

# 基础化学实验大全

V

## 仪器分析和化学分析

[日] 赤堀四郎 木村健二郎 主编



科学普及出版社

基础化学实验大全 V

# 仪器分析和化学分析

〔日〕赤堀四郎 木村健二郎 主编

吴 祺 译

科学普及出版社

## 内 容 提 要

本书介绍了部分化学分析内容,并涉及了仪器分析各个方面:既介绍了滴定、比色、色谱、离子交换以及电导、电解、电位、极谱等基础或经典的分析方法及原理,又介绍了质谱、红外光谱、X衍射、核磁共振、电子自旋共振、磁矩和磁化率测定等近现代仪器的分析原理及应用,还介绍了分子蒸馏、超离心、放射分析等新方法。不仅国内无同类书,国际上也可谓无先例。

读者对象:与化学、化工有关的工厂、研究单位、学校的业务人员均离不开它。由于这套工具书寿命长,可供经常查阅使用,是各类图书馆或资料室的必备资料。

(京)新登字 026 号

化学实验事典

赤堀四郎 木村健二郎 監修

講談社 1973

基础化学实验大全 V

仪器分析和化学分析

[日] 赤堀四郎 木村健二郎 主编

吴 祺 译

封面设计:马明扬

技术设计:郑爱华

\*

科学普及出版社出版(北京海淀区白石桥路32号)  
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售  
河北省永清县印刷厂印刷

\*

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 8.625 字数: 288千字

1992年8月第1版 1992年8月第1次印刷

印数: 1-2600册 定价: 8.20元

ISBN 7-110-02339-7/G·627

## 出版说明

1968年日本讲谈社出版了举世瞩目的《化学实验事典》，1973年改订再版。这本大型化学实验手册的问世，是世界化学界的一件大事。参加编写的计有二百三十多位在日本享有盛誉的化学教授、博士和著名中学化学教师。编录的实验项目卡片数量巨大，不仅充分重视日本国内各种文献资料，还全面收集了包括英、美、苏在内的国外各种典籍及专刊资料。其内容之丰富，材料之全面，几乎是没有先例的。

化学是一门实验科学。化学实验在我国正日益受到各方重视。遗憾的是我国实验书不多，尽管翻译出版此书不容易，我们还是竭力把她翻译出来，以满足我国读者需要。原书约一百五十万字，共分六篇：Ⅰ实验基础，Ⅱ无机化学（非金属），Ⅲ无机化学（金属），Ⅳ物理化学，Ⅴ有机化学，Ⅵ特论。我社先把她分五册出版（Ⅱ、Ⅲ合并为一册），然后再酌情出版精装合订本，书名定为《基础化学实验大全》。

本书所叙各类实验除了详细介绍实验目的、原理、准备、方法及注意事项、参考文献等外，还标明了何类实验（高或初中学生实验，高或教师实验，高或初中课外小组活动）。

本书内容丰富，特别适合中学与大学的化学教学使用，对从事化学与化工专业的科研人员和化工厂的实验人员也有不同程度的参考价值。

## 中 译 本 序

《化学实验事典》日本初版于1968年，是继《物理实验事典》之后，根据各方面特别是教育界的要求，作为中学化学教育资料而编写的。1973年由于日本学习指导要点发生大幅度变化，故日本讲谈社又委托赤堀四郎、本村健二郎先生组织了有关人士重新修订。

全书根据一般教育程序分为实验基础、无机化学（非金属、金属）、物理化学、有机化学、仪器分析和化学分析五部分。各实验都有指导性说明，包括目的、原理、准备、方法及注意事项、参考文献等。对一些难做的实验还作了更详细的介绍，列出了实验结果及计算举例等。为了对不同实验有所区分，对各种实验按对象给予以下标记：

H——适合于高中学生实验

HC——适合于高中课外小组活动

HT——适合于高中教师实验

S——适合于初中学生实验

SC——适合于初中课外小组活动

ST——适合于初中教师实验

我们在翻译时，对原文疏漏做了修订和补充，其中有些已在页末注明。不妥之处请读者不吝指正。

## 原版发行词

《化学实验事典》是前几年本社所出版的《物理实验事典》的姐妹编，它与去年尚未完成的《化学实验图鉴》一样都是高、初中化学教育参考资料。

自从《物理实验事典》出版以后，各方面、特别是教育界对《化学实验事典》的出版寄予很多要求及希望。本社为了响应这种呼声，立即与我国最高权威赤堀二郎及木村健二郎两位先生商谈，在他们两位同意出任本书主编后，就着手进行编辑出版。

本书的编辑方针是主编及各位编辑人员根据以下原则经多次商谈而定。即不仅要全面收集包括英、美、苏在内的国外各种大全、书籍及专刊上所发表的文献，而且对日本府、县各研究会所公开发表的文献也要予以充分重视，同时还增加有关教师的新近研究。将这些材料经慎重审议，去粗存精后，并加以整理及仔细增补。所以本典范是集所有这方面知识之大成，并最终成为目前这一版本。

确立了上述方针以后，就分阶段进行编辑，到目前已经全部完成，当然这是由于二百多位具有丰富学识及多年经验的执笔者长期不懈、辛勤努力的结果，他们在各个阶段克服了无数大小不同的困难，这种努力，最终换得了国外几乎没有先例的本书的丰富内容。

这种辛勤劳动的结晶，如果能在实际教育事业中广泛用作化学实验的指南，进而能对科学教育带来某些贡献的话，那就使我感到十分欣慰。

本书的出版是得到各个方面大力协助的结果，特别是得到了日本许多大学、都、道、府、县教育委员会及理科教育中心各当局的支持，他们在推荐执笔者、提供资料等方面给予各种有利的帮助。由于提供了这些方便，使得执笔者遍及全国各地，他们所研究的学科广泛涉及本典范所包括的所有领域，为此每个执笔者得以分别选择自己认为是最拿手的项目，在充分运用资料的情况下进行编写。借此机会，对给予协助的有关当局表示深切的谢意。

讲谈社社长 野间省一

1968年2月

# 目 录

<b>第一章 络合滴定法</b> .....	1
一、络合滴定法原理 .....	1
(一) 什么是螯合物 .....	1
(二) 螯合物的形成及其稳定性 .....	1
(三) 络合滴定 .....	2
二、络合滴定法实验示例 .....	4
(一) EDTA 的标定 .....	4
(二) 应用络合滴定法测定水的硬度 .....	7
<b>第二章 色谱法</b> .....	9
一、柱色谱法 .....	9
(一) 色谱法的原理 .....	9
(二) 柱色谱法实验示例 .....	10
1. 应用柱色谱法提取叶绿素 .....	10
2. 用柱色谱法分离蓝、红墨水混合液 .....	12
3. 用粉笔分离苜蓿中的叶绿素 .....	13
二、纸色谱法 .....	14
(一) 纸色谱法 .....	14
1. 滤纸 .....	15
2. 点样方法 .....	15
3. 展开溶剂 .....	16
4. 展开 .....	16
5. 检测 .....	18
6. 判断 .....	19
(二) 应用纸色谱法分离 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ .....	19
(三) 应用纸色谱法进行合金及矿石的定性分析(A) .....	22
(四) 应用纸色谱法进行合金及矿石的定性分析(B) .....	31

(五) 应用纸色谱法进行酚类的分离和鉴定 ..... 35

(六) 应用纸色谱法分离氨基酸 ..... 38

(七) 应用环形色谱法进行分离及鉴定  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  ..... 41

(八) 应用环形色谱分离染料 ..... 45

(九) 应用纸色谱法分离菠菜中的色素 ..... 46

(十) 食品及玩具中有毒染料的研究 ..... 47

**三、薄层色谱法** ..... 54

(一) 薄层色谱法 T.L.C. .... 54

(二) T.L.C. 实验 示例 ..... 59

1. 使用  $20 \times 20$  厘米或  $20 \times 5$  厘米的薄层板时 ..... 59

2. 使用载玻璃片时 ..... 59

(三) 应用纤维素的薄层色谱法 ..... 67

**第三章 离子交换法** ..... 79

**一、离子交换法的基本原理及基本操作** ..... 79

(一) 离子交换树脂 ..... 79

1. 离子交换树脂的种类 ..... 79

2. 离子的吸附性 ..... 80

(二) 离子交换法的基本操作 ..... 81

1. 装柱方法 ..... 81

2. 使用交换柱的注意事项 ..... 82

3. 交换柱的预处理、再生和洗涤 ..... 83

4. 离子交换色谱法 ..... 84

**二、离子交换法实验示例** ..... 86

(一) 交换容量的测定 ..... 86

(二) 应用离子交换法测定总盐浓度 ..... 87

(三) 应用阳离子交换树脂分离镉离子与铜离子 ..... 89

(四) 应用阴离子交换树脂分离  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  ..... 92

(五) 应用阴离子交换色谱法分离、测定  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  ..... 93

(六)  $\text{Cu}^{2+}$  的浓缩,  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的分离 ..... 96

**第四章 气体分析** ..... 100

一、气体分析的特征和种类 ..... 100

二、化学法气体分析 ..... 101



三、气体分析实验示例 .....	101
(一) 应用亨佩耳装置进行燃料气分析 .....	101
1. 燃料气分析 .....	101
(二) 应用奥氏装置进行气体分析 .....	106
<b>第五章 光学分析法</b> .....	<b>112</b>
<b>一、比色分析</b> .....	<b>112</b>
(一) 比色分析的原理 .....	112
1. 溶液的颜色与光 .....	112
2. 什么是比色分析 .....	112
3. 光的吸收定律 .....	113
4. 关于标准曲线 .....	113
(二) 比色法的种类及比色仪器 .....	114
(三) 比色分析的实例 .....	117
1. 铜的比色测定 .....	117
2. 铁的比色测定 .....	117
3. 微量氯离子的比色测定 .....	118
4. $\text{MnO}_4^-$ 的吸收曲线及标准曲线的绘制 .....	119
5. 菠菜中铁的测定 .....	121
<b>二、紫外吸收光谱</b> .....	<b>122</b>
(一) 紫外吸收光谱 .....	122
(二) 实例 .....	123
<b>三、红外吸收光谱</b> .....	<b>128</b>
(一) 红外吸收光谱 .....	128
(二) 实例 .....	129
<b>四、发射光谱分析</b> .....	<b>137</b>
(一) 发射光谱分析 .....	137
(二) 发射光谱分析的原理 .....	138
(三) 发射光谱分析的方法 .....	139
1. 发光方法 .....	139
2. 分光方法 .....	140
3. 光度学 .....	140
(四) 实例 .....	141
1. 应用直视分光镜观测谱线 .....	141

2. 应用中型光谱仪进行发射光谱定性分析 .....	142
<b>五、火焰光度分析 .....</b>	<b>143</b>
(一) 火焰(分光)光度分析 .....	143
(二) 火焰光度分析的原理和方法 .....	144
(三) 实例: 钠标准曲线的绘制 .....	145
1. 试样 .....	145
2. 测定 .....	145
<b>六、原子吸收分析 .....</b>	<b>149</b>
(一) 原子吸收分析 .....	146
(二) 实验示例: 水泥中镁的测定 .....	146
1. 试剂 .....	146
2. 标准曲线的绘制 .....	147
3. 试样分析 .....	148
<b>七、应用偏振光的分析法 .....</b>	<b>149</b>
(一) 偏振光及其在化学上的应用 .....	149
1. 什么是偏振光 .....	149
2. 偏振光与旋光性物质 .....	149
(二) 旋光度的测定 .....	150
1. 旋光度 .....	150
2. 旋光仪 .....	151
(三) 旋光度测定的实例: 确定蔗糖溶液的比旋光度 .....	152
(四) 旋光色散和圆偏光二色性 .....	152
<b>八、应用X射线的分析法 .....</b>	<b>155</b>
(一) 应用X射线的分析法 .....	155
(二) X射线发生装置及其使用上的注意事项 .....	159
(三) 应用X射线进行实验的各种方法 .....	157
1. 晶体分析 .....	157
2. X射线粉末法 .....	157
3. X射线荧光元素分析 .....	159
<b>第六章 电分析法 .....</b>	<b>161</b>
<b>一、电位分析法及其应用 .....</b>	<b>161</b>
(一) 电位分析法及电位计的结构 .....	161
(二) 标准电极电位的测定 .....	163

(三) 难溶性盐类溶度积的测定 .....	166
(四) 电位滴定 (氧化还原滴定) .....	168
二、电导滴定法 .....	171
(一) 电导滴定法 .....	171
(二) 实例 1: 盐酸与氢氧化钠的中和滴定 .....	176
(三) 实例 2: 应用沃德 (Warder) 法同时测定氢氧化钠和 碳酸钠混合物 .....	177
三、电解分析法 .....	178
(一) 电解分析法 .....	178
(二) 实例: 铜的电解测定 .....	181
四、极谱分析法 .....	183
(一) 极谱分析法 .....	183
1. 极谱分析法的原理 .....	183
2. 器具及药品 .....	185
(二) 实例 .....	186
1. Pb(II) 的极谱分析法 .....	186
2. 测定 Cu(II)、Pb(II)、Cd(II)、Zn(II) 混合体系的极谱 .....	186
3. 实验结果整理 .....	187
<b>第七章 其它近代仪器分析方法 .....</b>	<b>188</b>
一、磁化率和磁矩 .....	188
(一) 磁性和电子结构 .....	188
(二) 磁矩的测定法 .....	190
(三) 实例: 应用古埃法确定硫酸铜和铬明矾晶体的磁化率 以及 Cr(III)、Cu(II) 的磁矩 .....	191
(四) 盐类试样磁化率的测定 .....	193
(五) 磁化率及磁矩计算举例 .....	193
二、电子自旋共振 (ESR) .....	195
(一) 电子自旋共振 .....	195
(二) 实例 .....	198
1. 苯负离子 .....	198
2. 铜(II)螯合物 .....	200
三、核磁共振波谱法 (NMR) .....	200

(一) 核磁共振波谱法	200
(二) 实例	201
四、质谱分析法	204
(一) 质谱分析法的原理	204
(二) 质谱分析的应用	206
1. 同位素分析及其对原子量的研究	206
2. 在气体分析上的应用	207
3. 在物理化学研究上的应用	208
<b>第八章 新的分离分析方法</b>	209
一、溶剂萃取	209
(一) 溶剂萃取	209
(二) 溶剂萃取分离法实例	209
1. 液相-液相萃取	209
2. 固相-液相萃取	210
(三) 溶剂萃取在分析化学上的应用	210
1. 萃取比色法	210
2. 共存干扰物质的萃取	210
3. 放射化学上的应用	211
4. 其它	212
二、超离心法	212
(一) 超离心法	212
(二) 分析用超离心机的构造	212
1. 传动部分及转子	212
2. 光学系统	214
3. 附属装置	214
三、分子蒸馏	219
(一) 分子蒸馏	219
(二) 实例	223
四、气相色谱法	223
五、纸电泳法	226
(一) 纸电泳法	226
(二) 实验示例	230
1. 应用简易法的实验示例	230

2. 采用研究用仪器的实验示例	231
3. 用滤纸以外材料作为支撑物的电泳法	233
<b>第九章 其它分析法和鉴定法</b>	<b>236</b>
<b>一、微量分析</b>	<b>236</b>
(一) 微量分析	236
(二) 应用固体试剂进行的微量化学实验	238
<b>二、放射能</b>	<b>241</b>
(一) 放射线的种类和放射能测定法	241
(二) 放射性在化学上的应用	243
(三) 放射化分析	245
(四) 辐射化学	245
<b>三、热分析</b>	<b>246</b>
(一) 热分析	246
(二) 加热曲线和冷却曲线	246
(三) 加热失重曲线	247
(四) 示差热分析	249
(五) 热量测定	251
<b>第十章 投影实验法</b>	<b>252</b>
<b>一、投影实验法原理</b>	<b>252</b>
(一) 投影实验法的目的	252
(二) TOPS 投影仪	252
(三) OHP 投影仪	253
(四) 实验方法和实验器具	254
<b>二、投影实验示例</b>	<b>254</b>
(一) 中和及指示剂变色	254
(二) 氧化-还原反应	256
(三) 伏特电池的原理	258
(四) 法拉第常数的测定	259

# 第一章 络合滴定法

## 一、络合滴定法原理

### (一) 什么是螯合物

金属离子位于水溶液中时，可以和给电子的分子及离子结合，这时生成的离子称络离子，具有这种连结的化合物，广义地称配位化合物。

例如，铝离子能结合6个水分子存在于水溶液中；同样，在氨的碱性溶液中的铜离子能与4个氨分子以配位形式结合（图5.1.1）。但乙二胺（ $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ）的分子中，却有2个能与金属配位的原子（N）能形成图5.1.2所示的配位化合物。

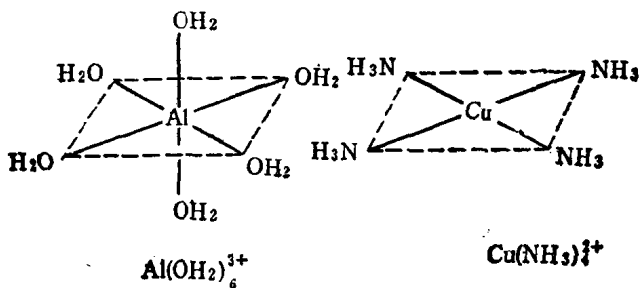


图 5.1.1

因此，把这种具有2个配位原子的物质称2齿配位体，EDTA（乙二胺四乙酸）类化合物能起6齿配位体的作用（图5.1.3）。

通常把2齿及2齿以上的配位体称为螯合剂。螯合剂可以比作螃蟹的螯，它能钳住金属原子。由螯合剂结合成的络合物称螯合物。

### (二) 螯合物的形成及其稳定性

2齿及3齿配位体与金属络合时的稳定性，远远大于单齿配位体与金属

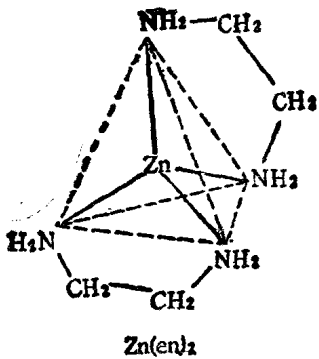


图 5.1.2

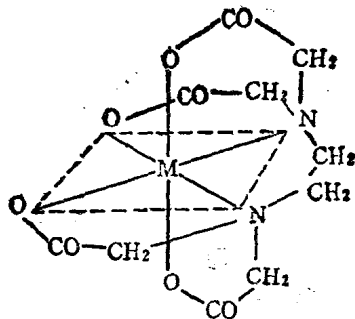
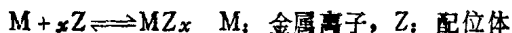


图 5.1.3

形成的络合物。

形成螯合物的反应如下式所示（为了简化起见，略去 M、Z、MZ 等的电荷——译者）：



$$K = \frac{[MZ_x]}{[M][Z]^x} \quad (2-1)$$

K 在这里虽然是平衡常数，但也是生成螯合物的形成常数，或称稳定常数。下表列出几种配位体与  $Zn^{2+}$  的稳定常数：

配位体	稳定常数 $\log K$
1 齿 $NH_3$	2.2, 2.3, 2.3, 2.0
2 齿 en	5.9, 5.0
6 齿 EDTA	16.50

en: 乙二胺。

### (三) 络合滴定

由施瓦岑巴赫 (G. Schwarzenbach) 等人所发展的络合滴定法，是用能与金属离子形成稳定水溶性螯合物的物质来定量金属离子的方法。

其 (2-1) 式中， $x = 1$ ，即 M 与 Z 按 1:1 摩尔比反应时，以 0.1M 螯合剂溶液滴定 0.1M 金属离子溶液，则反应终点时螯合物的浓度为 0.05M。为

为了使滴定分析成为可能，发生离解的 MZ 就不能大于 0.1%，终点时 M 或 Z 的浓度必须小于  $5 \times 10^{-5}$ 。因此：

$$K \approx \frac{5 \times 10^{-2}}{(5 \times 10^{-5})^2} = 2 \times 10^7$$

如果滴定时使用 0.05M 或 0.01M 溶液，稳定常数至少应在  $10^8$  以上。酸碱滴定所以能够进行，是因为水的离子积  $[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ ，即由于水的稳定性很大，故终点时氢离子浓度能产生突跃，当使用指示这种突跃的酸碱指示剂时，就可以进行滴定。

用 0.01M 螯合剂溶液，滴定 0.01M 金属离子溶液时的滴定曲线和生成螯合物的稳定常数之间的关系如图 5.1.4 所示。pM 与 pH 相似，定义为， $pM = -\log[M]$ 。图 5.1.5 是酸碱滴定与  $Mg^{2+}$  用 EDTA 滴定时的对比图。

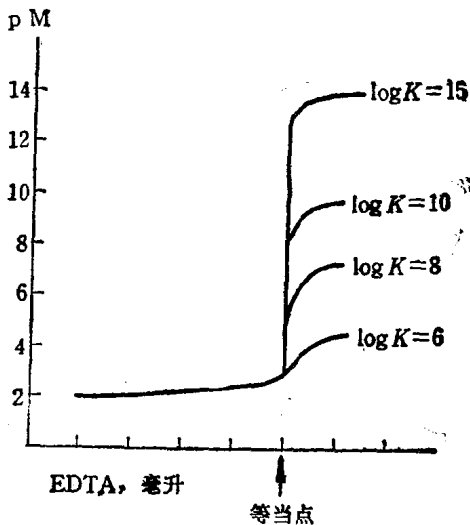
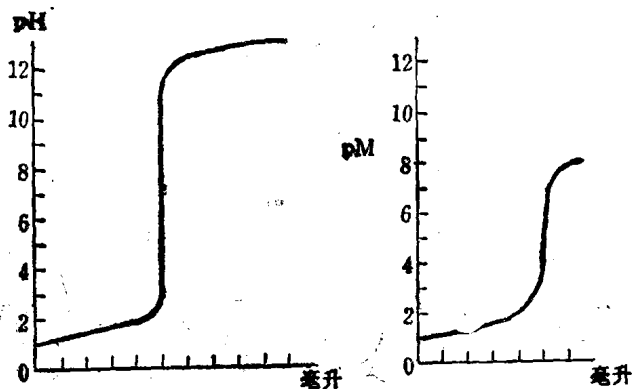


图 5.1.4

为了指示络合滴定终点时 pM 的突跃，需选用适当的金属指示剂。常用的金属指示剂有 EBT（铬黑 T）、XO（二甲酚橙）、PAN（吡啶偶氮萘酚）等。它们不但是—种螯合剂，也是—种酸碱指示剂。当它们与金属离子形成螯合物时，会产生特有的颜色，因而使用金属指示剂时，必须考虑它们以及滴定剂与金属离子的稳定常数之间的关系。此外，使用 EDTA





用0.1N氢氧化钠溶液滴定  
0.1N盐酸时的曲线

用0.1M EDTA滴定0.1M  
氯化镁溶液时 pM 的变化

图 5.1.5

等氨基多元酸时，随着溶液 pH 的不同，形成螯合物的稳定性也不同，所以应当特别注意调节溶液的 pH 值。

应当指出，络合滴定的特点是2~4价金属离子与螯合剂之间基本上按1:1的摩尔比进行反应，它不同于通常化学反应中的当量关系。

下面列出 EDTA 与几种金属离子螯合时的稳定常数  $\log K_s$

$Al^{3+}$	16.13	$Fe^{3+}$	25.1
$Ca^{2+}$	10.70	$Hg^{2+}$	8.69
$Zn^{2+}$	16.50	$Mn^{2+}$	14.04

【参考文献】

《キレート滴定法》上野景平 南江堂

## 二、络合滴定法实验示例

### (一) EDTA 的标定

【目的】 配制 EDTA 溶液，准确确定其浓度（滴定度）。(HC)

【原理】 如络合滴定法原理中所述，EDTA 能与金属离子进行定量反应，故使用高纯度金属或金属化合物为基准物质，通过滴定即可准确