

# 化学实验基本方法

中 册

厦 门 大 学 生 物 系 編

一 九 七 七 年 八 月



# 化学实验基本方法 (中册)

## 目 录

|                                                                                                             |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 第十七章 极谱分析法                                                                                                  | 243—261 |
| 一、概述                                                                                                        | 243     |
| 二、原理                                                                                                        | 244     |
| (一) 扩散电流与极谱定量, (二) 半波电位与极谱定性, (三) 分析过程中产生的其他电流。                                                             |         |
| 三、仪器                                                                                                        | 249     |
| (一) 基本结构, (二) 极谱仪。                                                                                          |         |
| 四、操作与测定                                                                                                     | 255     |
| (一) 一般操作法, (二) 含量测定法, (三) 半波电位的测量, (四) 毛细管常数的测量, (五) 电解液内电阻的测量, (六) 883型笔录极谱仪使用法, (七) 使用时应注意事项, (八) 极谱仪的维护。 |         |
| 第十八章 微量检压技术                                                                                                 | 262—273 |
| 一、仪器的构造与装置                                                                                                  | 262     |
| (一) 测压计, (二) 机械部分。                                                                                          |         |
| 二、仪器运用原理和计算公式                                                                                               | 264     |
| (一) 仪器运用原理, (二) 计算公式。                                                                                       |         |
| 三、测压计的校准                                                                                                    | 267     |
| 四、测压计的应用方法                                                                                                  | 269     |
| (一) 氧气吸收的直接测定法, (二) 二氧化碳的直接测定法, (三) 二氧化碳的间接定法。                                                              |         |
| 五、测定操作                                                                                                      | 271     |
| (一) 仪器的装配与检查, (二) 测定的操作步骤,                                                                                  |         |

|                                     |         |
|-------------------------------------|---------|
| <b>第十九章 气体操作</b> .....              | 274—281 |
| 一、在实验室内制取气体.....                    | 274     |
| (一) 气体发生器的构造和使用方法, (二) 一些反应气体的制取。   |         |
| 二、钢瓶气体.....                         | 278     |
| (一) 概述, (二) 使用气体钢瓶时应注意事项。           |         |
| <b>第二十章 照相技术</b> .....              | 282—301 |
| 一、摄影的原理.....                        | 282     |
| 二、感光材料.....                         | 283     |
| (一) 卤化银及其感光作用, (二) 感色性能, (三) 感光速度,  |         |
| (四) 反差。                             |         |
| 三、显影剂和显影.....                       | 288     |
| (一) 显影剂的组成和性质, (二) 显影液的配制, (三) 显影法, |         |
| (四) 影响显影的因素, (五) 显影对于感光不足的补救。       |         |
| 四、停显和定影.....                        | 297     |
| 五、减薄和加厚.....                        | 300     |
| <b>第二十一章 吸附法</b> .....              | 303—312 |
| 一、吸附作用及其规律.....                     | 303     |
| 二、吸附剂.....                          | 304     |
| (一) 活性炭, (二) 聚酰胺粉, (三) 氧化铝, (四) 硅胶。 |         |
| <b>第二十二章 柱层析法</b> .....             | 313—327 |
| 一、吸附柱层析.....                        | 313     |
| (一) 概述, (二) 吸附剂, (三) 溶剂、展开剂与洗脱剂,    |         |
| (四) 显层, (五) 层析操作, (六) “干柱法”吸附层析。    |         |
| 二、分配柱层析.....                        | 323     |
| (一) 概述, (二) 支持剂, (三) 溶剂, (四) 层析操作。  |         |
| <b>第二十三章 纸层析法</b> .....             | 328—344 |
| 一、概述.....                           | 328     |
| 二、比移值 $R_f$ .....                   | 328     |



|                                                                                   |                |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 三、层析用滤纸.....                                                                      | 331            |
| (一) 层析滤纸的要求, (二) 滤纸与溶剂流速。                                                         |                |
| 四、溶剂系统.....                                                                       | 333            |
| (一) 层析溶剂的要求, (二) 多元溶剂系统, (三) 溶剂的选用。                                               |                |
| 五、纸层析的类型和装置.....                                                                  | 337            |
| 六、纸层析的操作方法.....                                                                   | 338            |
| (一) 样品处理, (二) 点样, (三) 平衡, (四) 展层,                                                 |                |
| (五) 显色, (六) 定量分析。                                                                 |                |
| 七、影响层析的一些因素及其处理方法.....                                                            | 342            |
| <b>第二十四章 薄层层析法.....</b>                                                           | <b>345—362</b> |
| 一、概述.....                                                                         | 345            |
| 二、薄层层析板的制备.....                                                                   | 346            |
| (一) 不含粘合剂的层析板, (二) 含粘合剂的层析板, (三) 变性薄层和反相薄层。                                       |                |
| 三、薄层层析的操作方法.....                                                                  | 350            |
| (一) 点样, (二) 展层, (三) 显色, (四) 定量。                                                   |                |
| 四、影响薄层层析效果的主要因素.....                                                              | 353            |
| (一) 吸附剂的酸碱性, (二) 吸附剂的细度, (三) 吸附剂的活性,                                              |                |
| (四) 溶剂系统, (五) 层析器内溶剂蒸气的饱和程度, (六) 样品滴加的数量。                                         |                |
| <b>第二十五章 凝胶层析法.....</b>                                                           | <b>363—381</b> |
| 一、概述.....                                                                         | 363            |
| 二、基本原理.....                                                                       | 364            |
| 三、凝胶的类型及其性质.....                                                                  | 367            |
| (一) 交联葡聚糖凝胶, (二) 亲脂性交联葡聚糖凝胶, (三) 交联葡聚糖凝胶离子交换剂, (四) 聚丙烯酰胺凝胶, (五) 琼脂糖凝胶, (六) 疏水性凝胶。 |                |
| 四、凝胶层析的实验技术.....                                                                  | 374            |
| (一) 层析柱, (二) 装柱, (三) 加样, (四) 洗脱, (五) 收集,                                          |                |
| (六) 鉴定, (七) 重新装柱, (八) 影响分离分辨力的因素, (九)                                             |                |

薄层凝胶层析。

## 第二十六章 离子交换法.....382—404

### 一、概述.....382

### 二、离子交换剂.....383

(一) 离子交换剂的类型, (二) 离子交换树脂的命名, (三) 离子交换树脂的结构, (四) 离子交换树脂的性能, (五) 离子交换树脂的鉴别, (六) 离子交换树脂的选择。

### 三、离子交换操作法.....395

(一) 离子交换树脂的预处理、再生和转型, (二) 离子交换的基本操作。

### 四、离子交换层析法.....399

### 五、影响离子交换平衡的因素.....401

(一) 溶液的  $\text{pH}$  的络合剂的浓度, (二) 离子的性质和树脂的交联度, (三) 交换速度。

## 第二十七章 纸上电泳.....405—415

### 一、电泳.....405

(一) 电泳原理及类型, (二) 影响电泳的一些因素。

### 二、纸上电泳的装置及操作.....407

(一) 仪器装置, (二) 缓冲液, (三) 滤纸, (四) 点样, (五) 电泳, (六) 烘干, (七) 显色、洗脱, (八) 定量。

### 三、纸上电泳中的一些异常现象及处理方法.....414

## 第二十八章 聚丙烯酰胺凝胶圆盘电泳.....416—426

### 一、概述.....416

### 二、基本原理.....416

(一) 丙烯酰胺的聚合, (二) 圆盘电泳的原理。

### 三、仪器装置及操作.....419

(一) 仪器装置, (二) 聚丙烯酰胺凝胶, (三) 样品与加样, (四) 电泳, (五) 凝胶的取出, (六) 染色与脱色。

### 四、常见毛病及纠正方法.....424



**第二十九章 气相色谱法**.....427—446

- 一、概述..... 427
- 二、气相色谱的基本装置和原理..... 428
  - (一) 基本装置和流程, (二) 气相色谱的类型和一般原理。
- 三、色谱柱及分离操作法..... 429
  - (一) 担体, (二) 固定液, (三) 色谱柱制备, (四) 柱温, (五) 样品量与进样技术, (六) 载气与载气流速。
- 四、检测器..... 437
  - (一) 热导池检测器, (二) 氢火焰离子化检测器, (三) 检测器的应答值。
- 五、定性及定量方法..... 442
  - (一) 定性分析, (二) 定量分析。

**第三十章 有效数字和误差**.....447—453

- 一、有效数字..... 447
  - (一) 有效数字的意义, (二) 有效数字的加减乘除。
- 二、误差..... 449
  - (一) 准确度——误差, (二) 精密度——偏差, (三) 误差产生的原因, (四) 减少误差的方法, (五) 实验允许的误差范围, (六) 实验数据的整理。

**第三十一章 实验室常识**.....454—489

- 一、实验室规则..... 454
- 二、实验室的安全..... 454
  - (一) 药品和电、火的安全预防, (二) 实验室可能发生的事故及处理, (三) 实验室一般常备的急救药品和器材。
- 三、蒸馏水..... 462
  - (一) 蒸馏净化制备纯水, (二) 离子交换水的制备, (三) 蒸馏水(无离子水)的质量检查。
- 四、普通玻璃仪器的装配工作..... 466
  - (一) 塞子的选择、处理和钻孔, (二) 玻璃管、玻璃棒的加工操作, (三) 滴管及毛细管的制作。

五、实验室中一些常用的器材和配方..... 471

- (一) 器皿材料, (二) 粘合剂, (三) 做标记, (四) 旋塞润滑膏,
- (五) 碱石灰和碱石棉的制备。

六、化学工具书简介..... 484

- (一) 字典, (二) 辞典, (三) 手册、表册, (四) 大型参考书。

# 第十七章 极谱分析法

## 一、概 述

普通的电解，在电压很小时，电解池内所通过的电流很小，电极上也不起反应；到达分解电压后，电流随电压增加而迅速上升（图 159 的  $bf$  段）。在此过程中电极上发生了反应，溶液中阴离子移向阳极放出电子（氧化作用），阳离子则在阴极上获得电子（还原作用）而析出。根据在阴极上析出的还原物（或在阳极上析出的氧化物）的重量进行定量，这是一般的电解分析法。

如果电解时所用的电极是面积很小的微电极，当达到分解电压以前，通过的电流很小；到达分解电压之后电流也开始增高，这与上述情况相同。但当外加电压增加到一定数值后，电流电压曲线便不是直线上升（下图  $bf$ ），而是达到一个极限值（极限电流  $cd$ ）。这曲线称为极谱波，其波高（ $ab$  与  $cd$  的垂直距离）和半波电位（波高一半处的电位，图中  $e$  的电位值）与溶液性质（如离子种类及浓度等）有关，极谱分析法即基于这曲线的特性来进行定性和定量分析。

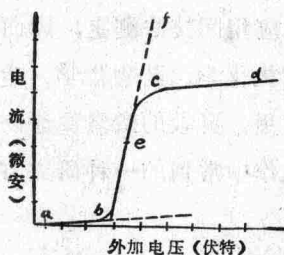


图 159 电流与电压变化图

$ab$ —残余电流， $cd$ —极限电流， $b$ —分解电位（横坐标电压值）， $e$ —半波电位（横坐标电压值）， $abed$ —极谱曲线。

由此可见，极谱分析法是利用微电极的一种特殊电解分析法。它与电解分析（电重量分析）的基本原理（电解作用）是相似的，但其操作条件和分析依据则不相同。电解分析将被测离子完全沉淀在电极上，然后根据电极重量增加来定量；极谱分析则是利用微电极进行电解时所得的电流—电压曲线进行定性、定量。



极谱分析的电解过程要在下列特殊条件下进行：

- (1) 电解溶液保持静止，不搅拌；
- (2) 在两个电极中，一个为面积很小的滴汞电极（汞从毛细管中慢慢滴入电解液的电极），另一为大面积的参比电极（汞池或甘汞电极）；
- (3) 溶液中含有不易与电极作用的大量电解质（支持电解质）来传导电流；
- (4) 通过的电流很小，一般低于 100 微安培。
- (5) 除去电解液中的溶解氧；
- (6) 必要时加入极大抑制剂。

极谱分析一般具有下列优点：

- (1) 可同时进行定性和定量分析；
- (2) 在合适的情况下可同时测定 4~5 种元素或物质，不必事先分离；
- (3) 灵敏度高，最适的测定浓度范围约为  $10^{-2} \sim 10^{-5} M$ ，最低可达  $10^{-7} \sim 10^{-9} M$ ，且重现性良好；
- (4) 准确度高，当浓度在  $10^{-3} \sim 10^{-4} M$  时，相对误差约在 2~5%，可与比色法及光谱分析相媲美；
- (5) 分析迅速，操作简单，被分析溶液准备好以后，定量测定只需几分钟；
- (6) 样品需要量少，而且由于电解时通过的电流很少，分析后溶液成分基本上没有改变，能重复多次测定或再供其他试验；
- (7) 凡在滴汞电极上可起氧化-还原反应的物质，大多可以用极谱法测定，不起氧化-还原反应的物质，也可设法应用间接法测定，因而应用范围很广。

目前极谱法在无机化学、有机化学、药物化学、生物化学以及医疗诊断、工业生产等部门都已广泛应用。是一种常用、灵敏的微量快速分析方法，也是络合物测定、动力学反应、表面吸附等化学研究工作中常用的一种研究方法。

## 二、原 理

### （一）扩散电流与极谱定量

在静止溶液中应用滴汞电极进行电解时，由于滴汞电极的面积很小，电极上电流密度很大，电解作用一开始，在滴汞附近可被还原的离子几乎都已起了反应，浓度趋近于零，因而与溶液中的离子浓度产生差异（浓度梯度），而在电极附近就呈现了所谓浓度极化的现象，“极谱”这个名称就是由这种“极化”而得名。因为有浓度差异存在，便

产生离子扩散运动,而离子扩散运动到电极表面,发生电极反应,便有电流(扩散电流)产生。因此扩散电流的强度取决于离子扩散速度,而离子扩散速度取决于溶液主体的离子浓度。当达到平稳状态后,扩散到电极去的离子速度不变,通过的电流也就达到极限值(极限电流),此时电流不再受外加电压的增加而增加。在有支持电解质存在时,由极限电流减去残余电流后的电流就是扩散电流。从扩散电流的数值可以换算出这种离子的浓度,这就是极谱分析可以作为定量分析的依据。

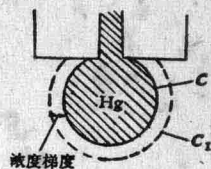


图 160 汞滴周围的浓度极化

$c$ —滴汞面上的浓度,  
 $c_1$ —溶液中的浓度。

扩散电流与浓度的关系,可用下列扩散电流方程式表示。

$$id = 605 n D^{\frac{1}{2}} C m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}}$$

式中  $id$ ——扩散电流平均数值(微安培);  
 $C$ ——浓度(毫克分子/升);  
 $m$ ——每秒钟毛细管流出的汞量(毫克/秒);  
 $t$ ——汞滴周期(秒);  
 $n$ ——电极反应中每分子物质所需的电子数目;  
 $D$ ——离子扩散系数(平方厘米/秒);

对同一物质的电极反应,  $nD^{\frac{1}{2}}$  为一常数, 对同一毛细管时  $m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}}$  也是一常数, 亦即  $id = KC$ , 因此可通过测量  $id$  而求出  $C$ 。

温度对扩散电流有很大影响, 在上述方程式中, 除  $n$  以外, 其他各项的数值都随温度条件的改变而改变; 但以扩散系数( $D$ )和每秒钟毛细管流出的汞量( $m$ )所受的影响较大。从实验及理论推算结果, 在室温时, 温度每升高  $1^\circ\text{C}$ , 扩散电流值约增加  $1.3\%$ 。所以测定时必须注意恒温, 温度变化须控制在  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  之内。

此外, 水银柱的高低, 毛细管的特性, 电极的电位, 溶液的粘度及有机溶剂等也都会影响扩散电流, 因此实验要尽可能保持恒定的操作条件; 在同一实验中, 基底液的成分应保持不变。

扩散电流方程式是极谱分析中的重要理论根据, 但在实际工作中, 保持相同的实验条件, 则  $id = KC$ ,  $K$  为常数, 就可以从扩散电流的大小, 对应地求出浓度。

## (二) 半波电位与极谱定性

电流为扩散电流一半时的电位值称为半波电位 ( $E_{\frac{1}{2}}$ )。在温度及支持电解质浓度



一定时，各种离子或物质都有其一定的半波电位，而与在电极上起反应的离子浓度无关，因此可以用作定性的基础。

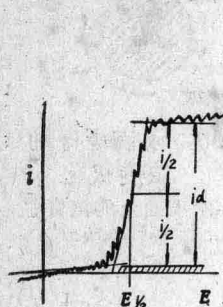


图 161 半波电位

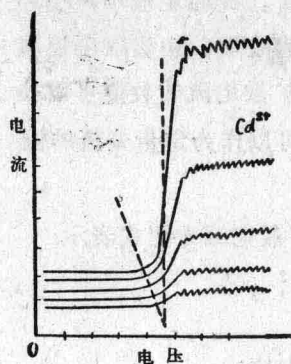


图 162 不同浓度下的分解电位和半波电位

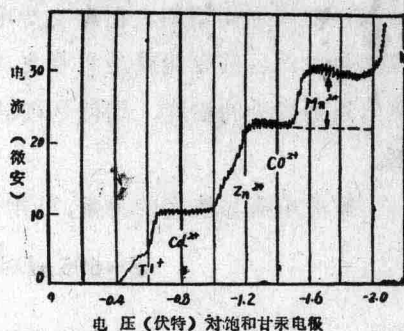


图 163 含有多重离子的极谱图

半波电位与离子的分解电位（析出电位）不同。分解电位会随离子浓度的不同而略有改变，浓度越大，分解电位越小。图 161 为不同浓度  $Cd^{2+}$  的电流—电位曲线。可以看出，其半波电位均为同一数值（垂线所示），而分解电位则为一斜线。

一种金属离子的半波电位通常不受在滴汞电极上能还原的其他离子存在的影响。在含有不同离子的溶液中，某一离子的半波电位的数值，是与该离子单独在同一支持电解质溶液中的半波电位的数值相同，因此只要它们的半波电位不大相邻近时，所得的电流—电位曲线就会象图 163 中所示，含有多个阶层，每个阶层代表一种起电极作用的离子。半波电位小的离子先被还原，产生一定的扩散电流，电压达到第二种离子的分解电位时，这第二种离子也就起电极作用，这样的电流—电压曲线，通称为极谱图，每个阶层称为一个波，从每个波的半波电位，可以推知是什么离子或物质；从每个波的高度可以计算每个相应离子的浓度，所以极谱分析可以同时测定几种离子。

半波电位与所用支持电解质的种类和浓度有关，因此改变基底液的成分，有时可以分开在另一基底液中几个半波电位相近的物质。一般说来，二种物质的半波电位相差在 0.2 伏以上时，就可以在极谱图上清楚地将它们分开。

半波电位数值与所用仪器（如毛细管、电流计）的性能无关，而与温度有密切关系。对一般离子而言，温度每升高  $1^{\circ}C$ ，半波电位的数值向负方向增加约 1 毫伏特。

以上所说适用于离子与离子间的可逆反应（如  $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ ）及离子与金属间的可逆

反应，同时还原后所生成的金属可与汞生成汞齐\*。如果不生成汞齐时，半波电位就会随离子的浓度而改变。不可逆的电极反应，其极谱波常是比较“延伸”的，即由起波到达恒定的扩散电流所经历的电位范围较大，虽然同样可以用扩散电流来做定量分析，但不能利用电位与电流的关系求  $n$ 。不可逆反应的半波电位有时是恒定的，不随浓度而改变，有的会随还原物质的浓度而变化；但其半波电位多随温度的升高而向更正的方向移动，亦即在较高的温度时有较易还原的表现。络合物的半波电位有时也不恒定。有机化合物还原时都需要与氢离子直接起反应，所以它的半波电位与  $pH$  存在着直线关系。

由于极谱分析可以使用的电极电位的范围有限（一般不过2伏特）在一张极谱图上可以同时出现的极谱波只有几个，所以用极谱半波电位作定性分析的实际意义不很大。

### （三）分析过程中产生的其他电流

#### 1、残余电流：

在电解过程中外加电压尚未达到分解电压时，通常有一些微弱电流通过溶液（如图159的  $ab$  段），这个电流叫残余电流。残余电流来源有两个方面：①由于溶液中含有微量的杂质，如氧、铜或  $Hg^{2+}$ 。这些杂质能在未达到被分析物质的电解电位以前，在滴汞极上还原，而产生少量电流。②充电电流（电容电流）：如图164所示，只要把滴汞和汞层连接起来，即有电流通过电流计。电流方向是正电荷由静止水银电极流向滴汞电极。这电流对于滴汞极是连续的，因为每一个落下的汞滴都带走一部分正电荷，这电荷又由静止水银补充上来，这样不断下滴不断补充，所以电流就连续通过电流计。由于汞滴不断充电不断下落，所以称为充电电流，它不遵守法拉第电解定律。

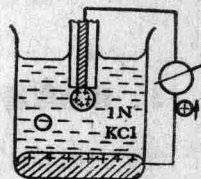


图164 充电电流示意图

残余电流一般都很小，不超过0.5微安，普通多随电压增高而成极微的倾斜直线升高，这个电流要从测量的全部极限电流中减去，才能得到真正的扩散电流，但有的仪器上已有特别设计的补偿装置可以进行补偿。

#### 2、极大电流：

在极谱分析中常发生怪形的畸峰，即电流突然增高至很大值，然后又很快地恢复到正常的情况，（见图165），这种情况常称为“极大”现象，使扩散电流及半波电位的

\* 汞齐：又称汞合金，是汞与另一种或几种其他金属所形成的合金，如银汞齐、钠汞齐、锌汞齐等。



