

基础化学实验教学示范中心建设系列教材

方志杰 主编

大学化学实验 3

测试实验与技术

王风云 主编

 化学工业出版社

基础化学实验教学示范中心建设系列教材

方志杰 主编

大学化学实验 3

测试实验与技术

王风云 主编



化学工业出版社

·北京·

《基础化学实验教学示范中心建设系列教材》是南京理工大学、南通大学、南京理工大学泰州科技学院等几家院校大学化学实验教学改革的成果。经过十几年不断的探索、教学实践的检验和完善,也参考了其他院校基础化学实验课程改革的经验。该系列教材将基础化学实验分成四个分册:基础知识与技能、合成实验与技术、测试实验与技术、综合与设计性实验。本书是第三分册。

《大学化学实验3 测试实验与技术》内容共分9章,包括仪器性能评价实验,物质的含量、基本物性、热力学性质、动力学参数、电化学性能、界面性能和结构性质的测定实验。对测试实验中常用仪器的原理、作用与操作方法进行了简单介绍,附录中列出了常用实验数据与物性常数,供读者使用时查阅。

本书内容广泛、实用,可作为化学、化工、环境、材料、生物、制药、冶金、轻工等专业学生的实验教材,也可供从事化学实验教学和科学研究的相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学实验3 测试实验与技术/王风云主编.
北京:化学工业出版社,2007.9
(基础化学实验教学示范中心建设系列教材)
ISBN 978-7-122-00995-1

I. 大… II. 王… 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(2007)第128629号

责任编辑:刘俊之
责任校对:顾淑云

文字编辑:向东
装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张12¼ 字数322千字 2007年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:19.80元

版权所有 违者必究

前 言

为实施“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革”计划，拓宽基础，淡化专业，注重知识、能力和素质的综合协调发展，培养面向 21 世纪的创新型人才，以基础化学实验教学示范中心建设为契机，我们对原有的实验课程教学模式进行了较大的调整改革，对基础化学实验内容进行了整合、优化与更新，将实验课由原来依附于理论课开设变成独立设课，由原来按二级或三级学科内容开设变为分层次开设，将基础化学实验作为一个以能力培养为目标的整体来考虑。从培养技能的基本操作性实验，到培养分析解决问题能力的有关原理、性质、合成、表征等方面的一般实验，进而到重点培养综合思维和创新能力的综合与设计探索性实验，分层次展开。希望进一步强化大学生的自我获取知识的能力，在巩固其扎实的基础知识和基本技能的基础上，更有利于培养学生的动手能力和创新能力。据此，我们编写了基础化学实验教学示范中心建设系列教材，由方志杰主编。该系列教材共分 4 册，分别为《大学化学实验 1 基础知识与技能》、《大学化学实验 2 合成实验与技术》、《大学化学实验 3 测试实验与技术》和《大学化学实验 4 综合与设计性实验》。

本书为该系列教材第三分册。随着科学技术的发展，新的测试仪器和新的测试方法不断出现，了解和掌握这些仪器的工作原理、使用方法和数据处理步骤是现代理工科大学生的基本任务。为此，本册教材以经典化学实验中的仪器分析实验和物理化学实验为基础，分仪器性能评价、物质的含量测定、基本物性的测定、热力学性质的测定、动力学参数的测定、电化学性能的测定、表面性质的测定和结构性质的测定等八个专题，选编了 60 个实验。在实验内容的选取中，我们力求在仪器的类型、测定的原理和数据处理方法等方面的全面和均衡，尽可能保证学生通过有限数量的实践获得尽量多的知识。对测试实验与技术中常用仪器的原理、作用与操作方法等进行了简单介绍，最后在附录中还列出了常用实验数据与物质性质常数。

本册由王风云任主编，金瑞娣和张常山任副主编。实验 1.1、1.3、2.2、2.7、2.9、2.11、6.6 和 8.5 由田澍负责编写；实验 3.3、3.6、3.7、3.10、4.1、4.2、6.1、6.8、6.9 和 7.1 由金瑞娣、张跃华负责编写；实验 1.2、1.5、2.4、2.6、6.3、6.4、6.5 和 6.7 由姬俊梅、王双负责编写；实验 1.4、2.1、2.3、2.8、2.10、2.12、4.6 和 8.4 由罗元香、徐皖育和程广斌负责编写；实验 3.1、3.4、3.5、3.8、3.9、4.4、5.1~5.7、8.1 和 8.6 由张常山、王大雁、吴志清负责编写；实验 2.5、3.2、4.3、4.5、6.2、7.2~7.5、8.2 和 8.3 由王风云负责编写；第 9 章和附录由张跃华、王风云负责编写。南京理工大学工业化学研究所的硕士研究生支微、陆丽娟和边晖在本册的编写过程中做了大量文字录入和校对工作。

本书的出版得到南京理工大学教务处、化工学院，南通大学，泰州科技学院等单位的大力支持，还得益于化学工业出版社编辑认真细致的工作，编者在此一并致以衷心的感谢。同时还要感谢书中所列参考文献的作者，以及由于疏漏尚未列出的文献作者。

限于编者水平有限，不妥之处在所难免，恳请广大师生和读者批评指正。

编 者
2007 年 7 月

目 录

第 1 章 仪器性能评价实验	1
实验 1.1 氯离子选择性电极性能的测试	1
实验 1.2 有机化合物紫外吸收曲线的测绘和应用	2
实验 1.3 气相色谱的定性和定量分析	4
实验 1.4 气相色谱填充柱的柱效测定	5
实验 1.5 邻二氮菲分光光度法测定微量铁的条件试验	7
第 2 章 物质含量的测定	10
实验 2.1 水样中铜、镉、锌的极谱分析	10
实验 2.2 环境水样中氟含量的离子选择性电极法测定	12
实验 2.3 阳极溶出伏安法测定水中的铅、镉含量	14
实验 2.4 邻二氮菲法测定微量铁	15
实验 2.5 双环己酮草酰二胺分光光度法测定水中的微量铜离子	17
实验 2.6 分光光度法测定铬和钴的混合物	19
实验 2.7 原子吸收分光光度法测定自来水中钙、镁的含量	20
实验 2.8 荧光法测定维生素片中核黄素的含量	22
实验 2.9 紫外吸收光谱法测定葱醌试样中葱醌的含量和摩尔吸收系数	24
实验 2.10 硝基甲苯异构体的气相色谱分析	25
实验 2.11 高效液相色谱法测定饮料中的咖啡因	26
实验 2.12 苯、萘、联苯的高效液相色谱分析	27
第 3 章 基本物性的测定	30
实验 3.1 纯液体饱和蒸气压的测定	30
实验 3.2 电解质溶液的黏度与密度测定	32
实验 3.3 凝固点降低法测定溶质的相对分子质量	35
实验 3.4 气态物质相对分子质量的测定	37
实验 3.5 黏度法测定高分子化合物的平均相对分子质量	39
实验 3.6 二元液相溶液气-液平衡相图的绘制	43
实验 3.7 低共熔二元体系相图的绘制	46
实验 3.8 萘-联苯体系等压相图的绘制	48
实验 3.9 苯-醋酸-水三组分体系等温相图的绘制	51
实验 3.10 沉降分析法测定碳酸钙的粒径分布	54
第 4 章 热力学性质的测定	58
实验 4.1 燃烧热的测定	58
实验 4.2 溶解热的测定	61
实验 4.3 离子选择性电极法测定水的质子离解热力学函数	65
实验 4.4 气相色谱法测定二元溶液系活度系数	67

实验 4.5	蒸气压法测定二元体系活度系数与超额热力学函数	69
实验 4.6	分光光度法测定邻二氮菲-铁(II)配合物的组成	72
第 5 章	动力学参数的测定	74
实验 5.1	蔗糖水解反应速率常数的测定	74
实验 5.2	乙酸乙酯皂化反应速率常数与活化能的测定	76
实验 5.3	丙酮碘化反应动力学参数的测定	78
实验 5.4	硫氰化铁快速配位反应速率常数的测定	80
实验 5.5	稳定流动法测定乙醇脱水反应的动力学参数	83
实验 5.6	碳的气化反应及温度对平衡常数的影响	85
实验 5.7	化学振荡反应	87
第 6 章	电化学性能的测定	91
实验 6.1	原电池电动势及其与温度关系的测定	91
实验 6.2	HCl 活度系数与 HAc 离解常数的测定	94
实验 6.3	电位法测量水溶液的 pH	96
实验 6.4	乙酸的电位滴定分析及其解离常数的测定	98
实验 6.5	重铬酸钾法电位滴定硫酸亚铁铵溶液	100
实验 6.6	玻璃电极响应斜率和溶液 pH 的测定	102
实验 6.7	H ₂ SO ₄ 和 H ₃ PO ₄ 混合酸的电位滴定	104
实验 6.8	电位-pH 曲线的测定	106
实验 6.9	溶液电导的测定及其应用	109
第 7 章	界面性质的测定	113
实验 7.1	最大气泡法测定液体的表面张力	113
实验 7.2	泡沫稳定性的研究	116
实验 7.3	硅胶的物理吸附与比表面积测定	118
实验 7.4	活性炭的化学吸附特性测定	121
实验 7.5	表面活性剂临界胶束浓度与分子截面积的测定	123
第 8 章	结构性质的测定	127
实验 8.1	溶液法测定极性分子的偶极矩	127
实验 8.2	物质摩尔折射率的测定	131
实验 8.3	磁化率的测定	133
实验 8.4	红外吸收光谱的测定及有机结构分析	136
实验 8.5	苯及其衍生物的紫外吸收光谱的测绘及溶剂效应的研究	137
实验 8.6	X 衍射法测定 NaCl 的晶体结构	139
第 9 章	常用实验仪器	143
9.1	阿贝折射仪	143
9.2	黏度计	145
9.3	pH 计	146
9.4	电导率仪	148

9.5	极谱仪	151
9.6	离子计	154
9.7	库仑分析仪	155
9.8	电位差计	156
9.9	旋光仪	158
9.10	荧光分析仪	161
9.11	红外光谱仪	162
9.12	紫外-可见分光光度计	165
9.13	原子吸收分光光度计	166
9.14	发射光谱分析仪	168
9.15	色谱仪	172
9.16	质谱仪	176
9.17	核磁共振波谱仪	178
参考文献		180
附录		181
附录 1	SI 基本单位	181
附录 2	常用的 SI 导出单位	181
附录 3	基本常数 (1986 年国际推荐值)	181
附录 4	压力单位换算表	182
附录 5	热功单位换算表	182
附录 6	电磁波谱范围	182
附录 7	不同温度下水的 ρ , p , σ , n_D , η 和 ϵ	182
附录 8	常用有机溶剂的物理常数	183
附录 9	相关有机化合物的蒸气压	184
附录 10	一些有机化合物的密度	184
附录 11	几种溶剂的冰点下降常数	185
附录 12	常压下一些二元共沸物的沸点和组成	185
附录 13	无机化合物的标准溶解热	185
附录 14	25°C 下醋酸在水溶液中的电离度和离解常数	186
附录 15	不同浓度范围内 KCl 溶液的电导率	186
附录 16	25°C 下常见标准电极电位及温度系数	186
附录 17	常见液体的黏度	187
附录 18	相关有机化合物的标准摩尔燃烧焓	187
附录 19	18~25°C 下难溶化合物在水中的溶度积	187
附录 20	相关均相反应的速率常数	187

元素周期表

第 1 章 仪器性能评价实验

现代化学离不开现代仪器。在测试技术中需要用到多种仪器设备，加深对各种相关仪器设备性能的了解是本课程的主要任务之一。

在本章中，共选列了 5 个相关实验。通过这几个实验的练习使学生能了解仪器性能评价的一般方法，为其他实验技能的掌握打下基础。

实验 1.1 氯离子选择性电极性能的测试

实验目的

- (1) 学习电位法的基本原理和操作技术。
- (2) 理解电极性能衡量指标电位选择系数的物理意义及计算方法。

实验原理

离子选择性电极是一种电化学传感器，它对特定的离子有电位响应。但任何一支离子选择性电极不可能只对某种特定离子有响应，对其他某些离子也会有响应。例如氯离子选择性电极浸入含有 Br^- 的溶液中时，也会产生膜电位。当 Cl^- 和 Br^- 共存于溶液中时，由于 Br^- 存在必然会对 Cl^- 的测定产生干扰。为了表明共存离子对电位的“贡献”，可用一个扩展的能斯特公式描述：

$$E = K - \left(2.303 \frac{RT}{nF} \right) \lg(\alpha_i + K_{ij} \alpha_j^{n/b})$$

式中， i 为被测离子； j 为干扰离子； n 和 b 分别为被测离子和干扰离子的电荷数； K_{ij} 为电位选择系数。

从上式可以看出，电位选择系数愈小，电极对被测离子的选择性愈好。

测定 K_{ij} 的方法可以用分别溶液法或混合溶液法测定，本实验采用混合溶液法测定 K_{ij} 。

混合溶液法是 i 、 j 离子共存于溶液中，实验中配制一系列含有固定活度的干扰离子和不同活度的被测离子的标准溶液，分别测量电位值 E ，绘成 $E - \lg \alpha_i$ 曲线。

曲线中直线部分 ($\alpha_i > \alpha_j$) 的能斯特方程为

$$E_1 = K_1 + \left(2.303 \frac{RT}{nF} \right) \lg \alpha_i$$

在曲线的水平部分 ($\alpha_i < \alpha_j$)，电极对 i 离子的响应可以忽略，电位值完全由 j 离子决定，则：

$$E_2 = K_2 + \left(2.303 \frac{RT}{nF} \right) \lg(K_{ij} \alpha_j^{n/b})$$

假定 $K_1 = K_2$ ，且两斜率相同，在直线的交点处 $E_1 = E_2$ ，可以得出下述公式：

$$K_{ij} = (\alpha_i / \alpha_j)^{n/b}$$

因此可以求得 K_{ij} 值，这一方法也称为固定干扰法，本实验以 Br^- 为干扰离子，测定氯离子选择电极的选择性系数 $K_{\text{Cl}^-, \text{Br}^-}$ 。

仪器与试剂

(1) 酸度计, 磁力搅拌器。

(2) 氯离子选择性电极(敏感膜由 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgCl}$ 粉末混合压片制成。它是无内参比溶液的全固态型电极, 电荷由膜内电荷数最少、半径最小的 Ag^+ 传导) 和 217 型双盐桥饱和甘汞电极。当把氯离子选择性电极浸入含有 Cl^- 溶液时, 它可将溶液中 Cl^- 活度转变成电信号。由于饱和氯化钾甘汞电极中有 Cl^- 存在, 电极内的 Cl^- 可通过陶瓷芯多孔物质向溶液中扩散, 影响 Cl^- 的测定, 所以应该使用双盐桥饱和甘汞电极。

(3) 0.100mol/L NaCl 标准溶液。称取 1.464g 经 110°C 烘干的分析纯 NaCl 于小烧杯中, 用水溶解后, 转移至 250mL 容量瓶中, 定容至刻度, 用时再稀释。

(4) 0.100mol/L NaBr 标准溶液, 准确称取分析纯 NaBr 2.573g 于小烧杯中, 用水溶解后, 转移到 250mL 容量瓶中, 用水溶解后, 转移到 250mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 用时再稀释。

(5) 1.0mol/L KNO_3 作为离子强度调节剂, 用 HNO_3 调节 pH 在 2.5 左右。

实验步骤

(1) 按酸度计操作步骤调试仪器, 选择 -mV 键, 检查 217 型甘汞电极是否充满 KCl 溶液, 若未充满, 应补充饱和 KCl 溶液, 并排除其中的气泡。于盐桥套管中放置 KNO_3 溶液, 并用皮筋将套管连接在甘汞电极上。

(2) 将氯离子选择性电极和甘汞电极与酸度计联好(217 型饱和甘汞电极接“正”, 氯离子选择性电极接“负”, 即玻璃电极插孔), 把电极浸入蒸馏水中, 放入磁性搅拌磁子, 开动搅拌器, 将电极洗至空白电位。

(3) 准确吸取适量的氯离子标准溶液于 50mL 容量瓶中, 以配制 1.00×10^{-4} mol/L, 1.00×10^{-3} mol/L, 5.00×10^{-3} mol/L, 1.00×10^{-2} mol/L, 5.00×10^{-2} mol/L 和 1.00×10^{-1} mol/L NaCl 的系列标准溶液, 各加入 5.00mL 1.00×10^{-2} mol/L Br^- 标准溶液, 15mL 1.0mol/L KNO_3 溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。从低浓度至高浓度分别测量电位值。

数据记录及处理

以电位 E 值为纵坐标, $\lg c_{\text{Cl}^-}$ 为横坐标作图, 延长曲线中两段直线部分, 得一交点, 并从交点处求得 c_{Cl^-} 的值, 根据公式计算氯离子选择性电极对溴离子的电位选择系数。

$$K_{\text{Cl}^-, \text{Br}^-} = c_{\text{Cl}^-} / c_{\text{Br}^-}$$

思考题

- (1) 评价离子选择性电极的性能有哪些特性参数?
- (2) 本实验中为什么要选用双盐桥饱和甘汞电极?
- (3) 测定电位选择系数有哪几种方法?
- (4) 酸度计、pH 计和离子计之间有什么异同点?

实验 1.2 有机化合物紫外吸收曲线的测绘和应用

实验目的

- (1) 掌握 UV-754N 型紫外-可见分光光度计的使用。

- (2) 学习紫外吸收光谱曲线的绘制方法。
- (3) 学习利用吸收光谱曲线进行化合物鉴定和纯度检查。

实验原理

利用紫外吸收光谱定性的方法原理是：将未知试样和标准样在相同的溶剂中，配制成相同浓度，在相同条件下，分别绘制它们的紫外吸收光谱曲线，比较两者是否一致。或者将试样的吸收光谱与标准谱图（如 Sadtler 紫外光谱图）对比，若两谱图 λ_{\max} 和 ϵ_{\max} 相同，表明是同一物质。

在没有紫外吸收峰的物质中检查有高吸光系数的杂质，也是紫外吸收光谱的重要用途之一。例如，检查乙醇是否存在苯杂质，只需要测定乙醇试样在 256nm 处有没有苯吸收峰即可。因为乙醇在此波长无吸收。

仪器与试剂

(1) UV-754N 型紫外-可见分光光度计（或其他型号仪器）；1cm 石英吸收池；100mL、1000mL 容量瓶；10mL 移液管。

(2) 无水乙醇；未知芳香族化合物；乙醇试样（内含微量杂质苯）。

实验步骤

(1) 准备工作

- ① 按仪器说明书检查仪器，开机预热 20min。
- ② 检查仪器波长的正确性和 1cm 石英吸收池的成套性。

(2) 未知芳香族化合物的鉴定

① 配制未知芳香族化合物水溶液：称取未知芳香族化合物 0.1000g，用去离子水溶解后，转移入 100mL 容量瓶，稀至标线，摇匀。从中移取 10.00mL 于 1000mL 容量瓶中，稀至标线，摇匀（合适的试样浓度应通过实验来调整）。

② 去离子水作参比溶液，用 1cm 石英吸收池，在 200~360nm 范围测绘吸收光谱曲线。

(3) 乙醇中杂质苯的检查

用 1cm 石英吸收池，以纯乙醇作参比溶液，在 200~280nm 波长范围内测定乙醇试样的吸收曲线。

数据记录及处理

(1) 绘制并记录未知芳香族化合物的吸收光谱曲线和实验条件；确定峰值波长，计算峰值波长处 $A_{1\text{cm}, 1\%}$ 值（指吸光物质的质量浓度为 10g/L 的溶液，在 1cm 厚的吸收池中测得的吸光度）和摩尔吸光系数，与标准谱图比较，确定化合物名称。

(2) 绘制乙醇试样的吸收光谱曲线，记录实验条件，根据吸收光谱曲线确定是否有苯吸收峰，峰值波长是多少。

波长 λ/nm	
吸光度 A	
波长 λ/nm	
吸光度 A	

思考题

- (1) 实验过程中，试样溶液浓度大小是否对测量有影响？如果有，应如何调节？

(2) 如果试样是非水溶性的, 则应如何进行鉴定, 请设计出简要的实验方案。

注意事项

- (1) 实验中所用的试剂应该经提纯处理。
- (2) 石英吸收池每换一种溶液或溶剂都必须清洗干净, 并用被测溶液或参比液荡洗三次。

实验 1.3 气相色谱的定性和定量分析

实验目的

- (1) 了解气相色谱仪的基本结构和工作原理。
- (2) 学习计算色谱峰的分辨率。
- (3) 熟练掌握根据保留值、用已知物对照定性的分析方法。
- (4) 学习用归一化法定量测定混合物各组分的含量。

实验原理

对一个混合试样成功地分离, 是气相色谱法完成定性及定量分析的前提和基础。衡量一对色谱峰分离的程度可用分离度表示:

$$R = 2(t_{R,2} - t_{R,1}) / (Y_1 + Y_2)$$

式中, $t_{R,2}$, Y_2 和 $t_{R,1}$, Y_1 分别是两个组分的保留时间和峰底宽, 如图 1.3.1 所示。

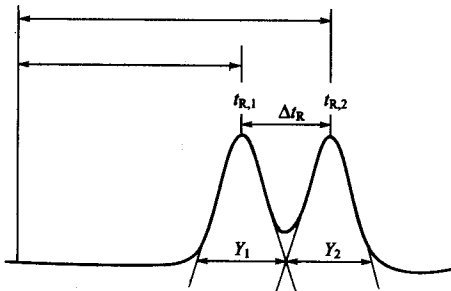


图 1.3.1 测量 t_R 和分离度

当 $R=1.5$ 时, 两峰完全分离; 当 $R=1.0$ 时, 两峰 98% 分离。在实际应用中, $R=1.0$ 一般可以满足分离分析的需要。

用色谱法进行定性分析的任务是确定色谱图上每一个峰所代表的物质。在色谱条件一定时, 任何一种物质都有确定的保留值、保留时间、保留体积、保留指数及相对保留值等保留参数。因此, 在相同的色谱操作条件下, 通过比较已知纯样和未知物的保留参数或在固定相上的位置, 即可确定未知物为何种物质。

当拥有待测组分的纯样时, 用与已知物对照进行定性分析极为简单。实验时, 可采用单柱比较法、峰高加入法或双柱比较法等。

根据不同的情况, 可选用不同的定量方法。归一化法是将样品中所有组分含量之和按 100% 计算, 以它们相应的响应信号 (如峰高、峰面积等) 为定量参数, 通过下式计算各组分的质量分数:

$$w_i = \frac{m_i}{m(\text{总})} \times 100\% = \frac{f_{is}^A A_i}{f_{1s}^A A_1 + f_{2s}^A A_2 + \dots + f_{ns}^A A_n} \times 100\% = \frac{f_{is}^A A_i}{\sum_{k=1}^n f_{ks}^A A_k} \times 100\%$$

该法简便、准确。当操作条件变化时, 对分析结果影响较小, 常用于常量分析, 尤其适于进样量少而体积不易准确测量的液体试样。但采用本法进行定量分析时, 要求试样中各组分均能产生可测量的色谱峰。

仪器与试剂

(1) 气相色谱仪(热导池检测器);带减压阀的氢气钢瓶;秒表;10 μ L, 100 μ L注射器;带磨口试管若干;色谱柱: ϕ 2mm \times 2m, 6201载体上涂有邻苯二甲酸二壬酯[100:(10~15)]固定液。

(2) 正己烷、环己烷、苯、甲苯(均为A.R.);未知的混合试样。

实验步骤

(1) 认真阅读气相色谱仪操作说明。

(2) 在教师指导下,按照下列色谱条件设定色谱仪。柱温:85~95 $^{\circ}$ C;检测器温度:120 $^{\circ}$ C;汽化室温度:120 $^{\circ}$ C;载气流速:30~40mL/min。

(3) 准确配制正己烷:环己烷:苯:甲苯=1:1:1.5:2.5(质量比)的标准混合溶液,以备测量校正因子。

(4) 在低纸速下(如1cm/min),进未知混合试样约1.4~2.0 μ L和空气20~40 μ L,各2~3次,记录色谱图上各峰的保留时间 t_R 和死时间 t_M 。

(5) 分别注射正己烷、苯、环己烷、甲苯等纯试剂0.2 μ L,各2~3次,记录色谱图上各峰的保留时间 t_R 。

(6) 将记录仪纸速调快(如6cm/min),每次进1.4~2.0 μ L已配制好的标准混合溶液2~3次,记录色谱图及各峰的保留时间 t_R 。

(7) 在与操作(6)完全相同的条件下,每次进1.4~1.6 μ L未知混合试样2~3次,记录色谱图及各峰的保留时间 t_R 。

数据记录及处理

(1) 用步骤(6)所得数据,计算前3个峰中,每两个峰间的分辨率。

(2) 比较步骤(4)和(5)所得色谱图及保留时间,指出未知混合试样中各色谱峰对应的物质。

(3) 用步骤(6)所得数据,以苯为基准物质,计算各组分的质量校正因子。

(4) 用步骤(7)所得色谱图,计算未知混合试样中各组分的质量分数。

思考题

(1) 本实验中,进样量是否需要非常准确?为什么?

(2) 将测得的质量校正因子与文献值比较,并说明产生差异的原因。

(3) 试说明3种不同单位校正因子的关系和联系。

(4) 试根据混合试样各组分及固定液的性质,解释各组分的流出顺序。

实验 1.4 气相色谱填充柱的柱效测定

实验目的

(1) 了解气相色谱仪的基本结构和工作原理。

(2) 学习气相色谱仪的使用。

(3) 学习、掌握色谱柱的柱效测定方法。

实验原理

色谱柱的柱效是色谱柱的一项重要指标,可用于考察色谱柱的制备工艺的操作水平以及估计该柱对试样分离的可能性。在一定色谱条件下,色谱柱的柱效可用有效塔板数 $n_{\text{有效}}$ 及有效塔板高度 $h_{\text{有效}}$ 来表示。塔板数越多,塔板高度越小,色谱柱的分离效能越好。有效塔板数及有效塔板高度的计算公式为

$$n_{\text{有效}} = 5.54(t'_R/Y_{1/2})^2 = 16(t'_R/Y)^2$$

$$h_{\text{有效}} = L/n_{\text{有效}}$$

$$t'_R = t_R - t_M$$

式中, t_R 为组分的保留时间; t'_R 为组分的调整保留时间; t_M 为空气的保留时间(死时间); $Y_{1/2}$ 为色谱峰的半峰宽度; Y 为色谱峰的峰底宽度; L 为色谱柱的长度。

由于不同组分在固定相和流动相之间的分配系数不同,因而同一色谱柱对不同组分的柱效也不相同,所以在报告 $n_{\text{有效}}$ 时,应注明对何种组分而言。

仪器与试剂

(1) 气相色谱仪(热导检测器);填充色谱柱(固定相:SE-30;担体:硅烷化白色担体;柱内径:3mm;柱长:2m);FJ-2000 色谱工作站;50 μ L 微量进样器;2mL 注射器;载气:氮气。

(2) 正己烷、正庚烷、正辛烷均为分析纯(体积比 1:1:1)。

实验步骤

(1) 开启仪器,设定实验操作条件。按气相色谱仪器操作步骤开启仪器,设定柱温为 80 $^{\circ}$ C;汽化室温度为 150 $^{\circ}$ C;检测器温度为 110 $^{\circ}$ C;载气流量为 10~15mL/min。

(2) 开启色谱工作站,进入数据采集系统。按照色谱工作站操作步骤开启计算机,进入色谱工作站,监视基线,待仪器上的电路和气路系统达到平衡,基线平直时,即可进样,同时记录数据文件名。

(3) 测定试样的保留时间 t_R 。用微量进样器吸取 3 μ L 试液进样,记录试样色谱图文件名,重复两次。

(4) 测定死时间 t_M 。用注射器吸取 0.5mL 空气进样,记录空气色谱图文件名,重复两次。

(5) 数据记录。按照色谱工作站操作步骤进入色谱工作站数据处理系统,依次打开色谱图文件并对色谱图进行处理,同时记录下各色谱峰的保留时间和半峰宽。

(6) 实验完毕后,用乙醚抽洗微量进样器数次,并按仪器操作步骤关闭仪器及计算机。

(7) 记录实验条件:色谱柱(柱长,内径,固定相)、载气(种类,流量,柱前压)、柱温、汽化温度、检测器桥流及温度、进样量、数据文件名。

数据记录及处理

(1) 用色谱工作站数据处理系统处理空气色谱峰,并记录其保留时间,以 s 表示。

(2) 用色谱工作站数据处理系统处理样品色谱峰,并记录各峰的保留时间和半峰宽,均以 s 表示。

(3) 分别计算三个组分在该色谱柱上的有效塔板数 $n_{\text{有效}}$ 及有效塔板高度 $h_{\text{有效}}$ 。将各数

据列表表示。

思考题

- (1) 本实验测得的有效塔板数可说明什么问题?
- (2) 试比较测得的苯和甲苯的 $n_{\text{有效}}$ 值, 并说明为什么用同一根色谱柱分离不同组分时, $n_{\text{有效}}$ 不同。

实验 1.5 邻二氮菲分光光度法测定微量铁的条件试验

实验目的

- (1) 学习分光光度法测定时, 实验条件的确定方法。
- (2) 掌握可见分光光度计的使用方法。

实验原理

在可见分光光度法测定中, 通常是将被测物质与显色剂反应, 使之生成有色物质, 然后测量其吸光度, 进而求得被测物质的含量。因此, 显色反应的完全程度和吸光度的物理测量条件都影响到测定结果的准确性。

显色反应的完全程度取决于介质的酸度、显色剂的用量、反应的温度和时间等因素。在建立分析方法时, 需要通过实验确定最佳反应条件。为此, 可改变其中一个因素 (例如介质的 pH), 暂时固定其他因素, 显色后测量相应溶液的吸光度, 通过吸光度-pH 曲线确定显色反应的适宜酸度范围。其他几个影响因素的适宜值, 也可按这一方法分别确定。

本实验以邻二氮菲为显色剂, 找出测定微量铁的适宜显色条件。

仪器与试剂

(1) 722N 型紫外可见分光光度计或其他型号的分光光度计; 1cm 玻璃比色皿; 50mL, 250mL 容量瓶; 5mL, 10mL 吸量管; 25mL 吸管; 广泛 pH 试纸和不同范围的精密 pH 试纸。

(2) 10g/L 盐酸羟胺水溶液; 0.1mol/L NaOH 溶液; 0.1mol/L HCl 溶液。

(3) 铁盐标准溶液: 准确称取若干克 (自行计算) 优级纯的铁铵矾 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 于小烧杯中, 加水溶解, 加入 6mol/L HCl 溶液 5mL, 酸化后的溶液转移到 250mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 所得溶液每毫升含铁 0.100mg。然后吸取上述溶液 25.00mL 置于 250mL 容量瓶中, 加入 6mol/L HCl 溶液 5mL, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 所得溶液含铁 0.0100mg/mL。

(4) 1g/L 邻二氮菲 (又称邻菲咯啉) 水溶液: 称取 0.5g 邻二氮菲于小烧杯中, 加入 2~3mL 95% 乙醇溶液, 再用水稀释到 500mL。

(5) HOAc-NaOAc 缓冲溶液 (pH=4.6): 称取 136g 优级纯醋酸钠, 加 120mL 冰醋酸, 加水溶解后, 稀释至 500mL。

实验步骤

(1) 酸度影响。于 12 只 50mL 容量瓶中, 用吸量管各加入 0.0100mg/mL 的铁标准溶液 2.0mL, 盐酸羟胺溶液 2.5mL 和邻二氮菲溶液 5mL, 然后按下表分别加入 HCl 溶液或

大学化学实验3 测试实验与技术

NaOH 溶液，再用蒸馏水稀释到刻度，摇匀，放置 10min 后，在波长 510nm 处测定各溶液的吸光度。测定时用 3cm 比色皿，以蒸馏水作参比。并先用广泛 pH 试纸粗略测定所配制各溶液的 pH，再用精密 pH 试纸准确测定各溶液的 pH。

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
V_{HCl}/mL												
$V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$												

(2) 显色剂用量的影响。用吸量管分别加入 2.0mL 0.0100mg/mL 的铁标准溶液于 8 只 50mL 容量瓶中，分别依次加入 2.5mL 盐酸羟胺溶液，5.0mL HOAc-NaOAc 缓冲溶液和各为 0.5mL, 1.0mL, 1.5mL, 3.0mL, 5.0mL, 8.0mL, 9.0mL 和 10.0mL 的邻二氮菲溶液，用蒸馏水分别稀释至刻度，摇匀，放置 10min，以蒸馏水为参比溶液，在波长 510nm 处测定各溶液的吸光度。

(3) 显色反应时间的影响及有色溶液的稳定性。取出上述加入 5.0mL 邻二氮菲显色剂的有色溶液，记下容量瓶稀释至刻度后的时刻 ($t=0$)，立即以不含 Fe^{3+} ，但其余试剂用量完全相同的试剂空白作参比，在波长 510nm 处测量溶液的吸光度。然后依次测量放置 5min, 10min, 30min, 60min, 90min, 120min 和 150min 的溶液的吸光度，每次都取原容量瓶中的溶液测量。

数据记录及处理

(1) 将测量结果填入表。

A-酸度的影响

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH												
吸光度												

B-显色剂用量的影响

编号	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{\text{显}}/\text{mL}$								
吸光度								

C-显色反应时间的影响及有色溶液的稳定性

t/min	0	5	10	30	60	90	120	150
吸光度								

(2) 根据上列三组数据分别绘制：

- ① 吸光度-pH 曲线 (吸光度为纵坐标)；
- ② 吸光度-显色剂用量曲线 (吸光度为纵坐标)；
- ③ 吸光度-反应时间曲线 (吸光度为纵坐标)。

(3) 从所得三条曲线上确定显色反应适宜的 pH 范围、显色剂用量范围和显色时间范围。

思考题

(1) 从吸光度-pH 曲线确定显色的适宜 pH 范围时, 应根据什么原则? 如果选择不当, 对测定有何影响?

(2) 从吸光度-反应时间曲线确定适宜的显色时间范围时, 主要应考虑哪些因素? 如果时间选择过短或过长对测定有何影响?

注意事项

- (1) 分光光度计在使用前必须预热。
- (2) 保证比色皿是清洁的, 在拿放的时候应持其“毛面”。

第2章 物质含量的测定

物质含量分析是定量分析的主要内容。由于新型仪器的不断出现,使得定量分析的精度越来越高。

本章共选列了12个实验,所采用的分析仪器包括极谱仪、离子计、原子吸收分光光度计、紫外-可见分光光度计、荧光分析仪和色谱仪等。可望通过本章相关实验的训练,使学生了解和掌握采用各种分析仪器进行定量分析的原理和方法。

实验2.1 水样中铜、镉、锌的极谱分析

实验目的

- (1) 巩固极谱分析理论知识。
- (2) 学习测量波高及半波电位的方法。
- (3) 了解半波电位的意义及应用。
- (4) 运用标准曲线法进行极谱分析。

实验原理

极谱定量分析的基础是:在一定条件下,扩散电流 i_d 与被测离子浓度 c 成正比。利用这一规律,通过直接比较法、标准曲线法或标准加入法即可对被测离子进行定量测定。

本实验采用标准曲线法测定镉含量,即先配制一系列不同浓度的 Cd^{2+} 标准溶液,在一定实验条件下,分别测量其扩散电流(波高),绘制扩散电流与浓度的关系曲线(标准曲线),然后在相同条件下,测量未知试液中 Cd^{2+} 的扩散电流,即可从标准曲线上查得相应 Cd^{2+} 含量。标准曲线法适用于大批量同类试剂的分析测定。

Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子在氨性介质中生成氨配离子,在滴汞电极上被还原,得到极谱波,利用半波电位及扩散电流的增高进行定性分析。

本实验以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 为支持电解质,消除迁移电流,以明胶作极大抑制剂,用 Na_2SO_3 除去溶液中的溶解氧。

仪器与试剂

(1) 883型(或其他型号)笔录式极谱仪;滴汞电极、饱和甘汞电极;稳压电源(6V);10mL电解杯或烧杯;25mL容量瓶;5mL吸量管。

(2) $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Cd^{2+} 标准溶液; $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的三种溶液; 1 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-1 \text{ mol/L}$ NH_4Cl 溶液; 0.1 g/L 明胶;无水 Na_2SO_3 ;含 Cd^{2+} 的水样;纯 N_2 (99.99%)。

实验步骤

- (1) 调节和预热极谱仪。
- (2) Cd 、 Cu 、 Zn 极谱波观察及定性分析。