



高等学校教材

化学实验

(第二版)

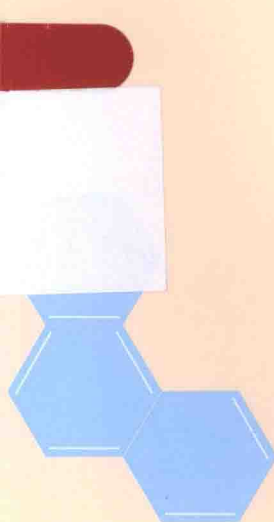


中册

(仪器分析、有机合成、物理化学、化工基础实验部分)

主 编 王 伦 方 宾 高 峰

副主编 唐业仓 肖艳玲 孙礼林 罗时忠



高等教育出版社

高等学校教材

化学实验

(第二版)

Huaxue Shiyan

中册

(仪器分析、有机合成、物理化学、化工基础实验部分)

主 编 王 伦 方 宾 高 峰
副主编 唐业仓 肖艳玲 孙礼林 罗时忠

高等教育出版社·北京

内容提要

本书第一版为普通高等教育“十五”国家级规划教材。第二版在第一版教材上、下册的基础上调整为上、中、下三册,保留了注重规范基本操作的特点,强化了综合设计性实验的内容。第二版上册含无机化学、分析化学、有机化学等学科基本常识、基础仪器、基本技能等基础性实验内容;中册涵盖仪器分析、有机合成、物理化学、化工基础等学科实验内容,保留了成分分析及表征、常数测量等基础性实验,更新了部分实验,介绍了新仪器、新方法、新技术;下册为综合设计性实验,以化学实验和技能复合程度较高的探索性实验为主,从物质制备、表征和性能测试等方面对实验内容进行了整合。本教材的上、中册以各种化学实验技术和技能的分类训练为主,保证化学基本理论、基本知识和实验技能训练的要求,适用高校化学类专业及相关专业开设基础化学实验的本科生。下册着重培养学生灵活运用基本理论和技能、利用近现代实验技术解决化学问题的能力,主要面向高校化学类专业本科生。

图书在版编目(CIP)数据

化学实验.中册,仪器分析、有机合成、物理化学、
化工基础实验部分 / 王伦, 方宾, 高峰主编. --2 版

-- 北京: 高等教育出版社, 2015.7

ISBN 978-7-04-042918-3

I. ①化… II. ①王… ②方… ③高… III. ①化学实
验-高等学校-教材 IV. ①O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 118685 号

策划编辑 殷 英
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 岳延陆
责任校对 王 雨

封面设计 张 志
责任印制 刘思涵

版式设计 马敬茹

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 北京明月印务有限责任公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 16.75
字 数 410千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
版 次 2003年5月第1版
2015年7月第2版
印 次 2015年7月第1次印刷
定 价 24.80 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 42918-00

第二版前言

21 世纪初,安徽师范大学对化学实验教学进行改革,将化学实验独立设课,组建了化学实验教学中心。为适应教学要求,编写出版了《化学实验》,全书分为上、下册,其中上册为基础化学实验,含基本常识、基础仪器、基本技能、基础实验等内容,由方宾、王伦任主编;下册为综合化学实验,含成分分析及表征、常数测量、合成化学、化工基础等实验内容,由王伦、方宾任主编。该套教材为普通高等教育“十五”国家级规划教材,自 2003 年出版以来,为培养“厚基础、宽口径、强能力、高素质”全面发展的本科人才发挥了积极的作用,受到广大学生、教师及同行的欢迎,收到了良好的教学效果。

近年来,随着国内高等教育形势和人才培养需求的变化,实验条件的进一步改善,以及实验教学理念的更新,第一版教材逐渐体现出一些缺陷,特别是综合性实验数量的不足,不利于学生实践能力的提高,设计性实验的缺乏,不利于学生创新能力的培养。与此同时,随着化学各分支学科的交叉融合及新进展,第一版教材已不能反映化学各学科的最新发展。鉴于以上情况,化学实验教学中心组织具有丰富教学经验的教师在第一版教材的基础上,结合兄弟院校在使用过程中提出的许多宝贵意见,对《化学实验》进行了修订。我们对教材内容进行了充实、优化、整合,由第一版的两册调整为现在的三册。

第二版上册含无机化学、分析化学、有机化学实验内容;中册涵盖仪器分析、有机合成、物理化学、化工基础实验内容;下册为综合设计性实验。第二版教材仍保留了第一版教材力求体现的特色,在实验内容编排上,突出能力培养主线,注意学科素养的培养与环保教育;注重基础,规范基本方法、基本原理、基本操作;强化综合,突出学科间的交叉融合,提高综合性、设计性实验的比重,加强综合能力及应用能力的培养。

本书修订工作由安徽师范大学化学与材料科学学院部分教师编写完成,详见于相应实验项目的署名,在此谨向有关作者致以衷心感谢。全书由周映华、张明翠、孙礼林、唐业仓、肖艳玲、罗时忠、张武统稿。

本书修订时编者虽经多次修改,但限于水平,难免存在缺点和错误,恳请广大教师和读者批评指正。

本书的出版是安徽师范大学国家级化学实验教学示范中心建设的重要成果之一。安徽师范大学化学实验教学中心组建于 2000 年 4 月,2002 年中心通过安徽省基础课教学实验室合格评估,2003 年 4 月被批准授予首批安徽省高校省级基础课实验教学示范中心。2007 年 11 月被教育部批准为国家级实验教学示范中心建设单位,2013 年 1 月顺利通过验收,正式成为国家级化学实验教学示范中心。

编 者

2015 年 1 月

第一版前言

本书是教育部“十五”国家级规划教材。全书分上、下二册,上册为基础化学实验,下册为综合化学实验。上册含基本常识、基础仪器、基本技能、基础实验等内容,面向化学学科及相关学科开设基础化学实验的本、专科学生;下册含成分分析及表征、常数测量、合成化学、化工基础等实验内容,面向化学学科各专业开设综合化学实验的本科生。上册主编方宾、王伦,副主编魏先文、陈友存、陈高昌、张强和邵思常;下册主编王伦、方宾,副主编谢筱娟、吴华强、邵明望、范少华、孙登明和陈永红。

21 世纪初,安徽师范大学决定在化学与材料科学学院进行理科专业教学整体改革试点工作。化学与材料科学学院为了培养“厚基础、宽口径、强能力、高素质”全面发展的师范性综合人才,组织具有丰富教学经验的教师,内研外调,吸取重点大学教改经验,发掘本校本科教学优势,制定出专业教学整体改革思路、规划及方案,重新修订本科教学计划、基础课程教学大纲,新建基础化学实验中心和综合化学实验中心,组织编写“基础化学实验”和“综合化学实验”讲义,已在本校及安徽部分院校使用,受到广大师生欢迎及好评。2001 年年底,安徽省化学会在安徽师范大学召开了新世纪安徽省首届高师化学教学改革研讨会,与会专家对我们编写的实验讲义有较大兴趣和使用意向。2002 年上半年,《化学实验》(上、下册)申报并获准教育部“十五”国家级规划教材。为了集思广益、确保质量,我们于 2002 年 8 月邀请了安徽省 14 所高师院校的化学教育专家在芜湖召开了《化学实验》(上、下册)编写研讨会,会后进行了认真的修改。

本书编写力求体现以下特色:

改变化学实验完全依附理论教学的传统模式。将化学实验独立设课,原配套的无机化学实验、有机化学实验、分析化学(含仪器分析)实验、物理化学(含结构化学)实验及化工基础实验重新整合为《基础化学实验》和《综合化学实验》。

改变化学实验完全遵循知识结构、多为验证的传统模式。根据现代化学实验的目标、特点重新编排实验目录和实验内容,突出能力培养主线,注意科学素质与环境意识的教育。

注重基础。规范基本方法、基本原理、基本操作,选用大量常规经典仪器,有利于学生基本技能训练,为今后专业实验、毕业论文实验、研究生实验奠定基础。

注重综合。拓宽口径,使化学与生命科学、环境科学、材料科学、能源科学等交叉、渗透,将化学合成、成分分析及表征、常数测量、化工基础紧密结合,加强综合能力及应用能力的培养。

展示先进。适当增加新内容、介绍新仪器、新方法、新技术,重视学生创新能力的培养。

参加本书编写、复核人员主要为安徽师范大学的化学教师,详见于相应内容的署名。编写时参阅了大量文献资料,在此谨向有关的作者致以衷心感谢。全书由方宾、王伦、魏先文、吴华强、谢筱娟、盛恩宏统稿。

本书初稿由中国科学技术大学教授倪其道、张祖德、汪志勇、刘光明等专家审阅,他们对书稿提出了宝贵的修改意见。本书的编写、出版得到了安徽师范大学、安徽省化学会、高等教育出版

社的关心和支持,安徽师范大学教材科贾冠忠同志、高等教育出版社岳延陆同志付出了辛勤劳动,在此一并致以诚挚的感谢。

本书旨在为高等师范院校提供体系崭新、内容整合、重在能力培养、便于教学实施的化学实验教材。由于编者水平所限,教材中难免存在缺点和错误,恳请广大教师和读者批评指正。

编 者

2002年9月于芜湖

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010) 58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

目 录

一 成分分析及表征实验	1
实验一 发射光谱定性分析	2
实验二 原子吸收光谱法测定水中镁	6
实验三 荧光分光光度法测定维生素 C	11
实验四 流动注射化学发光法测定水中铬	14
实验五 氟离子选择电极测定水样中氟含量	16
实验六 差示脉冲溶出伏安法测定口服液中的含量	19
实验七 循环伏安法判断电极过程	22
实验八 微分电位溶出法测定营养品中的微量元素	24
实验九 反相高效液相色谱法分离芳香烃类的化合物	26
实验十 毛细管电泳法对化妆品中苯甲酸检测含量的测定	28
实验十一 电喷雾飞行时间质谱定性分析	31
实验十二 核磁共振氢谱的测定	34
参考文献	38
二 常数测量实验	40
实验一 液体饱和蒸气压的测量	41
实验二 双液系气液平衡相图	46
实验三 凝固点降低法测量摩尔质量	52
实验四 燃烧热的测量	58
实验五 二组分金属相图	63
实验六 电导的测量及其应用	67
实验七 原电池电动势的测量	71
实验八 旋光法测量蔗糖水解反应速率常数	76
实验九 乙酸乙酯皂化反应活化能的测量	85
实验十 丙酮碘化反应速率方程	88
实验十一 溶液表面张力的测量	93
实验十二 电泳法测量溶胶的电动电势	99
实验十三 溶液吸附法测定活性炭的比表面积	101
实验十四 水溶性表面活性剂临界胶束浓度的测定	106
实验十五 不锈钢在硫酸溶液中钝化曲线的测量	108
实验十六 B-Z 化学振荡反应活化能的测量	110
实验十七 磁化率的测量	113

实验十八	偶极矩的测量	119
实验十九	差热分析和热重分析	126
实验二十	X 射线粉末法物相分析	134
实验二十一	红外光谱法测量双原子分子的转动惯量	140
实验二十二	核磁共振法测量丙酮酸水解速率常数及平衡常数	142
参考文献		146
三	合成化学实验	147
实验一	正溴丁烷的合成	148
实验二	正丁醚的合成	152
实验三	苯乙酮的合成	154
实验四	乙酰乙酸乙酯的合成	157
实验五	甲基橙的合成	161
实验六	多步骤合成三苯甲醇	164
实验七	坎尼扎罗反应	167
实验八	微型实验——二亚苄基丙酮的合成	169
实验九	无溶剂研磨条件下的劳文格尔缩合反应	173
实验十	有机电化学反应制备碘仿	175
实验十一	有机光化学反应——苯频哪醇的合成(微型实验)	177
实验十二	微波辐射——9,10-二氢蒽-9,10- α,β -富马酸二甲酯的合成(微型实验)	179
实验十三	微波辐射—— β -萘甲醚的合成(微型实验)	181
实验十四	大环金属配合物 $[\text{Ni}(\text{14})_4, 11\text{-二烯}-\text{N}_4]\text{I}_2$ 的合成和特性	184
实验十五	7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷的合成设计	186
参考文献		187
四	化工基础实验	188
实验一	流体机械能量的转换——伯努利方程	188
实验二	管路流体阻力测定	193
实验三	固体流态化过程特性曲线的测定	196
实验四	流体流型及临界雷诺数的测定	201
实验五	填料塔气体吸收气相色谱法测定	209
实验六	套管换热器总传热系数的测定	213
实验七	多釜串联反应器液体停留时间分布测定	219
实验八	筛板式精馏塔的操作与塔效率的测定	224
实验九	离心泵特性曲线的测定	231
实验十	乙苯脱氢制备苯乙烯	237
实验十一	萃取塔的操作和萃取传质单元高度的测定	241
实验十二	内循环反应器气固催化动力学实验	248
实验十三	化工中试设备的安装与实验	256
参考文献		259

成分分析及表征实验

成分分析及表征实验是仪器分析理论及仪器分析方法在科学研究、工农业生产及监督检查等部门的基本依据和具体应用。仪器分析理论及实验方法的发展日新月异,内容迅速增加,重要性日益突出,被更多的高等院校化学及相关专业列为各自独立的公共基础课。我们在编写成分分析及表征实验这部分内容时,力求摆脱过去实验完全依附于理论课,强调仪器分析理论及仪器分析方法的原理,强化仪器和方法的基本操作技能,着重培养学生分析问题和解决问题的能力。

本部分在第一版的基础上进行了充分调研,删除了不合理内容,增加了一些新实验,此次修订后包括四方面共 12 个实验。

第一方面:利用发射光谱分析解决物质成分的定性、半定量分析,掌握摄谱、冲洗感光板、测微光度计的使用等操作技能;掌握原子吸收分光光度法对低含量物质的定量测定方法;了解荧光法的基本原理,掌握荧光光度计操作技能;了解化学发光原理及流动进样技术。

第二方面:了解电化学分析原理及各种操作方法,掌握电极制作技巧,掌握电位法、电流法指示终点的方法,正确使用离子选择电极及电极的保管,了解循环伏安法及差示脉冲极谱法对电极反应机理的研究。

第三方面:通过四大谱学技术,掌握对有机化合物进行表征和解析的手段。利用核磁共振波谱对未知物进行鉴定并对未知物进行定量分析;利用质谱技术对物质的分子式、结构式进行确定。而本套教材中将利用紫外光谱和红外光谱对化合物进行表征和解析实验与合成技术实验结合,作为综合化学实验内容并入下册。

第四方面:掌握气相色谱、液相色谱及毛细管电泳进行定性、定量分析方法;熟悉气相色谱仪、液相色谱仪和毛细管电泳仪的原理及操作;掌握微量进样技术;了解怎样利用液相色谱完成难度较高的分离工作,并掌握利用此项技术对医药或环保等样品进行分离的技能。

成分分析及表征实验共开设 8 个实验(从 12 个实验中选做 8 个实验),总学时数为 32 学时。每个实验项目及建议学时数为:发射光谱定性分析(4 学时);原子吸收光谱法测定水中镁(4 学时);荧光分光光度法测定维生素 C(4 学时);流动注射化学发光法测定水中铬(4 学时);氟离子选择电极测定水样中氟含量(4 学时);差示脉冲溶出伏安法测定口服液中锌的含量(4 学时);循环伏安法判断电极过程(4 学时);微分电位溶出法测定营养品中的微量元素(4 学时);反相高效

液相色谱法分离芳香烃类的化合物(4学时);毛细管电泳法对化妆品中苯甲醇、苯甲酸检测含量的测定(4学时);电喷雾飞行时间质谱定性分析(4学时);核磁共振氢谱的测定(4学时)。

实验一 发射光谱定性分析

一、目的与要求

1. 掌握原子发射光谱定性分析方法原理。
2. 学习利用光谱图比较法进行光谱定性分析的操作方法。
3. 学会使用摄谱仪和光谱投影仪,以及光谱像板的显影和定影方法。

二、实验原理

原子发射光谱定性分析法是根据受激发的物质所发射的光谱来判断其组成的一门技术。在室温下,物质中的原子处于基态(E_0),当受外能(热能、电能等)作用时,核外电子跃迁至较高的能级(E_n),即处于激发态,激发态原子是十分不稳定的,其寿命大约 10^{-8} s。当原子从高能级跃迁至低能级或基态时,多余的能量以辐射形式释放出来。其辐射能量与辐射波长之间的关系用爱因斯坦-普朗克公式表示:

$$\Delta E = E_n - E_i = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1-1)$$

式中: E_n, E_i ——高能级和低能级的能量;

h ——普朗克常量;

c ——光速;

λ ——波长。

当外加的能量足够大时,可以把原子中的外层电子从基态激发到无限远,使原子成为离子,这种过程称为电离。当外加能量更大时,原子可以失去 2 个或 3 个外层电子成为二级离子或三级离子,离子的外层电子受激发后产生的跃迁,辐射出离子光谱。原子光谱和离子光谱都是线状光谱。

由于各种元素的原子结构不同,受激发后只能辐射出特征光谱。这种特征光谱仅由该元素的原子结构而定,与该元素的化合物形式和物理状态无关,这就是发射光谱定性分析的依据。定性分析就是根据样品光谱中某元素的特征光谱是否出现,来判断样品中元素是否存在。

确定样品中有何种元素存在,不需要将该元素的所有光谱线都找出来,一般只要找出 2~3 条灵敏线。所谓灵敏线也叫最后线,即随着样品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样品光谱和铁光谱,然后在光谱投影仪上将摄得的谱片放大 20 倍,使谱片上的铁光谱与“元素光谱图”上的铁光谱重合。此时,若谱片上的谱线与“元素光谱图”上的某元素的灵敏线相重合,即表示该元素存在。

三、仪器与试剂

1. 仪器

31W(Ⅱ)平面光栅摄谱仪, WPF—20 型交直流电弧发生器, WTY 型光谱投影仪, 计时器, 天津紫外Ⅱ型感光板。

2. 试剂

显影液, 定影液, 铜合金样品, 铝合金样品, 纯铁电极, 光谱纯石墨电极。

四、实验步骤

1. 仪器装置

图 1-1 为 31W(Ⅱ)型平面光栅摄谱仪光学系统示意图。

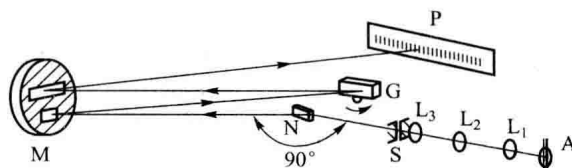


图 1-1 31W(Ⅱ)型平面光栅摄谱仪光学系统
A—光源; L_1, L_2, L_3 —三透镜照明系统; S—狭缝; N—平面反射镜;
M—准直镜和成像物镜; P—感光板; G—光栅

2. 摄谱前准备

(1) 选择仪器参数 打开电弧发生器, 选择交流电弧、中心波长、狭缝宽度、狭缝高度、焦距、中间光栏等。

(2) 样品准备 将石墨电极和光谱纯铁棒用砂纸打磨, 除去氧化层, 分别置于上、下电极并调节光路。

(3) 安装感光板 在暗室中把感光板放入暗盒内, 特别注意乳剂面应朝向光线入射的方向, 否则感光板的玻璃将把光谱中的紫外光部分吸收掉。然后把暗盒装到摄谱仪上。

3. 摄谱

如图 1-2 所示加工石墨电极, 将样品装入电极, 然后放到电极架上。

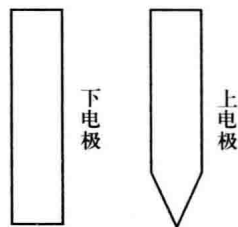


图 1-2 上、下电极

工作电流 5.5 A; 狭缝 $9\ \mu\text{m}$; 焦距 11 mm; 倾角 5.1° ; 中心波长 320 nm。

按表 1-1 所列条件摄谱。

表 1-1 中序号第 10~12 是学习哈特曼光阑使用的, 哈特曼 (Hartmann) 光阑位于第三透镜和狭缝之间, 用于控制狭缝, 使在光谱底板上得到不同高度、不同位置的光谱。图 1-3 为光栅摄谱仪上的哈特曼光阑盒的正面图。

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梯或九阶梯透明不同的区域构成。其作用是使进入光栅摄谱仪的光能量按一定比例减弱, 逐渐改变光谱底板的曝光量, 以便制作光谱底板的乳剂特性曲线。

表 1-1 摄 谱 条 件

序号	摄谱内容	电流/A	预燃时间/s	曝光时间/s	备注
1	铁谱	8	5	10	
2	铜	8	5	10	
3	铜	8	5	20	
4	铁谱	8	5	10	
5	铝	8	5	10	
6	铝	8	5	20	
7	铁谱	8	5	10	
8	未知金属	8	5	10	
9	未知金属	8	5	20	
10	铁谱	8	5	10	三阶梯
11	铁谱	8	5	10	九阶梯
12	铁谱	8	5	10	G 阶梯

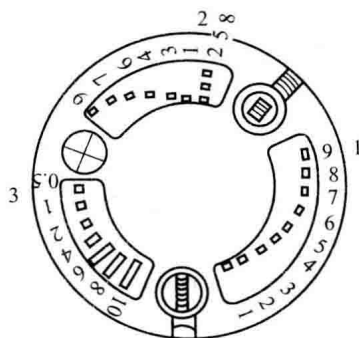


图 1-3 哈特曼光阑盒的正面图

1—拍摄并列光谱的光阑;2—拍摄比较光谱的光阑;3—拍摄不同高度光谱的光阑

全部摄谱结束,推进暗盒挡板,切断电源。

4. 暗室操作

将配好的显影液、定影液分别倒入搪瓷盘内,调节显影液、定影液温度 $18\sim 22^{\circ}\text{C}$,在红灯下将感光板乳剂面向上放在显影液内,显影 $3\sim 4\text{ min}$,在显影过程中要不断摇动搪瓷盘使显影均匀,到时间取出感光板,用清水漂洗一下,放入定影液中,定影至完全透明,再将感光板放在清水中冲洗 15 min [注意流水不能直接冲洗在感光板(谱片)的乳剂面上]取出晾干。

5. 查谱

将摄谱仪拍摄的光谱底板放在光谱投影仪上,放大 20 倍,与已知物质光谱或标准光谱图作比较,使拍摄的铁谱和“元素光谱图”上的铁谱重合,逐段检查样品谱线中有哪些谱线和“元素光谱图”上标出的有关元素的灵敏线相重合,对样品中每一种元素要查出 $2\sim 3$ 条灵敏线才能确定样品中有该元素存在;根据谱线出现多少和它们的强度,确定元素存在与否及大概的含量。

图 1-4 是国产 WTY 型光谱投影仪。

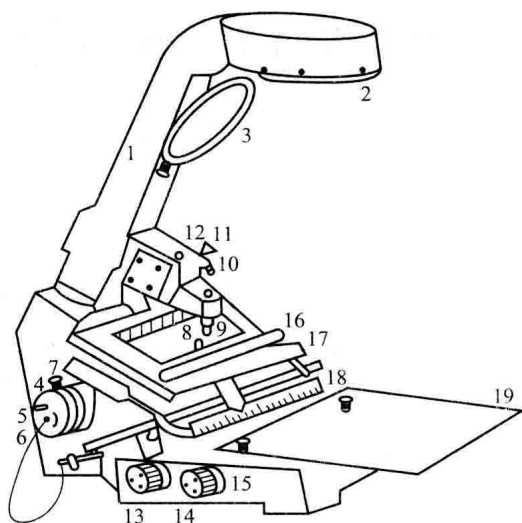


图 1-4 WTY 型光谱投影仪

- 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—调节透镜;10—辅助透镜;11—标记设备;
12,13—谱线清晰度手轮;14—光谱底板左右移动手轮;15—光谱底板上下移动手轮;
16—工作台;17—垫板;18—标尺;19—白色投影屏

五、结果与讨论

记录所观察到的样品光谱中谱线及归属,如 Cu 309.4 nm 和 Cu 310.8 nm 的谱线; Al 308.2 nm 和 Al 309.2 nm 的谱线。学会定性及半定量的方法。根据查谱结果,列出未知样品中的组分及其含量范围。

六、实验要点及注意事项

1. 在暗室操作时,注意感光板不要装反,乳剂面应朝向入射光方向,如果感光板装反,玻璃吸收紫外光,将得不到完整的紫外发射光谱。
2. 冲洗感光板时,一定要先显影后定影,此步骤倒置将会丢失全部摄取的数据。
3. 激发光源为高电压、高电流装置,要注意安全,遵守操作规程。换电极时,手只能接触电极架上的绝缘部分。
4. 对精密光学仪器,不准用手或布去擦拭光学元件表面,不准移动其位置。
5. 电弧有强烈紫外线会灼伤眼睛,点弧时,注意放好防护玻璃。
6. 开始摄谱前,打开通风设备,使金属蒸气排出室外。

七、思考题

1. 为什么每组样品只拍摄一条铁光谱?
2. 不同曝光时间的光谱有何区别?
3. 如何选择最佳实验条件? 实验时,若条件发生变化,对测定结果有何影响?

(编写:张振飞 修订:肖艳玲 复核:肖艳玲 孙登明)

实验二 原子吸收光谱法测定水中镁

一、目的与要求

1. 了解原子吸收分光光度计的结构和操作方法。
2. 掌握实验条件的选择和干扰抑制剂的应用。
3. 了解用回收率来评价分析方案和测定结果的方法。
4. 通过自来水中镁的测定,掌握原子吸收光谱法在实际样品中的应用。

二、实验原理

原子吸收光谱法基于从光源发出的被测元素的特征辐射,通过样品蒸气时,被待测元素基态原子所吸收,由辐射的减弱程度求得样品中被测元素含量,图 1-5 是原子吸收光谱分析示意图。

在光源发射线的半宽度小于吸收线的半宽度(即锐线光源)的条件下,光源发射线通过一定厚度的原子蒸气,并被基态原子所吸收,吸光度与原子蒸气中待测元素的基态原子数之间的关系,遵循朗伯-比尔定律:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = K' N_0 L \quad (1.2-1)$$

式中: I_0 ——入射光强度;

I ——透射光强度;

N_0 ——基态原子数;

L ——光程长度;

K' ——与实验条件有关的常数。

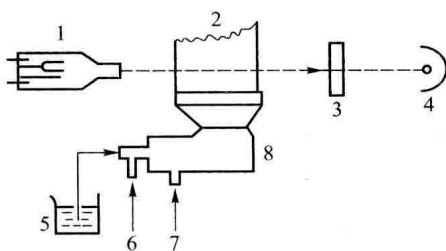


图 1-5 原子吸收光谱分析示意图

1—空心阴极灯;2—火焰;3—单色器;4—光电检测器;5—试液;6—助燃气;7—燃气;8—原子化系统

式(1.2-1)表示吸光度与蒸气中基态原子数呈线性关系,常用的火焰温度低于 3 000 K,火焰中基态原子占绝大多数,因此,可以用原子总数 N 代表吸收辐射的基态原子数 N_0 。

实际工作中,要求测定的是样品中待测元素的质量浓度 ρ ,在确定的实验条件下,样品中待测元素浓度与蒸气中原子总数有确定的关系:

$$N = \alpha \rho \quad (1.2-2)$$

式中, α 为比例常数。将式(1.2-2)代入式(1.2-1)得

$$A = K' \alpha \rho L = K \rho L \tag{1.2-3}$$

这就是原子吸收光谱法中的基本公式。

在原子吸收分析中,测定条件的选择,对测定的灵敏度、准确度和干扰情况均有很大影响。使用空心阴极灯,灯电流不能超过允许的最大工作电流值。灯的工作电流过大易产生自吸(蚀)作用,多普勒(Doppler)效应将增强,谱线变宽,测定的灵敏度降低,工作曲线弯曲,灯的寿命缩短。灯电流低,谱线变宽小,灵敏度高。但灯电流过低,发光强度减弱,发光不稳定,信噪比下降。在保证稳定和适当光强输出情况下,尽可能选用较低的灯电流。

燃气和助燃气流量改变,直接影响测定的灵敏度和干扰的情况。燃助比小于 1:6 的贫火焰,燃烧充分,温度较高,还原性差,适用于不易氧化的元素测定;燃助比大于 1:3 的富火焰温度较前者低,噪声较大,火焰呈强还原性气氛,适用于易形成难溶氧化物的元素测定;燃助比为 1:4 的化学计量焰,温度较高,火焰稳定,背景低,噪声小,是最常用的一种火焰。

被测定元素基态原子的浓度,随火焰高度不同,分布是不均匀的,因为火焰高度不同,火焰温度和还原性气氛不同,基态原子浓度就不同。

用标准曲线法定量分析自来水中镁的浓度。

三、仪器与试剂

1. 仪器

AA—6300 型原子吸收分光光度计,乙炔钢瓶,空气压缩机,镁空心阴极灯,容量瓶(50 mL) 17 只、(100 mL) 1 只,吸量管(1 mL) 1 只、(5 mL) 3 只,烧杯,表面皿。

2. 试剂

(1) 镁储液(1.00 mg · mL) 准确称取 800℃ 灼烧至恒重 MgO(AR) 1.658 3 g,加入 1 mol · L⁻¹ 盐酸至完全溶解,定容至 1 000 mL 容量瓶中,再配制 10.0 μg · mL⁻¹ Mg 标准溶液。

(2) 锶溶液 称取 30.4 g SrCl₂ · 6H₂O 溶于蒸馏水中,并用蒸馏水定容至 100 mL,即 10.0 mg · mL⁻¹ Sr 溶液。

四、实验步骤

1. 仪器装置

AA—6300 型原子吸收分光光度计如图 1-6 所示。

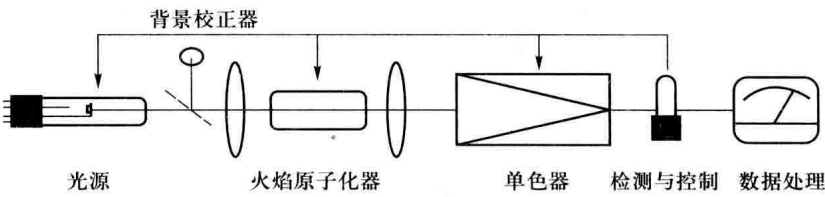


图 1-6 AA—6300 型原子吸收分光光度计

AA—6300 型原子吸收分光光度计是单道单光束型原子吸收光谱仪。结构简单,操作方便,能满足一般分析的基本要求。仪器主要由光源、火焰原子化器、单色器、检测器和数据处理等部分组成。

(1) 光源 光源作用是辐射待测元素的特征光谱。它应满足能发射出比吸收线窄得多的锐线,有足够的发射强度、稳定、背景小等条件,目前用得最多的是空心阴极灯,结构见图 1-7。它由封在玻璃管中的一个钨丝阳极和一个由被测元素金属制成的圆筒状阴极组成,内充低压氖气或氙气。

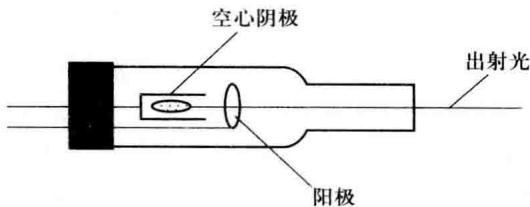


图 1-7 空心阴极灯

当在阴、阳极之间加上电压时,气体发生电离,带正电荷的气体离子在电场作用下轰击阴极,使阴极表面的金属原子溅射出来,金属原子与电子、惰性气体原子及离子碰撞激发而发出辐射。最后,金属原子又扩散回阴极表面重新沉积下来。测定每种元素,都要用该元素的空心阴极灯。

(2) 火焰原子化器 火焰原子化器的作用是将样品中待测元素变成基态原子蒸气。火焰原子化器一般由雾化器、混合室和燃烧器组成,见图 1-8。雾化器 4 将样品雾化,喷出的雾滴碰在撞击球 3 上,进一步分散成细雾。试液经雾化后,进入预混合室 8,与燃气混合,较大的雾滴凝聚后经废液管 7 排出,较细的雾滴进入燃烧器 9。常用的缝式燃烧器,缝长 100~110 mm,缝宽 0.5~0.6 mm,适用于空气-乙炔焰。气路系统是火焰原子化器的供气部分。气路系统中,用压力表、流量计来控制 and 测量气体流量,乙炔由钢瓶供给,乙炔钢瓶应远离明火,通风良好。

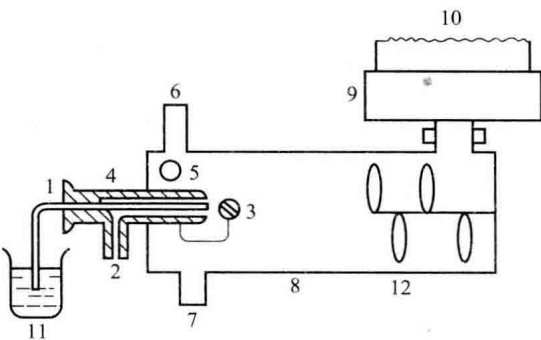


图 1-8 火焰原子化器

1—毛细管;2—空气入口;3—撞击球;4—雾化器;5—空气补充口;6—燃气入口;7—废液管;
8—预混合室;9—燃烧器(灯头);10—火焰;11—试液;12—扰流器

(3) 光学系统 图 1-9 为原子吸收分光光度计光路图。

外光路系统使空心阴极灯发出的共振线正确通过燃烧器上方的被测样品的原子蒸气,再射到分光系统(单色器)的狭缝上。分光系统 4 由光栅、反射镜和狭缝组成。分光系统的作用是将待测元素的共振线与邻近的谱线分开。通常是根据谱线结构和待测元素的共振线附近是否有干扰线来决定单色器的狭缝宽度。例如,若待测元素光谱比较复杂(如铁族元素、稀土元素等)或有连续背景的,则狭缝宽度宜小;若待测元素的谱线简单,共振线附近没有干扰线(如碱金属和