



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century



实验化学

〈第二版〉

下 册

刘约权 李贵深 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century



教育科学“十五”国家规划课题研究成果

实 验 化 学

〈第二版〉

下 册

刘约权 李贵深 主编



高 等 教 育 出 版 社
HIGHER EDUCATION PRESS

图书在版编目(CIP)数据

实验化学. 下册 / 刘约权, 李贵深主编. —2 版.
北京: 高等教育出版社, 2005. 6
ISBN 7-04-016085-4

I. 实... II. ①刘... ②李... III. 化学实验 -
高等学校 - 教材 IV. O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 142528 号

策划编辑 郭新华 责任编辑 应丽贞 封面设计 李卫青 责任绘图 尹 莉
版式设计 胡志萍 责任校对 胡晓琪 责任印制 杨 明

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
		网上订购	http://www.landaco.com
经 销	北京蓝色畅想图书发行有限公司		http://www.landaco.com.cn
印 刷	国防工业出版社印刷厂		
		版 次	2000 年 1 月第 1 版
开 本	787×960 1/16		2005 年 6 月第 2 版
印 张	18.25	印 次	2005 年 6 月第 1 次印刷
字 数	330 000	定 价	23.40 元(含光盘)

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 16085-00

内 容 提 要

本书原是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”高等农林院校化学系列实验课程教学内容和课程体系改革的研究与实践课题的研究成果(2001 年获国家级教学成果二等奖),是由教育部资助并获得 2002 年全国普通高等院校优秀教材二等奖的“面向 21 世纪课程教材”。

本书是将原来附属在各有关化学课程中处于从属地位的普通化学实验、分析化学实验、有机化学实验、物理化学与胶体化学实验以及仪器分析实验分离出来,进行高度综合,自成体系而编著的一本全新体系的化学实验教材。它包含了目前大多数高等院校非化学专业所开设的通用化学实验,同时吸收了部分高等院校的教学改革和科学研究成果,内容丰富,结构新颖、合理。全书包括绪论,实验化学基础知识,实验化学操作技能,物质的制备、分离与提纯,物理、化学常数的测定,物质的化学性质,物质的定量分析,有机合成,色谱仪器分析,光谱仪器分析,有机化合物的定性分析与结构分析,电化学与电化学仪器分析,化学热力学、动力学及动力学仪器分析,表面化学与胶体化学及电泳仪器分析,综合实验及自行设计实验,仪器简介等内容。分上、下两册。本书是农、林、水产、轻工院校及其他院校相关专业独立开设化学实验课的首选教材,也可和其他化学教材配套使用。

《实验化学》第二版是教育部“新世纪教育教学改革工程”立项项目——农林科实验课教学改革的研究与实践课题,也是教育科学“十五”国家规划课题的研究成果,对原教材进行了适当的调整、充实和增补。为使教材科学化、立体化、精品化,制作了与教材配套的多媒体光盘(随书发行)及试题库,更加适合作生物、食品、资源环境、植物保护、农学、林学、园艺、蔬菜、畜牧兽医专业以及其他相关专业的教科书,也可供社会读者阅读。

下册(第二版)编委会成员

主 编	刘约权	李贵深			
副主编	黄蔷蔷	李敬慈	杨丽华	丁亚平	魏曙光
	高向阳	张袖丽	呼世斌	耿金龙	陈学泽
	彭珊珊	林瑞余	周冬香	李冬梅	张 鑫
	何兰英	祁 超			

(以下按姓氏笔画顺序排列)

编 委	马晶军	王文保	王 春	甘纯玢	石 军
	卢文贯	包新华	刘海燕	宋双居	吴继魁
	李坤英	杨旭哲	张冬暖	张淑平	张曙生
	周雅璇	周碧青	姚广伟	胡 笳	赵晓农
	徐 莉	宿 辉	黄 森	黄晓书	翟彤宇
主 审	王 志	赵士铎			

下册(第一版)编委会成员

主 编	刘约权	李贵深				
副主编	李敬慈	傅春玲	罗志刚	高向阳	呼世斌	
	陈学泽					
编 委	(按姓氏笔画顺序排列)					
	丁亚平	马晶军	王 玲	王 静		
	刘汉兰	邬建敏	曲祥金	李坤英		
	李 琳	张荣华	孟昭福	赵晓农		
	章维华	黄蔷蔷	葛 微	魏曙光		
主 审	高向阳					

目 录

第十章 实验化学基础知识(二)	1
概述	1
10-1 汞的安全及纯化	1
10-1-1 汞的安全知识	1
10-1-2 汞的纯化	3
10-2 样品的前处理	4
10-3 谱图知识简介	7
10-4 多媒体实验化学(2)	12

第十一章 实验化学操作技能(二)	15
概述	15
11-1 水银温度计的校正	15
11-2 气压计	16
11-3 常用电极	18
11-4 钢瓶和氧气的使用	22
11-5 移液器与微量进样器	24
11-6 真空技术简介	26

第十二章 色谱仪器分析	29
概述	29
12-1 实验五十九 气相色谱填充柱的制备及柱效的测定	30
12-2 实验六十 混合物的保留值法定性及归一化法定量分析	33
12-3 实验六十一 气相色谱法测定酒或酊剂中的乙醇含量	36
12-4 实验六十二 气相色谱法测定食品中的山梨酸和苯甲酸	39
12-5 实验六十三 气相色谱法测定植物脂肪酸	41
12-6 实验六十四 苯、萘、联苯的高效液相色谱分析及柱效能的测定	43
12-7 实验六十五 高效液相色谱法测定小麦中的氨基酸	46
12-8 实验六十六 高效液相色谱法测定天然海藻中的水溶性维生素	50

第十三章 光谱仪器分析	53
概述	53

II 目 录

13-1	实验六十七	等离子体发射光谱法测定人发中微量元素铜、铅、锌	54
13-2	实验六十八	火焰光度法测定样品中的钾、钠	56
13-3	实验六十九	光度法测定有色混合物	60
13-4	实验七十	苯及其衍生物的紫外吸收光谱的测绘及溶剂对紫外吸收光谱的影响	62
13-5	实验七十一	紫外分光光度法测定饮料中的防腐剂——苯甲酸	64
13-6	实验七十二	原子吸收分光光度法测定自来水中钙、镁的含量	68
13-7	实验七十三	原子吸收分光光度法测定毛发中的锌、铜	70
13-8	实验七十四	荧光光度分析法测定维生素 B ₂	73
13-9	实验七十五	化学发光分析法测定水样中的总铬和价态铬	75
第十四章 有机化合物的定性分析与结构分析			80
	概述		80
14-1	实验七十六	紫外吸收光谱法测定苯甲酸、山梨酸和未知物	81
14-2	实验七十七	红外光谱法测定苯甲酸、苯甲酸乙酯、山梨酸和未知物	83
14-3	实验七十八	¹ H 核磁共振波谱法测定乙苯、乙醇、苯甲酸乙酯和未知物	87
14-4	实验七十九	色谱-质谱联用法分离和鉴定大蒜中的有效成分	90
第十五章 电化学与电化学仪器分析			95
	概述		95
15-1	实验八十	电导法测定乙酸的解离度和解离常数	96
15-2	实验八十一	电导法测定硫酸钡的溶解度和溶度积	100
15-3	实验八十二	乙酸乙酯皂化反应级数和速率常数的测定	102
15-4	实验八十三	电导滴定法测定盐酸溶液和乙酸溶液的浓度	106
15-5	实验八十四	硫酸、磷酸混合酸的电势滴定	108
15-6	实验八十五	电势法测定自来水及维生素 B ₁ 中氯离子	111
15-7	实验八十六	离子选择性电极法测定水及饲料中的游离氟	114
15-8	实验八十七	示波电势滴定法测定药片中的维生素 C	118
15-9	实验八十八	极谱法测定水样中的锌	120
15-10	实验八十九	库仑滴定法测定维生素 C	121
第十六章 化学热力学、动力学及动力学仪器分析法			124
	概述		124
16-1	实验九十	恒温水浴的装配和性能测试	124
16-2	实验九十一	酸碱反应热的测定	126
16-3	实验九十二	溶解热的测定	131
16-4	实验九十三	燃烧热的测定	133
16-5	实验九十四	凝固点降低法测定摩尔质量和渗透压	137

16-6	实验九十五	液体饱和蒸气压的测定	141
16-7	实验九十六	双液系的气液平衡相图	146
16-8	实验九十七	分配系数及平衡常数的测定	150
16-9	实验九十八	甲基红的解离平衡常数的测定	153
16-10	实验九十九	旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	155
16-11	实验一〇〇	动力学分析法测定乙醇脱氢酶(ADH)活力	159
16-12	实验一〇一	示波电势动力学分析法测定环境水样中痕量酚	161
16-13	实验一〇二	流动注射法快速测定去离子水中微量有机物	164
第十七章 表面化学与胶体化学及电泳仪器分析			168
	概述		168
17-1	实验一〇三	溶液法测定固体比表面	168
17-2	实验一〇四	溶液表面张力的测定	172
17-3	实验一〇五	氢氧化铁溶胶的电泳	177
17-4	实验一〇六	黏度法测定高分子化合物的相对分子质量	180
17-5	实验一〇七	毛细管电泳法测定苯甲醇、苯甲酸、水杨酸、对氨基水杨酸的 含量	185
第十八章 综合实验及自行设计实验(二)			190
	概述		190
18-1	实验一〇八	阿司匹林的合成、鉴定与含量的测定	191
18-2	实验一〇九	新鲜蔬菜中 β -胡萝卜素的提取、分离和测定	195
18-3	实验一一〇	电动势法测定化学反应的热力学函数	197
18-4	实验一一一	三氯化六氨合钴(III)的制备及组成分析	200
18-5	实验一二二	自行设计实验(VI)——乙酸乙酯的合成、提纯与测定	203
18-6	实验一二三	自行设计实验(VII)——土壤、血清和苹果中钙的提取及 测定	204
第十九章 仪器简介(二)			205
	概述		205
19-1	恒温水浴		205
19-2	贝克曼温度计		210
19-3	电导仪		212
19-4	电势差计		215
19-5	自动电势测定仪与示波电势分析装置		217
19-6	极谱仪		222
19-7	库仑分析仪		226
19-8	色谱分析仪		229

IV 目 录

19-9	发射光谱分析仪	235
19-10	火焰光度计	238
19-11	荧光分析仪	241
19-12	化学发光分析仪	243
19-13	紫外-可见分光光度计	246
19-14	原子吸收分光光度计	248
19-15	红外光谱仪	251
19-16	核磁共振波谱仪	254
19-17	质谱仪	257
19-18	流动注射分析仪	260
19-19	高效毛细管电泳仪	261
19-20	(古埃)磁天平	263
附录(二)		267
附录十一	一些气体和蒸气的导热系数	267
附录十二	气相色谱常用固定液	267
附录十三	一些化合物的相对质量校正因子(f_m)	268
附录十四	HPLC 常用试剂的性质	268
附录十五	某些有机物的蒸气压	269
附录十六	汞的蒸气压	270
附录十七	不同温度水的黏度(η)和表面张力(σ)	271
附录十八	不同温度下几种液体的黏度(η)	272
附录十九	常用化学手册及有关文献简介(II)	273
参考资料		275
下册索引		277

第十章

实验化学基础知识(二)

概 述

对于食品、环境、生物及其他相关专业的学生,为学习物理化学实验和仪器分析实验打下坚实的基础,需进一步学习和了解实验化学相关的基础知识,以提高自身的实验素养和科学素质。本章主要介绍样品的前处理知识、物质的谱图知识、汞的安全及纯化知识以及多媒体实验化学知识等。

10-1 汞的安全及纯化

10-1-1 汞的安全知识

汞是现代工业、农业、国防和科学技术上广泛应用的物质,可分为无机汞和有机汞两大类。无机汞最常见的有金属汞(Hg)、升汞(HgCl_2)、甘汞(Hg_2Cl_2)、雷汞[$\text{Hg}(\text{CNO})_2$]和硝酸汞[$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$]等,有机汞主要有烷基汞化合物(如氯化甲基汞、氯化乙基汞等),芳基汞化合物(如醋酸苯基汞等)和烷氧基汞化合物(如甲氧乙氯汞)等。汞及其化合物绝大多数都具有毒性或强毒性。

化学实验室中汞的污染主要来自于破损的含汞仪表如温度计、气压计、比重计、石英汞灯、荧光灯和极谱分析中所用的汞电极及贮汞瓶。汞的毒性是积累性的,它能逐渐贮积于体内,长期接触低浓度的汞蒸气,也有可能发生汞中毒。因此,了解汞的性质和中毒症状,掌握汞中毒的预防措施和汞污染的快速检测方法,对分析工作者尤为重要。

一、汞的性质及中毒症状

汞俗称水银,是一种特殊的重金属元素,常温下为银白色的液体,汞极易挥发,其饱和蒸气浓度随温度升高而急剧增加,0℃时汞蒸气的饱和浓度是卫生标准($0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$)的20倍,40℃时则达到 $68 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,是空气汞污染容许量的680倍。汞蒸气比空气重六倍,故其蒸气多沉积在室内下方或低洼缝隙处。汞

能溶解很多金属,如 Au, Ag, Sn, Cd, Pb 等,形成合金,即汞齐。

汞蒸气具有脂溶性,不但容易通过细胞膜,而且容易存留在含脂量高的组织中,并与组织中的巯基、氨基、膦基、羰基等功能基团结合,因而汞进入细胞后,可与某些酶或受体结合而抑制酶的活性,并造成细胞的损害。有报告,生活在含汞 $0.06 \sim 0.072 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的氛围中,日久会慢性中毒,在 $1.2 \sim 8.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的氛围中,可出现急性中毒。

通常,汞蒸气被吸入体内后,约 50% 进入血液,其余在呼吸中排出。汞也可经消化道和皮肤侵入人体,但经消化道侵入后几乎不被吸收而随粪便排出,不会引起中毒。汞蒸气吸入血液后,约 50% 与红细胞、50% 与血清蛋白结合成为可溶性化合物,在数小时之内随血液分布到全身软组织中,以肝、肾及神经系统积存最为明显。进入血液的汞主要经肾和肠胃道排出,也可由唾液、汗腺、乳腺和头发排出少量。汞的排泄较慢,脱离汞接触数月后,仍可测出高含量尿汞。

误服汞盐或吸入高浓度的汞蒸气,能引起急性中毒,主要表现为急性腐蚀性肠胃炎、急性口腔炎、坏死性肾病、周围循环衰竭等。中毒者可出现口中有金属味、流涎、齿龈炎及口腔黏膜炎、恶心、呕吐,血性黏液大便,尿少且为血尿。严重者可能出现脱水、休克、尿闭、急性肾功能衰竭、发高烧、昏迷甚至死亡。

二、汞中毒的预防

由上述可知,汞确实很易使人中毒,但并非所有接触汞的人都会中毒,实际工作中,不同人对汞的吸收能力是不同的,有的人很易吸收,很快中毒,而有些人则不易吸收,这可能是因生物特性所致。但是,不论何种情况,进行科学的预防都是非常必要的。

首先,与汞相关的实验室(如极谱室)的设计应尽量科学化、合理化,使它既能满足工作质量的要求,又能把汞的污染减少到最小的程度。应在实验室靠近毒源的下方处安装良好的排风设备,地板、工作台、墙壁及天花板应用光滑不吸水的材料。工作台及地面要有一定坡度,便于冲洗,在低的一端设有水沟,以便收集流散汞,沟内要经常保持有水,以防汞的蒸发。其次,要特别注意汞的安全使用和极谱室的工作守则,并做好室内检测工作。

汞的安全使用:

(1) 使用汞工作时,不可用极易损坏的薄壁玻璃容器和薄壁管。向厚壁的管内或容器注入汞时应该使用特制的坚实长颈漏斗,注入速度不可太快。

(2) 要避免在敞开的容器内使用汞,贮汞瓶应用蒸馏水掩盖,以抑制汞的大量挥发。

(3) 汞旁勿放置发热体,绝对不能在烘箱中烘汞。使用时要尽量避免汞洒出。

(4) 工作室使用一定时间后,天花板及墙壁将被汞污染,可使用 I_2 处理,效果较好。每立方米空间按 0.1 g 的 I_2 计算,放在工作室各角落,经 8~20 h,能使空气中汞蒸气浓度由原来超过标准 5~6 倍,降至标准以下。

(5) 污染的地面可直接用漂白粉及 5%~10% 的 $FeCl_3$ 溶液冲洗。

(6) 凡贮存汞的容器均应放在搪瓷盘内,涉及汞的操作,也均应在搪瓷盘内进行,便于回收洒落的汞滴。

(7) 用过的废汞应回收处理后继续使用。在废汞的表面覆盖 10% 的 $NaCl$ 溶液并加盖密封,可防止汞蒸气的散发。

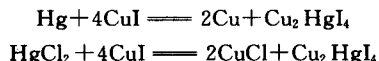
(8) 在极谱室工作时要严格遵守其工作守则。

三、室内空气汞污染的快速检测方法

为了保证工作人员的健康和安全,及时判断室内空气的汞污染状况,下面介绍一种简便易行的快速检测方法——碘化亚铜试纸法。

1. 检测原理

当 CuI 试纸遇到汞蒸气或升汞($HgCl_2$)时,就会生成稳定的有色物质 Cu_2HgI_4 ,并随其生成量的多少,在试纸上呈现橘黄至橘红色,以帮助我们自检实验室的污染情况。有关反应如下:



2. CuI 试纸的制备

称取 5 g $CuSO_4(AR)$,溶于 75 mL 热蒸馏水中,为溶液 A。在另一烧杯中加入 75 mL 蒸馏水,再加 5 g Na_2SO_3 (无水)和 3.5 g KI ,加热溶解,为溶液 B。趁热在搅拌下将溶液 A 倒入溶液 B 中,过滤,用水洗去沉淀中剩余的 KI (约洗 8 至 10 次)。用约 25 mL 蒸馏水将沉淀移至烧杯中,加 3~5 mL 1% 甲基纤维素钠调匀,将定量滤纸放入烧杯中均匀涂布上 CuI 沉淀,取出后,于清洁房间中风干,剪成小纸条装瓶备用,此试纸至少两年内不失效。

3. 使用方法

将 CuI 试纸条悬挂在靠近工作台、桌的墙壁下部,或其他便于观察的角落即可。如果一天甚至数小时之内各处放置的试纸变成橘黄色,表明室内汞蒸气超量。如果数天乃至数周试纸不变色,表明汞检合格。

该法简易,对汞蒸气较易吸收,具有灵敏度高、检测限低、反应速率快等特点,可及时发现室内汞蒸气污染,采取净化措施。

10-1-2 汞的纯化

废汞的纯化方法较多,这里介绍一种简易、安全、纯化效果较好的方法。该

法仅通过氧化、电解等除杂过程就能得到适于极谱分析用的纯汞。方法如下:

一、氧化除杂

如图 10-1 所示,将废汞装于广口瓶内,上面覆盖一层蒸馏水或 2% 的稀 HNO_3 ,抽气瓶接抽气泵,用空气搅拌汞层 15~16 h,直至不再有黑色金属氧化物出现于汞层表面为止。然后用水冲洗,除去黑色金属氧化物,尽量倒出水,余水用滤纸吸干,然后用厚壁大漏斗及刺有小孔的干滤纸过滤。第一个广口瓶中的 NaOH 溶液的作用是净化空气,除去空气中少量的 Cl_2 或 H_2S 等有害气体。

二、电解纯化

如图 10-2 所示,将氧化除杂后的汞,通过毛细管以滴汞状滴入 5% 的 HNO_3 溶液中,同时在 10 mA 恒电流的作用下进行电解,使汞中的金属溶解于 HNO_3 溶液中而得到纯化,然后将电解纯化的汞通过毛细管逐滴滴入盛有高纯水的烧杯中,充分洗涤就可以得到适合于进行极谱分析的纯汞,经检验其质量不次于市售分析纯的汞。但电解电流不宜超过 10 mA,否则,易产生较多的汞氧化膜,影响纯度和毛细管的畅通。

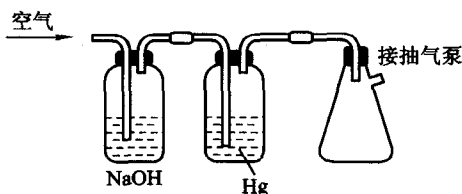


图 10-1 汞的氧化除杂装置

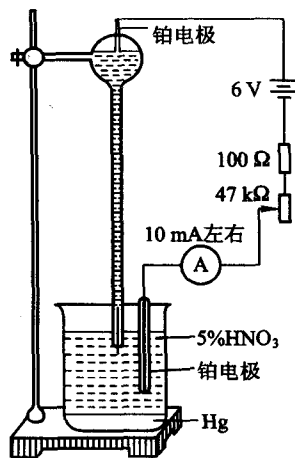


图 10-2 电解汞装置

10-2 样品的前处理

分析样品的前处理是采用一定的方法,使待测样品转化为适当的状态,以便

进一步进行分析测定。通常,待测样品在转化的同时,也在一定程度上提高了测定的专属性和检测灵敏度,因而样品前处理是样品分析的重要组成部分。

下面简要介绍常用的分析样品前处理的一般方法。

一、非破坏性前处理方法

1. 直接滴定法

本法适用于金属原子与有机碳之间以离子键相连者,该类样品在溶解的同时发生解离,可在溶液中采用配位滴定法或氧化还原滴定法等方法测定。

2. 间接滴定法

某些金属离子通过氧与碳相连,常利用其氧化性,在酸性溶液中氧化 KI,并定量析出碘,再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定。

3. 碱水解后测定法

含卤素的有机物在测定之前需将有机卤素原子转变为无机卤素离子,然后采用银量法、碘量法等适宜的方法进行含量测定。常用的方法是含卤素的有机物溶于适当溶剂中,在碱性条件下,加热回流使有机卤素原子解离,然后用适当方法测定。本法适用于卤素原子与碳原子结合不牢固的样品,如卤素和脂肪碳链相连者。

4. 还原-水解后测定法

一些卤素原子与芳环相连,化学键牢固,可加入适量锌粉,在 NaOH 溶液中进行回流,使卤素原子解离后,采用银量法测定。

二、破坏性前处理方法

常用的破坏性前处理方法一般分为湿法破坏、干法破坏、氧瓶燃烧法、压力溶样法及微波加热溶样法。

1. 湿法破坏

根据所用试剂的不同,湿法破坏可分为以下几种。

(1) 硝酸-高氯酸法 本法的破坏能力强,反应比较激烈。故进行破坏时,必须注意勿将容器中的内容物蒸干,以免发生爆炸。

经本法破坏后,所得的无机离子一般为高价态。本法对含氮杂环有机物的破坏不够完全,故对该类有机物宜选用干法灼烧破坏。

(2) 硝酸-硫酸法 本法适用于大多数有机物的破坏。经本法破坏分解所得的无机金属离子均为高价态。

因碱土金属可与硫酸形成不溶性的硫酸盐,同时吸附待测定的金属离子,使测定的结果偏低,所以本法不适合含碱土金属有机物的破坏。此时可改用硝酸-高氯酸法进行破坏。

(3) 硫酸-硫酸盐法 本法所用硫酸盐为硫酸钾或硫酸钠,因硫酸钠为含水化合物,不利于破坏有机物,故一般多采用硫酸钾。加入硫酸盐的目的是为了提高硫酸的沸点,以使样品破坏完全。

经本法破坏分解所得的金属离子,多为低价态。本法常用于含砷或锑有机物的破坏分解。因在有机物破坏时需经炭化过程,最后得到低价态的三价砷或锑离子。用本法破坏低碳化合物时,宜添加适量的淀粉等多碳化合物,以保证在破坏过程中,将金属离子都转变为低价态。

(4) 其他湿法 除了以上三种试剂组合的方法之外,尚有硝酸-硫酸-高氯酸法、硫酸-过氧化氢法、硫酸-高锰酸钾法等,都是采取氧化、加热,使有机物破坏分解,完全破坏后,元素在溶液中均以高价态(如砷酸)存在。

湿法破坏所用的仪器,一般为硅玻璃或硼玻璃制成的凯氏烧瓶,所用试剂及蒸馏水均不应含有待测金属离子或干扰测定的其他金属离子等组分;由于整个操作过程所用酸量数倍于样品,所以必须按相同条件进行空白试验校正,操作时应在通风橱内进行。

关于样品的取用量,应视待测金属有机物中所含金属元素的量和破坏后所用测定方法而定。如果测定方法灵敏度较高,取样量可相应减少。

2. 干法破坏

一般采用灼烧残渣法,即将有机物灼烧破坏,以达到分解的目的。干法破坏法适用于湿法不易破坏完全的有机物(如含氮杂环类有机物)以及某些不能用硫酸进行破坏的有机物,不适用于含易挥发性金属(如汞、砷等)有机物的破坏。

3. 氧瓶燃烧法

氧瓶燃烧法系将有机物在氧气中燃烧,燃烧产物被吸入吸收液后,采用适宜的分析方法进行鉴别、检查或含量测定,该法适用于含卤素或含硫、磷、硒等有机物分析的前处理。

4. 压力溶样法

以上前处理方法是在常压下进行,需要消耗大量的溶剂,且试剂利用率低,成本较高。在敞口容器中分解试样,样品很容易被环境污染,且容易挥发损失,降低了测定的准确度。为此,利用溶剂在密封的容器内进行压力溶样,克服了上述方法的一些缺点,最常用的压力溶样装置是一个带盖的聚四氟乙烯溶样罐,外面紧套着带有螺旋丝扣的不锈钢外套,可以承受较高的压力。聚四氟乙烯溶样罐可以耐强酸、强碱,耐 250℃ 以下的温度以及大多数氧化剂。由于在较高的温度和压力下,溶剂与试样的作用加快,因此试样分解更加完全,而且不污染环境也不被环境所污染。其缺点是速度较慢,因紧固溶样装置、升温 and 降温都需要一定时间。

5. 微波加热溶样法

这是将微波快速加热技术与压力溶样技术相结合的样品前处理方法。它根据测定需要准确称取少量样品于消解容器内,加入少量消解试剂,密封后置于微波炉内在一定的功率挡进行消解。消解反应瞬时间就在高于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的密闭容器中快速进行,同时,微波产生的交变磁场导致容器内分子高速振荡,使反应“界面”不断更新,消解时间大大缩短。例如用国家标准或经典法测定沉淀 BaSO_4 时需用 Na_2CO_3 溶剂在铂坩埚中于 $(900 \pm 20)^{\circ}\text{C}$ 高温下转化样品,操作繁杂费时,因受坩埚、马福炉等条件限制,有时无法进行,而用微波加热转化法测定 BaSO_4 可将转化时间缩短至 5 min ,而且,微波炉的转盘上一次可以放约 20 个溶样罐,因此大大提高了工作效率,适用于大批量试样的处理,同时,它使得传统的样品前处理方法发生了很大的变化和进步。

采用微波加热溶样法时,应注意:

- (1) 谨防微波泄漏,伤害人体健康。
- (2) 在满足需要的情况下,尽量少称量试样和少加溶剂,以便溶样罐内留有足够的空间,保证安全。
- (3) 尽可能使用碱或高沸点的酸(如 H_2SO_4)作为消解溶剂,慎重使用 HClO_4 或其他强氧化剂。
- (4) 样品太少(少于 5 个)时,微波炉中心放置一小杯水(约 100 mL),以防止部分微波能反射回波导管和磁检管,影响使用寿命。为克服“热点”效应(即转盘中心处升温速度比四周要快)在微波炉的转盘中心处不放样品。

10-3 谱图知识简介

对于高等学校相关专业的学生,粗略地了解一些谱图知识是十分必要的,它可以增长化学知识,提高化学素质。

谱图的种类很多,但目前最常用、最重要的谱图是紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱以及质谱等四大谱图。现简要予以介绍。

一、谱图的表示方法

谱图的表示方法随谱图的种类不同而有所不同。

紫外光谱(简称 UV 光谱)通常是物质在 $200 \sim 400\text{ nm}$ 的近紫外光区的吸收曲线。其表示方法一般是以光吸收强度的各种参数(常以 A 、 T 、 κ 或 $\lg\kappa$ 表示)为纵坐标,波长(常以 λ 表示)为横坐标。其中最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 及摩尔吸收系数 κ 为紫外光谱的主要特征,通常在紫外光谱的数据报告中,常常给出其 $\lambda_{\max}$ 及 κ 或 $\lg\kappa$ 。

紫外光谱不但可用于定量分析而且可用来对紫外光区具有吸收的物质进行