\circ$ 的所有角度从介质 1 射入介质 2,这时介质 2 中临界角以内的整个区域均有光线通过,因而是明亮的,而临界角以外的全部区域没有光线通过,因而是暗的,明暗两区域的界限十分清楚。如果在介质 2 的上方用目镜观测,就可看到一个界限清晰的半明半暗图像。介质不同,临界角也不同,目镜中明暗两区的界限位置也不一样。如果在目镜上刻上“+”字交叉线,改变介质 2 与目镜的相对位置,使每次明暗两区的界限总是与“+”字交叉线的交点重合,通过测定其相对位置(角度),并经换算,便可得到折射率。阿贝折射仪标尺上所刻的读数即是换算后的折射率。

阿贝折射仪的主要部件由一个望远镜和两块直角棱镜组成。上面一块棱镜是光滑的(测量棱镜),下面一块是可以开启的磨砂玻璃(辅助棱镜)。左面有一个镜筒,可观察刻度盘,上面标有 1.3000~1.7000 的格子即折射率读数。右边也有一个镜筒,是测量望远镜,可以观察样品折光情况。筒内安装消色散棱镜(消色补偿器),可以直接使用白光测定折射率,其测定结果与钠光测定结果相同。

测定时,将样品溶液放在磨砂玻璃棱镜面上,再把两块玻璃棱镜压紧时,放在棱镜间的被测液体被分散成薄而均匀的液膜,单色光线由反射镜射到下面的磨砂玻璃时,由于磨砂玻璃产生散射,以不同的入射角射到液层,然后达到测量棱镜的光滑表面上,因测量

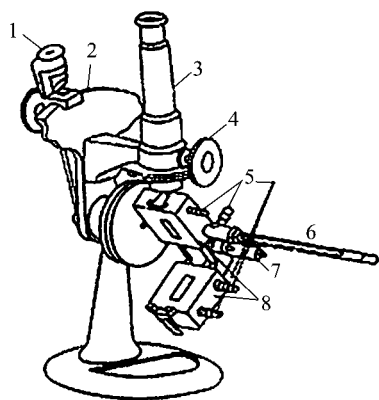


图 3-12 阿贝折射仪

- 1—读数望远镜;2—刻度盘;
- 3—测量望远镜;4—消色散镜调节器;
- 5—接恒温槽;6—温度计;7—反射镜臂;
- 8—直角棱镜(测量棱镜和辅助棱镜)。

棱镜折射率较高,一部分光线可以再经折射进入到空气而到达测量目镜,另一部分光线则发生全反射。调节棱镜组转轴手轮,调节棱镜组的角度,使望远镜中的视野如图 3-13 所示,使半明半暗界限清晰并与目镜的“+”字交叉线交点重合,然后从读数镜中读取折射率。

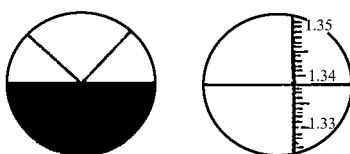


图 3-13 读数时目镜下的视野与测量值

【技能训练】

训练 3-7 折射率测定

一、训练目的及要求

1. 理解测定物质折射率的原理和方法
2. 学习使用阿贝折射仪

二、主要仪器和试剂

仪器 阿贝折射仪(Abbe)、超级恒温水浴、滴管、橡皮管。

试剂 重蒸馏水、丙酮、95%乙醇(A. R.)、镜头纸。

三、实验操作

1. 准备工作

测定折射率时,应将折光仪置于光线充足的地方,与恒温水浴连接,水温调节到(20 ± 0.1)。

恒温后,开启下面的棱镜,加 1 滴~2 滴丙酮于镜面上,用擦镜纸沾少量丙酮、乙醇或乙醚轻轻揩拭镜面,晾干。

2. 读数的校正

首先用重蒸馏水对阿贝折射仪进行校正。方法是:在干燥后的镜面上,将 2 滴~3 滴重蒸馏水均匀地滴在磨砂面棱镜上,要求液体无气泡并充满视场,关紧棱镜,在 20 下使重蒸馏水在棱镜上保持数分钟。调节反光镜,使光进入棱镜,从测量望远镜中观察,使两镜筒内视场明亮,旋转棱镜转动手轮,使刻度盘读数与蒸馏水的折射率一致,再转动消色散棱镜手轮,使镜内明暗界限清晰。再转动棱镜,使界限恰好通过“+”字的交点,记下读数。重复测定 2 次。将测得水的平均折射率与纯水的标准值($n_D^{20} = 1.33299$)比较,可求得仪器的校正值(若校正值太大时,需要调整仪器)。

用丙酮将棱镜洗净,用擦镜纸擦干或吹干,滴上 2 滴~3 滴待测液于磨砂玻璃棱镜上,然后按照重蒸馏水测定方法操作,使分界限明暗分明,并使分界限对准十字线中心。记录读数,读数要准确至小数点后第 4 位,轮流从一边再从另一边将分界限对准十

字线上 ,重复观察记录读数 3 次 ,读数差值不大于 ± 0.0003 。取其平均值即为待测液的折射率。

操作要点：

- ① 当在目镜中出现畸形的、或调不到明暗界限时 ,可能是因为棱镜间未充满液体或液体的折射率超过了 1.3 ~ 1.7。
- ② 测定未知物是酸碱等具有腐蚀性的液体时 ,不得使用阿贝折射仪测定折光率 ,可用浸入式折射仪测定。
- ③ 使用折射仪时 ,应注意不要使仪器曝晒于阳光下 ;用滴管或玻棒滴加样品时 ,不能触及棱镜 ,以免在棱镜上造成划痕 ;严禁使用对棱镜、金属保温套以及它们之间的粘合剂有腐蚀或溶解作用的样品。
- ④ 阿贝折射仪不能在较高温度下使用 ,对于易挥发或易吸水样品测试有一定的困难 ;另外对样品的纯度要求也较高。

思考题

- 1. 测试样品时 ,为什么要擦洗上下棱镜？
- 2. 有一瓶无水乙醇 ,所示折射率为 $n_D^{20} = 1.3611$,是否可以用它来校正仪器？
- 3. 17 时 ,测得某物质的 $n_D^{17} = 1.3968$,计算 20 时的折射率。

〔技能训练〕

训练 3 - 8 完全互溶双液系的气液平衡相图

一、训练目的及要求

- 1. 能够绘制环己烷 - 乙醇双液系的沸点 - 组成图
- 2. 掌握阿贝折射仪的原理及其使用方法

二、实验原理

两种在常温时为液态的物质 ,若能够按任意比例互溶而形成的单相系统 ,称为二元液系。完全互溶的双液系可分为 3 类：

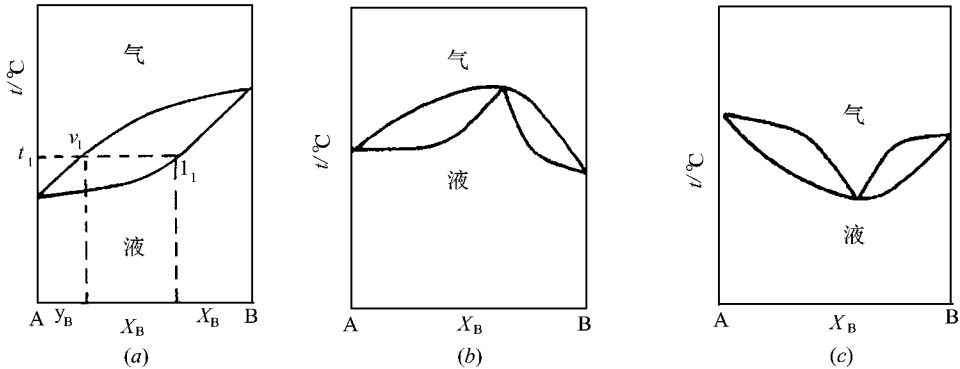


图 3 - 14 完全互溶的双液系

① 溶液沸点介于两纯组分之间 ,如图 3 - 14(a)所示。

② 溶液存在最高沸点 ,如图 3 - 14(b)所示。

③ 溶液存在最低沸点 ,如图 3 - 14(c)所示。

在图 3 - 14(a)、(b)中 ,溶液在最高或最低沸点时气液两相组成相同 ,沸腾的结果使气相量增大 ,液相量减少 ,两相组成及沸点保持不变 ,此时的温度叫恒沸点 ,相应的组成叫恒沸组成。

为了测定完全互溶双液系系统的沸点 - 组成图 ,要把两种完全互溶的挥发性液体混合后 ,在一定温度下 ,经过气液间相变达到平衡后 ,由于两组分在气、液两相中的浓度是不相同的(通常两种组分具有不同的挥发能力) ,所以在恒压下将溶液蒸馏 ,测定馏出物(气相)和蒸馏液(液相)的组成 ,就能得到平衡时气、液两相的组成 ,表示溶液沸点 - 组成关系的相图称为沸点 - 组成图 ,即为 T - X 相图。

绘制相图时 ,需要同时测定溶液在气液平衡时的沸点及两相组成三组数据。本实验使用沸点仪和阿贝折射仪 ,测定平衡时气、液两相组成各自的折射率 ,换算出两相组成。

测定完全互溶双液系系统沸点 - 组成的方法是 :先在恒定温度下 ,测定一系列已知浓度溶液的折射率 ,绘制出折射率 - 组成图(即标准曲线)。未知组成的溶液可以通过测定其折射率 ,再从折射率 - 组成的曲线上查得其组成。测量装置如图 3 - 15 所示。

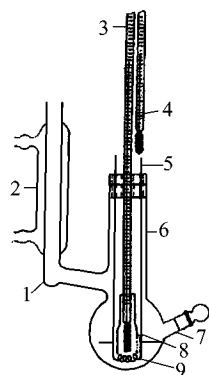


图 3 - 15 沸点测定仪

- 1—气相凝聚液 ; 2—冷凝管 ;
3—测量温度计 ; 4—环境温度计 ;
5—14 号铜线 ; 6—长颈圆底烧瓶 ;
7—支管 ; 8—小玻璃管 ;
9—26 号镍铬电热丝。

三、主要仪器和试剂

仪器 沸点测定仪、阿贝折射仪、长短滴管、调压器、超级恒温水浴、玻璃漏斗、移液管、滴瓶、擦镜纸等。

试剂 环己烷、无水乙醇。

四、实验步骤

1. 准备工作

将超级恒温水浴调节到实验所需的温度。

2. 绘制标准曲线

用称量法配制环己烷 - 乙醇标准溶液 ,环己烷的摩尔分数见下表。在称量时应注意样品挥发。

3. 测定

把洗净、烘干的沸点仪照图 3 - 15 安装好 ,由支管按照下表顺序 ,将环己烷和乙醇加入到沸点仪中 ,其液面应在温度计水银球的中部。打开冷凝水 ,接通电源使液体缓慢加热至沸腾 ,回流并观察温度计的变化 ,待温度计读数稳定后 ,记下温度计读数、露茎温度 ,停止加热 ,并立即抽取气相冷凝液 ,测定其折光率 ;当液相冷却后 ,用干燥的滴管将烧瓶内液体搅拌均匀后 ,吸取烧瓶中适量溶液 ,测定其折光率。同时 ,记录室内温度及实际大

气压值。

环己烷 - 乙醇标准溶液组成

溶液编号	环己烷的 摩尔分数	沸点 /	气相冷凝液		液相	
			折射率	环己烷的摩尔分数	折射率	环己烷的摩尔分数
1	1. 00					
2	0. 97					
3	0. 92					
4	0. 80					
5	0. 60					
6	0. 50					
7	0. 30					
8	0. 15					
9	0. 03					
10	0					

五、数据处理

- ① 将测得的数据绘制成标准曲线。
- ② 用气相和液相样品的折射率数据 ,从工作曲线上查出相应两组分的组成。
- ③ 作环己烷 - 乙醇系统的沸点 - 组成图 ,并由图查出恒沸点和恒沸组成。

思考题

- 1. 如何判断气液两相是否达到平衡？
- 2. 如何应用折射率 - 组成工作曲线？
- 3. 测定得到的沸点与在 101. 325kPa 时的沸点是否一致？

第七节 电导率的测定

【本节内容】

- 1. 电导法测定电导率的基本原理
- 2. 电导仪的使用方法以及如何准确测定溶液的电导率

一、电导和电导率

和金属导体一样 ,电解质溶液的电阻也符合欧姆定律。温度一定时 ,两极间溶液的电阻(R)与两极间的距离(l)成正比 ,与电极面积 A 成反比。电解质溶液的导电性 ,其导电能力常用电导(G)或电导率(κ)来衡量。电导为电阻的倒数 ,单位为 S(西门子) ,它们之间的关系：

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho \frac{l}{A}} = \kappa \frac{A}{l}$$

式中 κ 为电导率或比电导 ,它是电阻率 ρ 的倒数 ,单位为 S/m ,其涵义是 :放在相距 1m、电极面积为 1m² 的两个电极之间电解质溶液的电导。

用电导池测量电导时 ,电极距离(l)和电极面积(A)是固定的 ,故 $\frac{1}{\theta}$ 为一常数 ,称为电导池常数 ,以 θ 表示。

$$G = \kappa \frac{1}{\theta}$$

由于电极的距离和面积很难被精确测定 ,通常采用测量已知精确电导率溶液的电导 G 然后由上式计算出该电导池的 θ 值。最常采用的是 KCl 溶液 ,表 3 - 4 列出了标准 KCl 溶液在不同温度下的电导率。

表 3 - 4 标准 KCl 溶液在不同温度下的电导率[κ /(S/m)]

c/(mol/L)	0	18	25
1	6.543	9.820	11.173
0.1	0.7154	1.1192	1.2886
0.01	0.07751	0.1227	0.14114

二、摩尔电导率和极限摩尔电导率

从图 3 - 16 可见 ,当电解质浓度较小时 ,其电导率与浓度成正比 ,而浓度过高时 ,电导率反而下降。为了比较电解质的导电能力 ,引入摩尔电导率 Λ_m 的概念 ,我国国家标准规定 :摩尔电导率 Λ_m 为 :电导率 κ 除以物质的量浓度 c ,即

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

式中 κ 的单位是 S/m ;c 的单位是 mol/m³ ; Λ_m 的单位是 S · m²/mol。

摩尔电导率的意义是 :l = 1m ,A = 1m² 两个电极间溶液含有 1mol 电解质时所具有的电导。由于实验室中 c 常以 mol/L 表示 ,则上式改为 :

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \times 10^{-3}$$

- 式中 κ ——溶液的电导率 S/m ;
c——含有 1mol/L 电解质溶液的量浓度 ,mol/L ;
 Λ_m ——含有 1mol/L 电解质溶液的导电能力 S · m²/mol。

摩尔电导率与浓度的关系 : Λ_m 随溶液的浓度变化而变 ,且强电解质和弱电解质的变化规律不同。

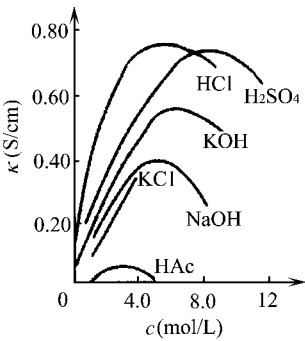


图 3 - 16 电解质溶液的电导率与浓度的关系

强电解质溶液的 Λ_m 随浓度的降低而增大。对于强电解质的稀溶液来说 Λ_m 与溶液的量浓度 c 之间的关系为：

$$\Lambda_m = \Lambda_0 = A\sqrt{c}$$

式中 Λ_0 ——无限稀释时电解质溶液的摩尔电导率 称为极限摩尔电导率；
 A ——系数 在一定温度下为一常数。

Λ_0 值可通过实验 在 $\Lambda_m \sim \sqrt{c}$ 图中将 Λ_m 外推至 $c=0$ 时得到。

弱电解质溶液的 Λ_0 很难由实验作图精确测定。对于弱电解质 ,其电离度随溶液的稀释而增大。当溶液无限稀释时 ,可以看作完全电离。一定温度下 ,弱电解质的极限摩尔电导 Λ_0 是一定的 ,借助离子独立运动定律 ,用阴、阳离子极限摩尔电导 Λ_{0+} 、 Λ_{0-} 求和得到 Λ_0 ,即

$$\Lambda_0 = \Lambda_{0+} + \Lambda_{0-}$$

式中 Λ_{0+} 、 Λ_{0-} ——无限稀释的溶液中正离子和负离子的摩尔电导率 ,见表 3 - 5。

极限摩尔电导是电解质溶液的一个重要参数 ,可以通过测定极限摩尔电导求得弱电解质电离常数以及难溶盐溶度积等常数。

表 3 - 5 298K 时无限稀释水溶液中离子的摩尔电导率

阳离子	$\Lambda_{0+} / (S \cdot m^2 / mol)$	阴离子	$\Lambda_{0-} / (S \cdot m^2 / mol)$
H ⁺	349. 82	OH ⁻	198. 0
Li ⁺	38. 69	Cl ⁻	76. 34
Na ⁺	50. 11	Br ⁻	78. 4
K ⁺	73. 52	NO ₃ ⁻	71. 44
NH ₄ ⁺	73. 4	CH ₃ COO ⁻	40. 9
Ag ⁺	61. 92	1/2SO ₄ ²⁻	79. 8
1/2Ca ²⁺	59. 50	ClO ₄ ⁻	68. 0
1/2Ba ²⁺	63. 64		
1/2Mg ²⁺	53. 06		
1/2Pb ²⁺	69. 5		

利用电导仪测定电解质溶液的电导率 ,操作简单 ,应用广泛 ,常用来测定弱电解质的电离度和电离常数 ;也可以用于水质监测 ,水中含盐量、溶解氧测定 ;大气中 SO₂ 测定以及电导滴定。

〔 技能训练 〕

训练 3 - 9 醋酸电离常数的测定

一、训练目的及要求

- 1. 学习电导仪测定电导率的方法
- 2. 掌握用 DDS - II A 型电导仪测定电导率

二、主要仪器和试剂

仪器 :DDS - II A 型电导仪、铂黑电极(DJS - 1)、恒温槽、滴定管、烧杯(100mL)。
试剂 :HAc 标准溶液 0. 1000mol/L。

三、测定原理

一元弱酸(HAc)在水溶液中达到平衡时 ,其电离平衡常数 k_a 与 HAc 溶液的量浓度 c 和电离度 α 有如下关系 :

$$k_a = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

在一定温度下 k_a 为一常数 ,可以通过测定 HAc 在不同浓度下的电离度来测定。

对于弱电解质 ,其电离度 α 应等于溶液在浓度为 c 时的摩尔电导率 Λ_m 和溶液在无限稀释时的摩尔电导率 Λ_0 之比 ,即

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_0}$$

则电离平衡常数 k_a 为

$$k_a = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda_m)}$$

根据离子独立迁移定律及表 3 - 5 ,即可算出 HAc 的极限摩尔电导率 Λ_0 。 Λ_m 可由配制一定浓度的醋酸 ,从电导率的测定求得 ,则 k_a 由上式计算得到。

测量电导用的电导电极 ,是由两片固定在玻璃上的铂片构成 ,其电导池常数值可以通过测定已知电导率的溶液的电导求得。电导电极有不同的形式 ,根据被测溶液电导率的大小来选择合适的电导电极。

- ① 若被测溶液电导率 $\kappa < 10^{-3} S/m$,一般选用光亮的铂电极。
- ② 若被测溶液电导率在 $10^{-3} S/m < \kappa < 1 S/m$ 范围 ,选用镀有铂黑的铂电极 ,并用电极常数调节器调至与所配套的电极的常数相对应的位置上。
- ③ 若被测溶液的电导率 $\kappa > 1 S/m$,此时由于溶液电阻很小 ,可选用 U 形电导池或 DJS - 10型铂黑电极 ,这时要将电极常数调节器调到所配套的电极常数的 1/10 位置上。

四、实验步骤

- ① 将恒温槽温度控制在 $(25. 0 \pm 0. 1) ^\circ C$ 。并调试好电导率仪。
- ② 将 5 只烘干的 100mL 烧杯编成 1 号 ~5 号 ,用两只滴定管 ,按照下表的烧杯号 ,准确加入 0. 1000mol/L HAc 溶液和蒸馏水 ,置于恒温槽中恒温 5min ~ 10min。
- ③ 倾去电导池中的纯水 ,然后用少量被测定溶液洗涤电导池 3 次 ~ 4 次 ,由稀到浓的顺序测定 1 号 ~5 号 HAc 溶液的电导率 ,将结果记录在如下的表格中。

五、数据处理

烧杯号	HAc 体积 /mL	H ₂ O 体积 /mL	c(HAc) / (mol/L)	电导率 κ / (S/m)
-----	------------	-------------------------	------------------	----------------------

烧杯号	HAc 体积/mL	H ₂ O 体积/mL	c(HAc)/(mol/L)	电导率 κ/(S/m)
1	3.00	45.00		
2	6.00	42.00		
3	12.00	36.00		
4	24.00	24.00		
5	48.00	0		

操作要点：

在 DDS - II A 型电导仪读取的 κ 的单位为 $\mu\text{S}/\text{cm}$,在变换为法定计量单位 S/m 时 ,应把仪器读取的值乘以 10^{-4} 。

思考题

- 1. 简述溶液电导、电导率、摩尔电导率的含义。
- 2. 电解质的电离度与哪些因素有关？
- 3. 测定醋酸时 ,为什么要从稀到浓进行测定？
- 4. 什么是极限摩尔电导？什么情况下有 $\Lambda_0 = \Lambda_{0+} + \Lambda_{0-}$ ？

〔技能训练〕

训练 3 - 10 BaSO₄ 溶度积的测定

一、训练目的及要求

- 1. 学习用电导法测定 BaSO₄ 的溶度积常数
- 2. 进一步学习电导仪的使用

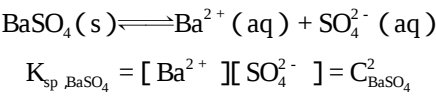
二、主要仪器和试剂

仪器 :DDS - II A 型电导率仪、烧杯、量筒、温度计(分度值 0.1)。

试剂 :BaSO₄、重蒸馏水。

三、测定原理

BaSO₄ 是难溶电解质 ,在饱和溶液中存在如下平衡：



由上式可知 ,只需测定出 $[\text{Ba}^{2+}]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、 $C_{\text{BaSO}_4}^2$ 中任何一种浓度值即可求 $K_{\text{sp, BaSO}_4}$ 。对于弱电解质 ,其电离度随溶液的稀释而增大。当溶液无限稀释时 ,弱电解质可以看作完全电离。而 BaSO₄ 的溶解度很小 ,可以把它的饱和溶液看作是无限稀释的溶液 ,BaSO₄ 的极限摩尔电导 $\Lambda_{0, \text{BaSO}_4}$ 可以表示为

$$\Lambda_{0, \text{BaSO}_4} = \Lambda_{0, \text{Ba}^{2+}} + \Lambda_{0, \text{SO}_4^{2-}}$$

25 时 ,无限稀的 $\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$ 和 $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ 的 Λ_0 值分别为 $63.64 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ 和 $80.0 \text{ S} \cdot$

cm^2/mol ,则

$$\begin{aligned} \Lambda_{0 \text{ BaSO}_4} &= 2\Lambda_{\frac{1}{2} \text{ BaSO}_4} = 2(\Lambda_{0 \frac{1}{2} \text{ Ba}^{2+}} + \Lambda_{0 \frac{1}{2} \text{ SO}_4^{2-}}) = \\ &2(63.64 + 79.8) = 286.88 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol} \end{aligned}$$

我们知道 摩尔电导率 Λ_m 与电解质溶液的量浓度关系为 $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \times 10^{-3}$,因此 ,只要测得电导率 κ 值 ,即可求得溶液的浓度

$$c_{\text{BaSO}_4} = \frac{\kappa_{\text{BaSO}_4}}{\Lambda_{0 \text{ BaSO}_4} \times 1000}$$

真正 BaSO_4 的电导率应该是测得的电导率减去水的电导率 ,即

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{BaSO}_4} &= \kappa_{\text{BaSO}_4(\text{溶液})} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} \\ K_{\text{sp} \text{ BaSO}_4} &= \left[\frac{\kappa_{\text{BaSO}_4(\text{溶液})} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{\Lambda_{0 \text{ BaSO}_4} \times 1000} \right]^2 \end{aligned}$$

四、实验步骤

1. 实验用蒸馏水电导率的测定

取实验用蒸馏水 40mL ,测定其电导率 $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ 。

2. BaSO_4 饱和溶液的制备

将经灼烧处理后的 BaSO_4 置于 50mL 烧杯中 ,加入已测定电导率的蒸馏水 40mL ,加热煮沸 3min ~ 5min ,静置冷却。

3. BaSO_4 电导率的测定

取适量制好的 BaSO_4 饱和溶液的上清液 ,测定其电导率 κ_{BaSO_4} ,测定溶液温度 t ,按下面公式计算 $K_{\text{sp} \text{ BaSO}_4}$:

$$K_{\text{sp} \text{ BaSO}_4} = \left[\frac{\kappa_{\text{BaSO}_4(\text{溶液})} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{\Lambda_{0 \text{ BaSO}_4} \times 1000} \right]^2$$

操作要点 :

① 电极引线不能潮湿 ,否则会影响测量结果。

② 新制备的重蒸馏水放入电导池后应立即测定 ,否则会因空气中 CO_2 溶入而改变电导率。

③ 重蒸馏水测定应在恒温(25 ± 0.2) 条件下进行 ,否则按下式将测定时实验温度的电导率换算成 25 时的电导率 :

$$\kappa = \frac{\kappa_t}{1 + 0.022(t - 25)}$$

式中 t 为实验时溶液的温度() κ_t 为 t 时测得的电导率。

附 : DDS - II A 型电导仪的使用方法

经典测定电导的方法是电桥平衡法 ,与电阻的测量类似。其线路结构如图 3 - 17 所示。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_x 构成韦斯顿电桥 ,其中 R_3 为可调电阻 , R_x 代表电导池的池电阻 , R_1 、 R_2 为已知数值的固定电阻 ,接通电源后 ,调节 R_3 使电桥平衡 ,零点指示器指示零值 ,此时 , A、B 两点间电位相等 ,电桥输出为零。

$$R_x = \frac{R_1}{R_2}R_3$$

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 均可从实验中测得。从而求得电导池中溶液的电导：

$$G = \frac{1}{R}$$

对于固定的电导池 , $\frac{1}{A}$ 值为一常数 ,它可以通过已知电导率的标准 KCl 溶液注入电导池来测定电导池常数 ,从而测定电导率 κ 。

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$$

DDS - II A 型电导仪是一种直读式电导仪 ,图 3 - 18 为其外型图。它可以进行快速测量和连续自动测量。

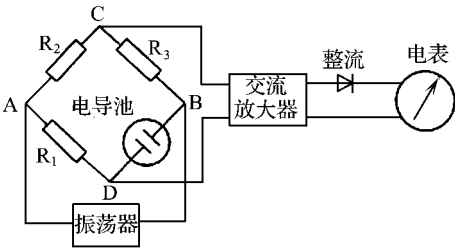


图 3 - 17 平衡电桥式电导仪原理图

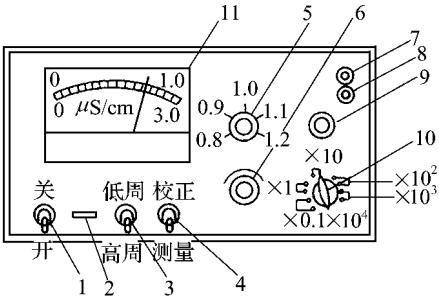


图 3 - 18 DDS - II A 型电导仪的板面图

- 1—电源开关 ;2—指示灯 ;3—高、低周开关 ;
- 4—校正 - 测量开关 ;5—电极常数调节器 ;
- 6—校正调节器 ;7—10mV 输出插口 ;8—电极插口 ;
- 9—电容补偿调节器 ;10—量程选择开关 ;11—表头。

电导仪主要由电导池、测量电源、测量电路和指示器等部分组成。高精度的电导仪还有温度及电容补偿电路。

DDS - II A 电导仪电导率的测量范围为 $0 \sim 10^5 \mu\text{S}/\text{cm}$,分 12 个量程 ,不同的量程需配用不同的电极。各量程范围和配用的电极见表 3 - 6。

表 3 - 6 各量程范围与配用电极

量程	电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	测量使用频率	使用电极
----	---------------------------------	--------	------

量程	电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	测量使用频率	使用电极
1	0 ~ 0.1	低 周	DJS - I 型光亮电极
2	0 ~ 0.3		
3	0 ~ 1		
4	0 ~ 3		
5	0 ~ 10		
6	0 ~ 30		
7	0 ~ 10^2	高 周	DJS - I 型铂黑电极
8	0 ~ 3×10^2		
9	0 ~ 10^3		
10	0 ~ 3×10^3		
11	0 ~ 10^4		
12	0 ~ 10^5		DJS - I 型铂黑电极

DDS - II A 型电导率仪各旋钮作用及操作方法如下：

- ① 使用前先观察表头指针是否指零，若不指零，可调节表头上的调零螺丝，使指针指零。
- ② 将“校正测量”开关扳向“校正”位置。
- ③ 开启“电源”开关，预热数分钟，然后调节“校正调节器”，使指针指向满刻度。
- ④ 根据被测试液电导率的大小，选择低周或高周。当测量溶液电导率小于 $300\mu\text{S}/\text{cm}$ 时，将“高周、低周”开关扳向“低周”；当测量电导率大于 $300\mu\text{S}/\text{cm}$ 时，将该开关扳向“高周”。
- ⑤ 将“量程选择”开关旋至所需要的测量范围档上。若预先不知道被测试液电导率的大小，应先把开关旋至电导率最大档，然后逐档下降至合适的范围，以防止量程选择不当而将表头指针打弯。
- ⑥ 根据被测试液电导率的大小，按表 3 - 6 选用合适的电极。然后调节“电极常数调节器”使其与该电极上标有的电极常数相一致。
- ⑦ 将电极插入“电极插口”内并旋紧插口上的固定螺丝。用少量被测试液将电极清洗 2 次 ~ 3 次，然后将该电极浸入被测试液中。
- ⑧ 再调节“校正调节器”，使表头指针在满刻度处。然后将“校正测量”开关扳向“测量”位置，此时指针指示的数值乘以“量程选择”开关所指的倍率，即为被测试液的电导率。
- ⑨ 在使用“量程选择”开关 1、3、...、9 的单数各档时，应读取表头上行的 $(0 \sim 1.0)\mu\text{S}/\text{cm}$ ；使用 2、4、...、10 的双数各档时，读取表头下行的 $(0 \sim 3.0)\mu\text{S}/\text{cm}$ 。即红点对红线，黑点对黑线。
- ⑩ 当用 $(0 \sim 0.1)\mu\text{S}/\text{cm}$ 或 $(0 \sim 0.3)\mu\text{S}/\text{cm}$ 档测量高纯水电导率时，先将电极插入“电极插口”内，在电极未浸入试液之前，调节“电容补偿调节器”，使指针处在最小值，然后再进行测量。
- ⑪ 实验结束后，关闭仪器的“电源”开关，取下电极并用蒸馏水清洗，然后放回盒中。

思考题

1. 什么条件下可用电导率计算溶液的浓度？
2. 用测量水样的电导率来估计水质的纯度的原理是什么？

第八节 旋光度的测定

【本节内容】

1. 旋光度的测定原理
2. 旋光度的测定方法
3. 应用旋光仪测定物质的旋光度

一、测定原理

许多有机化合物的分子结构中存在不对称结构,如蔗糖、葡萄糖等,这种物质叫做旋光(性)物质。当具有特定振动方向的偏振光通过含有旋光物质的溶液时,能够使偏振光的震动方向发生旋转,旋转的角度称为旋光度,用 α 表示。如图3-19所示。

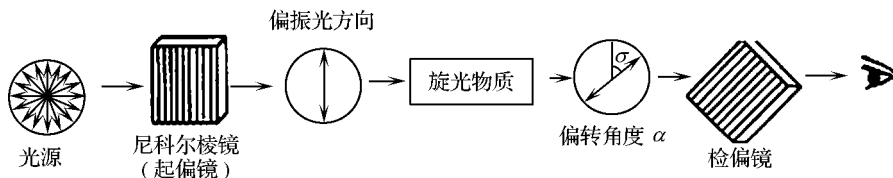


图3-19 旋光仪工作原理

当偏振光通过某种介质时,偏振光向左旋转的为左旋(性)物质,用(-)或l(levo)表示;偏振光向右旋转的为右旋(性)物质,用(+)或d(dextro)表示;偏振光的振动方向仍旧不变,说明这种物质对偏振光没有影响。

旋光度是旋光物质的一种物理性质,如同熔点、沸点一样,它的大小除了取决于被测分子的立体结构外,还受到测定溶液的浓度、溶剂、偏振光通过溶液的厚度(样品管的长度)以及温度、偏振光的波长等因素的影响。因此常用比旋光度 $[\alpha]_D$ 表示物质的旋光性,比旋光度规定为:以钠光D线为光源,在20℃时,偏振光透过液层厚度为1dm,浓度为1g/mL的旋光性物质溶液时的旋光度。用符号 $[\alpha]_D^{20}$ 溶液的比旋光度:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

式中 α ——标尺转动角度的读数,即测得的旋光度;

l ——旋光管的长度(液层厚度),dm;

c ——旋光物质的质量浓度,g/mL。

通过计算化合物的比旋光度,可对化合物的纯度进行鉴定。利用旋光度值还可以测定含有旋光物质溶液的浓度。在表示旋光度时,要将测定时所用的溶剂表示出来。表

3 - 7为一些物质的比旋光度。

表 3 - 7 一些物质的比旋光度

旋光性物质	浓度/(g/mL)	溶剂	比旋光度[α] _D ²⁰
蔗糖	26	水	+66.53(26% ,水)
葡萄糖	3.9	水	+52.7(3.9% ,水)
果糖	4	水	-92.4(4% ,水)
乳糖	4	水	+55.3(4% ,水)
麦芽糖	4	水	+130.4(4% ,水)
樟脑	1	乙醇	+41.4(1% ,乙醇)

二、旋光仪

市售的旋光仪有两种类型 ,一种是直接目测的 ,另一种是自动显示数值的。旋光仪主要由光源、起偏镜、样品管和检偏镜几部分组成。

光源为黄色钠光 ,用 D 表示 ,波长为 λ =589.3nm。起偏镜有两块光学透明的方解石粘合而成 ,也称尼科尔棱镜 ,其作用是使自然光通过后产生所需要的平面偏振光。样品管装带测定的旋光性液体或溶液 ,其长度有 1dm 和 2dm 等几种 ,当被测定样品或溶液的旋光度较小时 ,应选用 2dm 样品管。因物质的旋光性使偏振光不能通过第二个棱镜(检偏镜) ,必须将检偏镜旋转一定的角度才能通过。由装载检偏镜上的标尺盘上移动的角度 ,可指示出检偏镜转动的角度 ,即为该物质在此浓度下的旋光度。旋光仪刻度标尺盘上的最小刻度为 1° ,加上游标可读至 0.05°。

〔技能训练〕

训练 3 - 11 比旋光度的测定

一、训练目的及要求

- 1. 掌握旋光仪测定旋光物质的原理
- 2. 学会使用旋光仪测定物质旋光度

二、主要仪器和试剂

仪器 :旋光仪、恒温水浴、分析天平、容量瓶、烧杯等。

试剂 :分析纯的葡萄糖或蔗糖、浓氨水。

三、实验步骤

接通电源 ,打开电源开关 ,5min 左右钠灯发光正常后可进行测定。

1. 样品溶液

准确称取 10g 葡萄糖(准确至 0.0001g) ,用蒸馏水溶解 ,转入 100mL 容量瓶中(样品是葡萄糖时 ,应加入 0.2mL 浓氨水)。置于恒温水浴中恒温 20min ,用(20 ± 0.5) °C 的蒸

馏水稀释至刻度。若溶液不够清亮时,要用滤纸加以过滤。

2. 零点的校正

将旋光管洗净,一端盖子旋紧,从另一端注入(20 ± 0.5) 蒸馏水,使液面凸出管口,装上橡皮圈,旋紧管口螺帽(以不漏水为合适,不要过紧以避免玻璃盖引起应力,影响读数)。不能带入气泡。擦干样品管后,置于旋光仪暗盒中。

为了准确判断旋光度的大小,测定时,通常在视野中分出三分视场,见图 3-20。当检偏镜的偏振面与通过棱镜的光的偏振面平行时,通过棱镜可看到图 3-20(b)镜像;当检偏镜的偏振面与起偏镜的偏振面平行时,可观察到图 3-20(a)的镜像;只有当检偏镜的偏振面处于半暗角的角度时,视场内明暗相等,如图 3-20(c)所示。这一位置作为零度,使标尺上 0° 对准刻度盘上 0° 。

在仪器的零点校正时,先调整目镜使视场清晰,再转动刻度盘的手轮,在标尺盘 0° 附近旋转检偏镜使视场明暗均匀,即视界中的三分视场的视界消失(图中 3-20(c)所示),记下刻度盘读数。如此重复测量 3 次,取平均值即为旋光仪零点读数。

3. 样品测试

将旋光管中的蒸馏水倾出,将样品管用待测液润洗几次后,按零点校正时的方法装上已知浓度的(20 ± 0.5) 的试液进行测定(使检偏镜顺时针旋转的物质称为右旋体,其旋光度为正值,使检偏镜逆时针旋转的物质称为左旋体,其旋光度为负值)。所得读数与零点之间的差值即为试样的旋光度。平行测定 3 次,取其平均值为测定结果。测定的 α 值也可以代表 $\alpha \pm n180^\circ$ 的所有值,因为偏振面在旋光仪中旋转 α° 后,它所在的平面和从这个角度向左或向右旋转 n 个 180° 后所在的平面仍然重合。

计算比旋光度

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

$$\alpha = \alpha_1 - \alpha_0$$

式中 α ——经零点校正后试样的旋光度;

α_1 ——试样的旋光度;

α_0 ——零点校正值。

思考题

1. 测定时,样品管中有气泡,会对测定产生什么影响?
2. 测定质量浓度为 0.05g/mL 果糖溶液的旋光度,能否在配置好后立即测定?
3. 20°C 时,用 2dm 的旋光管测得果糖溶液的旋光度为 -18.00° ,其标准比旋光度为

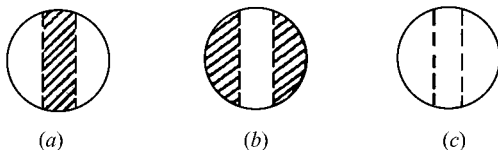


图 3-20 三分视场

(a) 小于(或大于)零度的视场;(b) 零度视场;(c) 大于(或小于)零度的视场。

- 90.00° 。试求果糖溶液的浓度。

4. 实测的旋光度为 60° ,若解释为 420° 或 -300° 等同样是可以的 ,怎样确定哪一个旋光度是正确的 ?

第四章 半微量定性分析

【本章内容】

- 1. 常见离子的鉴定方法
- 2. 利用元素的性质对常见离子进行分离和鉴定

分析工作中 根据样品的用量多少可分为常量分析、半微量分析、微量分析。见表 4 - 1 所示。定性分析常用半微量方法对离子进行分离鉴定。在半微量定性分析中 ,由于样品量很少 ,在鉴定离子实验中 要求严格遵守实验操作规程 ,否则会由于操作失误造成无法检出或过度检出。

表 4 - 1 根据样品用量划分的分析方法

分析方法分类	常量分析	半微量分析	微量分析
固体样品质量 /g	1 ~ 0. 1	0. 1 ~ 0. 01	< 0. 01
液体样品体积 /mL	10 ~ 1	1 ~ 0. 01	< 0. 01

第一节 半微量定性分析常用仪器的基本操作

一、点滴反应

点滴反应可以在瓷点滴板上进行 ,也可在纸上进行。两种方法都很灵敏、方便。点滴板的瓷釉有黑白两种 ,用于一两滴试液与一两滴试剂混合后 不需要加热便能够产生颜色变化、生成白色或有色沉淀的鉴定反应。通常在白色瓷板上进行有色沉淀的检验 ,在黑色瓷板上进行白色沉淀的检验 ,颜色清楚 ,容易观察。瓷板上进行点滴反应时应注意：

- ① 反应前 ,点滴板应洗干净并用吸管吸去孔穴中残留的水 ,也可用滤纸吸干水。
- ② 试液与试剂取量以 1 滴为宜 ,不可多取 ,以免溢出。
- ③ 为了使试剂混匀 ,可用玻璃棒搅动。

点滴反应还可在滤纸上进行 ,比较点滴板 ,所需试液(或试剂)的量更少 ,反应的灵敏度和选择性更高。纸上点滴反应的产物必须是带色的(沉淀或可溶物)。同时 ,注意不能用滴管滴加溶液。纸上点滴反应的操作方法如下：

- ① 取定性滤纸一小块(约 2cm × 2cm)作为反应纸。
- ② 将吸有试液的毛细滴管直立并使其尖端与滤纸接触 ,借纸的毛细作用使试液自行流下而成斑点。斑点不宜过大(直径约 2mm ~ 3mm) ,液体量约 0. 001mL ~ 0. 05mL。
- ③ 再用另一毛细滴管取试剂 ,用同样方法在第一斑点的中心加试剂(如图 4 - 1 所示) ,观察反应的结果。

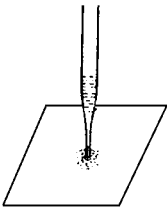


图 4 - 1 滤纸上点滴反应

④ 用作点滴反应的毛细滴管的管口一定要平齐。

二、检查沉淀是否完全

将沉淀与溶液离心分离后,于上层清液中加一滴沉淀剂,当溶液不显浑浊时,则表示沉淀完全;反之,则未沉淀完全,需要继续加入沉淀剂,充分反应后再进行离心沉降。

三、沉淀的洗涤

沉淀与母液分离后,需要仔细洗涤沉淀中的母液,否则可能被母液中的其他离子沾污,影响分析结果。操作方法是:

① 洗涤前,沉淀上的母液应吸净。

② 洗涤非电解质沉淀时,洗涤液中应含有少量沉淀剂或与沉淀不发生反应的电解质,以防止沉淀溶解和生成胶体。

③ 一般情况下洗涤2次~3次,每次洗涤液用量视沉淀多少而定,一般为0.2mL~0.3mL。

④ 洗涤时,必须用细玻璃棒充分搅拌沉淀,壁上附着的沉淀要用玻璃棒刮下与沉淀一起洗涤。

四、转移沉淀和溶解沉淀

如需将沉淀分成几份,可在洗净的沉淀上加几滴蒸馏水,将滴管伸入溶液,挤压橡皮乳头,将沉淀搅动起来,然后将浑浊液吸入滴管并将其转移到另一离心管中。

如果沉淀需要溶解,要在分离和洗涤后立即进行,因经长时间放置的或已干的沉淀较难溶解。沉淀溶解的方法是:在不断搅拌下慢慢滴加适量试剂。

五、沉淀与溶液的分离

在试管中进行固液分离,可以用离心分离法。借助于离心机(见图4-2)进行离心沉降,可以快速实现固液分离。

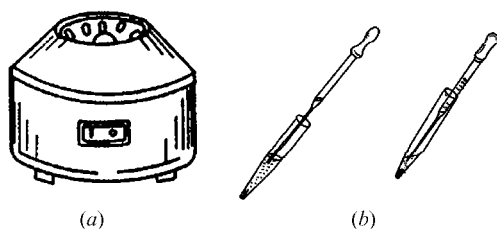


图4-2 沉淀与溶液的分离
(a)离心机;(b)用毛细管吸取上清液。

沉淀经离心沉降后,沉淀物聚集在离心试管的底部,溶液已澄清透明。用一捏瘪橡皮乳头滴管,插入斜置的离心试管中,沿液面慢慢放松橡皮头吸出上层清液(如图4-2所示)随着液体量的减少,将滴管尖端下移,尽量使清液吸尽,但管尖不可接触沉淀。

若需洗涤沉淀,可加少量洗涤液于沉淀中,充分搅拌后,离心沉降,吸出上层清液。一般洗涤2次~3次即可。第一次洗涤液并入原离心液中,第二、三次洗涤液可弃去。

六、气室反应

气室是由两块小表面皿合在一起构成的,见图4-3。下面的表面皿滴入试液和试剂,上面表面皿贴上试纸或浸过所需试剂的滤纸,将贴好试纸的表面皿盖好,在水浴上加热,待反应发生后,观察试纸的颜色变化。

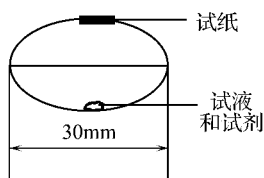


图4-3 气室

七、焰色反应

某些物质能使火焰呈现特征的焰色,如钾盐呈紫色,钠盐呈黄色等。因此可以借助焰色的不同来鉴定某些离子,这种反应称焰色反应。操作方法如下:

- ① 在小试管中放少量浓盐酸,然后将铂丝沾取盐酸在酒精喷灯(或煤气灯)的氧化焰中心灼烧几秒钟。如此反复多次直到火焰不再呈现特殊颜色为止。
- ② 将试液滴在点滴板上,然后用铂丝沾取试液放在氧化焰灼烧,观察焰色。每种离子的颜色所持续的时间各不相同,一般的焰色可持续几十秒钟,但也有些离子的焰色几秒钟内即消失。观察时要特别注意。
- ③ 铂丝不能放在还原焰中,因为在还原焰中易生成碳化铂,使铂变脆。
- ④ 试验完毕用盐酸按①所述将铂丝处理干净。

八、加热与蒸发

① 加热普通试管中的液体,应先擦干试管外部,用试管夹夹住试管的中上部,试管口稍向上倾斜置于煤气火焰上。加热试管的中上部,然后慢慢往下移动。加热中,应不时地上下移动试管,均匀地加热试管的各个部位。离心试管不能在火上直接加热,应放在水浴锅或大烧杯中加热,见图4-4所示。

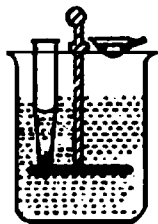


图4-4 加热试管

② 被加热的物质在100℃以上时,一般采用沙浴或油浴。油浴就是用油代替水浴锅中的水,油浴的最高温度取决于所用油的沸点。

③ 溶液需要蒸发浓缩时,可将溶液放入瓷坩埚中在石棉网上小火加热,也可以采用空气浴的方式进行加热,见图4-5。

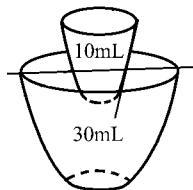


图4-5 空气浴

第二节 元素化合物鉴定的反应条件

一、溶液的酸度

许多鉴定反应只能在一定的酸度下进行。例如生成黄色 PbCrO_4 的沉淀反应,只能在

中性或弱酸性溶液中进行,当酸性太强时,大部分 CrO_4^{2-} 转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,反之,碱性太强则 Pb^{2+} 会变成 PbO_2 (在弱碱性溶液中 Pb^{2+} 也会变成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$) ,鉴定结果都难以得到黄色 PbCrO_4 沉淀。

二、溶液的温度和催化剂

溶液的温度对鉴定反应有较大的影响。例如 PbCl_2 的溶解度随温度的升高而迅速增大,因此用 HCl 沉淀 Pb^{2+} 时,不能在热溶液中进行,相反,用气室法鉴定 NH_4^+ 时,加热有利于 NH_4^+ 的逸出。

此外,在室温下,有些鉴定反应特别是某些氧化还原反应的反应速度很慢,通常需将溶液加热以加快反应速度,有时还要加入适当的催化剂,例如用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化 Mn^{2+} 得到紫色的 MnO_4^- 的鉴定反应,需要 Ag^+ 做催化剂来加快反应。

三、离子的浓度

增大反应离子的浓度有利于鉴定反应的进行。在定性鉴定中,通常要求溶液中反应物离子浓度足够大,以保证发生显著的鉴定反应。如利用沉淀反应鉴定时,其一是要求溶液中反应的离子浓度积要超过该温度下沉淀的溶度积,其二是析出沉淀的量应足够大以便能观察到。在鉴定 Pb^{2+} 时,由于 PbCl_2 的溶解度较大(室温),只有当 Pb^{2+} 的浓度足够大时,加入 HCl 才能观察到 PbCl_2 沉淀,可见这种鉴定方法的灵敏度不够高。又如 CaSO_4 在水中的溶解度也很大,但向水中加入一些乙醇,可使 CaSO_4 的溶解度显著降低,提高了鉴定反应的灵敏度。

四、鉴定反应的选择性

一种鉴定反应是否能够进行鉴定,取决于它的灵敏度和选择性。鉴定反应的灵敏度通常用“检出限量”和“最低浓度”表示。

检出限量是指在一定条件下,利用某种反应能检出离子的最小质量,单位用 μg 表示,符号以 m 表示。

最低浓度是指在一定条件下,被检出离子能够得到肯定结果的最低浓度,单位用 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 表示,符号以 ρ_B 表示。

例如用 K_2CrO_4 鉴定 Pb^{2+} ,当稀释至 200000mL 的溶液中含有 $1\text{g}(10^6\mu\text{g})\text{Pb}^{2+}$ 时,取一滴溶液(相当于 0.05mL)加入 K_2CrO_4 试剂还能观察到黄色的 PbCr_4 沉淀析出,那么可以根据所取试液的体积,计算出检出限量、最低浓度。此鉴定反应的最低浓度:

$$\rho_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1 \times 10^6 \mu\text{g}}{2 \times 10^5 \text{mL}} = 5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

稀溶液一般以 1mL 相当于 1g 计,取一滴(按 0.05mL 计),则检出限量:

$$m = \frac{0.05 \text{mL} \times 10^6 \mu\text{g}}{2 \times 10^5 \text{mL}} = 0.25 \mu\text{g}$$

由上式可见,检出限量 m 和最低浓度 ρ_B 的关系为:

$$m = \rho_B \cdot V$$

式中 V ——鉴定时所取试液的体积。

检出量越低,鉴定反应越灵敏。

反应的选择性指一种试剂作用的离子种类多少而言。能与加入的试剂起反应的离子种类越少,反应的选择性越高。若只对一种离子作用的反应,该试剂称为特效试剂,该反应称为特效反应。例如,阳离子中只有 NH_4^+ 与碱作用而放出氨气。则强碱是鉴定 NH_4^+ 的特效试剂,反应是鉴定 NH_4^+ 的特效反应。

实际上真正存在的特效反应并不多,上述 NH_4^+ 的特效反应只有在 CN^- 不存在时,才能成为特效反应,否则,它就不是特效反应,因 CN^- 也能在碱性介质中放出 NH_3 。由此可见,特效反应往往是通过创造使干扰物质的反应不能发生的条件,使原来选择性比较差的反应的选择性有所提高,甚至使它变为特效反应。提高鉴定选择性的常用方法有以下几种:

① 控制溶液的酸度,消除其他离子的干扰。无论是氢氧化物、金属硫化物还是其他难溶多元酸盐的沉淀都与溶液的酸度有关。因此严格控制溶液的酸度,是提高选择性极普遍的方法。例如,以 CrO_4^{2-} 鉴定 Ba^{2+} 时, Sr^{2+} 有干扰,它和 Ba^{2+} 与 CrO_4^{2-} 均能生成黄色的铬酸盐沉淀。但若反应在 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液中进行,由于酸度提高, CrO_4^{2-} 的浓度降低, BaCrO_4 的溶解度比 SrCrO_4 小,仍可析出沉淀,而 SrCrO_4 不能沉淀,从而提高了利用该鉴定反应的选择性。

② 加入掩蔽剂消除其他离子的干扰。例如用 SCN^- 检验 Co^{2+} ,生成天蓝色的 $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ 。有 Fe^{3+} 存在时, Fe^{3+} 与 SCN^- 生成血红色的 $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$,干扰 Co^{2+} 的检验,如果加入大量 F^- 离子作为掩蔽剂,形成稳定的无色的 $[\text{FeF}_6]^{3-}$,可以消除 Fe^{3+} 的干扰。

③ 分离干扰离子。利用氧化还原反应、配位反应、沉淀反应、萃取、离子交换等方法均可以降低干扰离子的浓度,提高鉴定反应的选择性。例如用 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 检验 Ca^{2+} ,生成白色 CaC_2O_4 沉淀, Ba^{2+} 产生同样的反应,这时可加入 CrO_4^{2-} ,使 Ba^{2+} 生成 BaCrO_4 沉淀并将其分离出去,可以消除了 Ba^{2+} 的干扰。

提高鉴定选择性的例子很多,这里不再一一列举。

第三节 常见阳离子、阴离子的分析方法

空白试验 在离子鉴定的过程中,当怀疑溶剂、辅助试剂或器皿等可能引进外来离子而干扰试液中离子鉴定时,可以通过空白试验进行判断。

对照试验 当怀疑试剂或反应条件控制不当,出现鉴定反应现象不明显或出现与预期结果相反的结果时,可以通过对照试验进行判断。有关空白试验和对照试验方法见第二章第一节。

一、阳离子分析方法

阳离子分析方法有系统分析法和分别分析法。分别分析用于已知组成的混合离子的鉴定中。即在不分离的情况下,直接用(特效)试剂进行鉴定。系统分析用于试样组成复杂或未知,并要求对试样中的每种离子都鉴定时,系统分析法需要按照一定的步骤和顺

序 将离子分成若干组 然后在每组中采用适当的鉴定反应进行离子检出。通常阴离子分析采用分别分析法 ,阳离子采用系统分析法 附录 6 为常见离子的鉴定反应。

常见的系统分析法有硫化氢系统和两酸两碱系统。表 4 - 2 和表 4 - 3 为常见 28 种阳离子的两酸两碱系统分组和硫化氢系统分组的情况。

表 4 - 2 阳离子的两酸两碱系统分组方案

分组依据	氯化物难溶于水	氯化物易溶于水			
		硫酸盐难溶于水	硫酸盐易溶于水		
			氢氧化物难溶于水及氨水	在氨溶液中不产生沉淀	
				氢氧化物难溶于过量氢氧化钠溶液	在强碱性条件下不产生沉淀
分离后的形态	AgCl Hg ₂ Cl ₂ PbCl ₂	PbSO ₄ BaSO ₄ SrSO ₄ CaSO ₄	Fe(OH) ₃ Al(OH) ₃ MnO (OH) ₂ Cr (OH) ₃ Bi(OH) ₃ Sb(OH) ₅ HgNH ₂ Cl Sn(OH) ₄	Cu(OH) ₂ Co(OH) ₃ Ni (OH) ₂ Mg (OH) ₂ Cd(OH) ₂	Zn(OH) ₄ ²⁻ K ⁺ (Na ⁺) (NH ₄ ⁺)
分组	I 组 盐酸组	II 组 硫酸组	III 组 氨组	IV 组 碱组	V 组 易溶组
组试剂	HCl	(乙醇) H ₂ SO ₄	(H ₂ O ₂) NH ₃ NH ₄ Cl	NaOH	—

表 4 - 3 阳离子的硫化氢系统分组方案

组别			组 试 剂	组内离子	组的别称及其性质
I	硫化物不溶于水	硫化物不溶于稀酸	0. 3mol / L HCl 加热	Ag ⁺ ,Hg ²⁺ ,Hg ₂ ²⁺	盐酸组(银组)
II			H ₂ S(0. 3mol / L ~ 0. 1mol / L HCl) 加热	Pb ²⁺ ,Bi ³⁺ ,Cu ²⁺ ,Cd ²⁺ As ³⁺ , As ⁵⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , Sn ²⁺ ,Sn ⁴⁺ ,Hg ²⁺	II A 组(铜组) ,硫化物不溶于 Na ₂ S II B 组(锡组) ,硫化物溶于 Na ₂ S
III		硫化物溶于稀酸	(NH ₄) ₂ S (NH ₃ + NH ₄ Cl 缓冲溶液)	Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ ,Co ²⁺ ,Ni ²⁺	硫化铵组(铁组)
IV	硫化物溶于水		(NH ₄) ₂ CO ₃ (NH ₃ + NH ₄ Cl 缓冲溶液)	Ba ²⁺ Sr ²⁺ ,Ca ²⁺	碳酸铵组(钙组)
V			无组试剂	Na ⁺ ,K ⁺ ,Mg ²⁺ ,NH ₄ ⁺	可溶组(钠组)

二、阴离子分析方法

(1) 阴离子分析特点及分组

阴离子分析特点是 阴离子之间彼此干扰较少 ,实际样品中同时存在的阴离子数量不多 ,所以许多阴离子可以利用特效反应 ,或用分别分析方法检验。如检验 S^{2-} ,可使其与酸作用 ,生成 H_2S 气体进行鉴定。但一些阴离子在空气中不稳定或遇酸碱分解 ,如 SO_3^{2-} 很容易被空气氧化成 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 遇酸不稳定等 ,若鉴定时操作不注意 ,将原来的阴离子形态改变 ,就会得到错误的结论。

阴离子分析时 ,通常要进行分组检查 ,将样品溶液分别与组试剂如稀 HCl 、 $BaCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、稀 HNO_3 酸化的 $AgNO_3$ 溶液分别作用 ,初步检查样品中可能存在的阴离子 ,对可能存在的阴离子进行鉴定(不可能存在的阴离子就不必鉴定了) ,这样会很快得到结果。下面是利用上述组试剂对样品进行初步检查的分组情况 :

① 第 1 组阴离子。遇组试剂稀 HCl 溶液 ,能分解产生气体的阴离子有 : CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 NO_2^- 、 CN^- 。

② 第 2 组阴离子。遇组试剂钡盐或钙盐($BaCl_2$ 、 $CaCl$)生成的沉淀不溶于水 ,但易溶于稀酸($BaSO_4$ 、 CaF_2 除外) ;它们的银盐也不溶于水(Ag_2SO_4 和 AgF 除外) ,而易溶于稀 HNO_3 ,这组阴离子有 : PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 BO_2^- (或 $B_4O_7^{2-}$)、 SiO_3^{2-} 、 F^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 和 AsO_3^{3-} 。

③ 第 3 组阴离子。用组试剂生成的银盐不溶于水 ,也不溶于稀 HNO_3 ,阴离子有 : Br^- 、 I^- 和 SCN^- 。

④ 第 4 组阴离子。无组试剂。剩下的其他阴离子有 NO_3^- 、 CH_3COO^- 。

(2) 阴离子分析试液的制备

对于固体样品 ,首先要制备阴离子的分析试液。通常阴离子分析试液不能与阳离子分析试液共用。因为阳离子分析试液通常是酸性的 ,在酸性溶液中 ,许多阴离子会分解或者发生氧化还原反应被破坏。另外 ,很多阳离子(除碱金属、碱土金属外)都会因本身具有颜色、会与阴离子或鉴定阴离子的试剂发生沉淀反应或氧化还原反应而影响阴离子的鉴定。所以 ,制备阴离子分析试液的目的是除去大多数阳离子 ,以避免阳离子的干扰。

制备方法是 :先用 $1.5mol/L$ 的 Na_2CO_3 溶液与样品共煮 ,这时 ,阳离子(除 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 等外)都生成碳酸盐、碱式碳酸盐及氢氧化物的沉淀 ,阴离子以钠盐形式存在于溶液中 ,分离二者 ,所得清液即为阴离子分析试液。由于用 Na_2CO_3 处理样品 ,所以 , CO_3^{2-} 的鉴定要取原试液。

在鉴定阴离子之前 ,先进行一些初步试验(即消除试验) ,见表 4 - 4 ,归结出离子存在的可能范围 ,然后对可能存在的阴离子进行个别离子鉴定 ,从而确定样品中存在阴离子的种类。

表 4 - 4 阴离子的初步实验

初步试验	试 验	现象及可能存在的阴离子
与 H_2SO_4 反应 (取试液 2 滴)	于离心管中加入 3 滴~4 滴浓 H_2SO_4 并加热	观察放出的气体气味、颜色 ,判断是否含有 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 NO_2^- 等
	$3mol/LH_2SO_4$ 酸化试液	若溶液呈黄褐色 ,表示 I^- 和某种氧化性阴离子可能存在 ;若出现白色浑浊或析出 S ,可能是 S^{2-} 被氧化、 $S_2O_3^{2-}$ 分解 ,或 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 作用的结果

(续)

初步试验	试 验	现象及可能存在的阴离子
还原性阴离子试验 (原试液数滴 ,用3mol/L H ₂ SO ₄ 数滴中和过量的 Na ₂ CO ₃ ,溶液仍为碱性)	取 4 滴试液滴加 0.02 mol/L KMnO ₄	有褐色沉淀出现[MnO(OH) ₂] ,表示有除 Cl ⁻ 、Br ⁻ 以外的还原性阴离子 ,如 S ²⁻ ,SO ₃ ²⁻ ,S ₂ O ₃ ²⁻ ,Br ⁻ ,I ⁻ ,NO ₃ ⁻ 等
	无[MnO(OH) ₂]出现时 ,继续滴加浓 H ₂ SO ₄ ,逐滴加 KMnO ₄	若 KMnO ₄ 溶液褪色 ,则表示有 Cl ⁻ 、Br ⁻ 存在
	取试液数滴 ,加 3mol/L H ₂ SO ₄ 酸化 ,加 1 滴 I ₂ 溶液	如 I ₂ 腿色 ,可能有 S ²⁻ ,SO ₃ ²⁻ ,S ₂ O ₃ ²⁻ 等存在
氧化性阴离子存在试验	取 4 滴试液 ,加 3mol/L H ₂ SO ₄ 酸化 ,加 1 滴 KI ,数滴 CCl ₄ 摇匀	CCl ₄ 层有 I ₂ 析出 (CCl ₄ 层显红色) ,表示有 AsO ₃ ³⁻ 、NO ₂ ⁻ 或有氧化性阴离子如 ClO ⁻ ,ClO ₃ ⁻ ,BrO ₃ ⁻ ,IO ₃ ⁻ , [Fe(CN) ₆] ³⁻ 等氧化性阴离子
	无 I ₂ 析出时 ,将试液加 3 滴浓 HCl 及靛蓝溶液 ,溶液呈浅蓝色 ,加热近沸 ,再加入数滴试液	如蓝色褪去 ,表示试液有 NO ₂ ⁻ 、ClO ₃ ⁻
第一组和第二组阴离子存在试验	取数滴试液 ,6mol/L HCl 酸化并加热使气体逸出	由逸出气体判断 ,说明第一组阴离子存在 ;溶液浑浊时可能有 S ₂ O ₃ ²⁻ 存在 ,加热使硫凝聚 ,上清液做下面实验
	用 2mol/L 氨水中和上述溶液中的酸 ,加 2 滴 ~ 3 滴 BaCl ₂ + CaCl ₂ 溶液	有沉淀生成 ,表示第二组离子如 PO ₄ ³⁻ ,SO ₄ ²⁻ ,SO ₃ ²⁻ 等可能存在
第三组阴离子存在试验	取试液数滴 ,6mol/L HNO ₃ 酸化 ,沸水浴加热 4min ~ 5min ,加 1 滴 ~ 2 滴 AgNO ₃ 溶液	析出沉淀若为白色 ,是 Cl ⁻ ;淡黄色为 Br ⁻ 、I ⁻ ;黑色为 S ²⁻ (黑色可能掩盖其他颜色的沉淀) ;沉淀由白变黄、橙、褐 ,最后变黑为 S ₂ O ₃ ²⁻

【 技能训练】

训练 4 - 1 K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺ 阳离子的分离鉴定

一、训练目的及要求

- 1. 能够对 K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺ 混合离子进行分离、鉴定
- 2. 掌握沉淀、沉淀是否完全、沉淀分离、沉淀转移等基本操作
- 3. 复习 s 区元素的性质

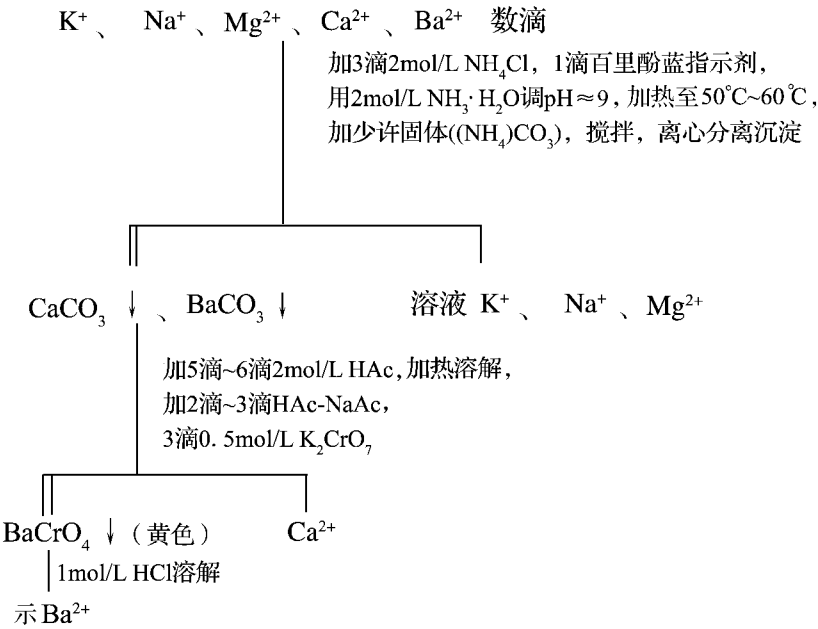
二、主要仪器和试剂

仪器 离心机、试管架、离心试管、pH 试纸、滤纸、点滴板、玻璃棒等。

试剂 1mol/L HCl、0.5mol/L HCl、2mol/L HAc 2mol/L NH₃ · H₂O、6mol/L NaOH、饱和 NaAc、2mol/L NH₄Cl、(NH₄)CO₃ 固体、HAc - NaAc 缓冲溶液、1mol/L NaAc、百里酚蓝指示剂、0.5mol/L K₂Cr₂O₇、5g/L 玫瑰红酸钠、CHCl₃、1.5mol/L Na₂CO₃、2g/L GBHA、

0. 001% 镁试剂、 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 、醋酸铀酰锌、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 混合液。

三、实验步骤



取分离后试液 按下表鉴定方法鉴定各离子。

被鉴定离子	鉴 定 方 法	鉴定现象及结果	鉴定反应式
K^+	1 滴试液 加 2 滴 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 生成黄色 $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \downarrow$		
Na^+	1 滴试液于点滴板上 加 8 滴醋酸铀酰锌试剂 生成淡黄色醋酸铀酰锌钠沉淀		
Mg^{2+}	1 滴试液于点滴板上 加 1 滴 ~ 2 滴镁试剂 I 再加 6mol/L NaOH 呈碱性 生成蓝色沉淀或蓝色溶液		
Ba^{2+}	1 滴试液于点滴板上 用饱和 NaAc 中和至中性或弱碱性 取 1 滴于滤纸上，加 1 滴 5g/L 玫瑰红酸钠 有红棕色斑点 再加 1 滴 0. 5mol/L HCl 斑点变为红色		
Ca^{2+}	取试液 2 滴于离心管内 加 CHCl_3 数滴，4 滴 2g/L GBHA，2 滴 6mol/L NaOH 2 滴 1. 5mol/L Na_2CO_3 ， CHCl_3 层显红色		

【技能训练】

训练 4 - 2 Al^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 阳离子的分离鉴定

一、训练目的及要求

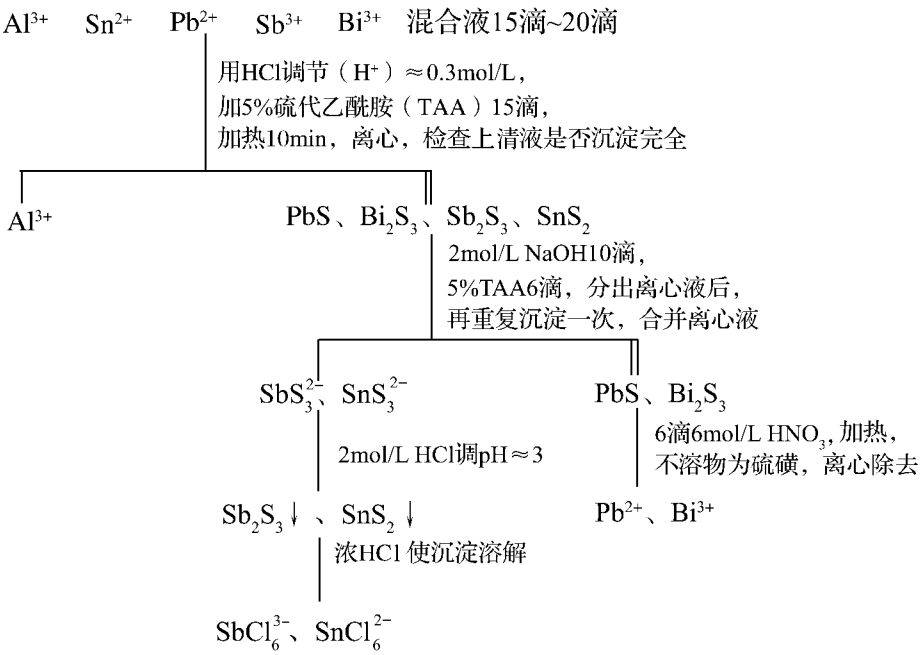
- 1. 能够对 Al^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 混合离子进行分离、鉴定
- 2. 掌握沉淀、沉淀是否完全、沉淀分离、沉淀转移等基本操作
- 3. 复习 p 区元素的性质

二、主要仪器和试剂

仪器：离心机、试管架、离心试管、pH 试纸、滤纸、点滴板、玻璃棒等。

试剂：0.3mol/L HCl、2mol/L HCl、浓 HCl、6mol/L HNO_3 、3mol/L H_2SO_4 、2mol/L NaOH、浓氨水、0.25mol/L NaBrO (新配制)、 HgCl_2 溶液、5% K_2CrO_4 、锡箔、铅粒、5% K_2CrO_4 、2.5% 的硫脲、茜素 - S、5% 硫代乙酰胺 (TAA)、 Al^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 混合液。

三、实验步骤



被鉴定离子	鉴 定 方 法	鉴定现象及结果	反应式
Al^{3+}	试液 1 滴 ,用 3mol/L H_2SO_4 酸化 ,取 1 滴于滤纸上 ,加 1 滴茜素 - S ,用浓氨水熏至出桃红色斑(熏的时间过长会出现茜素 - S 的紫色)		

(续)

被鉴定离子	鉴定方法	鉴定现象及结果	反应式
Sn^{2+}	试液数滴,加1粒铅,加热,使 SnCl_6^{2-} 还原 SnCl_4^{2-} 。取2滴热的 SnCl_4^{2-} ,趁热加 HgCl_2 溶液,有白色沉淀生成,加热不溶,并继续变成灰色		
Sb^{3+}	试液1滴于锡箔上,片刻,斑点变黑,用水洗去表面的酸,用1滴新配制的 NaBrO 溶液处理,黑斑不消失,表示 Sb^{3+} 的存在		
Pb^{2+}	取试液2滴,加2滴5% K_2CrO_4 ,有黄色沉淀生成。再在沉淀上加2mol/L NaOH ,沉淀溶解		
Bi^{3+}	试液1滴于点滴板上,加1滴2.5%的硫脲(tu),生成鲜黄色络合物 $[\text{Bi}(\text{tu})_3]^{3+}$		

【技能训练】

训练4-3 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 阳离子的分离鉴定

一、训练目的及要求

- 1. 能够对 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 混合离子进行分离、鉴定
- 2. 掌握沉淀、沉淀是否完全、沉淀分离、沉淀转移等基本操作
- 3. 复习 d 区元素的性质

二、主要仪器和试剂

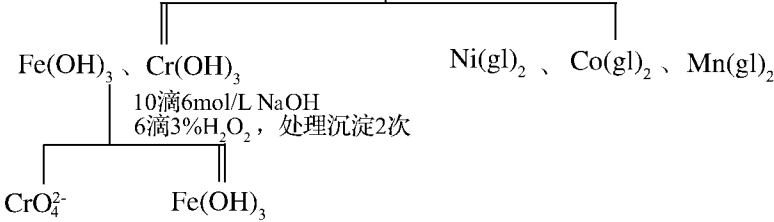
仪器:离心机、试管架、离心试管、pH 试纸、滤纸、点滴板、玻璃棒等。

试剂 0.5mol/L HCl 2mol/L HCl 2mol/L HNO_3 1mol/L H_2SO_4 6mol/L NaOH 6mol/L 氨水 尿素 5% 氨基乙酸($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ gl), 0.025mol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ NH_4SCN 饱和水溶液,固体 NH_4SCN 0.1mol/L NaF ,戊醇 ,3% H_2O_2 , 1% 丁二酮肟乙醇溶液 ,固体 NaBiO_3 , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 混合液。

三、实验步骤

Cr³⁺、Mn²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 混合液约20滴（直接鉴定Fe³⁺）

滴加6mol/L氨水使溶液稍浑浊，
再滴加0.5mol/L HCl，使溶液刚好澄清。
10滴氨基乙酸，1.5g尿素，搅匀，加热20min，离心分离



被鉴定离子	鉴定方法	鉴定现象及结果	反应式
Fe ³⁺ (取原试液)	1 滴混合液于点滴板上,加 1 滴 NH ₄ SCN 生成深红色 Fe(SCN) ₃ ,加 1 滴 NaF 则红色褪去;或在混合液上加 1 滴 K ₄ [Fe(CN) ₆]及 1 滴 2mol/L HCl 出现蓝色沉淀		
Cr ³⁺	2 滴离心液于离心管中,加 5 滴~6 滴 戊醇 及 1 滴 3% H ₂ O ₂ ,滴加 1mol/L H ₂ SO ₄ ,每加 1 滴 H ₂ SO ₄ ,充分振荡离心管,观察戊醇层,出现蓝色表示有 Cr ³⁺ 存在		
Co ²⁺	1 滴离心液于离心管中,加 2 滴 2mol/L HCl 溶液,戊醇数滴,再加固体 NH ₄ SCN 数粒,充分振摇,生成的 [Co(SCN) ₄] ²⁻ 配离子在戊醇层显蓝色		
Ni ²⁺	1 滴离心液于点滴板上,加 2 滴丁二酮肟,有鲜红色沉淀生成		
Mn ²⁺	1 滴离心液于点滴板上,加 2 滴 2mol/L HNO ₃ 及少量固体 NaBiO ₃ ,用玻璃棒混匀,溶液显紫红色		

〔技能训练〕

训练 4 - 4 Cu²⁺、Ag⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺ 阳离子的分离鉴定

一、训练目的及要求

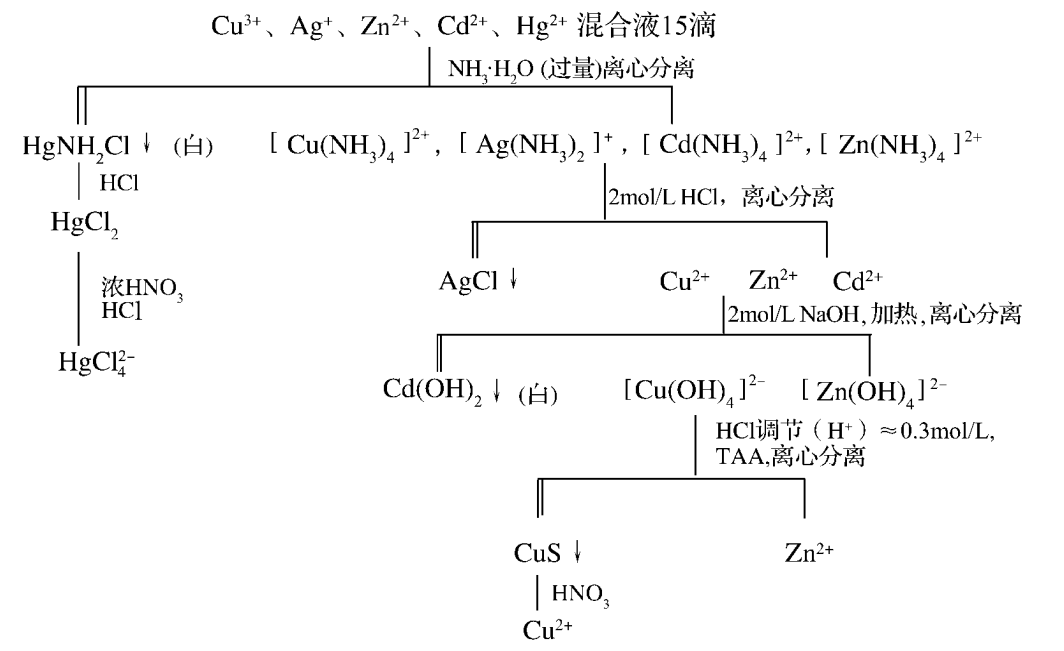
1. 能够对 Cu²⁺、Ag⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺ 混合离子进行分离、鉴定
2. 掌握沉淀、沉淀是否完全、沉淀分离、沉淀转移等操作
3. 复习 ds 区元素的性质

二、主要仪器和试剂

仪器 离心机、试管架、离心试管、pH 试纸、滤纸、点滴板、玻璃棒等。

试剂 2mol/L HCl ,浓 HNO₃ 6mol/L HAc ,NH₃ · H₂O 0.02% 镉试剂 4% KI 2% CuSO₄ ,固体 Na₂SO₃ 0.025mol/L K₄[Fe(CN)₆] 0.02% CuSO₄ ,(NH₄)₂Hg(SCN)₄ 5% 硫代乙酰胺(TAA) ,Cu³⁺、Ag⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺ 混合液。

三、实验步骤



【技能训练】

训练 4 - 5 混合离子的分离鉴定

一、训练目的及要求

1. 熟悉有关离子的性质和定性鉴定分析的基本方法
2. 掌握沉淀、沉淀是否完全、沉淀分离、沉淀转移等操作
3. 能够设计未知液定性分析步骤和离子鉴定方法

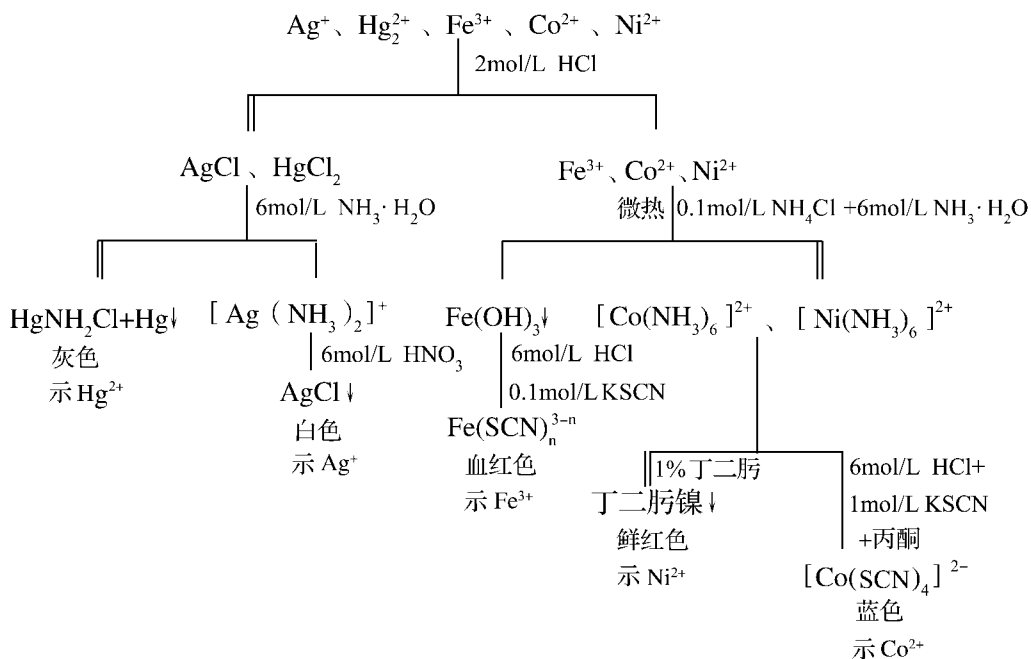
二、主要仪器和试剂

仪器 :离心机、试管架、离心试管、pH 试纸、点滴板等。

试剂 :3mol/L 和 6mol/L HCl、6mol/L 氨水、0.1mol/L NH_4Cl 、1mol/L 和 0.1mol/L KSCN、1% 丁二肟、丙酮、 Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 混合试液。

三、实验步骤

离子的分离鉴定方法前面已做介绍,在前面学习的基础上,参考书后附录以及下面给出的方法进行分离鉴定。在分离鉴定时,应合理控制试剂用量和选择试剂浓度,完成混合离子的分离。



附 I 离心机的使用方法

① 检查离心机的底座是否紧贴台面,将离心机壳体接好地线,电源开关在“关”的位置,调速旋钮指向“0”位置。

② 将电源插头插入插座,开启电源开关,指示灯亮,将调速旋钮按顺时针方向旋至“1”档,若是无级变速的离心机可旋至1/4处。

③ 将待分离的离心管分别放置在试管座的各孔内,离心管的管口应高出离心机套孔,必要时,在套孔中垫些柔软的物质,以提高试管的高度。

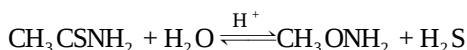
④ 开启离心机,待稳定后,再旋转至“2”档,并依次加快旋转速度。

⑤ 当转速稳定时,开启定时开关至5min处(无定时开关时,应人为控制),使离心机在5min后停下来。

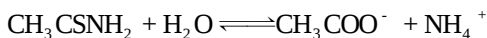
⑥ 待离心机停稳后(不可用外力迫使离心机停止转动)将定时旋钮和调速旋钮逐档回至“0”位置,关闭电源开关,取出离心管,盖好顶盖。

附II 硫代乙酰胺的使用方法

硫代乙酰胺在酸性溶液中水解生成 H_2S ,因此硫代乙酰胺可以代替 H_2S 沉淀第II组阳离子。水解反应如下:



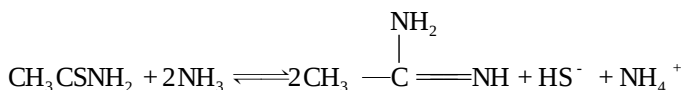
煮沸则



在碱性溶液中水解生成 S^{2-} ,可以代替 Na_2S 使II A组与II B组分离。水解反应如下:



在氨性溶液中水解生成 HS^- ,可以代替 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 沉淀第III组阳离子。水解反应如下:



水解速率随溶液酸度、温度而异,温度高水解加快,水解反应一般在沸腾水浴中进行。在碱性溶液中水解速度比在酸性溶液中更快。硫代乙酰胺作为组试剂的主要特点为:

- ① 可以减少有毒的 H_2S 气体逸出。
- ② 金属硫化物是以均匀沉淀的方式得到的,性质较好,共沉淀减少,便于分离和洗涤。
- ③ 使用方便。

附Ⅲ 定性分析试剂配制方法

一、常见阳离子练习试液(每毫升含阳离子 10mg)

编号	组分	化合物	$\rho_{\text{B}}/(\text{g/L})$	溶剂及配制方法
1	Ag^{+}	AgNO_3	15.7	水
2	Hg_2^{2+}	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14.0	0.6mol/L HNO_3 溶液 ,使用前现配
3	Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	16.0	水
4	Bi^{3+}	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	23.0	3mol/L HNO_3 溶液

(续)

编号	组分	化合物	$\rho_B/(g/L)$	溶剂及配制方法
5	Cu^{2+}	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	38.0	水
6	Cd^{2+}	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	27.0	水
7	As(Ⅲ)	As_2O_3	13.2	溶于 500mL 浓 HCl 溶液后再用水稀释至 1L
8	As(V)	As_2O_5	15.2	同上
9	Sb(Ⅲ)	$SbCl_3$	19.0	溶于 6mol/L HCl 溶液后用 2mol/L HCl 溶液稀释至 1L
10	Sb(V)	$SbCl_5$	24.5	同上
11	Sn^{2+}	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	19.0	6mol/L HCl 溶液 现用现配
12	Sn^{4+}	$SnCl_4 \cdot 3H_2O$	27.0	6mol/L HCl 溶液
13	Hg^{2+}	$Hg(NO_3)_2$	17.0	0.6mol/L HNO_3 溶液
14	Al^{3+}	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	140.0	水
15	Cr^{3+}	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	77.0	水
16	Fe^{3+}	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	71.5	水
18	Fe^{2+}	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	35.6	溶于适量 1mol/L HCl 溶液 ,再用水稀释至 1L , 现用现配
19	Mn^{2+}	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	52.2	水
20	Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	45.5	水
21	Co^{2+}	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	50.0	水
22	Ni^{2+}	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	50.0	水
23	Ba^{2+}	$Ba(NO_3)_2$	10.0	水
24	Sr^{2+}	$Sr(NO_3)_2$	24.0	水
25	Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	59.0	水
26	Mg^{2+}	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	106	水
27	K^+	KNO_3	26.0	水
28	Na^+	$NaNO_3$	37.0	水
29	NH_4^+	NH_4NO_3	44.4	水

二、常见阴离子练习试液(每毫升含阳离子 10mg)

编号	组分	化合物	$\rho_B/(g/L)$	溶剂及配制方法
1	CO_3^{2-}	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	47.8	水
2	SO_3^{2-}	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	31.5	水,使用前现配
3	$S_2O_3^{2-}$	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	22.2	水
4	S^{2-}	$Na_2S \cdot 9H_2O$	75.0	水
5	NO_2^-	$NaNO_2$	15.0	水
6	CN^-	KCN	25.0	水
7	SCN^-	$KSCN$	16.8	水
8	Cl^-	$NaCl$	16.6	水
9	Br^-	KBr	15.0	水
10	I^-	KI	13.0	水
11	F^-	KF	30.4	水
12	NO_3^-	$NaNO_3$	14.0	水
13	BO_2^-	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	16.3	6g NaOH 溶于水
14	SO_4^{2-}	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	36.0	水
15	SiO_3^{2-}	$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	27	水
16	PO_4^{3-}	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	38	水
17	Ac^-	$NaAc \cdot 3H_2O$	23	水
18	$C_2O_4^{2-}$	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	20.9	水

三、酸溶液

编号	名 称	$c/(mol/L)$	溶剂及配制方法
1	HCl	12	浓 HCl
2	HCl	9	750mL 浓 HCl + 250mL 水
3	HCl	6	500mL 浓 HCl + 500mL 水
4	HCl	2	167mL 浓 HCl + 833mL 水
5	HCl	1	83mL 浓 HCl + 917mL 水
6	HCl	0.5	42mL 浓 HCl + 958mL 水
7	HNO ₃	16	浓 HNO ₃

(续)

编号	名 称	c/(mol/L)	溶剂及配制方法
8	HNO ₃	6	380mL 浓 HNO ₃ + 620mL 水
9	HNO ₃	3	188mL 浓 HNO ₃ + 812mL 水
10	HNO ₃	1	63mL 浓 HNO ₃ + 937mL 水
11	H ₂ SO ₄	8	445mL 浓 H ₂ SO ₄ 慢慢加到 500mL 水中 冷却后再用水稀释到 1L
12	H ₂ SO ₄	3	166mL 浓 H ₂ SO ₄ 慢慢加到 500mL 水中冷却后用水稀释到 1L
13	H ₂ SO ₄	1	55. 4mL 浓 H ₂ SO ₄ 慢慢加到 800mL 水中冷后再用水稀释
14	冰 HAc	17	冰 HAc
15	HAc	9	50mL 冰 HAc + 50mL 水
16	HAc	6	35mL 冰 HAc + 65mL 水
17	HAc	1	57mL 冰 HAc + 943mL 水
18	HAc	0. 5	29mL 冰 HAc + 971mL 水
19	缓冲溶液	pH = 4. 5	50mL 2mol/L NaAc + 100mL 2mol/L HCl
20	缓冲溶液	pH = 10	67gNH ₄ Cl 溶于 300mL 水后 加 520mL 浓氨水 用水稀至 1L

四、碱溶液

编号	名 称	c/(mol/L)	溶剂及配制方法
1	NaOH	6	250g NaOH 溶于 400mL 水中 盖上表面皿 放冷 用水稀至 1L
2	NaOH	2	80g NaOH 溶于 150mL 水中 盖上表面皿 放冷 用水稀至 1L
3	NaOH	1	40g NaOH 溶于 80mL 水中 盖上表面皿 放冷 用水稀至 1 L
4	KOH	2	112g KOH 加 100mL 水 搅拌溶解 放冷后 用水稀至 1L
5	KOH	0. 5	28g KOH 加 50mL 水 搅拌溶解 放冷后 用水稀至 1L
6	氨水	15	浓氨水
7	氨水	6	400mL 浓氨水与 600mL 水混合
8	氨水	2	143mL 浓氨水与 857mL 水混合
9	氨水	0. 5	33mL 浓氨水与 967mL 水混合
10	Ba(OH) ₂	饱和溶液	取 72g Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O 溶于 1L 水中 ,充分搅拌 放 24h 后 , 使用上层清液 注意防止吸收 CO ₂
11	Ca(OH) ₂ (石灰水)	饱和溶液	17g Ca(OH) ₂ 溶于 1L 水中 使用时现配

五、盐溶液

编号	试剂名称	c/(mol/L)	溶剂及配制方法
1	AgNO ₃	1	170g AgNO ₃ 溶于水后稀释至 1L
2	BaCl ₂	0.5	122g BaCl ₂ · 2H ₂ O 溶于水后稀释至 1L
3	CaCl ₂	0.5	109.5g CaCl ₂ · 6H ₂ O 溶于水 稀释至 1L
4	CuSO ₄	2%	20g CuSO ₄ · 5H ₂ O 溶于水后稀释至 1L
5	Na ₂ CO ₃	饱和溶液	溶解 4g Na ₂ CO ₃ 于 25mL 水中
6	Na ₂ CO ₃	0.05	5.3g Na ₂ CO ₃ 溶于水后稀释至 1L
7	NaAc	饱和溶液	53g NaAc · 3H ₂ O 溶于 70mL 热水中放冷稀释至 100mL
8	NaAc	1	136g NaAc · 3H ₂ O 溶于水后稀释至 1L
9	Na ₂ S ₂ O ₃	0.1	24.8g Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O 溶于水后稀释至 1L
10	Na ₂ S ₂ O ₃	0.05	取 5mL 0.1mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ 加 5mL 水混匀
11	NaF	0.1	4.2g NaF 溶于水后稀释至 1L
12	Na ₃ AsO ₃	0.1	13g Na ₃ AsO ₃ 溶于水后稀释至 1L
13	NaHSO ₃	33%	33g NaHSO ₃ 溶于水中 稀释至 100mL ,使用时现配
14	K ₂ CrO ₄	5%	50g K ₂ CrO ₄ 溶于水后稀释至 1L
15	K ₂ Cr ₂ O ₇	0.5	147g K ₂ Cr ₂ O ₇ 溶于水后稀释至 1L
16	K ₄ [Fe(CN) ₆]	0.025	10.5g K ₄ [Fe(CN) ₆] · 3H ₂ O 溶于水 稀释至 1L
17	K ₃ [Fe(CN) ₆]	0.033	11g K ₃ [Fe(CN) ₆] 溶于水 稀释至 1L
18	KI	1	166g KI 溶于水 稀释至 1L
19	KI	4%	40g KI 溶于水 稀释至 1L
20	KMnO ₄	0.05	7.9g KMnO ₄ 溶于水 稀释至 1L
21	NH ₄ Cl	3	162g NH ₄ Cl 溶于水 稀释至 1L
22	NH ₄ NO ₃	5%	5g NH ₄ NO ₃ 溶于水 稀释至 100mL
23	NH ₄ Ac	3	235g NH ₄ Ac 溶于水 稀释至 1L
24	(NH ₄) ₂ CO ₃	1	96g (NH ₄) ₂ CO ₃ 研细 溶于 1L 2mol/L 氨水中(阳离子第 IV 组试剂)
25	(NH ₄) ₂ CO ₃	2	192g (NH ₄) ₂ CO ₃ 溶于水 稀释至 1L
26	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0.25	35.5g (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O 溶于水 稀释至 1L
27	HgCl ₂	0.2	55.6g HgCl ₂ 溶于水 稀释至 1L

(续)

编号	试剂名称	c/(mol/L)	溶剂及配制方法
28	FeCl ₃	0.5	135g FeCl ₃ · 5H ₂ O 溶于水 稀释至 1L
29	Cu(Ac) ₂	0.1g/mL	10g Cu(Ac) ₂ · H ₂ O 溶于水 稀释至 100mL
30	Ba(Ac) ₂	0.1g/mL	10g Ba(Ac) ₂ 溶于水 稀释至 100mL
31	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0.1	22.8g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 溶于水中 稀释至 100mL
32	AgNO ₃	0.1	17g AgNO ₃ 溶于水中 稀释至 1L
33	(NH ₄) ₂ MoO ₄	3%	2.5g (NH ₄) ₂ MoO ₄ · 4H ₂ O 细末加 20g NH ₄ NO ₃ 拌匀 ,加入 80mL 4.5 mol/L HNO ₃ 中 ,搅拌溶解 ,放置 48h ,如有沉淀过滤后使用
34	Hg ₂ (NO ₃) ₂	0.05	28.1g Hg ₂ (NO ₃) ₂ · 2H ₂ O 溶于 500mL 冷水与 10mL 浓 HNO ₃ 的混合液中 ,用水稀释至 1L。配好后加 1 滴金属汞防止 Hg ₂ ²⁺ 被氧化
35	SnCl ₂	0.25	56.5g SnCl ₂ · 2H ₂ O 溶于 100mL 浓 HCl 溶液及 80mL 水的溶液中 ,用水稀释至 1L 并加少许 Sn 粒防止 Sn ²⁺ 被氧化
36	CaCl ₂	0.5	109.5g CaCl ₂ · 6H ₂ O 溶于水 稀释至 1L
37	ZnSO ₄	饱和溶液	水
38	NH ₄ SCN	饱和溶液	水
39	H ₂ O ₂	3%	100mL 浓 H ₂ O ₂ (30%)用水稀释至 1L
40	Pb(Ac) ₂	0.25	95g Pb(Ac) ₂ · 3H ₂ O 溶于 500mL 水及 10mL 冰 HAc 中 ,再用水稀释至 1L
41	Na ₂ Pb(OH) ₄		取 10mL 0.25 mol/L Pb(Ac) ₂ 溶液滴加 2mol/L NaOH 至生成白色沉淀又溶解
42	FeSO ₄	25%	25g FeSO ₄ · 7H ₂ O 溶于 50mL 水及 5mL 1mol/L H ₂ SO ₄ 中 ,再用水稀释至 100mL
43	Co(NO ₃) ₂	0.5	140g Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O 溶于水 稀释至 1L
44	MnSO ₄	0.5	123.2g MnSO ₄ · 7H ₂ O 溶于水 稀释至 1L
45	NaBrO	0.25	50mL 新配的溴水滴加 2mol/L NaOH 至溶液变为无色约 50mL)
46	Mg(NO ₃) ₂ - NH ₄ NO ₃		128g Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O 和 160g NH ₄ NO ₃ 溶于水中 ,加 50mL 浓氨水 ,用水稀释至 1L
47	Na ₃ Co(NO ₂) ₆	0.1	230g NaNO ₂ 溶于 500mL 水中 ,加入 16.5mL 6mol/L HAc 及 30g Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O ,静置过夜 ,过滤 ,滤液用水稀释至 1L

(续)

编号	试剂名称	c/(mol/L)	溶剂及配制方法
48	Co(NO ₃) ₂ - HN ₄ SCN		2g Co(NO ₃) ₂ 和 1g NH ₄ SCN 溶于 5mL 水中
49	亚硝酰铁氰	3%	3g Na ₂ [Fe(CN) ₅ · NO] · 2H ₂ O 溶于水 稀释至 100mL
50	醋酸铀酰锌		10g UO ₂ (Ac) ₂ · 2H ₂ O 溶于 5mL 冰醋酸及 20mL 水的混合液中 稀释至 50mL(溶液 a)。30g Zn(Ac) ₂ · 2H ₂ O 溶于 5mL 冰 HAc 及 20mL 水中 ,稀释至 50mL(溶液 b)。将溶液 a 与溶液 b 混合 ,加 0.5g NaCl 结晶 ,放置 24h 后把析出的沉淀过滤除去
51	I ₂ 液	0.05	12.7g I ₂ 及 25g KI 溶于尽可能少的水中 ,再稀释至 1L
52	I ₂ 液	0.005	取 10mL 0.05 mol/L I ₂ 液用水稀释至 100mL
53	Cl ₂ 液	约 0.1	100mL 水用 Cl ₂ 气饱和
54	奈斯勒试剂		115g HgI ₂ 80g KI 溶于水中 ,稀释至 500mL。然后 ,加 500mL 6mol/L NaOH ,放置 ,取清液于棕色瓶中 ,在暗处贮存

六、有机试剂

编号	试剂名称	ρ _B (g/L)	溶剂及配制方法
1	硫代乙酰胺	50	5g CH ₃ CSNH ₂ 溶于水 ,并稀释至 100mL
2	氨基乙酸	50	5g NH ₂ CH ₂ COOH 溶于水 ,并稀释至 100mL
3	酚酞 - Na ₂ CO ₃		1mL 0.05 mol/L Na ₂ CO ₃ 溶液加 2mL 5g/L 酚酞酒精溶液 ,再加 10mL 水混匀。用时新配
4	甲基紫	1	水溶液。用时新配
5	罗丹明 B	0.1	水溶液
6	百里酚蓝	0.1	乙醇溶液
7	四苯硼化钠	1	3.4g Na[B(C ₆ H ₅) ₄]溶于 100mL 水中 ,用时新配
8	甲基橙	0.1	水溶液
9	玫瑰红酸钠	5	水溶液。用时新配
10	品红	1	水溶液
11	无色品红		取 1g/L 品红溶液 ,滴加 NaHSO ₃ 至红色褪去
12	PAN	1	乙醇溶液
13	溴百里酚蓝	1	0.1g 溴百里酚蓝溶于 100mL 20% 的乙醇中
14	茜素 S	1	水溶液

(续)

编号	试剂名称	$\rho_B(\text{g/L})$	溶剂及配制方法
15	丁二酮肟	10	乙醇溶液
16	红胺酸 $(\text{H}_2\text{NCS})_2$	10	乙醇溶液
17	GBHA	2	无水乙醇溶液
18	对氨基苯磺酸		0.5g 溶于 150mL 2mol/L HAc 中
19	α - 萘胺		0.3g α - 萘胺溶于 20mL 水中 ,煮沸加 150mL 2mol/L HAc
20	铝试剂	10	水溶液
21	EDTA	1	37.2g EDTA 溶于水 稀释至 1L 水溶液
22	邻二氮菲	5	水溶液
23	茜素 S - $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$		0.1g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶于 20mL 浓 HCl 溶液中 ,用水稀释至 100mL ,再注入 100mL 1g/L 茜素 S 溶液
24	硫脲	25	水溶液
25	镉试剂	0.2	0.02g 镉试剂溶于 100mL 0.02mol/L KOH 溶液中
26	铬变酸	1	0.02g 铬变酸加 20mL 浓 H_2SO_4 温热溶解
27	铬黑 T	1	0.1g 铬黑 T 溶于 75mL 三乙醇胺及 25mL 无水乙醇中
28	淀粉溶液		1g 淀粉用水调成糊状 ,倒入 100mL 沸水中 ,再煮沸数分钟
29	8 - 羟基喹啉	20	2g $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ 溶于 100mL 2mol/L HAc 中
30	$\text{Cu}(\text{Ac})_2$		3g $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于水稀释至 100mL
31	联苯胺		1g 联苯胺溶于 100mL 2mol/L HAc 中 ,使用 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ - 联苯胺试剂时 将上面 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 及联苯胺等体积混合
32	氨基磺酸 $(\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH})$		0.5g 溶于 100mL 水中
33	镁试剂 I	0.01	0.001g 镁试剂 I 溶于 100mL 2mol/L NaOH 溶液中
34	甲醛		36% ~ 38%
35	靛蓝	10	0.1g 靛蓝溶于 10mL 浓 H_2SO_4 中
36	酒石酸	1mol/L	15g 酒石酸溶于水 中 ,并稀释至 100mL

思考题

试设计下列混合离子的分离鉴定方法。

- ① Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 。
- ② Ag^{+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 。

第五章 物质的分离和提纯

通过化学反应制备或从天然物质中提取得到的产物往往是混合物,需要分离和提纯才能得到最终产品。常用的分离和提纯方法有蒸馏、分馏、过滤、重结晶、升华、萃取、离子交换及各种色谱技术等。根据产品的性质和要求,选择适当的分离和提纯方法,最终可以达到产品精制的目的。

第一节 常压蒸馏

【本节内容】

1. 常压蒸馏的基本原理
2. 常压蒸馏分离的操作技术

常压蒸馏是分离和提纯液态化合物常用的方法之一。利用蒸馏技术,既可使挥发性物质与不挥发性物质分离,又可将沸点不同的物质(沸点一般相差 30℃ 以上)分离。

一、原理

当液体被加热时,液体分子不断逸出形成气体分子,即蒸气。蒸气在液面上方达到饱和,成为饱和蒸气,此时,加在液体表面的压力称为饱和蒸气压。当它与环境压力相等时,液体开始沸腾,此时的温度称为该液体的沸点。常压蒸馏指在常压(0.1MPa 或一个大气压下)下将液体加热至沸腾变成蒸气,蒸气经冷凝管冷凝成液体,被收集到容器中的过程。

将两种挥发性液体混合物进行蒸馏,在沸腾的温度下,由于各组分具有不同的挥发度,在溶液的上方,蒸气的组成与液相的组成不同,蒸气中低沸点组分(挥发度较高的物质)相对含量较大,而在液相中含量较小,当蒸气冷凝时,就可先得到低沸点组分含量高的馏出物,沸点较高的物质随后蒸出,不挥发物质留在蒸馏瓶中,这就是一次简单蒸馏。

通常,两种组分的沸点相差 30℃ 以上且不形成共沸物时,利用简单蒸馏方法就能进行分离。如果混合液中各组分沸点相差较小,要使组分完全分离,必须采取其他蒸馏方法。

采用常压蒸馏进行分离时,为了避免许多化合物遇高温分解以及考虑到操作的安全性等,一般要求蒸馏温度不超过 150℃。

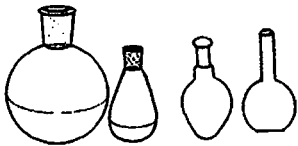
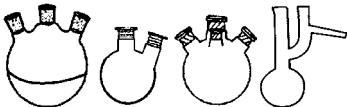
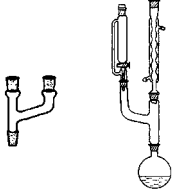
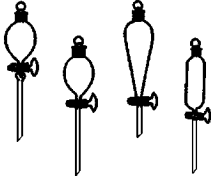
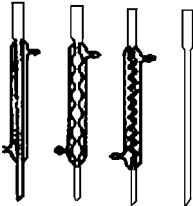
一个纯净的液态物质在一定的大气压下具有固定的沸点,因此常压蒸馏可用来测定纯净液体化合物的沸点。如果被测物质的沸点发生变化,说明该物质不纯,如果混合物能形成共沸物,此时的沸点是该混合物的共沸点。共沸混合物所形成的气相和液相的组成完全相同,因此不能用蒸馏的方法进行分离。

二、常用磨口玻璃仪器

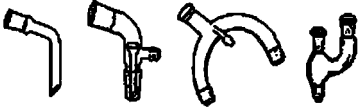
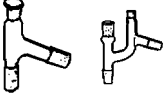
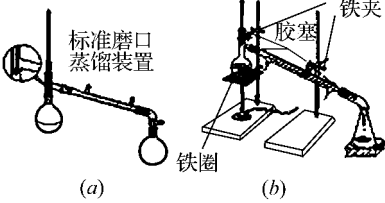
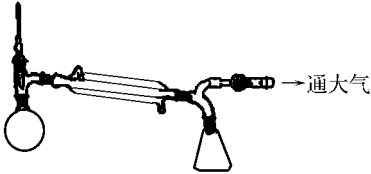
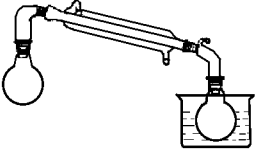
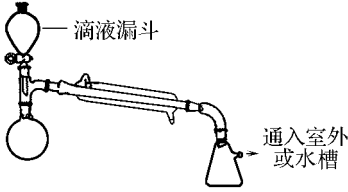
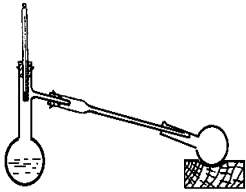
1. 磨口玻璃仪器

有机化学实验经常用到标准磨口玻璃仪器。标准磨口玻璃仪器(简称标准口玻璃仪器)是具有标准内磨口或外磨口的玻璃仪器。使用时根据实验的需要选择合适的容量和口径。相同编号的磨口仪器,它们的口径是统一的,连接是紧密的,使用时可以互换,利用不同的仪器可以组装适合各类有机反应的实验装置。根据需要,标准磨口制作成不同的大小。通常以整数数字表示标准磨口的系列编号,如 10、12、14、19、24、29、40、50(单位 mm)等型号,一般实验常使用 14、19、24 号磨口仪器,表 5 - 1 列出了常见蒸馏玻璃仪器及实验装置的主要用途。

表 5 - 1 标准口玻璃仪器及部分实验装置

名 称	示 意 图	用 途
圆底烧瓶、茄形烧瓶、梨形烧瓶、平底烧瓶		常用规格有 25mL、50mL、100mL、250mL、500mL,100mL ~ 500mL 常用于合成反应、回流中,25mL ~ 50mL 常用做接受瓶。平底烧瓶不耐压,因而不适于减压蒸馏
多口烧瓶 克氏烧瓶		用作反应瓶,多口烧瓶可以装温度计、搅拌器、加料管或冷凝管等
磨口锥形瓶、吸滤瓶		磨口锥形瓶与牛角管连接,接受蒸馏馏分,吸滤瓶用于吸收气体或减压抽滤
Y 形管及滴加液体的回流实验装置		可同时连接回流管、滴液漏斗和温度计等
由左至右依次为滴液漏斗、球形漏斗、梨形漏斗和直形漏斗		规格以毫升表示:50mL、100mL、250mL、500mL、1000mL。分液漏斗用于分离两种互不相溶的液体,滴液漏斗用于制备反应中滴加液体。磨口塞应原配使用,不可加热
由左至右依次为直形、球形、蛇形和空气冷凝管。其规格以全长表示:320mm、370mm、490mm		用于冷却蒸馏出的液体。不可骤冷骤热。空气冷凝管用于产品沸点高于 140 时蒸馏使用;直形冷凝管用于普通蒸馏装置;球形冷凝管用于回流装置,蛇形冷凝管冷凝效果优于直形

(续)

名 称	示 意 图	用 途
牛角管、真空接液管(单尾、多尾)、加料管		用于普通蒸馏、减压蒸馏,与冷凝管连接将蒸馏馏分引入接受器中
普通蒸馏头、减压蒸馏头		用于减压蒸馏装置
磨口温度计		用于标准磨口装置中
常压(普通)蒸馏装置		用于样品的一般分离
带干燥管的蒸馏装置		用于产物易潮解的样品蒸馏
易燃、有毒的蒸馏装置		用于易挥发、易燃或有毒液体的蒸馏
连续蒸馏装置		通过滴液漏斗,可随时加入原料,用于易挥发、易燃液体的蒸馏
高沸点蒸馏装置		用于高沸点(高于 140)物质的蒸馏

标准磨口玻璃仪器使用时应注意：

① 使用标准磨口玻璃仪器时，应轻拿轻放。

② 不能用明火直接加热玻璃仪器，用电炉加热时应垫石棉网。

③ 玻璃仪器使用完后，应及时清洗干净，特别是标准磨口仪器放置时间太久，容易粘结在一起，很难拆开。如果发生此情况，可用热水煮粘结处或用热风吹磨口处，使其膨胀而脱落。还可用木槌轻轻敲打粘结处。玻璃仪器最好自然晾干。

④ 仪器的磨口处要干净，不能粘有固体物质。清洗时，应避免用去污粉擦洗磨口。否则，会使磨口连接不紧密，甚至会损坏磨口。

⑤ 安装仪器时，应做到横平竖直，磨口连接处不应受到歪斜的应力，以免仪器破裂。

⑥ 一般使用时，磨口处无需涂润滑剂，以免粘有反应物或产物。但是反应中使用强碱时，则要涂润滑剂，以免磨口连接处因碱腐蚀而粘结在一起，无法拆开。当减压蒸馏时，应在磨口连接处涂润滑剂（真空脂），保证装置密封性好。

2. 蒸馏装置

常压蒸馏装置如表 5 - 1 中所示。主要由加热装置、蒸馏烧瓶、蒸馏头、温度计、温度计套管、直形冷凝管、接管管、接受瓶、尾气管等组装而成。

(1) 蒸馏烧瓶

液体在瓶内受热气化，蒸气由蒸馏头侧管馏出。普通蒸馏装置除用带侧管的蒸馏烧瓶和配有蒸馏头的标准口圆底烧瓶外，在实验室中还经常用长颈圆底烧瓶和短颈圆底烧瓶，用于产物沸点低于 120 和高于 120 时。根据被蒸馏液的体积选择蒸馏瓶的大小，通常液体体积不超过蒸馏瓶容积的 2/3，不少于 1/3。

(2) 冷凝器

蒸气在此处冷凝。液体的沸点高于 140 时，选用空气冷凝管，低于 130 时，用水冷凝管。但一般不选用球形冷凝管，因为球的凹部会存有馏出液，难以确保所需产物的纯度。

(3) 接收器

通常用小口圆底容器（如圆底烧瓶或梨形瓶）或锥形瓶，收集冷凝后的液体。接收器应与大气相通。

此外，要使用校正过的温度计，量程应当高于液体的沸点，但不应过高，过高会引入误差。根据被蒸馏液的沸点、可燃性，采用适当的加热装置。沸点在 80 以下者通常采用水浴，80 以上者往往采用油浴或空气浴。油浴中应放温度计，以便及时调节，防止温度过高。空气浴就是将烧瓶离开石棉网 1cm ~ 1.5cm，周围用石棉布包裹即可。另外还可采用带调压控温的电加热套作为加热装置更为方便。

三、仪器的安装（以表 5 - 1 蒸馏装置为例）

安装仪器的顺序是从加热一端开始，自下而上，从左到右连接。装配好的仪器，从侧面观察，应处于垂直平面，稳定安全，便于操作。

① 在实验台上平行摆放两个铁架台，铁架台应在将要安装的仪器一侧。仪器的磨口必须要清洁干净。

② 安装蒸馏烧瓶应以热源的高度为准，固定圆底烧瓶下的铁圈位置，然后将圆底烧

瓶用铁夹固定在铁架台上。铁夹不宜夹得太紧或太松,稍用力能转动烧瓶即可(其他仪器也是如此)。夹烧瓶的铁夹应套上橡皮管,不要直接和玻璃仪器接触,铁圈上面垫有石棉网。在装配其他部分时,不宜再改变烧瓶的位置。

③ 将温度计插入温度计套管中,并使温度计的水银球上缘与蒸馏支管的下缘在同一水平线上。水银球位置偏高,测量的温度则偏高,反之,则偏低。

④ 用另一铁架台上的铁夹固定冷凝管,调整冷凝管的位置和角度,使蒸馏头支管与冷凝管在同一轴心线相连接,铁夹固定冷凝管的中部。通冷凝水的胶管按下入上出冷凝水的顺序连接到冷凝管上,不可倒装。

⑤ 检查蒸馏头与冷凝管是否在同一轴线上,并注意各连接部位是不是装配紧密、稳固、不漏气。

⑥ 安装接受管和接受瓶。接受管的支管不得封闭,否则会引起爆炸。在接受管的支管上接一根长橡皮管,并将其通入吸收瓶中或室外。对于沸点较低的馏出物,可把接受瓶放在冷水浴或冰水浴中。

四、蒸馏操作

① 取下温度计套管,用长颈漏斗将样品注入蒸馏烧瓶中,如用短颈漏斗或不用漏斗时,必须沿瓶颈支管口对面的器壁慢慢倾入,以免液体流入支管。

② 加入 2 粒~3 粒沸石或无釉瓷片,以保证蒸馏平稳进行,装好温度计,并检查装置的气密性。

③ 先通冷凝水后再加热,初始时应先用小火,然后逐渐加大火力,使液体沸腾,此时要注意观察液体气化情况。当蒸气上升到温度计的水银球部时,温度计读数开始急剧上升,水银球部出现液滴,调整加热程度,使馏分等速蒸出,通常以馏出速度每秒 1 滴~2 滴为宜。速度太慢耗时过多,太快则影响分离效果。在蒸馏过程中,温度计水银球上应始终附有冷凝的液滴,以保持气液两相平衡,此时的温度即为馏出液的沸点。如果发现水银球上无液滴,一种情况可能是系统内气液未达到平衡,此时应调大火力;另一种情况可能是过热,温度已超过沸点,此时应调小火力。

④ 记下第一滴馏出液落入接受器时的温度,并收集所需温度范围的馏分。至少要准备两个接受瓶,当温度未达到物质的沸点范围(沸程),此时接受的是沸点较低的前馏分,当温度上升至物质的沸点范围且恒定时,需要更换接受瓶,进行收集,此时的馏分即为产物。馏分的沸程越窄,说明产品的纯度越高。

⑤ 当温度超过沸程时,即可停止接受。如果混合液中只有一种组分需要收集时,蒸馏瓶内留有的少量液体即为馏尾。进行多组分蒸馏时,第一组分蒸完后,温度上升到第二组分沸程前馏出的液体,则既是第一组分的馏尾,又是第二组分的馏头,当温度稳定时,接收第二组分。当组分全部蒸完后,瓶内应留有少量残液,一定不能蒸干。

⑥ 停止加热,待温度降至 40℃ 左右时,关闭冷凝水(注意不可颠倒操作顺序),然后取下接受瓶,对所有馏分进行称量。

五、仪器的拆卸

蒸馏装置的拆卸顺序与安装顺序相反。

① 取下接收管 松开固定冷凝管的铁夹 取下冷凝管 并拆下冷凝管上的胶管。

② 取下温度计 将蒸馏头与烧瓶连接旋松 取下蒸馏头 最后取下烧瓶 残留废液倒入废液缸中集中进行处理。

③ 及时清洗仪器并干燥。

六、注意事项

① 应根据待蒸馏液体的体积选择大小合适的蒸馏瓶 如蒸馏瓶过大 残留的液体则多 产品损失大 蒸馏瓶过小 影响分离效果。因此 一般选择液体体积占蒸馏瓶容积的 $1/3 \sim 2/3$ 即可。

② 加热前 要加入沸石 若已加热 发现未加沸石 要待液体稍冷(低于沸腾温度)后再加入沸石 千万不要在沸腾时或接近沸腾的溶液中加入沸石 这样会引起暴沸。如果加热中断 再加热时 应重新加入新的沸石 因为原来沸石的小孔已被液体充满 起不到气化中心的作用。

③ 当蒸馏挥发性和易燃性液体时 不能用明火加热 以免引起火灾。

④ 有污染的气体要在接收管的支管上接一根长橡皮管 将橡皮管的另一端与吸收装置连接。无污染的气体可直接排出室外。

⑤ 对于乙醚等易生成过氧化物的化合物 蒸馏前应进行检验 如有过氧化物 务必除去后方可蒸馏。

⑥ 蒸馏过程中如要向烧瓶中加入液体 必须停止加热后方可进行 而且不得中断冷凝水。

⑦ 当冷凝管处于热的状态 需要通入冷凝水时 应缓慢通入 以防冷凝管骤冷而破裂。

⑧ 如果蒸馏出的产品易受潮分解 可在接收管上连接一个氯化钙干燥管 以防湿气侵入 如果蒸馏的同时还放出有毒气体 则需装配气体吸收管 但须注意蒸馏体系不能封闭 见表 5-1。

⑨ 蒸馏瓶中的液体不能蒸干 以防止爆炸等意外事故发生。

⑩ 停止蒸馏时 先停止加热再关冷凝水。

⑪ 若同一实验台上有两组以上同学同时进行蒸馏操作 且彼此距离较近时 每两套装置间必须是蒸馏瓶靠蒸馏瓶或是接受瓶靠接受瓶 避免着火危险。

⑫ 若用电加热套加热 加料时应避免液体洒落到电热套内。

【技能训练】

训练 5-1 工业乙醇的蒸馏

一、训练目的及要求

1. 学会蒸馏装置的选择、安装和拆卸
2. 掌握蒸馏分离法提纯乙醇 熟练掌握简单蒸馏的基本操作

二、主要仪器与试剂

仪器 圆底烧瓶(100mL)、克氏蒸馏头、直形冷凝管、接液管、锥形瓶、温度计、温度计

套管、长颈漏斗、量筒、电加热套。

试剂：乙醇(工业品)、沸石。

三、实验步骤

按表 5 - 1 中示意图将蒸馏装置安装好 ,量取 60mL 工业乙醇通过漏斗倒入 100mL 蒸馏瓶中 ,加入 2 粒 ~3 粒沸石以形成汽化中心 ,使沸腾平稳 ,防止暴沸。从冷凝器下口缓缓通入冷水后 ,开始加热 ,待液体沸腾 ,蒸气上升 ,调低加热套电压 ,使蒸气平稳上升至温度计水银球部位。此时温度计读数迅速上升 ,当温度计水银球上的液滴与蒸气平衡并流入冷凝器时 ,控制电加热套电压使接收管馏出液以每秒 1 滴 ~2 滴为宜。当达到预期温度 77 且温度计显示温度稳定时 ,取下前馏分接受瓶 ,换上洁净干燥的接受瓶 ,保持加热套电压 ,收集 78 左右的馏分。当温度突然下降 ,不再有馏出液时 ,表示该组分蒸完。此时蒸馏瓶中应剩有少量残液。停止加热 ,取下电热套 ,稍冷后关闭冷凝水。取下接受瓶 ,按顺序拆除装置。量出所收集的馏分体积 ,计算产率。回收产品 ,洗净仪器备用。

思考题

1. 水银球位置上下的改变对温度测量有何变化 ?
2. 沸石在蒸馏中的作用是什么 ?

第二节 减压蒸馏

【本节内容】

1. 减压蒸馏的基本原理
2. 减压蒸馏的操作

一、原理

减压蒸馏适用于分离沸点较高的物质(一般大于 150) ,以及在普通蒸馏时 ,还没达到沸点温度就已分解、氧化或聚合的物质的纯化。人们通常把低于一个大气压的气态空间称为真空。因此减压蒸馏亦称为真空蒸馏。真空一般分为以下几个范围 :

粗真空 < 101. 325kPa ~ 1. 33kPa

低真空 < 1. 33kPa ~ 0. 133Pa

高真空 < 0. 133Pa ~ $0. 133 \times 10^{-5}$ Pa

液体的沸点随外界压力的降低而下降 ,通过减压使蒸馏环境的压力(即被蒸馏物体表面压力)降低 ,从而使被蒸馏液体的沸点降低 ,使液体在较低的温度下沸腾而被蒸馏出来。蒸馏系统内的真空度越高 ,被蒸馏液体的沸点就越低。在减压下沸点与压力的关系可以近似地用下列公式表示 :

$$\lg P = A + B/T$$

式中 P——蒸馏压力 ;

T——沸点(热力学温度) ;

A、B——常数。

以 $\lg P$ 为纵坐标 $1/T$ 为横坐标,可近似地得到一条直线。用两组已知的压力和温度数据可算出 A 和 B 的数值,再将所选择的压力代入上式,即可算出液体在此压力下的沸点。实际上,许多物质的沸点变化与上述公式不符,要通过实验来确定,这是因为沸点的变化往往由分子在液体中的缔合程度所决定。

我们可参考图 5-1 所示的沸点-压力的经验曲线图找出某一物质在一定压力下的沸点。例如,已知水在常压时沸点为 100°C 。当系统减压至 2666Pa (20mmHg) 时,把 B 线 100°C 的点与 C 线 20mmHg 的点连成直线并延长与 A 线相交,该交点就是 20mmHg 时水的沸点,约为 70°C 。

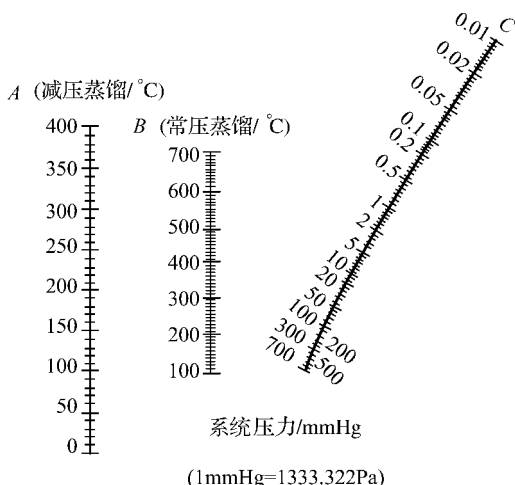


图 5-1 沸点-压力近似关系图

压力与沸点的关系有以下经验规律：

- ① 压力从常压降低到 2666Pa (20mmHg) 时,大多数有机化合物的沸点下降 $100^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。
- ② 压力在 $1333 \sim 3332\text{kPa}$ ($10\text{mmHg} \sim 25\text{mmHg}$) 之间,大体上压力每相差 133Pa (1mmHg) 沸点相差约 1°C 。

二、减压蒸馏装置

减压蒸馏装置主要由蒸馏、抽气、减压保护和压力测定 4 个部分组成,如图 5-2 所示。

1. 蒸馏部分

蒸馏部分由耐压的圆底烧瓶、克氏蒸馏头、冷凝管、接收管、接收瓶组成。减压蒸馏瓶的选择一般以被蒸馏物体积不超过蒸馏瓶容积的 $1/2$,不少于其 $1/3$ 为宜。克氏蒸馏头有两个颈,可以避免减压蒸馏时,瓶内液体由于沸腾冲入冷凝管中。蒸馏头的一端插入一根很细的毛细管,其下端距瓶底 $1\text{mm} \sim 2\text{mm}$ 。在毛细管上端套上一小段乳胶管,管内插入一段细铁丝,管上夹一个螺旋夹,通过螺旋夹调节进入烧瓶的空气量,使空气呈微小气泡冒出,起到气化中心和搅拌的作用,以防止暴沸。若被蒸馏液容易发生氧化,通入氮气

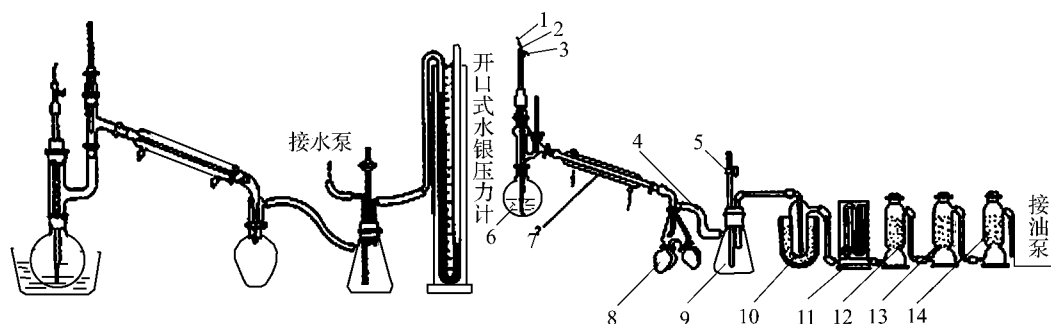


图 5-2 减压蒸馏装置

1—细铁丝；2—乳胶管；3—螺旋夹；4—真空胶管；5—三通旋塞；6—毛细管；7—冷凝管；8—接受瓶；
9—安全瓶；10—冷却阱；11—压力计；12—无水氯化钙；13—氢氧化钠；14—石蜡片。

进行保护。

减压蒸馏的冷凝管的选择与常压蒸馏相同。如蒸馏少量沸点很高的液体，可以不用冷凝管，使蒸馏头直接插入接管。为了减少散热，可用石棉布包住蒸馏头。接管要带有支管，与抽气系统相连。减压蒸馏常用多尾接管，每个分管各连接一个接收瓶，通过转动接管，收集不同的馏分。

在减压蒸馏装置中，不能使用薄壁、平底等不耐压的玻璃仪器（如锥形瓶、平底烧瓶）。仪器上不能有裂纹，因为系统内外的压力差别很大，缺损的地方可引起内向爆炸，冲入的空气会粉碎整个蒸馏装置。进行减压蒸馏操作时，一定要戴防护眼镜，采取必要的措施。

2. 抽气部分

实验室获得粗真空一般用油泵，获得低真空用机械泵，获得高真空要用机械真空泵与油扩散泵并用。

① 水泵抽气。用水泵降低系统内压力的减压蒸馏，即为水泵减压蒸馏。水泵所能达到的最低压力，理论上为当时水的蒸气压。其蒸气压与水温有关，温度高时蒸气压大。实际上一般可达 $9.3 \times 10^2 \text{ Pa} \sim 29 \times 10^2 \text{ Pa}$ 。目前有一种水循环泵代替简单的水泵，它还可提供冷凝水，这对于节约用水很有好处。

② 油泵抽气。用油泵降低系统内压力的减压蒸馏即为油泵减压蒸馏。适用于要求真空度较高的减压蒸馏。油泵的效能取决于泵的结构以及泵油的好坏，较好的油泵可使真空度达到 13.3 Pa 甚至 0.13 Pa 。蒸馏时如果有挥发性的有机溶剂溶入油泵，会增加油的蒸气压，降低泵的真空效能，水蒸气进入油泵与泵油形成粘稠的乳浊液，使油泵不能正常工作，酸气会腐蚀油泵的机件，因此，使用时，应加吸收装置保护油泵。

3. 减压保护系统

当用油泵进行减压时，为了保护油泵，在油泵与接收瓶之间要安装保护系统，保护系统由 3 部分组成：

① 为避免挥发性有机溶剂和烃类物质溶于泵油中，需装配的冷却阱及盛有石蜡片的吸收塔。冷却阱一般放在盛有冷冻剂的广口瓶中，冷冻剂常选用冰—水、冰—盐、干冰—丙酮等。

② 避免酸性蒸气对泵体机件的腐蚀而装配的盛有碱性物质(如颗粒氢氧化钠)的吸收塔。

③ 为避免冷却后的水汽与油混合破坏泵的正常工作的,应装配盛有氯化钙或硅胶等干燥剂的吸收塔。

此外,在接收器和冷却阱之间应装有安全瓶,瓶上的两通活塞用于调节系统内的压力及解除真空时放气用,同时能防止油泵倒吸,起缓冲作用。

4. 测压装置

用来测量系统压力的压力计有金属和玻璃制两种。常用的为水银压力计,包括封闭式和开口式两种。如图 5-3(a)所示的是开口式水银压力计,一端接在安全瓶或冷却阱上,另一端通大气。当系统稳定时,U形管中水银柱高度的差值即为大气压力与系统内压之差,因此蒸馏体系内的真空度应为大气压力与水银柱差的差值。此种压力计的优点是测得的压力比较准确。读取开口式水银压力计读数的方法是:根据大气压力计读取压力 p ,体系的压力 p_0 ,按下式计算水银压力计的汞柱高度差 Δh 。

$$\Delta h = \frac{p - p_0}{133.29}$$

式中 p_0 ——体系的压力,Pa;

p ——实验时的大气压力,Pa;

Δh ——水银压力计的汞柱高度差,mm。

如图 5-3(b)所示的是封闭式水银压力计,它比开口式水银压力计轻巧,读数方便,但准确性不如开口式水银压力计。

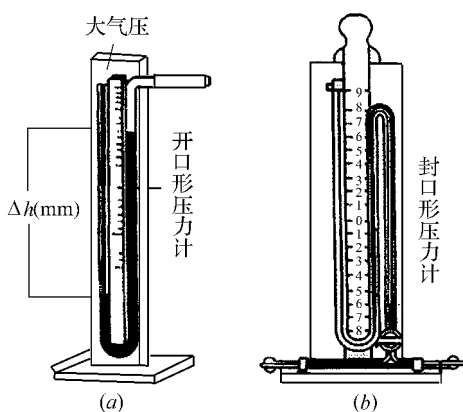


图 5-3 水银压力计

还有一种金属制压力表,其测压的准确度由机械设备的精密度决定。一般所测压力都不太准确,但它具有体积小、不易损坏、使用安全等优点。适合于对压力的准确度要求不高的测量。

三、减压蒸馏操作

① 选择合适热浴,按图 5-2 所示装配仪器,加入被蒸馏液体。减压蒸馏系统必须十分严密,各连接处所用橡皮管要耐压。玻璃仪器磨口处用真空脂涂抹均匀,注意不可涂得

太多,以防堵塞活塞孔或污染物料,而太少又容易漏气。必要时可用固体石蜡密封连接处,方法是将固体石蜡加热熔融,趁热用滴管滴在需要密封的部位。

② 开泵抽气 检查系统的气密性(即空试)。方法是:将毛细管上的螺旋夹旋紧,打开安全瓶上的二通旋塞,开启真空泵抽气,逐渐关闭二通旋塞,从压力计上观察系统内压力是否符合要求,若达不到所需值,说明体系漏气,应分段查出漏气部位,在解除真空后将漏气部位重新涂上真空脂或固体石蜡。重新空试,直至体系内所能达到的压力低于或等于所需值。

③ 调节毛细管上的螺旋夹,使液体中有连续不断的小气泡冒出,调节二通旋塞,以达到所需的真空度。

④ 待压力稳定后,开启冷凝水并加热热浴。加热时,蒸馏瓶至少应有 $2/3$ 没入热浴中,在热浴中插入一支温度计,控制热浴温度比待蒸液体的沸点高出 $20 \sim 30$,加热速度不要太快,保持蒸馏速度为 $1 \sim 2$ 滴/s。

⑤ 蒸馏过程中,应密切注意蒸馏情况,观察温度和压力的变化,及时调节系统内压,保持真空度稳定,经常记录压力和相应的沸点值,及时收集不同沸点范围的馏分。

⑥ 蒸馏完毕后,先撤掉热源,再关上冷凝水,稍冷后,打开毛细管上的螺旋夹,慢慢打开二通旋塞,解除真空,使系统的内外压保持一致,停泵,取下接受瓶,拆除仪器。

四、注意事项

① 减压蒸馏装置应选用耐压的玻璃仪器,切忌使用薄壁或有裂纹的玻璃仪器,尤其不能使用平底瓶。

② 操作中,应戴上护目眼镜,防止仪器炸裂时伤害眼睛。

③ 蒸馏过程中,水银压力计的活塞应经常关闭,观察压力时打开,记录完毕后关上,以免系统内压力突变,水银破管洒出。

④ 如有水银洒落,应立即收集起来,盛在小口容器中,加水密封,待以后处理。

⑤ 每次蒸馏前,应检查毛细管,如有堵塞,须更换新的毛细管。

⑥ 蒸馏过程中,毛细管折断或堵塞应立即更换,但必须在停止加热,解除真空后进行。

⑦ 如使用油泵抽真空,应在启动之前,用手转动油泵的皮带轮,检查是否能正常转动,如不能正常转动必须检修,不得启动,否则容易烧坏电机。

【技能训练】

训练 5 - 2 苯甲酸乙酯的减压蒸馏

一、训练目的及要求

1. 学会减压蒸馏装置的选择、安装和拆卸
2. 熟练掌握减压蒸馏的基本操作
3. 学会使用压力计,准确测定体系压力
4. 掌握保护油泵的装置内容

二、主要仪器与试剂

仪器 圆底烧瓶、克氏蒸馏头、直形冷凝管、双头真空接液管、茄形瓶(2只)、温度计、温度计套管、抽滤瓶、固定槽式大气压力计、油泵、冷(却)阱、吸收瓶(3只)、封闭式水银压力计、热浴等。

试剂 冰-水混合物、无水氯化钙、液体石蜡、氢氧化钠、石蜡片、苯甲酸乙酯。

三、实验步骤

减压蒸馏装置的安装按图 5-2 减压蒸馏装置进行安装。

1. 蒸馏系统

① 依热源高度 将圆底烧瓶用铁夹固定在热源上方,使烧瓶的圆球部有 $2/3$ 浸入到浴液中。

② 将克氏蒸馏头磨口接头均匀地涂上一薄层真空油脂,安装在烧瓶上并旋转,使之严密。从克氏蒸馏头上口,插入一根下端拉成毛细管的玻璃管,毛细管下端应尽量靠近烧瓶底部。

③ 在玻璃管上口套一乳胶管,在乳胶管内插一细铁丝,并用螺旋夹夹住乳胶管。通过调节螺旋夹的松紧,可控制体系的进气量。

④ 温度计固定在温度计套管上,插入克氏蒸馏头的支管内。温度计水银球的上缘应与克氏蒸馏头的侧支管的下切口平行。

⑤ 将冷凝水进出口套上乳胶管,用铁架台上的铁夹固定冷凝管中部,不要加紧,以便调整冷凝管的位置,将冷凝管与克氏蒸馏头的侧支管连接,并旋动冷凝管,使接口封严,然后用铁夹固定好冷凝管。

⑥ 在接液管的支管口上接一根耐压橡皮管,将接液管与冷凝管连接,并旋动使之密封。

⑦ 将茄形瓶与接液管连接,旋动茄形瓶使接口密封。

2. 保护系统

① 将吸收瓶分别用氧化钙、氢氧化钙、石蜡片填装,填装量应不超过吸收瓶容积的 $2/3$ 。

② 将冷阱放在盛有冰-水混合物的杜瓦瓶里或大烧杯中。

③ 用耐压橡皮管连接抽滤瓶、冷阱、封闭式水银压力计、氯化钙吸收瓶、氢氧化钙吸收瓶、石蜡吸收瓶,石蜡吸收瓶的上口与油泵相连接。

④ 把接液管的支管口用耐压橡皮管与安全瓶连接起来。

3. 空试系统的密封性

将泵打开,把安全瓶上的放空阀关闭,拧紧毛细管上的螺旋夹,待压力稳定后,观察压力计(表)上的读数是否达到约 1.3KPa (10mmHg),并能稳定。若不稳定,说明系统有漏气。应排除漏气,重新空试,直到压力稳定并达到所要求的真空度。

4. 减压蒸馏操作

① 经检查,实验装置符合要求以后,慢慢旋开安全瓶上活塞(一定要小心打开,否则封闭式压力计中水银急剧上升,有冲破压力计的危险),使系统恢复到常压状态,关泵。

取下毛细管 将 20mL 苯甲酸乙酯通过长颈漏斗加入圆底烧瓶中 ,小心插上毛细管。开泵抽气 再缓慢关闭安全瓶上的活塞 ,调整毛细管上的螺旋夹 ,使毛细管在液体中产生连续平稳的小气泡。

② 开启冷凝水 ,调节安全瓶上活塞 ,使系统内压力达到所需要的真空度。用热源加热 ,控制浴温比蒸馏液体的沸点高出 20 ~ 30 ,使流出速度为每秒 1 滴 ~ 2 滴 ,当系统达到稳定时 ,立即记下压力和温度。密切注意蒸馏情况并记录压力、沸点等数据 ,及时收集不同沸点范围的馏分。

③ 停止蒸馏时 ,先移去热源 ,待稍冷后 ,打开毛细管上的螺旋夹 ,然后缓慢打开安全瓶上的活塞 ,使真空慢慢解除 ,当水银压力计恢复原状时 ,再关闭油泵 ,将装置拆卸、洗净、放好。

表 5 - 2 苯甲酸乙酯压力与沸点的关系

压力 /kPa	0. 133	0. 665	1. 33	2. 66	5. 32	7. 98	13. 3	26. 6	53. 2	101. 1
沸点 /	44. 0	72. 0	86. 0	101. 4	118. 2	129. 0	143. 0	164. 8	188. 4	213. 4

思考题

- 1. 如何检验减压系统的气密性？
- 2. 用油泵减压时 ,为什么要安装保护装置？
- 3. 停止抽气时 ,应先做哪些事？
- 4. 减压蒸馏时 ,是先加热还是先抽真空？

第三节 水蒸气蒸馏

【本节内容】

- 1. 水蒸气蒸馏的基本原理
- 2. 水蒸气蒸馏的操作

一、原理

水蒸气蒸馏是分离与水不相溶的、但有一定挥发性的有机物的常用方法。在不溶或难溶于水的有机物中将水蒸气通入或加入水一起加热沸腾 ,使该有机物与水一起蒸馏出来 ,混合蒸气冷凝后 ,得到分离的两相。

水蒸气蒸馏有两种方法 :一种是将水蒸气发生器产生的水蒸气通入盛有被蒸馏物的烧瓶中 ,使被蒸馏物与水一起蒸馏出 ;另一种是将水加入装有被蒸馏物的烧瓶中 ,与普通蒸馏方法相同 ,进行蒸馏 ,此种方法蒸馏时间较短 ,不需消耗大量水蒸气。

不互溶挥发性液体混合物的总蒸气压等于组成混合物的各组分的蒸气压之和 ,即 $p = p_1^0 + p_2^0 + \dots + p_i^0$ 。

由方程得知 ,任何温度下 ,混合物的总蒸气压总是大于任一组分的蒸气压 ,也就是说 ,

混合物的沸点要比每一组分单独存在时的沸点低。因此,在不溶于水的有机物质中,通入水蒸气进行水蒸气蒸馏时,在比该物质的沸点低得多的温度下,而且比 100 还要低的温度就可使该物质蒸馏出来。这样,水蒸气蒸馏就可以在比普通蒸馏温度低的条件下安全地蒸馏出那些沸点很高且在接近或达到沸点温度时易分解、变质、变色、变臭的挥发性液体或固体有机物,除去不挥发杂质。但此法不适用于那些与热水或水蒸气长时间接触会发生化学反应的物质,或者在 100 时蒸气压小于 $6.7\text{Pa} \sim 13 \times 10^2\text{Pa}$ 并能随水蒸气挥发的物质。

在馏出物中,随水蒸气一起蒸馏出的有机物质(A)同水的重量(G_A 和 $G_{\text{H}_2\text{O}}$)之比,等于两者的分压(p_A 和 $p_{\text{H}_2\text{O}}$)分别和两者的分子量(M_A 和 18)之比,所以馏出液中有机物质同水的重量之比可按下式计算:

$$\frac{G_A}{G_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{M_A \times p_A}{18 \times p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

例如,苯胺和水的混合物用水蒸气蒸馏时,苯胺的沸点为 184.4,苯胺和水的混合物在 98.4 沸腾。在这个温度下,苯胺的蒸气压为 5599Pa(42mmHg),水的蒸气压为 95725Pa(718mmHg),两者相加等于 101325Pa(760mmHg)。苯胺的分子量为 93,所以馏出物中苯胺与水的重量比等于 $(93 \times 42)/(18 \times 718) = 1/3.3$ 。由于苯胺略溶于水,这个计算值仅为近似值。

水蒸气蒸馏对被分离的有机化合物有以下要求:

- ① 不溶或难溶于水。
- ② 长时间与水共沸不发生化学变化。
- ③ 在 100 左右具有一定的蒸气压,一般不小于 1.33kPa。

水蒸气蒸馏常用于下列各种情况:

- ① 从含有大量固体混合物中,分离出易挥发物质或除去易挥发杂质,通常的蒸馏、过滤、萃取等方法都不适用。
- ② 混合物中含有大量树脂状物质,采用通常的蒸馏、萃取等方法非常困难。
- ③ 常压下蒸馏易发生分解的高沸点化合物。

二、水蒸气蒸馏装置

水蒸气蒸馏通常采用两种装置。一种装置与普通蒸馏装置完全相同或将蒸馏烧瓶改为克氏蒸馏烧瓶。后一种装置产生的水蒸气量有限,要求被蒸馏物只需少量水蒸气就能完全蒸出,否则需中途加水。如图 5-4 所示装置是进行水蒸气蒸馏最常用和最有效的装置。

水蒸气发生器通常用金属制成,也可用大圆底烧瓶代替,如图 5-5 所示。盛水量一般为其容积的 $2/3$ 为宜。与桌面成 45 角放置的长颈圆底烧瓶(瓶内液体体积不超过其容量的 $1/3$)及长的直形水冷凝管组成。蒸气发生器上装有一长玻璃管称为安全管,安全管不宜太短,其下端接近器底。根据管中水柱的高低,可以估计水蒸气压力的大小,如果系统内压力增大,水会沿着玻璃管上升。如果系统发生堵塞,水会从管上口喷出,这时应停止蒸馏,排除故障。圆底烧瓶应用铁夹夹紧,倾斜放置,以免飞溅起的液体被蒸气带进

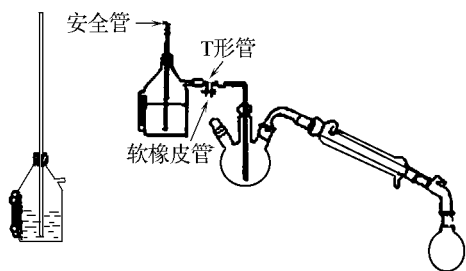


图 5-4 水蒸气发生器

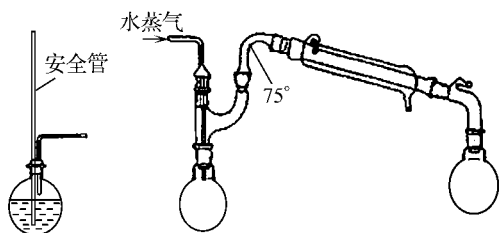


图 5-5 水蒸气蒸馏装置

冷凝管中,瓶口配置双孔软木塞,一孔插入水蒸气导管,另一孔插入馏出液导管。蒸气导管外径一般不小于 7mm,以保证水蒸气畅通,其下端应尽量接近瓶底,弯曲部分位于瓶中液体的中央并与瓶底垂直,以便水蒸气和蒸馏物质充分接触并起搅拌作用,但不可与瓶底接触。馏出液导管应略微粗一些,其外径约为 10mm,以便蒸气能通畅地流入冷凝管中。若直径太小,蒸气的导出将会受到一定的阻碍,增加蒸馏烧瓶的压力。馏出物的导管在弯曲处前的一段应尽可能短一些,插入塞子后露出约 5mm,在弯曲处后一段则允许稍长一些,可部分起到冷凝作用。发生器的支管和水蒸气导管之间用橡皮管连接一个 T 形管, T 形管下端连接一段短橡皮管,用螺旋夹夹紧。打开螺旋夹,可以及时除去水蒸气中冷凝下来的水分。蒸气发生器至蒸馏瓶之间的蒸气导管应尽可能短,以减少蒸气的冷凝。

三、实验步骤

① 按图 5-4、图 5-5 所示装配好仪器,把要蒸馏的物质倒入蒸馏烧瓶中,其量约为烧瓶容量的 1/3。检查装置是否严密不漏气。

② 开始蒸馏时,先把 T 形管上的螺旋夹打开,加热水蒸气发生器。待水烧开后,开启冷凝水,当有水蒸气从 T 形管(三通管)的支管冲出时,再旋紧螺旋夹,向烧瓶中通入水蒸气。这时可看到瓶中的混合液不断翻腾,不久在冷凝管中会发现有机物和水的混合物。

③ 调节火焰,使瓶中的混合物不致飞溅得太厉害,并控制馏出液的速度约为每秒 2 滴~3 滴。为使水蒸气不在烧瓶中过多冷凝而增加混合物体积,在蒸馏时可用小火加热烧瓶,当混合物体积快要超过烧瓶容量的 1/3 时,应对烧瓶加热。

④ 调节冷凝水的流量以保证混合蒸气能在冷凝管中全部冷凝成液体。如果随水蒸气挥发馏出的物质熔点较高,会在冷凝管中析出固体,此时应调小冷凝水流量,必要时可暂停冷凝水,甚至将冷凝水放出,待其熔化后再缓慢通入冷凝水。假如固体物已将冷凝管堵塞,需立即中断蒸馏,设法将其熔化后再继续蒸馏(比如用长玻璃棒伸进冷凝管中将固体轻轻捅出;也可往冷凝管的夹套中灌热水或用电吹风从冷凝管口的扩大部分向管里吹热风使固体熔化)。

⑤ 当馏出液澄清透明,不再含有油珠状有机物质时,一般即可停止蒸馏。这时应首先打开螺旋夹,然后移去火焰,关闭冷凝水。

⑥ 最后根据馏出物中的有机物的有关性质,决定其与水的分离方法。

四、注意事项

① 水蒸气发生器中加入沸石可以有助沸作用。

② 如果系统发生堵塞,水蒸气发生器中的水会沿安全管迅速上升甚至会从管的上口喷出,这时应立即打开螺旋夹,移去火焰,中断蒸馏,待排除故障后方可继续蒸馏。

③ 如果烧瓶中的液体发生倒吸现象,也应立即停止蒸馏,找出原因。

④ 图 5-4 T 形管下面的软橡皮管中有冷凝水积存时,应注意及时放出。当遇到水蒸气发生器工作不正常时,可打开 T 形管下端的螺旋夹,使水蒸气发生器与大气相通,以保证操作安全。

⑤ 实验中,应注意当容器内压力增大时,水就会沿着水蒸气发生器中的安全管上升,此时应及时调整容器内压。

【技能训练】

训练 5-3 粗苯甲酸乙酯的水蒸气蒸馏

一、训练目的及要求

1. 掌握水蒸气蒸馏装置的安装及其操作方法
2. 学会用水蒸气蒸馏方法提纯苯甲酸乙酯

二、主要仪器和试剂

仪器 水蒸气发生器、圆底烧瓶、三口烧瓶、直形冷凝管、T 形管、蒸气导管、接液管、螺旋夹。

试剂 粗苯甲酸乙酯

三、实验步骤

- ① 按图 5-4、图 5-5 要求安装好水蒸气蒸馏装置。
- ② 在三口烧瓶中加入 10mL 粗苯甲酸乙酯。
- ③ 在水蒸气发生器内加入容积 $2/3$ 体积的水,插上安全管,使安全管下端接近发生器底部。
- ④ 检查各连接处是否安装严密。
- ⑤ 打开 T 形管的螺旋夹,开启冷凝水。
- ⑥ 加热水蒸气发生器,当 T 形管支管口有水蒸气喷出时,用螺旋夹将橡皮管夹紧。注意加热速度,控制馏出速度每秒 2 滴~3 滴为宜。如果由于水蒸气冷凝而使烧瓶内液体量增多时,可用小火加热烧瓶,但应注意瓶内飞溅现象,若飞溅剧烈,应停止加热。
- ⑦ 当蒸馏到馏出液澄清不再有油珠时,可取出少量液体放入表面皿上,在日光灯或日光下观察是否有油珠状的有机物。
- ⑧ 停止加热时,应先打开螺旋夹,再移走热源。待液体稍冷后,将水蒸气发生器与蒸馏系统断开,拆除仪器。馏出液倒入分液漏斗,静置分层,将油层分到锥形瓶中。

四、结果

水蒸气蒸馏样品名称_____。

实验现象和结果_____。

思考题

1. 简述水蒸气蒸馏的原理和普通蒸馏的区别？
2. 安全管和 T 形管的作用是什么？

第四节 分 馏

【本节内容】

1. 分馏的基本原理
2. 分馏操作方法

液体混合物中的各组分沸点接近,用一次简单蒸馏法难以得到精确分离,可采用分馏的方法。分馏方法借助分馏柱的作用,避免了重复多次的简单蒸馏操作,这种方法既节省时间,又不会浪费物料,一次可以完成混合物的分离。概括地说,分馏是反复多次的简单蒸馏。

一、原理

分馏与蒸馏相类似,只是多了一个分馏柱,蒸馏瓶中的蒸气经过分馏柱时,一部分蒸气被冷凝。冷凝的液体沿分馏柱流下时与上升的蒸气相互接触,两者之间进行热量交换,结果是使上升的蒸气中部分组分冷凝,放出热量使下降的冷凝液中部分组分气化,导致上升蒸气中易挥发组分和下降的冷凝液中高沸点组分增加,使冷凝、蒸发过程在分馏柱中由一次变成多次,蒸气中所含的易挥发组分不断有所提高,蒸气冷凝后的液体中,易挥发组分也会提高。当分馏柱的效率足够高时,从分馏柱顶部出来的几乎是纯净的易挥发组分,而最后留在烧瓶里的是高沸点组分。分馏柱大大提高了分离效率。可使沸点接近的液体混合物(甚至沸点仅相差 1 ~ 2)得到分离和纯化,达到了多次蒸馏的效果。

图 5-6 为大气压下的苯-甲苯溶液的沸点-组成图,该图可以很好地说明分馏原理。从图中可以看出,由苯 20% 和甲苯 80% 组成的溶液(L_1)在 102 °C 时沸腾,此时与溶液相平衡的蒸气(V_1)组成为:苯 40% 和甲苯 60%。若将此组成的蒸气冷凝成同组成的液体(L_2),与溶液成平衡的蒸气(V_2)组成为:苯 60% 和甲苯 40%。显然如此重复,即可获得接近纯苯的气相,最终使苯和甲苯完全分离。

为了提高分馏效率,在操作上可采取两项措施,一是柱身要保温,保证柱身的温度与待分馏物质的沸点相近,二是控制一定的回流比。回流比是指在同一时间内

上升的蒸气在柱头冷凝后,流回到柱中的冷凝液数量与从柱顶馏出的蒸馏液数量之比。一般来说,对同一分馏柱,回流比越高,分馏效率就越高。但回流比太高,则分馏速度慢。

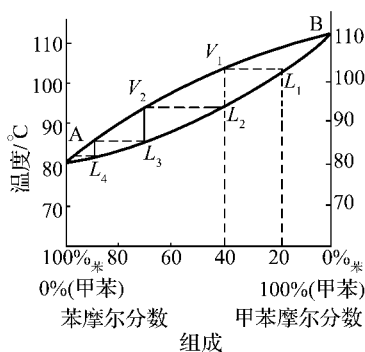


图 5-6 苯-甲苯体系的
温度-组成曲线

一般选用 $1/4$ 的回流比,即冷凝液流回蒸馏瓶 4 滴,柱顶流出液 1 滴。

二、实验装置

分馏操作包括常压分馏和减压分馏。由于分馏柱构造的不同,使分馏装置有简单分馏与精密分馏、常压分馏和减压分馏之分。分馏装置如图 5-7 所示。

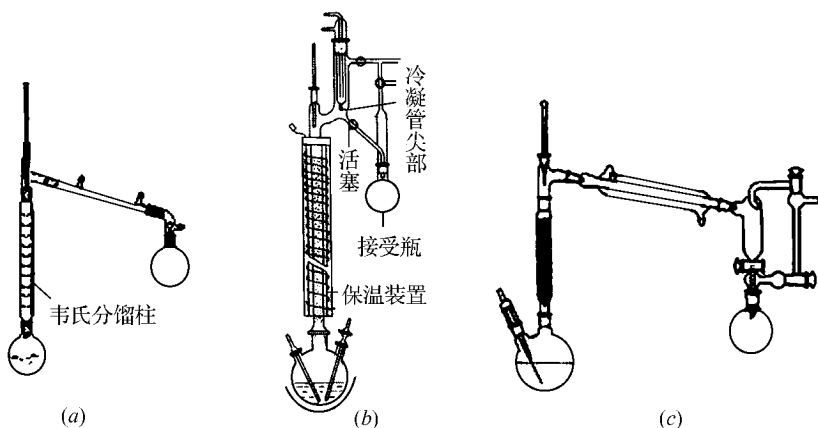


图 5-7 简单分馏装置

(a)普通分馏装置;(b)精密分馏装置;(c)减压分馏装置。

常用的分馏柱如图 5-8 所示,有填充式分馏柱、刺形分馏柱(即韦式分馏柱)和改良的管式分馏柱。改良的管式分馏柱可以通过冷凝管调节分馏速度。韦式分馏柱结构简单,柱的中段每隔一定的距离向内伸进三根空心的向下倾斜的突起,在柱中相交并排列成螺旋状,柱长 10cm ~ 60cm 不等,刺形分馏柱沾附的液体少,物料浪费少,但分离效率较低。填充式和管式分馏柱是在柱内填充一些各种形状的惰性材料,如螺旋形、马鞍形、网状等金属片或金属丝、陶瓷环、玻璃珠、玻璃管等,目的是增加表面积,使气液两相充分接触,较韦式分馏柱效率高。

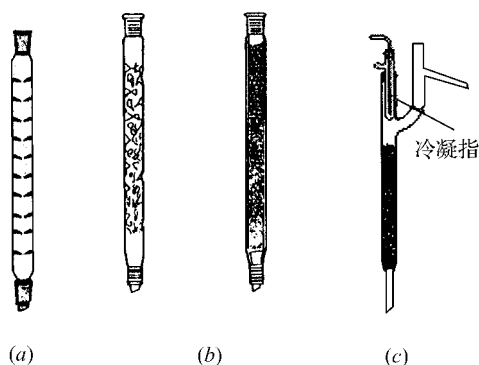


图 5-8 分馏柱

(a)韦氏分馏柱;(b)填充式分馏柱;(c)改良式分馏柱。

三、分馏操作

常压分馏时,可参照普通蒸馏的操作方法进行;减压分馏时,可参照减压蒸馏的操作方法进行。

① 把待分馏的液体倒入烧瓶中,其体积不超过烧瓶容量的 $1/2$,投入几粒沸石,安装好分馏装置,经过检查合格后,可开始加热。

② 液体沸腾后,蒸气进入分馏柱中时,应及时调节加热温度,使蒸气在分馏柱内缓慢上升,当蒸气上升到分馏柱顶部时,可观察到温度计的水银球上出现液滴。

③ 开始分离时,调低加热温度,保持蒸气冲到柱顶后(还未达到水银球部)全回流,冷凝的液体使柱身及填料表面润湿,这样维持 5min,此步操作称为“预液泛”。若用玻璃填料,可省去预液泛操作。预液泛操作可以发挥填料的分离效率。

④ 将加热温度调高,控制馏出液速度每滴 2s ~ 3s(馏出速度太快,产品纯度下降,太慢则上升的蒸气时断时续,馏出温度会有所波动)。理想状态是柱底的温度与蒸馏瓶内液体沸腾时的温度接近。柱内自下而上温度不断降低,直至柱顶接近易挥发组分的沸点。

⑤ 分馏过程中,无论使用哪一种分馏柱,都应避免“液泛”(所谓“液泛”,是指有相当一部分冷凝液滞留在柱中,使上升的蒸气受到阻塞,整个柱子失去平衡),否则达不到分馏的目的。为了避免“液泛”,可以通过控制加热温度和采用保温材料包在分馏柱外面,保证柱内有一定的温度梯度,防止蒸气在上升过程中冷凝过快。填充式分馏柱内填料填充的过紧或不均匀时,也会造成“液泛”,需要重新装柱。

⑥ 待温度计读数突然下降,说明低沸点组分已蒸出。继续升温,按沸点收集各段馏分,完毕后,停止加热,称量。

【技能训练】

训练 5 - 4 工业乙醇混合物的分馏

一、训练目的及要求

1. 掌握分馏的原理
2. 掌握分馏操作仪器的选用及装配
3. 熟练掌握常压下的简单分馏操作方法
4. 学习鉴定有机化合物纯度的方法

二、主要仪器和试剂

仪器:圆底烧瓶、韦氏分馏柱、温度计(150)及温度计套管、蒸馏头、直形冷凝管、双头接管、茄形瓶、水浴锅(加热套)、量筒、密度计。

试剂:工业乙醇(60%)、沸石。

三、实验步骤

① 按图 5 - 6 装好分馏装置,将 100mL 工业乙醇加入到烧瓶中。加入几粒沸石,通入冷凝水。

② 缓慢加热至沸腾,蒸气慢慢进入分馏柱,观察蒸气沿分馏柱上升的情况,注意控制好温度,使温度慢慢上升,以保持分馏柱中有一个均匀的温度梯度。

③ 当冷凝管中有馏分滴出时,迅速记下温度计所示的温度。控制加热速度,使馏出

液为每滴 2s ~ 3s。当柱顶温度维持在 78℃ 时 , 更换新的已干燥的洁净茄形瓶 , 收集馏出液。

④ 当蒸气温度持续上升 (约 1℃) , 可停止加热。待系统冷却后 , 拆除分馏装置。

⑤ 用量筒量出馏出液体积 , 测定馏出液的相对密度 , 折算出纯度 , 并计算收率。

操作时应注意 :

① 为尽量减少热量散失及柱温波动 , 常用石棉布、石棉绳对分馏柱进行保温 , 有条件的可采用涂银的真空夹套。对分馏柱较高、绝热又差 , 可在柱外绕上电热丝 , 用调压器调节温度 , 提供外加热量 , 达到保温目的。

② 在装配分馏装置时 , 应注意不要使分馏柱的支管折断。对于非磨口的仪器分馏柱不配有蒸馏头 , 因此填料不要装得太高 , 以免在插入温度计时戳到填料而损坏温度计。

思考题

1. 预液泛的目的是什么 ?
2. 柱内温度梯度过大或过小 , 对分馏有什么影响 ?
3. 分馏与简单蒸馏有什么区别 ?
4. 如何控制好回流比 ?
5. 如何防止“液泛”的产生 ?

第五节 回 流

【本节内容】

1. 回流的基本原理
2. 回流操作方法

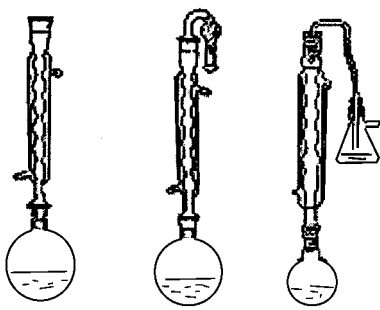
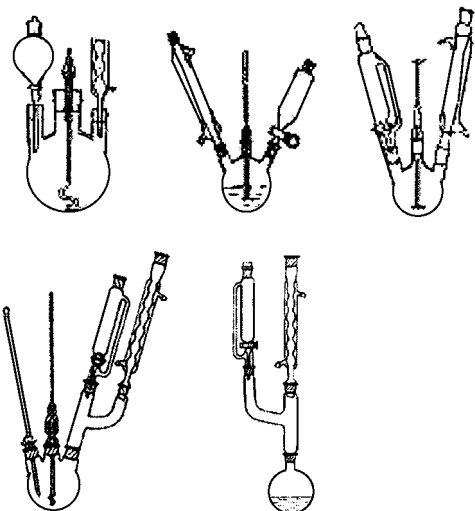
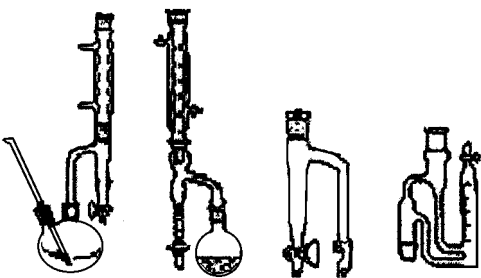
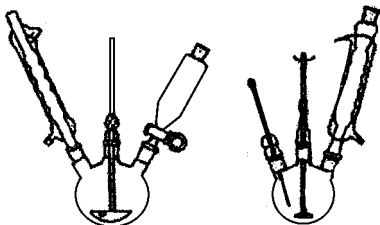
一、原理

室温下 , 化学反应速度较慢或难于进行。为使反应速度尽可能快些进行 , 常常需要使反应物和溶剂长时间加热并保持沸腾。为了减少溶剂和原料的损耗 , 避免易燃、易爆和有毒物质引起事故和污染 , 保证产品的产率 , 需要在反应容器上方垂直装上一冷凝管 , 使反应过程中产生的蒸气在冷凝管中被冷凝成液体 , 再流回到反应容器中。这种连续不断地蒸发或沸腾气化与冷凝流回的操作就叫做回流或加热回流。

二、回流装置

回流装置主要包括反应瓶和冷凝器 , 见表 5 - 3。反应器通常为耐热的圆底或平底烧瓶 , 原料在此进行反应。如果反应需要控温、搅拌或滴液时 , 可选择两颈、三颈或四颈瓶。其容积的选择可参照蒸馏时的标准 , 反应过程中如有大量气体或泡沫产生 , 应选用容量大些的烧瓶。选择冷凝器时 , 应根据反应混合物的沸点的高低来确定。高于 130℃ 时 , 选用空气冷凝管 , 低于 130℃ 时 , 选用水冷凝管。回流时多采用球形冷凝管。反应物料的沸点很低或含有毒物质时 , 可选用蛇形冷凝管 , 以提高回流冷凝的效率。

表 5 - 3 回流装置

仪器及实验装置	示 意 图
普通型、带干燥管和吸收装置的回流装置	
带有球形、筒形、恒压滴液漏斗及搅拌器的回流反应装置	
分水器及其反应装置	
带有搅拌和加液漏斗以及带有搅拌和温度计的回流装置	

三、带有特殊装置的回流操作(装置如表 5 - 3)

1. 带干燥管的回流装置

如果水气的存在影响反应的正常进行,可在冷凝管的上口装一含有干燥剂的干燥管,用来防止空气中的湿气侵入。

干燥管的装填方法:在干燥管的靠细玻璃管一端处塞上脱脂棉或玻璃丝,然后填装颗粒状的干燥剂(如无水氯化钙),最后再在干燥剂上塞上脱脂棉或玻璃纤维。注意干燥剂不要装得太紧,脱脂棉也不得塞得太紧,以免因堵塞使整个装置封闭而造成事故。为防止体系封闭,不能填装粉末状干燥剂,也不要将干燥管竖直地装在冷凝管上端。

2. 带气体吸收的回流装置

如果反应时产生氯化氢、溴化氢、二氧化硫等有害气体,在回流装置中安装一气体吸收装置。需要注意的是导出气体的导管,若使用漏斗,要使漏斗倾斜一定的角度,漏斗口部分伸入到溶液中。若水气的存在对反应有不利影响,可在冷凝管与气体吸收装置之间加装一个装有干燥剂的干燥管。

3. 带油水分离器的回流装置

这种装置比普通回流装置增加了一个分水器,适用于符合下列条件的反应:

- ① 反应为可逆反应。
- ② 反应生成物之一是水。
- ③ 反应物与产物都不溶或难溶于水,且比重大于或小于水。
- ④ 反应在回流状态下进行或反应温度高于或接近 100 。

反应物和产物的蒸气与水蒸气一起上升,经回流冷凝管被冷凝成液体,流到分水器中,分层,反应物与产物由侧管流回反应瓶中,而水则从分水器中不断地被分离出来。选择分水器时,应根据油层水层比重,选择合适的分水器。

4. 带有搅拌器和滴加液体反应物的回流装置

这种装置增加了搅拌装置和滴液漏斗。如需测量反应温度,还要安装温度计。通过使用滴液装置将物料逐滴加入,对有些反应比较剧烈,放热很多的反应,可以避免由于将反应物一次加入,反应失去控制。

常用的滴加装置有分液漏斗、滴液漏斗和恒压漏斗。滴液漏斗的特点是即使漏斗的下端浸没在液面下,也能从伸出活塞的小口处明显地看到滴加的速度。用滴液漏斗滴加物料时,滴液漏斗上口的小孔须和塞子的缺口对正,以便和大气相通。否则漏斗内的压力会随着滴加液的减少而减小,难以顺利滴加。恒压漏斗的支管使反应体系与漏斗上部相通,可以保持压力平衡,使滴料顺利进行。如果反应必须在无水条件下、惰性气体保护下进行,或者有气体参与反应时,则必须使用恒压漏斗。

若反应属于非均相反应,还需使用搅拌器进行搅拌,特别是当有固体参与反应或反应有固体产生时,有效地搅拌尤为重要。即使是均相反应,为避免局部过浓、过热而产生副反应,也需进行搅拌。实验中,常用的搅拌装置有电动搅拌器和磁力搅拌器。

四、回流操作

按表 5 - 3 所示,选择适用的回流装置。整个装置的高度以热源高度为基准,热源的

选择依据与蒸馏相同。首先固定圆底烧瓶,调整铁架台铁夹的位置,使冷凝管与圆底烧瓶在一条直线上并垂直于实验台面。

- ① 将反应物与溶剂放在圆底烧瓶中,加入 3 粒~4 粒沸石。
- ② 在直立的冷凝管夹套中自下而上通入冷水,使夹套充满水。
- ③ 加热。先用小火,然后逐渐加大火力,使混合液沸腾或达到指定的反应温度。
- ④ 控制加热的程度和调节冷凝水流量,保持蒸气充分冷凝,使蒸气上升的高度不超过冷凝管的 1/3。
- ⑤ 反应完毕后,停止回流。先停止加热,再关闭冷凝水,整个反应过程中,不得中断冷凝水。

〔技能训练〕

训练 5 - 5 无水乙醇的提纯

一、训练目的及要求

1. 掌握无水乙醇的制备方法
2. 掌握普通回流的操作方法
3. 掌握带有特殊装置的回流操作方法
4. 掌握加热回流操作的安全注意事项

二、主要仪器和试剂

仪器:圆底烧瓶、冷凝管、干燥管、蒸馏头、单尾接液管等。

试剂:95%的乙醇、生石灰、氯化钙。

三、实验步骤

按表 5 - 3 普通回流装置安装仪器。

① 在 500mL 圆底烧瓶中,放入 200mL 95% 的乙醇和 50g 生石灰,装上回流冷凝管,其上端接一氯化钙干燥管,在水浴上回流加热 2h ~ 3h。

② 稍冷后取下冷凝管,改成蒸馏装置,在接液管支管处装一氯化钙干燥管,使回流系统与大气相通。用水浴加热,蒸去前馏分后,再换上一干燥烧瓶,继续蒸馏至几乎无液滴流出为止。

③ 称量无水乙醇的质量或量其体积,计算回收率。

思考题

1. 回流操作应注意哪些问题?
2. 加氯化钙干燥管的目的是什么?

第六节 升 华

【本节内容】

1. 升华的基本原理
2. 升华操作方法

一、原理

升华是提纯固体化合物的又一种方法。某些固体物质具有较高的蒸气压,在其熔点以下加热,往往不经过液态而直接变成蒸气,蒸气遇冷,再直接变成固体,这个过程叫做升华。当具有较高蒸气压的物质中含有蒸气压较低的不挥发性杂质时,可以通过升华的方法来除去杂质,使固体混合物分离,达到产品精制的目的。

升华操作时间较长,得到的产品虽然纯度较高,但损失也较大,一般只适用于实验室中少量物质(1g~2g)的提纯。

图5-9所示的曲线为某物质的气液固三相平衡图。曲线ST表示该物质固相与气相平衡时固相的蒸气压曲线,TW表示该物质液相与气相平衡时液相的蒸气压曲线,TV表示该物质固相与液相的平衡曲线,T为气-液-固三相平衡点。三条曲线将图分为三个区域,每个区域表示一相。由曲线上的任意一点可得到该物质两相平衡时的蒸气压。在三相点以下的温度,该物质在一定的压力和温度时,只以气、固两相的形式存在。因此,升华是在三相点以下温度进行的,即在固体的熔点以下进行。当该固体物质的蒸气压等于外界压力时,该固体开始升华,此时所对应的温度即为该固体物质的升华点。有的固体物质在三相点时的平衡蒸气压较低,常压下不易升华。为了提高收率,可采用减压的办法,促使该物质升华。也可将该固体加热到熔点以上,使其具有较高的蒸气压,同时通入空气或惰性气体带出蒸气,加快蒸发速度。

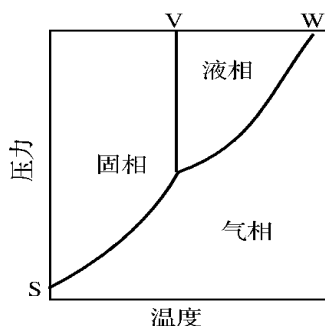


图5-9 物质的三相平衡图

二、升华装置及操作方法

1. 常压升华

图5-10(a)为实验室最简单的常压升华装置。将研细的待升华物质均匀地铺放在蒸发皿中(注意:升华的物质一定要干燥,否则将影响升华),在蒸发皿上面盖一张穿有若干小孔的滤纸(孔径大小要适中,一方面便于蒸气上升,另一方面要防止升华后形成的晶体落回到下面的蒸发皿中),在滤纸上倒扣一个口径比蒸发皿略小的玻璃漏斗,漏斗颈部塞一团疏松的脱脂棉或玻璃纤维,以免蒸气跑出,造成产品损失。在热浴上加热蒸发皿(用砂浴或其他加热均匀的热浴)控制温度在被升华物质的熔点以下,使其慢慢升华。蒸气通过滤纸孔上升,遇到漏斗的内壁,又冷凝为晶体,附在漏斗的内壁和滤纸上。如有必要,可在漏斗外壁敷上一块湿布,促使蒸气冷凝。升华完毕,用刮刀将产品刮下,放在干净的容器中。

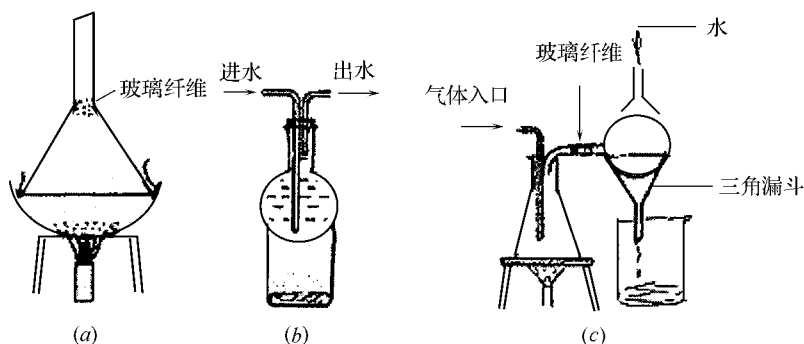


图 5 - 10 常压升华装置

(a) 少量物质的升华 ; (b) 较大物质的升华 ; (c) 带有通气(空气或惰性气体)的升华装置。

图 5 - 10(b)为升华量较大时的装置。较大量物质的升华,可在烧杯中分批进行。烧杯上放置一个通冷水的烧瓶,使蒸气在烧瓶底部凝结成晶体并附着在烧瓶上。

图 5 - 10(c)为在空气或惰性气体流中进行升华所用的装置。锥形瓶中放入待升华物质,瓶口配置一两孔塞,一孔插入玻璃导管以导入气流,另一孔插入接液管,接液管的另一端插入圆底烧瓶中,烧瓶口塞上棉花或玻璃纤维。加热锥形瓶,当物质开始升华时,通入气体,带出升华物质。烧瓶上用自来水冷却,使蒸气凝结在烧瓶内壁上。

2. 减压升华

图 5 - 11 所示为减压升华装置。

① 在吸滤管中放入待升华物质,然后用装有指形冷凝器的橡皮塞塞紧,通入冷凝水,用水泵或油泵进行减压。

② 将吸滤管在热浴中加热,使管内物质升华,其蒸气升到指形冷凝器底部时遇冷而凝固,粘附在管壁上。

③ 升华结束后,缓慢打开安全瓶的放空阀,防止空气冲入,使指形冷凝器上的晶体冲落。

④ 小心地将指形冷凝器取出,收集指形冷凝器粘附的产品。

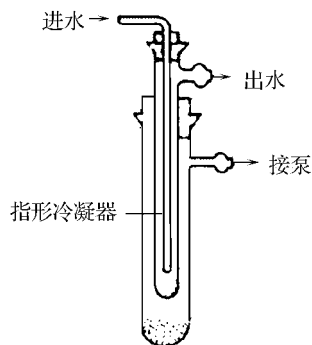


图 5 - 11 减压升华装置

思考题

1. 生华适于哪些物质的提纯?
2. 减压升华后,在停止抽气时应注意什么?
3. 如何控制升华温度?

第七节 萃 取

【本节内容】

1. 萃取的基本原理
2. 萃取操作方法

萃取(抽提)是分离和提纯有机化合物的常用方法之一。应用萃取可以从固体或液体混合物中分离出所需要的物质。如果要利用同样的方法洗去混合物中的少量杂质,称为洗涤。洗涤实际上也是一种萃取,两者在原理上是一样的,只是目的不同。

一、原理

萃取是利用待萃取的混合物中各组分在两种互不相溶(或微溶)的溶剂中,溶解度或分配比不同,使混合物中某一组分从一种溶剂转移到另一种溶剂中,从而达到混合物分离的目的。

在萃取过程中,被萃取组分在两种互不相溶的溶剂间分配,其分配量取决于溶质在两种溶剂中的溶解度和所用溶剂的体积。在一定温度下,溶质在两种互不相溶的溶剂中的质量浓度的比值是个常数

$$\frac{\rho_A}{\rho_B} = K$$

式中 ρ_A 和 ρ_B ——分别表示萃取剂 A 和原溶液 B 中被萃取组分的质量浓度;
K——分配系数。

它可以看作被萃取组分在两溶剂中溶解度之比。由分配关系式可知,分配系数越大,萃取分离的效果越好。

影响萃取效果的主要因素是被萃取组分在两相间的分配平衡系数以及在萃取过程中两相之间的接触情况。当萃取剂与溶液不互溶时,除非分配系数 K 值极大,否则一次萃取不可能将被萃取的组分全部分离出来。

可以利用下列推导说明萃取次数和萃取效率之间的关系。设 m_0 为待萃取组分的总质量, V_a 为原溶液的体积, m_n 为经过 n 次萃取后,溶质在原溶液中的剩余量, V_b 为每一次萃取所用的萃取溶剂的体积,根据分配定律可得:

$$\text{第 1 次萃取后} \quad K = \frac{\frac{m_1}{V_a}}{\frac{m_0 - m_1}{V_b}}, m_1 = m_0 \left(\frac{KV_a}{KV_a + V_b} \right)$$

$$\text{第 2 次萃取后} \quad K = \frac{\frac{m_2}{V_a}}{\frac{m_1 - m_2}{V_b}}, m_2 = m_0 \left(\frac{KV_a}{KV_a + V_b} \right)^2$$

.....

第 n 次萃取后,溶液中被萃取物质的剩余量为:

$$m_n = m_0 \left(\frac{KV_a}{KV_a + V_b} \right)^n \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

由上式可见,因为 $\frac{KV_a}{KV_a + V_b}$ 恒小于 1,所以 n 越大, m_n 越小。当用一定量溶剂萃取时,分 n 次萃取要比一次萃取好,即少量多次萃取效率高。

例如:在 100mL 含有 4g 正丁酸的水溶液中,在 15 时,用 100mL 苯来萃取,设已知在

15 时正丁酸在水和苯中的分配系数 $K=1/3$,用苯 100mL 一次萃取后 ,正丁酸在水中的剩余量为 :

$$W_1 = 4 \times \frac{\frac{1}{3} \times 100}{\frac{1}{3} \times 100 + 100} = 1.0(\text{g})$$

如果用 100mL 苯以每次 33.3mL 萃取 3 次 ,则剩余量为 :

$$W_3 = 4 \left(\frac{\frac{1}{3} \times 100}{\frac{1}{3} \times 100 + 33.3} \right)^3 = 0.5(\text{g})$$

从上面的计算可知 ,100mL 苯一次萃取可以萃取出 3.0g(75%)的正丁酸 ,而分 3 次萃取时 ,则可萃取出 3.5g(87.5%)。所以 ,用同样体积的萃取剂 ,分多次萃取比一次萃取的效率。然而 ,萃取次数也有一个极限点 ,当萃取剂的总量保持不变时 ,萃取次数(n)增加 , V_b 就要减小 ,当 $n>5$ 时 n 和 V_b 两个因素的影响就几乎相互抵消了 ,再增加萃取次数 ,也不能增加萃取溶质的质量。另外 ,萃取次数多 ,会增加分离操作时的损失和溶剂的浪费 ,所以 ,对于一定体积的溶剂一般分 3 次萃取 ,通常不超过 5 次。

萃取剂的性质对萃取效果的影响很大 ,选择萃取剂应考虑以下几点 ;

- (1) 萃取剂应与原溶液不互溶 ,且对被提取物质的溶解度要大 ,即 K 值要大。
- (2) 萃取剂与原溶液、提取物不发生反应 ,沸点较低 ,易于回收。
- (3) 萃取剂的密度、毒性、易燃性及价格等因素也要予以考虑。

二、萃取操作

1. 溶液中物质的萃取

实验室最常用的萃取仪器是分液漏斗。有圆球形、圆筒形、梨形 3 种 ,见表 5 - 1。分液漏斗的形状越长 ,振摇后两相分层所需时间越长。因此 ,当两相密度相近时 ,宜选用圆球形分液漏斗。

如图 5 - 12 所示装好分液漏斗支架装置。分液漏斗的容积应比萃取液体的体积大一倍以上。使用前先将活塞擦干 ,薄薄地涂上一层润滑脂 (与滴定管涂抹方法相同) ,涂好后

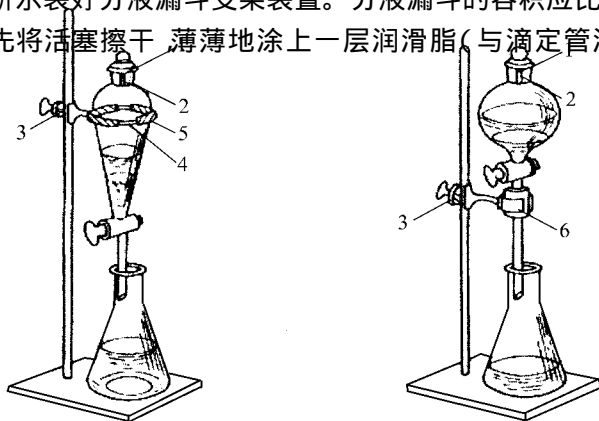


图 5 - 12 分液漏斗支架装置

1—通气孔 ;2—塞子缺口 ;3—持夹 ;4—铁圈 ;5—橡皮圈 ;6—单爪夹。

将活塞插入活塞口,然后旋转活塞,使润滑脂均匀分布,看上去透明。再用橡皮圈套在活塞的凹槽处。注意上口的塞子不能涂润滑脂,以免污染从上口倒出的溶液。然后在漏斗中放入水,上下摇动,检查上下两个塞子是否渗漏,确认不漏水时方可使用。

将漏斗放在铁圈中,关好活塞,将萃取剂和被萃取溶液从上口倒入,萃取剂的加入量约为被萃取液的 $1/3$,而溶液的总体积不超过分液漏斗容积的 $2/3$,塞紧塞子,并使塞子的缺口与漏斗上口的通气孔错开。取下分液漏斗,用右手手掌顶住漏斗上部的塞子,左手握住活塞处,大拇指压紧活塞,以防两种互不相溶的溶剂在混合过程中产生的气体压力将塞子顶出,如图 5-13 所示。然后把漏斗放平,前后摇动或作圆周运动,使两相充分混合。开始时,动作要慢,振摇几次后,将漏斗的上口向下倾斜,下管口指向斜上方,左手仍握在活塞支管处,用拇指和食指旋开活塞,从支管口放气,释放出漏斗内的压力,如图 5-14 所示。

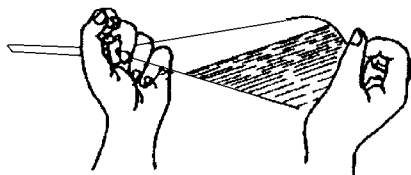


图 5-13 分液漏斗的握法

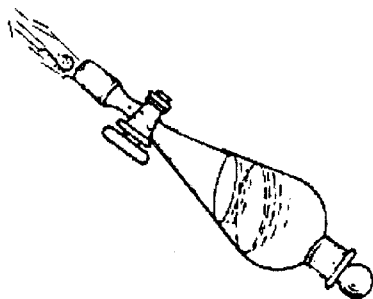


图 5-14 分液漏斗的放气

放气时,支管口不要对着人,也不要对着火。尤其是使用石油醚、乙醚等低沸点的溶剂或用酸、碱溶液洗涤产生气体时,更应该及时放气,以防漏斗内压力过大,顶开塞子使液体喷出。如此重复几次放气,当压力很小后,再剧烈振摇 $2\text{min} \sim 3\text{min}$ 后,将漏斗放在铁圈上,并将上口塞子的缺口对准漏斗上口的通气孔,使漏斗内部与大气相通,静置,待液体分层完全后,慢慢旋开活塞,放出下层液体至干燥的锥形瓶中。

分液时一定要尽可能分离干净,在两层之间如有絮状物,应将它放入水层。然后再用新的萃取剂继续萃取,萃取次数取决于分配系数,一般为 3 次 $\sim$ 5 次。合并所有萃取液,加入干燥剂进行干燥。然后蒸馏回收溶剂,再根据产品的性质,选择合适的方法纯化。将上层液体由漏斗上口倒入另一锥形瓶中,不可将上层液体从下口放出,以免被残留在漏斗颈内的下层液体沾污。分液时,应正确判断有机层和水层,一般可根据密度来确定。但有时在萃取过程中会发生变化,不好辨认,此时可任取其中一层的少量液体,置于试管中,并滴加少量水,若分为两层,说明该液体为有机层。若加水后不分层,则为水层。

萃取时,特别是当溶液呈碱性时,很容易产生乳化现象;有时由于两相相对密度相差较小,溶剂互溶或存在少量轻质沉淀等原因,也可能使两相不能清晰地分开。解决的方法有:

① 长时间静置。

② 若因溶剂与水部分互溶而发生乳化,可以加入少量电解质(如氯化钠),利用盐析作用(指在水溶液中先加入一定量的电解质,以降低有机物在水中的溶解度)破坏乳化。

在两相相对密度相差很小时,加入氯化钠可以增加水相的相对密度。

③ 因溶液碱性而产生的乳化,可加入少量稀酸或采用过滤的方法除去。此外根据不同情况,也可加入乙醇、磺化蓖麻油等物质破坏乳化。

当所要萃取的化合物在原溶剂中的溶解度比在萃取剂中的溶解度大时,必须使用大量溶剂并多次萃取。为了提高萃取效率,减少萃取溶剂用量,最好采用连续萃取法。连续萃取是指在萃取过程中,循环使用一定量的萃取剂(一种或多种),并保持萃取剂体积基本不变的萃取方法。该方法分离完全,但十分麻烦,因此目前在分析中已不常使用。

2. 固体物质的萃取

从固体物质中萃取化合物,利用溶剂对样品中被提取组分和杂质的溶解度不同而达到分离提取的目的。常用的方法有浸取法和连续萃取法。

浸取法是用溶剂将被萃取的固体物质长期浸泡溶解,使易溶于萃取剂的组分提取出来。这种方法效率不高,且溶剂用量较大。

实验室中从固体物质中萃取所需物质常采用连续萃取法。使用的装置为脂肪提取器(索式提取器)如图 5-15 所示。它是利用溶剂回流及虹吸原理,使固体物质连续不断地为纯的溶剂所萃取,既节约溶剂,萃取效率又高。当溶剂沸腾时,蒸气沿抽提筒侧面的蒸气通道上升至冷凝管,冷凝为液体,滴入提取管内的滤纸套中,滤纸套内的固体被冷凝液浸泡,溶剂和固体接触进行萃取。当提取管中的液面超过虹吸管的最高处时,含有萃取物的溶剂被虹吸回烧瓶,因而萃取出一部分物质。经过反复重复,使固体物质不断地为纯溶剂所萃取,就能将固体中的可溶物质富集到烧瓶中。提取结束后对提取液进行分离,就可得到产物。

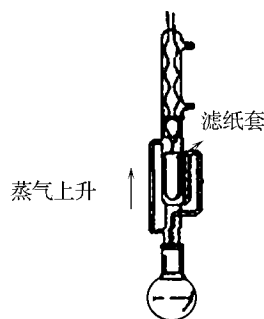


图 5-15 脂肪提取器

脂肪提取器的操作方法如下:

① 将固体物质研细,以增加溶剂浸润的面积,然后放入滤纸套内,上下口扎紧,防止固体跑出。纸套的高度不超过虹吸管的高度。纸套不宜包得过紧,以免缩小固-液接触面积;反之,包得太松,又不便取放滤纸套。

② 提取装置的安装,应按由下到上的顺序安装。以热源的高度为基准,将烧瓶用铁夹固定好,烧瓶内加入数粒沸石,装上提取器,于提取器上方安装球形冷凝管,并用铁夹固定好。安装好的仪器应垂直于实验台面。

③ 于提取器上口加入有机溶剂,液体通过虹吸流入烧瓶中,溶剂加入量应视提取时间和溶解程度而定。

④ 通入冷凝水,加热,液体沸腾后开始回流。液体在提取筒中蓄积,使固体浸入液体中。当液面超过虹吸管顶部时,蓄积的液体带着从固体中提取出来的易溶解物质流回烧瓶中。如此反复,即可使固体中易溶解的物质全部提取到液体中来。在提取过程中,应注意调节温度,因为在提取过程中,会因温度过高使被提取的溶质在烧瓶壁上结垢或炭化。

【技能训练】

训练 5 - 6 从茶叶中分离咖啡因

一、训练目的及要求

1. 了解从茶叶中提取咖啡因的原理和方法
2. 学习脂肪提取器的操作技术
3. 巩固升华提纯的操作技术

二、实验原理

茶叶中含有多种生物碱,其中以咖啡碱为主。咖啡碱又称咖啡因,属于嘌呤生物碱,呈弱碱性,存在于茶叶、咖啡豆等多种植物组织中。茶叶中含 3% ~ 5% 的咖啡因,还含有丹宁酸、没食子酸及色素、纤维素、蛋白质等。含结晶水的咖啡因是无色针状结晶,味苦,置于空气中可风化,易溶于水、乙醇、氯仿、丙酮等。微溶于石油醚,难溶于苯和乙醚。在 100℃ 时失去结晶水并开始升华,120℃ 时升华显著,在 178℃ 时升华速度达到最快。无水咖啡因的熔点为 238℃。

本实验从茶叶中提取咖啡因,用乙醇做溶剂,在索氏提取器中连续抽提,然后浓缩,即可得粗咖啡因,利用升华或结晶可做进一步提纯。

三、主要仪器和试剂

试剂:索氏提取器 1 只、蒸发皿 1 只、圆底烧瓶 1 只、水浴锅、直形冷凝管、接液管、锥形瓶、玻璃漏斗、温度计、滤纸套筒。

药品:95% 乙醇、茶叶末、氧化钙。

四、实验步骤

① 称取 10g 茶叶末,装入滤纸套筒内,筒的上口用滤纸盖好,将滤纸筒小心插入提取器中。取 80mL 95% 乙醇加入到圆底烧瓶中,加几粒沸石,按图 5 - 15 安装好装置。

② 水浴加热至沸腾,连续提取 2h ~ 3h,当提取液颜色很淡时,待冷凝液刚刚虹吸下去时,即可停止加热抽提。

③ 待烧瓶中溶液稍冷后,将装置改为蒸馏装置,水浴加热,蒸馏回收提取液中的大部分乙醇。待烧瓶中余下 5mL ~ 10mL 时,停止加热,将残液倒入蒸发皿中,加入 2g ~ 3g 研细的生石灰(吸收水分,中和溶液酸性),在蒸汽浴上蒸干(注意用玻璃棒不断搅拌,以免溶液因沸腾而溅出),再用火焰隔石棉网焙烧片刻,除去余下水分,冷却后,擦去沾在边上的粉末,以免升华时污染产物。

④ 用一张带有许多小孔的圆形滤纸,盖在装有粗咖啡因的蒸发皿上,取一只合适的漏斗盖在上面,在漏斗的颈部塞一小团疏松的棉花,将蒸发皿在石棉网或沙浴上小心加热,蒸发皿温度不能太高,否则会使滤纸炭化变黑,将有色物带到产品中,造成产品的不纯。当滤纸上出现白色针状结晶时,应暂停加热,待冷至 100℃ 左右,揭开漏斗及滤纸,用小刀

将附着在滤纸及漏斗上的咖啡因刮下。残渣经搅拌后,用略大的火再次升华,合并两次升华所收集的咖啡因于表面皿上,称量并测熔点。

【技能训练】

训练 5 - 7 液—液萃取操作练习

一、训练目的及要求

学习用分液漏斗萃取的操作方法

二、主要仪器和试剂

仪器:分液漏斗、铁架台、铁圈、锥形瓶。

试剂:二氯甲烷、5% 苯酚溶液、1% 三氯化铁。

三、实验步骤

① 按图 5 - 12 装好分液漏斗支架装置,将 20mL 5% 的苯酚溶液加入到分液漏斗中,向漏斗内加入 20mL 二氯甲烷溶液,盖上上口玻璃塞。

② 振摇分液漏斗。开始时,每振动几下后,能及时旋开下口活塞放出二氯甲烷蒸气(注意下口向上倾斜,且不能对人,以免试剂喷出),重复数次。萃取完成后,将分液漏斗放入铁架台上的铁圈中,待液体分层。

③ 液体分成清晰的上下两层后,将上口玻璃塞取下或将玻璃塞的缺口对准漏斗的通气孔,然后小心地缓慢旋开下口的活塞,将下层液收集到一个已烘干的锥形瓶中。上层溶液从山口倒出到另一锥形瓶中。

④ 另取 20mL 5% 的苯酚溶液,放入到已洗净的分液漏斗内,用 20mL 二氯甲烷分 2 次萃取,每次 10mL,将 2 次萃取分离出来的二氯甲烷收集到一起,并从上口将上层溶液放入到一锥形瓶中。

⑤ 取 5% 的苯酚溶液、一次萃取和二次萃取的水溶液各 2 滴,放入到点滴板上,各加入 1 滴 1% 三氯化铁溶液,观察比较 3 个溶液的颜色(会得到什么结论?)。

思考题

1. 什么是萃取?简述固、液萃取的基本原理。
2. 如何提高萃取效率?

第八节 过 滤

【本节内容】

1. 正确选择过滤仪器
2. 各种固液分离的操作方法

过滤是最常用的固液分离的方法之一。常用的过滤方法有常压过滤、减压过滤和热过滤。过滤时,固液混合物通过过滤装置,使固体留在过滤器的滤纸或滤板上,溶液则通过过滤器流入接收容器中,过滤所得的溶液叫做滤液(母液)。

一、滤器的选择

过滤速度受到溶液温度、粘度、过滤时的压力、过滤器的孔隙大小和沉淀的状态等因素的影响。粘性大的溶液,过滤速度就慢;过滤器的孔隙太大,会透过沉淀(穿滤),太小则易被沉淀堵塞孔隙,减压过滤比常压过滤速度快。所以,应根据上述因素,选择合适的滤器和过滤方式。

实验室常用的过滤器有玻璃漏斗、布氏漏斗、微孔玻璃砂芯漏斗(或坩埚)等,还包括各种规格的滤纸、滤膜。滤纸分为定性滤纸和定量滤纸两种(定量滤纸用于重量分析),按孔隙大小分为快速、中速和慢速3种,按直径大小分为7cm、9cm、11cm等几种。可根据过滤的目的要求选择过滤器的种类,视沉淀的性状选择滤纸和玻璃砂芯滤板的规格。选择方法如下:

① 根据沉淀物颗粒的粗细,选用型号不同的滤纸、滤板和滤膜,以沉淀物不穿滤为原则,尽可能选择滤速快的滤器或滤材。

② 中性、弱酸性、弱碱性溶液,可以用滤纸过滤分离。强酸、强碱和强氧化性溶液不能用滤纸过滤分离。

③ 强酸(除氢氟酸外)或强氧化性溶液,可以用玻璃砂芯坩埚(或漏斗)过滤分离,但强碱性溶液不能用玻璃砂芯滤器过滤。

④ 当沉淀物颗粒极细甚至是胶状物,难以取得良好的过滤效果时,可以采用离心分离法。

附录2列出了滤纸和玻璃砂芯坩埚(或漏斗)的规格、性能和用途。

二、常压过滤

常压过滤是最为简便和常用的过滤方法,因此也叫做普通过滤。适用于溶液的过滤和沉淀的过滤。缺点是过滤速度比较慢。

常压过滤的仪器主要是玻璃漏斗和滤纸。通常使用 60° 角的圆锥形玻璃长颈(重量分析用颈长为15cm~20cm的长颈漏斗)或短颈漏斗。根据沉淀的性质和用途选择滤纸的类型,例如用于重量分析应选择定量滤纸;过滤 Ba_2SO_4 等细晶形沉淀,应选择慢速滤纸;过滤 MgNH_4PO_4 等粗晶形沉淀,宜选用中速滤纸;过滤 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等非晶形或胶状沉淀,需选用快速滤纸。实验中,还要根据沉淀的数量选择漏斗和滤纸的大小。一般要求沉淀的总体积不得超过滤纸锥体高度的 $1/3$,而放进漏斗的滤纸,其边缘应该比漏斗的边缘略低0.5cm~1cm。

常压过滤的操作步骤分为以下2个阶段。

1. 准备阶段

把手洗净擦干,按四折法将四方滤纸或圆形滤纸对折两次叠成四层,并剪成扇形(圆形滤纸不必再剪),如图5-16所示。展开后呈一圆锥体,一边为三层,一边为一层。将滤纸放入漏斗中,滤纸可以完全贴在漏斗壁上。如果漏斗规格不标准(不是 60° 角),滤纸

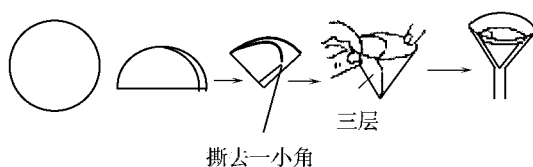


图 5 - 16 滤纸的折叠与安放

和漏斗将不密合,这时需重新折叠滤纸,把它折成合适的角度,使滤纸和漏斗密合。然后在三层厚的滤纸外层折角处撕去一小角,此小块滤纸保存在洁净干燥的表面皿上,以备在沉淀分离过程中擦拭烧杯和玻璃棒上残留的沉淀。

用食指按住滤纸三层的一边,用少量蒸馏水润湿滤纸,轻压滤纸,使滤纸紧贴在漏斗壁上,赶去滤纸和漏斗壁之间的气泡。这样处理后,增加了滤液与滤纸的接触面积,可以加快过滤速度。利用液柱下坠拖引漏斗内液体下漏,使过滤大为加速,否则,气泡的存在将延缓液体在漏斗颈内流动而减慢过滤速度。

对于较大的溶液或重结晶需要快速过滤时,可采用折叠式滤纸,其折叠方法如图 5 - 17 所示。注意折痕不要集中在顶端的一个点上,否则在过滤时滤纸的中央容易破裂。使用时将折好的滤纸打开,翻转并作整理后放入漏斗中。

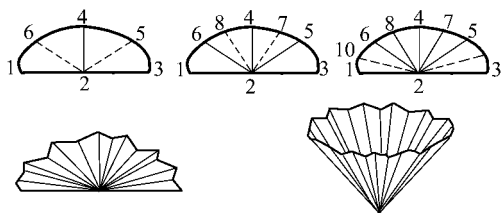


图 5 - 17 折叠式滤纸折叠方法

2. 过滤阶段

沉淀的过滤一般分为三个步骤:用倾注法过滤上层清液;对沉淀进行初步洗涤;把全部沉淀转移到漏斗上,洗净烧杯和玻璃棒。

(1) 沉淀的洗涤(图 5 - 18 中步骤(a)~步骤(e)所示)

① 过滤前,将烧杯倾斜静置,待沉淀下沉到烧杯底部后,轻轻地拿起烧杯,勿搅动沉淀,进行过滤。一手拿玻璃棒,垂直地立在三层滤纸处的上方,尽可能接近滤纸,但不与之

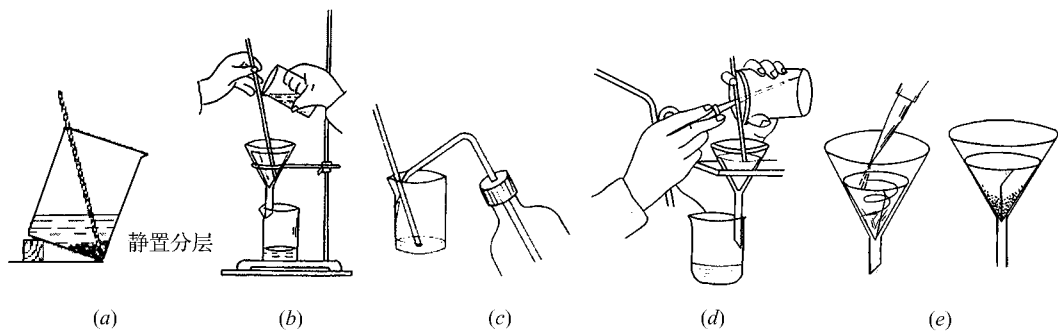


图 5 - 18 常压过滤步骤示意图

接触。另一手持烧杯,使烧杯嘴贴着玻璃棒,慢慢将烧杯倾斜,尽量不搅起沉淀,将上层清液缓慢沿玻璃棒倒入漏斗中,每次倾入的液面不得超过滤纸高度的 $\frac{2}{3}$,以免少量沉淀因毛细作用越过滤纸,使沉淀损失。停止倾注时,将烧杯沿玻璃棒向上提,并逐渐扶正烧杯,使烧杯嘴上的液滴流回烧杯,保持玻璃棒位置不动。倾注完成后,将玻璃棒放入烧杯中,但不得靠在烧杯嘴上。过滤开始后,要注意观察滤液是否透明,如果滤液混浊,表示可能有沉淀透过,应检查原因,采取措施,必要时应重做。

② 上层清液转移后,用洗瓶沿烧杯壁旋转吹入20mL~30mL蒸馏水或洗涤液,用玻璃棒充分搅拌,放置至沉淀下沉后,再用倾注法先将上层清液过滤。如此反复洗涤多次。洗涤的次数根据沉淀的性质决定,晶形沉淀一般洗3次~4次,无定形沉淀洗5次~6次。

(2) 沉淀的转移(图5-18中步骤(d)~步骤(e)所示)

① 洗涤结束后,将沉淀转移到滤纸上。转移沉淀时,先用少量洗涤液加入烧杯,用玻璃棒搅起沉淀,将悬浮液小心地顺玻璃棒转移到漏斗中,如此反复操作几次。再按图5-18中4~5所示,使烧杯倾斜将玻璃棒横架在烧杯口上,玻璃棒的下端对着滤纸的三层处,用洗瓶吹出蒸馏水,冲洗烧杯内壁,沉淀连同蒸馏水沿玻璃棒流入漏斗中。如果烧杯壁和玻璃棒上还附有少许沉淀不易洗下,把折叠滤纸时撕下的滤纸小角用水润湿,先擦玻璃棒上的沉淀,再用玻璃棒按住滤纸小角将烧杯壁上的沉淀擦下,然后将滤纸小角放入漏斗中,再用蒸馏水淋洗烧杯壁将残存的沉淀全部转移到漏斗中。牢固粘附在烧杯壁上的少量沉淀,也可用淀帚(在玻璃棒一端套上一段清洁的乳胶管,并将乳胶管的一端封死)擦拭。

② 在滤纸上用洗瓶压出蒸馏水自上而下螺旋式洗涤沉淀,以除去沉淀表面吸附的杂质和残留的母液,并借此将沉淀集中到滤纸锥体的下部。洗涤时要注意勿使蒸馏水突然冲到沉淀上,使沉淀溅失。为了提高洗涤效率,每次使用少量的洗涤液,并应在加入的前一份洗涤水流尽后,再加入一份新的洗涤水。同样量的洗涤水应遵循“少量多次”的洗涤原则。

三、减压过滤

减压过滤亦称抽吸过滤,简称抽滤或吸滤。此方法的特点是过滤速度快,沉淀抽得比较干燥。适合于大量溶液与沉淀的分离,但不适用于过滤颗粒太小的沉淀和胶体沉淀。因颗粒太小的沉淀容易堵塞滤纸或滤板孔,使过滤速度减慢,而胶体沉淀易穿透滤纸。

1. 减压过滤装置

减压过滤装置如图5-19所示,由吸滤瓶、布氏漏斗(或玻璃砂芯漏斗)、安全瓶和减压系统组成。

吸滤瓶为玻璃制,用于承接滤液,其支管用橡皮管与抽气装置连接。布氏漏斗由耐腐蚀、耐高温的陶瓷制成,底部有很多小孔,使用时需衬滤纸。漏斗配以胶塞,装在吸滤瓶上,胶塞塞进吸滤瓶口的部分一般不超过橡皮塞高度的 $\frac{1}{2}$ 。有些强酸性、强碱性或强氧化性的溶液过滤时不能用滤纸,因为溶液和滤纸作用会破坏滤纸。在这种情况下,当滤液有用而沉淀可以废

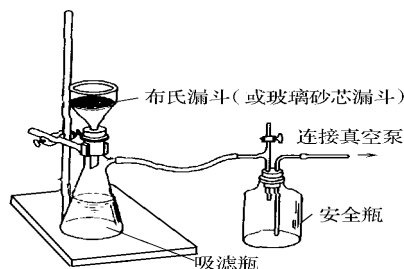


图5-19 减压过滤装置

弃时,用石棉纤维代替滤纸,如果沉淀有用,则可使用玻璃砂芯漏斗,此种漏斗的滤板是由玻璃粉末在高温熔结而成。根据沉淀的颗粒大小来选用合适的漏斗规格。玻璃砂芯漏斗不适合过滤强碱性溶液,因为强碱会腐蚀玻璃而使烧结玻璃片的微孔堵塞。抽气装置应在抽气泵与吸滤瓶之间安装有安全瓶,它的作用是防止压力的改变引起水泵中的水或真空泵的油倒灌入吸滤瓶中,即倒吸现象。

减压系统一般使用水泵,也可用水循环泵或真空泵代替。水泵一般装在实验室的自来水龙头上。当泵抽气时,使吸滤瓶中形成负压,利用布氏漏斗中的液面与吸滤瓶内之间的压力差,使过滤速度大大加快。

2. 减压过滤的操作步骤

① 按图 5-18 安装好抽滤装置。安全瓶上的长管接泵,短管接吸滤瓶,布氏漏斗的下口的斜面应与吸滤瓶的支管相对,便于吸滤。

② 选择合适的滤纸,将滤纸剪成比布氏漏斗的内径略小但能完全盖住所有瓷孔的圆形。把滤纸放入漏斗,用少量蒸馏水润湿滤纸,微开抽气泵,使滤纸紧贴在漏斗的瓷板上。

③ 缓慢开启抽气泵,然后开始过滤。过滤时,可采用倾注法,先将上层清液过滤后再转移沉淀,并使沉淀均匀地分布在整個滤纸面上,继续抽到几乎没有液体滤出时为止。为了尽量把滤液除净,可用干净的玻璃瓶塞压挤被过滤的沉淀。

抽滤要注意溶液加入量不得超过漏斗总容量的 $2/3$;吸滤瓶内的滤液液面要低于吸滤瓶支管,否则滤液会被泵抽出;当滤液快要上升到支管处时,应拔去吸滤瓶上的胶管,取下漏斗,从吸滤瓶的上口倒出滤液,再继续吸滤。但需注意,倒滤液时,吸滤瓶的支管必须向上。

④ 在吸滤过程中,不得突然关闭水泵。如要停止抽滤,应先拔去吸滤瓶支管上的胶管,再关闭泵,否则水将倒灌入安全瓶中。

⑤ 在漏斗内洗涤沉淀时,应停止抽滤,把少量洗涤液均匀洒在滤饼(被抽干沉淀形成的)上,使洗涤液恰好能盖住滤饼,静置片刻,使滤液渗透滤饼,待有滤液从漏斗下口滴下时,重新抽气,再把滤饼尽量抽干、压干。反复操作几次,洗至达到要求为止。若滤饼过实,可用玻璃棒搅松滤饼,使之湿润,注意不要把滤纸捅破。

⑥ 过滤结束后,应先将吸滤瓶支管的橡皮管拔下,关闭抽气泵,再取下漏斗倒扣在事先准备好的滤纸或容器上,轻轻敲打漏斗边缘,或用洗耳球吹漏斗下口,使滤饼脱离漏斗。

⑦ 最后将滤液从吸滤瓶的上口倒入干净的容器中集中处理,并洗净吸滤瓶和漏斗。

四、热过滤

当需要过滤除去热的饱和溶液中的不溶性杂质,而又不使溶质析出时,就要采用热过滤的方法。热过滤所使用的漏斗包括短颈或无颈漏斗(将漏斗颈截去)、保温漏斗和布氏漏斗,根据具体情况来选择。热过滤用的漏斗颈愈短愈好,以免过滤时溶液在漏斗颈内停留时间过长,散热降温,导致晶体析出而发生堵塞。当待过滤溶液的量较少时,可先将漏斗放在烘箱或热水中预热,再进行热过滤。若待过滤的溶液量较多,或某些溶质在降温时很容易析出结晶,这时可使用保温漏斗进行热过滤,防止溶质在过滤时析出。

保温漏斗也称热滤漏斗,是一种能保温的金属夹套式漏斗。使用时将热水注入夹套

内,不要太满,加热外壳侧面的支管,如图 5-20 所示,把玻璃漏斗放在保温漏斗中,再把叠好的滤纸放在玻璃漏斗中,将热的溶液逐渐倒入漏斗中,在漏斗中的液体不宜存积太多,以免析出晶体。为了加快过滤速度,常使用折叠式滤纸。对于易燃溶液,应先加热夹套,待熄灭明火后,再开始过滤。

过滤完成后,若滤纸上有少量结晶,可用少量溶剂洗下。若结晶较多,要用刮刀刮回原容器中,重新进行热过滤。在热过滤时,准备要充分,动作要迅速。

此外,也可用布氏漏斗预热后进行减压过滤,但有时效果不好,原因是减压下热溶剂易蒸发,溶液易浓缩并冷却,导致晶体过早析出。

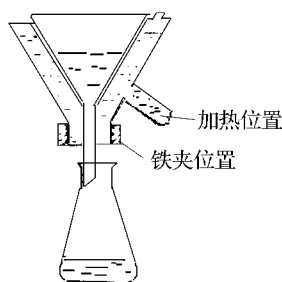


图 5-20 热过滤

五、离心分离方法

离心分离方法用于沉淀的量很少或沉淀物颗粒极细甚至是胶状物的情况下。方法是将装有待分离的沉淀和溶液的离心管放入离心机内高速旋转,在离心作用下,沉淀移向离心管的底部,上层为清液(离心机使用见第四章)。

〔技能训练〕

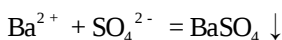
训练 5-8 氯化钠的提纯

一、训练目的及要求

1. 学习提纯氯化钠及检验其纯度的方法
2. 了解盐类溶解度在无机物提纯中的应用
3. 掌握溶液的蒸发、浓缩、结晶、常压及减压过滤、结晶(沉淀)洗涤和干燥等操作方法

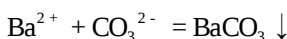
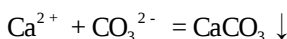
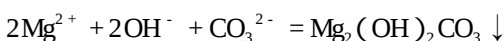
二、原理

粗食盐提纯需要除去粗食盐中的泥土(可在粗食盐溶解后过滤除去)及 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 等可溶性杂质,余下是可溶的物质,由于它们的溶解度随温度变化不大,采用一般的结晶方法无法除去,为此,要依靠化学方法进行离子分离。首先在粗食盐溶液中加入稍过量的 $BaCl_2$ 溶液,则



滤去 $BaSO_4$ 沉淀,即可除去 SO_4^{2-} 。

再加入 $NaOH$ 溶液及 Na_2CO_3 溶液



滤去沉淀,由此 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 及前一步骤中过量的 Ba^{2+} 都除去了。

过量的 $NaOH$ 与 Na_2CO_3 则可用 HCl 中和除去。

其他少量可溶性杂质(如 KCl) ,再用浓缩结晶的方法留在母液中除去。表 5 - 4 为 NaCl 和 KCl 在不同温度下的溶解度。

表 5 - 4 NaCl 和 KCl 在不同温度下的溶解度(g/100g H₂O)

温度 / 盐	10	20	30	40	50	60	80	100
NaCl	35. 7	35. 8	36. 0	36. 2	36. 7	37. 1	38. 0	39. 2
KCl	25. 8	34. 2	37. 2	40. 1	42. 9	45. 8	51. 3	56. 3

三、主要仪器和试剂

仪器 托盘天平、烧杯、玻璃漏斗、布氏漏斗、吸滤瓶、蒸发皿、石棉网、玻璃棒、量筒(杯)、酒精灯(或电炉)、水循环真空泵等。

试剂 :粗 食 盐、BaCl₂ (1. 0mol/L)、NaOH (2. 0mol/L)、Na₂CO₃ (1. 0mol/L)、HCl (2. 0mol/L)、(NH₄)₂C₂O₄(饱和)、酒精(65%)、镁试剂、pH 试纸。

四、实验步骤

1. 粗食盐的提纯

① 溶解粗盐并滤除不溶性杂质。称取 5. 0g 粗食盐 ,置于 100mL 烧杯中 ,加入 25mL 水 ,用玻璃棒搅拌 ,加热使其溶解 ,用玻璃漏斗过滤 ,弃去不溶性杂质。

② 沉淀并滤除 SO₄²⁻。将滤液加热至沸 ,边搅拌边逐滴加入 1mol/L BaCl₂ 溶液 1mL 至沉淀完全 ,继续加热 2min ~ 4min 后停止加热。待沉淀沉降后 ,在上层清液中加入 1 滴 ~ 2 滴 BaCl₂ 溶液 ,观察澄清液中是否有混浊现象 ,如果无混浊现象 ,表示 SO₄²⁻ 已经沉淀完全 ,如果仍有混浊现象 ,则继续补加适量的 BaCl₂ 溶液 ,直至上层清液在加入一滴 BaCl₂ 溶液后不再产生混浊现象时为止。沉淀完全后 ,用普通漏斗采用倾注法过滤 ,用少量蒸馏水洗涤沉淀 2 次 ~ 3 次 ,滤液收集在烧杯中 ,弃去沉淀。

③ 沉淀并滤除 Ca²⁺、Mg²⁺、Ba²⁺ 等阳离子。在过滤后的滤液中加入 10ml 2mol/L NaOH 溶液和 1. 5mL 1mol/L Na₂CO₃ 溶液 ,搅拌并加热至沸 ,待沉淀沉降后 ,检查沉淀是否完全。当沉淀完全后 ,用普通漏斗采用倾注法过滤 ,弃去沉淀。

④ 调节溶液酸度 ,除去剩余的 CO₃²⁻。在滤液中逐滴加入 2mol/L HCl ,搅拌并加热 , 赶 CO₂ 气体 ,用 pH 试测溶液呈微酸性时即可。

⑤ 蒸发浓缩和结晶。把溶液倒入瓷蒸发皿中 ,用小火加热蒸发 ,浓缩至大量 NaCl 晶体析出 ,溶液呈糊状时 ,停止加热。切勿将溶液蒸发至干。

⑥ 冷却、抽滤和干燥。将 NaCl 浓缩液在室温下冷却后 ,用布氏漏斗进行减压过滤 ,将 NaCl 晶体抽干 ,并用少量蒸馏水或 65% 酒精溶液洗涤晶体表面上的母液 ,尽量将晶体抽干 ,然后将晶体移入到事先称量好的蒸发皿中 ,在石棉网上用小火加热干燥 ,冷却至室温 ,称量并计算产率。

产率 = $\frac{\text{精盐质量(g)}}{5. 0} \times 100\%$

2. 提纯后食盐纯度检验

取 1g 提纯前、后的食盐 ,分别溶于 5mL 去离子水 ,分装在 3 支试管中 ,检验其纯度。

(1) Ca^{2+} 的检验

在第 1 支试管中,滴加 2 滴饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液数滴,若有沉淀出现,表示有 Ca^{2+} 存在。

(2) Mg^{2+} 的检验

在第 2 支试管中,用 NaOH 调到碱性,各加入 1 滴“镁试剂”,若出现蓝色沉淀,则表示 Mg^{2+} 存在。

(3) SO_4^{2-} 的检验

在第 3 支试管中,滴加 2 滴饱和 BaCl_2 溶液,若出现沉淀,表示有 SO_4^{2-} 存在。提纯后的食盐溶液,若产品纯度符合要求,则无混浊现象产生。

操作要点:

检验沉淀是否完全,参见第四章有关内容。

附 Fe^{3+} 的限量检验

称取精制食盐 1g,置于 25mL 比色管中,用 15mL 蒸馏水溶解,加 2mL HCl (2.0mol/L) 和 1mL KSCN (1.0mol/L) 溶液,再用蒸馏水稀释至 25mL 刻度线,摇匀后将所呈现的红色与标准色阶比较,确定 Fe^{3+} 含量。

(1) Fe^{3+} (0.1mg/mL) 标准溶液的配制

准确称取 0.864g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,溶于适量蒸馏水中,加 10mL H_2SO_4 (25%) 溶液,定量移入 1000mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

(2) 标准色阶的配制

用吸量管准确吸取 Fe^{3+} (0.1mg/mL) 标准溶液 5.0mL,置于 500mL 容量瓶中,加 5mL H_2SO_4 (25%) 溶液,以蒸馏水稀释至刻度,摇匀,即得到 0.001mg/mL Fe^{3+} 标准溶液。

取 3 支 25mL 比色管,按顺序编号,依次加入 0.001mg/mL 的 Fe^{3+} 标准液 1mL、2mL、5mL。再分别加入 2mL HCl (2.0mol/L) 溶液和 1mL KSCN (1.0mol/L) 溶液,用蒸馏水稀释至 25mL 刻度,摇匀。

硫氰酸铁不稳定,标准色阶与待测液应同时显色观察。

一级、二级、三级化学试剂含 Fe^{3+} 标准分别为 0.001mg、0.002mg、0.005mg。

思考题

1. 什么是倾注法过滤?这种方法的特点是什么?
2. 减压过滤操作应注意哪些问题?
3. 粗食盐中含有哪些杂质?如何用化学方法除去?
4. 如何证明你所加的沉淀剂是足量的?
5. 过滤操作有哪些注意事项?
6. 在浓缩结晶过程中,能否把溶液蒸干?为什么?
7. 影响食盐收率的因素有哪些?

第九节 重 结 晶

【本节内容】

1. 重结晶的基本原理
2. 重结晶的操作方法

一、原理

从化学反应中制得的固体产品,或经一次结晶得到的晶体,常含有少量杂质,重结晶是纯化精制固体化合物的常用方法。重结晶的一般过程是将待重结晶物质在较高的温度下(一般在溶剂的沸点温度)溶于合适的溶剂中,得到热的饱和溶液,趁热过滤除去不溶性杂质和有色杂质,将滤液冷却,使结晶从过饱和溶液中析出,而可溶性杂质仍溶解在溶剂中,再进行过滤,把晶体与母液分离,洗涤晶体以除去吸附在晶体表面上的母液。

要得到理想的纯化产品,要求重结晶原料中的杂质含量不得高于5%。杂质过高时,应先采用萃取、水蒸气蒸馏或减压蒸馏等方法进行初步提纯,然后再通过重结晶进一步纯化。如果一次重结晶的产品纯度未能达到要求,可经多次重结晶,但同时也会使产品收率由于损失而降低。

利用重结晶对物质进行纯化时,选择所用的溶剂很关键。重结晶所用溶剂必须具备的条件是:不与被提纯物发生化学反应;温度变化时,被提纯物在溶剂中的溶解度有明显变化;被分离杂质在溶剂中具有尽可能大的溶解度或很难溶解甚至完全不溶;溶剂易挥发、易与结晶分离而除去;能析出易过滤和洗涤的结晶;溶剂沸点低、毒性小、价格低、易回收、操作安全。

选择溶剂时,根据“相似相溶”的原则选择合适的溶剂。通常极性化合物易溶于极性溶剂,非极性化合物易溶于非极性溶剂。除了依据被分离组分的性质、结构等特点,查阅手册或文献,了解要采用的溶剂种类和用量外,主要还是通过试验的方法来选择溶剂。

1. 单一溶剂的选择

① 取约0.1g待重结晶的样品放入试管中,逐滴加入约1mL的待定溶剂,并不断振荡,观察样品的溶解情况。若完全溶解或加热后全溶,则此溶剂溶解度过大,不宜选用。

② 样品能溶于1mL~4mL沸腾的溶剂中(每次加入0.5mL),冷却后能析出很多的结晶,则此溶剂适用。

③ 加入量达4mL,沸腾后仍不能全溶,则此溶剂溶解度过小,不宜选用。

④ 如果样品在热溶剂中能溶解,但冷却后无晶体析出,用玻璃棒在液面下的试管内壁上摩擦来促进结晶析出,当能够析出结晶时,还应注意析出结晶的数量和晶形,是否能得到好的收率和晶形,若析不出结晶,则说明此溶剂不适用于重结晶。

试验时,要同时选择几种溶剂,选择晶形好、收率高的作为重结晶溶剂。表5-5为重结晶常用的溶剂。

表 5 - 5 常用的重结晶溶剂

溶剂	沸点 /	冰点 /	相对密度	水溶性 ^①	可燃性 ^②
水	100	0	1. 0	+	0
甲醇	64. 7	<0	0. 79	+	+
95% 乙醇	78. 1	<0	0. 81	+	++
丙酮	56. 1	<0	0. 79	+	+++
乙醚	34. 6	<0	0. 71	-	+++
石油醚	30 ~60	<0	0. 64	-	++++
乙酸乙酯	77. 06	<0	0. 90	-	++
冰醋酸	117. 9	16. 7	1. 05	+	+
苯 ^③	80. 1	5	0. 88	-	++++
二氯甲烷 ^③	40. 8	<0	1. 34	-	0
氯仿 ^③	61. 2	<0	1. 49	-	0
四氯化碳 ^③	76. 8	<0	1. 59	-	0

注 :1. “ + ”表示混溶 ; “ - ” 表示不混溶。

2. “ 0 ”表示不燃 ; “ + ”表示易燃 ; “ + ”号越多 ,表示易燃程度越大。

3. 苯、氯代甲烷由于毒性较大 ,如果有其他溶剂可以代替 ,应尽量不用。

2. 混合溶剂的选择

如果重结晶物质易溶于某一溶剂(良溶剂)而难溶于另一溶剂(不良溶剂) ,且该两种溶剂又能互溶 ,则可用二者按一定的比例配成混合溶剂作为重结晶的溶剂。混合溶剂配比的确定方法是 :将样品溶于接近沸点的良溶剂中 ,制成接近饱和的溶液。若有颜色 ,则用活性炭脱色 ,趁热滤去不溶物或活性炭 ,然后在此溶液的沸点温度附近 ,往该溶液中滴加热的不良溶剂 ,直至溶液变浑浊不再消失时为止 ,再加入少量良溶剂使浑浊恰好变成透明 ,将液体冷却 ,析出结晶时 ,则配比合适。若析出的是油状物 ,往往是由于溶剂选择不当或溶剂的配比不合适引起的。应再试验 ,找出最佳的溶剂比。有时也将两种溶剂按比例事先混合进行重结晶。表 5 - 6 为重结晶常用的混合溶剂。

表 5 - 6 常用的重结晶混合溶剂

水 - 乙醇	甲醇 - 水	石油醚 - 苯	乙醚 - 丙酮	吡啶 - 水
水 - 丙醇	甲醇 - 乙醚	石油醚 - 丙酮	乙醚 - 石油醚	醋酸 - 水

二、重结晶操作

重结晶操作所用的装置由热过滤和减压过滤装置两部分组成。

重结晶过程一般分为下列几步 :制备粗产品的饱和溶液→活性炭脱色→热过滤→静置冷却结晶→(减压)抽滤→结晶干燥→测定晶体熔点

1. 固体在溶剂沸点或接近沸点的温度下制成接近饱和溶液

将选定好的略少于理论计算量的溶剂放入烧杯或锥形瓶中(若溶剂可燃或有毒 ,则应使用圆底烧瓶 ,采用回流装置) ,加入称量好的样品 ,加热至沸腾(除用高沸点的溶剂外 ,都应在水浴上加热)。然后逐渐添加溶剂(每次加入后 ,再加热煮沸) ,观察样品的溶

解情况,直到样品全部溶解(应注意,不要因为重结晶固体中含有不溶解的杂质而加入过多的溶剂),记录溶剂用量。为避免热过滤时,晶体在漏斗或漏斗颈中析出而造成损失,可再加入过量 15% ~ 20% 的溶剂。加入可燃性溶剂时,要先把明火熄灭,以防着火。

2. 活性炭脱色

样品完全溶解后,若溶液有色,在沸点以下的热溶液中,加入相当于样品重量 1% ~ 5% 的活性炭(以能完全除去颜色为度)。加入时要不断搅拌,以免发生暴沸。加热煮沸 5min ~ 10min 趁热过滤。活性炭在水溶液和极性有机溶剂中脱色效果较好,但在非极性溶剂中,脱色效果较差。

3. 热过滤

样品溶解后,若有少量不溶性杂质,需用热过滤除去。若溶液澄清透明,则不需热过滤。热过滤时,应注意用毛巾等物包裹住热的容器,趁热将热溶液转移到漏斗中,动作要迅速,以免液体或过滤仪器冷却,使晶体过早析出。若滤器上出现晶体时,可用少量热溶液洗涤或重新加热溶解后,再进行热过滤。

重结晶时,可使用常压热过滤或减压热过滤。常压热过滤简便,靠重力过滤,过滤速度较慢,过滤时最好使用保温漏斗,并采用折叠滤纸过滤。减压过滤速度快,缺点是会使低沸点溶剂蒸发,导致溶液浓度增大,过早地析出晶体。不论使用哪种方式进行热过滤,都要事先预热滤器,并注意保温。

4. 结晶

过滤后的热滤液应静置,慢慢冷却,使晶体析出。在溶液的冷却过程中,不要振摇滤液,也不能将热的溶液放在冷水或冰水浴中快速冷却。否则析出的结晶很细,表面积大,容易吸附较多的杂质。此外,晶体也不宜过大(超过 2mm),使母液和杂质包含在晶体内部。当发现有生成大晶粒的趋势时,可轻轻振摇滤液,以降低结晶的大小。

如果滤液冷却后,晶体仍未析出,可用玻璃棒摩擦液面附近的器壁,促使晶体析出。也可使用加入晶种(同一物质的晶体)的方法来诱发结晶。晶种的制备方法是:取少量溶液于试管中,使溶剂挥发,析出晶体。将少许该晶体加入到原溶液中,晶体会逐渐析出。

结晶过程中,有时会出现油状物而没有晶体析出现象。因油状物所含杂质较多,要尽量避免其生成。处理油状物的办法有:用玻璃棒将母液中的油状物沿液面的器壁摩擦以引发结晶或加入晶种,还可将析出的油状物溶液加热,补加少量溶剂,使其全部溶解后再缓慢冷却,重新结晶,或在发现油状物出现时,剧烈搅拌,使油状物在均匀分散的条件下固化。最好的办法是另外选择合适的溶剂或改变溶剂的用量,避免出现油状物,以便得到纯净的晶体。

为了使晶体更完全地从母液中分离出来,提高产率,常在结晶过滤后,将母液用冰水冷却(如溶剂是苯,则不用冰水冷却,以免温度低于 - 5 °C 时,溶剂苯本身析出晶体)或浓缩母液再冷却,还可得到一些晶体。但此时得到的晶体纯度通常会一次比一次差,只有在测定熔点后,确认其纯度相同者,方可收集在一起。

5. 减压过滤

通过减压抽滤的方法使晶体与母液分离。抽滤过程中要注意以下几点:

① 借助玻璃棒或药匙,将容器中的母液和晶体逐渐转移到布氏漏斗中。残留在容器中的少量晶体应该用母液淋洗至漏斗中,不要使用溶剂清洗,以免导致晶体的溶解。

② 用洁净的玻璃塞将晶体压实,尽量抽干母液。为了除掉结晶表面的母液,可用玻璃棒松动晶体,用冷的新鲜溶剂润湿晶体,溶剂用量以恰好能覆盖住晶体为准。再将溶剂抽干,反复2次~3次,然后将晶体转移至表面皿上。

6. 干燥

为了将溶剂去除干净,保证产品的纯度,需要将晶体进行干燥。根据晶体的性质,采用不同的干燥方法。常用的方法有:

① 空气中晾干。此方法适合溶剂的沸点较低时。将抽干的产品用刮刀转移到表面皿上,铺成薄层,上面盖一张干净的滤纸,在室温下自然晾干。

② 烘干。此方法适用于溶剂的沸点较高时。可使用烘箱或红外灯快速干燥,烘烤温度一定要控制在产品熔点以下约10°。

③ 真空干燥器中干燥。该方法适用于易吸水的产品干燥。

思考题

1. 说明结晶、重结晶的目的。
2. 结晶时,长时间未析出,用什么办法加速结晶的形成?
3. 怎样选择重结晶的溶剂?
4. 使用有毒或易燃的溶剂时,应注意什么?
5. 如何证实重结晶后的晶体是纯净的?
6. 重结晶溶剂用量如何控制?为什么?
7. 活性炭加入量过大有什么影响?
8. 升华的温度是如何控制的?
9. 被升华的固体带水时有什么影响?
10. 减压升华结束后,应在操作中注意什么?

〔技能训练〕

训练5-9 苯甲酸的重结晶

一、训练目的及要求

1. 学习结晶、重结晶的基本原理及方法
2. 掌握结晶、重结晶操作,正确安装、使用加热装置、减压抽滤装置

二、主要仪器和试剂

仪器 玻璃漏斗(或热水漏斗)、抽滤装置、烧杯、锥形瓶、表面皿、玻璃棒、量筒、滤纸等。

试剂 苯甲酸(粗品)、活性炭。

三、实验步骤

1. 准备工作

- ① 将三脚架放在实验台上,上面垫一石棉网,石棉网下放一酒精灯。

② 组装好抽滤装置或热滤装置 ,叠好滤纸 将短颈漏斗放入烘箱内 80 ° 预热。

2. 制备热溶液

称取 3g 苯甲酸粗品 ,放入 150mL 烧杯中 ,加入 80mL H₂O 和 2 粒沸石 ,盖上表面皿 ,在石棉网上加热至沸 ,并用玻璃棒不断搅拌 ,使固体溶解。若尚有未溶解的固体 ,可补加少量水(应注意分辨未溶物是未溶的固体还是不溶性杂质)。溶剂约过量 2% ~ 5% ,记录所用溶剂的体积。

3. 脱色

待溶液稍冷 ,加入活性炭(预先计算并称量好) ,搅拌均匀 ,盖上表面皿 ,继续加热至微沸 ,保持 5min ~ 10min。

4. 过滤

将折叠好的滤纸放入在烘箱中预热的漏斗中 ,将热溶液分几次到入漏斗内。过滤过程中 ,未倒入漏斗的溶液可用小火加热 ,以免溶液冷却。溶液过滤结束后 ,用少量的水洗涤漏斗和烧杯。

5. 结晶的析出、抽滤、干燥

将滤液在室温下放置 ,自然冷却。结晶析出完全后 ,(减压)过滤 ,使结晶与母液分离。用玻璃瓶塞将晶体压实 ,尽量抽干母液。打开安全瓶上旋钮 ,关泵。用小铲或玻璃棒将晶体松动 ,然后用少量水湿润布氏漏斗中的苯甲酸 ,再压紧抽干。将结晶和滤纸从布氏漏斗边缘揭起 ,放在表面皿上晾干或烘干。

6. 称量质量 ,计算回收率。测定提纯后晶体的熔点(苯甲酸熔点 122.4 °)。

附 苯甲酸在水中的溶解度

表 5 - 7 苯甲酸在水中的溶解度

温度/	0	10	20	30	40	60	70	80	90	95
溶解度/(g/L)	1.7	2.1	2.9	4.2	6.0	12.0	17.7	27.5	45.5	68.0

思考题

溶解样品时 ,为什么加入的溶剂应略少于计算量 ,然后再补加溶剂到样品恰好溶解 ,最后再多加少量溶剂 ?

第十节 离子交换

【本节内容】

1. 离子交换技术的基本原理

2. 正确选择和使用离子交换树脂

3. 填充离子交换柱 ,并用离子交换法进行分离操作

离子交换分离法是利用离子交换剂分离离子的一种操作方法。应用离子交换树脂来分离水中的各种离子 ,制备纯水 ,同时 ,也可以用离子交换树脂作为微量组分的富集和纯化的一种手段。

一、离子交换树脂

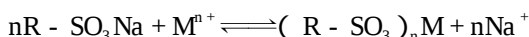
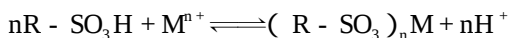
离子交换树脂的种类很多,它是一种人工合成的高分子聚合物,具有网状结构。离子交换剂是一种不溶性的物质,其表面具有能与溶液中阳离子或阴离子进行离子交换的基团,与溶液中离子发生选择性交换反应而达到离子彼此分离的目的。离子交换剂的结构由3部分组成:

- ① 载体为树脂的骨架部分,它有许多交错联结形成的网状结构,属于惰性的、不溶性的高分子,网状结构的交点即为“交联”,交联结构是树脂不溶的主要因素;
- ② 活性基团或称功能基团,与载体以共价键连接的不能移动的基团;
- ③ 活性离子或称平衡离子,以离子键与活性基团连接的可移动的离子。

例如,聚苯乙烯磺酸钠型树脂。聚苯乙烯高分子是载体,磺酸基是活性基团,钠离子是活性离子。离子交换树脂按活性基团不同,可分为含酸性基团的阳离子交换树脂和含碱性基团的阴离子交换树脂以及一些新型离子交换树脂。

1. 阳离子交换树脂

对溶液中的阳离子具有交换能力的树脂称为阳离子交换树脂。它包括活性基团有强酸性的磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)和次甲基磺酸基团($-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$),如国产732[#]强酸性离子交换树脂;弱酸性的羧酸基团($-\text{COOH}$)、酚羟基团($-\text{OH}$),如国产724[#]弱酸性阳离子交换树脂等。应用最广泛的是强酸性磺酸型聚苯乙烯树脂,常用 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ (氢型)或 $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$ (钠型)表示(R 表示树脂的骨架),在离子交换中存在下列平衡:

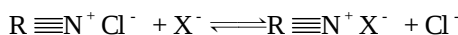


式中, M^{n+} 代表阳离子。

当离子交换反应完成后,溶液中的阳离子(M^{n+})结合到树脂上,而与 M^{n+} 等量的 H^+ 或 Na^+ 被交换下来。强酸性树脂与 H^+ 的结合力弱,基团的电离程度大,受溶液pH变化的影响较小,而且交换能力不受外界酸度的影响。弱酸性树脂对 H^+ 的结合力较强,基团的电离程度受溶液pH值变化的影响很大,交换能力随溶液pH值的下降而减小,升高而递增。由于离子交换树脂的交换过程是可逆过程,因此使用过的树脂用酸处理时,反应便逆向进行,树脂又恢复原状,这一过程称为洗脱或再生,再生后的树脂可再次使用。

2. 阴离子交换树脂

具有与阳离子交换树脂相同的骨架,但活性基团为碱性,对溶液中的阴离子具有交换能力的树脂称为阴离子交换树脂。阴离子交换树脂的活性基团有强碱性的季胺基($\equiv\text{N}^+\text{OH}^-$),如国产717[#]强碱性阴离子交换树脂;弱酸性的伯胺基、仲胺基和叔胺基,如国产701[#]弱碱性阴离子交换树脂。其中强碱性树脂应用较广,常用 $\text{R}\equiv\text{N}^+\text{OH}^-$ (羟型)或 $\text{R}\equiv\text{N}^+\text{Cl}^-$ (氯型)表示,在离子交换中存在下列平衡:



式中, X^- 代表阴离子。

强碱性阴离子树脂的活性基团的电离程度较强,而受溶液的 pH 值变化的影响较小。弱碱性树脂活性基团的电离程度较弱,受溶液的 pH 值变化影响很大, pH 值越低,交换能力越高。反之则小。

3. 新型离子交换树脂

这类树脂结构中引入了某些活性基团,对某些离子具有特殊的选择性,如大网络离子交换树脂、均孔型离子交换树脂、多糖基离子交换树脂等,其选择性比一般离子交换树脂要高,主要应用在分离方面。

二、离子交换树脂的性能参数

1. 含水率

离子交换树脂交联网孔内,都含有一定的水分,约在 30% ~ 50% 之间。交联度越小,内部孔隙率越大,含水率越高。干燥的树脂易破碎,使用前,先用盐水润湿后再用水逐步稀释,防止暴胀破碎。商品树脂一般以湿态密封包装。

2. 密度

密度包括干真密度、湿真密度(又称堆积密度)和视密度。其中最重要的是湿真密度,因混合交换树脂再生时,需要用水反冲利用密度不同,而将阳阴交换树脂分开,密度接近则分开困难。一般密度为 1.1 g/mL ~ 1.4 g/mL。活性基团愈多,其值愈大。

3. 溶胀率

干树脂浸水后会溶胀,湿树脂在功能基离子转型或再生后水洗时亦有溶胀现象,原因是极性基团强烈吸水或高分子骨架非极性部分吸收有机溶剂导致的体积变化。溶胀率通常用干树脂所吸水的体积分数表示。

4. 交换容量

交换容量是表征树脂交换能力大小的重要性能参数,有全交换容量和工作交换容量两种表示方法。全交换容量是指树脂可交换的全部离子的总量,干树脂用质量交换量(mmol/g),湿树脂用体积交换量(mmol/mL)表示。工作交换容量是指实际操作条件下的交换容量,湿树脂以 mmol/L 或 mol/m³ 表示,它与离子交换器的结构、树脂层的高度、流速、再生方式和再生剂的用量有关。在指定的再生剂用量条件下的交换容量称再生交换容量。一般情况下,再生交换容量等于 0.5 倍 ~ 1.0 倍全交换容量,工作交换容量等于 0.3 倍 ~ 0.9 倍再生交换容量。

在离子交换分离中对离子交换树脂的要求是:不溶于水;具有化学稳定性(对酸、碱、氧化剂、还原剂及加热等);有较大的交换容量(单位体积的交换量);对不同离子具有良好的交换选择性;交换速率大;被交换的离子易于洗脱。这些要求与树脂的物理和化学性质有关,而后者又取决于树脂的结构和交换基团的性质。

三、离子交换原理

1. 离子交换平衡常数

离子交换树脂对不同离子进行交换的亲和能力有差别,这就是离子交换树脂的选择性。树脂活性基团与某种离子的亲和力越强,说明树脂对其选择性越强。离子交换树脂的选择性集中地反映在离子交换平衡常数的 K 值上,也叫选择性系数。

对交换反应



平衡常数为

$$K_A^B = ([R - B][A]_s) / ([R - A][B]_s)$$

式中 A、B——分别表示树脂上活性离子(可交换的离子)和溶液中待交换离子；

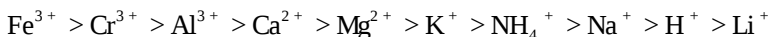
$[R - A]$ 、 $[R - B]$ ——表示结合在树脂(交换剂)上的 A 离子和 B 离子的浓度；

$[A]_s$ 、 $[B]_s$ ——表示溶液中 A 离子和 B 离子的浓度；

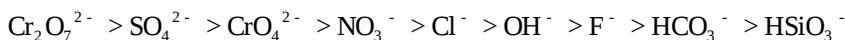
K_A^B ——表示树脂上 A、B 离子浓度比的比值。

上式可改写为 $K_A^B = ([R - B] / [R - A]) / ([B]_s / [A]_s)$ 若 $K_A^B > 1$ 表示树脂上 B 离子与 A 离子之间相对含量比在溶液中高,即 B 离子对树脂的亲和力大于 A 离子。选择性系数 K_A^B 越大, B 离子越易被交换。离子的亲和力的大小与水合离子的半径、电荷数、离子的极化程度等有关。水合离子的半径越小,电荷数越高,其亲和力也就越大,该离子在树脂上的交换能力也就越强。在常温和低浓度时,各种树脂对不同离子的交换能力存在下列一些规律：

强酸性阳离子交换树脂的交换能力为：



强碱性阴离子交换树脂的选择顺序为：



当温度升高或是在较浓的溶液中,以上顺序会发生变化。

在离子交换过程中,一般是亲和力大的离子首先被树脂交换,而亲和力小的离子后被交换。相反,在离子的洗脱(或再生)过程中,首先洗脱掉的离子是与树脂间亲和力较小的,即后被交换到树脂上的离子。

2. 离子交换

将交换剂固定放在交换柱中,被处理的溶液和水不断地流经交换柱,溶液中可交换离子 B 与交换剂中离子 A 不断进行交换,而达到交换分离的目的。在交换柱中,随着交换的进行,逐渐形成“交换区”、“饱和区”和“未交换区”3 个区域。

① 饱和区。离子交换柱中交换剂被溶液中 B 离子完全饱和区域。

② 交换区。溶液中可交换离子 B 与交换剂中的 A 离子进行交换的区域。

③ 未交换区。离子交换柱中交换剂未被交换的区域。

在交换过程中,饱和区和交换区不断向下移动,最后交换区的底部到达整个交换柱的底部时,如果再有新的交换液流入交换柱中,则待交换的离子 B 就不能全部被交换,此时在流出液中就会出现 B 离子,这种现象叫做“流穿”(或“穿过”),流穿现象出现的瞬间,叫流穿点或突破点。随后流出液中 B 离子的浓度不断增加,直至与待交换液中 B 离子浓度完全相同。从开始交换到突破点为止,交换柱的交换容量叫做“突破量”,而柱中交换剂的全部交换容量叫做“总交换量”。由于到达突破点时,交换柱下层中还有一部分交换剂未被交换,因此突破量永远小于总交换量。显然,突破量对总交换量的比值越大,交换柱的交换效率越高。

四、离子交换的操作

1. 树脂的选择

主要依据欲交换物质的性质和目的来选择。选择原则有以下几点：

① 酸碱强度不同的树脂具有不同的有效 pH 值范围 ,要选择具有合适 pH 值范围的树脂 ,见表 5 - 7。

表 5 - 7 各种类型交换树脂的有效 pH 值范围

树 脂	有效 pH 值范围
R - SO ₃ H	2 以上
R - COOH	6 以上
R - OH	10 以上
R ≡ NOH	12 以下
R - NH ₂ OH(脂肪族)	7 以下
R - NH ₂ OH(芳香族)	4 以下

② 对交换势强的离子 ,应该采用弱酸性或弱碱性树脂(其交换容量也较大) ,以便于洗脱 ,但对于吸附性弱的离子 ,则应该采用强酸或强碱性树脂 ,以利于交换吸附。

③ 在盐类水溶液中 ,如果要交换吸附盐离子 ,用盐型树脂效能最好。当两种树脂混合使用时 ,可用强酸型和强碱型。

④ 去除阳离子和碱时 ,宜采用酸型树脂 ;去除阴离子和酸时 ,宜采用碱型树脂。如果单独去除碱或酸时 ,必须用弱碱或酸的盐型树脂。

⑤ 用于分级分离时 ,先用吸附力弱的树脂 ,然后依次用吸附力强的树脂 ;洗脱时(吸附有几种离子时) ,则先用洗脱力弱的洗脱液。

2. 树脂的处理

(1) 树脂的预处理

一般离子交换树脂出厂时不符合使用要求 ,应经处理才能使用。树脂在使用前需利用物理、化学的方法进行预处理 ,首先 ,将潮湿的树脂在空气中(阴处)晾干(不可在烘箱或太阳下烘干) ,当树脂颗粒大小不够均匀时 ,应过 20 目 ~ 40 目筛 ,经过筛的树脂 ,还需去除树脂中混有的杂质 ,如磺酸、胺类、无机杂质(铁、铝、铜、钙、镁等)。

(2) 树脂的转型

转型是指按照使用要求赋予树脂某种平衡离子 ,发挥树脂的交换性能的过程。对于弱酸或弱碱树脂可用碱(NaOH)或酸(HCl)转型 ;对于强酸或强碱性树脂除使用碱、酸外 ,还可以用相应的盐溶液转型。

3. 装柱方法

装柱是指将离子交换树脂充填于交换柱中 ,液体一般都是自上而下流经交换柱。图 5 - 21 所示为最简单的离子交换柱装置 ,也可以用滴定管代替。图 5 - 21(a)的装置比图 5 - 21(b)稍复杂 ,流出口要高于树脂层上部 ,使离子交换树脂始终在液面下处于湿润状态。在装柱前 ,在柱的下端铺一层玻璃棉 ,以防止树脂流出。在柱中事先加入一定体积的去离子水 ,然后将已溶胀(装柱前用水浸泡)

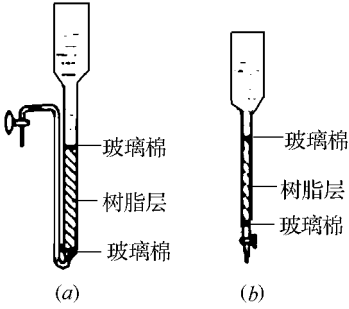


图 5 - 21 离子交换柱

的树脂与水一起缓慢地装入柱中,同时将柱的下端旋塞稍打开一些,使柱中的水以一定的速度流出,让树脂沉积下来形成交换层。当树脂层达到一定高度时(约柱内径 10 倍~20 倍,也可根据需要适当地降低),关闭旋塞,再在树脂层上盖上一层玻璃棉(或砂芯玻片),以防止加入溶液时,把树脂掀起来。

需要注意的是,在整个装柱和洗脱过程中,必须使树脂层始终保持在液面以下,不能让上层树脂暴露在空气中,以免使空气进入到树脂间隙中而产生气泡。当交换柱中有气泡存在时,溶液就不会均匀地流过树脂层,与树脂发生交换,而是顺着气泡流下,溶液中的离子也就不能够与树脂进行交换、洗脱,即发生了“沟流”现象。“沟流”现象使交换、洗脱不完全,影响分离效果。所以发现树脂层出现气泡,就应将树脂倒出,重新装柱。

4. 分离操作

① 交换。分静态和动态操作两种。静态交换是将树脂与待交换溶液混合在容器中,进行搅拌。其操作简单、设备要求低,交换不完全,一般应用于小量样品。动态法是先装树脂柱,交换溶液以平流方式通过交换柱进行交换,该法交换操作连续,因此应用较广泛。

② 树脂的洗脱。离子交换完成后,将树脂所吸附的物质(目的物)释放出来重新转入溶液的过程称洗脱。洗脱是交换的逆过程。洗脱方式也分静态与动态两种。通常,动态交换也称动态洗脱,静态交换也称静态洗脱。洗脱液分酸、碱、盐、溶剂等类。酸、碱洗脱液主要是改变吸附物的电荷或改变树脂活性基团的解离状态,消除静电结合力,使目的物释放出来。盐类洗脱是通过高浓度的带同种电荷的离子与目的物竞争树脂上的活性基团,并取而代之,使吸附物游离出来。

为提高目的物的收率,静态洗脱可多次反复洗脱。动态洗脱在离子交换柱中进行。洗脱液的 pH 值和离子强度可以始终不变,也可以按人为地分阶段改变其 pH 值和离子强度,进行阶段洗脱。

③ 再生。树脂的再生是对使用过的树脂重新获得使用性能的处理过程。离子交换树脂一般可以多次使用,对使用后的树脂首先要除去游离杂质,然后再用酸碱处理除去与功能基团结合的杂质,使其恢复原来的吸附能力。树脂再生方法一般使用化学药剂再生。再生有静态法和动态法。静态法是将交换树脂和处理用的酸或碱一同放在容器中接触一定的时间,然后用水洗至中性。动态法是将交换树脂装在柱子中,用酸或碱缓缓流过,使交换树脂不断接触新的酸液或碱液,然后用水洗至中性。动态法再生效率比静态法高。动态法再生的方式有:再生液自上而下流动的顺流再生和再生液自下而上流动的逆流再生。顺流再生操作方法方便,但再生所获得的交换容量低且耗用的再生剂量大,逆流再生设备复杂,但交换剂所获得的交换容量大,而且出水质量好。

树脂失去交换性能,不能用一般再生手段重获交换能力的现象称为毒化。如大分子有机物或沉淀物严重堵塞树脂孔隙,活性基团脱落而生成不可逆化合物等。对已毒化的树脂用常规方法处理后,再用酸碱加热至 40 ~ 50 浸泡,以溶出难溶杂质。

下面以阳离子树脂为例,介绍树脂顺流再生的一般步骤:

- ① 水与树脂混匀,倾入柱中。
- ② 以水自下而上反洗(逆流)或搅拌,赶走柱中的气泡。
- ③ 使交换树脂沉降,放出多余的水,使水面约在树脂上 2cm~3cm 处为止。
- ④ 用(1~2)mol/L HCl 溶液处理树脂,在半小时之内用 2 倍~3 倍树脂体积的酸淋

洗,用酸浸泡 2h,再用水洗至微酸性。

⑤ 加入 4 倍 ~ 5 倍树脂体积量的 $(1 \sim 1.5) \text{ mol/L}$ NaOH 溶液。浸泡 2h,然后用蒸馏水洗至微碱性。

⑥ 树脂转型是指按要求使树脂带上某种离子。如:阳离子交换树脂需要 H^+ 型树脂,则用 HCl 处理;如需要 Na^+ 型,则用 NaOH 处理。阴离子交换树脂,若需要 OH^- 型,用 NaOH 处理,需要 Cl^- 型,用 HCl 处理等等。

⑦ 不管转什么型,最后一步都要用蒸馏水洗到中性(如:最后一步用碱处理,用蒸馏水洗到流出 pH 值小于 8,或用酸处理,洗到流出液的 pH 值大于 6)。

阴离子交换树脂的处理方法同上,但要将酸、碱的次序颠倒过来。通常用于阳离子交换树脂的再生剂有 HCl、 H_2SO_4 等,用于阴离子交换树脂的再生剂有 NaOH、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 等。处理或再生时,酸碱用量和接触时间要根据实际需要和经济核算来考虑。强酸性阳离子交换树脂可用 HCl、 H_2SO_4 等强酸及 NaCl、 Na_2SO_4 ,HCl 比 H_2SO_4 再生效果好,但存在浓度低、价格贵、有腐蚀性等优点。强碱性阴离子交换树脂用 NaOH 及 NaCl 再生。再生剂的浓度视被洗脱离子的难易而定。再生时,不要盲目追求高的再生率,一般达到原来交换能力的 80% 左右就可以了,这样,既可以节省再生剂,又可节省时间,同时,还可以提高再生液中回收物质的浓度。

操作过程中应注意的是:整个再生过程应连续进行,不可中断,否则会由于再生剂与树脂上的阳离子生成沉淀而堵塞树脂孔隙(当使用 H_2SO_4 作为再生剂时, H_2SO_4 会“钙化”,生成的 CaSO_4 吸附在树脂表面而堵塞树脂的空隙),使树脂失效。

五、纯水制备方法与检验

1. 纯水的制备方法

纯水是化学实验室中最常用的纯净溶剂和洗涤剂。洗涤仪器、配制溶液、产品洗涤以及分析测试等都需要纯水,水的纯度直接会影响到实验结果。化学实验室中所用的纯水,有以下几种制备方法。

(1) 蒸馏法

将自来水(或天然水)在蒸馏装置中加热汽化,水蒸气冷凝后即得蒸馏水。该方法可除去非挥发性杂质、细菌等,但不能除去溶解在水中的气体。蒸馏装置通常是硬质玻璃、铜、石英材料制成的。金属或铜蒸馏器所得蒸馏水,金属含量高于原水,对于痕量金属的分析测定是不适合的。硬质玻璃蒸得的水,含硼量较高,因而不适合硼的测定。石英玻璃所蒸馏的蒸馏水,适合所有痕量元素的测定,但不适合于大量水的制备。

(2) 离子交换法

离子交换法是应用离子交换树脂来分离出水中的杂质离子,实现水的净化。使用离子交换法制成的水称为去离子水。这种方法容易制得大量的水,且成本低,水的纯度较高,操作技术易于掌握,但不能除去原水中的非电解质和有机质,要获得无电解质、无微生物、无热源的纯水,还需将去离子水再蒸馏一次。一般实验室制备纯水,通常采用离子交换法制取的去离子水,其纯度可以符合一般分析的要求。

(3) 电渗析法

电渗析法制纯水,是利用离子交换膜在直流电场的作用,使水中的阴、阳离子透过阴、

阳离子交换膜,达到除去杂质离子、净化水的目的。此方法去除的杂质只能是电解质,但对弱电解质如硅酸根等去除效率低,水质比蒸馏水略低,因此电渗析法不适于单独制取纯水,通常与离子交换法联用。

2. 纯水的质量检验

去离子水(纯水)并不是绝对不含杂质,只是杂质含量极微少而已。根据制备方法和所用仪器的材料不同,其杂质的种类和含量也有所不同。纯水的质量可以通过水质鉴定,检查水中杂质离子含量的多少来确定。水质的检验方法主要有:化学检验法、光度检验法、电导检验法等。通常采用操作最为简便的电导检验法。

(1) 电导检验法

电导检验法通过测定水的电导率(或电阻率)来检验水的纯度。利用水中所含导电杂质与电导率之间的关系,来确定水的纯度。以电导率(电阻率的倒数)或电阻率表示。水的纯度越高,杂质离子越少,水的电导率就越低(电阻率越高)。在 25℃ 时,纯水的电导率为 0.00548mS/m 。若测得交换水的电导率 $\leq 0.01\text{mS/m}$ 时,为一级水;电导率 $\leq 0.10\text{mS/m}$ 时,为二级水;电导率 $\leq 0.5\text{mS/m}$ 时,为三级水,一般实验室用水电导率 $\leq 0.5\text{mS/m}$,而对于精确分析工作,应使用二级水。

(2) 化学检验法

① pH 值的检验:用精密 pH 试纸(或酸度计)进行检验,pH 值应在 6.5 ~ 7.5 之间为合格。

② 离子定性检验:取交换水 10mL,加入(pH = 10)氨性缓冲溶液 1mL ~ 2mL,再加入少许铬黑 T 指示剂(5g/L),若溶液出现蓝色,即为合格,若出现紫红色,表明有阳离子存在。

③ 氯离子定性检验:取交换水 10mL 于试管中,加入 2 滴 ~ 3 滴硝酸,再加入 2 滴 ~ 3 滴 0.1mol/L 硝酸银溶液,混匀,无白色混浊出现,即表示没有氯离子。

六、离子交换床

离子交换床由数只阳离子交换床与阴离子交换床串联组成,柱中应用最多的树脂是聚苯乙烯型的强酸性阳离子交换树脂和强碱性阴离子交换树脂。树脂的处理同前面介绍。

按照进水水源中含盐量的不同和出水水质要求的不同,离子交换柱的综合形式多种多样,但基本上可归纳为以下 3 种。

(1) 简单复合床

最简单的复合床由一只阳离子交换床与一只阴离子交换床串联组成,即由阳→阴,也可以是由几个阳离子交换柱与几个阴离子交换柱相互串联而成的,如阳→阴→阳→阴。当原水通过磺酸型阳离子交换树脂时,水中的阳离子被树脂吸附,树脂上可交换的阳离子 H^+ 被置换到水中,并和水中的阴离子组成相应的无机酸,当含无机酸的水通过季胺型阴离子交换树脂时,水中的阴离子被树脂吸附,同时,将树脂上可交换的 OH^- 离子置换到水中,与水中的 H^+ 结合生成水。如图 5-22 所示。

复合床的优点是树脂容易再生,缺点是出水质量不够理想,特别是单级复合床。

(2) 混合床

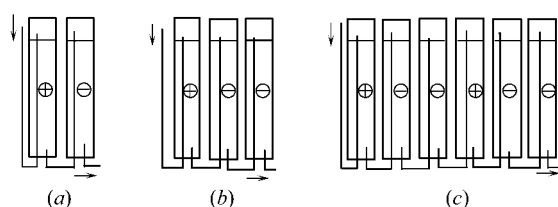


图 5 - 22 各种组合形式的复合床

(a)简单复合床;(b)三柱式复合床;(c)六柱式复合床。

将阳离子交换树脂和阴离子交换树脂均匀地混合装入一个或数个交换柱中,阴阳树脂的用量通常按体积比 1: 1.5 ~ 2 计算。当水流过混合柱时,由于两种交换过程同时进行,离子交换后生成的 H^+ 和 OH^- 结合生成 H_2O ,可使离子交换反应进行到底,因而出水质量好、纯度高。但缺点是混合柱再生操作比较麻烦,需用浮选方法将阴、阳离子分离后,再分别再生。

(3) 联合床

最简单的是三柱式,将简单复合床与一个混合床串联起来。当交换反应平衡后,通过简单复合床后的水中仅存在的微量未交换的离子,再通过一个混合柱时,可以除去残留的微量未交换的离子杂质。这种床的优点是:出水质量好,又可延长混合柱的使用日期,减少再生处理的麻烦,是比较理想的组合方式。

思考题

1. 简述离子交换技术的基本原理。
2. 市售的强酸型、强碱型离子交换树脂在使用前,应如何处理?
3. 填充离子交换柱时,应注意什么?

【技能训练】

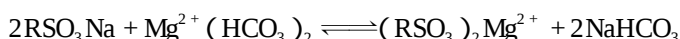
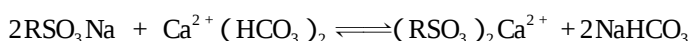
训练 5 - 10 离子交换法制备软水

一、训练目的及要求

1. 了解离子交换法制备软水的原理和方法
2. 学会离子交换树脂的处理方法
3. 掌握软水定性检验方法

二、实验原理

天然水中都含有无机杂质离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,常称为硬水,在工业生产中,硬水不能直接供给锅炉和医药生产用水,必须降低硬水的硬度,即软化。工业上一般利用钠型磺酸树脂制备软水,当天然水通过阳离子交换柱时,发生下列交换反应:



失效后的树脂,用 10% ~ 15% 食盐水重新生成钠型后即可再使用。

三、主要仪器和试剂

仪器 离子交换柱(可用 50mL 或 100mL 酸式滴定管)1 根、烧杯、量杯、玻璃纤维、精密试纸。

试剂 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液($\text{pH} = 10$)、铬黑 T 指示剂(5g/L)、NaOH 溶液(1mol/L)、HCl 溶液(1mol/L)、国产 732[#]聚苯乙烯强酸性阳离子交换树脂。

四、实验步骤

① 新树脂的处理。将阳离子树脂以 1mol/L 的 HCl 浸泡,除去树脂上杂质,若浸泡液有明显黄色,应更换酸继续浸泡一段时间,然后用水洗至微酸性,再用 1mol/L 的 NaOH 溶液浸泡并搅拌一段时间,最后用水洗至微碱性(pH 小于 8),备用。

② 在离子交换柱的下端装填适量玻璃纤维,将上述阳离子树脂与适量水混合加入柱中,静置,使树脂自然沉降至一定高度(不应有气泡且不使树脂接触空气),上部放适量玻璃纤维。交换柱上口塞上已打孔的橡胶塞,孔内插入一滴液漏斗。

③ 将自来水从交换柱上口的漏斗通入,控制一定的流速,在柱的下端出水口用容器收集流出的软水。

④ Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的检验。分别取 15mL 的交换水和自来水,各加入 0.5mL $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液($\text{pH} = 10$) 2 滴 ~ 3 滴铬黑 T 指示剂,观察交换水的颜色变化。

思考题

1. 说明“沟流”对离子交换分离有什么影响?
2. 从交换柱上端通入的自来水流速过快,会对水质产生什么影响?

【技能训练】

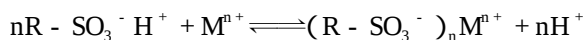
训练 5 - 11 离子交换法分离 Co^{2+} 和 Cr^{3+}

一、训练目的及要求

1. 了解离子交换技术分离金属离子的实验方法和基本原理
2. 学会离子交换法的基本操作

二、原理

由于强酸型阳离子交换树脂($\text{R} - \text{SO}_3\text{H}$)对不同的阳离子具有不同的吸附亲和力,且吸附亲和力的大小主要取决于阳离子(M^{n+})所带电荷的多少,一般为 $\text{M}^+ < \text{M}^{2+} < \text{M}^{3+}$ 。因此,把带有不同电荷阳离子的混合液加入阳离子交换树脂柱内时,由于树脂对不同电荷阳离子的吸附亲和力不同,在交换柱上形成了不同的谱带。所以, Co^{2+} 和 Cr^{3+} 混合液可以在树脂上形成两个谱带。在酸性条件下,树脂和被吸附的阳离子之间有如下平衡:



该平衡主要由阳离子的浓度和电荷数量以及体系的酸度来决定。如果增大体系的酸

度,则上述平衡向左移动,被吸附的阳离子将根据它们与树脂结合程度的不同而先后被 H^+ 取代下来。通常 M^+ 最容易被淋洗剂中的 H^+ 取代下来而最先从交换柱的底部流出。 M^{2+} 需要提高淋洗剂的酸度才能从树脂上被淋洗下来。如果取代与树脂结合最紧密的 M^{3+} ,则淋洗剂的酸度要比前两者大得多。对于 Co^{2+} 和 Cr^{3+} 体系,用不同浓度的 HCl 溶液淋洗,即可将 Co^{2+} 和 Cr^{3+} 分离。

三、主要仪器和试剂

仪器:离子交换柱、烧杯、玻璃漏斗、试管、量筒等。

试剂:阳离子强酸型树脂、 HCl (0.8mol/L、2mol/L)、含 Co^{2+} 和 Cr^{3+} 混合液、双氧水 (3%)、 NaOH (40%)、乙酸 (6mol/L)、乙酸铅 (0.1mol/L)。

四、操作步骤

1. 准备离子交换柱

准备一支直径 1cm、长约 20cm 的交换柱,底部塞上玻璃纤维,下部用一段约为 4cm 的乳胶管连接一玻璃尖嘴,用螺旋夹夹住乳胶管。在交换柱中加入约为 1/2 的水,打开夹子排除管中的空气。然后将处理好的阳离子交换树脂与水混合,搅拌均匀后从交换柱的上部倾入(树脂随水一起倾入),当下沉的树脂高度达到约 8cm 时,停止加入树脂,把柱中的多余水放出,直至水面高出树脂 1cm 左右时停止,用 10mL HCl 溶液 (2mol/L) 淋洗树脂,再用蒸馏水淋洗,直至流出液的 pH 值为 6~7。

2. 含 Co^{2+} 和 Cr^{3+} 混合液的制备

在 16mL pH = 1~2 的水中分别加入 1g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,加热,微沸 10min(加热时要盖上表面皿),冷却至室温。

3. 混合液装柱

放出交换柱中多余的水,当交换柱内的水层几乎接近树脂时,加入 1mL 混合液,打开螺旋夹,直至溶液层接近树脂层的高度。

4. Co^{2+} 、 Cr^{3+} 的分离

当溶液层和树脂层的顶部接近时,由交换柱的上部滴加 0.8mol/L HCl 淋洗剂,淋洗速度为每滴 2s~3s。在交换柱的底部先用小烧杯收集淋出液,当树脂层的粉红色接近底部时,改用小量筒收集淋出液,并以约每 5mL 一份分别转移到小试管中。观察淋出液颜色的变化。当流出液的颜色消失后,用 NaF 及 NH_4SCN -戊醇的饱和溶液检查 Co^{2+} 是否全部被淋洗下来。

当确认 Co^{2+} 已被全部淋洗出后,改用 2mol/L HCl 淋洗树脂,淋洗速度为每滴 4s~5s。当蓝紫色层接近底部时,改用小量筒收集淋出液,并以约每 3mL 一份分别转移到小试管中。观察淋出液颜色的变化并不断用 40% NaOH 、3% H_2O_2 、0.1mol/L $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 检验 Cr^{3+} 是否全部淋出。

当确认离子被全部淋出后,用水淋洗树脂,淋洗速度约为每滴 1s,直至流出液的 pH = 6~7。

Co^{2+} 、 Cr^{3+} 的检验方法:

① 用小试管取约 1mL 淋出液 ,加入约黄豆粒大小的固体 NaF ,再加入 0.5mL ~ 1mL NH_4SCN - 戊醇的饱和溶液 ,摇动。如果戊醇层呈蓝色 ,则证明有 Co^{2+} 存在。

② 用小试管取约 1mL 淋出液 ,加入 10 滴 40% NaOH 和 10 滴 3% H_2O_2 溶液 ,摇动。在水浴上煮沸 5min ,冷却到室温。加 6mol/L HAc 溶液至 $\text{pH} = 5 \sim 6$,再加 2 滴 ~ 3 滴 0.1mol/L $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 溶液 ,如果出现黄色沉淀 ,则有 Cr^{3+} 存在。

思考题

1. 在交换过程中 ,柱中产生的气泡对分离有什么影响 ?
2. 若溶液层的顶部未达到树脂层的顶部时 ,就将 HCl 淋洗剂滴加到交换柱中 ,会产生什么结果 ?

第十一节 纸色谱、柱色谱与薄层色谱

【本节内容】

1. 纸色谱、柱色谱和薄层色谱的基本原理
2. 纸色谱、柱色谱和薄层色谱的操作方法
3. 比移值(R_f)的计算及对分离组分进行定性分析

一、概述

色谱法又称色层法或层析法 ,它利用不同性质的物质在不相溶的两相中分配系数、吸附解吸或其他性能的不同 ,经反复作用后 ,混合物中各组分在固定相上向下移动的速度不同 ,最终使混合物中各组分分开。

色谱法中 ,一相为固定相 ,为固定不动的物质(可以是固体或液体) ;另一相是流动相(可以是移动的液体或气体)。色谱法的形式和机理也是多种多样的。但常见的方式可以分为两大类 :一类是固定相装在柱管中 ,流动相靠重力(或泵)流入柱床 ,使被分离的各组分得到分离 ;另一类是固定相涂布在平面载板上 ,流动相通常借助毛细作用流经固定相 ,使被分离后的物质保留在固定相上(也称平面色谱法)。色谱分离法可以分离、鉴别结构及物理和化学性质相近的化合物 ,尤其适用于少量物质的分离、纯化和鉴定。

二、色谱法分类

1. 按分离过程的物理化学原理分类

(1) 吸附色谱

固定相起吸附剂的作用 ,利用混合物中各组分对固定相吸附能力的差异而进行分离。

(2) 分配色谱

利用混合物中各组分在固定相和流动相两相间分配系数的差异进行分离。

(3) 离子交换色谱

利用混合物中各组分在离子交换剂(固定相)上的交换亲和力的差异进行分离。

(4) 凝胶色排(排阻色谱)

利用凝胶对混合物中各组分分子的大小所产生的阻滞作用的差异进行分离。

2. 按固定相的使用形式分类

(1) 柱色谱

将固定相填装在玻璃(或其他材料)制成的管中 ,样品沿一个方向移动而进行分离的色谱法 称为谱柱。

(2) 纸色谱

利用滤纸作为固定相 ,把试样点在滤纸上 ,然后用溶剂将其展开 ,各组分在纸上的不同位置以斑点形式出现 ,从而达到分离。

(3) 薄层色谱

将固定相铺在平滑的玻璃板上做成薄层或做成薄膜 ,然后用与纸色谱类似的方法进行色谱分离。

3. 在色谱分离中 ,按流动相和固定相的性质不同分类

依两相所处的状态分类(见表 5 - 8)。

表 5 - 8 色谱的分类

色谱分离方法		固定相	流动相
气相色谱法	气固色谱法 气液色谱法	固体 液体	气体
液相色谱法	液固色谱法 液液色谱法	固体 液体	液体

三、纸色谱法、薄层色谱法的技术参数

1. 保留值

保留值是组分在色谱体系中的保留行为 ,反映出组分与固定相作用力的大小 ,有以下表示方式。

(1) 比移值(R_f)

比移值是溶质移动距离与流动相移动距离之比。

R_f 值以下式表示

$$R_f = \frac{b}{a} = \frac{\text{原点中心至斑点中心的距离}}{\text{原点中心至溶剂前沿的距离}}$$

当 R_f 值为 0 时 ,表示组分留在原点未被展开 ;当 R_f 值为 1 时 ,表示组分随展开剂至前沿 ,组分不被固定相吸附 ,所以 R_f 值只能在 0 ~ 1 之间 ,故均为小数。

R_f 值的大小受物质结构、溶剂系统、滤纸(薄层板)的种类、温度、pH 值、时间等因素影响。但在同样实验条件下 , R_f 值只和各物质的分配系数有关。因此 ,用 R_f 值来进行比较 ,可以鉴定出混合物中不同的组分。

(2) 高比移值

为了避免 R_f 值为小数 ,有些文献用高比移值(hR_f)代替 R_f 值 , $R_f \times 100$ 即为 hR_f 值 ,故 hR_f 值都是在 0 ~ 100 之间。

(3) 相对比移值 $R_{i,s}$

由于被分离物质在薄层上移动的距离受较多因素影响 ,因此 R_f 值的重现性较差 ,如果将被分离物质与参比物放在同一块薄层上 ,在相同的色谱条件下进行分离 ,相对比移值是被分离物质(s)和参比物(i)的 R_f 值之比 ,或是被分离物质(s)和参比物(i)在薄层上移动距离之比 ,见图 5 - 23。由于参比物的 R_f 值移动距离可大于或小于被分离物质的 R_f 值或移动距离 ,因此相对比移值可大于或小于 1 , $R_{i,s}$ 的重复性和可比性均优于 R_f 值。相对比移值以下式表示 :

$$R_{i,s} = \frac{R_{f(i)}}{R_{f(s)}}$$

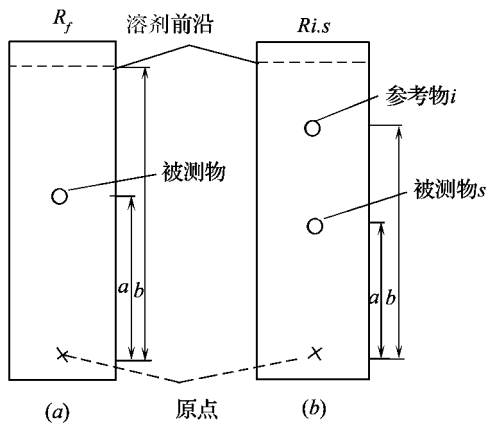


图 5 - 23 纸或薄层色谱展开

四、纸色谱、薄层色谱的基本材料和设备

纸色谱、薄层色谱(或薄层色谱仪)其操作步骤基本相同 ,见图 5 - 24。

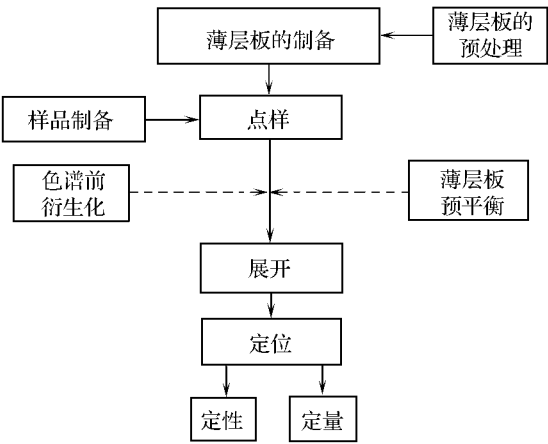


图 5 - 24 纸色谱、薄层色谱操作流程

一般实验室只要具备以下材料和设备,就可以开展纸色谱、薄层色谱工作。基本材料设备如下。

1. 滤纸和薄层板

纸色谱要使用一定规格、一定尺寸的色谱用滤纸,薄层色谱使用根据组分的性质所选择的固定相、将固定相涂布在一定大小的载板上,制成均匀的薄层板。也可以用市售的薄层板。

2. 涂布器

涂布器有商品出售,见图 5 - 25。涂布器也可以自制。准备数块洗净、烘干的玻璃板,把被涂布的玻璃板放在中间,四周放的玻璃板较被涂布的玻璃板厚约 0.5mm ~ 1mm,然后在被涂布的玻璃上倒入预先调制好的糊状物,用一边缘光滑的玻璃板或直尺自左向右推,即可使糊状物均匀地涂在玻璃板上,从而得到一定厚度的薄层板。

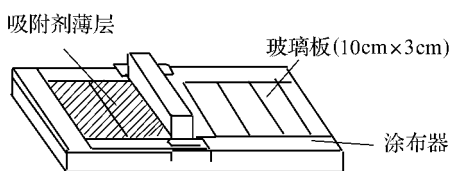


图 5 - 25 涂布器

3. 点样器

定性时可以用普通毛细管,定量时使用微量注射器或微量定量毛细管。

4. 展开室

根据纸或薄层板的尺寸以及展开方式的不同,用不同规格和形状的展开室。纸色谱一般用圆桶形展开室,薄层色谱常用不同尺寸的水平式或直立式玻璃展开室。

5. 显色器

展开后的纸或薄层板上被分离的组分需要用适当的方法使斑点显色,常用的显色器有喷雾器、浸板器。

五、纸色谱、柱色谱与薄层色谱的操作

1. 纸色谱

(1) 原理

用纸质均匀、厚度适当、纤维素致密度适中的滤纸作为载体(或担体),在滤纸的一端,点上样品溶液,由于水与滤纸中的纤维素结合力较大,水吸附在滤纸上作为固定相,含有一定比例水的有机溶剂(通常称为展开剂)作为流动相。展开时,样品中各组分由于在固定相和流动相中的分配系数不同而被分开。用纸色谱法进行分离时,样品量从几微克到几十微克,主要用于分离和鉴定多官能团或高极性化合物(如糖、氨基酸等)。纸色谱的优点是操作简便,价格便宜,色谱图可长期保存。缺点是展开时间长,这是由于溶剂上升的速度随高度增加而减慢,通常需要几个小时。

(2) 纸色谱操作

纸色谱装置如图 5 - 26 所示 ,由展开槽(色谱缸)、磨口塞、玻璃钩子组成。玻璃钩子被固定在磨口塞上 ,展开时将滤纸悬挂在玻璃钩子上。

① 滤纸的选择。纸色谱所用的滤纸与普通滤纸不同 ,要求两面均匀 ,有一定的纯度 ,灰分低于 0.01% ,滤纸的纤维要松紧合适。过于疏松 ,会使斑点扩散 ;过于紧密 ,则层析速度太慢。应注意滤纸纤维的方向性 ,要保持每次展开时滤纸的纤维方向一致。层析滤纸的纸条一般有 $3\text{cm} \times 20\text{cm}$ 、 $5\text{cm} \times 30\text{cm}$ 、 $8\text{cm} \times 50\text{cm}$ 等规格 ,有快速、中速、慢速 3 种规格 ,其中 ,以中速滤纸最常用 ,它具有中等分辨率 ,结构疏松适中。

② 点样。若样品是液体 ,可直接进行点样。若是固体 ,应先溶解在溶剂中 ,溶剂最好采用与展开剂极性相似且易于挥发的溶剂 ,可用乙醇、丙酮、氯仿等 ,水溶液的斑点易扩散 ,且不易挥发 ,最好不用 ,但无机试样可以用水作溶剂。

点样方式、点样量及点样设备的选择取决于分析的目的、样品溶液的浓度及被测物质的检出灵敏度。

用管口平整的毛细管(内径约 0.5mm)或微量注射器 ,吸取少量试液(经典薄层为 $1\mu\text{L} \sim 5\mu\text{L}$,高效薄层为 $100\text{nL} \sim 500\text{nL}$,样品浓度在 $0.01\% \sim 1.00\%$ 范围内) ,点于该滤纸条一端 $2\text{cm} \sim 3\text{cm}$ 处 ,可并排点上数个样品 ,两点间相距 2cm 左右。原点越小越好 ,一般控制直径在 $1\text{mm} \sim 2\text{mm}$ 为宜。若样品溶液太稀 ,需要在同一位置点样数次 ,使滤纸上有足够的化合物。每次点样后应待样点干燥后再点(可用红外线灯照射烘干或用电吹风吹干) ,以免原点扩散 ,因原点直径过大会降低分辨率及分离度。

③ 展开。点样后的滤纸需要在密闭并加有展开剂的展开室中进行展开。展开的操作方式有上行展开法和下行展开法。上行法是常用的方法 ,设备简单 ,但展开速度慢。其操作方法是 缸内用配制好的展开剂蒸气饱和(层析缸应密闭不漏气) ,将点有试样底端放入展开剂液面下约 1cm 处 ,展开剂液面应低于样品斑点。如图 5 - 26 所示。展开剂沿滤纸上升 ,样品中各组分随之展开。当展开结束后 ,记下溶剂前沿位置 ,进行溶剂的挥发。

图 5 - 27 是纸色谱下行展开装置的示意图 ,将点样后的滤纸悬放在展开剂槽中 ,用粗玻璃棒压住滤纸 ,展开室的底部可放一张所用溶剂的饱和滤纸。展开剂从上向下流动 ,下行法中展开剂除毛细作用外还有重力作用 ,因此展开速度比上行法要快。

纸色谱展开剂一般由单一或混合溶剂组成。展开剂是否合适决定着分离效果。根据被分离物质的极性 ,选择性能合适的展开剂(极性或非极性、酸性或碱性、粘度的大小等)。理想的分离是 R_f 值在 $0.2 \sim 0.8$ 之间 ,色斑清晰集中。如试样与展开剂的极性相差较远 ,则不可能得到良好的分离效果 ,这时被分离物质或是紧跟前沿移动 ,或是留在原点不动。实验时 ,一般可参考前人的试验结果 ,再通过反复试验 ,选择适当的展开剂。多数分离时 ,展开剂往往不是单一的溶剂 ,如冰醋酸: 正丁醇: 水 = 1: 4: 5 ,

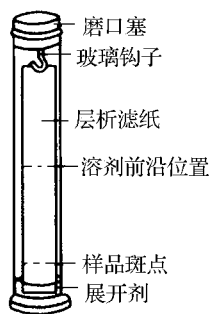


图 5 - 26 纸色谱装置

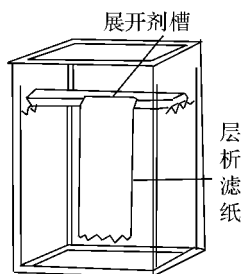


图 5 - 27 纸色谱下行展开装置

指的是将 3 种溶剂按体积比先在分液漏斗中充分混合,静置分层后再取用上层丁醇溶液作为展开剂。

在一定条件下,各个组分在纸色谱中的位置是不相同的。计算某个化合物的 R_f 值时,对于斑点不太大时,要测量到迁移后的斑点的中心处;对于大的斑点,需减少样品量重复测定。若斑点出现拖尾时,则应测量到斑点的“重心”处。然后将测量所得到的距离除以溶剂前沿从同一样点出发所移动的距离。

影响展开的因素很多,除操作者要按规范操作外,还应注意 R_f 值随被分离化合物的结构、固定相与流动相的性质、温度以及纸的质量等因素而变化。当温度、滤纸等实验条件固定时, R_f 对每个化合物来说是一个特性常数,因而可作为定性分析的依据。由于在实际测定时,影响 R_f 的因素较多,实验数据往往与从文献上查得的 R_f 值不完全相同。为了准确起见,在进行鉴定时,经常要同时点上已知标准样品,在相同实验条件下进行色谱分离,通过对照,才能无误地做出确证。

④ 显色操作。展开后,将滤纸上展开剂挥发干净,需要用下述方法对纸上的组分进行定位。定位方法有:

光学检测定位 被分离物质如果是有色组分,展开后滤纸上即呈现出有色斑点。如果化合物本身无色,需采用各种物理、化学方法使其显色。通常显色办法是在紫外灯下观察有无荧光斑点(凡是能吸收紫外光或吸收紫外光后能发射出各种不同颜色荧光的组分,均可用该方法显色)。

将展开后的薄层板放在紫外灯下观察,含有共轭双键的有机物质能吸收紫外光,呈暗色斑点(即为样品点)。含有荧光指示剂铺成的薄层板(如硅胶 GF254)在紫外光(254nm)下观察,整个薄层呈现黄绿色荧光,斑点部分呈现的暗色更为明显。有的物质在吸收紫外光后呈现不同颜色的荧光,或需喷某种显色剂作用后显出荧光。由于这些物质只在紫外灯照射下显色,紫外光消失后,荧光随之消失,所以要用笔及时记下各组分的颜色、位置、形状、大小,借助斑点的位置可以进行定性鉴定。

蒸气检出法 利用一些易挥发物质的蒸气(如固体碘、浓氨水、液溴等),放在一密闭的容器中,使它们的蒸气充满整个容器,这些易挥发物质与样品作用生成不同颜色或产生荧光。这种反应有可逆与不可逆两种情况,薄层板放入贮有晶体碘,并充满碘蒸气的密闭的玻璃容器中,多数有机化合物吸附碘蒸气后显示不同程度的黄褐色斑点,当薄层离开碘蒸气后,黄褐色斑点逐渐消退,所以在取出薄层板后,应立即将斑点的位置标下,这是可逆反应,它不会改变化合物性质,而且灵敏度也很高。另有一些化合物,当薄层放置在碘蒸气中几秒钟后,会立即生成不可逆的化学反应,改变了原来化合物的性质,因此一定要注意在利用碘蒸气鉴定化合物时,是否发生了不可逆反应。

试剂显色定位法 分离后的化合物在紫外光或可见光下不能显示斑点,可根据被检出化合物的理化性质,选择适当的显色剂使之生成颜色或荧光稳定、轮廓清楚、灵敏度高、专属性强的斑点。这种显色法是通过一种或几种试剂与被检物质产生化学反应,生成有色物质,显色法是纸色谱及薄层色谱中广泛应用的定位方法。

显色前应将薄层上的展开剂除尽,对于未加粘合剂的干板,应在展开剂尚未挥发尽时喷雾,否则会将薄层吹散。喷雾时,喷雾器不可离薄层太近,最好相距 60cm ~ 90cm。

用于纸色谱的显色剂一般都适用于薄层色谱,只是检出灵敏度有差别。含有腐蚀性

的显色剂不适用于纸色谱及含有机粘合剂的薄层显色。有时显色反应需要加热,将喷显色剂后的纸或薄层置 100 ~ 115 °C 烤箱内加热 10min ~ 15min,有时还需更高温度。如果温度过高或时间过长也不适于纸或含有机粘合剂的薄层,以免使斑点炭化及背景过深。

试剂显色有喷雾显色和浸渍显色,前者是将显色剂溶液以气溶胶形式均匀地喷洒在滤纸上,而后者是将挥去展开剂的滤纸垂直地插入装有显色剂的浸渍槽中。

⑤ 含量测定(半定量)。

目测比较法 将一系列已知浓度的对照品溶液与一定量的样品点在同一薄层或滤纸上,经过展开、定位之后,将一系列不同浓度对照品斑点与样品中需要测定成分的斑点相比较,找出不同浓度对照品中与样品中需要测定成分斑点颜色深浅基本一致、面积近似的斑点,从而估计出样品中测定成分的含量。这种方法虽然非常粗略,但常用于不需要准确定量时。如在未知含量的样品测定前,用此法初步估计各样品中欲测成分含量,可以为正式定量时确定合理的点样量,以免由于点样量过多或过少造成不必要的重复。

限量检查法 分为对照品法和自身对照法

对照品法是用已知浓度的对照品溶液与样品溶液分别点样、展开、显色,检查样品中所含对照品的浓度。**自身对照法**是将样品溶液稀释至一定浓度,与样品溶液分别点样、展开、显色,检查样品溶液色谱中出现的被检物质斑点,与样品稀释溶液所显示的斑点进行比较。

2. 柱色谱

(1) 原理

柱色谱又称为柱上层析,是最早的一种色谱分离方法。目前仍是分离大量化合物的一种十分有用的实验技术。常用的有吸附柱色谱和分配柱色谱两种。吸附柱色谱固定相以氧化铝或硅胶作吸附剂;分配柱色谱以硅胶、硅藻土或纤维素作为支持剂,支持剂中吸附的液体作为固定相起分离作用,支持剂本身不起分离作用。

(2) 柱色谱装置

实验室最常用的经典吸附柱色谱装置如图 5-28 所示。

① **色谱柱**。色谱柱一般用带有下旋塞或没有下旋塞的玻璃柱或塑料管柱制成。柱的直径与长度比约 1:8,吸附剂的质量应是待分离物质质量的 25 倍 ~ 30 倍。

② **吸附剂**。为了使样品中各种吸附能力差异较小的组分分开,必须选择合适的吸附剂(固定相)和洗脱剂(流动相)。选择的吸附剂一般应具备以下几点:不溶于所使用的溶剂;不与要分离的物质及所用的洗脱剂起化学反应;不起催化作用;比表面积大,颗粒均匀的多孔物质。比表面积大的吸附剂分离效率最好,这是因为比表面积越大,组分在流动相和固定相之间达到平衡就越快,形成的色带就越窄。一般吸附剂颗粒大小以 100 目 ~ 150 目为宜。

吸附柱色谱常用的吸附剂有氧化铝、硅胶、氧化镁、碳酸钙和活性炭等。氧化铝具有吸附能力强、分离能力强等优点,使用最为广泛。柱色谱使用的氧化铝有酸性、中性和碱性 3 种,酸性氧化铝是用 1% 盐酸溶液浸泡后,用蒸馏水洗至悬浮液 pH 值为 4,适用于分

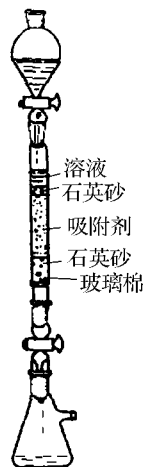


图 5-28 柱色谱装置

离酸性有机物质 ,如氨基酸等 ;碱性氧化铝的 pH 值约为 10 ,适用于分离碱性有机物质 ,如生物碱、醇等 ;中性氧化铝的 pH 值约为 7.5 ,应用最为广泛 ,适用于中性物质的分离 ,如醛、酮、酯类有机物质。

吸附剂的活性取决于吸附剂的含水量。大多数吸附剂都能强烈地吸水 ,由于水不易被其他化合物置换 ,吸附剂表面的吸附中心被水分子占据 ,吸附剂含水量越高 ,活性越低 ,吸附能力越弱 ;反之 ,吸附能力就强。

吸附剂在使用之前 ,需通过“活化”来调节吸附剂的活性 ,用加热的方法可使吸附剂脱水活化 ,相反 ,加入一定的水分 ,也可使吸附剂“脱活”。通常吸附剂用分级的形式表示。氧化铝(硅胶)分为 5 级 ,1 级吸附能力最强 ,5 级最弱。表 5 - 9 为氧化铝、硅胶的活性与含水量之间的关系。

表 5 - 9 氧化铝、硅胶的活性与含水量之间的关系

吸附剂活性	I	II	III	IV	V
氧化铝含水量 /%	0	3	6	10	15
硅胶含水量 /%	0	5	15	25	38

吸附剂按吸附能力的强弱可分为强极性吸附剂 :如低水含量的氧化铝、活性炭 ;中等极性吸附剂 :如氧化镁、碳酸钙等 ;弱极性吸附剂 :如滑石、淀粉等。一般来讲 ,分离弱极性组分时 ,可选用吸附性强一些的吸附剂 ;分离极性较强的组分 ,应选用活性弱的吸附剂。

③ 洗脱剂。洗脱剂(流动相)选择合适与否 ,直接影响色谱的分离效果。流动相的洗脱作用 ,实质上是流动相分子与被分离的溶质分子竞争占据吸附剂表面活性中心的过程。在洗脱过程中 ,若是流动相占据吸附剂表面活性中心的能力比被分离的溶质分子强 ,则溶剂的洗脱能力就强 ,反之 ,流动相占据吸附剂活性中心的能力弱 ,洗脱作用就弱。因此 ,流动相必须根据试样的极性 ,吸附剂吸附能力的强弱来选择。一般原则是 :洗脱剂的极性不能大于样品中各组分的极性。否则会由于洗脱剂在固定相上被吸附 ,而使样品保留在流动相中而影响分离。色谱展开首先使用极性最小的溶剂 ,然后再加大洗脱剂的极性 ,使极性不同的化合物按极性由小到大的顺序从色谱柱中洗脱下来。

同时 ,还应注意洗脱剂必须能够将样品中各组分溶解 ,但溶解度不能太大 ,否则也会影响吸附 ;也不能太小 ,溶解度太小 ,溶剂体积增加 ,使“色带”分散。

常用洗脱剂的极性强弱排列次序为 :石油醚 < 环己烷 < 四氯化碳 < 三氯乙烯 < 苯 < 甲苯 < 二氯甲烷 < 氯仿 < 乙醚 < 乙酸乙酯 < 丙酮 < 丙醇 < 乙醇 < 甲醇 < 水 < 吡啶 < 乙酸。

为了得到好的分离效果 ,也可以将各种溶剂按不同的配比 ,配成混合溶剂作为流动相。流动相的种类很多 ,应视具体的样品、固定相来选择流动相 ,最好先用薄层色谱方法进行试验 ,然后将薄层分析方法找到的合适展开剂用于柱色谱。也可以先用极性较小的溶剂将极性较小的组分洗脱 ,再用极性较大的溶剂洗脱极性较大的组分。

(3) 柱色谱操作

① 装柱。根据被分离样品的多少选择大小合适的色谱柱。用蒸馏水将柱子洗净、干燥。将色谱柱垂直固定 ,在柱的底部铺一层玻璃纤维(或脱脂棉) ,于玻璃纤维上覆盖一层厚约 5mm 的石英砂 ,石英砂面应平整。然后装入吸附剂 ,吸附剂必须装填均匀 ,不能有裂缝 ,空气必须严格排除。装柱的方法分为“干法”和“湿法”。

干法 向色谱柱中加入洗脱剂充满到柱的 $3/4$ 高度,在柱的顶上放一个玻璃漏斗,然后慢慢加入活化好的吸附剂,并从柱中以每秒 1 滴 ~ 2 滴的流速放出溶剂。同时,用木棒轻轻敲打柱身下部,以利于吸附剂沉降。柱中吸附剂必须装填紧密、均匀。吸附剂的装填高度应为柱径的 10 倍 ~ 15 倍。最后在吸附剂上面放一层 5mm 厚的石英砂,以保护柱顶的表面平整,使样品能够均匀的流入吸附剂表面,防止在加入洗脱剂时,使吸附剂被洗脱剂冲坏。干法装柱的缺点是:容易在柱内产生气泡,分离时有“沟流”现象。这是因为硅胶、氧化铝所产生的溶剂化作用,容易在柱内形成细缝,用湿法装填这两种吸附剂会更加均匀。

湿法 先将吸附剂放在溶剂中制成糊状物,然后再加入到充满溶剂的柱中,其余步骤与干法装柱相同。

无论用哪种方法装柱,装柱过程以及填装完毕时,吸附剂要始终浸泡在溶剂中,装填完,溶剂液面要高于石英砂,否则柱内会出现裂痕及气泡。

② 加样与洗脱。放出柱内溶剂,使溶剂液面与吸附剂表面一致。固体样品先溶于极少量与装柱用的相同溶剂、或规定的其他溶剂,然后将溶液加入到色谱柱中。试样浓度应该适当。从柱内放出溶剂,直到柱中液面再一次与吸附剂表面一致。

将选定的洗脱剂小心从管柱顶端加入色谱柱(可在柱上装一滴液漏斗,从漏斗不断补充洗脱剂),切勿冲掀起吸附层,溶剂应始终覆盖住吸附剂上面,并保持一定的液面高度,控制流速,约每分钟 0.5mL ~ 2mL,不可太快,以免交换达不到平衡导致分离不理想。

如果各组分有颜色,可直接观察、收集,然后将收集的各个流出部分分别蒸发至干,就可以得到纯组分,但是大多数组分是无颜色的,可采用等分方法淋洗、收集,先使极性小的组分分离出来,再分出极性较大的组分。具体操作方法是:把体积恒定(每次收集溶剂体积相当于吸附剂体积的 5%)的各个流出部分收集在事先称重的烧瓶中,然后将各份中的溶剂蒸发掉,再分别称量烧瓶和残渣的质量,按流出顺序号对除去溶剂后的残渣质量作图,可得到一条曲线。根据曲线可确定样品的组分数。

3. 薄层色谱

(1) 原理

薄层色谱简称 TLC,主要分为吸附色谱和分配色谱两类。它是在柱色谱和纸色谱的基础上发展起来的,兼备了柱色谱和纸色谱的优点。它的原理与柱色谱类同,操作方法与纸色谱相类似,应用范围也与纸色谱相当。具有快速、分离效率高、灵敏度高等优点。一方面适用于小量样品(几微克至几十微克,甚至 $0.01\mu\text{g}$)的分离,用来对物质进行鉴定、反应产物纯度的检验,还可为柱色谱寻找最佳实验条件;另一方面,若加大薄层的面积,将样品点成一条线,则可分离多达 500mg 的样品,用于少量化合物的精制。此方法特别适用于挥发性较小或在较高温度易发生变化而不能用气相色谱进行分析的物质。

经典的薄层色谱是在一块干净的玻璃板上均匀地涂上吸附剂或支持剂(固定相),经干燥活化后将样品溶液点在薄层板的一端,与板边缘有一定距离,样品被吸附剂吸附。晾干后,将薄层板放在密闭的盛有展开剂(流动相)的展开槽中,把点有样品的一端,浸入到展开剂中,由于吸附剂(或支持剂)的毛细作用,展开剂沿着薄层板缓缓上升,样品中各组分因在展开剂中的溶解性和被吸附剂吸附的程度不同(或在支持剂吸附的液体上的溶解性能不同)随展开剂的移动而被分开,在不同位置形成一个个小斑点,使样品得到分离。

试样中吸附能力最弱的组分 ,容易溶解而不易被吸附 ,会随展开剂在薄层中移动较大的距离 相反 ,吸附能力强的组分 ,在薄层中移动距离较短。若试样是有色的 ,就会在薄层板上看到有色斑点 ,如果试样是无色的 ,可以在展开后 ,用物理或化学的方法使之显色。记录原点至斑点中心以及展开剂前沿的距离 ,计算比移值 R_f 。

(2) 薄层色谱的装置

薄层色谱的装置主要由密闭的展开室、薄层板构成。如图 5 - 29 所示。

(3) 薄层色谱的操作

① 吸附剂(支持剂)及其处理 一般来说 ,柱色谱所用的吸附剂(或支持剂)同样可用于薄层色谱。薄层色谱中 ,吸附色谱最常用的吸附剂是氧化铝和硅胶 ,分配色谱使用的支持剂为硅藻土和纤维素。通常对于非极性或弱极性物质的分离用吸附色谱 ,水溶性物质的分离用分配色谱。

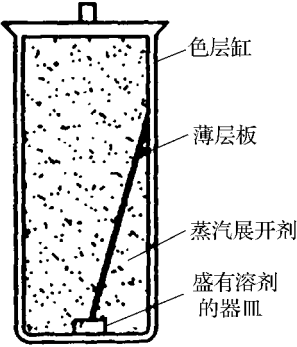


图 5 - 29 近垂直方向展开

普通硅胶是无定形多孔物质 ,表面含有硅醇基团 ,略显酸性 ($\text{pH} = 4.5$) ,适用于中性或酸性物质的分离。改性硅胶是借化学反应 ,将有机分子以共价键连接在硅胶的硅醇基上 ,因此 ,也称为化学键合固定相。按键合的有机硅烷的官能团分为极性键合相和非极性键合相。薄层所用的硅胶的粒度在 250 目 ~ 300 目 ,较柱色谱粒度要细一些。薄层色谱所用的硅胶分为 :硅胶 H(不含粘合剂和其他添加剂) 硅胶 G(含 13% ~ 15% 的煅烧石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 硅胶 GF(含煅石膏和荧光指示剂 ,可在波长 254nm 紫外光照射下呈黄绿色荧光) 硅胶 HF 为只含荧光指示剂的硅胶。加入粘合剂制成的薄层板称为“硬板” ,不加粘合剂的板称为“干板”或“软板”。常用的粘合剂有煅石膏、聚乙烯醇、淀粉、羧甲基纤维素钠(CMC)等。

用氧化铝制作薄层板时 ,也可因加粘合剂或荧光剂而分为氧化铝 G(含煅石膏) ;氧化铝 GF_{254} ;氧化铝 HF_{254} 。氧化铝的极性较硅胶稍大 ,适合分离极性较小的化合物。表 5 - 10 为常见薄层板的应用。

表 5 - 10 常见薄层板的应用

薄层板种类	分离机制	主要应用范围
氧化铝板	吸附色谱法	生物碱、甾类、萜类、脂肪及芳香族化合物
硅胶板 硅胶 60 改性硅胶	正相色谱法 ^①	广泛应用于各类化合物
C_2 、 C_8 、 C_{18} RP ^③ 板	正相、反相色谱法 ^②	非极性物质(类脂、芳香族化合物) 极性物质(碱性及酸性物质)
未改性纤维素	分配色谱法	氨基酸、羧酸及碳氢化合物
硅藻土	处理后用于反相色谱	黄曲霉素、除草剂、四环素等

(续)

薄层板种类	分离机制	主要应用范围
聚酰胺	分配色谱法	黄酮类、酚类葡萄糖凝胶
离子交换纤维素	阴离子交换	氨基酸、肽、酶、核苷酸、核苷
离子交换剂	阳离子及阴离子交换	氨基酸、核酸水解产物、氨基糖、抗菌素等
硅胶：氧化铝	分配色谱法	染料、巴比妥酸盐
葡萄糖凝胶	凝胶过滤	蛋白质、核苷酸等 类胡萝卜素、维生素 E 类
磷酸氢钙	吸附色谱法	非极性物质
活性炭	吸附色谱法	有机酸、氨基酸、维生素、糖、色素
淀粉	分配色谱法	有机酸、氨基酸类
注：① 正相色谱指所使用的固定相是极性键合固定相。 ② 反相色谱指所使用的固定相是非极性键合固定相。 ③ RP 指 Reversed Phase Chromatography。		

② 薄层板的制备。薄层板的好坏直接影响色谱的结果。制备时，薄层要均匀而且厚度一致(普通薄层板为 0.25mm ~ 1mm ,制备薄层板 0.5mm ~ 2mm) ,否则 ,在展开时溶剂前沿不齐 ,分析结果不易重复。

薄层板的制备方法有两种 ,一种是干法 ,另一种是湿法。后者效果较好 ,但工序多。铺层前 ,玻璃板要洗净、烘干 ,否则吸附剂不能均匀分布 ,薄层干燥后易起壳、开裂、剥落。

干法铺层 将氧化铝干粉倒在玻璃板上 ,取一根粗细均匀的玻璃棒 ,其两端用胶布缠好或用橡皮管等制成两段套圈 ,套圈的厚度以薄层板的厚度为准。将吸附剂撒在玻璃板上 ,两手捏住玻璃棒的两端 ,用玻璃棒中间一段压在玻璃板一端的吸附剂上 ,缓慢滚压 ,注意两手用力要均匀 ,移动速度要一致 ,直到吸附剂薄厚均匀地铺压玻璃板上。干法制板的缺点是样品点容易扩散 ,分离较差 ,但层析速度比湿法要快。

湿法铺板 它是将硅胶或氧化铝与水或其他溶液、溶剂(如 0.5% ~ 1%)羧甲基纤维素钠水溶液、煅石膏等)调成糊状后进行铺层。必要时也可在研钵中研磨均匀 ,然后均匀地铺在玻璃板上。湿板依涂层方法的不同 ,可分为平铺法、倾注法和浸渍法。

平铺法是用薄层涂布器(可自制)涂布进行制板 ,将洗净、烘干的玻璃板放在涂布器中间摆好 ,上下两边各夹一块较厚的玻璃板 ,比被涂布的玻璃板厚约 0.5mm ~ 1mm ,然后将事先调好的糊状物倒入涂布器中 ,移动涂布器(也可用边缘光滑的玻璃板或直尺) ,即可使糊状物均匀地涂在玻璃板上。

倾注法是将预先制备好的糊状物倾倒在玻璃板上 ,然后倾斜玻璃板 ,使糊状物自动摊开 ,然后轻轻摇振玻璃板 ,使糊状物形成均匀薄层。注意 :若用煅石膏做粘合剂 ,调糊和铺层应在 4min 内完成 ,以免石膏凝结而无法铺层。铺好的薄层板 ,水平放置 10min ~ 20min ,待薄层固结后 ,晾干 ,保存在干燥器中。此法简单 ,缺点是薄层均匀性较差。

浸渍法是将载玻片用洗涤剂和水清洗、并用 50% (V/V)的乙醇水溶液淋洗后干燥 ,然

后将两片夹在一起,用指尖夹住载玻片的一端,尽可能地向下浸入到调制好的糊状物中,使载玻片上形成固体层,然后立即以快而平稳的动作将其拉出,并让过量的糊状物回滴,再小心地分开载玻片,将粘有糊状物的一面朝上平放、干燥。

③ 薄层板的活化。将涂好的薄层板于室温晾干后,放入烘箱内加热活化。先在 $60 \sim 70$ 下初步干燥,如果是硅胶板,逐渐升温到 $105 \sim 110$ 进行活化 30min ,超过这个温度硅胶板会脱水形成硅氧烷或烧结而失去活性。然后将活化好的薄层板放在干燥器中备用。但对于某些薄层板,铺好后晾干即可,不必活化。是否需要活化,一般要通过实验,由分离效果来决定。

氧化铝在 150 烘干 4h ,活性达到 3 级~4 级; 200 烘干 4h ,活性达到 2 级~3 级;在 $300 \sim 400$ 时加热 4h ,活性增加至 1 级~2 级;当加热至 600 以上时,会脱水并烧结。

④ 点样。将样品溶解于易挥发的溶剂,溶剂的极性和展开剂相似,配成 $0.5\% \sim 1\%$ 的样品溶液。点样前,将薄层板于日光或紫外灯下,检查板面有无损坏和污染。然后在薄层板上距一端 1cm 处,用铅笔轻轻划一条线作为起始线,用内径小于 1mm 、管口平整的毛细管吸取样品溶液,在起始线上小心地点上样品。动作要快速,否则会使原点大而层析后斑点扩散(通常斑点直径不超过 2mm)。

当溶剂与展开剂的极性相差较大时,应在点样后待溶剂挥发完再进行层析展开。点样量应根据薄层厚度、试样和吸附剂的性质、显色剂的灵敏度、定量测定的方法而通过实验来确定。点样量少,会使微量组分检测不出来;点样量太多,斑点拖尾、重叠,分离不好。对于较厚的薄层板,点样量可适当增加,若样品溶液太稀,则可分几次点样。若在同一块薄层板点若干个样品,样点间距至少为 $1\text{cm} \sim 1.5\text{cm}$ 。

⑤ 展开。薄层色谱展开剂的选择与柱色谱相同,主要是根据样品的极性、溶解度和吸附剂的活性等因素考虑,其中极性是首要因素。同一吸附剂,展开剂的极性越大,则对同一化合物的洗脱能力越强, R_f 值越大。此外,溶解度大, R_f 值大。

薄层板的展开需在密闭的展开缸中进行。展开前,应使展开缸内展开剂的蒸气达到饱和,不应漏气。否则在展开过程中,会因展开剂的挥发而影响分离效果。展开时,应先将展开剂放入展开缸内,液层厚度为 $5\text{mm} \sim 7\text{mm}$ 。为使缸内展开剂蒸气很快达到平衡,可沿内壁放一张滤纸。然后将已点好样品的薄层板放入缸内,盖紧缸盖,待展开剂前缘展开到薄层板预定的高度时,立即取出薄层板,并记下展开剂前沿的位置,然后晾干,计算比移值 R_f ,如图 5-30 所示。

常见展开方式有:

上行展开法 将薄层板垂直放于盛有展开剂的展开槽中,薄层板下端浸入展开剂约为 5mm ,切勿使样品原点浸入到展开剂中。这种方法适用于含粘合剂的硬板。倾斜上行展开法是将薄层板倾斜放置,无粘合剂的软板应倾斜 15° ,含有粘合剂的硬板可倾斜 $45^\circ \sim 60^\circ$ 。

下行展开法 这种方法适用于 R_f 值小的化合物,由于展开距离较小,对不同成分的分离效果不够理想时可采用下行展开法。如图 5-27 所示。展开剂放在展开槽中,展开剂借助于重力使溶剂由于毛细作用向下移动。可以使溶剂连续展开,斑点移动增大,从而

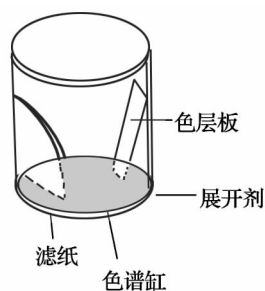


图 5-30 色谱展开

使不同组分得到满意分离。

双向展开法 使用方形玻璃板制板 将样品点在角上 ,先向一个方向展开。然后转动 90° 再换另一种展开剂展开。这种方法用于成分复杂、不易分离的样品。

⑥ 显色。样品经薄层展开后 ,若本身带有颜色 ,可直接看到斑点的位置。若样品是无色的 ,就需要进行显色。

对不同的化合物需采用不同的显色剂。常用的显色剂种类很多 ,有通用显色剂和专属显色剂。对于未知化合物 ,可以考虑先用通用显色剂 这种显色剂是利用它与被测组分的氧化还原反应、脱水反应及酸碱反应等而显色的。如浓硫酸或 50% 的浓硫酸 ,由于多数有机物质用硫酸炭化而使它们显色。

由于显色剂的种类繁多 ,这里不能一一列举 ,如需要时可参阅有关专著。表 5 - 12 仅列出了一些常用的显色剂。

表 5 - 12 通用显色剂和专属显色剂

	显 色 剂	显色对象、方法
通用显色剂	硫酸 :常用 4 种溶液 (硫酸 - 水 1: 1) (硫酸 - 甲醇或乙醇 1: 1) (1. 5mol/L 硫酸溶液) (0. 5mol/L ~ 1. 5mol/L 硫酸铵溶液)	不同有机化合物显不同颜色
	0. 5% 碘的氯仿溶液	对很多化合物显棕色黄
	中性 0. 05% 高锰酸钾溶液	易还原性化合物在淡红色背景上显黄色
	5% 磷钼酸乙醇溶液	喷后 120 ° 烘烤 ,还原性化合物显蓝色 ,再用氨气熏 ,则背景为无色
	铁氰化钾 - 三氯化铁溶液	还原性物质显蓝色 ,再喷 2mol/L 盐酸溶液 ,则蓝色加深
专属显色剂	AgNO ₃ 0. 1g 溶于 1mL 水 ,加 2 - 苯氧基乙醇 100mL 用丙酮稀释至 200mL ,再加 30% H ₂ O ₂	喷后于紫外灯下 ,卤代烃类呈暗黑色
	荧光素 0. 1g 溶于乙醇 100mL + 5% 溴的四氯化碳溶液	不饱和烃类
	含 1% 硝酸铈铵的 0. 2mol/L 硝酸溶液 + N ,N - 二甲基 - 对苯二铵盐酸 1. 5g 溶于甲醇 + 水 + 乙酸(128mL + 25mL + 1. 5mL)混合液中	醇类 ,喷后 105 ° 加热 5min
	溴甲酚绿 0. 1g 溶于乙醇 500mL 和 0. 1mol/L NaOH 溶液 5mL	有机酸类
	含 0. 4% 2 ,4 - 二硝基苯胼的 2mol/L HCl 溶液和 2 ,4 - 二硝基苯胼 0. 1g 溶于乙醇 100mL 中 ,加浓 HCl 1mL	醛酮类。分别喷两个溶液后 ,立即喷含铁氰化钾 2mol/L HCl 溶液

⑦ 薄层扫描仪。薄层扫描仪用在纸或薄层板显色后 ,对纸或薄层板上各组分进行斑点的原位光谱扫描 根据其吸收曲线及最大吸收 ,与已知化合物对照进行定性 ;也可以对斑点进行色谱扫描 根据斑点面积或峰高与已知量的对照品比较进行定量。

思考题

1. 简述吸附、分配色谱法的分离原理。
2. 点样时, 样斑过大或过小会产生什么结果?
3. 为什么要对吸附剂进行“活化”?
4. 薄层板铺制薄厚不均匀, 对分离产生什么影响?

〔技能训练〕

训练 5 - 12 菠菜色素的提取和色素分离

一、训练目的及要求

1. 学习纸层析的原理和分离操作技术
2. 会计算 R_f 值

二、原理

绿色植物如菠菜叶中含有叶绿素(绿)、胡萝卜素(橙)和叶黄素(黄)等多种天然色素。

叶绿素存在两种结构相似的形式, 即叶绿素 a ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) 和叶绿素 b ($C_{55}H_{70}O_5N_4Mg$) , 其差别仅是 a 中一个甲基被 b 中的甲酰基所取代。它们都是吡咯衍生物与金属镁的络合物, 是植物进行光合作用所必需的催化剂。植物中叶绿素 a 的含量通常是 b 的 3 倍。尽管叶绿素分子中含有一些极性基团, 但大的烃基结构使它易溶于醚、石油醚等一些非极性的溶剂。

胡萝卜素($C_{40}H_{56}$)是具有长链结构的共轭多烯。它有 3 种异构体, 即 α - β - 和 γ - 胡萝卜素, 其中 β - 异构体含量最多也最重要。生长期较长的绿色植物中, 异构体中 β - 体的含量多达 90%。 β - 体具有维生素 A 的生理活性, 其结构是两分子维生素 A 在链端失去两分子水结合而成的。在生物体内 β - 体受酶催化氧化即形成维生素 A。目前 β - 体已可进行工业生产, 可作为维生素 A 使用, 也可作为食品工业中的色素。

叶黄素($C_{40}H_{56}O_2$)是胡萝卜素的羟基衍生物, 它在绿叶中的含量通常是胡萝卜素的 2 倍。与胡萝卜素相比, 叶黄素较易溶于醇而在石油醚中溶解度较小。

本实验将从菠菜中提取上述几种色素, 并通过薄层层析和柱层析进行分离。有条件的, 可进行 β - 胡萝卜素的紫外光谱测定。

三、主要仪器和试剂

仪器: 层析用玻璃板、滤纸、剪刀、研钵、布氏漏斗、抽滤装置等。

试剂: 硅胶 G、中性氧化铝、乙醇、石油醚(60 ~ 90)、丙酮、乙酸乙酯、菠菜叶。

四、实验步骤

1. 菠菜色素的提取

称取 20g 洗净后用滤纸吸干的新鲜(或冷冻)菠菜叶, 用剪刀剪碎并与 20mL 甲醇拌

匀,在研钵中研磨约 5min,然后用布氏漏斗抽滤菠菜叶,弃去滤液。

将菠菜叶放回研钵,每次用 20mL 3: 2(体积比)的石油醚 - 甲醇混合液萃取 2 次,每次需要研磨并且抽滤。合并深绿色萃取液,转入分液漏斗,每次用 10mL 水洗涤 2 次,以除去萃取液中的甲醇。洗涤时要轻轻涤荡,以防止产生乳化。弃去水 ~ 甲醇层,石油醚层用无水硫酸钠干燥后滤入圆底烧瓶,在水浴上蒸去大部分石油醚至体积约为 1mL 为止。

2. 薄层层析

取 4 块显微载玻片,用硅胶 G 经 0.5% 羧甲基纤维素钠调制后制板,晾干后在 110 活化 1h。

展开剂 a. 石油醚: 丙酮 = 8: 2(体积比)

b. 石油醚: 乙酸乙酯 = 6: 4(体积比)

取活化后的层析板,点样后,小心放入预先加好选定展开剂的广口瓶内。瓶的内壁贴一张高 5cm,绕周长约 4/5 的滤纸,下部进入展开剂中,盖好瓶盖。待展开剂上升至规定高度时,取出层析板,在空气中晾干,用铅笔做出标记。

分别用展开剂 a 和 b 展开,比较不同展开剂系统的展开效果。观察斑点在板上的位置,并排列出胡萝卜素、叶绿素和叶黄素的 R_f 值的大小次序。注意,更换展开剂时,前一种展开剂不允许带入后一系统。

3. 柱层析

在 20cm × 10cm 的层析柱中,加 15cm 高的石油醚。另取少量脱脂棉,先在小烧杯内用石油醚浸湿,挤压以驱除气泡,然后放在层析柱底部,在它上面加一片直径比柱略小的圆形滤纸。将 20g 层析用的中性氧化铝(150 目 ~ 160 目)从玻璃漏斗中缓缓加入,小心打开柱下活塞,保持石油醚高度不变,流下的氧化铝在柱子中堆积。必要时用装在玻璃棒上的橡皮塞轻轻在层析柱的周围敲击,使吸附剂装得平整致密。柱中溶剂面高度,由下端活塞控制,不使满溢,更不能低于吸附剂表面。装完后,上面再用一片圆形滤纸覆盖,打开下端活塞,放出溶剂,直到高出氧化铝表面 1mm ~ 2mm 为止(注意,在任何情况下,氧化铝表面不得露出液面)。

将上述菠菜色素的浓缩液,用滴管小心滴加到层析柱顶部。加完后,打开下端活塞,让液面下降到柱面以下 1mm 左右,关闭活塞,加数滴石油醚,打开活塞,使液面下降,经几次反复,使色素全部进入柱体。

待色素全部进入柱体后,在柱顶小心加约 1.5cm 高度的洗脱剂(石油醚 - 丙酮溶液(9: 1 体积比)),然后在层析柱上面装一滴液漏斗,内装 15mL 洗脱剂。打开上下两个活塞,让洗脱剂逐滴放出,层析即开始进行,用锥形瓶收集。当第一个有色成分即将滴出时,取另一个锥形瓶收集,得橙黄色溶液,它就是胡萝卜素,洗脱剂约用 50mL。然后洗脱液用石油醚稀释后,做紫外光谱测定。

如时间和条件允许,可用 7: 3(体积比)石油醚 - 丙酮作洗脱剂,分出第二个黄色带,它是叶黄素^①。再用 3: 1: 1(体积比)丁醇 - 乙醇 - 水洗脱叶绿素 a(蓝绿色)和叶绿素 b(黄绿色)。并将分离后的色素进行薄层分析。

^① 叶黄素易溶于醇,而在石油醚中溶解度较小,从嫩绿菠菜得到的提取液中,叶黄素含量很少,柱色谱中不易分出黄色带。

4. β - 胡萝卜素的紫外光谱测定

将上述柱层析分离得到的橙黄色试样,稀释后加到 1cm 的比色皿中,以石油醚作空白试剂,用紫外分光光度计或 722 型分光光度计,测定 400nm ~ 600nm 范围内的吸收,指出测定的 $\lambda_{\max}$ 值。

参考数据 β - 胡萝卜素 481(123027) 453(141254)。

本实验约需 8h。

第六章 物质合成技术

第一节 无机化合物的制备与提纯

【本节内容】

1. 物质制备的方法
2. 实验室中常见仪器的使用
3. 一些简单无机物质的制备

一、概述

无机制备也称无机合成。多数无机化合物是通过人工合成方法制得的。无机化合物种类繁多,涵盖了周期表上除碳以外的元素所构成的物质,而且制备方法差别较大。例如,同一种化合物的制备方法会有多种途径,当出现一种新的合成方法、或发现一种新型结构,就会有一系列新的无机化合物出现。随着现代合成技术方法的提高,一些先进的技术条件如超高压、超高(低)温、超真空等的使用,又会合成出在常规条件下无法得到的化合物,因此大量新型材料随着科技的进步不断涌现出来。要全面地介绍这方面的方法和技术是很难的。本节主要介绍常见的无机制备、提纯的一般方法,使学生通过训练,初步掌握制备、提纯无机化合物的一般方法。在今后的学习中,还要进一步扩展知识,逐步了解我们周围的元素及其化合物的性质、应用和制备方法。

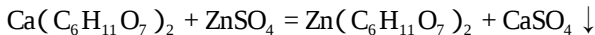
二、无机化合物制备的一般方法

利用某些化学反应,通过一些实验方法,从一种或多种物质合成得到一种或多种无机物质的过程中,常涉及的化学反应有:分解反应、复分解反应、化合反应、氧化还原反应、取代反应等。在设计、选择无机化合物的制备方案时,应该遵循的原则是:工艺条件简单、产量高、安全无毒、对环境污染少。

1. 利用水溶液中离子反应制备无机化合物

利用水溶液中离子反应,或生成沉淀、生成气体以及生成的物质溶于水等方法制备无机化合物,再通过分离沉淀、收集气体、蒸发(浓缩)、(重)结晶等方法获得较为纯净的产品。

例如葡萄糖酸锌的制备。利用葡萄糖酸钙与硫酸锌反应,生成硫酸钙沉淀,在 40 时趁热滤去 CaSO_4 沉淀,再将滤液浓缩至原体积的 $1/4$,冷却后即可得到葡萄糖酸锌的白色晶体。



初次结晶获得的产品混有一些杂质,可以采用重结晶进行提纯。

2. 由矿石制备无机化合物

绝大多数金属在自然界中是以化合物形式存在于各种矿石中,只有少数金属(如金、铂等)是以游离态存在于自然界。金属矿常见的形式如下。

① 氧化物:赤铁矿(Fe_2O_3)、软锰矿(MnO_2)、铝土矿(Al_2O_3)。

② 硫化物:闪锌矿(ZnS)、辉铜矿(Cu_2S)、方铅矿(PbS)。

③ 氯化物:光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$)、钾石盐(KCl)。

④ 硫酸盐:重晶石(BaSO_4)、天青石(SrSO_4)。

⑤ 碳酸盐:菱镁石(MgCO_3)、石灰石(CaCO_3)、白云石($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)。

⑥ 硅酸盐:锂辉石 [$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$]、绿柱石($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)、高岭土($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_8)(\text{OH})_4$)。

⑦ 其他:冰晶石(Na_3AlF_6)、钛铁矿(FeTiO_3)、白钨矿(CaWO_4)、铬铁矿($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$)。

原生矿,如 Au、Pt,少量有 Cu、Os 等。稀土元素存在于磷酸盐,如独居石($\text{Ce,La}(\text{PO}_4)$)等矿中。

由矿石制备无机化合物时,一般要根据矿石中金属化合物和杂质的物理性质如颜色、密度、形状等对矿石进行精选。较常见的是用水选法、浮选法、磁选法以提高矿石的品位。精选后的矿石通过酸(碱)溶解、浸取、氧化或还原、灼烧等手段得到无机化合物。

例如 KMnO_4 的制备。用 KClO_3 将软锰矿中的 MnO_2 通过氧化还原反应生成 K_2MnO_4 :



用水浸取绿色熔块,调节酸度到弱酸性下,使锰酸钾发生歧化反应,生成 KMnO_4 :



滤去 MnO_2 沉淀,将滤液浓缩后冷却结晶,即可得到 KMnO_4 晶体。

3. 分子间化合物的制备

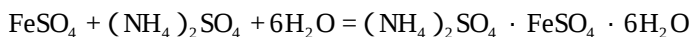
分子间化合物一般由简单的化合物在溶液中按照一定的化学计量比化合而成,其范围十分广泛,如水合物: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、氨合物: $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 、复盐: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、配合物: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。

制备分子间化合物的操作方法比较简单,操作时应注意以下几点:

① 原料的纯度。合成分子间化合物的原材料应有一定的纯度,否则一旦合成后,产物中包含的杂质不易除去。

② 投料量。在制备操作时,一般按照反应组分的理论量配料,但考虑到使反应进行的完全,对某些合成,可以让某一反应组分过量。但应注意反应物的成本,最好利用价格较低的原料。

例如,复盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的制备。将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 FeSO_4 按照 1: 1 加入,经反应结合成复盐,再经蒸发、浓缩、冷却,便可以得到复盐晶体,其反应方程式为:



4. 非水溶剂制备化合物

对于有强烈吸水性的化合物,如: SiCl_4 、 SnCl_4 、 SnI_4 、 PCl_3 、 FeCl_3 、 TiCl_4 等遇水容易水

解,反应物和生成物不能与水接触,对原料和装置要进行除水处理。常用的无机非水溶剂有液氨、硫酸、氟化氢等;有机非水溶剂有氯仿、四氯化碳、乙醚、丙酮等。

例如 SnCl_4 遇水易水解。合成 SnCl_4 通常是用熔融的金属锡(熔点 231)直接与干燥的氯气反应制得。氯气预先做除水处理,装置要用处理好的氯气清洗,以除去空气和水气。

除上述合成方法外,无机合成还有其它方法,如:电解合成、光化学合成、气相色谱合成、化学真空系统法合成等等。

三、无机化合物的提纯、分析

制备得到的化合物,常含有少量杂质,称为粗品。这些杂质可以通过沉淀分离、结晶、重结晶、升华、常压(减压)蒸馏、分馏等操作加以提纯。提纯后的产品,还要通过结构鉴定、杂质含量测定等成分分析。

四、产率的计算

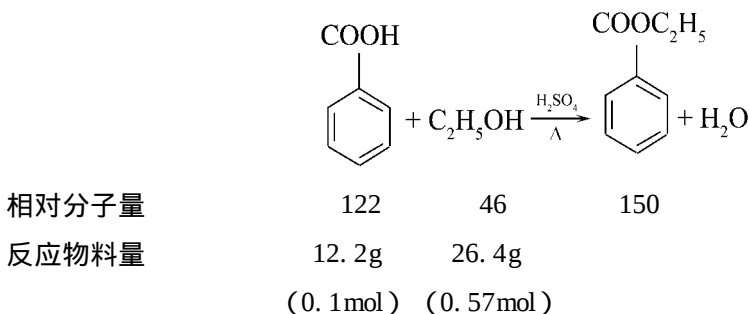
化学反应中,理论产量是根据化学计量方程式计算得到的产物数量,即原料全部转化成产物,同时在分离和纯化过程中没有损失的产物数量。产量(实际产量)是指实验实际分离获得的纯净产物的质量。百分产率是指实际得到的纯净产物的产量和理论计算量的比值,即

$$\text{产率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

在制备化学反应中,产率往往不能够达到理论值,这是由于以下一些因素影响产率:

- ① 一定的实验条件下,化学反应建立了平衡,反应物不可能完全转化成产物。
- ② 在主反应进行的同时,副反应使一部分原料转化为其他产物。
- ③ 实验条件控制不当,如反应时间不够、温度控制不好、搅拌不充分等。
- ④ 分离纯化操作过程中引起产品的丢失。

为提高产率,一般要使制备反应中的反应物用量增加。增加反应物用量应根据具体情况,本着物料的价格、反应后是否易于除去、是否有利于减少副反应等因素决定哪种反应物过量。如:用 12.2g 苯甲酸、35mL 乙醇(相对密度为 0.7542g/mL)和 4mL 浓硫酸一起回流,制备苯甲酸乙酯 12g,见下面反应式。从反应方程式可见,乙醇是过量的。



反应产率应为：
$$\frac{12\text{g}}{150\text{g/mol} \times 0.1\text{mol}} \times 100\% = 80\%$$

〔技能训练〕

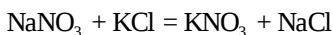
训练 6 - 1 硝酸钾的制备及提纯

一、训练目的及要求

1. 了解水溶液中利用离子相互反应来制备无机化合物的一般原理和步骤
2. 了解结晶和重结晶的一般原理和操作方法
3. 掌握固体溶解、加热蒸发的基本操作
4. 掌握减压过滤(包括热过滤)的基本操作

二、实验原理

实验用 KCl 和 NaNO₃ 作用来制备 KNO₃



反应产物为可溶性盐。其中 NaCl 的溶解度随温度变化极小, KCl 和 NaNO₃ 随温度变化也不大, 而 KNO₃ 的溶解度随温度升高加快。当把一定量的 KCl 和 NaNO₃ 混合溶解后加热浓缩, 首先溶出的是 NaCl, 趁热滤去 NaCl 后, 滤液冷至室温后再析出的晶体便是 KNO₃。

三、主要仪器和试剂

仪器: 台秤、烧杯、量筒、布氏漏斗、吸滤瓶、安全瓶、短颈漏斗、保温漏斗、铁三脚架、石棉网、铁架台、铁圈、玻璃棒、定性滤纸。

试剂: NaNO₃、KCl、0.1mol/L AgNO₃。

四、实验步骤

1. 硝酸钾的制备

在 50mL 烧杯中加入 8.5g NaNO₃ 和 7.5g KCl, 再加入 15mL 蒸馏水。

将烧杯放在石棉网上, 用小火加热搅拌使其溶解, 继续加热至烧杯内开始有较多晶体析出(什么晶体?)。趁热吸滤, 滤液中很快出现晶体(这又是什么晶体?)。

另取 8mL 水加入吸滤瓶, 使结晶重新溶解, 并将溶液转移至烧杯中缓缓加热, 蒸发至原有体积的 2/3。静置、冷却(可用冷水浴冷却), 待结晶重新析出再行吸滤。用饱和 KNO₃ 溶液滴洗 2 遍, 将晶体抽干、称重, 计算实际产率。

将粗结晶保留少许供纯度检验, 其余进行下面重结晶。

2. 硝酸钾的提纯

按重量比为 KNO₃: H₂O = 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水使其刚好溶解完, 冷却到室温后抽滤, 并用饱和 KNO₃ 溶液 4mL ~ 6mL, 用滴管逐滴加到晶体各部位, 抽干后称重。

3. 产品纯度的检验

取 1.5g 粗产品和重结晶后所得 KNO_3 晶体分别置于小烧杯中,溶解后取出 1mL,稀释至 100mL,取稀释液 1mL 放在 2 支试管中,各滴 2 滴 0.1mol/L AgNO_3 溶液,观察现象,并作出结论。

思考题

1. 为什么制备硝酸钾时要将溶液加热?为什么要进行热过滤?
2. 将粗产品硝酸钾重结晶时,每 2g 硝酸钾加入 1g 蒸馏水是怎样确定的?如果加热溶液至干,实验结果如何?
3. 为什么以 Cl^- 能否检出作为衡量产品纯度的依据?

【技能训练】

训练 6 - 2 硫酸铝钾的制备

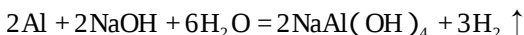
一、训练目的及要求

1. 了解由金属铝制备硫酸铝钾的原理及过程
2. 学习复盐的制备及性质
3. 进一步认识铝及氢氧化铝的两性性质
4. 熟练掌握无机物质制备的基本操作

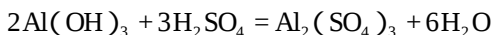
二、实验原理

硫酸铝同碱金属的硫酸盐(K_2SO_4)生成硫酸铝钾复盐 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (俗称明矾)。它是一种无色晶体,易溶于水并水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀。 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 具有很强的吸附性能,可作为净水剂、媒染剂、造纸充填剂等。

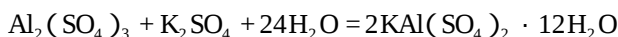
本实验利用金属铝溶于氢氧化钠溶液,生成可溶性的四羟基铝酸钠:



金属铝中其他杂质则不溶。随后用 H_2SO_4 调节此溶液的 $\text{pH} = 8 \sim 9$,即有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀产生,分离后在沉淀中加入 H_2SO_4 使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转化为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:



在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中加入等量的 K_2SO_4 ,即可制得硫酸铝钾。



三、主要仪器和试剂

仪器 烧杯(250mL)、抽滤瓶(口径 19mm 容积 250mL)、布氏漏斗、托盘天平。

试剂 铝屑、 K_2SO_4 (固)、 H_2SO_4 (3mol/L 1+1)、 NaOH (固)。

四、实验步骤

1. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的生成

称取 4.5g NaOH 固体,置于 250mL 烧杯中。加入 60mL 去离子水溶解。称 2g 铝屑,分批放入溶液中(反应激烈,为防止溅出,应在通风橱内进行),至不再有气泡产生,说明反应完毕,然后再加入去离子水,使体积约为 80mL,趁热抽滤。

将滤液转入 250mL 烧杯中,加热至沸,在不断搅拌下,滴加 3mol/L H_2SO_4 ,使溶液的 pH 为 8~9,继续搅拌煮沸数分钟,然后抽滤,并用沸水洗涤沉淀,直至洗涤液 pH 降至 7 左右,抽干。

2. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的制备

将制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀转入烧杯中,加入约 16mL(1+1) H_2SO_4 ,并不断搅拌,小火加热使沉淀溶解,得 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液。

3. 明矾的制备

将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液与 6.5g K_2SO_4 配成的饱和溶液相混合。搅拌均匀,充分冷却后,减压抽滤,尽量抽干,称量产品,计算产率。

思考题

1. 本实验是氢氧化钠过量还是金属铝过量?为什么?
2. 铝屑中的杂质如何除去?

〔技能训练〕

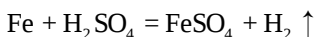
训练 6 - 3 硫酸亚铁铵的制备

一、训练目的及要求

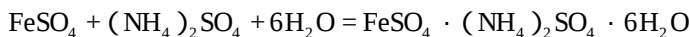
1. 了解复盐的制备方法
2. 学会水浴加热和减压过滤等操作
3. 了解目视比色的方法

二、实验原理

铁屑易溶于稀硫酸中生成硫酸亚铁



硫酸亚铁与等摩尔量的硫酸铵在水溶液中相互作用,即生成溶解度较小的浅蓝色硫酸亚铁铵 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 复合晶体。



一般亚铁盐在空气中都易被氧化,但形成复盐后却比较稳定,不易被氧化。

三、主要仪器和试剂

仪器:抽滤瓶、布氏漏斗、锥形瓶(250mL)、蒸发皿、表面皿、量筒(50mL)、台秤、水浴锅、吸量管(10mL)、比色管(25mL)等。

试剂 铁屑、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (固)、 H_2SO_4 (3mol/L)、 HCl (3mol/L)、 Na_2CO_3 (10%)、饱和 KSCN 溶液。

四、实验步骤

1. 铁屑油污的净化

称取 6g 铁屑(不要过量),放在锥形瓶中,加入 40mL 10% Na_2CO_3 溶液,在水浴上加热 10min,用倾析法除去碱液,用水把铁屑上的碱液冲洗干净(检查 pH 为中性),以防止在加入 H_2SO_4 后产生 Na_2SO_4 晶体混入 FeSO_4 中。

2. 硫酸亚铁的制备

往盛着铁屑的锥形瓶内加入 40mL 3mol/L H_2SO_4 ,在水浴上加热,使铁屑与硫酸完全反应(约 50min 左右),应不时地往锥形瓶中加水及 H_2SO_4 溶液,保持反应溶液的 $\text{pH} < 2$ 以及蒸发的水分,趁热减压过滤,保留滤液。预先计算出 6g 铁屑生成硫酸亚铁的理论产量。

3. 硫酸亚铁铵的制备

根据上面计算出来的硫酸亚铁的理论产量,大约按照 FeSO_4 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的质量比为 1: 0.75,称取固体硫酸铵若干克,溶于装有 20mL 微热蒸馏水的蒸发皿中,再将上述热的滤液倒入其中混合。然后将其在水浴上加热蒸发,浓缩至表面出现晶体膜为止,放置让其慢慢冷却,即得硫酸亚铁铵晶体。用减压过滤法除去母液,将晶体放在吸水纸上吸干,观察晶体的颜色和形状,最后称量,计算产率。

4. 产品检验

(1) 微量铁(Fe^{3+})的分析

称 1.0g 样品置 25mL 比色管中,加入 15mL 不含氧的蒸馏水溶解。再加入 2mL 3mol/L HCl 和 1mL 饱和 KSCN 溶液,继续加不含氧蒸馏水至 25mL 刻度线,摇匀,与标准溶液进行目视比色,确定产品等级。

(2) 制备标准液

取含有下列质量的 Fe^{3+} 溶液:Ⅰ级试剂 0.05mg,Ⅱ级试剂 0.10mg,Ⅲ级试剂 0.20mg,与样品同样处理,最后稀释到 25.00mL。

(3) 目视比色方法测定产品等级。

操作要点:

① 铁屑应先剪碎,全部浸没在 20mL 3mol/L H_2SO_4 溶液中,同时不要剧烈摇动锥形瓶,以防止铁暴露空气中氧化。

② 实验步骤 2 中边加热边补充水,但不能加水过多,保持 pH 在 2 以下。如 pH 太高, Fe^{2+} 易氧化成 Fe^{3+} 。

③ 实验步骤 2 中的趁热减压过滤,为防穿滤可用两层滤纸,并将滤液迅速倒入事先溶解好的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中,以防止氧化。

附:目视比色方法操作

目视比色法是用眼睛观察比较溶液颜色深浅来确定物质含量的分析方法。这种分析方法所需仪器简单,操作简便,但准确度较差,相对误差在 5% ~ 20%,常应用于限界分析

(指确定产品中待测杂质含量是否在规定的最高含量限界以下)。

采用标准系列法测定 Fe^{3+} 的含量, 首先将制备好的含浓度不同的标准 Fe^{3+} 溶液依次加入到 25mL 比色管中, 分别加入 1mL 饱和 KSCN(显色剂)及 2mL 3mol/L HCl, 稀释到 25mL, 即配成一套颜色逐渐加深的标准色阶。然后将配制好的产品溶液置于另一比色管中, 在同样条件下进行显色, 并稀释到同样体积, 如图 6-1 所示。

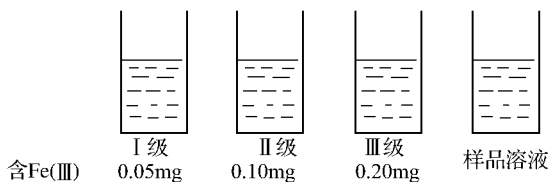


图 6-1 标准系列示意图

目视比色的方法是从比色管口上方垂直向下观察, 如果产品 Fe^{3+} 溶液的颜色深度与某管相同, 则产品 Fe^{3+} 的浓度就等于该标准溶液的浓度。如果产品 Fe^{3+} 溶液的颜色是介于相邻两种溶液(如含 Fe^{3+} 量为 0.10mg/25mL 和 0.20mg/mL)之间, 则被测 Fe^{3+} 含量为这两个浓度的平均值(为 0.15mg/mL)。

思考题

计算硫酸亚铁铵的产量, 应该以 Fe 的用量为准, 还是以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的用量为准?

【技能训练】

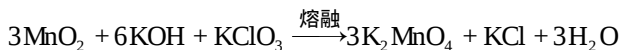
训练 6-4 高锰酸钾的制备

一、训练目的及要求

1. 了解由软锰矿制备高锰酸钾的原理和方法
2. 熟练掌握碱熔、浸取、过滤、蒸发和结晶等基本操作

二、实验原理

软锰矿的主要成分为 MnO_2 , 在强氧化剂 KClO_3 存在下与碱共熔可制得绿色 K_2MnO_4 。



MnO_4^{2-} 不稳定, 在酸性介质中发生歧化反应, 生成 MnO_4^- 和 MnO_2 。一般方法是通入 CO_2 气体, 降低 pH 值, 可使 K_2MnO_4 的转化率提高到 66%, 约有 1/3 又变回 MnO_2 。



滤去 MnO_2 固体, 将溶液蒸发浓缩, 即可得到 KMnO_4 晶体。

三、主要仪器和试剂

仪器: 台秤、铁坩埚、坩埚钳、玻璃砂芯漏斗、吸滤瓶、泥三角、铁搅拌棒等。

试剂 KClO_3 (固)、 KOH (固)、 MnO_2 (固、工业品)、 CO_2 (钢瓶)。

四、实验步骤

① 称取 10g 固体 KOH 和 5g 固体 KClO_3 倒入铁坩埚内,小火加热,并用洁净铁棒搅拌混合。待 KOH 熔融后,一边搅拌,一边逐渐加入 5g 固体 MnO_2 。随着反应的进行,熔融物的粘度逐渐增大,此时应用力搅拌。待反应物干涸后,强热 5min ~ 10min。

② 浸取。待熔融物冷却后,用 150mL ~ 200mL 热的去离子水分批浸取物料,浸取时可用铁棒搅拌。将墨绿色的浸取液倒入烧杯中。

③ 锰酸钾的歧化。在浸取液中通入 CO_2 气体,至 KMnO_4 歧化完全为止,用玻璃棒沾取溶液于滤纸上,如果滤纸上只有紫红色而无绿色痕迹,即表示 KMnO_4 已歧化完全。然后将溶液加热,趁热用砂芯漏斗滤去 MnO_2 残渣。

④ 结晶。把滤液移至蒸发皿内,在水浴上用加热浓缩至液面出现微小 KMnO_4 晶体时,停止加热,冷却,即有大量 KMnO_4 晶体析出。用砂芯漏斗过滤,把 KMnO_4 晶体减压抽滤,尽可能将晶体抽干,母液回收。产品放在表面皿上于烘箱内在 80℃ 下干燥 1h ~ 2h,称量。计算产率。

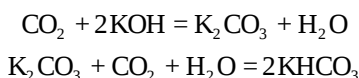
五、实验结果

- ① 记录实验条件、过程与各试剂用量。
- ② 论述得到 KMnO_4 晶体的颜色与形状。
- ③ 计算 KMnO_4 的收率,并讨论要做好此实验的要点。

操作要点:

① 第一步碱熔反应一定要保证有足够高的温度, KOH 和 KClO_3 完全熔融后再加入 MnO_2 , 分次加入 MnO_2 时动作要快,间隔时间要短。

② CO_2 通入量太多时,会使溶液的 pH 值降低,溶液中会有 KHCO_3 生成:



由于 KHCO_3 的溶解度比 K_2CO_3 小得多,在溶液浓缩时, KHCO_3 会和 KMnO_4 一起析出。

附:电解制备高锰酸钾

电解制备高锰酸钾是较好的方法,如图 6-2 所示。把 K_2MnO_4 溶液倒入烧杯(电解槽)中,加热至 60℃,放入电极,阳极是光滑的镍片,阴极是粗铁丝,两极距离为 0.5cm ~ 1.0cm。通入直流电,控制阳极电流密度为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$,阴极电流密度为 $250\text{mA}/\text{cm}^2$,槽电压为 2.5V ~ 3.0V。阴极上可观察到有气体放出, KMnO_4 则在阳极逐渐析出并沉于槽底,墨绿色的溶液转化为紫红色,电极反应:

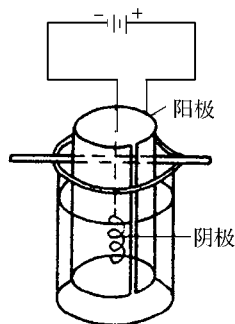
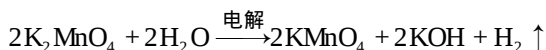


图 6-2 电解装置

1h 左右停止通电,取出电极,用滤纸条检验是否有绿色。电解完毕后,用冷水冷却电解液,使结晶完全。抽滤后称量,计算产率。

思考题

1. 实验中,为什么采用铁坩埚而不是瓷坩埚,可否用玻璃棒搅拌?
2. 过滤 KMnO_4 晶体为什么要用砂芯漏斗,是否可以用滤纸过滤?
3. 能否用氯气代替二氧化碳?

第二节 有机化合物的制备与提纯

【本节内容】

1. 物质合成所涉及的基本理论
2. 应用某些实验技术对物质进行合成
3. 进一步规范实验操作技能
4. 有机合成常用的玻璃仪器

一、有机物制备实训的目的

有机化学实验是化学学科的重要组成部分。由于现代科学技术突飞猛进,使有机化学从经验科学走向理论科学,但它仍是以实验为基础的学科。特别是新的实验手段的普遍应用,以及计算机及网络的日益普及,使有机化学面貌一新。在教学中,作为一门以实验为基础的学科,有机合成的学时占很大比重。其主要目的在于:

- ① 深入理解有机化学基本理论与概念。
- ② 进一步深入熟悉各类有机化合物的重要性质。
- ③ 掌握有机化合物合成的基本操作技能。
- ④ 学习预防与处置化学实验事故的方法,以及正确使用与处置教学中所涉及的一些化学危险品。
- ⑤ 培养实验者的化学实验能力,养成良好的实验作风和习惯。
- ⑥ 学习有机化学科学研究的方法,培养严谨的科学精神。
- ⑦ 通过对有机合成路线的分析和设计使学生建立起正向推断、逆向推断、多向推断的正确思维方法,以及思维求异、解法求优的创新思维。

二、有机物合成的基本方法

有机合成通常是由简单的单质、无机或有机物经一系列化学反应制备成结构复杂的有机化合物的过程。制备有机物的化学反应即为有机合成反应。也可以解释有机合成是:断旧键,成新键,小分子成大分子或大分子成小分子。有机化合物的制备方法主要包括:

- ① 官能团的引入和相互转化以及利用保护基和导向基进行有机物的合成。例如:芳香族化合物的亲电取代反应、定位规则引入官能团,利用复合金属氢化物的还原专一性进行官能团的转化,醇的酯化反应等。
- ② 有机合成中的增链反应。例如醛酮与 HCN 的加成反应,格利雅试剂与 CO_2 、醛酮的反应,羟醛的缩合反应等。

③ 成环反应。例如 碳烯(卡宾)的加成反应 迪克曼(酯)缩合反应等。

④ 有机合成中的减链反应。例如 烯烃的臭氧化裂解反应 卤仿反应 酰胺的霍夫曼降级反应以及 α -羟基酸的分解脱羧反应等。

三、有机合成实验基本操作

有机化学实验的基本操作主要包括 加热、冷却、干燥、过滤、萃取(洗涤)、重结晶、升华、蒸馏、分馏等(有些操作前面已经做过介绍);有机化合物(产品)的物理常数鉴定实验手段主要有熔(沸)点测定、折射率测定、旋光度测定等。现代的仪器分析鉴定手段有红外吸收光谱、紫外光谱、气(液)相色谱、核磁共振谱、质谱等。

四、有机反应装置

有机反应装置选择仪器的原则如下(常见玻璃仪器及有机化学反应装置见表 5-1):

① 烧瓶的选择。根据液体的体积而定,一般液体的体积应占容器体积的 $1/3 \sim 2/3$,进行减压蒸馏和水蒸气蒸馏时液体体积不应超过烧瓶容积的 $1/2$ 。

② 冷凝管的选择。一般情况下 蒸馏用直型冷凝管,回流用球型冷凝管,当蒸馏温度超过 140°C 时,可改用空气冷凝管,以防温差较大时,直型冷凝管受热不均匀而炸裂。

五、有机反应实验中的安全知识

进入有机实验室之前,学生应了解实验室中安全知识和注意事项,增强安全意识。下面是进行有机实验时,应注意的一些方面。

① 常压操作时 不能在密闭体系内进行加热或反应,应使装置与大气相连通;蒸馏或反应时应注意实验装置是否被堵,如发现堵塞应停止加热或反应,将堵塞排除后再继续加热或反应;减压蒸馏时 不能用平底烧瓶、锥形瓶、薄壁试管等不耐压容器作为接受瓶或反应瓶。无论是常压蒸馏还是减压蒸馏,均不能将液体蒸干,以免局部过热或产生过氧化物而发生爆炸。

② 易燃有机溶剂在室温时具有较大的蒸气压,空气中混杂易燃有机溶剂的蒸气压达到某一极限时,遇到明火即发生燃烧爆炸,而且,有机溶剂蒸气都比空气的相对密度大,会沿着桌面或地面漂移至较远处,或沉积在低洼处。使用易燃易爆溶剂时,应远离火源,应严格按照规程操作,要特别小心。

③ 对于反应猛烈的实验,应注意控制加料速度和反应温度,必要时采取冷却措施。

④ 组装玻璃仪器装置时,要注意检查玻璃仪器是否有破损,对于减压装置要检验是否漏气,如发现漏气,应立即停止加热,检查原因。

⑤ 易燃易挥发物倒入指定的废液缸内,废液量大时要专门回收,少量的可倒入水槽内用水冲走(与水强烈反应者除外)。废弃固体物(如沸石、棉花、镁屑等)都不能倒入水槽中,要倒入老师指定的固体垃圾盒中,由老师指导进行处理。

⑥ 使用酒精灯时应用火柴引火,不能用另外的酒精灯的火焰直接引火。使用燃气时,应注意防止管路、阀门漏气。

⑦ 蒸馏或回流易燃有机物时,有时会因一个热的表面或一个火花、电花而引起爆炸。所以要严禁明火加热,而且要求装置不能漏气。

⑧ 熟悉安全用具 ,如灭火器材、砂箱以及急救药箱的放置地点和使用方法。

⑨ 认真规范操作 ,对于有一定危险的实验 ,实验者要戴护眼镜、面罩、手套等。对反应中产生的有害气体要按规定处理。有机试剂的毒性较大 ,实验结束后要细心洗手。

六、实验报告

实验课程要求学生既要动手学习实验技术 ,又要动脑思考问题。实验报告书写的好坏 ,表明了学生是否具有严谨的科学作风和良好的工作习惯。学生对待实验环节应做到以下几点 :

- ① 实验前充分预习 ,做好预习报告。
- ② 实验过程中要规范操作 ,仔细观察 ,及时认真记录。
- ③ 实验过程中应善于思考 ,仔细研究实验中产生的现象 ,分析、解决问题。
- ④ 善于将理论知识与实验内容相结合 ,提高和达到每次实验课的质量和目的。
- ⑤ 实验操作完成后 ,必须根据自己的实验记录进行归纳总结 ,分析讨论 ,整理成文。一份合格的有机实验报告应包含下面内容 :

- ① 实验日期、实验目的 ;
- ② 实验原理及反应方程式 ;
- ③ 主要仪器和试剂(浓度及用量) ;
- ④ 原料及产品的主要物理常数(列表表示) ;
- ⑤ 实验仪器装置简图 ;
- ⑥ 实验步骤及实验观察记录(与预习内容对应比较) ;
- ⑦ 粗产品的纯化方法、步骤(步骤最好用枝形图表示) ;
- ⑧ 产量、百分产率($\text{百分产率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$) ;
- ⑨ 实验中出现问题讨论。

思考题

1. 有机化合物常用的纯化方法 ,你知道哪些 ?
2. 如何选择液体有机物干燥剂 ?
3. 蒸馏、减压蒸馏、回流操作时应注意哪些问题 ?
4. 如何注意防止蒸馏装置爆炸 ?

【技能训练】

训练 6 - 5 环己烯的制备

一、训练目的及要求

1. 理解由环己醇催化脱水制取环己烯的原理和方法
2. 熟悉分馏和水浴蒸馏操作
3. 熟练地应用折射仪测定物质纯度

二、实验原理

工业上 醇的脱水常采用氧化铝或分子筛在高温下(350 ~ 400)催化脱水 ,实验室则用酸催化脱水 ,常用酸有硫酸、磷酸、对甲苯磺酸、硫酸氢钾等做脱水剂。

1. 实验流程

本实验以环己醇为原料 ,磷酸作脱水剂来制备环己烯。

环己醇→脱水反应→分离→干燥→洗脱→蒸馏→分析检测

2. 化学反应式



三、主要仪器和试剂

仪器 烧瓶、蒸馏头、分馏柱、直形冷凝管、量筒、分液漏斗、单液接液管、电热套(或油浴)等。

试剂 环己醇、85% 磷酸、饱和氯化钠水溶液、无水氯化钙、沸石。

四、实验步骤

将 21mL 环己醇与 5mL 85% 的磷酸倒入 125mL 的蒸馏烧瓶中 ,摇动烧瓶使混合物混合均匀 ,再加上数粒沸石。在圆底烧瓶上方安装一支分馏柱 ,在分馏柱顶部安装一支温度计 ,以测量分馏柱的顶部温度。分馏柱支管连接一直形冷凝管 ,用 50mL 的锥形瓶作接收器 ,并置于冰水浴中 ,收集馏出液。用小火加热混合物至沸 ,控制分馏柱顶部温度不超过 90 ,收集环己烯和水的(浑浊液体)馏出液 ,直到无液体从冷凝管末端滴出为止。

将馏出液转移至 100mL 分液漏斗中 ,加入 5mL 饱和氯化钠水溶液 ,振荡分层后静置 ,上层为粗产品 ,分去水层。将有机层转移到干燥的锥形瓶中 ,用大约 1g ~ 2g 无水氯化钙干燥(时间约为 1h)。待溶液变得清亮透明后 ,将干燥的粗环己烯倒入 125mL 烧瓶中(必须干燥无水) ,用水浴加热蒸馏收集 80 ~ 85 馏分。

计算产率 ,用阿贝折射仪检测产品的纯度(也可以用测定沸点的方法分析产品的纯度)。

操作要点 :

① 本实验可用硫酸做脱水剂 ,用量比磷酸少两倍以上 ,而且硫酸的价格也比磷酸低 ,不足之处是硫酸易造成反应物局部炭化。

② 分离水层也可采用滴管来代替分液漏斗 ,用滴管吸取水层。如两相交界呈乳状液不好分离时 ,可加入饱和食盐水 ,摇匀后静置分层 ,分出水层。

③ 环己醇在常温下为粘稠液体 ,若用量筒量取 ,在转移时会有损失 ,应采用称量的方法称取环己醇。

④ 控制加热温度不宜过高、蒸馏速度不宜过快(每 2s ~ 3s 流出 1 滴) ,以防止环己醇与水组成的共沸物(恒沸点 97.8)蒸馏出来。

附 环己烯性质

环己烯为无色液体,分子量 82.16,沸点 82.98,相对密度 $d_4^{20} = 0.8102$,折射率 $n_D^{20} = 1.4465$ 。微溶于水,易溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯、四氯化碳。环己烯能与水形成二元共沸物,沸点 70.8 (含水 10%);环己醇与环己烯形成的共沸物的沸点为 64.9 (含环己醇 30.5%)。环己烯易燃,中等毒性。

思考题

1. 磷酸脱水生成环己烯时可能生成哪些副产物?在精制过程中如何除去?
2. 加热时,分馏柱顶部的温度要求控制低于 90,若温度过高会有什么情况出现?
3. 在加入干燥剂无水氯化钙进行干燥处理时,如干燥不彻底,对于后处理会带来什么问题?氯化钙除了作脱水剂之外,还可除去什么物质?
4. 采用油浴作热源时,应选用哪种油?

〔技能训练〕

训练 6 - 6 乙酸乙酯的制备

一、训练目的及要求

1. 学习从有机酸合成酯的基本原理及制备方法
2. 掌握蒸馏、洗涤、干燥等基本操作

二、实验原理

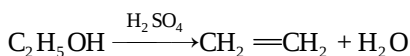
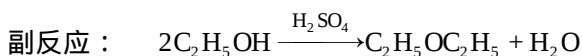
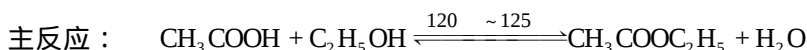
1. 实验流程

乙醇

冰醋酸

浓硫酸 → 酯化反应 → 分离 → 中和 → 洗涤 → 干燥 → 蒸馏 → 产品分析

2. 化学反应式



三、主要仪器和试剂

仪器:三口烧瓶、冷凝管、滴液漏斗、分液漏斗、温度计、蒸馏烧瓶、接液管、量筒等。

试剂:冰醋酸、乙醇(95%)、浓硫酸、饱和碳酸钠溶液、饱和氯化钙溶液、饱和氯化钠溶液、无水碳酸钾。

四、实验步骤

于小锥形瓶内加入 3mL 乙醇,边振荡边滴加 3mL 浓硫酸,瓶外用冷水冷却,使之混合

均匀后,倒入 100mL 的三口烧瓶内,加入几粒沸石。将 14.3mL 冰醋酸与 20mL 乙醇混合均匀后,装入滴液漏斗。

在三口烧瓶的一个侧口装一支量程为 150 的温度计。另一侧口安装一个恒压滴液漏斗,漏斗末端用橡皮管接一个带弯头的玻璃管,其长度接近瓶底,但不要接触瓶底。中间瓶口装分馏柱,蒸馏头(配 100 的温度计)依次连接直形冷凝管、接液管、圆底烧瓶(浸在冰水中)。

将滴液漏斗中的乙醇与冰醋酸混合液逐滴加入,并加热升温,保持滴入速度与馏出液的流出速度相一致(加料时间约为 30min,注意记录加料开始时间),保持反应瓶内温度在 120 ~125 。当加料完毕后,再继续加热 10min,使温度上升至 130 ,当不再有液体馏出时撤去热源,取下接收器。

向馏出液缓慢地加入饱和碳酸钠溶液,每次 1mL ~2mL,并不断摇动,此时有气泡放出,加到无气泡放出时为止(总加入量约为 10mL)。然后将流出液倒入分液漏斗,静置分层,分去下层水相层,用石蕊试纸检验上层酯层,若仍有酸性,再用饱和碳酸钠溶液洗涤,直至不显酸性为止。在分液漏斗中,用等体积饱和食盐水洗涤,放出下层食盐水层。然后用等体积的饱和氯化钙溶液洗涤酯层 2 次,分去下层液体,酯层从上部倒入干燥的磨口锥形瓶中,加入无水硫酸镁 3g ~5g,静置 30min,中间不时振荡,进行脱水干燥。

将干燥后的粗乙酸乙酯过滤入 60mL 蒸馏瓶中,加入几粒沸石,在水浴上进行蒸馏,截取 74 ~80 的馏分。产品称量,计算产率。

操作要点:

① 乙酸与乙醇在硫酸催化下进行的酯化反应,是一个可逆反应。为提高乙酸乙酯的产量,采用将反应物之一的乙醇过量投料,即乙酸:乙醇 =1: 1.48(摩尔比),因为乙醇的价格比乙酸便宜。另一促进反应进行的方法是:不断地将反应物乙酸乙酯与水同时蒸出,使反应平衡向右移动,提高乙酸乙酯的产量。

② 若加料管口在液面之上,滴入的乙醇易受热而蒸出,会使产物的产量减少,杂质增加。应使加料导管伸入液面以下,但不要触及瓶底。

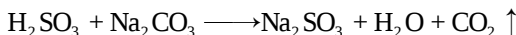
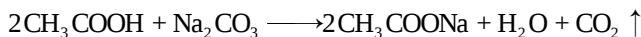
③ 乙醇与浓硫酸混合后,一定要搅拌均匀,否则会影响浓硫酸的催化效果。

④ 加热温度不要过高,否则会增加副产物乙醚的生成量,使主产物乙酸乙酯的产量下降。

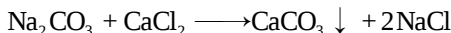
⑤ 滴加混合液的速度不可太快,否则会使反应温度下降过快,同时也会使乙醇与冰醋酸来不及发生反应而被蒸出,导致主产物产量下降。

⑥ 馏出液中除含有乙酸乙酯、水以外,还含有乙醚、乙醇、乙酸、亚硫酸等杂质。

⑦ 将产物中混杂的酸性物质进行中和反应:



碱液不要加入过多,否则下一步用氯化钙溶液处理时,会生成白色絮状碳酸钙沉淀:



⑧ 用饱和食盐水洗涤除去酯层中残留的碳酸钠,这是因为酯在盐水中溶解度比在水中的溶解度要小,可降低用水洗涤造成的损失。

⑨ 在蒸馏前尽可能除尽酯层中的水,否则在蒸馏时,会形成乙酸乙酯-水,乙酸乙

酯 - 乙醇或乙酸乙酯 - 乙醇 - 水的二元或三元共沸物在 77 之前先蒸出来 ,造成主产物乙酸乙酯的产量下降。

附 :乙酸乙酯性质

乙酸乙酯为无色透明液体 ,有芳香味。沸点 77.06 。相对密度 $d_4^{20} = 0.8946$ 。折射率 $n_D^{20} = 1.3719$ 。易溶于氯仿、乙醇、乙醚、丙酮 ,稍溶于水(25 时 ,1mL 乙酸乙酯可溶解在 10mL 水中) ,能与水组成共沸物 ,易燃。

思考题

1. 酯化反应有什么特点? 本实验训练采用了哪些促使酯化反应向生成酯的方向进行的措施?
2. 该制备反应有哪些副反应? 粗产品中含有哪些杂质? 用什么方法除去?
3. 本实验采用醋酸过量是否可以? 为什么?
4. 用饱和氯化钙溶液洗涤能除去什么杂质? 是否可用水代替?

【技能训练】

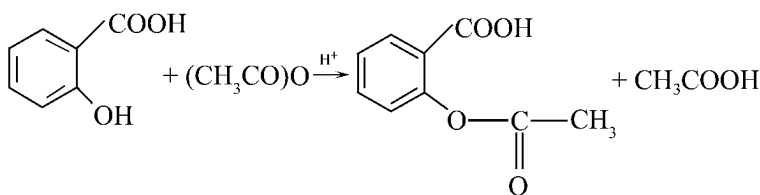
训练 6 - 7 乙酰水杨酸(阿司匹林)的制备

一、训练目的及要求

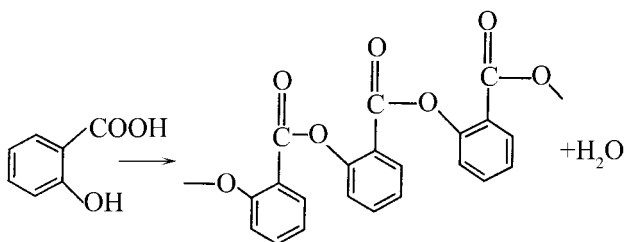
1. 学习酚类化合物制备酯的原理和方法
2. 熟练重结晶操作

二、实验原理

水杨酸是具有酚羟基和羧基两个官能团的化合物 ,能进行两种不同的酯化反应。与乙酸酐反应 ,生成乙酰水杨酸 ;与甲醇反应生成水杨甲酸酯(冬青油)。本实验的反应如下:



水杨酸自身能够聚合 ,发生缩合反应 :



三、主要仪器和试剂

仪器 锥形瓶、烧杯、表面皿、试管、抽滤装置等。

试剂 水杨酸、乙酸酐、浓硫酸、10% 碳酸氢钠溶液 20% 盐酸 1% 三氯化铁溶液。

四、实验步骤

于 100mL 锥形瓶中依次加入 1.38g 水杨酸(0.01mol) 4mL 乙酸酐(0.04mol)和 4 滴浓硫酸摇匀,使水杨酸溶解。

将锥形瓶置于 60 ~ 70 的热水浴中,加热 10min,并不时振摇。然后,停止加热,待反应混合物冷却至室温后,缓缓加入 15mL 水,边加水边振摇(注意:反应放热,操作应小心)。将锥形瓶放在冷水浴中冷却,有晶体析出、抽滤,并用少量冷水洗涤,抽干,得乙酰水杨酸粗产品。

将粗产品转入到 100mL 烧杯中,加入 10% 碳酸氢钠水溶液,边加边搅拌,直到不再有二氧化碳产生为止。抽滤,除去不溶性聚合物(水杨酸自身聚合)。再将滤液倒入 100mL 烧杯中,缓缓加入 10mL 20% 盐酸,边加边搅拌,这时会有晶体逐渐析出。将此反应混合物置于冰水浴中,使晶体尽量析出。抽滤,用少量冷水洗涤 2 次 ~ 3 次,然后抽干,取少量乙酰水杨酸,溶于几滴乙醇中,并滴加 1 滴 ~ 2 滴 1% 三氯化铁溶液,如果发生显色反应,说明仍有水杨酸存在,产物可用乙醇 ~ 水混合溶剂重结晶:即先将粗产品溶于少量沸乙醇中,再向乙醇溶液中添加热水直至溶液中出现混浊,再加热至溶液澄清透明(注意:加热不能太久,以防乙酰水杨酸分解),静置,慢慢冷却、过滤、干燥、称重、测定熔点并计算产率。

乙酰水杨酸受热易分解,熔点不明显,可先加热到 110 左右,再将待测样品置入其中测定。

操作要点:

- ① 乙酸酐和浓硫酸均具有腐蚀性,量取时应小心。
- ② 反应结束后,多余的乙酸酐发生水解,这是放热反应,操作应小心。
- ③ 在重结晶时,其溶液不宜加热过久,也不宜用高沸点溶剂,因为在高温下乙酰水杨酸易发生分解。
- ④ 乙酰水杨酸为白色针状晶体,熔点在 132 ~ 135 。

思考题

1. 水杨酸与乙酸酐的反应过程中,浓硫酸起什么作用?
2. 纯的乙酰水杨酸不会与 FeCl_3 溶液发生显色反应,但在乙醇—水混合溶剂中经重结晶的乙酰水杨酸,有时反而会与 FeCl_3 溶液发生显色反应,为什么?

【技能训练】

训练 6 - 8 硝基苯的制备

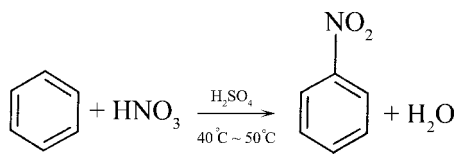
一、训练目的及要求

1. 掌握芳香烃硝化的基本原理
2. 掌握搅拌装置的安装及使用

二、实验原理

硝化反应是芳香族化合物的四大亲电取代反应之一,反应中硝基取代芳环上的氢原子而得到芳香硝基化合物,以苯的硝化为例,其过程是硝酸与硫酸作用生成硝基正离子 NO_2^+ , NO_2^+ 作为亲电试剂进攻苯环,苯环失去质子而得到硝基苯,浓硫酸的存在有助于硝基正离子的生成,并可以提高反应速度。

苯
混酸 $\rightarrow$ 硝化反应 $\rightarrow$ 分离 $\rightarrow$ 中和 $\rightarrow$ 洗涤 $\rightarrow$ 干燥 $\rightarrow$ 蒸馏 $\rightarrow$ 产品分析



三、主要仪器和试剂

仪器:三口烧瓶、普通蒸馏瓶、球形和直形冷凝管、搅拌装置、电热套、恒温水浴、分液漏斗、锥形瓶等。

试剂:苯、硝酸、硫酸、10% 碳酸氢钠溶液、无水氯化钙、pH 试纸。

四、实验步骤

在 250mL 的四口烧瓶中放入 17.7mL 苯,安装搅拌棒、球形冷凝管、滴液漏斗和温度计,其水银球要浸在液面以下。开动搅拌器,然后从滴液漏斗慢慢加入预先配制好的、且已经冷却至室温的混酸(HNO_3 14.5mL、 H_2SO_4 20mL)。每加入一次后,反应物的温度会上升,必要时用冷水冷却四口烧瓶。加料完毕后,用电热套继续加热搅拌,加热保持反应温度不得超过 60°C ,保持 30min。

反应完成后,冷却至室温,将反应混合物倒入分液漏斗中。静置分层,分出酸液(废酸不得随意弃去,倒入指定废液桶中)。粗硝基苯先用等体积的冷水洗涤,再用 10% 碳酸钠和水各洗涤一次(洗至显中性),分离出粗硝基苯,注入干燥的 50mL 锥形瓶中,加入无水氯化钙干燥,间歇振摇锥形瓶。

把澄清透明的粗硝基苯倒入 50mL 蒸馏瓶中,连接空气冷凝管,在石棉网上加热蒸馏,收集 $206^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$ 的馏分(不要将产物蒸干),计算产率。

操作要点:

① 混酸配制方法 :在 150mL 锥形瓶中放入 20mL 浓硫酸 ,把锥形瓶置于冷水浴中一边不断摇动锥形瓶 ,一边将 14.5mL 的硝酸慢慢的注入浓硫酸中。

② 苯的硝化反应为放热反应。在开始加入混酸时 ,硝化反应速度较快 ,每次加入混酸量约为 0.50mL ,随着混酸的加入和硝基苯的生成 ,反应混合物中的苯量逐渐降低 ,硝化反应的速度也随之减慢 ,所以在加入后一半的混酸时 ,每次可加入 2mL 左右。

③ 温度超过 50℃ 时 ,有较多的二硝基苯生成 ,也有部分硝酸和苯挥发逸出。

④ 用吸管吸取少量上层反应液 ,滴入饱和食盐水中 ,当观察到油珠下沉时 ,则表示硝化反应已经完成。

⑤ 硝基苯为具有苦杏仁气味的无色液体 ,沸点 B_p 210.9℃ ,相对密度 $d_4^{20} = 1.2037$;折射率 $n_D^{20} = 1.5529$ 。易燃。溶于乙醇、乙醚和苯 ,微溶于水。可用于生产多种医药和染料中间体如苯胺、间氨基苯磺酸、二硝基苯等。亦可用作有机溶剂 ,有时在有机反应中作弱氧化剂用 ,如制造三芳基甲烷染料等。硝基苯有毒 ,处理时须小心 ,如不慎溅在皮肤上 ,可先用少量酒精洗擦 ,再用肥皂及温水洗涤。

⑥ 工业浓硫酸含有少量汞盐等杂质 ,这些杂质具有催化作用 ,使反应物中含有微量的多硝基酸 ,它们的碱溶液呈淡黄色。

⑦ 硝基苯中夹杂的硝基若不洗涤 ,最后蒸馏时硝酸将分解 ,产生红棕色的二氧化氮 ,同时也增加了生成二硝基苯的可能性。

⑧ 洗净后的硝基苯因含有小水珠 ,所以呈现混浊状 ,加入干燥剂后 ,可在 30℃ ~ 40℃ 水浴中摇动。以加速干燥 ,然后冷却放置一定时间后再蒸。

思考题

1. 混酸在本实验中起什么作用 ?
2. 实验为什么要控制反应温度在 40℃ ~ 50℃ 之间 ? 温度过高有什么不好 ?
3. 若一次就把混酸加完会产生什么后果 ?
4. 粗产品硝基苯依次用水、碱液、水洗涤的目的何在 ? 洗涤合格的标准是什么 ?

【技能训练】

训练 6 - 9 乙酰苯胺的制备

一、训练目的及要求

1. 学会以乙酸和苯胺为原料合成乙酰苯胺
2. 熟练重结晶操作

二、原理

乙酰苯胺由苯胺和乙酰化试剂如乙酰氯、乙酐或乙酸等直接制备。由于芳环上的氨基易氧化 ,通常先将其乙酰化 ,然后再在芳环上接所需要的基团 ,再利用酰胺能水解成胺的性质 ,恢复氨基。

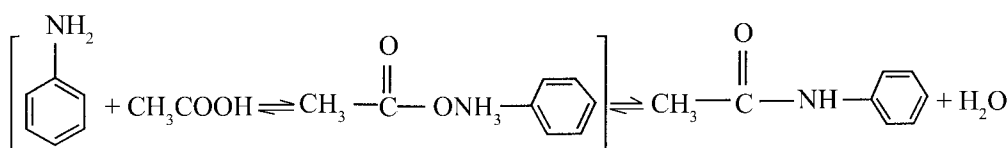
1. 实验流程

苯胺

冰醋酸→合成反应→结晶→减压过滤→溶解煮沸→过滤→重结晶→产品分析

锌粉

2. 化学反应式



三、主要仪器和试剂

仪器 锥形瓶、维氏分馏柱、接受管、温度计(360)、烧杯、布氏漏斗、吸滤瓶、气流烘干机。

试剂 冰醋酸、苯胺、锌粉、活性炭。

四、实验步骤

在 50mL 的锥形瓶上 ,装一支维氏分馏柱 ,柱顶装一蒸馏头 ,插一支 150 的温度计 ,再连接一个接液管 ,用锥形瓶作为接受器。在反应瓶中加入 5mL 刚蒸馏过的苯胺 7.4mL 冰醋酸 0.1g 锌粉。加热升温 ,当反应混合物沸腾 ,蒸气升至分馏柱顶部时 ,调节加热速度 ,使温度计读数在 105 左右。反应进行约 40min ,反应生成的水基本蒸出。当温度计的读数不断下降或上、下波动时(或反应器中出现白雾) ,则反应到达终点 ,停止加热。

将反应瓶内的反应混合物趁热缓缓地倒入盛有 100mL 水的烧杯中 ,边倒边搅拌 ,此时析出白色粗乙酰苯胺的固体。冷却后抽滤 ,并用少量冷水分 2 次洗涤滤瓶。

粗产品加入 100mL 水 ,加热至沸腾。如仍有未溶解的油珠 ,可再补加一些水 ,直至油珠全溶。记下加入的水量。待溶液稍冷后加入 0.5g 活性炭 ,用玻璃棒搅拌均匀 ,煮沸 10min ,趁热用经预热的布氏漏斗减压过滤出活性炭。滤液自然冷却至室温后析出无色片状晶体 ,抽滤、洗涤、烘干得白色片状结晶。称量后计算产率。测定产物的熔点值。

操作要点 :

① 乙酸与苯胺反应制备乙酰苯胺的反应是一个可逆反应。为使化学平衡向生成物方向移动 ,一种方法是加大冰醋酸的投料量 ,在本实验中 ,冰醋酸 : 苯胺 = 2.36 : 1(摩尔比)。另一个措施是将反应中的生成物(水)不断的分离出来 ,从而提高产物乙酰苯胺的产量。

② 苯胺久置后会生成深褐色氧化物质 ,故应当使用经过蒸馏提纯后的苯胺。

③ 锌粉的作用是防止苯胺在反应过程中氧化 ,但不能加得太多 ,否则在后处理中会出现不溶于水的氢氧化锌。

④ 反应接近终点时 ,温度计读数往往出现波动。在反应过程中温度计读数会由于加热强度不够 ,分馏柱保温不好 ,甚至室内空气流动等因素而波动。因此反应中必须注意分

馏柱保温(可用干布或玻璃布包裹),调节加热的温度,以便使反应温度控制在预定的范围内。

⑤ 油珠是熔融状态的含水乙酰苯胺,因其密度大于水故沉降于器底。

⑥ 在加入活性炭时,一定要待溶液稍冷后才能加入,不要在溶液沸腾时加入活性炭,否则会引起突然暴沸,致使溶液冲出容器。活性炭在使用前,先经烘干,其脱色效果会更好。

⑦ 重结晶时,预热漏斗很关键,否则产品在漏斗中结晶。

⑧ 反应所用玻璃仪器一定要干燥。

附:乙酸苯胺性质

乙酰苯胺($\text{CH}_3\text{COONHC}_6\text{H}_5$)为无色闪光鳞片状晶体或白色粉末。熔点 114.3°C , 相对密度 1.2105。乙酰苯胺的碱性很弱,遇酸或碱性水溶液易分解成苯胺及乙酸。

思考题

1. 为什么要把柱顶温度控制在 104°C ?
2. 实验中,采取什么措施提高乙酰苯胺的产量?
3. 重结晶中,为什么要加入活性炭?为什么要稍冷时加入?

下 篇

第七章 物质成分分析

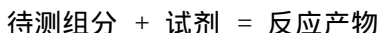
第一节 概 述

【本节内容】

1. 无机定量分析的基本概念
2. 标准溶液的配制
3. 滴定分析法的基本原理和方法

一、定量分析基本概念

物质的定量分析方法可分为化学分析法和仪器分析法。化学分析法是以化学反应为基础的分析方法,它是根据某一计量反应进行分析的,可用下面通式表示:



化学分析法适于物质组分的常量分析(即被测组分含量 $> 1\%$),相对误差可在 $\pm 0.1\%$ 范围之内。化学分析法分为滴定分析法和重量分析法,前者根据被消耗的标准溶液体积求出被测组分含量,后者根据化学反应生成物的质量求出被测组分含量。

仪器测定方法主要是利用物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法,其特点是快速、灵敏,能够测量被测物含量很低的物质,但其相对误差比化学分析法要大。两种方法各有优缺点,也有其局限性,两者在化学成分分析中相辅相成。本章主要介绍化学分析法。

二、滴定分析法

滴定分析法测定待测物的含量,是根据标准溶液的浓度和体积来计算待测组分含量。滴定分析法分为酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法。利用滴定分析法直接测定组分含量时,要求化学反应具备:

- ① 反应有确定的定量关系(即以一定的反应方程式进行)。无副反应发生,而且反应进行的完全。
- ② 有足够的反应速度。对于反应速度慢的反应,要有加快措施。
- ③ 有确定滴定终点的方法(化学指示剂法或其他仪器方法)。

用装在滴定管中已知准确浓度的标准溶液通过滴定管滴加到待测组分溶液中,或将待测组分溶液滴加到标准溶液中,当溶液颜色发生变化时,说明标准溶液和待测组分物质按照计量关系,达到反应终点。然后根据标准溶液消耗的体积和浓度,计算待测组分的含量。滴加的溶液称为滴定剂,滴加溶液的操作过程称为滴定,滴加的标准溶液与待测组分恰好定量反应完全的这一点,称为化学计量点,利用化学指示剂(溶液的颜色改变)或仪器方法(pH、电阻、电导值的变化)来判断化学计量点的到达而停止滴定操作的这一点称为滴定终点,化学计量点与滴定终点之间的很小差别,称为滴定误差。

1. 标准溶液的配制

① 配制标准溶液的水为二级以上纯水或优级纯溶剂,标准溶液所用的试剂必须是基准试剂或纯度不低于优级纯的试剂。

② 能够准确称量物质质量的仪器如分析天平,能够准确量取溶液体积的量器如滴定管、移液管,实验要求严格时均需经过校正或检定。

2. 滴定方式

(1) 直接滴定法

用标准溶液直接滴定待测组分时,要求化学反应能够满足直接滴定的要求。

(2) 返滴定法

适用于滴定反应速度慢的一种滴定方法。操作步骤是:在待测试液中准确加入适当过量的标准溶液待反应完全后,再用另一种标准溶液返滴剩余的第一种标准溶液,从而测定其含量,这种方式称为返滴定法。如 Al^{3+} 与乙二胺四乙酸二钠盐(简称 EDTA)溶液反应速度太慢,不能直接滴定。常采用返滴定法。即在待测 Al^{3+} 试液中加入过量的 EDTA 溶液,加热至 $50 \sim 60^\circ\text{C}$,促使反应完全。溶液冷却后加入二甲酚橙指示剂,用标准锌溶液返滴剩余的 EDTA 溶液,从而计算试样中铝的含量。

(3) 置换滴定法

置换滴定法适于滴定剂与待测组分不能直接进行反应的滴定。操作步骤是:先加入适当的试剂与待测物质起作用,使其定量地反应生成另一种可与滴定剂进行反应的物质,再用标准溶液滴定反应产物。然后由滴定剂消耗量,反应生成的物质与待测物的关系计算出待测物的含量。这种方法称为置换滴定法。如用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度时,是以一定量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性溶液中与过量 KI 作用,析出相当量的 I_2 ,以淀粉为指示剂,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定析出的 I_2 。

(4) 间接滴定法

适于某些待测组分不能直接与滴定剂反应的滴定。间接滴定是通过其他的化学反应,间接测定待测组分的含量。如溶液中 Ca^{2+} ,一般不发生氧化还原反应,似乎不能采用氧化还原滴定法测定。但利用它与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 作用形成 CaC_2O_4 沉淀,过滤后,加入 H_2SO_4 使沉淀物溶解,用 KMnO_4 标准溶液与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 作用,可间接测定 Ca^{2+} 的含量。

三、基本单元的表述及计算

根据 SI 计量单位规定:使用摩尔定义时必须指明物质的基本单元。物质的基本单元可以是原子、分子、离子或它们的特定组合。同一物质用不同基本单元表述时,其摩尔质量 M 、物质量 n 、物质的量浓度 c 有下面 3 个重要的计算,见下面例题。

1. 摩尔质量 M

其意义是质量 m 除以物质的量 n

$$M = \frac{m}{n}$$

单位为 g/mol ,利用此单位作为摩尔质量的单位时 ,任何物质的摩尔质量 ,在数值上是等于该物质的相对原子质量或相对分子质量。设物质的基本单元系数为 b 时 ,则有 :

$$Mb_A = b \times M_A$$

例题 :Ca 的摩尔质量 $M_{\text{Ca}} = 40.08 \text{g/mol}$,若以“ $\frac{1}{2}\text{Ca}$ ”为基本单元时 ,则 $M_{\frac{1}{2}\text{Ca}} = \frac{1}{2} \times 40.08 \text{g/mol} = 20.04 \text{g/mol}$ 。

2. 物质的量 n

$$nb_A = \frac{1}{b} \times n_A$$

例题 $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.5 \text{mol}$ 时 ,若以“ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ ”为基本单元 ,则

$$n_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{\frac{1}{2}} \times 1.5 \text{mol} = 3.0 \text{mol}$$

3. 物质的量浓度 c

量浓度简称浓度 ,其意义是物质的量 n 除以溶液的体积 V

$$c = \frac{n}{V}$$

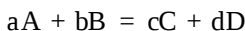
单位为 mol/L 。某物质的浓度可写为 n_B 。

$$cb_A = \frac{1}{b} \times c_A$$

例题 :已知 $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.1000 \text{mol/L}$ 时 ,若以“ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ”为基本单元 ,则 $c_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1}{\frac{1}{2}} \times 0.1000 \text{mol/L} = 0.2000 \text{mol/L}$ 。

四、滴定分析计算式

对一个化学反应



A 物质和 B 物质的反应达到化学计量点时 ,A、B 物质的关系为

$$n_A = \frac{a}{b} n_B$$

(1) 两种溶液间的计算关系

当化学反应都为溶液时,即用标准溶液(A)测定未知溶液(B)时,其计量关系是

$$c_A V_A = \frac{a}{b} c_B V_B$$

(2) 固体物质与溶液间的计量关系

当化学反应发生在固体与液体之间时,其计算关系是

$$\frac{m_A}{M_A} = \frac{a}{b} c_B V_B$$

利用上式可以计算所需待测物质或所需基准物质的质量,即

$$m_A = \frac{a}{b} c_B V_B M_A$$

例如,用草酸标定约 0.1mol/L NaOH 溶液,欲使滴定消耗 NaOH 25mL 左右,则草酸所需质量为

$$m = \frac{1}{2} \times 0.1 \text{mol/L} \times 25 \times 10^{-3} \text{L} \times 126 \text{g/mol} \approx 0.16 \text{g}$$

$$(M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126.07 \text{g/mol})$$

(3) 质量分数计算式

当用物质 B 标准溶液测定物质 A 的含量时,其间的关系是

$$\omega_A = \frac{\frac{a}{b} c_B V_B M_A}{m_s}$$

物质 A 的含量(质量分数),以 SI 单位表示为 0. × × × ×。在分析化学中可以乘以 100%,用百分数表示。

(4) 滴定度(T)的计算式

用物质 A 的标准溶液滴定物质 B 时, A 物质对 B 物质的滴定度 $T_{A/B}$ 的计算式是

$$T_{A/B} = \frac{\frac{b}{a} c_A M_B}{1000}$$

上面四种计算关系式中 c 是物质的量浓度(mol/L); V 是溶液的体积(L); M 是物质的摩尔质量(g/mol); ω 是物质的质量分数; m_s 是试样的质量(g); T 为滴定度(g/mL)。

五、滴定分析结果的表示方法

滴定分析法测定试样,应根据不同的要求,以不同的分析结果来表示。

(1) 按实际存在的形式表示

以被测定组分实际存在形式的含量表示。如:电解食盐水中 NaCl 的含量、氮肥中氮的含量等。

(2) 按氧化物形式表示

当被测定组分实际存在形式不清楚,分析结果最好以氧化物形式表示。如土壤中钾

的含量以 K_2O 表示,矿石中元素铁以 Fe_2O_3 形式表示。

(3) 按元素形式表示

钢铁或有色金属、有机物中元素等,一般用元素形式表示。例如:合金钢中铬、锰等以 Cr、Mn 元素形式表示。

(4) 按所存在的离子形式表示

如水质分析中,水中钙、镁含量以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的形式表示。

六、标准溶液

为了确定一个未知溶液的准确浓度 c_A ,需要用已知准确浓度的溶液,即标准溶液去测定未知溶液的浓度,这一操作过程叫“标定”。标准溶液的常用配制方法有以下两种:

1. 直接法配制标准溶液

在分析天平上准确称取一定量、已干燥的基准物质,溶解后移入容量瓶内稀释到刻度线,摇匀,根据所取基准物质量(m)、容量瓶的体积(V),即可算出该溶液的准确浓度。常用的基准试剂见附录 7。对基准物的要求是:

① 纯度高,要求试剂含量 $\geq 99.9\%$,杂质总含量小于 0.1% 。

② 基准试剂组成与其化学式相符,包括结晶水。标定时能按化学反应方程式定量完成,没有副反应。

③ 稳定性好。在空气中不吸收水分、不与空气中氧气、二氧化碳等反应,加热干燥基准物时,不会发生分解等。

④ 具有较大的摩尔质量。因摩尔质量大可以增大称样量,减少称量误差。如在标定 NaOH 标准溶液时,可以用的基准物有邻苯二甲酸氢钾($KHC_6H_4O_4$)和草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)。邻苯二甲酸氢钾具有晶体纯度高,不含结晶水、不吸潮、性质稳定、相对分子质量大等性质,通常用它来做基准物。

2. 间接法配制标准溶液(标定法)

许多物质由于不能满足基准物要求的条件,如试剂高锰酸钾,其纯度不够高、NaOH 易吸收空气中的水分等,则采用间接法配制。

间接法配制的操作方法是:先配制成稍高于所需标准溶液浓度的溶液,然后用基准试剂或已知准确浓度的另一溶液通过滴定确定其准确浓度。标定的方法有以下两种:

(1) 直接标定

如标定 HCl 时,可以用基准物无水碳酸钠来标定。方法是:准确称取一定量的基准物,溶解后用待标定的溶液滴定,至反应完全。根据所消耗待标定溶液的体积和基准物的质量,计算出待标定溶液的准确浓度。计算公式如下:

$$c_B = \frac{m_A}{V_B \cdot M_A / 1000}$$

式中 c_B ——待标定溶液的浓度, mol/L;

m_A ——基准物的质量, g;

M_A ——基准物的摩尔质量, g/mol;

V_B ——消耗待标定溶液的体积, mL。

(2) 间接标定

当没有合适的用以标定待测溶液的基准物时,可以用另一已知浓度的标准溶液来标定。如草酸溶液可以用高锰酸钾标准溶液来标定。当然间接标定的系统误差比直接标定要大些。

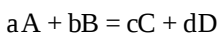
3. 标定时基准物的称量范围

为了满足滴定的相对误差在 0.1% 以内,则滴定剂消耗的体积:

$$V \geq \left| \frac{\pm 0.01 \text{ mL} \times 2}{\pm 0.1\%} \right| = 20 \text{ mL}$$

滴定通常在三角瓶中进行,溶液的体积太多,操作起来不便,一般控制滴定剂体积在 20 mL ~ 30 mL 之间。根据滴定剂体积的范围,可以计算出化学计量点时消耗基准物 m_B 的称量范围。

设标准溶液的浓度为 c_A ,基准物 B 的相对分子质量是 M_B ,滴定反应为:



在化学计量点时消耗基准物 m_B 的质量为:

$$m_B = \frac{b}{a} c_A V_A \cdot M_B \times 10^{-3}$$

与此同时,分析天平的绝对误差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$,要使称量基准物的相对误差满足 $\frac{\pm 0.1 \text{ mg}}{m_{\text{试}}} \leq \pm 0.1\%$,可知每次称量的试样量应 $\geq 0.1 \text{ g}$ 。

4. 标定时应注意的问题

① 标定时,至少应平行进行 3 次测定。

② 标准溶液浓度的有效期是根据溶液的性质、存放条件和使用情况来确定的,大多数标准溶液要定期对溶液的浓度进行重新标定。

七、滴定终点的判断

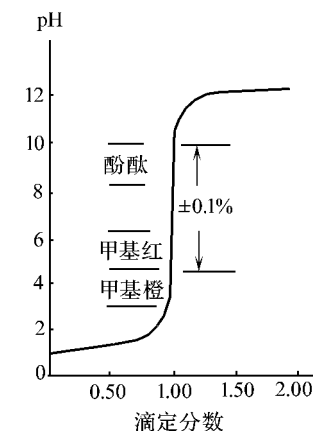
滴定分析法测定物质含量时,绝大多数滴定反应没有外观上的变化(如颜色的改变等)化学法通常借助一些具有外观变化的物质来确定滴定终点的到达,这种物质就是指示剂。

(1) 滴定突跃

在滴定过程中,随着滴定剂的不断加入,被滴定组分浓度不断变化,这种变化可以用滴定曲线描述,图 7-1 为酸碱滴定曲线,图上横轴表示滴定剂的加入量,纵轴表示被滴定组分浓度的变化。

以 $C_{\text{NaOH}} = 0.1000 \text{ mol/L}$ 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol/L HCl}$ 溶液为例,说明如何用指示剂确定滴定终点。

图中可见,在化学计量点前后的很小范围内(约 $\pm 0.02 \text{ mL}$ 或理论终点前后约 0.1% 处)加入少量滴定剂,被测组分浓度突然减小($[\text{H}^+]$ 浓度减小),滴定曲线有很大的变化(见下面计算),通常把在化学计量点(NaOH 的加入体积为 20.00 mL)前后 $\pm 0.1\%$ 范围内被测组分浓度的急剧变化范围称为滴定



0.1000 mol/L NaOH 滴定 20 mL
0.1000 mol/L HCl 溶液的滴定曲线

图 7-1 滴定曲线

“突跃范围”。

滴定前 0.1% ,即 NaOH 加入 19.98mL ,溶液 pH 值为 :

$$[H^+] = \frac{0.1000\text{mol/L} \times 0.02\text{mL}}{20.00\text{mL} + 19.98\text{mL}} = 5.00 \times 10^{-5}\text{mol/L} \quad \text{pH} = 4.31$$

滴定后 0.1% ,NaOH 加入 20.02mL ,即过量 0.1% ,溶液 pH 值为 :

$$[OH^-] = \frac{0.1000\text{mol/L} \times 0.02\text{mol/L}}{20.00\text{mL} + 20.02\text{mL}} = 5.00 \times 10^{-5}\text{mol/L}$$

pH = 9.70

滴定“突跃范围”在 4.31 ~ 9.70。pH 变化了 5.4 个 pH 单位。

(2) 指示剂的选择

指示剂的选择主要以 pH 突跃为依据 ,无论哪种类型的滴定 ,只要选择指示剂的变色范围全部或部分处于滴定突跃范围之内 ,或者说 ,凡在 pH 4.31 ~ 9.70 范围内变色的指示剂 ,都可以将滴定误差控制在 ±0.1% 左右。在滴定过程中 ,当溶液的颜色发生改变时 ,就可以终止滴定。常见的酸碱指示剂见附录 8。

八、影响滴定突跃的主要因素

在不同类型的滴定中 ,一般被滴定组分浓度越大 ,突跃范围越大 ,另外 ,影响滴定突跃范围大小还与被滴定组分的性质有关 ,现分别分析如下 :

1. 酸碱滴定

酸碱滴定突跃范围决定于被滴定酸或碱的 K_a 或 K_b 值 ,对于强酸(碱) ,其离解常数 K_a (或 K_b) >> 1 ,突跃范围只决定于强酸(碱)的浓度 ,而对于弱酸(碱) , K_a (或 K_b) 越大 ,突跃范围就大 ,浓度对突跃的影响相对较小 ,如图 7 - 2 所示。

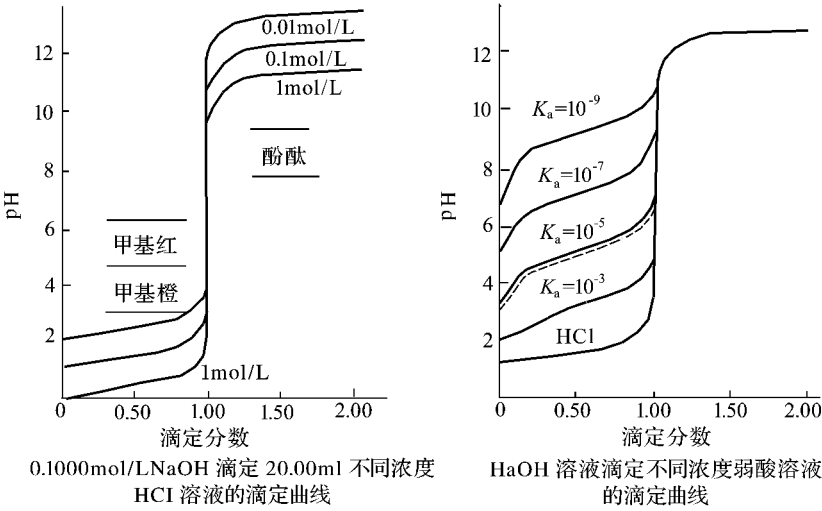


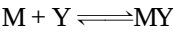
图 7 - 2 影响滴定突跃的主要因素示意图

由图可见 ,滴定突跃的大小与被滴定物质的性质以及物质的浓度有关 ,当 $K_a < 10^{-7}$ 时 ,所得的滴定曲线的 pH 突跃部分已不明显了。一般情况 ,强酸(碱)浓度增大 10 倍时 ,滴定突跃的 pH 变化范围增加 2 个 pH 单位。而酸(碱)愈弱 ,突跃范围愈小。若要求测量

相对误差不大于 0.2% 时 则要求弱酸(碱)的 $cK_a(K_b) \geq 10^{-8}$,即当 $K_a \cdot c < 10^{-8}$ 时 ,用目测法不能够得到准确的结果。

2. 配位滴定法

配位滴定法是以配位反应为基础的滴定分析法 ,主要用于金属(M)的测定。配位滴定法常使用的滴定剂是有机配位剂——乙二胺四乙酸二钠 ,简称 EDTA ,以 Y 表示。EDTA 可与 70 多种金属离子形成稳定的配合物 ,因而测定时干扰元素多 ,需要严格控制实验条件。EDTA 与金属离子的反应为：



$$K_{稳} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

反应的稳定程度用 $K_{稳}$ (或用条件稳定常数 $K'_{稳}$ 表示)表示 $K'_{稳}$ 越大 ,则金属与 EDTA 形成的配合物就越稳定 ,滴定反应进行的越完全。 $K_{稳}$ 值见附录 9。

影响配位滴定突跃的主要因素是 :金属离子浓度、 $K'_{稳}$ 值的大小和测定的介质条件 ,如图 7 - 3 所示。

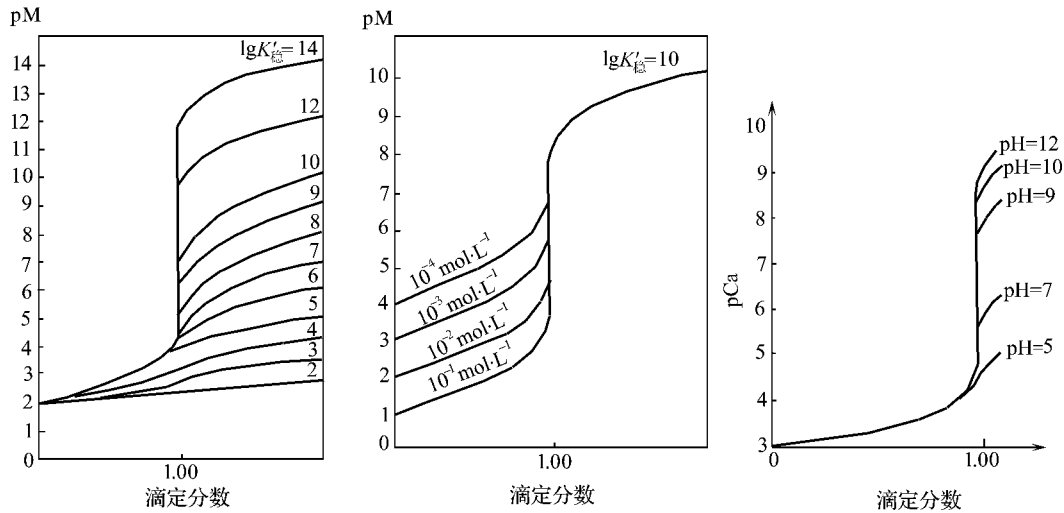


图 7 - 3 影响配位滴定突跃的主要因素

① 金属离子浓度(c_M)越大 ,滴定曲线的起点就降低 , pM 突跃就越大 ;反之 , pM 突跃就越小。

② 条件稳定常数 $K'_{稳}$ 值的大小取决于稳定常数 $K_{稳}$ 、金属离子的副反应系数 α_M 、EDTA 由于 H^+ 引起的副反应系数 $\alpha_{Y(H)}$ (酸效应系数)的值的大小。

$$K'_{稳} = K_{稳} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_{Y(H)}$$

具体分析是：

① $K_{稳}$ 越大 $K'_{稳}$ 就大 pM 突跃越大。

② 酸度越高(pH 越小) $\alpha_{Y(H)}$ 值越大(见附 10) $K'_{稳}$ 值就越小 pM 突跃就小。酸度控制对配位滴定能否顺利进行是十分重要的一个环节。

③ 被测定金属离子 M 除与 EDTA 反应外 ,还可以与测定体系中存在其他配位剂反应(通常配位滴定要加入缓冲溶液、辅助络合剂等) ,如 EDTA 滴定 Zn^{2+} 时 ,测定时加入 $NH_3 - NH_4Cl$ 缓冲溶液 ,缓冲溶液中的 NH_3 对 Zn^{2+} 有络合作用 ;又如被测定金属离子 M 易水解 ,需要加入配位剂防止水解发生 ,这种辅助配位剂也会与金属离子发生配合作用。一般说 ,缓冲剂或辅助配位剂的浓度越大 ,被测定的金属离子存在副反应程度(用 $\alpha_{M(L)}$ 表示)越大 ,则 $K'_{稳}$ 值越小 ,使 pM' 突跃变小。

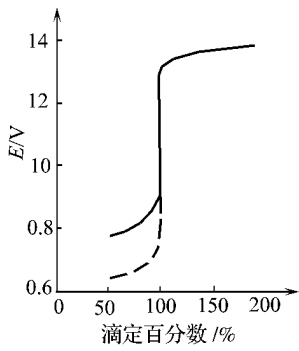
3. 氧化还原滴定法

氧化还原滴定法是以氧化还原反应为基础的滴定分析法。运用直接法或间接法滴定可测定一些无机物和有机物。

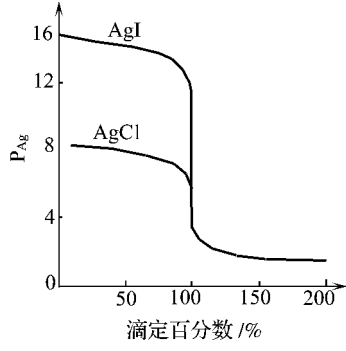
氧化还原滴定突跃取决于氧化剂和还原剂两电对的电子转移数和电势差 ,与浓度无关。某些反应的介质条件对滴定突跃范围有很大的影响 ,如 :用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定 Fe^{2+} 时 ,在滴定体系中加入 H_3PO_4 ,由于形成 $Fe(PO_4)_2^{3-}$ 络离子 ,降低了 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的氧化还原电位 ,使滴定突跃增大 ,如图 7 - 4 所示。

4. 沉淀滴定法

沉淀滴定法是基于沉淀反应的滴定分析法。沉淀滴定的突跃范围大小与被滴定离子浓度有关 ,浓度越大 ,突跃越大 ,更主要的是与沉淀的溶度积大小有关 ,溶度积越小 ,突跃越大 ,如图 7 - 5 所示。



定 Fe^{2+} 的滴定曲线



滴定 50mL 0.100mol/L
的滴定曲线
 $0 \cdot 10^{-10}$; $AgI \ 8.51 \times 10^{-17}$
淀滴定曲线

思考题

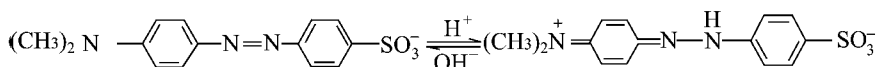
- 1. 配制酸碱标准溶液时 ,为什么用量筒量取盐酸和用台秤称取 NaOH 固体 ,而不是用移液管或分析天平 ? 标准溶液浓度表示应取几位有效数字 ?
- 2. 用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 为什么用酚酞 ,而不用甲基橙做指示剂 ?

第二节 酸碱滴定法

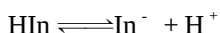
【本节内容】

1. 酸碱滴定法中指示剂变色原理
2. 酸碱滴定指示剂的选择
3. 酸碱标准溶液的配制、标定
4. 利用酸碱滴定法测定物质含量

酸碱指示剂一般为有机弱酸或弱碱,其分子和离子具有不同的结构,而且具有不同的颜色。在进行酸碱滴定时,指示剂分子结构随溶液 pH 值变化而发生质子转移时,指示剂颜色发生变化,从而指示滴定终点。例如:甲基橙是一种两性物质,它在溶液中有如下的离解平衡:



由于酸碱指示剂的平衡常数(离解常数) K_{HIn} 不同,使指示剂的变色范围也各不相同,以弱酸型指示剂 HIn 为例,说明酸碱指示剂的颜色变化与溶液酸度的关系:



$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{In}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HIn}]}$$

K_{HIn} 数值大小取决于指示剂的性质和溶液温度,将上式变换后,并取负对数,

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{HIn}} - \lg \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \lg \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

酸碱指示剂颜色的变化是由 $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$ 的比值决定的。 $[\text{HIn}]$ 和 $[\text{In}^-]$ 的比值与 K_{HIn} 和

$[\text{H}^+]$ 有关。或者说,酸碱指示剂的颜色变化取决于 $[\text{H}^+]$ 。由于人眼对颜色的敏感度的存在,一般情况是:

当 $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq 10$, 即 $\text{pH} \leq \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$ 时,只能看到酸式色,即 $[\text{HIn}]$ 的颜色;

当 $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq 1/10$, 即 $\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$ 时,只能看到碱式色,即 $[\text{In}^-]$ 的颜色;

当 $10 \geq \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq 1/10$ 时,看到的是它们的混合颜色。

当溶液的 pH 值由 $\text{p}K_{\text{HIn}} - 1$ 变化至 $\text{p}K_{\text{HIn}} + 1$, 即 $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$ 比值由 10 降到 0.1 的过程中,

指示剂的颜色发生明显的变化,反之亦然。通常将 $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HIn}} \pm 1$ 称为指示剂的变色范围,通常单一指示剂的变色范围在 2 个 pH 单位。要能够用指示剂反映任何一个酸碱滴定反应终点的到达,就要知道理论计量点的 pH 值或理论计量点附近的 pH 值变化,根据计量点(附近)的 pH 值来选择指示剂。

在酸碱滴定中,有时需要用颜色明显的、变色范围比单一指示剂窄的混合指示剂。例如,在甲基橙指示剂中加一些靛蓝二磺酸钠,溶液的颜色由紫色变为绿色,pH 变色范围从 3.1 到 4.4,pH 变色范围为一个 pH 单位,如图 7 - 6 所示。

混合指示剂一般由一种酸碱指示剂和一种惰性染料按比例混合而成 ,如上例是利用颜色互补作用 ,使颜色变化敏锐 ;另外一种由两种或两种以上的酸碱指示剂按比例混合而成 ,如甲基红和溴甲酚绿 ,如图 7 - 7 所示。

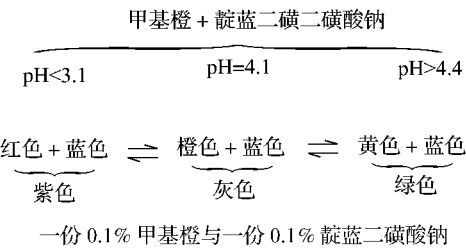


图 7 - 6 混合指示剂的颜色变化

图 7 - 7 甲基红与溴甲酚绿混合指示剂的颜色变化

思考题

- 1. 采用指示剂法指示滴定终点时 ,指示剂用量过多 ,对滴定有什么影响 ?
- 2. 甲基橙、酚酞、甲基红及甲基红 - 溴甲酚绿混合指示剂的变色范围各为多少 ?
- 3. 混合指示剂的优点有哪些 ?

【技能训练】

训练 7 - 1 酸碱标准溶液浓度的标定

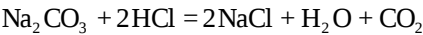
一、训练目的及要求

- 1. 掌握酸碱标准溶液的配制和标定
- 2. 熟练滴定的操作

二、实验原理

1. 盐酸的标定

① 无水碳酸钠标定 HCl 溶液 ,标定反应为 :

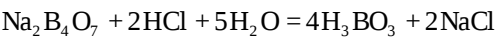


在计量点时 ,溶液 pH 值为 3.9 ,可以用甲基橙或甲基橙—靛蓝混合指示剂(终点时混合指示剂颜色由绿色变为灰色)标定的盐酸溶液的准确浓度 c(HCl)按下式计算(单位 mol/L) :

$$c(\text{HCl}) = \frac{2m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{HCl})}$$

式中 m——无水碳酸钠的质量 ,g ;
V——标定时消耗盐酸标准溶液的体积 ,L ;
M——碳酸钠的摩尔质量 ,g/mol。

② 硼砂标定 HCl 溶液 ,标定反应为 :



反应至化学计量点时的产物是硼酸, pH 为 5.11, 可选用甲基红做指示剂, 其变色域 pH 4.4(红) ~ 6.2(黄) $c(\text{HCl})$ 标定结果按下式计算(单位 mol/L):

$$c(\text{HCl}) = \frac{2m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{HCl})}$$

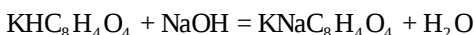
式中 m ——硼酸的质量 g;

V ——标定时消耗盐酸标准溶液的体积 L;

M ——硼砂的摩尔质量 g/mol。

2. NaOH 的标定

① 邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液 标定反应为:



反应至化学计量点时的产物是邻苯二甲酸钾钠, 化学计量点时的 pH 为 9.2, 显微碱性, 可以用酚酞做指示剂。氢氧化钠溶液浓度 $c(\text{NaOH})$ 按下式计算(单位 mol/L):

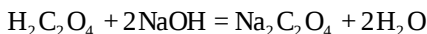
$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)}{M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) \cdot V(\text{NaOH})}$$

式中 m —— $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的质量 g;

M ——标定时消耗 NaOH 标准溶液的体积 L;

V —— $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的摩尔质量 g/mol。

② 草酸标定 NaOH 溶液 标定反应为:



反应至化学计量点时的产物是 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 化学计量点时的 pH 为微碱性, 可选用酚酞做指示剂。氢氧化钠溶液浓度 $c(\text{NaOH})$ 按下式计算(单位 mol/L):

$$c(\text{NaOH}) = \frac{2m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{NaOH})}$$

式中 m —— $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的质量 g;

M ——标定时消耗 NaOH 标准溶液的体积 L;

V —— $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的摩尔质量 g/mol。

三、主要仪器和试剂

仪器 50mL 酸式和碱式滴定管、量筒、250mL 锥形瓶、移液管、洗耳球等。

试剂: 0.1mol/L HCl、0.1mol/L NaOH、基准无水 Na_2CO_3 、邻苯二甲酸氢钾(100 ~ 125 干燥 1h)、0.2% 甲基橙指示剂(60% 乙醇 - 水溶液)、0.2% 酚酞指示剂(乙醇溶液)

四、测定操作

(1) 0.1mol/L HCl 溶液的标定(无水 Na_2CO_3)

用减量法从称量瓶中准确称取 0.15g ~ 0.20g 无水 Na_2CO_3 3 份, 分别置于 250mL 锥形瓶中。加入 50mL 水使之溶解, 加入 1 滴 ~ 2 滴甲基橙指示剂, 用待标定的 HCl 滴定溶液由黄色变为橙色, 即为终点(接近终点时, 应逐滴或半滴加入滴定剂)。临近终点时, 将

溶液煮沸除 CO₂ ,冷却后继续滴定至橙色即为终点(保持半分钟不褪色)。

根据 Na₂CO₃ 的质量 m 和消耗 HCl 溶液的体积 V_{HCl} ,计算 HCl 溶液的准确浓度。标定结果与平均值的相对偏差不得大于 0.3% ,否则要重新标定。

$$c_{\text{HCl}} = \frac{m \times 2000}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{HCl}}}$$

(2) 0.1mol/L NaOH 溶液的标定(KHC₈H₄O₄)

用减量法准确称取 KHC₈H₄O₄ 3 份 ,每份质量在 0.4g~0.6g ,分别置于 3 个 250mL 锥形瓶中 ,加入 40mL~50mL 不含 CO₂ 热水使之溶解 ,冷却 ,加入 2 滴~3 滴酚酞指示剂 ,用待标定的 0.1mol/L NaOH 溶液滴定至呈现微红色 ,保持半分钟不褪色 ,即为终点。由结果计算出 c_{NaOH} 的浓度。

根据 KHC₈H₄O₄ 的质量 m 和消耗 NaOH 溶液的体积 V_{NaOH} ,计算 NaOH 溶液的准确浓度。标定结果与平均值的相对偏差不得大于 0.3% ,否则要重新标定。

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \times m}{M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \cdot V_{\text{NaOH}}}$$

五、实验结果

报告示例：

HCl 溶液的浓度标定

		I	II	III
碳酸钠和称量瓶的质量/g				
倾出后碳酸钠和称量瓶质量/g				
HCl	终读数			
	初读数			
V _(HCl) /mL				
C _(HCl) /mol/L				
$\bar{c}_{\text{(HCl)}}$ /mol/L				
相对偏差				

思考题

1. 在滴定中 ,滴定管和移液管为什么用操作溶液润几次？溶解基准物所用水的体积是否要准确？为什么？
2. 写出用 Na₂CO₃ 标定盐酸的化学反应式、计量点的 pH、指示剂的选择依据。
3. 当标准氢氧化钠溶液吸收了空气中的 CO₂ 后 ,用它测定 HCl 溶液的浓度时 ,若以酚酞做指示剂 ,对测定有什么影响？用甲基橙做指示剂时 ,结果如何？
4. 称取 NaOH 和 KHC₈H₄O₄ 时 ,各用什么称量仪器？为什么？
5. 标定盐酸基准物有 Na₂CO₃ 和 Na₂B₄O₇ · 10H₂O ,各有哪些优缺点？
6. 用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 为什么用酚酞而不用甲基橙作指示剂？

【技能训练】

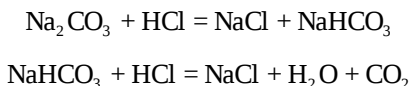
训练 7 - 2 混合碱中 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 含量

一、训练目的及要求

1. 掌握酸碱滴定分析法测定混合碱中各组分的原理和方法
2. 掌握用双指示剂法测定混合碱含量的操作技能

二、实验原理

混合碱是指含有 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 的混合物。 Na_2CO_3 作为二元酸,有两个化学计量点 pH 分别为 8.35 和 3.9。测定时,第一化学计量点可以用酚酞指示剂,用 HCl 标准溶液滴定至无色,此时, Na_2CO_3 被中和至 NaHCO_3 ;第二化学计量点用甲基橙指示剂, NaHCO_3 完全被中和。反应式如下:



计算式:

$$\begin{aligned}\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= \frac{2cV_1M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)}{M_{\text{样}} \times 1000} \\ \omega_{\text{NaHCO}_3} &= \frac{c(V_2 - V_1)M(\text{NaHCO}_3)}{M_{\text{样}} \times 1000}\end{aligned}$$

式中 V_1 ——酚酞变色时所消耗 HCl 标准溶液的体积 L ;

V_2 ——甲基橙变色时所消耗 HCl 标准溶液的体积 L 。

三、主要仪器和试剂

仪器 50mL 酸式滴定管、量筒、250mL 锥形瓶、移液管、洗耳球等。

试剂 0.1mol/L HCl 标准溶液、混合碱试样、0.2% 甲基橙指示剂(60% 乙醇 - 水溶液)、0.2% 酚酞指示剂(乙醇溶液)。

四、实验步骤

用减量法称取混合碱试样 1.5g ~ 2.0g 于 250mL 烧杯中,加水使之溶解后,转入 250mL 容量瓶中定容并摇匀。

移取 3 份混合碱液各 25.00mL,置于 250mL 锥形瓶中,加去离子水 25mL,加入酚酞指示剂 2 滴 ~ 3 滴,用 0.1mol/L HCl 标准溶液滴定,使溶液由浅粉色刚好褪去,记下体积 V_1 ,再加入 1 滴 ~ 2 滴甲基橙指示剂,继续以 0.1mol/L HCl 标准溶液滴定至溶液由黄色变

为橙色,记下体积 V_2 ,计算 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 含量。

思考题

1. 酚酞指示剂由无色变为微红色时,溶液的 pH 为多少?变红后的溶液在空气中放置后为何又变为无色?
2. 0.1mol/L HCl 标准溶液是如何配置的?
3. 用 HCl 溶液滴定混合碱时,若混合碱由 $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 或 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 组成,当 $V_1 > V_2$ 或 $V_2 > V_1$ 时,溶液的组成各应该是什么?

〔技能训练〕

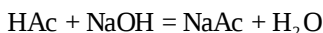
训练 7 - 3 食用醋含量的测定

一、训练目的及要求

1. 了解强碱滴定弱酸时指示剂的选择方法
2. 掌握容量瓶、移液管及碱式滴定管的使用
3. 能够正确判断滴定终点

二、实验原理

食用醋中的主要成分是乙酸(醋酸) HAc 含量约 3% ~ 5%。 HAc 属于中等程度的弱酸 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, HAc 与 NaOH 反应式:



滴定产物是 HAc 、 NaAc (共轭酸和碱),用 0.1mol/L 的 NaOH 滴定 0.1mol/L HAc ,化学计量点时 $\text{pH} = 8.7$ pH 突跃在 7.7 ~ 9.7,可选用酚酞作指示剂。

三、主要仪器和试剂

仪器 50mL 碱式滴定管、量筒、250mL 锥形瓶、移液管、洗耳球等。

试剂 0.1mol/L NaOH 标准溶液、0.2% 酚酞指示剂(乙醇溶液)、食用醋。

四、实验步骤

移液管吸取少许食用醋,淋洗移液管内壁 3 次,然后吸取试液 25.00mL 置于 250mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,塞上瓶塞,摇匀。

用 25mL 移液管吸取稀释后的试液淋洗内壁,反复 3 次,然后吸取稀释后的试液,放于 250mL 锥形瓶中。加入酚酞指示剂 2 滴 ~ 3 滴,用 NaOH 标准溶液滴定,直至加入半滴 NaOH 标准溶液后溶液显现浅粉色,在半分钟之内不褪去时,即为终点。根据 NaOH 标准溶液的浓度 c 和滴定时消耗量 V ,计算所取醋酸试样中醋酸的总含量(以克表示)。

3 次平行测定的结果与平均值的相对极差不得大于 0.3%,否则应重做。

五、实验结果

c(NaOH)/(mol/L)				
V(HAc)/mL				
		I	II	III
NaOH	终读数			
	初读数			
V(NaOH)/mL				
$\rho(\text{HAc})/(\text{g/L})$				
平均值 $\rho(\text{HAc})/(\text{g/L})$				
相对极差				

思考题

1. 测定醋酸是否可以用甲基橙或中性红作指示剂？如果以甲基橙为指示剂，测定结果会怎样？
2. 如何正确使用移液管？若移液管中溶液放出后，在管尖端尚残留一滴溶液，应如何处理？
3. 若所使用的蒸馏水含有 CO_2 时，对测定结果会有什么影响？

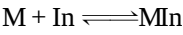
第三节 配位滴定法

【本节内容】

1. 常用的配位滴定法中指示剂变色原理
2. 配位滴定法中标准溶液的配制方法
3. 应用配位滴定法测定物质含量

一、配位指示剂的选择

配位滴定中使用的指示剂称金属指示剂。金属指示剂一般为有机弱酸，自身也是一种配位剂，能与金属离子发生配位反应：



式中，In 为游离指示剂（显金属指示剂自身的颜色）；MIn 为指示剂与金属离子发生配位（显配合物的颜色。）

滴定开始，将指示剂加入到被测定的溶液中，指示剂与被测定金属 M 形成 MIn，随着滴定剂 EDTA 逐渐加入，溶液中游离的金属离子逐步被配位，达到化学计量点时，与指示剂配位的金属离子被 EDTA 夺取，释放出指示剂，使溶液呈现指示剂自身的颜色：



颜色乙 颜色甲

金属指示剂使用时应注意以下几点：

① 在滴定的 pH 值范围内,指示剂本身的颜色与金属离子和金属指示剂形成的配合物的颜色有显著的差别。

② 指示剂在终点附近的颜色变化应敏锐、迅速、有良好的变色可逆性。

③ 指示剂与金属离子生成配合物的稳定性 K_{MY} 要适当的小于 EDTA 与金属离子形成的配合物的稳定性 K'_{MY} 。 K_{MY} 太小,会使终点提前,而且变色不敏锐, K_{MY} 太大会使终点拖后,显色反应失去可逆性。

④ 金属指示剂应比较稳定,有些金属指示剂在空气中长时间放置会因被氧化、分子聚合等反应而失效。对于稳定性差的指示剂,可以用中性盐(NaCl)与指示剂混合配成固体混合物。

⑤ 某些指示剂和金属离子配合物在水中的溶解度小,使 EDTA 与指示剂金属离子配合物置换反应速度缓慢,终点的颜色变化不明显,这种现象称为指示剂僵化。例如,在使用 PAN 作指示剂时,需要加入少量的甲醇或乙醇,或将溶液适当加热以加快置换反应速度,使指示剂的变色明显。

⑥ 某些指示剂能与某些金属离子生成极稳定的配合物,这些配合物较对应的 MY 配合物更稳定(即稳定性超过了 $\lg K_{MY}$),以致在化学计量点时,滴入的 EDTA,不能把指示剂释放出来,溶液颜色不变化,这叫指示剂的封闭现象。

例如,用铬黑 T 作指示剂,在 pH=10 的条件下,用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时,测定体系中若含有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 或 Co^{2+} ,会对铬黑 T 有封闭作用。这时要加入少量三乙醇胺(掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+})和 KCN(掩蔽 Ni^{2+} 、 Co^{2+})来消除干扰。

金属指示剂大多数是具有许多双键的有色化合物,易被光、氧化剂、空气所分解,有些指示剂在水溶液中不稳定,日久会变质。如铬黑 T、钙指示剂的水溶液都容易氧化变质,所以常配成固体混合物或加入具有还原性的物质(盐酸羟胺等还原剂)配成溶液。常见金属指示剂见附录 8。

二、提高配位滴定的选择性途径

配位滴定法可以直接或间接测定周期表中大多数元素,但同时存在的干扰因素也较多,如何提高配位滴定的选择性,是在配位滴定测定中要解决的重要问题。测定中,应注意以下方面。

1. 控制溶液的酸度

若在待测溶液中除待测离子 M 外还存在其他离子 N 时,就要符合:

$$\frac{c_M K_{MY}}{c_N K_{NY}} \geq 5$$

即 $\lg c_M K_{MY} - \lg c_N K_{NY} \geq 5$

若 $c_M = c_N$

则 $\Delta \lg K \geq 5$

滴定剂浓度一般为 0.1mol/L,所以当两种离子 M、N 共存,要准确滴定 M,必须满足 $\lg c_M K'_{MY} \geq 6$ 。图 7-8 为金属离子的酸效应曲线,通过 $pH \sim \lg \alpha_{Y(H)}$ 酸效应曲线,可以查出不同 pH 时的 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值和滴定各种金属离子的最高酸度。

例如 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 混合离子的连续滴定。由图 7 - 8 可知 ,滴定 Bi^{3+} 允许的最低 pH 值(最高酸度)约为 0.7 ,即可以在 $\text{pH} \geq 0.7$ 时滴定 Bi^{3+} 。但同时应考虑 Bi^{3+} 的水解 ,因为 pH 在 2 时 Bi^{3+} 开始水解 ,故在 $\text{pH} = 0.7 \sim 2$ 范围内测定 Bi^{3+} 。此时 Pb^{2+} 不与 EDTA 配位。测定完成后 ,调 $\text{pH} \approx 5 \sim 6$ 时滴定 Pb^{2+} 。

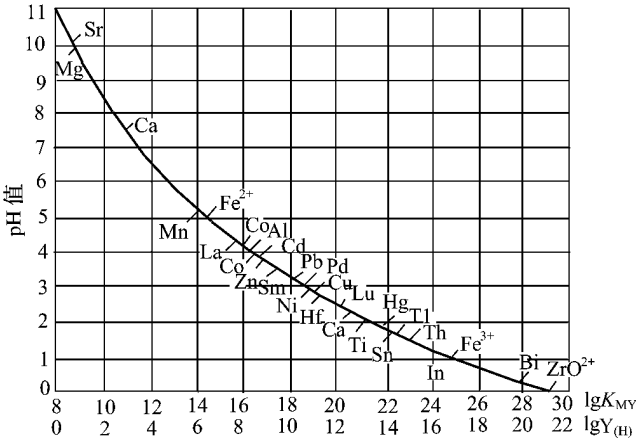


图 7 - 8 EDTA 的酸效应曲线

2. 掩蔽和解蔽方法

消除测定体系中的干扰离子还可以采用配位法、沉淀法、氧化还原法。选择在适当的 pH 条件下 ,将待测离子之外的其他离子掩蔽起来进行测定。如测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时 ,为消除 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 对测定的干扰 ,可以加入三乙醇胺掩蔽 ,直接测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ;又在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 共存时 ,将溶液酸度调到 $\text{pH} > 12$,使 Mg^{2+} 生成沉淀直接测定 Ca^{2+} 。

3. 滴定方式

采用不同的滴定方式也可以扩大配位滴定的应用范围 ,提高配位滴定的选择性。如： Al^{3+} 不适合用直接滴定法测定 ,因它与 EDTA 的配位反应速率慢 ,本身又易水解或对指示剂有封闭作用 ,通常测定 Al^{3+} 采用返滴定法。

【技能训练】

训练 7 - 4 水硬度的测定

一、训练目的及要求

- 1. 掌握 EDTA 标准溶液的配制及标定方法
- 2. 掌握配位滴定法的测定原理、特点
- 3. 掌握常用金属指示剂的使用方法

二、实验原理

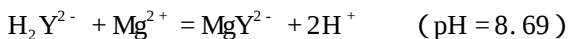
水中的盐大多以碳酸氢盐、硫酸盐、氯化物等形式存在 ,含盐分高的水硬度高 ,它可以造成管道、锅炉壁产生锅垢 ,生活用水质量差等问题。一般认为水的硬度 $< 5.6^\circ$ 时(1° 指

1L 水中含有 10mg CaO) ,可以称为“软水”。水硬度的测定分为水的总硬度以及钙 - 镁硬度两种 ,前者是测定 Ca、Mg 总量 ,后者则是分别测定 Ca 和 Mg 的含量。水中钙、镁含量的高低是衡量生活用水和工业用水水质的一项重要指标。

世界各国表示水硬度的方法不尽相同,我国采用 mmol/L 或 mg/L(CaCO_3)为单位表示水的硬度。

EDTA 本身是有机酸,在配位反应中有 H^+ 生成,在配位滴定中,溶液的酸度随滴定的进行增大,因而会影响已生成配合物的稳定性。所以在测定时需要加入适合的缓冲溶液,以保持溶液的 pH 值。

本实验用 EDTA 配位滴定法测定水的总硬度。在 pH = 10 的缓冲溶液中,以铬黑 T 为指示剂,用三乙醇胺掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等共存离子。EDTA 首先与 Ca^{2+} 配合,然后与 Mg^{2+} 配合。



终点时 $\text{MgIn}^- + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{MgY}^{2-} + \text{HIn}^{2-} + \text{H}^+$
酒红色 纯蓝色

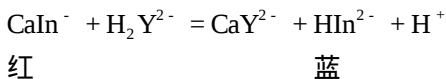
铬黑 T 与 Mg^{2+} 显色的灵敏度高, 与 Ca^{2+} 的灵敏度低 ($\lg K_{\text{CaIn}} = 5.40$, $\lg K_{\text{MgIn}} = 7.00$)。当水样中 Mg^{2+} 的含量较低时, 用铬黑 T 做指示剂往往得不到敏锐的终点。此时可以在 EDTA 标准溶液中加入适量 Mg^{2+} , 或在缓冲溶液中加入一定量的 Mg-EDTA 盐, 利用置换滴定法的原理来提高终点变色的敏锐度。

加入的 MgY 发生下列置换反应：



MgY 与铬黑 T 显很深的红色。滴定到终点时 EDTA 夺取 Mg-铬黑 T 中的 Mg^{2+} , 又形成 MgY, 游离出指示剂 HIn^{-} , 颜色变化明显。

钙硬度的测定是在 $\text{pH} > 12.5$ 时, Mg^{2+} 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 用沉淀掩蔽法掩蔽 Mg^{2+} 后, 然后用 EDTA 单独滴定 Ca^{2+} 。钙指示剂与 Ca^{2+} 显红色, 灵敏度高, 在 $\text{pH} = 12 \sim 13$ 滴定 Ca^{2+} 时, 终点呈指示剂自身的蓝色。



三、主要仪器和试剂

仪器 50mL 酸式滴定管、容量瓶、锥形瓶、烧杯、量筒、移液管等。

试剂 0.01mol/L EDTA 称取 3.6g EDTA 二钠盐于烧杯中,加水并稍加热溶解后稀释到 1L、CaCO₃ (基准)、0.1% 甲基红指示剂 (含 60% 乙醇的水溶液)、1% 铬黑 T 指示剂、20% 三乙醇胺、2% Na₂S、(1+1)HCl、(1+2)氨水、pH≈10 的 NH₃ - NH₄Cl 缓冲溶液 (20g NH₄Cl 溶于水后,加氨水 100mL,于 1L 容量瓶中定容)。Mg²⁺ - EDTA (先配制 0.05mol/L 的 MgCl₂ 和 0.05mol/L EDTA 500mL,在 pH=10 的碱性条件下,以铬黑 T 作指示剂,用上述 EDTA 滴定 Mg²⁺,按所得比例把 MgCl₂ 和 EDTA 混合,确保 Mg: EDTA=1: 1)、2mol/L NaOH、钙指示剂 (称取 0.4g 钙指示剂加 100mL 甲醇溶解或称取 1g 钙指示剂,加 100g

干燥 NaCl 研细并混匀,盖紧瓶塞备用)。

四、实验步骤

1. EDTA 溶液的标定

在分析天平上称取 0.3g ~ 0.4g CaCO_3 基准物,置于烧杯中,先用少量水湿润,盖上表面皿,缓慢滴加(1+1)HCl 溶液 10mL,使 CaCO_3 溶解(若溶解不完全,可以补加 5mL),转移至 250mL 容量瓶中定容,计算标准 Ca^{2+} 的浓度。

用移液管移取 25.00mL CaCO_3 标准溶液于锥形瓶中,加 1 滴 ~ 2 滴甲基红指示剂,滴加(1+2)的氨水中和 Ca^{2+} 溶液中的 HCl,溶液由红变黄即可。加 10mL 氨缓冲溶液和适量铬黑 T 指示剂,用 0.01mol/L EDTA 溶液滴定至溶液由紫红色变为蓝紫色即为终点。平行滴定 3 次,以平均值计算 EDTA 的准确浓度。

2. 水样总硬度测定

用移液管移取 100.00mL 自来水于锥形瓶中,加入 1 滴 ~ 2 滴 HCl 使溶液酸化,加入三乙醇胺溶液 3mL,氨缓冲液 5mL,1mL Na_2S 溶液以掩蔽重金属离子,再加入适量铬黑 T 指示剂,立即用 EDTA 标液滴定,当溶液由红色变为蓝紫色即为终点。平行测定 3 份,计算水样的总硬度。以 mmol/L 表示结果。

计算公式:

$$\text{水的总硬度} = \frac{c \times V_{\text{总}}}{\text{水样体积}}$$

3. 水样钙硬度测定

用移液管移取 100mL 水样于锥形瓶中,加入 8mL ~ 10mL 2mol/LNaOH,充分振摇,放置数分钟,加 8 滴钙指示剂,用 0.02mol/L EDTA 标准溶液滴定至由红色转变纯蓝色为终点,消耗 EDTA 体积 V_{Ca} 。计算结果同 2,以 mmol/L 表示。

$$\text{镁硬度} = \text{总硬度} - \text{钙硬度}$$

操作要点:

① 加入指示剂的量,要根据实验操作者眼睛对终点颜色的敏感程度来决定。

② 标定 EDTA 溶液的基准物有多种,如金属锌、ZnO、 CaCO_3 、Cu 等,选择标定的条件应尽可能与测定条件一致,以减少系统误差。

③ 对于硬度较大的水样,在加入缓冲溶液后会渐渐析出 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 微粒,滴加 EDTA 时反应速度慢,滴定终点不敏锐。遇此情况可在水样中加适量稀 HCl 溶液振摇后,再调至近中性,或加 1 滴 ~ 2 滴(1+1)HCl 酸化后($\text{pH} \approx 5$ 左右),煮沸数分钟,除去 CO_2 。然后再加缓冲溶液,则终点稳定。或在加入 80% ~ 90% 的 EDTA 后再加氨缓冲液。

附 EDTA 的其他标定方法

(1) 以铬黑 T 为指示剂,金属锌为基准物标定 EDTA 溶液

准确称取 0.15g 金属锌,置于 100mL 烧杯中,加入 10mL(1+1)HCl 溶液,盖上表面皿,待完全溶解后,用水吹洗表面皿和烧杯壁,将溶液转入 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,浓度约为 0.01mol/L。

用移液管移取 25.00mL Zn^{2+} 标准溶液于 250mL 锥形瓶中,加入 1 滴 ~ 2 滴甲基红指示剂,滴加(1+2)的氨水中和 Zn^{2+} 溶液中的 HCl,溶液由红变黄即可。加入 20mL 水和

$\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液,加入适量铬黑 T 指示剂,用 0.01mol/L EDTA 溶液滴定至溶液由紫红色变为蓝紫色,即为终点。平行滴定 3 次,取 EDTA 平均体积和金属锌的质量,计算 EDTA 溶液的准确浓度。

(2) 以 ZnO 为基准物标定 EDTA 溶液

准确称取在 800°C 灼烧至恒重的基准 ZnO 0.4g ,先用少量水润湿,加 $(1+1)\text{HCl}$ 10mL ,盖上表面皿,使其溶解。待溶解完全后,吹洗表面皿,将溶液转移至 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

用移液管移取 25.00mL Zn^{2+} 液于 250mL 锥瓶中,加甲基红指示剂 1 滴,滴加氨水至呈微黄色,再加蒸馏水 25mL ,氨缓冲液 10mL ,摇匀。加入铬黑 T 指示剂适量,用 EDTA 溶液滴定至溶液由紫红色变为蓝紫色,即为终点。平行测定 3 次,取平均值计算 EDTA 溶液的准确浓度。

(3) 以二甲酚橙为指示剂

Zn^{2+} 和 ZnY^{2-} 都是无色的,也可以二甲酚橙为指示剂,在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 标定 EDTA。方法是:用移液管吸取 25.00mL Zn^{2+} 标准溶液于锥形瓶中,加 2 滴二甲酚橙指示剂,滴加 20% 六亚甲基四胺至溶液呈现稳定的紫红色,再加 5mL 六亚甲基四胺。用 EDTA 滴定,当溶液由紫红色恰转变为黄色时即为终点。平行滴定 3 次,取平均值,计算 EDTA 的准确浓度。

思考题

1. 写出以 CaCO_3 表示水样总硬度的计算公式 $\rho(\text{Ca}_2\text{CO}_3)$ (单位为 mg/L)。
2. 测定水样时,如何操作使测定结果更为平行?
3. 上述实验中为什么要加入缓冲溶液?若不加缓冲溶液,会有什么情况发生?
4. 如何分别测定出钙、镁的含量?
5. 本实验中滴定剂采用的是 EDTA 二钠盐,为什么不用 EDTA 酸?
6. 本实验为什么用 Ca_2CO_3 基准物标定 EDTA?

〔技能训练〕

训练 7 - 5 铅、铋含量的连续测定

一、训练目的及要求

1. 掌握控制酸度的方法连续测定溶液中多种金属离子的原理
2. 掌握连续测定铅、铋含量的方法

二、实验原理

混合离子的测定,可以通过控制酸度的方法或掩蔽方法进行。25 $^\circ\text{C}$ 时, Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 与 EDTA 的配合物的稳定常数分别为 $\lg K_{\text{PbY}} = 18.04$, $\lg K_{\text{BiY}} = 27.94$, 两者的 $\lg K$ 值相差很大,可以用控制酸度的方法,在一份溶液中连续滴定 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 。

首先调节试液酸度为 $\text{pH} \approx 1$,加入二甲酚橙指示剂后, Bi^{3+} 与二甲酚橙配合物为紫红

色(此时 Pb^{2+} 不能够与指示剂形成有色配合物),用 EDTA 标准溶液滴定至溶液呈亮黄色,即可测得 Bi 的含量,然后加入六亚甲基四胺缓冲溶液,使溶液 $\text{pH} = 5 \sim 6$,此时 Pb^{2+} 与二甲酚橙形成紫红色配合物,再用 EDTA 标准溶液滴定至溶液再变为亮黄色,由此可测得铅的含量。

三、主要仪器和试剂

仪器 50mL 酸式滴定管、容量瓶、锥形瓶、烧杯、量筒、移液管等。

试剂 0.01mol/L EDTA 标准溶液、0.1mol/L HNO_3 、(1+1)HCl、15% 六亚甲基四胺、0.2% 二甲酚橙指示剂、0.01mol/L Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 混合液称取 48g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、33g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,移入含 312mL HNO_3 的烧杯中,稍加热溶解后,冷却,稀释至 10L。

四、实验步骤

1. 0.01 mol/L EDTA 溶液的配制和标定

本实验以金属锌作基准物质标定 EDTA(见前实验)。平行滴定 3 次,取平均值计算 EDTA 溶液的准确浓度。

2. Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 混合液的测定

用移液管移取 25.00mL Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 混合液 3 份于 250mL 锥形瓶中,加 1 滴~2 滴二甲酚橙指示剂,用 EDTA 标液滴定至溶液由紫红色恰变为黄色,即为 Bi^{3+} 的终点。根据消耗的 EDTA 体积,计算混合液中 Bi^{3+} 的含量(g/L)。

在滴定 Bi^{3+} 后的溶液中,滴加 15% 六亚甲基四胺缓冲溶液,至溶液呈现稳定的紫红色后,再过量加入 5mL,此时溶液的 $\text{pH} \approx 5 \sim 6$ 。用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色恰转变为黄色,即为终点。根据滴定结果,计算混合液中 Pb^{2+} 的含量(g/L)。

$$\rho(\text{Bi}) = \frac{(cV_1)_{\text{EDTA}} \cdot M(\text{Bi})}{\text{水样体积}}$$

$$\rho(\text{Pb}) = \frac{(cV_2)_{\text{EDTA}} \cdot M(\text{Pb})}{\text{水样体积}}$$

式中 V_1 、 V_2 分别表示滴定 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 时消耗的 EDTA 标准溶液的体积。

思考题

1. 本实验是否可以先测定 Pb^{2+} ,再测定 Bi^{3+} ?
2. 六亚甲基四胺缓冲溶液所控制的 pH 范围是多少?

第四节 氧化还原滴定法

【本节内容】

1. 常用氧化还原滴定法中指示剂变色原理
2. 氧化还原滴定法中标准溶液的配制方法
3. 应用氧化还原滴定法测定物质含量

一、氧化还原滴定分析法的特点

氧化还原滴定法与其他滴定法在测定物质含量的步骤上基本相同。但在方法原理上有所不同。酸碱反应是离子互换反应,反应历程简单快速,氧化还原反应是电子转移反应,反应速度受诸多因素影响,表现在:

①多数氧化还原反应,在主反应进行的同时,伴有副反应发生,无法确定反应的计量关系,因而不能够用于滴定分析法。

②一些氧化还原反应,反应机理比较复杂,一个氧化还原反应式往往分几步进行,反应速率十分缓慢。因此,利用氧化还原滴定法测定样品时,要注意控制适当的反应条件,使氧化还原反应滴定符合滴定分析的要求。

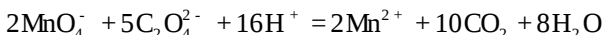
氧化还原滴定法常用氧化剂做滴定剂,原因是还原剂易被空气氧化。根据氧化还原滴定法所用滴定剂的不同,氧化还原滴定法主要有:高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法。此外,还有铈量法、溴酸钾法等。

二、影响氧化还原反应速度的主要因素

进行氧化还原反应测定,主要的控制条件有:反应物的浓度、反应的温度、溶液的酸度以及溶液介质、是否加催化剂等。如:用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 时,第一滴 KMnO_4 溶液加入后,需要经过比较长的一段时间, KMnO_4 的红色才褪去,一旦当溶液中有 Mn^{2+} 生成后, KMnO_4 的红色很快褪去,这是由于 Mn^{2+} 的存在,对滴定反应具有催化作用。由于 Mn^{2+} 是此反应生成物,因而称这个滴定反应为自催化反应。又如:用重铬酸钾测定铁矿石中全铁含量时,需要加入 H_3PO_4 ,其目的是使 Fe^{3+} 生成稳定的 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^-$,降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电极电位。再如:草酸标定高锰酸钾时,需加热到 $75 \sim 85^\circ\text{C}$,趁热用 KMnO_4 标准溶液滴定。

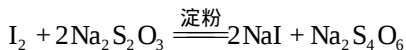
三、氧化还原指示剂的选用

①自身指示剂。高锰酸钾法就是利用自身颜色的改变指示滴定终点的到达。例如:



高锰酸钾在与还原性物质反应后,生成 Mn^{2+} (在酸性介质中 Mn^{2+} 几乎无色)而使高锰酸钾的紫色褪去。

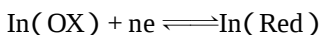
②专属(特殊)指示剂。淀粉与 I_2 形成蓝色的吸附络合物,与 I^- 不发生显色反应。在碘量法中,用淀粉作指示剂,根据蓝色的生成或消失来指示终点的到达。例如用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标定 I_2 :



反应到达终点时,稍过量的碘遇淀粉呈现浅蓝色物质。

③氧化还原指示剂。使用范围很广泛。指示剂本身是具有氧化还原性质的有机化合物。由于指示剂的氧化型($\text{In}(\text{OX})$)和还原型($\text{In}(\text{Red})$)的颜色不同,可以利用这种性质指示滴定终点。

以 $\text{In}(\text{OX})$ 和 $\text{In}(\text{Red})$ 分别代表指示剂的氧化态和还原态,则指示剂的半反应为:



根据能斯特公式：

$$E = E_{\text{In}}^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{In}(\text{O})]}{[\text{In}(\text{R})]}$$

当 $[\text{In}(\text{O})]/[\text{In}(\text{R})] \geq 10$ 时, 溶液呈现氧化态的颜色, 此时

$$E \geq E_{\text{In}}^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg 10 = E_{\text{In}}^{\theta} + \frac{0.059}{n} V$$

当 $[\text{In}(\text{O})]/[\text{In}(\text{R})] \leq \frac{1}{10}$ 时, 溶液呈现还原态的颜色, 此时

$$E \leq E_{\text{In}}^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{1}{10} = E_{\text{In}}^{\theta} - \frac{0.059}{n} V$$

指示剂变色的电动势范围为：

$$E_{\text{In}}^{\theta} \pm \frac{0.059}{n} V$$

或

$$E_{\text{In}}^{\theta} \pm \frac{0.059}{n} V, E_{\text{In}}^{\theta} \text{ 为条件电势}$$

当用氧化剂作标准溶液时, 选用的指示剂应是还原型的。常用的氧化还原指示剂见附录 8。在选择氧化还原指示剂时, 应注意选用指示剂变色点时的电位值含在滴定突跃范围之内, 指示剂的标准电位和滴定终点的电位越接近, 滴定误差就越小。

【技能训练】

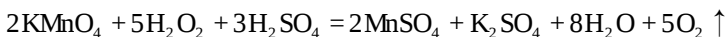
训练 7 - 6 过氧化氢含量的测定

一、训练目的及要求

1. 掌握 KMnO_4 标准溶液的配制和标定
2. 掌握自催化反应的滴定特点
3. 掌握 KMnO_4 法测定 H_2O_2 的方法

二、实验原理

滴定反应



H_2O_2 分子中有一个过氧键—O—O—, 在酸性溶液中它是一个强氧化剂, 遇高锰酸钾表现为还原性。滴定开始时, 滴定速率要慢, 待有 Mn^{2+} 生成后, 由于 Mn^{2+} 的催化作用, 反应速率加快, 可加快滴定速度, 滴至溶液呈现稳定的微红色, 即为终点。

三、主要仪器和试剂

仪器 50mL 酸式滴定管、移液管、250mL 容量瓶等。

试剂 0.02mol/L KMnO_4 溶液、(1+9) H_2SO_4 、基准 Na_2CO_3 (于 105℃ 干燥 2h)。

四、实验步骤

1. 0.02mol/L KMnO_4 标准溶液的配制

称取固体 KMnO_4 1.6g 溶于 500mL 水中, 盖上表面皿, 加热至微沸保持 1h, 冷却后, 用微孔玻璃漏斗(3 号或 4 号)滤除 MnO_2 等杂质, 滤液置于棕色试剂瓶中, 放置 2 天~3 天后, 再过滤, 待标定。

2. KMnO_4 标准溶液的标定

准确称取 0.15g ~ 0.20g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 基准物 3 份, 分别放入 250mL 锥形瓶中, 各加水 50mL 左右, 加入 15mL H_2SO_4 , 加热到 75℃ ~ 85℃, 趁热用 KMnO_4 标准溶液滴定, 开始时, 应逐滴加入, 待红色褪去后再滴加, 一旦溶液中有 Mn^{2+} 生成, 滴定速度可以加快, 接近终点时, 放慢滴定速度, 当溶液呈现微红色并保持半分钟内不褪色即为终点。记下所消耗的 KMnO_4 的体积, 平行标定 3 次, 按照下式求出 $c(\text{KMnO}_4)$ 。

$$c(\text{KMnO}_4) = \frac{2m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}$$

3. H_2O_2 含量测定

用吸量管吸取 1.00mL 瓶装 H_2O_2 于 250mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。用移液管移取 25.00mL 溶液于 250mL 锥形瓶中, 加水 60mL, 加 30mL H_2SO_4 , 用 KMnO_4 标准溶液滴定至微红色, 在半分钟内不变色即为终点。记下消耗 KMnO_4 标准溶液的体积, 平行测定 3 次后, 计算 H_2O_2 的质量浓度 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{g/L})$ 。

$$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g/mL}) = \frac{c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)V \times 0.017}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) = 0.017\text{g/mmol}$$

为了加快开始的滴定反应速度, 可加入 2 滴~3 滴 1mol/L MnSO_4 溶液作催化剂。

思考题

1. 高锰酸钾法滴定过程中, 滴定速度如何控制?
2. 测定 H_2O_2 时, 为什么用 H_2SO_4 控制酸度, 而不采用其他酸?
3. 采用高锰酸钾法测定样品后, 忘记洗干净滴定管, 沾附在滴定管上的物质是什么? 如何清洗干净?
4. 配制 KMnO_4 溶液时, 为什么要把 KMnO_4 溶液煮沸?

【技能训练】

训练 7 - 7 水中化学需氧量(COD)测定

一、训练目的及要求

1. 掌握水中化学需氧量的测定方法

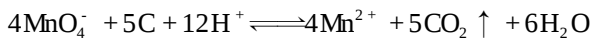
2. 了解化学需氧量与水体污染的关系

二、实验原理

COD 是度量环境水质及废水排放的指标之一,是度量水体中的还原性物质(主要是有机物)污染程度的综合性指标。它是指水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量,换算成氧的量 ρ_{O_2} (mg/L)。

高锰酸钾法适合于地表水、地下水、饮用水和生活污水等水体污染不太严重的水质中 COD 的测定,有酸性高锰酸钾法和碱性高锰酸钾法,分别记为: COD_{Mn} (酸性)和 COD_{Mn} (碱性)。工业污水及生活污水等含有复杂成分,一般采用重铬酸钾法,记为 COD_{Cr} 。国内废水监测主要采用 COD_{Cr} 法。

测定时,在酸性条件下,于水样中加入 H_2SO_4 及一定量的 $KMnO_4$ 标准溶液,加热至沸,使其中的还原性物质氧化,剩余的 $KMnO_4$ 用过量的 $Na_2C_2O_4$ 还原,再以 $KMnO_4$ 标准溶液返滴 $Na_2C_2O_4$ 的过量部分。



Cl^- 对此法有干扰,含 Cl^- 较高的工业废水应采用 $K_2Cr_2O_7$ 法测定。

三、主要仪器和试剂

仪器 酸式滴定管、移液管、容量瓶、锥形瓶等。

试剂 0.002mol/L 高锰酸钾标准溶液(将前实验所用的 0.02mol/L $KMnO_4$ 标准溶液准确移出 25.00mL 于 250mL 容量瓶中,加入新煮沸并冷却的水至刻度、0.005mol/L $Na_2C_2O_4$ 标准溶液(准确称取已干燥好的 $Na_2C_2O_4$ 0.17g 置于烧杯中,加水溶解后,定量转入 250mL 容量瓶中定容。计算准确的 $c_{Na_2C_2O_4}$)。

四、实验步骤

水样 COD 测定:准确移取水样 10mL ~ 100mL,置于 250mL 锥形瓶中,加入 10mL H_2SO_4 ,再由滴定管准确放入 $V_1 = 10mL$ 0.002mol/L $KMnO_4$ 溶液,立刻加热至沸,从冒出第一个大气泡开始计时,煮沸 10min 后,趁热准确加入 10.00mL 0.005mol/L $Na_2C_2O_4$ 标准溶液,摇匀(此时溶液由红色转为无色),用 0.002mol/L $KMnO_4$ 标准溶液滴定至微红色,30s 内不褪色即为终点,记下所消耗的 $KMnO_4$ 溶液的体积 V_2 ,平行测定 3 次。

另取 100mL 蒸馏水代替水样,同上述操作条件,求出空白值。

$$COD = \frac{\left[\frac{5}{4} c_{MnO_4^-} (V_1 + V_2)_{MnO_4^-} - \frac{1}{2} (cV)_{C_2O_4^{2-}} \right] \times 32.00 g/mol \times 1000}{V_{\text{水样}}} \quad (O_2 mg/L)$$

式中 V_1 ——第一次加入 $KMnO_4$ 溶液的体积, mL;

V_2 ——第二次加入 $KMnO_4$ 溶液的体积, mL。

操作要点:

① 水样采集后,应立即进行分析,必要时,加入硫酸铜固体,抑制微生物繁殖。

② 水样采集后,实验所需的量应根据水样的污染程度而定,污染严重的水样取

20mL ~ 30mL。

③ 水样加 KMnO_4 煮沸后,若紫红色消失,说明水样中有机物含量较高,应补加适量 KMnO_4 至试样呈现稳定的红色。

思考题

1. 配制 KMnO_4 溶液时为什么要把 KMnO_4 水溶液煮沸?配好的 KMnO_4 溶液为什么要过滤后才能使用?

2. 为什么水中的 Cl^- 干扰测定?采用哪些方法可以避免水中 Cl^- 对测定的干扰?

3. 哪些因素影响 COD 测定的结果?为什么?

【技能训练】

训练 7 - 8 全铁含量测定

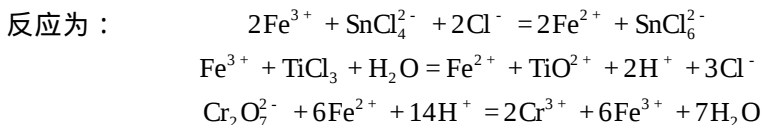
一、训练目的及要求

1. 掌握 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的配制及标定
2. 初步了解矿石的分解方法及样品溶液的预处理
3. 掌握 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 测定全铁的方法

二、实验原理

铁矿石主要指磁铁矿(Fe_3O_4)、赤铁矿(Fe_2O_3)和菱铁矿(FeCO_3)。重铬酸钾法是测定矿石中全铁量的标准方法。

重铬酸钾测定铁矿石中铁的含量有氯化亚锡—氯化汞测铁法和无汞测铁法。前者为有汞测铁,方法准确、简便,但汞对环境有污染;后者有多种方法,本法为三氯化钛测铁法。方法是:将矿石溶解后,先用 SnCl_2 将大部分 Fe^{3+} 还原,然后再以 Na_2WO_4 为指示剂,用 TiCl_3 定量将剩余的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,当 Fe^{3+} 定量还原为 Fe^{2+} 后,稍过量的 TiCl_3 能还原 W(VI) 为 W(V) , W(VI) 无色, W(V) 俗称“钨蓝”,使溶液变为蓝色,“钨蓝”出现表示 Fe^{3+} 已定量还原,滴加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 使钨蓝刚好褪色(或稀释并摇动溶液使钨蓝被溶解氧氧化,其后的滴定步骤与单独用 SnCl_2 还原相同)。以二苯胺磺酸钠为指示剂,在硫-磷混合酸介质中,用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至溶液出现稳定的紫色,即为终点。



三、主要仪器和试剂

仪器 酸式滴定管、锥形瓶、容量瓶、烧杯、移液管等。

试剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1 \text{ mol/L}$ (准确称取基准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1.2258g 左右,于烧杯中加水溶解后,转移到 250mL 容量瓶中定容并摇匀)、(1+1)硫-磷混合酸、浓 HNO_3 、(1+3) HCl 、10% Na_2WO_4 水溶液(称取 10g Na_2WO_4 溶于适量水中,加 2mL ~

5mL H_3PO_4 ,用水稀释至 100mL)、10% SnCl_2 (称取 10g $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 40mL 浓热盐酸中,用水稀释至 100mL)、1.5% TiCl_3 溶液(量取 10mL 原瓶装 TiCl_3 ,用(1+4) HCl 稀释至 100mL ,现用现配)、0.2% 二苯胺磺酸钠。

四、实验步骤

准确称取 0.15g~0.20g 矿样 3 份于 250mL 锥形瓶中,加数滴蒸馏水,使矿样润湿并散开,加入 10mL 硫-磷混酸(如试样含硫化物高时,则同时加浓 HNO_3 约 1mL),盖上表面皿,在通风柜中低温加热,使矿样分解(残渣为白色或近于白色),若有带色不溶残渣,可以滴加 SnCl_2 助溶,当溶液呈现 Fe^{3+} 的浅黄色时,再稍加数滴 SnCl_2 ,使黄色刚好消失。

试样分解完全后,加已预热的(1+3) HCl 10% 30mL,加热近沸,趁热滴加 10% SnCl_2 溶液,使大部分 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,此时溶液由黄色变为浅黄色,加入 1mL 10% Na_2WO_4 溶液,滴加 1.5% TiCl_3 溶液至溶液出现稳定的蓝色(钨蓝,30s 不褪色即为稳定的蓝色)为止,加入 60mL 新鲜蒸馏水(煮沸除氧的水),放置 10s~20s,用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至溶液钨蓝刚好褪去(不计读数),然后加 5 滴 0.5% 二苯胺磺酸钠指示剂,立即用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴至出现稳定的紫色(计算读数)。

$$\rho(\text{Fe}^{2+}) = \frac{c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Fe}^{2+})} (\text{g/L})$$

操作要点:

1. 反应时加入了硫-磷混酸。其中加入硫酸是为了调节溶液的酸度。加入磷酸的目的有二:一是由于 H_3PO_4 与 Fe^{3+} 生成配合物 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^-$,降低了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电极电位,增大了突跃范围,提高了反应完全程度;二是由于生成的 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^-$ 是无色的,消除了 Fe^{3+} 在溶液中的黄色,有利于观察终点时颜色变化。

2. SnCl_2 溶液不能加过量,否则结果偏高。

3. 钨蓝是钨的低价氧化物,很不稳定。若水中溶解氧未除尽,加水后钨蓝会立即氧化而消失。

4. 还原后的 Fe^{2+} 离子在磷酸介质中极易氧化,所以在钨蓝褪色 1min 内立即滴定。放置太久会导致结果偏低。

思考题

1. 配制 $c(\text{K}_2\text{CrO}_7) = 0.06\text{mol/L}$ K_2CrO_7 标准溶液 500mL,需称取 K_2CrO_7 多少克?若将该质量的 K_2CrO_7 配成 250mL $c(1/6\text{K}_2\text{CrO}_7)$ 溶液,该溶液的浓度有多大?

【技能训练】

训练 7 - 9 Vc 含量的测定

一、训练目的及要求

1. 掌握直接碘量法测定维生素 C(Vc)含量的原理和方法

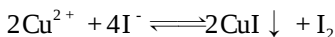
2. 掌握 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制及标定方法
3. 掌握 I_2 标准溶液的配制和标定

二、实验原理

碘量法是利用碘的氧化性和碘离子的还原性对物质进行测定的方法。直接碘法(或称碘滴定法)是利用碘的氧化性测定一些还原性物质。如 H_2S 的测定。



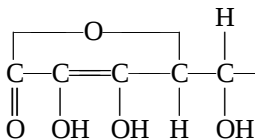
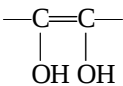
由于反应条件是在微酸性或近中性溶液中进行,因此应用受到测量条件的限制。间接碘法(或称滴定碘法)是利用碘离子的还原性,如测定铜盐中铜的含量。

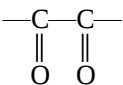


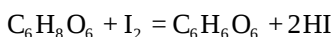
析出的 I_2 再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定。



碘量法的终点判断是根据淀粉指示剂与碘能形成深蓝色的化合物。直接碘法的终点是由无色变为蓝色,间接碘法的终点是从蓝色变为无色。

本实验中抗坏血酸()中的烯醇基()具有

还原性,能被 I_2 氧化成二酮基(),因而能用 I_2 来测定 Vc 的含量。 I_2 与维生素 C 的反应为:



三、主要仪器和试剂

仪器 酸式滴定管、量筒、移液管、烧杯、容量瓶等。

试剂 I_2 溶液 $c_{\frac{1}{2}\text{I}_2} = 0.10\text{mol/L}$ (3.3g I_2 和 5g KI 置于研钵中,将研钵移入通风橱中,加入少量水研磨,待 I_2 全部溶解后,将溶液转入棕色试剂瓶中,加水至 250mL。摇匀,放在暗处保存)。

0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(用 K_2CrO_7 标定。称取 25g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,用 1L 煮沸并冷却的蒸馏水溶解后,加入约 0.2g Na_2CO_3 ,于棕色瓶中,放在暗处保存 3 天~5 天后标定)。

0.1000mol/L K_2CrO_7 标准溶液(准确称取 1.2258g(150~180℃ 烘干 2h) K_2CrO_7 于 100mL 烧杯中,加水溶解后,定量移入 250mL 容量瓶中,稀释至刻度)。

HAc(2mol/L)、0.5% 淀粉指示剂(0.5g 淀粉以少量水搅匀,加入沸水搅匀,若需放置可加入少量 HgI_2 或 H_3BO_3 作防腐剂)、NaHCO₃、10% KI 溶液、维生素 C 片剂。

四、实验步骤

1. 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定

准确移取 25mL K_2CrO_7 3 份于碘量瓶中,加入 1mol/L H_2SO_4 溶液 20mL,20mL 10% KI 溶液,摇匀放在暗处 5min,待反应完全后,加入 100mL 蒸馏水,塞紧瓶塞,放在暗处反

应 5min 然后加 10mL 水稀释 ,用待标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至淡黄色 ,加入 5mL 淀粉指示剂 ,继续滴定至溶液出现亮绿色即为终点。计算出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度。

2. I_2 标准溶液的标定

移取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 25mL 3 份 ,分别置于 250mL 锥形瓶中 ,加水 50mL ,淀粉指示剂 2mL ,用待标定的 I_2 溶液滴定呈现稳定的蓝色 ,半分钟内不褪色 ,即为终点。计算出 I_2 溶液的准确浓度。

3. 维生素 C 的测定

称取 Vc 药片 0.2g 加入煮沸并冷却后的蒸馏水 100mL ,HAc10mL ,淀粉指示剂 2mL ,立即用 I_2 标准溶液滴定至呈现稳定的蓝色 ,平行测定 3 份后 ,计算维生素 C 的含量。

操作要点 :

① 碘具有挥发性 ,且在酸性溶液中 I^- 易被空气中的氧氧化而析出 I_2 。因此碘量法宜在碘量瓶中进行 ,避免光直接照射 ,并注意滴定时不应剧烈摇动溶液 ,以减少 I^- 与空气的接触。

② Vc 在空气中极易氧化 ,特别在碱性介质中。测定时 ,加入 HAc 使溶液呈弱酸性以减少 Vc 的氧化。

③ 碘 - 淀粉形成配合物的颜色与淀粉的结构有关 ,当淀粉中直链淀粉的含量多时 ,溶液呈现蓝色 ,当淀粉中支链淀粉含量多时 ,溶液为紫红色 ,前者比后者的灵敏度要高。

思考题

1. 碘量法的主要误差来源有哪些 ? 如何避免 ?
2. 维生素 C 的测定为什么要在 HAc 介质中进行 ?
3. 维生素 C 的测定为什么要用新煮沸的蒸馏水 ?
4. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的标定 除了用 K_2CrO_7 外 ,还可以用什么其他基准物 ?

第五节 沉淀滴定法

【本节内容】

1. 沉淀滴定法的基本原理和确定滴定终点的方法
2. 利用沉淀滴定分析法测定物质含量

一、沉淀滴定分析法

沉淀滴定法是以沉淀反应为基础的滴定分析法。适于作滴定分析的沉淀反应必须满足以下要求 :

- ① 生成沉淀的溶解度应足够小。
- ② 反应速度快 ,反应按一定的化学式定量进行。
- ③ 有准确确定理论终点的方法。

由于很多沉淀反应组成不恒定、溶解度较大、易形成过饱和溶液、产生共沉淀或没有

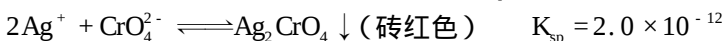
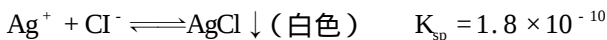
合适的指示剂等因素的限制,能够用于沉淀滴定法的反应比较少。银量法是应用比较广泛的沉淀分析方法,主要用于测定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 Ag^+ 及 SCN^- 等。

二、沉淀滴定分析法确定终点的方法

沉淀滴定终点确定是以创立者的名字命名,依所用指示剂的不同,沉淀滴定分析法分为以下几种。

1. 莫尔法(Mohr, 铬酸钾作指示剂)

在中性或弱碱性介质中,用 AgNO_3 标准溶液测定卤素化合物含量。现以测定氯离子为例,说明指示剂的作用原理。



沉淀完全后,稍过量的硝酸银标准溶液与溶液中的铬酸钾指示剂生成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀即为终点。

莫尔法测定时,要注意指示剂用量和溶液的酸度。实验证明,溶液中 CrO_4^{2-} 最适宜的浓度是 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。莫尔法测定 Cl^- 的最适宜 pH 值是 6.5 ~ 10.5。当有铵离子存在时,应控制 pH 在 6.5 ~ 7.2 之间,当 NH_4^+ 的浓度大于 0.1 mol/L 时,就不能够用莫尔法进行测定。

莫尔法可以直接测定 Cl^- 、 Br^- ,由于 AgI 、 AgSCN 沉淀具有强烈的吸附作用,所以有部分 Ag^+ 被吸附在沉淀表面,使终点变色不敏锐,误差较大。莫尔法测定 Ag^+ ,要采用返滴定法(双标准溶液),即在试液中加入过量、定量的 NaCl 标准溶液,再用 AgNO_3 标准溶液返滴定过量的 Cl^- 。

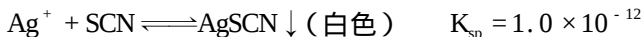
本方法的干扰来自与 Ag^+ 和 CrO_4^{2-} 能够产生微溶沉淀或配合物的阴离子,试液中存在的易水解的阳离子,以及当 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 大量存在时。

2. 佛尔哈德法(Volhard, 铁铵矾作指示剂)

(1) 直接滴定法滴定 Ag^+

佛尔哈德法的优点是滴定在酸性介质中进行,一般酸度大于 0.3 mol/L。在此酸度下,许多弱酸根离子如 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 等都不干扰滴定,因而方法的选择性高。但一些强氧化剂、氮的低价氧化物以及铜盐、汞盐等能与 SCN^- 作用生成化合物,干扰测定,必须预先除去。

测定方法是:在酸性溶液中,以铁铵矾($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$)作指示剂,用 NH_4SCN (或 KSCN 、 NaSCN)标准溶液滴定。溶液中首先析出 AgSCN 沉淀,当 Ag^+ 定量沉淀后,过量的 SCN^- 与 Fe^{3+} 生成红色络合物,即为终点。滴定反应和指示剂反应如下:



测定时,溶液的酸度一般控制在 0.1 mol/L ~ 1 mol/L 之间。指示剂(Fe^{3+})的浓度一般控制在 0.015 mol/L。由于 AgSCN 沉淀具有强烈的吸附作用,会有 Ag^+ 被吸附于其表面上,使终点过早出现,测定结果偏低。因此滴定时必须充分摇动溶液,使被吸附的 Ag^+ 及时地释放出来。

(2) 返滴定法测定卤素离子

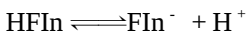
在含有卤素离子的 HNO_3 介质中,先加入定量、过量的 AgNO_3 标准溶液,以铁铵矾为指示剂,用 NH_4SCN 标准溶液返滴定过量的 AgNO_3 (双标准溶液)。由于滴定是在 HNO_3 介质中进行,所以本法的选择性较高。但是,由于 AgCl 沉淀的溶解度比 AgSCN 大,在终点后,过量的 SCN^- 将与 AgCl 发生置换反应,使 AgCl 沉淀转化为溶解度更小的 AgSCN 沉淀。即溶液中出现了红色之后,随着不断地摇动溶液,红色又逐渐消失,得不到正确的终点,使测定误差极大。

为了避免上述误差,可在 AgCl 沉淀完全之后,加入 $1\text{mL} \sim 2\text{mL}$ $1,2$ -二氯乙烷有机溶剂,用力摇动,使 AgCl 沉淀表面覆盖一层有机溶剂,这样避免了沉淀与溶液接触,阻止了 SCN^- 与 AgCl 发生转化反应。也可以将溶液煮沸,使 AgCl 沉淀凝聚,以减少 AgCl 沉淀对 Ag^+ 的吸附,滤去 AgCl 沉淀,用稀 HNO_3 洗涤沉淀,洗涤液并入滤液中,然后用 NH_4SCN 标准溶液返滴滤液中过量的 Ag^+ 。

用返滴定法测定溴化物或碘化物时,由于 AgBr 及 AgI 的溶解度均比 AgSCN 小,不发生上述的转化反应。

3. 法扬司法(Fajans - 吸附指示剂)

吸附指示剂是一种有机化合物(染料),能够被胶状沉淀的表面吸附,发生结构的改变,从而引起颜色的变化。在沉淀滴定中,利用吸附指示剂的这种性质来确定滴定终点。例如,以 AgNO_3 标准溶液滴定 Cl^- 时,用荧光黄吸附指示剂来指示滴定终点,由于荧光黄指示剂是一种有机弱酸,用 HFln 表示。它在溶液中离解出黄绿色的 Fln^- 阴离子:



化学计量点前,溶液中因有剩余的 Cl^- 存在,所以 AgCl 沉淀吸附 Cl^- 而带负电荷,荧光黄阴离子留在溶液中呈黄绿色。滴定进行到化学计量点后, AgCl 沉淀吸附 Ag^+ 而带正电荷,吸附溶液中 Fln^- 指示剂由于被吸附而发生结构改变,溶液颜色由黄绿色变为粉红色,指示滴定终点到达。指示剂颜色改变示意如下:

Cl^- 过量时: $(\text{AgCl})\text{Cl}^- + \text{Fln}^-$ (黄绿色)

Ag^+ 过量时: $(\text{AgCl})\text{Ag}^+ + \text{Fln}^- \rightarrow (\text{AgCl})\text{AgFln}$ (粉红色)

吸附指示剂可分为两类:一类是酸性染料,如荧光黄及其衍生物,它们是有机弱酸,离解出指示剂阴离子;另一类是碱性染料,如甲基紫、罗丹明 6G 等,离解出指示剂阳离子。在使用吸附指示剂时要注意以下几点:

① 吸附指示剂颜色的变化发生在胶粒沉淀的表面,因此应尽量使胶粒沉淀的表面积大些。通常在被测溶液中加入保护胶体试剂,如糊精等,以保持水样的胶体状态。

② 吸附指示剂大多是有机弱酸,为使其能在溶液中更多地离解出阴离子,必须控制溶液的酸度。如荧光黄(HFln)作指示剂时,溶液的 pH 应控制在 $7 \sim 10$,离解出来的荧光黄显黄绿色,若 $\text{pH} < 7$,大部分荧光黄指示剂以 HFln 形式存在,则不能够被卤化银所吸附,也就不能够指示终点,如图 7-9 所示。

③ 避免在强烈阳光下进行滴定操作,以避免卤化银变色而影响终点的观察。

常用的吸附指示剂见附录 8。不同的指示剂阴离子被沉淀吸附的能力不同。因此在选用指示剂时,应注意选用沉淀对指示剂阴离子的吸附力略小于沉淀对被测离子的吸附力,否则,在计量点前,指示剂阴离子就可能取代被吸附的待测离子,使滴定终点提前出



滴定终点前，AgCl 胶粒表面吸附未反应的 Cl⁻，滴定终点后，荧光黄的阴离子（FI⁻）被带正电荷的 AgCl 胶粒沉淀所吸附而显粉红色

图 7 - 9 AgCl 胶粒表面吸附示意图

现。但沉淀对指示剂离子的吸附力也不能太小，太小将使指示剂变色不敏锐，终点滞后而引入较大误差。卤化银沉淀对卤素离子和几种指示剂的吸附能力的顺序为：

$I^- > \text{二甲基二碘荧光黄} > SCN^- > Br^- > \text{曙红} > Cl^- > \text{荧光黄}$

思考题

- 1. AgNO₃ 标准溶液应使用哪一种滴定管？
- 2. NH₄SCN 标准溶液如何标定？
- 3. 莫尔法测定 Cl⁻ 时，为什么将 pH 控制在 6.5 ~ 10.5 ？

【技能训练】

训练 7 - 10 氯化物中氯的含量测定

一、训练目的及要求

- 1. 掌握 AgNO₃ 标准溶液的配制和标定方法
- 2. 掌握莫尔法测定氯离子的方法原理

二、实验原理

在中性或弱碱性溶液中，以 K₂CrO₄ 为指示剂，用 AgNO₃ 标准溶液直接滴定氯化物。若水样含有酸或碱时，可以用酚酞指示剂，以 NaOH 或 HNO₃ 调节至酚酞指示剂的红色刚好褪去。

三、主要仪器和试剂

仪器 50mL 酸式和碱式滴定管、量筒、250mL 锥形瓶、100mL 容量瓶。

试剂：NaCl 基准物剂（基准 NaCl 于马福炉中在 500 ~ 600 灼烧 0.5h，于干燥器内冷却。也可将 NaCl 置于带盖的瓷坩埚内，加热并不断搅拌，待爆炸声停止后，继续加热 15min，将坩埚于干燥器内冷却）、0.1mol/L AgNO₃ 溶液（在台秤上称取 8.5g AgNO₃，溶于 500mL 不含 Cl⁻ 的水中，将溶液转入棕色细口瓶中，置暗处保存）、5% K₂CrO₄ 水溶液。

四、实验步骤

1. 0.1mol/L AgNO₃ 溶液的标定

准确称取 0.5g ~ 0.65g 基准 NaCl 于小烧杯中 ,加水溶解 ,定量转入 100mL 容量瓶中 ,加水稀释至标线 ,摇匀。

移取 25.00mL NaCl 标准溶液于 250mL 锥形瓶中 ,加 25mL 水 ,1mL 5% K₂CrO₄ 溶液 ,在不断摇动下用 AgNO₃ 溶液滴定至白色沉淀呈现砖红色 ,即为终点。平行滴定 3 次 ,取平均值计算 AgNO₃ 溶液的准确浓度。

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{M(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V(\text{AgNO}_3)}$$

2. 试样分析

准确称取粗食盐约 2g ,置于 250mL 烧杯中 ,加水溶解后 ,转入 250mL 容量瓶中 ,加水稀释到标线 ,摇匀。

准确移取 25.00mL 试液于 250mL 锥形瓶中 ,加入 25mL 水及 1mL 5% K₂CrO₄ 溶液 ,在不断摇动下 ,用 AgNO₃ 标准溶液滴定至白色沉淀呈现砖红色 ,即为终点。平行测定 3 份 ,计算试样中氯的质量分数。

操作要点 :

① 测定天然水、自来水中氯离子含量时 ,可将 0.1000mol/L AgNO₃ 标准溶液稀释 10 倍 ,取 50 mL 水样 ,进行滴定。

② 准确分析时 ,需做空白试验。方法是 移取相当于滴定终点时体积的水 ,加入 1mL 指示剂 ,用 0.1mol/L AgNO₃ 滴定至与标定 AgNO₃ 终点时相同的颜色 ,所消耗 AgNO₃ 的量不能够大于 0.03mL ~ 0.10mL。水样消耗 AgNO₃ 的体积应为 : $V_{\text{AgNO}_3} - V_{\text{空白}}$ 。

思考题

1. 如果被测定溶液有以下情况 pH > 10.5 或 pH < 6.5 ,且有铵盐存在时 ,会出现什么情况 ?

2. 莫尔法测 Cl⁻ 时 ,加入 K₂CrO₄ 指示剂太多或太少 ,对测定有何影响 ? 滴定过程中 ,为什么要充分摇动溶液 ?

第六节 重量分析法

【本节内容】

1. 重量分析法的基本原理

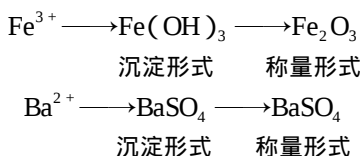
2. 重量分析法测定物质含量的基本操作

一、重量分析法概述

重量分析法是将被测定组分以某种沉淀形式 ,从试样中分离出来 ,再将沉淀洗涤、烘干、灼烧、恒重后称量 ,测定该组分的含量。

试样 $\xrightarrow{\text{溶解}}$ 试液 $\xrightarrow{\text{沉淀剂}}$ 沉淀形 $\xrightarrow{\text{过滤、洗涤、干燥、炭化、灰化、灼烧、恒重}}$ 称量形

沉淀剂分为无机沉淀剂和有机沉淀剂。有机沉淀剂的应用前景广阔,原因是有机沉淀剂得到的沉淀具有较大的相对分子质量和选择性,形成的沉淀具有较小的溶解度,并具有鲜艳的颜色和便于洗涤的结构,形成的沉淀不需要高温灼烧,只需烘干即可称量。例如 Al^{3+} 的测定,用 8-羟基喹啉作沉淀剂,沉淀为 8-羟基喹啉铝($(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$),在低温下(130°C)烘干沉淀吸附的水分就可以获得称量形($(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$),而用氨水沉淀 Al^{3+} ,沉淀为 $\text{Al}(\text{OH})_3$,要在 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下灼烧才能除去结晶水而得到称量形 Al_2O_3 。值得注意的是,沉淀后得到的沉淀形与灼烧后得到的称量形可以相同,也可以不相同。如:



二、重量法对沉淀的要求

1. 对沉淀形的要求

- ① 沉淀形应具有最小的溶解度,使被测定组分沉淀完全。
- ② 沉淀应尽可能具有颗粒较大的晶形,以减少其他杂质玷污和易于洗净沉淀。
- ③ 沉淀形应当容易转变为称量形。

2. 对称量形的要求

- ① 称量形的组成必须与化学式相符合,这是定量计算的依据。
- ② 称量形必须很稳定,不会在称量过程中吸收空气中的 CO_2 、 H_2O 等。
- ③ 称量形应具有尽可能大的摩尔质量,而被测组分在称量形中的比例应尽可能小,可以减少称量误差。

三、沉淀条件的选择

在定量测定中,为了获得准确的分析结果,要求被测组分沉淀要完全、纯净、易于过滤和洗涤。因此应根据沉淀类形的不同,选择最合适的沉淀操作条件。

1. 晶形沉淀的沉淀条件

操作要点是:稀、热、慢、搅、陈,即:

- ① 沉淀剂和被沉淀溶液要适当稀。
- ② 沉淀时应将沉淀剂和被沉淀溶液加热。
- ③ 沉淀速度要慢,操作时应注意边沉淀边搅拌。
- ④ 进行陈化。沉淀完全后,盖上表面皿放置过夜或在水浴上保温 1h 左右。陈化的目的是使小晶体长成大晶体,不完整的晶体转变成完整的晶体。

2. 非晶形沉淀的沉淀条件

对于非晶形沉淀,主要是设法破坏胶体、防止胶溶、加速沉淀微粒的凝聚,便于过滤和减少杂质吸附。非晶形沉淀的沉淀条件是:

- ① 沉淀应当在较浓的溶液中进行,减小离子的水化程度,使沉淀含水量少,体积较小,结构较紧密。
- ② 沉淀应当在热溶液中进行,这样可减小离子的水化程度,使沉淀结构紧密,促进沉

淀微粒的凝聚,防止形成胶体溶液,而且还可以减少沉淀表面对杂质的吸附。沉淀时,不断地搅拌,可以减少非晶形沉淀表面杂质吸附。

③ 沉淀时加入大量电解质。电解质能中和胶体微粒的电荷,降低其水化程度,有利于胶体微粒的凝聚。为了防止洗涤沉淀时发生胶溶现象,洗涤液中也应加入适量的电解质。通常采用易挥发的铵盐或稀的强酸作洗涤液。

④ 趁热过滤,不必陈化。因非晶形沉淀在放置过程中,会逐渐失去水分而变得更为紧密,吸附的杂质难于除去。

沉淀完全后用热水冲稀,因为在浓溶液中进行沉淀时,会增加杂质吸附量,因此沉淀后应立即加入热水充分搅拌,使被吸附的杂质离子离开沉淀表面转入溶液中。由于非晶形沉淀吸附杂质较严重,往往需要2次~3次沉淀来提高其纯净程度。

四、影响沉淀完全的主要因素

1. 同离子效应

组成沉淀的离子称为构晶离子,在难溶电解质的饱和溶液中,如果加入含有某一构晶离子的溶液,则沉淀的溶解度减小的效应称为同离子效应。

2. 盐效应

盐效应指在难溶电解质的饱和溶液中,加入其他易溶的强电解质,使难溶电解质的溶解度比同温度时在纯水中的溶解度增大,这种使沉淀溶解度增大的现象称为盐效应。

在沉淀重量法中,由于沉淀剂加入量过多,会存在盐效应、配位效应等情况,沉淀的溶解度增大。所以,通常情况下,对烘干或灼烧过程中易挥发除去的沉淀剂,可以过量50%~100%,对不易挥发或灼烧除去的沉淀剂,则以过量20%~30%为宜。

3. 酸效应

酸度对沉淀溶解度的影响比较复杂,溶液酸度对不同类型沉淀的影响不一样。对于强酸盐沉淀,如 AgCl 等,酸度对沉淀的溶解度影响较小;对于弱酸盐沉淀,受溶液的酸度影响较强,如 CaC_2O_4 、 CaCO_3 、 MgNH_4PO_4 等,要求沉淀时的酸度应尽量控制低一些。

4. 配位效应

配位效应是指在进行沉淀反应时,溶液中存在能与构晶离子形成可溶性配合物的配位剂,使沉淀向溶解方向进行,影响了沉淀的完全程度。

5. 其他因素的影响

影响沉淀完全程度的另外一些因素还有:沉淀时体系的温度、沉淀所用的溶剂、形成沉淀颗粒的大小以及沉淀的析出态等。

五、影响沉淀纯度的一些因素

1. 共沉淀现象

共沉淀指当沉淀析出后,溶液中一些可溶性组分被沉淀带下来混入沉淀中。共沉淀主要有以下3种原因:

① 表面吸附。沉淀表面吸附杂质质量的多少与杂质浓度、沉淀的总表面积、溶液温度有关。降低杂质浓度、减小沉淀总表面积(沉淀颗粒越大,总面积就越小)、升高溶液温度都可减少表面吸附。

- ② 生成混晶。当杂质离子半径与构晶离子半径相近、电荷又相同 ,就极易生成混晶。
- ③ 吸留。吸留是指在沉淀过程中 ,特别是沉淀剂加入过快时 ,沉淀迅速长大 ,使得吸附在沉淀表面的杂质离子来不及离开 ,而被包夹在沉淀内部的现象。可利用重结晶进行纯化。

2. 后沉淀现象

后沉淀是指沉淀析出后 ,在陈化过程中 ,溶液中本来不能生成沉淀的某些杂质离子 ,慢慢地在沉淀表面上沉淀出来。因此要注意陈化时间。

六、重量法结果的计算

在重量分析中 ,由于获得的称量形和待测定组分的形式不同 ,需要把称量形的质量通过换算因数(F)换算为待测定组分的质量 ,见下表。换算因数 F 的计算表示为：

$$F = \frac{\text{待测定组分的摩尔质量}}{\text{称量式的摩尔质量}}$$

待测定组分	称 量 形	换算因数
Cl ⁻	AgCl	$M_{\text{Cl}} / M_{\text{AgCl}} = 0.2474$
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	$2M_{\text{MgO}} / M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 0.3622$

由所称量的试样的质量 m_s、称量形质量 m ,换算因数 F ,求得待测定组分的质量分数

$$\omega = \frac{mF}{m_s} \times 100\%$$

思考题

- 1. 重量分析法应选用哪种滤纸？
- 2. 影响沉淀形成的主要因素有哪些？
- 3. 要想提高沉淀的纯度 ,可以采取哪些措施？
- 4. 有机沉淀剂有什么特点？

【 技能训练 】

训练 7 - 11 BaCl₂ · 2H₂O 中钡含量测定

一、训练目的及要求

- 1. 学习重量分析法的原理
- 2. 掌握测定 BaCl₂ · 2H₂O 中钡的含量的方法
- 3. 熟悉晶形沉淀的制备、过滤、洗涤、分离、烘干、炭化、灰化、灼烧、恒重等操作技术

二、实验原理

Ba²⁺ 与 SO₄²⁻ 作用 ,生成微溶化合物 BaSO₄ 沉淀。沉淀经陈化、过滤、洗涤干燥、炭化、灰化、灼烧并恒重后 ,以 BaSO₄ 形式称量 ,得到试样 BaCl₂ · 2H₂O 中钡的含量。

要获得大颗粒的晶形沉淀,应在酸性、较稀的热溶液并不断搅拌下缓慢地加入沉淀剂,沉淀剂一般为热、稀 H_2SO_4 , H_2SO_4 可以过量 50% ~ 100%,因为在灼烧 BaSO_4 时, H_2SO_4 可以挥发除去。沉淀完成后还需陈化。

三、主要仪器和试剂

仪器:瓷坩埚 25mL 2 个 ~ 3 个、烧杯、定量滤纸(慢速或中速)、沉淀帚、玻璃棒、玻璃漏斗及漏斗架等。

试剂:1mol/L 和 0.1mol/L H_2SO_4 、2mol/L HCl 、2mol/L HNO_3 、0.1mol/L AgNO_3 、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

四、实验步骤

1. 坩埚的恒重

“恒重”指相邻两次灼烧后的称量差值不大于 0.4mg。首先用稀盐酸等溶剂洗净坩埚、晾干或烘干。在坩埚和盖上编号。将坩埚及坩埚盖一起放入高温炉(与灼烧沉淀时相同温度)中进行灼烧。第一次灼烧约 40min ~ 45min,取出,当坩埚红热退去后,放入干燥器冷至室温称量。然后进行第二次灼烧,约 15min ~ 20min,再于干燥器中冷至室温,再称量。如此重复直至恒重。

2. 沉淀的制备

准确称取 0.4g ~ 0.6g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试样 2 份,分别置于 250mL 烧杯中,加入约 100mL 水,3mL 2mol/L HCl 溶液,搅拌溶解,加热至近沸。

另取 5mL ~ 6mL 1mol/L H_2SO_4 2 份于 2 个 100mL 烧杯中,加水 40mL,加热至近沸,趁热将 2 份 H_2SO_4 溶液分别逐滴地加入到上述 2 份钡盐溶液中,并用玻璃棒不断搅拌,直至 2 份 H_2SO_4 溶液加完为止。待 BaSO_4 沉淀下沉后,检查沉淀是否完全。方法是:在上层清液中加入 1 滴 ~ 2 滴 0.1mol/L H_2SO_4 溶液,仔细观察是否出现浑浊,若出现浑浊,则应继续滴加一些沉淀剂,使沉淀完全。

盖上表面皿(切勿将玻璃棒拿出杯外),放置过夜陈化。也可将沉淀放在水浴或沙浴上,保温 40min 陈化。

3. 沉淀洗涤和分离

用稀 H_2SO_4 (用 1mL 1mol/L H_2SO_4 加 100mL 水配成)洗涤沉淀 3 次 ~ 4 次,每次约 10mL,用慢速或中速滤纸以倾泻法过滤。将洗涤后的沉淀转移到滤纸上,再用沉淀帚由上到下,将粘在烧杯壁的沉淀擦拭下来,再用折叠滤纸时撕下的小片滤纸擦拭烧杯内壁,并将此小片滤纸放在漏斗中。再用稀 H_2SO_4 淋洗沉淀 4 次 ~ 6 次,直至洗涤液中不含 Cl^- 为止。检查 Cl^- 的方法是:用试管收集 2mL 滤液,加 1 滴 2mol/L HNO_3 酸化,再加入 2 滴 AgNO_3 ,若无白色浑浊产生,表示 Cl^- 已洗净。

4. 沉淀的灼烧和恒重

用扁头玻璃棒将滤纸边挑起,向中间折叠,使其将沉淀盖住。再用玻璃棒轻轻转动滤纸包,以便擦净漏斗内壁可能粘有的沉淀。将滤纸包折叠好。

① 烘干。将折叠好的沉淀滤纸包置于已恒重的瓷坩埚中,滤纸的三层部分向上,以利烘烤。采用煤气灯进行烘干时,瓷坩埚倾斜放置在泥三角的一边上,坩埚口朝泥三角的

顶角。

② 炭化指将烘干的滤纸包烘烤成炭黑色,灰化是把炭黑状的滤纸包灼烧成灰白色。烘干、炭化、灰化所用的火焰温度应由弱到强,前两步要用弱火,炭化后加大火焰,采用强火。如图 7-10 所示。

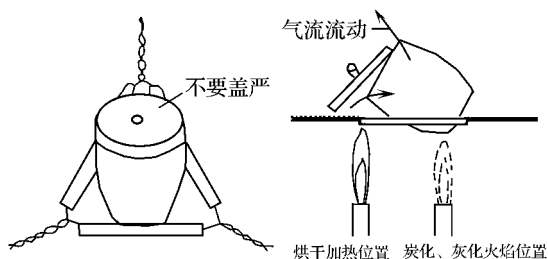


图 7-9 沉淀在坩埚中烘干、炭化、灰化

③ 恒重沉淀。将盛有灰化好沉淀的坩埚盖上坩埚盖(应留有缝隙),放入高温炉灼烧至恒重。计算 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 Ba 的含量。

操作要点:

- ① 炭化时如遇滤纸着火,要立即用坩埚盖盖住,使坩埚内的火焰熄灭。
- ② 烘干、炭化、灰化时,注意坩埚盖不能盖严。
- ③ 灼烧时,要不时用坩埚钳转动瓷坩埚,使坩埚受热均匀。
- ④ 在电炉上进行烘干、炭化、灰化时,坩埚要直立,坩埚盖不能盖严。

思考题

1. 当用 BaSO_4 重量法测定 SO_4^{2-} 时,沉淀剂为 BaCl_2 , BaCl_2 是否可以过量 50% ~ 100%? 其原因是什么?
2. 为什么要在稀、热并不断搅拌下逐滴加入沉淀剂?
3. 晶形沉淀为什么要陈化?
4. 什么叫倾泻法过滤?洗涤沉淀时,为什么洗涤液或水的用量要遵循少量多次的原则?
5. 什么叫灼烧至恒重?

第八章 原子发射光谱分析法

【本章内容】

1. 原子发射光谱分析法的原理

2. 原子发射光谱法的实验技术

光谱分析是仪器分析法中历史悠久的一种成分分析技术。它的历史可追溯到 200 年前,在分光计中发现火焰中的钠黄线。到 1860 年证明了光谱线是元素而不是化合物所产生的。光谱技术的应用在元素发现及定性、定量分析等方面都得到快速发展。光谱学理论的发展,对现代量子理论起到推动作用。在 1960 年后,随着原子发射光谱仪制作技术的提高,激光光源、等离子体光源等新技术的应用,使分析性能有了显著的提高,成为成分分析中最通用的多元素分析技术。

使样品蒸发、气化并激发发光,所发的光经棱镜或衍射光栅构成的分光器分光,得到按波长序列排列的原子光谱。测定原子光谱线的波长及强度,确定元素的种类及其浓度的方法称为原子发射光谱分析(AES)。

AES 法能够用微量的试样同时进行数十种元素的定性和定量分析。直接分析固体试样时,多数元素的灵敏度接近 $1\mu\text{g/g}$,对液体试样能检出浓度为 1ng/mL 的待测元素。此法对微量成分的分析很有用。试样可以是固体、气体或液体,并且任何化合物都能进行分析,原子发射光谱应用的领域非常广泛。

第一节 基本原理

在通常温度下,原子处于最低能量的基态,在激发光源的作用下,原子获得足够的能量,外层电子由基态跃迁到不同的激发态,处于激发态的原子不稳定,它的停留时间不超过 10^{-8}s ,当它跃迁回基态或较低激发态时,发出不同波长的辐射。由最低激发态跃迁回基态发射的谱线称为共振线(最后线),一般为谱线强度最强线。

每种元素都具有特征谱线,根据特征谱线出现与否,进行定性分析。

谱线的强度与基态原子数成正比。在特定条件下,基态原子数与试样中被测元素的浓度成正比,据此可进行定量分析。

原子发射光谱分析主要由光源(激发装置)、分光系统(光谱仪)和测光系统(检测器)3 部分构成。

一、光源

光源的作用就是提供能量使试样中的组分蒸发离解为气态原子,然后使这些气态原子激发,使之产生特征光谱。

激发光源对发射光谱分析的准确度、精密度及检出限影响很大。激发试样发光的光源一般是电弧放电或火花放电光源。20 世纪 80 年代出现了电感耦合等离子体光源。

1. 电弧放电

直流电弧以直流电作电源(如图 8-1 所示),试样装在石墨电极的孔穴里,电极隙间产生电弧使试样蒸发、原子化和激发。它产生的蒸发温度高,弧焰温度大约在 4000K ~ 7000K 之间,能激发 70 种以上的元素,试样的蒸发量较大,有利于难融化合物的蒸发,适于痕量元素的定性分析和半定量分析,具有较高的灵敏度。但重现性差,激发能低。

交流电弧以交流电为电源,多用 110V ~ 220V 的低工作电压,有比较大的电流。蒸发温度比直流电弧低,但激发温度高,且放电稳定性好。

电弧放电做光源,电弧中的元素不能均匀地蒸发,易挥发的元素先气化并激发发光,难挥发的元素在电弧温度升高后才气化、激发发光,由此产生分馏现象,加之电弧柱中的化学成分分布是不均匀的,以及弧柱晃动不稳定等问题的存在,测定的重现性差。电弧光谱法目前主要应用于高纯材料和矿石分析中。

2. 火花放电

火花放电光源用于导电的金属及合金试样的分析,样品本身作自电极,对电极用另一支样品,或用高纯石墨电极,用高压电场的能量产生火花放电,能量高,易产生离子光谱。其特点是试样的蒸发量比较小,因而灵敏度不很高,但激发温度高,一般可达 10000K 以上,能使难激发元素激发发光,放电较易控制而且较稳定,精度也比电弧的激发方法优越。高压火花的亮度小,光谱背景较大,不适于痕量分析。

3. 等离子体炬光源

在电感耦合等离子体光谱中详述。

二、分光系统

分光系统的作用是把来自光源的不同波长辐射进行分光,使其按波长顺序进行排列而得到有秩序的光谱。完成这项工作的是仪器的准光系统和色散系统,即光谱仪。

棱镜光谱仪、光栅光谱仪都是由准光系统、色散系统和投影系统构成。两者都是以感光板为检测器。光源发出的光通过狭缝、棱镜或光栅、凹面镜成像于感光板上形成光谱的像。只是色散元件分别为棱镜和光栅。光电直读光谱仪结构相似,不同之处在于光谱的成像面设置在出射狭缝上,选择待测元素的谱线,由光电倍增管代替感光板测光。

三、测光系统(检测器)

测光系统的作用是对光谱进行测定记录。

早期的原子发射光谱仪采用感光胶片将原子的各条发射谱线记录下来(照相测光),因此也称摄谱仪。中期采用光电倍增管测光。现代先进的检测系统则采用阵列检测器。这几种方法各有特点,都沿用至今。

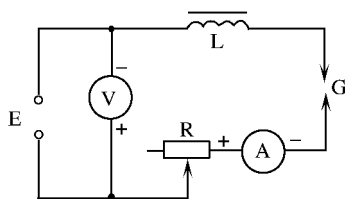


图 8-1 直流电弧发生器

E—电源; V—电压表;
R—电阻箱; A—电流表;
L—整流器; G—电极。

1. 摄谱(照相)法

摄谱法是指将分析试样的光谱线照在感光板或胶片上,测定原子光谱线的波长确定元素的种类。根据感光板上的谱线黑度求出谱线的强度。照相法能在很宽的波长范围将谱线一起记录下来。

对照相感光板测光,利用测微光度计分别测定感光板或底片上透过被辐射线感光而变黑部分的光强 I_A 和透过未感光部分(背景)的光强 I_{BG} ,则谱线强度的量度值——黑度值(S)为

$$S = \lg \frac{I_{BG}}{I_A} \cdot \lg It^p$$

式中 t 为曝光时间, r 为感光板乳剂的反衬度, p 为与感光板有关的数值。

定性分析是要测定谱线的位置,而定量分析则是要测定谱线的黑度。根据谱线的黑度与该元素浓度之间的关系计算出被分析元素的浓度。

照相法是传统法,测定结果比较直观,易于保存。缺点是操作繁琐费时、作定量分析时误差大。

2. 光电倍增管测光法

此法是指在光谱线的焦面上排列光电倍增管,对它受光后产生的光电流进行一定时间的积分,得到谱线强度信号的方法。

光电倍增管受光后产生的电流信号,通过对电容器充电,进行一定时间的积分,然后将累积的电荷变成电压信号放大记录下来。分析元素(A)与内标元素(S)的谱线强度比 I_A/I_S 等于电压比 V_A/V_S 。求得积分电容器充电电压比,即可进行定量分析。

光电倍增管测光法应用于光电直读发射光谱仪上,常用于生产过程中的快速定量分析。

3. 阵列检测器

阵列检测器包括光敏二极管阵列、电荷耦合检测器和电荷注入检测器等。

自动扫描的线性硅光敏二极管阵列可使用 1024 个二极管,工作温度在 -10°C 以下。

电荷耦合检测器(CCD)和电荷注入检测器(CID)中,由光子产生的电荷被收集储存在金属—氧化物—半导体电容器中,从而可以准确快速地进行像素寻址。现在这几种检测器也已应用于等离子体发射光谱仪上,前景很好。

阵列检测器的主要优点是可同时测量多个光谱,多元素同时分析,元素相互干扰小,光谱分辨率高,灵敏度高,同时校正背景,可记录瞬间变化的信号和快速给出定性和定量结果。

第二节 实验技术

发射光谱分析设备的成套性强,除前面已叙述的光源部分外还包括摄谱仪、光谱投影仪、测微光度计、阿贝比长仪及暗室设备等。

根据色散元件的不同,可以分为棱镜摄谱仪和光栅摄谱仪。下面仅介绍目前使用最广泛的光栅摄谱仪。

一、光栅摄谱仪用衍射光栅作色散元件

光栅可以用于几纳米到几百微米整个光谱区域 ,光栅摄谱仪比棱镜摄谱仪有更高的分辨率 ,且色散率基本与波长无关 ,更适合谱线复杂元素的分析。由于光栅刻划技术不断提高 ,它的应用日益广泛。

1. 光栅分光原理

光栅是由许多平行地排列在光学面上等距离、等宽度的刻槽组成。光栅的色散原理是以光的衍射现象和干涉现象为基础的。如果一束均匀的平行光照到光栅的主截面 ,光波就在每条刻槽上产生衍射。每条刻槽的衍射光又互相干涉。干涉的结果 ,光程差与入射光波长成整数倍的光束互相加强 ,获得亮条纹——谱线。光栅方程式为：

$$d(\sin\theta + \sin\varphi) = k\lambda$$

式中 θ 为入射角 φ 为衍射角 d 为光栅常数 ,即相邻两刻槽间的距离 k 为光谱级 λ 为波长。

不同波长的光入射角相同 ,衍射角不同。波长短 ,衍射角小 ;波长长 ,衍射角大。光栅把不同波长的光衍射到不同方向上 ,获得光谱。

2. 光栅摄谱仪的分辨率

$$R = kN$$

由式可见 ,光栅的分辨率与其刻槽总数 N 成正比。

光栅所衍射的光能量中 ,对不同波长不是均匀分配的 ,这由光栅刻槽线的微观形状决定。某个波长的光 ,当它在刻槽工作面上的反射方向与它从光栅上衍射的方向相同时 ,这个波长称为“闪耀波长” ,这个波长相应谱线的相对强度比其他所有波长都大。

二、国产 WP - 1 型平面光栅摄谱仪

1. 光学系统

其光学系统是采用垂直对称式装置 ,如图 8 - 2 所示。由于光路对称 ,谱面中央的彗差和像散都可以减小到忽略不计的程度。使用球面反射镜作为准直物镜和摄谱物镜 ,不产生色差 ,谱面平直。垂直对称装置的球面反射镜尺寸小 ,仪器结构紧凑。在垂直对称平面光栅装置中 ,使光栅绕通过光栅刻划面的垂直轴转动 ,可方便地改变摄谱范围 ,使用方便。

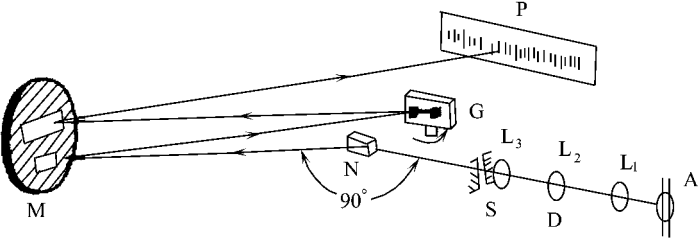


图 8 - 2 WP - 1 型平面光栅摄谱仪光学系统

A—电极架(光源) ; L_1 、 L_2 、 L_3 —透镜组 ; D—中间光阑 ; S—狭缝 ; N—光栅 ;
M—球面反射镜 ; G—反射镜 ; P—光谱焦平面。

2. 仪器操作

① 中心波长调节。光栅转角与光谱板中心波长 λ 的对应关系在仪器前方暗盒下的小窗中显示,每格 200Å,数字表示 $\times$ 千 Å,在调节鼓轮上有读数,可精确调节光谱板中心波长至 1Å。

② 电极架调节。试样激发在电极间进行,电极用金属夹固定在电极架上,电极通过导线与电源接通,电极的位置可以上下、前后、左右移动。

③ 照明系统调节。其作用是使光源发出的光汇聚成一束平行光进入狭缝,使狭缝的各点照度均匀。通常采用三透镜组照明系统,光源 A 被第一聚光镜 L_1 成一放大像于靠近第二聚光镜 L_2 前面的中间光阑 D(即遮光板)上,再由狭缝前第三透镜 L_3 成一放大像于准直镜上。由于光源在中间光阑上成一放大像,所以利用中间光阑对光或截取光源的某一部分是很方便的,并可以遮挡灼热电极头投影。光源第二次成像于准直镜上,可以在狭缝上得到均匀照明。 L_2 可以消除狭缝前的渐晕现象。第三透镜可以消除仪器内的渐晕现象。 L_1 前面安有一石英片,以免燃弧时熔融物飞溅到透镜上,使光谱底片上出现横的纹路。

④ 狭缝调节。通过狭缝上方手轮调节狭缝宽度,元素定性分析选用较窄的缝宽,得到清晰的谱线。定量分析适当加宽狭缝,使谱线具有一定的强度。选用不同中心波长时,谱线倾斜度不同,通过调节测微器改变狭缝的倾角,使谱线平行板移方向。调节狭缝焦距,得到清晰、均匀的谱线。狭缝上若有灰尘,可开大狭缝,用削锐的火柴棒沿一个方向擦拭,以清除缝口的污物。不摄谱时,盖好狭缝盖,避免灰尘沾污。

⑤ 哈特曼光阑调节。哈特曼光阑位于第三透镜和狭缝之间,用于控制狭缝,使在光谱板上得到不同高度、不同位置的光谱。图 8-3 为光栅摄谱仪上的哈特曼光阑盒的正面图。哈特曼光阑刻制在圆形薄板上,与阶梯减光器、照明系统的第三透镜一起密封在狭缝前的圆盒内。

拍摄并列光谱的光阑(A部)有对应于狭缝不同位置的 1mm 高的 9 个孔。拍摄比较光谱的光阑(B部)也有 9 个孔,其中 2、5、8 三个孔拍摄铁光谱,其余各孔分别拍摄试样光谱。作定性分析时,每个试样光谱旁都有一条铁光谱可供查谱。拍摄不同高度光谱的光阑(C部),有 0.5、1、2、4、6、8、10 等 7 个孔。

作定性分析时,每摄一次谱,移动一次光阑位置。定量分析时,每更换一个样品,应移动暗盒位置。

哈特曼光阑转盘上还装有阶梯减光板,它是在石英基片上用真空镀膜法蒸镀成三阶或九阶透明度不同的区域构成。其作用是使进入光谱仪的光能量按一定比例减弱,逐渐改变底板的曝光量,以便制作光谱底板的乳剂特性曲线。

⑥ 暗盒位置调节。暗盒是放置感光板的,感光板的尺寸是 90mm $\times$ 240mm,感光板装入暗盒后,装载摄谱仪上,用偏心轮夹紧。摄谱前抽出暗盒挡板,光谱干板的乳剂面朝向光路。用板移装置移动暗盒位置至合适处。

⑦ 自动曝光控制器的使用。选择好预燃和曝光时间,按光谱高度选好板移步进距离,打开电源开关,电极架上的对光灯亮,进行电极安装和调节,并观察遮光板上电极成像

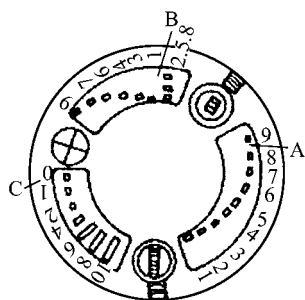


图 8-3 哈特曼光阑盒圆片

- A—拍摄并列光谱的光阑；
- B—拍摄比较光谱的光阑；
- C—拍摄不同高度光谱的光阑。

的位置,按下工作按钮,预燃开始(对光灯熄,光源激发,预燃指示灯亮),一定时间后,预燃结束,曝光开始(快门打开,曝光指示灯亮);再经一定时间,曝光结束,光源停止激发,快门关闭,板移自动步进一次,一次摄谱结束。

三、WTY 型光谱投影仪

摄谱仪拍摄的光谱干板放在光谱投影仪上,放大 20 倍,与标准光谱图或已知物质光谱比较,进行光谱定性分析和半定量分析。

1. 仪器结构

仪器结构如图 8-4 所示。白色投影屏装在仪器底座的一个向外延伸的平面上,底座后半部装一个三角座架,上面架有工作台。工作台的纵向、横向移动由手轮来完成。调整透镜及标记设备安装在固定于平面反射镜支架上的镜座上。照明灯泡插在一个能使灯泡作前、后、左、右、上、下调节的灯座内,仪器的上面有一个遮光罩,并在其周围挂有黑布帘,使仪器能在光线明亮的房间工作。

2. 使用方法

光谱板放在工作台上,乳胶面向上,长波在左边。用弹簧片夹住,光源的光线通过非球面聚光镜,经反射镜将光线转折,由聚光镜组射向光谱底板,使光谱底板上直径为 15mm 的面积得到均匀照明。投影物镜组使被均匀照明的光谱线经过棱镜的转向,再由平面反射镜反射,最后投影于白色投影屏上。投影物镜组、中透镜能上、下移动,使仪器的放大倍数可在 19.75 ~ 20.25 的范围内进行调整。用手轮 13 调节谱线的清晰度。通过纵向 15 和横向 14 驱动手轮寻找需要的谱线。

3. 谱线定位和打印

光谱板上所测定的谱线,用手轮 14、15 移到投影屏的中心红线,然后按下标记设备,打出长形记号,以便进行测定。

使用完毕,关上电源,盖上反射镜盖。

四、国产 9W 测微光度计

测微光度计用来测量光谱板上谱线的黑度,进行定量分析。

仪器由光源、聚光镜组、工作台、测量物镜、硒光电池和检流计以及各部分操作手轮组成。

五、光谱底板的选择和暗室处理

1. 光谱底板的选择

光谱底板是摄谱法进行光谱分析的主要材料之一。它是将感光乳剂涂布在玻璃片基上做成的,用来记录试样光谱。

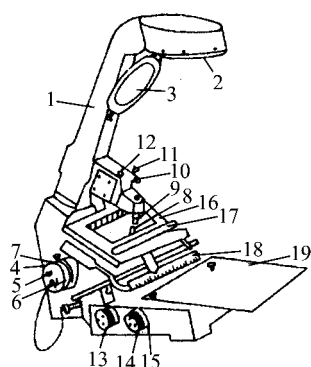


图 8-4 WTY 型光谱投影仪

- 1—平面反射镜支架;2—平面反射镜;
- 3—平面反射镜盖;4—灯座;5—灯丝
- 上下移动调节;6—灯丝清晰度调节;
- 7—灯座固定螺丝;8、9—调节螺丝;
- 10—辅助透镜;11—标记设备;
- 12、13—谱线清晰度手轮;14—底片
- 左右移动手轮;15—底片上下移动
- 手轮;16—工作台;17—垫板;
- 18—标尺;19—白色投影屏。

感光板的分类以乳剂的性能为基础,即灵敏度、反衬度和分辨率。灵敏度指乳剂感光能力的大小,反衬度指黑度随曝光量变化的程度,分辨率体现单位长度板面可以清楚展现的波长数。

根据乳剂对不同波长光的敏感性,分为紫外 I、II 型、黄快型、红快型等。

2. 暗室处理

显影的实质是还原作用,即把曝过光的卤化银还原成金属银,不同的灰度体现曝光量的差异。

显影液由显影剂、促进剂、保护剂和抑制剂组成。米吐尔和对苯二酚为常用的显像剂。无水亚硫酸钠保护显影液不被氧化。无水碳酸钠可调节氢离子浓度,促进显影。溴化钾能抑制雾翳产生。

定影的作用是把未还原的卤化银溶解掉。硫代硫酸钠(海波)可与卤化银形成可溶性的硫代硫酸银配合物而溶去。明矾是坚膜剂,醋酸用来中和从显影液中带来的碱,抑制继续显影。

显影液和定影液配方如下:

显影液:水(35 ~ 45)700mL;米吐尔 1g;无水亚硫酸钠 26g;对苯二酚 5g;无水碳酸钠 20g;溴化钾 1g,加水至 1000mL。

定影液:水(35 ~ 45)650mL;海波 240g;无水亚硫酸钠 15g;冰醋酸(98%)15mL;硼酸 7.5g;硫酸铝钾 15g,加水至 1000mL。

各种试剂需按上述顺序先后加入,一种试剂溶解后再加入下一种试剂。

第三节 定性、定量分析

一、定性分析

光谱定性分析是根据某元素的特征谱线是否出现来判断试样中某元素的存在。有些元素光谱比较简单,多数元素的光谱比较复杂。每种元素可以发射多条谱线,谱线强度有强有弱,分析时一般选用最灵敏线(谱线强度最大的谱线),另外谱线的强度与被测试样中的元素浓度有关。当元素浓度降低时,有些谱线将消失,最后消失的谱线为最灵敏线。定性分析时,并不要求对元素的每条谱线都进行鉴别,一般只需根据 2 条 ~ 3 条元素的灵敏线就可确定该元素的存在与否。

当谱线之间存在干扰,或被分析元素浓度足够高时,可以选用次灵敏线。

1. 标准谱图比较法定性

光谱线的波长仅仅取决于元素的种类而与其存在状态无关,是固定不变的。将试样用适当的方法激发发光,所得到的光谱线与铁的标准波长比较,从它的位置可以推断某被测元素存在与否。

铁谱线有 5000 多条,对铁谱线进行精确测量,做出了铁的标准谱图,把各元素用作分析线的灵敏线、次灵敏线、特征谱线组等,按其波长顺序分插在标准光谱图的相应位置上,制成了元素标准发射光谱图,如图 8 - 5 所示。

将试样光谱与标准光谱比较。如能找到试样中未知元素的至少 2 条以上的谱线与标

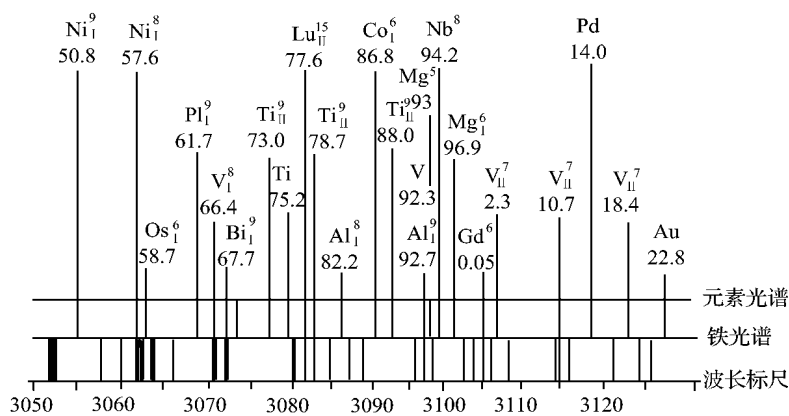


图 8 - 5 元素标准光谱

准光谱图中某元素相应谱线重合,则试样就可能存在此元素。若有干扰,分别查找分析元素的灵敏线和干扰元素的谱线核对。若仍难排除干扰,则进一步比较分析元素和干扰元素的谱线强度来确定。本法适合于元素的全分析。

2. 利用纯样品比较法定性

本方法是进行指定几个元素的定性,若容易找到相应元素的纯样品,则把试样和纯样品在同一块感光板上并列摄谱,然后比较它们的光谱图,即可确定试样中是否存在指定的元素。

二、定量分析

1. 定量的基础

谱线的强度与试样中被测元素的浓度有关,可以根据谱线的强度确定元素的含量。在一定的条件下,谱线强度和元素含量关系如下:

$$I = AC^b$$

式中 I——被测元素谱线强度;
A——常数;
C——被测元素的含量;
b——自吸收系数。

常数 A 与试样的组成、蒸发和激发过程等因素有关。自吸收系数 b 与谱线自吸收性质有关,自吸收系数越大, b 值越小,当待测元素浓度很低时,谱线无自吸收, b=1。

实验条件一定,被测元素浓度在一定范围内,谱线的强度与待测元素的浓度成线性关系。但此方法受实验条件限制,如光源波动影响较大,因此根据谱线的绝对强度进行定量分析不能得到准确结果,在实际工作中应用很少。

2. 相对强度法

为消除工作条件变化对实验结果的影响,常采用内标法。根据待测元素光谱线的强度与已知浓度的标准试样的光谱线进行比较的结果,可以测得未知试样中待测元素的浓度。

在用摄谱法的实际定量分析中,在显影定影后的感光板或胶片上,选定分析线与相应

的内标线,用测微光度计测定谱线的黑度。

通常采用黑度比较法进行测定,即在同一块感光板或胶片上摄取必要数量的标准系列,求得光谱线对的黑度差 ΔS ,黑度差 ΔS 与分析元素谱线强度关系为:

$$\Delta S = \lg \frac{I_{BG}}{I_A} - \lg \frac{I_{BG}}{I_S} = \lg \frac{I_S}{I_A}$$

式中 I_A 、 I_S 、 I_{BG} 分别为分析线、内标线、未曝光的背景强度。

根据 $I = AC^b$, 则

$$\Delta S = b \lg C + \lg A$$

绘制 $\Delta S \sim \lg C$ 的关系曲线,根据测定的谱线黑度,求得待测定元素的浓度。

3. 基体干扰及消除

谱线的强度与试样的组成、蒸发、原子化、激发、电极材料等条件有关,而且共存元素也影响被测元素的谱线强度,后者的干扰称为基体效应。实验中,主要考虑的干扰是基体效应。

试样组成越复杂,基体效应越显著,分析误差越大。主要原因是在激发过程中,试样组成的变化引起激发温度的变化。为消除干扰,通常在基体中加入光谱缓冲剂或光谱载体。

4. 试样引入激发光源的方法

(1) 固体电极法

金属或合金自身导电,通常直接制成电极激发,称为自身电极。此种方法简单快速,重现性好。

(2) 粉末法

通常把非导体的固体试样制成粉末,装入辅助电极(如石墨电极)小孔中作为激发光源的下电极,用电弧的高温使试样蒸发到弧焰中激发产生光谱。

(3) 溶液法

把液体试样或固体试样制成溶液,借助雾化器以气溶胶形式引入光源(如 ICP 光源)中激发,或把试样溶液预先滴在石墨电极平头(或凹槽)中,干燥后用电弧法激发。

三、电感耦合等离子体发射光谱

等离子体(Plasma)是氩气流经等离子炬管时,高频电流感应产生的电磁场使氩气电离,形成一种电离的气体,它是电的导体,其动力学行为受电磁力支配,含有电子和正离子,两者的浓度处于平衡状态,且正负电荷相等,所以称为等离子体。

电感耦合等离子体(Inductive Coupled Plasma, ICP)发射光谱实际上就是采用电感耦合等离子体炬为光源的发射光谱。它基于物质在高频电磁场所形成的高温等离子体中,有良好特征谱线发射,进而实现对不同元素的测定。它具有检出限低、重现性好、分析元素多、基体效应小等特点。

1. 光源

电感耦合等离子体(ICP)光源主要由高频发生器和等离子体炬管组成,如图 8-6 所示。

(1) 高频发生器

对高频发生器的要求是:振荡频率 27MHz ~ 50MHz,输出功率 0.7kW ~ 5kW,频率和功率有足够高稳定性。

(2) 等离子体炬管

等离子体炬管一般都由同心的 3 层石英管构成。外管通入 (10 ~ 20)L/min 氩气,以维持等离子体并防止石英受热熔化,称为冷却气,以切线方向引入。中间管通入 (0.5 ~ 1.5)L/min 氩气以形成等离子体,称为辅助气。内管通入 (0.5 ~ 1)L/min 氩气作为载气用于进样。载气的流量、流速的大小对 ICP 的分析性能影响极大。

3 层同心石英管放在感应线圈内,当高频电流通过感应线圈时,在炬管的轴线方向形成高频磁场。此时若向炬管内导入气体,并用微电火花引燃,气体立即产生带电离子,这些带电离子达到气体导电时,产生一股垂直于炬管轴方向的环形涡流,它在瞬间内使气体达 10000K 高温,在管口形成火炬状等离子体,测试液雾化后由载气带入等离子焰炬,蒸发激发产生光谱。

2. 进样装置

ICP 使用最多的是溶液气溶胶进样方法。电弧和火花光源中常用的固体和粉末进样技术,在 ICP 中难以使用。

等离子体发射光谱的进样装置由雾化器和雾室组成,用以产生试液的气溶胶输入等离子体炬管中心管。

一般要求雾化器能够采用较低的载气流量(如 0.5L/min ~ 1.0L/min),雾化的体积不能太大,否则会产生信号记忆效应。雾化器的结构应尽量防止试液干渣的沉积。雾室的形状应利于载气流平稳地进入炬管,不留死体积,并有利于废液的顺利排出。气动雾化器的载气流量过高会降低谱线强度,不应超过 1L/min。

雾化器种类很多,有气动雾化器、超声波雾化器、高压雾化器等。

雾室有双管雾室、单管雾室、加热雾室等。

3. 分光系统和检测系统

分光系统和检测系统与前面介绍的相同。采用中阶梯光栅分光系统,并配备阵列检测器构成的 ICP - AES 仪,是比较新型的光谱仪。

4. ICP - AES 测量的主要参数

高频功率 0.7kW ~ 1.2kW(水溶液样品) 1.4kW ~ 1.8kW(有机试液);

载气流量:(0.5 ~ 1.0)mL/min(Ar);

冷却气:(8 ~ 15)L/min(Ar);

辅助气:(0.5 ~ 1.0)L/min(Ar);

试液提升量:(0.5 ~ 2.0)mL/min;

分析速度:(5 ~ 30)个样品/h。

5. 特点及应用

电感耦合等离子体源温度极高(10000K 以上),样品在等离子体中能得到较好的蒸

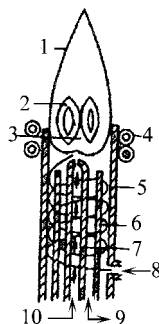


图 8-6 ICP 光源示意图

1—炬焰;2—焰核;3—中心通道;4—负载线圈;5—外管;6—中间管;7—内管;8—冷却气;9—等离子体;10—载气。

发、原子化和激发 ,化学干扰少 ,激发能力强 ,谱线强度大 ,对许多元素的检出限都在 ng 级 ,检出限较低 ,见表 8 - 1 ,且动态范围宽 ,精密度好 ,基体效应低 ,可同时测定多个元素 ,可测元素达 70 多种 ,是一种理想的光源。 ICP - AES 已应用于冶金、地矿、生物、环境化工各领域的无机成分的分析。

表 8 - 1 ICP - AES 检出限

检出限 / (ng/mL)	元 素
0.1 ~ 1	Mg、Ca、Mn、Sr、Ba、Y、Be
1 ~ 5	Ag、Au、B、Cd、Cr、Cu、Co、Eu、Fe、Ho、La、Li、Lu、Mo、Sc、Ti、V、Yb、Zn、Zr
5 ~ 20	Al、As、Dy、Er、Gd、Hg、Nb、Bk、Ni、Re、Si、S、Tm、Sn、Sm、Rh
20 ~ 50	Bi、Ce、Ge、In、Na、W、Tl、Te、Tb、Ta、Sb、Pt、Pr、Pd、Pb、P
50 ~ 150	K、Th、U、Pu

缺点是工作气体氩气消耗量大 ,操作维持费用高 ,非金属元素分析灵敏度较低 ,不能用于固体样品的直接分析 ,存在光谱干扰、溶剂效应、易电离元素影响等。

【技能训练】

训练 8 - 1 发射光谱定性分析

一、训练目的及要求

- 1. 掌握用光谱图片比较法进行光谱定性分析
- 2. 学习电极制作 ,摄谱仪和光谱投影仪的基本原理、使用方法及暗室处理技术

二、实验原理

各种元素的原子受激发时 ,发射出特征光谱。这种特征光谱仅由该元素的原子结构而定 ,与该元素的化合形式和物理状态无关。定性分析就是根据试样光谱中某元素的特征光谱是否出现 ,来判断试样中该元素存在与否及其大致含量。

决定试样中有何种元素存在 ,不需要将该元素的所有谱线都找出来 ,一般只要找出 2 条 ~ 3 条灵敏线。所谓灵敏线也叫最后线 ,即随着试样中该元素的含量不断降低而最后消失的谱线。它具有较低的激发电位 ,因而常常是共振线。

用发射光谱进行定性分析 ,是在同一块感光板上并列摄取试样光谱和铁光谱 ,然后在光谱投影仪上将谱片上的光谱放大 20 倍 ,使感光板上的铁光谱与“元素光谱图”上的铁光谱重合 ,此时 ,若感光板上的谱线与“元素光谱图”上的某元素的灵敏线相重合 ,则表示该元素存在。

三、主要仪器和试剂

仪器 :WP - 1 型平面光栅摄谱仪、交流电弧发生器、WTY 型光谱投影仪。

试剂 :天津紫外 I 型感光板、光谱纯石墨电极、显影液、定影液、合金金属试样电极、铁电极。

四、实验步骤

用车床加工好上、下电极,插在电极盘上备用。

在暗室红灯下,启封感光板,取出一张,其余的随即严密包好。确定乳剂面并将其向下,放入暗盒并盖紧盒盖,检查板盒,切勿漏光。

1. 摄谱

将暗盒装在摄谱仪上,选好摄谱条件:光源(电弧或火花)、狭缝、板移、光阑、遮光板、电流、曝光时间等。拉开暗盒挡板,准备摄谱。

将上、下电极装在电极架的电极夹子上,用照明灯使上、下电极成像于遮光板孔的两侧。

将光阑放在狭缝前导槽内,移动光阑,截取狭缝不同部位,在感光板上摄得不同位置的9条光谱。光阑1、3、4、6、7、9位置用于摄取试样光谱,2、5、8用于拍摄铁光谱,并将摄谱情况记录下来。

摄谱完毕,推进暗盒挡板,取下暗盒。

2. 感光板的冲洗

准备好3只搪瓷盘,分别倒入显影液、水、定影液。显影液温度 $18 \sim 20$ 。

显影:在红灯下将感光板从暗盒中取出,乳剂面朝上放入显影液中,轻轻摇动瓷盘,显影3min,取出感光板,放在水中漂洗后定影。

定影:定影10min,取出用自来水冲洗15min,放在感光板架上,晾干。

3. 译谱

开启光谱投影仪电源开关和反射镜盖,将光谱板放在投影仪的谱片台上,使拍摄的铁谱与“元素光谱图”上的铁光谱重合,从短波到长波逐段查找。

依次从短波向长波方向查找出现的谱线,并与“元素光谱图”对照,确定试样中的主要元素。根据元素灵敏线表,找出试样光谱中被分析元素的灵敏线2条~3条,说明该元素存在于试样中。记录下谱线的波长、元素及谱线的强度级。最后根据出现的灵敏线并排除可能产生的干扰,即可报出结果。

译谱完毕,关上电源及反射镜盖,收好光谱底板。

4. 结果处理

根据译谱结果,列出未知试样中的组分及其含量范围。

五、注意事项

1. 激发光源为高温、高电流装置,实验时应遵守操作规程,注意安全。
2. 实验中使用的光学仪器,不能用手或布去擦拭光学表面,室内应保持干燥、清洁。
3. 开始摄谱前,先打开通风设备,使金属蒸气排出室外。

思考题

1. 在光谱定性分析中,拍摄铁光谱和试样光谱时,为什么要固定暗盒的位置而移动光阑,而不能固定光阑而移动暗盒?
2. 光谱定性分析时采用何种光源较好?为什么?

【技能训练】

训练 8 - 2 发射光谱半定量分析

一、训练目的及要求

掌握谱线强度比较法进行发射光谱半定量分析。

二、实验原理

试样中元素的含量不同,谱线的强度也不同,把试样中某元素的谱线强度与已知的参考强度进行比较,就可以确定该元素的大致含量,这就是谱线强度比较法。根据所采用的参考强度不同,有标样光谱比较法、标准黑度纸比较法和内标光谱比较法。其中常用的是标样光谱比较法。

在同一块感光板上,摄取标样光谱和试样光谱,将试样光谱与标样光谱的某元素同一分析线的黑度进行比较,然后估计试样中该元素的大致含量。例如,分析试样中 Zn,可用分析线 334.57nm 或 307.21nm 进行比较,若试样中的分析线与标样中 Zn 含量为 1% 的同一波长谱线的黑度相近,则试样中 Zn 含量约为 1%。若试样的分析线的黑度介于标样 0.5% 和 1% 同一波长谱线的黑度之间,则试样中 Zn 含量约为 0.7%。

标准光谱比较法的特点是简单易行。但若所用谱线黑度超过乳剂特性曲线正常黑度范围时,必须更换分析线,而且每块谱板都要拍摄标样光谱,所用的标样组成与试样的组成必须相似。

三、主要仪器和试剂

仪器:WP - 1 型平面光栅摄谱仪、交流电弧发生器、WTY 型光谱投影仪、紫外 I 型感光板。

试剂:配制含杂质 CuO、PbO、ZnO 分别为 3%、(杂质各 3%,铁矿粉 91%)1%、0.5% 和 0.1% 的粉状模拟铁矿标样和试样、光谱纯石墨电极、铁电极。

四、实验步骤

1. 准备好上、下电极,将粉末状的标样和试样装入下电极孔穴中。装样时,将样品适当压紧,并且每个样品压紧的情况尽可能相同。每个样品装 3 个电极,加 1 滴蒸馏水于电极孔内的试样上,在红外灯下烘干。

2. 安装感光板于暗盒内(详见实验一)。

3. 摄谱。将暗盒装在摄谱仪上,调好板移位置,将光阑 1mm 孔放在狭缝前,选好实验条件(参照实验一),将装好样品的电极置于电极架上,拉开暗盒挡板,先摄标准样品,再摄未知样品。摄谱完毕,推进暗盒挡板,关好电源。

4. 冲洗感光板。

5. 查谱。

将感光板放在投影仪的工作台上,找出 Cu、Pb、Zn 的分析线,将试样光谱与标样光谱

进行比较。

分析线(可选择其中黑度适中的任一条线)：

Cu 282.44nm 307.4nm 327.4nm；

Pb 283.3nm 287.3nm 266.3nm 257.73nm；

Zn 334.50nm 334.57nm 307.21nm。

五、结果处理

根据查谱结果,估计试样中 Cu、Pb、Zn 的含量。

思考题

试述光谱半定量分析方法有几种?各有何优、缺点?

〔技能训练〕

训练 8 - 3 乳剂特性曲线的绘制

一、训练目的及要求

1. 掌握用阶梯减光板法绘制乳剂特性曲线
2. 了解感光板乳剂特性曲线在摄谱法光谱分析中的应用
3. 掌握测微光度计的使用方法

二、实验原理

摄谱法光谱分析是将光谱记录在感光板上,然后利用感光乳剂变黑的程度与谱线光强度之间的关系,换算出谱线黑度与曝光量之间的关系。黑度 S 和曝光量的关系复杂,不能用简单的数学公式表示,需用实验方法绘制,其形状如图 8 - 7 所示。该曲线分为三部分,AB 部分称曝光不足部分,CD 称为曝光过度部分,BC 称为曝光正常部分,黑度与曝光量的对数呈线性关系,表示为：

$$S = r(\lg H - \lg H_i)$$

$\lg H_i$ 是直线 BC 的延长线在横坐标上的截距, H_i 称为感光板乳剂的惰延量, H_i 的倒数是感光板乳剂的灵敏度。 H_i 越大,感光板乳剂越不灵敏。BC 在横坐标上的投影 bc 称感光板乳剂的展度,它决定了感光板适用的定量分析含量范围的大小。 r 是直线部分的斜率,称为感光板乳剂的反衬度,它表示曝光量改变时,黑度变化的快慢。 r 大,易感光,对微量分析有利; r 小,感光慢,黑度均匀,有利于定量分析。

用摄谱法进行光谱分析时,绘制乳剂特性曲线十分重要。通过它,可以了解感光板的性能,以便选择定量分析时各种操作参数,计算谱线的强度,校正光谱背景等。故必须绘制出这一曲线,才能算出谱线强度。曝光量与黑度的关系曲线即为乳剂特性曲线。本实

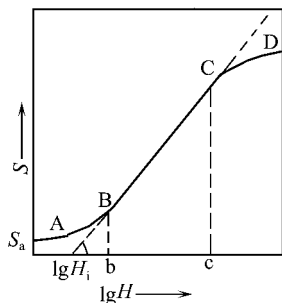


图 8 - 7 乳剂特性曲线

验用阶梯减光板绘制乳剂特性曲线。

减光板是在一块薄的石英片上的不同部位按确定的比例喷镀不同厚度的铂膜,使透过的光按不同的比例减弱。常用的九阶梯减光板上,有七个阶喷镀不同厚度的铂膜,上下两个阶没有铂膜,用以检查减光板照明的均匀程度。制作乳剂特性曲线时,将其放在摄谱仪狭缝前,每一次摄谱,每条谱线可同时摄得九个不同黑度的光谱。任选一条谱线,测量各个不同的阶梯,便可得到不同的黑度值 $S_1、S_2、S_3 \dots S_9$ 等。各阶梯的透过率为已知,这些透过率的对数就是通过各阶梯后光的相对强度的对数 $\lg I_0$ 以 $\lg I$ 为横坐标,对应的黑度 S 为纵坐标,即可绘制乳剂特性曲线。

三、主要仪器和试剂

仪器:WP - 1 型平面光栅摄谱仪、交流电弧发生器、WTY 映谱仪、9W 测微光度计、紫外 I 型感光板、铁电极。

试剂:显影液、定影液。

四、实验步骤

- 1. 摄谱。将九阶梯减光器放在摄谱仪狭缝前。摄谱条件:电流 5A,曝光时间 15s,狭缝宽度 $10\mu\text{m}$,遮光板 3.2。用铁电极摄谱。
- 2. 暗室处理。对感光板进行显影、定影。
- 3. 查谱。在映谱仪上观察所摄光谱,选取 3 条强度不同的铁线,做上标记,记录其波长,在测微光度计上测量其黑度(9W 测微光度计的使用可参阅仪器说明书)。
- 4. 利用已知的九阶减光板的各阶梯透过率,换算出 $\lg I$,然后,以 $\lg I$ 为横坐标,以 S 为纵坐标,在方格纸上绘制乳剂特性曲线,以其中较直的一条为基础,将其他两条线平移至基线上,绘制完整的乳剂特性曲线。

九阶梯减光器的透过率

阶梯	1	2	3	4	5	6	7	8	9
透过率/%	100	63.1	43.6	30.2	21.4	14.8	10.7	7.8	100

思考题

- 1. 乳剂特性曲线为何呈 S 形状? 线性范围的大小对光谱分析有何影响?
- 2. 乳剂特性曲线在摄谱法光谱分析中有何应用?
- 3. 测量另一组不同波长的谱线黑度,绘制乳剂特性曲线,求得的 r 值是否与本实验绘制的乳剂特性曲线求得的 r 值相同? 为什么?

第九章 原子吸收光谱分析法

【本章内容】

1. 原子吸收光谱法测定样品的原理和方法
2. 原子吸收光谱法的实验技术
3. 维护保养原子吸收光谱仪的一般方法

第一节 基本原理

原子吸收是利用气态原子可以吸收一定波长的光辐射,使原子的外层电子从基态跃迁到激发态的现象而建立起来的方法。由于各种原子中电子的能级不同,将有选择性地共振吸收一定波长的辐射光,这个共振吸收波长恰好等于该原子受激发后发射光谱的波长,由此可作为元素定性的依据,而吸收辐射的强度可作为定量的依据。图 9 - 1 为原子蒸气对光吸收示意图。

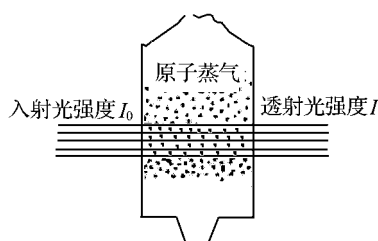


图 9 - 1 原子蒸气对光吸收示意图

图 9 - 1 表明:当光源发射的某一特征波长的辐射通过原子蒸气时,被原子中的外层电子选择性地吸收,使透过原子蒸气的入射辐射强度减弱,其减弱程度与蒸气相中该元素的原子浓度成正比。当实验条件一定时,蒸气相中的原子浓度与试样中该元素的含量(浓度)成正比。因此,入射辐射减弱的程度与试样中该元素的含量(浓度)成正比,和分光光度法的基本原理相似,原子吸收强度与原子浓度的关系也符合朗伯 - 比尔定律:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = kcL$$

在确定条件下,蒸气相中的原子浓度与样品中被测元素的实际含量成正比,即吸光度 A 与浓度 c 成线性关系。在实际分析中,通过测量样品溶液的吸光度与相应的标准溶液的吸光度,即可根据标准溶液的已知浓度计算出样品中待测元素的浓度。

第二节 实验技术

一、仪器结构

原子吸收分光光度计设计的类型有单光束、双光束(即光源的辐射被分割为样品光束和参比光束)、双道双光束(即采用两个独立的单色器和检测器)及多道设计等。目前商品原子吸收仪器的主要类型是双光束原子吸收分光光度计。图 9 - 2 为单光束原子吸收分光光度计构造示意图。它主要由锐线光源、原子化器、色散系统、检测系统和数据处理系统组成。

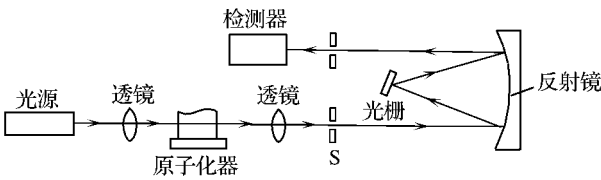


图 9 - 2 单光束原子吸收分光光度计

1. 锐线光源

原子吸收和分子吸收不同,原子吸收仅对波长 $0.001\text{nm} \sim 0.002\text{nm}$ 宽度的特征辐射产生吸收,而分子吸收是带吸收(波长宽度达数十个纳米)。在原子吸收测定中,若使用连续光源灯作光源,即使采用最好的分光器(0.1nm 谱带宽度),基态原子也只对其中极窄的波长产生吸收,使原子吸收分析测定的灵敏度很低。

空心阴极灯提供的共振线辐射做光源,其谱带宽度为 0.001nm ,能够满足原子吸收测定的要求。除空心阴极灯外,还有蒸气放电灯和无极放电灯。图 9 - 3 为空心阴极灯的结构示意图。

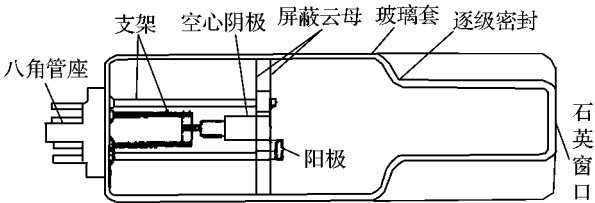


图 9 - 3 空心阴极灯结构示意图

单元素空心阴极灯只能测定一种元素,它是由含待测元素的纯金属或其合金制成的圆柱形空心阴极与一个高熔点金属钨或钽、钨、钽制造的阳极组成,被密封在充有低压稀有气体(如氖、氩)的玻璃管中。当在两极加一定电压($300 \sim 500\text{V}$)时,灯内产生放电,充入的惰性气体(如氖原子)被激发而成阳离子,在电场的作用下撞击阴极,使阴极表面溅射出自由原子,溅射出的金属原子与气体阳离子、电子等碰撞而激发,产生激发态电子,当激发态电子返回到基态时,就能发射出该元素的特征辐射线。

石墨炉原子化器的方法优点是灵敏度高,液体、固体试样均可直接进样,但背景较强,方法的精密度不如火焰法。主要用于试样中微量成分的定量分析。

3. 色散系统

原子吸收光谱仪的色散系统是由透镜、狭缝、准光镜、单色器(光栅或棱镜)组成。

原子吸收光谱对单色器的色散元件要求不高,因为不是用它来获得单色光,而是由空心阴极灯获得波长范围极窄的单色光。空心阴极灯虽然提供了原子吸收光谱测量所需的共振线辐射,但同时还辐射了其他不作吸光度测量的许多谱线,这些谱线包括分析元素除分析线外的其他发射线、惰性气体发射线、阴极材料中杂质的谱线、阴极材料衬底的谱线等,所有这些都与基态原子光吸收测量无关的谱线,需要用单色器隔除。单色器隔除分析线最邻近的非测量线是通过选择单色器光谱通带宽度来实现的。理论上,通带宽度应等于或小于分析线波长与最邻近非测量线波长之差的绝对值。

4. 检测系统

检测系统由检测器、放大器和显示装置组成。检测系统是将空心阴极灯发出的光通过含样品火焰后的光通量转变为电信号,经放大后显示出来。

原子吸收光谱仪采用光电检测器。当光通量大时,可采用光电管或光电池,光通量比较小时,用光电倍增管。目前广泛用于原子吸收光谱仪的是光电倍增管。它由一个光电发射阴极和一个阳极以及若干倍增级所组成,通过改变光电倍增管的负高压,可以调节增益,从而改变检测器的灵敏度。

5. 数据处理系统

新型的原子吸收光谱仪大都采用数码管或计算机处理测定结果,由于响应速度快,表现为测定结果波动性较大。为了获得稳定的测定结果,通常采用一定时间内的积分测量结果,再经加和平平均,就能较好代表测定结果,使重现性得到明显提高。积分时间长短可根据波动性大小来定,波动性大则积分时间长。

二、测量条件的选择

1. 吸收线的选择

在原子吸收光谱中,把能被基态原子吸收的谱线称为“共振线”,它相当于基态和最低能级的激发态之间的跃迁谱线。共振线作为吸收线灵敏度最高。选择吸收线主要有两方面考虑:

① 灵敏度。应选择待测元素的最灵敏线作为测定波长。当样品溶液浓度太高时,为了减少不必要的稀释,可选择次灵敏线。这样可以扩大测定的线性范围。

② 稳定性。当待测元素的吸收线位于短波区域时,若使用空气-乙炔火焰,由于这种火焰对短波区域的光透过性较差,使仪器噪声加大,稳定性欠佳,此时只有选择次灵敏线。

另外,单色器机械传动机构的不精密性、空心阴极灯的新旧程度、灯电流的大小、室温变化、仪器结构的受热膨胀等等也都会程度不同的改变测定波长,致使检测灵敏度发生变化,所以在连续测定时,应间隔一定时间校正一下波长位置。

2. 空心阴极灯工作电流的选择

空心阴极灯电流将影响灯放电的稳定性及发射光的强度大小。一般地,灯电流越小,

灵敏度越高,灯的寿命越长,但是光强不足,稳定性差。选择合适的灯电流,要通过实验方法选出。方法是:在空心阴极灯预热稳定后(30min左右),选择适当浓度的待测元素的标准溶液(固定其他测定条件),仅改变灯电流和增益负高压,测定吸光度的变化数值,绘制吸光度—灯电流曲线,从中选择灵敏度高而增益负高压在300V~800V之间的灯电流值。

3. 光谱通带的选择

狭缝宽度直接影响光谱通带宽度与检测器接受的能量。合适的狭缝宽度可以通过实验的方法确定,具体方法是在其他试验条件固定的情况下,逐渐改变狭缝宽度和增益负高压,喷雾一组固定浓度的标准溶液,读取一定狭缝宽度和增益负高压下吸光度读数,绘制吸光度—狭缝宽度关系曲线,从曲线中选择测定灵敏度高、线性范围宽的较大狭缝宽度。

单色器线色散率的倒数、光谱通带、狭缝宽度之间关系：

光谱通带 = 线色散率的倒数 × 狭缝宽度

另外,为了使放大器获得足够的能量,应注意狭缝宽度、灯电流、增益负高压的合理匹配。

4. 燃烧器高度的调节

由于火焰的结构及样品在火焰中经历不同,待测元素的基态原子浓度在火焰中的分布是不均匀的。选择合适的燃烧器高度,是为了使光源发射的特征光波通过火焰中基态原子密度最大的区域,以获得最佳的测定灵敏度。一般在燃烧器狭缝口上方2mm~5mm处具有最大的基态原子密度,可通过试验加以选定。具体方法是,固定其他测定条件不变,喷雾一个合适浓度的标准溶液,不断改变燃烧器高度,读取相应的吸光度读数,绘制吸光度—燃烧器高度关系曲线,选定曲线中最高点对应的燃烧器高度为最佳值。

5. 原子化条件

(1) 火焰原子化的效率

雾珠在火焰中完成溶剂蒸发、溶质微粒蒸发、解离等过程,使分析元素转化为原子。雾珠在火焰中滞留时间仅约1ms,只有直径在10μm以下的细小雾珠才能完成全部原子化过程形成原子。大的雾珠形成较大微粒不能完全蒸发,在火焰中成为白炽微粒,引起对空心阴极灯共振辐射的散射造成假吸收,并产生连续辐射。实际上,随雾化器结构和雾化条件的不同,溶液雾化后仅1%~5%被带入火焰,其余大部分成废液被排去。

各种元素在火焰中的原子化效率与火焰种类、燃气与助燃气比例、温度以及元素在火焰高温中双原子分子(MO)或其他分子的离解常数等因素有关。MO离解能较低时,较易被原子化,故可选用较低温度的火焰;反之,MO离解能较高时(大于5eV),原子化效率低,不能用空气-乙炔焰进行分析,需要用高温火焰。

火焰温度直接影响原子化效率,首先必须有足够温度才能使样品充分分解为原子蒸气状态。但温度过高,会增加原子的电离或激发,而使基态原子数目减少,对原子吸收是不利的。

火焰中燃烧气体由燃气与助燃气混合组成。不同种类火焰,其性质各不相同,应该根据测定需要,选择合适种类的火焰,通常使用空气-乙炔气火焰。表9-1为各类火焰的温度。

表 9 - 1 火焰的温度

火焰类型	最高可达到的温度/	火焰类型	最高可达到的温度/
------	-----------	------	-----------

氩气 - 氢气焰	1577	空气 - 乙炔	2300
空气 - 丙烷	1925	氧化亚氮 - 乙炔	2955
空气 - 氢气	2045	氧气 - 氢气	3060

空气 - 乙炔焰适于大多数金属元素的测定 ,是常用的火焰。燃烧气与助燃气的流量比例不同 ,得到的火焰的性质不同 ,适于测定的样品元素也不同。以空气 - 乙炔火焰为例 ,两者流量比为 4: 1 时 ,称为化学计量火焰 ,具有氧化性 ,背景低 ,火焰稳定 ,适合测定多数元素 ;当两者流量比小于化学计量时(流量比约为 3: 1) ,称为富燃焰(黄色) ,火焰燃烧高度较高 ,温度较低 ,噪声大 ,具有强还原性 ,适于易生成金属氧化物的元素(Ca、Ba、Cr、Mo 及稀土元素等)测定 ;当两者流量比大于化学计量时(流量比约为 6: 1) ,称为贫燃焰(蓝色) ,火焰清晰不发亮 ,燃烧高度较低 ,温度高 ,具有强氧化性 ,适于 Au、Ag、Cu、Fe、Co、Ni、Mg、Pb、Zn、Cd、Mn 等金属元素的测定。

氧化亚氮 - 乙炔焰是一种高温火焰 ,具有强还原性 ,适于容易生成高温难熔氧化物的金属(B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、稀土 V、Mo、W 等)测定。

例如 ,测定易于原子化的碱金属及 Zn、Cu、Co、Pb、Ag 时 ,不宜选用高温火焰 ;而测定 Cr 时 ,因它在火焰中易形成氧化物 ,可采用空气 - 乙炔火焰 ,选用富燃焰 ,利用其较强的还原性来提高 Cr 的原子化效率。

(2) 石墨炉原子化

石墨炉原子化由分阶段通过电流加热升温完成。试样注入石墨炉 ,按干燥—灰化—原子化的步骤进行程序升温。升温方式有斜坡升温和阶跃升温两种 ,最高温度达 2950 ~3000 。

① 干燥条件。干燥目的是使样品脱水、液体样品转化为固体。干燥温度应稍低于溶剂的沸点 ,以防止试液飞溅 ,同时也需要有较快的干燥速度。干燥时间与干燥温度应配合进行调节。

② 灰化条件。灰化的目的是尽可能使待测元素以相同的化学形态进入原子化阶段 ,以减少测定时的干扰和背景吸收。在保证被测元素没有损失的前提下(灰化阶段存在着样品的蒸发、转化和热分解、元素转化成难解离的灰化物等) ,尽可能使用较高的灰化温度。

③ 原子化温度。不同样品中的不同元素有不同的最佳原子化温度 ,一般选用达到最大吸收信号的最低温度作为原子化温度 ,原子化的时间以保证元素能够完全原子化为准。

④ 除残。除残是在测定后 ,继续保持石墨管的温度(一般温度高于原子化温度) ,超高温灼烧 ,使残存样品尽可能除尽。

石墨管材料纯度对测定也有较大的影响 ,特别是管材中存在的一些常见元素 ,若除不净 ,则造成空白值很高。应在测定前通过加热排除。

三、测定中应注意的问题

① 试样的进样量一般在(3 ~6)mL/min 较为适宜。进样量过小 ,由于进入火焰的溶液太少 ,吸收信号弱 ,灵敏度低 ,不便测量 ;进样量过大 ,在火焰原子化法中 ,对火焰产生冷却效应。同时 ,较大雾滴进入火焰 ,难以达到完全蒸发 ,原子化效率下降 ,灵敏度低。在石

墨炉原子化法中,会增加除残的困难。在实际工作中,应根据吸光度随进样量的变化,来选择最佳进样量。

② 避免被测样品相互之间的沾污。样品测定过程中,毛细管和雾室中都不可避免地残存有试液,如果前后两份溶液的浓度相差较为悬殊时,应由低到高顺序测定,并设定足够的预喷时间,避免相互之间沾污。

③ 燃气、助燃气压力在测定过程中可能变化,使燃烧条件改变,从而影响原子化效率和基态原子在火焰中的分布状况,使测定的灵敏度发生变化(增加或减小)。

④ 烧器缝口盐类结晶的析出、溶液中有细小颗粒存在等造成毛细管堵塞,废液管由于微生物繁殖造成废液管堵塞,使废液排出不畅等均会影响到试液提升量发生变化,从而影响测定灵敏度发生变化(如校正曲线的斜率发生改变,或称漂移),所以应随时检查灵敏度漂移情况,并及时加以处理。

检查灵敏度漂移的方法:绘制校正曲线,经过测定一定数目样品后,取与样品浓度相近的标准溶液,测定吸收值,若发现灵敏度发生漂移时,要对邻近样品的吸收值进行校正,以便得到较为准确的测定结果。

四、测定中的干扰及其消除

原子吸收光谱测定中主要存在的干扰有:形成化合物的干扰(化学干扰)、光谱干扰、电离干扰、背景干扰及物理干扰等。

1. 形成化合物的干扰及其消除

火焰中的待测元素与其他组分之间发生化学反应,形成新的不易原子化的化合物而引起的干扰效应。它减少了待测元素基态原子的数目,使测定结果偏低。消除方法主要有:

① 加入释放剂与干扰元素生成更稳定、更难挥发的化合物,从而使待测元素从干扰元素的化合物中释放出来。

② 加入保护剂可以使待测元素不与干扰元素生成难挥发的化合物,保护待测元素不受干扰。

③ 提高火焰温度。火焰温度直接影响着样品的熔融、蒸发和解离过程,许多在低温火焰中出现的干扰在高温火焰中可以部分或完全的消除。例如,在乙炔-空气火焰中,测定Ca时,当溶液中存在 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 时会产生干扰,当改用乙炔-氧化亚氮高温火焰,这种干扰就被消除了。

对于易形成难熔、难挥发氧化物的元素,利用还原性气氛很强的火焰,则有利于这些元素的原子化。提高火焰温度同时利用火焰气氛,对于消除待测元素与共存元素之间因形成难熔、难挥发、难解离的化合物所产生的干扰则会更加有利。

2. 光谱干扰及其消除

测定中,由于分析元素的吸收线与其他吸收线或干扰元素的发射线不能完全分开而引起的干扰。消除的方法是减小狭缝宽度或选用其他的分析线,或使标准试样和分析试样的组分更接近以抑制干扰的发生。

3. 电离干扰及其消除

待测元素原子化后,受高温作用又与其他气体分子碰撞接受能量而进一步发生电离,使基态原子数目减少。火焰温度越高,电离干扰越严重。消除的方法是,选择合适的火焰

气体或火焰温度,加入更低电离电位的碱金属盐抑制此种干扰。

4. 背景干扰及其校正

背景干扰指样品池中多原子状态物质对光源辐射的吸收或产生散射。

背景干扰的校正方法:

(1) 氘灯校正

空心阴极灯产生的谱线波长宽度极窄(线发射),待测元素和火焰背景对其均产生吸收,氘灯产生的是带发射(其谱带波长范围由光谱通带决定),待测元素和火焰背景同样对其产生吸收。但是由于基态原子的线吸收波长范围极窄,待测元素的基态原子对氘灯的连续光谱的吸收只占总吸收的一小部分(1%以下),可忽略不计(即将氘灯的总吸收视为背景吸收)。这样当空心阴极灯和氘灯发射的光交替作为光源经过火焰时,测得的吸光度之差即为待测元素对空心阴极灯的吸收结果。但这种方法只能校正较低的背景,而且只适用于紫外光区的背景扣除。

(2) 自吸收方法校正

当空心阴极灯在高电流下工作时,其阴极发射的锐线会被灯内的基态原子吸收而使发射的锐线变宽,导致吸光度降低、灵敏度下降。这种自吸收的干扰是客观存在的。克服的办法是:先让空心阴极灯在低电流下工作,使锐线光通过原子化器,测得待测元素和背景吸收总和,然后再让空心阴极灯在高电流下工作,再通过原子化器,测得相当于背景的吸收,将两次测得的吸光度数值相减,就可以消除背景的影响。这种方法的优点是使用同一光源,在相同波长下进行校正,校正能力强。不足之处是长期使用此法会使空心阴极灯加速老化,降低测量灵敏度。

第三节 定量分析方法

一、特征浓度、灵敏度和检出限

根据 1975 年 IUPAC 的规定,将能产生 1% 光吸收(或 $A=0.0044$)时所对应的待测元素的浓度定义为特征浓度。而将待测元素的校正曲线的斜率定义为灵敏度。检出限指在一定置信水平下(通常取 95%)能够检测出待测元素的最小浓度或最小量。

二、标准曲线法

用纯的试剂配制成各种浓度的标准溶液,测定吸光度数值,以浓度为横坐标、吸光度为纵坐标,绘制吸光度与浓度标准曲线(两者成线性关系),在曲线上内插试样的吸光度数值即可求出试样的浓度,如图 9-6 所示。

测定时应该注意的是,标准溶液浓度范围应尽可能将试液中待测元素的浓度包括在内。浓度范围的大小应以获得合适的吸光度读数为准(不同的仪器有所不同,通常吸光度读数为 0.2~0.8 较合适)。标准溶液的储备溶液的浓度不应小于 $1000\mu\text{g/mL}$ 。低浓度的试验溶液临用时,用逐级顺序稀释储备溶液来制备,不宜长时间放置,以避免较长时间放置引起浓度的变化。测定时,先由低浓度样品开始测定,然后测定高浓度样品,以避免记忆效应。若测定时间较长,应在实验过程中定期地用试剂空白溶液和标准溶液检查

和校正仪器零点(或基线)的漂移与稳定性。此外,每次分析都应重新绘制工作曲线。

三、标准加入法

将已知的不同浓度的几个标准溶液加入到几个相同量的待测样品溶液中去,然后一起测定,并绘制分析曲线。将绘制的直线延长,与横轴相交,交点至原点所相应的浓度即为待测试样的浓度,如图9-7所示。标准加入法适于当试样的基体效应对测定有影响,或干扰不易消除,标准溶液配制麻烦,分析样品数量少时。

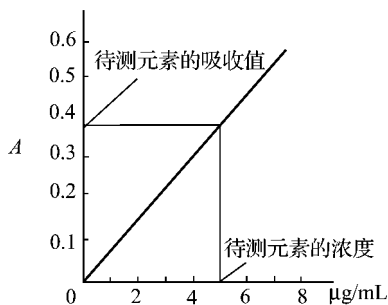


图9-6 标准曲线法

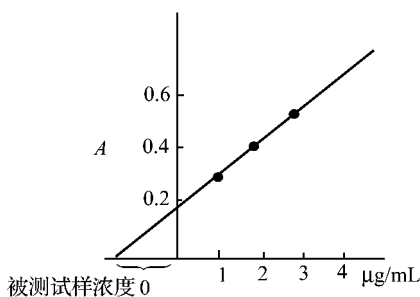


图9-7 标准加入法

【技能训练】

训练9-1 原子吸收分光光度计性能检验

一、训练目的及要求

1. 通过实验了解仪器有关性能指标的意义及其对分析结果的影响
2. 掌握原子吸收分光光度计性能指标的检验方法

二、实验原理

特征浓度和检出限是原子吸收分光光度计重要性能指标。

1. 特征浓度 S

通常以能产生1%吸收(或0.0044吸光度)溶液中待测元素的浓度($\mu\text{g/mL}$)表示。

$$S = \left(\frac{c}{A} \right) \times 0.00436$$

式中 S——特征浓度；

c——溶液的浓度 $\mu\text{g/mL}$ ；

A——该溶液的吸光度(吸光度)；

0.00436——1%吸收所相当的吸光度值。

2. 检出限

检出限是指以一定置信水平能检测出的待测元素的最小浓度(通常为置信度95%时,试样读数为空白溶液的标准偏差3倍的浓度。标准偏差定为不少于10次的测定结果)或最小量。

三、主要仪器及试剂

仪器 :原子吸收分光光度计 ,铜、铅、锌、汞、砷、镍、镉、镁空心阴极灯。

试剂 :上述元素的标准溶液及甲基异丁基甲酮。

四、实验步骤

1. 基线稳定性检验

基线稳定性 :仪器开机预热后 ,在正常运行中基线的漂移程度 ,它分为静态与动态两种情形。

(1) 静态稳定性

在熄火的情况下 ,选择并点亮一只铜灯 ,设定最佳测量参数后 ,将量程扩展调至最大观察半小时(或将计时设为最大)。吸光度读数小于 0.005 为正常。

(2) 动态稳定性

① 在点火的情况下 ,点亮铅灯后 ,用去离子水将仪器调零之后 ,喷含 $0.5\mu\text{g/mL}$ 铅的 $0.1\% \text{HNO}_3$ 标液。

② 用甲基异丁基甲酮喷雾并用铜灯和铅灯检查。

③ 用 $0.5\mu\text{g/mL}$ 锌标液检查固定空气流量 ,不断改变乙炔流量 ,每次测定 3min ,检查燃气流量改变时的基线稳定性。指标同上。

2. 波长精度的检验

波长精度指仪器波长示值与理论值之间的符合程度 ,用两者之差值表示。指标见仪器说明书。

① 将仪器预热后 ,调至最佳工作状态。

② 分别使用铜灯和汞灯核对仪器的波长精度。指标见仪器说明书。

3. 分辨率检验

分辨率指仪器的单色器系统能分开两条相邻谱线的能力。可用镍灯 ,镍有相邻的 3 条谱线 231.0nm、231.6nm、232.0nm。检验方法同波长精度的检验。

4. 短波输出能量及谱线背景的检验

短波输出能量及谱线背景是指仪器对于待测的某元素在短波波段的谱线能否达到满刻度信号 ,且同时具有足够低的谱线背景。在原子吸收分析中 ,谱线波长最短的元素是砷(193.7nm) ,其次是硒(196.0nm)、铅(205.32nm)。选用一只砷(或硒、铅)灯 ,调节仪器到最佳工作状态。在不使用量程扩展和狭缝宽度为最小的情况下 ,于 193.7nm 调节光电倍增管的增益负高压至仪器透射率读数为 100% ,此时光电倍增管的增益负高压应仍有增大的可调余量。

谱线背景检验方法类似分辨率检验方法。在光谱通带之内 ,谱带背景幅度应符合仪器说明书中的指标。

5. 特征浓度、检出限检验

(1) 特征浓度检验

选定最佳测量条件的情况下 ,量程扩展设为最大 ,用镉、镁、铜、铅等元素的 1% 光吸

收进行衡量。将各标准溶液的测定结果分别代入公式 $S = \left(\frac{C}{A} \right) \times 0.00436$ 中计算。

(2) 检出限检验

选定最佳测量条件,用空白溶液将仪器调零后,再连续喷雾空白溶液 10 次以上,测定其吸收值并计算标准偏差。另选一标准溶液(浓度稍稀,如 $1\mu\text{g/mL}$)喷雾,并不断用稀硝酸(如 0.1mol/L)稀释,测定每次稀释液的吸光度值,直至稀释液读数为空白溶液标准偏差的 3 倍为止,对应的溶液浓度即为该元素的检出限。

6. 测量精度的检验

测量精度指仪器读数标度的精度。用标准偏差系数 S 表示。

$$S = \frac{\sigma}{\bar{x}}$$

式中 σ ——10 次测定的标准偏差;

$\bar{x}$ ——10 次测定算术平均值。

通常 $S \leq 1$ 。检验方法 选择浓度适中(A 在 $0.3 \sim 0.4$ 之间)的溶液,10min 之内进行 10 次测定,将测定及计算结果带入公式 $S = \frac{\sigma}{\bar{x}}$,计算结果。

思考题

1. 结合实际分析工作,说出哪些仪器性能指标最容易发生变化?
2. 灵敏度与特征浓度有何区别?影响灵敏度改变的因素有哪些?它的改变对检测结果有何影响?

【技能训练】

训练 9 - 2 土壤中微量铜和锌的测定

一、训练目的及要求

1. 掌握原子吸收分光光度法的基本原理和定量依据
2. 熟悉仪器的基本结构及使用方法
3. 学习使用标准曲线法进行定量测定
4. 掌握土壤中有机的物的消解方法

二、实验原理

本法是基于光源发射出的待测元素的特征光波经过样品蒸气时,被蒸气中待测元素的基态原子所吸收,由辐射光强的减弱程度,依据朗伯 - 比耳定律即可计算出样品中待测元素的含量。

在一定条件和浓度范围内,物质对光的吸收程度(以吸光度 A 表示)与原子蒸气的浓度之间服从朗伯 - 比耳定律,即 $A = kcl$,这是该方法定量测定的基本依据。

测定之前,首先将待测试样经过处理变为溶液,再由雾化器导入火焰中,利用火焰的

温度使样品蒸发、解离、挥发转变为气态的自由原子(这一过程叫做样品的原子化)。然后利用 A 与 c 的关系,采用一已知浓度的待测元素的标准系列溶液,测定出其相应的吸光度 A ,再以 A 对 c 在直角坐标纸上作图(得到 $A \sim c$ 定量关系曲线)。在相同的条件下,测定样品溶液的吸光度 A_x ,扣除样品空白溶液的吸光度 A_0 后,再从标准工作曲线上查出待测元素的浓度 c_x 。必要时换算为样品中待测元素的含量。

三、主要仪器和试剂

仪器:岛津 AA-670 型原子吸收-火焰分光光度计、锌空心阴极灯、高型烧杯、刻度移液管、50mL 容量瓶、25mL 比色管。

试剂:100 μ g/mL 铜、锌标准使用液、王水、高氯酸、1% 硝酸。

四、实验步骤

1. 样品制备(王水-高氯酸分解法)

准确称取土样 1.0000g 2 份于干燥、洁净的 100mL 高型烧杯中,先加少量去离子水润湿,再加 25mL 王水,盖上小漏斗,待剧烈反应停止后,置于电炉上加热消解(同时作试剂空白),待反应平稳后,保持溶液呈微沸状态,待大部分有机物分解后(溶液体积剩少许时),取下烧杯稍冷,沿杯壁小心加入 2mL 高氯酸,于电炉上继续加热消解至冒白烟、溶液蒸至近干,样品呈灰白色(空白蒸至干),取下、稍冷,加入 1% 硝酸使可溶盐溶解,将溶液定量转移、滤入 25mL 比色管中,用温热的 1% 硝酸洗涤烧杯、作盖子用的小漏斗及沉淀 3 次~4 次(每次硝酸用量不可过多),最后以去离子水定容,摇匀待测。

2. 仪器准备

按说明书预热仪器,设置测量条件。

3. 标准系列溶液配制及校准曲线绘制

用吸量管移取 100 μ g/mL 铜、锌标准使用液 0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL 于 50mL 容量瓶中,以去离子水定容,摇匀。以去离子水为系列的空白,由稀到浓依次测定标准系列溶液的吸光度。据测定结果进行标准曲线的回归、绘制校准曲线。

4. 试样的测定

在相同条件下,测定样品溶液及其空白溶液的吸光度,并由曲线上查得样品溶液中铜、锌的浓度。

5. 数据记录与结果计算

样品含量以 mg/kg(以干土计)。

思考题

1. 样品处理时,能否直接加高氯酸?王水、高氯酸的作用各是什么?
2. 采用标准曲线法定量时,如何确定 c_x ?

【技能训练】

训练 9 - 3 原子吸收法测定黄酒中的铜和镉的含量

一、训练目的及要求

1. 进一步巩固原子吸收光谱仪的操作
2. 学习使用标准加入法进行定量测定
3. 掌握黄酒中有机物的消解方法

二、实验原理

由于样品中基体成分不确定,不能使用标准曲线法定量测定,此时可采用另一种定量测定的方法——标准加入法。该法测定的过程及原理是:取等体积试样若干份(一般不少于 4 份)置于相同体积的容量瓶中,依次递增的加入待测元素的标准溶液(如:加入 0. μ mL 2 μ mL 3 μ mL...),并用去离子水定容,摇匀,使成一系列浓度依次为: c_x 、 $c_0 + c_x$ 、 $2c_0 + c_x$ 、 $3c_0 + c_x$ 的溶液,在相同条件下分别测定其吸光度,根据朗伯 - 比尔定律有:

$$A_x = kc_x$$

$$A_0 = k(c_0 + c_x)$$

$$A_1 = k(2c_0 + c_x)$$

$$A_2 = k(3c_0 + c_x)$$

...

其中 c_x 为试样中待测元素的浓度, c_0 为加入标准溶液后溶液浓度的增量,整理前两式可得:

$$c_x = \frac{A_x}{A_0 - A_x} c_0$$

实际工作中常采用作图法(以吸光度 A 为纵坐标),对溶液浓度的增量 c_0 作图, $A_1 = k c_1 = k(c_0 + c_x)$,如图 9 - 8 所示,以使定量结果更准确。

图中纵轴上的截距为 $A_x = kc_x$,将曲线直线部分延伸与横坐标相交,则交点至原点距离即为所要测定的样品溶液中待测元素的浓度 c_x 。

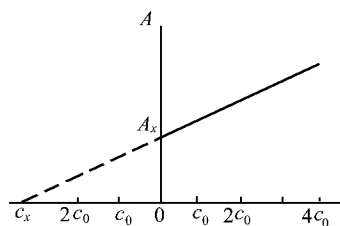


图 9 - 8 标准加入法工作曲线

使用标准加入法定量时应注意:

① 为获得较为准确的测定结果,至少要取 4 等份样品溶液配制系列。

② 应使 $c_0 \approx c_x$,即所作曲线应接近 45° 。

③ 此法定量可消除基体效应带来的干扰,但不能消除背景吸收带来的干扰。因此仍要扣背景。

采用原子吸收法测定有机样品中金属元素、生物材料或溶液中含有大量有机溶剂时,

由于有机物在化学火焰中燃烧 将会改变火焰的性质、组成及温度 ,并生成炭粒影响光的吸收 因此须事先予以湿法消解或干法灰化加以除去。湿法消解就是使用强氧化性的无机酸 如 硝酸、盐酸、高氯酸或硫酸 与有机物共沸 使其发生分解而除去。干法灰化是在高温情形下灰化、灼烧 使有机物被高温灼烧除去。本实验采用湿法消解处理黄酒样品。

三、主要仪器和试剂

仪器 原子吸收分光光度计 ,铜、镉空心阴极灯等。

试剂 :优级纯铜、镉、浓盐酸、浓硝酸、浓硫酸、(1 + 1)和(1 + 100)盐酸、(1 + 1)和(1 + 100)稀硝酸、标准储备溶液 :含 1000μg/mL 铜、镉标准使用溶液 ;含 100μg/mL 铜、10μg/mL 镉标准使用溶液、去离子水。

四、实验步骤

仪器测量条件随具体所用仪器及其型号而定。

1. 样品制备

量取黄酒试样 200mL 于 500mL 高型烧杯中 ,在电加热器上加热蒸发至浆状 ,取下放冷 ,再缓慢加入 20mL 浓硫酸 稍加搅拌后 ,加热消解至近干 ,取下放冷 ,再加入 10mL 浓硝酸 加热消解至溶液呈淡黄色 (此时黄酒中有机物已被消解完全) 。将消解液转入至 100mL 容量瓶中 ,以去离子水定容 摇匀备用。

2. 标准系列溶液配制

(1) 铜标准系列溶液制备

取 5 只 100mL 容量瓶 ,各加 10mL 消解液 ,再分别加入 0. 00mL、2. 00mL、4. 00mL、6. 00mL、8. 00mL 铜标准使用液 ,以去离子水定容 摇匀。计算此时溶液中铜的浓度增量。

(2) 镉标准系列溶液制备

取 5 只 100mL 容量瓶 ,各加 10mL 消解液 ,再分别加入 0. 0mL、2. 00mL、4. 00mL、6. 00mL、8. 00mL 镉标准使用液 ,以去离子水定容 摇均。计算此时溶液中镉的浓度增量。

3. 标准溶液吸光度的测定

在选定的仪器操作条件下 将配制的一系列浓度不同的标准溶液由低到高依次进样 ,测定各标准系列溶液的吸光度。

四、数据记录与处理

- ① 仪器测定条件(自行设计表格)。
- ② 标准系列溶液吸光度的测定结果。

溶液t编号	1	2	3	4	5
铜标准系列浓度/(μg/mL)					
铜标准系列吸光度					
镉标准系列浓度/(μg/mL)					
镉标准系列吸光度					

③ 由以上数据在直角坐标纸上绘制铜、镉的标准加入法工作曲线,沿曲线外延至横坐标,确定 c_x , 根据 c_x 计算出黄酒消解液中铜、镉的浓度($\mu\text{g/mL}$)。再由此进一步计算出黄酒中铜、镉的含量。

思考题

1. 你认为“采用标准加入法既可以消除基体干扰又可以扣除背景吸收”的说法对吗?
2. 标准加入法的工作曲线是如何制作的?此法的标准工作曲线与标准曲线法的工作曲线相比都有哪些不同之处?

第十章 紫外 - 可见分光光度法

【本章内容】

- 1. 紫外 - 可见吸收光谱法的原理和实验条件的选择
- 2. 分光光度法定量分析方法
- 3. 分光光度计的一般维护方法

第一节 基本原理

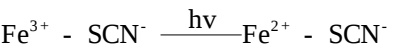
一、概述

光是一种电磁波 按波长排列 得到表 10 - 1 所示的电磁波谱表。

表 10 - 1 电磁波谱范围表

光谱名称	波长范围	跃迁类型	分析方法
X 射线	($10^{-1} \sim 10$)nm	K 和 L 层电子	X - 射线光谱法
远紫外光	(10 ~ 200)nm	中层电子	真空紫外光度法
近紫外光	(200 ~ 400)nm	价电子	紫外光度法
可见光	(400 ~ 750)nm		比色及可见光度法
近红外光	(0.7 ~ 2.5) μ m	分子振动	近红外光谱法
中红外光	(2.5 ~ 5.0) μ m		中红外光谱法
远红外光	(5.0 ~ 1000) μ m	分子转动和低位振动	远红外光谱法
微波	(0.1 ~ 100)cm	分子转动	微波波谱法
无线电波	(1 ~ 1000)m		核磁共振波谱法

分子的紫外 - 可见吸收光谱法是基于分子内电子跃迁产生的吸收光谱进行分析的一种仪器方法 ,波长范围为 200nm ~ 800nm。有机化合物的紫外 - 可见吸收光谱取决于有机化合物分子的结构 ,从化合物的性质看 ,与紫外 - 可见吸收光谱有关的电子跃迁是 $n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ 。无机化合物的紫外 - 可见吸收光谱主要有电荷转移吸收光谱和配位体场吸收光谱 ,前者是由于无机化合物的分子同时具有电子给予体和电子接受体 ,当光照射到这些化合物上时 ,电子从给予体外层轨道跃迁到接受体轨道 ,这种由于电子转移而产生的吸收光谱 称为电荷转移光谱。例如下面的无机配合物 ,一个电子从给予体转移到接受体：



配合物的电核在转移过程中,金属离子一般是电子接受体,配位体是电子给予体。电荷转移吸收光谱的最大特点是吸收强度大,摩尔吸收系数一般超过 $10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,常用于定量分析。

配位体场吸收光谱是由于某些元素(过渡元素或镧系、锕系)具有未填满的 d 电子层或 f 电子层,当这些金属离子处于配位体形成的负电场时,低能态的 d 电子或 f 电子受光照射后分别跃迁到高能态的 d 轨道或 f 轨道,这两类跃迁必须在配位体的配位场作用下才能发生,因此称为配位体场跃迁,相应的光谱称为配位场吸收光谱。配位场吸收光谱通常在可见光区,强度弱,多用于配合物研究。

二、朗伯 - 比尔定律

当一束平行的单色光照射到一定浓度的均匀溶液时,入射光被溶液吸收的程度与溶液的厚度的关系为:

$$\lg \frac{I_0}{I} = kb$$

式中 I ——透射光强度;

I_0 ——入射光强度;

b ——溶液厚度;

k ——常数。

这就是朗伯(Lambert)定律。

当入射光通过同一溶液的不同浓度时,入射光与溶液浓度的关系为:

$$\lg \frac{I_0}{I} = k'c$$

式中 c ——溶液的浓度;

k' ——另一常数。

这就是比尔(Beer)定律。当溶液厚度和浓度都可以改变时,光吸收定律的数字表达式为:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = \varepsilon bc$$

式中 A ——吸光度;

T ——透过率(以%表示);

b ——溶液厚度(cm);

c ——溶液浓度(mol/L);

ε ——摩尔吸收系数($\text{L}/\text{mol} \cdot \text{cm}$), ε 越大,表示溶液对单色光的吸收能力越强,测定的灵敏度就越高。

因此,为了提高测定灵敏度,有色化合物的 ε 必须足够大,同时选择具有最大吸收值的单色光作为入射光。

朗伯—比尔定律中吸光度 A 与溶液浓度 c 应是通过原点的线性关系,但在实际工作中,吸光度与浓度之间常常偏离线性关系(如图 10 - 1 所示)。产生偏离的主要因素有:

① 样品溶液因素:朗伯—比尔定律通常只有在稀溶液时才能成立,随着溶液浓度增

大,吸光质点间距离缩小,彼此间相互影响和相互作用加强,破坏了吸光度与浓度之间的线性关系。

② 仪器因素:朗伯—比尔定律只适用于单色光,但经仪器狭缝投射到被测溶液的光,并不能保证理论要求的单色光,这也是造成偏离朗伯—比尔吸收定律的一个重要因素。

同时还应注意控制显色反应条件,有色化合物在溶液中受酸度、温度、溶剂等的影响,可能发生水解、沉淀、缔合等化学反应,从而影响有色化合物对光的吸收,引起测定误差。因此测定过程中要严格控制显色反应条件。

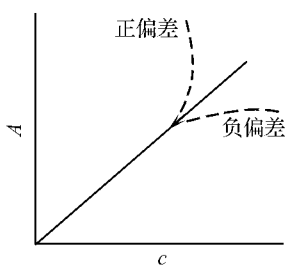


图 10 - 1 标准曲线弯曲

第二节 实验技术

一、仪器结构

紫外 - 可见分光光度计,按其光学系统可分为单光束、双光束、双波长分光光度计,其中最常用的是双光束分光光度计。双光束分光光度计是把同一光源发出的一束光变成两束同时通过参比溶液和测量溶液,然后同时测量透射光的强度。双光束分光光度计的最大优点是克服了由于单光束光源不稳定带来的测量误差。

双波长分光光度计是把同一光源发出的光通过一个特制的单色器,把光调制成两束不同波长的光,经过切光器使其交替通过样品池,再到接受器,通过电子系统可同时测定样品与空白的吸光度,从而计算出被测组分的浓度。这类分光光度计的优点是消除了人工配制的空白溶液与样品本底之间的差别而引起的测量误差,而且能测定混色溶液。

分光光度计是由辐射光源、分光器、吸收池、检测器和记录器等组成。

1. 辐射光源

紫外 - 可见分光光度计对辐射光源的基本要求是:能发射足够强度的连续光谱,稳定性好,辐射能量随波长无明显变化,使用寿命长。在紫外 - 可见分光光度计上最常用的两种光源是钨灯和氘灯(或氢灯)。钨灯能够提供的波长为 300nm ~ 2500nm,实际使用的波长范围为 400nm ~ 800nm(约占钨灯总辐射的 11%),大部分辐射落在红外区;氘灯比氢灯寿命长 2 倍 ~ 3 倍。强度也较氢灯好,但欠稳定。使用波长范围为 160nm ~ 375nm 之间的连续光谱。

2. 单色器(分光器)

单色器的作用是从连续光源中分离出所需要的足够窄波段的光束,它是分光光度计的核心部件,其性能直接影响光谱通带的宽度,从而影响测定的灵敏度、选择性和工作曲线的线性范围。

单色器由入射狭缝、反射镜、色散元件、出射狭缝等部分组成,其中的色散元件是单色器的关键部件。常用的色散元件有棱镜和光栅,棱镜的波长精度为 $\pm(3 \sim 5)\text{nm}$,光栅的波长精度为 $\pm 0.2\text{nm}$ 。目前的商品仪器几乎都用光栅做色散元件。光栅在整个波长区可以提供良好的、均匀一致的单色光。

3. 吸收池

吸收池是用于盛放溶液的装置。其材料分为光学玻璃和石英两种 ,前者用于可见光区 ,后者用于紫外光区。吸收池的两个光学面必须平整光洁 ,使用时不能用手触摸。吸收池有多种尺寸和不同构造 ,根据使用要求选用。两个吸收池的透光性能会稍有差异 ,精密测定时 ,应对吸收池进行校正 ,并固定使用。

4. 检测器

检测器用于检测光信号 ,并将光信号转变为电信号。分光光度计对检测器要求是 :灵敏度高、响应时间短、线性关系好、对不同波长的辐射具有相同的响应、噪声低、稳定性好等。在紫外 - 可见分光光度计上 ,使用的检测器有硒光电池、光电管、光电倍增管、二极管阵列检测器。硒光电池(400nm ~ 700nm)易疲劳 ,不宜长时间使用 ,目前仪器很少使用。

光电管是一个抽成真空的二极管 ,其阳极为一个金属丝 ,阴极为半导体材料 ,阳极与阴极之间加有直流电压。当光线照射到阴极上 ,阴极表面放出电子 ,电子在电场作用下流向阳极形成光电流。光电流大小在一定条件下与照射的光强度成正比。

光电倍增管相当于一个多阴极光电管 ,光经过多个阴极的电子发射所形成的光电流比单一光电管放大了若干倍。在紫外 - 可见分光光度计上 ,目前广泛使用的检测器是光电倍增管。它不仅响应速度快 ,能检测 $10^{-8}\text{s} \sim 10^{-9}\text{s}$ 的脉冲光 ,而且灵敏度比一般光电管高出 200 倍左右。但光电倍增管适于测弱光 ,不适宜测强光 ,否则信号漂 ,灵敏度降低。

二极管阵列是在 200nm ~ 1000nm 范围内 ,紧密地排列几百个光电二极管 ,扩大了光电管的响应范围。

5. 记录器

检测器将光信号转变为电信号 ,再经适当的放大后 ,由记录器记录或直接由数码管显示出透光度或吸光度。目前很多紫外 - 可见分光光度计上连接了微处理机 ,可直记录信号并处理 ,如绘制标准曲线等 ,再自动打印出分析结果。

二、测量条件的选择

1. 紫外吸收光谱溶剂

紫外吸收光谱测定通常是在溶液中进行 ,无机样品可以选择合适的酸或碱溶解 ,有机样品可用有机溶剂溶解或抽提。

对光谱分析所使用的溶剂的要求是 :有良好的溶解能力 ,在测定波段没有明显的吸收 ,被测组分在溶剂中具有良好的吸收峰形 ,挥发性小 ,不易燃 ,无毒性 ,价格便宜等。表 10 - 2 为紫外吸收光谱常用的溶剂。

表 10 - 2 紫外吸收光谱常用的溶剂

溶剂	波长 * /nm	溶剂	波长 /nm	溶剂	波长 /nm	溶剂	波长 /nm
水	200	异丙醇	210	乙 酸	250	苯	280
正己烷	200	环己烷	210	乙酸戊酯	250	石油醚	297
正庚烷	200	甘 油	230	甲 酸	255	吡 啶	305
甲 醇	210	氯 仿	245	乙酸乙酯	255	丙 酮	330
乙 醇	210	二氯乙烷	245	四氯化碳	265		

* 指溶剂的吸光度 = 1 时 ,短波端的临界波长。

2. 紫外 - 可见吸收光谱测定条件

(1) 波长的选择

一般根据待测组分的吸收光谱,选择最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 。因为 $\lambda_{\max}$ 处灵敏度最高。若在 $\lambda_{\max}$ 处有共存离子干扰时,可以选用其他次吸收峰作为测定波长。

(2) 狭缝的选择

狭缝宽度直接影响测定的灵敏度和工作曲线的线性范围。狭缝宽度太大,灵敏度下降,工作曲线的线性范围变窄;狭缝宽度太小,入射光强度太弱,也不利于测定。一般在不减少灵敏度时,选择最大狭缝宽度。

(3) 吸光度范围

理论计算和实践证明,测定吸光度应控制在 0.2 ~ 0.8 范围内,此时的吸光度测定误差最小。因此,应把待测组分浓度通过稀释或选择合适的吸收池来调节被测定溶液的吸光度。

3. 反应条件的选择

无机金属离子的测定,通常要加入显色剂,生成有色物质,然后进行吸收光谱测定。显色反应一般应满足生成的有色化合物有较大的 ε 值、有色化合物组成恒定、稳定性好;生成物与显色剂的 $\lambda_{\max}$ 之差一般应大于 60nm。

(1) 显色剂用量

在进行显色反应时,通常加适量的显色剂,由于过多的显色剂会引起副反应。在实际工作中,通过单因素实验测定溶液吸光度随显色剂用量的变化,根据变化曲线,选择获得具有高灵敏度且吸光度值恒定的显色剂用量。

(2) 溶液的酸度

溶液酸度对待测组分的吸收光谱、显色剂的形态、待测组分的化合状态及显色化合物组成产生影响。测定时的最佳酸度也是通过单因素实验来确定适宜的溶液酸度,即将待测组分与显色剂浓度固定,改变溶液的酸度,测定溶液的吸光度与酸度的曲线关系,从中找出最佳酸度范围。为了使溶液的酸度不变,需要在测定溶液中加入缓冲溶液。

(3) 显色时间

显色时间包括几种情况:一种是由于显色反应速度不同,达到反应完全时所需的时间;另一种是生成的有色化合物维持稳定的时间。这两种时间要根据实际情况,用单因素实验选择合适的时间。

4. 共存离子干扰及其消除

在吸光度测定中,体系中存在的其他共存组分若本身带有颜色,或能够在测定条件下与显色剂反应生成有色化合物,将对测定产生误差。消除共存离子干扰一般采取以下几种方法:

(1) 加入适当的掩蔽剂

掩蔽剂的作用是与测定体系中干扰离子生成无色的配合物或离子。对掩蔽剂的要求是:不与待测组分发生反应,掩蔽剂及其与干扰物质形成的配合物不影响待测组分的测定。例如,用 SCN^- 测定 Co^{2+} 时, Fe^{3+} 有干扰。可以加入 F^- 使 Fe^{3+} 生成无色的 FeF_6^{3-} 而消除干扰。同一元素有多种掩蔽剂,要根据具体情况选择合适的掩蔽剂。

(2) 改变干扰离子的价态

利用氧化剂或还原剂改变干扰离子的价态,使其不影响待测组分的测定。例如,用络天青 S 测定 Al^{3+} 时, Fe^{3+} 有干扰,可加入抗坏血酸使其还原为 Fe^{2+} 而消除。

(3) 选择适当的波长

对干扰组分与待测组分的吸收峰波长相距较大时,可以通过此法消除干扰。

(4) 选择合适的分离方法

采用预分离的方法,如萃取分离、色谱分离、沉淀分离、离子交换、蒸馏等方法,将干扰组分与待测组分分开,然后进行吸收光谱测定。

第三节 定性、定量分析

紫外-可见吸收光谱的定性分析是通过分光光度计,对某一物质进行某一波段的扫描,以波长为横坐标,吸光度为纵坐标,显示该物质在不同波长处的吸光能力,称吸收光谱或吸收曲线。某物质吸收光谱的形状与它的内部结构是紧密相关的。因此,利用分光光度法比较未知物和标准物的吸收光谱,可对未知物进行定性分析。曲线相同时,两物相同;光谱形状显然不同时,则非同一化合物。

定量分析方法主要有工作曲线法、直接比较法和标准加入法。

(1) 工作曲线法

配制一系列适当浓度的标准溶液,按照与被测组分相同的条件显色后,在选定波长下测定其吸光度,然后以吸光度对被测组分浓度作图,即得工作曲线。现在常用最小二乘法计算回归方程见附录 12。测得被测组分的吸光度后,通过查图或通过方程计算而求得被测组分的浓度。

利用工作曲线法进行分析需要注意的问题是:当测定条件如仪器条件、所用试剂、测试人员等改变时,需重新绘制工作曲线。另外,测定组分范围不能超过工作曲线的范围。

(2) 直接比较法

根据吸光度与浓度成正比的关系,在相同的条件下,测定未知样品和已知浓度标样的吸光度来求出未知样的浓度。直接比较法要求标样的浓度与未知样的浓度相接近,否则误差较大。

(3) 标准加入法

先测定浓度为 c_x 的未知样品的吸光度 A_x ,然后向未知样中加入一定量的标样,配成一系列浓度为 $c_x + \Delta c_1$ 、 $c_x + \Delta c_2 \dots$ 等的样品,再测量其吸光度 A_1 、 $A_2 \dots$ 。然后在坐标纸上画图(图 10-2),把被测定组分的吸光度 A_x 画在纵轴上,然后分别画出 Δc_1 、 Δc_2 所对应的 A_1 、 A_2 等各点,连成直线后延伸,与横轴的交点 c_x 就是被测组分的浓度。此方法适用于组成比较复杂,干扰因素较多而又不清楚的样品。

(4) 混合物的定量

对于吸收带不重叠的混合组分,可分别在各组分的 λ_{max} 处测定吸光度,利用吸光度的加合性质测定其含量。如图 10-3 所示。a、b 两组分在 a 组分最大吸收波长 λ_1 处 b 组分没有吸收,在 b 组分的最大吸收 λ_2 处 a 组分没有吸收,则

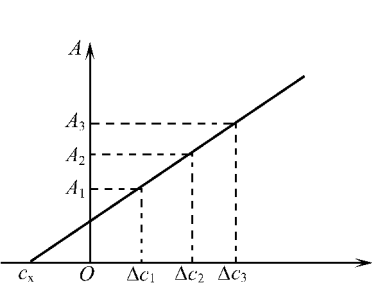


图 10 - 2 标准加入法

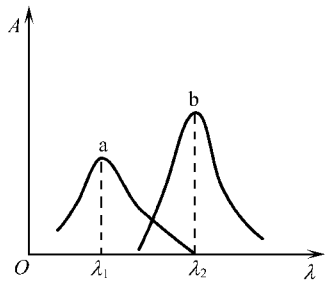


图 10 - 3 部分重叠得到混合物光谱

$$A_1 = \varepsilon_a c_a b$$

$$A_2 = \varepsilon_a' c_a b + \varepsilon_b c_b b$$

预先测出 a 组分在 λ_1 处和 λ_2 处的摩尔吸收系数 ε_a 和 ε_a' , b 组分在 λ_2 处的摩尔吸收系数 ε_b ,根据吸光度的加合性 ,可以分别求出 a、b 的含量 (c_a 和 c_b) 。对于吸收光谱相互重叠的两个混合组分 ,也可以参照此法 ,解联立方程。

第四节 仪器维护

① 光学仪器应注意防潮、防震、防尘、防腐蚀性气体。应经常更换单色器盒的干燥剂 ,防止色散元件受潮。

② 光源的寿命是有限的 ,为延长其使用期限 ,要尽量减少开关次数 ,在短时间的工作间隔内 ,可以不关闭灯。刚关闭的光源灯不能立即重新开启 ,要待其冷却到室温后再开。仪器连续使用时间不应超过 3h ,若需长时间使用 ,最好间歇 30min。

更换光源灯时 ,不要用手接触灯的窗口 ,以免在窗口玻璃上留下痕迹。对紫外灯不能直视 ,调整其位置时要戴防紫外线的保护眼镜。

要小心保护吸收池的透光面 ,不得用手接触吸收池的透光面 ,只能用镜头纸或脱脂棉轻轻擦拭 ,避免硬的物品划伤透光面。不同仪器的吸收池不要混用 ,以免引起测定误差。

用后的吸收池要及时清洗。有色物质污染时 ,用 3mol/L 的盐酸和等体积的乙醇混合液洗涤吸收池 ,再用自来水、蒸馏水冲洗。

③ 检测器室要保证干燥 ,光电元件应避免不必要的曝光。在测定过程中要随时关闭光闸 ,光电池在不用时要遮断光源并短路 ,整台仪器避免在日光下照射。

思考题

1. 简述朗伯 - 比尔定律的物理意义 ,说明定律适合哪些有色溶液的测定 ?
2. 分光光度计由哪几个主要部件组成 ? 玻璃和石英吸收池各适应于什么波长范围的测定 ?
3. 光度测量时 ,如何选择参比溶液 ?
4. 为了减小吸光度的测量误差 ,应该使测量溶液的吸光值在什么范围内 ? 如何实现 ?

【技能训练】

训练 10 - 1 邻二氮菲吸光光度法测定废水中总铁

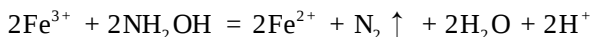
一、训练目的及要求

1. 掌握测定试样中微量铁的方法
2. 学习分光光度计的使用

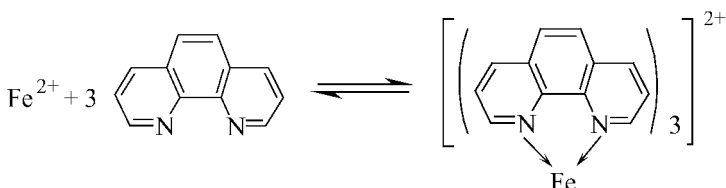
二、实验原理

用吸光光度法测定试样中的微量铁,可选用的显色剂有邻二氮菲(1,10-二氮菲、phen,也称邻菲咯啉)及其衍生物、磺基水杨酸、硫氰酸盐、5-Br-PADAP等。邻二氮菲是测定铁的一种较好显色剂,是测定 Fe^{2+} 的一种高灵敏度、高选择性、稳定性好的试剂,与铁形成稳定的橙色配合物($\lg K_{\text{稳}} = 21.3$) pH 在 2~9 之间(一般维持在 pH = 5~6),配合物的摩尔吸收系数为 $1.1 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

Fe^{3+} 能与邻二氮菲生成 3:1 配合物,呈淡蓝色, $\lg K = 14.1$ 。所以在加入显色剂之前,应用盐酸羟胺(或抗坏血酸)将 Fe^{3+} 还原生成 Fe^{2+} :



Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子也可与 phen 生成稳定的配合物,当这些离子含量少时,不影响 Fe^{2+} 的测定,含量高时可用 EDTA 掩蔽或预先分离。



三、主要仪器和试剂

仪器 721 型分光光度计、吸量管、容量瓶(25mL)、酸度计、碱式滴定管等。

试剂 铁标准溶液($100.0 \mu\text{g}/\text{mL}$) :准确称取 $0.8634\text{g NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (A. R.) 于 100mL 烧杯中,加入 20mL 6mol/L HCl 和少量去离子水,溶解后转入 1L 容量瓶中定容,摇匀。备用。

移取上述储备液 10.00mL 于 100mL 容量瓶中,加入 2mL 6mol/L HCl,用去离子水稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含 $\text{Fe}^{3+} 10.00 \mu\text{g}$,做标准曲线及条件实验时用(临用前配制)。

0.15% 邻二氮菲溶液 将邻二氮菲先用少量乙醇溶解,再用水稀释至所需要的浓度(避光保存,2 周内有效,出现红色时则不能使用);盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)水溶液 10% 2 周内有效;NaAc(1.0mol/L)、NaOH(0.1mol/L)、HCl(6mol/L)。

四、实验步骤

1. 绘制吸收曲线

用吸量管移取铁标准溶液 0.00mL、3.00mL, 分别加入两个 25mL 容量瓶中, 各加入 0.5mL 盐酸羟胺溶液, 放置约 2min 后, 各加入 1.00mL phen (用分度吸量管移取) 溶液, 2.5mL NaAc 溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。用 1cm 吸收池、以试剂空白溶液为参比溶液, 选择 440nm ~ 560nm 波长之间, 每隔 10nm 测一次吸光度, 其中 500nm ~ 520nm 之间, 每隔 5nm 测定一次吸光度。

以波长 λ 为横坐标, 吸光度 A 为纵坐标, 在坐标纸上绘制 A 与 λ 关系的吸收曲线。从吸收曲线上选择测定铁的适宜波长。一般选用最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 。

2. 溶液酸度的选择

取 7 个 25mL 容量瓶 (或比色管), 分别加入 3.00mL 铁标液, 1mL 盐酸羟胺, 2mL phen, 混匀。然后用滴定管加入 0.1mol/L NaOH 溶液 0.0mL、2.5mL、5.0mL、7.5mL、10.0mL、12.5mL、15.0mL, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。放置 10min。用 1cm 吸收池, 以水做参比溶液, 在选定的波长下测定各溶液的吸光度。同时用酸度计测出各溶液的 pH 值。以 pH 值为横坐标, 吸光度 A 为纵坐标, 在坐标纸上绘制 A 与 pH 关系的曲线, 从而确定测定铁的适宜酸度范围。

3. 显色剂用量的选择

取 7 个 25mL 容量瓶, 各加入 3.00mL 铁标准溶液, 0.5mL 盐酸羟胺溶液, 然后分别加入 phen 0.1mL、0.3mL、0.5mL、0.8mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL, 再在各瓶加入 2.5mL NaAc 溶液, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。放置 10min。用 1cm 吸收池, 以水为参比溶液, 在选定的波长下测定各溶液的吸光度。在坐标纸上以 phen 加入的体积 V 为横坐标, 吸光度 A 为纵坐标, 绘制吸光度与显色剂用量关系曲线, 从而确定测定铁时显色剂 phen 的适宜用量。

4. 显色时间的选择

在 25mL 容量瓶中, 加入 6.00mL 铁标准溶液, 1mL 盐酸羟胺溶液, 混匀。再加入 2.00mL phen, 5mL NaAc, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。用 1cm 吸收池, 以水为参比溶液, 在选定波长下, 每间隔一段时间测一次吸光度。

放置时间分别为 2min、5min、10min、20min、30min、60min。

以时间 t 为横坐标, 吸光度 A 为纵坐标, 绘制 A 与 t 的关系曲线。从曲线上选择铁与 phen 显色反应完全所需的适宜时间。

5. 试样中铁含量的测定

① 取 6 个 25mL 容量瓶, 分别加入铁标准溶液 0.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL, 然后加入 1mL 盐酸羟胺, 2.00mL phen, 5mL NaAc 溶液, 每加入一种试剂都应混匀。最后用水定容, 摇匀。放置 10min。用 1cm 比色皿, 以试剂空白溶液为参比溶液, 在选定的波长下, 测定各溶液的吸光度。

以铁含量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 在坐标纸上绘制曲线。

② 试样中铁含量的测定。吸取适量试样溶液 2 份于两个 25mL 容量瓶中, 与标准溶液同样条件下显色、定容、测其吸光度 (此步操作也可与标准曲线的制作同时进行)。

五、数据处理

1. 线性回归计算方法

将实验测定的标准溶液质量浓度 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 和吸光度值 A 记入下表。

实验测定数据

序 号	1	2	3	4	5
$\rho(\text{Fe}^{3+})/(\mu\text{g/mL})$					
A					

根据测定结果 ,用最小二乘法计算回归方程 $A = K\rho + b$ 的回归系数 k 、常数 b 。

回归计算数据

序 号	ρ_i	A_i	ρ_i^2	$A_i\rho_i$
1				
2				
3				
4				
5				
$\sum_{i=1}^n$				

将上述表中数据 ,带入公式计算 K 和 b 。

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \sum_{i=1}^n A_i - n \sum_{i=1}^n A_i \rho_i}{\left(\sum_{i=1}^n \rho_i\right)^2 - n \sum_{i=1}^n \rho_i^2}$$
$$b = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \sum_{i=1}^n A_i \rho_i - \sum_{i=1}^n A_i \sum_{i=1}^n \rho_i^2}{\left(\sum_{i=1}^n \rho_i\right)^2 - n \sum_{i=1}^n \rho_i^2}$$

2. 绘制标准曲线

将各标准溶液的质量浓度代入回归直线方程中 ,求得相应的吸光度计算值 A' 。在坐标纸上以 ρ 为横坐标 ,以 A' 为纵坐标绘出回归直线 ,同将实验测定的以铁含量为横坐标 ,吸光度为纵坐标所绘制的曲线进行比较。

3. 计算试液中的铁含量

将测得的试液溶液的吸光度 A 带入回归方程中 ,求得试液中铁的质量浓度。

操作要点：

- ① 721 型分光光度计的使用请参阅附录 17。
- ② 因该显色体系的试剂空白为无色溶液 ,为操作简便起见 ,条件实验中采用去离子

水作参比溶液。

③ 研究 pH 值的影响 ,应配制一系列不同 pH 值的缓冲溶液 ,进行测定。本实验中 ,采用在酸性溶液中加入不同量的 NaOH ,测定其吸光度 ,然后再测定 pH 值。

④ 为了使 Fe^{3+} 定量转变为 Fe^{2+} ,放置时间不应小于 2min。

思考题

1. 实验中使用盐酸羟胺的目的是什么 ?醋酸钠的作用是什么 ?是否可以用 NaOH 代替 ?
2. 根据实验结果 ,计算在适宜波长下的摩尔吸光系数。
3. 实验中 ,量取各种试剂时应分别采用哪种量器较为合适 ?为什么 ?
4. 若用吸光光度法测定水样中的全铁 (总铁)和亚铁的含量 ,试拟出一简单实验步骤。
5. 根据实验结果 ,计算在适宜波长下的摩尔吸光系数。

〔技能训练〕

训练 10 - 2 分光光度法测定磺基水杨酸合铁配合物稳定常数

一、训练目的及要求

1. 了解连续变化法测定配合物的组成及其稳定常数的原理和方法
2. 学习测定磺基水杨酸合铁的组成及其稳定常数

二、实验原理

在 pH 为 2 ~ 2.5 的高氯酸溶液中 ,磺基水杨酸与 Fe^{3+} 可以形成稳定的紫红色配合物 ,最大吸收波长约为 500nm。连续变化法是测定配合物组成及其稳定常数最常用的方法之一。它将相同摩尔浓度的金属离子和配体 ,以不同的体积比混合至一定的总体积 ,在入射光、溶液温度及厚度不变时 ,在配合物最大吸收波长处测量其吸光度。当溶液中配合物的浓度最大时 ,配位数 n 为 :

$$n = \frac{c_L}{c_M} = \frac{1 - f}{f}$$

式中 c_M 和 c_L 为金属离子和配体的浓度 ,f 为金属离子在总浓度中所占分数。

$$c_M + c_L = c = \text{常数}$$

$$f = \frac{c_M}{c}$$

以吸光度对 f 作图 ,如图 10 - 4 所示。当 f=0 或 1 时 ,配合物的浓度为零。图中吸光度值最大处的 f 值 ,即为配合物浓度达最大时的 f 值。1: 1 型配合物吸光度值最大处的 f 值为

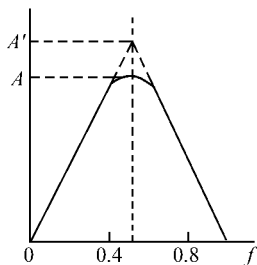


图 10 - 4 连续变化法测定配合物的组成和不稳定常数

0.5 ,1: 2 型的 f 值为 0.34 等。

若配合物为 ML ,从图中可知 ,测得的最大吸光度为 A ,它略低于延长线交点的吸光度 A' ,这是因为配合物有一定程度的离解。 A' 为配合物完全不离解时的吸光度值 ,A' 与 A 之间差别愈小 ,说明配合物愈稳定。由此可计算出配合物的稳定常数：

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

配合物溶液的吸光度与配合物的浓度成正比 ,故

$$\frac{A}{A'} = \frac{[ML]}{c'}$$

式中 c' 为配合物完全不离解时的浓度 ,其值为：

$$c' = c_M = c_L$$

而
$$[M] = [L] = c' - [ML] = c' - c' \frac{A}{A'} = c' \left[1 - \frac{A}{A'} \right]$$

则
$$K = \frac{A/A'}{[1 - A/A']^2 c'}$$

三、主要仪器和试剂

仪器 721 型分光光度计一台、50mL 容量瓶、10mL 吸量管等。

试剂 0.0100mol/L 磺基水杨酸溶解在 0.1mol/L HClO₄ 中 ,0.0100mol/L 硝酸铁溶解在 0.1mol/L HClO₄ 中。

四、实验步骤

1. 系列溶液的配制

取 5 只 50mL 容量瓶 ,按下表加入 0.0100mol/L 的磺基水杨酸和铁溶液 ,用 0.1mol/L HClO₄ 稀释至刻度 ,摇匀。

2. 配合物吸收曲线的测绘

用步骤 1 中 3 号溶液 ,以蒸馏水为参比 ,在波长 400nm ~ 700nm 范围 ,每隔 20nm 测量一次吸光度 ,峰值附近每隔 5nm 测量一次。

瓶 号	0.0100mol/L 磺基水杨酸 /mL	0.0100mol/L 铁溶液 /mL
1	1.00	9.00
2	3.00	7.00
3	5.00	5.00
4	7.00	3.00
5	9.00	1.00

3. 系列溶液的测量

将步骤 1 配制的溶液 ,以蒸馏水为参比 ,在配合物最大吸收波长测其吸光度。

五、数据处理

① 绘制配合物的吸收光谱 ,并确定其 $\lambda_{\max}$ 。

② 以金属离子摩尔浓度与总摩尔浓度之比为横坐标 ,吸光度为纵坐标作图 ,求配合物组成。

③ 求磺基水杨酸合铁的稳定常数。

操作要点 :

① 溶液配好之后需静置 30min 才能进行测定。

② 当溶液的 pH 值不同时 ,磺基水杨酸(R)与 Fe^{3+} 形成三种不同配合物 pH < 4 时 ,形成紫色配合物 $[\text{FeR}]$,pH 在 4 ~ 10 之间 ,形成红色配离子 $[\text{FeR}_2]^{3-}$;在 pH = 10 附近 ,形成黄色配离子 $[\text{FeR}_3]^{6-}$ 。

思考题

1. 连续变化法测定配合物的稳定常数的适用范围是什么 ?
2. 在测定吸光度时 ,若温度变化较大时 ,对测定将有什么影响 ?

〔技能训练〕

训练 10 - 3 β - 胡萝卜素的测定

一、训练目的及要求

1. 能够正确处理实际样品
2. 熟练萃取、柱层析、减压抽滤等操作
3. 进一步掌握比色测定方法

二、测定原理

β - 胡萝卜素可溶于脂肪。以乙醇 - 石油醚直接提取植物中脂类化合物 ,用石油醚萃取未皂化部分 ,通过氧化镁层析柱分离 β - 胡萝卜素。 β - 胡萝卜素在石油醚中于波长 440nm ~ 445nm 处有最大吸收峰 ,其吸光度与 β - 胡萝卜素的含量成正比。以 β - 胡萝卜素标准溶液浓度计算样品中 β - 胡萝卜素的含量。

三、主要仪器和试剂

仪器 :感量 0.0001g 的分析天平、恒温水浴、分光光度计等。

试剂 :氢氧化钾 50% (m/V) KOH、石油醚 沸程 60 ~ 90 、无水乙醇 :不含醛类物质、无水硫酸钠 10% (m/V) Na_2SO_4 、抗坏血酸、 β - 胡萝卜素油脂 (Merck Art 223b) 标准溶液 (称取 10mg 溶于少量氯仿中 ,然后用石油醚定容至 50mL ,得到 200 $\mu\text{g/mL}$ 的储备液。测定前 ,用石油醚稀释为 2 $\mu\text{g/mL}$)。氧化镁 :过 0.15mm (100 目) 分样筛 ,置于 105 ~ 110 干燥 3h ~ 4h。

样品 :胡萝卜、豌豆、绿豆等豆类。

乙醇中醛的检查方法 :取 2mL 氨银溶液滴入试管内加 3 滴 ~ 5 滴乙醇 ,摇匀 ,加入 10% NaOH 1 滴 ,加热 ,若有银镜反应 ,表示有醛。

氨银溶液的配制方法 :在 50% AgNO₃ 溶液中 ,加入浓氨水 ,直到氧化银沉淀又重新溶解为止。

乙醇脱醛的方法 :取乙醇 1000mL ,加入 AgNO₃ 2g ,振荡溶解后 ,再加入 NaOH 4g ,溶解后放置过夜 ,将上层清液重新蒸馏 ,弃去最初蒸馏液 30mL ~ 50mL。

四、实验步骤

1. 提取

称取 1.00g 豆粉放入研钵中 ,加入 3mL 乙醇 - 石油醚溶液(4: 6 ,V/V) ,用力研磨 3min ,用 7mL 乙醇 - 石油醚洗入 30mL 试管中。加 0.1g 抗坏血酸及 5mL50% KOH 溶液 ,充分摇匀后置于 50℃ 水浴中皂化 20min。皂化后取出试管 ,在室温下放置 1h。冷却后 ,加入 5mL 石油醚萃取 β - 胡萝卜素等物质 ,振摇 1min ,稍等片刻 ,取全部上清液上柱分离。

2. 层析分析

层析柱制备与层析步骤 :在层析柱(内径为 1.2cm ,柱长 20cm)底部加入少许脱脂纤维并压紧 ,底层先加烘干 3h 的 MgO 3g ,再加 2g 烘干的无水 Na₂SO₄ ,轻敲管壁 ,使固体 MgO 和 Na₂SO₄ 在柱内压实。然后将层析柱装在抽滤瓶上 ,瓶内放入 10mL 刻度试管 ,柱口下端插入试管上部 ,安好减压水泵。向柱内滴加入 20mL 石油醚 ,缓慢减压抽滤 ,进行淋洗 ,流速(1 ~ 2)mL/min ,弃去前 10mL 石油醚淋洗液 ,当石油醚液面下降至高于无水 Na₂SO₄ 层 1mm ~ 2mm 时 ,立即加入提取液继续抽滤 ,使提取液在柱内展开 ,液面在柱层顶端留有 1mm 时 ,立即加入石油醚进行洗脱 ,流速同前 ,每次收集 10mL ,共收集 3 次 ,全部贮存于加盖磨口三角瓶中 ,混匀后进行测定。

3. 比色测定条件和方法

测定波长为 440nm ~ 445nm ,参比溶液为石油醚 ,标准溶液的浓度为 2.00μg/mL β - 胡萝卜素。以参比溶液校正光度计后 ,立即测定标准溶液和样品 ,分别记录吸光度值。

β - 胡萝卜素含量的计算公式如下 :

$$\beta - \text{胡萝卜素含量}(\mu\text{g/g}) = \frac{A}{B} \times c \times \frac{V}{m}$$

式中 A——样品溶液吸光值 ;

B——标准溶液吸光值 ;

C——β - 胡萝卜素标准溶液浓度 2μg/mL ;

V——样品提取液体积 30mL ;

M——样品质量 1.00g。

思考题

1. 物质的紫外 - 可见吸收光谱有什么特征 ?

2. 透光率为 50% ,吸光值是多少 ?

第十一章 电位分析技术

【本章内容】

1. 电位分析法测定原理和方法
2. 电化学分析仪器的基本结构
3. 溶液 pH 值的测定方法及自动电位滴定仪的使用

第一节 基本原理

电位分析法是利用电极电位测定物质活度(或浓度)的电化学分析方法。

电位分析法可分为直接电位法和电位滴定法。在溶液中插入一支指示电极和一支参考电极,通过测定它们之间的电位差进行溶液中物质浓度的测定方法称为直接电位法,利用在滴定过程中电位差的变化来确定滴定终点的方法称为电位滴定法。直接电位法比较简便,常用于溶液 pH 的测定,以及用离子选择性电极对一些阳离子或阴离子浓度的测定。直接测定准确度不高,同时需控制体系的离子强度及 pH 值。电位滴定法具有分析准确度高,适用范围广等优点,广泛用于酸碱滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定以及配位滴定等方法中。特别是对于某些滴定突跃小,不能应用指示剂准确指示滴定终点、一些被测体系带色、混浊或呈胶态,指示剂不适用的场合以及对含多种组分进行连续、分别测定,用电位滴定法可获得理想的结果。

电位分析法用一对参比电极和指示电极构成一个测量电池。如图 11 - 1 所示。通过测量该电池的电动势或电极电位求得被测定物质的含量。

电位分析法已广泛应用于环境科学,卫生检验,矿物分析,食品科学,农、林、水产科学,饲料分析等领域,用来分析多种多样、形形色色样品中的待测元素和化合物。

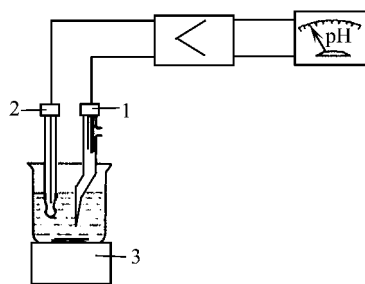


图 11 - 1 pH 测定装置示意图

1—参比电极;2—指示电极;3—搅拌器。

第二节 实验技术

一、参比电极

1. 甘汞电极

当温度、压力不变时,参比电极的电极电位与溶液中的待测定离子浓度无关,在测量过程中保持不变。甘汞电极是实验室常见的参比电极,其结构如图 11 - 2 所示。甘汞电

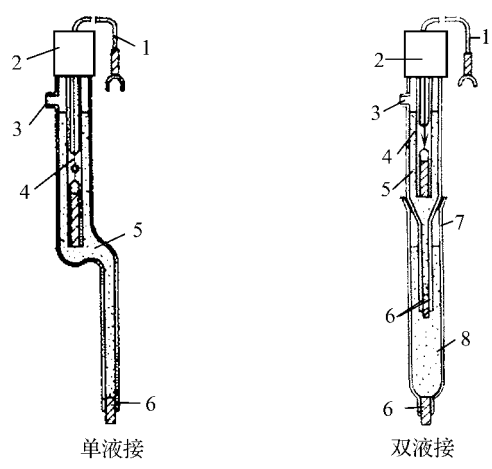


图 11 - 2 甘汞电极

1—导线 ;2—绝缘帽 ;3—加液口 ;4—内电极 ;5—饱和 KCl 溶液 ;
6—多孔物质 ;7—可拆卸盐桥磨口套管 ;8—盐桥内充液。

极的电极反应为：



25 时电极电位为：

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0.059 \lg [\text{Cl}^-]$$

甘汞电极的电极电位随内充液 KCl 溶液的浓度变化而变化 ,也随温度变化而变化 ,见表11 - 1。当甘汞电极内充液(KCl)为饱和溶液时 ,称为饱和甘汞电极 ,其电极电位为 0. 2458V(25)。

表 11 - 1 甘汞电极的电位及其温度的关系

内 充 液	0. 1mol /L KCl	1mol /L KCl	饱和 KCl
电位(25)V	0. 3351	0. 2822	0. 2458
不同温度下的电位 /V	$0. 3351 \sim 8 \times 10^{-4}(t - 25)$	$0. 2822 \sim 6. 5 \times 10^{-4}(t - 25)$	$0. 2458 \sim 6. 5 \times 10^{-4}(t - 25)$

2. 银 - 氯化银电极

在银丝表面镀上一层氯化银 ,浸在饱和氯化钾溶液中 ,即构成银 - 氯化银电极。

电极反应：

$$\text{AgCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$$

银 - 氯化银的电极电位取决于内充液氯离子浓度 ,在饱和 KCl 溶液中 ,银 - 氯化银电极为 0. 197V(25)。

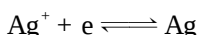
银 - 氯化银电极常用在 pH 玻璃电极和其他各种离子选择性电极中用作内参比电极。由于银 - 氯化银电极在 275 左右的高温下 ,仍有足够的稳定性 ,所以可替代甘汞电极在高温下使用。

二、指示电极

指示电极指能够指示被测离子活度(或浓度)变化的电极。

1. 金属电极

把能够发生可逆的氧化还原反应的金属,插入含有此金属离子的溶液中,即组成金属电极,其电极电位的变化能准确地反映溶液中金属离子活度(或浓度)的变化。如:将金属银插入含银离子的溶液中,其电极反应为:



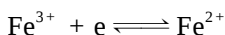
25 时电极电位:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.0591 \lg [\text{Ag}]$$

银电极可用于测定银离子浓度,也可用于有银离子浓度变化的沉淀或配位滴定。金属电极使用前应用细砂纸打磨,再用蒸馏水清洗干净。

2. 惰性金属电极

用惰性材料如铂、金或石墨碳制成的片或棒,插入含有可逆的、两种氧化态的同一离子溶液中,惰性金属电极的电极电位能指示出溶液中氧化态、还原态活度(或浓度)的比值,电极本身不参加氧化还原反应,仅起传导电子的作用。如:铂与 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 组成的电极,电极反应为:



25 时电极电位:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.0591 \lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}$$

铂电极使用前要用(1+1)硝酸溶液浸泡数分钟,再用蒸馏水清洗干净。

3. 离子选择性电极

离子选择性电极是一种以电位法测量溶液中某种特定离子活度的指示电极。离子选择性电极种类很多,电极薄膜不给出或得到电子,而是选择性地允许一些离子透过,并有离子交换过程。各种离子选择性电极的构造随敏感膜不同而略有不同,通常由敏感膜及其支持体、内参比溶液(含与待测离子相同的离子)、内参比电极(Ag/AgCl 电极)等组成。图 11-3 是玻璃电极和氟离子选择性电极的结构示意图。

(1) 玻璃电极

玻璃电极的选择性由玻璃膜的组成所决定,玻璃电极是对氢离子活度有选择性响应的电极,用于测定溶液的 pH 或用做酸碱滴定的指示电极。若适当改变玻璃膜组成后,可以测定 Na^+ 、 Ag^+ 、 Li^+ 、 K^+ 等离子活度。玻璃电极的膜电位与溶液中 H^+ 活度(或 pH)的关系为:

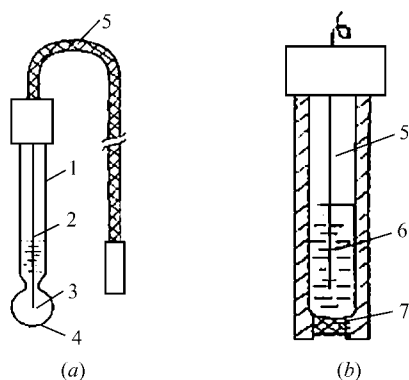


图 11-3 离子选择性电极

(a) 玻璃电极; (b) 氟离子选择性电极。

1—玻璃管; 2—内参比电极; 3—内参比溶液(0.1 mol/L HCl); 4—对 H^+ 敏感的玻璃薄膜; 5—内参比电极; 6—NaF - NaCl 内参比溶液; 7— LaF_3 单晶膜。

$$E_{膜} = K + \frac{2 \cdot 303RT}{F} \lg \alpha_{H^+} = K - \frac{2 \cdot 303RT}{F} pH_{试}$$

K 为电极常数。在一定温度下 ,玻璃电极的膜电位与试液的 pH 成线性关系。

K 值是很难通过计算得到的 ,因此 ,在测量试液 pH 之前 ,要先用标准 pH 缓冲溶液对仪器进行定位 ,然后再测量试液的 pH 值 ,即采用所谓的“两次测量法”。同时还要考虑温度对测定 pH 的影响 ,通常酸度计上设有补偿温度的装置。

两次测量法测定试液 pH 值的方法 :设标准缓冲溶液的 pH 为 pH_s ,待测溶液的 pH 为 pH_x ,(25)标准缓冲溶液的电动势为 :

$$E_s = K_s + 0.059pH_s$$

(25)待测溶液的电动势为 :

$$E_x = K_x + 0.059pH_x$$

两式相减 :

$$pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{0.059}$$

由上面推导可知 pH_x 的计算是在假定 K_s = K_x 的条件下得出的。待测溶液 pH_x 的测定是以标准缓冲溶液 pH_s 为基准的 ,测定时 ,选用标准缓冲溶液的 pH_s 值应与待测溶液的 pH_x 值接近 ,当标准溶液与待测溶液 pH 差 1 个 pH 单位时 ,E_x 与 E_s 的电动势差为 0.059V(25)。

表 11 - 2 是 6 种 pH 基准试剂。由基准试剂配制的标准缓冲溶液是测定 pH 值的基准 ,因此配制的标准缓冲溶液必须准确无误。使用时 ,还应注意标准缓冲溶液在不同温度下的 pH 值。

表 11 - 2 pH 基准试剂

试 剂	规定浓度 /(mol/kg)	标准值(25)	
		一级 pH 基准试剂 pH(S) _I	二级 pH 基准试剂 pH(S) _{II}
四草酸钾	0.05	1.680 ± 0.005	1.68 ± 0.01
酒石酸氢钾	饱和	3.559 ± 0.005	3.56 ± 0.01
邻苯二甲酸氢钾	0.05	4.003 ± 0.005	4.00 ± 0.01
磷酸氢二钠、磷酸二氢钾	0.025	6.864 ± 0.005	6.86 ± 0.01
四硼酸钠	0.01	9.182 ± 0.005	9.18 ± 0.01
氢氧化钙	饱和	12.460 ± 0.005	12.46 ± 0.01

(2) 氟离子选择性电极

氟离子选择性电极的电极膜是由掺有 EuF₂ 的 LaF₃(难溶盐)单晶切片制成。响应膜封在聚四氟乙烯塑料管的一端 ,管内充有 0.1mol/L NaCl 和(0.1 ~ 0.01)mol/L NaF 混合液作为内参比溶液 ,Ag - AgCl 为内参比电极。

在 25 时 :

$$E_{膜} = K' - 0.059 \lg \alpha_F = K' + 0.059pF$$

【技能训练】

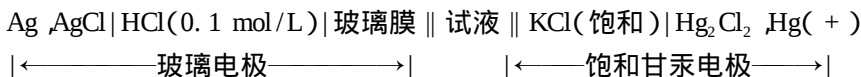
训练 11 - 1 水溶液 pH 测定

一、训练目的及要求

1. 掌握直接电位法测定水溶液 pH 的方法
2. 掌握酸度计的使用和 pH 缓冲溶液的选用

二、实验原理

以玻璃电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,插入被测试液之中组成工作电池,该电池可以用下式表示:



三、主要仪器和试剂

仪器 pH S - 2 型酸度计、电磁搅拌器、玻璃电极、饱和甘汞电极、广泛 pH 试纸。

试剂 pH 标准缓冲溶液(pH = 4.00、pH = 6.86、pH = 9.18)。3 种未知 pH 水样。

四、实验步骤

① 测定前,要将玻璃电极浸泡 24h 以上。

将酸度计的 pH 键按下,用温度补偿器调至溶液的温度。摘去饱和甘汞电极的橡皮帽,并检查内参比电极是否浸入饱和 KCl 溶液中,如未浸入,应补充饱和 KCl 溶液。安装玻璃电极和饱和甘汞电极,并使饱和甘汞电极底部稍低于玻璃电极,以避免烧杯底的瓷转子碰坏玻璃电极薄膜。

② 用 pH 试纸分别判断水样大致 pH,选择与被测定水样 pH 值接近的 pH 标准缓冲溶液。测定时,首先测定 pH 最大的水样,因而选择 pH 最大的标准缓冲溶液来校正仪器。

③ 将电极和两个塑料烧杯用水冲洗干净,用滤纸轻轻吸干电极表面的水。塑料杯用水样和相应的标准缓冲溶液荡洗后,分别倒入水样和标准缓冲溶液。将两个电极插入盛有标准缓冲溶液的烧杯中(距瓷转子 1cm ~ 1.5cm),开动搅拌器,将仪器读数定位到标准缓冲溶液的 pH 上。

④ 将电极从标准缓冲溶液中取出,以蒸馏水冲洗电极,用滤纸轻轻吸干电极表面的水,再将电极放入水样中,由仪器刻度表上读出 pH 值。

⑤ 按照上述步骤,测定另外 2 个未知溶液。测量完毕后,将电极和塑料烧杯冲洗干净,妥善保存。

思考题

1. 测量未知水样的 pH 值时,为什么要用标准缓冲溶液对酸度计进行校正?校正时要注意什么问题?

2. 安装电极时 ,应注意哪些问题 ?
3. 玻璃电极在使用之前应如何处理 ? 为什么 ?
4. 测量多个未知水样的 $[H^+]$ 时 ,测定顺序如何 ? 为什么 ?
5. 安装电极时 ,应注意哪些问题 ?

操作要点 :

普通玻璃电极 (如 221 型) 在溶液 $pH = 1 \sim 9$ 时测定 ,电极响应正常 ,在 $pH < 1$ 时 ,测定值偏高 (酸差) , $pH > 9$ 时测定 ,测定值偏低 (钠差) 。当溶液酸度过高或过低时 ,可以采用锂玻璃制成的玻璃电极 (如 231 型) ,其使用 pH 范围为 $1 \sim 14$ 。

〔技能训练〕

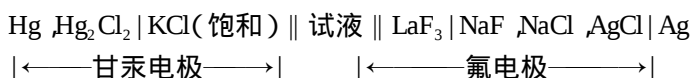
训练 11 - 2 氟离子选择性电极测定水样中氟

一、训练目的及要求

1. 掌握选择性电极测定 F^- 的原理
2. 熟练酸度计的操作技术
3. 了解总离子强度调节缓冲溶液的作用
4. 掌握标准曲线法测定水样中离子活度的方法

二、实验原理

水中微量氟测定采用氟离子选择性电极 (氟电极) 作指示电极、饱和甘汞电极作参比电极 ,被测溶液组成工作电池为 :



整个电池的电动势为 :

$$E_{\text{电池}} = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{F^-}$$

由于在一定的温度下 ,饱和甘汞电极的 $\varphi_{\text{甘汞}}$ 为一定值 ,故该电池的电动势为 :

$$E = K' - 0.059 \lg \alpha_{F^-}$$

式中 K' 为内外参比电极电位、液接电位或不对称电位等常数。因此通过测量电池电动势可以测出 F^- 的活度。

为了保持溶液中活度系数为定值 ,通常在标准溶液和被测溶液中加入等量的“总离子强度调节缓冲剂”(即 TISAB) ,使溶液的离子强度保持不变 ,并控制溶液 pH 和消除共存离子的干扰。当溶液中总离子强度保持不变时 ,离子的活度系数为一定值 ,于是可用浓度代替活度 ,则上式可写为 :

$$E = K'' - 0.059 \lg C_{F^-}$$

在 F^- 离子浓度在 $(1 \sim 10^{-6}) \text{mol/L}$ 时 E 与 pF 呈线性关系。

实验采用标准曲线法来测定未知水样中氟的含量。方法是 :配制一系列已知浓度的含 F^- 标准溶液 ,加入总离子强度调节缓冲剂 ,测量得到相应的 E 值 ,作出 $E \sim pF$ 曲线 ,测

得未知水样的电动势 E_x 后,在标准曲线上查出对应的 pF ,即得到测量结果。

三、主要仪器和试剂

仪器 $pHS-2$ 型酸度计、氟电极与饱和 232 型甘汞电极、磁力搅拌器。

试剂 0.1000mol/L 氟标准溶液(称取于 120℃ 烘干 2h 并冷却的优级纯 NaF 4.199g,用重蒸水溶解并定容为 1 L,摇匀,贮于聚乙烯塑料瓶中)、总离子强度调节缓冲液(TIS-AB)(溶解 58.8g 柠檬酸钠和 20.2g KNO_3 于少量水中,加水 800mL,用 1mol/L HCl 或 1mol/L $NaOH$ 调节溶液 $pH=6.5$,然后用去离子水定容为 1 L,贮存于塑料瓶中)、 1×10^{-3} mol/L NaF 溶液。

四、实验步骤

1. 氟电极的准备与 $pHS-2$ 型酸度计的调节

氟电极在测定前,应放在 10^{-3} mol/L NaF 溶液中浸泡活化 1h~2h,再用去离子水清洗电极,测量其空白电位,接近去离子水电位值($\sim -300mV$),最后浸在水中待用。 $pHS-2$ 型酸度计的调节(及电动势的测量)按说明书操作。

将仪器预热 20min,置离子计于 mV 挡,接入氟电极和参比电极。

2. 标准曲线绘制

由 0.1000mol/L NaF 配制一系列 NaF 标准溶液各 50mL。其中各含 25mL TISAB 溶液和 10^{-2} mol/L, 10^{-3} mol/L, 10^{-4} mol/L, 10^{-5} mol/L, 10^{-6} mol/L 氟离子。

将上述溶液倒入洗净并干燥的 50mL 烧杯中。

放入洁净的瓷转子,事先洗净电极并擦干,插入电极。在离子计上按由稀至浓的顺序测定对应不同 F^- 浓度的溶液的电位值,记下读数。测定时搅拌 2min,静置 1min,待电位稳定后读数。以测得的标准溶液的电动势 $E(mV)$ 为纵坐标,以 pF 为横坐标作标准曲线。

3. 水中氟浓度的测定

于洗净并干燥的烧杯中准确移取 25.00mL 水样,加入 25.00mL TISAB。于离子计上测定电位值,重复 3 次。

(1) 计算氟的浓度

从标准曲线上由测量值 E_x 查出对应的 pF ,并换算出水样中氟的浓度(以 mol/L 表示)。

(2) 清洗电极

测定结束后,用去离子水清洗电极至电位值与起始空白电位值相近后,取出电极,用纸吸干电极表面的水,放入电极盒中保存。

(3) 数据处理

用最小二乘法进行曲线拟合,计算标准曲线的斜率、截距、相关系数(见附录 12)。计算未知水样中 F^- 离子浓度的平均值 $\bar{x}(mmol/L)$ 及标准偏差。

操作要点:

电极电位在搅拌时和静止时读数不同,测定过程中读数状态要保持一致。

思考题

1. 加入 TISAB 溶液的作用有哪些？
2. 饮用水中含有氟对人体健康有什么影响？
3. 氟电极使用前应如何处理？
4. 若以电动势 $E(\text{mV})$ 为纵坐标, 以 $F^-(\text{mol/L})$ 的浓度为横坐标, 需要使用哪种坐标纸？

〔技能训练〕

训练 11 - 3 电位滴定法测定水中 Cl^-

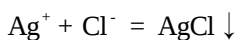
一、训练目的及要求

1. 掌握自动电位滴定仪的操作技术
2. 学习自动电位滴定法测定 Cl^- 含量的方法
3. 了解电位滴定法确定滴定终点的计算方法

二、实验原理

电位滴定法是电容量分析法的一种, 它与普通容量法的差别是判断终点不用化学指示剂, 而是用指示电极的电位变化来判断终点。进行电位滴定的装置有 pH 计(酸度计)、离子计等。

本实验用 AgNO_3 标准溶液作滴定剂, 滴定样品溶液中的 Cl^- , 反应式为：



该实验采用 Ag 电极作指示电极, 用 KNO_3 盐桥的饱和甘汞电极作参比电极, 由于 Ag 电极的电极电位与溶液中 Ag^+ 的活度(浓度)有关, 在 25℃ 时为：

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.0591 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

滴定时, 将电极插入测试液内, 开动搅拌器, 用标准 AgNO_3 溶液滴定。滴定至终点附近时, Ag^+ 含量发生突变, 引起 Ag 电极的电极电位也随之发生突变, 使得溶液的电动势发生 μV 突跃。

滴定过程中, 在远离化学计量点时, 每加入 0.50mL 或 1.00mL 滴定剂, 测一次电动势, 在计量点附近时, 应每加入 0.10mL 滴定剂就测一次电动势, 直至电动势变化不大时为止。根据所得的一系列滴定剂加入量 V 与相应的电动势确定滴定终点。目前很多自动电位滴定仪器都是自动滴定、自动判断终点。下面是经典的确定电位滴定终点的方法。

例: 以银电极作指示电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 下表为用 0.1mol/L AgNO_3 溶液滴定 NaCl 溶液的实验数据。

以 0. 1mol/L AgNO₃ 溶液滴定 NaCl 溶液

加入 AgNO ₃ 体积 V/mL	电动势 E/V	(ΔE/ΔV)/(V/mL)	Δ ² E/ΔV ²
5. 0	0. 062	0. 002	
15. 0	0. 085	0. 004	
20. 0	0. 107	0. 008	
22. 0	0. 123	0. 015	
23. 0	0. 138	0. 016	
23. 50	0. 146	0. 050	
23. 80	0. 161	0. 065	
24. 00	0. 174	0. 09	
24. 10	0. 183	0. 11	
24. 20	0. 194	0. 39	2. 8
24. 30	0. 233	0. 83	4. 4
24. 40	0. 316	0. 24	- 5. 9
24. 50	0. 340	0. 11	- 1. 3
24. 60	0. 351	0. 07	- 0. 4
24. 70	0. 358	0. 050	
25. 00	0. 373	0. 024	
25. 50	0. 385	0. 022	
26. 00	0. 396	0. 015	

1. 绘制 E ~ V 曲线

以滴定剂用量 V 为横坐标 ,E(mV)为纵坐标 ,绘制 E ~ V 曲线 ,如图 11 - 4(a)所示。在 S 形滴定曲线上 ,作两条与滴定曲线相切的平行直线 ,两平行线的等分线与滴定曲线的交点为曲线的拐点 ,拐点对应的体积即为滴定至终点时所需滴定剂的体积 ,交点的纵坐标为滴定终点时的电动势。此方法适于 E ~ V 曲线对称的情况。

2. 绘制 ΔE/ΔV ~ V 曲线(一级微分法)

ΔE/ΔV 是 E 的变化值与相应加入标准滴定溶液体积的增量之比。上表中 ,在 24. 1mL 和 24. 20mL 之间为 :

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{0. 194 - 0. 183}{24. 20 - 24. 10} = 0. 11$$

以 ΔE/ΔV 值对 V 作图 ,可得到尖峰状极大曲线 ,尖峰所对应的横坐标 V 值即为滴定终点 ,如图 11 - 4(b)所示。此法作图得到的尖峰是由实验点的连线外推得到的 ,因而存在一定的误差。

3. 绘制 Δ²E/ΔV² ~ V 曲线(二次微分法)

二次微分法是计算求得终点体积的方法。因为一次微分曲线的极大点就是滴定终点 ,或者说二次微分等于零(Δ²E/ΔV² = 0)的点就是终点 ,通常用内插法计算。方法是依次计算出化学计量点附近各点 Δ²E/ΔV² 的值 ,找出 Δ²E/ΔV² 由正值变为负值(或负值变

为正值)的区间及由它们对应的体积区间。

如当加入 24.30mL 时：

$$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_{24.35} - \left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_{24.25}}{V_{24.35} - V_{24.25}} = \frac{0.83 - 0.39}{24.35 - 24.25} = 4.4$$

同理, 滴定剂加入到 24.40mL 时, 计算得 $\Delta^2 E / \Delta V^2 = -5.9$ 。

既然二级微商等于零处为终点, 则滴定终点必然在 $\Delta^2 E / \Delta V^2$ 等于 4.4 ~ -5.9 所对应的体积之间。

滴定体积	24.30	$V_{终}$	24.40
$\Delta^2 E / \Delta V^2$	4.4	0	-5.9

$$\frac{24.40 - 24.30}{-5.9 - 4.4} = \frac{V_{终} - 24.30}{0 - 4.4}$$

$$V_{终} = 24.30 + \frac{0 - 4.4}{-5.9 - 4.4} \times 0.1 = 24.34(\text{mL})$$

三、主要仪器和试剂

仪器 ZD - 2 型自动电位滴定仪、Ag 电极、双盐桥饱和甘汞电极、10mL 吸量管、25mL 滴定管等。

试剂 0.01 mol/L AgNO₃ 标准溶液、1: 1 NH₃ · H₂O。

四、实验步骤

1. 手动滴定确定滴定终点电位

接通电源。仪器预热 20min。

① 取 10.00 mL 水样于 100mL 小烧杯中, 加 20mL 蒸馏水, 将电极插入溶液中。选择开关置于“mV”挡, 工作开关置于“手动”位置。放入瓷转子, 开始搅拌(注意搅拌速度), 按下“读数”开关, 用“校正调节”将读数指针调至 0mV 处, 待指针稳定后开始滴定。

② 按手动操作, 用 AgNO₃ 标准溶液进行滴定。每次从滴定管中放 0.50mL AgNO₃ 标准溶液于小烧杯中, 待电位稳定后读数, 记录电位值。当快要接近(估计)终点时, 每次放入溶液体积可减小到 0.05mL, 记录一次电位值。过了终点以后, 滴定体积又恢复到每次 0.50mL, 同时记录加入 AgNO₃ 标准溶液的体积(V)和对应的电动势(E)。

③ 根据记录的 V 和 E 值, 将电位 E ~ 滴加 V_{AgNO₃} 体积作图, 画出滴定曲线, 确定终点的电动势。

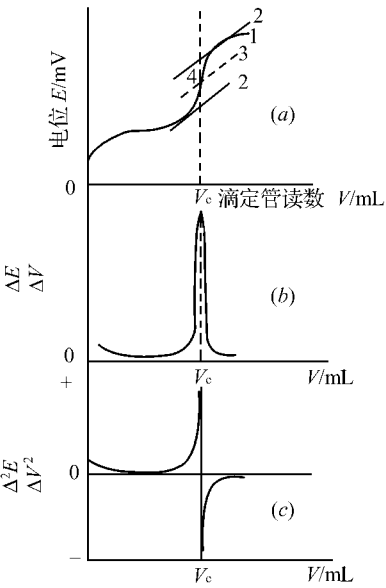


图 11 - 4 电位滴定曲线示意图
(a) E ~ V 曲线; (b) $\Delta E / \Delta V \sim V$ 曲线;
(c) $\Delta^2 E / \Delta V^2 \sim V$ 曲线。
1—滴定曲线; 2—切线; 3—平行等距离线; 4—滴定终点。

2. 自动滴定测定 Cl^- 含量

① 用 1: 1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 清洗电极及烧杯。

② 取 10.00mL 水样 ,将选择开关置“ 终点 ”,接通“ 读数 ”开关 ,将预定终点设定在上述实验确定的终点电位处 ,再将选择开关置“ mV ”挡位置 ,指针应在 0mV 处。将工作开关置“ 滴定 ”位置 。滴液开关置“ - ”位置 ,开始搅拌 ,按下“ 滴定开始 ”开关 ,自动滴定开始 ,滴定结束后 ,读取 AgNO_3 溶液的体积 V 。

五、数据处理

由 AgNO_3 溶液消耗的体积 V 计算未知水样中 Cl^- 的含量。计算 Cl^- 含量的平均值与标准偏差。

思考题

1. 自动滴定前 ,为什么要用 1: 1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 清洗电极 ?
2. 简述电位滴定确定终点的方法。
3. 试用二级导数内插法确定滴定终点体积。

第十二章 气相色谱法

【本章内容】

- 1. 气相色谱分析法的基本原理
- 2. 气相色谱法测定样品的实验技术

第一节 基本原理

一、概述

气相色谱法是色谱法中的一种。分析的对象主要是对热稳定性好、易气化的中低分子量有机化合物的定量分析。气相色谱分离方法基于不同物质物化性质的差异,使混合组分在固定相(色谱柱)和流动相(载气)构成的两相体系中具有不同的分配系数,随流动相的流动,混合组分在两相间进行反复多次的分配(吸附-脱附或溶解-析出),使得那些分配系数只有微小差别的物质,在迁移速度上产生了很大的差别。经过一段时间后,各组分之间达到了彼此的分离(如图 12 - 1 所示)。被分离的物质依次通过检测器,给出每个物质的信息,通常是一个对称的色谱峰。通过出峰的时间及峰面积的大小,可以对被分离的物质进行定性和定量分析。

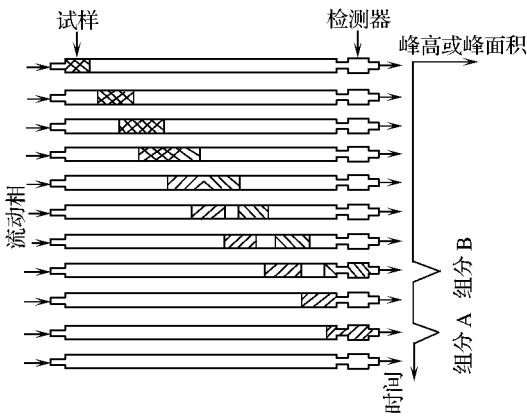


图 12 - 1 色谱分离过程示意图

气相色谱法的优点是分离效能高,样品用量少,分析速度快、灵敏度高,准确度可达 $\pm 2\%$ 。尤其是毛细管柱,每米总柱效可达 10^6 理论塔板数,可以对同位素、空间异构体、光学异构体等进行有效的分离,一般分析样品的时间只需几分钟到几十分钟,准确度最高可以达到 $\pm 0.2\%$ 。目前,气相色谱已成为痕量物质、大气污染物以及农药残留物等分析

的有效手段。

气相色谱分析法的局限性主要表现在对被分离组分的定性工作上 ,如果没有标准样品供对照 ,在定性方面将存在很多困难。随着分析仪器的飞速发展 ,气相色谱分析法的不足可采用各种联用技术来弥补 ,如色谱 - 质谱、色谱 - 红外光谱、色谱 - 原子吸收光谱等联用技术。

二、色谱术语(见图 12 - 2)

固定相——色谱柱内不流动的、起分离作用的物质。

固定液——涂在载体上起分离作用的物质 ,在操作温度下为不易挥发的液体 ,与载体共同构成固定相。

载体(担体)——负载固定液的情性固体。

吸附剂——具有吸附活性并用于色谱分离的固体物质(可以直接构成固定相)。

流动相——在色谱柱中携带试样和洗脱组分的气体(也称载气)。

峰高(h)——从峰的最大值到峰底的距离。

峰宽(W)——在峰两侧拐点处所作切线与峰底相交两点间的距离。

半峰宽($W_{1/2}$)——指在峰高一半处色谱峰的宽度。

死时间(t_M)——不被固定相滞留的组分通过色谱柱所需要的时间。

保留时间(t_R)——组分从进样到色谱峰最高点出现时所需的时间。

调整保留时间(t'_R)——保留时间减去死时间 ,即组分在固定相停留的时间。

死体积(V_M)——不被固定相滞留组分从进样到出现峰最大值所需的载气体积。

保留体积(V_R)——组分从进样到峰最高点出现所需的载气体积。

调整保留体积(V'_R)——减去死体积的保留体积。

相对保留值($\gamma_{i\ s}$)——在相同操作条件下 ,被测组分(i)与标准物质(s)的调整保留值(调整保留时间或调整保留体积)之比。

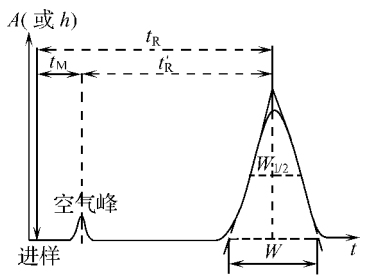


图 12 - 2 色谱流出曲线

$$\gamma_{i\ s} = \frac{t'_{R_i}}{t'_{R_s}} = \frac{V_{R_i}}{V_{R_s}}$$

分配系数 K——在一定温度下 ,组分在固定相(g)和流动相(l)中达到平衡状态时的浓度之比。

$$K = \frac{c_l}{c_g}$$

分配比 k(容量因子)——指在一定温度和压力下 ,分配达到平衡时 ,组分在固定相(g)与流动相(l)中质量之比。

$$k = \frac{m_g}{m_l}$$

分配系数与分配比之间的关系为：

$$K = k \frac{V_l}{V_s}$$

式中 V_l 、 V_s 分别为色谱柱中流动相和固定相的体积。

分离度(R)——两个相邻色谱峰的分离程度 ,以两个组分的保留值之差与其平均峰宽之比表示。

$$R = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{W_1 + W_2}$$

第二节 实 验 技 术

一、气相色谱仪的结构(见图 12 - 3)

1. 气路系统

气路系统是载气运行的密闭管路 ,为气相色谱仪提供压力稳定的气体。常用的载气有氢气、氮气、氩气、氦气等。载气一般由高压钢瓶提供 ,初始压力为 10MPa ~ 15MPa ,通过减压阀将其压力减至 0. 2MPa ~ 0. 5MPa。净化干燥管一般为长度 20cm ~ 25cm、内径 4cm 的金属管 ,管内装分子筛、硅胶或活性炭 ,以除去载气中的水分和烃类化合物。在气路系统中还有稳压阀、流量控制器和流量计等。

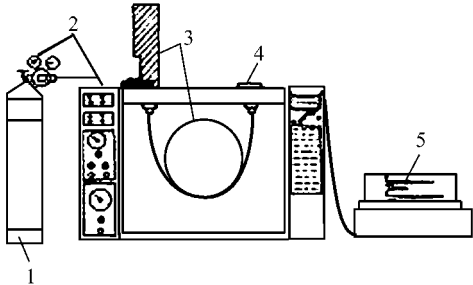


图 12 - 3 气相色谱仪的基本结构

1—气源 ;2—气路控制系统 ;3—进样口和色谱柱 ;4—检测器 ;5—数据处理系统。

2. 进样、分离系统

进样、分离系统包括进样器、气化室、色谱柱及恒温箱。

对于气体试样 ,常用旋转式或推拉式六通阀 ,进样时 ,先把阀体置于“取样”位置 ,将被测定气体注满定量管后 ,再将阀体转向“进样”位置 ,载气便携带被测气体进入色谱柱。进样量的多少 ,取决于所选取的定量管。在没有六通阀时 ,也可以用注射器注入气体样品 ,注射器规格有 0. 05mL、1mL、2mL、5mL、10mL 等 ,但重现性较差。液体样品一般采用微量注射器 ,规格有 1μL、5μL、10μL 等。

气化室是由一段不锈钢管和加热丝构成 ,它的作用是将液体样品迅速气化 ,再由载气带入色谱柱。要求气化室的死体积要小。

色谱柱是色谱仪的核心部分 ,可分为填充柱和毛细管柱两类。填充柱常用的柱管为不锈钢、玻璃及石英玻璃 ,内径一般为几毫米 ,长度从 0. 5m 到几米不等。商品毛细管柱

的内径有 0.53mm、0.32mm、0.25mm 等规格 ,长度为 10m ~ 30m。

3. 检测器

检测器的作用是将色谱柱分离后顺序流出的化学组分的信息转变为便于记录的电信号 ,然后对被分离物质的组分进行鉴定和测量。检测器的种类很多 ,根据其响应特性的不同 ,分为浓度型检测器和质量型检测器。浓度型检测器的响应取决于载气中组分浓度的瞬间变化 ;质量型检测器的响应值取决于单位时间进入检测器的质量。商品化的检测器有热导检测器(TCD)、氢焰离子化检测器(FID)、电子捕获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)、氮磷检测器(NPD)、光离子化检测器(PID)、原子发射光谱检测器(AED)、红外光谱检测器(IRD)和质谱检测器(MSD)。常用检测器的性能见表 12 - 1。

表 12 - 1 常用气相色谱检测器

检 测 器	类 型	最高操作温度 /	主 要 用 途
热导检测器	浓度型、通用型	400	适合各种无机气体、有机物的测定 ,多用于永久性气体测定。检测过程中 ,由于样品不被破坏 ,因而多用于制备和其他联用鉴定技术
氢火焰离子检测器	质量型、准通用型	450	适合在氢火焰中燃烧产生大量正碳离子的有机化合物的测定
电子捕获检测器	浓度型、选择型	400	适合含对电子有亲和力的电负性元素或基团的有机化合物的测定 ,多用于含卤素、酯、羟基及过氧化物官能团的有机化合物
火焰光度检测器	浓度型、选择型	250	适合含硫、磷和含氮化合物的测定

4. 数据处理系统

数据处理系统最基本的功能是将检测器输出的模拟信号随时间的变化曲线即色谱图画出来。实现此功能的最简单的方法是采用记录仪 ,用信号电缆线将检测器输出端与记录仪输入端相连接 ,记录仪的走纸速度一定时 ,通过记录笔将色谱信号记录下来。但是 ,记录仪所记载的色谱峰面积和峰高等数据需要手工测量 ,往往会带来人为的测量误差。

现代的数据处理系统是由微机控制 ,并将数据处理和仪器的主机控制系统集于一体 ,即色谱工作站。色谱工作站的“ 硬盘 ”具有一定的容量 ,可以在所需时间内保存原始数据 ,供操作者进行调整。使数据处理方法变得十分简便。

二、色谱条件的选择

1. 色谱柱

色谱柱可以分为填充柱和开管柱(毛细管柱)。

填充色谱柱有玻璃柱、不锈钢柱 ,柱长为 1m ~ 5m ,柱内径一般为 3mm ~ 4mm。不锈钢柱机械强度好 ,有一定惰性 ,分析烃类和脂肪酸酯类比较稳定。玻璃柱内壁光滑、透明 ,易观察内充物的状况 ,适于填装高分子微球固定相 ,柱效相对较高 ,其缺点是易碎。选择色谱柱长时 ,应在满足一定的分离度的条件下 ,尽可能选择短的柱子。

毛细管柱目前多为弹性熔融石英毛细管柱 ,柱内没有固体填料 ,而是在柱内壁涂布较薄的固定液膜。毛细管柱比填充柱有更高的分离效率。一般来说 ,一根 30m 的毛细管柱可以达到 10 万的总理论塔板数 ,而一根 3m 的填充柱最多只能有 4500 的总柱效。从表 12 - 2可见 ,毛细管柱也具有局限性 ,由于内径小 ,柱容量也小 ,因而对进样技术、检测器的灵敏度及载气流速的要求更高。

表 12 - 2 毛细柱和填充柱的对比

类 别	内径/mm	常用柱长度/m	每米柱效/n	柱容量	程序升稳应用	固定液
填充柱	2 ~ 5	0. 5 ~ 3	≈1000	mg 级	基线漂移	载体 + 固定液
毛细管柱	0. 1 ~ 0. 53	10 ~ 60	≈3000	<100ng	基线稳定	固定液

2. 固定相的选择

气相色谱中按固定相分类 ,可分为气 - 固色谱和气 - 液色谱。吸附剂作固定相的气固吸附色谱主要用于惰性气体和 H₂、O₂、N₂、CO、CO₂、CH₄ 等一般气体以及低沸点有机物的分析 ,表 12 - 3 为气相色谱法常用的吸附剂。

表 12 - 3 气相色谱法常用吸附剂

吸 附 剂	最高使用温度/	极 性	分 析 对 象
活性炭(C)	< 300	非极性	永久性气体、低沸点烃类
石墨化碳黑(C)	> 500	非极性	气体、烃类及有机高沸点化合物
硅胶 (SiO ₂ · nH ₂ O)	< 400	氢键型	永久性气体及低级烃
氧化铝 (Al ₂ O ₃)	< 400	极 性	烃类及有机异构体
分子筛 x(MO) · y(Al ₂ O ₃) · z(SiO ₂) · nH ₂ O	< 400	强极性	永久性气体及惰性气体的分离

液体固定相是由固定液(一般为高沸点有机物)涂布在载体(担体)上构成。固定液的种类很多 ,见表 12 - 4。固定液选择的依据是“相似相溶”的原则 ,选择与被分离样品物化性质及结构相匹配的固定液。与固体固定相(吸附剂类)相比 ,液体固定相具有明显的优点 ,如种类繁多 ,保留值稳定 ,峰形对称等。因此 ,气 - 液色谱在分析中的应用最为广泛。

载体(担体)的作用是承载固定液。载体是多孔性的固体颗粒 ,它的表面应是化学惰性的。但实际上载体总是呈现出不同程度的催化活性 ,特别是当固定液的液膜厚度较薄 ,在分离极性物质时 ,担体对组分有明显的吸附作用 ,结果是造成色谱峰严重地不对称。所以担体在使用前需要经过酸洗、碱洗及硅烷化 ,有时需要作釉化处理 ,以去除表面的吸附作用。市售载体有的已经处理 ,过筛后即可使用(常选用 60 目 ~ 80 目或 80 目 ~ 100 目筛) ,见附录 13。涂渍固定液前 ,将载体放在 105 ℃ 烘箱中烘 4h ~ 6h ,除去吸附在载体表面的水蒸气等。

固定液的用量以固定液与担体的质量比表示(液担比) ,一般是 5 ~ 30: 100。涂渍固定液时 ,按确定的液担比称取一定量的固定液于烧杯中 ,加入适当的易挥发有机溶剂

使其溶解 ,有时需加热才能完全溶解。所加溶剂的体积约为担体体积的 75% ~ 80% ,这时溶剂刚好浸没所有的担体。然后 ,将浸有固定液的担体倒入表面比较大的表面皿或搪瓷盘中 ,使担体颗粒散开 ,随着有机溶剂慢慢地挥发 ,固定液在担体表面形成一层薄而均匀的液膜。待有机溶剂挥发完毕后 ,移至红外线干燥箱内 ,烘 20min ~ 30min ,即可准备装柱。

表 12 - 4 气相色谱法常用固定液

固定液名称	型号	最高使用温度 /	溶 剂	分 析 对 象
角鲨烷	SQ	150	乙醚、甲苯	烃类及非极性化合物
甲基硅橡胶或甲基硅油	OV - 101 SE - 30	200 350	氯仿、甲苯	高沸点、弱极性有机化合物
苯基(10%)甲基聚硅氧烷	OV - 3	350	丙酮、苯	各种高沸点化合物
苯基(25%)甲基聚硅氧烷	OV - 7	300	丙酮、苯	
苯基(50%)甲基聚硅氧烷	OV - 17	300	丙酮、苯	
苯基(60%)甲基聚硅氧烷	OV - 22	300	丙酮、苯	
三氟丙基(50%)甲基聚硅氧烷	QF - 1 OV - 210	250	氯仿、二氯甲烷	含卤化合物、金属螯合物、甙类
β - 氰乙基(25%)甲基聚硅氧烷	XE - 60	275	氯仿、二氯甲烷	苯酚、酚醚、芳胺、生物碱、甙类
聚乙二醇	PEG - 20	225	丙酮、氯仿	含 O、N 官能团及 O、N 杂环化合物
聚己二酸二乙二醇酯	DEGA	250	丙酮、氯仿	分离 C ₁ ~ C ₂₄ 脂肪酸甲酯、甲酯异构体
聚丁二酸二乙二醇酯	DEGA	250	丙酮、氯仿	分离饱和及不饱和脂肪酸酯、苯二甲酸酯异构体
1 2 3 - 三(2 - 氰乙氧基)丙烷	TCEP	175	氯仿、甲醇	选择性保留低级含 O 化合物 ,伯、仲胺 ,不饱和烃 ,环烷烃

3. 载气种类和流速的影响

气相色谱法使用的载气要求纯净、惰性和流速稳定。气相色谱仪器所用的载气或辅助气体由高压气瓶或气体发生器提供。气相色谱仪器对各种气体的纯度要求较高 ,比如 ,作载气的氮气、氢气或氦气都要高纯级(99. 999%)的 ,这是因为气体中的杂质会使检测器的噪声增大 ,同时对色谱柱的性能也有影响 ;当辅助气体不纯时 ,会增大检测器的背景噪声 ,缩小检测器的线性范围 ,污染检测器等 ,因此 ,在实际工作中 ,需要在气源与仪器之间连接气体净化装置。

载气一般分重载气(氮气、氩气)和轻载气(氢气、氦气)。用重载气可以降低纵向扩散对柱效的影响 ,即减低载气的扩散系数 ,但使用重载气要延长分析时间。轻载气影响纵向扩散 ,降低柱效 ,但也可以降低气相的传质阻力 ,有利于提高柱效 ,还可以缩短分析时间。在实际应用中 ,载气的选择主要是根据检测器的特性来决定的。例如 :热导检测器可

选择氦气(He)和氢气(H₂)作载气,因为它们的分子量小,热导系数大,粘度小,有利于提高灵敏度和分析速度。

载气流速过高或过低都会影响柱效。载气流速高,可以减少分子扩散,提高分析速度;载气流速低,有利于传质及组分分离。在用气相色谱仪器分析过程中,应根据分离情况,选择一个最佳载气流速。一般填充柱的载气线速度为(7~12)cm/s, N₂作载气时为(7~10)cm/s, H₂作载气时为(10~12)cm/s,毛细管柱载气线速度为20cm/s。

对于氢焰检测器,除了载气应符合上述要求外,载气、燃气和空气三气的流量比对点火、检测的灵敏度等都有很大的影响。一般情况下3种气体流量之比为H₂: N₂: 空气 = 1: (1~1.5): (10~15)。

4. 温度的选择

柱温对分离的影响比较复杂。柱温的高低直接影响分配系数K的大小。通常温度升高有利于传质,但分配系数变小,分离度下降,不利于分离;柱温过低,传质阻力增加,使色谱峰扩展,甚至出现拖尾峰,一般情况是柱温每降低30℃,保留时间延长1倍。

实际工作中,分析高沸点混合物(300~400℃)柱温低于沸点150~200℃;分析中沸点混合物(200~300℃),柱温低于沸点100℃;分析低沸点混合物(100~200℃)柱温低于沸点40~50℃;分析100℃以下的混合物,柱温低于沸点20~30℃。分析气体等低沸点组分,柱温选在其沸点左右或50℃以下;当分析宽沸程(各组分沸点范围大于80~100℃)的混合物时应选择程序升温。

色谱定量分析时,柱温对峰高的影响大,因为柱温升高,保留时间缩短,峰自然变窄、升高。而柱温对峰面积影响不大,因为柱温升高,峰高变高的同时,半峰宽变小,峰面积保持恒定,所以在定量分析时用峰面积定量不受柱温变化的影响。

5. 气化温度

气化温度一般高于组分沸点,合适的气化室温度使样品瞬间气化而又不分解。气化室温度过低,气化速度慢,色谱峰出现拖尾;气化室温度过高则产生前延峰,甚至导致样品分解。通常气化室温度高于柱温30~70℃,高于样品中最高沸点的组分30~50℃。

6. 检测器温度

检测器的温度和使用与检测器种类及样品组分的沸点有关。一般原则是,检测器到柱出口之间的连接部件必须足够热,以免分离好的样品冷凝,重新混合。

热导检测器的灵敏度与热丝和池体间的温差成正比。提高热丝电流(即提高热丝温度)和降低检测器温度,灵敏度高。但热丝电流过高,会导致基线不稳。同时检测器温度过低,样品组分会冷凝在检测器中,沾污热丝。一般情况,热导检测器的温度应高于或相当于柱温,与气化温度接近或相等, H₂作载气时,热丝电流可设置180mA~200mA, N₂作载气电流设置为70mA~120mA。接通检测器电流之前,要确保载气流过检测器,以防止热丝元件的损坏。

氢火焰离子化检测器的灵敏度高于热导检测器,但检测器温度不能低于110℃,否则燃烧生成的水气会凝集在离子室内。操作时,当检测器温度达到110℃以上时才能点火;关掉H₂和空气后,再降低检测器温度。

电子捕获检测器(ECD)是气相色谱检测器中灵敏度最高的检测器。一般检测器高于柱温10℃以上,因温度对电子捕获检测器的基流和峰高影响较大。

三、进样技术

1. 直接进样

填充柱可直接进样,液体进样用微量注射器,进样量一般小于 $2\mu\text{L}$,偏差为 2%。常压气体用医用注射器,进样量为 $0.1\text{mL} \sim 5\text{mL}$,偏差为 5%。若使用气体用六通阀进样,定量比较准,偏差为 0.5%。

2. 分流进样

分流进样主要用于毛细管色谱(容量小)。因毛细管柱样品容量小,一般为 $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{mL}$ 液样。采用分流进样,进样量可以比较多,样品在气化室中被气化后,通过一个分流阀,把载气和样品的混合气体,按一定分流比,将一小部分送入色谱柱中,而另一部分则排到空气中。分流比一般在 $10 \sim 100$ 之间。分流进样对不同沸点的组分,特别是高沸点的组分有歧视现象,即分流是非线性的,样品中各组分的分流比可能有差异,产生定量误差。

四、顶空分析

顶空分析是将样品置于一定空间的密闭容器中,在一定的压力和恒定加热温度下,气液(气固)两相达平衡后,直接取气相进行色谱分析。它是测定固体或液体中易挥发组分的一种理想方法,不仅排除了基体对色谱分析的干扰,也大大提高了痕量有机物气相色谱分析的检测灵敏度。

顶空分析分为自动和手动两种方法。顶空分析控制的参数有温度、密封瓶的容积、样品体积、恒温时间、无机盐的种类和用量、背景情况等。一般情况下,在恒温前需注入一定量的纯净气体,以保证瓶内为正压状态,否则瓶内可能为负压,无法取出液上气体样品。如果注入纯净气体,达到平衡后,仍无法取出液上气体,则表明样品瓶已漏气。

对于沸点大于 150°C 的组分,顶空分析的灵敏度与直接进样相比提高不大,对于沸点较低且不溶于水的易挥发的组分,用顶空方法处理样品,然后注入气相色谱分析,其最低检测浓度可降低 1 个 ~ 2 个数量级。

顶空分析的缺点是重复性较差,同一瓶中不能连续多次取样,因为每次取样后,瓶内的平衡被打破。顶空分析中的样品背景值影响较大,背景不同,结果不同,定量分析误差就大。

例 水中苯系物的分析(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、氯苯等化合物)。于样品瓶中加入 2g NaCl ,移取 20mL 水样置于样品瓶中,将样品瓶密封并注入 5mL 纯净的 N_2 或纯净的空气,把瓶置于恒温(38°C)水浴中 30min ,然后取 1mL 液上气体注入气相色谱仪中,标样同步进行。苯检测限为 0.02mg/L ,邻二甲苯检测限为 0.1mg/L 。

思考题

1. 气相色谱仪包括哪些基本部分?各部分的作用是什么?
2. 什么叫做绝对校正因子和相对校正因子?如何测定相对校正因子?

第三节 定性、定量分析

一、色谱定性分析

用保留值定性是色谱分析最简单的方法。当被测定样品体系已知时,在完全相同的色谱条件下未知组分的保留值与标准物的保留值相符,可以认为是同一组分。

二、色谱定量分析

色谱定量分析是基于待测定组分的量与其峰面积成正比。但同一检测器测定相同质量的不同组分时,由于不同组分性质不同,检测器对不同物质的响应值不同,因而产生的峰面积也不同,因此不能直接应用峰面积计算组分含量。为此,引入“定量校正因子”来校正峰面积。定量校正因子分为绝对校正因子和相对校正因子。

1. 绝对校正因子

绝对校正因子是指单位峰面积或单位峰高所代表组分的量

$$m_i = f_i A_i$$

或
$$m_i = f_{h_i} h_i$$

式中 m_i ——组分质量(或物质的量,或体积);

A_i ——峰面积;

h_i ——峰高;

f_i 、 f_{h_i} ——峰面积和峰高的绝对校正因子。

绝对校正因子要求严格控制色谱操作条件,不容易测准。在定量分析中,实际采用的是相对校正因子 f'_i 。需要用“相对校正因子”对峰面积校正后,才能够应用峰面积计算组分含量。

2. 相对校正因子

某组分(i)与标准物质(s)的绝对校正因子之比,通常称为相对校正因子,即

$$f'_i = \frac{f_i}{f_s}$$

平时所指的校正因子都是相对校正因子,通常略去“相对”二字。标准物质因检测器的类型不同而异,热导检测器常用苯作为标准物质,火焰离子化检测器常用正庚烷作为标准物质。由于被测组分(i)所使用的计量单位不同,定量校正因子又可分为质量校正因子(f_m)、摩尔校正因子(f_M)和体积校正因子(f_v)。

(1) 相对质量校正因子

为最常用的定量校正因子,组分的量以质量表示。表达式为:

$$f'_m = \frac{f_{i(m)}}{f_{s(m)}} = \frac{A_s m_i}{A_i m_s}$$

式中 A_i 和 A_s 、 m_i 和 m_s 分别为被测组分和标准物质的峰面积及质量。

(2) 相对摩尔校正因子

组分的量以物质质量 n 表示。表达式为：

$$f'_{\text{M}} = \frac{f_{i(m)}}{f_{s(m)}} = \frac{A_s m_i M_s}{A_i m_s M_i} = f'_m \frac{M_s}{M_i}$$

式中 M_i ——被测物的摩尔质量；

M_s ——标准物的摩尔质量。

(3) 相对体积校正因子

对于气体样品,当温度、压力一定时,以体积计量时相应的校正因子,表达式为：

$$f'_{\text{V}} = \frac{A_s n_i}{A_i n_s} = f'_{\text{M}}$$

式中 n_i ——被测物物质的量；

n_s ——标准物物质的量。

上面介绍的相对校正因子均为峰面积校正因子,当色谱峰形对称并狭窄时,可以以峰高代替峰面积,相应的三种峰高的相对校正因子为 $f_{m(h)}$ 、 $f_{M(h)}$ 、 $f_{V(h)}$ 。

校正因子测定的方法是:准确称量被测组分和标准物(纯度应大于 99% 或色谱纯试剂),待混合均匀后,在色谱操作条件下进行分析。从色谱图上分别测量出相应的峰面积(峰高),由上式计算出校正因子。

常用化合物的校正因子,可以从“气相色谱手册”及有关参考文献中查到。但是,应用文献中所列的校正因子时,必须分清使用的是何种检测器,检测器不同,相对校正因子不能混用。另外,校正因子还与载气的类型有关。由于这些原因,文献中的校正因子值往往不能够直接使用。在色谱的定量分析中,除了外标法,其他定量方法都要进行相对校正因子的测定。

3. 相对响应值

相对响应值是单位量物质与单位量参比物质的响应值之比。单位相同时,相对响应值与校正因子互为倒数,相对响应值与校正因子一样,只与试样、标准物质及检测器类型有关,与操作条件和柱温、载气流速、固定液性质等无关。表示为：

$$S' = \frac{A_i/m_i}{A_s/m_s} = \frac{A_i m_s}{A_s m_i} \quad S' = \frac{1}{f}$$

4. 常用定量方法

(1) 归一法

应用这种方法的条件是:试样中各组分都能流出色谱柱,并在所用的检测器上都产生信号,即在色谱图上都显示出色谱峰。计算公式为：

$$\omega_i = \frac{m_i}{m_s} = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_n} = \frac{A_i f_i}{A_1 f_1 + A_2 f_2 + \dots + A_n f_n}$$

式中 ω_i —— i 组分的质量分数；

A_i ——任一组分的色谱峰面积；

f_i ——任一组分的定量校正因子。

若色谱峰狭窄而对称,可用峰高(h_i)归一法计算组分含量。

归一法不受进样量的影响,因而不必考虑进样误差。另外,色谱操作条件的变化对分析结果产生的影响也很小。归一法是一种常用的定量方法,适用于各组分含量在常量范围的样品。

(2) 内标法

当混合物所有组分不能全部流出色谱柱、检测器不能对样品所有组分均产生信号以及只要求对试样中某几个出现色谱峰的组分进行定量时,可采用内标法。

内标法是将已知量的纯物质作内标物,加入到准确称量的被测样品中,内标物和被测物在同一色谱图上出峰,根据被测物和内标物的质量及其相应的色谱峰面积(或峰高),来计算被测组分的含量。计算公式为

$$\frac{m_i}{m_s} = \frac{f_i A_i}{f_s A_s}$$

$$\omega_i = \frac{m_i}{m} \times 100\% = \frac{f_i A_i m_s}{f_s A_s m} \times 100\%$$

式中 ω_i ——样品中 i 组分的质量分数;

A_i ——样品组分的峰面积;

A_s ——内标物峰面积;

f_i ——样品组分的定量校正因子;

f_s ——内标物的定量校正因子;

m_s ——内标物量;

m ——试样量。

应用内标法应符合以下要求:

① 加入的内标物不应与试样中各组分发生化学反应。

② 内标物应在待测组分邻近出峰,并与样品组分分开。应预先测定待测组分和内标物的校正因子。

③ 加入内标物的量要接近被测组分量。

内标法的优点是:不要求准确的进样量,可以抵消柱温、载气流速、进样量等变化对测定结果的影响。缺点是每份样品都要加入准确的内标物,操作起来较麻烦,适于试样中 1 个~2 个组分测定。

若将被测组分的纯物质配制成一系列不同浓度的标准溶液,取固定量的标准溶液和内标物混合进样分析,测出被测组分和内标物的峰面积,以 A_i/A_s 与标准溶液浓度作图,可得一条直线(即标准曲线),这种方法称为内标标准曲线法。测定样品时,取与制作标准曲线时相同量的试样和标准物,测其峰面积比,从标准曲线上查出被测试样的含量。若各组分的密度比较接近,可用量取体积代替称量。

(3) 外标法(标准曲线法)

标准曲线法是用被测组分的纯物质(标准样品)配成一系列不同浓度的标准试样,在一定操作条件下,分别定量进样,测量出各个标准试样的色谱峰面积(或峰高),绘制峰面积(或峰高)对含量的标准曲线。在相同条件下,注入相同体积的被测试样,从色谱图上测出峰面积(或峰高),然后从标准曲线上查出被测组分的含量。

(4) 比较法

当试样中被测组分浓度变化范围不大时,可不必作标准曲线。可配制一个和被测组分含量十分接近的标准溶液,将试样和标样在完全相同的条件下进行色谱测定。然后由被测组分与纯组分峰面积比(或峰高比),再乘标准试样的含量,即求出被测组分的含量。计算公式为:

$$x_i = \frac{A_i}{A_s} \times E_s$$

式中 x_i ——试样中组分 i 的含量;

E_s ——标样中组分 i 的含量;

A_i ——试样中组分 i 的峰面积;

A_s ——标样中组分 i 的峰面积。

外标法测定是对相同组分的比较,因而不需要校正因子。但外标法测定需要严格控制操作条件,标样和试样的进样量要准确一致,否则会产生分析误差而得不到准确的测量结果。

【技能训练】

训练 12 - 1 填充柱的制备和评价

一、训练目的及要求

1. 掌握静态法固定液涂布技术
2. 掌握色谱柱的填装和老化技术
3. 能够对色谱柱进行评价

二、实验原理

一根分离良好的色谱柱,不仅与选择合适的固定液与载体有重要关系,而且与固定液涂布在载体表面是否均匀,以及固定相填装是否均匀有关。本实验采用静态法涂布。涂布时要求做到载体不破碎,液膜均匀。涂布完毕后,进行色谱柱的填装。填装好的色谱柱不能立即使用,需要老化处理,将色谱柱置于高出分析样品时柱温 20 ~ 30 的温度下进行老化,目的是除去残留的溶剂和低沸点的杂质,并使固定液均匀、牢固地分布在载体表面。

三、主要仪器和试剂

仪器:台秤、分析天平、真空泵等。

试剂:6201 载体(60 目 ~ 80 目)、乙醚、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)、10% NaOH、(1 + 1) HCl。

四、实验步骤

1. 色谱柱的清洗

将不锈钢柱用 5% ~ 10% 的热 NaOH 溶液抽洗数次,以除去内壁污物。玻璃柱用酸冲洗,再用自来水和蒸馏水冲洗干净,烘干(120)备用。

2. 固定液涂布

使用气固色谱时,可将固体吸附剂筛过后直接装柱。

使用气液色谱时,依照分析要求,选择色谱柱。根据柱长和内径计算体积,称量相应体积的载体质量,考虑到载体有破碎情况及装柱时的损失,应在理论量的基础上乘以 1.2 系数,再根据液相载荷量求出固定液的用量。本实验固定液的配比为:DNP/6201 载体 = 5/100。担体先过筛(60 目 ~ 80 目),除去过细颗粒。

称取 8g 担体,置于 50mL 量筒内,记下体积。称取 0.4gDNP 固定液于烧杯中。用量筒量取无水乙醚,大约为担体体积的 0.8 倍 ~ 1.2 倍(以恰能完全浸没担体为宜),向盛有固定液的烧杯中加入乙醚,搅拌使固定液溶解。将担体倒入,迅速摇匀,使全部担体被乙醚淹没。然后,将浸有固定液的担体倒入表面比较大的表面皿或搪瓷盘中,使担体颗粒散开,随着有机溶剂慢慢地挥发,固定液在担体表面上形成一层薄而均匀的液膜。待有机溶剂挥发完毕后,移至红外线干燥箱内,烘干 20min ~ 30min,即可准备装柱。固定液涂布也可以采用旋转蒸发器,如图 12 - 4 所示。

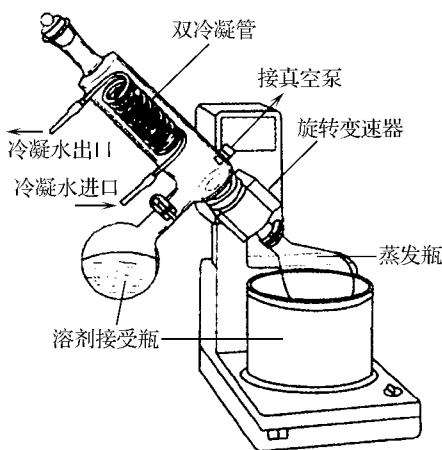


图 12 - 4 旋转蒸发器

3. 柱的填装

取不锈钢或玻璃的螺旋形色谱柱($\phi 4\text{mm} \times 2\text{m}$)柱一端塞入少许玻璃棉,用数层纱布包住,与真空泵相连,以免填料被抽入泵系统,另一端与装有固定相填料的漏斗相连。当抽真空时,填料连续不断地被吸入色谱柱,同时用小木棒轻轻敲打色谱柱的各个部位,使固定相填料均匀而紧密地填装在色谱柱内,直至固定相填料不再继续流入色谱柱时为止,将色谱柱两端的填料铺平并塞好玻璃棉备用。

4. 老化

新装填好的色谱柱在使用前必须经过老化处理,目的是除去残留的溶剂和低沸点杂质,并使固定液液膜牢固、均匀地附着在担体表面。老化的方法是:将色谱柱的进口(即装柱时填料入口端)装入气相色谱仪中,但出口不接入检测器,以避免检测器被污染。通入载气后,将柱出口堵死,转子流量计应下降至零。否则,应用肥皂水检查各接头处是否漏气。调节柱温,其温度比分析样品时的柱温高出 20 ~ 30 (但老化温度绝对不能高出所用固定液的最高使用温度),老化数小时后,接入检测器,观察记录的基线,直至基线平直为止。

新装填的色谱柱的性能,可以用 $n_{\text{有效}}$ 和 $H_{\text{有效}}$ 进行评价:

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t'_R}{y_{1/2}} \right)^2$$

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}}$$

$$t'_R = t_R - t_M$$

式中 $n_{\text{有效}}$ ——有效理论塔板数；

$H_{\text{有效}}$ ——有效理论塔板高度；

L ——色谱柱长；

t'_R ——组分校正保留时间；

t_R ——组分保留时间；

t_M ——空气保留时间；

$y_{1/2}$ ——半峰宽。

热导检测器是以苯为样品,出峰后测得苯的保留时间 t_R 和苯峰的半峰宽 $y_{1/2}$ 。再以空气为样品进样,出峰后测得空气的保留时间 t_M (也称死时间),然后分别计算有效理论塔的板数 $n_{\text{有效}}$ 和有效理论塔板高度 $H_{\text{有效}}$ 。

操作要点：

① 担体用量估计方法 根据色谱柱长 L 、内径 d 计算色谱柱容积 $V_{\text{柱}} = \frac{1}{4}(\pi d^2 L)$,考

虑到装柱损失和载体有破碎等因素,再过量 20% ~ 40%。

② 固定液用量 担体质量 $\times$ 液担比。

③ 涂布固定液时,切忌用玻璃棒搅拌载体,以免将载体打碎。

④ 涂布后的固定相也可以于室温下,置于通风橱内,让乙醚挥发,并适当轻轻拍打烧杯,帮助载体翻转,直至无乙醚气味止。

⑤ 填充时,敲打色谱柱不得过猛。

⑥ 在检验色谱柱性能时,由于各组分在固定相和流动相中的分配系数不同,因而对同一色谱柱来说,不同组分的柱效不尽相同,所以应该指明是何种物质的分离效能。

附 动态法固定液涂布技术

载体表面固定液的涂布还可以采用旋转蒸发器的方法。旋转蒸发器经常用于快速浓缩或其他回收、蒸发有机溶剂等场合。涂布固定液的方法是 把担体加入到含有固定液的有机溶液中,将其转入到蒸发瓶中,在减压下,蒸发瓶在热浴中不断旋转,由于溶剂在蒸发瓶形成一层液膜,加大了蒸发面积,使溶剂的蒸发速度比静态法要快,同时,担体表面涂布的固定液也比静态法更均匀。

思考题

1. 担体颗粒破碎,对分离将产生什么影响?
2. 担体表面的固定液涂布是否均匀,对分离有何影响?
3. 老化处理的目的是什么?

〔技能训练〕

训练 12 - 2 混合二甲苯的分析

一、训练目的及要求

1. 掌握气相色谱仪热导检测器的原理
2. 学习利用保留值定性和归一化定量的分析方法
3. 学会校正因子的测定方法
4. 掌握气相色谱进样技术

二、实验原理

本实验采用有机皂土、邻苯二甲酸二壬酯为混合固定液，采用气相色谱仪热导检测器进行检测。

保留值定性方法 这种方法是色谱法中最常用的一种定性方法。它是依据在完全相同的色谱条件下，当未知组分的保留值与标准物保留值相同时，即可认为可能是同一组分。此方法比较简单，但操作条件要稳定。也可采用相对保留值定性，它仅与所用的固定相和温度有关，不受其他操作条件的影响。相对保留值 r_{is} 为：

$$r_{is} = \frac{t'_{R_i}}{t'_{R_s}} = \frac{t_{R_i} - t_M}{t_{R_s} - t_M}$$

式中 t_M ——死时间；

t_{R_i} 、 t'_{R_i} ——分别为待测物的保留时间和调整保留时间；

t_{R_s} 、 t'_{R_s} ——分别为标准物的保留时间和调整保留时间。

归一化定量方法使用的前提是被测定样品中所有组分都能得到良好的分离，并都能被检测而得到色谱峰，同时还要有对照用的标准物质。

校正归一化法计算样品中各组分的质量分数的计算公式如下：

$$\omega_i = \frac{A_i f_i}{A_1 f_1 + A_2 f_2 + \dots + A_n f_n}$$

式中 ω_i ——i 组分的质量分数；

$A_1, A_2, \dots, A_n$ ——各组分的峰面积；

$f_1, f_2, \dots, f_n$ ——各组分的相对校正因子。

相对校正因子是指某组分与标准物质二者的绝对校正因子 ($f = m_i / A_i$) 之比，此比值不受实验条件的影响，只与检测器类型有关。

三、主要仪器和试剂

仪器：气相色谱仪、热导检测器、微量注射器、秒表等。

试剂：6201 载体(60 目 ~ 80 目)、邻苯二甲酸二壬酯、苯、甲苯、乙苯配成标准混合试

液、未知样品及有关试剂。

四、实验步骤

- ① 将色谱柱接入色谱仪。
- ② 先拟定一组初步操作条件 ,在分离后视具体情况 ,调整操作条件。
参考条件如下：柱温：60 ~ 95 、载气流量(H_2)：(25 ~ 90)mL/min、气化温度：100 ~ 150 、桥电流、衰减自定。

a. 待测定条件确定、仪器稳定后 ,注入 5 μ L 空气 ,用秒表记录其保留时间 t_M 。

b. 注入试样 1 μ L ,记录色谱图和各峰的保留时间 t_R 。

c. 在完全相同的条件下 ,分别注入 2 μ L 的苯、甲苯、乙苯的纯液体 ,记录各自的保留时间 ,然后计算甲苯、乙苯对苯的相对保留值 t_{is} 。

d. 将上面测得的 t_R 、 t'_R 、 r_{is} 进行比较 ,确定试样色谱图上各峰相应的组分名称。

e. 将记录纸走速调快(3cm/min) ,注入标准混合样 1 μ L ,记录色谱图 ,测量各峰的峰高和半峰宽 ,计算出峰面积 ,然后计算各组分相对苯的校正因子。

f. 若需要用半峰宽计算峰面积 ,则保持 3cm/min 纸速 ,注入试样 1 μ L ,根据测量的峰高和半峰宽计算峰面积 ,按归一法计算各组分的质量分数。

五、数据处理

按下面表格进行数据记录与结果处理。

检测器类型		柱长及柱材料	
桥电流		柱内径	
填充物		柱 温	
载气种类及流速		汽化室温度	
纸 速		衰 减	

定性分析结果一览表

标准试液	t_R /min , t'_R /min , r_{is}	未知试液	t_R /min , t'_R /min , r_{is}	结 论

定量分析结果一览表

混合标准试液	h/cm	$Y_{1/2}$ /cm	A/cm ²	m/g	f_i	未知试液	h/cm	$Y_{1/2}$ /cm	A/cm ²	含 量
苯										
甲苯										
乙苯										

操作要点：

- ① 为保证实验结果的准确性,测定 t_R 、 t'_R 、 t_M 、 t_{is} 时,应重复进样 3 次。
- ② 测量各峰的峰面积时,应适当调快纸速。

思考题

1. 气相色谱的定量方法有几种?比较几种定量方法的优缺点。
2. 保留值受哪些因素的影响?如何提高测量的准确度?

〔技能训练〕

训练 12 - 3 低度曲酒中杂质的分析

一、训练目的及要求

1. 掌握内标法进行定量分析的实验技术
2. 知道选择内标物的原则
3. 熟悉氢火焰检测器的特点和使用方法

二、实验原理

本实验采用内标法进行样品定量。当样品中的全部组分不能全部流出色谱柱、检测器不能对各组分都有响应或只需测定样品中某几个组分时,可以选择一个合适的内标物,要求内标物在样品中不存在,并在色谱图上与被测组分出峰位置靠近并与其他组分完全分离,同时,内标物的加入量应与被测组分的量接近,这样可以提高分析的准确度。

内标的操作方法是:将一定量的内标物加入到准确称取的样品中,根据被测样品的质量和内标物质量以及组分和内标物的峰面积,即可计算出被测组分的质量分数。计算公式如下:

$$\omega_i = \frac{f_i A_i m_s}{f_s A_s m}$$

式中 ω_i ——组分 i 的质量分数;

m_i 、 m_s ——分别是样品和内标物的质量;

A_i 、 A_s ——分别是被测组分和内标物的峰面积;

f_i 、 f_s ——分别是被测组分和内标物的相对质量校正因子。

三、主要仪器和试剂

仪器:气相色谱仪、氢火焰检测器、色谱柱:GDX - 401(80 目 ~ 100 目, $\phi 4\text{mm} \times 2\text{m}$)、氢气、氮气、压缩空气等。

试剂:正己烷、环己烷、内标物为甲苯、未知样品。

四、实验步骤

- ① 通载气 N_2 , 调节流速为 30mL/min。

- ② 设置进样口、柱箱温度 ,分别为 150 、98 ,并开始升温。
- ③ 通 H_2 和压缩空气 ,流速分别为 50mL/min 和 500mL/min。灵敏度、衰减自行确定。
- ④ 启动点火装置并检查氢火焰是否已点燃。
- ⑤ 待色谱仪稳定后 ,用微量注射器注入未知样 0.5 μ L ,记录保留时间。
- ⑥ 将 0.2 μ L 环己烷和正己烷的标样分别注入色谱柱、记下各自的保留时间。
- ⑦ 注入 1 μ L 按质量法配制的已知浓度的正己烷、环己烷、甲苯混合物标样 ,记录保留时间和峰面积(重复 3 次后 ,计算组分校正因子)。
- ⑧ 称量未知物质量。
- ⑨ 称量内标物质量 ,将内标物加入上述未知物中 ,并混合均匀。
- ⑩ 取 1 μ L 含有内标物的未知样品注入色谱柱 ,记录保留时间和峰面积(此步骤重复 3 次)。
- ⑪ 实验结束后关闭电源、氢气、压缩空气 ,待柱温降至室温后关闭载气。

五、数据处理

- ① 列表整理保留值及峰面积的数据。
- ② 计算校正因子和相对校正因子。
- ③ 计算环己烷的含量。

操作要点：

- ① 点燃氢火焰离子化检测器前 ,先通入氢气 ,以排除气路中的空气。然后 ,通入大于 50mL/min 的氢气和小于 500mL/min 的空气(这样容易点燃) ,点燃后 ,再调整到工作流速 H_2 为 50mL/min、空气为 500mL/min。
- ② 判断氢火焰是否点燃的方法 :将检测器盖帽旋下 ,把一金属片置于出口上方 ,若有水气冷凝在金属表面 ,则表明氢火焰已点燃。
- ③ 检测器的灵敏度范围设置要适当 ,以保持稳定的基线。
- ④ 操作时 ,切忌将大量氢气排入室内。

思考题

1. 校正因子有几种表示方法? 它们之间有什么关系?
2. 采用内标法时 ,当实验条件不稳定时 ,对测定结果会产生影响吗?

第十三章 高效液相色谱法

【本章内容】

1. 液相色谱法测定样品的原理和方法
2. 液相色谱法的实验技术
3. 维护保养液相色谱仪器的一般方法

第一节 基本原理

高效液相色谱法又称高压液相色谱法、高速液相色谱法,它是在经典的液相柱色谱法与气相色谱法的基础上发展起来的一种色谱法。自 1967 年由 C. Horvath 等人试制了第一台 HPLC 仪器以来,高效液相色谱法得到了迅速发展,这与其本身的特点有关:

① 分离效能高。柱效最高可达 40000 块/m 理论塔板,远远大于气相色谱 2000 块/m 理论塔板数的柱效。

② 分析速度快。由于使用了高压输液泵,使流动相的流速大大加快,完成一个样品分析仅需几分钟至几十分钟。

③ 检测灵敏度高。最小检测量可达 $10^{-10} \text{g} \sim 10^{-11} \text{g}$ 或更低。

④ 选择性高。可以分离性质极为相似的同分异构体、旋光异构体;流动相选择范围宽,可以从流出组分中制取纯品,是当今一种崭新的分离分析技术。

高效液相色谱法根据柱中的填料类型和分离机理不同,可以分为以硅胶、氧化铝等为填料的吸附色谱;以化学键合固定相如 C_{18} 硅胶键合的固定相为填料的反相分配色谱;以高分子多孔凝胶为填料的凝胶色谱;以高效微粒离子交换剂为填料的离子色谱。

在四种分离方式中,吸附和分配色谱根据流动相和固定相极性的相对强弱,可分为正相吸附、反相吸附和正相分配、反相分配色谱,其中反相键合色谱应用最为广泛,因为它采用醇-水或腈-水体系作流动相,流动相价格便宜,紫外吸收小,容易改变流动相组成、可进行梯度淋洗,能较快地恢复柱子分配平衡。柱子可以长时间使用、柱效长久、重复性较好、峰形扩散小、分离效率高。在反相色谱中,由于流动相的极性大于固定相极性,因此,在样品分离时,极性强的组分先流出,随后流出极性小的组分。正相色谱柱不能够使用强极性的流动相,如水、醇等,它们会使柱中吸附剂失去活性而难以恢复,在分析极性强的组分时,会因固定相的吸附作用,使保留体积增大,易出现峰形拖尾和扩散。

气相色谱法仅能分析在操作温度下气化而不分解的物质,对高沸点化合物、非挥发性物质、对热不稳定物、离子型化合物及高聚物的分离和分析有困难。高效液相色谱法则不受样品挥发度和热稳定性的限制,非常适合于分离生物大分子、离子型化合物、不稳定的天然产物以及其他各种高分子化合物等。据统计,在已知的有机化合物中,能用气相色谱

分析的约占 20% ,而用高效液相色谱法来分析的达到 70% ~80%。但气相色谱法分析样品 较高效液相色谱法具有快、灵敏、方便 分析成本低等优点。表 13 - 1 为高效液相色谱与气相色谱的比较。

表 13 - 1 高效液相色谱与气相色谱的比较

方法 装置	高效液相色谱法	气相色谱法
进样方式	样品制成溶液	样品需要加热气化或裂解
流动相	① 液体流动相可以是离子型、极性、弱极性、非极性溶液 ,可与被分析样品产生相互作用 ,并能改善分离的选择性 ②液体流动相动力粘度为 $10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,输送流动相压力高达 $2 \text{ MPa} \sim 20 \text{ MPa}$	① 气体流动相为惰性气体 ,不与被分析的样品发生相互作用 ② 气体流动相动力粘度为 $10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,输送流动相压力为 $0.1 \text{ MPa} \sim 0.5 \text{ MPa}$
固定相	① 分离机理有 :吸附、分配、筛析、离子交换、亲和等多种原理 ② 色谱柱 固定相粒度小于 $5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$;填充柱内径为 $3 \text{ mm} \sim 6 \text{ mm}$,柱长 $10 \text{ cm} \sim 25 \text{ cm}$,柱效 $10^3 \sim 10^4$;毛细管柱内径为 $0.01 \text{ mm} \sim 0.03 \text{ mm}$,柱长 $5 \text{ m} \sim 10 \text{ m}$,柱效为 $10^4 \sim 10^5$,柱温为常温	① 分离机理有 :吸附、分配两种 ② 色谱柱 :固定相粒度大于 $0.1 \text{ mm} \sim 0.5 \text{ mm}$,填充柱内径为 $1 \text{ mm} \sim 4 \text{ mm}$,柱长 $1 \text{ m} \sim 4 \text{ m}$,柱效 $10^2 \sim 10^3$;毛细管柱内径为 $0.1 \text{ mm} \sim 0.3 \text{ mm}$,柱长 $10 \text{ m} \sim 100 \text{ m}$,柱效为 $10^3 \sim 10^4$,柱温为常温 ~ 300
检测器	选择性检测器 :UVD、PDAD、FD、ECD 通用型检测器 :ELSD、RID	通用型检测器 :TCD、FID 选择性检测器 :ECD、FPD、NPD
应用范围	可分析低分子量、低沸点样品 ;高沸点、中分子、高分子有机化合物 ;离子型无机化合物 ;对热不稳定 ,具有生物活性的生物分子	可分析低分子量、低沸点有机化合物 ;永久性气体 ;配合程序升温可分析高沸点有机化合物 ;配合裂解技术可分析高聚物
注 :UVD——紫外吸收检测器 ;PDAD——二极管阵列检测器 ;FD——荧光检测器 ;ECD——电化学检测器 ;RID——折光指数检测器 ;ELSD——蒸发激光散射检测器 ;TCD——热导检测器 ;FID——氢火焰离子化检测器 ;ECD——电子捕获检测器 ;FPD——火花光度检测器 ;NPD——氮磷检测器。		

第二节 实验技术

一、仪器装置

高效液相色谱主要由以下部件组成 :流动相输送系统、分离系统、检测系统及数据记录和处理系统 ,如图 13 - 1 所示。其中 ,高压输液泵、色谱柱和检测器是液相色谱的三大主要部件。

1. 输液系统

输液系统一般由流量控制器、混合器、输液泵、压力阻尼器、压力传感器等部件组成。

高压输液泵是高效液相色谱仪的关键部件之一 ,它将储液罐中的液体送入色谱柱及检测器 ,使样品组分在色谱柱中实现分离。高压输液泵 ,按其工作原理分为恒流泵和恒压

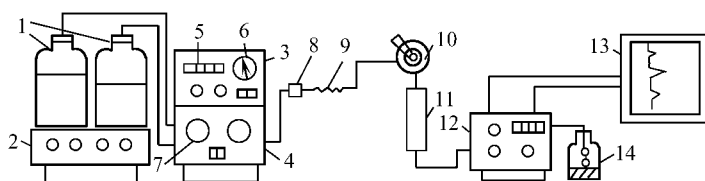


图 13-1 高压液相色谱仪

- 1—储液罐；2—超声脱气；3—梯度淋洗装置；4—高压输液泵；5—流动相流量显示；
6—柱前压力表；7—泵头；8—过滤器；9—压力阻尼器；10—六通进样阀；
11—色谱柱；12—紫外检测器；13—记录仪；14—废液瓶。

泵两大类。恒流泵就是输出恒定流量的泵,其流量与色谱柱的阻力无关,如注射式柱塞泵、机械往复泵和隔膜泵都属于此类。目前的商品仪器多为双柱塞往复泵,为减少输出液体的脉冲可以连接上脉动阻尼器。恒压泵也称气动放大泵,恒压泵的特点是能够输出无脉冲的恒压流动相,能够与折光检测器配合使用,通过改变气源压力来调节流动相的流量。目前恒压泵已不再使用了,大多用在匀浆装柱机中制备液相色谱柱。高效液相色谱仪对高压输液泵的要求是:

① 耐化学腐蚀。通常是优质耐酸不锈钢,耐压在 $(40 \sim 60) \text{ MPa/cm}$,并能够长时间连续工作。

② 能输出恒定、无脉动的液流、死空间小、流量调节准确、重复性高。因多数液相色谱检测器对流量变化敏感。无脉冲流量可以降低基线噪声,获得较好的检测下限。

③ 输出流量范围宽。对填充柱: $(0.1 \sim 10) \text{ mL/min}$ (分析型); $(1 \sim 100) \text{ mL/min}$ (制备型);对微孔柱: $(10 \sim 1000) \mu\text{L/min}$ (分析型); $(1 \sim 9900) \mu\text{L/min}$ (制备型)。同时要求其密封好,易于溶剂的更换和清洗,能进行梯度洗脱操作等。

2. 梯度洗脱装置

当要实现样品中多个组分的同时分离时,需要使流动相中含有两种或两种以上不同极性的溶剂,并在洗脱过程中连续或间断改变流动相的组成,以调节它的极性,使每个流出的组分都有合适的容量因子 k ,就需要用到梯度洗脱技术。此技术与气相色谱中的程序升温技术类似,利用梯度洗脱可以缩短分析时间,提高柱效。特别对组分的 k 值相差几十倍或上百倍时,梯度洗脱的效果会更好。

梯度洗脱主要有两种形式:低压梯度和高压梯度。低压梯度(外梯度),指在常压下将两种溶剂(或多元溶剂)在预混合器中混合,然后用高压输液泵将流动相输入到色谱柱中,此法的特点是仅需一个高压输液泵。高压梯度(内梯度)指用两台高压输液泵将极性不同的两种溶剂A、B输入预混合室,进行混合后,再输入色谱柱。其优点是两台高压输液泵可以单独控制,可获得任何形式梯度程序,且易于实现自动化,但仪器价格较高。

与梯度洗脱配合使用的检测器应是对流动相变化不敏感的检测器,如紫外、荧光检测器,而折光检测器不能用于梯度洗脱。

3. 进样器

(1) 六通阀进样器

高压液相色谱采用耐高压、死体积小、重复性好的六通阀进样器,阀体用不锈钢材料,旋转密封部分由坚硬的合金陶瓷材料制成,既耐磨、密封性能又好。进样体积由定量管确

定,通常使用的是 10μL、20μL、50μL 体积的定量管。

(2) 自动进样器

一般由计算机控制定量阀,按照预先编制的程序进行取样、进样、复位、样品管路的清洗等,在进口仪器中已广泛使用。

4. 分离系统

色谱柱是分离系统的核心装置。对色谱柱的一般要求是柱效高、柱容量大、性能稳定、分离速度快。填充液相色谱柱的技术要求很高,目前,有很多专业厂家填装出各种液相色谱柱,供分析人员选用。

(1) 色谱柱长度

普通分析柱内径为 4.6mm~3.9mm,长 10cm~50cm,填料颗粒一般在 5μm~10μm 之间。柱效达(5000~10000)块/m 理论塔板数。当填料粒度为 3μm~5μm 时,柱长可以减少至 5cm~10cm。

(2) 色谱柱连接

安装色谱柱与进样器、检测器(即柱的出入口)应尽量短,可减少死体积。

(3) 色谱柱使用的酸度范围

一般的 C₁₈ 的硅胶键合色谱柱使用的酸度范围都在 pH=2~8, pH>8.5 会引起硅胶溶解。一些色谱柱的酸度使用范围更广泛,如安捷伦(Agilent) Zorbax 柱能够在所有 pH 值下使用,且分离度持久不变。

(4) 色谱柱温

液相色谱柱温的目的不同于气相色谱,液相色谱柱温主要是为了提高分离效率,如一些高分子的生物组分需要在低于室温的条件下分离,或降低一些粘度大的样品的粘度。

5. 检测系统

高效液相色谱常用的检测器有紫外检测器、荧光检测器、示差折光检测器和电导检测器等几种。其中,多数检测器为选择性检测器,只有示差折光检测器是通用型检测器,但存在灵敏度差、受温度影响大等缺点,在使用中受到一定的限制。检测器的性能指标见表 13-2。

表 13-2 检测器的性能指标

检测器 性 能	可变波长紫外吸收	折光指数(示差折光)	荧 光	电 导
测量参数	吸光度	折光指数	荧光强度	电导率/(S/m)
池体积/μL	1~10	3~10	3~20	1~3
类 型	选择型	通用型	选择型	选择型
线性范围	10 ⁵	10 ⁴	10 ³	10 ⁴
最小检出浓度/(g/mL)	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁷	10 ⁻¹¹	10 ⁻³
最小检出限	≈1ng	≈1μg	≈1pg	≈1mg
用于梯度洗脱	可以	不可以	可以	不可以
对流量敏感性	不敏感	敏感	不敏感	敏感
对温度敏感性	低	10 ⁻⁴	低	2% /

(1) 紫外 - 可见光(UV - VIS)检测器

UV - VIS 检测器是应用广泛的一种检测器,其工作基本原理是测定试样对光的吸收,在一定范围内,吸光度值与组分含量成正比。紫外检测器对具有 π 键和不成键电子的化合物有吸收,大多数生化物质如蛋白质、核酸、芳香族氨基酸、一些甾体类、维生素等均可被检测。

紫外分光光度检测器对环境温度、流速、流动相组成等的变化不是很敏感,适于梯度洗脱。二极管阵列检测器可以瞬间实现紫外 - 可见光区的全波长扫描,可以得到时间 - 波长 - 吸收强度三维色谱图。

(2) 示差折光检测器(RID)

示差折光检测器的基本工作原理是连续检测参比池纯溶剂(流动相溶剂)和测量池流动相中所含物质的折光率的差值。RID 的主要优点为可测定各种溶质,因此,它是一种通用型检测器,但 RID 检测器的不足之处是灵敏度比分光光度检测器低 2 个数量级,液体折光率对温度的变化非常敏感。为了使噪声及漂移最小,必须使流动相控制在恒温条件并采用双流路,以消除两个流动相的温差。RID 检测器不能用于梯度洗脱,因会引起基线逐渐漂移。

(3) 荧光、化学发光检测器

许多有机化合物,特别是芳香族化合物、生化物质、如有机胺、维生素、激素、酶等,被一定强度和波长的紫外光照射后,发射出较原激发光波长长的荧光,荧光的强度与激发光强度、量子效率和样品浓度成正比。这种检测器灵敏度和选择性比紫外检测器要高 2 个 ~ 3 个数量级,荧光检测器适合药物和生物化学样品的测定。

化学发光检测器的原理是基于某些物质在常温下进行化学反应,生成处于激发态的反应中间体或反应产物,当它们从激发态返回基态时,发射出光子,因为物质激发的能量来自于化学反应,故称化学发光。这种方法灵敏度和选择性都很高,是一种有实用价值的检测方法。

(4) 电化学检测器

电化学检测法利用物质的电活性,通过电极上的氧化或还原反应进行检测。电化学检测有很多,如电导、安培、库仑、极谱、电位等,应用较多的是安培检测。电化学检测器对流动相的限制严格,电极污染常造成重现性差等缺点。所以,一般只用于检测那些既没有紫外吸收,又不产生荧光,但有电活性的物质。

6. 数据记录和处理系统

现代的数据记录、处理系统都由微机控制(数据的保存、处理、谱图的处理等),同时控制主机操作(流速、柱温、流动相的梯度洗脱、自动进样、检测器的参数设置等)。

除上述介绍的仪器装置外,还有仪器的辅助系统。辅助系统包括流动相贮器和流动相过滤、脱气装置。

二、高效液相色谱操作要点

实验前,根据样品的大概组成,了解被分析样品的物理性质、样品的 UV 吸收光谱图以及浓度范围。另外,还要注意以下几点。

1. 溶剂的纯化

不同检测器对溶剂纯度的要求不同,在反相色谱中,紫外检测器要求溶剂中不能含有在检测波长下有吸收的杂质。目前,有色谱纯的甲醇、乙腈,其他溶剂多为分析纯,需要通过纯化处理才能够使用,见附录 14。正相色谱中使用的亲油性有机溶剂通常都含有 $(50 \sim 2000) \mu\text{g/mL}$ 的水,水是极性最强的溶剂,特别是对吸附色谱来说,即使很微量的水也会因其强烈的吸附而占领固定相中很多吸附活性点,致使固定相性能下降。通常可用分子筛床干燥除去微量水。流动相中有水时,水中杂质会累积在色谱柱的柱头,产生“鬼峰”。

2. 流动相脱气

流动相溶液往往因溶解有氧气或空气而形成气泡。气泡进入检测器后会引起检测信号的突然变化,在色谱图上出现尖锐的噪声峰。小气泡慢慢聚集后会变成大气泡,大气泡进入流路或色谱柱中会使流动相的流速变慢或出现流速不稳定,致使基线起伏。气泡一旦进入色谱柱,排出这些气泡很费时间。溶解氧常和一些溶剂结合生成有紫外吸收的化合物。在荧光检测中,溶解氧还会使荧光淬灭。溶解气体还可能引起某些样品的氧化降解或使溶液 pH 值变化。

脱气方法:脱气使用得较多的是超声波振荡脱气、惰性气体鼓泡吹扫脱气和在线(真空)脱气装置 3 种。纯溶剂中的溶解气体比较容易脱去,而水溶液中的溶解气体就比较难脱去。超声波振荡脱气比较简便,基本上能满足日常分析的要求,是目前用得很多的脱气方法。惰性气体(通常用 He)鼓泡吹扫脱气的效果好,可能是 He 气将其他气体顶替出去,而它本身在溶剂中的溶解度又很小,微量 He 气所形成的小气泡对检测无影响。在线(真空)脱气装置的原理是将流动相通过一段由多孔性合成树脂膜制造的输液管,该输液管外有真空容器,真空泵工作时,膜外侧被减压,分子量小的氧气、氮气、二氧化碳就会从膜内进入膜外,而被脱除。

3. 样品的净化预处理

对于组成未知的复杂样品,若直接进入色谱柱,可能使色谱柱污染而失效。通常在分离柱前加一小段与分离柱填料相同的预保护柱,保护分离柱,延长其使用寿命。但富集在预保护柱中的杂质,会随流动相缓慢流出而污染色谱柱,为此对样品先作适当的净化预处理是非常必要的。

样品的净化预处理方法可用经典的柱色谱法,对样品按极性大小作组分预分离。操作虽然麻烦,但通常净化效果很好。

4. 过滤

为了保护色谱柱,防止不溶物堵塞流路(因流路及色谱柱入口有微孔滤板),流动相及样品需用 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,滤膜分为水溶液专用和有机溶剂专用两种。

5. 进样量

进样量的多少对谱峰宽度和保留值有一定的影响。对于 25cm 的柱子,一般最大允许样品量约为 $100 \mu\text{g}$,此时不会明显地改变分离情况。对检测条件不理想的情况,最小检测量一般为 $20 \mu\text{g}$,在最佳条件下最小检测量可达 5ng 。

6. 色谱柱清洗

色谱柱由于长时间使用,基线噪声会逐渐增大,主要原因是那些能检测到的物质(后期流出物或柱填料的降解作用)从所用色谱柱中周期地洗脱出来。需要用溶剂(或极性

不同的多种溶剂)或采用梯度洗脱方式清洗色谱柱。

常用溶剂的极性顺序如下：

水 > 甲酰胺 > 乙腈 > 甲醇 > 乙醇 > 丙醇 > 丙酮 > 四氢呋喃 > 甲乙酮 > 正丁醇 > 醋酸乙酯 > 乙醚 > 异丙醚 > 二氯甲烷 > 氯仿 > 溴乙烷 > 苯 > 氯丙烷 > 甲苯 > 四氯化碳 > 二硫化碳 > 环己烷 > 己烷 > 正庚烷 > 煤油。

三、高效液相色谱仪及色谱柱的维护

1. 泵的维护

① 对高压泵应定期进行润滑,减轻泵运动部件的磨损。

② 更换溶剂时,若所更换的溶剂与原使用的溶剂不混溶时,应先用与原溶剂和欲更换溶剂都相容的溶剂对系统冲洗,然后再更换新溶剂。

③ 由于泵由不锈钢制成,易受卤盐和强氧化剂(其中包括含锰、铬、镍、铜、铁和钼的水溶液)的浸蚀,这些溶液不能作为流动相。如果一定要用腐蚀性强的盐类作流动相,需事先用硝酸对不锈钢零件进行钝化处理,以提高其耐腐蚀的能力。

2. 色谱柱的维护

由于高效液相色谱柱价格昂贵,因此使用时应注意以下几点。

① 应满足固定相对流动相的要求,如溶剂的化学性质、溶液的 pH 值等。在使用缓冲溶液时,盐的浓度不应过高,并且在工作结束后要及时用纯溶剂清洗柱子,不可过夜。

② 样品量不应过载,被沾污的样品应预处理,最好使用预柱以保护分析柱。

③ 柱子应该永远保存在溶剂中,键合相最好的溶剂是乙腈。水和醇或它们的混合溶剂都不是最好的选择。若色谱柱长期不用时,柱内充满有机溶剂并放在盛有有机溶剂的密封瓶内。

思考题

1. 简述吸附色谱、分配色谱、凝胶色谱、离子色谱的分离原理。
2. 高效液相色谱法适宜分析哪些样品？
3. 高效液相色谱仪的主要部件有哪些？
4. 高效液相色谱对流动相的要求是什么？
5. 反相液相色谱常用哪些溶剂？

【技能训练】

训练 13 - 1 蔡、联苯、菲的高效液相色谱分析

一、训练目的及要求

1. 学习高效液相色谱法测定苯系物的基本原理
2. 学习和掌握反相柱分析样品的操作
3. 学习高效液相色谱归一化法测定样品的方法

二、实验原理

本实验采用非极性固定相 C_{18} 硅胶键合的固定相为填料极性流动相 ,对萘、联苯、菲进行分离。由于它们的 k 值不同(分配比) ,因而在柱内的移动速率不同 ,最终流出色谱柱的时间也各不相同。

高效液相色谱的定量方法与气相色谱定量方法相同 ,主要有归一化法、外标法和内标法。根据组分峰面积大小及测得的定量校正因子 ,就可由归一化定量方法求出各组分的含量。归一化定量公式为：

$$\omega_i = \frac{A_i f_i}{A_1 f_1 + A_2 f_2 + \dots + A_n f_n}$$

式中 ω_i —— i 组分的质量分数；

A_i ——任一组分的峰面积；

f_i ——任一组分的校正因子。

若色谱峰狭窄而对称 ,可用峰高(h_i)代替 A_i 定量。

三、主要仪器与试剂

仪器 :高效液相色谱仪、紫外吸收检测器(254nm)、色谱柱 ZorbaxC18 25cm $\times$ 4.6mm、微量注射器、秒表。

试剂 :甲醇(色谱纯)、蒸馏水(将流动相分别通过溶剂过滤器过滤并超声脱气)、萘、联苯、菲均为 A. R. 级。

流动相组成 :甲醇/水 = 88/12。

四、实验步骤

① 按仪器操作说明书使色谱仪正常运行 ,并将实验条件调节如下。

柱温 :室温

流动相流量 :1.0mL/min

紫外检测器波长 254nm

② 标准溶液配制 :准确称取萘约 0.08g ,联苯 0.02g ,菲 0.01g ,用处理后的甲醇溶解 ,并转移至 50mL 容量瓶中 ,用甲醇稀释至刻度。

③ 当基线平直后 ,注入标准溶液 3.0 μ L ,记下各组分保留时间。再分别注入纯样品进行对照。

④ 注入样品 3.0 μ L ,记下保留时间。重复 2 次。

⑤ 实验结束后 ,按要求关好仪器。

五、结果处理

样 品	保留时间/s	相对定量校正因子/ f_m	质量分数/ ω_i
萘			
联苯			
菲			

计算以萘为标准时的柱效。

操作要点：

- ① 室温较低时 ,为加速萘的溶解 ,可用红外灯稍稍加热。
- ② 应防止微量注射器把气体注入仪器中 ,取样时 ,应快速推拉注射器将气体赶出。

思考题

本实验采用归一化法 ,你所取的标准物质是什么？

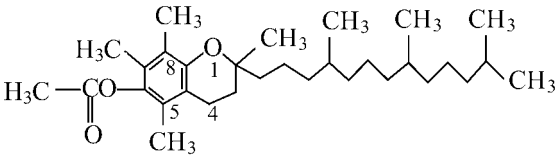
〔技能训练〕

训练 13 - 2 脂溶性 V_E 胶丸中 $\alpha - V_E$ 的高效液相色谱分析

一、训练目的及要求

- 1. 学习高效液相色谱法测定苯并系物的基本原理
- 2. 学习样品处理的方法操作
- 3. 学习高效液相色谱外标法测定样品的方法

二、实验原理



$C_{31}H_{52}O_3 = 472.75$

维生素 E 为苯并二氢吡喃醇(色满醇)衍生物。因其在苯环上有一个酚羟基 ,故此化合物又称生育酚(Tocophirils)。其主要有 α 、 β 、 γ 和 δ 4 种异构体 ,其中又以 α - 异构体的生理作用最强。其天然品为右旋体(d - α) ,合成品为消旋体(d1 - α) ,右旋体与消旋体的药效价为 1.4: 10。一般药用为合成品 ,即消旋体。通常所说的 V_E 是一个混合物 ,除了游离的生育酚和生育酚羧酸酯可能同时存在外 ,也可能存在多种结构异构体 ,甚至还可能有其他共存有机物。

维生素 E 为微黄色或黄色透明的粘稠液体 ,不溶于水 ,可溶于无水乙醇、丙酮、氯仿、乙醚、石油醚等有机溶剂。在空气中极易被氧化 ,其酯比较稳定。

本实验采用反相高效液相色谱法。定量方法采用外标法。 V_E 在 220nm 附近和 292nm 附近有 2 个最大吸收值 ,而且 220nm 的吸收比 292nm 的吸收更强 ,但在 220nm 附近很多溶剂和有机化合物都有吸收 ,对 V_E 的定量有干扰 ,因此 ,通常选择干扰小的 292nm 作检测波长。

三、主要仪器及试剂

仪器 :高效液相色谱仪、紫外吸收检测器(292nm)、色谱柱 ZorbaxC₁₈25cm × 4.6mm、

微量注射器、秒表。

试剂 $\alpha - V_E$ 标准 :用无水乙醇配制浓度 1 000mg/L 的 $\alpha - V_E$ 储备液 ,并用无水乙醇稀释配制 50mg/L、100mg/L、150mg/L、300mg/L 的 $\alpha - V_E$ 标准溶液 ;

样品 :市售 V_E 胶丸 取 1 粒 V_E 胶丸 ,用干净小刀割破胶丸 ,挤出中间的 VE 溶液 ,准确称量后用无水乙醇定容至 25mL 容量瓶中。

流动相组成 :乙醇 /水 =90 /10。

四、实验步骤

① 开机。按仪器操作说明书使色谱仪器处于工作状态。

色谱条件如下 :Zorbax C_{18} 色谱柱 (4. 6mm × 250mm) 90% 乙醇水溶液作流动相 ,流速 (0. 8 ~ 1. 2)mL/min。柱温 30 °C 紫外检测波长 292nm ,进样量 20 μ L。

② 待基线稳定后 ,进样 V_E 胶丸样品溶液。

③ 待样品中所有色谱峰出完后 ,进 50mg/L 的 $\alpha - V_E$ 标准溶液 ,按保留时间确认 V_E 胶丸样品中 $\alpha - V_E$ 峰的位置。如果 $\alpha - V_E$ 与邻近峰分离不完全 ,应适当调整流动相浓度或流速 ,使 $\alpha - V_E$ 与其他峰完全分离。

④ 在所选定的条件下依次进样 50mg/L、100mg/L、150mg/L、300mg/L 的 $\alpha - V_E$ 标准溶液。

⑤ 绘制工作曲线。

⑥ 按上述操作重复进样 V_E 胶丸溶液 2 次 ,计算分析结果。如果 2 次定量结果相差较大 (如 5% 以上) 则再进样一次 ,取 3 次的平均值。

五、数据处理

① 分别根据 50mg/L、100mg/L、150mg/L、300mg/L 的 $\alpha - V_E$ 标准样品的峰面积和峰高绘制工作曲线 ,比较 2 条工作曲线的线性 (用作图法或线性回归)。

② 分别用面积和峰高工作曲线计算 V_E 胶丸中 $\alpha - V_E$ 的含量。

③ 按下表整理分析结果 (峰面积工作曲线法)。

成 分	保留时间 /min	各次测定值 /(mg/L)	平均值 /(mg/L)
$\alpha - V_E$			

操作要点 :

① 外标法定量计算公式是建立在进样量相同的条件下的。在没有定量进样阀时 ,手工进样要尽可能平行 ,以减小误差。

② 维生素 V_E 在空气中易氧化 ,故应在上机前配制并密避保存。

思考题

1. 如果将 C_{18} 柱换成 C_8 柱 (即硅胶表面键合上去的是 8 个碳链的烷基) ,其他条件不变 $\alpha - V_E$ 的保留时间是增加 ,还是减小 ? 并说明原因。
2. 一般情况下 ,峰高工作曲线法比面积工作曲线法的线性范围要小 ,这是为什么 ?
3. 外标法与内标法定量方法比较而言 ,哪种方法测定结果更为可靠 ?

第十四章 其他仪器分析方法

第一节 荧光分析法

荧光是光致发光。原子或分子吸收光子而被激发,然后再辐射,发射出光子,就是荧光。原子荧光发射线光谱,分子荧光发射带光谱。荧光光谱法属于分子发光分析。当物质的基态分子受光源的照射后,被激发至激发态,再从激发态返回基态时,产生波长与入射光相同或较长的荧光。若物质分子用 X 射线或红外光激发,则分别产生 X 射线荧光或红外光荧光。通常所指的分子荧光是指紫外 - 可见光荧光,即利用某些物质受到紫外光照射后,发射出比吸收的紫外光波长更长或相等的紫外光荧光或可见光荧光,通过测定物质分子产生的荧光强度进行分析的方法称为荧光分析。

荧光分析法具有灵敏度高(比紫外 - 可见分光光度法高 2 个 ~ 3 个数量级),选择性好,工作曲线线性范围宽,已成为一种重要的痕量分析技术。在生物、医学、药物、环境、石油工业等诸多领域都有广泛的应用。不仅能直接、间接地分析众多的有机化合物,利用与有机试剂间的反应还能进行许多无机元素的测定。

对同一物质的稀溶液(吸光度 $A < 0.05$),荧光强度与该物质的浓度(c)有如下关系:

$$I_F = 2.303 \Phi_F I_0 \epsilon l c$$

当荧光效率 $\Phi_F \left(\Phi_F = \frac{\text{发出荧光的量子数}}{\text{吸收激发光的量子数}} \right)$ 、入射光强度 I_0 、物质的摩尔吸光系数 ϵ 、液层厚度 l 固定不变时,荧光强度 I_F 与溶液的浓度 c 成正比:

$$I_F = Kc$$

式中 K ——常数,取决于荧光效率;

c ——荧光物质的浓度。

当溶液的吸光度 $A > 0.05$ 时,荧光强度与浓度偏离线性。荧光测定的线性范围一般在 $(10^{-5} \sim 100) \mu\text{g/mL}$ 。荧光分析法的定量方法与紫外 - 可见分光光度法相同,也是采用校准曲线法和标准对照法。

〔技能训练〕

训练 14 - 1 荧光法测定维生素 C 的含量

一、训练目的及要求

1. 学习荧光分析法的基本原理和操作
2. 用荧光分析法对维生素 C 的含量进行测定

二、实验原理

维生素 C 经活性炭处理后,可氧化为顺式脱氧氢,此化合物的 α -酮基与邻苯二胺反应,生成喹啉啉,用荧光法可测定样品中维生素 C 的含量。

三、主要仪器和试剂

仪器 荧光光度计。

试剂 50% 醋酸钠、邻苯二胺(称取 5mg 邻苯二胺盐酸化合物,溶于 25mL 水中,现用现配)、硼酸 - 醋酸钠(称取硼酸 1g,加入 50% 醋酸钠溶液 30mL,加水至 1000mL)、偏磷酸 - 醋酸(称取 15g 偏磷酸,溶于 40mL 冰醋酸中,加水至 500mL)、标准抗坏血酸(称取 25g 抗坏血酸,用偏磷酸 - 醋酸溶液溶解并定容至 25mL,为储备液。吸取 5mL 储备液,用偏磷酸 - 醋酸溶液稀释至 50mL,每 1mL 含 100 μ g 抗坏血酸,为工作液)、活性炭的处理(称取 100g 活性炭,加入 500mL 10% 盐酸,加热至沸腾,过滤,用 2000mL 蒸馏水反复洗涤后,置于 110 ~ 120 °C 烘干 4h)。

样品制备:

① 称取 1g 样品,加入 20mL 偏磷酸 - 醋酸溶液,用力研磨后,过滤,定容至 25mL。

② 取 2 只 50mL 三角瓶,各加 5g 活性炭,一只瓶中加 20mL 样品液,另一只加 20mL 标准工作液,激烈振摇混合 20min,过滤,弃去前 5mL,收集于 2 个三角瓶中。

③ 各吸取 5mL 滤液,加入 5mL 硼酸 - 醋酸钠溶液,分别用水稀释至 25mL,为样品和标准的空白液。

④ 吸取步骤②的滤液 5mL,加入 5mL 醋酸钠溶液,分别用水稀释至 25mL,为“标准液”与“样品液”。

⑤ 取 6 支试管,按下述量加样配制。

a. 取 0.1mL 标准液,加 1.9mL 水(抗坏血酸浓度为 1.0 μ g/mL)。

b. 取 0.2mL 标准液,加 1.8mL 水(抗坏血酸浓度为 2.0 μ g/mL)。

c. 取 0.4mL 标准液,加 1.6mL 水(抗坏血酸浓度为 4.0 μ g/mL)。

d. 取 2mL 样品液。

e. 取 2mL 标准空白液。

f. 取 2mL 样品空白液。

在避光或暗室中,向各管加入 5mL 邻苯二胺,加塞混合 1min,在暗处放置 30min。

测定与计算:

① 激发波长 350nm,发射波长 430nm。

② 测定各管的相对荧光强度, a、b、c 管值减去 e 管值,绘制标准曲线。

③ d 管减去 f 管的荧光值,从曲线查出“样品液”的 Vc 含量,再乘以稀释倍数,即可算出 1g 样品中 Vc 的含量。

第二节 离子色谱法

一、离子色谱法的分离方式

离子色谱(简称 IC)是高效液相色谱的一种,是分析离子的一种液相色谱方法。根据

3 种不同的分离机理 ,离子色谱可分为以下几种。

1. 高效离子交换色谱(HPIC)

方法基于流动相和连接到固定相上的离子交换基团之间发生的离子交换过程。离子交换基团其结构为在交联的高分子骨架上结合可离解的无机基团 ,在交换过程中 ,离子交换剂的本体结构不发生明显的变换 ,仅是带有的离子与外界相同电性的离子发生离子交换。离子交换功能基为季铵基的树脂用做阴离子交换 ,磺酸基和羧酸基的树脂用做阳离子分离。

2. 离子排斥色谱(HPIEC)

离子排斥色谱的分离机理是以树脂的 Donnan、空间排阻和吸附过程为基础的分配过程。分离阴离子用强酸性高交换容量的阳离子交换树脂 ,分离阳离子用强碱性高交换容量的阴离子交换树脂。固定相主要是高容量的总体磺化的聚苯乙烯/二乙烯基苯阳离子交换树脂。离子排斥色谱主要用于有机和无机阴离子和阳离子的分离。

3. 离子对色谱(MPIC)

在流动相中加入一种与待分离的离子电荷相反的离子(对离子) ,使之与待测定离子作用生成疏水性中性化合物。离子对色谱的主要分离机理是吸附。固定相主要是弱极性和高表面积的中性多孔聚苯乙烯二乙烯基苯树脂和弱极性的辛烷或十八烷基键合的硅胶两类。离子对色谱主要用于测量表面活性的阴离子和阳离子以及金属配合物的分离。

二、仪器结构

离子色谱系统和高效液相色谱系统相类似 ,主要由传送泵、分离柱、检测器和数据处理系统构成 ,如图 14 - 1 所示。

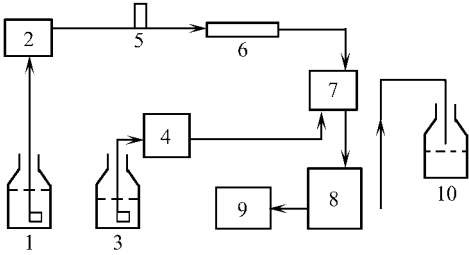


图 14 - 1 带抑制型电导检测器的离子色谱仪

1—流动相容器 ;2—输液泵 ;3—抑制剂容器 ;4—泵 ;5—进样器 ;
6—色谱柱 ;7—抑制器 ;8—电导检测器 ;9—工作站 ;10—废液瓶。

1. 流动相传送部分

一般采用高精度无脉冲双往复泵 ,因为离子色谱所用的流动相是酸或碱 ,所以流动相流过之处除耐压外 ,还必须耐酸耐碱。适于在 pH = 0 ~ 14 全范围内工作。

2. 分离柱

分离柱是离子色谱分析的重要部件。柱管材料是惰性的 ,柱内填料一般是带有离子交换基团的高分子聚合物(离子交换树脂)。在离子交换过程中 ,只是离子交换基团在起作用。分离柱一般在室温下使用。

(1) 单柱离子色谱法的特点

在离子色谱中,是用淋洗液的离子置换结合到离子交换树脂上的被测离子,当以电导检测器指示洗脱过程时,检测灵敏度取决于被测离子和置换离子摩尔电导之差。当以低浓度、低电导率的淋洗液取代强电解质的淋洗液时,不需连接抑制柱,可直接用电导检测器检测,这种方法称为单柱离子色谱法。单柱离子色谱法的淋洗液为弱电解质,一般为有机弱酸或有机弱碱。虽然单柱离子色谱法比双柱离子色谱法灵敏度低,但仪器简单、操作方便,对泵和检测器的腐蚀性弱,所以应用较广。

(2) 双柱离子色谱法的特点

离子色谱通用的检测器是电导检测器,离子色谱淋洗液为强电解质的酸碱溶液。由于淋洗液的电导本底值高,而被测物的浓度又远远小于流动相电解质的浓度,这样难以测量由于样品离子的存在而产生微小电导的变化。在分离柱后接上一个抑制柱,它的作用是降低淋洗液本身的电导,相应地提高被测离子的检测灵敏度。一般称其为双柱离子色谱法。目前,离子色谱使用的抑制器大多是空心纤维管或离子交换薄膜。

抑制器的作用:一是降低淋洗液的背景电导,二是增加被测离子的电导值,改善信噪比。图 14-2 说明了离子色谱中化学抑制器的作用。图中的样品为阴离子 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的混合溶液,淋洗液为 $NaOH$ 。若样品经分离柱之后的洗脱液直接进入电导池,则得到图中右上部的色谱图。图中非常高的背景电导来自淋洗液 $NaOH$,被测离子的峰很小,即信噪比不好,一个大的系统峰(与样品中阴离子相对应的阳离子)在 F^- 峰的前面。而当洗脱液通过化学抑制器之后再进入电导池,则得到图中右下部的色谱图。在抑制器中,淋洗液中的 OH^- 与 H^+ 结合生成水。样品离子在低电导背景的水溶液中进入电导池,而不是高背景的 $NaOH$ 溶液;被测离子的反离子(阳离子)与淋洗液中的 Na^+ 一同进入废液,因而消除了大的系统峰。溶液中与样品阴离子对应的阳离子转变成 H^+ ,由于电导检测器是检测溶液中阴离子和阳离子的电导总和,而在阳离子中 H^+ 的摩尔电导最高,因此样品离子 A^- 与 H^+ 之摩尔电导总和也被提高了。

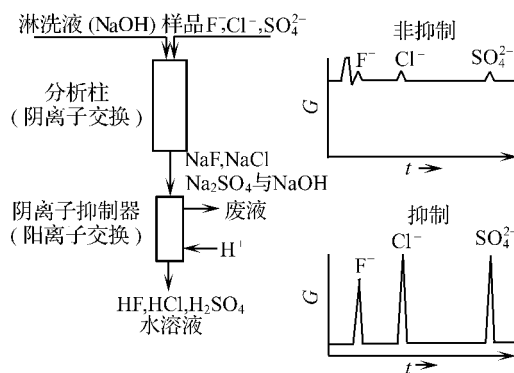


图 14-2 抑制器的作用

3. 检测器

在第十三章介绍的 HPLC 检测技术同样适用于离子色谱。此外,离子色谱检测器常用的是电导检测器。电导检测器的作用原理是用两个相对电极测量水溶液中离子型溶质的电导,由电导的变化测定淋洗液中溶质的浓度。它具有通用性的特点。

4. 数据处理系统

同其他仪器数据处理系统。

〔技能训练〕

训练 14 - 2 啤酒中一价阳离子的定量分析

一、训练目的及要求

1. 学习离子色谱分析法的基本原理和操作
2. 学习用阳离子交换色谱法分析一价阳离子的方法

二、实验原理

食品中通常含 Na^+ 、 NH_4^+ 和 K^+ 等一价阳离子和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价阳离子。这些离子可用阳离子交换柱分离。淋洗剂通常是能提供 H^+ 作淋洗离子的物质(如硝酸、有机酸等)。因为静电相互作用,样品阳离子被交换到填料交换基团上,又被淋洗离子交换进入流动相,这种过程反复进行。与阳离子交换基团作用力小的阳离子在色谱柱中的保留时间短,先流出色谱柱,于是,不同性质的阳离子得到分离。目前已有多种阳离子交换柱能同时分离一价和二价阳离子,但本实验条件下只适合一价阳离子的分析。本实验用峰面积标准曲线法(1点)定量。

三、主要仪器和试剂

仪器:离子色谱仪、超声装置、流动相脱气装置等。

试剂:阳离子标准溶液:用优级纯硝酸盐分别配制浓度为 1000mg/L 的 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 的储备溶液。用重蒸去离子水稀释成 20mg/L 的工作溶液。同时配制上述 4 种阳离子的混合溶液(各含 20mg/L)、5mmol/L 硝酸(先配制 100mmol/L 的浓溶液,然后稀释到 5mmol/L)。

啤酒样品:市售啤酒用 0.45 μm 水相滤膜减压过滤,必要时稀释 5 倍后进样。

四、实验步骤

① 参照仪器说明书步骤开机,使仪器处于工作状态。色谱条件为:阳离子交换柱 Shim-pack IC - Cl(4.6mm i. d. $\times$ 150mm);流动相为 5mmol/L 硝酸,流速 1.5mL/min;色谱柱温 40 $^{\circ}\text{C}$;电导检测器(如采用抑制型电导检测,可用 10mmol/L NaOH 作抑制剂);进样量 20 μL 。

② 待基线稳定后,进样 4 种阳离子的混合标准溶液。

③ 分别进样 Na^+ 、 NH_4^+ 和 K^+ 标准溶液。通过比较保留时间,定性确认混合标准中 4 种阳离子的峰位置。并计算出校正因子。

④ 连续进样啤酒样品 2 次,如果 2 次定量结果相差较大(如大于 5%)则需再进样 1 次啤酒样品,取 3 次的平均值。

- 注意事项：
- ① 注意电导检测器的输出极性应置于“-”，使得到的色谱峰为正方向的峰。
 - ② 本分析体系没有系统峰，样品峰出完后即可进样下一个样品。

五、数据处理

参照下表，整理分析结果

阴离子	保留时间/min	各次测定值/(mg/L)	平均值/(mg/L)
Na ⁺			
NH ₄ ⁺			
K ⁺			

第三节 红外光谱法

一、基础知识

红外吸收光谱和紫外 - 可见吸收光谱同属于分子光谱。当分子吸收外界辐射能后（红外光），使分子的振动能级和转动能级发生变化。当振动能级和转动能级的跃迁使分子的偶极矩发生了变化而达到的分子振动 - 转动光谱，即红外光谱。按波长不同，一般将红外光分为近红外、中红外和远红外 3 个区域，见表 14 - 1。

表 14 - 1 红外光谱波段的 3 个区域

区 域	波长/μm	波数/cm ⁻¹	跃迁类型及研究对象
近红外	0.75 ~ 2.5	13158 ~ 4000	OH、HN 及 CH 的倍频吸收所形成的光谱，适用于各种官能团的定量分析
中红外	2.5 ~ 25	4000 ~ 400	分子的振动，伴随转动。绝大多数的有机化合物和许多无机化合物的化学键振动基频通常出现在此区域
远红外	25 ~ 1000	400 ~ 10	用于测定金属有机物的金属有机键振动，一些无机物的键振动、晶架振动、大分子的骨架振动及分子的纯转动跃迁

能够产生红外吸收的分子要满足以下 2 个条件：

- ① 分子振动时，必须伴随有瞬时偶极矩的变化。一个分子有多种振动方式，只有使分子偶极矩发生变化的振动方式，才会吸收特定频率的红外辐射。这种振动方式称为具有红外活性。
 - ② 只有当照射分子的红外辐射的频率与分子某种振动方式的频率相同时，分子才能吸收能量，从基态振动能级跃迁到较高能量的振动能级，从而在图谱上出现相应的吸收带。
- 双原子分子振动只能发生在连接两个原子的直线上，并且只有一种振动方式，非线性多原子分子则有 3n - 6 种基本振动（n 为原子数），而线性分子有 3n - 5 种基本振动。除了振动的基频外，还有倍频（分子吸收一定的红外光后，振动能级由基态跃迁至第一激发

态所产生的。振动能级还可以由基态跃迁至第二、第三激发态等,产生倍频吸收)、组合频(两个或两个以上的基频之差或之和。它的吸收是弱的)、偶合频率(两个基团相邻且它们的振动基频相差又不大时,振动的偶合引起吸收频率偏离基频,一个移向高频方向,一个移向低频方向。例如:两个甲基连在同一个碳原子上时,由于振动偶合,使得甲基的弯曲振动吸收峰 1380cm^{-1} 分裂为等强度的两个吸收峰 1385cm^{-1} 和 1365cm^{-1})、费米共振(当倍频或组合频与某基频相近时,由于其相互作用而产生的强吸收带或发生的峰的分裂)。

二、红外光谱的重要波段

官能团的特征吸收频率为红外光谱定性分析(分析化合物的结构)的依据。附录 15 为典型有机化合物基团的频率。红外光谱区域可简单地划分为 4 个部分:

1. X—H 伸缩振动区

波数为 $4000\text{cm}^{-1} \sim 2500\text{cm}^{-1}$ 。该区段主要包括单键(C—H、N—H、O—H 等)的伸缩振动。如 O—H 伸缩振动 $3700\text{cm}^{-1} - 3100\text{cm}^{-1}$, 强吸收。有氢键形成时,峰形变宽,频率降低。 3000cm^{-1} 以上为不饱和 C—H 伸缩振动, 3000cm^{-1} 以下为饱和 C—H 伸缩振动。

2. 叁键或累积双键区

波数为 $2500\text{cm}^{-1} \sim 2000\text{cm}^{-1}$ 。该区段主要包括 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{C}\equiv\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 等叁键的伸缩振动或累积双键的不对称伸缩振动。

3. 双键伸缩振动区

波数为 $2000\text{cm}^{-1} \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 。为双键的伸缩振动区。有 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{O}=\text{N}$ 、 $-\text{NO}_2$ 等键伸缩振动。

4. 部分单键振动和指纹区

波数为 $1300\text{cm}^{-1} \sim 1000\text{cm}^{-1}$, 有 C—C、C—O、C—N、C—H 等单键的伸缩振动和 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{S}=\text{O}$ 、 $\text{P}=\text{O}$ 等双键的伸缩振动。 $1000\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$ 区包括 C—H 的弯曲振动。可以在鉴别链的长短、烯烃双键取代程度、构型及苯环取代基位置等方面提供有用的信息。

三、红外光度计

红外光度计如图 14 - 3 所示。

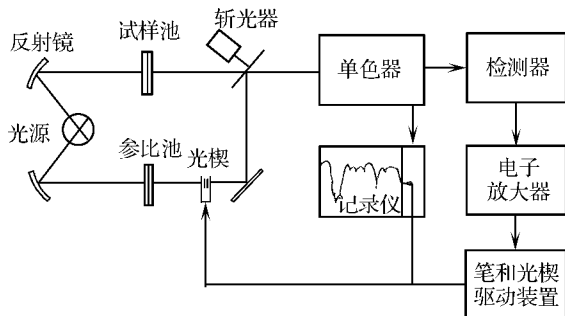


图 14 - 3 红外光谱仪

红外分光光度计一般采用双光束。将光源发射的红外光分成两束,一束通过试样池,另一束通过参比池,利用斩光器(扇面镜)使试样光束和参比光束交替通过单色器,然后被检测器检测。测量方式有2种:①光学零点法;②电学零点法。前者的原理是:当试样光束与参比光束强度相等时,检测器不产生交流信号;当试样有吸收,两束光强度不等时,检测器产生交流信号,通过机械装置推动锥齿形的光楔,使参比光束减弱,直至与试样光束强度相等,与光楔连动的记录笔就在图纸上记下了吸收峰,如图14-3所示。电学零点法则是分别将两光束的强度大小变成电信号,经过放大,然后测量两个电信号的比例。双光束光学零点法的仪器能消除光源和检测器带来的误差。

1. 光源

红外光源常用的是能斯特灯或硅碳棒。能斯特灯是氧化锆、氧化钇、氧化钽混合烧结而成的长2cm~5cm、直径1mm~3mm的中空棒或实心棒。能斯特灯的优点是发光强度高。硅碳棒是用碳化硅制成的,特点是坚固、发光面积大。

2. 吸收池

红外吸收池使用能透过红外光的NaCl、KBr、CsI、KRS-5(TlI 58%, TlBr 42%)等材料制成窗片。

3. 单色器

单色器由色散元件、准直镜和狭缝构成。单色器有3种:棱镜、衍射光栅、干涉仪。目前普遍使用的单色器为衍射光栅。

4. 检测器

多数红外分光光度计采用真空热电偶作为检测器。它利用两种不同导体构成回路时的温差电势,转变为电位差。

5. 记录系统

红外光谱仪目前使用的新型仪器通常配有微处理机或小型计算机。

傅里叶转换红外光谱仪是采用干涉仪,得到复合信号的干涉图,经计算机完成傅里叶转换而得到光谱图。傅里叶转换(Fourier Transform)是一种数学处理过程,对于符合一定数学条件的复杂函数(或图形),通过这种转换可以还原分解成该图形的基本频率的组成与强度的关系。这种转换技术目前已广泛应用于许多科技领域。傅里叶转换光谱仪(FT-IR)就是将干涉图转变成可进行定性、定量测定的红外光谱图。这种技术使红外光谱的灵敏度由 10^{-6} g提高到 10^{-9} g,扫描速度也加快许多倍,从而弥补了由于能量限制使红外光度计对一些痕量组分、瞬时样品以及常温样品的发射光谱无法进行测量的弱点。这是继棱镜、光栅之后的第三代红外光谱仪,也是当代红外光谱技术的一个重要进展。

〔技能训练〕

训练14-3 红外光谱分析的试样制备

一、训练目的及要求

1. 掌握常规样品的制作方法
2. 了解红外光谱仪的工作原理

二、实验方法

要想得到理想的红外色谱图,试样的制备很重要。在中红外区一般要合适的光学材料作为窗片、压片或介质棱镜。下面主要介绍几种常用、简便的方法。

(1) 液膜法

样品的沸点高于 100 可采用液膜法测定。粘稠的样品也采用液膜法。这种方法较简单,只要在两个盐片之间,加 1 滴~2 滴未知样品,使之形成一层薄的液膜。流动性较大的样品,可选择不同厚度的垫片来调节液膜的厚度。

(2) 液池法

样品的沸点低于 100 可采用液池法。选择不同的垫片尺寸可调节液池的厚度,对强吸收的样品用溶剂稀释后再测定。

(3) 糊状法

需准确知道样品是否含 OH 基团(避免 KBr 中水的影响)时采用糊状法。这种方法是将干燥的粉末研细,然后加入几滴悬浮剂在玛瑙研钵中研磨成均匀的糊状,涂在盐片上测定。常用的悬浮剂有石蜡油和氟化煤油。

(4) 压片法

粉末样品常采用压片法。将研细的粉末分散在固体介质中,并用压片装置压成透明的薄片后测定。固体分散介质一般是金属氯化物(如 KBr),使用时要将其充分研细,以样品 1mg~2mg 对 KBr 100mg~200mg 的比例在玛瑙研钵中研细混合,颗粒直径最好小于 $2\mu\text{m}$ (因为中红外区的波长是从 $2.5\mu\text{m}$ 开始的),然后装入模具。以 $12000\text{lb}/\text{cm}^2$ 保持 3min~5min 即可得到光洁透明的錠片。

(5) 薄膜法

对于熔点低,熔融时不发生分解、升华和其他化学变化的物质,可采用加热熔融的方法压制成薄膜后测定。

三、主要仪器和试剂

仪器 红外光谱仪、油压机、玛瑙研钵等。

试剂 KBr、苯甲酸等样品。

四、实验步骤

- ① 制备錠片。
- ② 分别做出苯甲酸等样品的红外光谱图。
- ③ 指出谱图中主要吸收峰的归属。

附 录

附录 1 滤纸的规格及技术指标

滤纸的规格、性能和用途

编号	102	103	105	120	127	209	211	214
类别	定量滤纸				定性滤纸			
灰分	0.02mg/张				0.2mg/张			
滤速/ (s/100mL)	60 ~ 100	100 ~ 160	160 ~ 200	200 ~ 240	60 ~ 100	100 ~ 160	160 ~ 200	200 ~ 240
滤速区别	快速	中速	慢速	慢速	快速	中速	慢速	慢速
滤纸盒上 色带标志	白	蓝	红	橙	白	蓝	红	橙
用途	粗结晶,无 定形沉淀 Fe(OH) ₃ 、 Al(OH) ₃	中等粒度沉 淀,如大部 分硫化物	细粒状 沉淀,如 硫酸钡					

定性、定量滤纸 A 等产品的技术指标及规格

指 标 名 称		快 速	中 速	慢 速
滤水时间/s		≤35	≤70	≤140
型号	定性滤纸	101	102	103
	定量滤纸	201	202	203
分离性能(沉淀物)		Fe(OH) ₃	PbSO ₄	BaSO ₄ (热)
湿耐破度/mm 水柱		≥130	≥150	≥200
灰分	定性滤纸	≤0.13%		
	定量滤纸	≤0.009%		
铁含量(定性滤纸)		≤0.003%		
定量/(g·m ⁻²)		80.0±4.0		
圆形纸直径/mm		55、70、90、110、125、150、180、230、270		
方形纸直径/mm		600×600、300×300		

附录 2 玻璃砂芯坩埚(或漏斗)的规格、性能和用途

滤板代号	滤纸孔径/ μm	主要用途	滤板代号	滤纸孔径/ μm	主要用途
G1	20 ~ 30	过滤胶状沉淀	G4	3 ~ 4	过滤中细或极细沉淀
G2	10 ~ 15	过滤粗颗粒沉淀	G5	1.2 ~ 2.5	过滤较大杆菌、酵母菌
G3	4.9 ~ 9	过滤细颗粒	G6	1.5 以下	过滤 1.4 μm ~ 0.6 μm 病菌

附录 3 常用浓酸、碱的密度和浓度

试剂名称	密度/(g/mL)	$\omega/\%$	c/(mol/L)
盐 酸	1.18 ~ 1.19	36 ~ 38	11.6 ~ 12.4
硝 酸	1.39 ~ 1.40	65.0 ~ 68.0	14.4 ~ 15.2
硫 酸	1.83 ~ 1.84	95 ~ 98	17.8 ~ 18.4
磷 酸	1.69	85	14.6
高氯酸	1.68	70.0 ~ 72.0	11.7 ~ 12.0
冰醋酸	1.05	99.8(优级纯) 99.0(分析纯或化学纯)	17.4
氢氟酸	1.13	40	22.5
氢溴酸	1.49	47.0	8.6
氨 水	0.88 ~ 0.90	25.0 ~ 28.0	13.3 ~ 14.8

附录 4 常用缓冲溶液的配制

缓冲溶液的组成	pK _a	缓冲溶液 pH	配 制 方 法
氨基乙酸 - HCl	2.35(pK _{a1})	2.3	取氨基乙酸 150g 溶于 500mL 水中 ,加浓 HCl 溶液 80mL 水稀释至 1L
H ₃ PO ₄ - 柠檬酸盐		2.5	取 Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O 113g 溶于 200mL 水 ,加柠檬酸 387g ,溶解 ,过滤后 ,稀释至 1L
一氯乙酸 - NaOH	2.86	2.8	取 200g 一氯乙酸溶于 200mL 水中 ,加 NaOH 40g ,溶解后 ,稀释至 1L
邻苯二甲酸氢钾 - HCl	2.95(pK _{a1})	2.9	取 500g 邻苯二甲酸氢钾溶于 500mL 水中 ,加浓 HCl 溶液 80mL 稀释至 1L
甲酸 - NaOH	3.76	3.7	取 95g 甲酸和 NaOH 40g 于 500mL 水中溶解 ,稀释至 1L
NaAc - HAc	4.74	4.7	取无水 NaAc 83g 溶于水中 ,加冰醋酸 60mL 稀释至 1L

(续)

缓冲溶液的组成	pK _a	缓冲溶液 pH	配 制 方 法
六亚甲基四胺 - HCl	5.15	5.4	取六亚甲基四胺 40g 溶于 200mL 水中 ,加浓 HCl 10mL 稀释至 1L
Tris - HCl (三羟甲基氨基甲烷 CNH ₂ (HOCH ₃) ₃)	8.21	8.2	取 25g Tris 试剂溶于水中 ,加浓 HCl 溶液 8mL 稀释至 1L
NH ₃ · NH ₄ Cl	9.26	9.2	取 NH ₄ Cl 54g 溶于水中 ,加浓氨水 63mL ,稀释至 1L
注 :① 缓冲溶液配制后可以用 pH 试纸检验 ,如 pH 不对 ,可以用共轭酸或碱调节。如需要精密的 pH 值时 ,可以用酸度计调节。 ② 增加或减少缓冲溶液的缓冲容量时 ,可以相应增加或减少共轭酸碱对的物质质量 ,再按照上面方法调节。			

附录 5 纯水的表观密度(ρ_w)

t/	ρ _w /(g/mL)	t/	ρ _w /(g/mL)
10	0.9984	21	0.9970
11	0.9983	22	0.9968
12	0.9982	23	0.9966
13	0.9981	24	0.9963
14	0.9980	25	0.9961
15	0.9979	26	0.9959
16	0.9978	27	0.9956
17	0.9976	28	0.9954
18	0.9975	29	0.9951
19	0.9973	30	0.9948
20	0.9972	31	0.9946

附录 6 常见离子的鉴定反应

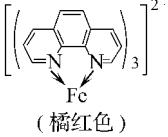
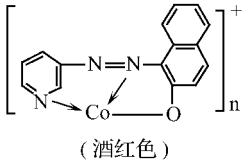
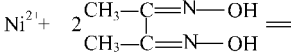
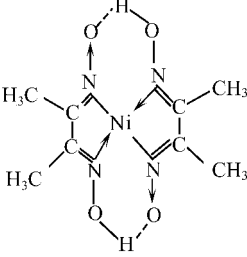
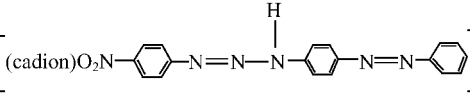
常见阳离子的鉴定反应

离子	试剂	定性反应或产物	介质条件	主要干扰离子
NH ₄ ⁺	NaOH 石蕊试纸	NH ₄ ⁺ + OH ⁻ $\xrightarrow{\Delta}$ NH ₃ ↑ + H ₂ O(使石蕊试纸变蓝)	碱性	CN ⁻ (CN ⁻ + 2H ₂ O $\xrightarrow{\Delta}$ HCOO ⁻ + NH ₃ ↑)
	奈斯勒试剂	NH ₄ ⁺ + 2(HgI ₄) ²⁻ + 4OH ⁼ = HgO · Hg(NH ₂)I ↓ + 7I ⁻ + 3H ₂ O(红棕色)	碱性	Fe ³⁺ 、Cl ³⁺ 、CO ²⁺ 、Ni ²⁺ 、Ag ⁺ 、Hg ²⁺ 等与奈斯勒试剂生成有色沉淀

(续)

离子	试剂	定性反应或产物	介质条件	主要干扰离子
Na ⁺	醋酸铀酰锌	$\text{Na}^{+} + \text{Zn}^{2+} + 3\text{UO}_2^{2+} + 9\text{Ac}^{-} + 9\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na-COOCH}_3 \cdot \text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \downarrow$ (淡绿色)	中性 酸性	K ⁺
K ⁺	亚硝酸钴钠	$2\text{K}^{+} + \text{Na}^{+} + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \longrightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$ (黄色)	中性 弱酸性	Rb ⁺ 、Cs ⁺ 、NH ₄ ⁺
Mg ²⁺	镁试剂 I	 (蓝色螯合物)	碱性	除碱金属外其余阳离子都不应存在,铵盐降低反应灵敏度
Ca ²⁺	GBHA(乙二醛-双(邻-羟基缩苯胺))	 (红色螯合物)	碱性	Cd ²⁺
Ba ²⁺	玫瑰红酸钠	 (鲜红色)	中性 弱酸性	Sr ²⁺ 与玫瑰红酸钠生成红棕色沉淀,但加稀HCl后溶解; Ca ²⁺ 在加NaOH或KOH溶液呈碱性后会析出玫瑰红酸钙沉淀
Al ³⁺	铝试剂	形成橙红色沉淀	HAC pH = 6 ~ 7	Fe ³⁺ 、Cr ³⁺ 、Bi ³⁺ 、Pb ²⁺ 、Cu ²⁺ 等干扰
	茜素 - S	 (红色)	pH = 4 ~ 9	Fe ²⁺ 、Cr ³⁺ 、Mn ²⁺ 及大量Cu ²⁺ 等离子存在干扰
Cr ³⁺	在NaOH条件下,用H ₂ O ₂ 氧化后再酸化,用乙醚或戊醇萃取	$\text{Cr}^{3+} + 4\text{OH}^{-} \longrightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_2]^{-}$ $2[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{-} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^{-} \longrightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^{+} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} \longrightarrow 2\text{CrO}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ (蓝色)	碱性	
			酸性	
Fe ³⁺	NH ₄ SCN 或 KSCN	Fe(SCN) ²⁺ 、Fe(SCN) ₂ ⁺ 、Fe(SCN) ₃ 、Fe(SCN) ₄ ⁻ 、Fe(SCN) ₅ ²⁻ 、Fe(SCN) ₆ ³⁻ 血红色络合物	酸性	
	K ₄ Fe(CN) ₆	$\text{Fe}^{3+} + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ (靛蓝)	酸性	强碱使产物分解

(续)

离子	试剂	定性反应或产物	介质条件	主要干扰离子
Fe ²⁺	K ₃ Fe(CN) ₆	Fe ²⁺ + K ⁺ + Fe(CN) ₆ ³⁻ == KFe[Fe(CN) ₆] ↓ (纯蓝)	酸性	强碱使产物分解
	邻二氮菲	 (橘红色)	中性 弱酸性	强碱使产物分解
Mn ²⁺	NaBiO ₃	2Mn ²⁺ + 5NaBiO ₃ + 14H ⁺ == 2MnO ₄ ⁻ + 5Bi ³⁺ + 5Na ⁺ + 7H ₂ O (紫红色)	稀 HNO ₃ 稀 H ₂ SO ₄	还原性离子干扰
Co ²⁺	PAN〔1 - (2 - 吡啶偶氮) - 2 - 萘酚〕	 (酒红色)	pH 3.5 ~ 5	
	饱和或固体 NH ₄ SCN 并用丙酮或戊醇萃取	Co ²⁺ + 4SCN ⁻ → [Co(SCN) ₄] ²⁻ (戊醇中蓝色或绿色)	中性 酸性	Fe ³⁺
Ni ²⁺	丁二肟	Ni ²⁺ + 2   (红色螯合物)	pH 5 ~ 10 氨性 或 NaAC 溶液 中进行	Co ²⁺ 、Fe ³⁺ 、Bi ³⁺ 、 Fe ²⁺ 、Mn ²⁺ 干扰测定
Zn ²⁺	(NH ₄) ₂ · Hg(SCN) ₄ - CuSO ₄	Zn ²⁺ + Hg(SCN) ₄ ²⁻ == ZnHg(SCN) ₄ ↓ (白色) CuHg(SCN) ₄ 与 ZnHg(SCN) ₄ 为紫色混晶	中性 微酸性	
Cd ²⁺	H ₂ S 或 Na ₂ S 镉试剂反应	Cd ²⁺ + S ²⁻ → CdS ↓ Cd ²⁺ 与 镉试剂 呈现红色 镉试剂： 	酸性	
			碱性	

(续)

离子	试剂	定性反应或产物	介质条件	主要干扰离子
Hg^{2+}	过量 KI CuSO_4 Na_2SO_3	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- \longrightarrow \text{HgI}_4^{2-}$ $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \longrightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$ $2\text{CuI} + \text{HgI}_4^{2-} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{HgI}_4 \downarrow + 2\text{I}^-$ (橙红色) 用 Na_2SO_3 除去 I_2 的黄色： $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$	酸性	WO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-} 干扰鉴定
Ag^+	稀 HCl 氨水 HNO_3	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}$ (白色) $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow + 2\text{NH}_4^+$	酸性	
Cu^{2+}	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$2\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \longrightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ (红棕色)	中性 酸性	能够与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 生成深色沉淀的金属离子 (Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Co^{2+}) 干扰鉴定
Pb^{2+}	K_2CrO_4	$\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbCrO}_4 \downarrow$ (黄色)	中性 酸性	Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ag^+ 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 干扰鉴定
Bi^{3+}	硫脲(tu)	$\text{Bi}^{3+} + 3[\text{CS}(\text{NH}_2)_2] \longrightarrow \text{Bi}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^{3+}$ $[\text{Bi}(\text{tu})_3]^{3+}$ 鲜黄色	酸性	
Sn^{2+}	HgCl_2	$\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{HgCl}_2 \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + \text{SnCl}_6^{2-}$ $\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{Zn} + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{AsH}_3 \uparrow + 3\text{ZnO}_2^{2-}$	酸性	
As^{5+}	Zn 粉 AgNO_3 试纸	$\text{AsH}_3 + 6\text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3 + 3\text{HNO}_3$ (黄色) $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{HNO}_3$	碱性	
Sb^{3+}	锡箔	(黑色) $3\text{SbCl}_6^{3-} + 3\text{Sn} = 3\text{Sb} \downarrow + 3\text{SnCl}_4^{2-}$	酸性	As^{3+} 也可在锡箔上生成黑色斑点,但用水洗净后加 NaBrO 则溶解

常见阴离子的鉴定反应

离子	试剂	定性反应或产物	介质条件	主要干扰离子
CO_3^{2-}	BaCl_2 HCl	$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{BaCO}_3$ $\text{BaCO}_3 + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	酸性	
SO_3^{2-}	HCl 品红试剂	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ SO_2 使品红试剂颜色褪去	酸性	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 干扰鉴定
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	稀 HCl	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	酸性	SO_3^{2-} 、 S^{2-} 干扰鉴定
	FeCl_3	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ (紫色) $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^- + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (紫色褪去)	酸性	CN^- 、 F^- 、 PO_4^{3-} 干扰鉴定
S^{2-}	亚硝酸铁氰化钠	$\text{S}^{2-} + 4\text{Na}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} = \text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$	碱性 氨性	SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度不大于 100 倍 S^{2-} 时不干扰
	HCl	$\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{S} \uparrow$	酸性	SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 干扰鉴定

(续)

离子	试剂	定性反应或产物	介质条件	主要干扰离子
NO_2^-	对氨基苯磺酸 + α -萘胺	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{N}=\text{N}-\text{OOCCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{N}=\text{N}-\text{OOCCH}_3$ SO_3H $+$ NH_2 $\longrightarrow$ $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2$ $+\text{CH}_3\text{COOH}$ (红色)	HAC 酸化	MnO_4^- 等强氧化剂干扰鉴定
NO_3^-	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 颗粒	$\text{FeSO}_4 + \text{NO} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ (在 FeSO_4 周围形成棕色环)	浓硫酸	Br^- 、 I^- 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 干扰鉴定
CN^-	FeSO_4 FeCl_3	$2\text{CN}^- + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_2 (\text{碱性})$	碱性	
		$\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{KCN} \longrightarrow \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ $3\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{FeCl}_3 \longrightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow + 12\text{KCl} (\text{蓝色})$	酸性	
Cl^-	AgNO_3 Na_3AsO_3	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow$ $3\text{AgCl} + \text{Na}_3\text{AsO}_3 \longrightarrow \text{Ag}_3\text{AsO}_3 + 3\text{NaCl}$	酸性	
Br^-	氯水	$2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^- (\text{适量氯水, 加入 } \text{CCL}_4, \text{CCL}_4 \text{ 层显红棕色})$ $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{BrCl} (\text{过量氯水})$ $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HOBr} + 2\text{HCl}$ $\text{Br}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HBrO}_3 + 10\text{HCl}$ $\text{Br}_2 + 5\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HBrO}_3 + 5\text{HCl}$	中性酸性	SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 干扰鉴定
I^-	氯水	$2\text{I}^- + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$ (适量氯水, 加入 CCL_4 , CCL_4 层显紫色) $\text{I}_2 + 5\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{IO}_3^- + 10\text{Cl}^- + 12\text{H}^+$ (加过量氯水, 紫色褪去)	中性 酸性	SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} , CN^- 干扰鉴定
SiO_3^{2-}	NH_4Cl (饱和)	$\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 (\text{白色}) \downarrow + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	碱性	
PO_4^{3-}	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{NH}_4^+ + 12\text{MoO}_4^{2-} + 24\text{H}^+ \xrightarrow{\Delta} (\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O} \downarrow (\text{黄色})$	酸性	SiO_3^{2-} 、 AsO_4^{3-}

附录 7 常用基准试剂

基 准 试 剂		干燥后组成	干燥条件 t/	标定对象
名 称	分子式			
碳酸钠 碳酸氢钠	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ NaHCO_3	Na_2CO_3 Na_2CO_3	270 ~ 300	酸
硼 砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	放在含 NaCl 和蔗糖饱和液的干燥器中	酸
碳酸氢钾 草 酸 邻苯二甲酸氢钾 重铬酸钾 溴酸钾 碘酸钾 铜	KHCO_3 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KBrO_3 KIO_3 Cu	K_2CO_3 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KBrO_3 KIO_3 Cu	270 ~ 300 室温空气干燥 110 ~ 120 140 ~ 150 130 130 室温干燥器中保存	酸 碱或高锰酸钾 碱 还原剂 还原剂 还原剂 还原剂
三氧化二砷 草酸钠 碳酸钙 锌 氧化锌 氯化钠 氯化钾 硝酸银	As_2O_3 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ CaCO_3 Zn ZnO NaCl KCl AgNO_3	As_2O_3 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ CaCO_3 Zn ZnO NaCl KCl AgNO_3	同上 130 110 室温干燥器中保存 900 ~ 1000 500 ~ 600 500 ~ 600 280 ~ 290	氧化剂 氧化剂 EDTA EDTA EDTA AgNO_3 AgNO_3 氯化物
氨基磺酸	HOSO_2NH_2	HOSO_2NH_2	真空 H_2SO_4 干燥器中保存	碱
氟化物	NaF	NaF	铂坩埚中 500 ~ 550 下保存 40min ~ 50min 后 H_2SO_4 干燥器中冷却	

附录 8 常用指示剂

酸碱指示剂

指 示 剂	变色范围(pH)	颜 色	配 制 方 法
		酸色 碱色	
甲基紫 (第一变色点)	0.13 ~ 0.5	黄 ~ 绿	0.1% 或 0.05% 的水溶液
甲酚红 (第一变色点)	0.2 ~ 1.8	红 ~ 黄	0.04g 指示剂溶于 100mL 50% 乙醇溶液
甲基紫 (第二变色点)	1.0 ~ 1.5	绿 ~ 蓝	0.1% 水溶液

(续)

指 示 剂	变色范围(pH)	颜 色	配 制 方 法
		酸色 碱色	
百里酚蓝(麝香草酚蓝) (第一变色点)	1.2 ~ 2.8	红 ~ 黄	0.1g 指示剂溶于 100mL 20% 乙醇溶液
甲基紫 (第三变色范围)	2.0 ~ 3.0	蓝 ~ 紫	0.1% 水溶液
甲基橙	3.1 ~ 4.4	红 ~ 黄	0.1% 水溶液
溴酚蓝	3.0 ~ 4.6	黄 ~ 蓝	0.1g 指示剂溶于 100mL 20% 乙醇溶液
刚果红	3.0 ~ 5.2	蓝紫 ~ 红	0.1% 水溶液
溴甲酚绿	3.8 ~ 5.4	黄 ~ 蓝	0.1g 指示剂溶于 100mL 20% 乙醇溶液
甲基红	4.4 ~ 6.2	红 ~ 黄	0.1g 指示剂溶于 100mL 60% 乙醇溶液
溴酚红	5.0 ~ 6.8	黄 ~ 红	0.1g 指示剂溶于 100 mL20% 乙醇溶液
溴百里酚蓝	6.0 ~ 7.6	黄 ~ 蓝	0.05g 指示剂溶于 100mL20% 乙醇溶液
中性红	6.8 ~ 8.0	红 ~ 亮黄	0.1g 指示剂溶于 100mL60% 乙醇
酚红	6.8 ~ 8.0	黄 ~ 红	0.1g 指示剂溶于 100mL20% 乙醇
甲酚红	7.2 ~ 8.8	亮黄 ~ 紫红	0.1g 指示剂溶于 100mL50% 乙醇
百里酚蓝(麝香草酚蓝) (第二变色点)	8.0 ~ 9.6	黄 ~ 蓝	参见第一变色范围
酚酞	8.2 ~ 10.0	无色 ~ 紫红	0.1g 指示剂溶于 100mL 60% 乙醇
百里酚酞	9.3 ~ 10.5	无色 ~ 蓝	0.1g 指示剂溶于 100mL90% 乙醇

常用酸碱混合指示剂

混合指示剂组成	变色范围(pH)	颜 色	备 注
		酸色 碱色	
3 份 0.1% 溴甲酚绿酒精溶液 1 份 2% 甲基红酒精溶液	5.1	酒红 ~ 绿	
1 份 2% 甲基红酒精溶液 1 份 1% 次甲基蓝酒精溶液	5.4	红紫 ~ 绿	pH = 5.2 红紫 pH = 5.4 暗蓝 pH = 5.6 绿
1 份 1% 溴甲酚绿钠盐水溶液 1 份 1% 氯酚红钠盐水溶液	6.1	黄绿 ~ 蓝紫	pH = 5.4 蓝绿 pH = 5.8 蓝 pH = 6.2 蓝紫
1 份 1% 中性红酒精溶液 1 份 1% 次甲基蓝酒精溶液	7.0	蓝紫 ~ 绿	pH = 7 蓝紫
1 份 1% 溴百里酚蓝钠盐水溶液 1 份 1% 甲酚红钠盐水溶液	7.5	黄 ~ 绿	pH = 7.2 暗绿 pH = 7.4 淡紫 pH = 7.6 深紫
1 份 1% 甲酚红钠盐水溶液 3 份 1% 百里酚蓝钠盐水溶液	8.3	黄 ~ 紫	pH = 8.2 玫瑰色 pH = 8.4 紫

金属离子指示剂

指示剂名称	离解平衡和颜色变化	溶液配制方法
铬黑 T (EBT)	$\text{H}_2\text{In}^- \xrightleftharpoons[+\text{H}^+]{\text{pK}_1=6.3} \text{HIn}^{2-} \xrightleftharpoons[+\text{H}^+]{\text{pK}_2=11.6} \text{In}^{3-}$ pH < 3 pH = 8 ~ 10 pH > 11.6 紫红色 蓝色 橙色	0.5% 水溶液
二甲酚橙 (XO)	$\text{H}_3\text{In}^{4-} \xrightleftharpoons{\text{pK}_a=6.3} \text{H}_2\text{In}^{5-}$ 黄 红	0.2% 水溶液
K - B 指示剂	$\text{H}_2\text{In} \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a1}=8} \text{HIn}^- \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a2}=13} \text{In}^{2-}$ 红 蓝 紫红 (酸性铬蓝 K)	0.2g 酸性铬蓝 K 与 0.4g 萘酚绿 B 溶于 100mL 水中
钙指示剂	$\text{H}_2\text{In}^- \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a2}=7.4} \text{HIn}^{2-} \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a3}=13.5} \text{In}^{3-}$ 酒红 蓝 酒红	0.5% 的乙醇溶液
吡啶偶氮萘酚 (PAN)	$\text{H}_2\text{In}^+ \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a1}=1.9} \text{HIn} \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a2}=12.2} \text{In}^-$ 黄绿 黄 淡红	0.1% 的乙醇溶液
磺基水杨酸	$\text{H}_2\text{In} \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a1}=2.7} \text{HIn}^- \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a2}=13.1} \text{In}^{2-}$ 无色	1% 的水溶液
钙镁试剂	$\text{H}_2\text{In}^- \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a2}=8.1} \text{HIn}^{2-} \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a3}=12.4} \text{In}^{3-}$ 红 蓝 红橙	0.5% 的水溶液
Cu - PAN (CuY - PAN 溶液)	$\text{CuY} + \text{PAN} + \text{M}^{n+} = \text{MY} + \text{Cu} - \text{PAN}$ 浅绿 无色 红色	将 0.05mol/L Cu ²⁺ 液 10mL 加 pH5 ~ 6 的 HAC 缓冲液 5mL ,1 滴 PAN 指示剂 ,加热至 60 左右 ,用 EDTA 滴至绿色 ,得到约 0.025mol/L 的 CuY 溶液。使用时取 2mL ~ 3mL 于试液中 ,再加数滴 PAN 溶液

氧化还原指示剂

指示剂名称	E^{01} / V [H^{+}]1mol/L	颜色变化		溶液配制方法
		氧化态	还原态	
二苯胺	0.76	紫	无色	1%的浓 H_2SO_4 溶液
二苯胺磺酸钠	0.85	紫红	无色	0.5%的水溶液
亚甲基蓝	0.532	天蓝色	无色	0.05%水溶液
N - 邻苯氨基苯酸钠	1.08	紫红	无色	0.1g 指示剂加 20mL 5%的 Na_2CO_3 溶液 ,用水稀至 100mL
邻二氮菲 - $Fe(II)$	1.06	浅蓝	红	1.485g 邻二氮菲加 0.965g $FeSO_4$,溶解 ,稀至 100mL(0.025mol/L)
5 - 硝基邻二氮菲 - $Fe(II)$	1.25	浅蓝	紫红	1.608g 5 - 硝基邻二氮菲加 0.695g $FeSO_4$,溶解 稀至 100mL(0.025mol/L 水溶液)

吸附指示剂

指示剂名称	配制方法	测定元素(括号内为滴定剂)	颜色变化	测定条件
荧光黄	1% 钠盐水溶液	Cl^{-} 、 Br^{-} 、 I^{-} 、 SCN^{-} (Ag^{+})	黄绿 ~ 粉红	中性或弱酸性
二氯荧光黄	1% 钠盐水溶液	Cl^{-} 、 Br^{-} 、 I^{-} (Ag^{+})	黄绿 ~ 粉红	pH = 4.4 ~ 7.2
四溴荧光黄(曙红)	1% 钠盐水溶液	Br^{-} 、 I^{-} (Ag^{+})	橙红 ~ 红紫	pH = 1 ~ 2

附录 9 EDTA 与一些金属离子的配合物的稳定常数

阳离子	lgK_{MY}	阳离子	lgK_{MY}	阳离子	lgK_{MY}
Na^{+}	1.66	Ce^{3+}	15.98	Cu^{2+}	18.80
Li^{+}	2.79	Al^{3+}	16.3	Hg^{2+}	21.8
Ba^{2+}	7.86	Co^{2+}	16.31	Cr^{3+}	23.0
Sr^{2+}	8.63	Cd^{2+}	16.70	Th^{4+}	23.2
Mg^{2+}	8.69	Zn^{2+}	16.50	Fe^{3+}	25.1
Ca^{2+}	10.69	Pb^{2+}	18.04	V^{3+}	25.90
Mn^{2+}	14.04	Y^{3+}	18.09	Bi^{3+}	27.94

Fe ²⁺	14.33	Ni ²⁺	18.63		
------------------	-------	------------------	-------	--	--

附录 10 不同 pH 时的 lgα_{Y(H)} 值

pH	lgα _{Y(H)}	pH	lgα _{Y(H)}	pH	lgα _{Y(H)}
0.0	23.64	3.4	9.70	6.8	3.55
0.4	21.32	3.8	8.85	7.0	3.32
0.8	19.08	4.0	8.44	7.5	2.78
1.0	18.01	4.4	7.64	8.0	2.27
1.4	16.02	4.8	6.84	8.5	1.77
1.8	14.27	5.0	6.45	9.0	1.28
2.0	13.51	5.4	5.69	9.5	0.83
2.4	12.19	5.8	4.98	10.0	0.45
2.8	11.09	6.0	4.65	11.0	0.07
3.0	10.60	6.4	4.06	12.0	0.01

附录 11 常用化合物的相对分子质量表

Ag ₃ AsO ₄	462.52	CaCO ₃	100.09	Cu ₂ O	143.09
AgBr	187.77	CaC ₂ O ₄	128.10	CuS	95.61
AgCl	143.32	CaCl ₂	110.99	CuSO ₄	159.60
AgCN	133.89	CaCl · 6H ₂ O	219.08	CuSO ₄ · 5H ₂ O	249.68
AgSCN	165.95	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	236.15	FeCl ₂	126.75
Ag ₂ CrO ₄	331.73	Ca(OH) ₂	74.09	FeCl ₂ · 4H ₂ O	198.81
AgI	234.77	Ca ₃ (PO ₄) ₂	310.18	FeCl ₃	162.21
AgNO ₃	169.87	CaSO ₄	136.14	FeCl ₃ · 6H ₂ O	270.30
AlCl ₃	133.34	CdCO ₃	172.42	FeNH ₄ (SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	482.18
AlCl ₃ · 6H ₂ O	241.43	CdCl ₂	183.32	Fe(NO ₃) ₃	241.86
Al(NO ₃) ₃	213.00	CdS	144.47	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	404.00
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	375.13	Ce(SO ₄) ₂	332.24	FeO	71.846
Al ₂ O ₃	101.96	Ce(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	404.30	Fe ₂ O ₃	159.69
Al(OH) ₃	78.00	CoCl ₂	129.84	Fe ₃ O ₄	231.54
Al(SO ₄) ₃	342.14	CoCl ₂ · 6H ₂ O	237.93	Fe(OH) ₃	106.87
Al ₂ (SO ₄) ₃	666.41	Co(NO ₃) ₂	132.94	FeS	87.91

As ₂ O ₃	197.84	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	291.03	Fe ₂ S ₃	207.87
As ₂ O ₅	229.84	CoS	90.99	FeSO ₄	151.90

(续)

As ₂ S ₃	246.02	CoSO ₄	154.99	FeSO ₄ · 7H ₂ O	278.01
BaCO ₃	197.34	CoSO ₄ · 7H ₂ O	281.10	FeSO ₄ · (NH ₄) ₂ SO ₄ ·	392.13
BaC ₂ O ₄	225.35	Co(NH ₂) ₂	60.06	H ₃ AsO ₃	125.94
BaCl ₂	208.24	CrCl ₃	158.35	H ₃ AsO ₄	141.94
BaCl ₂ · 2H ₂ O	244.27	CrCl ₃ · 6H ₂ O	266.45	H ₃ BO ₃	61.83
BaCrO ₄	253.32	Cr(NO ₃) ₃	238.01	HBr	80.912
BaO	153.33	Cr ₂ O ₃	151.99	HCN	27.026
Ba(OH) ₂	171.34	CuCl	98.999	HCOOH	46.026
BaSO ₄	233.39	CuCl ₂	134.45	CH ₃ COOH	60.052
BiCl ₃	315.34	CuCl ₂ · 2H ₂ O	170.48	H ₂ CO ₃	62.025
BiClO	260.43	CuSCN	121.62	H ₂ C ₂ O ₄	90.035
CO ₂	44.01	CuI	190.4	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	241.60
CaO	56.08	Cu(NO ₃) ₂	187.56	CuO	79.545
H ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	126.07	K ₂ Cr ₂ O ₇	294.18	MnS	87.00
HCl	36.461	K ₃ Fe(CN) ₆	329.25	MnSO ₄	151.00
HF	20.006	K ₄ Fe(CN) ₆	368.35	MnSO ₄ · 4H ₂ O	223.06
HI	127.91	KFe(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	503.24	NO	30.006
HIO ₃	175.91	KHC ₂ O ₄ · H ₂ O	146.14	NO ₂	46.006
HNO ₃	63.013	KHC ₂ O ₄ · H ₂	254.19	NH ₃	17.03
HNO ₂	47.013	KHC ₄ H ₄ O ₆	188.18	CH ₃ COONH ₄	77.083
H ₂ O	18.015	KHSO ₄	136.16	NH ₄ Cl	53.491
H ₂ O ₂	34.015	KI	166.00	(NH ₄) ₂ CO ₃	96.086
H ₃ PO ₄	97.995	KIO ₃	214.00	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	124.10
H ₂ S	34.08	KIO ₃ · HIO ₃	389.91	(NH ₄) ₂ C ₂ OC ₄ · H ₂ O	142.11
H ₂ SO ₃	82.07	KMnO ₄	158.03	NH ₄ SCN	76.12
H ₂ SO ₄	98.07	KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	282.22	NH ₄ HCO ₃	79.055
Hg(CN) ₂	252.63	KNO ₃	101.10	(NH ₄) ₂ MoO ₄	196.01
HgCl ₂	271.50	KNO ₂	85.104	NH ₄ NO ₃	80.043
Hg ₂ Cl ₂	472.09	K ₂ O	94.196	(NH ₄) ₂ HPO ₄	132.06
HgI ₂	454.40	KOH	56.106	(NH ₄) ₂ S	68.14
Hg ₂ (NO ₃) ₂	525.19	K ₂ SO ₄	174.25	(NH ₄) ₂ SO ₄	132.13
Hg ₂ (NO ₃) ₂	561.22	MgCO ₃	84.314	NH ₄ VO ₃	116.98

Hg(NO ₃) ₂	324.60	MgCl ₂	95.211	Na ₃ AsO ₃	191.89
HgO	216.59	MgCl ₂ · 6H ₂ O	203.30	Na ₂ B ₄ O ₇	201.22
HgS	232.65	MgC ₂ O ₄	112.33	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	381.37

(续)

HgSO ₄	296.65	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	256.41	NaCN	49.007
Hg ₂ SO ₄	474.38	MgNH ₄ PO ₄	137.32	NaSCN	81.07
KBr	119.00	MgO	40.304	Na ₂ CO ₃	105.99
KBrO ₃	167.00	Mg(OH) ₂	58.32	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	286.14
KCl	74.551	Mg ₂ P ₂ O ₇	222.55	Na ₂ C ₂ O ₄	134.00
KClO ₃	122.55	MgSO ₄ · 7H ₂ O	246.47	CH ₃ COONa	82.034
KClO ₄	138.55	MnCO ₃	114.95	CH ₃ COONa · 3H ₂ O	136.08
KCN	65.116	MnCl ₂ · 4H ₂ O	197.91	NaCl	58.443
KSCN	97.18	Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	287.04	NaClO	74.442
K ₂ CO ₃	138.21	MnO	70.937	NaHCO ₃	84.007
K ₂ CrO ₄	194.19	MnO ₂	86.937	SnO ₂	150.71
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	358.14	PbCrO ₄	323.20	SnS	150.776
Na ₂ H ₂ Y · H ₂ O	372.24	Pb(CH ₃ COO) ₂	325.30	SrCO ₃	147.63
NaNO ₂	68.995	Pb(CH ₃ COO) ₂	379.30	SrC ₂ O ₄	175.64
NaNO ₃	84.995	PbI	461.00	SrCrO ₄	203.61
Na ₂ O	61.979	Pb(NO ₃) ₂	331.20	Sr(NO ₃) ₂	211.63
Na ₂ O ₂	77.978	PbO	223.20	Sr(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	283.69
NaOH	39.997	PbO ₂	239.20	SrSO ₄	183.68
Na ₃ PO ₄	163.94	Pb ₃ (PO ₄) ₂	811.54	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂	424.15
Na ₂ S	78.04	PbS	239.30	ZnCO ₃	125.39
Na ₂ S · 9H ₂ O	240.18	PbSO ₄	303.30	ZnC ₂ O ₄	153.40
Na ₂ SO ₃	126.04	SO ₃	80.06	ZnCl ₂	136.29
Na ₂ SO ₄	142.04	SO ₂	64.06	Zn(CH ₃ COO) ₂	183.47
Na ₂ S ₂ O ₃	158.10	SbCl ₃	228.11	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O	219.50
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	248.17	SbCl ₅	299.02	Zn(NO ₃) ₂	189.39
NiCl ₂ · 6H ₂ O	237.69	Sb ₂ O ₃	291.50	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	297.48
NiO	74.69	Sb ₃ S ₃	339.68	ZnO	81.38
Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	290.79	SiF ₄	104.08	ZnS	97.44
NiS	90.75	SiO ₂	60.084	ZnSO ₄	161.44
NiSO ₄ · 7H ₂ O	280.85	SnCl ₂	189.62	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	287.54
P ₂ O ₅	141.94	SnCl ₂ · 2H ₂ O	225.65		

PbCO ₃	267.20	SnCl ₄	260.52	
PbC ₂ O ₄	295.22	SnCl ₄ · 5H ₂ O	350.596	
PbCl ₂	278.10	NaBiO ₃	279.97	

附录 12 校 准 曲 线

仪器分析中经常用到校准曲线分析方法。能否准确绘制校准曲线 ,直接影响分析的准确度。在痕量分析中 ,要使用校准曲线的线性部分 ,校准曲线开始弯曲的点即为定量上限。

制作校准曲线时 ,应对空白溶液进行测量 ,即空白试验 ,然后扣去空白值。对于复杂试样的分析 ,为了抵消测量条件对制作校准曲线的影响 ,应在与试样测量条件相同情况下 (如所加试剂、加热温度、反应时间等)逐个浓度进行测量 ,最好在测定样品的同时 ,制作校准曲线。如果要应用已绘制的校准曲线 ,应在测定试样的同时 ,平行测定零浓度和中等浓度标准溶液各两份 ,其均值与原校准曲线点差值的精度不得大于 5% ~ 10% ,否则要重新制作校准曲线。制作出的校准曲线要对线性进行检验。

根据最小二乘法原理 ,一元线性回归直线方程为 :Y= a + bX

其中
$$b = \frac{\sum_{i=1}^n X_i Y_i - \frac{1}{n}(\sum_{i=1}^n X_i)(\sum_{i=1}^n Y_i)}{\sum_{i=1}^n X_i^2 - \frac{1}{n}(\sum_{i=1}^n X_i)^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = \frac{L_{XY}}{L_{XX}}$$

为了便于记忆和书写 ,设 : $L_{XX} = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$ $L_{XY} = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$

$$L_{YY} = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2$$

回归方程的检验应用相关系数法。经推导有
$$r = b \sqrt{\frac{L_{XX}}{L_{YY}}} = \frac{L_{XY}}{\sqrt{L_{XX} \cdot L_{YY}}}$$

r 为相关系数 ,当 r > 0 ,X 与 Y 正相关 ;当 r < 0 ,X 与 Y 负相关 ;当 r = 0 ,X 与 Y 不相关 ;当 |r| = 1 ,X 与 Y 严格相关。r 值与所给的显著性水平 α 及自由度 f₁ = n - 2 有关 ,其临界值可从下表查出。一般要求相关系数 |r| ≥ 0.9990 ,否则应找出原因后 ,重新绘制。

相关系数检验临界值表

n - 2	显著性水平 α		n - 2	显著性水平 α	
	0.05	0.10		0.05	0.10
1	0.997	1.000	6	0.707	0.834

2	0.950	0.990	7	0.666	0.798
3	0.878	0.959	8	0.632	0.765
4	0.811	0.917	9	0.602	0.735
5	0.754	0.874	10	0.576	0.708

附录 13 标准筛的规格

筛 号	网目直径/mm	网丝直径/mm	目/cm	目/inch
40	0.42	0.25	15.0	37.9
50	0.30	0.19	20.0	52.4
60	0.25	0.162	24.0	61.7
80	0.177	0.119	34.0	85.5
100	0.149	0.102	40.0	101.1
120	0.125	0.086	47.0	120.5

附录 14 高效液相色谱常用溶剂的性质

溶 剂	折光率 n(20)	紫外截止波长/nm	η - 粘度(25)/mPa · s
正戊烷	1.358	210	0.23
环己烷	1.427	210	0.90
氯 仿	1.443	245	0.57
乙 醚	1.353	220	0.23
二氯甲烷	1.424	245	0.44
四氢呋喃	1.408	222	0.46
丙 酮	1.359	330	0.32
乙 腈	1.344	210	0.37
甲 醇	1.329	210	0.54
乙 醇	1.361	210	1.08
乙二醇	1.427	210	16.5
水	1.333	210	0.89

附录 15 一些基团的震动与波数的关系

基 团 类 型	波数/cm ⁻¹	峰的强度
$\nu_{\text{O-H}}$	3700 ~ 3200	vs
游离 $\nu_{\text{O-H}}$	3700 ~ 3500	vs 尖锐吸收带

羧基 $\nu_{\text{O—H}}$	3500 ~ 2500	vs 宽带吸收
游离 $\nu_{\text{N—H}}$	3500 ~ 3300	w 尖锐吸收带
缔合	3500 ~ 3100	w 尖锐吸收带
C—H 伸缩振动 —C≡C—H	≈3300	vs

(续)

基 团 类 型	波数 / cm^{-1}	峰的强度
—C=C—H	3100 ~ 3000	m
Ar—H	3050 ~ 3010	m
—CH ₃	3960 及 2870	vs
—CH ₂ —	2930 及 2850	vs
≡C—H	2890	w
O —C—H	2720	w
羰基化合物的 C=C 伸缩振动		
饱和脂肪烃	1740 ~ 1720	s
α β - 不饱和脂肪烃	1705 ~ 1680	s
芳香烃	1715 ~ 1690	s
饱和酯酮	1725 ~ 1705	s
α β - 不饱和酯酮	1685 ~ 1665	s
芳香酮	1700 ~ 1680	s
酸酐	1850 ~ 1800 , 1780 ~ 1740	s
各类双键伸缩振动		
>C=C<	1680 ~ 1620	不定
苯环骨架	1620 ~ 1450	
>C=N—	1690 ~ 1640	不定
—N=N—	1630 ~ 1575	不定
—CH ₃ δ _{C—H}	1455	s
—CH ₂ - δ _{C—H}	1380	m
ν _{C—C}	1250 ~ 1140	m
醇 ν _{C—C}	1200 ~ 1000	s
伯醇	1065 ~ 1015	s
仲醇	1100 ~ 1010	s
叔醇	1150 ~ 1100	s
δ _{C—H}	1720 ± 5	s
酚 ν _{C—O}	1300 ~ 1200	s
	1220 ~ 1130	
醚 ν _{C—O}	1275 ~ 1060	s
胺 ν _{C—H}	1360 ~ 1020	s
各种取代苯 ν _{C—H}		
δ _{C—H}	900 ~ 690	s

苯 单取代	670	s
	770 ~ 730	vs
	710 ~ 690	s
二取代		
1 2 -	770 ~ 735	vs
1 3 -	810 ~ 750	m→s
	725 ~ 680	

(续)

基 团 类 型	波 数 /cm ⁻¹	峰 的 强 度
1 4 -	860 ~ 800	vs
三取代		
1 2 3 -	780 ~ 760	vs
	745 ~ 705	vs
1 2 4 -	885 ~ 870	m
	825 ~ 805	s
1 3 5 -	865 ~ 810	s
730 ~ 675	730 ~ 675	s
注 vs—很强 s—强 m—中等 w—弱 v—伸缩振动 δ—弯曲振动。		

附录 16 化学实验室基本知识

一、实验室基本知识

学生在实验前应充分了解每个实验的安全注意事项 ,严格遵守操作规程和各项安全守则 ,防止意外发生。

① 了解实验室内及周围环境各项灭火和救护设备以及位置的安放 ,水、电、气路的开关位置。

② 不要用湿手或湿物触摸电器设备 ,以防触电 ,实验后应随手关闭电器开关。

③ 有毒气体应在通风橱内操作。易燃物、易爆物要远离火源。使用后应及时盖好 ,存放 to 阴凉处保存。

④ 实验时应注意保持工作环境整洁 ,火柴头和废纸屑等必须丢入废物筐内。

⑤ 加热试管时 ,试管口不要对着自己或他人 ,也不要俯视正在加热的液体 ,以免溅出时烫伤人。

⑥ 嗅闻气体时 ,应用手拂气体 ,把少量气体扇向自己的鼻孔 ,不能将鼻孔直接对着瓶口。

二、实验室中易燃、易爆、强腐蚀、剧毒药品安全使用规则

① 不纯的氢气遇火易爆炸。操作时要远离明火。

② 钾、钠在空气中或遇水易燃 ,应保存在煤油中 ,并用镊子取用 ;白磷在空气中能够自燃 ,应保存在水内 ;有机溶剂属易燃物 ,应远离明火于阴凉处保存。

③ 一些试剂易爆炸 ,如 :高氯酸、某些强氧化剂或其混合物、芳香族化合物、多硝基化

合物等 ,在操作时应严格遵守操作规程。

④ 浓酸、浓碱具有强腐蚀性 ,切勿使其溅在皮肤和衣服上 ,要注意保护眼睛 ;在稀释浓酸、碱时 ,应将它们慢慢倒入水中而不可相反操作。

⑤ 易燃的有机溶剂用后立即盖紧瓶塞并放在阴凉处 ,远离明火。

⑥ 金属汞易挥发 ,当汞洒落地面上时 ,应尽量收集 ,同时用硫磺粉盖在汞洒落的地方 ,使金属汞转变为不易挥发的硫化物。

三、实验室中意外事故的救护措施

① 割伤。遇玻璃割伤或铁器刺伤 ,应先挑出伤口里的玻璃碎片或铁刺 ,到医院就医。

② 烫伤。轻者 ,可用 10% KMnO_4 溶液洗净烫伤处 ,重者要到医院就医。

③ 酸(或碱)腐蚀。先用大量水洗被腐蚀皮肤处。酸腐蚀用饱和碳酸钠溶液或稀氨水洗 ,然后再用水清洗 ,酸溅入眼睛时 ,也可如此处理 ,碱腐蚀用 20g/L 醋酸溶液冲洗或用硼酸溶液洗 ,再用水冲洗 ,碱溅入眼睛时 ,用自来水冲洗后 ,再用饱和硼酸溶液冲洗 ,最后滴入眼药水或蓖麻油。

④ 白磷灼烧。用 1% 硝酸银溶液或高锰酸钾溶液冲洗伤口 ,并立即到医院就医。

⑤ 吸入溴、氯等有毒、刺激气体后 ,可吸入少量乙醇或乙醚的混合蒸气使之解毒 ;吸入硫化氢气体或感觉不适时 ,要立即到室外呼吸新鲜空气 ,因硫化氢能麻痹人的嗅觉 ,以致闻不出其臭而增大危险。

⑥ 触电。首先切断电源 ,尽快用绝缘物(干燥的木棍等)将触电者与电源分离。

⑦ 起火。灭火的原则是 移去(或关闭)燃料来源、隔绝空气、降低温度 ,根据起火原因采取相应的灭火措施。较小的明火可用湿布、石棉布或沙土覆盖在火上。电器设备引起的火灾不能用泡沫灭火器 ,应切断电源后 ,用干粉灭火器进行灭火。化学药品起火 ,应用沙土灭火。详细灭火情况见表 1 实验室灭火方法。

表 1 实验室灭火方法

燃 烧 类 型	灭 火 方 法	灭 火 原 理
羊毛、纸张、纺织物等普通易燃物	砂、水	隔绝空气、降温
石油、油、苯、油脂	二氧化碳灭火器(液态 CO_2)、泡沫灭火器、石棉布或普通麻袋	隔绝空气
醇、醚等	水	稀释、降温、隔绝空气
在仪器、闸盒附近燃烧	二氧化碳灭火器、四氯化碳、干粉灭火器	不导电 ,对人安全
可燃性气体燃烧	任何液体或气体灭火器、干粉灭火器	关闭气源 ,注意可能与空气混合后引起的爆炸
磷化物、碳化物、钾、钠等与水反应引起的燃烧	干砂	用泡沫灭火器反而会助长火势

四、实验室中废弃物的环保处理

1. 废气的处理

(1) 放空

当排除的有害气体量少时 ,应在通风橱中进行 ,利用排风设备将有害气体稀释 ,当用放空管将有害气体引到室外时 ,其高度不应低于附近房顶 3m ,以便利用空气稀释。

(2) 吸收后放空

当排出的有害气体量较大时 ,应先进行化学方法处理后再放空。如 NH₃ 用酸吸收 , H₂S、CO₂ 等气体用碱吸收后放空。

2. 废渣和废液的处理

废渣不应直接倒入垃圾道 ,应处理后使其变为无害物后深埋。对于毒性大的废液应经化学处理后再排放 ,如废酸、碱 ,可经中和后排放。

五、气体钢瓶的识别和安全使用

1. 钢瓶的识别

气体钢瓶是实验室常见设备 ,根据储存气体工作压力可分为 15MPa、20MPa、30MPa。常用的为 15MPa ,钢瓶容量为 40L。

① 气体钢瓶按贮存的物理性质分为压缩气体钢瓶如氧、氢、氮和氩、氦等惰性气体钢瓶 ,溶解气体钢瓶 :乙炔气(溶解于丙酮中)钢瓶 ,液化气体钢瓶 :二氧化碳、一氧化二氮、丙烷、石油气钢瓶等 ;低温液化气体钢瓶 :液态氧、液态氮、液态氩钢瓶等。

② 气体钢瓶按储存气体的化学性质分为可燃气体钢瓶 :氢、乙炔、丙烷、石油气钢瓶等 ;助燃气体钢瓶 :氧气、一氧化二氮气钢瓶等 ;不燃气体钢瓶 :二氧化碳、氮气钢瓶等 ;惰性气体钢瓶 :氩、氦、氙、氪、氙气钢瓶等。

各种气体钢瓶的瓶身必须按规定漆上相应的标志色漆 ,并用规定颜色的色漆写上气瓶内贮存物的中文名称 ,画出横条标志。部分气瓶漆色及标志见表 2。

表 2 实验室常见气瓶的标志

字样	气瓶颜色	字样颜色	横条色环颜色	钢瓶内气体状态	性质	工作压力 /Pa
氧	天蓝	黑	p = 1. 520 × 10 ⁷ Pa 无环 p = 2. 026 × 10 ⁷ Pa 白色一环 p = 3. 040 × 10 ⁷ Pa 白色二环	压缩气体	助燃	1. 471 × 10 ⁷
氯气	草绿	白	白色环	液态	助燃	1. 961 × 10 ⁶
氢气	深绿	红	p = 2. 026 × 10 ⁷ Pa 红 p = 3. 040 × 10 ⁷ Pa 红	压缩气体	易燃	1. 471 × 10 ⁷
乙炔	白	红		乙炔溶解在活性丙酮中	可燃	2. 942 × 10 ⁶
氮气	黑	黄	p = 1. 520 × 10 ⁷ Pa 无环 p = 2. 026 × 10 ⁷ Pa 棕色一环 p = 3. 040 × 10 ⁷ Pa 棕色二环	压缩气体	不可燃	1. 471 × 10 ⁷
氩气	灰	绿		压缩气体	不可燃	1. 471 × 10 ⁷

二氧化碳	黑	黄	$p = 1.520 \times 10^7 \text{ Pa}$ 无环 $p = 2.026 \times 10^7 \text{ Pa}$ 黑色一环	液态	不可燃	1.226×10^7
------	---	---	--	----	-----	---------------------

2. 钢瓶使用注意事项

- ① 放置气体钢瓶的环境应通风良好 , 远离电源、热源 , 不可使油或其他易燃物、有机物沾在钢瓶上(特别是气门嘴和减压处)。钢瓶应直立放置在架子里固定好。
- ② 搬运钢瓶应注意轻拿、轻放 , 避免撞击 , 也不应在地面上滚动搬运。
- ③ 钢瓶内气体用完后可以重新充灌 , 但钢瓶内的气体不能全部用尽 , 一定要保留 0.5kg 以上的残留压力(表压) , 可燃性气体如乙炔应剩余 2kg ~ 3kg。
- ④ 减压阀应与气体钢瓶相匹配 , 各种气体的减压阀不能混用。安装好减压阀后 , 应用肥皂水检查钢瓶开关阀 , 减压阀接口及导气管连接处是否漏气。不工作时 , 减压阀应松开。
- ⑤ 可燃性气体的气门是逆时针拧紧的 , 非燃或助燃气体钢瓶的气门是顺时针拧紧的。乙炔钢瓶阀门不应全部打开 , 以防止丙酮溢出。
- ⑥ 气体钢瓶应定期检验 , 一般储气钢瓶每 3 年检验一次 , 惰性气体钢瓶每 5 年检验一次 , 腐蚀性气体钢瓶 , 每 2 年检验一次。

附录 17 仪器使用简介

一、pHS-2 酸度计

酸度计的型号很多 , 精度不同 , 使用方法也不同 , 应参照仪器说明书进行操作。下面以 pHs-2 型酸度计为例(见图 1)。

- ① 测量前 , 应将仪器预热半小时以上 , 使仪表读数稳定。
- ② 把电极夹 7 夹在电极杆 8 上 , 然后将玻璃电极夹在夹子上 , 玻璃电极的插头插在电极插口 5 内 , 并将小螺丝旋紧。甘汞电极夹在另一夹子上 , 甘汞电极引线连接在接线柱 4 上。使用时应把上面的小橡皮塞和下端橡皮塞拔去 , 以保持液位压差 , 不用时要把它们套上。
- ③ 仪器校正。如要测量 pH , 先按下按键 2 , 但读数开关 11 保持不按状态。左上角指示灯 1 应亮。

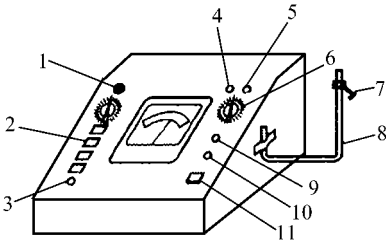


图 1 酸度计

1—指示灯 ; 2—按键 ; 3—调节器 ; 4—接线柱 ; 5—电极插口 ; 6—分挡开关 ;
7—电极夹 ; 8—电极杆 ; 9—调节器 ; 10—定位调节器 ; 11—读数开关。

- a. 用温度计测量被测溶液的温度。
- b. 调节温度补偿器到被测溶液的温度值。
- c. 将分挡开关 6 放在“6”,调节零点调节器 3 使指针指在 pH“1.00”上。
- d. 将分挡开关 6 放在“校”位置,调节校正调节器 9 使指针指在满刻度。
- e. 将分挡开关 6 放在“6”位置上,重复检查 pH“1.00”位置。
- f. 重复 c 和 d 两个步骤。

④ 仪器定位。仪器附有 3 种标准缓冲溶液(pH 为 4.00、6.86、9.20),可选用一种与被测溶液的 pH 较接近的缓冲溶液对仪器进行定位。仪器定位操作步骤如下:

- a. 向烧杯内倒入标准缓冲溶液,按溶液温度查出该温度时溶液的 pH。根据这个数值,将分挡开关 6 放在合适的位置上。
- b. 将电极插入缓冲溶液,轻轻摇动,使电极尽快平衡,按下读数开关 11。
- c. 调节定位调节器 10 使指针指在缓冲溶液的 pH(即分挡开关上的指示数加表盘上的指示数),至指针稳定为止。重复调节定位调节器。
- d. 开启读数开关,将电极上移,移去标准缓冲溶液,用蒸馏水清洗电极头部,并用滤纸将水吸干。这时,仪器已定好位,后面测量时,不得再动定位调节器。

⑤ 样品的测量。

- a. 放上盛有待测溶液的烧杯,移下电极,将烧杯轻轻摇动。
- b. 按下读数开关 11,调节分挡开关 6,读出溶液的 pH。如果指针打出左面刻度,则应减少分挡开关的数值。如指针打出右面刻度,应增加分挡开关的数值。
- c. 重复读数,待读数稳定后,放开读数开关,移走溶液,用蒸馏水冲洗电极,将电极保存好。
- d. 关上电源开关,套上仪器罩。

二、721 型分光光度计使用方法

721 型分光光度计如图 2 所示。

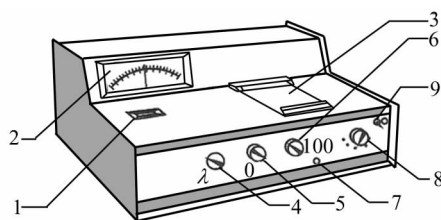


图 2 721 型分光光度计

1—波长刻度窗;2—电表;3—样品室盖;4—波长调节;5—“0”透光率调节;
6—“100%”透光率调节;7—比色皿架拉杆;8—灵敏度选择;9—电源开关。

- ① 检查仪表的指针是否在“0”刻线位置上,若不在零位,用螺丝刀调节电表上校正螺丝,使指针指向“0”。
- ② 接通电源,打开比色皿暗盒盖,预热 20min。
- ③ 将波长调节旋钮调至所需波长,将灵敏度选择预置于“1”挡*。
- ④ 用“0”透光率调节旋钮将仪器调节在透光率“0”处,常称此操作为调节机械零点。

⑤ 将装有溶液的比色皿**放入比色皿架中。盖上比色皿暗盒盖,此时光路开启。让参比溶液置于光路上,用“100%”透光率调节旋钮使电表指针指在透光率100%位置(即 $A=0.00$)。

⑥ 重复几次打开、关上比色皿暗盒盖,反复调整透光率“0”和“100%”,待指示稳定后,方可开始测量。

⑦ 将待测溶液推入光路,读取吸光度。读数后将比色皿暗盒盖打开。

⑧ 每当改变波长测量时,必须重新校正透光率“0”和“100%”。

⑨ 仪器使用完毕,取出比色皿,洗净、晾干。关闭电源开关,拔下电源插头,复原仪器(短时间停用仪器,不必关闭电源,只需打开比色皿暗盒盖)。

使用 721 型分光光度计注意事项:

① 仪器预热后,开始测量前应反复调透光率“0”和透光率“100%”。

② 空白溶液可以采用空气、去离子水或其他有色溶液或中性消光片,调节透光率于“100%”处,能提高吸光度读数以适应溶液的高含量测定。

③ 在电源电压波动较大的地方,为确保仪器稳定工作,220V 电源要预先稳压,建议采用 220V 电源稳压器。

注:* 灵敏度挡分为 5 挡,“1”挡的灵敏度最低,逐挡增加。其选择原则是:当用参比溶液调节透光率 100% 时,在保证良好地调节至 100% 的前提下,尽可能采用灵敏度较低挡。这样,仪器将有较高的稳定性。因此,调节时,一般先置于“1”挡,当灵敏度不足而调不到 100% 时,再逐挡增高。每当改变灵敏度后,须重新校正透光率“0”和“100%”。

** 比色皿使用注意事项如下。拿取比色皿时,手指不能接触其透光面。测定溶液的吸光度时,应先用该溶液润洗比色皿内壁 2 次~3 次。测定一系列溶液的吸光度时,通常是按从稀到浓的顺序测定。被测定的溶液以装至比色皿的 3/4 高度为宜。盛好溶液后,应先用滤纸轻轻吸去比色皿外部的液体,再用擦镜纸轻轻擦拭透光面,直至洁净透明。一般把盛放参比溶液的比色皿放在第一格内,待测溶液放在其他格内。根据溶液浓度的不同,选用适当厚度的比色皿,使溶液的吸光度处于 0.8 以内。实验过程中,勿将盛有溶液的比色皿放在分光光度计面板上,以免沾污或腐蚀仪器。实验完毕,比色皿要洗净、晾干,必要时可用(1+1)或(1+2)的硝酸或盐酸,或者适当的溶剂浸洗,忌用碱液或强氧化性洗涤剂洗涤。

三、RF-540 荧光分光光度计的操作方法

RF-540 荧光分光光度计为日本岛津公司产品,带有 CRF-1 程序软件,灵敏度分高、低两挡,光栅刻线为 900 条/mm,测量波长范围 200nm~700nm,波长精度 $\pm 2\text{nm}$ 。

操作方法:

1. 扫描方式

仪器启动后,开始自检,激发波长显示 350,发射波长显示 397 后,表示仪器正常。

以 EX GOTO 键输入激发波长。

按下 START 键后,按设定条件自动扫描。

欲测一定发射波长下样品的荧光强度,以 EM GOTO 键输入待测波长。

2. CRF 的操作方法

输入 CODE92 为一级微分光谱方式。

输入 CODE93 为二级微分光谱方式。

输入 CODE94 后 ,自动记录峰位、峰值。

输入 CODE95 后 ,以标准样品定标 ,测出未知样品浓度。

四、IR-408 红外分光光度计的使用方法

1. 开机步骤

① 将电源插头插入电源接线板 ,接通电源。

② 打开稳压器开关到“ ON ”位置。

③ 打开主机光强度开关 ,首先转到 E、S 位置 ,待 GLOBAR 灯点亮后 ,再将光源强度开关放在“ 2 ”的位置。然后开主机电源开关。

④ 用波数调节旋钮 ,将波数刻度盘上 4000cm^{-1} 对准固定游标零的位置 ,此时记录应对准记录纸 4000cm^{-1} 处。

⑤ 打开参考光束闸 ,记录笔应在 100% 透射比处 ,如没有对准 ,应用 100% 控制按钮调节 ,再打开样品光束闸。

⑥ 插入待测的样品。

⑦ 将笔按钮放入“ AuTo ”位置 ,将波数扫描开关放在“ ON ”的位置。测量开始 ,记录仪开始扫描 ,并绘图。

2. 关机步骤

测量完毕后 ,波数扫描开关自动停止 ,记录笔自动提升(将笔按钮放在凸的位置)。

① 撕下记录纸。

② 先关闭样品光束闸 ,再关闭参考光束闸。

③ 关主机电源开关再旋转光强度开关到“ OFF ”位置。

④ 关掉稳压器的开关到“ OFF ”的位置。

⑤ 拉掉电闸 ,切断电源。

参 考 文 献

- 1 史启祯,肖新亮主编.无机化学与化学分析实验.北京:高等教育出版社,1995
- 2 奚关根,赵长宏,赵中德等主编.有机化学实验.上海:华东理工大学出版社,1995
- 3 李兆陇,阴金香,林天舒主编.有机化学实验.北京:清华大学出版社,2001
- 4 刘约权,李贵深主编.实验化学.北京:高等教育出版社,1999
- 5 谢惠波主编.有机化合物及其鉴别.北京:化学工业出版社,2000
- 6 邵令娴主编.分离及复杂物质分析.北京:高等教育出版社,1991
- 7 严和,刘次伯主编.有机化学实验.北京:人民卫生出版社,1994
- 8 周其镇,方国女,樊行雪主编.大学基础化学实验.北京:化学工业出版社,2000
- 9 张济新,邹文樵等主编.实验化学原理与方法.北京:化学工业出版社,1999
- 10 陈大勇,肖繁花,欧玲主编.实验化学(Ⅱ).北京:化学工业出版社,2000
- 11 李梅君,陈大勇,金韶芬主编.实验化学(Ⅰ).北京:化学工业出版社,1999
- 12 徐功骅,蔡作乾主编.大学化学实验(第二版).北京:清华大学出版社,1997
- 13 丁敬敏主编.化学实验技术基础(Ⅱ).北京:化学工业出版社,1999
- 14 朱永泰主编.化学实验技术基础(Ⅰ).北京:化学工业出版社,1999
- 15 王箴主编.化工辞典(第二版).北京:化学工业出版社,1979
- 16 常文保,李克安主编.简明分析化学手册.北京:北京大学出版社,1981
- 17 韩广旬等编译.有机制备化学手册.北京:石油化学出版社,1977
- 18 中国科学院化学学部,国家自然科学基金委化学科学部主编.展望21世纪的化学.北京:化学工业出版社,2000
- 19 佟玉衡主编.实用废水处理技术.北京:化学工业出版社,1999
- 20 郑桂柱主编.实验无机化学.合肥:中国科学技术大学出版社,1988
- 21 苗风琴,于世林主编.分析化学实验.北京:化学工业出版社,2001
- 22 刘澄蕃,腾弘霓主编.物理化学实验.北京:化学工业出版社,2002
- 23 李明,李国强,杨丰科主编.基础有机化学实验.北京:化学工业出版社,2001
- 24 吕苏琴,张春荣,揭念芹主编.基础化学实验(Ⅰ).北京:科学出版社,2000
- 25 高职高专化学教材编写组.分析化学实验.北京:高等教育出版社,2000
- 26 李吉海主编.基础化学实验(Ⅱ).北京:化学工业出版社,2004
- 27 崔学桂,张晓丽主编.基础化学实验(Ⅰ).北京:化学工业出版社,2003
- 28 顾可权主编.重要有机化学反应.上海:上海科学技术出版社,1959
- 29 陈寿椿主编.重要无机化学反应.上海:上海科学技术出版社,1982
- 30 武汉大学主编.分析化学实验(第四版).北京:高等教育出版社,1996
- 31 刘茉娥等主编.膜分离技术.北京:化学工业出版社,1998
- 32 张丰德,王秀玲主编.现代生物学技术(第二版).天津:南开大学出版社,2001
- 33 王秀萍主编.仪器分析技术.北京:化学工业出版社,2003
- 34 陈培榕,邓勃主编.现代仪器分析实验与技术.北京:清华大学出版社,1999
- 35 张剑荣,戚苓,方惠群主编.仪器分析实验.北京:科学出版社,1999
- 36 刘虎威主编.气相色谱方法及应用.北京:化学工业出版社,2000
- 37 杨根元,金瑞祥,应武林主编.实用仪器分析.北京:北京大学出版社,1996
- 38 邱德仁主编.原子光谱分析.上海:复旦大学出版社,2001
- 39 于世林主编.高效液相色谱方法及应用.北京:化学工业出版社,2000
- 40 黄一石主编.仪器分析技术.北京:化学工业出版社,2000
- 41 牟世芬,刘克纳主编.离子色谱方法及分离.北京:化学工业出版社,2000