



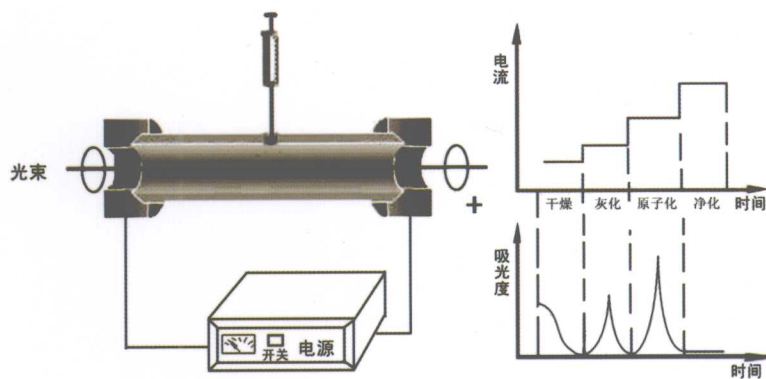
总主编 李天安



理化测试(I)

LI HUA CE SHI

本册主编 韩爱霞 彭敬东 彭秧 陈中兰 杜新贞



大学化学实验教学示范中心教材



总主编 李天安



理化测试 (I)

LI HUA CE SHI

本册主编 韩爱霞 彭敬东 彭秧 陈中兰 杜新贞

主审

(学大南西) 李天安

(学大南西) 吴学昌

(学大南西) 吴学昌

(学大南西) 吴学昌

(学大南西) 吴学昌

(学大南西) 吴学昌

(学大南西) 吴学昌

(学大南西) 吴学昌

(学大南西) 吴学昌

西南师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

理化测试(I)/李天安总主编,韩爱霞等主编. —重庆:西南师范大学出版社,2007.8
大学化学实验教学示范中心教材
ISBN 978-7-5621-3930-0

I. 理… II. 韩… III. 化学实验—高等学校—教材 IV. 0642-5
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 127105 号

理化测试(I)

总 主 编:李天安

本册主编:韩爱霞 彭敬东 彭秧 陈中兰 杜新贞

责任编辑:杨光明

整体设计:汤 立

出版、发行:西南师范大学出版社

(重庆·北碚 邮编:400715)

网址:www.xscbs.com)

印 刷:西南政法大学印刷厂

开 本:787 mm×1092 mm 1/16

印 张:17.25

字 数:380 千字

版 次:2007 年 8 月第 1 版

印 次:2007 年 8 月第 1 次

书 号:ISBN 978-7-5621-3930-0

定 价:28.00 元

大学化学实验教学示范中心教材

编委会

大学化学实验教学示范中心教材

主编 李天安 副主编 马学兵 杨武 柴雅琴 黄梓平 彭秧 彭敬东 鲍正荣

主任

李天安(西南大学)

委员(按姓氏笔画为序)

马学兵(西南大学)

杨武(西北师范大学)

柴雅琴(西南大学)

黄梓平(青海大学)

彭秧(新疆大学)

彭敬东(西南大学)

鲍正荣(西华师范大学)

西南大学出版

序

大学化学实验教学示范中心教材

本系列教材定位为：适应大学实验教学示范中心建设要求的、基于一级学科平台的、以“方法”为中心的实验教学教材。

化学作为一门实验学科，实验在教学中的作用历来都被教育界看重。正如著名的化学家戴安邦教授的名言：“实验教学是实施全面化学教育最有效的教学形式”。在此，戴教授提出了一个非常重要的看问题的思路，那就是教学过程究竟应该“教”什么？他认为，化学教学有两个方面，一方面是化学知识，而另一方面是这些知识是怎样来的，并且后者“可能是更重要的一面”。实验教学应当完成的任务正是后者。

教育部《实验教学示范中心建设标准》更明确指出，实验课程应是“适应学科特点及自身系统性和科学性的、完整的课程体系”，使学生通过实验教学，“掌握基本实验操作方法，能够正确地使用仪器设备，准确地采集实验数据。具有正确记录、处理数据和表达实验结果的能力；认真观察实验现象进行分析判断、逻辑推理、做出结论的能力；正确设计实验（选择实验方法、实验条件、仪器和试剂等），并通过查阅手册、工具书及其他信息源获得信息以解决实际问题的能力。要注重培养学生实事求是的科学态度，百折不挠的工作作风，相互协作的团队精神和勇于开拓的创新意识。”

所以，实验教学已经不是单纯的“技能”训练，而必须应对学科深化与辐

射、分化与交叉、理论与应用都呈现快速发展和融合的势头,是学生接受全面的学科、甚至科学素养培养最重要的渠道。这就是我们提出的以“方法”为中心的实验教学理念的初衷。

这里所谓的“方法”是一个广义的概念,是“方法论”的一种表述。简略地说,是指三个方面。这三个方面都从根本上突破了二级学科的局限,处处彰显创新。

* 技术方法:是技术的综合、是对于针对同一对象或需要而运用相同和不完全相同科学原理构建的各种技术的理解。教学中不可能也没必要把学科当今技术都让学生经历一遍,但是,学生应当具有根据工艺功能要求评价和选择技术的能力却是教学的基本要求。

* 思维方法:是一种设计和综合各种技术的能力。实验教学是给学生提供一个舞台,让学生针对具体课题去寻求、评价和选择解决方案。把教学内容局限在“项目”中就是对思维发展的扼杀。

* 思想方法:实验的无穷尽性使之在思想方法训练方面功能独到。这种训练促进学生发展发现命题、论证命题、设计解决方案、实施方案、评估效果并发现新的命题的逻辑能力。其中贯穿了超越本学科的学识水平和人格道德品质,是跨文理的科学素养、解决实际问题的创新潜能的形成过程。

因此,尽管本系列教材作为一个尝试,疏漏谬误在所难免,但我们愿以此抛砖引玉,奉献给学子和同仁。

是为序。

李福

2006年8月于重庆



内 容 提 要

大学化学实验教学示范中心教材

本书是适应大学实验教学示范中心建设要求的、基于一级学科平台的、以“方法”为中心的实验教学化学系列教材的第三册。

本书是在学生有一定的大学化学理论知识学习和基础实验训练的基础上开设的物质测试实验的第一部分,从内容上讲,涉及传统分析化学二级学科的常规化学分析方法和近代仪器分析方法两方面,教学基本要求是让学生树立“量”的观念。本书包括绪论和上、下两篇。绪论主要从“量”、定量分析和两类分析技术的关系进行了宏观的讨论,力求在具体方法的讨论之前读者对这些内容之间以及化学分析与物理学科之间的关系有所了解。上篇为知识与训练,分五章。第1章讨论了常规化学分析技术及其应用;第2章讨论光谱分析技术,包括原子光谱和分子光谱;第3章讨论电化学技术;第4章讨论色谱方法。第5章对复杂体系的分析思路进行了讨论,也简单地就样品分析之前的前处理作了介绍。下篇为实验项目和常用仪器介绍,分基本实验(35个)、综合实验(7个)、设计实验(7个)和8种仪器的简介。所有的实验项目都力求涉及多个知识点,避免就项目论“项目”,有利于学生触类旁通。因此,写作方式上注意有利于自学,便于发挥学生的学习主体性和培养学生自主参与和实践、创新能力。

本书可作为综合性大学、高等理工大学和高等师范院校化学化工专业本科生教材,也可供医学、农林、轻工等相关院校和专业的教学、科研人员参考。

目 录

绪论	(1)
0.1 定量分析的地位	(2)
0.2 “量”的概念	(2)
0.3 化学分析和仪器分析	(3)

上 篇

第1章 定量化学分析	(7)
1.1 定量化学分析基本原理	(7)
1.2 滴定分析	(8)
1.2.1 酸碱滴定法	(8)
1.2.2 配位滴定法	(9)
1.2.3 氧化还原滴定法	(10)
1.2.4 沉淀滴定法	(11)
1.3 重量分析法	(13)
1.3.1 重量分析法基本原理	(14)
1.3.2 重量分析法操作步骤	(16)

第2章 光谱分析	(19)
2.1 光谱分析概述	(19)
2.1.1 概述	(19)
2.1.2 光谱分析的分类、特点与应用	(21)
2.2 原子光谱分析	(24)
2.2.1 原子发射光谱法	(24)

2.2.2	原子吸收光谱法	(30)
2.2.3	原子荧光光谱法	(40)
2.3	分子光谱分析	(43)
2.3.1	概述	(43)
2.3.2	紫外-可见吸收光谱法	(46)
2.3.3	红外吸收光谱法	(50)
2.3.4	荧光和磷光光谱法	(55)
第3章	电化学分析	(60)
3.1	电位分析法	(61)
3.1.1	基本原理	(61)
3.1.2	离子选择性电极的特性参数	(64)
3.1.3	电位滴定分析	(65)
3.1.4	电位分析测量仪器	(65)
3.2	电重量分析与库仑分析法	(66)
3.2.1	电解原理	(66)
3.2.2	电重量分析法	(66)
3.2.3	库仑分析法	(66)
3.3	伏安法和极谱分析法	(67)
3.3.1	基本原理	(67)
3.3.2	直流极谱分析法	(67)
3.3.3	单扫描极谱法	(68)
3.3.4	脉冲极谱法	(69)
3.3.5	溶出伏安法	(69)
3.3.6	循环伏安法	(69)
3.3.7	伏安分析测量仪器	(70)
第4章	色谱分析	(72)
4.1	色谱分析	(73)
4.1.1	基本理论	(73)
4.1.2	色谱法的分类	(75)
4.1.3	薄层色谱	(75)
4.1.4	气相色谱法	(79)

4.1.5 高效液相色谱法	(83)
4.2 毛细管电泳	(90)
4.2.1 基本原理	(90)
4.2.2 电泳装置	(92)
4.2.3 应用前景	(92)

第5章 复杂体系的综合分析 (94)

5.1 复杂体系的综合分析程序	(94)
5.1.1 复杂体系样品分析的思路	(95)
5.1.2 复杂体系分析程序	(95)
5.2 分析试样的预处理	(102)
5.2.1 分析试液的制备	(102)
5.2.2 分析化学中的分离技术	(107)

下 篇

I 基础实验	(117)
实验一 混合指示剂法测定混合碱中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 含量	(117)
实验二 食用调味剂柠檬酸中柠檬酸含量的测定	(119)
实验三 工业甲醛含量的测定	(120)
实验四 蛋壳中碳酸钙含量的测定	(121)
实验五 铅、铋混合液中铅、铋含量的测定	(122)
实验六 配位滴定法测定铝盐或铝合金中的铝	(124)
实验七 KMnO_4 溶液的配制与标定及 H_2O_2 含量的测定	(127)
实验八 生活废水中 COD 的测定—重铬酸钾法	(129)
实验九 生理盐水氯化钠含量的测定	(132)
实验十 氯化钡中钡的含量测定	(134)
实验十一 硝酸钾中钾的测定	(136)
实验十二 电感耦合高频等离子发射光谱法测定人发中微量铜、铅、锌	(137)
实验十三 原子吸收光谱法测定铝合金中的铜、镍	(140)
实验十四 豆奶粉中铁、锌、钙的测定	(142)
实验十五 原子吸收光谱法测自来水中的钙、镁含量	(144)
实验十六 原子吸收分光光度法测定黄酒中的铜、镉含量	(146)

实验十七	双道氢化物发生原子荧光法同时测定水中的汞和砷	(149)
实验十八	邻二氮菲吸光光度法测定铁(条件试验和试样中铁含量的测定)	(152)
实验十九	紫外分光光度法测定色氨酸的含量	(155)
实验二十	紫外分光光度法测定双组分混合物	(157)
实验二一	苯甲酸红外吸收光谱的测绘—KBr 晶体压片法制样	(159)
实验二二	荧光分析法测定药品中的羟基苯甲酸异构体含量	(162)
实验二三	荧光光度法测定维生素 B ₂ 含量	(164)
实验二四	自来水样中氟含量的测定	(165)
实验二五	电位滴定法测 NaOH 溶液浓度	(168)
实验二六	库仑滴定法测 Na ₂ S ₂ O ₃ 的含量	(169)
实验二七	库仑滴定法测定维生素 C 药片中的抗坏血酸	(171)
实验二八	阴极扫描伏安法测定水中的 Cd ²⁺	(174)
实验二九	汞膜电极阳极溶出伏安法测定微量铅和镉	(176)
实验三十	循环伏安法测定电极反应参数	(178)
实验三一	镇痛药片 APC 组分的薄层分离	(181)
实验三二	醇系物的气相色谱分析	(182)
实验三三	高效液相色谱法测定废水中的苯、甲苯和萘	(184)
实验三四	饮料中食品添加剂的高效液相色谱分析	(186)
实验三五	离子色谱分析检测扑热息痛及水解产物对氨基酚	(188)
II	综合实验	(191)
综合一	碘量法测定铜合金或铜盐的铜含量	(191)
综合二	水果中维生素 C 含量的测定	(195)
综合三	水体自净程度指标—三氮的测定	(197)
综合四	库仑滴定法测定水样中微量可溶性硫酸盐	(206)
综合五	硅酸盐水泥中 SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO 含量的测定	(208)
综合六	食品中苯甲酸、山梨酸的气相色谱测定	(212)
综合七	高效液相色谱法测定桑叶中芦丁及槲皮素的含量	(214)
III	设计实验	(218)
设计一	石灰石中钙、镁总量的测定	(218)
设计二	淀粉的水解及水解液中葡萄糖含量的测定	(219)
设计三	滴定方案设计实验	(220)

设计四	植物中黄酮的提取与测定	(222)
设计五	阴极吸附溶出伏安法测定碘盐中的碘	(223)
设计六	气相色谱法测定安宫牛黄丸中的麝香酮	(225)
设计七	高效液相色谱法测定金银花中绿原酸的含量	(227)
IV	常用仪器	(229)
IV-1	TPS-7000 型 ICP-AES 单道扫描光谱仪简易操作过程	(229)
IV-2	TAS-986 火焰型原子吸收分光光度计操作步骤	(230)
IV-3	730 型双光束紫外-可见分光光度计	(232)
IV-4	7650 型双光束红外分光光度计	(233)
IV-5	傅里叶变换红外光谱仪简介	(234)
IV-6	970CRT 荧光分光光度计操作规程	(235)
IV-7	CHI832 电化学工作站操作规程	(236)
IV-8	LC-6A 型高效液相色谱简介	(237)

附 录

附录一	常见弱电解质的解离常数	(239)
附录二	常见缓冲溶液	(240)
附录三	常用酸碱指示剂	(240)
附录四	金属配合物的稳定常数	(241)
附录五	一些金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	(245)
附录六	铬黑 T 和二甲酚橙的 $\lg\alpha_{In(H)}$ 及有关常数	(246)
附录七	常用光谱分析法电磁波长表	(247)
附录八	常见光谱分析法特点	(247)
附录九	标准电极电位表(18 °C ~ 25 °C)	(249)
附录十	分析仪器的用途及应用范围	(254)
附录十一	吸附剂的含水量和活性等级关系	(255)
附录十二	气相色谱的常用固定液	(256)
附录十三	反相色谱流动相的推荐添加剂	(257)
附录十四	化学键合固定相的选择	(258)
附录十五	国家标准	(258)
附录十六	常见固体试样的分解方法	(260)

绪 论



学习目标

1. 了解定量分析的地位和作用。
2. 把握“量”的概念。掌握有效数字的运用。
3. 了解化学分析和仪器分析的关系。



学习指导

本册教学的主要内容是定量分析,包括化学分析和仪器分析。尽管学习的方法因人而异,仍然希望每一个学习者在整个定量分析的学习过程中把握以下原则:

(1)本册的教学基本目标是“量”的概念的形成。它应该自始至终贯穿于整个分析过程的每一个环节,从采样到数据处理,从分析方法的选择到量测器皿的选择。这需要学习者在整个学习过程中认真体会,逐步加深理解。

(2)虽然从传统上定位为分析化学,但不应仅仅从化学的角度学习和认识本册的内容。一个分析工作者面对着要解决的问题,必须准备运用各方面的资料 and 工具,不仅是化学的,也包括物理学的、统计学的、与样品相关学科的以及计算机技术等等。缺乏任何方面的知识都会削弱解决问题的能力。

(3)由于分析方法通常是按照最后的测定步骤来定名的,所以经常会让人错误地以为测定就是分析化学的全部课题。一定要记住,许多分析研究中,大量的工作是放在对理论根据、实验的局限性和各种测定技术应用的审查上,而取样、样品的预处理和后期的数据处理也都是整个分析过程的关键性步骤。

(4)分析化学获取的是物质信息,是以具体的实物作为其对象,只靠“纸上谈兵”解决不了任何实际问题,这是和数学的几何分析或代数分析根本不同的。实验的意义也就不言而喻了,并不是因为实验教材才谈实验的重要性。

(5)分析的过程是一个获取信息、降低系统的不确定性的过程。因此,任何一个有效分析的完成,不论结果是正或负,都应该使我们对分析对象有进一步的了解。

(6)各种分析方法的共性在绪论中作了高度抽象的提炼。学习时则应注重每种具体方法在原理、技术、仪器、适用对象和范围等方面的异同。

建议课外 2 学时。

0.1 定量分析的地位

传统上,分析化学作为化学学科的重要分支之一,曾被认为是“现代化学之母”,“人类有科技就有化学,化学从分析化学开始”。随着近一二十年的发展,“分析化学的现状和发展趋势都说明分析化学实际上不再是化学的一个分支”,“分析化学已发展到分析科学阶段”,这在分析化学界几乎已成了共识。

现代分析化学不仅早已服务于工农业生产和科学技术研究的各个领域,而且整个人类社会长期可持续发展所必须解决的资源、能源、人口、粮食、环境和医药卫生问题,无不需分析化学尽可能快速、全面和准确地提供丰富的信息和有用的数据。因此,现代分析化学是科技和经济建设的基础,是衡量科技发展和国力强弱的主要标志之一。

尽管现代分析化学能提供的数据类型愈来愈广,能说明的问题也愈来愈多、愈来愈深入,从常规的定性、定量到形态、价态,从离线的、静止的到在线的、活体的,从空间信息到时间信息无所不包,但定量分析依然是分析化学最基本和最主要的任务。因为只有正确地把握了物质的量,才能更深刻地把握物质的性质。例如,历史上正是在精确的定量研究中,拉瓦锡确定了氧气的存在,并且建立了科学的氧化燃烧理论。也正因为如此,本科阶段的分析化学教学,几乎都是以定量分析作为核心内容。

0.2 “量”的概念

定量分析来源于需要用准确可靠的测量解决或解释问题,但由于各种主、客观原因,测定结果不可能是绝对准确的。实验中的任何数据,在反映“体积”、“质量”等数量的同时,也反映着数量的精度。没有正确的“量”的概念,在整个实验过程中,对什么时候应准确操作,什么情况下可近似操作,就会心中无数。以至要么是步步小心翼翼,效率低下;要么只图速度和简单,给分析结果带来较大的误差,甚至得不到应有的数据。

单纯从定量的角度,数据自然越准确越好。然而,任何程度的准确都是有代价的,需要付出人力、物力和时间。一项分析的总目标是要快速廉价地得到确定的结果。对准确和效率的要求,是分析过程中的一对矛盾。不准确的分析结果会导致错误结论、产品报废,甚至发生事故。反之,不合理的过高要求既是浪费,又无必要。在实践中,准确和效率这对矛盾的解决,取决于对误差的要求,有时还要考虑到实际的分析条件。简单地说,在保证分析结果的准确度或精密度达到要求的前提下,分析操作应尽可能快速、简单。所以,误差是定量分析中“量”的概念的核心。只有把握住误差要求,才能在整个分析过程中知道“为什么要这样做”,才能真正学有所获。

在定量分析中,为了实现分析的总目标,首先需要正确地选择试剂用量和符合精度要求的仪器,其次是正确地记录测量数据,所有数据的量值和精度都体现在有效数字中。分析结果通常是经过一系列测量步骤之后获得的,其中每一步骤的测量误差都会反映到分析结果中去。正确地运用有效数字的计算,才能准确表达量值和误差传递的实际情况,最后才可能正确地表示分析结果。在有效数字的运算中,数字的修约应遵照国标《数值修约规则》进行。有效数字运算规则的理论依据就是误差传递理论。把握住量—有效数字—误差三者之间的关系,也就把握住了“量”的概念的精髓。

历史上非常经典的“第三位小数的胜利”的故事:19世纪末,英国物理学家 L. Rayleigh 发现分离空气所得氮气的密度是 $1.2572 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,而用化学法制备的氮气的密度是 $1.2508 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这一微小的差异,最终导致发现了氩。如果没有正确的“量”的概念,氩的发现不知要推迟多少年。事实上,在此 100 多年前,英国著名科学家卡文迪什(Cavendish H)在研究空气组成时,就已经发现把空气中当时已知的氮、氧、二氧化碳等成分除尽后,还残留少量气体,但这个现象当时并没有引起应有的重视。

定量分析中的数据处理除了有效数字的计算、分析结果的表示外,还包括数据评价(可疑值的取舍、系统误差的检验和分析结果的评价等)。正确有效的处理数据,必要的统计学知识是必不可少的。例如,一个常易被忽略的观点就是,次数虽少但却有系统有计划的测定,比大量的重复平行测定会产生更好的信息。举一个简单的例子,在一个试样的 3 次平行测定中,最好是称取不同量的 3 份试样,其所得结果可以揭示相等量的试样所不能发觉的系统误差。

0.3 化学分析和仪器分析

分析化学常从方法或原理上分为化学分析和仪器分析。其实,从信息论的角度看,所有的分析过程可以简单地抽象为下面的流程:由信号源产生的信号,被检测器检出,再送到信号处理器计算处理。如表 0-1 所示:

表 0-1 分析过程的流程图

方法	信号源	检测器	处理器
化学分析	化学反应现象、质量	人眼、天平	人脑
仪器分析	光、电等信号	各类光、电检测器	电子仪器、电脑

这里有两个最重要的差别:一是体现在信号的检出方式上,即检测器不同,就如滴定分析法和电位滴定法的区别一样。众多的仪器分析法之所以为仪器分析,往往首要的原因就是由于信号源产生的信号无法被人眼直接观察到或不能精确地分辨出信号强度的微小变化。二是信号的性质不同。化学分析是依赖化学反应的,也就是说检测过程中必然有新物质的产生,观察到的信号是新物质的性质或旧物质向新物质转变时的现象;仪

器分析则是检测物质本身所具有的或与光、电等相互作用所表现出的物理性质,检测过程中并不需要新物质的形成。正是因为仪器分析的非反应性,就使得检测可以更迅速、准确、无损和易于实现在线检测,从而成为工业控制的重要且主要的手段。由于物理学的发展,物质的物理性质不断被发现,根据这些性质又不断开发出新的检测仪器。所以,仪器分析已经成为两大物质科学相互融合、相互促进的最好事例。

分析的定量依据也可以抽象为存在于信号量(强度)与被测对象之间的一对一的对应关系。所以,化学分析也好,仪器分析也罢,都只是分析的一类方法,并无根本的区别。

仪器是人的器官的延伸和功能扩展。借助于仪器,人类可以辨识和检测出越来越多种类的信号,从而获得更为丰富、全面的物质信息。在众多的仪器分析方法中,光谱分析和电化学分析是最为基础,也是应用最广、方法最多的两大类。

一个理想的分析方法应具备的条件之一就是不需要对样品进行预处理就能进行测定分析。可惜的是实际分析工作中这种情况少之又少。究其主要原因,一是待测对象的存在形态与分析方法所要求的不相适应;二是实际样品的复杂性,使得基体或杂质对待测对象产生干扰;三是检测方法灵敏度等的局限性,无法满足待测对象的要求。因此,分离常常是分析过程中重要甚至是主要的步骤。色谱分析作为仪器分析法的一个大类,其着重点正是分离技术。在学习色谱分离技术的同时,也应注意到,经典的化学物理分离技术方法依然具有很强的生命力。

目前仪器分析越来越成为检测技术的主流,整个分析化学的发展也日益和分析仪器的发展紧密相关。但是经典的常规化学定量分析法依然不能轻视,一是因为这些方法可直接用于常规常量分析,二是这些方法所使用的技术和原理同样适用于仪器分析的样品前处理。

思考题

1. 查阅文献或资料,用历史上的实例说明定量分析对科学发展的作用。
2. 查阅文献或资料,用历史上的实例说明正确进行数据处理的重要性。
3. 你认为仪器分析能取代化学分析吗?通过阅读文献说明你的理由。

参考文献

- [1] 汪尔康主编. 21 世纪的分析化学. 北京:科学出版社,1999
- [2] 金钦汉. 试谈分析化学的明天. 大学化学,2000(10):1~7
- [3] 张家治主编. 化学史教程. 太原:山西教育出版社,2005
- [4] [美]H·A·莱蒂南,W·E·哈里斯著. 南京大学等译. 化学分析. 北京:人民教育出版社,1982
- [5] 王琼. 浅谈定量分析中“量”的概念. 高等理科教育,2002(1):76~78
- [6] GB/T 8170-1987 数值修约规则
- [7] 费业泰. 误差理论与数据处理. 北京:机械工业出版社,2005

(叶飞安)

【 上 篇 】

知识与训练