

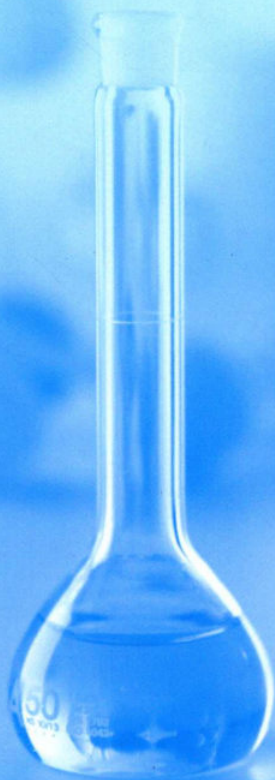
高等学校教材

实验化学

(第三版)

下 册

主编 刘约权 杨丽华 李敬慈



高等教育出版社

本书为

面向 21 世纪课程教材

教育科学“十五”国家规划课题研究成果

曾获全国普通高等学校优秀教材二等奖

06-3
24-3
2



数字课程网站

网址: <http://abook.hep.com.cn/1227948>

数字课程账号 使用说明详见书内数字课程说明页

ISBN 978-7-04-052350-8



定价 35.30元

高等学校教材

实验化学

(第三版)

下 册

主编 刘约权 杨丽华 李敬慈

高等教育出版社·北京

此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

图书在版编目(CIP)数据

实验化学. 下册 / 刘约权, 杨丽华, 李敬慈主编
— 3 版. — 北京: 高等教育出版社, 2019.9
ISBN 978-7-04-052350-8

I. ①实… II. ①刘… ②杨… ③李… 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(2019)第 161491 号

Shiyan Huaxue

策划编辑 郭新华 责任编辑 郭新华 封面设计 李树龙 版式设计 张杰
插图绘制 于博 责任校对 刘丽娟 责任印制 田甜

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街 4 号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
印 刷	人卫印务(北京)有限公司		http://www.hepmall.com
开 本	787mm×960mm 1/16		http://www.hepmall.cn
印 张	18	版 次	2000 年 1 月第 1 版
字 数	320 千字		2019 年 9 月第 3 版
购书热线	010-58581118	印 次	2019 年 9 月第 1 次印刷
咨询电话	400-810-0598	定 价	35.30 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 52350-00

内 容 提 要

本书是 15 所国内高等学校合作编写的《实验化学》(第二版)(上、下册)的修订版,第一版曾于 2002 年获得全国普通高等学校优秀教材二等奖。

本书是将普通化学实验、分析化学实验、有机化学实验、物理化学与胶体化学实验及仪器分析实验高度整合后,自成体系的一门全新的化学实验教材。它包含了大多数高等学校非化学化工类专业所开设的通用化学实验,同时吸收了部分高等学校的教学改革和科学研究成果,内容丰富,结构新颖、合理。全书包括绪论,实验化学基础知识,实验化学操作技能,物质的制备、分离与提纯,物理、化学常数的测定,物质的化学性质,物质的定量分析,有机合成,色谱仪器分析,光谱仪器分析,有机化合物的定性分析与结构分析,电化学与电化学仪器分析,化学热力学、动力学及动力学仪器分析,表面化学与胶体化学及电泳仪器分析,综合实验及自行设计实验,仪器简介等内容。分上、下两册出版。

本书是农、林、水产、轻工及其他高等学校相关专业独立开设化学实验课程的首选教材,也可与其他化学教材配套使用。

本书在保持原版教材特色的基础上,对实验仪器和实验内容进行了适当的调整、增补与更新,并采用多种现代信息技术制作了动画、微视频等教学资源,有机地融入相关实验中。学生可通过扫描书中二维码实时观看、自主学习。这样的出版形式,使得本书更加适合用作生物、食品、资源环境、植物保护、农学、林学、园艺、蔬菜、畜牧兽医等专业的教科书,也可供社会学习者阅读。

下册(第三版)编委会成员

主 编	刘约权	杨丽华	李敬慈		
副主编	王俊敏	臧晓欢	刘海燕	赵 影	褚明杰
	吴秋华	唐然肖	武伟红	马晶军	常青云
	高书涛	周 欣	刘伟华	冯 成	
编 委	卢 莹	冯 硕	冯 涛	刘祺凤	宋双居
	何红岩	李龙春	张冬暖	孟许峰	郝 琳
	郝云辉				
主 审	王 志	王 春			

下册(第二版)编委会成员

主 编	刘约权	李贵深			
副主编	黄蔷蔷	李敬慈	杨丽华	丁亚平	魏曙光
	高向阳	张袖丽	呼世斌	耿金龙	陈学泽
	彭珊珊	林瑞余	周冬香	李冬梅	张 鑫
	何兰英	祁 超			
编 委	马晶军	王文保	王 春	甘纯玑	石 军
	卢文贯	包新华	刘海燕	宋双居	吴继魁
	李坤英	杨旭哲	张冬暖	张淑平	张曙生
	周雅璇	周碧青	姚广伟	胡 笳	赵晓农
	徐 莉	宿 辉	黄 森	黄晓书	翟彤宇
主 审	王 志	赵士铎			

下册(第一版)编委会成员

主 编	刘约权	李贵深			
副主编	李敬慈	傅春玲	罗志刚	高向阳	呼世斌
	陈学泽				
编 委	丁亚平	马晶军	王 玲	王 静	
	刘汉兰	邬建敏	曲祥金	李坤英	
	李 琳	张荣华	孟昭福	赵晓农	
	章维华	黄蕾蕾	葛 微	魏曙光	
主 审	高向阳				

目 录

第十章 实验化学基础知识(二).....	1
概述	1
10-1 汞的安全及纯化.....	1
10-1-1 汞的安全知识	1
10-1-2 汞的纯化	4
10-2 样品的前处理.....	5
10-3 谱图知识简介.....	7

第十一章 实验化学操作技能(二)	11
概述	11
11-1 水银温度计的校正	11
11-2 气压计	12
11-3 常用电极	14
11-4 钢瓶和常用气体的使用	19
11-5 移液器与微量进样器	23
11-6 真空技术简介	25

第十二章 色谱仪器分析.....	28
概述	28
12-1 实验五十九 气相色谱填充柱的制备及柱效的测定	29
12-2 实验六十 混合物的保留值法定性分析及归一化法定量分析	33
12-3 实验六十一 气相色谱法测定酒或酊剂中的乙醇含量	36
12-4 实验六十二 气相色谱法测定食品中的山梨酸和苯甲酸	38
12-5 实验六十三 气相色谱法(气相色谱-质谱联用)测定 水中六种多环芳烃(萘、苊、菲、芴、荧蒹、芘)	41
12-6 实验六十四 苯、萘、联苯的高效液相色谱分析及柱效能的测定	44
12-7 实验六十五 高效液相色谱法测定小麦中的氨基酸	46
12-8 实验六十六 固相萃取-高效液相色谱法 测定环境水中的氨基甲酸酯类农药残留	50

第十三章 光谱仪器分析	54
概述	54
13-1 实验六十七 等离子体发射光谱法测定人发中微量元素铜、铅、锌	55
13-2 实验六十八 火焰光度法测定样品中的钾、钠	57
13-3 实验六十九 光度法测定有色混合物	61
13-4 实验七十 苯及其衍生物的紫外吸收光谱的测绘及溶剂对紫外吸收光谱的影响	63
13-5 实验七十一 紫外-可见吸收光谱法测定饮料中的防腐剂——苯甲酸 ..	66
13-6 实验七十二 原子吸收光谱法测定自来水中钙、镁的含量	69
13-7 实验七十三 原子吸收光谱法测定毛发中的锌、铜	71
13-8 实验七十四 荧光分析法测定维生素 B ₂	74
13-9 实验七十五 化学发光分析法测定水样中的总铬和价态铬	77

第十四章 有机化合物的定性分析与结构分析	82
概述	82
14-1 实验七十六 紫外吸收光谱法测定苯甲酸、山梨酸和未知物	83
14-2 实验七十七 红外吸收光谱法测定苯甲酸、苯甲酸乙酯、 山梨酸和未知物	85
14-3 实验七十八 ¹ H 核磁共振波谱法测定乙苯、乙醇、苯甲酸乙酯 和未知物	88
14-4 实验七十九 色谱-质谱联用法分离和鉴定大蒜中的有效成分	92

第十五章 电化学与电化学仪器分析	97
概述	97
15-1 实验八十 电导法测定乙酸的解离度和解离平衡常数	98
15-2 实验八十一 电导法测定硫酸钡的溶解度和溶度积	102
15-3 实验八十二 乙酸乙酯皂化反应级数和反应速率常数的测定	105
15-4 实验八十三 电导滴定法测定盐酸和乙酸溶液的浓度	108
15-5 实验八十四 硫酸、磷酸混合酸的电势滴定	111
15-6 实验八十五 电势法测定自来水及维生素 B ₁ 中氯离子	114
15-7 实验八十六 离子选择性电极法测定水及牙膏中的游离氟	116
15-8 实验八十七 原电池电动势的测定	120
15-9 实验八十八 极谱法测定水样中的锌	123
15-10 实验八十九 库仑滴定法测定维生素 C	125

第十六章 化学热力学、动力学及动力学仪器分析法	128
概述	128

16-1	实验九十	恒温水浴的装配和性能测试	129
16-2	实验九十一	酸碱反应热的测定	131
16-3	实验九十二	溶解热的测定	135
16-4	实验九十三	燃烧热的测定	138
16-5	实验九十四	凝固点降低法测定摩尔质量和渗透压	143
16-6	实验九十五	液体饱和蒸气压的测定	147
16-7	实验九十六	双液系的气液平衡相图	151
16-8	实验九十七	二组分金属相图的绘制	155
16-9	实验九十八	分配系数及平衡常数的测定	159
16-10	实验九十九	甲基红的解离平衡常数的测定	162
16-11	实验一〇〇	旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	165
16-12	实验一〇一	动力学分析法测定乙醇脱氢酶(ADH)活力	170
<hr/>			
第十七章 表面化学与胶体化学及电泳仪器分析			173
概述			173
17-1	实验一〇二	溶液法测定固体比表面积	173
17-2	实验一〇三	溶液表面张力的测定	177
17-3	实验一〇四	氢氧化铁溶胶的电泳	182
17-4	实验一〇五	黏度法测定高分子化合物的相对分子质量	186
17-5	实验一〇六	毛细管电泳法测定苯甲醇、苯甲酸、水杨酸、对氨基水杨酸的含量	191
<hr/>			
第十八章 综合实验及自行设计实验(二)			196
概述			196
18-1	实验一〇七	阿司匹林的合成、鉴定与含量的测定	197
18-2	实验一〇八	新鲜蔬菜中 β -胡萝卜素的提取、分离和测定	201
18-3	实验一〇九	电动势法测定化学反应的热力学函数	203
18-4	实验一一〇	自行设计实验(VI)——溶胶的制备与聚沉值的测定	206
18-5	实验一一一	自行设计实验(VII)——乙酸乙酯的合成、提纯与测定	207
18-6	实验一一二	自行设计实验(VIII)——土壤、血清和苹果中钙的提取及测定	208
<hr/>			
第十九章 仪器简介(二)			210
概述			210
19-1	恒温水浴		210
19-2	贝克曼温度计		216
19-3	电导率仪		218

19-4	电势差计	221
19-5	自动电势滴定仪	224
19-6	极谱仪	226
19-7	库仑分析仪	230
19-8	色谱分析仪	233
19-9	发射光谱分析仪	237
19-10	火焰光度计	239
19-11	荧光分析仪	242
19-12	化学发光分析仪	244
19-13	紫外-可见分光光度计	247
19-14	原子吸收分光光度计	249
19-15	红外光谱仪	252
19-16	核磁共振波谱仪	255
19-17	质谱仪	258
19-18	高效毛细管电泳仪	262

附录(二)		265
附录十一	一些气体和蒸气的导热系数	265
附录十二	气相色谱常用固定液	265
附录十三	一些化合物的相对质量校正因子(f_m)	266
附录十四	HPLC 常用试剂的性质	266
附录十五	某些有机化合物的蒸气压	267
附录十六	汞的蒸气压	268
附录十七	不同温度水的黏度(η)和表面张力(σ)	269
附录十八	不同温度下几种液体的黏度(η)	270
附录十九	常用化学手册及有关文献简介(II)	271

参考文献		272
------	--	-----

第十章

实验化学基础知识(二)

概 述

对于食品、环境、生物及其他相关专业的学生,为学习物理化学实验和仪器分析实验打下坚实的基础,需进一步学习和了解实验化学相关的基础知识,以提高自身的实验素养和科学素质。本章主要介绍样品的前处理知识、物质的谱图知识、汞的安全及纯化知识等。

10-1 汞的安全及纯化

10-1-1 汞的安全知识

汞是现代工业、农业、国防和科学技术上广泛应用的物质,可分为无机汞和有机汞两大类。无机汞最常见的有金属汞(Hg)、升汞(HgCl_2)、甘汞(Hg_2Cl_2)、雷汞[$\text{Hg}(\text{CNO})_2$]和硝酸汞[$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$]等,有机汞主要有烷基汞化合物(如氯化甲基汞、氯化乙基汞等)、芳基汞化合物(如醋酸苯基汞等)和烷氧基汞化合物(如甲氧乙基汞)等。汞及其化合物绝大多数都具有毒性或强毒性。

化学实验室中汞的污染主要来自破损的含汞仪表如温度计、气压计、比重计、石英汞灯、荧光灯和极谱分析中所用的汞电极及贮汞瓶。汞的毒性是积累性的,它能逐渐贮积于体内,长期接触低浓度的汞蒸气,也有可能发生汞中毒。因此,了解汞的性质和中毒症状,掌握汞中毒的预防措施和汞污染的快速检测方法,对分析工作者尤为重要。

一、汞的性质及中毒症状

汞俗称水银,是一种特殊的重金属元素,常温下为银白色的液体。汞极易挥发,其饱和蒸气浓度随温度升高而急剧增加,0℃时汞蒸气的饱和浓度是卫生标准($0.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)的20倍,40℃时则达到 $68 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,是空气汞污染容

许量的 680 倍。汞蒸气比空气重六倍,故其蒸气多沉积在室内下方或低洼缝隙处。汞能溶解很多金属,如 Au, Ag, Sn, Cd, Pb 等,形成合金,即汞齐。

汞蒸气具有脂溶性,不但容易通过细胞膜,而且容易存留在含脂量高的组织中,并与组织中的巯基、氨基、膦基、羰基等功能基团结合,因而汞进入细胞后,可与某些酶或受体结合而抑制酶的活性,并造成细胞的损害。有报告显示,生活在含汞 $0.06\sim 0.072\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的氛围中,日久会慢性中毒,在 $1.2\sim 8.5\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的氛围中,可出现急性中毒。

通常,汞蒸气被吸入体内后,约 50% 进入血液,其余在呼吸中排出。汞也可经消化道和皮肤侵入人体,但经消化道侵入后几乎不被吸收而随粪便排出,不会引起中毒。汞蒸气吸入血液后,约 50% 与红细胞、50% 与血清蛋白结合成为可溶性化合物,在数小时之内随血液分布到全身软组织中,以肝、肾及神经系统积存最为明显。进入血液的汞主要经肾和肠道排出,也可由唾液、汗腺、乳腺和头发排出少量。汞的排泄较慢,脱离汞接触数月后,仍可测出高含量尿汞。

误服汞盐或吸入高浓度的汞蒸气,能引起急性中毒,主要表现为急性腐蚀性肠胃炎、急性口腔炎、坏死性肾病、周围循环衰竭等。中毒者可出现口中有金属味、流涎、齿龈炎及口腔黏膜炎、恶心、呕吐,血性黏液大便,尿少且为血尿。严重者可出现脱水、休克、尿闭、急性肾功能衰竭、发高烧、昏迷甚至死亡。

二、汞中毒的预防

由上述可知,汞确实很易使人中毒,但并非所有接触汞的人都会中毒,实际工作中,不同人对汞的吸收能力是不同的,有的人很易吸收,很快中毒,而有些人则不易吸收,这可能是因生物特性所致。但是,不论何种情况,进行科学的预防都是非常必要的。

首先,与汞相关的实验室(如极谱室)的设计应尽量科学化、合理化,使它既能满足工作质量的要求,又能把汞的污染减少到最小的程度。应在实验室靠近汞源的下方处安装良好的排风设备,地板、工作台、墙壁及天花板应用光滑不吸水的材料。工作台及地面要有一定坡度,便于冲洗,在低的一端设有水沟,以便收集流散汞,沟内要经常保持有水,以防汞的蒸发。其次,要特别注意汞的安全使用和极谱室的工作守则,并做好室内检测工作。

汞的安全使用:

(1) 使用汞工作时,不可用极易损坏的薄壁玻璃容器和薄壁管。向厚壁的管内或容器注入汞时应该使用特制的坚实长颈漏斗,注入速度不可太快。

(2) 要避免在敞开的容器内使用汞,贮汞瓶应用蒸馏水掩盖,以抑制汞的大量挥发。

(3) 汞旁勿放置发热体,绝对不能在烘箱中烘汞。使用时要尽量避免汞洒出。

(4) 工作室使用一定时间后,天花板及墙壁将被汞污染,可使用 I_2 处理,效果较好。每立方米空间按 0.1 g 的 I_2 计算,放在工作室各角落,经 8~20 h,能使空气中汞蒸气浓度由原来超过标准 5~6 倍,降至标准以下。

(5) 污染的地面可直接用漂白粉及 5%~10% 的 $FeCl_3$ 溶液冲洗。

(6) 凡贮存汞的容器均应放在搪瓷盘内,涉及汞的操作,也均应在搪瓷盘内进行,便于回收洒落的汞滴。

(7) 用过的废汞应回收处理后继续使用。在废汞的表面覆盖 10% 的 $NaCl$ 溶液并加盖密封,可防止汞蒸气的挥发。

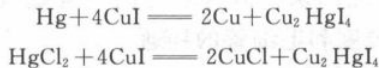
(8) 在极谱室工作时要严格遵守其工作守则。

三、室内空气汞污染的快速检测方法

为了保证工作人员的健康和安全,及时判断室内空气的汞污染状况,下面介绍一种简便易行的快速检测方法——碘化亚铜试纸法。

1. 检测原理

当 CuI 试纸遇到汞蒸气或升汞($HgCl_2$)时,就会生成稳定的有色物质 Cu_2HgI_4 ,并随其生成量的多少,在试纸上呈现橘黄至橘红色,有助于自检实验室的污染情况。有关反应如下:



2. CuI 试纸的制备

称取 5 g $CuSO_4$ (AR),溶于 75 mL 热蒸馏水中,为溶液 A。在另一烧杯中加入 75 mL 蒸馏水,再加 5 g Na_2SO_3 (无水)和 3.5 g KI ,加热溶解,为溶液 B。趁热在搅拌下将溶液 A 倒入溶液 B 中,过滤,用水洗去沉淀中剩余的 KI (约洗 8 至 10 次)。用约 25 mL 蒸馏水将沉淀移至烧杯中,加 3~5 mL 1% 甲基纤维素钠调匀,将定量滤纸放入烧杯中均匀涂布上 CuI 沉淀,取出后,于清洁房间中风干,剪成小纸条装瓶备用,此试纸至少两年内不失效。

3. 使用方法

将 CuI 试纸条悬挂在靠近工作台、桌的墙壁下部,或其他便于观察的角落即可。如果一天甚至数小时之内各处放置的试纸变成橘黄色,表明室内汞蒸气超量。如果数天乃至数周试纸不变色,表明汞检合格。

该法简易,具有灵敏度高、检测限低、反应速率快等特点,可及时发现室

内汞蒸气污染,采取净化措施。

10-1-2 汞的纯化

废汞的纯化方法较多,这里介绍一种简易、安全、纯化效果较好的方法。该方法仅通过氧化、电解等除杂过程就能得到适于极谱分析用的纯汞。方法如下:

一、氧化除杂

如图 10-1 所示,将废汞装于广口瓶内,上面覆盖一层蒸馏水或 2% 稀 HNO_3 溶液,抽气瓶接真空泵,用空气搅拌汞层 15~16 h,直至不再有黑色金属氧化物出现于汞层表面为止。然后用水冲洗,除去黑色金属氧化物,尽量倒出水,余水用滤纸吸干,再用厚壁大漏斗及刺有小孔的干滤纸过滤。第一个广口瓶中的 NaOH 溶液的作用是净化空气,除去空气中少量的 Cl_2 或 H_2S 等有害气体。

二、电解纯化

如图 10-2 所示,将氧化除杂后的汞,通过毛细管以滴汞状滴入 5% HNO_3 溶液中,同时在 10 mA 恒电流的作用下进行电解,使汞中的金属溶解于 HNO_3 溶液中而得到纯化,然后将电解纯化的汞通过毛细管逐滴滴入盛有高纯水的烧杯中,充分洗涤就可以得到适合于进行极谱分析的纯汞,经检验其质量不次于市售分析纯的汞。但电解电流不宜超过 10 mA,否则,易产生较多的汞氧化膜,影响纯度和毛细管的畅通。

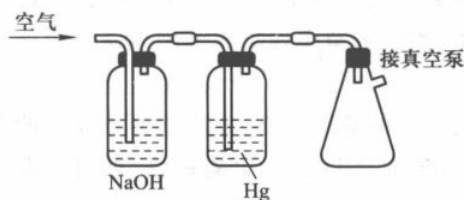


图 10-1 汞的氧化除杂装置

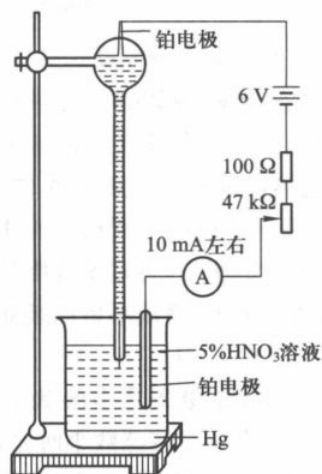


图 10-2 电解汞装置

10-2 样品的前处理

分析样品的前处理是采用一定的方法,使待测样品转化为适当的状态,以便进一步进行分析测定。通常,待测样品在转化的同时,也在一定程度上提高了测定的专属性和检测灵敏度,因而样品前处理是样品分析的重要组成部分。

下面简要介绍常用的分析样品前处理的一般方法。

一、非破坏性前处理方法

1. 直接滴定法

本法适用于金属原子与有机碳原子之间以离子键相连者,该类样品在溶解的同时发生解离,可在溶液中采用配位滴定法或氧化还原滴定法等方法测定。

2. 间接滴定法

某些金属离子通过氧与碳相连,常利用其氧化性,在酸性溶液中氧化 KI,并定量析出碘,再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定。

3. 碱水解后测定法

含卤素的有机物在测定之前需将有机卤素原子转变为无机卤素离子,然后采用银量法、碘量法等适宜的方法进行含量测定。常用的方法是含卤素的有机物溶于适当溶剂中,在碱性条件下,加热回流使有机卤素原子解离,然后用适当方法测定。本法适用于卤素原子与碳原子结合不牢固的样品,如卤素和脂肪碳链相连者。

4. 还原-水解后测定法

一些卤素原子与芳环相连,化学键牢固,可加入适量锌粉,在 NaOH 溶液中进行回流,使卤素原子解离后,采用银量法测定。

二、破坏性前处理方法

常用的破坏性前处理方法一般分为湿法破坏、干法破坏、氧瓶燃烧法、压力溶样法及微波加热溶样法。

1. 湿法破坏

根据所用试剂的不同,湿法破坏可分为以下几种。

(1) 硝酸-高氯酸法 本法的破坏能力强,反应比较激烈。故进行破坏时,必须注意勿将容器中的内容物蒸干,以免发生爆炸。