

图书在版编目(CIP)数据

大学化学实验, 基本知识与技术 / 兰州大学化学化工学院编著. —兰州: 兰州大学出版社, 2004. 8
ISBN 7-311-02458-7

I. 大... II. 兰... 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(2004)第 082459 号

大学化学实验
基本知识与技术

兰州大学化学化工学院 编著

兰州大学出版社出版发行

兰州市天水路 308 号 电话: 8912613 邮编: 730000

E-mail: press@onbook.com.cn

<http://www.onbook.com.cn>

兰州大学出版社激光照排中心照排

兰州新华印刷厂印刷

开本: 787 × 1092 1/16 印张: 28.75

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月第 1 次印刷

字数: 660 千字 印数: 1-1000 册

ISBN7-311-02458-7/O·179 全套定价: 100.00 元

目 录

绪论

化学实验的目的和意义

化学实验的学习方法

第一章 化学实验基础知识	(1)
1.1 实验室规则	(1)
1.2 实验室安全常识及事故的应急处理	(1)
1.2.1 实验室安全常识	(1)
1.2.2 实验室一般伤害的救护	(2)
1.2.3 灭火常识	(3)
1.3 常用玻璃仪器及器皿	(4)
1.4 实验室用水规格、制备及检验方法	(14)
1.4.1 规格	(14)
1.4.2 制备方法	(14)
1.4.3 检验	(16)
1.5 仪器的洗涤和干燥	(17)
1.5.1 仪器的洗涤	(17)
1.5.2 仪器的干燥	(20)
1.6 试剂等级、保管及取用	(21)
1.6.1 试剂的分类和等级	(21)
1.6.2 试剂的选取和使用	(23)
1.6.3 试剂的保管	(25)
1.7 试纸的使用	(25)
1.7.1 试纸的种类	(25)
1.7.2 试纸的使用方法	(26)
1.7.3 一些试纸的制备方法	(26)
1.8 溶液的配制和保存	(26)
1.8.1 一般溶液的配制	(26)
1.8.2 基准溶液的配制	(27)
1.8.3 标准溶液的配制	(27)

1.8.4 饱和溶液的配制	(27)
1.9 化学实验中废弃物的处理	(28)
1.9.1 废气的处理	(28)
1.9.2 废液的处理	(29)
1.9.3 废渣的处理	(29)
1.10 文献查阅	(30)
1.10.1 期刊	(30)
1.10.2 文摘	(32)
1.10.3 字典、手册与工具书	(32)
1.10.4 电子文献与Internet文献检索	(35)
第二章 计量单位、测量误差和数据处理	(36)
2.1 国际单位制(SI)和我国的法定计量单位	(36)
2.1.1 国际单位制	(36)
2.1.2 我国的法定计量单位	(38)
2.1.3 使用注意事项	(38)
2.2 测量误差和数据处理	(39)
2.2.1 有效数字	(39)
2.2.2 测量误差	(41)
2.2.3 数据表达与处理	(42)
2.2.4 校准曲线的制作和一元线性回归	(46)
2.3 计算器的使用	(50)
2.3.1 按键的标志和功能	(50)
2.3.2 显示的符号及意义	(53)
2.3.3 使用注意事项	(53)
第三章 化学实验基本操作	(55)
3.1 玻璃管(棒)和塞子的加工	(55)
3.1.1 玻璃管(棒)的加工	(55)
3.1.2 塞子的加工	(58)
3.2 物质的称量	(59)
3.2.1 称量用仪器	(59)
3.2.2 称量方法	(64)
3.3 气体的获得、纯化与收集	(66)
3.3.1 制备少量气体的实验装置	(66)
3.3.2 气体的纯化	(67)
3.3.3 气体的收集	(70)
3.3.4 气体钢瓶的使用	(70)
3.4 加热与冷却	(72)
3.4.1 加热用仪器	(72)

3.4.2	加热方法	(76)
3.4.3	冷却	(77)
3.4.4	温度的控制	(78)
3.5	固体物质的纯化	(78)
3.5.1	溶解、蒸发(浓缩)和结晶	(78)
	附:旋转蒸发器	(79)
3.5.2	固液分离	(80)
3.5.3	重结晶	(83)
3.5.4	升华	(88)
3.6	干燥及干燥剂	(90)
3.6.1	干燥用仪器	(90)
3.6.2	干燥剂	(91)
3.6.3	干燥方法	(94)
3.7	化学反应装置与搅拌	(97)
3.7.1	仪器的组合与安装	(97)
3.7.2	常用仪器	(98)
3.7.3	常见反应装置	(98)
3.8	分析试样的准备和分解	(101)
3.8.1	试样的采集和处理	(101)
3.8.2	分析试样的分解	(105)
3.9	容量器皿的校准和使用	(109)
3.9.1	容量器皿的校准	(109)
3.9.2	容量器皿的使用	(111)
3.10	重量分析基本操作	(119)
3.10.1	样品的溶解	(119)
3.10.2	沉淀	(119)
3.10.3	过滤和洗涤	(120)
3.10.4	干燥和灼烧	(122)
3.11	蒸馏	(124)
3.11.1	简单蒸馏	(124)
3.11.2	分馏	(126)
3.11.3	水蒸气蒸馏	(131)
3.11.4	减压蒸馏	(132)
	附:离心泵	(135)
	附:气压计	(136)
3.12	电泳及渗透	(139)
3.12.1	电泳	(139)
3.12.2	渗透	(141)

3.13 萃取	(142)
3.13.1 萃取原理	(142)
3.13.2 液-液萃取	(142)
3.13.3 固体物质的提取	(144)
3.14 色谱分离技术	(145)
3.14.1 薄层色谱	(146)
3.14.2 柱色谱	(150)
3.14.3 纸色谱	(153)
3.14.4 离子交换色谱法	(154)
3.14.5 气相色谱	(157)
3.14.6 高效液相色谱	(163)
3.15 物理常数测定及常用仪器的使用技术	(170)
3.15.1 熔点的测定及温度计的校正	(170)
3.15.2 沸点的测定	(176)
3.15.3 折射率的测定	(177)
3.15.4 旋光度的测定	(178)
3.15.5 密度的测定	(180)
3.15.6 溶液酸度(pH值)的测定	(181)
3.15.7 电导率的测定	(185)
3.15.8 分光光度计的使用	(190)
第四章 基本物理量的测定原理及技术	(196)
4.1 温度	(196)
4.1.1 温度测量	(196)
4.1.2 温度计	(196)
4.1.3 温度控制	(201)
4.2 压力	(202)
4.2.1 常用测压仪器	(203)
4.2.2 真空技术	(204)
4.3 流量计	(206)
4.3.1 毛细管流量计	(207)
4.3.2 转子流量计	(207)
4.3.3 皂膜流量计	(209)
4.3.4 湿式流量计	(209)
4.4 电化学测量	(209)
4.4.1 电导、电导率	(210)
4.4.2 原电池电动势测定方法	(210)
4.4.3 盐桥及参比电极的制备	(212)
4.4.4 离子迁移数	(213)

4.4.5 电分析	(214)
4.5 表面与胶体	(227)
4.5.1 表面张力	(227)
4.5.2 固体比表面积	(230)
4.5.3 胶体电泳	(232)
第五章 重要物理化学数据的测定	(234)
5.1 物质特征温度	(234)
5.1.1 凝固点	(234)
5.1.2 沸点	(235)
5.1.3 熔点	(235)
5.1.4 高聚物特征温度	(235)
5.2 粘度	(237)
5.2.1 毛细管粘度计	(237)
5.2.2 落球式粘度计	(239)
5.2.3 旋转粘度计	(240)
5.2.4 毛细管挤出流变计	(240)
5.3 蒸气压	(241)
5.3.1 动态法	(242)
5.3.2 静态法	(242)
5.3.3 气体饱和法	(242)
5.4 摩尔质量 242	(242)
5.4.1 凝固点降低法	(243)
5.4.2 沸点升高法	(243)
5.4.3 渗透压法	(244)
5.4.4 梅耶 Victor Meyry 法	(244)
5.4.5 高分子分子量的测定	(245)
5.5 热力学函数	(250)
5.5.1 活度系数	(250)
5.5.2 热效应	(252)
5.5.3 平衡常数	(254)
5.6 化学动力学	(254)
5.6.1 反应速率常数	(255)
5.6.2 快速反应研究方法	(255)
5.6.3 反应级数	(256)
5.6.4 活化能	(257)
5.6.5 催化研究方法	(257)
5.7 几种重要的化工参数	(258)
5.7.1 雷诺准数	(258)

5.7.2	液体流动阻力	(258)
5.7.3	给热系数	(261)
5.7.4	换热器的传热系数	(263)
第六章 仪器分析技术		(266)
6.1	原子发射光谱分析	(266)
6.1.1	基本原理	(266)
6.1.2	发射光谱分析仪器	(267)
6.1.3	发射光谱分析方法	(271)
6.2	原子吸收与原子荧光光谱分析	(276)
6.2.1	基本原理	(276)
6.2.2	原子吸收分光光度计	(276)
6.2.3	原子吸收光谱法分析技术	(282)
6.2.4	原子荧光光谱分析	(288)
6.3	分子发光光谱分析	(288)
6.3.1	分子荧光光谱	(289)
6.3.2	化学发光光谱法	(290)
6.4	紫外-可见光谱分析	(291)
6.4.1	基本原理	(291)
6.4.2	化合物的紫外-可见吸收光谱	(292)
6.4.3	紫外-可见分光光度计	(299)
6.4.4	实验方法	(301)
6.4.5	紫外-可见光谱法的应用	(301)
6.5	红外光谱法	(304)
6.5.1	基本原理	(304)
6.5.2	红外光谱仪	(308)
6.5.3	实验方法	(309)
6.5.4	红外光谱法的应用	(310)
6.6	核磁共振谱(NMR)	(312)
6.6.1	基本原理	(312)
6.6.2	核磁共振光谱仪	(315)
6.6.3	实验方法	(316)
6.6.4	核磁共振光谱法的应用	(317)
6.7	质谱分析	(317)
6.7.1	基本原理与仪器	(318)
6.7.2	质谱定量分析及图谱解析	(322)
6.7.3	气相色谱-质谱联用	(326)
6.7.4	实验方法	(329)
6.8	X-衍射分析法	(331)

6.8.1	基本原理	(332)
6.8.2	X-射线荧光化学分析法	(334)
6.8.3	X-射线衍射	(337)
6.9	热分析	(346)
6.9.1	热分析概述	(346)
6.9.2	热重法	(347)
6.9.3	差热分析法(DTA)	(349)
6.9.4	差示扫描量热法(DSC)	(351)
第七章	化学合成	(353)
7.1	无机合成化学	(353)
7.1.1	常规合成方法	(353)
7.1.2	常规条件下的配合物的合成	(358)
7.1.3	特殊或极端条件下无机物的形成	(359)
7.2	有机合成	(364)
7.2.1	脂肪族化合物的合成	(365)
7.2.2	芳香族化合物的合成与反应	(373)
7.2.3	重要的命名反应	(374)
7.3	高分子合成	(379)
7.3.1	高分子合成简介	(379)
7.3.2	聚合方法	(380)
7.4	生物合成	(385)
7.4.1	生物合成简介	(385)
7.4.2	生物合成的一般过程	(386)
第八章	物质的鉴定及未知物的分析	(388)
8.1	无机物的定性分析	(388)
8.1.1	试样的外表观察和预备试验	(391)
8.1.2	无机阳离子的定性分析	(393)
8.1.3	阴离子的定性分析	(405)
8.2	有机化合物的化学定性鉴定	(417)
8.2.1	初步试验	(418)
8.2.2	溶解度试验	(421)
8.2.3	有机官能团的检验	(423)
8.2.4	未知物的鉴定举例	(432)
8.3	未知物的剖析4	(435)
8.3.1	未知物剖析的基本特点	(435)
8.3.2	剖析研究的一般程度	(436)

前 言

化学是一门实验科学，化学中的规则、定律、理论都源于实验，同时又为实验所检验。虽然近几十年化学的发展，基础理论起了十分重要的指导作用，但我们还是可以说，没有实验就没有化学。因此，化学实验在培养未来化学工作者的大学本科教育中，占有特别重要的地位。

化学实验课按无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、结构化学、仪器分析、专业方向与理论课相匹配依次单独开设，在历史上对化学学科和教育的发展起过重要作用。但随着知识的快速更新和科学技术的交叉发展，实验和理论已经发展到并驾齐驱的地位，以验证化学原理和训练单科实验技能为主的旧的化学实验体系与内容已不适宜形势，必须进行改革，应当建立以提高学生综合素质和创新能力为主的新体系和新内容。

1985年以来，兰州大学化学系作为参加和负责单位之一，先后参加了由浙江大学、北京大学、南京大学、清华大学等十所高校承担的“大学基础化学实验课程系统改革的研究与实践”的教学改革课题。十多年来，我们经过小改、中改模式，在不断总结成功经验和改进不足的基础上，于1998年又提出了将大学化学实验教学转为“体系重组、增新减旧、融会贯通、综合提高、资源共享”大改模式的改革思路，将原在二级学科单独设置的实验课全部合并重组为基础化学实验Ⅰ、基础化学实验Ⅱ和综合化学实验三门课。同时提出了在此三门实验课的框架内，增设一个穿插性的开放、创新教学实验室。基础化学实验Ⅰ开设基础性强，一个或几个教学班可同时使用同类实验装置，如无机、有机、分析在内的化学实验基本操作技能训练，各类化合物的合成及初步表征，经典的化学分析技术训练和小型综合开放实验，在第一、二学年开设。基础化学实验Ⅱ因所需仪器设备有限，一个教学班也不能同时进行，而需引进大循环排课模式的实验，如物化、仪器分析、高分子、化工、生化等，在第三学年开设。综合化学实验开设涉及化学各学科，即将化学作为一级学科来开设实验，融综合性、设计性、先进性于一体的实验，第四学年开设。开放、创新教学实验室的开放实验环节主要面对那些学有余力、对化学实验兴趣浓厚的学生，由学生在现有的基础化学实验内容范围内自选项目、自约实验时间，在计划学时以外的时间开设；创新实验环节则偏重于对化学科学极具探索精神、创新动力萌发较早的学生，其中包括基地班的学生，适当利用计划学时并结合计划外的时间开设，实验项目以自主探索性、研究性为主，对二年级以上学生开设。实验课的这种开设层次与化学理论课的学习进度能较好吻合，也符合学生学习实验知识和技能的规律。为适应上述实验教学的改革，编写了本教材。

本教材共分五册：《大学化学实验——基本知识与技术》、《大学化学实验——基

础化学实验 I》、《大学化学实验——基础化学实验 II》、《大学化学实验——综合化学实验》和《大学化学实验——附录》。

《大学化学实验——基本知识与技术》是按照教育部化学与化工教学指导委员会所制定的相关专业教学基本内容文件编写的。将大学化学实验基本知识与技术合编在一起，克服了以前该部分内容在不同实验课（如无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验、物理化学实验等）中零散、重复的弊端，使之更加系统、规范和条理化，更加有利于学生全面掌握、融会贯通及灵活应用。

参与《大学化学实验——基本知识与技术》编写的教师有姚卡玲、朱超、何疆、左伟、王守玉、曹小平、达世俊、焦天权、刘兴好、王春明、杨瑛、周林成等，由姚卡玲统稿，吴集贵教授审订。王春明、唐宁、吴集贵教授提出了与本教材有关的整体改革思路。

限于编审者学术水平和经验，书中难免存在错误与不妥之处，惠请有关专家和读者批评指正。

编者
2004年5月

第四章 基本物理量的测定原理及技术

4.1 温度

温度是表征体系中物质内部大量分子平均动能的一个宏观物理量,物体温度升高或降低,标志着物体内部分子平均动能的增加或减少,当两个不同温度的物体接触时,必然发生能量传递,它以热能形式由高温物体传至低温物体,直至达到热平衡,此时两者温度相等,这就是温度测量的基础。所以温度是确定物质状态的一个基本物理量,物质的理化特性如密度、粘度、折光率、表面张力、化学平衡常数、反应速率常数等无不与温度有着密切的关系。因此,准确测量和控制温度在科学实验中十分重要。

4.1.1 温度测量

为了表示物质的冷热程度和比较物质间的冷热差别,常用“温度”这一物理量来量度。测量物质的温度,需要有一根能表示温度高低的“尺子”温标,如摄氏温标、华氏温标、理想气体温标等。温度参数不能直接测量,一般只能根据物质的某些特性值与温度之间的函数关系,通过对这些特性参数测量间接地获得。利用某些物质对温度敏感,又能高度重现的物理性质制造温度计。如利用体积改变而设计的液体温度计,利用电阻改变的电阻温度计,利用热电势差改变的热电偶温度计,利用光强度改变的辐射高温计等。

4.1.2 温度计

液体—玻璃温度计以液体作为测温物质,把它装在一支下端带有玻璃球的均匀毛细管中,上端抽成真空或充某种惰性气体。温度变化,引起液体体积改变,毛细管中液柱面随之上升或下降。由于玻璃的膨胀系数很小,而毛细管又是均匀的,测温液体体积变化可用长度改变量表示,在毛细管上直接标出温度值来。液体温度计要达到热平衡需要较长时间,特别是在体系降温的测量中常会发生滞后现象。

液体—玻璃温度计种类很多,如水银、水银(充气)、酒精、戊烷、贝克曼温度计等。在实验室常用的是水银温度计,它的优点是结构简单,直接读数,使用方便,准确度也较高,测温范围可以从 $-35\sim 360^{\circ}\text{C}$ (水银的熔点是 -38.7°C ,沸点是 356.7°C)。如果使用石英玻璃并且在水银面上充氮气或氩气,可以使测量范围增加到 600°C ,甚至可达到 800°C ,高温水银温度计顶部有一个安全泡,防止毛细管内气体压强过大引起水银球破裂,在水银里加入8.5%的Ti可以测量 -60°C 的低温。液体—玻璃温度计的缺点是读数易受诸多因素影响而引起误差,在精确测量中必须加以校正。

水银温度计分为一般温度计、精密温度计、测误差温度计,使用时可根据具体情况和要求,选择合适的种类。

4.1.2.1 水银温度计的使用

(1) 零点校正

由于水银温度计下端玻璃球体积可能会有所改变,导致温度读数与真实值不符,因此必须校正零点。校正零点时可以把温度计与标准温度计进行比较,也可以用纯物质相变点标定校正。最常使用的是冰水体系,对水的纯度要求较高。

(2) 露茎校正

水银温度计以浸入深度区分有“全浸式”、“局浸式”两种。对于全浸式温度计,使用时要求整个水银柱与水银球所处的温度相同,但在实际使用中有时不便于全浸,导致两者温度不同,就需要对露出部分进行校正(校正方法可查阅有关技术资料)。使用全浸式温度计时,如忽略露茎校正,可能引起很大误差,为了避免露茎校正的麻烦,要求准确度不高时,可采用非全浸式温度计。对于局浸式温度计,温度计上刻有浸入线表示测温时规定浸入的深度,使用时若室温和浸入量均与校正时一致,则所测温度值是正确的。

(3) 分度校正

由于温度计对毛细管内径、玻璃、水银的膨胀系数不是一个常数,导致读数不完全与国际温标一致,必须进行分度校正。

实验室常以标准水银温度计做标准,用两支温度计同时测定同一体系的温度,记录对应值作校正曲线。也可以纯物质的熔点或沸点为标准,进行校正。

标准温度计和精密温度计一般由制造厂或国家认证的计量机构进行校正,并给出鉴定证书。标准温度计应定期检验校正。

(4) 使用温度计应注意的事项

① 使用精密温度计时,读数前应轻轻弹动温度计玻璃壁,防止水银的粘附。

② 应等到温度计和被测体系真正建立热平衡,水银柱面不再变动时才能读数。

③ 变温体系温度测量会造成迟缓误差,迟缓误差也应进行校正。

④ 一般温度计浸入被测物质中 1~6 分钟后读数。

⑤ 温度计读数时,应注意视线与液柱面位于同一平面。

⑥ 温度计安放尽可能垂直,以免温度计内部水银压力不同而引起误差。

⑦ 防止骤冷骤热,以免引起水银球破裂和变形。

4.1.2.2 贝克曼温度计

构造及特点

贝克曼温度计(图 4.1-1)刻度有 5℃ 或 6℃ 范围,最小刻度是

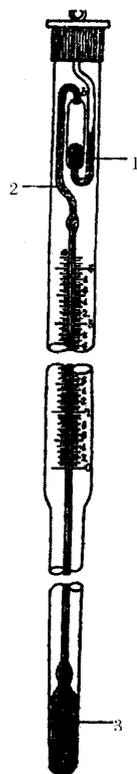


图 4.1-1
贝克曼温度计

1—贮汞槽;2—毛细管;3—水银球

0.01℃或0.02℃,专用于测量温差,不能测量绝对温度。贝克曼温度计结构特点是底部水银贮球大,顶部有一个辅助贮汞槽,水银贮球内水银量可借助贮汞槽调节,测定温度越高,球内水银量越少,同一支贝克曼温度计可用于不同温度区间,测温上限或下限可根据测温要求随意调节。

使用方法

使用贝克曼温度计时首先需要根据被测介质的温度,调整温度计水银球中水银量,调整前应将贮汞槽中水银与水银球中水银相连接,调整完毕应将贮汞槽中水银与水银球中水银断开,并验证所调温度是否合适,如不合适,应重新调节。调好的贝克曼温度计放置时,应将上部垫高,以免毛细管中水银与贮汞槽中水银相连接。例如,测量温度降低值时,贝克曼温度计放入被测介质中的读数应是4℃上下较好。如水银球中水银量过少,水银柱达不到这一示值,则需将贮汞槽中水银适量转移至水银贮球中。如测量温度升高值时,贝克曼温度计放入被测介质中读数应是1℃上下较好。如水银球中水银量过多,则需将水银球中水银适量转移至贮汞槽中。下面介绍两种调节贝克曼温度计的方法。

1. 恒温浴调节法

(1) 首先确定所使用的温度范围。若测定温度降低值时水银柱应停在刻度上段,若测定温度升高值时水银柱停在刻度下段,若测定温度波动值时水银柱停在刻度中间部分。

(2) 根据实验所需温度 t_0 ,并估计水银柱升至毛细管末端弯头处的温度 R_0 ,计算出 $t_0 + R_0 + a$ 的数值,根据这个估计值来调节水银球中水银量,测温度上升 $a = 1$,测温度下降 $a = 4$ 。

(3) 把贝克曼温度计浸在温度较高的恒温浴中或用手握住水银球,使毛细管内水银柱升至弯头处,并在球形出口处形成满状,然后从恒温浴中取出温度计,将其倒置,即可使毛细管内水银柱与水银贮槽中水银相连接。

(4) 用另一恒温浴,将其调至计算出 $t_0 + R_0$ 数值应达到的温度,把贝克曼温度计置于该恒温浴中,恒温5min以上。

(5) 取出温度计,用右手紧握它的中部,使其近乎垂直,左手轻击右手小臂,这时水银柱即可在弯头处断开。温度计从恒温浴中取出后,由于温度差异,水银体积会迅速变化,因此,这一调节步骤要迅速、轻快,但不必慌乱,以免造成失误。

(6) 将调节好的温度计置于欲测温度恒温浴中,观察其读数值,并估计量程是否符合要求。如果温度值落在预定值左右,说明量程合适。若偏差过大,应按上述步骤重新调节。

2. 标尺读数法

对操作比较熟练的人可采用此法。该法可直接利用贝克曼温度计上的温度标尺,而不必另外用恒温浴来调节,其操作步骤如下:

(1) 首先估计最高使用温度值。

(2) 将温度计倒置,使水银球和毛细管中水银徐徐注入毛细管末端球部,再把温度计慢慢倾斜,使贮槽中水银与之相连接。

(3) 若估计值高于室温,可用温水,或倒置温度计利用重力作用,让水银流入水银贮槽,当温度标尺处水银面到达所需温度时,轻轻敲击,使水银柱在弯头处断开,若估计值低于室温,可将温度计浸于温度较低的恒温浴中,让水银面下降至温度标尺处的读数正好到

达所需温度的估计值,用同样方法使水银柱在弯头处断开。

(4) 与上法(6)同,观察调节的水银量是否合适。

注意事项

(1) 贝克曼温度计由薄壁玻璃制成,比一般水银温度计长得多,易受损坏。所以一般应放置在温度计盒中,或安装在使用仪器架上,或握在手中,不应任意放置。

(2) 调节时,注意勿让它骤热或骤冷,还应避免重击。

(3) 调节好的温度计,注意勿使毛细管中水银柱再与贮槽里的水银相连接。

4.1.2.3 电阻温度计

利用测温材料电阻随温度变化特性制成的温度计称为电阻温度计,它们可用于温度的电量转换。纯金属中铂、铜、镍是最常用的材料。

1. 铂电阻温度计(图 4.1-2)

铂的熔点高,在氧化性介质中很稳定,它的热容极小,对温度变化响应快,具有很高的重现性,因此,铂电阻温度计有着较高的精确度。电阻元件是纯铂丝绕在云母、石英或陶瓷支架上的线圈制成,0℃的电阻 10~100 欧,用金、银或镀银铜丝作引出线,装在导热良好的保护管中,采用精密测量技术可使测温精度达到 0.001℃,国际温标规定铂电阻温度计为 -183℃~630℃ 之间的基准器。

2. 铜电阻温度计

铜电阻温度计常用于测量 -50℃~150℃ 间的温度,因为在这一区间铜电阻与温度关系是线性的。该温度计的缺点是铜易氧化,测温范围受限制。

3. 热敏电阻温度计(图 4.1-3)

热敏电阻是由 Fe、Ni、Mn、Mo、Ti、Mg、Cu 的氧化物、混合物为原料的半导体材料制成。随着温度的变化,热敏电阻阻值会发生明显的变化,它具有结构简单、体积小、热容小、响应快的优点。并能直接将温度变化转换成电性能变化,直接测量电性能的变化即可测出温度的变化,便于自动记录、自动控制。热敏电阻阻值随温度变化不是线性的。热敏电阻不适于在较高温度下使用。

热敏电阻的阻值与温度关系式

$$R = Be^{\frac{\beta}{T}}$$

R - 热敏电阻在温度 T 时的电阻

B、β - 与物质性质有关,借助已知不同温度对应的 R 测定确定数值。

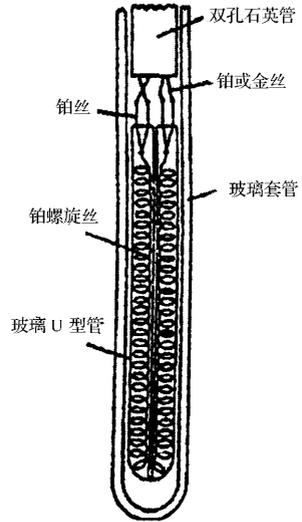


图 4.1-2 标准铂电阻温度计

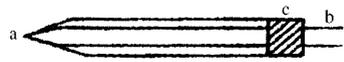


图 4.1-3 珠形热敏电阻

a. 热敏元件 b. 引线 c. 壳件

4.1.2.4 热电偶温度计

热电偶温度计结构简单,使用方便,测量范围宽,便于远距离传输实现自动记录和自动控制,在温度测量中被广泛使用。

当两种不同金属导线互相接触构成一闭合回路,连接点的温度不同,会产生一个电势差,称为温差电势,这一对金属导线的组合就是热电偶温度计,简称热电偶(图 4.1-5)。热电偶所产生的温差电势必须在有参考点的情况下测量,若保持一个接点的温度不变(常称为自由端,一般将该接点置于冰水两相平衡体系 R 中作为参考点),改变另一个接点的温度(常称为工作端)在线路中会产生相应的热电势,热电势只与工作端温度有关,只要知道工作端温度与热电势的依赖关系,测出热电势就可求出工作端温度,这就是热电偶温度计测温的基本原理。

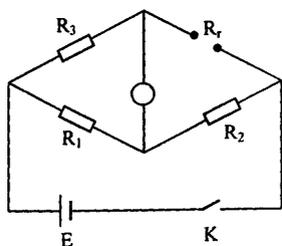


图 4.1-4 热敏电阻测温线路图

要构成热电偶并非任意两种金属都可以,它要求具备一定的条件,要求金属材料物理化学性质稳定,具有较大的温度系数,即温度变化相应的热电势变化应较大,导热率要高,热容要小,组成的热电偶重现性要好。热电偶种类繁多,各有优缺点,分别适用于不同场合。

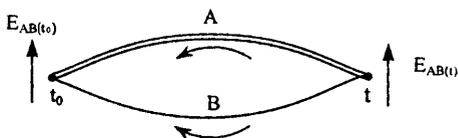


图 4.1-5 热电偶回路热电势分布

已标准化的常用定型产品有以下几种,它们有统一的热电势与温度关系分度表,可与现成仪器配套使用。

(1) 铂铑 10-铂热电偶,用符号 LB-3 表示,适合在氧化性和中性介质中使用,不适合在高温还原性气氛中使用。它的测温范围 $0^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$,稳定性和重现性好,可用于精密温度测量和作为基准热电偶。缺点是价格高、低温区热电势小、灵敏度低,必须配合更灵敏的电学测量仪表。

(2) 铂铑 30-铂铑 6 热电偶,用符号 LL-2 表示,适合在氧化性和中性介质中使用,它的测温范围是目前最高的($0^{\circ}\text{C} \sim 1800^{\circ}\text{C}$),稳定性和重现性好,精度高。

(3) 镍铬-镍硅(镍铝)热电偶,用符号 EU-2 表示(镍铬-镍硅热电偶是由镍铬-镍铝演变来的,所以它们共用一个分度表并用相同的符号表示),适合在氧化性和中性介质中使用,当介质温度低于 500°C 时可在还原性气氛中使用,测温范围 $0^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$,热电势大、线性较好、价格适中。缺点是稳定性欠佳、长期使用镍铝易氧化变质影响测量精度、需要经常标定。

(4) 铬-考铜(铜-镍合金)热电偶,用符号 EA-2 表示,适合在还原性介质或中性介质中使用,测温范围 $0^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$,温度系数大,灵敏度高,价格便宜,可以用来制造热电堆。考铜丝易氧化变质,它适合于测量温度变化范围较小的温度。

(5) 镍铬-康铜热电偶,用符号 NK 表示,适合于氧化性介质或惰性气氛中的温度测

量,不适合于还原性气氛,测温范围 $0^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

(6) 铜-康铜热电偶,用符号 CK 表示,适合于在真空、氧化或还原性气氛中使用,测温范围 $-200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$,性能稳定,在潮湿气氛中能耐腐蚀,测量灵敏度高,价格便宜,适合于负温的测量。铜-康铜热电偶用于测量 0°C 以上温度时,热电势极性会发生变化。

(7) 铁-康铜热电偶,用符号 FK 表示,适合于真空、氧化、还原或惰性气氛中使用,测温范围 $-200^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$,常用温度是 500°C 以下。

热电偶的制作

除了商品热电偶外,实验室经常要自行设计制作热电偶。热电偶的主要制作工艺是将两根不同的金属丝焊接在一起。如果是裸露的金属丝必须将它穿在绝缘套管中,然后焊接。焊接前需清除金属丝两端的氧化层,用尖嘴钳将它们绞合在一起,微微加热,立即蘸少许硼砂,再在热源上加热,使硼砂均匀覆盖住绞合头,以防下一步高温焊接时金属氧化。焊接方法可用空气-煤气,氧-氢焰,直流-交流电弧焊。焊接时必须注意掌握温度、时间及火焰气氛,有些金属需要在还原气氛中焊接,焊接成功的热电偶绞合头大部分熔融成滴状(图 4.1-6)。焊接好的热电偶存在内应力,金相结构不符合要求,导致热电偶在使用过程中产生不稳定的温差电势,使测量结果重复性差,因此精密测温用热电偶需要进行严格的热处理。一般使用的热电偶至少应进行缓慢退火,以消除内应力。

使用热电偶注意事项:

- ① 根据具体情况选择合适的热电偶;
- ② 测温前应确定热电偶正负极;
- ③ 热电偶应和被测物质直接接触,并且放在一定部位,若不能直接接触可加一保护管,并在管中加惰性导热液体,用于改进导热情况,以便正确反映所测体系的温度;

④ 使用热电偶时,要保证参考端温度恒定;

⑤ 测量较低热电势时,若灵敏度不高,可以把多个热电偶串联成热电堆,增大温差电势,增加测量精度;

⑥ 热电偶在使用前应进行校正(用标准热电偶或纯物质相变点校正)。

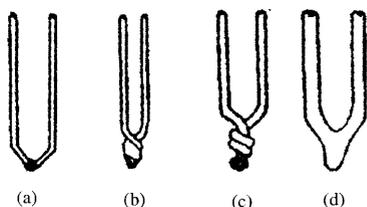


图 4.1-6 热电偶接点常见结构

(a)直径一般为 0.5mm

(b)直径一般为 $1.5\text{mm} \sim 3\text{mm}$

(c)直径一般为 $3\text{mm} \sim 3.5\text{mm}$

(d)热电极直径大于 3.5mm

4.1.3 温度控制

许多化学实验不仅要测量温度,并且需要精确控制温度。实验室中所用的恒温装置一般分为高温(大于 250°C)、常温(从室温至 250°C)、低温(从室温至 -218°C)三种类型。控温采用的方法是把待控温体系置于热容比它大得多的恒温介质中。

1. 常温控制

常用恒温槽控制温度,恒温槽是一种以液体为介质的恒温装置(装置图和原理见恒温槽实验)。

根据不同的控温范围可采用以下液体做恒温介质:

-60℃~30℃可以用乙醇或乙醇水溶液；

0℃~90℃可用水；

80℃~160℃可用甘油或甘油水溶液；

70℃~300℃可用液体石蜡、硅油。

2. 高温控制

高温采用电阻炉加热,控温仪控制温度(商品化的控温仪很多,可参阅有关说明书选择合适的加热器和控温器)。

3. 低温控制

比室温稍低的恒温控制,可用常温控制装置,只在恒温槽内加冷凝管,用冰水循环。若要更低的温度,需要选用适当的冷冻剂,例如干冰、液氮等。

4. 利用物质相变温度的恒定性控制温度也是恒温的重要方法之一。如利用冰水混合物、冰盐的最低共熔点(表 4.1-1)、各种蒸气浴等都是简便常用的方法。

表 4.1-1 盐和水的高低共熔点

盐	混合比 % (质量)	温度 ℃	盐	混合比 % (质量)	温度 ℃
KCl	19.5	-10.7	NaCl	22.4	-21.1
KBr	31.2	-11.5	KI	52.2	-23.0
NaNO ₃	44.8	-15.4	NaBr	40.3	-28.0
NH ₄ Cl	19.5	-16.0	NaI	39.0	-31.5
(NH ₄) ₂ SO ₄	39.8	-18.3	CaCl ₂	30.2	-49.8

4.2 压力

压力是用来描述体系状态的一个重要参数,许多物理化学性质,如熔点、沸点、蒸气压等都与压力有关。在化学热力学和化学动力学研究中,压力也是一个很重要的因素,压力测量具有重要意义。压力应用范围高至气体钢瓶压力,低至真空系统的真空度,通常可分为高压、中压、常压、负压。不同的压力范围,测量方法不一样,精确度要求不同,使用的单位也各有传统习惯。

表示方式有以下几种:

绝对压力 指实际存在的压力,也称总压力。

相对压力 指和大气压力相比较得出的压力(绝对压力与大气压力的差值)称为表压。

正压力 绝对压力高于大气压力时,表压大于零,简称压力。

负压力 绝对压力低于大气压力时,表压小于零,简称负压。也称为“真空”,负压的绝对值大小就是真空度。

差压力 任意两个压力相比较的差值称为差压力,简称压差。

测压仪表大部分都是测压差的,实际上都是将被测压力与大气压力相比较而测出的

两个压力差值,由此确定被测压力大小。

压力可以用绝对压力和真空度来表示。

在压力高于大气压时,绝对压力 = 大气压 + 表压。

在压力低于大气压时,绝对压力 = 大气压 - 真空度。

4.2.1 常用测压仪器

1. 液柱压力计

液柱压力计是化学实验中使用最多的压力计,它结构简单使用方便,能测量微小压力,测量准确度比较高,但测量范围不大,示值与工作液密度有关。常用的有 U 型压力计、单管式压力计、斜管式压力计,以上几种压力计测量原理相同。液柱压力计可用于测定压差、负压、绝对压力,使用最多的压力计是 U 型液柱压力计。U 型液柱压力计由两端开口的 U 型玻璃管及垂直放置刻度标尺组成,管内下半部装有适量工作液体作为指示液。工作原理如图 4.2-1 所示。

根据液体静力学平衡原理:

$$p + (H + h)\rho_1 g = H\rho_3 g + h\rho_2 g + p_0$$

p ——被测压力;

ρ_1 、 ρ_2 ——液面上的保护气氛或空气密度;

ρ_3 ——充液密度;

p_0 ——大气压;

h ——充液高位面到被测压力 p 连接口处高度;

g ——重力加速度;

H ——U 型管压力计两边液柱高度之差。

$$p - p_0 = h(\rho_2 - \rho_1)g + H(\rho_3 - \rho_1)g$$

当 $\rho_1 = \rho_2$ 时

$$p - p_0 = H(\rho_3 - \rho_1)g$$

由公式可知选用液体密度愈小, H 愈大,测量灵敏度愈高。由于 U 型压力计玻璃管内径不完全相等,确定 H 值时不能用一边的液柱高度变化值乘 2,以免读数误差。为避免毛细现象玻璃管内径不要小于 10mm,标尺分度最小为 1mm。为了消除环境温度造成的误差,在要求不很精确的情况下,只对压力计进行温度校正。

2. 弹簧压力计(图 4.2-2)

利用弹性元件弹力测量压力,由于弹性元件结构和材料不同,它们具有不相同弹性位移与被测压力的关系。使用弹簧压力计应注意合理选择压力表量程,使用环境温度不超过 35℃,超过 35℃ 应进行温度修正,测量压力时表针不应有跳动和停滞现象,对压力计要进行定期校验。

3. 电测压力表

由压力传感器、测量电路、电性指示器组成。电测压力表有多种类型,尽管它们测压原理不同,均可实现压力与电量的转换。

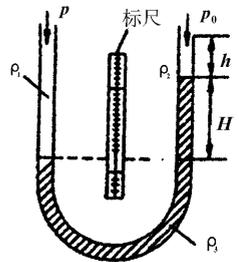


图 4.2-1 U 型压力计

4. 气压计

测定大气压力的仪器称为气压计,实验室中常用气压计有福廷式气压计(见 3.11-14)、固定式气压计、盒式气压计。

盒式气压计体积小,重量轻,不需要固定,可直接读出大气压值,但是精度不如福廷式气压计。

4.2.2 真空技术

真空是指压力小于一个大气压的气态空间。不同的真空状态,意味着该空间具有不同的分子密度,一般把系统压力在 $1013 \times 10^2 \text{Pa} \sim 1333 \text{Pa}$ 称为粗真空, $1333 \text{Pa} \sim 0.1333 \text{Pa}$ 称为低真空, $0.1333 \text{Pa} \sim 1333 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 称为高真空, $< 1333 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 称为超越真空。

4.2.2.1 真空泵

为了获得真空,必须设法将气体分子从容器中抽出,凡是能从容器中抽出气体并使体系压力降低的装置,均称为真空泵。真空泵的性能一般用抽气速率,即单位时间内从被抽容器内抽出气体的体积和极限真空度,即在封闭容器中所能达到的最高真空度来表示。直接在大气压力下工作的真空泵称为前级泵,需要在一定真空条件下才能工作,进一步提高真空度的真空泵称为次级泵,

常用的泵有以下几种

- (1) 水流泵(见 3.11.4.2)
- (2) 机械泵(见 3.11.4.2)

图 4.2-3 是最常用的前级泵,它可在大气压下工作,极限真空度一般是 $0.1333 \text{Pa} \sim 1.333 \times 10^{-2} \text{Pa}$,抽气速率一般为每分钟 10L、30L、60L 三种。机械泵抽气效率较高,但只能产生 $13.33 \text{Pa} \sim 0.1333 \text{Pa}$ 的低真空。当压力低于 0.1333Pa 时,抽气速率急剧下降。连接系统装置时,应在泵的进口处连接一个安全瓶。

(3) 扩散泵

当机械泵的极限真空度不能满足要求时,通常由扩散泵获得高真空。图 4.2-4 扩散泵是一种次级泵,它不能在通常气压下工作,需要在一定真空度下,加热泵油并加冷凝水后才能打开扩散泵,它必须与机械泵

配合使用。常用的扩散泵有汞扩散泵和油扩散泵,根据喷嘴个数可分为二级、三级、四级扩散泵,根据不同泵体材料分为金属(图 4.2-5)和玻璃扩散泵(图 4.2-6),玻璃扩散泵外应加石棉绳防止泵破裂。使用扩散泵时应控制加热温度以便延长泵油使用寿命。

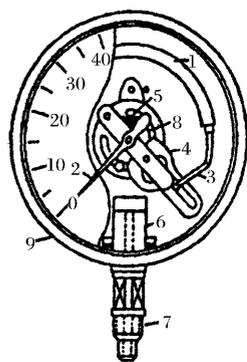


图 4.2-2 弹簧式压力计

1-金属弹簧管;2-指针;3-连杆;4-扇形齿轮;5-弹簧;6-底座;7-测压接头;8-小齿轮;9-外壳

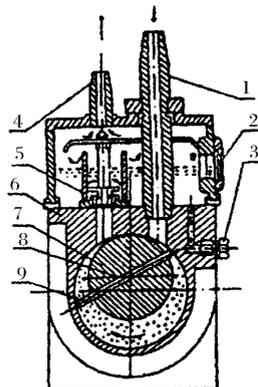


图 4.2-3

旋片式真空泵示意图

1-进气嘴;2-油窗;3-放油塞;4-排气管;5-排气阀;6-定子;7-转子;8-弹簧;9-旋片

4.2.2.2 真空测量

用以进行某项真空工作的综合装置称为真空系统。测量真空系统真空度的方法很多。测量粗真空一般用 U 型管压力计或数字式压力计,较高真空度系统使用真空规测量。真空规分为绝对真空规和相对真空规两种。真空度可用测量到的物理量直接计算得到,称为绝对真空规,麦氏真空规称为绝对真空规。测得的物理量只能经绝对真空规校正后才能指示相应的真空度称为相对真空规,热偶真空规、电离规称为相对真空规。复合真空规是一种直读式真空测量仪,分低真空热偶规和高真空电离规两部分。测量范围为 $13.33 \text{ Pa} \sim 6.665 \times 10^{-6} \text{ Pa}$,电离规部分是 $0.13333 \text{ Pa} \sim 6.665 \times 10^{-6} \text{ Pa}$,热偶规部分是 $13.33 \text{ Pa} \sim 0.13333 \text{ Pa}$,在实际测定真空度时一般是将热偶规和电离规配合使用,复合真空规系热偶规和电离规复合而成。

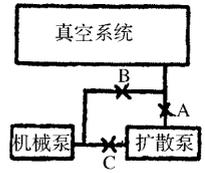


图 4.2-4 泵的连接

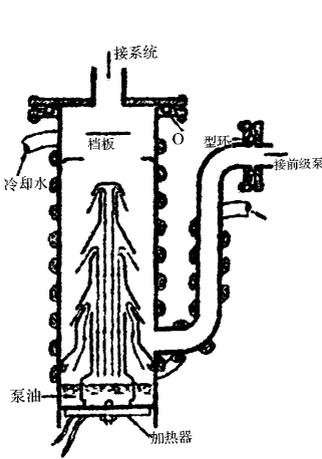


图 4.2-5 金属扩散泵

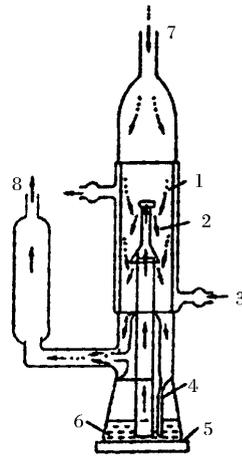


图 4.2-6 玻璃扩散泵

- 1-被抽气体 2-油蒸气 3-冷却水;
- 4-冷凝油回路 5-电炉; 6-硅油;
- 7-接真空系统 8-接机械泵

4.2.2.3 真空装置

真空装置的组成部分有机械泵、扩散泵、冷阱、活塞、真空室、测量系统。

1. 冷阱(图 4.2-7)

冷阱是气体通道中的冷却装置。蒸气通过冷阱时被冷却为液体,从而避免水汽、有机蒸气、汞蒸气等进入机械泵影响泵的性能。为了防止蒸气扩散返回真空系统,以便把泵向真空系统扩散的蒸气冷凝下来,可在扩散泵与被抽系统之间、扩散泵与机械泵之间各装一个冷阱。冷阱的冷冻剂可选用液氮、干冰等。由于冷阱能对气体流动产生阻力使真空泵抽气速率降低,因此冷阱设计要随真空系统管道尺寸而定,大小要适中。

2. 真空活塞

是实验室真空装置常用部件,一般采用空心活塞。选用活塞时,活塞孔芯要与管道尺寸匹配,管道尽可能短而粗,管道粗细对泵的抽气速率影响很大。

3. 真空涂料

为了转动灵活,避免漏气,真空活塞和磨口接头处需涂真空脂,涂抹时应注意均匀,看上去透明无丝状物。真空脂按使用温度不同分为1号、2号、3号,随温度升高使用号数增大。真空封泥可用来填补玻璃管道的小沙眼和小缝隙。真空蜡用来粘合不能吻合的接头。

4.2.2.4 真空系统检漏

检漏是真空系统使用前必须做的工作,一般方法是用机械泵抽空系统后关闭系统活塞,观察压力计读数是否变化,读数不变视为不漏气。较高真空度可用火花法、氮质谱仪法、荧光法检漏。实验室常用高频火花检漏器检漏,高频火花检漏器对不同压力的低压气体产生不同颜色。随压力降低,辉光颜色由浓紫、淡紫、红、蓝过渡到玻璃荧光。看到玻璃壁呈淡蓝色荧光,系统没有辉光放电,表明体系压力大于 0.1333Pa ,此时可用热偶规和电离规测定系统压力。使用高频火花检漏器时不能指向人,也不能指向金属,在某处不能停留时间太长,以免击穿玻璃器壁。

4.2.2.5 真空操作安全注意事项

1. 真空系统装置比较复杂,在设计时应尽可能少用活塞,减少不必要接头。
2. 在实验前熟悉各部件操作方法,注意活塞转向,在活塞上用标记表明转向方向。
3. 真空系统真空度越高,玻璃器壁承受大气压力越大。对于大的玻璃容器都存在破裂危险,因此对较大的玻璃真空容器最好加网罩。由于球形容器受力均匀,故应尽可能使用球形容器。
4. 液态空气进入油扩散泵中,会引起热油爆炸,因此系统压力减到 133.3Pa 前不要用液氮冷阱,否则液氮将使空气液化。
5. 使用机械泵、扩散泵时需严格按照泵的操作注意事项操作。
6. 开启、关闭真空活塞时必须两手操作,一手握住活塞套,一手缓慢旋转内塞,防止玻璃系统因某些部位受力不均匀而断裂。
7. 实验过程中和实验结束时,不要使大气猛烈冲入系统,也不要使系统中压力不平衡部分突然接通,否则有可能造成局部压力突变,导致系统破裂,或汞压力计冲汞。



图 4.2-7
冷阱

4.3 流量计

测定流体流量使用的仪器称为流量计(流速计),实验室常用的流量计有毛细管流量计、转子流量计、皂膜流量计、湿式气体流量计等,各种流量计可以联合使用(见图 4.3-6)。

4.3.1 毛细管流量计

毛细管流量计也称锐孔流量计,原理如(图 4.3-1)所示。当气体流过毛细管时,阻力增大,线速度增加(即动能增加),其压力降低(即位能减小),这样气体在毛细管前后就有压力差($p_1 - p_2$),借 U 型压差计两侧的液面差 Δh 显示出来。若 Δh 恒定,表示气体的流量(或流速)稳定。气体流量与 U 型管两边液面差 Δh 的定量关系为:

$$V = SW = SV \sqrt{2g\Delta h}$$

V : 气体流量(单位时间内通过气体体积);

W : 气体通过毛细管时的线速度 $m \cdot s^{-1}$

S : 毛细管截面积;

g : 重力加速度;

Δh : U 型管液面差;

当毛细管的长度与半径之比大于 100 时(或毛细管足够小),流量 V 和液面差 Δh 之间有线性关系:

$$V = f(\Delta h \frac{\rho}{\eta})$$

f : 毛细管特性系数($f = \pi r^4 / 8L$);

ρ : 流量计中液体密度;

η : 气体粘度系数;

r : 毛细管半径;

L : 毛细管长度;

流量计的毛细管及盛装液体一定时,对不同气体, V 和 Δh 有不同线性关系,即便是同一种气体,当换了毛细管, V 和 Δh 直线关系也与原来不同。

通常流量计流量与液面差的关系不是由上式计算得到,而是通过标定得到。标定 $V \sim \Delta h$ 线性关系时,必须说明使用气体和对应毛细管。毛细管流量计中使用的液体可以是水、液体石蜡、水银等,可根据使用气体性质及流速范围选择不同液体。选择液体时,要求被测气体与液体不互溶,不发生化学反应。为了保证测量准确性,毛细管在使用时和标定过程中应保持清洁、干燥。对于测量范围较小($100\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)的流量计,可用皂膜流量计标定,方法简便,准确性好。标定时为使气体所受阻力一致,流量计应和反应体系连在一起。

4.3.2 转子流量计

转子流量计也称转速流量计,是工业和实验室常用的一种流量计,结构如图(图 4.3-2)。它是由一个截面积向下逐渐略微缩小的锥形玻璃管(或透明塑料管)和管内装有一个能够旋转自如的浮子制成。浮子顶部略大,有的顶部边缘刻了斜槽,当流体自下而上流经玻璃管时,可以把浮子推起来并使浮子居中旋转又不触及管壁。

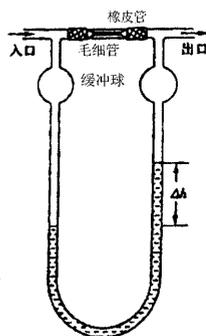


图 4.3-1
毛细管流量计



图 4.3-2 转子流量计

浮子也称为转子,当转子浮起到一定高度,上推力足以抵消转子的净重力时,转子在玻璃管中不再继续上升,从而浮在一定的高度上,当流量增大(减小)时,转子将在更高(更低)的位置上重新达到平衡,利用转子在玻璃管内平衡位置随流量变化的特性,可测定流体流量。

市售转子流量计,玻璃管上的刻度是针对某种流体流速刻画的,如果把某种流量计用于测量另一种流体的流量,因为流体性质改变了,刻度要校正,校正公式是:

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{\rho_1(\rho_f - \rho_2)}{\rho_2(\rho_f - \rho_1)}}$$

V_1 流量计上针对流体“1”的体积流量刻度值;

V_2 流量计用于测流体“2”时相对于 V_1 的刻度的实际体积流速;

ρ_1 流体“1”密度;

ρ_2 流体“2”密度;

ρ_f 转子材料密度;

通常校正转子流量计时不用上式计算,而用皂膜流量计对其进行标定。

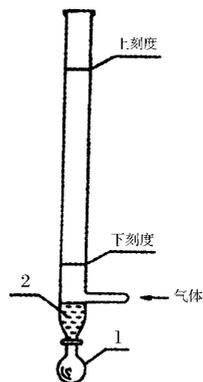


图 4.3-3 皂膜流量计

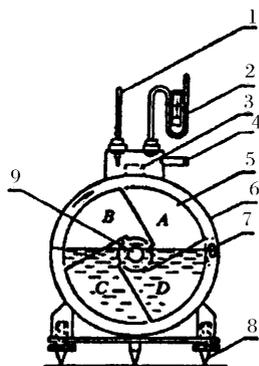


图 4.3-4 湿式流量计结构简图

- 1-温度计 2-压差计 3-水平仪;
4-排气管 5-转鼓.....

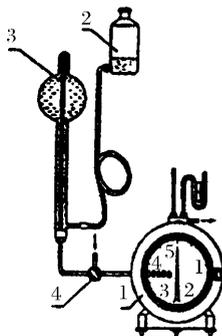


图 4.3-5 湿式流量计校正装置

- 1-湿式流量计 2-平衡瓶;
3-标准容量瓶 4-三通阀

转子流量计适用的测量范围较宽,但因为管壁是玻璃制品,工作压力不能超过 4~5 个标准压力。测小流量时,转子选用胶木、塑料等,测大流量时,转子选用不锈钢材料。安装转子流量计时,必须保持垂直。转子流量计既适用于气体流速的计量,也适用于液体流速的计量。

4.3.3 皂膜流量计(图 4.3-3)

皂膜流量计是实验室用于标定气体流速和测定尾气流速常用的流量计。皂膜流量计可用滴定管改制而成,橡皮头内装肥皂水,当待测气体流过滴定管,用手将橡皮头一捏,气体会把肥皂水吹起,在管内形成一圈圈皂膜,沿管壁上升。用秒表记录某一个皂膜移动一定体积所需时间,便可算出流速。皂膜流量计测定是间断式的,仅适用于测定较小的气体流速($\leq 100\text{mL}/\text{min}$)。标定时为使气体所受阻力一致,流量计应和反应体系连在一起。开始时先以所用气体把空气置换干净,待流速稳定后(流量计 Δh 不变)即可开始记录皂膜移动速度,每点重复测定三次,然后用调节阀改变气体流速,继续测定,至少测定五个以上的点,画出 $V-\Delta h$ 曲线,并注明测定时的温度、压力。

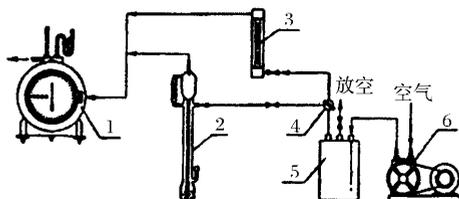


图 4.3-6 气体流量计的检测装置

1 - 湿式流量计 2 - 毛细管流量计 3 - 转子流量计;
4 - 三通旋塞 5 - 缓冲罐 6 - 空气压缩机

4.3.4 湿式流量计

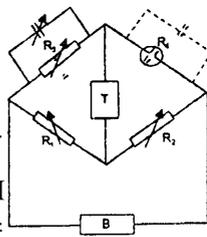
实验室中常用的流量计还有湿式流量计,它属于体积流量计的一种,直接测定流体体积。构造原理如图 4.3-4。在流量计内部,装有一个具有 A、B、C、D 四室的转鼓,鼓的下半部没于水中。气体由中间 E 处进入气室,迫使转鼓转动而由顶部排出。其转动的次数由记录器作出记录。湿式流量计使用时需要校正,校正装置如图 4.3-5。

各种气体流量计的检测装置如图 4.3-6。

4.4 电化学测量

电化学测量技术在化学实验中占有重要地位,在平衡条件下常用来测定电解质溶液的电导、离子迁移数、电离度、溶度积、pH 值及氧化还原反应的热力学函数等。在非平衡条件下常用来进行定性、定量分析及电极过程动力学与反应机理的研究等。

电化学测量技术在化学工业、冶金工业、金属防腐、生物过程等领域得到广泛应用。

图 4.4-1
交流电桥线路

4.4.1 电导、电导率

电导是电化学中一个重要参量,它反映了电解质溶液中离子存在状态及运动信息,由于它在稀溶液中与离子浓度之间的简单线性关系而得到了广泛应用。

电导值是电阻值的倒数。电导值实际是通过电阻测量,计算电阻倒数求出的。电解质溶液电导测量有本身的特殊性,因为溶液中离子导电机理与金属电子导电机理不同,溶液电导测定中,由于离子在电极上会发生放电,产生极化,因此测量电导时应采用频率较高的交流电,防止电解产物产生。使用的电极镀铂黑后可减少极化作用。

1. 交流电桥法测溶液电导

测定电解质溶液电导时可用交流电桥法,简单原理如图 4.4-1。将待测溶液注入电导池中,然后插入镀有铂黑的铂电极,此时电导池内溶液电阻为:

$$\frac{R_x}{R_3} = \frac{R_2}{R_1}$$

由于电导池存在分布电容,为了补偿电导池的电容,需要在电桥可变电阻 R_3 上并联一个可变电容,调节可变电容来平衡电导池容抗,将电导池连接在电路中,使用频率为 1000Hz 交流电源,用示波器作示零器(也可用耳机),测得 R_x 后,换算成电导。



图 4.4-2 电导池

若用同一台仪器,同一只电导池(图 4.4-2)测定一系列液体电

导,相对电导等于相对电导率。电导率 $\kappa = \frac{GL}{A}$

L : 测定电解质溶液时两电极间距离,单位是 m;

A : 电极面积,单位是 m^2 ;

G : 电导,单位是 S(西门子);

κ : 电导率,指长为 1m,截面积为 $1m^2$ 时,导体的电导。单位是 S/m 。

2. 电导仪测溶液电导(见 3.15.7)

4.4.2 原电池电动势测定方法

测定可逆电池的电动势在化学实验中占有重要地位,应用十分广泛。例如平衡常数、活度系数、解离常数、溶解度、络合常数、溶液中离子活度系数、热力学函数的改变量均可通过电池电动势测量求得。

电池电动势(特指可逆电池电势差)测量时必须在几乎没有电流通过的情况下进行,因而不能直接用伏特计来测量。实验室利用对消法(补偿法)可以在电池无电流通过的情况下,测得二极静态电势,这时电位降即为该电池的平衡电势,此时电池反应是在接近可逆条件下进行的。因此对消法测电池电动势的过程是一个趋近可逆过程的例子。

设 E 为电池电动势, U 为两电极间电势差,即伏特计读数, R_0 为导线上的电阻, R_1 为电池内阻, I 为电流。则根据欧姆定律:

$$E = (R_0 + R_1)I$$

若只考虑外电路时,则

$$U = R_0 I$$

两式中的 I 值相等,所以

$$\frac{U}{E} = \frac{R_0}{R_0 + R_1}$$

若 R_0 很大, R_1 值与之相比可忽略不计,则 $E \approx U$ 。

波根多夫对消法便是根据上述原理设计的。在外电路上加一个方向相反而电动势几乎相同的电池,以对抗原电池的电动势。此时外电路上差不多没有电流通过,相当于在 R_0 为无限大的情形下进行测定。如图 4.4-3 中 AB 为均匀电阻线,工作电池(E_w)经 AB 构成一个通路,在 AB 线上产生了均匀电位降。 D 双向开关,当 D 向下时与待测电池 E_x 相通,待测电池负极与工作电池负极并联,正极则经过检流计(G)接到滑动接头 C 上。这样就等于在电池的外电路上加上一个方向相反的电位差,它的大小由滑动点的位置来决定。移动滑动点的位置就会找到某一点(例如是 C 点),当开关闭合时,检流计中没有电流通过,此时电池的电动势恰好和 AC 线段所代表的电位差在数值上相等而方向相反。

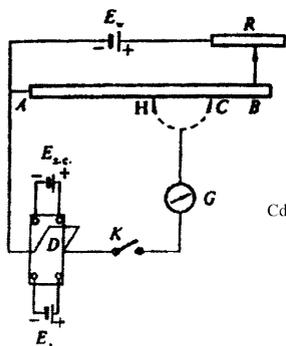


图 4.4-3 对消法测电动势

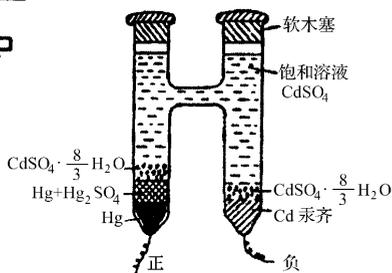


图 4.4-4 韦斯顿标准电池

为了求得 AC 线段的电位差,可以将 D 向上掀,在 E_x 的位置上换以标准电池。标准电池的电动势是已知的,而且能保持恒定,设为 E' ;用同样方法可以找出另一点 H ,使检流计中没有电流通过。 AH 线段的电位差就等于 E' 。因为电位差与电阻线长度成正比,故待测电池的电动势为:

$$E_x = E' \frac{AC}{AH}$$

实际测定是在根据上述原理设计的电位差计上进行的。

1. 对消法测电动势方法

(1) 按图 4.4-3 连好线路,并注意电源正、负极。接线时线头一定要先拧成一股,顺着螺丝旋紧方向接牢,线头不能露出尾巴。仪器要摆布得整齐合理,便于操作。接线时先接好电位差计线路,检查无误后再接标准电池和电源线路。测量完毕,应先拆除电源和标

准电池上的接线。

(2) 根据所用外电池电压,估计应调节电阻值。

(3) 校准电位差计读数,把标准电池接入线路,使电位差计刻度读数恰好为标准电池电动势,然后调节可变电阻,使检流计没有电流通过。

(4) 测量电动势,将开关接向待测电池,将待测电池接入线路,注意电极正负极。测定过程中若检流计向一边偏转,找不到平衡点,可能是电极的正负极接错、线路接触不良、导线有断路、外电池电压不够等原因引起。应该进行检查,找出原因重新进行实验。

2. 标准电池

在测定电池电动势时,需要一个电动势为已知的,并且稳定不变的辅助电池,称此电池为标准电池。常用的标准电池是韦斯顿标准电池。其电动势在 20℃ 时为 1.0186 绝对伏特。构造如图 4.4-4。电池由一个 H 型管构成,底部接一根铂丝与电极相连,正极为汞上铺盖糊状 HgSO_4 和少量硫酸镉晶体,负极为含 Cd 12.5% 的镉汞齐,上部铺盖硫酸镉晶体,充满饱和 CdSO_4 液体,管的顶部密封,留有一定空间供热膨胀使用。这种电池温度系数很小,温度和电动势关系为:

$$E = E_{20} [1 - 4.05 \times 10^{-5}(T/K - 273.15) - 9.5 \times 10^{-7}(T/K - 293.15)^2]$$

使用标准电池时的注意事项:

(1) 温度不能低于 4℃,不能高于 40℃。

(2) 正负极不能接错。

(3) 要平稳端起、水平放置(决不能倒置、摇动);受摇动后电动势会改变,应静置 5 小时以上再用。

(4) 标准电池仅是作为电动势的标器,不作电源。若电池短路,电流过大,将损坏电池,一般不容许放电电流大于 0.0001 安培,使用时要极短暂间隙地使用。

(5) 不得用万用表等直接测量标准电池。

4.4.3 盐桥及参比电极的制备

1. 盐桥

当原电池含有两种电解质界面时,会产生一种称为液体接界电势的电动势,它干扰电池电动势测定,减小液体接界电势的方法是在两个溶液之间插入一个“盐桥”,常见的盐桥是在 U 型玻璃管中灌注某种特制溶液,置于两个互相不接触的溶液之间,使其导通,以减少两种溶液直接接触时形成的接界电势。

选择盐桥溶液应注意的几个问题:

(1) 盐桥溶液中正、负离子的摩尔电导率应尽量接近,通常采用氯化钾溶液,而且是高浓度的,甚至是饱和溶液,因为达饱和的盐溶液与另一种较稀溶液相接界时,主要是盐桥溶液向稀溶液扩散,从而减小了液接电势。

(2) 盐桥溶液不能与两端溶液发生反应。

(3) 若盐桥溶液中的离子扩散到被测系统对测量结果有影响,必须采取避免措施。

2. 参比电极

以氢电极(图 4.4-5)作为标准测定电动势时,在正常情形下,电动势可以达到很高

的精确度($\pm 0.000001V$)。但它对使用时的条件要求十分严格,而且它的制备和纯化也比较复杂。在实际测定时,通常采用第二级标准电极。

甘汞电极是最常用的一种二级标准电极,它的电极电势可以和标准氢电极相比,从而用来精确测定电动势。在一定温度下它具有稳定的电极电势,并且容易制备,使用方便,其构造如图 4.4-6 所示。将少量汞放在仪器底部,再将用导线连接的清洁铂丝插入汞中(或封于电极管的底部),加少量由甘汞、汞及氯化钾溶液制成的糊状物,再用指定浓度氯化钾溶液将器皿装满。由于所用氯化钾溶液浓度不同,甘汞电极的电极电势也不同。

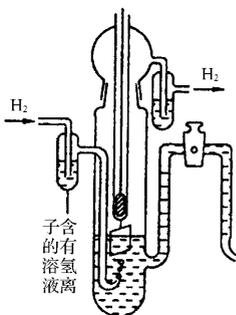


图 4.4-5 氢电极

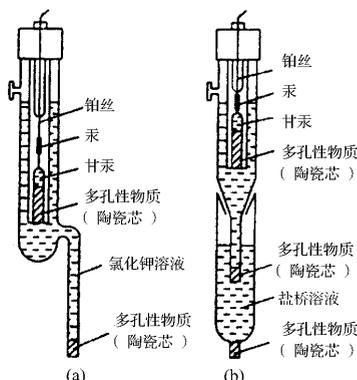


图 4.4-6 甘汞电极

也可用其他电极作为参比电极,如银-氯化银电极、汞-硫酸亚汞电极、汞-氧化汞电极等。

选择参比电极时应注意下列问题:

- (1) 参比电极必须是可逆电极,它的电极电势也是可逆电势。
- (2) 参比电极必须具有良好的稳定性和重现性。它的电极电势与放置时间关系不大,各次制作的同样的参比电极,其电极电势也应基本相同。
- (3) 金属和金属难溶盐或金属氧化物组成的参比电极属第二类电极,如银-氯化银电极、汞-氧化汞电极,这类电极要求金属的盐或氧化物在溶液中溶解度很小。
- (4) 电极选择必须根据被测体系的性质来决定。

4.4.4 离子迁移数

电解质溶液通电后,溶液中承担导电任务的阴、阳离子分别向阴、阳两极移动,在相应的两极界面上发生氧化还原反应使两极溶液浓度发生变化。由于向阴、阳两极方向移动的正、负离子移动速率不同,所带电荷不等,因此它们在移动电量时分担的分数也不同,某种离子所运载的电流与总电流之比称为离子迁移数。

离子迁移数的测定中常用的方法有:希托夫法、界面移动法、电动势法。

1. 希托夫法

图 4.4-7 是希托夫法实验装置示意图。在管内装有已知浓度电解质溶液,接通电

源,让很小的电流通过电解质溶液,这时正、负离子分别向阴、阳两极迁移,同时在电极上有反应发生,致使电极附近溶液浓度不断改变,而中部溶液浓度不变。通电一段时间后,把阴极部(或阳极部)的溶液小心放出,进行称重和分析,从而根据阴极部(或阳极部)溶液中电解质含量的变化及串联在电路中的电量计上测出通过的总电量,就可算出离子迁移数。若有的离子只发生迁移而并不在电极界面上反应,则其迁移数的计算就更为简单。

希托夫法原理简单,但在实验过程中很难避免由于对流、扩散、振动等而引起溶液相混,不易获得准确结果。另外在计算时没有考虑水分子随离子的迁移,这样得到的迁移数常称为表观迁移数。

仪器:希托夫迁移管一套、电量计、可变电阻、直流电源、开关、毫安表。

2. 界面移动法

简称界移法,此法能获得较为精确的结果。它是直接测定溶液中离子的移动速率(或淌度)。这种方法所使用的两种电解质溶液具有一种共同离子,它们被小心地放在一个垂直的细管内,利用溶液密度不同,使这两种溶液之间形成一个明显界面(通常可以借助于溶液的颜色或折射率不同使界面清晰)。如图 4.4-8 所示,在管中先放 CdCl_2 溶液,然后再小心放入 HCl 溶液,形成 aa' 界面。在通电过程中, Cd 从阳极上溶解下来, $\text{H}_2(\text{g})$ 在上面阴极上放出,溶液中 H^+ 向上移动, aa' 界面也上移,由于 Cd^{2+} 的淌度比 H^+ 小, Cd^{2+} 跟在 H^+ 之后向上移动,所以不会产生新的界面。根据管子横截面积、在通电时间内由界面移动的距离及通过该电解池的电量就可计算出离子迁移数。

4.4.5 电分析

电化学分析是利用物质的电化学性质测定物质成分的分析方法。它是仪器分析法的一个重要的组成部分,以电导、电位、电流和电量等电化学参数与被测物质含量之间的关系作为计量的基础。

电化学分析法大致可分为以下五类:

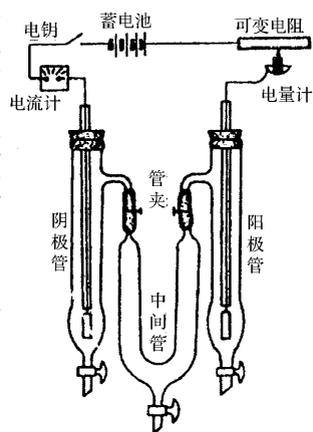


图 4.4-7

希托夫法测定迁移数装置

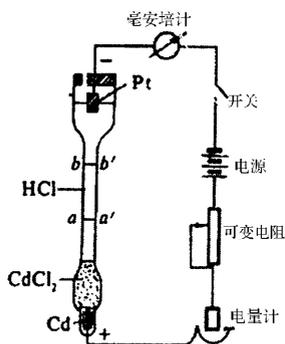
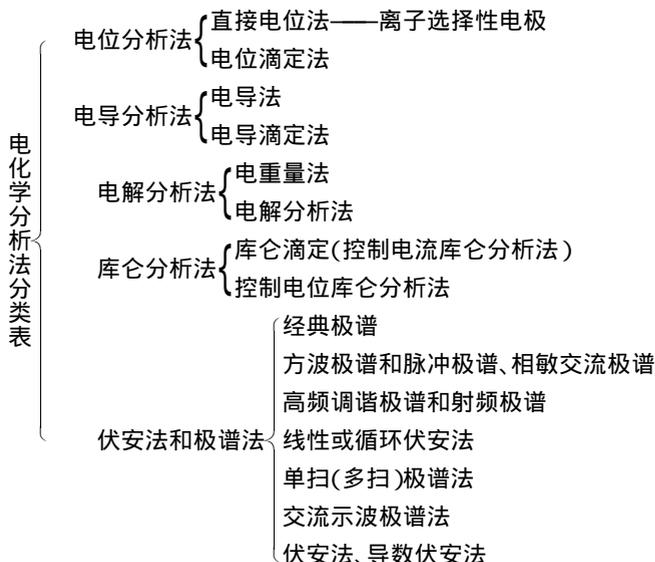


图 4.4-8

界面移动法测定迁移的装置

电化学分析法分类



下面介绍几种常见的电化学分析方法。

4.4.5.1 极谱分析法

以测量电解过程中所得电流—电位曲线为基础进行分析测定的方法统称为伏安法。其中对使用滴汞电极作为工作电极的伏安法叫极谱法。常用极谱法包括直流极谱法、脉冲极谱法、方波极谱法以及单扫描述波极谱法等。

1. 直流极谱法

直流极谱法又称经典极谱法。它是以滴汞电极为极化电极(工作电极),以饱和甘汞电极为去极化电极(参比电极)所进行的特殊电解分析。根据电解得到的电流—电位曲线,对被测物质进行定量分析。其实验装置如图 4.4-9 所示。它分为电压装置、电流记录装置以及电解池三个主要部分。电压装置提供可变的直流外加电压。电流记录装置测定电解电流,该电流一般为 μA 数量级。电解池中放入支持电解质、极大抑制剂、可能的络合剂以及被测物质(又称去极剂)。将面积极小的滴汞电极和面积较大的饱和甘汞电极(指两电极系统)插入电解池中即可进行直流极谱实验。

在电解过程中,去极剂向滴汞电极表面运动受三种力的作用,即对流力、库仑力和扩散力。相应产生对流电流、迁移电流和扩散电流。其中只有扩散电流与去极剂(被分析物)浓度有定量关系。所以应设法消除对流电流和迁移电流。极谱测定时保持试液静止和加入大量的支持电解质,其目的就是消除这两种电流。

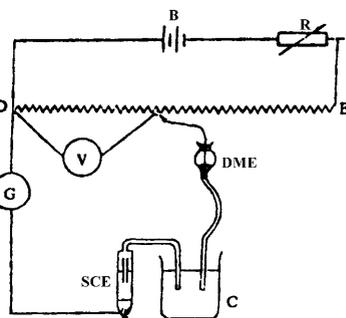
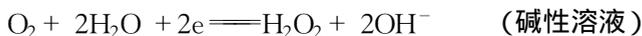
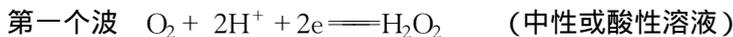


图 4.4-9 直流极谱实验装置示意图

B—电压装置;R—可变电阻;DE—滑线电阻;V—
电解池电压;G—电流记录装置;DME—滴汞电极;
SCE—饱和甘汞电极;C—电解池

此外,试液中溶解的 O_2 也能在汞滴电极上还原,产生两个极谱波:



第一个波的半波电位 $E_{1/2}$ 约为 $-0.2V(\text{vs. SCE})$, 第二个波的半波电位 $E_{1/2}$ 约为 $-0.9V(\text{vs. SCE})$ 。氧波在相当大的范围内与去极剂(被分析物)的极谱波叠加,影响扩散电流的测定。通常试液中用通氮气的方法去除氧气。中碱性溶液中也可用 Na_2SO_3 去除氧气。

有时会出现极谱极大现象,也是干扰因素,极大现象可加入极大抑制剂如动物胶等来消除。

2. Ilkovic 方程式——扩散电流方程式

滴汞电极上受扩散控制的扩散电流 i_d (极限电流减去残余电流)用 Ilkovic 方程式表示:

$$i_d = KnD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c \quad (4.4-1)$$

式中, n 为电极反应的电子数; D 为被测物质在溶液中的扩散系数,以 cm^2/s 表示; m 为汞在毛细管中流速,单位为 mg/s ; t 为在测量电流的那个电压下,汞滴滴落的时间(s); c 为被测物质浓度,以 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示; i_d 为扩散电流(μA); K 为常数,当 i_d 表示最大电流时, $K = 708$, 当 i_d 表示平均电流时, $K = 607$, 测量时测的是平均扩散电流。

当实验条件一定时:

$$i_d = Kc \quad (4.4-2)$$

这是直流极谱定量分析的基础。

定量分析有标准曲线法和标准加入法等。标准曲线法是配制一系列不同浓度的被测物质的标准溶液,在相同底液(支持电解质、极大抑制剂等),在同一滴汞电极和汞柱高度下测定波高(也就是扩散电流),绘制波高对浓度的标准曲线,然后在相同实验条件下测量未知溶液的波高,由标准曲线上查得其浓度。标准加入法首先是准确移取 V_x (mL)的未知试液并测定其波高 h , 然后加入 V_s (mL)的已知浓度的待测离子的标准溶液,在同样条件下测定其波高 H , 则:

$$h = Kc_x \quad (4.4-3)$$

$$H = K(V_x c_x + V_s c_s)/(V_x + V_s) \quad (4.4-4)$$

合并上两式:

$$c_x = (V_s c_s h)/[(V_x + V_s)H - V_x h] \quad (4.4-5)$$

3. 极谱波方程式

若金属离子在滴汞电极上还原反应是可逆反应:



滴汞电极的电位 E_{de} 与电流 i 的关系(25°C)

$$E_{de} = E_{1/2} + (0.0592/n) \log [(i_d - i)/i] \quad (4.4-7)$$

(4.4-7)式称为极谱波方程式。其中：

$$E_{1/2} = E^\ominus + (0.0592/n) \log K_a / K_s \quad (4.4-8)$$

式中 K_a 、 K_s 分别为 M 在 Hg 中和 M^{n+} 在溶液中相对应的尤考维其常数(详细请见有关专著)。 $E_{1/2}$ 是非常重要的电化学基本参数,它是直流极谱波高一半时所对应的滴汞电极电位。

在实际工作中,由于使用大量的配合性支持电解质,通常金属离子在溶液中以配离子的形式存在：



M^{n+} 在滴汞电极上还原生成汞齐：



在过量 X^- 存在下,配合物的极谱方程式：

$$E_{dc} = (E_{1/2})_c + (0.0592/n) \log[(i_d - i)/i] \quad (4.4-11)$$

式中 $(E_{1/2})_c$ 为配合物极谱波的半波电位。其中：

$$(E_{1/2})_c = (E_{1/2})_s + (0.0592/n) \log(D_c/D_s) - (0.0592/n) \log[X] - (0.0592/n) \log K_{稳} \quad (4.4-12)$$

式中 C 和 S 分别表示配离子和简单离子。

若 $D_c = D_s$, 上式简化为：

$$(E_{1/2})_c = (E_{1/2})_s - (0.0592/n) \log[X] - (0.0592/n) \log K_{稳} \quad (4.4-13)$$

由式(4.4-13),以 $(E_{1/2})_c$ 对 $\log[X]$ 作图得一直线,该直线的斜率为：

$$\Delta(E_{1/2})_c / \Delta \log[X] = -p(0.0592/n) \quad (4.4-14)$$

若 n 已知,由式(4.4-14)可求得 p ,从而确定配合物的组成。由式(4.4-13)算出 $K_{稳}$ 。

n 也可用对数作图法求得。以 $\log[(i_d - i)/i]$ 纵坐标, E_{dc} 为横坐标作图。对于可逆电极反应得一条直线,斜率等于 $0.0592/n$ 。

4. 单扫描示波极谱法

在一个汞滴生成的最后时刻,此时汞滴的面积基本上保持不变,若将滴汞电极的电位从一个数值改变至另一个数值,并用示波器观察电流随电位的变化,这种方法称为线性变位示波极谱法或单扫描极谱法。

对可逆电极板反应,峰电位 E_p 与直流极谱半波电位间关系(25°C)为：

$$E_p = E_{1/2} \pm 0.028/n \quad (4.4-15)$$

5. 脉冲极谱法

在每一滴汞期的某一时刻,在线性变化的直流电压上叠加一个方波电压,振幅 ΔE 为 $2 \sim 100\text{mV}$,并在方波电压半周期的后期记录电解电流的方法称为脉冲极谱法。由于方波电压的宽度为 $5 \sim 100\text{ms}$,所以充电电流和毛细管噪声电流得到充分的衰减。脉冲极谱法是极谱法中灵敏度最高的方法之一。

脉冲极谱法按施加电压的方式不同,分为常规脉冲极谱和示差脉冲极谱法两种。常规脉冲极谱波与直流极谱波相似,但示差脉冲极谱波呈峰形。峰电流的最大值 Δi_{\max} ：

$$\Delta i_{\max} = (n^2 F^2 / 4RT) A D^{1/2} (mt)^{-2/3} \Delta E_c \quad (4.4-16)$$

式中 ΔE_c 为脉冲振幅, t 为加脉冲到测量电流时的时间。

峰电位:

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E / n \quad (4.4-17)$$

半峰宽:

$$W_{1/2} = (3.52RT) / nF \quad (4.4-18)$$

图 4.4-10 为 $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 的直流极谱(a)、常规脉冲极谱(b)和示差脉冲极谱波(c)。

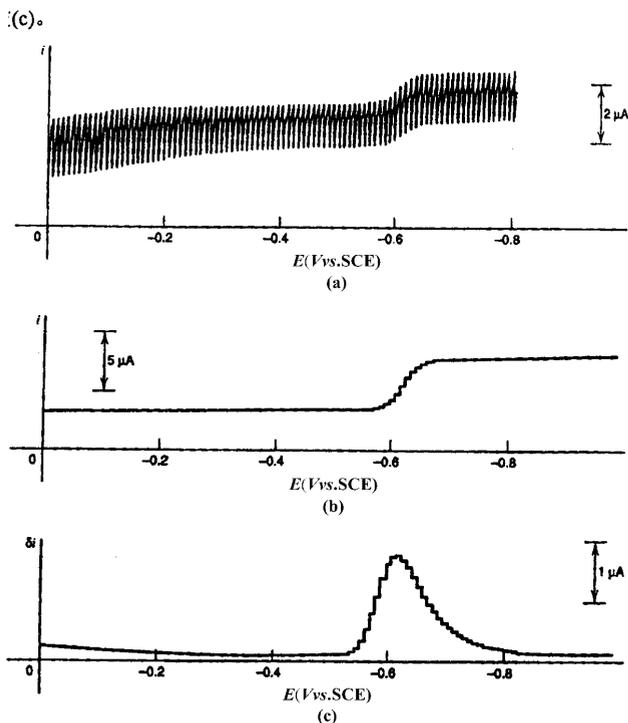


图 4.4-10 Cd^{2+} 的直流极谱(a)、常规脉冲极谱(b)和示差脉冲极谱波(c)

6. 循环伏安法

循环伏安法是一种快速有效的电化学研究方法,可以在较短的时间内得到较多的信息。其方法是在固定的电极上施加一对称的三角波扫描电压,即从起始电位随时间线性地扫描到某一电位后,再回过头来扫描到原来的起始电位(图 4.4-11),同时记录下该电极上电流随电位变化的关系曲线,因此电极电位随时间线性地变化一周,所得的电流-电位曲线也相应地变化一周,CV 曲线如图 4.4-12 所示。

当体系中存在电活性物质时, 电位改变到一定电位值后, 电活性物质即发生氧化反应或还原反应, 其电流响应随电位(时间)发生变化, 曲线中出现最高点, 继续增加或降低电位, 电流响应反而减少。这是因为扩散电流一方面要随着电位的变化而增加, 另一方面又要随着扩散层厚度的增加而降低, 前者在电位扫描初期占优势, 而后者在后期占优势。回扫时的情况大致相同, 也出现一最大值。若电位是从负向正扫描, 然后又扫回到起始的负电位, 则三角波的前半部记录的峰形是阳极峰(氧化峰), 后半部记录的是阴极峰(还原峰)。

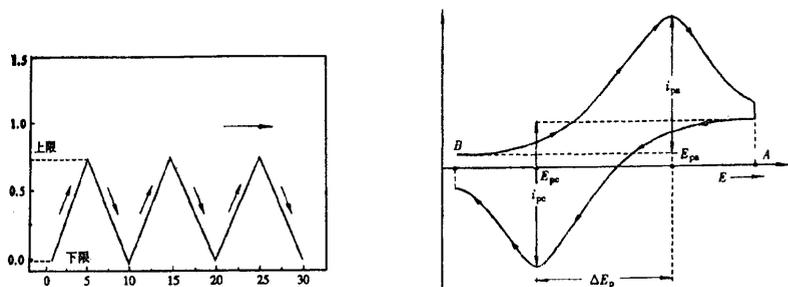


图 4.4-12 循环伏安图

图 4.4-11
循环伏安法中电势-时间关系

i_{pa} - 氧化峰电流; i_{pc} - 还原峰电流; A - 上限电压值; B - 下限电压值; ΔE_p - 两峰电位之差; E_{pa} - 氧化峰电位; E_{pc} - 还原峰电位

对于符合 Nernst 方程的可逆体系, 下式成立:

$$i_p = \pm 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D_{\pm}^{1/2} c_b v^{1/2} A \quad (25^\circ\text{C})$$

式中 i_p 为峰电流(μA); i_{pa} 为阳极峰电流; i_{pc} 为阴极峰电流; n 为电子数; D_{\pm} 为正或负离子的扩散系数(cm^2/s); c_b 为本体溶液浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); v 为扫描速度(V/s); A 为研究电极面积(cm^2)。

还原峰电位 $E_{pc} = E_{1/2} - 0.0285/n$ ($E_{1/2}$ 为半波电位)。

氧化峰电位 $E_{pa} = E_{1/2} + 0.0285/n$ 。

两峰电位之差 $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.057/n = 57/n \text{ mV}$ 。

对于符合 Nernst 方程的可逆体系应该有 E_p 在 $57/n$ 到 $63/n \text{ mV}$ 之间及 $i_{pa} = i_{pc}$ 。实际的体系中, 符合 Nernst 方程的反应比不符合的要少得多。即不少的反应偏离 Nernst 方程, 根据它们偏离的程度可分为可逆反应(符合方程)、准可逆反应(偏离方程)或不可逆反应(不符合方程)。

值得指出的是反应体系的可逆性与扫描速度有关, 若扫描速度慢时表现为可逆反应, 扫描速度快时可能表现为准可逆反应或不可逆反应。

4.4.5.2 电位分析法

电位分析法是在通过电解池的电流为零的条件下, 利用电极电位和浓度间的关系进行分析的一种电化学分析法。分为直接电位法和电位滴定法两类。直接电位法也称离子

选择电极法,它利用离子选择电极将被测离子的活度换为电极电位而加以测定。电位滴定法实际上是利用电极电位的变化来指示滴定终点的容量分析法。

电位法测量时,将一支指示电极与另一支合适的参比电极插入被测试液中,构成一个电化学电池,并通过离子计(或 pH 计)测定该试液的电动势或电极电位,以求得被测物质的含量。装置如图 4.4-13 所示。

电位分析中使用的电极有离子选择电极(如 pH 玻璃电极、氟离子选择电极)和基于电子交换反应的电极,它们均可作为指示电极或参比电极。

测量时组成电池:

指示电极 | 试液 || 参比电极

电池的电动势:

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{参比}} - E_{\text{指示}} + E_{\text{液接}}$$

式中, $E_{\text{参比}}$ 为参比电极的电极电位; $E_{\text{指示}}$ 为指示电极的电极电位; $E_{\text{液接}}$ 为液体接界电位,它是一种有害干扰因素,可用盐桥降低或消除。

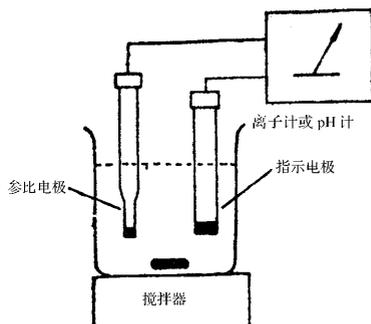


图 4.4-13 电位分析法示意图

1. 直接电位法

直接电位法包括标准曲线法、标准加入法、Gran 作图法和直读法等。

(1) 标准曲线法

将指示电极和参比电极置于一系列标准溶液中,分别测定其电位值,绘制 E 对 $\log c$ (严格讲,此处浓度 c 应为活度)标准曲线。再测量试液的电位值,然后在标准曲线上求出其浓度。绘制标准曲线常用直角坐标纸,或半对数坐标纸,后者较为方便。应用半对数坐标纸不必进行反对数运算,可直接求出未知液浓度。标准曲线法用于大量样品的例行分析,它适用于比较简单的体系。对于较复杂的体系,需在试液中加入一种离子强度调节剂(TISAB)。例如用氟离子选择电极测定自来水中的氟离子,需要加入由 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钠、 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸、 $0.75\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸钠以及 $0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠所组成的 TISAB。该 TISAB 使试液的离子强度保持一定,试液的 pH 在氟离子选择电极适合的 pH=5.0 范围内,避免了 OH^- 离子的干扰,柠檬酸根与铁氟配离子(水中存在铁离子)作用,使氟离子释放为可检测的游离氟。

(2) 标准加入法

分两步测定,第一步测定体积为 V_x ,浓度为 c_x 的被测离子试液的电位值。第二步在经第一步测定的试液中加入小体积的该离子的标准溶液,并测量其电位值,由两次测定的电位差,根据 Nernst 方程式可计算出被测离子的浓度。标准加入法适用于复杂体系的试样分析。

(3) Gran 作图法

在普通作图纸上,以电位对加入的滴定剂体积作图通常得到一条 S 形曲线,无法用于浓度计算。Gran 坐标纸是半反对数纸,它以电位对滴定剂体积作图得一条直线,外推至横坐标时,可得终点体积,由此可求出未知物的浓度。Gran 作图法既适用于直接电位法,

也适用于电位滴定法。

(4) 直读法

在 pH 计(或离子计)上直接读出被测试液浓度的方法称为直读法。例如,用 pH 计测定未知溶液的 pH 值时,组成如下测量电池:



电池电动势:

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{甘汞}} - E_{\text{玻璃}} \quad (4.4-20)$$

作为参比电极, $E_{\text{甘汞}}$ 为常数,则:

$$E_{\text{电池}, x} = K + 0.0592 \text{pH}_x \quad (4.4-21)$$

实际测定未知溶液的 pH 值时,必须先用标准缓冲溶液进行定位校正:

$$E_{\text{电池}, s} = K + 0.0592 \text{pH}_s \quad (4.4-22)$$

合并上 14、15 式(25°C):

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + (E_{\text{电池}, x} - E_{\text{电池}, s}) / 0.0592 \quad (4.4-23)$$

2. 电位滴定法

电位滴定法利用电极电位的“突跃”代替指示剂颜色变化指示滴定终点的到达。电位滴定终点的确定不必知道终点电位的准确值,只需测定电位值的变化。确定电位滴定终点的方法有作图法和二级微商法。实验中必须注意,最初几次滴加的滴定剂量较大,通常约 0.5 至 1mL。在终点附近每次滴加的量减小为 0.1mL,这样便于准确确定终点。电位滴定法的装置请见图 4.4-14。

以电位值 E (或 pH 值)为纵坐标,以加入滴定剂体积 V 为横坐标,绘制 $E-V$ 电位滴定曲线,曲线斜率最大处为滴定终点。

以 $\Delta E / \Delta V$ 滴定剂平均体积作图构成一级微商曲线,曲线最大点所对应的体积为滴定终点体积。一级微商 $\Delta E / \Delta V$ 对应值相减得二级微商曲线,二级微商 $\Delta^2 E / \Delta^2 V = 0$ 时所对应的体积为滴定终点体积。图 4.4-15 为用标准碱溶液滴定酸溶液时所得滴定曲线。a 为两条 $E-V$ 电位滴定曲线, b 为相对应的 $\Delta E / \Delta V - V$ 曲线。

4.4.5.3 控制电位电解法

采用大面积汞池电极作为工作电极(阴极),基于不同的金属离子具有不同的分解电压原理,用控制阴极电位的办法,使不同的金属离子在不同的电位析出以达到分离目的。这就是控制电位电解法的原理。其原理示意图见图 4.4-16。直流电压 E_{DC} 通过滑线电阻 R 取得一个与分解电压相当的值,加于工作电极和阳极之间。由于电解发生时,阴极电位不断变负,这种变化由参比电极与工作电极之间的电位差反映出来,最终由电子毫伏计读出,以指导通过 R 对工作电极与阳极之间电位的调节,以达控制电位电解的目的。目前已有自动化程度很高的商品仪器可用。

对某一金属离子而言,其在工作阴极上还原析出时所对应的分解电压 $E_{\text{分}}$ 可由下式计算:

$$E_{\text{分}} = (E_a + \omega_a) - (E_c - \omega_c) + iR \quad (4.4-24)$$

式中 E_a 及 E_c 分别为阳极电位及阴极电位, ω_a 及 ω_c 为阳极及阴极的超电压, R 为电解池线路的内阻, i 为通过电解池的电流。

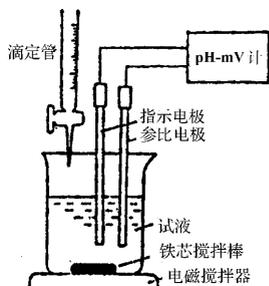


图 4.4-14

电位滴定法的装置示意图

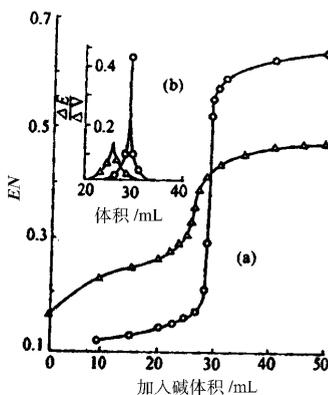


图 4.4-15

电位滴定作图法求滴定终点的示意图

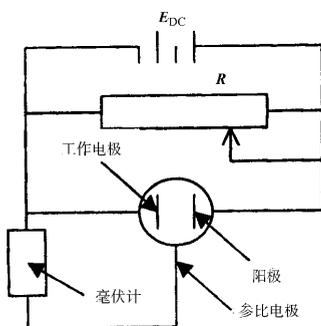


图 4.4-16

控制电位电解法原理示意图

现以电解浓度分别为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 及 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 在 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀硫酸溶液中为例,说明控制电位电解法参数的计算。

已知:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = +0.800\text{V} \quad (4.4-25)$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = 0.345\text{V} \quad (4.4-26)$$

如果单从比较上述标准电极电位,可知在上述溶液中 Ag^+ 先在阴极上被还原而析出:



在阳极上则发生水的氧化反应而析出氧:



$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus = +1.23\text{V} \quad (4.4-29)$$

则根据能斯特方程式,银开始析出时,阴极电位为:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0592 \lg[\text{Ag}^+] = 0.800 + 0.0592 \lg 0.01 = 0.682 \quad (4.4-30)$$

由文献可知,反应(4.4-27)的 $\omega_c = 0$, 反应(4.4-28)的 $\omega_a = 0.47$ 。另外, iR 也近似等于 0, 根据(4.4-24)式:

$$E_{\text{分}} = (1.23 + 0.47) - (0.68 - 0) + 0 = 1.02\text{V} \quad (4.4-31)$$

所以,当外加电压大于 1.02V 时就可使 Ag^+ 在阴极上析出(同时氧在阳极上析出)。但随着电解的不断进行, Ag^+ 离子浓度越来越小,当 Ag^+ 浓度降至很低,如为 $10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,可以认为电解 Ag 已基本完成,此时阴极电位为:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0592 \lg[\text{Ag}^+] = 0.800 + 0.0592 \lg 10^{-7} = 0.386 \quad (4.4-32)$$

此时:

$$E_{\text{分}} = (1.23 + 0.47) - (0.386 - 0) + 0 = 1.31\text{V} \quad (4.4-33)$$

由上述计算可见,随着电解的进行,溶液中 Ag^+ 浓度的降低,阴极电位将相应向负的方向改变。此时外加电压应作相应的增加(由 1.02V 增加至 1.31V),才能使电解继续进行。另一方面,铜开始由 $1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ 溶液中析出时的阴极电位为:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \log 1.0 = 0.345\text{V} \quad (4.4-34)$$

铜析出的分解电压应为:

$$E_{\text{分}} = (1.23 + 0.47) - (0.345 - 0) + 0 = 1.35\text{V} \quad (4.4-35)$$

这样,当外加电压为 1.35V 时, Cu^{2+} 才开始电解在阴极上析出铜。此时,银已沉积完全。因此,控制外加电压低于 1.35V,便可用电解法实现 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的分离。但是在实际应用中,由于电解过程中,阴极电位是在不断地发生变负,因此借计算数据控制外加电压进行理想分离往往是有困难的。需要一定的预先实验以确定精确的电位控制。

4.4.5.4 控制电流电解法

控制电流电解法又称恒电流电解法、电重量法,它是在恒定的电流条件下进行电解,然后对电解沉积于工作电极之上的被分析物连同电极一起称量,再减去电极的重量,以达分析之目的。这种方法也可用于分离,但效果不如控制电位电解法。

控制电流电解法的原理示意图见图 4.4-17。用直流电源作为电解电源。加于电解池的电压,用可变电阻器加以调节,并由电压表 V 指示。通过电解池的电流则可从电流表 A 读出。试液置于电解池中。与控制电位电解法不同的是,电解池中只有两只电极。阴极为致密、较大螺旋状白金丝;阳极为较小螺旋状白金丝,插于阴极中间。电解池中用电磁搅拌加速被分析物到电极的传质过程。

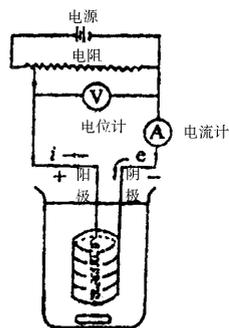


图 4.4-17 控制电流电解法的原理示意图

电解时,通过电解池的电流是恒定的。一般说来,电流越小,镀层越均匀,但所需时间就越长;在络合剂存在下进行电解,镀层要比无络合剂条件下好。实际工作中,一般控制

电流为 $0.5 \sim 2\text{A}$ 。恒电流电解法仪器装置简单,准确度高,方法的相对误差小于 0.1% ,但由于对电位没加控制,电解过程中,阴极电位不断地发生变负,有可能导致其他共存金属离子析出而造成干扰,选择性不高。避免干扰的办法是加入去极化剂,去极化剂一般为有机物如胍类化合物,虽然也在电极上发生反应,但不沉积在电极上。另外,所选去极化剂一般应在被分析物反应完全后才反应,它的反应阻止了干扰物的反应,所以,所选去极化剂的析出电位应负于被分析物反应完全时的分解电压而正于干扰物的析出电位。

本法可以分离电动序中氢以上与氢以下的金属。电解时,氢以下的金属先在阴极上析出,继续电解,就析出氢气。所以,在酸性溶液中,氢以上的金属就不能析出,而应在碱性溶液中进行。用恒电流电重量法可以测定的金属元素有:锌、镉、镍、锡、铅、铜、铋、锑、汞及银等,其中有的元素须在碱性介质中或络合剂存在下进行分析。目前本法主要用于铜含量的鉴定和仲裁分析。

4.4.5.5 库仑分析法

库仑分析法是在电解分析法的基础上发展起来的,这种方法是不进行电极沉积物的称量,而根据电解过程中被测物质发生电极反应所消耗的电量,依法拉第定律计量被测物质含量的方法。

法拉第电解定律关系式:

$$m = (MQ) / (96487n) = (M/n) \times (it) / 96487 \quad (4.4-36)$$

式中 m 为电解时于电极上析出物质的质量(g), M 为析出物质的摩尔质量, Q 为通过电解池的电量(C), n 为电解反应时电子的转移数, i 为电解时的电流强度(A), t 为电解时间(s), 96487 为法拉第常数。上述关系式是库仑分析的计算依据。

由式(4.4-36)可知,库仑分析的计算依据是电量。所以进行库仑分析时,应使发生电解反应的电极(工作电极)上只发生与分析物有关的、纯粹的电极反应。即所谓的 100% 的电流效率条件。为了满足上述条件,可以采用两种方法:(1)用控制电位的办法避免干扰反应的发生,相应的方法为控制电位库仑分析;(2)用间接的办法电解大量存在的一种物质,该物质再与被分析物定量反应,产生了恒电流库仑滴定。

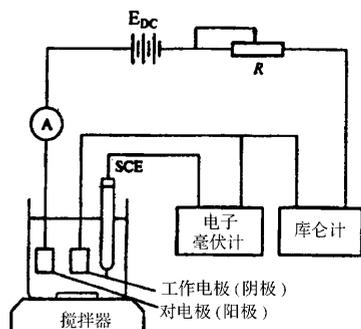


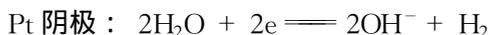
图 4.4-18 控制电位库仑分析的装置示意图

1. 控制电位库仑分析法

图 4.4-18 为控制电位库仑分析的装置示意图。它与控制电位电解法有相似之处。直流电压 E_{DC} 通过滑线电阻 R 取得一个与分解电压相当的值,加于工作电极和阳极(Pt 片)之间。由于电解发生时,阴极电位不断变负,这种变化由参比电极(SCE)与工作电极之间的电位差反映出来,最终由电子毫伏计读出,以指导通过 R 对工作电极与阳极之间电位的调节,以达控制电位电解的目的。不同的是,在电解电路中串联了一个能精确测量电量的库仑计。

库仑计本身也是一种电解电池,可以应用不同的电极反应来构成。例如,银重量库仑计是利用称量(硝酸银溶液中)在铂阴极上析出金属银的质量来测定电量,滴定库仑计(见图 4.4-19a)是利用串联的电解池在反应中 pH 值的变化,用标准溶液进行酸碱滴定来计算电量。还有一种气体库仑计根据电解时产生的气体体积来直接读数,再将其换算为电量。气体库仑计的构造如图 4.4-19b 所示。它是由一支刻度管用橡皮管与电解管相接,电解管中焊接两片铂电极,内装电解液,管外装有恒温水套而构成。

对于滴定库仑计,在烧杯内放置 $0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KBr 和 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ K_2SO_4 ,以铂网作阴极,银丝作阳极。电解时,电解反应为:



电解完成后溶液的 pH 升高,用标准酸溶液滴定生成的 OH^- (用 pH 计指示终点),根据消耗的标准酸量就可计算电量。

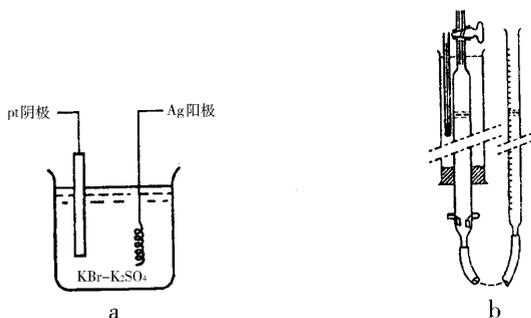


图 4.4-19 库仑计示意图

对于气体库仑计,常用的电解液是 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ K_2SO_4 或 Na_2SO_4 溶液,通过电流时,在阳极上析出氧,阴极上析出氢。电解前后刻度管中液面之差就是氢、氧气体的总体积。在标准状态下,每库仑电量析出 0.1742mL 氢、氧混合气体。此库仑计的准确度可达 $\pm 0.1\%$,操作方便,是最常用的一种库仑计。

实际工作中,往往需要向电解液中通几分钟惰性气体(如氮气),以除去溶解氧,有的整个电解过程都需在惰性气氛下进行。在加入试样以前,先在比测定时约负 $0.3\sim 0.4\text{V}$ 的阴极电位下进行预电解,这是为了除去所用电解液中可能存在的杂质,直到电解电流已

降至一很小的数值(本底电流),再将阴极电位调整至对待测物质合适的电位值。在不切断电流的情况下加入一定体积的试样溶液,接入库仑计,再电解至本底电流,以库仑计测量整个电解过程中消耗的电量。

2. 恒电流库仑分析(库仑滴定)

恒电流库仑滴定简称库仑滴定,是建立在控制电流电解过程基础上的。从理论上讲,它可按下述两种类型进行:(1)被测定物直接在电极上起反应;(2)在试液中加入大量物质,使此物质经电解反应后产生一种试剂,然后被测定物与所产生的试剂起反应。

事实上,单纯按照第一种类型进行的情况很少,一般都是按第二种类型进行的,也有按两种类型混合进行分析的。按第二种类型进行,不但可以测定在电极上不能起反应的物质,而且还易于使电流效率达到100%。恒电流库仑滴定的装置示意图见图4.4-20。

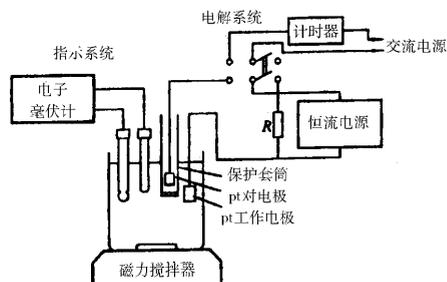
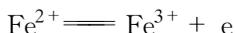


图 4.4-20 恒电流库仑滴定的装置示意图

恒电流源常用45~90V乙型干电池串联可变高电阻组成,亦可使用晶体管恒电流源。通过电解池工作电极

的电流强度可用电位计测定流经与电解池串联的标准电阻 R 上的电压降而得。时间可用计时器(如电子计数式频率计)或停表测量。工作电极一般为产生试剂的电极,直接浸于溶液中,辅助电极则需要套一多孔性隔膜(如微孔玻璃),以防止由于辅助电极所产生的反应干扰测定。库仑滴定的终点可根据测定溶液的性质选择适宜的方法。例如各种伏安法、电导法及比色法等,甚至化学指示剂都可应用。如果应用伏安法,则需要在溶液中再浸入一对电极,因此溶液中有两组(四个)电极,一组供电解用,另一组则用作终点指示。

例如,测定二价铁离子可利用它在铂阳极上直接氧化为三价铁离子的反应,进行测定时调节外加电压使电流维持不变(恒电流),开始时电极反应为:



并以100%电流效率进行,然而,由于反应的进行,阳极表面上 Fe^{3+} 不断产生而使其浓度增加,相应地 Fe^{2+} 浓度降低,因而阳极电位逐渐向正的方向移动。最后,溶液中 Fe^{2+} 还没有全部氧化为 Fe^{3+} ,阳极电极电位已达到了水的分解电位,此时在阳极上发生下列反应:



使 Fe^{2+} 氧化反应的电流效率低于100%,因而使测定失败。可见,为了使电流效率达100%,必须控制阳极电位,若以恒电流进行电解,则将成为不可能。但是,若在此溶液中加入过量的 Ce^{3+} ,则 Fe^{2+} 就可能以恒电流进行完全电解。开始时阳极上的主要反应为 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,当阳极电位向正方向移动至一定数值时, Ce^{3+} 被氧化为 Ce^{4+} 的反应即开始,而所产生的 Ce^{4+} 则转移至溶液本体中并使溶液中的 Fe^{2+} 氧化:



由于 Ce^{3+} 是过量存在的, 因而就稳定了阳极电位并防止了氧的析出。从反应可知, 阳极上虽发生了 Ce^{3+} 的氧化反应, 但所产生的 Ce^{4+} 同时又将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 因此, 电解时所消耗的总电量与单纯 Fe^{2+} 完全氧化为 Fe^{3+} 的电量是相当的。

由上述可知, 库仑滴定是在试液中加入适当物质后, 以一定强度的恒定电流进行电解, 使之在工作电极(阳极或阴极)上电解产生一种试剂, 此试剂与被测物发生定量反应, 当被测物作用完毕后, 用适当的方法指示终点并立即停止电解。由电解进行的时间 t (s) 及电流强度 i (A), 可按法拉第电解定律计算出被测物的质量。

4.5 表面与胶体

4.5.1 表面张力

测定液体表面张力对于了解物质体系性质、溶液表面结构及表面分子相互作用等提供了一种很有用的方法。

测定液体表面张力常用方法有: 毛细管升高法、滴重法、环法、最大气泡法等, 可根据被测对象进行合理选择。

4.5.1.1 毛细管升高法

把一根干净毛细管插入液体中(图 4.5-1), 液体在毛细管内上升到高度 h 达平衡时, 毛细管中液柱质量与表面张力关系为:

$$\sigma = \frac{g\rho hr}{2\cos\theta}$$

如果液体对玻璃完全润湿 $\theta=0$

$$\sigma = \frac{1}{2}g\rho hr$$

σ : 表面张力; g : 重力加速度; r : 毛细管半径; ρ : 液体密度; h : 液柱高度

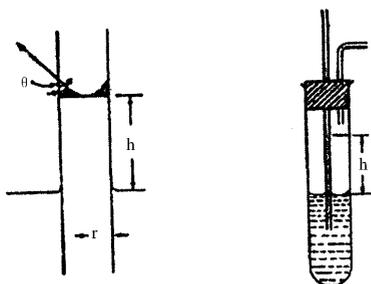
如果液体对玻璃部分润湿, 且液体弯液面很小, 可考虑为半球形, 则体积应为

$$\pi r^3 - \frac{2}{3}\pi r^3 = \frac{1}{3}\pi r^3$$

$$\text{则 } \sigma = \frac{1}{2}\rho r(h + \frac{1}{3}r)$$

仪器 0.1mm~0.2mm 毛细管一只、试管一只、读数显微镜一台、恒温装置一套。

实验: 选用半径为 0.1mm~0.2mm 洗净干燥的毛细管一根, 垂直放入已知表面张力的液体中。向样品管中鼓气, 使样



a. 毛细管表面张力示意图

b. 毛细管法测定表面张力仪器

图 4.5-1 毛细管测定表面张力

品管中液面升高。当停止鼓气时,液体在毛细管中回到平衡位置,用读数显微镜读取高度 h_0 ,重复三次取平均值。如三次测定值相差太大,说明毛细管不干净,应重新清洗毛细管。用同样方法测定待测液在毛细管中上升高度 h_0 。

为获得准确结果,选用毛细管应该均匀,毛细管半径可用读数显微镜测定,测定毛细管半径的方法:选毛细管一根,从毛细管一端吸入少量汞,使汞长度为 $2\sim 3\text{cm}$,用读数显微镜精确测得汞的长度。然后采用鼓气方法,小心移动汞位置,逐段测定汞在毛细管中的长度。若汞在毛细管中的长度不变,说明毛细管内径均匀。然后倒出汞称重,求出毛细管半径大小,代入公式即可计算待测液表面张力。

优点:设备简单,数据精确可达 0.05% 。缺点:对样品润湿性要求严格,因为 θ 角很难测准,只有 θ 角为 0 的样品才能得到准确结果,在应用上受到限制。

4.5.1.2 滴重法

当液体受重力作用从毛细管端向下降落时,同时受到向上表面张力影响形成附于管端的液滴。当形成液滴达最大,而刚落下时可以认为这时重力与表面张力相等:

$$mg = 2\pi r\sigma$$

m :液滴质量; g :重力加速度; r :管端半径; σ :表面张力。

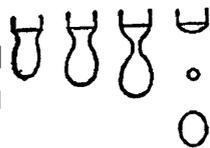
但实际上液体不会全部落下,液体总是发生变形,形成“细颈”,然后在“细颈”处断开,细颈以下液体滴落,其余残留管内

(图 4.5-2)。因此必须对上式进行校正

$$mg = 2\pi r\sigma f(V/r^3)$$

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi r f(V/r^3)} = \frac{Fmg}{r}$$

图 4.5-2 液体滴下示意



V :液滴体积; F :校正因子,实验证明 F 是 $\frac{V}{r^3}$ 的函数。

F 数值可从手册上查到。实验中常用已知表面张力的标准液体进行仪器校正,对于标准液体

$$\sigma_0 = \frac{F_0 m_0 g}{r}$$

对待测液体

$$\sigma = \frac{Fmg}{r}$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{Fm}{F_0 m_0}$$

因为 V 对 F 影响较小,当使用同一只毛细管时,可近似地认为 $F = F_0$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{m}{m_0} = \frac{V\rho h}{V_0\rho_0 h_0}$$

V :滴重计中流出液体体积(因校正时和测量时流出体积相同);

n, n_0 : V 体积标准物和待测物的滴数;

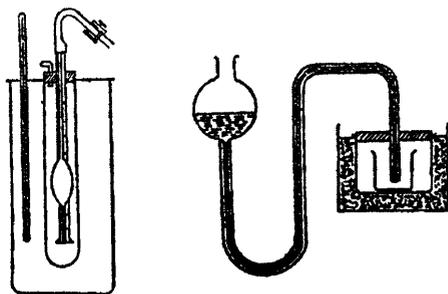


图 4.5-3 滴重法测定表面张力仪器图

ρ, ρ_0 标准物和待测物密度。

仪器:恒温槽一套、滴重计一支、大试管一只、螺旋夹一个。(图 4.5-3)

实验:打开恒温槽调整到所需温度,洗净滴重计,把水吸至滴重计刻度以上。关紧螺旋夹,垂直放置于恒温槽中。恒温后,缓缓打开螺旋夹,计量从上刻度线至下刻度线滴下液滴数。液体滴下速度不超过 20 滴/分,对每种液体都应先测定出每一滴所对应的刻度长,以便估计液面通过上下刻度时相应液滴滴数。重复测定 5~6 次,各次滴数相差不超过 0.5 滴。然后取平均值。

优点:设备简单,操作方便,准确度高。缺点:对毛细管要求较高,得到半径均匀的毛细管较困难。

4.5.1.3 环法

将铂丝环与液体接触,把铂丝环从液体拉出所需要的拉力 W 是由液体表面张力、环的内径 R' 及环外径 $R+2r$ 决定。设环拉起时带着一个液体圆柱(图 4.5-4)如果环拉起时带起液体重量(mg)与沿环交界处的表面张力相等,则

$$W = mg = 2\pi R'\sigma + 2\pi\sigma(R' + 2r) = 4\pi R\sigma$$

R' : 环的内半径; r : 环丝半径; $R = R' + r$: 平均半径。

上式是理想情况,与实际不符合,因为被拉起的液体并非圆柱形。实验证明拉起的液体形状是 $\frac{R^3}{V}$ 和 $\frac{R}{r}$ 的

函数,同时也是表面张力的函数。因此必须乘上一个修正因子 F 才能得到正确结果。

$$\sigma = \frac{FW}{4\pi R}$$

F 与 $\frac{R}{r}$ 及 $\frac{R^3}{V}$ 有关, V : 被圆环带起液体体积 ($V = \frac{W}{g\rho}$) 环法测定的是拉力 W 。

仪器:表面张力计一台(图 4.5-5)。

实验:用洗液洗净铂环,铂环应十分平整,洗净后烘干,悬挂在悬臂钩 C 上。转动 A 使指针 B 指示零位,松动 D ,转动 E 使悬臂处于水平位置。将盛液样的结晶皿置于平台上,调节 F 及 G 至液面刚好与铂环接触。然后同时转动 A 及 G ,保持悬臂一直处于水平位置,直至铂环离开液面,记下读数 W ,重复几次直到数据平行为止。将 W 及铂环半径 R 代入公式计算 σ 。

一般情况下,实验前必须对仪器进行读数修正,即把干燥铂环挂在悬臂钩 C 上,放置已知质量的砝码于铂环上,调整指针刻度为 0,然后转动 A 使悬臂处于水平,记下指针所

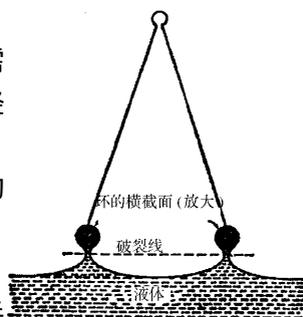


图 4.5-4 圆环受力图

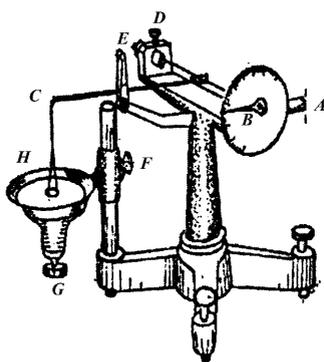


图 4.5-5 表面张力计

示读数。重复上述操作数次。将刻度盘读数与已知质量作工作曲线,由工作曲线即可获得刻度盘上读数相应的质量。

优点 测量快,液体用量少,计算简单,精确度在 1% 以内,适宜测量表面张力随时间变化很快的溶液。

缺点 温度控制困难,很难避免液面振动。

4.5.1.4 吊片法

是一种比较简单且不需要校正的方法。将云母、铂、玻璃等材料制成的薄片悬挂在扭力秤上,采用动法(图 4.5-6a)和静法(图 4.5-6b)测定。前者与环法相似,测得薄片与液面脱离时的最大拉力,然后在秤上调节好与薄片相平衡的质量,将液面逐渐上升,两者正好接触时所增加的质量即等于作用力。表面张力计算公式:

$$\sigma = \frac{f}{2(l+d)\cos\theta}$$

图 4.5-6 吊片法示意图

l 和 d 分别为吊片的宽和厚,当 l 远大于 d 时, d 可忽略。此法通常用于 θ 为零的场合。为了液体能很好润湿薄片,应将吊片事先打毛。测定油的 σ ,可将云母、铂镀黑,使油很好地润湿吊片。用此法测定 σ 可准确至 0.1% 以内。

4.5.2 固体比表面积

在多孔吸附剂和催化剂的理论研究和生产制备中,比表面积是一个重要结构参数。测定比表面积的方法很多,有溶液吸附法、气体吸附法、BET 法(有静态吸附法和动态吸附法,静态吸附法又分为重量法和容量法)、色谱法(迎头色谱法、热脱附法、程序升温色谱法)。下面分别介绍几种常用的方法

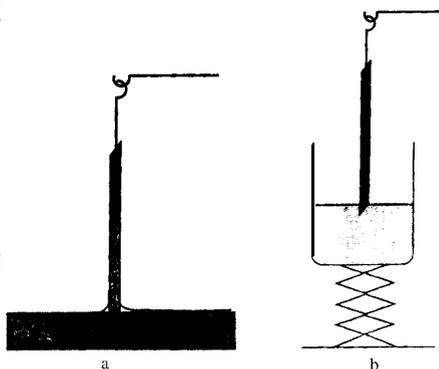
4.5.2.1 溶液吸附法

对于比表面很大的多孔性和高度分散吸附剂,在溶液中有较强的吸附能力,由于吸附剂表面结构不同,对不同吸附质有不同的相互作用,因此吸附剂能够在混合溶液中有选择地把某一种溶质吸附。

吸附能力的大小常用吸附量 Γ 表示,吸附量 Γ 通常指每克吸附剂上吸附溶质物质的量。在恒定温度下,吸附量和吸附质在溶液中的平衡浓度 c 有关。朗格缪尔吸附理论假定,吸附是单分子层吸附,吸附剂一旦被吸附质占居后,就不能再吸附,在吸附平衡时,吸附和脱附达到平衡。在平衡浓度为 c 时吸附量 Γ 可表示为:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \left(\frac{cK}{1+cK} \right)$$

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}c$$



以 $\frac{c}{\Gamma}$ 对 c 作图, 得一直线, 由直线的斜率求得 Γ_{∞} , 截距求得常数 K (吸附平衡常数) 吸附剂比表面积 S 可按式计算:

$$S = \Gamma_{\infty} \sigma_A L$$

S : 比表面积;

Γ_{∞} : 饱和吸附量;

L : 阿伏加德罗常数;

σ_A : 每个吸附质分子在吸附剂上所占据的面积。

仪器: 恒温槽一套、振荡机一台、磨口锥形瓶若干、移液管、滴定管。

实验方法 配制溶液, 恒温振荡半小时使吸附达平衡。先滴定稀溶液, 浓溶液继续振荡。准确测定吸附溶液原始浓度 c_0 和平衡后的浓度 c 。按公式计算吸附量, 计算比表面。

4.5.2.2 空气吸附法

不需要真空设备, 是一种简单易行测定比表面积的方法。吸附量(q)可用单位表面积上吸附气体的量来表示:

$$q = \frac{\Delta n}{m A_0}$$

Δn : 吸附前后气体物质的量的差值;

m : 吸附剂的质量;

A_0 : 吸附剂的比表面。

设气体服从理想气体状态方程:

$$\Delta p V = \Delta n R T$$

$$\Delta p = q m A_0 \frac{R T}{V} = K m A_0$$

$K = q \frac{R T}{V}$ 是与设备及系统平衡压力有关的比例常数。在一定吸附空间内, 吸附剂吸附空气后产生的压力差 Δp 与吸附剂的比表面成正比。

仪器: 压力计一台、三通活塞一个、液氮、样品瓶一个、活性炭贮瓶一个。(图 4.5-7)

实验 (1) 测定样品瓶吸附平衡压力, 旋转活塞使活性炭储瓶与系统相通(与大气隔绝), 使用液氮冷却活性炭储瓶, 在液氮温度下样品瓶及管道中的空气被活性炭吸附而降低系统的压力, 达平衡后, 移去液氮, 旋转活塞使大气与活性炭储瓶相连(与系统隔绝), 使被活性炭吸附的空气脱附。

(2) 测定已知比表面的标准样品及样品瓶吸附平衡压力, 方法同上。

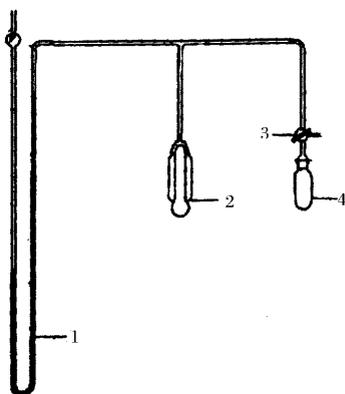


图 4.5-7 空气吸附法测定比表面

1-压差计 2-样品瓶(带真空夹套) 3-活塞 4-活性炭贮瓶

(3) 测定样品比表面积,方法同上。求出 Δp 即可计算比表面积 A_0 。

4.5.2.3 研究气体吸附的实验方法(Brunauer - Emmell - Teller 简称 BET)

比表面、孔容和孔分布是多孔催化剂和吸附剂的重要参数,这些参数通常可以从吸附实验得到。常用的测定方法分为静态法和动态法两大类,在静态法中又可分为重量法和容量法两种。

在测定固体的吸附量之前,必须将固体表面原有吸附的气体和蒸气脱附。脱附过程一般在加热和真空的条件下进行,真空度在 $0.01Pa$ 以下脱附 2 小时,加热的温度根据吸附剂的性质而定,防止温度太高而影响吸附剂的结构。

1. 重量法测定气体吸附

实验装置如图 4.5-8,将吸附剂放在样品盘 3 中,吸附质放在样品管 4 中。首先加热炉子 6,并使体系与真空装置相接。到达预定温度和真空度后,保持 2 小时,脱附完毕,记下石英弹簧 2 下面某一端点的读数。根据加样前后该端点读数的变化,可知道加样品后石英弹簧的伸长,从而算出脱附后净样品的质量。

2. 容量法测定气体吸附

实验装置如图 4.5-9 所示,预先将吸附质气体或蒸气装在贮气瓶 4 中,整个吸附系统和量气管的体积都经过精确校正。

将一定量的吸附剂装入样品管 1 中,加热、真空脱附,然后放在恒温缸中关上活塞。

从贮气瓶 4 中放出一定量气体,用压力计读出压力;再打开样品管活塞,达吸附平衡后再读取压力。

从压差的变化,用气体状态方程可计算吸附量。用量气管中水银液面的升降,调节系统中的压力和体积,可得到不同压力下的吸附量,从而可绘出吸附等温线。

4.5.3 胶体电泳

电泳是胶体中液相和固相在外电场作用下相对溶液移动而产生的电动现象,胶体溶液是一个多相体系,分散相胶粒和分散介质带有数量相等符号相反的电荷,在相界面上建立了双电层结构,当胶体相对静止时,溶液呈中性,在外电场作用下,胶体中的胶粒和分散介质反向相对移动时,会产生电位差。这种

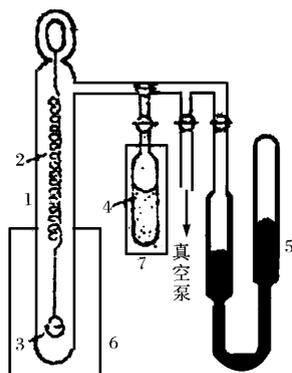


图 4.5-8 重量法测定气体吸附

1-密封玻璃管;2-石英弹簧;3-盛有吸附剂的盘;4-装有液体的管;5-压力计;6、7-恒温箱

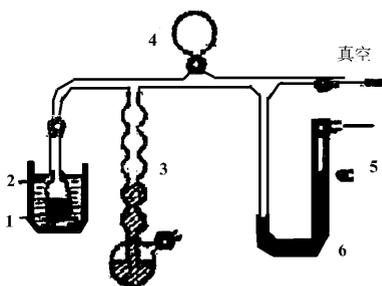


图 4.5-9 容量法测定气体吸附装置

1-吸附剂 2-液氮 3-量气管 4-贮气瓶 5-测高仪 6-压力计

电位差称为 ζ 电位, ζ 电位是表征胶粒特性的重要物理量之一, 在研究胶体性质及应用中有重要作用。 ζ 电位和胶体的稳定性有密切关系。 ζ 电位绝对值越大, 表明胶粒荷电越多, 胶粒间排斥力越大, 胶体越稳定。 ζ 电位绝对值越小表明胶体越不稳定。 ζ 电位为零时, 胶体稳定性最差, 此时可观察到胶体的聚沉。

原则上, 任何一种胶体的电动现象(电泳、电渗、流动电势和沉降电势), 都可利用来测定 ζ 电位, 最方便的方法是通过电泳现象来测定。

电泳分为两类, 宏观法和微观法。宏观法是观测胶体溶液与另一不含胶粒的无色导电溶液的界面在电场中的移动速度。微观法是直接观察单个胶粒在电场中的泳动速度。对高分散度或过浓的溶胶, 不易观察个别粒子的运动, 只能用宏观法。对于颜色太淡或浓度过稀的溶液, 适于用微观法。

根据扩散双电层的物理特性假设, 可得到关于电泳、电渗、 ζ 电位表达式, 只要从电泳、电渗实验中测出电泳、电渗的速度 u 利用下式可得到 ζ 电位值

$$\zeta = 4\pi\eta u / DE$$

ζ : 电动电势(绝对静电单位);

η : 介质粘度;

u : 胶粒相对移动速度(厘米/秒);

D : 介质介电常数;

E : 电位梯度, 即单位长度上的电位差(绝对静电单位/厘米)。

利用上式计算 ζ 电位时, 应注意公式中物理量的单位, 用 SI 单位, ζ 电位单位为伏特, 如果人为规定各物理量的单位, 需对上式进行改写, 在参阅各种参考资料时要特别注意。

仪器: 直流稳压电源一台、电泳仪(图 4.5-10)、铂电极 2 只、导线若干。

实验: 测定溶胶电导率, 配制辅助液, 将胶体溶液装至大活塞以上, 关闭活塞, 活塞中不能有气泡, 然后倒掉活塞以上溶液, 清洗活塞以上电泳管, 装入辅助液至支管口, 插入电极连接导线与直流电源相连, 观察界面移动方向, 根据电极的正负确定胶粒带电符号, 记录一定时间内界面移动距离。

使用电泳仪应注意的事项:

电泳仪应保持清洁, 开动活塞时勿振动或漏出溶液, 要求辅助液和溶胶电导率一致。

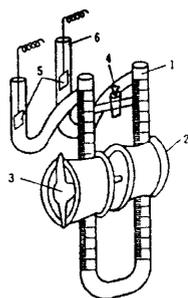


图 4.5-10 电泳仪
1 - U形管 2、3、4 - 活塞 5 - 电极 6 - 弯管

第五章 重要物理化学数据的测定

5.1 物质特征温度

5.1.1 凝固点

固液两相达到平衡时的温度称为凝固点。测定凝固点可鉴别物质的纯度。

凝固点的测定一般有三种方法:平衡法(也称为分温法)、平衡熔化曲线法(equilibrium melting curve 也称析法)、平衡熔化曲线法(equilibrium melting curve 也称析法)、过冷法。

平衡法难度较大,因为要得到固液两相真正平衡的温度需要较长的时间,同时,一旦得到真正的相平衡温度后,必须立即分析体系的平衡组成。

平衡熔化曲线法是用加热熔化固体,跟踪固、液两相平衡直至精确到最后一点固相消失的温度(凝固点温度)如图 5.1-1。由于过热现象容易控制,凝固点时的平衡组成可以从溶液的配制中准确获得,使测量准确度提高。

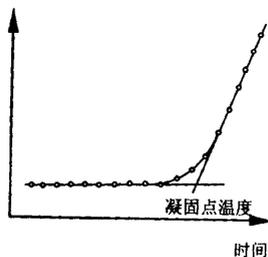


图 5.1-1 平衡熔化曲线

过冷法是将液体逐渐冷却成过冷液体,促使其结晶,液体在凝固前温度随时间均匀下降,当达到凝固点时生成晶体放出凝固热,使体系温度回升,当放热与散热达平衡时,温度不再改变保持恒定,直到全部凝固后温度再均匀下降,冷却曲线见图 5.1-2(a)。实际上纯液体凝固时,由于开始结晶出的微小晶体的饱和蒸气压大于同温度下的液体饱和蒸气压,所以往往产生过冷现象(图 5.1-2(b)),即液体的温度要降到凝固点以下才能析出固体,随后温度再回升到凝固点。测定凝固点最常用的方法是凝固点过冷法。

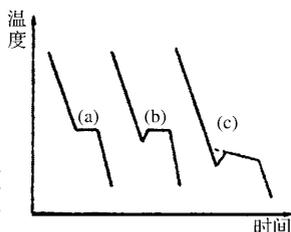


图 5.1-2 冷却曲线

仪器:普通温度计、精密温度计、凝固点测定管、套管、搅拌器、烧杯。

实验 按图 5.1-3 安装仪器,调节环境温度,在测定管中加入待测液体,不断搅拌液体,直接插入冰浴中,使液体逐步冷却。当刚有固体析出时,迅速取出测定管,擦干管外冰水,插入空气套管中,缓慢均匀搅拌,观察精密温度计读数,直至温度稳定,即为液体凝固

点参考值。然后取出测定管,用手温热,使管中固体完全熔化,再将测定管直接插入冰浴中正式测定。通过缓慢均匀搅拌,使溶液迅速冷却,当温度高于凝固点参考温度 0.5°C 时,迅速取出测定管,擦干管外冰水,插入空气套管中,缓慢均匀搅拌,使液体温度均匀下降,当温度低于凝固点参考温度时,应急速搅拌(防止过冷超过 0.5°C),促使固体析出,温度开始上升,搅拌减慢,注意观察精密温度计读数变化,直至稳定,即为液体凝固点。重复测定多次,绝对平均误差小于 0.003 度。

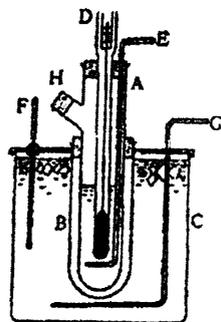


图 5.1-3 凝固点测定实验装置图

5.1.2 沸点(见 3.15.2)

5.1.3 熔点(见 3.15.5)

5.1.4 高聚物特征温度(玻璃化转变温度、粘流温度、熔点)

高聚物由玻璃态向高弹态转变时的温度称之为玻璃化温度,通常以 T_g 表示。随着温度的升高,当高聚物由高弹态向粘流态发生转变,这个温度就称之为粘流温度,粘流温度也即是高分子链开始运动的最低温度,用 T_f 来表示。而晶体部分熔融后的温度称为熔融温度,用 T_m 来表示。

这些温度可通过测定温度 - 形变曲线(图 5.1-4)来确定。

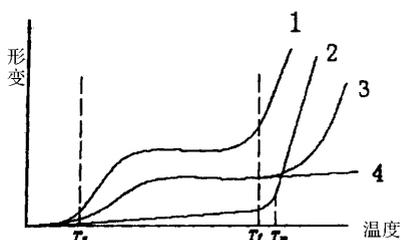


图 5.1-4 聚合物温度 - 形变曲线

- 1 - 线形非晶态高聚物 2 - 结晶高聚物;
3 - 轻度交联高聚物 4 - 交联高聚物

测定温度 - 形变曲线(或称热机械曲线)是研究高聚物力学性质的重要方法,在高聚物试样上施加一定的荷重,并以一定的速率受热升温,测定在各温度条件下的相对形变,再以形变对温度作图即可得到温度 - 形变曲线。在曲线转折范围内可以确定出玻璃化转变温度 T_g 和粘流温度 T_f 、熔点 T_m ,从而可以估计被测试样的适用范围和加工条件。此外,曲线还可以用于配合高聚物结构的研究和估计分子量。

利用高聚物运动单元的多重性和运动单元对温度的依赖性,在一定外力作用下,线形非晶态高聚物在不同的温度范围内,可以出现三种不同的力学状态。在温度足够低时,由于高分子链和局部链段运动被“冻结”,只能在平衡位置振动,不能平动和转动。这时,高聚物处于玻璃态,表现出塑料在常温下所具有的物理机械性质;温度升高到一定程度后,这时由于加热后运动能量逐渐增加,以至于虽然整个高分子链还不能移动,但局部的链段却可以运动,这时高聚物处于高弹态,表现出柔软而富有弹性的橡胶的特点;温度继续升高,直至整个大分子链都能移动,这时高聚物处于粘流态,表现为可以流动的粘液。玻璃态与

高弹态之间的转变温度称为玻璃化温度,表示为 T_g 。高弹态与流动态之间的转变温度称为粘流温度,表示为 T_f 。

晶态高聚物在较低温度时,因受晶格能的限制,高分子链段不能运动(即使温度高于 T_g) ,所以形变较小,表现出塑料的性质;温度升高至熔点,由于热运动克服了晶格能,在外力作用下,高分子链突然活动起来,进入粘流态。如果分子量很大,则先进入高弹态,然后进入粘流态。

交联对聚合物的力学性能有很大影响,轻度交联可以提高 T_g ,而高度交联的聚合物,由于二度空间的网状结构,使分子链不能发生相对位移,而失去流动性,故没有粘流态。

实验证明,这些力学状态的转变不是一个骤变的过程,而是在一定的温度范围内完成的。玻璃化温度 T_g 与粘流温度 T_f 这两个温度都没有固定的数值,往往随测定的方法和条件改变。

温度-形变曲线通常使用全自动温度-形变仪来测定。

全自动温度-形变仪(见图 5.1-5)由下列两个部分组成:第一部分等速升温测量系统,采用同步电机带动调压变压器使加热炉的电热丝上的电压均匀升高,达到均匀升温的目的,炉温由置于样品近旁的镍铬-镍硅(EU)热电偶和自动电子电位差计记录;第二部分形变测量系统,采用差动变压器,将样品形变引起的顶杆位移信号转变为电信号,经相敏整流器,变成直流电压信号传至自动电子电位差计记录。

以测有机玻璃温度-形变曲线为例,其操作步骤为:

1. 正确连接好全部线路,经检查无误后,接通电源,预热半小时。

2. 截取厚约 1mm 有机玻璃片为样品,打开“加热”炉,将样品安放在样品台上,压竿触头压在样品的中央,闭合炉子。当温度升到 60°C ,调节形变测量系统的零点。

3. 根据所要求的升温速度($3 \sim 5^\circ\text{C}/\text{分}$)适当选择等速升温系统的两个调压变压器的电压,调节完毕后即可接通升温系统电源,同时放下记录仪的记录笔开始自动记录,直至温度升至 250°C ,切断升温系统电源,打开“加热”炉,开动微型风扇降温。

4. 待炉子冷却后,改变升温速度(或更换其他高聚物样品)再做一次。

5. 切断全部电源。

6. 根据自动记录仪的等速升温曲线,做切线求出 T_g 、 T_f 或 T_m 。

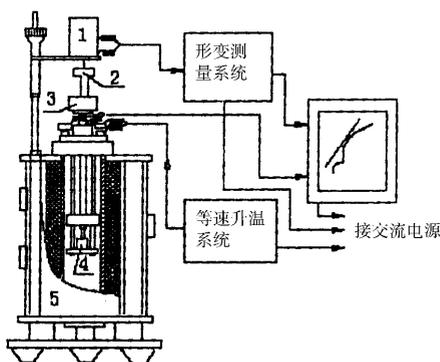


图 5.1-5 全自动温度形变仪示意图

1- 差动变压器; 2- 压杆; 3- 砝码;
4- 样品; 5- 加热炉图

5.2 粘度

粘度是液体对相邻流体层所表现的阻力,是一种内摩擦力。

粘度分绝对粘度和相对粘度。绝对粘度有两种表示方法(动力粘度、运动粘度)。动力粘度是指单位面积对流体以单位速度相对于单位距离的流体流出时所需的切向力,用 η 表示粘度系数,也称为粘度,单位 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。运动粘度是液体的动力粘度与同温度下密度 ρ 之比,用 ν 表示,单位是 m^2/s 。相对粘度是液体粘度与标准液体粘度之比,无单位。

化学实验室常用的粘度计是毛细管粘度计(图 5.2-1),包括芬氏粘度计(a)、平氏粘度计(b)、逆流粘度计(c)、奥氏粘度计。乌氏粘度计、奥氏粘度计适用于测定相对粘度。平氏粘度计适用于测定石油产品的粘度。另外落球粘度计、旋转粘度计也被广泛使用。

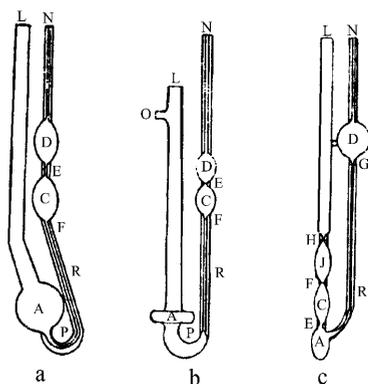


图 5.2-1 粘度计外形图

A-下储器 B-悬持水平球 C-J-计时球 D-上储器 E-F-计时标线;
G-H-装液标线 L-夹持管 M-下通气管 N-上通气 O-支管 P-连接管;
R-毛细管;

5.2.1 毛细管粘度计

测定粘度通常是测定一定体积的液体流经毛细管的时间,通过公式

$$\eta = \frac{\pi \rho r^4 t}{8VL}$$

计算粘度系数。

ρ : 毛细管两端压力差;

r : 毛细管半径;

t : 流经毛细管的时间;

V : 流经毛细管的液体体积;

L :毛细管的长度。

直接测定液体的绝对粘度比较困难。但测定液体对水的相对粘度是简单实用的,若已知水的粘度就可以算出被测液体的绝对粘度。毛细管粘度计适用于粘度低于 $10^4 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 液体。

设相同体积两种液体分别流经同一毛细管,且流出体积一定,有下列关系式:

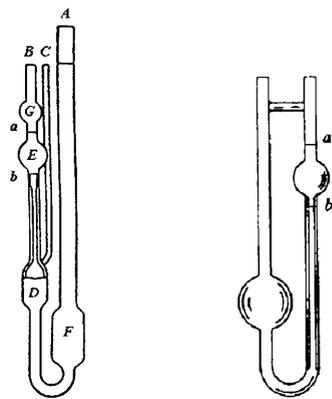
$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2}$$

上式中 $p = h g \rho$; h 推动液体流动的液位差; g 重力加速度; ρ 液体密度。

因为所测液体体积一定,即可保持 h 在实验中的情况相同:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2}$$

被测液体的粘度可用上式计算。



a. 乌氏粘度计 b. 奥氏粘度计

图 5.2-2 毛细管粘度计

1. 乌氏粘度计结构如图 5.2-2a 所示,使用时要清洗干净毛细管,在恒温槽内恒温时要求粘度计安放垂直,夹紧 C 管上的乳胶管,在 B 管的乳胶管口缓慢抽气,待液体升至 G 球的 $1/2$ 左右停止抽气,打开 C 管上的夹子使毛细管内液体同 D 球分开呈悬空状态,这样液体流下时所受压力差与管 a 中液面高度无关,即与所加液体体积无关,可以在粘度计内稀释液体。用秒表测定液面在 a、b 两线间流动所需时间。重复测定 3 次,相差不超过 0.2 ~ 0.3 秒,取平均值。

2. 奥氏粘度计如图 5.2-2b 所示,适用于测定低粘滞性液体的相对粘度,操作方法与乌氏粘度计基本相同,不同处是,因为奥氏粘度计中液体下流时所受的压力差与管中液面高度有关,因此要求标准液和待测液体体积必须相同。

3. 毛细管粘度计使用时注意事项:

(1) 粘度计必须洁净,使用洗液浸泡,若洗液不能洗干净,改用 5% 氢氧化钠乙醇溶液浸泡,再用水冲洗,直至毛细管不挂水珠,洗干净的粘度计在 110°C 的烘箱中烘干或用空气压缩机吹干。

(2) 实验完毕立即清洗,清洗后的粘度计应充满水。

(3) 要求恒温温度变化不超过 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

(4) 粘度计应垂直安放在恒温槽中,因为倾斜可造成液面高度变化,使液体流经时间变大,引起测量误差。

(5) 毛细管内径选择。可根据被测定物质粘度而定,太细容易堵塞毛细管,太粗测量误差大,一般选择水流经毛细管时间大于 100 秒的毛细管。

5.2.2 落球式粘度计

落球式粘度计的测定原理

落球式粘度计是借助于固体球在液体中运动受到粘性阻力,测定球在液体中落下一定距离所需的时间,这种粘度计适用于测定具有中等粘性的透明液体(图 5.2-3)。

根据斯托克斯方程式:

$$F = 6\pi r\eta u$$

F : 作用于球体的阻力; r : 球体半径; u : 球体下落速度。在考虑浮力校正之后,重力与阻力相等时:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_s - \rho)g = 6\pi r\eta u$$

$$\eta = \frac{2gr^2(\rho_s - \rho)}{9u}$$

式中 ρ_s : 球体密度; ρ : 液体密度; g : 重力加速度; $u = h/t$, 当 h 和 r 为定值时则得:

$$\eta = Kt(\rho_s - \rho)$$

式中 K 为仪器常数,可用已知粘度的液体测得。落球法测定相对粘度关系式为:

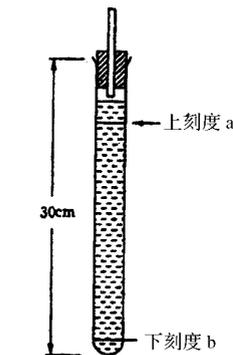
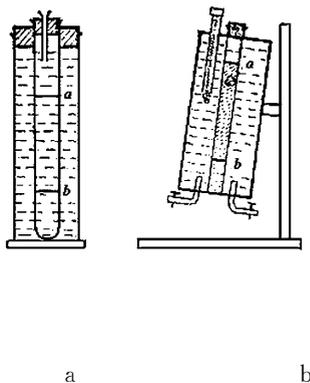


图 5.2-3 落球粘度计

图 5.2-4
落球粘度计

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{(\rho_s - \rho_1)t_1}{(\rho_s - \rho_1)t_2}$$

落球式粘度计见图 5.2-4,其中 a 为自制, b 为市售,可自由转动,其使用方法如下:

(1) 用游标卡尺量出钢球的平均直径,计算球体积。称量若干个钢球,由平均体积和平均质量计算钢球密度 ρ_s 。

(2) 将标准液(如甘油或蓖麻油)注入落球管内并高于上刻度线 a 。将落球管放入恒温槽内,使其达到热平衡。

(3) 钢球从粘度计上圆柱管落下,用秒表测定钢球由刻度 a 落到刻度 b 所需时间。重复 4 次,

计算平均时间。

(4) 将落球粘度计处理干净,按照上述测定方法测定待测液体。

(5) 标准液体的密度和粘度可从手册中查得,待测液的密度用比重瓶法测得。

落球式粘度计测量范围较宽,用途广泛,尤其适合于测定较高透明度的液体。但对钢球要求较高,钢球要光滑而圆,另外要防止球从圆柱管下落时与圆柱壁相碰,造成测量误差。

5.2.3 旋转粘度计

比较简单的旋转粘度计只有单一圆筒(图 5.2 - 5),由同步电机带动,以一定角速度旋转。把圆筒浸入待测液中时,圆筒将受到液体的粘滞力矩,直到此力矩与游丝扭力矩平衡,这时圆筒的旋转将比同步旋转的刻度盘滞后一个角度,此角度由指针指出,它与液体粘度成正比。

$$\eta = K \frac{\theta}{\omega}$$

每台仪器 K 为定值,如果旋转角速度 ω 已确定, K/ω 为定值, η 与 θ 成正比。若将刻度盘按粘度刻度,就可直接读出粘度。旋转粘度计备有几种不同尺寸的圆筒,转速也分档可调,因此适用的粘度范围较广($10^3 \sim 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的范围)。这种粘度计可在不同切变速率下进行测定,特别适用于研究非牛顿流体的流变特性。

双筒旋转粘度计待测液体是放在两圆筒之间,这种粘度计结构较复杂,测量精度较高。

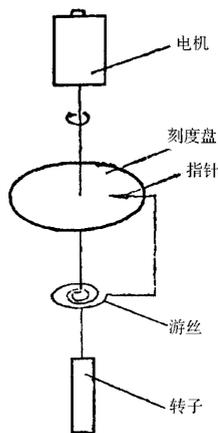


图 5.2 - 5

单筒旋转粘度计示意图

5.2.4 毛细管挤出流变计

对高聚物,毛细管挤出流变计是一种常见的,较为合适测定粘度的仪器。这首先是因为大部分高聚物的成型都包括一个其熔体在压力下的挤出过程。用毛细管挤出流变计可以得到接近加工条件(切变速率为 $10 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$,切应力为 $10^5 \sim 10^7$

达因/厘米²)下的粘度。此外,毛细管挤出流变计不仅可以测定毛细管中切应力和切变速率的关系,还可以从观察挤出物的直径和外形或改变毛细管的长径比来研究熔体的弹性表现不稳定流动(包括熔体破裂)现象。它还能进行一些高聚物熔体的其他重要参数,如密度和熔体中发生的结构变化的测定。

如果以压力 Δp 使试样液体从半径为 R 的毛细管内挤出,在 $L/R > 40$ 时末端改正可忽略不计,此时试料在毛细管内的平均体积流速,即在单位时间内流出的体积为:

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8 \eta L}$$

这里 R 为毛细管半径, Δp 为推动试料流动的压力差, L 为毛细管长度, η 为流体粘度。此式即为泊肃叶(Poiseuille)方程,是用毛细管测定粘度的基本依据。

毛细管挤出流变仪实际上是高聚物在料筒中被加热熔融,在一定负荷下,面积为 1 cm^2 的柱塞高聚物熔体通过毛细管挤出,电子记录仪自动记录挤出速度,另一支笔同时记录温度,从而求得剪切应力,剪切速率和表观粘度以及力学状态变化(如软化点、熔融点、流动点)。

在等速升温的条件下,可测定高聚物在一恒定压力下的软化点、熔融点、流动点的温度以及热固性材料的固化温度,图 5.2 - 6 和图 5.2 - 7 分别为塑化曲线和固化曲线,前者

针对热塑性材料,后者针对热固性材料,横坐标表示位移,纵坐标表示时间。

图中:

AB 为软化区域温度, T_1 为软化温度;

BC 为熔融区域, T_2 为熔融温度;

CD 为流动区域, T_3 为流动温度;

EF 为流动和软化区域, T_4 为固化点;

FG 为固化区域。

在实际中还往往采用熔体指数作为衡量高聚物流动性好坏的表征。熔体指数是在标准的熔体指数测定仪上测定的。首先

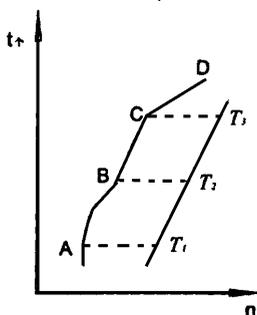


图 5.2-6 塑化曲线

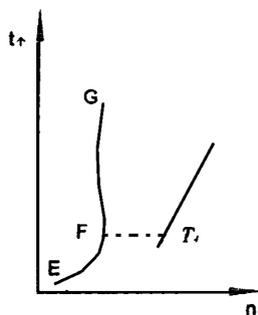


图 5.2-7 固化曲线

将高聚物加热到一定温度使之全部熔融,然后在一定载荷下将它在固定直径、固定长度的毛细管中挤出。规定十分钟内挤出的高聚物的重量克数为该高聚物的熔体指数。因此,熔体指数实际上测定的是在给定的切应力下的流度(粘度的倒数 $1/\eta$)。一般情况仪器载荷重量为 2.16 千克,从毛细管孔尺寸可以计算切应力为 2×10^5 达因/厘米²,则切变速率值约在 $10^{-2} \sim 10s^{-1}$ 范围内。因此熔体指数反映的是低切变速率区的流度。在相同条件下,熔体指数越大,表示单位时间内挤出的高聚物越多,说明它的流动性越好,反之熔体指数越小,则流动性越差。

不同的用途和不同的加工方法,对高聚物的熔体指数有不同的要求。一般情况下,注射成形用的高聚物其熔体指数较高,挤出成形用的高聚物熔体指数较低,吹塑成形的(中空容器)介于两者之间。

5.3 蒸气压

液体在普通条件下的蒸发是一个自然现象。当蒸发在真空容器中进行时,蒸气压力随着蒸发而增加,最后达到一个极限压力。这时液体的量不再减少,液体与蒸气成平衡状态。这个压力称为液体饱和蒸气压。饱和蒸气压简称蒸气压,它与液体本性及其温度有关,与液体和蒸气量无关。蒸气压大小在数值上表示了液体的挥发能力,饱和蒸气压是随着温度升高而增加的。

液体饱和蒸气压与温度关系可用克-克方程表示:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

测定饱和蒸气压的方法有动态法、静态法、气体饱和法。

5.3.1 动态法

利用改变外压测得不同沸腾温度,得到不同温度下的蒸气压。此法适用于沸点较低的液体,装置见图 5.3-1。

仪器:压力计、缓冲瓶、真空泵、三通活塞、二通活塞、圆底烧瓶、温度计(1/10)。

实验:体系检漏,抽真空,加热液体至沸腾,直至温度恒定不变。记录沸点、室温、大气压、压力计读数 Δh 。

5.3.2 静态法

一定温度下直接测量饱和蒸气压。适用于沸点较大的液体,装置见图 5.3-2。

仪器:压力计、恒温槽一套、真空泵、缓冲瓶、三通活塞、二通活塞、等压计。

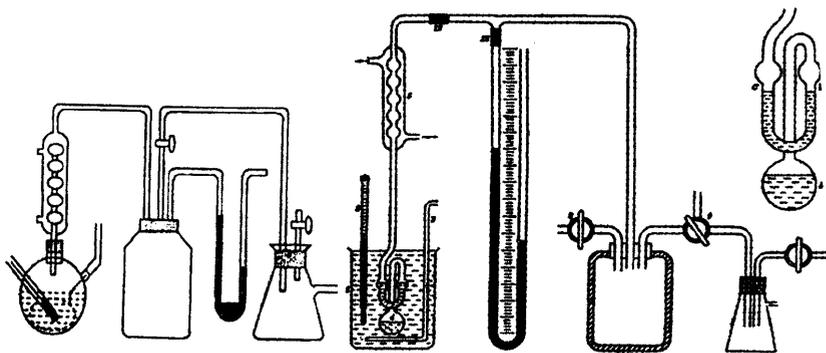


图 5.3-1 动态法测蒸气压装置图

图 5.3-2 静态法测蒸气压装置图

实验:等压计装样液体占满储球的 $2/3$ 体积,体系检漏,调节恒温槽达到实验所要求的温度,打开活塞缓缓抽气,使等压计中液体缓慢沸腾 3~4 分钟,让储球中液体内容解的空气排出。然后停止抽气,利用活塞使空气缓慢进入系统,直至等压计液面等高为止,从压力计读出压力差。记录温度、大气压、室温、压力计读数 Δh 。实验完毕,缓缓放空气入系统中,直到与大气压相等为止。

5.3.3 气体饱和法

使干燥的空气或惰性气流以缓慢的速率通过易挥发的被测液体,通过的气体被液体蒸气饱和,然后测定所通过的气体中被测物质蒸气的含量,便可计算蒸气的分压,根据分压定律计算被测物质的饱和蒸气压。此法一般适用于蒸气压较小的液体。

5.4 摩尔质量

化合物的摩尔质量是一个重要的物理化学数据。测定化合物的摩尔质量的方法很多,

下面分别介绍几种常用的方法。

根据稀溶液的依数性,凝固点降低、沸点升高、渗透压均可测定摩尔质量,因为溶液的依数性是指指定溶剂的种类和数量后,这些性质只取决于所含溶质分子数目,而与溶质本性无关。

5.4.1 凝固点降低法

是一种简单而比较准确的测定摩尔质量的经典方法。

如果已知溶剂凝固点降低常数 K_f 并测得该溶液凝固点降低值 ΔT_f 及溶剂和溶质质量 W_1 、 W_2 , 就可通过下式计算溶质摩尔质量。凝固点降低法具有设备简单,不受外压影响,低温操作溶剂挥发损失小,一般溶剂均有较大的凝固点降低常数 K_f 等优点。

$$\Delta T_f = K_f m_B$$

$$K_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H(A)} M_A$$

m_B 溶质 B 的量摩尔浓度;

T_f^* 纯溶剂凝固点;

M_A 纯溶剂的摩尔质量;

$\Delta_{\text{fus}}H(A)$ 纯溶剂的摩尔熔化热。

仪器:普通温度计、精密温度计、凝固点测定管、套管、搅拌器、烧杯。

实验:按图 5.1-3 安装仪器,分别测定溶剂、溶液的凝固点,测定方法与 5.1.1 相同。

5.4.2 沸点升高法

在稀溶液中,当溶质是难挥发的物质时,溶液的沸点恒高于溶剂的沸点,沸点升高值 ΔT_b 与溶质的质量摩尔浓度 (m_b) 成正比。本方法适用于测定非挥发性溶质的摩尔质量。

$$\Delta T_b = K_b m_b$$

$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}}H_m(A)} M_A$$

T_b^* 纯溶剂沸点;

$\Delta_{\text{vap}}H_m(A)$ 纯溶剂的摩尔蒸发热。

仪器:沸点仪(图 5.4-1)、精密温度计、加热器、变压器。

实验:测定溶液沸点时,温度计水银

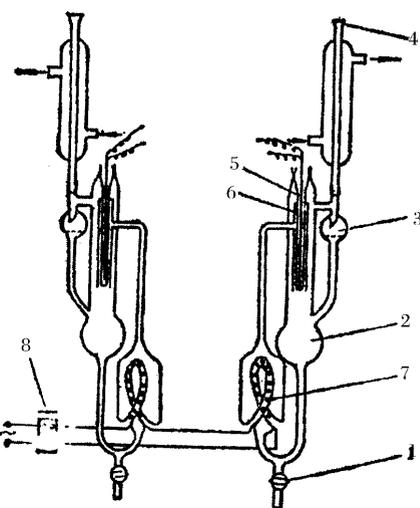


图 5.4-1 沸点仪

1-旋塞 2-沸点仪 3-测冷凝液滴数(下面是铜丝网) 4-加溶质口 5-热敏电阻温度计 6-测温管(内盛少量钟表油) 7-加热器(玻璃管外表打毛) 8-调压变压器

球必须和沸腾的溶液相接触,而不是和冷凝蒸气接触,冷凝蒸气是纯溶剂。为了做到这点,各种形式的仪器均装有穿流设备,它把沸腾溶液送到水银球上面。必须采用微沸避免过热。测定时,加入定量的溶剂到沸腾管,装入测温温度计,加热沸腾管,当微沸发生,盖过温度计水银球的液体稳定穿流时,读取温度读数,每30秒一次,至少读四次,相差在 $\pm 0.003K$ 。加入已称重的溶质,采用图5.4-1装置可同时测定溶剂、溶质沸点,测定方法同前。当达到沸腾平稳时,读取温度计读数。再次加入溶质,重复上述操作步骤。记录当前大气压,若气压变动较大,纯溶剂沸点要重新测定。

5.4.3 渗透压法

麦克米兰(Mc Millan)和(Mayer)对于非电解质高分子溶液的渗透压提出如下公式:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + BRTc$$

\bar{M} : 高分子平均摩尔质量;

π : 渗透压;

c : 浓度($g \cdot cm^{-3}$);

B : 常数。

以 π/c 对 c 作图得一直线,将直线外推到 $c=0$ 时,由截距 $\frac{RT}{M}$ 就能得到平均摩尔质量。此法主要是求大分子(人工合成的高聚物或天然产物、蛋白质)的摩尔质量。在一个U型的容器内,如图(5.4-2)用半透膜将纯溶剂和溶液分开,半透膜只容许溶剂分子通过。渗透压法关键是选择合适半透膜。经典渗透压法大多采用自然平衡法,所需时间特长,需要恒温48小时,做一个样品需要10天时间。近年来利用电子技术,出现了一些快速测定膜渗透压的方法和仪器,如快速平衡渗透压计,一般只要5~10分钟就能达到平衡。

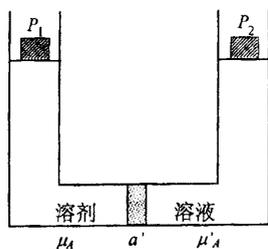


图 5.4-2 渗透压装置图

5.4.4 梅耶 Victor Meyer 法

在温度不太低、压力不太高的条件下,近似地把一般气体当作理想气体,状态方程为:

$$PV = nRT$$

将一定质量易挥发液态物质,在保持温度及压力的容器底部汽化,此蒸气将把容器中与蒸气同温、同压、同体积的空气排挤出来,排出的空气不会液化,容易测出它的 P 、 V 、 T ,由此可算出空气量 n 。其值应与液体蒸气量相等。已知液体质量 W ,即可算出被测物质摩尔质量 M 。

仪器: 测定装置一套、量气管、水准球、温度计、小玻璃泡、加热器。

实验: 空玻璃泡称重,利用加热排气法,加入待测液0.2毫升,封闭小泡毛细管尖端,封闭时小泡上玻璃不能受损,冷却后再称重量,前后之差为待测液体重量。将气化管洗净吹干,管内不能含有易凝结的蒸气,否则由于待测液气化后顶替出去的气体进入量气管

中, 会因温度较低而凝结成液体, 影响结果的准确性。

从气化的管口放入小玻璃泡, 使其处在气化管上部玻璃棒上, 塞紧管口塞子, 然后在外套内装入适量水, 放入气化管, 按图 5.4-3 连接仪器, 旋转三通活塞, 使气化和量气管相连, 上下移动水准瓶, 检查体系是否漏气。通水蒸气加热, 待温度稳定后, 旋转三通活塞, 量气管与大气相连。将水准瓶慢慢往上提, 量气液面接近顶端刻度处, 再旋转三通活塞, 气化和量气管相连。将支承玻璃泡的玻璃管抽出, 让小泡破碎, 小泡内液体逐渐蒸发变成气体。水准瓶逐渐往下落, 直到水准瓶内水面和量气管内水面保持同一高度, 量气管内液面保持不动, 稍停片刻, 等由气化管排至量气管内的热气体温度降至室温, 准确记录排出空气体积及量气管温度、实验室大气压。

5.4.5 高分子分子量的测定

1. 高分子分子量分布

高分子往往是由许多单体(低分子)通过共价键连接起来的大分子, 或者说是由千百个甚至更多的简单而又相同的结构单元以共价键方式重复连接成的线型大分子(和一条金属链子相类似, 因此又将重复结构单元称之为链节)。通常人们都是以分子量的大小作为划分高分子和低分子的标志。高分子和低分子之间没有明确的界限, 一般分子量高于 1000(或 5000 以上)的为高分子, 但也有人主张分子量达 1 万以上者才可称之为高分子。

对于低分子化合物一般有一固定分子量, 如甲烷为 16, 甘油为 92, 蔗糖为 342 等, 但对绝大多数的高聚物来说, 由于它的每个分子的聚合度很少是相同的, 因而每一个分子的分子量就并非一样。可以这样说: 高聚物或高分子化合物是由许多具有相同链节结构, 但具有不同链长(即不同分子量)的各种大小分子所组成的混合物, 或者说是某种聚合物的同系物。因此, 高聚物的分子量实际上是各种大小不同高分子的分子量的平均值, 存在着分子量分布的问题。这种分子量的不均一性, 特称为多分散性。因此, 为了要深入了解高分子化合物各种性质, 就需要用分级的方法了解高聚物的分子量分布情况。所谓分级, 就是将高聚物样品按分子量大小的次序分成若干个分子量比较均一的级份, 然后测定每一级份的平均分子量, 这样就可以作出反映分子量分布情况的分级曲线。

经典的柱上溶解分级方法是利用不同分子量的高聚物在溶剂(或混合溶剂)中溶解度不同而将高聚物分成若干个级份。它包括沉淀分级法和溶剂分级法。

2. 平均分子量的测定方法

高聚物的平均分子量是用统计平均方法获得的。但由于在实际应用中统计平均方法和测定方法的不同, 因此所得的平均分子量的意义也不相同。用不同的方法测定同一高聚物分子量有时甚至可以相差得十分悬殊。因此, 当比较一个高聚物分子量大小的时候, 必须指明是用哪一种方法得到的统计平均分子量。现在采用的有四种不同的平均分子量表示方法, 即数均分子量、重均分子量、 Z 均分子量和粘均分子量。

(1) 数均分子量(\bar{M}_n) 的测定方法

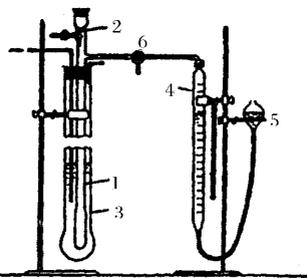


图 5.4-3 梅耶测定仪

数均分子量被定义为在一个高聚物体系中,高聚物的总重量 W (以 g 为单位) 除以高聚物中所含各种分子量分子的总摩尔数,或者定义为:数均分子量是一个高聚物体系中,各种分子量的摩尔分数与相应的分子量的乘积所得的总和再除以总摩尔数。如以 \overline{M}_n 表示数均分子量,则:

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i (W_i / M_i)} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

低分子量部分对数均分子量有较大的贡献。上式中 N_i 、 W_i 、 M_i 分别代表体系中 i -聚体的分子数、重量和分子量。对所有大小的分子,即从 $i = 1$ 到 $i = \infty$ 作总和。 N_i 和 W_i 分别代表 i -聚体的摩尔分数和重量分数。

端基滴定法是测定聚合物数均分子量的一种常用化学方法。凡聚合物的化学结构明确、每个高分子链的末端具有可供化学分析的基团,原则上均可用此法测分子量。一般的缩聚物(例如聚酰胺、聚酯)是由具有可反应基团的单体缩合而成,每个高分子链的末端仍有反应性基团,而且缩聚物分子量通常不大,因此端基分析法的应用最广。

若试样中被分析的某端基的摩尔数为 N_t ,每个高分子链含有该端基的数目为 x ,试样重 W 克,则试样的分子量

$$\overline{M}_n = \frac{xW}{N_t} \quad (5.4-1)$$

聚己内酰胺的化学结构式为: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-[\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$,一端为一个氨基($-\text{NH}_2$),另一端为一个羧基($-\text{COOH}$),而在链的中间部位并无氨基与羧基, $x = 1$ 。故式(1)改为

$$\overline{M}_n = \frac{W}{N_t} \quad (5.4-2)$$

电导法所得滴定曲线如图 5.4-4:AB 为滴定氨基所消耗 HCl(毫升数),BC 为过量的 HCl(毫升数),CD 为中和过量 HCl 所消耗得 KOH(毫升数),DE 为中和聚合物的盐酸盐及羧基所消耗得 KOH(毫升数)。

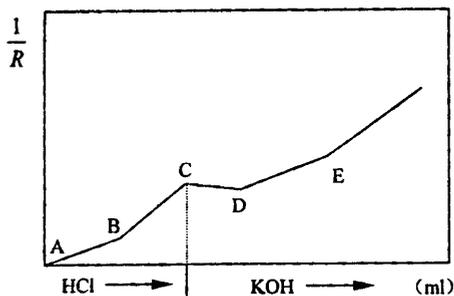


图 5.4-4 滴定曲线

因聚合物盐酸盐的分子量 = 聚合物的氨基数,所以 DE 摩尔数 - AB 摩尔数 = 消耗于滴定羧基的摩尔数。用氨基计算分子量:

$$\overline{M}_n = \frac{\text{聚合物重量} \times 1000}{N_{\text{HCl}} \times AB} \quad (5.4-3)$$

用羧基计算分子量：

$$\overline{M}_n = \frac{\text{聚合物重量} \times 1000}{(N_{\text{KOH}} \times DE) - (N_{\text{HCl}} \times AB)} \quad (5.4-4)$$

对于分子量大的试样,式(5.4-4)所得结果比式(5.4-3)准确些,因为在聚合过程中可能失去氨基,由式(5.4-3)计算可能偏高。

(2) 粘均分子量 (\overline{M}_η) 的测定方法

当某一给定高聚物试样,溶解在适宜的溶剂中时,它的特性粘数和分子量之间有如下关系式：

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (5.4-5)$$

其中 K 和 α 是依赖于溶剂和温度的经验常数。从 $[\eta]-M$ 方程式计算所得的分子量,称为粘均分子量,以 \overline{M}_η 表示。它的意义随设定 K 和 α 数值时所用试样的分子量分布而不同。根据上式可以导出粘均分子量 \overline{M}_η 。

$$[\eta] = KM^\alpha$$

$$\text{则} \quad [\eta]W_i = KM_i^\alpha W_i$$

$$[\eta] = \frac{K \sum_i M_i^\alpha W_i}{\sum_i W_i} = \frac{K \sum_i N_i M_i M_i^\alpha}{\sum_i N_i M_i} = \frac{K \sum_i N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i N_i M_i}$$

若使 $[\eta] = KM^\alpha$ 中的分子量为 \overline{M}_η

$$K \overline{M}_\eta^\alpha = \frac{K \sum_i N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i N_i M_i}$$

$$\therefore \overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\sum_i W_i M_i^\alpha}{\sum_i W_i} \right)^{1/\alpha} = \left[\sum_i W_i M_i^\alpha \right]^{1/\alpha}$$

(3) 重均分子量 (\overline{M}_w) 与 Z 均分子量 (\overline{M}_Z) 的测定方法

重均分子量被定义为在一个高聚物体系中,各种分子量的分子的重量分数 W 与其相应的分子量 M 相乘,所得各个乘积的总和。用 \overline{M}_w 表示重均分子量,则

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Z 均分子量是按 Z 量的统计平均, Z 的定义为

$$Z \equiv M_i W_i$$

则 i 聚体的 Z 值占试样总 Z 值的分数为：

$$Z_i = \frac{Z_i}{\sum_i Z_i} = \frac{M_i W_i}{\sum_i M_i W_i} = \frac{N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i^2}$$

Z 均分子量的定义为：一个高聚物试样中,各分子量组分的值的分数及其相当的分子量的乘积的总和,则

$$\overline{M}_Z = \frac{\sum_i Z_i M_i}{\sum_i Z_i} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

重均分子量和 Z 均分子量通常采用超速离心沉降的方法来测定。

密度为 ρ_2 的溶质粒子在离心力场的作用下,在密度为 ρ_1 的溶剂中移动。当 $\rho_2 > \rho_1$

时 粒子将沿着离心力场的方向而沉降 若 $\rho_2 < \rho_1$ 粒子将浮向旋转中心。当其他条件固定时, 沉降(或浮起)的速度与粒子的质量和形状以及溶液的粘度有关。因此, 在理论上, 所有这些量都可以通过沉降速度进行测定。

沉降作用与由布朗运动所引起的扩散作用相反。沉降作用导致浓度差的产生和增大, 而扩散则是由浓度所引起的反向作用, 它导致浓度差的减小和消失。当离心力场较弱时, 沉降速度可以与扩散速度相等, 形成沉降平衡。在给定的条件下, 此时体系中浓度分布取决于溶质的分子量及分子量分布, 因此可以利用溶液的沉降平衡性质测定溶质的分子量及分子量分布。

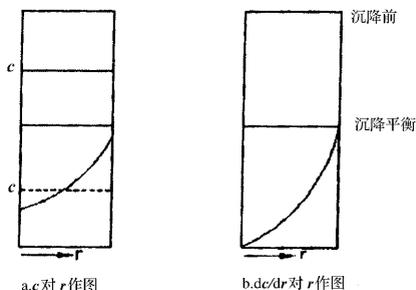


图 5.4-5 沉降平衡示意图

是溶液的折光指数 n 对于池中观测点至旋转中心的距离 r 的微分分布函数——即 dn/dr 对 r 的曲线。通过折光指数的增量 dn/dc (c 是溶液的浓度), 可把上图转变成 dc/dr 对 r 的图, 见图 5.4-5 所示。 dc/dr 与 r 的关系称为浓度微分分布函数, 或称浓度梯度函数, 是计算溶质分子量和分子量分布的依据。

当使用较低的转速时(每秒 300 转左右, 所产生的离心力场约一万倍于地球引力), 溶液中高分子会逐渐沉降下来。随着沉降过程的进行, 溶液产生了浓度梯度, 因此扩散作用也随之发生。当沉降速度与扩散速度相等时, 体系达到热力学平衡状态, 即离心池中每一

点的浓度不再随时间而变, $\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r = 0$ 。此时, 高分子溶液在离心池中的浓度梯度为

$$\frac{dc}{dr} = \frac{M(1 - \bar{v}\rho)\omega^2 r}{RT} \quad (5.4-6)$$

积分上式, 得

$$M = \frac{2RT \ln(c_2/c_1)}{(1 - \bar{v}\rho)\omega^2 (r_2^2 - r_1^2)} \quad (5.4-7)$$

式中 c_1 和 c_2 分别是池中 r_1 和 r_2 处的浓度, ρ 是溶液的密度, ω 是旋转角速度。测定 c 和 r 的关系, 即可由算出试样的分子量 M 。假若试样是多分散的, 可以证明, 由式(5.4-7)求得的是重均分子量 \bar{M}_w 。如果根据折光指数增量进行数据处理, 则得到的将是 Z 均分子量 \bar{M}_Z 。假定 \tilde{n} 为溶液和溶剂的折光指数之差, 则:

· 248 ·

$$\bar{M}_z = \frac{RT}{(1 - \bar{v}\rho)\omega^2} \frac{\left(\frac{1}{r} \frac{d\tilde{n}}{dr}\right)_2 - \left(\frac{1}{r} \frac{d\tilde{n}}{dr}\right)_1}{\tilde{n}_2 - \tilde{n}_1} \quad (5.4-8)$$

如果实验所用的不是理想溶液,则按上述各式计算得到的不是真实的分子量,而是表观分子量。若温度接近 θ 温度,表观分子量是浓度的线性函数,因此,必须将表观分子量对浓度外推,才能求得真实的分子量。此法是测定分子量的绝对方法,所测定的分子量范围是 $10^4 \sim 10^6$ 。其最大缺点是平衡的到达很慢,一般需一至二星期。

上述四种分子量均可采用凝胶色谱法测定。

凝胶色谱的分离过程是按分子大小先后被淋洗出来。对这个过程有不少假设,如扩散、吸附、空间排斥、限制移动等理论,其中空间排斥和限制移动效应能较合理地解释凝胶渗透色谱中的一些实际问题。

空间排斥理论认为:分离处于平衡时,限制移动和扩散效应可以排除掉。如果吸附也可以不考虑的话,余下的唯一因素就是由于凝胶颗粒引起的溶质分子的空间排斥了。

柱子的总体积是三部分组成的:

$$V_t = V_o + V_i + V_g$$

式中 V_t 为柱子的总体积, V_o 为凝胶间隙的溶剂体积, V_i 为凝胶孔隙内溶剂所占体积, V_g 为凝胶骨架的体积。

分配系数 K_d 为溶质在流动相和固定相之间分配的比例,可用下式表示:

$$K_d = \frac{V'_i}{V_i} = \frac{V_e - V_o}{V_i}$$

式中 V'_i 为某分子能扩散入 V_i 的部分体积, V_e 为淋洗体积。

多分散性的高聚物溶剂通入柱子,分离过程如下:小的高聚物分子能自由渗透入凝胶的孔中,而大的分子则完全被孔隙所排斥,中等的分子只能部分地进入凝胶中,因此大的分子比小的分子就更容易通过柱子。于是样品溶剂流过柱子后就会按分子尺寸的大小先后被淋洗出来。分子量最大的最先被淋出,最后淋出的是最小的分子。对一个给定的柱子-溶剂体系,在固定操作条件下,某一分子量的分子就在某一定体积中被淋洗出来,亦即淋出组分的分子量 M 是该淋出体积 V_e 的函数。

$$V_e = A - B \lg M$$

式中 A 和 B 为常数。如果用标准分子量的试样建立淋出体积-分子量的校正曲线,淋出体积实际上就是分子量的一个量度,经过换算后就可以得到分子量的分布曲线。

凝胶色谱仪(GPC)流程示意图如图 5.4-6 所示:

操作步骤

1. 配高聚物溶液 PS, 溶剂(四氢呋喃), 浓度 0.2%, 过滤。

2. 开机步骤

开启 GPC 测定仪电源开关。

调节调压变压器,使 GPC 测定仪的工作电压为 220V。

开启 GPC 控制温仪的“电源开关”及“加热开关”,调节脱气温度为 100°C ;“加热电流”指针为 3.2A。

脱气温度达到 100°C 时,开启主机上“参比”及“测量”旋钮最大处。

开启氮气钢瓶总阀,然后慢慢打开分阀至主机上的“工作压力”为 $1\text{kg}/\text{cm}^2$,这时测量与参考流路流量为 $2\text{mL}/\text{min}$ 。

稳定 2 小时后,开启记录仪,如果基线平稳,则把进样六通阀打到“准备”位置,用注射器吸取约 2.5mL 待测溶液,慢慢注入。

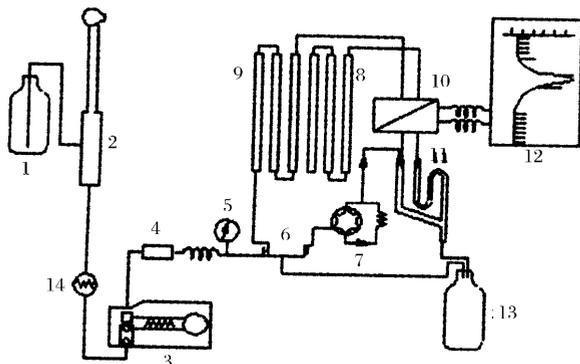


图 5.4-6 国产 SN-01A 型凝胶色谱仪示意图

- 1 - 溶剂储瓶 2 - 脱气器 3 - 柱塞泵 4 - 放液阀 5 - 压力表; 6 - 调节阀;
7 - 进样阀; 8 - 样品柱 9 - 参比柱; 10 - 示差折光仪; 11 - 虹吸管; 12 - 记录仪;
13 - 废液瓶; 14 - 过滤器;

将进样六通阀打到“进样”位置,同时按下“积分”信号键,这时样品进入流通。

约 2 分钟后(定量管体积为 2mL) 将进样六通阀打到“准备”位置,立即用溶剂清洗三次。

3. 关机

- (1) 关闭“参比”、“测量”旋钮;
- (2) 关闭氮气钢瓶上的分阀,然后关总阀;
- (3) 关闭控温仪及 GPC 测定仪电源。

5.5 热力学函数

5.5.1 活度系数

已知:
$$\frac{p_A}{p_A^*} = X_A \gamma$$

p_A 组分 A 蒸气压;

X_A 液相中组分 A 的摩尔分数;

p_A^* 纯溶剂 A 的蒸气压;

γ 活度系数。

在液体混合物热力学研究中,活度系数是最重要的基本数据,用它来衡量溶液中某一组分偏离理想性的程度。活度系数对于从事化学化工等实际工作是非常重要的数据,可以用来设计平衡装置。活度系数的测定方法很多,下面只介绍其中几种方法。

5.5.1.1 蒸气压法

对于溶剂应有 $p_A/p_A^* = X_A\gamma_A$

对于溶质,若用浓度 c 表示,则有 $p_B = K_c c_B / \gamma_{B,C} \circ K_c$ 亨利常数; $\gamma_{B,C}$ 溶质 B 在浓度为 c 时的活度系数;由测定蒸气压的方法测定一系列 p_B 。以 p_B/c_B 对 c_B 作图,利用外推法使 $c_B = 0$,则 $(\frac{p_B}{c_B})_{c_B \rightarrow 0} = K_c$,即可求出活度系数。或用气相色谱法测定一系列溶液的分压 p_A 、 p_B 和同温下纯组分饱和蒸气压 p_A^* 、 p_B^* ,只要测定它们的压力比 p_A/p_A^* 、 p_B/p_B^* ,由已知组成 X_A 、 X_B ,用下面公式可求得活度系数。

$$\gamma_A X_A = p_A / p_A^* \gamma, \quad \gamma_B X_B = p_B / p_B^*$$

实验方法:在同温、同压下,取同体积的溶液蒸气和纯组分蒸气进行色谱分析。由于进样体积相同,峰高与蒸气压成正比。

$$\gamma_A X_A = h_A / h_A^* \quad \gamma_B X_B = h_B / h_B^*$$

5.5.1.2 比保留体积法

利用色谱特有的概念比保留体积的测定,求出活度系数。色谱原理及实验技术可参考色谱部分(3.14.5),只要把准确称量的溶剂作为固定液,涂浸在载体上,装入色谱柱中,以被测溶质作为进样,即可计算溶质 i 在溶剂中的活度系数,有关计算公式如下:

$$V'_r = \frac{273R}{\gamma_i^* p_i^* M_L}$$

V'_r , 0°C 时每克固定液的校正保留体积;

γ_i^* 样品 i 的活度系数;

p_i^* 样品 i 的蒸气压;

M_L 纯液体的摩尔浓度。

5.5.1.3 凝固点降低法

$$\ln \alpha_A = - \frac{\Delta_{fus} H_m(A)}{R(T_f^*)^2} \Delta T$$

α_A 溶剂活度

$\Delta_{fus} H_m(A)$ 纯溶剂的摩尔熔化热;

T_f^* 纯溶剂凝固点。

根据上述公式由实验测定出凝固点降低值 ΔT ,根据 $a = x\gamma$ 即可求出活度系数。利用沸点升高,渗透压等方法也可以得到活度系数。

5.5.1.4 电动势法

用电动势法测溶液活度系数,首先要将待测溶液装置成一个可逆电池。为了避免产生无法测定的液体接界电势,提高测定的准确度,一般只要有可能,总是布置成单液电池。

对于某电池反应



电池的电动势为

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(F)^f a(G)^g}{a(D)^d a(E)^e} = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c(F)^f c(G)^g \gamma(F)^f \gamma(G)^g}{c(D)^d c(E)^e \gamma(D)^d \gamma(E)^e}$$

E : 电池电动势 ;

E^\ominus : 标准电势 ;

z : 电极的氧化或还原反应式中电子的计量系数 ;

F : 法拉第常数 ;

a : 活度 ; c : 浓度 ; γ : 活度系数。

对于不同价型电解质, 上式具体形式不同, 根据物质浓度及已知活度系数(电池中涉及的纯固体活度为 1), 即可算出待测物的活度系数。由于电动势可以精确测定, 所以用电动势法就可以精确测定活度系数。

5.5.2 热效应

生成热、燃烧热、其他化学反应热和溶解、混合、吸附、相变等物理及生物过程的热效应都属于热化学研究范畴。热效应数据一般是通过量热实验得到, 量热实验使用的仪器称为量热计, 按测量原理分为补偿式和温差式两类。

5.5.2.1 补偿式量热法

体系置于量热计中, 热效应将引起温度变化, 为了保持研究体系与环境温度相等, 反应过程中研究体系放出或吸收的热量由恒温环境中某些物理量变化引起的热流给予连续补偿。利用相变潜热和电-热效应是常用的方法。

1. 相变补偿量热法

将反应体系置于冰水浴中, 热效应将使部分冰融化或使部分水凝固。只要知道冰的单位质量熔化热, 测出融化冰的质量就可求得热效应数值。若体系发生吸热反应, 也可通过冰增加的质量得到热效应(也可采用其他类型的相变介质)。这种量热计测量简单、灵敏度准确度高、热损失小, 但也有局限性, 热效应必须在相变温度下发生。

2. 热效应补偿量热法

研究体系发生吸热反应时, 利用电加热器提供热流进行补偿, 使温度保持恒定。加热器消耗的电功可由电压 U 、电流 I 和时间 t 的精确测定得到。

$$\Delta H = Q_p = \int V(t)I(t)dt$$

介质温度根据需要设定, 温度变化采用高灵敏度的温差温度计测定。热量测定精度远高于温度的测量。只要介质恒温良好, 测得值就可靠, 对于介质与外界的热交换、搅拌及其他干扰因素可通过卡计常数的测定校正。电效应补偿量热计种类很多, 各有特色。此方法适用于反应速度快, 热效应变化较小的情况。

基本仪器: 保温瓶、搅拌器、加热器、高精度温度计、电流表、电压表及各种所需高精度电学测量仪器。

5.5.2.2 温差式量热法

量热计分为绝热式量热计和热导式量热计两种。若研究体系在量热计中产生热效应时,如果与环境之间不发生热交换,热效应会导致量热计温度发生变化。通过测定不同时间的温度变化即可求得反应热效应。

1. 绝热式量热计

环境与体系不发生热交换只是理想状态,实际环境和体系不可能不发生热交换,绝热式量热计只能近似绝热。为了达到绝热效果,量热计一般都采用真空夹套或外壁涂光亮层,以减少对流和辐射引起的热损耗。氧弹式量热计就是采用这种原理制造的(图 5.5-1 2)。

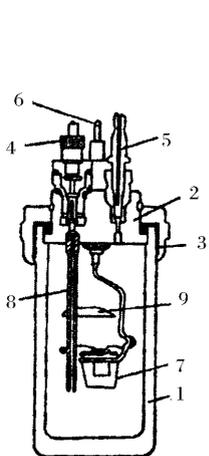


图 5.5-1 氧弹构造

- 1 - 弹体 2 - 弹盖 3 - 螺帽;
4 - 进气孔 5 - 排气孔 6 - 电极;
7 - 燃烧杯 8 - 电极(进气管) 9 - 火焰隔板

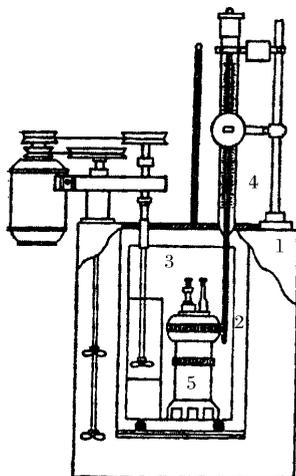


图 5.5-2 氧弹式量热计

- 1 - 恒温夹套 2 - 空气隔热层;
3 - 水桶 4 - 贝克曼温度计 5 - 氧弹

放热反应在绝热量热计中进行时,量热计温度会发生变化,如果能知道量热计的总体热容,就可以从总体温度变化求出反应过程放出的热量。

$$Q_p = C_{\text{量热计}} \Delta T$$

$C_{\text{量热计}}$ 必须用已知热效应的标准物质进行标定,再用雷诺校正法校正。绝热式量热计结构简单、计算方便,适用于测量反应速度较快、热效应较大的反应。

2. 热导式量热器

将量热容器放在一个容量很大的恒温金属块中,并用导热性能良好的热导体与它紧密接触,当量热器产生热效应时,一部分热使体系温度升高,另一部分传递给恒温金属块,只要测出量热容器与恒温金属温差随时间的变化曲线,通过曲线面积与反应流出的总热

量成正比求出反应热。热导式量热器要求环境具有很大热容,它的温度不应随热流的流入流出而改变。热导式量热器适用于反应速度慢、热量小的过程,如生物过程热效应。

5.5.3 平衡常数

在化学反应达平衡后,测定平衡体系中各物质浓度或压力,就可以计算平衡常数。测定浓度和压力时,根据具体情况可以采用物理或化学方法。

1. 物理方法

通过物理性质测定求出平衡体系的组成。例如,测定体系的折射率、导电率、光密度、色谱定量图谱、电动势、离子选择性电极、压力的改变、容积的改变等方法,使用这些方法测定时一般不会扰乱体系平衡状态,可得到较准确的结果。

2. 化学方法

利用化学分析的方法可测定平衡体系中各物质的浓度。但是加入试剂后会扰乱平衡,测得浓度不是平衡时的真正浓度。必须设法在进行分析前就使平衡“冻结”。通常采用将体系骤冷,在较低的温度下进行化学分析,因为此时平衡移动受分析试剂影响较小,可不予考虑。若反应中有催化剂,可以除去催化剂使反应“停止”。对于在溶液中进行的反应,可以加入定量溶剂把溶液稀释,降低平衡移动的速度。具体使用哪种方法,要针对具体情况选择最适当最简便的方法。

3. 判断研究体系是否达到平衡通常采用的方法

(1) 体系若已达平衡,在外界条件不变的情况下,无论反应再经历多长时间,体系中各物质浓度均不再改变。

(2) 认为反应达平衡后,在正逆反应方向得到的平衡常数应相等。

(3) 任意改变参加反应各物质的最初浓度,达平衡后得到的平衡常数相同。

平衡常数具体测定方法请参阅“大学化学实验——实验内容”部分。

5.6 化学动力学

化学动力学研究化学反应的速度,研究各种因素如浓度、温度、压力、催化剂等如何影响反应速度,还研究化学反应实际进行时,要经历哪些步骤即反应机理是什么。化学动力学是研究化学反应速度和机理的科学。为了研究方便,在化学动力学研究中将化学反应分为均相反应和多相反应。

为了消除温度对反应速度的影响,测定反应速度的实验应在恒温下进行。实验反应器有间歇式和连续式两种。在间歇式反应器中,反应物须经不断搅拌,温度、浓度各处均匀一致,若维持恒温,间歇式反应器中浓度仅随反应时间变化。在连续管式反应器中,经混合的反应物连续从反应器一端流入,边流动边反应,最后从反应器另一端流出。在恒温稳流条件下,浓度随管式反应器中位置而变,距入口越远,反应时间越长。在一定流量下,反应时间为反应器长度的函数,对一定长度的反应器,反应时间随流量而变。

影响反应速度的主要因素是浓度、温度和催化剂,研究反应速度的规律首先要找出浓度、时间与温度的函数关系。

5.6.1 反应速率常数

传统测量反应速率常数的方法为：在温度不变的条件下，测定反应过程中反应物或生成物浓度随时间的变化。

测定浓度—时间关系的方法很多，以分析浓度的方法分类，一般把它们分为物理方法和化学方法。具体使用哪种方法，要针对具体情况选择最适当最简便的方法。

1. 化学方法

采用常规化学分析方法测定某一时刻某物质的浓度。在不同时刻从反应体系中取出部分反应物进行分析，取出部分要立即让反应停止，避免浓度发生改变，通常采用加阻化剂、移走催化剂、骤冷、稀释等方法“冻结”反应，然后再分析。化学法的优点是设备简单，可直接得到不同时刻的浓度。缺点是操作费时，在没有合适“冻结”方法时，误差较大。

碘钟反应就是一个经典的化学方法测反应速率实验。在该实验中通过巧妙的实验设计，使反应中物质浓度的变化很简单的用指示剂显示出来。每次出现颜色变化意味着浓度出现一定量的改变，记录下该时间，即可获得浓度—时间关系。

2. 物理方法

在反应进行过程中，通过监测与浓度相关的物理量来推算浓度，例如利用电导率、介电常数、压力、体积、折射率、旋光度、吸光度、光谱、质谱等。它的优点是不干扰反应的进行，可以连续测定。由于反应进程中，产物不断增加，反应物不断减少，而引起物理性质不断变化，在不同时间，测定其改变量就可以确定其反应速度。目前大量采用该方法来研究化学反应速率。物理法的优点是在反应进程中，能迅速准确测定，而不必中止反应，在动力学研究中得到广泛使用。如乙酸乙酯皂化反应、蔗糖转化反应速率常数的测定都是采用该方法。缺点是由于浓度是通过间接关系测定的，体系中少量杂质或副反应对所测量的物理性质有较大影响，容易造成误差。

5.6.2 快速反应研究方法

传统测量反应速率的物理化学方法只能适用于速度较慢的反应，不能测量快速反应的反应速率。对于快速反应，一般是指在1秒以内或远远小于1秒的时间内完成的反应，快速反应要求用特殊的测量方法。随着科学技术的发展，特别是时间分辨率技术的提高，对快速反应动力学的研究提供了良好的实验基础条件。目前研究快速反应的技术和方法有了较快的发展，这里只简单介绍几种方法的基本原则。

1. 阻碍流动技术

若用传统测定反应速率的方法研究快速反应时，首先遇到的困难是，数种反应物混合过程相对太慢，使反应的真正起始浓度不确定，因此造成实验结果的明显误差。为了克服

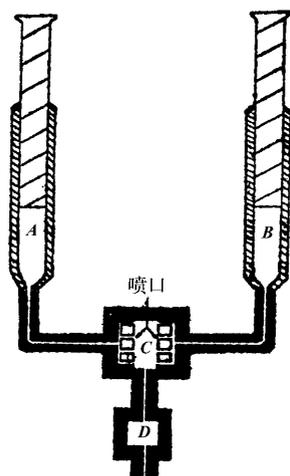


图 5.6-1 阻碍流动技术装置

这一缺点,需要大大降低混合过程所需要的时间。阻碍流动技术即是为此发展起来的技术之一。装置图 5.6-1 是一种为快速反应设计的装置,反应前两种反应物分别置于 A、B 两注射器中,注射器的活塞可用机械方法很快的推下,两种溶液经过混合器 C 相互冲击,并能快速充分混合并立即进入反应器 D,有些装置设计的混合器与反应器是一体的。阻碍流动技术可将通常需要较长时间的反应物混合过程加快到千分之一秒内完成。

由于反应进行很快不可能作化学分析,必须通过能快速自动记录,又能立即反映浓度变化的物理性质的测定得到浓度—时间对应关系数据。常用方法是分光光度法、电导法、旋光法、荧光法等。

2. 弛豫法

研究快速反应,使用较多的是弛豫法。“弛豫”在动力学中的含义是:一个受外来因素影响而偏离了原平衡位置的体系在新的条件下趋向于新平衡。用弛豫法研究快速反应,是先使研究体系在一定条件下达到平衡,然后利用某种手段突然改变体系温度、压力、浓度来快速扰乱平衡,然后利用高速电子技术配合先进的检测技术监测体系浓度的变化,测量体系在新条件下趋于新平衡的速度,即测量体系的“弛豫时间”。它包括快速扰动方法和快速监测扰动后不平衡态趋近于平衡态的速度或时间的方法。快速扰动方法可以用脉冲激光使反应体系温度在 10^{-6} 秒时间内突然升高几度(温度跳跃),或突然改变体系压力(压力跳跃),也可用扰动突然改变体系浓度(浓度跳跃)等方法。由于弛豫时间与速率常数、平衡常数和物种平衡浓度有一定函数关系,只要由实验测出弛豫时间,就可求出反应的速率常数。一些近代实验手段如核磁共振仪(NMR)、电子自旋共振仪(ESR)、用振荡器跟踪电导的变化等,就能在极短的时间内反映出体系发生变化的信息。

3. 闪光光解

闪光光解也是一种测定快速反应的有效手段。基本原理是,将反应物放在一长石英管中(一般长度可达 1 米),管两端有平面窗口,与反应管平行有石英闪光灯管,它能产生能量高、持续时间很短的强烈闪光,当这种闪光被反应物吸收的瞬间,会引起电子激发,发生化学反应。光解产物主要是自由原子或自由基碎片,通过窗口使用紫外、可见吸收光谱、磁共振等方法进行测定碎片随时间的变化。由于使用的闪光强度很高,可以产生比一般反应历程中生成的碎片浓度高很多的自由基。闪光光解技术对于鉴定寿命极短的自由基特别有用,闪光光解的时间分辨率取决于闪光灯的闪烁时间,如果用超短脉冲激光器代替闪光灯管可鉴定寿命更短的自由基。利用闪光光解曾发现了许多反应的中间产物自由基和应用于研究反应极快的原子复合反应动力学。

测定快速反应还有如分子束技术、超短脉冲激光技术等。

5.6.3 反应级数

反应级数是一个化学反应的重要参数。它的测定和反应速率常数经常是同时进行的,也是由实验测量浓度与时间变化关系,然后把浓度与时间数据代入各反应级数方程,如果能获得一个稳定速率常数,则为该动力学方程所代表的反应级数。

(1) 作图试差法(积分法)

可用作图试差法求反应级数。具体方法是先求出该级数的积分式,然后以积分式中一

定的函数与 t 作图,看是否为直线以此判断反应级数。此法适用于反应级数是简单整数的情况。

(2) 微分法

另外还有微分法,也是先求出该反应速率方程,根据实验数据将浓度—时间作图,然后在不同的浓度点上,求曲线的斜率。再用 $\ln t$ 对 $\ln c$ 作图,若所设速率方程是对的,应得一直线,该直线的斜率即为反应级数。采用微分法时,最好使用开始时的反应速率,即用一系列不同的初始浓度作不同时间对浓度的曲线,然后在各不同初始浓度处求相应的斜率。采用初始浓度法的优点是可以避免反应产物的干扰。

(3) 半衰期法:

利用半衰期与浓度关系作图,以 $\ln t_{1/2}$ 对 $\ln c$ 作图,由斜率求反应级数。

(4) 改变物质数量比例方法

设

$$v = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$$

若设法保持 A 和 C 浓度不变,加大 B 的浓度一倍,若反应速度(v)比原来加大一倍可确定 c_B 的方次 $\beta = 1$ 。若保持 B 和 C 浓度不变,加大 A 的浓度一倍,若反应速度增加为原来的 4 倍,则可确定 c_A 的方次 $\alpha = 2$ 。这种方法可用于较复杂的反应。

5.6.4 活化能

活化能的求算大都基于阿仑尼乌斯公式: $\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \text{常数}$

K : 反应速率常数;

E_a : 活化能。

该公式给了反应速率随时间的变化关系,而测活化能则是通过测定不同温度下反应速率常数来求算反应的活化能。

5.6.5 催化研究方法

催化作用涉及到的问题比较复杂,催化作用又是很普遍的现象,有意加入的催化剂可改变反应速度,有时一些偶然的杂质、尘埃、甚至容器的表面等,也可能产生催化作用。生命现象中大量存在着催化作用,如植物的光合作用,有机体的新陈代谢,蛋白质、碳水化合物和脂肪的分解,酶的作用。许多化学工业的形成和发展,都与催化研究成果密切相关,催化已发展成为一个独立的研究方向。

催化研究方向主要研究催化剂的活性、选择性、稳定性、寿命、转化率、表面积、表面活性、结构(晶体结构、孔隙度、分散度等)、反应机理等方面的问题。

催化反应通常分为均相催化和多相催化。

测定催化剂的活性、选择性、表面积、孔结构等可利用色谱法、红外光谱法、X—衍射法、荧光分析、电子显微镜、差热分析、磁性测定、电子顺磁共振、核磁共振、电子探针、低能电子衍射等技术。

催化剂需具备下列条件:

1. 活性、选择性好;

2. 使用寿命长,容易再生,对毒物有较高的抵抗力;
3. 具有足够的机械强度,来源丰富制造成本低。

催化剂一般制备方法:

1. 可用沉淀法、浸渍法、热分解法制备催化剂;
2. 制成的催化剂要求经成型、干燥、活化处理;
3. 一些特殊催化剂需要用特殊方法制备。

载体对催化剂性能的影响很大,根据需要对载体的比表面、耐热性和几何外形等加以选择。可作催化剂载体的常用物质有氧化铝、氧化硅、活性炭、硅酸铝、分子筛、硅藻土等。

目前催化剂的制备,还处于一种探索阶段,因而需要对不同的制备条件所得催化剂进行筛选,以便从中选出最好的产品。

5.7 几种重要的化工参数

5.7.1 雷诺准数

流体在流动过程中有两种不同流体型态,即滞流和湍流。滞流时,流体质点作平行于管轴的直线运动;湍流时,流体质点在沿管轴方向上流动的同时还作杂乱无章的随机运动。

实验发现,影响流体流动型态的因素有流体流速 u 、流道管径 d 、流体粘度 μ 和密度 ρ 。经过分析,可将这些因素组合为 dup/μ 的形式,此式称为雷诺(Reynolds)准数或雷诺数,以 R_e 表示,即:

$$R_e = \frac{dup}{\mu} \quad (5.7-1)$$

雷诺数是一个无因次数群。由此数群即可判断流体的流动型态。一般认为, $R_e \leq 2000$ 时,其流动型态为滞流; $R_e \geq 4000$ 时,流动型态为湍流,而 R_e 值在 $2000 \sim 4000$ 之间,可能是滞流,也可能是湍流,受外界条件的影响而定,因此常将这一范围称之为不稳定流动的过渡流。

雷诺数测定的实验装置如图 5.7-1。水通过进水阀 6 不断加入,为保持水位恒定和避免波动,水由进口管流入进水槽 5,而后溢流而出,其中,多余的水经水箱的溢流口泻入下水道中。玻璃实验管 2 呈水平位置浸没于水箱内,水由扩大口进入玻璃管,经出口阀 7 流入细缝流量计 4 计量,然后泻入下水道。流速由出口阀调节。玻璃瓶 3 内装有红颜色水,它借助于本身的位头经装在玻璃管中心细钢针头 11 注入玻璃管内,由此可以观察水在玻璃中的流动状态,依次呈直线、弯曲线、紊乱线三种流动形态。并可用所测得的流量、管径及查出在当时温度下的密度 ρ 和粘度 μ ,算出相应的 R_e 。

5.7.2 流体流动阻力

流体在管路中流动时,由于粘性剪应力和涡流的存在,不可避免地要损耗一定的机械能。管路是由直管、管件及阀件等组成。流体在直管中流动造成的机械能损失称直管阻力;

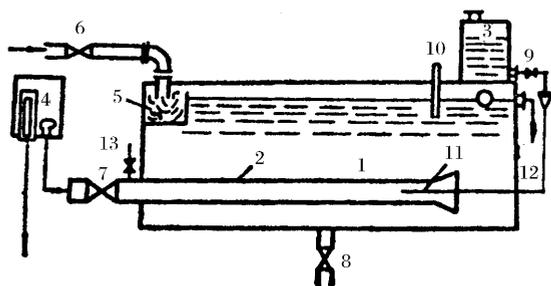


图 5.7.1 雷诺数测定实验装置图

- 1 - 水箱 2 - 玻璃实验管 3 - 颜色水瓶 4 - 细缝流量计 5 - 进水槽;
6 - 进水阀 7 - 出口阀 8 - 排水阀 9 - 颜色水旋塞 10 - 温度计;
11 - 细钢针头 12 - 溢流口 13 - 排水旋塞

而流体在通过阀件、管件等的局部障碍,因流动方向和流动截面的突然改变所造成的机械能损失称局部阻力。

流体在水平均匀管道中作稳定流动时,由截面 1 流动到截面 2 时阻力损失表现在压强的降低,即:

$$h_f = \frac{p_1 - p_2}{\rho} \quad (5.7-2)$$

影响阻力损失的因素很多,为了减少变量,从而减少实验工作量,为了使在实验室装置中用水(或空气)得到的实验结果,亦能用到其他物系中去,使实验结果具有普遍意义,故须采用因次分析法,将下列影响阻力损失的因素——①流体性质:密度 ρ 、粘度 μ ;②流动的几何尺寸:管径 d 、管长 l 、管壁粗糙度 ϵ ;③流动条件:流速 u ,即:

$$\Delta p = f(d, l, \mu, \rho, u, \epsilon) \quad (5.7-3)$$

组合成如下的无因次式:

$$\frac{\Delta p}{\rho u^2} = \phi\left(\frac{d u \rho}{\mu}, \frac{l}{d}, \frac{\epsilon}{d}\right) \quad (5.7-4)$$

$$\frac{\Delta p}{\rho} = \frac{l}{d} \cdot \phi\left(R_e, \frac{\epsilon}{d}\right) \cdot \frac{u^2}{2} \quad (5.7-5)$$

引入:

$$h_f = \frac{\Delta p}{\rho} = \lambda \frac{l}{d} \frac{u^2}{2} \quad (5.7-6)$$

则

$$\lambda = \phi\left(R_e, \frac{\epsilon}{d}\right) \quad (5.7-7)$$

式中 λ 为直管摩擦系数。

因此,只要知道 λ 值就可计算任一流体在管道中的流动阻力损失。 λ 为雷诺数及管壁相对粗糙度的函数,确定它们之间的关系只要用水作物系,在实验室规模的装置中,进行有限量的实验即可得到。

局部阻力通常有两种方法表示,即当量长度法和阻力系数法。

当量长度法 流体通过某管件或阀件时,因局部阻力造成的损失,相当于流体通过与其具有相当管径长度的直管阻力损失,此直管长度谓之当量长度,用符号 l_e 表示。这样就可用直管阻力的公式计算局部阻力损失,而且在管路计算时,可将管路中的直管长度与管件、阀件的当量长度合并在一起计算,如管路中直管长度为 l ,各种局部阻力的当量长度之和为 $\overline{Z}l_e$,则流体在管路中流动时的总阻力损失 $\overline{Z}h_f$ 为:

$$\overline{Z}h_f = \lambda \left(\frac{l + \overline{Z}l_e}{d} \right) \frac{u^2}{2} \quad (5.7-8)$$

局部阻力系数法 流体通过某一管件或阀体的阻力损失用流体在管路中的动能系数来表示,这种计算局部阻力的方法,谓之阻力系数法。即

$$h_e = \zeta \frac{u^2}{2} \quad (5.7-9)$$

式中 ζ 称为局部阻力系数,一般由实验测定。局部阻力的形式很多,较常用的局部阻力系数的求法可查阅有关手册或《化工原理》教科书。

实验装置图如图 5.7-2 所示

本实验由循环水泵、直管、管件、阀件及管路的突然扩大所组成,并用 U 形管压差计测量各被测部件的压强降低。其中直管段的长度为 3m,另外尚有闸阀、截止阀、90° 弯头及突然扩大段。所有部件的内径均为 36mm。

由式 $\Delta p / \rho = \lambda \frac{l}{d} \frac{u^2}{2}$ 和 $\Delta p / \rho = \zeta \frac{u^2}{2}$ 知,当实验装置确定后,只要改变管道中的流速 u ,测定相应的 Δp 可算出一系列的 λ 和 ζ 以及相对应的 R_e 值。

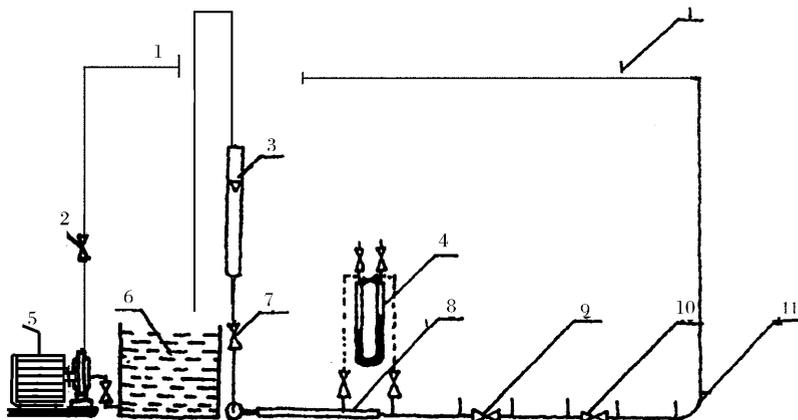


图 5.7-2 阻力实验装置流程图

1. 测压口 2. 闸阀 3. 转子流量计 4. 压差计 5. 离心泵 6. 水槽 7. 闸阀 8. 扩大管(dg80) 9、10 截止阀(dg32); 11. 90°弯头。

用 U 形管压差计测定流体由截面 1 流到截面 2 的压力降 Δp 可用下式计算压力降

$$\Delta p = gR\Delta\rho \quad (5.7-10)$$

式中 g 为重力加速度, R 为 U 形管压差计中指示液的高度, $\Delta\rho$ 为指示液与被测流体的密

度差,再用式(5.7-6)计算摩擦系数。若求局部阻力损失,既可用当量长度法亦可用阻力系数法,笔者认为,用当量长度法较为方便,至于具体管体或阀体的当量长度可从相关资料查阅。

5.7.3 给热系数

在工业生产和科学研究中经常采用间壁式换热装置来达到物料的冷却或加热。这种传热过程是冷、热流体通过固体壁面(传热元件)进行热量交换。整个过程是由热流体对固体壁面的对流传热、固体壁面的热传导和固体壁面对冷流体的对流传热三个传热过程所组成。

由传热速率方程知,单位时间、单位传热面所传递的热量

$$q = k(T - t) \quad (5.7-11)$$

而对流传热所传的热量,对于冷、热流体可由牛顿冷却定律表示

$$q = \frac{\lambda_i}{\delta_i} \cdot \Delta t = \alpha_i \Delta t \quad (5.7-12)$$

亦可分别表示为:

$$q = \alpha_h(T - t_{w1}) \quad (5.7-13)$$

或

$$q = \alpha_c(t_{w2} - t) \quad (5.7-14)$$

而固体壁面由热传导所传递的热量,则由傅立叶定律表示为:

$$q = \frac{\lambda}{\delta}(t_{w1} - t_{w2}) \quad (5.7-15)$$

在以冷流体侧的传热面为基础的传热系数为:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_c} + \frac{\delta}{\lambda} \cdot \frac{A_c}{A_m} + \frac{A_c}{\alpha_h A_h}} \quad (5.7-16)$$

式中, q 为传热量; K 为传热系数; α 为给热系数; T 为热流体温度; t_{w1} 、 t_{w2} 为热冷侧的壁温; λ 为固体导热系数; δ 为壁厚; A 为传热面积。下标 c 为冷侧, h 为热侧, m 为平均值。

由式(5.7-16)知,除固体导热系数与壁厚对传热过程的传热性能有影响外,还有很多参数影响传热过程,这不利于对传热过程作整体研究。对于间壁式传热过程而言,因它具有固定的传热壁面,可借助于对流传热的研究结果,由式(5.7-16)可获得相应的传热系数。这种处理方法称为过程分解与过程合成法。

由于对流传热过程十分复杂,影响因素很多,目前尚不能通过解析法得到给热系数的关系式,须由实验加以测定,获得各影响因素与给热系数的定量关系。为减少实验工作量,采用因次分析法将有关影响因素经无因次化处理后组成若干无因次数群,从而获得描述对流传热过程的无因次方程。在此基础上组织实验,并经过数据处理得到相应的关系式。现以不发生相变的流体和固体壁面间的对流传热为例,其影响因素为:

- (1) 固体壁面的特征尺寸: l
- (2) 流体的物理性质: p 、 μ 、 λ 、 ρ
- (3) 强制对流的流速: u
- (4) 产生自然对流的升力,此升力可由 $g\beta\Delta T$ 表征,故

$$\alpha = f(l, \rho, \mu, c_p, \lambda, \mu, g\beta\Delta T) \quad (5.7-17)$$

经无因次处理得：

$$N_u = \alpha_0 R_e^{\alpha_1} P_r^{\alpha_2} G_r^{\alpha_3} \quad (5.7-18)$$

式中 $N_u = \frac{\alpha l}{\lambda}$ 为努塞尔(Nusselt)准数,描述对流体给热的大小; $R_e = \frac{l \rho u}{\mu}$ 为雷诺

(Reynolds)准数,描述流体流动形态; $P_r = \frac{C_p \mu}{\lambda}$,为普朗特准数,描述流体的物性; $G_r =$

$\frac{\beta g \Delta t l^3 \rho^2}{\mu^2}$ 为格拉斯霍夫(Grashof)准数,描述自然对流的运动状态。

在强制对流时,可忽略自然对流的影响,则：

$$N_u = \alpha_0 R_e^{\alpha_1} P_r^{\alpha_2} \quad (5.7-19)$$

如果是温度对流体的特性影响不大的系统,并且温度变化范围不太大,公式(5.7-19)可改写为：

$$N_u = \alpha'_0 R_e^{\alpha_1} \quad (5.7-20)$$

式中 $\alpha'_0 = \alpha_0 P_r^{\alpha_2}$

在稳定给热时,由热量衡算得：

$$Q = GC_p(t_{\text{出}} - t_{\text{进}}) = DR - Q_{\text{损}} \quad (5.7-21)$$

由传热速率方程,可分别表示为

$$Q = \alpha_h A_h \Delta T_{\text{mh}} \quad (5.7-22)$$

$$Q = \alpha_c A_c \Delta T_{\text{mc}} \quad (5.7-23)$$

$$Q = KA_c \Delta T_m \quad (5.7-24)$$

式中 G 、 C_p 为冷流体的质量流速和热容; D 、 R 为蒸气冷凝液的速率和潜热; α 为给热系数; K 为传热系数; ΔT_m 为换热器两端的对数平均温差。下标 h 为蒸气侧; c 为冷水侧。

装置可由不同规格的套管式换热器组成,可以垂直或水平安装。内管(传热元件)是一根直径为 16mm、壁厚为 1.5mm、有效传热长度为 1.5m 的带螺纹槽的紫铜管。实验流程如图 5.7-3 所示,以垂直安装的装置为例：

(1) 冷水来自上水管。由阀 4 调节冷水流量,经转子流量计计量后,由换热器底部进入螺槽管。换热后从顶部经阀 3 排入下水道。由温度计 1 与 2 分别测量冷水进、出口温度。由热电偶 1 与 2 分别测量上、下端壁温。阀 5 用于排除换热器内的剩水。

(2) 加热蒸气进入换热器套管时,经调节阀 1 调节蒸气量。由压强计与温度计 3 指示加热蒸气的状态。经换热后,传热部分的冷凝水由疏水器 1 排出,热损部分的冷凝水由疏水器 2 排出,进入下水道。

(3) 实验结果及数据处理：

- 用式 5.7-21 求算传热量 Q ；
- 用式 5.7-22 求算蒸气侧给热系数 α_h ；
- 用式 5.7-23 求算冷水侧给热系数 α_c ；
- 用最小二乘法确定冷流体给热系数模型式

$$N_u / P_r^{0.4} = A \cdot R_e^m \quad (5.7-25)$$

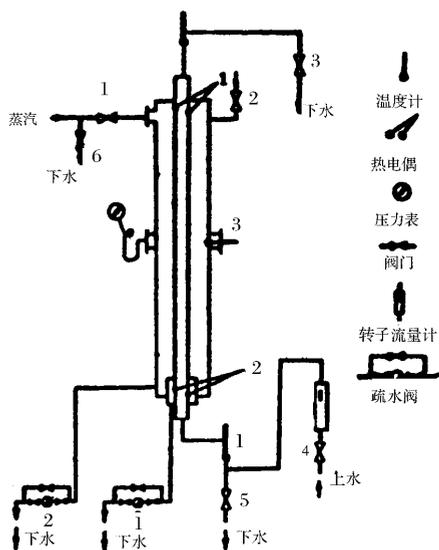


图 5.7-3 给热系数测定范围

式中 A 及 m 为常数。

5.7.4 换热器的传热系数

换热器是工业生产和科学研究中经常使用的换热设备。热流体借助于传热壁面将热量传递给冷流体,以满足生产或科研之需。为合理选用或设计换热器,应对其性能充分了解。除查阅文献外,实验测定换热器的性能是重要途径之一。

列管式换热器是一种常用的间壁式传热装置。冷流体间的传热过程,已在“给热系数”一文中论述。以冷流体侧传热面积为基准的传热过程的传热系数与三种传热过程的关系为:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_c} + \frac{\delta}{\lambda} \cdot \frac{A_c}{A_m} + \frac{1}{\alpha_h A_h}} \quad (5.7-25)$$

对于已知的物质和确定的换热器,上式可表示为:

$$K = f(G_h, G_c) \quad (5.7-26)$$

由此可知,通过分别考察冷热流体流量对传热系数的影响,可了解某个对流传热过程的性能。若要了解对流传热过程的定量关系,可由线性或非线性数据处理而得,这种研究方法是过程分解与综合实验研究的方法。

传热系数 K 借助于传热速率方程式和热量衡算式求取。

热量衡算式:

$$Q_h = G_h C_{p,h} (T_{进} - T_{出}) \quad (5.7-27)$$

$$Q_c = G_c C_{p,c} (T_{\text{进}} - T_{\text{出}}) \quad (5.7-28)$$

$$Q_h = Q_c + Q_{\text{损}} \quad (5.7-29)$$

若换热器保温良好, $Q_{\text{损}} \approx 0$ 则

$$Q_h = Q_c = Q \quad (5.7-30)$$

由于实验过程中存在随机误差, 将换热器的传热量写成如下形式:

$$Q = \frac{Q_h + Q_c}{2} \quad (5.7-31)$$

换热器操作之优劣以传热不平衡度 η 度量。即:

$$\eta = \frac{Q_h - Q}{Q} \times 100\% \quad (5.7-32)$$

传热速率方程式:

$$Q = KA_c \Delta t_m \quad (5.7-33)$$

$$\text{式中 } \Delta t_m = \epsilon_{\Delta t} \cdot \Delta t_{m,\text{逆}} \quad (5.7-34)$$

$$\Delta t_{m,\text{逆}} = \frac{(T_{\text{进}} - t_{\text{出}}) - (T_{\text{出}} - t_{\text{进}})}{\ln \frac{T_{\text{进}} - t_{\text{出}}}{T_{\text{出}} - t_{\text{进}}}} \quad (5.7-35)$$

在以上诸式中: K - 传热系数; Q - 传热量; α - 流体的给热系数; A - 换热器的传热面积; G - 流体的质量流速; C_p - 流体的恒压热容; T - 热流体温度; t - 冷流体温度; Δt - 传热度差; $\epsilon_{\Delta t}$ - 传热平均温差的修正系数, 全逆流时, $\epsilon_{\Delta t} = 1$, 对于单壳程、双管程或两程以上的 $\epsilon_{\Delta t}$ 值可从有关文献上查得; η - 操作不平衡度; λ - 体壁的导热系数; δ - 固体壁厚度。

下标 h - 热流体; c - 冷流体; m - 平均值; 进 - 进口; 出 - 出口; 逆 - 逆流

实验装置如图 5.7-4 所示:

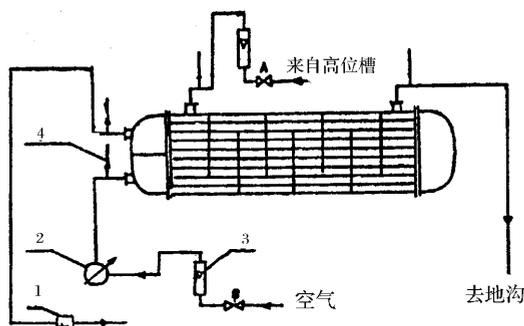


图 5.7-4 传热设备流程图

1 - 吸尘器 2 - 空气加热管 3 - 转子流量计 4 - 温度计

换热器为列管式换热器。其结构为:单壳程双管程,壳程采用园缺型挡板,管束由 14 根 $\phi 10 \times 1$ 低肋紫铜管组成,换热管有效长度为 290mm,传热面积为 0.1m^2 。

实验物系冷流体是水,热流体是空气。水自高位槽来,经转子流量计测定流量,温度计测定进口温度后,进入换热器壳程,换热后在出口处测定出口温度。热流体过吸尘器,经转子流量计测定流量后,进入加热器,加热到一定温度,流入换热器管程,并在其入口处测定进口温度,换热后在出口处测定出口温度。

数据处理

1. 传热系数实验值 K_e 之求算

(1) 以式(5.7-25)计算传热速率 Q ;

(2) 以式(5.7-33)计算 K_e ,其中 $A_c = 0.1 \text{ m}^2$,取平均温差的校正系数 $\epsilon_{\Delta t} = 1.0$ 。

2. 传热系数计算值 K_c 之求算

(1) 对于本实验,换热器总传热系数基本上不随冷流体的流速变化,仅取决于热流体的流速,且冷流体的给热系数远大于热流体。根据实验测定,可取冷流体的给热系数 $\alpha_c = 2500(\text{W}/\text{m}^2\text{C})$;

(2) 热流体的给热系数 α_h 可用下式计算

$$\alpha_h = 0.014 \frac{\lambda}{d_i} R_e^{0.8} P_r^{0.3} \quad (5.7-36)$$

式中 λ 为热流体的导热系数, $d_i (= 0.008\text{m})$ 为换热管之内径 ;

(3) 忽略换热管壁之热阻,以下式计算 K_c

$$K_c = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_h} + \frac{1}{\alpha_c}} \quad (5.7-37)$$

(4) K_e 与 K_c 之比较

$$\Delta K\% = \left(\frac{K_e - K_c}{K_c} \right) \cdot 100\% \quad (5.7-38)$$

第六章 仪器分析技术

仪器分析法是以测量物质的物理性质为基础的分析方法。这类方法通常需要使用特殊的仪器,故称“仪器分析”。随着科学技术的发展,新的仪器分析方法不断出现,且其应用日益广泛,从而使仪器分析在分析化学及结构解析中所占的比重不断增加,并成为现代实验化学的重要支柱。仪器分析的一些基本原理和实验技术,正成为化学工作者所必需掌握的基础知识和基本技能。

现代仪器分析方法的种类繁多,本书仅讨论其中最为常见的一些方法,其中有关光谱的仪器分析技术见本书 3.14,电化学分析技术见 4.4.5。

6.1 原子发射光谱分析

6.1.1 基本原理

原子发射光谱分析是根据原子所发射的光谱来测定物质化学组分的一种分析方法。自然界中的物质都是由原子所组成,而原子都包含一个结构紧密的原子核,核外围绕着不断运动的电子。每个电子处在一定的能级上,具有一定的能量。在正常的情况下,原子处于稳定状态,它的能量是最低的,这种状态称为基态。当原子受到外界能量(如热能、电能、光能等)的作用时,原子由于与高速运动的气态粒子或电子相互碰撞而获得了能量,使原子中外层的电子从基态跃迁到更高的能级上,处于这种状态的原子称激发态。这种将原子中的一个外层电子从基态跃迁至激发态所需的能量称为激发电位,通常以电子伏特来表示。当外加的能量足够大时,可以把原子中的电子从基态跃迁至无限远处,也即脱离原子核的束缚力,使原子成为离子,这种过程称为电离。原子失去一个外层电子成为离子时所需的能量称为一级电离电位。当外加的能量更大时,离子还可进一步电离成二级离子(失去两个外层电子)或三级离子(失去三个外层电子)等,并具有相应的电离电位。这些离子中的外层电子也能被激发,其所需的能量即为相应离子的激发电位。

处于激发态的原子、离子不稳定,在极短的时间内(约 10^{-8} s)便跃迁至基态或其他较低的能级上。在原子从较高能级跃迁到基态或其他较低能级的过程中,将释放出多余的能量。这种能量以一定波长的电磁波的形式辐射出去,其辐射的能量可用下式表示:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (6.1-1)$$

式中 E_2 、 E_1 分别为高能级、低能级的能量,通常以电子伏特为单位; h 为普朗克常数(6.6256×10^{-34} J·s); ν 及 λ 分别为所发射电磁波的频率及波长, c 为光在真空中的速度,

等于 $2.997 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

从式(6.1-1)可见,每一条所发射的谱线的波长,取决于跃迁前后两个能级之差。由于原子的能级很多,原子在被激发后,其外层电子可有不同的跃迁,这些跃迁遵循一定的规则,因此对特定元素的原子可产生一系列不同波长的特征光谱线(或光谱线组),这些谱线按一定的顺序排列,并保持一定的强度比例。原子的各个能级是不连续(量子化)的,电子的跃迁也是不连续的,这就是原子光谱是线状光谱的原因。

光谱分析就是从识别这些元素的特征光谱来鉴别元素的存在(定性分析),而这些光谱线的强度又与试样中该元素的含量有关,因此又可利用这些谱线的强度来测定元素的含量(定量分析)。这就是发射光谱分析的基本依据。应注意,一般所称“光谱分析”,就是指发射光谱分析,或更确切地讲是“原子发射光谱”,因为如前所述,它是根据物质中不同原子的能级跃迁所产生的光谱线来研究物质的化学组成的。

发射光谱分析的过程如下:使试样在外界能量的作用下转变成气态原子,并使气态原子的外层电子激发至高能态。当从较高的能级跃迁到较低的能级时,原子将释放出多余的能量而发射出特征谱线。对所产生的辐射经过摄谱仪器进行色散分光,按波长顺序记录在感光板上,就可呈现出有规则的谱线条,即光谱图。然后根据所得光谱图进行定性鉴定或定量分析。经过摄谱仪色散分光的光谱也可用光电检测法测量。前者称摄谱法,后者称光电直读光谱法。

6.1.2 发射光谱分析仪器

采用摄谱法进行光谱分析的仪器设备主要由光源、分光系统(光谱仪)及观测系统三部分组成。

6.1.2.1 光源

表 6.1-1 光源特点、性能及应用

序号	光源	温度		定性	检测能力	抗干扰能力	特点及应用
		蒸发	激发				
1	火焰	-	-	+	-	--	基体效应大,分子光谱背景大,只能产生分子及原子光谱。溶液进样。常用于微量元素的定量分析,能分析碱、碱土金属等 40 余种元素,常称火焰分光光度法。
2	直流电弧	+	-	--	+	-	基体效应稍小,背景小(除氦带外),以原子光谱为主。适用于定性及低含量定量分析、难熔物质及大多数金属元素分析。试样可以是块、棒、粉末、溶液。
3	交流电弧	+ -	+	+ -	+ -	-	性能基本与直流电弧相似,但灵敏度稍低,稳定性稍强。有离子光谱出现。常用于定性、定量分析。
4	火花	-	++	+	+ -	-	有基体效应,离子光谱线增多,能激发高激发电位谱线,连续光谱背景大,灵敏度较差。适宜于低熔点金属、合金分析,可激发非金属元素光谱,如 S、P、N、卤素等。

续表

序号	光源	温度		定性	检测能力	抗干扰能力	特点及应用
		蒸发	激发				
5	高频电感耦合等离子体	++	++	++	++	++	可激发金属元素及非金属元素的光谱。许多元素的离子线强度大于原子线,因而离子光谱常用作分析灵敏性。基体效应、背景干扰小,无自吸现象,线性范围可达5个数量级,灵敏度高。以溶液进样法为主,粉末进样灵敏度较差。可同时分析样品中主、次、微、痕、超痕量成分。
6	激光	+	+ -	+	+	-	基体效应减小,谱线细锐。能激发难激发元素(除气体及卤素外),粉末粒度影响大。不适用于难熔样品分析,常用于微区、表面成分、薄层的“无损”分析,亦可用于研究某些瞬态过程。
7	辉光放电(含气体放电管、空心阴极灯及 Grimm 放电管)	属低压气体放电激发		+	+	+	基体效应及背景小,谱线细锐。能激发高激发电位元素。多用于气体分析,金属中非金属杂质、易挥发难激发元素分析,也可用于谱线超精细结构研究及同位素分析。Grimm 放电管适用于金属块、粉末压片、涂层的分析。

注:(++)——最好(高);(+)——好(高);(+ -)——差(低);(- -)——最差(低)

作为光谱分析用的光源对试样具有两个作用过程。首先,把试样中的组分蒸发离解为气态原子,然后使这些气态原子激发,使之产生特征光谱。因此光源的主要作用是对试样的蒸发和激发提供所需的能量。光谱分析用的光源常常是决定光谱分析灵敏度、准确度的重要因素,因此必须对光源的种类、特点及应用范围有基本的了解,然后根据各种要求和目的,进行选择。最常用的光源有直流电弧、交流电弧、电火花等。近年来使用的激光光源、电感耦合等离子体(ICP)焰炬,由于能大大提高分析的灵敏度和准确度也已得到广泛应用。常用光源的主要性能、特点及应用参见表 6.1-1。

6.1.2.2 光谱仪(也称摄谱仪)

光谱仪是用来观察光源的光谱的仪器。它将光源发射的电磁波分解为按一定次序排列的光谱。发射光谱分析根据接收光谱辐射方式的不同可以有三种方法,即看谱法、摄谱法和光电法(图 6.1-1)。

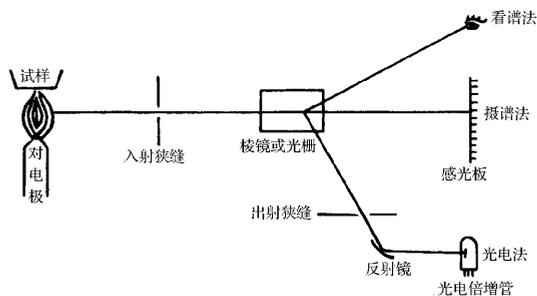


图 6.1-1 发射光谱分析的看谱法、摄谱法、光电法

由图可见,这三种方法基本原理都相同,都是把激发试样获得的复合光通过入射狭缝

射在分光元件上,使之色散成光谱,然后通过测量谱线而检测试样中的分析元素。其区别在于看谱法用人眼接收,摄谱法用感光板接收,而光电法则用光电倍增管接收光谱辐射。

根据用于分光所使用的元件不同,分为棱镜摄谱仪和光栅摄谱仪两类。

1. 棱镜摄谱仪(光谱仪)

棱镜摄谱仪是光谱仪的早期仪器,种类较多,但基本构造和作用原理很相似。它主要由照明系统、准光系统、色散系统(棱镜)及投影系统(暗箱)四部分组成。如图 6.1-2 所示。

(1) 照明系统由透镜 L 组成,可分单透镜及三透镜照明系统两类。为了使从光源 B 所产生的光均匀地照明于狭缝 S,并使感光板上所得的谱线每一部分都很均匀,一般常采用三透镜照明系统。

(2) 准光系统包括狭缝 S 及准光镜 O_1 ,其作用在于把光源辐射通过狭缝 S 的光,经过准光镜 O_1 变成平行光束,照射到棱镜 P 上。

(3) 色散系统可以由一个或多个棱镜组成。把经过准光镜 O_1 后所得的平行光束照射通过棱镜 P 时,由于棱镜材料对不同波长的光的折射率不同,因而产生了色散。

(4) 投影系统包括暗箱物镜 O_2 及感光板 F。其作用是将经色散后的单色光束聚焦而形成按波长顺序排列的狭缝像——光谱。

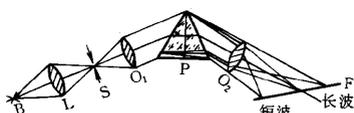


图 6.1-2 石英摄谱仪光学系统图

2. 光栅摄谱仪

光栅摄谱仪是用光栅作色散元件的光谱仪。

光栅实际上就是一系列相距很近且等距平行排列的狭缝阵列,它的色散作用是单缝衍射与多缝干涉的综合结果,多缝干涉决定了各级谱线的位置,单缝衍射决定了各级光谱的相对强度分布。光栅摄谱仪大多采用垂直对称式光路系统。图 6.1-3 为采用垂直对称式光路的 WSP-1 型平面光栅摄谱仪的光路图。

从光源 B 发射的光,经过三透镜照明系统 L 及照明狭缝 S,再经反射镜 P 折向球面反射镜 M 下方的准光镜 O_1 上,经 O_1 反射后以平行光束射到光栅 G 上,由光栅 G 分光后之光束,经球面反射镜的中央窗口暗箱物镜 O_2 ,最后按波长排列聚焦于感光板 F 上。旋转光栅台 D,改变光栅的入射角,便改变所需的波段范围和光谱级次。这样仪器的主光轴是在暗箱物镜 O_2 的中心与准光镜 O_1 中心连线的中心点 x 和光栅 G 中心点 y 的连线上,即 xy 。感光板 F 的中心和入射狭缝 S 的中心,在垂直平面内是对称于主光轴 xy ,并位于球面反射镜的焦面上。这种垂直对称式光路的特点是谱面平直、结构紧凑、成像质量好。

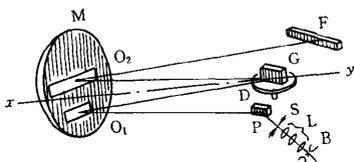


图 6.1-3

WSP-1 型平面光栅摄谱仪光路图

6.1.2.3 观测设备

以摄谱法进行光谱分析时,必须有一些观测设备。例如在观察谱片时,有需要将摄得

的谱片进行放大投影在屏上以便观察的光谱投影仪(或称映谱仪)、测量谱线黑度时用的测微光度计(黑度计)、测量谱线间距的比长仪等。

1. 光谱投影仪(映谱仪)

在进行光谱定性分析及观察谱片时需用此设备,一般放大倍数为 20 倍左右。图 6.1-4 是 WTY 型光谱仪的光路图。

光源 1(12V50W 钨丝灯)的光线,经球面反射镜 2 反射,通过聚光镜 3 及隔热玻璃 11,再经反射镜 10 将光线转折 55° ,由聚光镜头组 3'射向被分析的光谱底板 4,使光谱底板上直径为 15mm 的面积得到均匀的照明。投影物镜组 6 使被均匀照明的光谱线,经过棱镜 7,再由平面反射镜 9 反射,最后投影于白色投影屏 12 上。投影物镜组 6 中的透镜 5 能上下移动,使此仪器的放大倍数可在 19.75~20.25 的范围内进行调整。8 为调节透镜,可转至光路中,以作调节照明强度之用。

2. 测微光度计(黑度计)

用来测量感光板上所记录的谱线黑度,主要用于光谱定量分析。在光谱分析时,照射至感光板上的光线越强,照射时间越长,则感光板上的谱线越黑。常用黑度来表示谱线在感光板上的变黑程度。若将一束光强为 a 的光束投射在谱片(感光板经摄谱曝光、显影、定影处理后的谱片)未受光处(图 6.1-5),透过的光线的强度为 I_0 ,在谱片变黑部分透过的光线强度为 I ,则谱片变黑处的透光度 T 为:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

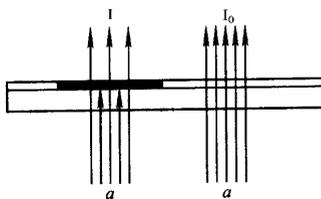
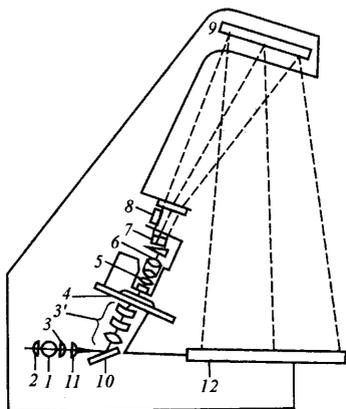


图 6.1-4 光谱投影仪光路图

图 6.1-5 黑度的测量

- 1 - 光源 2 - 球面反射镜 3 - 聚光镜;
- 3' - 聚光镜头组 4 - 光谱底板 5 - 透镜;
- 6 - 投影物镜组 7 - 棱镜 8 - 调节透镜;
- 9 - 平面反射镜 10 - 反射镜 11 - 隔热玻璃;
- 12 - 投影屏

而黑度 S 则定义为：

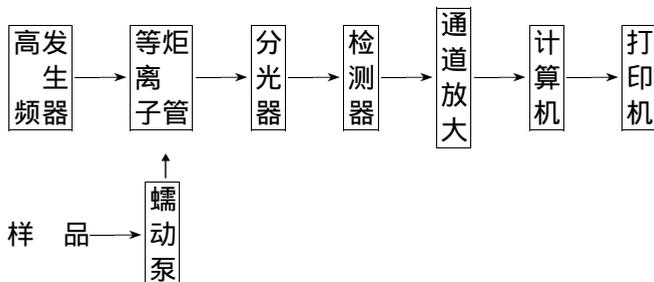
$$S = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} \quad (6.1-2)$$

可见在光谱分析中的所谓黑度,实际上相当于分光光度法中的吸光度 A 。

6.1.2.4 光电直读光谱仪(光电直读等离子体发射光谱仪)

光电直读光谱仪不用感光板记录和测量谱线黑度,而采用光电法直接测定谱线强度,由于 ICP(电感耦合等离子体)激发光源的突出优点,使这类光谱仪得到广泛应用。目前,ICP-AES(电感耦合等离子体原子发射光谱仪)已占商品光谱仪器的主要地位。

ICP-AES 的结构虽然复杂,但主要由以下部分组成：



高频发生器产生 27.12MHz 的高频电流,并加在等离子炬管的高频感应圈上,使等离子体产生 8000K 左右的高温,形成激发源。蠕动泵的样品经雾化后进入炬管,在高温区内被激发成离子态。射出的光由入射狭缝进入分光系统,在分光器中光栅将不同波长的光分开后送入检测器,检测器中的光电倍增管把光信号转变成电信号,经放大器放大后进行计算机数据处理,在打印机上打印出检测结果。

6.1.3 发射光谱分析方法

6.1.3.1 发射光谱定性分析

1. 灵敏线、最后线

由于不同元素的原子其原子结构不同,它们的电子能级不同,即使同一种元素的原子,它们所处能级不同,跃迁时也产生不同的谱线。因而,不同原子各具有特征的光谱线与线组。这是光谱定性分析的根据。

在进行光谱定性分析时,对于被检定的元素,并不要求也不可能找出它的所有谱线,一般只要找出它的一根或几根不受干扰的灵敏线即可。所谓灵敏线,是指一些激发电位低,跃迁几率大的谱线。

表 6.1-2 列出了元素最灵敏的原子线与一级离子线的波长范围。

光谱线的强度,不仅与谱线的性质、激发电位的大小有关,而且与试样中该成分的含量有关。当试样中元素的含量逐渐减小时,光谱线的数目亦相应地减少,元素浓度逐步减小,所观察到的最后消失的谱线,称为最后线。一般说来,最后线也是最灵敏线。

2. 定性分析的灵敏度

光谱定性分析的灵敏度与具体实验条件有很大关系,表 6.1-3 中列出各元素光谱定性分析相对灵敏度的大致范围,相对灵敏度表示该元素在样品中能检出的最小百分含量。

表 6.1-2 元素的最灵敏的原子线及一级离子线的波长范围

波长范围 nm	元素	
	原子线	一级离子线
10~200	He, Ne, F, Ar, N, H, Kr, O, Cl, Br, C, P, Rn, S, Hg, As, Se	Li, He, Na, Ne, K(KF), Rb, O, Kr, Cs, Br, Cl, N, Xe, Se, I, S, As, C, B, Ga, P, In, Sb, Ge, Al, Pb, Au, Pt, Si, Bi, Ti
200~247	Sb, Zn, Te, Cd, Be, Au	Zn, Cd, Cu, Sn, W, Ni, Ag, Pd, Rh, Fe, Ru
247~350	B, Si, Ir, Ge, Pt, Hg, Os, Bi, Sn, Cu, Ag, Pd, Ni, Rh, Co, Re, Ru	Mn, Lu, Hf, Mg, Mo, Cr, V, Nb, Be, Ti, Zr
350~800(900)	Re, Mo, Al, Yb, Mn, Pd, Nb, Ga, Gd, Ca, Cr, Sm, V, In, Eu, Sr, Zr, Ra, Ti, Tl, Y, Ba, Sc, Na, La, Li, K, Rb(Cs)	Sm, Sc, Yb, Y, Ra, Ta, Ca, La, Sr, Pr, Eu, Nd, Ba

表 6.1-3 光谱定性分析的相对灵敏度

C, Se	$1 \sim 10^{-1}$
As, Ge, Ir, Os, Sm, Te, Th, U, W	$10^{-1} \sim 10^{-2}$
Au, B, Bi, Co, Dy, Er, Eu, Hg, Gd, Ho, La, Mn, Mo, Nb, Nd, P, Pd, Pr, Pt, Rn, Ru, S, Sb, Sn, Si, Ta, Tb, Ti, Tl, V, Zn, Zr	$10^{-2} \sim 10^{-3}$
Al, Cd, Cr, Cs, F, Fe, Ga, Ge, In, Mg, Ni, Pb, Sc, Y, Yb	$10^{-3} \sim 10^{-4}$
Ag, Be, Cu, Ba, Sr, Ca	$10^{-4} \sim 10^{-5}$
Cs, K, Li, Na, Rb	$10^{-5} \sim 10^{-6}$

3. 标准光谱图比较法

进行光谱定性分析的常用方法为“标准光谱图”比较法。“标准光谱图”是在一张放大 20 倍以后的铁光谱图上准确标出 68 种元素的主要光谱线的图片(图 6.1-6)。铁光谱的

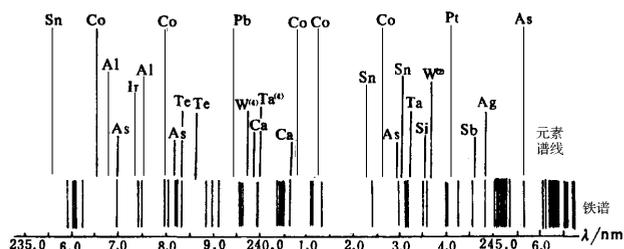


图 6.1-6 元素标准光谱图

谱线非常丰富,且在各波段中均有容易记忆的特征光谱,故可作为很好的波长标尺。分析试样时,将试样与纯铁并列摄谱,摄得的谱片置于映谱仪上放大 20 倍,再与标准光谱图进行比较。比较时,将两套铁光谱的谱线对准后,就可由标准光谱图上找出试样中的一些谱线是由哪些元素产生的。

4. 光谱定性分析注意事项

(1) 中型摄谱仪色散率较为适中,可将欲测元素一次摄谱,便于检出。对于十分复杂的样品(谱线干扰严重),可采用大型摄谱仪。

(2) 采用直流电弧,其阳极斑温度高,有利于试样蒸发,得到较高的灵敏度。

(3) 电流控制。先用小电流(5~6A),使易挥发的元素先蒸发,后用大电流(6~20A),直至试样蒸发完毕,这样保证易挥发和难挥发元素都能很好地被检出。

(4) 采用较小的狭缝(5~7 μm),以免谱线互相重叠。

(5) 运用哈特曼光栏。哈特曼光栏是一块多孔板,摄谱时移动它的位置,可使铁光谱和不同试样的光谱分段摄在谱板上而不致改变相对位置。

(6) 摄取碳棒的空白光谱,以检查碳棒的纯度和加工过程中的沾污情况。

(7) 选用灵敏度高的光谱 II 型感光板。

(8) 选用碳电极。将样品与碳粉混合在一起而摄谱。装入样品不宜多,约 10mg 左右,否则低电离电位的元素含量多时,会引起弧温下降。上电极常采用圆锥形碳电极,下电极采用内径 2.5mm、孔深 3mm、壁厚 0.5~0.7mm 的电极,放置样品。

阴极层激发可得到较高的检出灵敏度。

(9) 要求有较高强度的狭缝照明。可用一短焦距的球面聚光镜,将电弧像聚焦于狭缝上。

6.1.3.2 光谱半定量分析法

半定量分析法是光谱分析法应用最多、最有效的方法。当仅要求知道试样中各种元素的大致含量时,就可用半定量分析法。

表 6.1-4 铅的谱线呈现表

含 Pb 量 /%	谱线及其特点
0.001	283.307nm 清晰可见,261.418nm 和 280.200nm 谱线很弱
0.003	283.307nm、261.418nm 和 280.200nm 增强线清晰
0.01	上述各线均增强,266.317nm 和 287.332nm 线不太明显
0.03	266.317nm 和 287.332nm 线逐渐增强至清晰
0.1	上述各线均增强,不出现新谱线
0.3	显出 239.38nm 淡色宽线,在谱线背景上 257.726nm 不太清晰
1	上述各线增强,出现 240.195nm、244.383nm、244.612nm、241.17nm 模糊可见
3	上述各线均增强,出现 322.05nm 与 233.242nm 模糊可见
10	上述各线均增强,242.664nm 和 239.960nm 模糊可见
30	上述各线均增强,出现 311.89nm 和 269.75nm 线

(1) 谱线强度(黑度)比较法 将被测元素配制成标准系列,将试样与标样在同一条件下摄在同一块感光板上,然后在映谱仪上对被测元素灵敏线的黑度与标准样品该谱线的黑度进行比较,即可得出该元素在试样中的大致含量。例如,分析矿石中的铅,即找出试

样和标准系列中铅的灵敏线 283.3nm 相比较,如果试样中的铅线的黑度介于 0.01% ~ 0.001% 之间,则可以 0.01% ~ 0.001% 表示其结果。

(2) 谱线呈现法 谱线呈现法是基于被测元素谱线的数目,随试样中欲测元素含量的减少而减少。当含量低时,仅有 1~2 条最灵敏的谱线出现,随着试样中含量逐渐增高,一些灵敏的谱线也逐渐出现。因此在固定的工作条件下,用含有不同量被测元素的样品摄谱,把相对应出现的谱线,编成一个谱线呈现表,如表 6.1-4 所示。在测定时,按上述条件,利用谱线呈现表,就可以很快地估计出样品中几十种元素的半定量结果。

6.1.3.3 发射光谱的定量分析法

1. 光谱定量分析的基本关系式

设 I 为某分析元素的谱线强度, c 为该元素的含量,实验证明,在大多数情况下, I 为 c 的函数:

$$I = ac^b$$
$$\lg I = \lg a + b \lg c$$

这就是光谱定量分析的数学表达式。以 $\lg I$ 对 $\lg c$ 作图得的曲线,在一定浓度范围内为一直线。式中 a 、 b 在一定条件下为常数。 b 值取决于谱线的自吸。当谱线强度不大,没有自吸时, $b = 1$ 。有自吸时, $b < 1$,自吸越大, b 值越小。常数 a 值受试样组成、形态及放电条件等的影响,在实验中很难保持为常数,故光谱定量分析常采用内标法。

2. 内标法与分析线对

在光谱定量分析中,由于试样的蒸发、激发条件以及试样组成等的任何变化,都会使参数发生改变,直接影响谱线的强度。这种变化往往很难避免,所以在实际光谱分析中,常选用一条比较谱线,用分析线与比较线的强度比进行光谱定量分析,以抵偿这些难以控制的变化因素的影响。所采用的比较线称为内标线,提供这种比较线的元素称为内标元素。内标元素的含量必须固定,它可以是试样中的基体成分,也可以是以一定的含量加入试样中的外加元素。这种按分析线与内标线强度比进行光谱定量分析的方法称内标法,所选用的分析线与内标线的组合叫做分析线对。

设分析线和内标线的强度分别为 I_1 和 I_2 , 则:

$$I_1 = a_1 c_1^{b_1}$$
$$I_2 = a_2 c_2^{b_2}$$

当内标元素的含量为一定值时, c_2 为常数;又当内标线无自吸时, $b_2 = 1$, 此时,内标线强度可视为常数,即 $I_2 = a_2$ 。

分析线对的强度比 R 可用下式表示:

$$R = \frac{I_1}{I_2} = ac^b$$

取对数后,得: $\lg R = \lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg c + \lg a$

这是内标法进行光谱定量分析的基本关系式。以 $\lg R$ 对 $\lg c$ 所作的曲线即为相应的工作曲线。因此,只要测出谱线的相对强度 R , 便可以从相应的工作曲线上求出试样中欲测元素的含量。

油、弧光不稳定,而盐酸的存在,会引起金属氯化物的挥发损失。

6.2 原子吸收与原子荧光光谱分析

6.2.1 基本原理

原子吸收光谱分析是基于物质所产生的原子蒸气对特定谱线(通常是待测元素的特征谱线)的吸收作用来进行定量分析的一种方法。例如,图 6.2-1 中,要测定试液中镁离子的含量,先将试液喷射成雾状进入燃烧火焰中,含镁盐的雾滴在火焰温度下,挥发并离解成镁原子蒸气,再用镁空心阴极灯作光源,它辐射出具有波长为 285.2nm 的镁的特征谱线的光,当通过一定厚度的镁原子蒸气时,部分光被蒸气中基态镁原子吸收而减弱,通过单色器和检测器测得镁特征谱线光被减弱的程度,即可求得试样中镁的含量。由此可见,原子吸收光谱分析利用的是原子吸收现象,而发射光谱则基于原子的发射现象。它们是互相联系的两种相反的过程,这就表现在所使用的仪器和测定方法上有相似之处,亦有

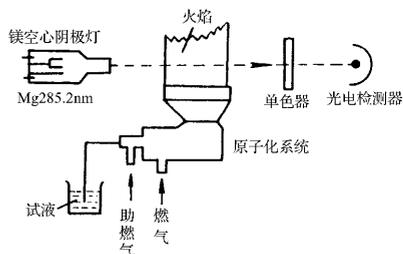


图 6.2-1 原子吸收分析示意图

不同之点。另一方面,由于原子的吸收线比发射线的数目少得多,这样谱线重叠的几率就小得多。而试样中共存元素的辐射线,在发射光谱分析中,若不能与待测元素的辐射线(分析线)相分离,显然将引起表观强度的变化而发生干扰;但对于原子吸收法,即使和邻近谱线分离得不完全,由于空心阴极灯一般并不发射那些邻近波长的辐射线,因此其他辐射线干扰较小,所以原子吸收法的选择性高,干扰较少且易于克服。在原子吸收法的实验条件下,原子蒸气中基态原子比激发态原子数多得多,所以测定的是大部分原子,这就使原子吸收法往往具有较高的灵敏度。又由于激发态原子数的温度系数显著大于基态原子,所以原子吸收法可以预期将比发射法具有更佳的信噪比。可见,原子吸收光谱法是特效性、准确度和灵敏度都很好的一种定量分析方法。

6.2.2 原子吸收分光光度计

原子吸收分光光度计,又叫原子吸收光谱仪,主要由光源、原子化系统、分光系统、检测放大系统等四部分组成。其结构如图 6.2-2。

6.2.2.1 光源—空心阴极灯

光源的作用是辐射待测元素的特征光谱(实际辐射的是共振线和其他非吸收谱线),以供测量之用。如前所述,为了测出待测元素的峰值吸收,必须使用锐线光源。为了获得较高的灵敏度和准确度,所使用的光源应满足下述要求:

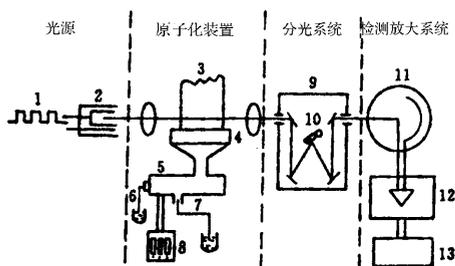


图 6.2-2 原子吸收分光光度计结构示意图

1—电源 2—光源 3—火焰 4—燃烧器 5—雾化器 6—吸样毛细管 7—废液排水管 8—气体流量计 9—单色器 10—光栅 11—光电倍增管 12—检波放大器 13—读数记录器

1. 能辐射锐线,即发射线的半宽度比吸收线的半宽度窄得多,否则测出的不是峰值吸收。

2. 能辐射待测元素的共振线,并且具有足够的强度,以保证有足够的信噪比。

3. 辐射的光强度必须稳定且背景小,而光强度的稳定性又与供电系统的稳定性有关。蒸气放电灯、无极放电灯和空心阴极灯都能符合上述要求。

普通空心阴极灯是一种气体放电管,它包括一个阳极(一般采用钨棒)和一个空心圆筒形阴极(由用以发射所需谱线的金属或合金制成,或由铜、铁、镍等金属制成阴极衬套,在空穴内再衬入或熔入所需金属)。两电极密封于充有低压惰性气体的带石英窗(或玻璃窗)的玻璃壳中,如图 6.2-3 所示。

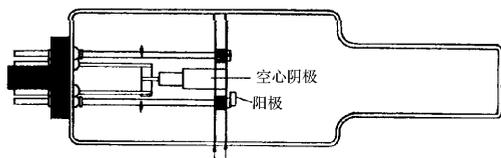


图 6.2-3 空心阴极灯

当正负电极间施加适当电压(通常是 300~500V)时,便开始辉光放电,这时电子将从空心阴极内壁射向阳极,在电子通路上与惰性气体原子碰撞而使之电离,带正电荷的惰性气体离子在电场作用下,就向阴极内壁猛烈轰击,使阴极表面的金属原子溅射出来。溅射出来的金属原子再与电子、惰性气体原子及离子发生碰撞而被激发,于是阴极内的辉光中便出现了阴极物质和内充惰性气体的光谱。

空心阴极灯发射的光谱,主要是阴极元素的光谱(其中也杂有内充气体及阴极中杂质

的光谱),因此用不同的待测元素作阴极材料,可制成各相应待测元素的空心阴极灯。若阴极物质只含一种元素,可制成单元素灯;阴极物质含多种元素,则可制成多元素灯。为了避免发生光谱干扰,在制灯时,必须用纯度较高的阴极材料和选择适当的内充气体(常用高纯惰性气体氖或氩),以使阴极元素的共振线附近没有内充气体或杂质元素的强谱线。

空气阴极灯的光强度与灯的工作电流有关。增大灯的工作电流,可以增加发射强度。但工作电流过大,会导致一些不良现象,如使阴极溅射增强,产生密度较大的电子云,灯本身发生自蚀现象,加快内充气体的“消耗”而缩短寿命;阴极温度过高,使阴极物质熔化,放电不正常,使灯光强度不稳定等。但如果工作电流过低,又会使灯光强度减弱,导致稳定性、信噪比下降,因此使用空心阴极灯时必须选择适当的灯电流。最适宜的灯电流随阴极元素和灯的设计而不同。空心阴极灯在使用前应经过一段预热时间,使灯的发射强度达到稳定,预热时间的长短视灯的类型和元素的不同而不同,一般在5~20min范围内。

另外,空心阴极灯还具有以下优点:只有一个操作参数(即电流),发射的谱线稳定性好,强度高而宽度窄,并且容易更换。

6.2.2.2 原子化系统

原子化系统的作用是将试样中待测元素转变成原子蒸气。使试样原子化的方法主要有火焰原子化法和无火焰原子化法两种。前者具有简单、快速、对大多数元素有较高的灵敏度和检测极限等优点,因而至今使用仍最广泛。但近年来,无火焰原子技术有了很大改进,它比火焰原子化技术具有较高的原子化效率、灵敏度和检测极限,因而发展很快。另外,还有氢化物形成法、冷原子吸收法等。

1. 火焰原子化装置

火焰原子化装置包括雾化器和燃烧器两部分。燃烧器有两种类型,即全消耗型和预混合型。全消耗型燃烧器,是将试液直接喷入火焰,而预混合型是用雾化器将试液雾化,在雾化室内将较大的雾滴除去,使试液的雾滴均匀化,然后再喷入火焰。二者各有优缺点,但后一种类型应用较为普遍。

(1) 雾化器 雾化器的作用是将试液雾化,其性能对测定精密度和化学干扰等产生显著影响。因此要求喷雾稳定,雾滴微小均匀和雾化效率高。目前普遍采用的是气动同轴雾化器,其雾化效率可达10%以上。根据伯努利原理,在毛细管外壁与喷嘴口构成的环形间隙中,由于高压助燃气(空气、氧气、氧化亚氮等气体)以高速通过,造成负压区,从而将试液沿毛细管吸入,并被高速气流分散成雾滴。为了减少雾滴的粒度,在雾化器前几毫米处放置一撞击球,喷出的雾滴经节流管碰在撞击球上,进一步分散成细雾。形成雾滴的速率,除取决于溶液的物理性质(表面张力及粘度等)外,还取决于助燃气的压力,气体导管和毛细管孔径的大小和位置(雾化器结构)。增加助燃气流速,可使雾滴变小。气压增加过大,提高了单位时间试样溶液的用量,反而使雾化效率降低。故应根据仪器条件和试样溶液的具体情况来确定助燃气条件。

(2) 燃烧器 燃烧器如图6.2-4所示,试液需雾化后进入预混合室(也叫雾化室),与燃气(如乙炔、丙烷、氢等气体)在室内充分混合。其中较大的雾滴凝结在壁上,经雾化室下方废液管排出,而最细的雾滴则进入火焰中。对雾化室的要求是能使雾滴与燃气充分

混合，“记忆”效应(前测组分对后测组分测定的影响)小，噪声低和废液排出快。雾化室燃烧器的主要优点是产生的原子蒸气多、吸样和气流的稍许变动影响较小、火焰稳定性好、背景噪声较低、比较安全。缺点是试样利用率低，通常约为 10%。

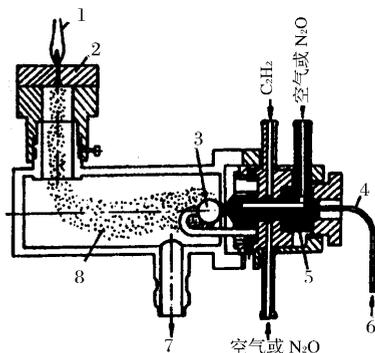


图 6.2-4 预混合型燃烧器

1-火焰 2-喷头 3-撞击球 4-毛细管；
5-雾化器 6-试液 7-废液 8-预混合室

燃烧器所用的喷灯有“孔型”和“长缝型”两种，在预混合型(也叫雾化型)燃烧器中，一般用吸收光程较长的长缝型喷灯。这种喷灯灯头金属边缘宽，散热较快，不需要水冷。为了适应不同组成的火焰，一般仪器配有两种以上不同规格的单缝式喷灯，一种为缝长 10~11 厘米，缝宽 0.5~0.6 毫米，适用于空气-乙炔火焰；另一种缝长为 5 厘米，缝宽 0.46 毫米，适用于氧化亚氮-乙炔火焰。此外，还有三缝燃烧器，多用于空气-乙炔火焰中。

(3) 火焰 原子吸收分光光度分析测定的是基态原子，而火焰原子化法是使试液变成原子蒸气的一种理想方法。化合物在火焰温度的作用下经历蒸发、干燥、熔化、离解、激发和化合等复杂过程。在此过程中，除产生大量游离的基态原子外，还会产生少量激发原子、离子和分子等不吸收辐射的粒子，这些粒子是需要尽量设法避免的。

原子吸收所使用的火焰，只要其温度能使待测元素离解成游离基态原子就可以了。如超过所需温度，则激发态原子增加，电离度增大，基态原子减少，这对原子吸收是很不利的，因此在确保待测元素充分离解为基态原子的前提下，低温火焰比高温火焰具有较高的灵敏度。但对某些元素来说，若温度过低，则盐类不能离解，反而使灵敏度降低，并且还会发生分子吸收，干扰可能会增大。例如，一般易挥发或电离电位较低的元素(如 Pb、Cd、Zn、Sn、碱金属及碱土金属等)，应使用低温且燃烧速度较慢的火焰；与氧易生成耐高温氧化物而难离解的元素(如 Al、V、Mo、Ti 及 W 等)，应使用高温火焰。

火焰温度表示火焰蒸发和分解不同化合物的能力。火焰温度主要决定于燃烧气体和助燃气体的种类，还与燃料气与助燃气的流量有关。

火焰的组成关系到测定的灵敏度、稳定性和干扰强弱等，因此对不同的元素应选择不同的恰当的火焰。常用的火焰有空气-乙炔、氧化亚氮-乙炔、空气-氢气等多种。空气

-乙炔火焰,是用途最广的一种火焰,最高温度约 2300°C ,能用以测定35种以上元素,但测定易形成难离解氧化物的元素(如Al、Ti、Zr等)时灵敏度很低,不宜使用。而氧化亚氮-乙炔火焰的使用,在对火焰条件、燃气与助燃气的比例、燃烧器的高度等的选择上,远比普通空气-乙炔火焰严格,甚至稍微偏离最佳条件,也会使灵敏度明显降低,这也是必须注意的。由于氧化亚氮-乙炔火焰容易发生爆炸,因此在操作中应严格遵守操作规程。

2. 无火焰原子化装置(石墨炉原子化器)

前述应用火焰进行原子化的方法,由于重现性好、易于操作,已成为原子吸收分析的标准方法,但它的主要缺点是仅有约10%的试液被原子化,而约90%的试液由废液管排出,这样低的原子化效率成为提高灵敏度的主要障碍。无火焰原子化装置可以提高原子化效率,使灵敏度增加3~4个数量级,因而近年来得到较大的发展。

无火焰原子化装置有多种,如电热高温石墨管、石墨坩埚、石墨棒、钽舟、镍杯、高频感应加热炉、空气阴极溅射、等离子喷焰、激光等。下面仅对最常用的电热高温石墨管原子化器进行介绍。

(1) 石墨炉原子化器结构

石墨炉原子化器结构如图6.2-5所示。

① 电源 能提供低电压(10V)、大电流(400~500A)的供电设备,它能使石墨管迅速加热达到 2000°C 以上的高温,并能以程序梯度升温方式加温,便于对不同元素选择最佳原子化条件。

② 炉体 具有水冷外套,能快速冷却,内部可通入惰性气体,两端有石英窗,中间有进样孔。

③ 石墨管 有管式石墨管、杯式石墨管、热解式石墨管、带平台的石墨管。

(2) 石墨炉的操作程序

通常经过干燥、灰化、原子化和清洗(除去残渣)等四个步骤。

干燥是为了蒸发样品中的溶剂或水分,干燥时间与样品体积有关,通常为20~60s不等。

灰化的作用是为了减少有机物对原子吸收的干扰,以及除去样品中比分析元素(或化合物)容易挥发的基体物质。

原子化温度与时间的选择,取决于待测元素的性质,通常可通过绘制吸收-原子化温度、吸收-原子化时间的关系曲线来确定。

原子化试样测定完毕后,需要使用大电流、高温,在短时间内除去残渣。

3. 氢化物形成法

砷、锑、铋、锗、锡、硒、碲和铅等元素,在强还原剂(如四氢硼钠)的作用下,容易生成氢化物,可在较低的温度下使其分解、原子化,进行原子吸收的测定。

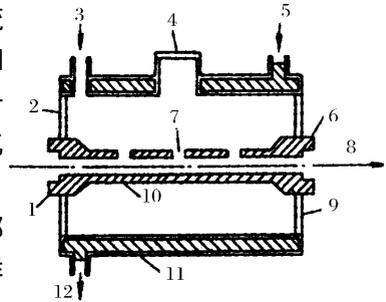


图6.2-5 石墨炉原子化器结构图

1-6-电接头 2-9-绝缘体 3-惰性气体入口;
4-可卸窗 5-水入口 7-试样 8-光路;
10-石墨管;11-金属套管;12-水出口

表 6.2-1 列出各氢化物的沸点、分解温度及方法检测限。

4. 冷原子吸收法

冷原子吸收法主要用于无机汞和有机汞的分析。该方法是基于常温下汞有较高的蒸气压。在常温下用还原剂(如 SnCl_2)将 $\text{Hg}(\text{II})$ 还原为金属汞,然后把汞蒸气送入原子吸收管中,测量汞蒸气对 $\text{Hg}253.7\text{nm}$ 吸收线的吸收。

表 6.2-1 进行原子吸收测定的各氢化物的有关参数

参数	AsH_3	SbH_3	BiH_3	GeH_4	SnH_4	PbH_4	H_2Se	H_2Te
沸点 $^{\circ}\text{C}$	-55	-17	-22	-88.5	-52		-42	-18
分解温度 $^{\circ}\text{C}$	300	200	150	340	150	室温	100	0
检测限 $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	0.0008	0.0005	0.0002	0.004	0.0005	0.1	0.0018	0.0015

6.2.2.3 分光系统

原子吸收光谱的分光系统是用来将待测元素的共振线与干扰的谱线分开的装置。它主要由外光路系统和单色器构成。外光路系统的作用是将光源发出的共振谱线正确地通过被测试样的原子蒸气,并投射到单色器的入射狭缝上。单色器的作用是将待测元素的共振谱线与其他谱线分开,然后进入检测装置。

外光路系统分单光束系统和双光束系统。单光束型仪器结构简单、体积小、价格低,能满足一般的分析要求,其缺点是光源和检测器的不稳定性会引起吸光度读数的漂移。为了克服这种现象,使用仪器之前需要充分预热光源,并在测量时经常校正零点。

单道双光束型原子吸收光度计结构见图 6.2-6。光源发射的共振线,被切光器分解成两束光,一束通过试样被吸收(S束),另一束作为参比(R束),两束光在半透明反射镜 M 处,交替地进入单色器和检测器。由于两束光由同一光源发出,并且交替地使用相同检测器,因此可以消除光源和检测器不稳定性的影响。

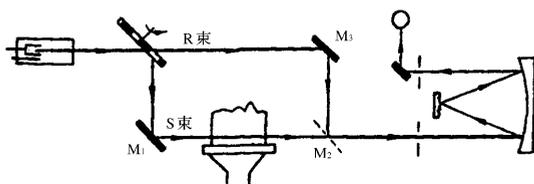


图 6.2-6 单道双光束型原子吸收光度计

6.2.2.4 检测放大系统

在原子吸收分光光度计上,广泛采用光电倍增管作检测器。它的作用是将单色器分出的光信号转变为电信号。这种电信号一般比较微弱,需经放大器放大。信号的对数变换最后由读数装置显示出来。非火焰原子吸收法,由于测量信号具有峰值形状,故宜用峰高法或积分法进行测量。

6.2.3 原子吸收光谱法分析技术

6.2.3.1 实验条件的选择

1. 原子吸收光谱法的灵敏度和检出限

原子吸收光谱分析法的灵敏度,是指产生 1% 吸收或 0.0044 吸收值时水溶液中某元素的浓度,通常以 $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})/1\%$ 表示,可用下式计算:

$$S[(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})/1\%] = \frac{0.0044c}{A}$$

式中 S ——灵敏度 $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})/1\%$;
 c ——试液浓度 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;
0.0044——1% 吸收时的吸收值 ;
 A ——试液的吸收值。

在非火焰法(石墨炉法)中,常用绝对灵敏度表示,即某元素在一定的实验条件下产生 1% 吸收时的质量,以 $\text{g}/1\%$ 表示,可用下式计算:

$$S(\text{g}/1\%) = \frac{0.0044c \cdot V}{A}$$

式中 S ——绝对灵敏度 $\text{g}/1\%$;
 c ——试液浓度 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;
 V ——试液体积 mL ;
0.0044——1% 吸收时的吸收值。

原子吸收光谱分析法的检测限,1969 年第二次国际原子吸收会议定义检测限是以产生空白溶液信号的标准偏差两倍时的测量信号的浓度来表示。

$$D = \frac{c \cdot 2\sigma}{A_m}$$

式中 D ——原子吸收光谱分析法中元素的检测限 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;
 c ——试液中某元素的浓度 ;
 A_m ——试液十次测量的吸收值平均值 ;
 σ ——空白溶液吸光度的标准偏差。

1975 年国际纯化学学会(IUPAC)规定,检测限定义为某元素水溶液,其信号等于空白溶液的测量信号的标准偏差的 3 倍时的浓度。

2. 分析线的选择

原子吸收强度正比于谱线振子强度与处于基态的原子数。因而从灵敏度的观点出发,通常选择元素的共振谱线作分析线。这样可以使测定具有高的灵敏度。但是共振线不一定是最低灵敏度的吸收线,如 As、Se、Hg 等元素的共振吸收线位于远紫外区(波长小于 200nm),背景吸收强烈,这时就不宜选择这些元素的共振线作分析线。当测定浓度较高的样品时,有时宁愿选取灵敏度较低的谱线,以便得到适度的吸光度值,改善标准曲线的线性范围。

3. 狭缝宽度与光谱通带的选择

在原子吸收光谱中,谱线重叠的几率是较小的。因此,在测量时允许使用较宽的狭缝,这样可以提高信噪比和测定的稳定性。但对于谱线复杂的元素(如 Fe、Co、Ni 等),因为在分析线附近还有很多发射线,它们不是被测元素的共振线,因此不被基态原子吸收,这样就会导致测定灵敏度下降、工作曲线弯曲。此时,应选用较窄的狭缝。决定狭缝的宽度的一般原则是在不减小吸光度值的条件下,尽可能使用较宽的狭缝。

合适的狭缝宽度可用实验方法确定:将试液喷入火焰中,调节狭缝宽度,测定不同狭缝宽度时的吸收值。在狭缝宽度较小时,吸收值是不随狭缝宽度的增加而变化的,但当狭缝增宽到一定程度时,其他谱线或非吸收光出现在光谱通带内,吸收值就开始减小。不引起吸收值减小的最大狭缝宽度,就是理应选用的最合适的狭缝宽度。

光谱通带又称单色器通带,是指出射狭缝所包含的波长范围。

光谱通带(nm) = 狭缝宽度(mm) × 倒线色散率(nm/mm)

倒线色散率常用于表示单色器的色散能力,它的定义是:在单色器焦面上 1mm 的光谱中所包含的以 nm 为单位的波长数。倒线色散率数值越小,单色器的色散能力越大。

表 6.2-2 给出了一些元素的共振线波长及光谱通带。

表 6.2-2 元素的共振线波长及光谱通带

元素	共振线 nm	通带	元素	共振线 nm	通带	元素	共振线 nm	通带	元素	共振线 nm	通带
Al	309.3	0.2	Cr	357.9	0.1	Mo	313.3	0.5	Se	196.0	2
Ag	328.1	0.5	Cu	324.7	1	Na	589.0 ^①	10	Si	251.6	0.2
As	193.7	<0.1	Fe	246.3	0.2	Pb	217.0	0.7	Sr	460.7	2
Au	242.8	2	Hg	253.7	0.2	Pd	244.8	0.5	Te	214.3	0.6
Be	234.9	0.2	In	302.9	1	Pr	265.9	0.5	Ti	364.8	0.2
Bi	223.1	1	K	765.5	5	Rb	780.0	1	Tl	377.6	1
Ca	422.7	3	Li	670.9	5	Rh	343.5	1	Sn	286.3	1
Cd	228.8	1	Mg	235.2	2	Sb	217.6	0.2	Zn	213.9 ^②	5
Co	240.7	0.1	Mn	279.5	0.5						

①使用 10nm 通带时,单色器通过的是 589.0 和 589.6nm 双线。若用 4nm 通带测定 589.0nm 线,灵敏度可提高。

②如为黄铜阴极灯时,为了避免 Cu 216.6nm 和 Cu 217.8nm 线的干扰,通带应限制在 1nm 以内。

4. 空心阴极灯电流的选择

空心阴极灯的发射特性取决于工作电流。一般商品空心阴极灯均标有允许使用的最大工作电流和正常使用的电流。在实际工作中,通常是通过测定吸收值随工作电流的变化来选定适宜的工作电流。选择工作电流的原则是在保证稳定和合适光强输出的条件下,尽量选用低的工作电流。若空心阴极灯有时呈现背景连续光谱,使用较高的工作电流是有利的,可以得到较高的谱线强度/背景强度比。

空心阴极灯需要经过预热才能达到稳定的输出,预热时间一般为 10~30min。

5. 原子化条件的选择

(1) 火焰原子化条件的选择 在火焰条件选择之前,应安装和调整空心阴极灯,调整狭缝及波长,然后按下述步骤进行:

① 按测定元素性质选定火焰种类。不同类型的火焰所产生的火焰温度差别较大,对于难离解化合物的元素,应选择温度较高的空气-乙炔火焰,或氧化亚氮-乙炔火焰。对于易电离的元素,如 K、Na 等宜选择低温的空气-丙烷火焰。

② 按火焰种类选定燃烧器。

③ 按火焰种类选定喷雾器。

④ 助燃气压强的调节,一般是在 $0.15 \sim 0.2 \text{MPa} \cdot \text{cm}^{-2}$ 之间。调定了助燃气的流量,对于特定的雾化器,其吸液量及雾化效率等因素也就固定。在测定过程中,一般不再变动助燃气的流量。

⑤ 选定燃气流量,调定火焰的状态。选择时可用标准溶液吸喷,并改变燃气流量(改变流量时要重新调零)。再根据吸收值-流量变化情况,选用具有最大吸收值的流量范围中最小的流量。

火焰按照燃料气体和助燃气的不同比例,分为三类:

中性火焰 这种火焰的燃气和助燃气的比例与它们之间化学反应计量关系相近,它具有温度高、干扰小、背景低及稳定性好等特点,适用于多数元素的测定。

富燃火焰 即燃气与助燃气比例大于化学计量,这种火焰燃烧不完全、温度低、火焰呈黄色。具有还原性强、背景高、干扰较多、不如中性火焰稳定的特点,适用于易形成难离解氧化物元素的测定。

贫燃火焰 燃气与助燃气比例小于化学计量,这种火焰的氧化性强,温度较低,有利于测定易解离、易电离的元素。

在完成以上选择后,再选择合适的燃烧器高度。

⑥ 燃烧器高度的选择 燃烧器的高度也直接影响测定的灵敏度、稳定性和干扰程度。在火焰中,自由原子的空间分布是不均匀的。因此,应该吸喷标准溶液,调节火焰燃烧器的高度,选取最大吸收值的燃烧高度,从而获得最高的灵敏度。

(2) 石墨炉原子化条件的选择 石墨炉原子化条件的选择,按下述步骤进行:

① 光源、波长、狭缝宽度的选择基本上与火焰法相同;

② 调节仪器光路,以获得最大的吸收值;

③ 选择惰性气体及流量;

④ 选择适宜的石墨管的类型;

⑤ 选择干燥温度与时间;

⑥ 选择灰化温度与时间;

⑦ 选择原子化温度与时间;

⑧ 选择清洗温度与时间。

6.2.3.2 干扰及其消除方法

原子吸收分光光度法中,总的说来,干扰是比较小的,这是由方法本身的特点决定的。

但在原子吸收法中,在试样转化为基态原子的过程中,不可避免地受到各种因素的干扰,在某些情况下干扰还很严重。在原子吸收法中,干扰效应按其性质和产生的原因,可以分为四类:物理干扰、化学干扰、电离干扰和光谱干扰。

1. 物理干扰及其消除

物理干扰是指试样在转移、蒸发和原子化过程中,由于试样物理特性的变化而引起的吸收强度变化的效应。它主要影响试样喷入火焰的速度、雾化效率、雾滴大小及分布、溶剂与固体微粒的蒸发等。这类干扰是非选择性的,对试样中各元素的测定影响基本相同。

属于这类干扰的因素有:试液的粘度,它影响试样喷入火焰的速度,表面张力,它影响雾滴的大小及分布;溶剂的蒸气压,它影响蒸发速度和凝聚损失;雾化气体的压力,它影响喷入量的多少等。这些因素都将影响进入火焰中的待测元素的原子数量,从而影响吸光度的测定。此外,大量基体元素的存在,总含盐量的增加,在火焰中蒸发和离解时要消耗大量的热量,也可能影响原子化效率。

配制与待测溶液具有相似组成的标准样品,是消除物理干扰的常用而有效的方法。在不知道试样组成或无法匹配试样时,可采用标准加入法或稀释法来减小和消除物理干扰。

2. 化学干扰及其消除

化学干扰是指液相中或气相中待测元素的原子与其他组分之间发生化学作用,从而影响被测元素化合物的解离及其原子化。

典型的例子是待测元素与共存物作用生成了难挥发的化合物,使得参与吸收的基态原子数减少。例如硫酸盐、磷酸盐对测定钙的干扰,就是由于它们与钙形成难挥发的化合物所致。同样,硅、钛形成难挥发的氧化物,钨、硼、稀土元素等生成碳化物,从而使有关元素不能有效原子化,都是化学干扰的例子。化学干扰是一种选择性干扰。

化学干扰是个复杂的过程,应视具体情况采取相应的对策。消除化学干扰的方法有:化学分离、改变火焰种类和组成、加入释放剂和保护剂、使用基体改进剂等。

3. 电离干扰及其消除

在高温下原子电离,使基态原子的浓度减少,引起原子吸收信号降低,此种干扰称为电离干扰。电离效应随温度升高而升高,随被测元素的电离能的增加而降低,随被测元素浓度增高而减小。

为了消除电离作用的影响,一方面可适当降低火焰温度,另一方面应加入大量的易电离元素,如碱金属钾、钠、铯等,加入的物质称为消电离剂。这些易电离元素在火焰中强烈电离从而减少了被测元素的电离几率。例如在测定钠时,可在标准溶液和试样溶液中均加入 $1000\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的钾或铯,即可消除电离干扰。

4. 光谱干扰及其消除

原子吸收分析法使用了发射单一元素光谱的锐线光源,所以光谱干扰不严重。在原子吸收中的光谱干扰主要是指下列三方面:光谱的重叠干扰、火焰发射光谱干扰、背景干扰。

(1) 光谱的重叠 当共存元素的吸收线波长与分析元素共振发射线的波长很接近时,两条谱线重合或部分重叠,原子吸收分析结果便不正确。若两谱线的波长差为 0.03nm

时,则认为重叠干扰是严重的。

光谱重叠干扰很容易克服,当怀疑或已知有可能产生干扰共存元素时,只要另选分析线即可解决问题。

(2) 火焰发射干扰 火焰发射是一种直流信号,在近代仪器中使用调制光源和同步检波放大来消除火焰和石墨炉的发射光谱的干扰。

(3) 背景干扰 背景干扰主要由于分子吸收、光散射和火焰气体吸收等造成。

分子吸收是指在原子化过程中生成的气体、氧化物及溶液中盐类和无机酸等分子对光辐射的吸收而产生的干扰,使吸收值增高。

光散射是原子化过程中产生的固体颗粒对光的阻挡引起的假吸收。通常波长短、基体浓度大时,光散射严重,使测定结果偏高。

火焰气体吸收,其波长愈短,吸收愈强。在空气-乙炔火焰中,波长小于 250nm 时,如锌、镉、砷等元素有明显吸收,可通过仪器调零来消除。

原子吸收是锐线吸收,当波长改变 0.1nm 时,吸收值变化很大,而背景吸收是分子吸收,产生波长范围宽,当改变波长甚至 5nm 时,吸收值变化不大,趋于一定数值。在实际分析中,应根据原子吸收与背景吸收的差异,仔细判断是否存在背景干扰,确定扣除办法。

背景干扰扣除的方法常用的有:用连续光源氙灯自动扣除背景;用塞曼效应自动扣除背景;用与吸收线邻近的一条非吸收线来扣除背景;用不含待测元素的基体溶液来校正背景吸收等。

6.2.3.3 样品的处理

取样要有代表性,取样量要适当。

防止样品的玷污是样品处理过程中的一个重要问题。样品污染主要来源有水、大气、容器与所用的试剂。

原子吸收分析中应使用离子交换水,应使用洗净的硬质玻璃容器或聚乙烯、聚丙烯塑料容器;样品处理过程中应注意防止大气对试样的污染。

对于试剂的纯度,应有合理的要求,以满足实际工作的需要。用来配制标准溶液的试剂,不需要特别高纯度的试剂,分析纯即可。对于用量大的试剂,例如用来溶解试样的酸碱、光谱缓冲剂、电离抑制剂、释放剂、萃取溶剂及配制标准基体的试剂,必须是高纯试剂,尤其是不能含有被测元素,否则由此而引入的杂质量是相当可观的,甚至会使以后的操作完全失去意义。

避免被测痕(微)量元素的损失是样品制备过程中的又一重要问题。由于容器表面吸附等原因,浓度低于 $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液是不稳定的,不能作为贮备溶液,使用时间不要超过 1~2 天。吸附损失的程度和速度,有赖于贮存溶液的酸度和容器的质材。作为贮备溶液,通常是配制浓度较大(例如 $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 或 $10\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 的溶液。无机贮备溶液或试样溶液置放在聚乙烯容器里,维持必要的酸度,保持在清洁、低温、阴暗的地方。有机溶液在贮存过程中,应避免它与塑料、胶木瓶盖等直接接触。

对于溶液样品,处理比较简单。如果浓度过大,无机样品用水(或稀酸)稀释到合适的浓度范围。有机样品用甲基异丁酮或石油醚作溶剂,稀释到样品的粘度接近水的粘度。

固体样品与有机固体样品如植物、肥料、食物、生物样品等处理方法参见本书 3.9。

6.2.3.4 标准溶液的配制

原子吸收光谱法的定量结果是通过与标准溶液相比较而得出的。配制的标准溶液的组成要尽可能接近未知试样的组成。溶液中含盐量对雾珠的形成和蒸发速度都有影响,其影响大小与盐类性质、含量、火焰温度、雾珠大小均有关。当总含盐量在 0.1% 以上时,在标准样品中也应加入等量的同一盐类,以期在喷雾时和火焰中所发生的过程相似。

非水标准溶液是将含金属的化合物溶于合适的有机溶剂中来配制,或者将金属离子转为可萃取络合物,用合适的有机萃取溶剂萃取。有机相中的金属离子的含量可通过测定水相中它的含量间接地加以标定。最合适的有机溶剂是 C_6 或 C_7 脂肪族酯或酮, C_{10} 烷烃(例如甲基异丁酮、石油醚等)。芳香族化合物和卤素化合物不适合于作有机溶剂,因为它们燃烧不完全,产生浓烟,会改变火焰的物理化学性质。简单的溶剂如甲醇、乙醇、丙酮、乙醚、低分子量的烃等,因为其易挥发,也不适合作有机溶剂。

6.2.3.5 被测元素的分离和富集

原子光谱分析中常用来分离和富集痕量组分的方法是萃取法和离子交换树脂法。

6.2.3.6 定量分析

原子吸收分光光度法一般采用标准曲线法及标准加入法两种。

1. 标准曲线法

配制 4~6 个标准溶液样品,用微量进样器吸取一定量(通常为 10~20mL)的标准溶液注入原子化器中,在所选择的最佳分析条件下,用峰高或峰面积法测定各标准溶液的吸光值 A ,用最小二乘法按线性回归拟合标准工作曲线,求出标准工作曲线的截距 a ,斜率 b 。

在同样的条件下测定未知溶液的吸光度值,根据测得的吸光度值由拟合的回归方程计算或由标准工作曲线查出未知溶液的浓度。测定结果必须扣除空白与校正背景,应逐日制作标准工作曲线,或用标准溶液对原有的标准工作曲线进行检查与校正。

2. 标准加入法

对于标准溶液试料难于匹配的基体复杂的未知样品,应用标准加入法测定。在未知试样中分别加入零和不同已知量的标准溶液,配制 4~6 个溶液试样。加入量的大小,应以能明显区分加入已知量标准溶液前后的分析信号来决定(一般来说,最小加入量应与未知试样的浓度在同一数量级)。在所选择的最佳分析条件下,测定已加入标准溶液的试料与未加入标准溶液的“空白”吸光度值。扣除“空白”的吸光度值后,用最小二乘法按线性回归拟合净吸光度值与标准溶液加入量的工作曲线,根据公式分别求出标准工作曲线的截距 a ,斜率 b ,再由 a 、 b 求出未知样品溶液的浓度。或者,用吸光度值对标准溶液加入量绘制工作曲线,将工作曲线向低浓度方向延长至与横坐标相交,交点至坐标系原点距离所相应的加入浓度,即为未知溶液试样的浓度。用该法测定时,必须扣除空白与校正背景,而且只有工作曲线的斜率 b 不随加入浓度而改变时,该法才能应用。

另外,在实际样品分析中,当有干扰时,应对干扰进行校正,或采取适当措施消除干扰。在测试过程中,应进行全程质量控制。要测定与校正全程空白值,在分析未知样品时,应同时分析质控样品。为保证量值的溯源性,应用标准物质配制标准溶液,无标准物质可使用时,应用能满足具体工作要求的相应纯度的物质配制标准溶液。

分析方法用检测能力、精密度、准确度与适用性来评定。检测能力以检出限、测定结果的精密度用标准偏差或相对标准偏差,准确度用误差或相对误差表示。当适用性指它所适用的被测组分的浓度范围时,用工作曲线的线性范围来衡量;当指对不同组成试样的适用性时,用它的抗干扰能力来说明。

6.2.4 原子荧光光谱分析

原子荧光光谱分析法是本世纪 60 年代中期以后发展起来的一种新的痕量分析方法。它是一种通过测量待测元素的原子蒸气在辐射能激发下所产生的荧光发射强度,来测定待测元素含量的一种仪器分析方法。

当自由原子吸收了特征波长的辐射之后被激发到较高能态,接着又以辐射形式去活化,就发射出波长与激发辐射波长相同或不同的辐射。当激发光源停止辐射试样后,再发射过程立即停止,这种再发射的光叫做原子荧光。原子荧光种类多达十余种,如共振原子荧光、非共振原子荧光和敏化原子荧光等。其中共振原子荧光是观察到的最强荧光,荧光波长与激发光波长相同,在分析中应用最广。

各种元素的原子所发射的荧光波长各不同,这是各种元素原子的特征。所发射的荧光强度和原子化器中单位体积的该种元素的基态原子数目成正比。如将激发光的强度和原子化条件保持恒定,则可由荧光的强度测出试样溶液中该元素的含量,从而进行原子荧光定量分析。

原子荧光分析所使用的仪器和原子吸收分析所使用的仪器基本上一样,但光源、原子化器与分光检测系统是排成直角。如图 6.2-7 所示。

激发光源,常用的是高强度空心阴极灯、无极放电灯、激光等。

原子荧光分析仪对原子化器的要求与原子吸收光谱仪基本相同。

原子荧光光谱分析法具有灵敏度高、干扰少,工作曲线的线性范围宽,可同时进行多元素测定等优点,故在各个领域获得广泛的应用。

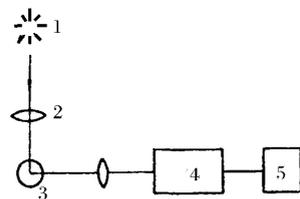


图 6.2-7

原子荧光分光光度计示意图

1-光源 2-透镜 3-原子化器;
4-单色器 5-检测器

6.3 分子发光光谱分析

分子发光光谱包括分子荧光、分子磷光、化学发光、散射光谱等,但用得较多的是分子荧光与化学发光光谱。其共同点是分子吸收某种形式的能量成为激发分子,激发分子在回至基态分子过程中发射出由本身结构及环境影响所决定的具有一定波长的光。研究分子发光光谱可表征分子的结构和状态,也可用于含量分析。

将分子发光光谱用于分析称为发光分析,发光分析的主要优点是灵敏度高。荧光方法灵敏度一般要比相应的吸收方法高 1~3 个数量级,化学发光则更为灵敏,因为在这种方法中没有可以作为背景信号的散射激发辐射,广泛用于痕量分析中,是很有发展前景的。

现代痕量分析技术。发光分析的另一个优点是对浓度的响应线性范围宽,常常可以达数个数量级。与吸收法相比荧光法还有选择性强的优点,因为在存在其他荧光化合物的情况下,可以通过调节激发波长和发射波长使得对目标化合物的选择性最强。

荧光法的主要局限性是许多化合物并不产生荧光,虽可通过制备非荧光化合物的荧光衍生物来解决,但引入生成衍生物的步骤有损于这种方法。另外,由于能够生成激发态产物的化学反应比较少,因而化学发光法的适用范围目前还比较有限。

6.3.1 分子荧光光谱

6.3.1.1 原理

分子荧光发光过程如图 6.3-1 所示,在一定温度下,体系中所有分子最初基本上处于该温度下最低的电子和振动能级。吸收一个光子,一个电子就被激发到激发态的数个可能的振动能级的某一能级上。吸收之后,激发态的所有振动激发能级很快弛至激发态的最低振动能级。当电子从激发态的最低振动能级回到一个基态振动能级时,即产生荧光光谱。由于吸收过程中涉及到的能量转换大于发射过程,因而与吸收光谱相比,观测到的荧光光谱能量较低,亦即波长较长。

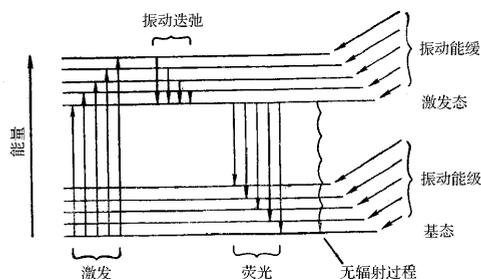


图 6.3-1 荧光发光过程能级图

若固定荧光的发射波长,然后改变激发波长,所测得的荧光强度与激发波长的关系即为激发光谱,由激发光谱可选择出最大激发波长。若固定荧光的激发波长为其最大激发波长,然后测定不同发射波长时的荧光强度,即得荧光光谱。由荧光光谱可得出最大发射波长。图 6.3-2 示出了典型激发光谱和发射光谱。

电子激发态还能通过非辐射过程返回基态。荧光效率,又称荧光量子产率(ϕ),即发出的光子数目与形成激发态时吸收的光子数目之比,取决于相对于这些非辐射过程的荧光速度。荧光效率越高则荧光强度越大。分子结构与荧光效率的关系十分复杂,一般来说,刚性、平面结构和可造成其中 π 电子离域以及疏电子基团(如 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$)会增强荧光,而亲电子基团($-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、卤素)会减弱荧光。另外,荧光物质的浓度以及化学环境(如溶剂、体系 pH 值、温度等)也能显著影响荧光过程。研究这些影响因素,可用来表征分子的结构和状态。

荧光强度与激发辐射的强度成正比,在低浓度范围内也与荧光分子的浓度成正比。

当实验条件一定时, 荧光强度 (I_F) 与荧光物质的浓度 (c) 成线性关系

$$I_F = k c$$

这是荧光光谱法定量分析的理论依据。

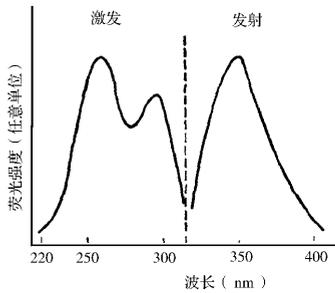
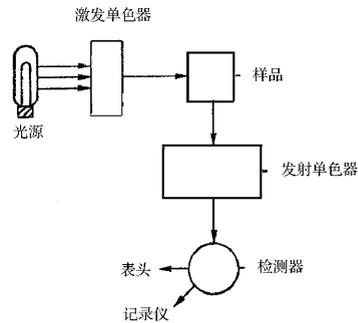


图 6.3-2 典型的激发光谱和发射光谱

但如果荧光物质浓度足够高, 致使激发辐射通过样品时被吸收作用显著衰减, 则荧光强度则不再与浓度成正比。

6.3.1.2 仪器

图 6.3-3 所示为荧光仪器结构示意图。在分光荧光仪中, 来自光源的辐射被激发单色器分散, 调节单色器以使所需激发波长照射到样品上。通常是与激发辐射成 90° 观测荧光。荧光辐射被发射单色器分散, 然后由光电倍增管检测器定量测量。将激发辐射固定在一个波长上, 同时改变检测荧光的波长, 从而记录荧光发射光谱。使发射波长保持不变而改变激发波长, 则可记录激发光谱。对于常规分析, 可以使用滤光荧光仪。



6.3-3 荧光分析仪结构示意图

6.3.2 化学发光光谱法

6.3.2.1 原理

某物质(反应体系中反应物、产物或其他能量接受体)吸收化学反应过程中所产生的能量后处于电子激发态, 然后以辐射方式回至基态, 从而产生光辐射, 称为化学发光。任何一个化学发光体系都包括化学激发和发光两个关键步骤, 因此, 必须满足如下条件。

(1) 化学发光反应必须提供足够的激发能。激发能的主要来源是反应焓。在可见波长范围内能产生化学发光的物质, 大多数是有机化合物, 其生色基团的激发能通常在 $150 \sim 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内。许多氧化还原反应所提供的反应焓与此相当, 故大多数化学发光反应为涉及有机化合物的氧化还原反应。

(2) 要有有利的化学反应历程,使化学反应的能量至少被一种物质所接受并产生激发态。有机分子的液相化学发光反应中容易生成激发态的物质,常是芳香族化合物和羰基化合物。

(3) 在反应条件下,处于激发态的分子以光能释放能量,或能够把它的能量转移给另一种分子使此分子激发,然后以光能形式释放能量回到基态。

化学发光强度(I)在一定条件下与待测物质浓度(c)之间有下列关系

$$I(t) = k\varphi \cdot \frac{dc}{dt}$$

式中 $I(t)$ 表示 t 时刻化学发光强度, k 为比例常数, φ 是与待测物有关的化学发光效率, $\frac{dc}{dt}$ 是待测物参加反应的速率,当参加反应的发光试剂浓度比待测物大得多时,其浓度可认为是一常数。化学发光反应可视为一级反应, t 时刻的化学发光强度 $I(t)$ 与该时刻的待测物浓度成正比:

$$I(t) = kc(t) + b$$

此时就可以通过检测化学发光强度来进行定量分析。

6.3.2.2 仪器

基于测量化学发光而设计的分析仪器称为化学发光分析仪。由于任何一个时刻的化学发光强度均与激发态的形成速度成正比,因而化学发光方法必然是动态的。化学发光用于分析时,是在被测物质充当限速反应剂的条件下进行发光反应的。通常,反应剂在光检测器前面混合,然后按混合后一定时限累积发光强度;另外,反应剂也可以在流动装置内连续混合,得到的稳态发光与浓度有关。无论用哪一种混合方法,化学发光仪器都需要两个基本部件,即反应混合装置和光检测器。某些情况下,还要有一个滤光片,以分辨所关切的波长。目前,市售的化学发光分析仪大致可分为气相、液相和专用分析仪三种类型。根据进样方式不同,液相化学发光仪又可以分为分离取样式和流动注射式。流动注射液相化学发光仪测定的精密度和自动化程度高,但分析过程中消耗的试剂量较大。

6.4 紫外—可见光谱分析

6.4.1 基本原理

当用能量接近电子能级差的可见、紫外光照射分子时,会发生伴随有转动能与振动能级变化的电子能级之间的跃迁。由此所得的光谱就是电子光谱,按其所用光的波长称为紫外—可见光谱。

6.4.1.1 主要类型

电子光谱是由属于整个分子的外层电子的跃迁所引起的光谱。一般可将这些跃迁分成如下几类。

① 成键轨道与反键轨道之间的跃迁。包括饱和碳氢化合物中的 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁(所需能量较大,一般在 200nm 以下的远紫外区,较少研究),以及不饱和烯烃中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁(常

出现在含双键、三键或共轭体系的化合物中)。

② 非键电子向反键轨道的跃迁。包括 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

有机化合物主要产生上述各种跃迁,其所需能量大小为:

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$

③ 电荷转移跃迁。化合物吸收光能后,除产生上述几种电子跃迁外,还可产生电荷转移跃迁和相应的电荷转移吸收光谱。配合物的紫外-可见光谱中往往出现这种跃迁吸收峰,通常这是由配体向中心离子跃迁产生的,其强度特别大(摩尔吸光系数可达 $10^4 \sim 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),常用于微量组分的定量分析。中心离子氧化能力或极化能力越强,配体的还原能力或变形性越强,则发生电荷转移跃迁所需能量越小,吸收光的波长越长。

④ $d-d$ 跃迁。含有 d^1 至 d^9 电子的过渡金属离子的配合物中,轨道没有充满,由于配位场的作用, d 轨道能量发生分裂,电子可在不同能量的 d 轨道之间跃迁。其能量差相当于紫外和可见光区的能量。其吸收谱带较宽,强度较小,且易受环境因素的影响。

⑤ $f-f$ 跃迁。大多数镧系和锕系离子的 f 轨道都没有充满,电子可以在不同能量的 f 轨道之间跃迁,因此对紫外-可见光可以产生吸收。它们的吸收光谱是由一些狭窄而很明确的特征吸收峰所组成,由于 $(n-2)f$ 受到较高主量子数的外层电子的屏蔽作用,因此这些吸收峰几乎不受与该金属离子结合的配体影响。同 $d-d$ 跃迁一样, $f-f$ 跃迁强度也较小。

物质的颜色与物质在可见光区的吸收光谱有密切的关系。

6.4.1.2 朗伯-比尔定律

朗伯-比尔定律(简称比尔定律)是分光光度测定的理论基础。物质在光的照射下会对光产生吸收,而且物质对光的吸收是具有选择性的,不同物质都有各自的吸收光谱。因此,当不同波长的单色光通过溶液时其光的能量会被不同程度地吸收。在一定的波长下,光能量被吸收的程度和物质的浓度有一定的比例关系,即符合比耳定律。

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon cl$$

式中, T 为透射率; A 为吸光度; I_0 为入射光强度; I 为透射光强度; l 为溶液的光程长度; ϵ 为摩尔吸光系数; c 为溶液的浓度。

摩尔吸光系数是当 $l = 1\text{ cm}$, $c = 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,测得的 A 值。

由上式可以看出,当吸收系数与光程长度不变时,吸光度与溶液浓度成正比。

6.4.2 化合物的紫外-可见吸收光谱

6.4.2.1 无机化合物的紫外-可见吸收光谱

无机化合物由于其结构复杂,离子所处环境变化很大,浓度不同、阴离子不同都会影响其吸收峰的位置,尚未见有吸收光谱吸收峰与结构之间的定量关系式或经验式,一般教科书及手册较多介绍其颜色及其影响因素。水溶液中某些离子的颜色如下:

无色离子: Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、

Hg_2^{2+} 、 Hg^{2+} 、 BO_2^- 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 Ac^- 、 CO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 $[\text{SbCl}_6]^-$ 、 $[\text{SbCl}_6]^-$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 F^- 、 Cl^- 、 ClO_3^- 、 Br^- 、 BrO_3^- 、 I^- 、 SCN^- 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 TiO^{2+} 、 VO_3^- 、 VO_4^{3-} 、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 等

有色离子： Cu^{2+} (浅蓝色)、 $[\text{CuCl}_4]^-$ (黄色)、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (深蓝色)、 Ti^{3+} (紫色)、 $[\text{TiCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (绿色)、 $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ (桔黄色)、 V^{2+} (紫色)、 V^{3+} (绿色)、 VO^{2+} (蓝色)、 VO_2^+ (浅黄色)、 $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^-$ (黄色)、 $[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$ (深红色)、 Cr^{2+} (蓝色)、 Cr^{3+} (紫色)、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ (浅绿色)、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ (暗绿色)、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ (紫红色)、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ (紫色)、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (橙红色)、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ (橙黄色)、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (黄色)、 CrO_2^- (绿色)、 CrO_4^{2-} (黄色)、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙色)、 Mn^{2+} (肉色)、 MnO_4^{2-} (绿色)、 MnO_4^- (紫红色)、 Fe^{2+} (浅绿色)、 Fe^{3+} (淡紫色)、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (黄色)、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (浅桔黄色)、 $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ (血红色)、 Co^{2+} (粉红色)、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (黄色)、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (橙黄色)、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (红紫色)、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (粉红色)、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^{2+}$ (紫红色)、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (紫色)、 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ (蓝色)、 Ni^{2+} (亮绿色)、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (蓝色)

6.4.2.2 有机化合物的紫外-可见吸收光谱

1. 有机化合物紫外-可见吸收光谱中常用的名词术语

(1) 生色团

从广义的角度而言,所谓生色团就是可以吸收光子而产生电子跃迁的原子基团。此外,亦有人把生色团定义为在紫外及可见光范围内产生吸收的原子团。例如有机化合物中常见的某些官能团:羰基、硝基、双键或叁键、芳环等均是典型的生色团。表 6.4-1, 6.4-2 列举了某些常见生色团和基团的吸收特性。

(2) 助色团

通常,助色团是指含有未共享电子(非键电子,亦称为 n 电子或 p 电子)的非生色团。而当它附加于某一生色团时,能使该生色团的吸收波长位置向长波方向移动且增加其最大吸收的强度。由于孤立的生色团吸收带往往位于紫外光域(除非若干生色团共轭相连)在引入某些助色团时光吸收移向可见光域,故由此得名。常见的助色团按其“助色”效应的强弱可大致排列为下述次序:

$-\text{F} < -\text{CH}_3 < -\text{Cl} < -\text{Br} < -\text{OH} < -\text{OCH}_3 < -\text{NH}_2 < -\text{NHCH}_3 < -\text{N}(\text{CH}_3)_2 < -\text{NHC}_6\text{H}_5 < -\text{O}^-$

(3) 反助色团

这类基团与助色团的效应恰好相反。常见的反助色团的次序如下

$-\text{NH}_3^+ < -\text{SO}_2\text{NH}_2 < -\text{COO}^- < -\text{CN} < -\text{COOH} < -\text{COOCH}_3 < -\text{COCH}_3 < -\text{CHO} < -\text{NO}$

(4) 红移

当有机化合物的结构发生变化时,其吸收带的最大吸收峰波长或位置($\lambda_{\text{最大}}$)向长波方向移动,这种现象称为红移(或称为“向红”)。红移往往由于取代基的变更或溶剂的影响而发生。

表 6.4-1 某些常见生色团的吸收特性

生色团	实例	溶剂	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	ϵ_{max}	跃迁类型
烯	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	正庚烷	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
炔	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	正庚烷	178 196 225	10000 2000 160	$\pi \rightarrow \pi^*$ —— ——
羧基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	乙醇	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
酰氨基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CNH}_2 \end{array}$	水	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
羰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	正己烷	186 280	1000 16	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
偶氮基	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	乙醇	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
硝基	CH_3NO_2	异辛烷	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
亚硝基	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	乙醚	300 665	100 20	$n \rightarrow \pi^*$
硝酸酯	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	二氧杂环己烷	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

π^* 和 σ^* 为激发态。

(5) 蓝移

当有机化合物的结构发生变化时,其吸收带的最大吸收峰波长或位置($\lambda_{\text{最大}}$)向短波方向移动,这种现象称为蓝移(或“向蓝”)。同样,取代基或溶剂的影响亦可引起蓝移。

(6) 浓色效应(增色效应, hyperchromic effect)

当有机化合物的结构发生变化时,其吸收带的摩尔吸光系数 $\epsilon_{\text{最大}}$ 增加,亦即吸收强度增加。这种现象称为浓色效应或增色效应。

(7) 浅色效应(减色效应, hypochromic effect)

当有机化合物的结构发生变化时,其吸收带的摩尔吸光系数 $\epsilon_{\text{最大}}$ 减少,即吸收强度降低。这种现象称为浅色效应(减色效应)。

(8) 强带

有机化合物的紫外与可见吸收光谱中,凡摩尔吸光系数 $\epsilon_{\text{最大}}$ 值大于 10^4 的吸收带称为强带。这种电子跃迁往往是几率很大的允许跃迁。

(9) 弱带

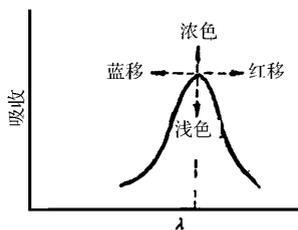


图 6.4-1

吸收带位置移动的术语说明

有机化合物的紫外与可见吸收光谱中,凡摩尔吸光系数 $\epsilon_{\text{最大}}$ 值小于 10^3 的吸收带称为弱带。这类跃迁很可能是不符合允许跃迁选律的禁阻跃迁。

关于红移、蓝移以及浓色和浅色效应可用图 6.4-1 更清楚地表明其关系。

2. 有机化合物紫外-可见吸收光谱吸收带类型

表 6.4-2 某些基团的紫外特征吸收峰

基团	吸收峰波长 λ nm	摩尔吸光系数 ϵ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	跃迁类型	基团	吸收峰波长 λ nm	摩尔吸光系数 ϵ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	跃迁类型
	185	1000	$n \rightarrow \sigma^*$		270	300	$n \rightarrow \sigma^*$
	200	3000	$n \rightarrow \sigma^*$		300	400	$n \rightarrow \sigma^*$
	200	2000	$n \rightarrow \sigma^*$		200		$n \rightarrow \sigma^*$
	200	300	$n \rightarrow \sigma^*$		250~330	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
	260	500	$n \rightarrow \sigma^*$		265	508	$n \rightarrow \sigma^*$
	190	9000	$\pi \rightarrow \pi^*$		210	2000	
	280	20	$n \rightarrow \pi^*$		675	20	$n \rightarrow \pi^*$
	190	2000	$n \rightarrow \sigma^*$		350	100	$n \rightarrow \pi^*$
	160		$\pi \rightarrow \pi^*$		240	8000	
	205	50	$n \rightarrow \pi^*$		310~390	30	$n \rightarrow \pi^*$
	165	4000	$\pi \rightarrow \pi^*$		220	1000	
	250	200	$n \rightarrow \pi^*$		330	10	
					280	20	$n \rightarrow \pi^*$
	193	2000	$n \rightarrow \pi^*$		260	20	$n \rightarrow \pi^*$
					245	100	$n \rightarrow \pi^*$
	500	10	$n \rightarrow \pi^*$		250	1000	
	240	9000			280	30	$n \rightarrow \pi^*$
	350	5	$n \rightarrow \pi^*$		220	150	$n \rightarrow \pi^*$
	340	10	$n \rightarrow \pi^*$		175	8000	$n \rightarrow \pi^*$
	240		$n \rightarrow \pi^*$				

关于有机化合物电子光谱吸收带类型,按不同的分类方法可以综合归纳如下。

(1) N→V 跃迁

N→V 跃迁是分子中电子由处于基态的成键分子轨道跃迁至具有高能量的反键分子轨道。这类跃迁又包括：

A. $\sigma \rightarrow \sigma^*$

这类跃迁是 σ 轨道之间的跃迁。即处于成键 σ 轨道上运动的 σ 电子吸收光能后被激发至反键 σ^* 轨道。由于有机化合物的分子中 σ 键较为牢固 σ 电子相对来说被束缚较紧，故激发它至反键 σ^* 轨道需要较大能量。吸收光的波长落于远紫外光区(真空紫外区)。例如乙烷的 $\lambda_{\text{最大}}$ 为 135nm。

B. $\pi \rightarrow \pi^*$

这类跃迁是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 轨道之间的跃迁。即处于成键 π 轨道上运动的 π 电子吸收光能后被激发至反键 π^* 轨道。一般说来，实现 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量较之实现 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁为低。吸收光的波长落于远紫外光区的近紫外端或近紫外光区。例如，乙烯(蒸气)其 $\lambda_{\text{最大}}$ 为 182nm。

这里还顺便介绍几个吸收光谱文献中常遇到的名称。如果 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁发生在共轭体系中，那么产生的吸收带称为 K 带。其特征是摩尔吸光系数 ϵ 值较高，一般 $\epsilon_{\text{最大}} > 10^4$ ，为强带。例如丁二烯的 $\lambda_{\text{最大}}$ 为 217nm，相应的 $\epsilon_{\text{最大}}$ 为 21 000。如果 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁发生在共轭的封闭体系中(例如芳烃系统)，这时产生的吸收带又有 E 带(包括 E_1 和 E_2 带)和 B 带之分。

E 带：在共轭的封闭体系(芳烃)中，起因于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的较强或强的吸收谱带。如苯环中封闭的环式共轭结构，就可以产生此谱带。E 带又分为 E_1 和 E_2 带。两者的差别在于其强度不同， E_1 带的摩尔吸光系数 $\epsilon_{\text{最大}} \geq 10^4$ ，而 E_2 带的相应 $\epsilon_{\text{最大}}$ 值约为 10^3 左右。这两种跃迁属于几率较大或中等的允许跃迁。

B 带：在共轭的封闭体系(芳烃)中，起因于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的强度很弱的吸收谱带。B 带是具有苯环结构的化合物特征谱带，其相应摩尔吸光系数 $\epsilon_{\text{最大}}$ 值为 200 左右。这种跃迁属于几率较小的禁阻跃迁。

例如苯分子在波长 183nm、203 nm、255nm 共有三个吸收带，它们的相应摩尔吸光系数值分别为 46 000、7 400、220。在 183nm 产生的吸收带称为 E_1 带，而 203nm 产生的吸收带为 E_2 带，在 255nm 产生的吸收带为 B 带。

(2) N→Q 跃迁

即分子中处于基态原子轨道上的非键电子(又称 n 电子或 p 电子)跃迁至具有高能量的反键分子轨道。这类跃迁包括：

A. $n \rightarrow \sigma^*$

这类跃迁是处于基态原子轨道上的 n 电子吸收光能后被激发至反键 σ^* 轨道所产生的跃迁。实现这种跃迁所需要的能量较高，依赖于各种化合物的不同而落于近紫外光区和远紫外光区。

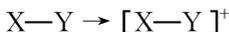
B. $n \rightarrow \pi^*$

这种跃迁是处于基态原子轨道上的 n 电子吸收光能后被激发至反键 π^* 轨道所产生的跃迁。

由 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带称为 R 带。某些单一的生色团如羰基、硝基可以产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁而引起 R 带。其特点是摩尔吸光系数 ϵ 值很小,通常在 100 以内而没有超过 1000 的。显然, R 带就其强度而言是弱带。这种跃迁一般难于发生,即产生的几率很小,属于禁阻跃迁。实现这种跃迁所需的能量落于近紫外光区和可见光区。

(3) $N \rightarrow R$ 跃迁

即分子中电子(包括 σ 、 π 、 n 等电子)在光能激发下由处于基态的轨道跃迁至具有很高能量而可导致分子离解的另一轨道,这种跃迁称为 $N \rightarrow R$ 跃迁,又称为里德堡跃迁。这类跃迁的结果实际上导致分子的光致离解而变为离子。可用下式表示:

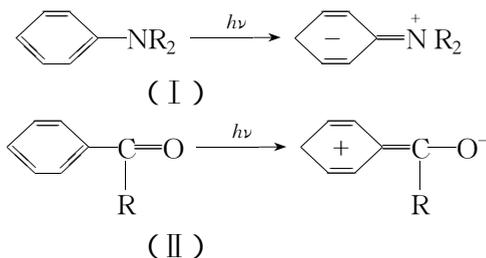


$N \rightarrow R$ 跃迁会产生相当于被激发至各个高能态的一系列谱带。而分子产生 $N \rightarrow R$ 跃迁的谱带系列终结极限即相当于电离为分子离子。产生这一谱带所需能量落于远紫外光区,而且谱带有很高的强度。

(4) 电荷迁移跃迁

有机化合物吸收光能后,除产生上述几种电子跃迁外,还可产生电荷迁移跃迁及相应的电荷迁移吸收光谱,即在光能激发下,某一化合物中的电荷发生重新分布,导致电荷从化合物的一部分迁移至另一部分而产生的吸收光谱。

例如,某些取代芳烃就可以产生这种分子内电荷迁移吸收。



6.4.2.3 温度和溶剂对电子光谱的影响

1. 温度的影响

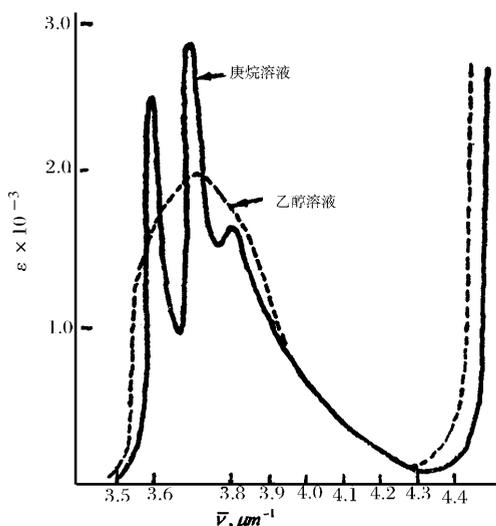
由于光能的激发,电子能级发生变化的同时总是伴随着分子的振动和转动能级发生变化。所以与红外光谱相比较,紫外与可见吸收光谱的吸收带总是较宽。大量实验证明,温度较低时,分子的振动和转动能级跃迁以及溶质与溶剂的相互作用将减少。这样就导致分子的振动和转动跃迁对整个谱带的贡献亦减少,以致在某些时候,吸收谱带仅呈现单一的电子跃迁。

2. 溶剂的影响

溶剂对紫外与可见吸收光谱的影响较为复杂。当从非极性溶剂改变至极性溶剂时,常导致精细结构完全消失,而吸收带更为平滑。溶剂的极性对吸收光谱的影响可从图 6.4-2 中进一步看出。

在蒸气状态,由于分子间的相互作用已减少到最低程度,所以紫外吸收光谱的精细结构很容易地观察到。在非极性溶剂中,由于溶质分子与溶剂分子的碰撞,精细结构大部分消失。在极性溶剂中,由于溶质与溶剂分子的相互作用,精细结构则进一步消失。

溶剂的改变除了导致吸收谱带的结构发生变化外,亦影响最大吸收峰的位置。就一般而言,对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,如果在极性更强的溶剂中则导致吸收峰红移。对 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,则导致吸收峰蓝移。



6.4-2 溶剂对紫外光谱的影响

由于溶质与溶剂的相互作用对吸收光谱有显著影响,所以在紫外与可见分光光度分析中选择合适的溶剂甚为重要。对溶剂的基本要求是:在样品吸收光谱区域无明显吸收(如试样溶液呈色,则应选择无色透明溶剂);它能使被测物质或有关显色产物溶解;用该溶剂配制的溶液应具备良好的化学及光化学稳定性。

表 6.4-3 列出了紫外与可见吸收光谱中常用的溶剂及其使用最低波长极限。

表 6.4-3 紫外与可见吸收光谱中常用溶剂使用最低波长极限

溶 剂	最低波长 极限 λ_{nm}	溶 剂	最低波长 极限 λ_{nm}	溶 剂	最低波长 极限 λ_{nm}
水	200~250	乙醚	210	N,N-二甲基甲酰胺	270
正丁醇	210	庚烷	210	甲酸甲酯	260
氯仿	245	己烷	210	四氯乙烯	290
环己烷	210	甲醇	215	二甲苯	295
十氢化萘	200	甲基环己烷	210		300~350
1,1-二氯乙烷	235	异辛烷	210	丙酮	330
二氯甲烷	235	异丙醇	215	苯甲腈	300
1,4-二氧六环	225	水	210	溴仿	335
十二烷	200		250~300	吡啶	305
乙醇	210	苯	280		350~400
		四氯化碳	265	硝基甲烷	380

6.4.3 紫外—可见分光光度计

6.4.3.1 紫外—可见分光光度计的基本组成部分

光度计的种类和型号繁多,但它们都是由下列基本部件组成的:

1. 光源

光源的作用是提供强而稳定的可见或紫外连续入射光。一般分为可见光光源及紫外光源两类。

最常用的可见光光源为钨丝灯(白炽灯),最适用的使用范围为 $320\sim 1000\text{nm}$ 。在可见光区内,钨丝灯的辐射强度与施加的电压的4次方成正比,因此要严格控制电源电压。在钨丝灯中加入适量卤素或卤化物可制成卤钨灯,卤钨灯的发光效率比钨灯高,寿命也长。新的分光光度计多采用碘钨灯。

紫外光源以氢灯及氘灯应用最为广泛,其发射光谱最适宜的使用范围为 $180\sim 350\text{nm}$ 。

2. 单色器

将光源发出的连续光谱分解为单色光的装置称为单色器。单色器由棱镜或光栅等色散元件及狭缝和透镜等组成。

棱镜单色器的分光原理为:光源发出的连续光谱经过狭缝后成为平行光,不同波长的光经过棱镜后发生折射产生色散,色散后的光被会聚透镜聚焦在一个稍微弯曲并带有出射狭缝的表面上。转动棱镜可使所需要波长的单色光通过狭缝射出。棱镜的色散都不是线性色散,对长波长的光色散率低,对短波长的光色散率高。

光栅单色器则具有线性色散。光栅可定义为一系列等宽、等距离的平行狭缝。常用的光栅单色器为反射光栅单色器,它又分为平面反射光栅和凹面反射光栅两种,其中最常用的是平面反射光栅。它是在一块抛光的金属或镀有金属膜的玻璃表面上刻线制成,每条刻线起着—个狭缝的作用,光在未刻部分发生反射,各反射光束间的干涉引起色散。光栅单色器可用的波长范围很宽,从紫外光到红外光都可以使用。

3. 吸收池

吸收池亦称比色皿,用于盛装吸收试液并决定透光液层的厚度。常用的吸收池有石英和玻璃两种,石英池可用于紫外、可见及近红外光区,普通硅酸盐玻璃池只能用于 $350\sim 2000\text{nm}$ 的光谱区。

4. 检测系统

紫外—可见光检测器是将紫外—可见光的光信号转变为电信号的装置。常用的检测器有光电池、光电管及光电倍增管等,它们都是基于光电效应原理制成的。

常用的光电池是硒光电池,它对于波长为 550nm 左右的光灵敏度最高,而在 250nm 和 750nm 处相对灵敏度降至10%左右。其受强光照射或长久连续使用时会产生疲劳现象,表现为光电流逐渐下降。这时应暂停使用,将它放在暗处使其恢复原有灵敏度。

5. 读出显示系统

读出显示系统的作用是将检测器输出的电信号以吸收光谱的形式显示出来。一般是经放大器放大后通过电位差计等电学仪器进行测量和记录。

6.4.3.2 紫外-可见分光光度计的类型

紫外-可见光谱仪根据其光路设计不同,可以分为两类,一类叫做单光束分光光度计,另一类是双光束分光光度计。

1. 单光束分光光度计

从光源到检测器只有一条光路,其光路图如图 6.4-3 所示。

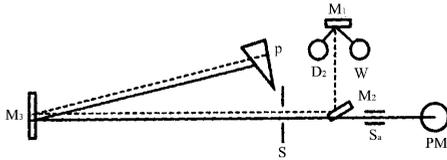


图 6.4-3 单光束分光光度计光路图

从光源 D_2 或 W 发射的连续辐射经过凹面聚光镜 M_1 、平面反射镜 M_2 、再经狭缝 S 到达准直镜 M_3 ,此时形成的平行光束进入棱镜 P 被色散后,在棱镜镀铝面上被反射,又重新进入棱镜再一次色散,并经 M_3 反射,通过狭缝 S 和样品槽 S_a ,最终到达光电倍增管 PM ,经过转换、放大处理后,即可被显示或记录下来。通常单光束分光光度计又可分为手动型和自动记录型两种。早期的分光光度计大多为该种类型。

2. 双光束分光光度计

从光源到检测器有两条光通路:样品光路和参比光路。仪器的设计可自动消除空白吸收,不需空白调零操作。其光路图如图 6.4-4 所示。

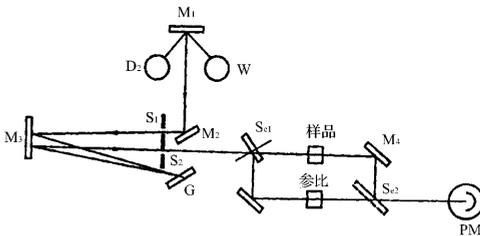


图 6.4-4 双光束分光光度计光路图

从光源 D_2 或 W 发射的辐射经反射镜 M_1 、平面反射镜 M_2 、入口狭缝 S_1 到达准直镜 M_3 形成平行光束,到达光栅 G ,被色散后,经 M_3 ,出口狭缝 S_2 ,再经扇形镜 S_{e1} 和反射镜 M_4 ,交替地进入样品槽和参比槽,最后又交替地经过 S_{e2} ,最终到达光电倍增管 PM ,经过转换、放大处理后,即被显示或记录下来。

20 世纪 80 年代后,双光束紫外光谱仪已发展到带微机、荧光屏显示、图像打印等一个很高的水平。

6.4.4 实验方法

6.4.4.1 样品的制备

在测定紫外—可见光谱时一般应使用样品的溶液,所使用的溶剂必须具备以下几个条件:(1)在所测定的紫外—可见区域应是透明的;(2)对样品有足够的溶解度;(3)溶剂不与样品作用(应避免溶剂与样品形成氢键而产生的溶剂效应)。

最常用的溶剂是正己烷、乙醇和水。

配制溶液时应将一定量的样品溶于适当的溶剂中,样品量应根据其吸收系数的大小来确定。

固体样品可与 KCl 等混合压片进行测定。粉末状固体可混制成糊状化合物测定。

6.4.4.2 参比溶液的选择

如果仅待测物与显色剂的反应产物有吸收,可用纯溶剂作参比;

如果显色剂或其他试剂略有吸收,应用空白溶液(不加试样溶液)作参比溶液;

如试样中其他组分有吸收,但不与显色剂反应,则当显色剂无吸收时,可用试样溶液作参比溶液,当显色剂略有吸收时,可在试液中加入适当掩蔽剂将待测组分掩蔽后再加显色剂,以此作参比溶液。

6.4.4.3 吸收曲线的绘制

在表达实验的光谱结果时应注意坐标单位的选择。坐标的选择视仪器和具体的需要而定。在理论工作中,纵坐标常选用摩尔吸光系数 ϵ ,它可清楚地表示各个带的相对强度,但有时会使弱带消失。在各个带强度差别较大时,选用 $\lg\epsilon$ 可使弱带突出。在分析化学中,则常常选用透射率 T 、吸光度 A 或 $\lg A$ 作纵坐标,应注意:用 T 与用 A 作纵坐标时吸收带是相反的(用 T 时吸收带朝下)。

横坐标通常用波长,单位一般选用 nm 来表示。在理论工作中,一般采用波数 $\tilde{\nu}$ 作横坐标,单位为 cm^{-1} ,由于其值与光子的能量成正比,可使长波部分受到压缩,短波部分得到扩展,使整个长短波谱图更为对称和均匀。

在紫外—可见光谱中,对于定性测量只需吸收波长和吸光度数据。而在定量工作中,则还要明确浓度、吸收的极大和极小波长、谱带的半宽度、狭缝宽度等。

6.4.5 紫外—可见光谱法的应用

6.4.5.1 检测化合物的结构特征

1. 定性分析

通常采用对比法,即把未知试样的紫外吸收光谱图同标准物质的光谱图进行比较。在鉴定时,为消除溶剂效应,应将试样和标准物质以相同浓度配制在相同溶剂中,在相同条件下分别测定其吸收光谱。若两者的谱图相同(包括吸收曲线的形状、吸收峰数目、 λ_{max} 、 ϵ_{max} 等),说明它们是同一化合物。为了进一步确证,有时还可换一种溶剂进行比较。

应当指出,分子或离子对紫外—可见光的吸收只是它们含有的生色团和助色团的特征,而不是整个分子或离子的特征。因此只靠一个紫外—可见光谱来对未知物进行定性是不可靠的。

2. 结构分析

某一化合物在 200~800nm 无吸收峰,可能是直链烷烃或环烷烃及脂肪族饱和的胺、腈、醇、醚、羧酸和烷基氟或烷基氯,不含共轭体系。

在 210~250nm 有强吸收带,表明含有共轭双键。若 ϵ 值在 $10^4 \sim 2 \times 10^4$ 之间,说明为二烯或不饱和酮,若在 260~350nm 有强吸收带,可能有 3~5 个共轭单位。

在 250~300nm 有弱吸收带, ϵ 为 10~100 时,则含有羰基,在此区域若有中强吸收带,表示有苯的特征。

若化合物有许多吸收峰,甚至延伸到可见光区,则可能为一长链共轭化合物或多环芳烃。

利用紫外光谱还可确定顺反异构体。一般来讲,由于顺式异构体的位阻效应影响了平面性,使共轭程度降低,所以 λ_{\max} 及 ϵ_{\max} 比反式异构体的小。

3. 化合物的纯度的鉴定

由于一般能吸收紫外光的物质,其 ϵ 值都很高,所以一些对近紫外光透明的溶剂或化合物,如其中的杂质能吸收近紫外光的,只要 $\epsilon > 2000$,检查的灵敏度便能达到 0.005%。例如,乙醇在紫外和可见光区域没有吸收带,若含有少量苯时,则在 255nm 处有一个吸收。又如环己烷中,常含有苯杂质,如果这样,在靠近 255nm 处便有吸收峰出现。因此用这一方法来检查是否存在不必要的物质是很方便和灵敏的。

6.4.5.2 定量分析

根据比尔定律,在相同条件下,溶液的吸光度与浓度成正比,只要测得待测溶液的吸光度,便可同已知浓度的溶液比较,计算出该溶液的浓度。

紫外-可见光谱分析主要用于微量组分的测定,也可以用于高含量组分的测定、多组分分析等。

1. 单组分分析

在选定某一波长 λ_{\max} 下测吸光度,与标准溶液进行比较即可。

2. 多组分分析

进行多组分混合物定量分析的依据是吸光度的加和性。

假定溶液中同时存在两种组分 x 和 y ,如果它们的吸收光谱不重叠,则可分别在各自的最大波长下,测定组分 x 和 y 而相互不产生干扰。

如果吸收光谱重叠,则找出两组分吸光度差值最大的波长 λ_1 和 λ_2 ,在这两个波长处测定吸光度 A_1 和 A_2 ,由吸光度的加和性得联立方程:

$$A_1 = \epsilon_{x_1} l c_x + \epsilon_{y_1} l c_y$$

$$A_2 = \epsilon_{x_2} l c_x + \epsilon_{y_2} l c_y$$

式中 c_x 、 c_y 分别为 x 和 y 的浓度; ϵ_{x_1} 、 ϵ_{y_1} 分别为 x 和 y 在波长 λ_1 时的摩尔吸收系数; ϵ_{x_2} 、 ϵ_{y_2} 分别为 x 和 y 在波长 λ_2 时的摩尔吸收系数。式中仅 c_x 和 c_y 是未知数,解方程即可求得。

若组分数 > 3 ,用解联立方程的方法往往不能得到准确的计算结果,需用一些数学方法对测定数据进行数学处理。目前常用的一些计算方法包括最小二乘法、因子分析法、主

成分分析法等。

3. 高含量组分的测定

当待测组分含量较高时,测得的吸光度值常常偏离比尔定律,或因为使用纯溶剂作参比溶液,使测得的吸光度太高,超出了适宜的读数范围而引入较大误差。示差分光度法可克服这一缺点。

示差法首先使用稍低于试液浓度(c_x)的标准溶液(c_s)作参比溶液调节仪器吸光度为“0”,然后测定试液的吸光度,该吸光度称为相对吸光度(A_r)。根据比尔定律得

$$A_r = \epsilon \cdot l \cdot (c_x - c_s) = \epsilon \cdot l \cdot \Delta c$$

如果用上述浓度为 c_s 的标准溶液作参比,测定一系列 Δc 已知的标准溶液的相对吸光度 A_r ,绘制 $A_r - \Delta c$ 工作曲线,则由测得试液的相对吸光度 $A_{r,x}$,可从工作曲线上查得 Δc ,再根据 $c_x = c_s + \Delta c$ 计算试样的浓度。

6.4.5.3 配合物组成及稳定常数的测定

常用的方法有以下两种。

摩尔比法

设金属离子 M 与配合剂 L 反应生成配合物 ML_n ,固定金属离子浓度 c_M ,逐渐改变配合剂浓度 c_L ,测定一系列 c_M 值一定, c_L 不同的溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标, c_M/c_L 为横坐标作图。当 $c_M/c_L < n$ 时,金属离子没有完全配合,随着配合剂量的增加,生成的配合物增多,吸光度增大,当 $c_M/c_L > n$ 时,金属离子几乎全部生成配合物 ML_n ,吸光度不再改变。两条直线的交点对应的横坐标比值为配合物的配合比。

此法适用于离解度小的配合物,尤其适用于配合比高的配合物组成的测定。

连续变化法(等摩尔系列法)

如果金属离子 M 与配合剂 L 反应生成配合物 ML_n ,可制备一系列溶液,保持 $c_M + c_L = c$ (c 值恒定),改变 c_M 与 c_L 的相对比值,测定这一系列溶液的吸光度,当二者的浓度比等于配合物的配合比时,配合物的浓度最大,即吸光度最大。

连续变化法应用的前提是体系只形成一种配合物。

6.4.5.4 酸碱离解常数的测定

当有机分子的酸或碱的官能团是发色基的一部分时,则其光谱随溶液的 pH 而变化,即在低 pH 时显示共轭酸的光谱,高 pH 时显示其共轭碱的光谱。当其溶解度 $> 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,可用紫外-可见光谱测定其离解常数 K_a 。

图 6.4-5 是一种弱酸 HA 及其阴离子 A^- 的吸收光谱。由于 pH=8 以上吸收光谱均等同,故在 pH=8 测得的吸收光谱即为 A^- 的吸收光谱。同理, pH=2 时的吸收光谱是纯 HA 的吸收光谱。为测定 $[HA]/[A^-]$,需选择一波长,在此波长 HA 与 A^- 的摩尔吸光系数相差最大。例如图 6.4-5 中的 358nm 即为这样的波长。今设在 pH=8 测得浓度为 c_0 的 A^- 的吸光度为 A_{A^-} ,在 pH=2 测得同一浓度(c_0)的纯 HA 吸光度为 A_{HA} 。当 pH 值为 5.5 时溶液中 HA 及 A^- 共存,按物料平衡其浓度之和应等于配制的酸的分析浓度,即 c_0 。设其吸光度为 A ,则有

$$A_{A^-} = \epsilon_{A^-} c_0 b$$

$$A_{HA} = \epsilon_{HA} c_0 b$$

$$A = \epsilon_{A^-} C_{A^-} b + \epsilon_{HA} C_{HA} b$$

容易验证, pH = 5.5 试液中, C_{HA^-} 与 C_{A^-} 的比值为:

$$\frac{C_{HA^-}}{C_{A^-}} = \frac{A_{A^-} - A}{A - A_{A^-}}$$

于是可得:

$$pK_a = \lg \frac{A_{A^-} - A}{A - A_{HA}} + \text{pH}$$

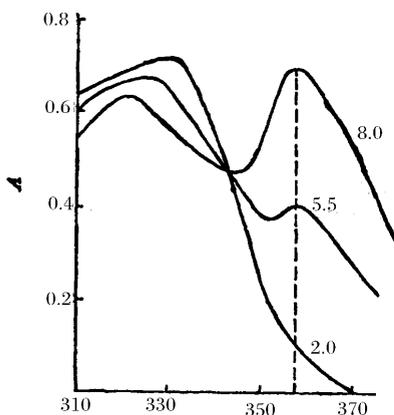


图 6.4-5 不同 pH 测得 HA 的吸收光谱(图中数字为 pH 值)

6.5 红外光谱法

6.5.1 基本原理

6.5.1.1 红外吸收光谱的产生

红外光谱亦称为分子振动光谱,因为它主要是来源于分子振动、分子转动。

分子的振动频率不仅与键本身有关,而且还受到全分子的影响。一定频率的红外线照射分子时,如果分子中某一个键的振动频率和红外线的频率相同,这个键就吸收红外线而增加能量,键的振动就会加强;如果分子中没有同样频率的振动,红外线不会被吸收。因此,用红外线照射样品时,若连续改变红外线的频率,则通过样品吸收池的红外线的部分能量被吸收,而使有些区域的光吸收较多,有些区域吸收较少,这样就产生了红外吸收光谱。

分子要产生红外吸收作用,必须满足两个条件:第一,辐射能必须与分子的激发态和基态之间的能量差相当,这样辐射能才会被分子吸收,用来增强它的自然振动;第二,分子的振动必须引起分子偶极矩的净变化。

6.5.1.2 伸缩振动和变形振动

分子的振动可分为伸缩振动和变形振动两大类。沿着原子之间连接方向发生的振动,即键角不变,键长改变的振动,称为伸缩振动,其符号为 ν 。同一基团的伸缩振动,需要改变键长,所需能量较高,常在高频端出现吸收。伸缩振动又分为对称伸缩振动和不对称伸缩振动,分别以符号 ν_s 和 ν_{as} 表示。通常不对称伸缩振动比对称伸缩振动的频率高。

变形振动也称为变角振动,是基团键角发生周期变化的振动,通常以 δ 表示。同一基团的变角振动的频率都出现在其伸缩振动的低频率端,它对环境变化较为敏感,所以一般不把它作为基团频率处理。根据其振动的特点,又可分为面内变形振动和面外变形振动两种。面内变形振动又分为剪式振动和平面振动。面外变形振动也可分为非平面振动和扭曲振动等。表 6.5-1 是振动的类型、形式及表示符号。

表 6.5-1 振动的类型、形式及其表示符号

振动类型	振动形式	表示符号	振动类型	振动形式	表示符号
伸缩振动		ν	变形振动	变曲振动	δ
	对称伸缩振动	ν_s		面内变曲振动	β
	反对称伸缩振动	ν_{as}		面外变曲振动	γ
变形振动	δ			卷曲振动	τ
	对称变形振动	δ_s		平面摇摆振动	ρ
	反对称变形振动	δ_{as}		非平面摇摆振动	ω

红外光谱常以波数或波长来表征光的频率的单位。波数是指每 cm 中所含光波的数目,其符号为 $\tilde{\nu}$,单位为 cm^{-1} 。波长是指光波的运动中,两个相邻波的波峰(或波谷)之间的直线距离。一般用符号 λ 表示,单位常用 μm 表示。波数与波长的关系如下:

$$\tilde{\nu} = \frac{10000}{\lambda}$$

6.5.1.3 红外光谱的谱带强度与分子振动的关系

红外光谱的谱带强度的大小与分子振动时偶极矩的变化大小有关。分子振动时对称性越小,偶极矩变化越大,红外谱带吸收强度越大。一般来说,极性较大的分子或基团在振动时偶极矩变化较大。因此,它们的红外吸收峰较强,如羰基($\text{C}=\text{O}$)、氨基($-\text{NH}_2$)、羟基($-\text{OH}$)、硝基($-\text{NO}_2$)等。反之,极性较弱的分子或非极性的化学键振动的红外吸收峰的强度较弱,如:碳—碳键($\text{C}-\text{C}$)、碳—氢键($\text{C}-\text{H}$)及氮—氮($\text{N}\equiv\text{N}$)键等。红外吸收峰的强度常定性地用 vs(很强)、s(强)、m(中等)、w(弱)、vw(很弱)、wm(弱到中等)、sh(尖)等表示。

6.5.1.4 有机化合物的特征吸收谱带和官能团频率

1. 常见官能团谱带的一般规律

对于常见官能团的主要谱带有下列几条规律:

表 6.5-2 主要官能团的红外特征吸收峰

官能团	波数范围 cm^{-1}	官能团	波数范围 cm^{-1}
乙炔	3300~3200(m or s) 2250~2100(w)	羧酸	1760(s)(稀溶液) 1710~1680(s)(纯)
乙醇(纯)	3350~3250(s) 1440~1320(m or s)		1440~1400(m) 960~910(s)
乙醛	680~620(m or s) 2830~2810(m) 2740~2720(m) 1725~1695(s) 1440~1320(s)	氯代基	850~650(m)
烷基	2980~2850(m) 1470~1450(m) 1400~1360(m)	腈基	2190~2130(s)
酰胺(CONH_2)	3540~3520(m) 3400~3380(m) 1680~1660(s) 1650~1610(m)	酯	1765~1720(s) 1290~1180(s)
(CONHR)	3440~3420(m) 1680~1640(s) 1560~1530(s) 1310~1290(m) 710~690(m)	醚	1285~1170(s) 1140~1020(s)
(CONR_2)	1670~1640(s)	氟烷基	1400~1000(s)
胺(伯)	3460~3280(m) 2830~2810(m) 1650~1590(s)	甲基	2970~2780(s) 1475~1450(m) 1400~1365(m)
(仲)	1190~1130(m) 740~700(m)	亚甲基甲撑(CH_2 烷烃)	2940~2920(m) 2860~2850(m) 1470~1450(m)
氨	3200(s)	(烯烃)	3090~3070(m) 3020~2980(m)
芳香烃	1430~1390(s) 3100~3000(m) 1630~1590(m) 1520~1480(m) 900~650(s)	腈	2240~2220(m)
溴代基	700~550(m)	硝基(NO_2 烷烃)	1570~1550(s) 1380~1320(s) 920~830(m)
特丁基	2980~2850(m) 1400~1390(m) 1380~1360(s)	(芳香烃)	1480~1460(s)
羰基	1870~1650(s, broad)	吡啶基($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)	3080~3020(m) 1620~1580(s) 1590~1560(s) 840~720(s)
羧酸	3550(m)(dilute solution) 3000~2440(s, broad)(neat)	磺酸酯($\text{ROSO}_3\text{R}'$)	1440~1350(s) 1230~1150(s)
		(ROSO_3M)	1260~1210(s) 810~770(s)
		磺酸(RSO_3H)	1250~1150(s, 宽)
		SCN	2175~2160(m)
		硫代基	2590~2560(w)
		乙 烯 基	700~550(w)
		($\text{CH}_2=\text{CH}-$)	3095~3080(m) 1645~1605(m or s) 1000~900(s)

(1) 不同分子中相同基团的特征频率大都出现在特定的波段内。基团的特征谱带大多集中在 $4000 \sim 1300 \text{cm}^{-1}$ 波段, 故称之为基团的特征吸收区。而 $1300 \text{cm}^{-1} \sim 650 \text{cm}^{-1}$ 波段称为指纹区。

(2) 一个基团可能有几个振动形式。因而一个基团振动产生的吸收峰有一组的相关峰。如 $-\text{CH}_3$ 基团除在 $2960 \text{cm}^{-1} \sim 2870 \text{cm}^{-1}$ 处有伸缩振动吸收峰外, 在 1460cm^{-1} 处有反对称变形振动及 $1370 \text{cm}^{-1} \sim 1380 \text{cm}^{-1}$ 波段的对称变形振动吸收峰。用一组相关峰可更正确地鉴别基团, 特别是官能团, 这是应用红外光谱进行定性分析的一个重要原则。

(3) 对同一基团, 由于伸缩振动, 要改变键长, 所需能量较高, 键力常数就大; 而变形振动, 不改变键长, 所需能量较低, 键力常数小。因此, 伸缩振动的吸收波数高于变形振动。

(4) 键力愈强, 则键力常数愈大, 吸收波数就愈高。例如, $\text{C}-\text{C}$ 键, 从单键、双键到叁键, 其键的强度依次增加, 其伸缩振动吸收波数也按 $1500 \sim 700 \text{cm}^{-1}$, $1800 \sim 1600 \text{cm}^{-1}$ 和 $2500 \sim 2000 \text{cm}^{-1}$ 波数递增。

(5) 与同一键连接的原子愈轻, 其振动吸收的波数愈高。例如 $\text{O}-\text{H}$ 键和 $\text{O}-\text{D}$ (氘) 键的键强度是一样的。但由于 D 原子量比氢重一倍, 所以 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动吸收谱带出现在 3600cm^{-1} , 而 $\text{O}-\text{D}$ 键则位移至 2630cm^{-1} 。

(6) 分子中基团的极性越大, 吸收峰强度越强。反之强度减弱。例如碳—氧键 ($\text{C}=\text{O}$) 的吸收峰较碳—碳 ($\text{C}=\text{C}$) 键的吸收峰强得多。

(7) 同一原子(如氢)其连接的原子的电负性逐渐增大, 其伸缩振动的频率也依次增大。例如, 其振动频率顺序为 $\text{O}-\text{H} > \text{N}-\text{H} > \text{C}-\text{H}$ 。

(8) 同一物质, 在不同的仪器上测得的红外光谱的吸收强度不同, 而光谱中各峰的强弱顺序都应相同。

2. 主要基团的特征吸收峰

用红外光谱来确定化合物是否存在某官能团时, 首先应该注意在官能团区它的特征峰是否存在, 同时也应找到它们的相关峰作为旁证。

表 6.5-2 为主要官能团的红外特征吸收峰。

6.5.1.5 无机化合物的特征吸收谱带

无机化合物的红外光谱图要比有机化合物简单得多, 在 $4000 \sim 667 \text{cm}^{-1}$ 区只显示少数几个宽吸收峰。无机化合物的红外光谱通常只显示分子中阴离子的信息, 特别是含有氧原子的无机离子常常具有特征的光谱, 金属离子对其特征频率影响较小。

CO_3^{2-} 的特征频率在 $1530 \sim 1320 \text{cm}^{-1}$ 有一强峰, 通常是双峰, 在 $890 \sim 800 \text{cm}^{-1}$ 有一弱到中等强度的峰。很多碳酸盐在 $750 \sim 670 \text{cm}^{-1}$ 有一弱峰或弱双峰, 利用此吸收峰常可鉴别矿物。碱性和酸性碳酸盐可以在 3300cm^{-1} 见到 OH 基团的振动。

SO_4^{2-} 在 $1210 \sim 1040 \text{cm}^{-1}$ 有一强多重峰, 在 $1030 \sim 960 \text{cm}^{-1}$ 有一峰, 还常常在 $680 \sim 570 \text{cm}^{-1}$ 有一中强双峰或多重峰。

NO_3^- 的强峰出现在 $1520 \sim 1280 \text{cm}^{-1}$ (双峰或多重峰), 而 NO_2^- 的强峰出现在 $1350 \sim 1170 \text{cm}^{-1}$ (双峰), 它们都在 $850 \sim 800 \text{cm}^{-1}$ (双峰) 出现一弱至中等强度谱带, 与阳离子性质无关。

PO_4^{3-} 的红外光谱常常只发现一个很强而且宽的谱带,出现在 $1120 \sim 940 \text{ cm}^{-1}$ 。 SiO_4^{4-} 在 $1175 \sim 860 \text{ cm}^{-1}$ 区出现一强的吸收谱带,各种矿物之间谱带的数目、位置变动很大,但相似的硅酸盐离子则光谱相似。 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 主要在 $1480 \sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ 出现一强峰。氰化物、硫氰酸盐、氰酸盐及配离子均在 $2250 \sim 2020 \text{ cm}^{-1}$ 有一强峰。

6.5.2 红外光谱仪

6.5.2.1 红外光谱仪的基本结构

红外光谱仪有以棱镜为色散元件的棱镜分光红外光谱仪,也称第一代红外光谱仪;以光栅为色散元件的光栅分光红外光谱仪,又称第二代红外光谱仪。随着科学技术的迅速发展,以色散元件为主要分光系统的光谱仪器在许多方面已不能完全满足需要,例如这种类型的仪器在远红外区能量很弱,得不到理想的光谱,同时它的扫描速度太慢,使得一些动态研究以及与其他仪器(如色谱)的联用遇到困难。随着光学、电子学、尤其是计算机技术的迅速发展,已发展为干涉分光傅里叶变换红外光谱仪,也称第三代红外光谱仪。

目前虽然已进入干涉分光傅里叶变换红外光谱仪时代,但还有大量光栅仪器仍在使用之中,常用的光栅红外光谱仪多为光栅双光束红外分光光度计,由光源、吸收池、单色器、检测器、放大器以及机械装置、记录器组成。各组成部分之间的排列如图 6.5-1。下面简单地介绍红外光谱仪的主要部件。

1. 光源

常用的光源有能斯特灯(Nernst-glowler)和硅碳棒两种,它们都能够发射高强度连续波长的红外光。能斯特灯为 $\Phi 1 \sim 3\text{mm}$, $L 2 \sim 5\text{cm}$ 的中空棒或实心棒,由锆、钇、铈等氧化物的混合物烧结而成,两端绕有铂丝以及电极,当加热至 800°C 时则变成导体,开始发光,因此工作前需预热。硅碳棒寿命长,发光面积大,室温下为导体,不需加热。

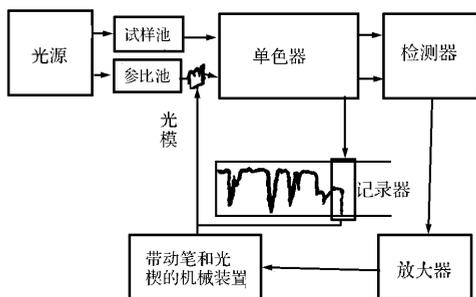


图 6.5-1 光栅型双光束红外光谱仪方块图

2. 吸收池

由于玻璃、石英对红外线几乎全部吸收,因此吸收池窗口的材料一般是一些盐类的单晶,如 NaCl 、 KBr 、 LiF ,但它们易吸湿气而引起吸收池的窗口模糊,故需在特定的恒湿环境中工作。

3. 单色器

单色器由光栅、准直镜和狭缝(入射狭缝和出射狭缝)组成,它的作用是把通过样品池和参比池而进入入射狭缝的复色光分成“单色光”射到检测器上。

光栅是一平行、等宽而又等间隔的多线槽反射镜。一般的红外光谱仪使用的衍射光栅,每厘米长度内约有一千条以上的等距线槽。光栅刻的愈密,其色散能力愈强。

4. 检测器

红外光谱仪上使用的检测器,其检测原理是利用照射在它上面的红外光产生热效应,再转变成电信号加以测量。常用的检测器有真空热电偶、热电量热计等。

5. 放大器、机械装置及记录器

由检测器输出的微小电信号,需经电子放大器放大。放大后的信号驱动梳状光阑和电动机,使记录笔在长条记录纸上移动。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)主要由迈克尔逊干涉仪和计算机两部分组成。干涉仪将由光源来的信号以干涉图的形式送往计算机进行傅里叶变换的数学处理,最后将干涉图还原成为光谱图。

6.5.3 实验方法

6.5.3.1 对试样的要求

红外光谱仪对于固体、液体和气体样品都适用,但应当指出,所有用作红外光谱分析的试样,必须保证高纯度和无水,否则由于杂质和水的吸收,使光谱图变得毫无意义。水不仅在 3710cm^{-1} 和 1630cm^{-1} 有强烈的吸收峰,而且还腐蚀由氯化钠或溴化钾制作的样品池。

6.5.3.2 样品的制备

气体样品采用气体槽进行测量。在使用气体样品槽时,首先应将槽中抽至一定真空,以除去其中空气,然后再用量气装置充入一定压力的样品气体。气体槽还可用于易挥发样品的蒸气光谱,其方法是在槽中滴入数滴易挥发的样品,待其挥发后即可进行测量。

对于液体样品,可滴一滴样品夹在两片盐片之间,使之成为一极薄的液膜,用于测定;也可以将液体直接放入样品池中进行测定。

固体样品可采用三种方法,一种为石蜡油或氟油研糊法,即将 $1\sim 3\text{mg}$ 的固体与一滴石蜡油或氟油放在玛瑙研钵中研磨成糊状,然后把糊状物夹在两盐片之间,放入样品池中进行测定。此法的缺点是石蜡油本身在 2900cm^{-1} 、 1465cm^{-1} 和 1380cm^{-1} 附近有强烈的吸收峰。第二种方法是卤盐薄片法:将 1mg 样品与大约 300mg 氯化钠或溴化钾研细后放在金属模中,在真空下压制制成含有分散样品的卤盐薄片(也称为固体溶液),这样可以得到没有杂质吸收的红外光谱。此法的缺点是卤盐易吸水,有时也不能避免在 3710cm^{-1} 处出现水的吸收峰,这样对样品中是否存在羟基会引起怀疑。第三种方法是薄膜法,是将固体样品制成薄膜后再来测定的方法。

不论液体样品还是固体都可以制成溶液进行测定,常用的溶剂有四氯化碳、二硫化碳和氯仿等,浓度一般配成 1% ,为了抵消溶剂的吸收,测定时需同时把溶剂加到参比池中进行比较测定。

6.5.4 红外光谱法的应用

红外光谱对有机和无机化合物的定性分析具有显著的特征性。每一功能团和化合物都具有其特征的光谱。其谱带的数目、频率、形状和强度均随化合物及其聚集状态的不同而异。根据化合物的光谱,就如同辨认人的指纹一样,可辨认各化合物及其功能团,能容易地分辨同分异构体、位变异构体、互变异构体。具有分析时间短、需要试样量少、不破坏试样、测定方便等优点。

6.5.4.1 已知物及其纯度的定性鉴定

已知物定性鉴定方法比较简单,同时是红外光谱重要的应用领域。通常将已知物(被鉴定物)和已知物的标准物质(标准样品)在完全相同的条件下,测绘二者的红外光谱。如果两张谱图吸收峰的位置和形状完全相同,峰的相对强度一样,就可认为样品是该种已知物。如果两谱图图形不一样,或者峰位不对,或者相对强度不一样,只要有微小的差别,则说明两者不是同一物,或者样品不纯含有杂质。

一已知物的鉴定在不可能得到已知物标准样品时,可用已知化合物的红外标准谱图相比较来进行鉴定。但要注意,测试的样品的物态和标准谱图的物态是否相同,物质的结晶状态是否一样,使用的溶剂是否一致,在处理样品时是否引入了杂质(如 H_2O 、 CO_2 等);以及使用的仪器的分辨率及测试参数是否相同等都会有不同程度的影响。

最常见的红外标准图谱有“萨特勒标准红外光谱集”和“API”红外光谱资料等。

6.5.4.2 未知物结构的测定

测定未知物的结构,是红外光谱法定性分析的另一个重要用途。对于简单的化合物,根据所提供的分子式,利用红外谱图就可定出结构式,对于比较复杂的化合物,只用红外光谱很难确定其结构式,需要与核磁共振、有机质谱、紫外光谱等分析手段配合,才能定出其结构式。

测得未知物的红外光谱图后,就要对谱图进行解析。谱图的解析是非常复杂的。一方面要根据红外光谱的基本原理和经验规律;另一方面还得依靠亲身经历的大量的实际经验。

1. 根据谱图的初步分析,确定化合物的类型

(1) 有机物与无机物的判别 观察在 3000cm^{-1} 附近有无饱和与不饱和的—CH 基团的吸收峰。若有,则是有机物。无机物在红外光谱中的吸收峰数目较少,且峰较宽,一般只有 3~10 个峰,有机物的峰数较多。

(2) 饱和烃与不饱和烃的判别 以 3000cm^{-1} 为界,低于 3000cm^{-1} 附近有一CH 基团吸收峰,而高于 3000cm^{-1} 附近无吸收峰,则为饱和烃。若在 3000cm^{-1} 两侧均有一CH 基团吸收,则该化合物既含有饱和碳原子,又含有不饱和碳原子。

(3) 脂肪族化合物与芳香族化合物的判别 芳香族化合物含有苯环,在 $1600\sim 1450\text{cm}^{-1}$ 波段有表征苯环的特征峰,就可进行初步判断。再根据在 $2000\sim 1850\text{cm}^{-1}$ 波段与取代类型有关的倍频峰及高于 3000cm^{-1} 附近苯环上 CH 基团的吸收峰进一步验证。

2. 推断化合物中可能存在的基团或官能团

通常是从特征频率区入手,发现某基团后,再根据指纹区的吸收谱带,进一步验证该基团与其他基团的结合方式。例如,在试样谱图 1740 cm^{-1} 处出现强吸收峰,则表示可能有羰基($\text{C}=\text{O}$)存在。随后,在指纹区的 $1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 波段处发现有 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动强吸收,则可进一步得到肯定。若在 $1700\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 出现较尖的中弱吸收,可能含有 $\text{C}=\text{C}$ 基团,再在 $1000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 波段有很强的 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动吸收峰,基本上可以确定有 $\text{C}=\text{C}$ 基团。若在 2200 cm^{-1} 附近有很尖锐的吸收谱带,可能含有 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基团。

若在谱图上缺少某基团的特征吸收谱带,则是该分子中无此基团的象征,这样就可否定该基团的存在,用这种方法可以大大缩小对谱图的分析范围。

3. 不饱和度的计算

计算化合物的不饱和度,对于推断未知物的结构是非常有帮助的。不饱和度表示有机分子中碳原子不饱和的程度。计算不饱和度的经验公式如下:

$$u = 1 + n_4 + \frac{1}{3}(n_3 - n_1)$$

式中 n_1 、 n_3 和 n_4 分别为分子式中一价、三价和四价原子的数目。根据提供的分子式,计算出化合物的不饱和度。当 $u = 0$,表示分子是饱和的; $u = 1$ 时,表示分子中有一个双键或一个环; $u = 2$ 时,表示分子有一个叁键; $u = 4$ 为苯环化合物。

分子式通常可用有机元素分析仪获得分子中各元素的比值来求得。

在解析谱图前,应收集试样的有关资料和数据,对试样有较透彻的了解。例如,试样的纯度、外观、来源、分子式及其他物理性质(如分子量、沸点、熔点等),这样能大大节省解析谱图的时间。

6.5.4.3 红外光谱的定量分析

红外光谱法定量分析是根据物质组分的吸收峰强度的大小来进行的。红外谱带较多,选择余地较大,所以能较方便地对单组分或多组分进行定量分析。但红外光谱的摩尔吸收系数小于 10^3 ,灵敏度较低,只适用于常量组分分析,而不适于微量组分的测定。红外光谱法定量分析的依据与紫外、可见吸收光谱法一样,也是基于朗伯-比尔定律。红外光谱法定量分析可测定气体、液体和固体试样。但定量分析中干扰因素较多,分析结果的误差较大,一般为 5% 左右,并且因红外光谱在绘制时变数较多,吸光系数不宜采用文献值,而应实际测定。

吸光度的测定大多是借助于测定吸收峰尖处的吸光度,即峰高来进行,可分为一点法和基线法两种。

其定量方法通常有标准曲线法、联立方程式求解法,补偿法(即差示法)、吸收强度比法等。

6.5.4.4 其他方面的应用

红外光谱是研究高聚物的一个很有成效的工具,可以鉴定未知聚合物的结构,剖析各种高聚物中的添加剂、助剂,定量分析共聚物的组成,考察聚合物的结构、结晶度、取向度、判别其主体结构等。

红外光谱也是研究表面化学的一种重要工具。在催化剂表面结构、化学吸附、催化反

应机理等方面应用也相当广泛。

6.6 核磁共振波谱分析(NMR)

核磁共振谱是磁共振谱中的一种。磁共振谱分为核磁共振谱和电子共振谱两类,当物质分子或原子中核和电子处在特定的外磁场中时,能吸收一定能量的电磁波,记录这种吸收现象所获得的波谱就是磁共振谱。前者为核磁共振谱(NMR),后者为电子顺磁共振谱(EPR)或电子自旋共振谱。

6.6.1 基本原理

6.6.1.1 核磁共振现象

许多原子核具有自旋的特性,其中化学家最感兴趣的是 ^1H 和 ^{13}C 。氢核(即质子)可以看作是一个球形的旋转着的带电质点,它有一定的磁矩,其方向与旋转轴重合。如把质子置于外加磁场中时,它的磁矩相对于外加磁场有两种排列。与外加磁场同向的是稳定的低能态,反向的是高能态。两种自旋状态的能量差 ΔE 与外加磁场的强度成正比:

$$\Delta E = r \frac{h}{2\pi} H_0$$

其中 r 为质子特征常数, h 为普朗克常数, H_0 为外加磁场的强度。

如果用一定频率的无线电波照射处于磁场中的氢核,当无线电波提供的能量等于两种取向的能量差时,就会发生氢核的转向,由低能态跃迁到高能态,即发生所谓“共振”,此时核磁共振仪中产生吸收信号。从理论上讲,无论改变外加磁场的强度(扫场)或者是改变辐射的无线电波频率(扫频),都会达到质子翻转的目的。能量的吸收可以用电磁波的形式测量得到,并以峰谱的形式记录下来,这种由于氢核吸收能量所引起的共振现象,称为氢核磁共振(^1H NMR)。由于频率差更容易正确地测定,实际工作中通常采用扫频的方法。

6.6.1.2 化学位移

上述讨论的共振现象是周围没有电子的裸质子。化合物中的质子与独立的质子不同,它的周围还有电子,这些电子在外界磁场的作用下发生环流运动,产生一个对抗外加磁场的感应磁场。感应磁场可以使质子“感受”到的磁场产生增大和减小两种效应,这取决于质子在分子中的位置和它的化学环境。假若质子周围的感应磁场与外加磁场反向,这时质子感受到的磁场将减少百万分之几,产生屏蔽效应。屏蔽得越多,对外加磁场的感受越少,因此与屏蔽较小的质子相比,在较高的磁场才发生共振吸收。相反,假如感应磁场与外加磁场同向,等于在外加磁场下再加了一个小磁场,此时质子“感受”到的磁场增加了,即受到了所谓去屏蔽效应。相同的质子,如果它们在分子中的位置不同,那么将在不同的强度处发生共振吸收,给出信号,这种现象称之为化学位移。

由于化学位移难以精确测量,化合物中质子所经受的屏蔽效应可以用它与标准物质四甲基硅烷(TMS)来进行比较。选用TMS作标准化合物是因为它具有以下几个优点:

① 沸点低($b_p 27^\circ\text{C}$),回收样品较容易;② 易溶于有机溶剂中;③ 信号为一尖峰,而且这个

信号的磁场比一般化合物的信号磁场高,信号不会互相重叠。

按照惯例,吸收谱的化学位移用磁场的百万分之几(ppm) δ 表示

$$\delta = \frac{B_{\text{TMS}} - B_{\text{样品}}}{B_{\text{TMS}}} \times 10^6$$

B_{TMS} 和 $B_{\text{样品}}$ 分别是使 TMS 质子和样品质子产生共振吸收所需的外磁场强度,而且 $\nu_{\text{样品}}$ 和 ν_{TMS} 则为相应的吸收峰的频率,由于 ν_{TMS} 也很接近仪器的频率 ν_0 ,因此也可写作:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \times 10^6$$

多数化合物的氢质子信号发生在 0~10ppm(δ)范围内。

表 6.6-1 一些常见基团质子的化学位移

基团	化学位移 μppm	基团	化学位移 μppm
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0	CH_3O^-	3.3~4.0
R_2NH	0.4~0.5	$\text{RCH}_2\text{X}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{OR})$	3.4~3.8
ROH (单体,稀溶液)	0.5	ArOH (聚合的)	4.5~7.7
RNH_2	0.5~2.0	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$	4.6~7.7
CH_3C	0.7~1.3	$\text{RCH}=\text{CR}_2$	5.0~6.0
HCCNR_2	1.0~1.8	$\text{HNC}=\text{O}$	5.5~8.5
$\text{CH}_3\text{CX}(\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH},$ $\text{OR}, \text{OAr}, \text{N}, \text{SH})$	1.0~2.0	ArH	6.0~9.5
RCH_2R	1.2~1.4	RHN	7.1~7.7
RCHR_2	1.5~1.8	苯	7.27
		HCOO	8.0~8.2
$\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$	1.6~1.9	ArHN	8.5~9.5
$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$	1.9~2.6	ArCHO	9.0~10.5
$\text{HC}\equiv\text{C}$	2.0~3.1	RCHO	9.4~12.0
CH_3Ar	2.1~2.5	RCOOH (二聚体,非极性溶剂)	9.7~13.2
CH_3S^-	2.1~2.8	ArOH (分子内氢键)	10.5~15.5
CH_3N	2.1~3.0	HO_3S^-	11.0~13.0
ArSH	2.8~4.0	RCOOH (monomer)	12.0
ROH	3.0~5.2	烯醇	15.0~16.0

表 6.6-1 为一些常见的基团质子的化学位移。不同的化学位移代表了不同化学环境下的不同类型的质子。它对分析谱图是一个非常重要的数据。例如,在乙酸苯酯中,亚甲基的氢在较低场吸收(δ 值 4.99),而甲基上的氢则在高场吸收(δ 值 1.96),这种状况的产生是由于电负性强的氧和苯环吸电子的结果,而苯环上的氢在更低场(δ 值 7.27)产生吸收,则是苯环 π 电子环流所引起的各向异性的结果。

6.6.1.3 峰面积

在核磁共振谱图中,每组峰的面积与产生这组信号的质子数目成正比。如果把各组信号的面积进行比较,就能确定各种类型质子的相对数目。近代的核磁共振仪可以将每个吸收峰的面积进行电子积分,并在谱图上记录下积分曲线。例如,乙酸苯酯谱图(见图

6.6-1)中积分曲线的总高度为 3.16、1.25 和 1.89cm 除以 0.63 后为 5、2 和 3 ,分别代表苯环上的 5 个氢、亚甲基上的 2 个氢和甲基上的 3 个氢。

6.6.1.4 自旋裂分

在溴乙烷的¹HNMR 谱图中(见图 6.6-2),亚甲基和甲基上的质子所产生的吸收峰都不是单峰,而是四重峰和三重峰。这是受邻近质子的自旋偶合而产生的谱线增多的结果。

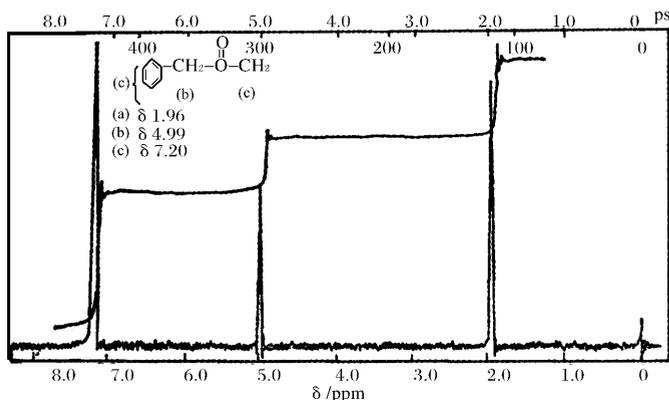


图 6.6-1 乙酸苄酯核磁共振谱图

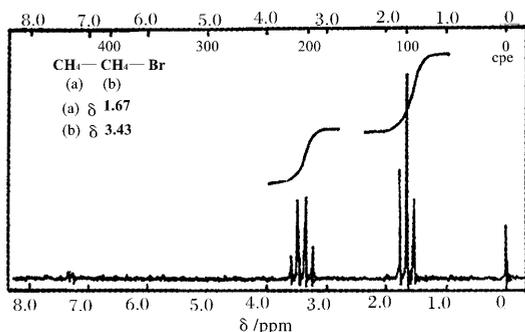


图 6.6-2 溴乙烷的核磁共振谱图

分子中位置相近的质子之间自旋的相互影响称为自旋-自旋偶合 (spin-spin coupling), 自旋偶合使核磁共振信号分裂为多重峰, 称为自旋-自旋裂分 (spin-spin splitting)。相邻两个峰之间的距离称为偶合常数, 以 J 表示, 其单位为赫 (Hz)。偶合常数的大小与核磁共振仪所用的频率无关。表现在谱图中质子分裂信号的峰数是有规律的, 当与某一个质子邻近的质子数为 n 时, 该质子核磁共振信号分裂为 $n+1$ 重峰, 其强度也随着裂分发生有规律的变化。当两个质子之间相隔三个共价键时, 自旋偶合最强。这种偶合称为三键偶合, 四键偶合在 60MHz 的核磁共振仪中一般检测不出来, 化学环境相同的

等性质子彼此之间也不产生自旋裂分。

6.6.1.5 偶合常数

偶合常数起源于邻近的两种氢核之间的干扰,偶合常数的大小决定于干扰程度,与外磁场强度无关。当用 60MHz 和 100MHz 的核磁共振仪来测定核磁共振谱时,偶合常数 J (以 Hz 表示)的数值不变,而用 Hz 表示的化学位移值则发生变化。偶合常数 J 有正值和负值,用数学方法处理可确定它的符号。当我们分析谱图时常用它们的绝对值。

偶合常数与化合物的结构有关,对于测定结构很有用。自旋-自旋偶合常发生在相隔三个键以下的两种不同类型的氢原子之间,所以偶合常数有 $J_{\text{偕}}(J_{\text{gem}})$ (相隔两个键)和 $J_{\text{邻}}(J_{\text{vic}})$ (相隔三个键的偶合)。

6.6.2 核磁共振光谱仪

按施加射频的方式,核磁共振仪可分为两类:连续波核磁共振仪和脉冲傅里叶变换核磁共振仪。

图 6.6-3 是扫场式核磁共振仪的主要组件示意图。

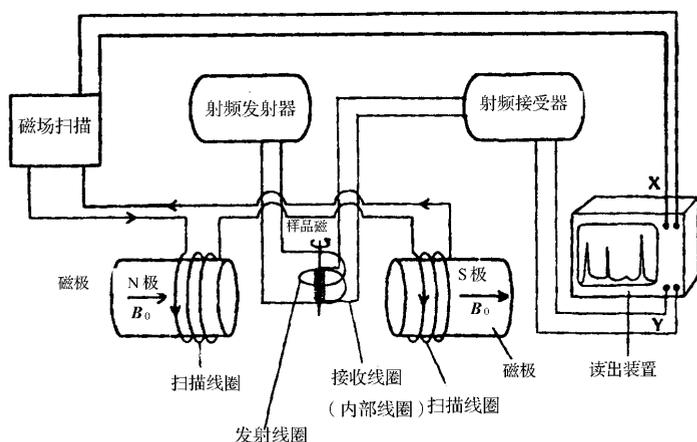


图 6.6-3 核磁共振波谱仪示意图

(扫描线圈上箭头的方向是流过线圈电流的方向)

样品被放在两磁极之间。如果是扫场仪器,扫描线圈一般是绕在两磁极上或装在两磁极之间,这样,流过扫描线圈电流产生的磁场就加在磁铁磁极的磁场上。改变电流的大小,通过样品的磁通密度也随之改变。磁场必须既稳定又均匀,因为谱峰的宽度取决于通过样品磁通密度的均匀性,因此,磁场必须是非常均匀的。被称为匀场线圈的辅助磁场线圈经常用于调节磁场三个轴向上的均匀性直至观察图谱峰宽达到最小。

用在核磁共振仪上的磁铁可以是永久磁铁、超导磁铁或是电磁铁。永久磁铁费用最低且操作容易,这些操作方法不能用于其他类型的磁铁上。永久磁铁的主要缺点是比较笨重。超导磁铁比较小巧并且达到的磁通密度比其他类型磁铁所能达到的更高。由于分

分辨率和化学位移(以赫兹为单位)随着磁通密度的增加而增加,超导磁铁用于要求高分辨的仪器上。峰面积同样是磁通密度的函数,通常峰面积正比于 $B_0^{3/2}$ 。超导磁铁的主要缺点是比较贵。电磁铁可以通过改变流过磁铁线圈电流的大小来改变磁通密度。电磁铁相对来说对温度变化不那么敏感,但对永久磁铁和超导磁铁,温度却必须很好地控制。

射频辐射从与磁场垂直的方向作用于样品上。图 6.6-3 中射频线圈是绕在管子上的,射频发射器里有一个半导体振荡器,其振荡频率可由晶体的共振频率或其他方法来控制。

射频信号由射频接收器检测出,接收器线圈一般也绕在管子上,有的仪器接收器和发射器共用同一线圈。从发射器来的辐射被样品吸收时,接收线圈检测出线圈里减少的电位。从射频接收器输出的信号用于驱动记录器或其他读出装置的 y 轴,扫描发生器则用于驱动读出装置的 x 轴。如果仪器用于记录多种元素的核(例如 ^1H 和 ^{13}C)的共振谱,那么每种核必须有各自的发射器和线圈。

要得到一个图谱,既可用保持射频不变而改变磁场强度的方法(扫场法),也可以用改变射频频率而保持磁通密度固定不变(扫频法)。尽管有许多仪器用扫场法,但对于化学位移进行高精度测量的仪器和为去偶实验设计的仪器一般都采用扫频法。假如用的是扫频法,仪器发射的射频能量就必须高度稳定。

6.6.3 实验方法

无粘性的液体样品,可用 TMS 作内标直接测定。粘性液体或固体必须溶解在适当的溶剂中,加入内标再行测定。

6.6.3.1 溶剂的选择

理想的溶剂应没有干扰的氢原子,无粘性、沸点低(便于回收样品),并且对样品有较大的溶解度而不与样品发生反应。

四氯化碳是不含质子的溶剂,它没有极性,是较好的溶剂。但是它对有些化合物的溶解度不够理想,故常用氘代氯仿(CDCl_3)作溶剂。由于氘的自旋量子数 $I = 1$,因而在测定 ^1H 核磁共振谱时不会给出干扰信号。但在氘代氯仿中,常存在微量氯仿,信号较小,一般影响不大,但必须注意以免混淆。除此以外,其他的溶剂经氘代后都可应用,但必须注意同位素 ^1H 的信号。

6.6.3.2 内标的选择

最常用的内标是四甲基硅烷(TMS)。它在样品溶液中的含量为 1% 到 4% (以体积计)。TMS 不溶于水,如果用重水作溶剂时则选用 2,2-二甲基-2-硅戊烷-5-磺酸钠(DSS)。

6.6.3.3 样品的制备

1. 将液体或固体样品溶于 0.5~1mL 溶剂中,理想的浓度是 20%。
2. 如果溶剂中事先未加入 TMS,则加入 1~2 滴 TMS。
3. 将溶解好的样品溶液(应清亮透明)放入标准的薄壁核磁共振样品管中,高度约为 5cm,并用塑料盖盖好,置核磁共振仪中进行核磁共振谱的描绘。

在大多数的情况下,由专职人员测定核磁共振谱。如果条件许可,学生可在教师指导

下熟悉所使用仪器的性能及操作方法,待教师确认你已掌握了操作方法后,方可独立进行核磁共振谱的测定。

6.6.4 核磁共振光谱法的应用

6.6.4.1 有机化合物结构解析

对于各种类型的有机化合物的核磁共振谱,很难以一种固定不变的规则来解析它们。有时为了从谱图中得到确切的信息,还需要做一些另外的实验,以提供补充信息。下述解析步骤便于初学者用来解析一般的谱图。

1. 将谱图中各类氢原子的化学位移 δ 值列表。根据氢原子的 δ 值判断它们是哪一种类型的氢原子。如果对于某组峰,不能判断它是来源于个别氢原子,或者是复杂的多重峰中的一部分时,我们可暂时将它作为一组氢原子,记录它们的化学位移范围。

2. 测量积分曲线的阶梯高度,以确定各类氢原子之间的比例。

3. 观察各组峰的裂分情况,单峰以 s(singlet)表示,双重峰以 d(doublet)表示,三重峰以 t(triplet)表示,四重峰以 q(quartet)表示,若不符合一级裂分 $n+1$ 规律,出现多重峰形式,以 m(multiplet)表示。

4. 测量峰间距离偶合常数 J ,根据 J 确定相互耦合的氢原子。

5. 根据上述信息可以确定是否存在烷基、烯基或芳基,以及它们相邻的情况。

6. 为了确定是否存在 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 或者 $-\text{SH}$,可以加入一滴重水(D_2O)振摇后再测定核磁共振谱。如果存在上述基团,在加重水后的核磁共振谱中,它们的信号消失。

6.6.4.2 定量分析

某类氢核共振吸收峰的峰面积与其对应的氢核数目成正比。定量分析的基本公式为:

$$A = A_0 \cdot n \cdot C$$

式中, A 为被测化合物的某类氢核的峰面积; A_0 为一个氢核的峰面积,可由标准物质求得; n 为 1mol 被测化合物中某类氢核的数目; C 为被测化合物的物质的量。常用的定量分析方法有校正曲线法、标准加入法和内标法。

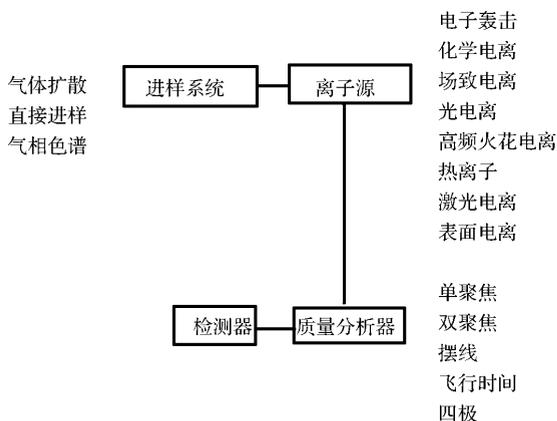
6.6.4.3 其他

利用核磁共振谱还可以进行动力学、配合物的结构测定及高聚物晶态-非晶态的比例等研究。

6.7 质谱分析

质谱分析是现代物理与化学领域内使用的一个极为重要的工具。早期的质谱仪器主要用于测定原子质量、同位素的相对丰度以及研究电子碰撞过程等物理领域。第二次世界大战期间,为了适应原子能工业和石油化学工业的需要,质谱法在化学分析中的应用受到了重视。以后由于出现了高性能的双聚焦质谱仪,这种仪器对复杂有机分子所得的谱图分辨率高,重现性好,因而成为测定有机化合物结构的一种重要手段。20世纪60年代末,色谱-质谱联用技术因分子分离器的出现而日趋完善,使气相色谱法的高效能分离混

合物的特点,与质谱法的高分辨率鉴定化合物的特点相结合,加上电子计算机的应用,这样就大大地提高了质谱仪器的效能,扩展了质谱法的工作领域。



6.7.1 基本原理与仪器

质谱分析的基本原理是很简单的:使所研究的混合物或单体形成离子 $M \rightarrow M^+$, 然后使形成的离子按质量,确切地讲按荷质比 m/z , 进行分离。因此质谱仪器必须具备下述几个部分:

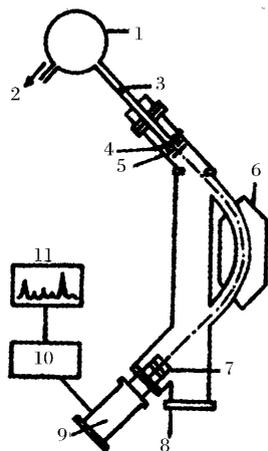
除此以外,仪器需要在高真空($10^{-4} \sim 10^{-6}$ Pa)下进行工作,因此尚有真空系统。现以扇形磁场单聚焦仪器为例,将质谱仪器各主要部分的作用原理讨论如下。图 6.7-1 为单聚焦质谱仪的示意图。

6.7.1.1 真空系统

质谱仪的离子源、质量分析器及检测器必须处于高真空状态(离子源的真空度应达 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ Pa,质量分析器应达 10^{-6} Pa),若真空度低,则会发生下列情况:

1. 大量氧会烧坏离子源的灯丝;
2. 会使本底增高,干扰质谱图;
3. 引起额外的离子-分子反应,改变裂解模型,使质谱解释复杂化;
4. 干扰离子源中电子束的正常调节;
5. 用作加速离子的高压会引起放电,等等。

通常用机械泵预抽真空,然后用扩散泵高效率并连续地抽气。



6.7-1 单聚焦质谱仪

1- 储样器; 2- 进样系统; 3- 漏孔; 4- 离子源; 5- 加速电极; 6- 磁场; 7- 离子检测器; 8- 接真空系统; 9- 前置放大器; 10- 放大器; 11- 记录器

6.7.1.2 进样系统

图 6.7-2 是一种进样系统的示意图。对于气体及沸点不高、易于挥发的液体,可以用图中上方的进样装置。贮样器的容量为 0.5L(玻璃或上釉不锈钢制),抽低真空(1Pa),并加热至 150℃,样品以微量注射器注入,在贮样器内立即气化为蒸气分子,然后由于压力陡度,通过漏孔以分子流形式渗透入高真空的离子源中。

对于高沸点的液体、固体,可以用探针杆直接进样。它是一直径为 6mm、长 25cm 的不锈钢杆,在其末端有一盛放试样的小黄金坩埚。调节加热温度,使试样气化为蒸气。此方法可将微克量级甚至更少试样送入电离室。探针杆中试样的温度可冷却至约 -100℃,或在数秒钟内加热到较高温度(如 300℃ 左右)。

对于有机化合物的分析,目前较多采用色谱-质谱联用(此章节后面有介绍),此时试样经色谱柱分离后,经分子分离器进入质谱仪的离子源。

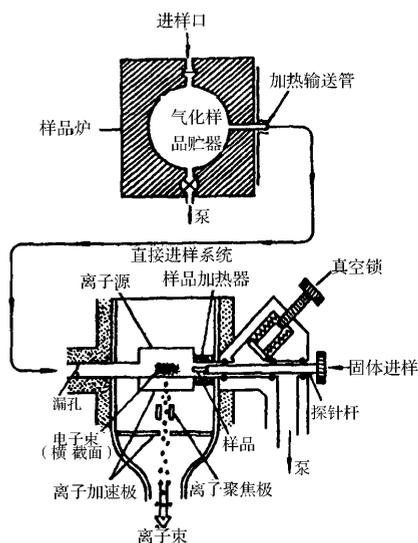


图 6.7-2 进样系统示意图

上图:用加热的贮样器及漏孔;

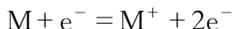
下图右方:用插入真空锁的试样探针杆

6.7.1.3 离子源

离子源是将分子转化成离子的装置。使分子电离的手段很多,常用的一种离子源是电子轰击离子源(EI),其构造原理如图 6.7-3 所示。

电子由直热式阴极 f (多用钨丝制成)发射,在电离室 a (正极)和阴极(负极)之间施加直流电压(5~80V),使电子得到加速而进入电离室中。当这些电子轰击电离室中的气

体(或蒸气)的原子或分子时,该原子或分子就失去电子成为正离子(分子离子):



分子离子继续受到电子的轰击,使一些化学键断裂,或引起重排,以瞬间速度裂解成多种碎片离子(正离子)。

T为电子捕集极,在T(正极)和电离室(负极)之间施加适当电位(例如45V),使多余的电子被T收集。G为栅极,用来控制进入电离室的电子流,也可在脉冲工作状态下切断和导通电子束。

在电离室(正极)和加速电极(负极)之间施加一个加速电压(800~8000V),使电离室中的正离子得到加速而进入质量分析器。

R为离子排斥极,在排斥极上施加正电压,于是正离子受到它的排斥作用而向前运动。除此之外,还有使正离子在运动中聚焦集中的电极等。总起来讲,离子源的作用是将试样分子或原子转化为正离子,并使正离子加速、聚焦为离子束,此离子束通过狭缝而进入质量分析器。

分析上另外一种常用的离子源是高频火花离子源(FD)。此种离子源是在试样电极和辅助电极间(相距约0.5mm)施加高频电压,在真空中发生火花放电而引起强热,继而使试样气化、电离而产生正离子。高频火花源对各种元素的气化效率和电离效率基本上相同,所以特别适用于无机试样的质谱分析。在一次分析中,可以把相对原子质量从7到

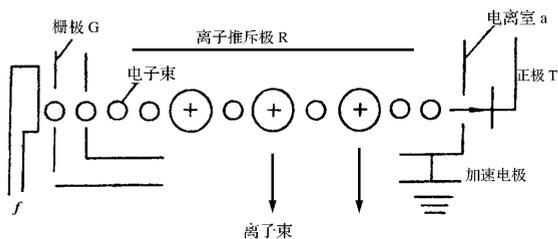


图 6.7-3 电子轰击离子源示意图

252 的全部元素记录

在一张照相干板上,所以可同时检定周期表中绝大部分元素。但由于高频火花离子源的能量太高,有机化合物将被裂解为过于简单的离子,故它不适用于有机化合物的质谱分析。另外,由于高频火花离子源产生的各种离子的能量很不一致,所以进入质量分析器的离子速度也将相差很大,因此要使用高分辨率的双聚焦质谱仪。

除上述两种离子源外,还有场致电离源、化学电离源、激光电离源等等。

6.7.1.4 质量分析器

质量分析器又称质量分离器,是将离子源中生成的各种正离子按质荷比大小分离的部件。质量分析器内主要为一电磁铁,自离子源发生的离子束在加速电极电场(800~8000V)的作用下,使质量为 m 的正离子获得一定的速度 v ,以直线方向(n)运动(图 6.7-4),其动能为:

$$zU = \frac{1}{2}mv^2 \quad (6.7-1)$$

式中 z 为离子电荷数, U 为加速电压。显然, 在一定的加速电压下, 离子的运动速度与质量 m 有关。

当此具有一定动能的正离子进入垂直于离子速度方向的均匀磁场(质量分析器)时, 正离子在磁场力(洛仑兹力)的作用下, 将改变运动方向(磁场不能改变离子的运动速度)作圆周运动。设离子作圆周运动的轨道半径(近似为磁场曲率半径)为 R , 则运动离心力 $\frac{mv^2}{R}$ 必然和磁场力 $Hzev$ 相等, 故

$$Hzev = \frac{mv^2}{R} \quad (6.7-2)$$

式中 H 为磁场强度。合并式(6.7-1)及(6.7-2), 可得

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 R^2}{2U} \quad (6.7-3)$$

式(6.7-3)称为质谱方程式, 是设计质谱仪器的主要依据。由此式可见, 离子在磁场内运动半径 R 与 m/z 、 H 、 U 有关。因此只有在一定的 U 及 H 的条件下, 某些具有一定质荷比 m/z 的正离子才能以运动半径为 R 的轨道到达检测器。

若 H 、 R 固定, m/z 正比于 $1/U$, 只要连续改变加速电压(电压扫描); 或 U 、 R 固定, m/z 正比于 H^2 , 连续改变 H (磁场扫描), 就可使具有不同 m/z 的离子顺序到达检测器发生信号而得到质谱图。

6.7.1.5 离子检测器

质谱仪器中所用的检测器有下述三种检测方法:

1. 直接电测法: 离子流直接为金属电极所接收(筒状或平板状金属电极检测器), 配合直流放大器或动态电容式静电计放大器, 可检测约 $10^{-9} \sim 10^{-15}$ A 电流, 时间常数为 1s 左右。由于时间常数较大, 它不适用于快速分析, 但测量的线性较好, 结构简单。

2. 二次效应电测法: 使离子引起二次效应, 产生二次电子或光子, 然后用相应的倍增管和电学方法记录离子流。静电式电子倍增器是应用最广的倍增器, 其结构如图 6.7-5 所示。当一定能量的正离子打击阴极(镀铜合金或其他材料)C 的表面时, 产生二次电子。然后用 D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 等二次电极使电子不断倍增(一个二次电子的数量倍增为 $10^4 \sim 10^6$ 个二次电子), 最后为阳极 A 所检测, 可测出 10^{-17} A 的微弱电流, 时间常数远小于 1s, 因而它适用于快速分析。多数电子倍增器是非线性的。因此在定量分析时要作相应的校正。

3. 照相记录法: 多数应用于高频火花源质谱仪中, 以检测微量固体组分。控制曝光时间, 有利于提高灵敏度。

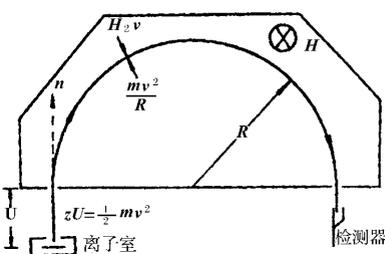


图 6.7-4 正离子在正交磁场中的运动

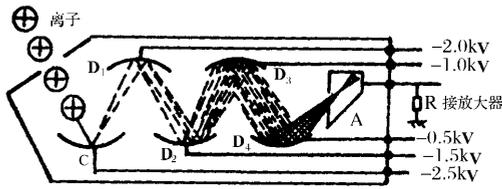


图 6.7-5 静电式电子倍增器

6.7.2 质谱定性分析及图谱解析

质谱图可提供有关分子结构的许多信息,因而定性能力强是质谱分析的重要特点。以下简要讨论质谱在这方面的主要作用。

6.7.2.1 相对分子质量(M)的测定

从分子离子峰可以准确地测定该物质的相对分子质量,这是质谱分析的独特优点,它比经典的相对分子质量测定方法(如冰点下降法、沸点上升法、渗透压力测定等)快而准确,且所需试样量少(一般 0.1mg)。关键是分子离子峰的判断,因为在质谱中最高质荷比的离子峰不一定是分子离子峰,这是由于存在同位素等原因,可能出现 $M+1$ 、 $M+2$ 峰;另一方面,若分子离子不稳定,有时甚至不出现分子离子峰。因此,在判断分子离子峰时应注意以下一些问题:

表 6.7-1 一些常见游离基和中性分子的质量数

质量数	游离基或中性分子	质量数	游离基或中性分子
15	$\cdot\text{CH}_3$	46	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, NO_2 , $(\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2=\text{CH}_2)$
17	$\cdot\text{OH}$	47	$\text{CH}_3\text{S}\cdot$
18	H_2O	48	CH_3SH
26	$\text{CH}=\text{CH}\cdot$, $\cdot\text{C}\equiv\text{N}$	49	$\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$
27	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$, $\text{HC}\equiv\text{N}$	54	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
28	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$, CO	55	$\cdot\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
29	$\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$, $\cdot\text{CHO}$	56	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
30	$\text{NH}_2\text{CH}_2\cdot$, CH_2O , NO	57	$\cdot\text{C}_4\text{H}_9$
31	$\cdot\text{OCH}_3$, $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3NH_2	59	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{OC}\cdot, \text{CH}_3\text{CONH}_2 \end{array}$
32	CH_3OH	60	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
33	$\text{HS}\cdot$, $(\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O})$	61	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}\cdot$
34	H_2S	62	$(\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_2=\text{CH}_2)$
35	$\text{Cl}\cdot$	64	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
36	HCl	68	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$
40	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	71	$\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$
41	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$	73	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}\cdot \end{array}$
43	$\cdot\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}\cdot$		
44	$\text{CH}_2=\text{CHOH}$, CO_2		
45	$\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$		

1. 分子离子稳定性的一般规律:分子离子的稳定性与分子结构有关。碳数较多,碳链较长(有例外)和有链分支的分子,分裂几率较高,其分子离子峰的稳定性低;具有 π 键的芳香族化合物和共轭链烯,分子离子稳定,分子离子峰大。分子离子稳定性的顺序为:

芳香环>共轭链烯>脂环化合物>直链的烷烃类>硫醇>酮>胺>酯>醚>分支较多的烷烃类>醇

2. 分子离子峰质量数的规律(N律):由C、H、O组成的有机化合物,分子离子峰的质量一定是偶数。而由C、H、O、N组成的化合物,含奇数个N,分子离子峰的质量是奇数;含偶数个N,分子离子峰的质量则是偶数。这一规律称为N律。凡不符合N律者,就不是分子离子峰。

3. 分子离子峰与邻近峰的质量差是否合理。如有不合理的碎片峰就不是分子离子峰。例如,分子离子不可能裂解出两个以上的氢原子和小于一个甲基的基团,故分子离子峰的左面,不可能出现比分子离子峰质量小3~14个质量单位的峰;若出现质量差15或18,这是由于裂解出 $\cdot\text{CH}_3$ 或一分子水,因此这些质量差都是合理的。表6.7-1列出从有机化合物中易于裂解出的游离基(附有黑点的)和中性分子的质量差,这对判断质量差是否合理和解析裂解过程有参考价值。

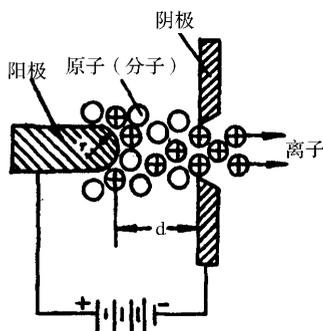
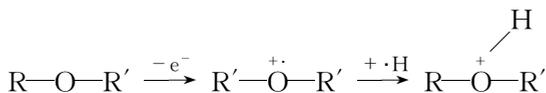
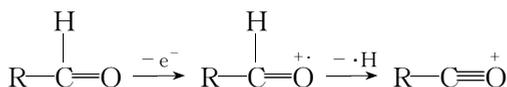


图 6.7-6 场致电离示意图

4. $M+1$ 峰:某些化合物(如醚、酯、胺、酰、胺等)形成的分子离子不稳定,分子离子峰很小,甚至不出现;但 $M+1$ 峰却相当大。这是由于分子离子在离子源中捕获一个H而形成的,例如:



5. $M-1$ 峰:有些化合物没有分子离子峰,但 $M-1$ 峰却较大,醛就是一个典型的例子,这是由于发生如下的裂解而形成的:



$M+2(152)$ 0.9%

试确定此化合物的分子式。

从 $(M+2)/M=0.9\%$ 可见,该化合物不含 S、Br 或 Cl。在 Beynon 的表中相对分子质量为 150 的分子式共 29 个,其中 $(M+1)/M$ 的百分比在 9~11% 的分子式有如下 7 个:

分子式	$M+1$	$M+2$
(1) $C_7H_{10}N_4$	9.25	0.38
(2) $C_8H_8NO_2$	9.23	0.78
(3) $C_8H_{10}N_2O$	9.61	0.61
(4) $C_8H_{12}N_3$	9.98	0.45
(5) $C_9H_{10}O_2$	9.96	0.84
(6) $C_9H_{12}NO$	10.34	0.68
(7) $C_9H_{14}N_2$	10.71	0.52

此化合物的相对分子质量是偶数,根据前述 N 律,可以排除上列第 2、4、6 三个式子,剩下四个分子式中, $M+1$ 与 9.9% 最接近的是第 5 式($C_9H_{10}O_2$),这个式子的 $M+2$ 也与 0.9 很接近,因此分子式应为 $C_9H_{10}O_2$ 。

6.7.2.3 根据裂解模型鉴定化合物和确定结构

各种化合物在一定能量的离子源中是按照一定的规律进行裂解而形成各种碎片离子的,因而表现一定的质谱图。所以根据裂解后形成的各种离子峰就可以鉴定物质的组成及结构。

例如有一未知物,经初步鉴定是一种酮,它的质谱图如图 6.7-8 所示。图中分子离子质荷比为 100,因而这个化合物的相对分子质量为 100。质荷比为 85 的碎片离子可以认为是由分子断裂 $\cdot CH_3$ (质量 15) 碎片后形成的。质荷比为 57 的碎片离子则可以认为是再断裂 CO (质量 28) 碎片后形成的。质荷比为 57 的碎片离子峰丰度很高,是标准峰,表示这个碎片离子很稳定,也表示这个碎片和分子的其余部分是比较容易断裂的。这个

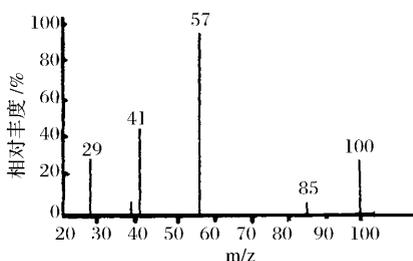
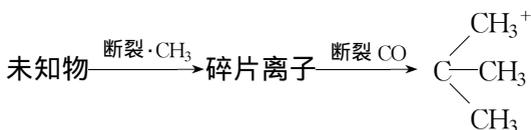


图 6.7-8 一种未知物的质谱图

碎片离子很可能是 $\begin{array}{c} \text{CH}_3^+ \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 。于是整个断裂过程可以表示如下:



因而这个未知酮的结构式很可能是 $\text{CH}_3\text{—CO—C}(\text{CH}_3)_3$ 。为了确证这个结构式,还

可以采用其他分析手段,例如红外光谱、核磁共振等进行验证。

图中质荷比为 41 和 29 的两个质谱峰,则可认为是 $[C(CH_3)_3]^+$ 碎片离子进一步重排和断裂后所生成的碎片离子峰,这些重排和断裂过程可表示如下:

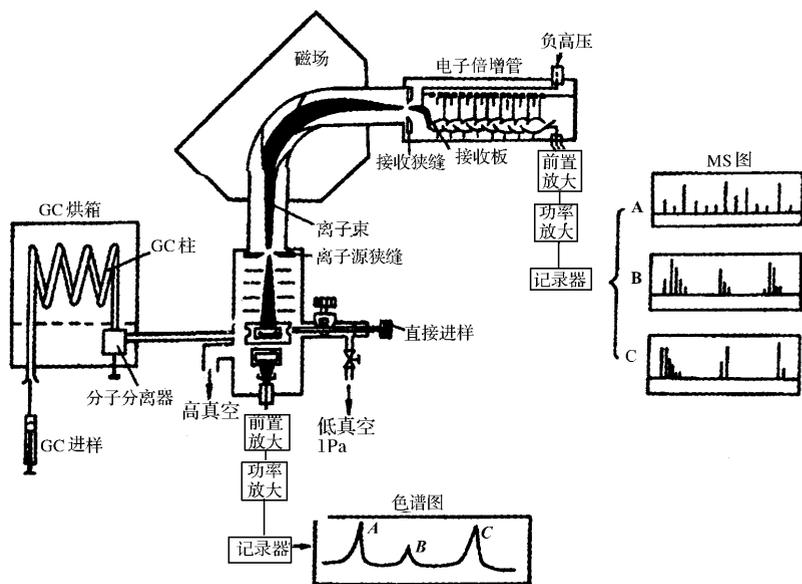
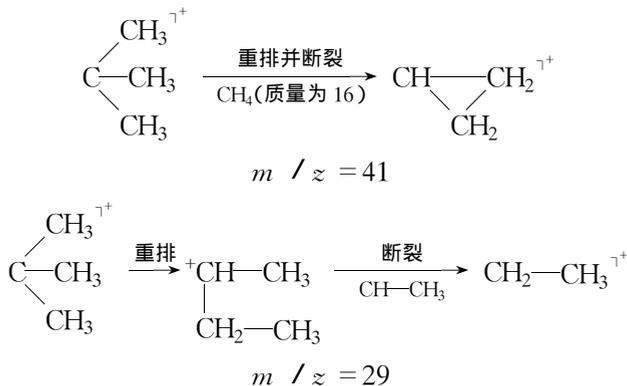


图 6.7-9 气相色谱-质谱联用示意图

6.7.3 气相色谱-质谱联用

如前所述,质谱法具有灵敏度高、定性能力强等特点,但进样要纯,才能发挥其特长,另一方面,进行定量分析又较复杂;气相色谱法则具有分离效率高、定量分析简便的特点,但定性能力却较差。因此这两种方法若能联用,可以相互取长补短,其优点是:

(1)气相色谱仪是质谱法的理想的“进样器”,试样经色谱分离后以纯物质形式进入质

谱仪,就可充分发挥质谱法的特长。

(2) 质谱仪是气相色谱法的理想的“检测器”,色谱法所用的检测器如氢焰电离检测器、热导池检测器、电子捕获检测器等都有局限性,而质谱仪能检出几乎全部化合物,灵敏度又很高。

所以,色谱-质谱联用技术既发挥了色谱法的高分离能力,又发挥了质谱法的高鉴别能力。这种技术适用于作多组分混合物中未知组分的定性鉴定;可以判断化合物的分子结构;可以准确地测定未知组分的相对分子质量;可以修正色谱分析的错误判断;可以鉴定出部分分离甚至未分离的色谱峰等等,因此日益受到重视,现在几乎全部先进的质谱仪器都具有进行联用的气相色谱仪,并配有电子计算机。

图 6.7-9 是一种色谱-质谱联用仪器的示意图。由色谱柱分离后的组分经分子分离器进入电离室,并在此被电子轰击而产生相应的正离子,其中部分被引入离子检测器,所得信号称为质谱总离子流。总离子流随时间的变化曲线就是相应的色谱流出曲线。另一部分正离子则引入质量分析器中进行质量分离并得到与色谱图相对应的各个流出部分的质谱图。

实现色谱-质谱联用的关键是界面装置(或称接口),色谱仪与质谱仪就是通过它联接起来的。因为通常色谱柱出口处于常压,而质谱仪则要求在高真空下工作,所以将这两者联接起来时存在着压力差和将载气与被分析组分分离的困难。使用分子分离器可以解决这个问题,它有两个作用:

- (1) 分离载气,使组分浓缩,从而提高灵敏度;
- (2) 起减压作用,使之适应质谱高真空要求。

分子分离器的种类很多,现讨论其中目前使用较多的一种喷嘴分离器(图 6.7-10)。由色谱柱出口流出的具有一定压强的气流,通过狭窄的喷嘴进入真空室时,在喷嘴出口端产生扩散作用,扩散速率与相对分子质量的平方根成反比,质量小的载气(在色谱-质谱联用仪中用氦为载气)大量扩散,被真空泵抽除;组分分子通常具有大得多的质量,因而扩散得慢,大部分按原来的运动方向前进,进入质谱仪部分,这样就达到分离载气、浓缩组分的目的。为了提高效率,可以采用双组喷嘴分离器。

在联用仪中一般用氦作载气,原因是:

(1) He 的电离电位 24.6eV,是气体中最高的(H_2 、 N_2 为 15.8eV),它难于电离,不会因气流不稳而影响色谱图的基线;

(2) He 的相对分子质量只有 4,易于与其他组分分子分离。另一方面,它的质谱峰很简单,主要在 $m/z = 4$ 处出现,不干扰后面的质谱峰。

色谱-质谱联用,还可以采用一种不分离载气的方法,这就是采用化学电离源(CI)作

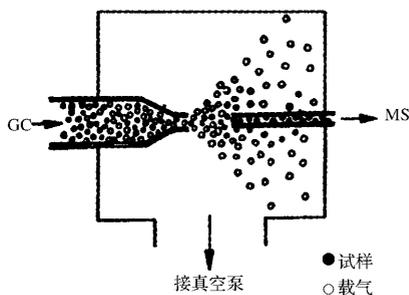


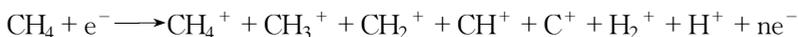
图 6.7-10 喷嘴分离器

为离子源。化学电离源的原理如下：

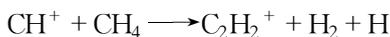
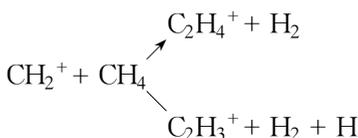
将试样蒸气引入含有大量过量的反应气体的电离室内，一般使用的反应气体有甲烷、丁烷、异丁烷、氩、 NH_3 、 CH_3NH_2 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 等等。试样浓度约为 1% ，反应气体压强为 150~250Pa。在此条件下用能量为 500eV 的电子轰击反应气体使之电离，被电离的反应气体再与试样分子发生离子分子反应形成准分子离子 QM^+ 。

以 CH_4 作反应气体为例，以 500eV 电子轰击时，反应气体发生下述反应：

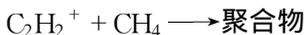
一级反应：



二级离子-分子反应：

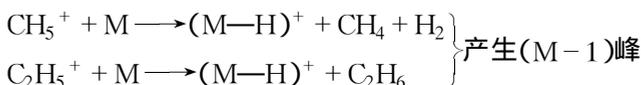
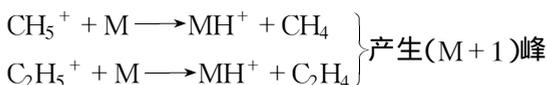


三级离子-分子反应：

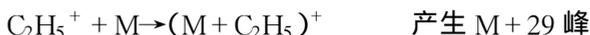


在上述反应中，主要的离子是 CH_5^+ (总量的 47%)， C_2H_5^+ (41%) 及 C_3H_5^+ (6%)。它们再与试样分子 M 发生下述离子分子反应：

(1) 质子的转移：



(2) 复合反应：



这样就形成了一系列准分子离子 QM^+ 而出现 $(M+1)^+$ 、 $(M-1)^+$ 、 $(M+17)^+$ 、 $(M+29)^+$ 等质谱峰。

化学电离源的优点是：

- (1) QM^+ 很稳定，故强度大，便于从 QM^+ 准确推断相对分子质量；
- (2) 碎片峰较少，质谱简单；
- (3) 灵敏度高；
- (4) 色谱-质谱联用时，可直接把载气作为反应气体。

对于毛细管柱气相色谱,由于载气流量较低,若质谱仪采用大功率差动泵抽真空系统,可将石英毛细管色谱柱直接插至离子源而实现联用。

6.7.4 实验方法

6.7.4.1 仪器检测前的准备

在确认仪器真空度和所有供电已达到规定的要求后,应按下列步骤对仪器进行检查。

1. 根据分析要求选择合适的离子源。当选用 CI 离子源时,要确定使用的反应气体。当选用 FAB 源(快原子轰击)时,可用氙气或氙气作为产生快离子的气体。

2. 确认离子源温度、发射电流、电子能量、加速电压及 GC、MS 各部件的温度、电压、流量等均已达到分析要求。

3. 确认检测器、记录仪及计算机数据系统工作正常。

4. 接口的检查 用标准口径重型毛细管柱进行 GC/MS 分析时,可直接将毛细管柱连接到质谱仪的离子源内。在进行 GC/MS 联用分析时,应选定合适的 GC 工作条件。根据分析目的选择合适的 GC 色谱柱,柱子应进行老化处理,载气应采用 99.95% 以上纯度的氦气。在进行 CI 源分析时,应选择适宜的反应气体,其纯度应优于 99.9%。

6.7.4.2 仪器性能的确认

仪器对给定的分析任务的适应程度,除参考指标外,更重要的是对仪器的现状作出正确的判断,若不符合应达到的要求,应预调整、校正使之达到规定指标要求。

1. 分辨率的调整

应按分析任务要求的质量范围和灵敏度来调整分辨率,通过离子源电子透镜以及有关部件的调整可改变分辨率。对磁式质谱仪,分辨率与灵敏度两项指标是相互矛盾的,若追求过高的分辨率会降低灵敏度,反之追求过高的灵敏度则会降低分辨率,因而应恰当协调两者的关系。

2. 质量标定

质量标定可通过校正物全氟三丁胺(PFTAB)、全氟煤油(PFK)、甘油、碘化铯等进行。

注 PFTAB、PFK 用于 EI 源,甘油或碘化铯用于 FAB 源。

3. 本底检查

只允许存在足够小的本底信号,若本底信号过大,对 GC 来说应对色谱柱进行老化或更换,或清洗进样器,对 MS 来说,应检查连接处的泄漏或清洗离子源甚至分析器。对本底水平的要求,取决于样品中某些待测组分的浓度。

4. 灵敏度的设置

仪器的灵敏度决定于待测样品量的要求,需达到待测样品最低浓度组分的水平,并且要有合乎要求的准确度,须考虑重现性、样品量及时间限制等因素。对于分析操作所希望的最高灵敏度,在分析方法中,与此有关的进样、离子源温度和电离电压的数据,必要时应作说明。一般检查仪器的灵敏度是否符合要求,可配制适当的试剂溶液,按绝对含量进样,测定质谱图的信噪比并与规定指标进行比较。

6.7.4.3 测定操作

1. 分析条件的设定

在设定分析条件时,应根据分析要求或规定进行以下操作:

确定离子源温度、电子能量、发射电流、电子倍增器电压等。确定计算机的采样方式(正常扫描、联动扫描、子离子扫描、母离子扫描、中性丢失扫描、选择离子检测、MIKES等)并进一步确定采样参数(如扫描质量范围、扫描速度等)。若使用 CI 源,要确定反应气体主流量、压力等。若使用 FAB 源或 SIMS 源,要确定气体的流量、压力、快离子束的能量,根据化合物的性质选择合适的底物。若使用铯枪要调节合适的电压和电流。若使用 FD 源,要选择已经老化活化处理的发射丝,选择涂布试样合适的溶剂,控制发射体的加热电流值和解吸电压。

2. GC 条件的选择

首先选定色谱柱,并充分老化,然后确定载气的流量、压力和分流比。设定 GC/MS 的接口温度。设定色谱柱温度,若采用程序升温,设定初始温度、升温速率、终止温度的持续时间。根据样品性质及接口的要求选择合适的条件。

3. 试样的测定

应尽量避免过量的溶剂、试样和空气进入质谱仪内。否则将会导致真空度下降和离子源污染。在满足检测灵敏度的要求下,应使用尽可能少的样品。固体或液体试样,采用直接进样方式时,可使用直接进样杆或直接解吸进样杆,直接将试样送入离子源。根据试样性质确定样品加热温度和加热速率。对极性、热不稳定和大分子的生化样品往往采用 FAB、FD 等方法。液体或气体混合物试样可由 GC 进样口导入。

4. 选择离子检测

为了提高仪器的检测灵敏度,可采用选择离子法记录一个或若干个特定质荷比的离子信息。

5. 精确质量测定

通常采用双聚焦磁质谱仪,并根据样品的要求选定足够的分辨率,对分子量小于 1000 的化合物,通常分辨率 R 设在 5000~10000 之间,同时测定已知精确质量的内标化合物(如 PFK、甘油、碘化铯等)和试样。

(1) 峰匹配法测定特定峰的精确质量 利用质量与加速电压成反比的关系,交替地切换加速电压,使特定未知质量峰与已知精确质量峰轮流出现在荧光屏上,精确调整加速电压的比值,使这两个匹配峰完全重合,即能测定特定峰的精确质量。

(2) 高分辨率测定全谱精确质量 利用内标化合物参考峰的精确质量,使未知试样峰在时间坐标的位置介于参考峰之间,用计算机内插法来测定全谱的精确质量。通常用全氟煤油作为参考物质。

6. 定性分析

确认分子离子 它通常是谱图中最高质量数峰,属奇电子离子,且给出合理的碎片丢失,并符合氮规则。分子离子峰在 FI 源条件下不出现时,可采用降低电离电压或其他软电离方式(如 CI 源、FAB 源、ED 源、SIMS 源)以获得分子量信息。

根据同位素丰度,判断某些杂离子的元素组成,若获得高分辨率精确质量测定的数

据,利用精确质量数据可直接计算获得元素组成,计算不饱和度。

对可能的结构判断,根据质谱仪所得到的重要低质量碎片离子、重要的特征离子、分子离子及由 MS/MS 法、联动扫描法、亚稳分析法所获得的母离子与子离子碎片离子的关系等,进行可能结构的推测。结合所有其他的信息和其他谱图、样品来源、化学分析等来进行结构判定。按推断的分子结构,对照标准谱图和类似化合物标准谱图,或者根据该推断对化合物断裂机理进一步作出确认。

7. 定量分析

(1)仪器的校准 用质谱法进行定量测定时,要准备标准样品(各待测成分的纯物质或检验用混合物),在一定的条件下测定其质谱,并整理得到数据,在进行标准样品的测定前或测定后,要测定仪器校准样品及本底质谱。标准样品或检验用混合物的质谱,原则上在样品分析前后都要进行测定。但在日常分析中,可以只测仪器校准样品,以校正测定灵敏度。

(2)样品的测定 按测定标准样品同样的试验条件,测定仪器校准样品、待测的未知样品及本底的质谱。当一般方法的灵敏度达不到要求时,采用多离子检测定量法,使用标准样品或加入内标样品,测量选择离子的强度,或用 GC/MS 总离子流曲线,选定对应的峰强度,作出校准曲线,再测未知样品。由校准曲线求出待测成分的含量。

6.7.4.4 仪器测定后的检查

试样测定结束后,仪器应再采集一张质量校正表对仪器性能进行检查,以检查仪器的可靠性。若不符合要求,应重新进行仪器的校准和样品的测定。

6.7.4.5 安全注意事项

有机质谱分析法涉及到仪器中的高电压、有机溶剂及高压钢瓶和易燃气体,实验时应严格执行有关的安全规则。

温度与湿度应符合仪器规定要求,温度应在 20~25℃ 左右,相对湿度通常应小于 70%。

避免振动和阳光直接照射。工作环境中避免高浓度有机溶剂蒸气或腐蚀性气体。电源应符合规定,包括电压、功率、频率等,应配备稳压抗干扰电源,仪器的接地电阻也应小于 3Ω。避免各种强磁场、高频电场的干扰。冷却水的水压、流量、水温、纯度必须符合要求。真空系统工作状态好,真空度应符合要求。

6.8 X-衍射分析法

X-射线是 1895 年德国物理学家伦琴(W. C. Rortgen)在研究阴极射线时发现的。其波长范围为 0.001~10nm,分析中常用的 X-射线波长位于 0.05~0.25nm。在分析上使用 X-射线的主要技术有吸收、发射、荧光衍射、电子探针和电子显微镜。下面仅介绍荧光及衍射技术。

6.8.1 基本原理

6.8.1.1 X-衍射谱线

X-射线通过使用电子或质子等高能粒子或 X-射线光子轰击物质而产生。若原子受到电子或质子的轰击,则一个电子将从原子的一个内层上被击出,该空位将立即为从较高能量电子层上来的一个电子所充填,结果在此较高能量电子层上又形成一个空位,它又为从能量更高的电子层上来的一个电子所充填,这样,通过一系列的跃迁(L→K, M→L, N→M),使每个新产生的空位被充填,直至受激发的原子返回其基态为止。如果 K 层的电子被逐出,则发生的 X-射线波长最短,称 K 系射线。若 L 层电子被逐出,则发生的射线称 L 射线。

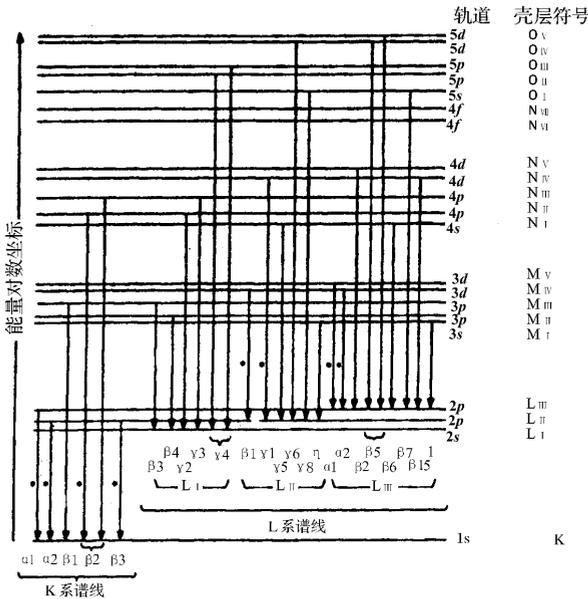


图 6.8-1 铀 X-射线能级跃迁图

每次电子跃迁(除无辐射跃迁外)都导致发射特征 X-射线光谱线,其能量为与跃迁有关的两个电子的结合能之差,受量子力学规律的制约,只有某些电子跃迁是允许的。允许跃迁的量子力学选律是 $\Delta L = \pm 1$,也就是说,允许跃迁所对应的轨道是 s 到 p, p 到 s 或 d, d 到 p 或 f 等。电子由 L 层进入 K 层,得到 K_{β} 射线;电子由 M 层进入到 L 层,则得到 L_{α} 射线等。X-射线谱线的能量或波长是定性分析的基础,它们以 $NiK_{\alpha 1}$ 、 $FeK_{\beta 2}$ 、 $SnL_{\alpha 2}$ 和 $UM_{\alpha 1}$ 之类的符号来表示,其中 Ni、Fe、Sn 和 U 代表化学元素,K、L、M 等分别表示最先从 K、L、M 层失去电子后产生的光谱线,系列中的特定谱线以希腊字母 α 、 β 等(代表与跃迁有关的外层电子所在的亚层壳层)加数字下标表示,数字下标表示某一特定系列中每根谱

线的相对强度,例如 $K_{\alpha 1}$ 比 $K_{\alpha 2}$ 强度大。另外由于可能发生的内层跃迁的数目有限,所以 X-射线光谱比因失去价电子或价电子的跃迁而产生的复杂光谱要简单;此外,X-射线的强度和波长基本上与被激发元素的化学和物理状态无关。

由铀发射的 X-衍射线的能级图见图 6.8-1。

6.8.1.2 X-射线管

X-射线通常是在局部抽真空的 X-射线管中,用电子束轰击适当的元素而产生的。电子的产生,可以通过 X-射线管中气体正离子轰击阴极的方法,也可以通过加热灯丝的热阴极发射的方法。最新式管子均使用加热灯丝的方法产生电子束。每秒钟发射电子的数目(电子束电流)是通过调节灯丝温度来控制的。

发射出的电子在灯丝与阳极之间的高电位差作用下朝着靶加速运动。电子射到靶之前所具有的动能,可以通过改变靶与灯丝之间的电压进行控制。

X-射线管靶的设计有固定式和可拆卸式两种。具有可拆卸式靶的 X-射线管,总是用在本身就是待分析的样品或者用来滤过不同波长的单色的 X-射线。通过改变靶材就能够获得不同的发射线。装有固定式靶的 X-射线管是永久密封的。带有可拆卸式靶的 X-射线管需要使用扩散真空泵和机械旋转泵连续不断地抽真空。而带有固定式靶的 X-射线管,因为是在真空下永久密封的,所以不需要真空泵。通常,X-射线管的靶必须用水冷却,因为 99% 以上的入射电子的动能在靶上转化为热能,只有不到 1% 的动能转变为 X-射线光子。如果不用水冷却,靶将熔化。图 6.8-2 是一种类型的 X-射线管。

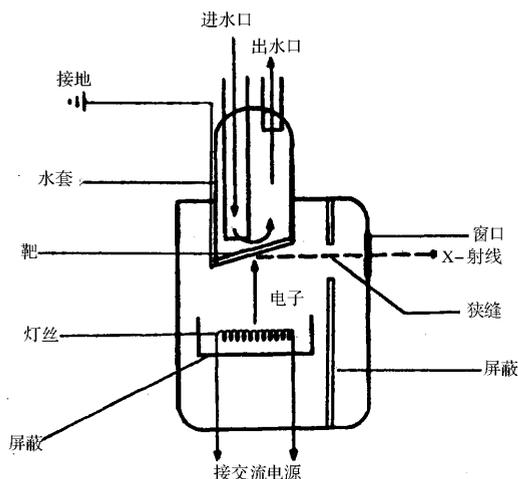


图 6.8-2 一种 X-射线管的示意图

当电子束撞击靶时,电子或将靶材的一个内层电子打出或是由于与靶中一些原子相互作用而失去部分或全部动能。在第一种情况下,电子转移足够的能量给原子,打出一个电子,从而形成了具有一个内层空穴的离子。随着一个外层电子跃迁到空穴,就发射出一条具有特征频率的 X-射线。

在第二种情况下,电子转移的能量不足以产生离子化,然而,内层电子激发到价层是可能的。对价层轨道,总括称之为价带。因为价层轨道之间的能量差相对于产生 X-射线辐射相关联的能级差是小的,所以,价带中的电子从邻近能级轨道跃入空的内层所发射的 X-射线全部为宽带光谱。发射的连续光谱的宽度等于靶中价带的宽度。

发射的 X-射线的能量与入射电子和靶相互作用时所损失的动能相等。由于入射电子与靶中若干原子的连续碰撞而逐渐失去它的能量,所以,发射的 X-射线可具有等于或小于电子原有动能的任何能量。因此,靶发射的 X-射线是连续光谱,从靶中驱逐电子而产生的特征线光谱重叠在发射的连续光谱上。连续光谱称为连续辐射或韧致辐射。

当入射电子的能量足够将靶原子离子化时,内层电子被打出,X-射线管能够发射线光谱。如果入射电子的动能足够打出一个内层电子,那么,紧接着外层电子跃入空穴并同时发射一条 X-射线。入射电子的能量可以用灯丝和靶之间的加速电位来测量。如果加速电位不足以引起靶中原子内层的电子发射,那么,仅仅发射连续光谱。在较高的加速电位下,靶元素的特征线光谱便叠加在韧致辐射上。X-射线管通常是在加速电位为 10~100kV 之间的条件下工作。

由 X-射线吸收所产生的荧光是单色的。作为光源用的 X-射线管,所使用的靶金属常具有相当大的原子序数,还应具有良好的导热率和高熔点。大的原子序数可保证得到一个强的发射连续谱,高的导热率可以防止靶过热。可用来做靶的元素有 Ag、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Ni、Pt、Rh、W 和 Y,通常优先选用钨。含有其他元素的管子不能像在使用钨靶的管子那样高的功率下使用。只有当希望得到那些元素所发射的特征线,或当钨线影响分析时才使用其他元素作靶材。分析原子序数小于 22(Ti)的元素时,选用铬靶管子,因为铬发射的特征线光谱含有高强度线,可以有效地激发像铝和氯等一些低原子序数的元素。阳极的原子序数越高,所得到 X-射线能量越大,波长越短,穿透能力就越强,这就是通常所说的硬 X-射线。通常人体透视就属这种。硬 X-射线不易为生物组织所吸收,因此对人体的破坏性较软 X-射线小得多。用做 X-衍射分析的 X-射线要较医用的 X-射线软。

6.8.2 X-射线荧光化学分析法

1923 年赫维西提出了应用 X-射线荧光光谱的定量分析法,但由于受到当时探测技术水平的限制,该法并未得到实际应用。直到 40 年代后期,随着 X-射线管与分光计的改进,特别是物理探测技术的发展,X-射线荧光分析才开始进入蓬勃发展的时期,成为一种极为重要的分析手段。

X-射线荧光分析之所以获得迅速发展,是与其本身所具有的许多优点分不开的。这些优点是:

(1) X-射线荧光光谱来自原子内层电子的跃迁,谱线简单,谱线干扰少。除轻元素外,它基本上不受化学键的影响,基体吸收与元素之间激发效应易于校正。

(2) 与原级 X-射线发射法相比,不存在连续光谱,分析灵敏度显著提高,一般检出限为 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,用好的仪器许多元素检出限可以达到 $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 强度测量再现性好。

(4) 分析元素范围广,从原子序数为 3 的 Li 到超铀元素都可以分析。分析元素浓度范围,从常量组分到痕量杂质都能进行测定。

(5) 样品在激发过程中不受破坏,便于进行无损分析。

(6) 易于实现仪器自动化,分析快速、准确,但设备价格较贵。

6.8.2.1 X-射线荧光的产生

当能量高于原子内层电子结合能的高能 X-射线光子与原子发生碰撞时,就驱逐一个内层电子而出现一个空位,使整个原子体系处于不稳定的激发态。激发态原子寿命约为 $10^{-12} \sim 10^{-14} \text{s}$,将自发地由能量高的状态跃迁到能量低的状态,这个过程称为弛豫过程。弛豫过程既可以是非辐射跃迁,亦可以是辐射跃迁。当较外层电子跃入空位时,所释放的能量随即在原子内部被吸收而逐出较外层的另一个次级光电子,此称为次级光电效应或无辐射跃迁。所逐出的次级光电子,称为俄歇电子,它的能量是特征的,与入射辐射的能量无关。当较外层电子跃入内层空位所释放的能量不在原子内被吸收,而以辐射形式放出时,便产生 X-射线荧光,其能量等于两能级之间的能量差。X-射线荧光产生的机理与特征 X-射线相同,电子跃迁遵守选择定则,角量子数相差 ± 1 的电子跃迁都是允许的。图 6.8-3 给出了 X-射线荧光和俄歇电子产生过程示意图。

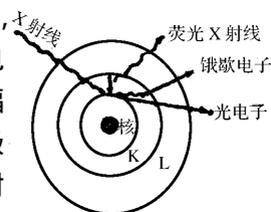


图 6.8-3

荧光 X-射线及俄歇电子产生过程示意图

6.8.2.2 X-射线荧光的测量

X-射线荧光在 X-射线荧光光谱仪上进行测量。根据 X-分光原理,可将 X-射线荧光光谱仪分为两类:波长色散型和能量色散型。目前仍以波长色散型仪器较为常用。

波长色散型仪器由 X-光管激发源、试样室、晶体分光器、探测器和计数系统等部分组成。能量色散型仪器与波长色散型仪器的差别在于用半导体探测器和多道脉冲分析器代替晶体分光器和普通的探测器。图 6.8-4 为这两类 X-射线荧光光谱仪的工作原理图。

X-光管激发源用来产生一次 X-射线,作为激发 X-射线荧光的辐射源。一次 X-射线的波长稍短于受激元素吸收限波长 λ_{\min} 时,才能有效地激发出 X-射线荧光。一次 X-射线激发波长越接近受激元素吸收限波长,激发效率越高。X-射线管的靶材和管工作电压决定了一次 X-射线中能激发 X-射线荧光的那一部分的强度。受激元素吸收限波长(λ_{\min})由下式决定

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{12400}{U}$$

式中 U 是管工作电压(V), h 是普朗克常数($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$), c 是光速($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), e 是电子电荷(C), λ_{\min} 单位为 \AA 。上式可用来指导正确选择管工作电压。

除了用 X-射线为激发源外,还可用放射性同位素 ${}_{26}\text{Fe}^{56}$ 、 ${}_{27}\text{Co}^{57}$ 、 ${}_{48}\text{Cd}^{109}$ 、 ${}_{95}\text{Am}^{241}$ 以及质子作为激发源。

晶体分光器是利用晶体衍射现象使不同波长的 X-射线分开,以便从中分出被测元

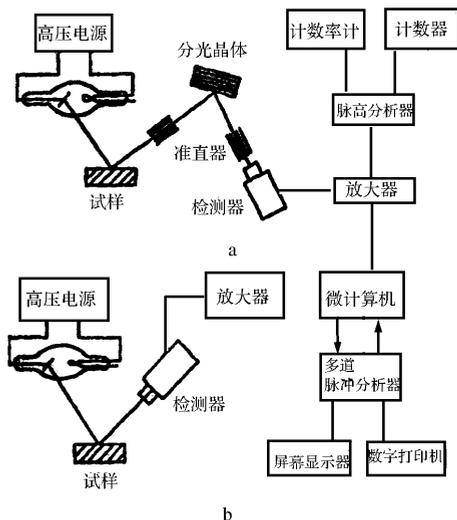


图 6.8-4 波长色散谱仪(a)和能量色散型谱仪(b)原理图

素的特征 X-射线。根据分光晶体是平面晶体还是弯曲晶体,晶体分光器可分为平行光束法分光器和聚焦光束法分光器。前者应用较为普遍。

检测 X-射线的探测器,常用的有比例计数器、闪烁计数器和半导体探测器。

计数系统的作用是将探测器的脉冲信号进一步放大,然后进行计数率测定。

能量色散型仪器是将半导体探测器检测到的一系列幅度与 X-射线光子能量成正比的脉冲,经放大器放大后送到多道脉冲分析器,后者按脉冲幅度的大小分别统计脉冲数。脉冲幅度以 X-射线光子能量标度,于是便可以得到计数率随 X-射线光子能量的分布曲线,即能谱图。

6.8.2.3 X 射线荧光定性分析

X-射线荧光定性分析的基础是莫斯莱定律。莫斯莱定律的数学表示式为:

$$\lambda = K(Z - S)^2$$

式中 K 和 S 是常数。因此,只要测得 X-射线荧光的波长 λ ,就可以知道原子序 Z,从而可以确定被测元素的种类。

在进行定性分析时,首先根据被测元素选择合适的分光晶体,在荧光光谱仪上画出 X-射线荧光光谱图。根据所用晶体晶面距 d 和谱峰位置 2θ ,用晶体衍射布拉格公式就可以找到谱峰的特征 X-射线荧光波长 λ 。布拉格公式的数学表示式为

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

式中 d 是晶面间距, n 是整数, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 等, θ 是入射线和衍射面之间的夹角,称为布拉格角, λ 是特征 X-射线荧光波长。

6.8.2.4 X 射线荧光定量分析

当入射的 X-射线强度、入射角、检测角、照射面积等固定时, X-射线荧光强度与被

测元素含量成正比,这是进行定量分析的基础。

1. 标准曲线法

配制一套标准样品,其主要成分要与被测试样相匹配。在合适的条件下测定分析线强度或相对于某一标样的相对强度,建立标准曲线。在同样的条件下测定未知试样分析线的强度或相对强度,由标准曲线上求得未知试样的含量。

当组成变化范围较大时,联合质量衰减系数(所谓联合质量衰减系数是指样品中各元素的质量衰减系数与该元素质量的乘积之和)变化大,影响分析线强度与浓度之间的线性关系,这时可采用稀释法,使稀释剂在联合质量衰减系数中占 95% 或更高一些,以维持联合质量衰减系数的稳定。稀释剂可以是大量的轻元素,也可以使用重吸收剂。对稀释剂的要求是:稀释剂不对分析元素产生激发效应和谱线干扰;不使分析线强度有太大的衰减;稀释剂用量足以使各个试样的联合质量衰减系数维持在一个稳定的水平上,在固体粉末法中,使样品的不均匀性误差减至最小。

2. 增量法

取几份相同量的被测试样,除一份试样外,在其余各份试样中分别加入已知不同量的被测组分,然后在相同条件下分别测定各份试样分析线强度。以加入量为横坐标,分析线强度为纵坐标建立工作曲线。当被测组分含量小于 10% 时,工作曲线近似为一直线。将直线外推与横坐标相交,交点至坐标系原点的距离所对应的含量值,即为被测组分的含量。

使用增量法时,必须扣除背景,否则会使测定结果偏高。增量法很适合于样品数量少,而组分复杂的试样分析。

3. 内标法

在试样中加入一已知量标准元素 S ,其谱线波长与分析元素的分析线的波长相近。所加入的标准元素,称为内标元素,所选用内标元素的谱线,称为内标线。内标线和分析线的强度分别为 I_S 和 I_A ,内标元素和分析元素的含量分别为 c_S 和 c_A ,则有:

$$\frac{c_A}{c_S} = k \frac{I_A}{I_S}$$

式中 k 为换算系数。因 c_S 是固定的,于是可以建立 I_A/I_S 对 c_A 的工作曲线。利用换算系数 k 或工作曲线可以求出试样中分析元素的含量 c_A 。

对内标元素的基本要求是:内标元素不能引起新的吸收和激发效应以及谱线干扰;对原子序为 Z 的分析元素,所选内标元素以 $Z \pm 1$ 或 $Z \pm 2$ 为最有利;所加入的内标元素必须与试样混合均匀,且分析元素含量不高于 25%;内标线与分析线的波长必须接近。

6.8.3 X-射线衍射

X-射线衍射用于测定晶体中原子间的距离,用原子间距离推断晶体结构。除了用于确定结构以外,X-射线衍射还能用于定性和定量分析。这是因为每一种晶体的X-射线衍射图样都是独一无二的,因此,如果一个未知试样的图样与一个鉴别试样的图样正好一样时,就可以认定它们是同一种物质。另外,也可用衍射数据(图谱强度)作混合物中晶体化合物的定量测定,此法可提供给我们用其他手段难以或不可能得到的数据。例如,石

墨和碳混合物中石墨的百分含量。

6.8.3.1 布拉格方程

当 X-射线束以某种角度 θ 打在一晶体表面上时,其中一部分将被晶体表面的原子层所散射。光束的未散射部分穿透到第二原子层,在那里又再一次发生部分散射。剩下的再进到第三层。此种由有规则地间隔着的晶体中心所产生的散射的累积效应就是与可见辐射被反射光栅的衍射颇为相似的光束的衍射。产生衍射的必要条件是:(1)相邻原子层间的间隔必须大体上与辐射的波长相同;(2)散射中心的空间分布必须非常有规则。

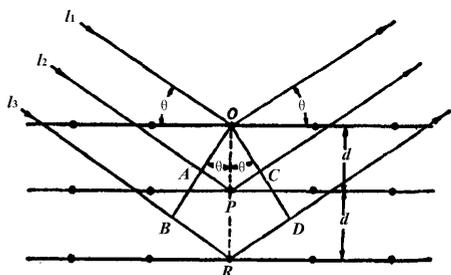


图 6.8-5 晶体对 X-射线的衍射

W. L. Bragg 对晶体的 X-射线衍射的处理如图 6.8-5 所示。图中 X-射线束以角 θ 射到晶体表面上,由于辐射与位于 O、P 和 R 处的原子相互作用而发生了散射。如果距离

$$AP + PC = n\lambda$$

其中 n 为整数时,散射辐射的相位将在 OCD 处相同,因此,看起来就象晶体反射了 X 辐射。但容易看出

$$AP = PC = d \sin \theta$$

式中 d 是晶体的晶面间距。因此,我们可以将角 θ 方向的光束发生相长干涉的条件写成

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

该方程式做 Bragg 方程式,它是一个具有根本重要性的方程式。值得注意的是,只有入射角满足下列条件时,X-射线才能被晶体所反射,即

$$\sin \theta = n\lambda / 2d$$

在其他所有角度则都将发生干涉。

6.8.3.2 X-射线衍射仪

X-射线衍射仪如图 6.8-6 所示。

X-射线衍射仪通常由 X-射线发生器、试样衍射测角器(立式或卧式)、探测设备及记录系统、控制和数据处理系统四部分组成。试样可以为单晶、多晶粉末、液体、熔体和非晶态固体。入射的 X-射线经索拉狭缝(由一组相互平行的金属片组成,相邻两薄片的间隙在 0.5mm 以下,薄片的厚度约为 0.05mm,其作用是限制 X-射线垂直发散),发散狭缝(其作用是限制 X-射线水平发散)后,射到试样上。产生衍射线光束后,经过同在一个

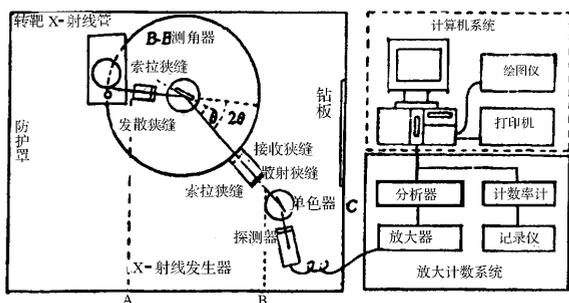


图 6.8-6 X-射线衍射仪构成示意图

运载器上的接收狭缝、索拉狭缝、散射狭缝进入探测器中。在 X-衍射仪测试样品时,样品每转动 θ 角度时,运载器同时转动 2θ 角度。

X-射线衍射器的探测器,其作用是将衍射线的强度转化为直流电信号,经过一系列的电路将信号传入记录仪,记录出衍射线的谱图。

6.8.3.3 X-射线衍射图谱测定方法

X-射线衍射图谱测定常用的方法是粉末法和单晶法。

1. 粉末法

如果样品是由很多很细的晶体构成的集合体而未形成单晶,则采用粉末法。样品先研成细而均匀的粉末(200~300目),这样大量的小晶体就会有各种可能的取向。因此,当 X-射线通过粉末时,可有相当数量晶体颗粒的取向能满足从每一个可能的晶面间隔发出反射的布拉格条件。样品可装在薄壁玻璃或玻璃纸作的毛细管中,或将样品用一种适当的非金属粘合剂混合,制成适当的形状放入光路。

由粉末衍射图样鉴定某一物质的根据是各谱线的位置(以 θ 或 2θ 表示)及其相对强度。衍射角 θ 的大小取决于某一组特定晶面的晶面间隔。根据布拉格方程式,由已知波长辐射源和所测定的角度很容易计算出此间距 d ,谱线的强度则与存在于各组晶面内的原子反射中心的种类和数目有关。

2. 单晶法

如果样品能制成单晶,则可将样品直接放入样品台,使用四圆 X-衍射。测定时,让样品围绕某一对称轴旋转,测定后,再使晶体围绕另外的轴旋转测定,整个装置可以为衍射晶体提供四个旋转自由度,为检测器提供两个旋转自由度。晶体和计数器的各种角度是以程序化信息为基础而设定的。测量的是衍射强度对角度的函数。

单晶衍射技术是以单晶作为研究对象,它比多晶粉末法所得物质结构信息更多,更可靠。目前测定单晶结构主要利用四圆衍射仪,它是由 X-射线发生器、四圆测角仪(样品台)和检测器所组成。它与多晶 X-射线衍射仪的主要区别是其样品台能在四个圆的方向运动,使晶体旋转,能使探测器收集到晶体全部反射数据。根据四圆衍射仪收集到的大量衍射线的衍射方向和衍射强度数据,通过计算机的晶体结构分析程序对这些数据进行处理计算,并显示出结构图象来,从图上能清楚地看出组成分子的原子种类、个数及相对

位置(空间结构),同时还能给出晶体中原子之间的键长、键角等重要的结构化学数据。

单晶 X-射线衍射技术普及很快,是最受化学家、生物学家青睐的一种晶体结构解析技术。目前,在世界上每发表一个多原子的天然的或人工合成的新化合物,除利用红外、核磁、质谱、紫外、热分析等表征其结构外,还一定要给出它的单晶 X-衍射报告,才能定出其最终结构,以增加所表征的结构的可信度。

6.8.3.4 X-射线衍射的应用

X-射线衍射主要用于化合物晶体的结构分析、物相分析和定量分析,还可以用于测定粒子半径(共价半径、离子半径、范德华半径)、高聚物的结晶度、固体催化剂的粒子大小及用于非晶体物质的结构分析。下面简要介绍固体结构分析和物相分析。

1. 粉末法结构分析

用粉末法研究结构,样品不必是单晶,故适用范围广。但粉末法衍射图不容易指标化,衍射点重叠多,因而有不少局限性。只有比较简单的化合物才可由粉末衍射图推出晶体结构。对于难以得到单晶的化合物,多晶衍射法是测定晶体结构的重要方法和补充手段。下面以简单的 NaCl 为例说明粉末法测定结构的方法。

(1) 确定晶系及其衍射指标规律

由 NaCl 晶体的外形和使用其他方法可以确定 NaCl 属于立方晶系。对于立方晶系,由布拉格方程可推出如下关系式

$$\sin^2\theta_{hkl} = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2(h^2 + k^2 + l^2)$$

立方晶系有三种空间点阵形式,即简单立方、立方体心、立方面心三种。根据系统消光规则,简单立方点阵 P 的衍射中无消光,立方体心点阵 I 的衍射中 $h+k+l$ 为奇数时系统消光,立方面心点阵 F 的衍射指标奇偶混杂时有系统消光,由此可得表 6.8-1。

表 6.8-1 立方点阵的衍射指标规律

$h^2 + k^2 + l^2$	P	I	F	$h^2 + k^2 + l^2$	P	I	F
1	100			14	321	321	
2	110	110		15			
3	111		111	16	400	400	400
4	200	200	200	17	410、322		
5	210			18	411、330	411	
6	211	211		19	331		331
7				20	420	420	420
8	220	220	220	21	421		
9	300、221			22	332	332	
10	310	310		23			
11	311		311	24	422	422	422
12	222	222	222	25	500、430		
13	320			...			

(2) 点阵形式的确定

在以铜靶的 K_α 辐射($\lambda = 0.154\text{nm}$)作为单色光源,在直径 $2R = 57.3\text{mm}$ 照相机上

摄取粉末图。见图 6.8-7 和 6.8-8。按 $\theta=L$ 可量出 θ 角,列于表 6.8-2 第一列中,由所得的 θ 算出 $\sin^2\theta$,列于表第二列。由 $\sin^2\theta$ 除以 0.01875,可得 $\sin^2\theta$ 的比例是 3:4:8:11:12:16:19:20:24……得表中第三列。与表 6.8-1 对照,可以断定 NaCl 属于面心立方点阵 F 。

(3) 粉末线的指标化

由上已知 NaCl 为面心立方点阵,则由表 6.8-1 对照可知第一条粉末线是(111)衍射,第二条粉末线为(200)衍射……数据列在表 6.8-2 第六列。这种确定衍射图中衍射指标的步骤叫指标化。

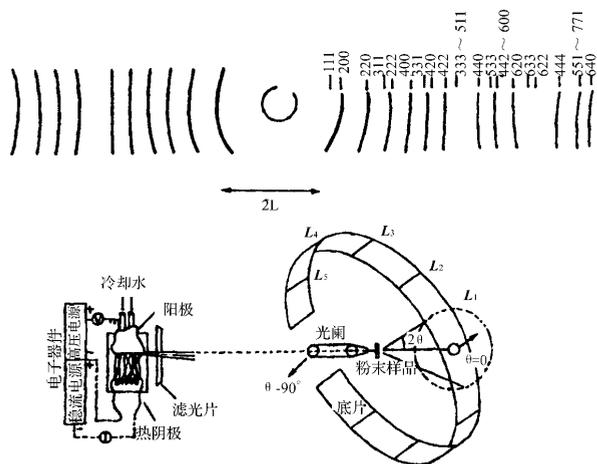


图 6.8-7 NaCl 晶体的粉末照相法示意图

(4) 晶胞参数的测定

将第一根粉末线的数据代入

$$\sin^2\theta = \left(\frac{\lambda^2}{4a^2}\right)(h^2 + k^2 + l^2)$$

$$0.056 = \frac{(1.54)^2}{4a^2} \times 3$$

$$a = 0.562\text{nm}$$

晶胞体积 $a^3 = 0.1775\text{nm}^3$

精确的计算要用最小二乘法求各条粉末线 a 值的平均值。

(5) 晶胞中 NaCl 的“分子数”

已知 NaCl 的相对分子质量 $M_r = 58.5$, 密度 $d = 2.16\text{g}/\text{cm}^3$, 所以每个分子的体积为

$$\frac{M_r}{dN} = \frac{58.5}{2.16 \times 6.022 \times 10^{23}} \times 10^{21}\text{nm}^3 = 0.045\text{nm}^3 (1\text{cm}^3 = 10^{21}\text{nm}^3)$$

因晶胞体积为 0.1775nm^3 , 所以每个晶胞中 NaCl 的分子数为

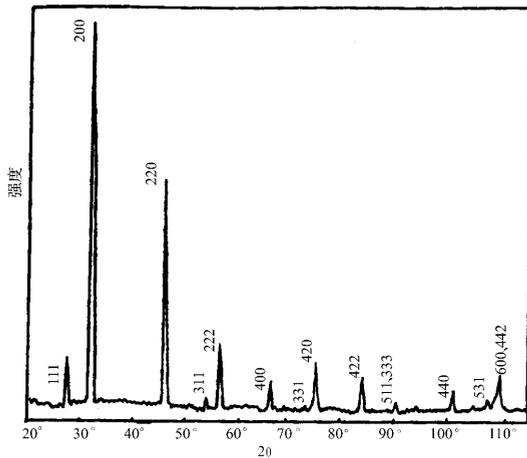


图 6.8-8 NaCl 晶体粉末衍射图

$$n = \frac{0.1775}{0.045} = 4$$

表 6.8-2 NaCl 粉末图的衍射数据

θ	$\sin^2\theta$	$\frac{\sin^2\theta}{0.01875} = h^2 + k^2 + l^2$	f_{Na}	f_{Cl}	(hkl)	I
13°41'00"	0.0560	3	8.9	13.1	(111)	3
15°51'00"	0.0740	4	8.6	12.2	(200)	100
22°43'30"	0.1492	8	7.5	10.2	(220)	90
26°56'12"	0.2052	11	6.8	9.4	(311)	1
28°14'18"	0.2239	12	6.6	9.2	(222)	15
33°6'54"	0.2984	16	5.9	8.6	(400)	4
36°32'00"	0.3544	19	5.4	8.2	(331)	1
37°38'54"	0.3731	20	5.3	8.1	(420)	10
41°59'54"	0.4477	24	4.8	7.7	(422)	10
45°12'36"	0.5036	27	4.4	7.5	(511)(333)	1
50°36'24"	0.5972	32	4.0	7.2	(440)	2
53°54'12"	0.6529	35	3.8	7.1	(531)	1
55°2'00"	0.6715	36	3.7	7.0	(600)(442)	2

2. 物相分析

材料或工业产品的性质,不只是简单地由产品中元素或离子的成分所决定,而同时是由这些成分所组成的物相、各物相的相对含量、晶体结构、晶体中的缺陷情况、晶粒相互结合在一起的形态及方式等所决定。如石墨和金刚石皆为碳原子组成,但性质却差异极大。如成分同为 CaCO_3 ,可结晶成方解石和文石。一般的化学分析及原子发射或吸收光谱都

只能确定样品中存在哪些元素,而不能确定这些元素组成哪些物相,用多晶 X-衍射分析可提供一种物相分析的手段。

每种晶体的粉末图几乎类似于人的指纹。不同的晶体,就会有对应的不同的衍射线条数目、位置和强度。反过来,由衍射图就可以推测样品的组成物质、结构,确定是晶体还是非晶体,是单相还是多相,这就是物相定性分析。若对组成的各相进行定量,这叫物相定量分析。

含有几种物相的混合试样,所得的 X-射线衍射花样是各个单独物相衍射花样的简单迭加,所以有可能把混合物的各个物相分析出来。

多晶样品的物相分析,首先是测得衍射图,计算出有关参数,然后根据实验所得的晶体点阵的晶面间距 d 值、衍射强度 I/I_1 、化学组成、样品来源与标准粉末衍射数据进行比较、鉴定。这里 d 为晶面距; I/I_1 为相对强度,以 $2\theta < 90^\circ$ 时最强的一条衍射线强度为 $100(I_1)$,其他衍射线的相对强度即为 I/I_1 。

已知物相的粉末衍射卡片有以前由美国材料及试验协会(The American Society for Testing and Materials)编辑出版的 ASTM 卡片,后来由国际粉末衍射标准联合会(Joint Committee on Powder Diffraction Standards,简称 JCPDS)审定汇编的《粉末衍射卡片集》(PDF 卡片)。PDF 是目前内容最丰富的多晶衍射数据集。除了收集了几万种无机化合物外,还收集了一万多张有机物、三千多种矿物、七千多张金属与合金的衍射数据。

PDF 和 ASTM 卡片各栏目内容见下面示意图(图 6.8-9)。

10

d	$1a$	$1b$	$1c$	$1d$	7	8
I/I_1	$2a$	$2b$	$2c$	$2d$		
3					9	
4						
5						
6						

图 6.8-9 PDF(ASM)卡的格式

(a) $1a$ 、 $1b$ 、 $1c$ 为从衍射图中选出的三根最强线对应的的面间距, $1d$ 为这物质的最大面间距。 d 即是面间距。

(b) I/I_1 为衍射线相对强度,以最强线为 100。 $2a$ 、 $2b$ 、 $2c$ 、 $2d$ 为上面衍射线对应的相对强度。

(c) 第 3 栏为测试条件与资料来源:包括靶(rad)、波长(单位为 \AA)、滤光片物质(filter)、圆筒相机直径(dia)、能测得的最大面间距(cut off)、测量线条件强度方法(如 diffractometer 表示衍射仪法,visual 表示目测法)。

(d) 第 4 栏为物质晶体学数据。其中 sys 为晶系,S.G. 为空间群,前面为国际符号,后边是熊夫利斯符号,括号中数字为空间群序号; a_0 、 b_0 、 c_0 是晶胞在三个轴上的长度, α 、 β 、 γ 是晶轴夹角; Z 是晶胞内相当于化学式的单位数,对单质而言即为原子数。

(e) 第 5 栏是该物质的光学参数和其他参数。包括折射率、光性符号 sign、实测密度

D、根据 X-衍射测量的密度 D_x 、熔点 m_p 、颜色 color。

(f)第 6 栏是样品的化学分析数据、样品来源、制备方法等。

(g)第 7 栏是化学式及英文名。

(h)第 8 栏是结构式, 右上角符号表示可靠性; “☆”号最可靠。“○”表示可靠度较低, 无标记为一般, “C”表示衍射数据来自计算结果。

(i)第 9 栏是测量所得的晶面距 d 相对强度 I/I_1 和衍射指数。

(j)第 10 栏是卡片序号。

为了检索卡片需利用索引, 索引分为“有机”和“无机”两类, 每一类又都有字母索引和数值索引两种。

字母索引按物质的组成元素的英文字母顺序排列, 后面是化学式, 三强线的 d 值及卡片号。

数值索引又称哈那瓦特(Hanawalt)索引。在此, 全部衍射卡按最强衍射线所对应的 d 值大小次序排列分组, 每组内按次强衍射线的 d 值排列。如此按强度大小标出 8 条强线的 d 值。后面是物质的化学式及卡片号。

人工物相定性分析, 常用数值索引。将实际上获得的衍射数据按强度大小顺序的 d 值列出, 就可按此法检索, 查到卡片。如果实验值 d 和 I/I_1 与卡片上完全相符(因实验条件会造成一些小的差别) 就可以确定一种物相。

如果是多相物质, 需要将剩余线条重新排列, 以最强线为 100, 计算 I/I_1 强度, 重复以上过程, 由卡片对照确定物相, 直到物相确定。

近年来, 人们试用计算机完成物相鉴定的检索, 大大节省了人工检索的时间。但是完全依靠计算机检索, 由于卡片太多, 有些物质结构又很相似, 使用计算机也会出错。所以计算机检索加操作者的经验才是既快又好的途径。

X-射线衍射物相分析有许多特点, 但也有其局限性, 即样品必须是晶体, 微量样品难以检出。检出极限因物质而异, 一般为 0.1%~10%左右。

3. 单晶结构分析一般步骤

单晶结构分析目前常用四圆衍射仪完成, 这是一项复杂、需要较深的专业知识和技能的工作。详细的介绍请读者参阅专著。这里我们只对一般步骤作简要介绍。

(1) 培养和选择单晶

单晶的大小因组成而异, 一般用 0.1~1mm 大小的单晶。还应注意晶体要完整, 不附着有杂质或小晶体, 不是双晶晶体。

(2) 测定晶体学参数

从晶体外形或热电性能等物理性质测定晶体所属的晶系及点群。

常用回摆法和魏森堡法, 得到衍射空间的对称性与晶胞参数的值 (a 、 b 、 c ; α 、 β 、 γ), 观察到消光规律。

(3) X-射线衍射强度的收集与还原

用四圆衍射仪收集晶体每个衍射点的 X-射线衍射强度 I_{hkl} 。由 I_{hkl} 可以计算得到结构振幅 $|F|$, 这叫数据的还原过程。

(4) 空间群的确定

从衍射线的强度消光规律,可以确定晶体空间群。

(5) 分子中原子结构参数的确定

根据测试结果确定晶胞参数、晶胞内的分子数,将上述所得数据按结构因子公式和电子密度分布函数进行数学分析和计算,求得晶体和分子的原子坐标参数。

(6) 结构描述

计算原子间的距离,特别是成键原子间的键长、键角,了解原子间的联系,分子的结构、分子的形状和分子的堆积方式。

通过上述计算,将晶体学表达形式转化为化学表达,把晶体结构、原子间相互作用、化学键的性质、分子结构及分子间作用力有机地联系起来,并给出电子密度图、晶胞构造图和分子结构图。

图 6.8-10 为间苯二酚在 c 轴方向的电子密度图,此图类似地理上的等高图。

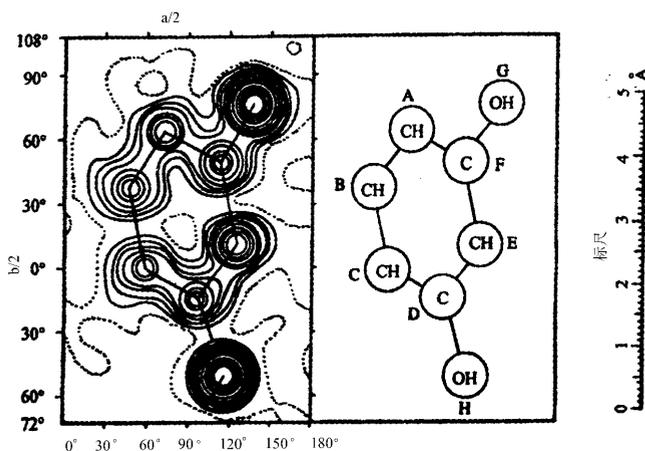


图 6.8-10 β -间苯二酚沿(001)面的电子云密度投影

电子密度中心为原子所在位置。此图中氢原子难以看到。

在图 6.8-10 中,以 $1 \text{ 电子}/\text{\AA}^3$ 间隔作等电子密度线,点线表示 $1 \text{ 电子}/\text{\AA}^3$ 的等密度线,苯平面和投影平面倾斜 51° 。

图 6.8-11 为间苯二酚的结构图,图 6.8-12 是一些物质的结构描述。

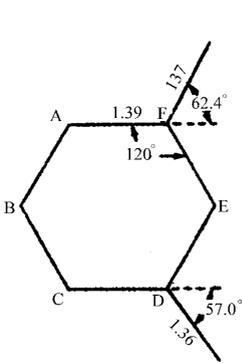


图 6.8-11 间苯二酚的键长、键角(氧原子比环平面高 0.08Å)

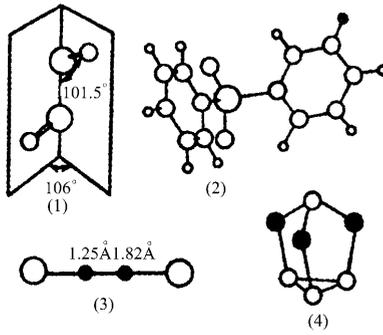


图 6.8-12 一些物质的结构描述
(1)H₂O ;(2)(C₆H₅)₂PO(OH)₂ ;(3)Ag₂C₂ ;(4)P₄S₃

6.9 热分析

6.9.1 热分析概述

6.9.1.1 热分析的定义

热分析是在程序控制温度下,测量物质的物理性质与温度的关系的一种技术。其数学表达式为:

$$P = f(T)$$

其中 P 是物质的一种物理量; T 是物质的温度。所谓程序控制温度就是把温度看作是时间的函数:

$$T = \varphi(t)$$

其中 t 是时间,则 $P = f(T \text{ 或 } t)$ 。

物质是不断运动、变化的,其中一个重要原因是温度的变化。一种物质在不同温度下,有气、液、固三种不同的状态和性质,其中固体又有晶态、非晶态,而晶态又有各种不同晶型。不同物质的性质在不同温度下差异很大。物质状态与性质的变化无一例外地伴随着物质物理性质的变化,这包括物质的质量(重量)、能量以及力学、声、光、电、磁、热等性质中的一种或几种性质的变化。不同物质在同一温度下,它们的状态和性质一般是不同的,如在室温下有的是固体,有的是液体,各有自己特定的熔点与沸点。即使两种固体的熔点、沸点一样(指在一定测温精度下),在目前热分析可以达到的温度范围(从 -150°C 到 1500°C 或 2400°C)内,这两种物质的所有物理、化学性质也是不会完全相同的。因此热分析的各种曲线具有物质‘指纹图’的性质,这是热分析存在的客观物质基础。

通俗地讲,热分析是通过测定物质加热或冷却过程中物理性质(目前主要是重量和能量)的变化来研究物质性质及其变化,或者对物质进行分析鉴别的一种技术。目前,热化

学和热分析研究领域不断扩展,研究队伍不断扩大,资料日渐积累,技术日臻完善,逐步形成一门跨越许多领域的边缘学科。

6.9.1.2 热分析的特点、应用领域及研究内容

1. 热分析的第一个特点是其应用的广泛性。

热分析技术研究的领域包括:化学反应热、相变热、比热、纯度测定,高分子物质玻璃化转变温度,反应动力学参数测定以及相图测定。涉及的学科主要有无机化学、有机化学、高分子化学和金属材料等。但是,尽管如此,热分析不属于精确的成分分析手段,在这点上与“热分析”的名称有些不符。比如在热分析的研究论文中,有关化学成分分析、纯度测定等方面的内容在 $1/3$ 以下,而且没有增加的趋势。

2. 热分析的第二个特点是能在动态条件下快速研究物质的热性质。

尽管由于混合物中某一物质的热性质将随其他组分的存在和变化而有所变化,造成热分析技术用于定性分析时,灵敏度不是很高,但热分析用于定量分析时具有不需要分离样品、不用试剂、分析快速等优点。在一些对准确度要求不太高的情况下,可用于试样的相对含量分析,如无机盐矿物、原煤等的快速分析。

3. 热分析的第三个特点是方法和技术的多样性。

国际热分析协会(ICTA)通过的热分析分类共有9类17种技术。目前各种热分析技术在化学上应用最广泛的方法是热重(TG)和差热分析(DTA),TG-DTA联用技术,以及差示量热扫描法(DSC),这三种技术构成了热分析的支柱。

近年来,热分析仪和各种其他测试技术的联用发展非常迅速。这是因为经典的热分析只能给出试样的重量变化及吸热或放热情况,对多组分试样的热分析曲线的解释常常是很困难的。尽管TG-DTA联用技术可以解决一些问题,比只进行TG或DTA测定要好些。但当DTA或DSC有许多连续峰时,TG曲线就只是一个综合变化结果,难以反映化学过程中确切的质量变化,因此仅有TG-DTA或TG-DSC联用是不够的。由于目前许多试样的标准曲线是找不到的,同时由于试样纯度不同,仪器情况和操作条件的差异,也会使热分析结果与标准曲线有所差别。因此还需要把热分析与其他仪器串接或联用,如常和气质色谱仪、质谱仪、红外光谱仪、X-衍射仪等联用对逸出气体和固体残留物进行连续的或间断的,在线的或离线的分析,从而推断出反应机理。此外,目前计算机的广泛使用也大大简化了热分析的研究。

6.9.2 热重法(TG)

6.9.2.1 热重法定义及失重量的计算方法

1. 热重法定义及基本术语

热重法(Thermogravimetry)简称TG,是在程序控制温度下测量物质的质量与温度关系的一种技术。数学表达式为:

$$W = f(T \text{ 或 } t)$$

热重法不能称为热重分析(TGA),不能写作tg或T.G.,记录的曲线称为热重曲线或TG曲线,不叫热谱图(Thermogram)。图6.9-1是一条典型的TG曲线,纵坐标是重量 m (mg),从上往下表示重量减少,横坐标是温度($^{\circ}\text{C}$ 或K),有时也可用时间(t),从左向右

表示 T 或 t 增加。

热重法的几个常用术语：

热天平 (Thermobalance) : 在程序温度下 , 连续称量试样的仪器。

试样 (Sample) : 实际研究的材料 , 即被测定物质。

平台 (Plateau) : TG 曲线上质量基本不变的部分。

起始温度 T_i (Initial temperature) : 当累积质量变化达到热天平能够检测时的温度。

终止温度 T_f (Final temperature) : 累积质量变化达到最大值时的温度。

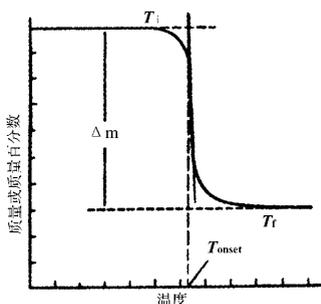


图 6.9-1 典型的 TG 曲线

反应区间 (Reaction interval) 起始温度与终止温度间的温度间隔 (图中 $T_i \sim T_f$)。

一般把 TG 曲线上外推基线与前沿最大斜率点切线的交点对应的温度 , 作为热化学过程的分解温度 T_{onset} 。当热化学分析中有多个失重时 , 多步骤过程可当成一系列单个过程的叠加结果处理。

纵坐标也可以是失重百分刻度 , 把失重百分率直接表示成温度或时间的函数。

2. 失重量的计算

TG 曲线作完后 , 按照设置 , 根据原始试样用量及各温度区间的失重量就可以计算出各温度区间的失重百分率。每步的失重量为曲线上分解前平台的切线与开始失重部分曲线的切线交点为起点 , 以结束部分曲线的切线与后面平台切线的交点为终点的垂直距离 , 从而进行热化学过程中质量变化的定量计算。

3. 样品的预处理

当曲线的初始阶段有少量失重时 , 说明试样有水 , 其含量常与空气中相对湿度有关。试样经过重结晶或用溶剂洗涤过 , 高分子样品中含有溶剂和未聚合单体时也会出现这种情况。此过程的失重与挥发物的含量一致。样品一般应在室温下抽真空干燥后保存在盛有变色硅胶的干燥器中。红外灯烘烤或用 P_2O_5 干燥 , 都有可能使样品中结晶水失去。

6.9.2.2 影响热重曲线 TG 的因素

1. 仪器的影响

a. 浮力的影响

空气在室温下每毫升重 1.18mg , 而 1000°C 时每毫升重量只有 0.28mg 。热天平受热区中部件在升温过程中排开空气的重量在不断减小 , 即浮力在减小。也就是说在试样质量没有变化的情况下 , 只是由于升温试样也会增重 , 这种增重称为表观增重。表观增重值可由下式计算：

$$W = V \times d \left(1 - \frac{273}{T} \right)$$

式中 , W 是表观增重 , V 是热区中的试样、坩埚及样品底座的体积 , d 是试样周围气体在 273K 时的密度 , T 是热区的绝对温度。由此式推算 , 300°C 时浮力是室温时的 $1/2$, 900°C

时减少为室温时的 $1/4$ 。式中最难测定的是体积 V ，其次炉内气体温度也不都一样，所以表观增重值很难用上式计算。热天平的炉型及样品底座不同时，增重情况也不完全一样。所以，浮力及对流影响，最好在实际测定中按仪器说明书调节，并经常校正。

b. 坩埚的影响

热分析用的坩埚，要求对试样、中间产物、最终产物和气氛都是惰性的，既不能有反应活性，也不能有催化活性。一般常用的有陶瓷和金属(Al、Pt)坩埚，使用时要选用适合所测样品的坩埚。如陶瓷坩埚对碱性样品不适合，白金坩埚也不适合做含磷、硫和卤素的高聚物试样。其次，坩埚使用后上次遗留的残余物也可能与试样起作用，或本身在高温时失重，都会造成混乱。进行流动气氛热分析时，流速要稳定，否则基线会不稳。对于真空条件下的热重测定，抽气不要过猛，待真空稳定后再升温，以免试样飞溅。

2. 样品的影响

试样热分析过程中逸出的挥发物有可能在热天平其他部分再冷凝，这不但污染了仪器，而且会使测得的失重量偏低，待温度进一步上升后，这些冷凝物可再次挥发或反应产生失重，使 TG 曲线变形，使测定不准无法重复。向热天平通适量适当的气体可解决这个问题。有些试样热分解过程中由于剧烈分解(如爆炸)也会使样品逸出，从而使测得的失重量发生偏差。解决的办法一般是用 Al_2O_3 将样品稀释，或减慢升温速度。

3. 操作条件的影响

不同的测试条件，可能会得出不同的热分析结果，因此，热分析结果中一般都要求标明测试条件。

a. 升温速度

这是对测定影响最大的因素。一般来说，升温速度越快，温度滞后越严重，开始分解和结束分解的温度都越高，温度区间也越宽。常用的升温速度为：高分子样品(传热性较差) $5 \sim 10^\circ C/min$ ，无机物和其他样品 $5 \sim 20^\circ C/min$ ，进行动力学研究时还应更低一些。

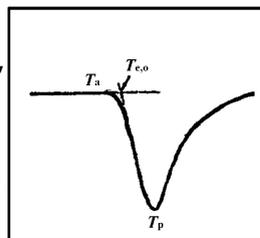


图 6.9-2 典型的 DTA 曲线

b. 测试气氛

气氛对热化学反应的影响一般都符合化学平衡原理。如真空、流动气氛都会使分解温度降低，而含有与逸出气体相同的气氛则会使分解温度升高。

c. 样品粒度和填装

热分析的样品一般要求研细并填装紧密，否则会使分解温度滞后并使 TG 曲线的清晰度降低。

6.9.3 差热分析法(DTA)

差热分析法(Differential Thermal Analysis)是应用最广的一种热分析技术。差热法往往比热重法(TG)可以给出更多关于试样的信息，主要包括各分解阶段试样的热量变化(吸、放热及大小)。

6.9.3.1 DTA 的定义及 DTA 仪器

1. DTA 的定义及术语

差热分析是在程序控制温度下,建立被测量物质和标准参比物质的温度差与温度关系的一种技术。其数学表达式为:

$$\Delta T = T_s - T_r = f(T \text{ 或 } t)$$

式中, T_s , T_r 分别表示试样及参比物温度, T 为程序温度, t 是时间。记录的曲线叫作差热曲线或 DTA 曲线, 纵坐标为试样与参比物的温度差, 向上为放热, 向下为吸热, 横坐标为 T 或 t , 从左往右为增大方向。

国际热分析协会(ICTA)规定了以下术语:

参比物 通常在实验温度下没有热活性的已知物质。

样品 试样与参比物的总称。

差示热电偶 测量温度差用的热电偶系统。

测温热电偶 测量温度用的热电偶系统。

基线 曲线上(ΔT)近似为零的部分。

吸热或放热峰 试样温度低于($-\Delta T$)或高于($+\Delta T$)参比物温度的峰。

峰面积: 峰和内插基线间所包含的面积, 峰面积的大小一般与热分析过程中的 ΔH 成正比。

外推起始点 $T_{e.o.}$: 在峰的前沿最大斜率点的切线与外推基线的交点。

图 6.9-2 为典型的 DTA 曲线。图中, T_a 为 DTA 曲线开始偏离基线的温度; T_p 为峰值温度。一般常用外推起始点 $T_{e.o.}$ 作为热效应的温度, 但也有人以 T_p 作为该温度。

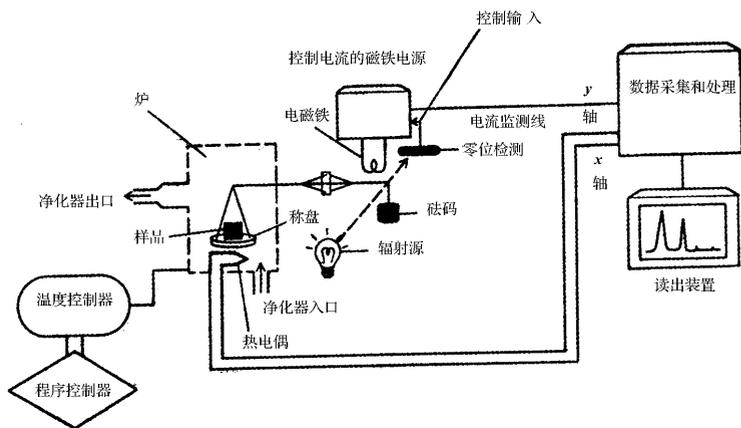


图 6.9-3 热分析仪结构图

2. 差热分析仪简介

热分析仪主要由转换器、记录器和温度控制器三大部分组成。差热分析仪是用电炉中的试样及参比物支持器间的温差热电偶, 把温差信号变为电信号(通常是电压), 后经放大记录。记录器通常是多笔记录仪或与电脑打印机相连。温度控制单元可配合控制热电偶给炉子提供一定程序的升温、降温或恒温。一般炉子升温速率在 $0.5 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 之间,

分档可调。气氛控制单元可以给炉内抽真空及改变气氛,也可配合钢瓶通入一定流速的气体。图 6.9-3 是热分析仪的结构图。

为了保证试样侧与参比物侧尽量对称,要求试样支持器和参比物支持器,尤其两者的相应热电偶要尽量一样(包括材质、接点大小、安装位置等),两个坩埚在炉中相对位置也要尽量一致。炉子的均温区尽可能大些,升温速率要均匀,恒温控制误差要小。这样,DTA 曲线的基线才能稳定,有利于提高差热分析的灵敏度。一般 DTA 仪用镍铬-镍铝热电偶,最高可用到 900℃。高温 DTA 用铂-铂铑热电偶,可用到 1500℃。由于铂-铂铑热电偶比镍铬-镍铝热电偶的温差热电势低,其 DTA 灵敏度也低些,所以低温 DTA 测定最好不用高温炉。

6.9.3.2 影响 DTA 曲线的因素

1. 仪器

仪器在使用中一定要注意检查坩埚底部的板式热电偶能不能和坩埚保持良好接触,以及内部的导线有无相碰。

2. 操作条件

升温速度:升温速度过快,单位时间内产生的热效应越大,产生的温差也越大,峰值温度会偏高。DTA 曲线峰型会变得高而窄,有时还会因升温太快造成包峰,降低曲线的分辨率。

气氛:一般来说,样品能被氧化时,气氛对 DTA 曲线的影响很大。如草酸钙在空气气氛(或氧气)中分解时的峰值温度,明显低于惰性气氛中的峰值温度。此外,静止气氛也会使坩埚内试样上部分解产物的蒸气压增大,而使分解温度比流动气氛升高。

样品:DTA 测试所需的试样量一般为 2~20mg,试样量太多会使峰型扩张,峰值温度后移,分辨率下降。同时,样品应仔细研磨,减小粒径,有利于分解气体逸出。

6.9.4 差示扫描量热法(DSC)

DTA 技术虽有方便快捷的优点,但也有重复性差、分辨率不够高的不足,最大缺点是不能定量测定热分析过程中的热量值。为此,1964 年美国 Watson 和 O'Neill 首次提出了示差扫描量热法(DSC)的概念,并自制了仪器。随后,DSC 技术从无到有,发展很快,现已成为热分析三种主要方法之一。DSC 技术的产生发展也反过来推动了 DTA 技术的发展,共同提高了热分析技术水平。

6.9.4.1 DSC 的定义

差示扫描量热法是在程序控制温度下,测量输入到待测物和参比物的功率差与温度的关系的一种技术。按测定方法可分为两种类型:功率补偿型差示扫描量热法和热流型差示扫描量热法。记录的曲线叫差示扫描量热曲线或 DSC 曲线。DSC 纵坐标是试样与参比物的功率差 dH/dt ,也可称作热流率,单位是 mJ/s 。横坐标是时间(t)或温度(T),自左至右为增长(不符合此规定应注明)。但纵坐标没有规定吸热、放热的方向。目前,国际热分析协会对此也未作统一规定,因此在看图或资料时应注意这一问题。热流型 DSC 基本上与 DTA 区别不大。DSC 曲线的其他名词如基线、峰高、峰面积与 DTA 曲线的定义相同。

6.9.4.2 DSC 的原理

1. 动态零位平衡原理

DTA 曲线记录的是试样与参比物之间的温度差,温差可以是正,也可以是负。DSC 则要求试样与参比物温度,不论试样吸热或放热都要处于动态零位平衡状态,即 $\Delta T \rightarrow 0$,这是 DSC 与 DTA 技术最本质的不同。功率补偿型 DSC 仪器的试样支持器与参比物支持器,不论是分开或是连成一体的,都有一个独立的热源。在试样皿和参比皿底部除有测温元件外,还有用来补偿热量用的电阻加热装置。

2. DSC 仪简介

DSC 仪器有两种加热方式:一种叫外加热式,一种叫内加热式。所谓外加热式就是用一个炉子来加热,DTA 和热流型 DSC 就是外加热型,对炉子的要求和两个支持器在炉中位置的要求与对 DTA 仪器相同。外加热式因为要用炉子,所以升降温都来得慢。热流型 DSC 的代表仪器是 Du Pont 1090,其测量时的热损失只有不足 10%,目前最先进的 DSC 仪器其测量精度可达 98% 以上。虽然有人认为这种 DSC 仪器属于定量 DTA,但仍是最常用的热量测定仪。内加热式就是不用加热炉,而是靠支持器中的电阻丝加热。这组电阻丝用交流电的半个周期作程序升温的热源,另外半个周期用来作功率补偿,这两个半周期分别由两个电子线路控制。由于不用外加热电炉,所以热容小,升降温都快,但缺点是基线不如外加热式的好。

DSC 仪器属于高灵敏度的热量测定仪,可直接测量出热分析过程中的焓变 ΔH ,其使用温度一般都在 600°C 以下,超过此温度,基线明显不稳,不能用于高精度测量。

第七章 化学合成

化学作为一门中心学科,其核心是合成化学。通过合成化学获取物质材料,其中包括大量自然界所不存在的新物质材料,通过合成化学研究化学反应中的规律。正是通过这些物质材料和化学反应规律,化学为人类文明做出贡献。

合成化学的基础是化学反应,一个化学反应的实现,既要从热力学方面考虑其可能性,又要从动力学方面分析其现实性。

合成与分离是紧密相连的,分离不好,就无法获得满意的合成结果。因此,一个优化的合成路线必须同时考虑到产品纯化的合理方案。

重要的产品在实验室合成之后,多数情况下要形成工业规模的生产,对社会才有贡献。所以合成工艺路线的选择必须从实际出发,从原料或资源的来源、成本的高低、三废污染的防治以及技术安全等方面综合考虑。

为研究方便,或根据合成对象及合成反应的特点,通常将合成化学分为无机合成、有机合成、高分子合成及生物合成等。

7.1 无机合成化学

无机合成化学是以无机物为合成对象,其合成方法既有常规方法的合成,也有特种技术的合成。后者对于一些高新技术材料尤为重要。

7.1.1 常规合成方法

7.1.1.1 复分解反应法

复分解反应是指两种化合物在水溶液中正、负离子发生互换的反应,若生成物是气体或沉淀,通过收集气体或分离沉淀,即能获得产品。如果生成物也溶于水,则可采用结晶法获得产品。这种制备方法的主要操作包括溶液的蒸发、浓缩、结晶、重结晶、过滤和洗涤等。现以 KNO_3 的制备为例作一介绍。

制备 KNO_3 的原料是 KCl 和 NaNO_3 , 两者的溶液混合后,在溶液中同时存在着 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 四种离子,它们可以组成四种盐: KCl 、 NaNO_3 、 KNO_3 和 NaCl 。这些盐的溶解度虽然会相互影响,但比较它们在不同温度下的溶解度,也可以粗略地找出制备 KNO_3 的条件。不同温度时四种盐在水中的溶解度列于表 7.1-1。

由表中数据可看出,相同温度时,四种盐的溶解度各不相同,而且它们受温度变化的影响也不一样。随着温度的升高, NaCl 的溶解度几乎没有改变, KCl 和 NaNO_3 的溶解度改变也不很大,而 KNO_3 的溶解度却迅速增大。因此,只要把上述混合溶液在较高温度

下蒸发浓缩, NaCl 首先达到饱和而从溶液中结晶出来,趁热过滤将其分离。再将滤液冷却,就析出溶解度急剧下降的 KNO₃ 晶体。在 KNO₃ 的初次结晶中,一般混有少量可溶性杂质,为除去这些杂质,可进一步采取重结晶法提纯。

表 7.1-1 四种盐在水中的溶解度(g/100gH₂O)

<i>t</i> / °C	0	20	40	60	80	100
KNO ₃	13.3	31.6	63.9	110.0	169	246
KCl	27.6	34.0	40.0	45.6	51.1	56.7
NaNO ₃	73.0	88.0	104.0	124.0	148.0	180.0
NaCl	35.5	36.0	36.6	37.3	38.4	39.8

7.1.1.2 分子间化合物的制备

分子间化合物由简单化合物分子按一定化学计量比化合而成,它的范围十分广泛。有水合物,如 CuSO₄·5H₂O;氨合物,如 CaCl₂·8NH₃;复盐,如(NH₄)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O;配合物,如[Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O等。

制备分子间化合物的原理与操作虽较为简单,但为了得到合格的产品还要注意以下几点。

(1) 原料的纯度 合成分子间化合物的各组分必须经过提纯,因为一旦合成分子间化合物后,杂质离子就不易除去。如明矾,一般由 K₂SO₄ 与 Al₂(SO₄)₃ 溶液相互混合而制得,如果原料中有杂质 NH₄⁺,就可能形成与 K₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O 同晶的(NH₄)₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O,后者将很难除去。

(2) 投料量 一般都是按两种组分的理论量配料,但在实际操作中,往往有意让某一种组分过量。如合成[Cu(NH₃)₄]SO₄,为了保持其在溶液中的稳定性,配位剂 NH₃·H₂O 必须过量;又如合成(NH₄)₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O 时,为了防止组分 Al₂(SO₄)₃ 水解,合成反应须在酸性介质中进行。为此,应加过量(NH₄)₂SO₄,这样也有利于充分利用价格较高的 Al₂(SO₄)₃,以降低成本。

(3) 溶液的浓度 在合成分子间化合物时,还必须考虑各组分的投料浓度。如在(NH₄)₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O 的合成中,由于(NH₄)₂SO₄ 为过量,可按其溶解度配制成饱和溶液,而 Al₂(SO₄)₃ 则应稍稀些为宜。如果两者的浓度都很高,容易形成过饱和,不易析出结晶。即使析出,颗粒也较小。大量的小晶体,由于表面积比较大而吸附杂质较多,影响产品纯度;如果两者浓度都很小,这样不仅蒸发浓缩耗能多,时间较长,而且也影响产率。

(4) 严格控制结晶操作 由简单化合物相互作用合成分子间化合物后,一般经过蒸发、浓缩、冷却、过滤、洗涤、干燥等工序后,才能得到产品。但由于分子间化合物的范围十分广泛,性质各异,所以在合成时还应考虑它们在水中以及对热的稳定性大小。对一些稳定的复盐,如 K₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O、(NH₄)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O 等可按上述操作进行。而[Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O、Na₃[Co(NO₂)₆] 等配合物,热稳定性较差,欲使其从溶液中析出晶体,必须更换溶剂,一般是在水溶液中加入乙醇,以降低溶解度,使结晶析出。对某些能形成不止一种水合晶体的水合物,如 NiSO₄,在水溶液中结晶时,温度低于 31.5°C 时析出

结晶为 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $31.5 \sim 53.3^\circ\text{C}$ 时为 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 103.3°C 时为 NiSO_4 。为此,在蒸发过程中不仅要严格控制浓缩程度,而且还要严格控制结晶温度,不然就得不到合乎要求的产品。

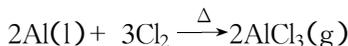
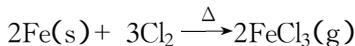
7.1.1.3 无水化合物的制备

以上讨论的两类化合物都是在水溶液中合成的,但有些化合物具有强烈的吸水性。如 PCl_3 、 SiCl_4 、 SnCl_4 、 FeCl_3 等化合物,它们一遇到水或潮湿的空气就迅速反应而生成水合物。所以不能利用水相反应制取这类无水化合物,必须采用干法或在非水溶剂中合成。下面简单介绍无水金属氯化物的几种合成方法。

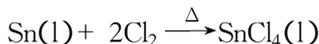
(1) 金属与氯气直接合成 金属一般在室温下都为固体(除汞以外),与氯气反应是属于多相反应。对气-固多相反应来说,有以下五个过程:

反应物分子向固体表面扩散 → 反应物分子被固体表面所吸附 → 分子在固体表面上进行反应 → 生成物从固体表面解吸 → 生成物通过扩散离开固体表面。

所以只有生成物易升华或易液化和气化,能及时离开反应界面的才能用直接合成法制取,如 FeCl_3 、 AlCl_3 、 SnCl_4 等。



升华出来的 FeCl_3 、 AlCl_3 冷却即凝结为固态。



由于 SnCl_4 的沸点较低,随着合成反应所放出的大量热,将 SnCl_4 蒸馏出去。

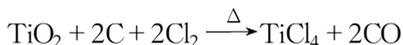
(2) 金属氧化物的氯化



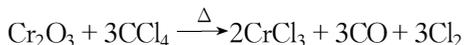
从 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值来判断,许多金属元素的氯化物都比氧化物稳定,理论上反应是可行的。但是有许多元素的无水化合物的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 负值不大,有的甚至是正值。一般可以采用下列两种方法实现氧化物到氯化物的转变:

① 使反应在流动系统中进行,在反应器的一端通入干燥的氯气,让过量的氯气不断地将置换出的氧气从另一端带走。

② 在反应系统中加入吸氧剂,例如碳,在加热情况下,碳氧化为一氧化碳。如由 TiO_2 制取 TiCl_4 ,先将 TiO_2 和 C 的混合物加热至 $800 \sim 900^\circ\text{C}$,然后通入干燥的氯气,即发生氯化反应,反应如下:



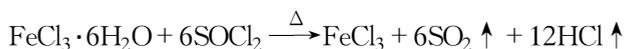
(3) 氧化物与卤化剂反应 如:



由于生成的 CrCl_3 在高温下能与氧气发生氧化还原反应,所以反应必须在惰性气体(如氮气)中进行。

(4) 水合卤化物与脱水剂反应 水合金属卤化物与亲水性更强的物质(脱水剂)反应,夺取金属卤化物中的配位水,制取无水卤化物。如用氯化亚砷(SOCl_2)与水合三氯化铁

($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)共热, SOCl_2 与 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的水反应, 生成 FeCl_3 , 并有 SO_2 和 HCl 气体逸出:



常用的脱水剂还有 HCl 、 NH_4Cl 、 SO_2 等。

由于这些无水氯化物具有强烈的吸水性, 合成反应一般又需在高温下进行, 同时往往有毒性或腐蚀性的气体生成, 因此合成反应的设备不仅要密闭性良好, 而且要耐高温、耐腐蚀, 并在通风良好的条件下进行反应。

7.1.1.4 由矿石、废渣(液)制取化合物

以上讨论的三类制备类型都是以单质或化合物为原料进行合成的, 而这些原料的最初来源极大多数是矿石或工业废料, 因此讨论由矿石或工业废料制取无机化合物具有十分重要的意义。

矿石是指在现代技术条件下, 具有开采价值可供工业利用的矿物。在自然界中以单质形式存在的元素只是少数, 大多数的金属都以化合态存在, 一般可分为两类。一类是亲氧元素与氧形成氧化物矿或含氧酸盐矿, 如软锰矿($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、金红石(TiO_2)、钛铁矿($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$)、铬铁矿($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)、白云石($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)、重晶石(BaSO_4)、孔雀石 [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] 等。另一类是亲硫元素与硫形成硫化物矿, 如黄铁矿(FeS_2)、黄铜矿(CuFeS_2)、闪锌矿(ZnS)、辰砂矿(HgS)等。

工业废料是指化工产品生产过程中排放出来的“废”物, 统称为三废(废气、废液、废渣)。如硫酸厂排放出来的二氧化硫废气, 氮肥厂排放出来的氨水、铵盐等废液, 硼砂厂的废渣硼渣等。在化工生产中, 甲工厂的废料常常是乙工厂的原料, 综合、合理地利用资源是国民经济可持续发展的重要原则之一, 因此作为化学工业的科技人员必须充分重视保护环境、变废为宝的问题。

矿石虽然预先经过精选, 将所需的组分与矿渣分开, 但精选后的矿石往往仍为多组分的原料, 含有一定杂质。另一方面, 矿石与废渣一般都不溶于水, 因此, 以矿石或废渣为原料制取化合物, 通常要经过三个过程: 原料的分解与造液、粗制液的除杂精制、蒸发、浓缩、结晶、分离。

1. 原料的分解和造液

原料分解的目的是使矿石或废渣中的所需组分变成可溶性物质, 应根据原料的化学组成、结构及有关性质选择分解原料的方法, 常用的有溶解和熔融两种方法。

(1) 溶解法 溶解法较为简单、快速, 所以分解原料时尽可能采用溶解法。根据选择溶剂的不同, 溶解法又可分为酸溶和碱溶。

① 酸溶 作为酸性溶剂的无机酸有盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、混合酸(如王水)等。其中用得最多的是硫酸。硫酸是强酸, 除可溶解活泼金属及其合金外, 许多金属氧化物、硫化物、碳酸盐都能被硫酸所溶解, 生成的硫酸盐除铅、钙、锶、钡外, 其他一般都溶于水。浓硫酸的沸点高、难挥发, 不仅可以提高酸溶的温度, 而且能置换出挥发性酸, 分解原料中的 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 等杂质。硫酸所能达到的浓度又是所有酸中最高的。浓硫酸又具吸水性, 可以脱去反应所生成的水, 从而加快溶解反应的速率。

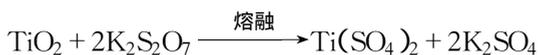
② 碱溶 常用的碱性溶剂为 NaOH,用于溶解两性金属 Al、Zn 及其合金,也可用于溶解一些酸性矿石。

(2) 熔融法 当原料用各种酸、碱溶剂不能完全溶解时,才采用熔融法。熔融法的一般工艺过程为:



据选择的熔剂不同,又可分为酸熔、碱熔两种。

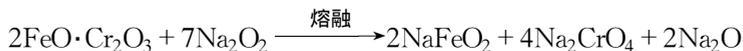
① 酸熔 常用的酸性熔剂有焦硫酸钾($K_2S_2O_7$),它在高温时($>300^\circ C$)能分解产生 SO_3 。 SO_3 有强酸性,能与两性或碱性氧化物作用生成可溶性硫酸盐。如金红石(TiO_2)的分解:



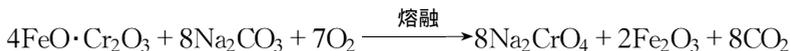
也可用 $KHSO_4$ 代替 $K_2S_2O_7$ 作为酸性熔剂,因在熔融灼烧时 $KHSO_4$ 将脱水分解产生 SO_3 :



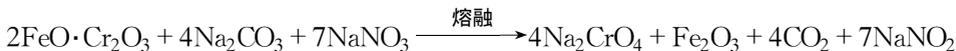
② 碱熔 常用的碱性熔剂有 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、NaOH、KOH、 Na_2O_2 及它们的混合物。酸性氧化物及不溶于酸的残渣等均可用碱熔法分解。 Na_2O_2 是具有强氧化性的碱性熔剂,能分解许多难熔物,如铬铁矿($FeO \cdot Cr_2O_3$):



但由于 Na_2O_2 具有强的腐蚀性,而且价格较为昂贵,一般不常用。铬铁矿的分解常采用 Na_2CO_3 作熔剂,利用空气中的氧将铬铁矿氧化,制得可溶性铬(VI)酸盐:



为了降低熔点,以便在较低温度下实现上述反应,常用 Na_2CO_3 和 NaOH 混合熔剂,并加入少量氧化剂(如 $NaNO_3$)以加速氧化:



为了使原料分解反应完全,熔融时要加入大量的熔剂,一般约为原料量的 6~12 倍。大量的熔剂在高温下具有极大的化学活性,为尽量减少其对容器的腐蚀,应根据熔剂的性质选择熔融容器。如碱熔时,一般选用铁或镍坩埚。

原料通过熔融成为熔块,然后用溶剂(常用水)浸取、过滤,滤去不溶性残渣,得到粗制液。

2. 粗制液除杂精制

粗制液或工业废液中含有较多的杂质,杂质离子的来源一部分是矿石、废渣(液)原有的,另一部分是在溶解、熔融过程中由溶(熔)剂带入的。这些杂质很难通过结晶的方法除去,而要通过化学除杂的方法,最常用的有以下几种。

(1) 水解沉淀法 水解沉淀法是利用某些杂质离子在水溶液中能发生水解的性质,通

过调节溶液的 pH 值,使杂质离子水解生成氢氧化物沉淀而除去。调节溶液 pH 值的范围必须要使杂质离子沉淀完全(残留在溶液中的杂质离子浓度 $\leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),而使有用组分(或产品)不产生沉淀。溶液的 pH 值范围可根据氢氧化物的溶度积求得。

(2) 活泼金属置换 溶液中如含有某些重金属(如 Cu、Ag、Cd、Bi、Sn、Pb 等)杂质离子,还可用活泼金属置换的方法除杂,所选择的金属必须与产品有相同的组分,这样不会引进杂质。如由菱锌矿(主要成分为 ZnCO_3)制取 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 时,原料用 H_2SO_4 浸取后,粗制液中含有 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等杂质,杂质 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 用氧化水解沉淀法除去,对于杂质 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 则用活泼金属 Zn 置换除去。

金属置换反应是多相反应,为了提高置换反应的速率,除了加热和搅拌外,还要求金属尽量粉碎成小颗粒粉末,以增加反应的接触面积。

除上述两种除杂方法外,还可以用硫化物沉淀、溶剂萃取、离子交换等多种除杂方法,这里不再叙述。

3. 蒸发浓缩、结晶、分离

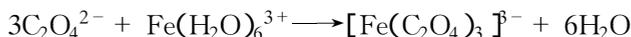
精制液中除有产品组分外,还含有少量杂质离子,这些杂质的去除可通过结晶或重结晶操作加以分离、提纯。有关内容请参阅本书 3.5。

7.1.2 常规条件下的配合物的合成

7.1.2.1 配体取代法合成配合物

1. 水溶液中的取代合成

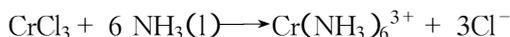
这是迄今合成金属配合物最常用的方法,即将金属盐和配体溶解在水溶液中,由配体取代水合离子中的水分子进行反应。例如:



必要时可采用加热或加入催化剂等手段促使反应加速进行。

2. 非水溶液中的取代合成

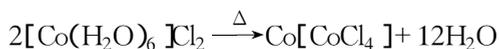
当合成反应具有以下特点时,可以考虑使用非水溶剂:a. 金属离子易水解;b. 配体水溶性差;c. 配体配位能力小于水;d. 配体本身可作为溶剂使用。例如合成反应:



可直接在液氨中进行。

3. 固相取代合成

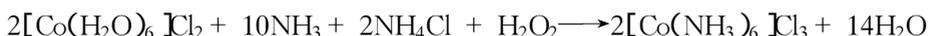
固相取代合成即在一定温度下,固相反应物中配体直接被取代,或配合物中内外界配体互相转化。例如:



前者为淡红色,而后者为兰色物质,其中 Cl^- 为四面体配合物的内界配体。

7.1.2.2 氧化还原法合成

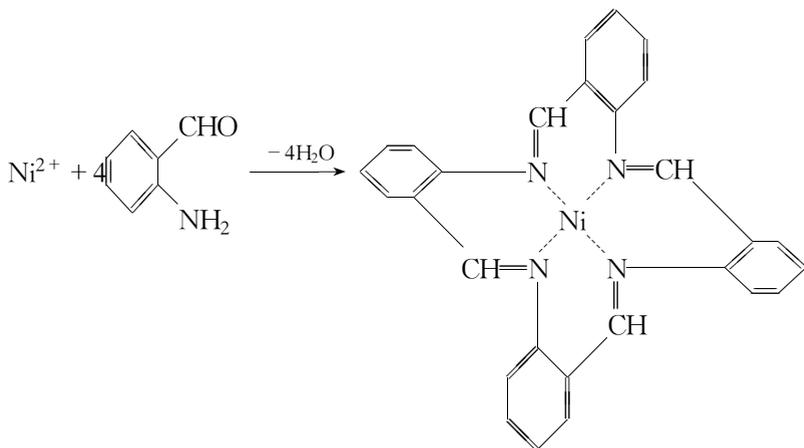
对有不同价态的金属配合物,可以利用氧化还原反应,在配体存在下将某一价态的金属化合物进行氧化或还原,从而得到期望的目标化合物。例如:



在选择合成反应中的氧化剂和还原剂时,应尽量避免引入杂质离子,或者使杂质离子沉淀或挥发出来,与目标化合物分离。例如,一般常用的氧化剂是 O_2 (或空气)、 H_2O_2 、 O_3 等,有时也可选用 PbO_2 、 SeO_2 等易通过过滤除去其分解产物的固体氧化剂。当然,必要时也可使用 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 、 $KMnO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 等强氧化剂,但它们会给体系引入难以除去的杂质离子。

7.1.2.3 模板反应法合成

当配合物中含有四个以上的配位原子,且配体能完全包围金属离子时,可以考虑使用模板反应。即利用金属离子(模板)和配体之间的特殊环化反应(模板反应),直接得到大环配合物。例如:



该反应可以利用加热硫酸镍与邻氨基苯甲醛直接一步进行,即氨基与醛基在 Ni^{2+} 离子周围配位,进而发生缩合反应形成目标化合物。

7.1.3 特殊或极端条件下无机物的合成

在化学科学飞速发展的今天,大部分化合物,尤其是在常规条件下就能获得的物质都已被我们所熟知。因此,许多新化合物,特别是一些具有特殊性能的功能材料,只能在高温、高压、高真空或超低温下合成。

7.1.3.1 高温合成

1. 高温的获得和测量

表 7.1-2 电炉中的电阻材料与最高使用温度

电阻	最高温度 / $^{\circ}C$
镍铬丝	1060
碳硅棒	1400
铂铑合金	1540
钨丝	1700(真空)
$ThO_2 - CeO_2$	1900
ZrO_2	2400
石墨	2500

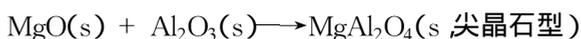
用于合成反应中的高温一般是通过各种电炉获得的,最常用的是电阻炉(参见表 7.1-2),如需要极端高温时也可用电弧炉。

需要注意的是,当电阻材料所能达到的温度高于导线的熔点时,二者不能直接相连。应选用导电性能优良但导热性小的金属氧化物陶瓷作为连线材料。常用的有:ThO₂(95%)—La₂O₃(5%),ZrO₂(85%)—Y₂O₃(15%)。高温下,这类材料因含有大量 O²⁻ 的空位而能导电。

高温时的测温装置有两种:一是利用一些物质的物理量随温度变化而变的性质直接测量;二是利用热量的性质间接测量。

2. 高温下无机固体物质的合成

(1) 利用高温下的复分解反应合成 这种反应常用来合成具有特殊性能和物相的无机功能材料及化合物。例如:



这类固相反应都是通过各物相界面间阳离子的扩散而进行的,无论是离子的扩散,还是晶核的形成,都需要较高的温度。同时,反应物之间的相互接触,即固体的粒径大小对反应的影响也很大。因此,这种反应往往都是通过一系列的研磨、压片、锻烧多次重复而实现的。

(2) 利用高温还原反应合成 这种方法主要用于制备一些高纯度的金属,常用的有以下两种反应:

一是利用还原性气体制备高活性的海绵状金属,例如:



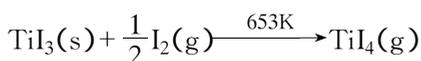
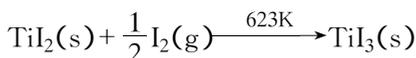
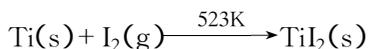
该反应可在 860℃ 以上进行,温度越低 Nb 粉的活性越高。

二是利用金属热还原反应制备高纯度的稀贵金属,如:



反应是在 1200℃ 以上及高真空下进行的。

(3) 利用高温下的气相化学传输反应(Chemical transport reaction)合成。即将固体或液体反应物 A 与一种气体反应,形成的气态产物在温度发生变化时可发生分解逆反应,从而得到纯化的反应物 A。典型反应如下:



在 1000℃ 以上,又发生如下反应:



生成的则是高纯度的金属 Ti。

7.1.3.2 低温合成

1. 低温的获得和测量

从室温到 173K (−100℃) 之间叫做普冷, 173~4.2K 之间叫做深冷, 4.2K 以下则为极冷。合成反应中的温度大多在普冷和深冷间进行, 这种温度除了利用制冷机根据热力学原理获得之外, 实验中常用一些温度恒定的低温浴, 即在一些低温液体的沸点温度下进行反应。常用的低温浴有:

表 7.1-3 低温液体的使用温度

低温浴	使用温度
冰 + 水	0℃
冰(3) + CaCl ₂ (3)	−40℃
冰(3) + NaCl(1)	−21℃
液氨	−34℃
干冰*	−78℃
液氧	−183℃
液氮	−196℃

* 使用时需加入惰性溶剂

2. 低温下的合成反应

(1) 液氨中的反应

① 碱金属, 碱土金属与液氨反应生成氨基化合物:



该反应在无催化剂时速度很慢, 但在 Fe^{3+} 存在下速度很快。

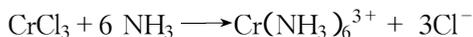
② 液氨与金属化合物进行氨解反应合成金属氨基化合物, 例如:



③ 非金属化合物与液氨反应合成非金属含氮化合物, 例如:



④ 过渡金属化合物与液氨反应合成内界为 NH_3 的配合物, 例如:

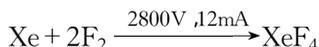


这类化合物在水溶液中由于水的配位性很强而很难制备。

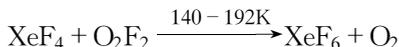
(2) 稀有气体化合物的合成反应

几乎所有的稀有气体化合物都是在低温下合成、分离纯化的。常用的方法有:

① 低温放电合成



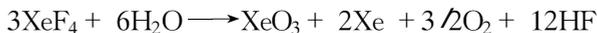
这是第一例稀有气体的化合物, 是从 −78℃ 的温度下制得的。类似的反应还有:



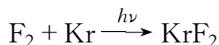
该反应之所以重要, 是因为 XeF_6 是合成其他稀有气体化合物的原料。

② 低温水解合成

典型的反应有:



③ 低温光化学合成



反应在液氮温度下通过紫外光照射进行,是典型的自由基反应。

7.1.3.3 真空条件下的无机合成反应

1. 真空的获得和测量

真空条件可通过各种泵抽真空的方法获得。

表 7.1-4 真空压强范围

真空范围	系统压力(Pa)	获得方式
粗真空	10^5 — 10^3	水泵 机械泵
低真空	10^3 — 10^{-1}	机械油泵 冷凝泵
高真空	10^{-1} — 10^{-5}	扩散泵
超高真空	10^{-5} — 10^{-12}	扩散泵加冷阱 涡轮分子泵
极高真空	$< 10^{-12}$	深冷泵

真空度的大小可以由真空计或真空规测量。

2. 真空合成反应

(1) 金属蒸气合成反应(MVS)

挥发性的金属蒸气原子和不饱和烃反应,可用来合成各类金属有机化合物。例如:

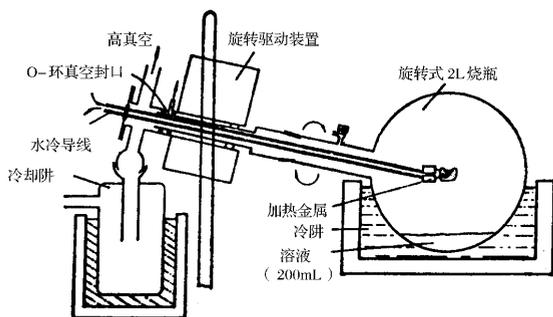
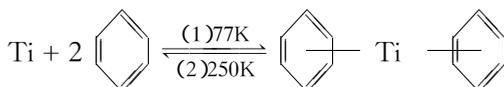
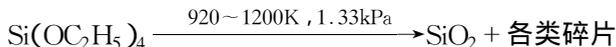


图 7.1-1 典型的 MVS 反应装置

反应在类似旋转蒸发仪的特殊装置(图 7.1-1)中进行。整个系统与扩散泵相连,使 MVS 装置处在高真空条件下。装置中反应容器一般处于液氮冷浴中,以保证在高真空条件下不饱和烃类反应物能以凝聚态形式存在,处于反应器中心的固态金属在电极放电产生电弧时气化成气态金属原子,并“溅落”在反应器壁上与不饱和烃反应。

(2) 低压气相化学沉积合成(LPVCD)

指在低温真空下 利用热分解反应将蒸气压较小的反应物分解为薄膜形式的产物 广泛应用于各类无机材料的制备。例如：



还有一类反应是低压气相金属有机化学沉积(LPMOCVD), 例如：



用于制备高性能的半导体薄膜。

(3) 化学气相传输反应合成法

这种反应主要用于无机物大单晶的制备。例如：



产物在高温、高真空下为气体,但在低温时逆向进行,缓慢形成反应物单晶。

7.1.3.4 高压反应

利用高压可以合成一些反应中有物相变化或体积变化的化学物质。这一现象可以用 Le Chatelier 原理解释: 即当生成物的体积小于反应物的体积时, 高压合成反应才能发生。

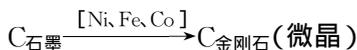
1. 高压的获得

较低的压力可以用提高挥发性组分蒸气压的方法获得,而高压只能通过机械方法得到。

2. 高压合成反应

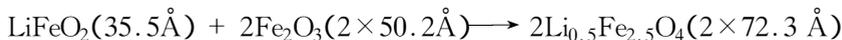
(1) 相变反应

金刚石的人工合成是最典型的例子：

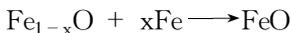


反应在 4GPa, 950℃ 下进行, 过渡金属或其合金是反应触媒, 通常在 20 分钟内就可生成粒径为 0.2mm 的产物。

(2) 非相变反应

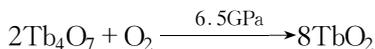
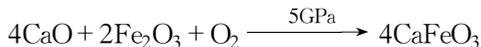


这类反应都是严格按照 Le Chatelier 原理进行的。其他的例子还有：



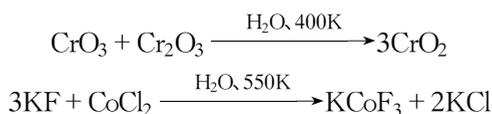
(3) 高压气固相反应

这类反应可以用来合成一些特殊价态的化合物, 例如：



(4) 水热合成反应

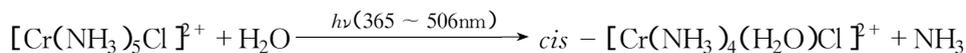
水热反应是指高温下, 密闭反应器中反应物在由溶剂所产生的高压气氛中反应, 形成特殊结构的化合物。例如：



7.1.3.5 光化学合成反应

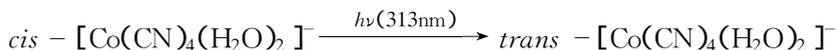
光化学合成反应是指在紫外光或射线照射下将反应物分子能量升高至激发态,从而诱导其发生反应。

1. 配合物的光化学合成



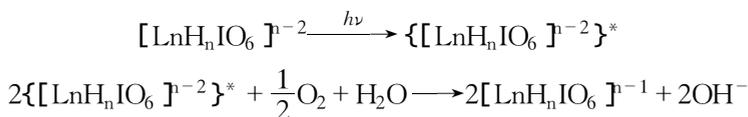
而在无光照的热引发下,生成的产物是 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{\ddagger+}$ 。

光照还可以使配合物的构型发生改变,例如:



2. 光诱导电子转移反应

光照射所形成的反应物激发态很容易得到或失去电子,生成特殊价态的产物。典型反应有:



7.1.3.6 电化学合成反应

1. 放电合成反应

(1) 电极放电合成

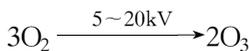
在铜或铜棉电极上施加 2000 伏的电压时, BCl_3 可发生如下反应:



许多稀有气体化合物也是通过放电反应合成的。

(2) 无电极放电合成反应

最典型的是 O_3 的合成:

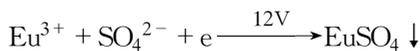


产物可用来作为其他氧化反应的原料。

2. 电解合成反应

电解合成有溶液电解和熔盐电解两种,主要用来制备金属和一些特殊价态的化合物。

例如:



该反应通过电解从 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Yb^{3+} 的混合物中将 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} ,再利用了 Eu^{2+} 和 Ba^{2+} 的相似性,使 Eu 与其他两个性质非常相似的元素分离。

7.2 有机合成

有机合成是利用化学方法将单质、简单无机物或简单的有机物制成比较复杂的有机

物的过程。根据承担的任务不同,有机合成大体上可分为基本有机合成(重有机合成)与精细有机合成(轻有机合成)。基本有机合成的任务是利用丰富的天然资源(如煤、石油、天然气等)及其初步加工产物和副产物(如电石、煤焦油等)来合成基本有机原料(乙炔、乙烯、苯、萘等)。然后,再进一步合成重要的有机原料(如乙醇、甲醛、醋酸等)。精细有机合成的任务是利用一些简单的有机物合成一些比较复杂的有机化合物,如药物、染料、农药、香料等。

在实验室进行的有机合成通常都是精细有机合成。

有机合成反应一般应按下列规则书写:

第一,在每一步中只表示出反应的主要产物;

第二,试剂、催化剂和反应条件写在箭头的上面;

第三,若不写温度和压力的数值,则表示在常温常压下进行反应;

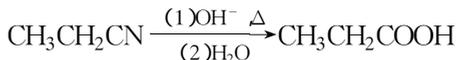
第四,使用无机物不必写出它的制备;

第五,使用的有机物不必写出它的制备;

第六,为了简便,可把两步或几步较简单的反应合并为一步,同时要指出进行多步反应的次序。例如:



可以写为:



有机合成内容十分广泛,是化学合成中最为活跃的领域。下面就其原理与方法按类给以简单介绍,具体可参考实验内容部分及有关文献资料。

7.2.1 脂肪族化合物的合成

7.2.1.1 烯烃的合成

烯烃是重要的化工基本原料,工业上是通过对石油、天然气裂解重整来获得的。在实验室,烯烃的制备主要通过卤代烷的消除反应、醇的脱水反应、炔烃的还原、芳香烃的部分还原、Wittig 反应来实现。

1. 卤代烷的消除反应

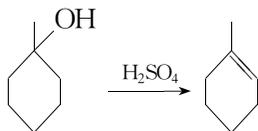
在强碱性作用条件下卤代烷通过消除卤化氢,得到烯烃,是合成烯烃最重要的方法之一,反应产物遵循扎伊采夫(Zaytzeff)规则,其选择性为反式消除。一般采用的碱为碱金属的氢氧化物、烷氧化物、碱金属的氮化物等。



2. 醇的脱水反应

醇在酸性条件下加热进行分子内脱水得到烯烃,是一个普遍而又广泛使用的方法,脱水速度是伯醇>仲醇>叔醇。它和卤代烷的消除反应类似,不能得到单一的产物,反应取向仍服从扎伊采夫(Zaytzeff)规则,主要生成双键上连有较多取代基的烯烃,并伴随重排。

常用的酸为硫酸、磷酸、对甲苯磺酸、五氧化二磷等。



3. 炔烃的还原

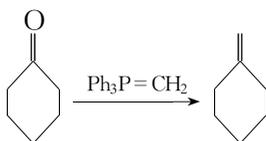
在溶有金属的液氨中,炔烃被选择性还原为反式烯烃,而在去活化的 Pd(Lindlar 催化剂)的作用下,得到的产物的立体选择性与前者相反,炔烃被选择性还原为顺式烯烃。

4. 芳香烃的部分还原

碱金属或碱土金属的液氨可使芳烃部分还原为脂环烯烃。苯及各种取代的苯被钠或钾的液氨溶液还原为非共轭的环己二烯。

5. Wittig 反应

除了上述的烯烃的合成方法,另一个最为有效的制备烯烃的方法就是 Wittig - Horner 反应。季磷盐在碱性条件下消除卤化氢,得到磷叶立德。其与醛、酮类羰基化合物作用,得到羰基烯化的产物。利用改良的 Wittig - Horner 反应,可以得到酮羰基烯化的产物。通过此反应,得到的双键位于原来羰基的位置,反应的选择性可以通过改变反应的条件而得以改变。此外,利用此法,可以得到能量上不利的环外双键化合物。

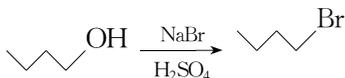


7.2.1.2 卤代烃的合成

卤代烃是一类重要的有机中间体。由于卤原子的存在,化合物的极性增强,化学性质活泼,容易被其他原子或者基团取代、缩合,得到许多种类的有机化合物,如腈、醇、醚等化合物。此外,卤代烃也是一类重要的有机溶剂。在各类卤代烃中,反应活性按氟代物、氯代物、溴代物、碘代物依次增强,在伯、仲、叔卤代物中,叔卤代烷活性 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷。工业上主要采用烷烃的高温气相卤代反应来制备卤代烃。由于氟代物活性较低,而碘代物活性较高,在实验室中氯代物和溴代物使用比较广泛。根据卤代烷结构的不同,有以下几类制备方法:

1. 醇的卤代

由烷烃的自由基卤代反应,可以制备饱和的卤代烷,但是此方法由于产物复杂或者难以提纯而没有实际应用的价值。醇类化合物的卤代反应是实验室制备卤代烷最主要的方法。在实验室中,一般是以相应的醇为原料,通过与各种卤代试剂亲核取代反应来制备单卤代烷。常用的卤代试剂主要有氢卤酸、氯化亚砷、三卤化磷。使用此方法制备溴代烷时,通常使用 KBr 或 NaBr 与浓硫酸来代替 47.5% 的氢溴酸。例如:



此类亲核取代反应是制备单卤代烷最方便的方法之一,对于伯醇来说,一般按照 S_N2 机理进行,对于叔醇而言,一般按照单分子 S_N1 机理进行。在进行亲核取代反应的同时,往往

发生脱水消除反应,叔醇还有可能存在重排反应,从而导致醚、烯烃或者其他重排产物的形成。

氯化亚砷和三卤化磷是很有效的卤代试剂,特别是氯化亚砷,其具有无副反应、产率高、产物容易纯化等特点。

2. 烯烃、炔烃与卤素、卤化氢或次卤酸的加成

烯烃、炔烃分别与卤素加成,得到二卤代和四卤代产物;通过烯烃与卤素直接进行亲电加成可以获得邻二卤代烃,这是制备邻二卤代烃的最为重要的方法。由于碘反应的活性较低,一般情况下不能与烯烃进行加成,而氟的反应活性太高,其进行加成时反应剧烈,得到的产物复杂;因此,在合成制备中所采用的一般为氯和溴,尤以 Br_2/CCl_4 为常用的溴代试剂。烯烃与次卤酸作用,得到卤代醇。

3. 烯丙型、苄基型卤代物

由于双键的拉电子和电荷的离域效应,丙烯及烷基芳烃的 α -氢比较活泼,因此它们的卤代反应具有良好的选择性。在实验室中,烯丙型和苄基型卤代物一般是通过 NCS、NBS 进行氯代和溴代的。使用此方法进行卤代,反应产物单一且容易纯化,但是所用试剂较为昂贵。此外,羰基化合物的 α -位置的卤代反应也是制备卤代物的重要方法之一。

4. 芳香族卤代物

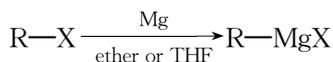
芳烃的卤代是合成卤代芳烃的主要途径之一。卤素是最常用的卤化试剂。它们的卤代通常要在催化剂 FeX_3 、 AlX_3 、 I_2 等存在下才能够进行。这些催化剂均能够与卤素形成卤正离子的络合物,从而促进卤素对芳核的亲电进攻。在 FeCl_3 存在下,苯与氯气反应生成氯代苯。由于碘的亲电能力较弱,而发生取代反应所生成的碘化氢却是强的亲电试剂,因此,芳烃的碘化物往往被还原为芳烃。卤代芳烃的另一个合成方法是 Sandmeyer 反应,利用重氮盐的亲核取代反应来获得。芳香族化合物的重氮盐在亚铜盐的催化下得到相应的卤代芳烃。

7.2.1.3 醇的合成

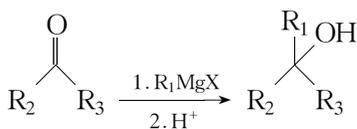
醇是一类重要的有机化工原料,除了可以作溶剂之外,还是合成其他各类有机化合物的重要起始原料。醇的制备方法很多,在工业上采用水煤气合成、淀粉发酵、油脂的高压加氢以及烯烃水合反应等多种途径来获得醇。实验室中,醇的制备主要通过醛酮类化合物与金属有机试剂的加成反应(Grignard 反应)、卤代烃的水解反应、各种含氧化合物的还原等反应来实现。

1. Grignard 反应

Grignard 试剂是金属镁的有机试剂,是由相应的卤代烃或卤代芳烃与金属镁反应来获得的,此反应一般要求以无水乙醚或四氢呋喃作为溶剂。



在各类卤代烃的反应中反应速率顺序依次为 $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$ 。由于碘代物的价格昂贵且易发生偶合反应,因此在实验室一般以氯代烃和溴代烃使用更为普遍。生成的格氏试剂由于 C-Mg 键的极化,使得碳带有部分负电荷,可以作为亲核试剂与醛、酮、酯、环氧化物进行加成反应,这是延长碳链的重要方法之一。例如:



由卤代烷与金属镁生成的格氏试剂,一般情况下不需要分离纯化可直接使用。与醛、酮加成时,首先生成烷氧基氯化镁,然后其在酸性条件下水解,得到醇。由于盐酸具有亲核性,为了避免取代的副产物的形成,一般情况下均采用饱和氯化铵或其溶液来进行水解。格氏试剂与甲醛、环氧乙烷加成得到伯醇;与其他醛加成得到仲醇;与酮加成得到叔醇;与酯加成,反应不会停留在中间阶段,得到的最终产物为具有两个相同取代基的叔醇。

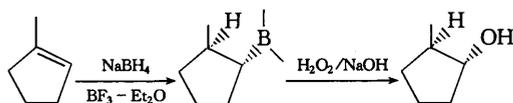
在由卤代烷制备格氏试剂时,由于格氏试剂与卤代烷容易发生偶合反应,特别是在温度较高时更为显著,因此,为了尽量减少副反应的发生,提高反应收率,在制备格氏试剂时,应当适当控制卤代烷的滴加速度,降低反应液浓度。由于格氏试剂能够与空气中的氧气、水、二氧化碳等发生反应,因此,制备格氏试剂的反应中所需的试剂和仪器都需要干燥,而且尽量在惰性气体(常用氩气、氮气等)保护下进行反应。

2. 卤代烃的水解反应

卤代烷的水解反应也是一个制备醇的主要途径。叔卤代烷与水共热就能够水解,仲卤代烷在过量碱和加热条件下进行水解,由于其立体位阻较大,亲核试剂不易靠近,而容易进攻 β 位的碳原子发生消除反应得到烯烃;伯卤代烷水解相对困难。为了减少消去反应,经常使用氯代烷和溴代烷,氯代烷反应能力低于溴代烷,但由于其体积小,具有最小的消去反应,且来源方便,成本低,因此使用较广。由卤代烷制备醇,为了减少副反应,往往使用弱碱来进行水解。

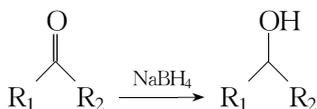
3. 烯烃的硼氢化-氧化反应

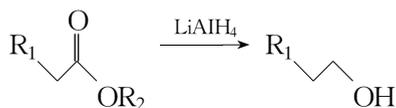
烯烃的硼氢化-氧化反应是极具合成价值的反马氏规则的烯烃水合方法。其过程为首先是烯烃与乙硼烷发生硼氢化反应生成烷基硼烷,继而烷基硼烷经过碱性过氧化氢氧化,即生成醇。其主要的合成特点是:顺式加成,—OH连接在双键上含氢多的碳原子上,而且不存在碳骨架的重排。



4. 含氧化合物的还原

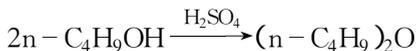
醛、酮、羧酸酯等含羰基的化合物在合适的还原剂还原下可以得到醇类化合物。醛、酮在硼氢化钠、硼氢化钾等还原下,得到醇。在与氢化锂铝作用下,上述羰基化合物均能顺利被还原成醇。





7.2.1.4 醚的合成

醇的双分子脱水是制备对称醚的主要方法。一般在酸性条件下，醇加热进行脱水，得到对称醚。常用的酸为硫酸、磷酸；反应的副产物一般是烯烃。仲醇、叔醇不能用此法来制备对称醚，它们几乎全部生成烯。如正丁醇与硫酸共热分馏脱水，得到二丁醚。



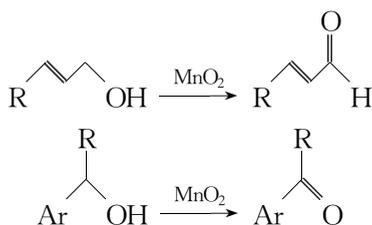
醇(酚)钠与卤代烃作用，是制备混合醚的最常用的方法，即 Williamson 醚合成法。此方法特别适用于合成不对称醚，所用的卤代烃必须是伯卤代烃，因为叔卤代烃、仲卤代烃在强碱作用下更容易生成内消除的产物烯烃，而醚的产率往往很低。

7.2.1.5 醛酮类化合物的合成

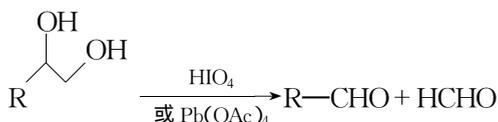
醇的氧化和脱氢是制备醛酮类化合物的常见方法。伯醇氧化是合成醛的重要方法，其催化脱氢或催化氧化适用于低分子量的醛的工业生产。但醛亦易被氧化为更高氧化态的羧酸，因此，选择合适的氧化剂和控制反应条件是利用氧化反应制备醛的关键。高锰酸钾的水溶液由于其氧化能力很强，不适用于伯醇的氧化。重铬酸钾的硫酸水溶液是常用的氧化试剂，为了避免生成的醛被进一步氧化为羧酸，通常使反应温度高于醛的沸点，则醛一经生成即从反应体系中被蒸出。

铬酸的酸性溶液不能用于对酸敏感或者含有其他易被氧化基团的醇的氧化。对于这类醇的氧化，则一般采用比较温和的氧化剂，比如三氧化铬-吡啶络合物、三氧化铬-双吡啶、铬酸-双吡啶盐等。

除了铬的高价氧化物以外，活性二氧化锰也是良好的高选择性的氧化剂，它只氧化烯丙醇和苄醇，而其他醇则不能被氧化。



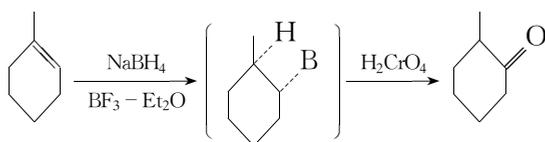
α -二醇被过碘酸或者四乙酸铅氧化伯羟基得到甲醛，仲羟基得到高级醛。反应通常在室温进行。该反应产率较高，不仅用于醛的合成，而且广泛用于 α -二醇的结构测定和定量分析。



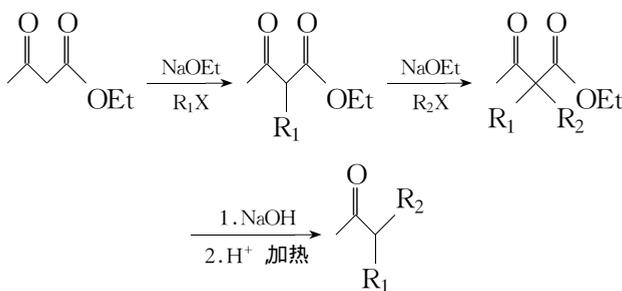
仲醇氧化是制备酮的最重要的方法之一，可以采用多种氧化剂或催化脱氢。化学氧化是沿用已久的经典方法，各种具有良好选择性的催化剂也不断涌现，催化脱氢具有经济、简便的特点，被广泛用于工业生产当中。与醛的合成相似，上述氧化试剂也广泛适用

于酮的合成。重铬酸钾的硫酸水溶液是最常用的氧化剂,如果底物中没有对酸敏感或易被氧化的其他基团时,可以得到良好收率的酮。三氧化铬的硫酸水溶液(Jones 试剂)、三氧化铬-吡啶络合物是更为温和的氧化剂,适用于具有其他易被氧化的基团的醇。烯烃与臭氧反应,然后对其臭氧加成物还原,可以得到醛、酮。该方法不仅适用于醛、酮的合成,同时由于收率较高,也广泛应用于烯烃结构的化学鉴定当中。

前已述及,烯烃的硼氢化-氧化反应(Brown 反应)所得到的三烷基硼,以碱性过氧化氢处理得到醇,但如果使用铬酸氧化则得到酮。



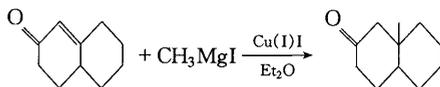
酮的碱催化烃化反应是沿用已久的的合成方法,特别是 β -酮酸酯的烃化反应(乙酰乙酸乙酯合成法)更具有重要的合成意义。 β -酮酸酯与乙醇钠的无水乙醇溶液作用,即形成一定浓度的烯醇负离子,继而与多种烃化试剂反应,生成烃基取代的 β -酮酸酯。单取代的 β -酮酸酯可继续与醇钠作用,然后与烃化试剂反应,得到双取代的 β -酮酸酯。在制备双取代 β -酮酸酯时,通常先使用位阻较小的烃化剂与 β -酮酸酯作用,得到单取代 β -酮酸酯,然后再与位阻较大的烃化剂作用,从而获得不同取代的二取代的 β -酮酸酯。取代的 β -酮酸酯通过水解即生成酮。常用的碱有甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钠、叔丁醇钾等。反应的副产物通常是烃化剂与醇钠形成的醚或烃化剂消除卤化氢所形成的烯烃。



一元酮的 α -氢酸性比 β -酮酸酯的酸性弱。因此,必须采用较强的碱才能使其生成一定浓度的烯醇负离子,以保证烃化反应的顺利进行。叔丁醇钾的叔丁醇溶液是酮烃化反应最常用的碱性试剂之一。但它只能使酮部分地形成烯醇负离子,因此,生成的烯醇负离子可能与未形成烯醇负离子的酮发生羟醛缩合反应等副反应。如果使用碱性更强的氢氧化钠、三苯甲基锂(钠)、烷基锂、氨基钠(钾)等,则可使酮全部转变成烯醇负离子而进行反应。

稳定的碳负离子,例如在碱催化下由酮形成的烯醇负离子,可以与亲电的 α, β -不饱和羰基化合物,如醛、酮、腈、酯等发生亲核的 1,4-加成,生成酮的烃化产物(Michael 加成反应)。反应通常在催化量的碱作用下发生。而由烷基锂、烷基钠或烷基格氏试剂形成的不稳定的碳负离子,只能与 α, β -不饱和酮的羰基发生 1,2-加成。当有催化量的亚铜

盐存在时,有机镁试剂与 α, β -不饱和酮反应优先发生1,4-加成。这一反应是将烷基引入 α, β -不饱和酮 β -位的有效方法。有机铜试剂是优良的1,4-加成试剂,在产率及立体选择性两方面均比亚铜离子催化的有机镁试剂要好,特别适用于有立体位阻的 α, β -不饱和酮的1,4-加成。



7.2.1.6 羧酸及其衍生物的合成

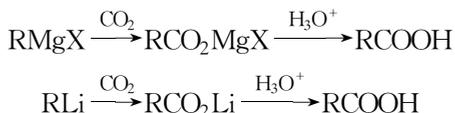
1. 羧酸的合成

羧酸是重要的基本化工原料。工业上大规模生产采用空气或氧气使用催化氧化的方法来实现。实验室制备羧酸的方法较多,常用的方法如下:

(1) 羧酸衍生物的水解 羧酸衍生物,如羧酸酯、酰胺、酰氯、酸酐、腈等化合物水解,均可得到相应的羧酸。除了酰氯和酸酐外,酯和酰胺水解都要在酸、碱的作用下进行。但是,羧酸衍生物大多是从羧酸制备的,因此,在羧酸的实际制备中意义并不大,有时只用于分离和精制的目的。酰氯、简单的酸酐及水溶性酰胺可以直接用水水解。酰胺水解后生成羧酸铵,必须用无机强酸或强碱才能使难溶于水的羧酸离析出来。腈的水解则较多,是制取羧酸的中间体,其很容易从卤代烃或重氮盐取代来获得。腈在碱性条件下水解,为使反应进行彻底,通常使用过量10%~20%的NaOH;酸性水解,通常是在35%~70%的 H_2SO_4 中进行。

(2) 烃、醇、醛的氧化 芳烃的侧链氧化是常用的合成芳香酸的方法,高锰酸钾、重铬酸钾均为常用的氧化剂。醇和醛的氧化,也是制备羧酸的重要合成方法之一。伯醇氧化时,首先生成醛,再进一步氧化成酸。醇氧化时,伯羟基比仲羟基更易氧化,仲醇在氧化时,一般只能够停留在酮的阶段,如果使用极强的氧化剂,则往往发生碳-碳键的断裂。化学氧化中,高锰酸钾、重铬酸钾、硝酸、过酸是常用的氧化剂,但是在酸性条件下,仲醇或醛在氧化时生成的酸可能会与未被氧化的醇作用,生成一定量的酯,因此,一般情况下,往往使用碱性高锰酸钾溶液或高锰酸钾的水溶液来实施氧化。除了锰、铬的高价化合物作氧化剂外,氧化银也是醛氧化成羧酸的有效试剂。在催化氧化中,铂、钯等贵金属是最常用的催化剂。

(3) 格氏试剂与 CO_2 的加成反应 有机金属化合物的羧化反应是将卤代物转化为多一个碳原子的羧酸的有效方法。有机金属化合物中,尤以镁试剂和有机锂试剂应用最为普遍,但锂试剂比镁试剂要活泼,反应条件要求比有机镁试剂苛刻,通常反应在惰性气体保护和严格的无水条件下进行。

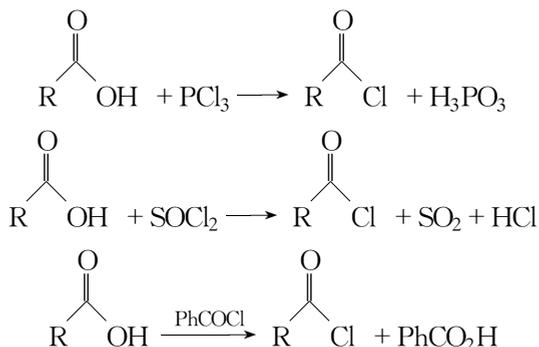


2. 羧酸衍生物的合成

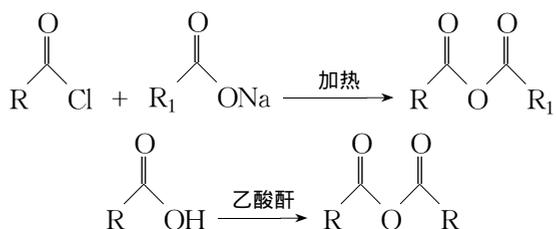
酰卤、酸酐、酯、酰胺、腈都是羧酸衍生物,一般情况下都是从羧酸来获得的。

(1) 酰卤的合成 作为重要的酰化试剂,在所有的羧酸衍生物中,酰卤是化学活性最

活泼的,一般通过羧酸与无机卤代物进行反应来获得,也可以用其他高级酰卤进行卤素交换来制备。酰卤中以酰氯应用最普遍。常用的无机卤代物有氯化亚砷、三氯化磷、五氯化磷等,尤其以氯化亚砷使用最为普遍。氯化亚砷与羧酸反应后的副产物均为气体,便于产物纯化。酰氯与氯化亚砷均极易吸水,因此反应的原料、产物与使用的仪器均应干燥无水。



(2) 酸酐的合成 酸酐也是非常有效的酰化试剂,在实验室中一般是通过酰氯与羧酸的无机盐(常用钠盐与钾盐)共热来获得,也可以用羧酸为原料,采用脱水剂,直接进行分子间脱水来得到酸酐,脱水剂以乙酸酐和五氧化二磷使用较多。



(3) 酯的合成 酯的制备大多是由羧酸和醇在酸催化条件下直接获得的。常见的酸性催化剂有硫酸、磷酸、对甲苯磺酸和氯化氢。

酯化反应是可逆的,因此,为使反应向产物方向进行,通常是其中之一的原料醇或羧酸过量,或者通过苯、甲苯、二甲苯与水形成共沸物,利用共沸蒸馏的方法将反应生成的水不断从体系中蒸出,从而提高反应的转化率和酯的产率。有时为了加快反应速度,提高产物的转化率,也经常使用酰氯或酸酐与醇作用来得到羧酸酯,在此情况下,反应体系中需要加入等反应量的三级胺,如吡啶、三乙胺等,以用来中和反应所生成的酸。

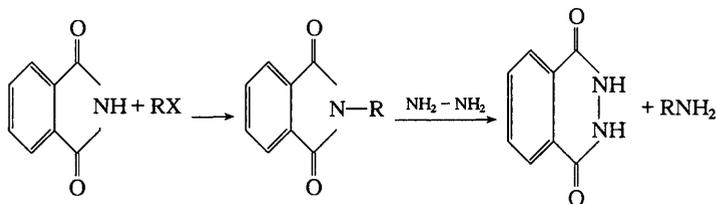
(4) 酰胺的合成 N-酰化反应是制备酰胺的最重要反应,羧酸及其衍生物均可作为氨或胺的N-酰化试剂。由于羧酸与胺的反应是一平衡反应,因此使一反应物过量或将反应生成的水移去,均有利于平衡向产物方向进行。酰卤和酸酐与氨或胺的酰化反应是合成酰胺最简便的方法。酰卤作为酰化试剂时,反应迅速并剧烈,因此反应往往在冷却下进行,也可将酰卤以惰性溶剂稀释以减缓反应速度。由于反应产生的酸会抑制酰化的进一步进行,因此,在反应体系中通常加入等反应量的三级胺,如吡啶、三乙胺等以中和生成的酸,也可采用过量的胺,既做反应物又做碱。

7.2.1.7 脂肪胺的合成

卤代烷与氨或胺作用来制取伯胺或仲胺是合成胺的一种重要方法。不过,由于反应

生成的胺又能与卤代烷进一步反应,因此利用此方法合成胺时,往往得到各种胺的混合物。这是由于烷基化以后的胺碱性更强的原因所致($\text{NH}_3 < \text{RNH}_2 < \text{R}_2\text{NH} < \text{R}_3\text{N}$)。

脂肪族伯胺的制备,可以通过由脂肪族含氮衍生物的还原(如叠氮、腈、肟等的还原)来实现。叠氮化合物可以被许多还原剂所还原,生成伯胺。催化氢化和用氢化物还原是常用的方法,氢化锂铝、硼氢化钠均可将叠氮化合物顺利还原为胺。肟的还原也是获得伯胺的一种有效途径。肟可以由醛、酮与羟胺作用来获得,因此,通过醛、酮肟的还原,可以制备胺。醛酮类化合物与胺作用形成醛亚胺和酮亚胺,经氢化还原,是制备取代胺的十分有效的方法。除此之外,Gabriel胺合成法也是非常有效的制备伯胺的方法。邻苯二甲酰亚胺在碱性条件下与卤代烷作用所得N-烷基邻苯二甲酰亚胺,在酸性或碱性条件下水解(在胼解条件下更佳),即可顺利得到伯胺。利用此法,可以制备含有其他基团的伯胺。



7.2.2 芳香族化合物的合成与反应

简单的芳香烃,一般是作为溶剂来广泛使用的。芳香族化合物的反应,最重要的就是亲电取代反应和重氮盐的亲核取代反应。芳香族化合物的制备与合成也是通过这两大类重要的反应来实现的。在芳香族亲电取代反应中,常见的有硝化反应、磺化反应、卤代反应、付氏烷基化反应、酰化反应等。芳香族化合物的亲电取代反应,遵循亲电取代反应取代基的定位规则,即芳环上如果有给电子的第一类取代基,则由亲电反应所引入的第二个取代基进入给电子基团的邻、对位置;如果芳环上只有拉电子的第二类取代基和基团,则由亲电反应所引入的第二个取代基进入此拉电子基团的间位位置。

芳香族化合物的硝化反应,根据其取代基团和取代基的不同,硝化反应的条件也有所不同。如果是给电子的第一类取代基,则硝化反应一般要求条件比较温和,用稀硝酸或普通硝酸即可达到硝化的目的。如苯酚的硝化,一般采用稀硝酸并且在低温下进行反应,否则将产生各种多硝化的产物;如果存在拉电子的第二类取代基,则硝化反应通常采用硝酸与浓硫酸组成的混酸,使用浓硫酸的目的是使反应体系中产生足够的亚硝酰正离子;在另外的一些情况下,还必须使用发烟硝酸或者发烟硝酸与发烟硫酸组成的混酸才能够进行硝化。

卤代反应,通常是氯代反应,一般在三氯化铁存在下与氯气作用来获得氯代烃。

带有取代基的芳烃的制备,一般是通过芳香族化合物的付氏烷基化反应或酰基化反应的产物进行还原来获得的。只有当芳香环上有给电子基团存在时,付氏烷基化和酰基化反应才能够进行。烷基化反应所需的亲电试剂,通常是卤代烃、醇或烯烃,使用的催化剂有三氯化铝、硫酸等,伯卤代烷与芳烃作用,得到取代的芳烃,但如果使用仲卤代烷或叔卤

代烷,则往往得不到相应的烷基化产物,只得到重排的取代产物;付氏酰基化反应的产物进行 Clemmensen 还原或 Wolff-黄鸣龙还原,将羰基还原成亚甲基,可以避免上述现象的发生(如果分子中有对碱敏感的基团,采用 Clemmensen 还原;如存在对酸敏感的基团,则采用 Wolff-黄鸣龙还原条件进行还原)。

芳香醛、酮,一般均采用芳香烃经付氏酰基化反应来获得。芳香醛,可以由芳香烃经 Gattermann 反应、Vilsmeier 反应、Reimer-Tiemann 反应制备,也可通过对芳香烃经氯甲基化反应所得的苄基氯化物来制备;芳香酮的制备,则常采用酰化反应来实现。常用的催化剂有 Lewis 酸如三氯化铝、三氯化硼、四氯化锡、氯化锌等,也可采用硫酸、氢氟酸、多聚磷酸等质子酸。酰化试剂可以采用任何羧酸衍生物,但以酰氯和酸酐使用最为普遍。

芳香羧酸的制备,一般是通过对芳香族化合物的侧链进行氧化或对芳香醛氧化来获得。

芳香胺的制备,通常是通过对芳香族硝基化合物进行还原来获得的。化学还原和催化氢化是使用最多的方法。催化氢化由于条件温和,反应易于操作等诸多优点,在芳香胺的制备中被广泛使用。常用的催化剂有 Raney Ni、Pd-C 等。

芳香胺在与亚硝酸作用,得到芳香胺的重氮盐。其与多种亲核试剂作用,得到众多取代的芳香族,如在 Cu(I)催化下,可以得到许多无法经由亲电取代反应所获得的卤代烃、芳腈等。重氮盐的还原偶联反应,可以制备各种有机重氮染料。

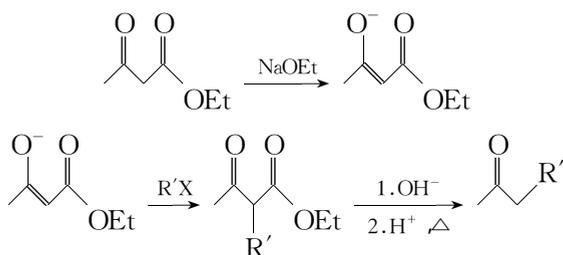
7.2.3 重要的命名反应

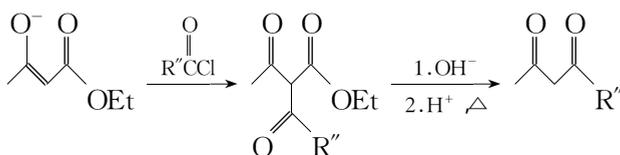
在有机化学中,有许多化学反应是以命名形式给出的。有些反应是以开拓此反应领域的研究人员的名字来命名的,我们称之为人名反应;有些反应可以被推广用于其他化合物的制备和转化,这类反应也有通过其所使用的原料来命名的,如乙酰乙酸乙酯合成等,这些均是被命名的反应,我们称之为命名反应,它们构成了有机合成的一个重要部分,此处仅举一些最为常见及前面所提及的例子。

乙酰乙酸乙酯合成(Acetoacetic Ester Synthesis)

乙酰乙酸乙酯合成在碱的作用下去 α 位质子,与卤代烃或酰氯发生亲核取代反应,结果在亚甲基位置上引入烃基或酰基,然后脱羧基或脱乙酰基得到各种取代的酮或羧酸的这类反应均被称为乙酰乙酸乙酯合成。

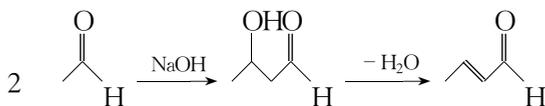
反应通式:





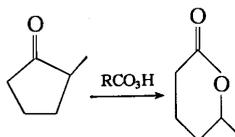
羟醛缩合反应(Aldol Condensation)

具有 α -氢的醛、酮类化合物在酸或碱的作用下缩合生成 β -羟基化合物的反应称为羟醛缩合反应。酸或碱催化的反应都是可逆的。 β -羟基化合物脱水生成 α,β -不饱和羰基化合物。不同的醛酮之间的相互反应称为交叉的羟醛缩合反应。



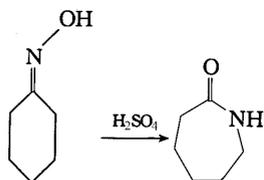
Baeyer - Villiger 氧化(Baeyer - Villiger Oxidation)

酮被过酸氧化成酯的反应被称为 Baeyer - Villiger 氧化。不对称酮被氧化时,通常氧原子插入取代较多的位置,环酮经 Baeyer - Villiger 氧化得到内酯。



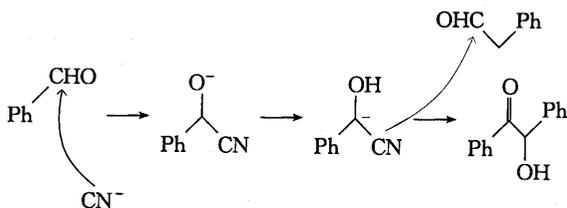
贝克曼重排(Beckmann Rearrangement)

酮肟在酸催化作用下,重排为羧酸的反应称为贝克曼重排。在此重排过程中,位于羟基反位的基团发生迁移。尼龙单体己内酰胺便是通过此方法经由环己酮来获得的。



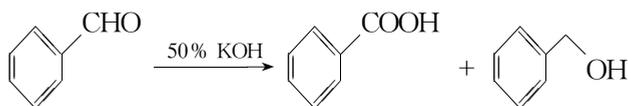
安息香缩合(Benzoin Condensation)

在腈负离子存在下,芳香醛进行分子间缩合,生成醇酮的反应称为安息香缩合。苯甲醛经安息香缩合得到安息香。



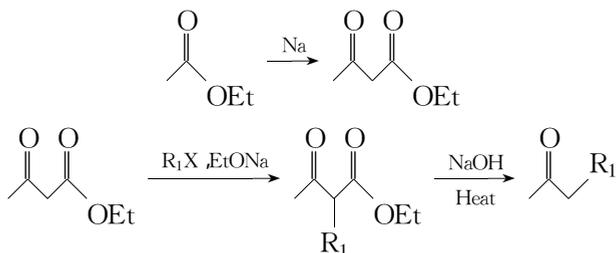
康尼扎罗反应(Cannizzaro Reaction)

两摩尔醛在浓碱催化下发生歧化反应,生成一摩尔醇和一摩尔羧酸或羧酸衍生物,此反应称为康尼扎罗反应。如果使用有 α -H 的醛,就有可能发生与之相互竞争的羟醛缩合反应。因此,康尼扎罗反应主要适用于芳香醛或没有 α -H 的醛以及甲醛。当两种不含 α -H 的醛进行此反应时,称之为交叉康尼扎罗反应。其中之一的醛为甲醛时,此反应在合成上具有实用价值。



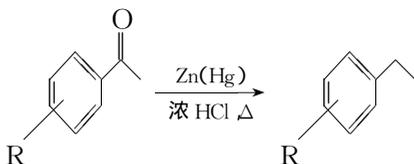
克累森缩合(Claisen Condensation)

酯在碱催化下进行缩合生成 β -酮酸酯的反应称为 Claisen 缩合。乙酸乙酯经 Claisen 缩合得到乙酰乙酸乙酯,其在有机合成中的烷基化和酰化反应具有重要的应用价值。



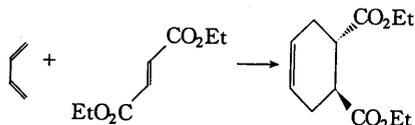
Clemmensen 还原(Clemmensen Reduction)

用锌汞齐和浓盐酸把醛、酮的羰基还原成亚甲基的反应称为 Clemmensen 还原,此法适用于分子中有对碱敏感的基团的羰基的还原,分子中如有 C=C 双键等均不受影响。



Diels - Alder 反应(Diels - Alder Reaction)

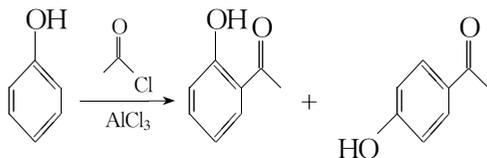
由 4π 电子共轭体系与 2π 电子体系进行环加成的反应称为 Diels - Alder 反应, 4π 电子共轭体系称为双烯体, 2π 电子体系称为亲双烯体。通过 Diels - Alder 反应,生成了一个新的六元环,而且对于取代的双烯体和亲双烯体而言,其立体化学在反应前后均保持不变。



Friedel - Crafts 反应(Friedel - Crafts Reaction)

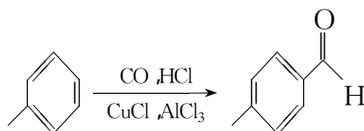
Friedel - Crafts 反应是一类在 Lewis 酸催化下的芳核亲电取代反应,如果是烷基取代

了芳环上的氢,则成为 Friedel-Crafts 烷基化反应,如果是芳香环上的氢被酰基取代,则成为 Friedel-Crafts 酰基化反应。烷基化试剂一般可以是卤代烃、醇或烯烃,酰基化试剂可以是酸酐或酰卤。最常见的催化剂是 AlCl_3 。当芳环上有第一类的给电子取代基存在时, Friedel-Crafts 反应很容易进行,而当芳环上存在第二类使芳环致钝的拉电子取代基时, Friedel-Crafts 反应则不能够发生。



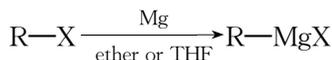
Gatterman-Koch 合成(Gatterman-Koch Synthesis)

在 CuCl(I) 和 AlCl_3 作用下,以 CO 和 HCl(g) 的混合物在取代的芳核上引入醛基的反应称为 Gatterman-Koch 合成。

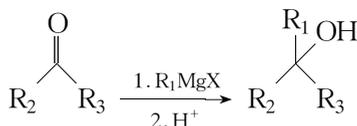


Grignard 反应(Grignard Reaction)

Grignard 试剂是金属镁的有机试剂,是由相应的卤代烃或卤代芳烃与金属镁在乙醚或四氢呋喃溶液中反应来获得的。

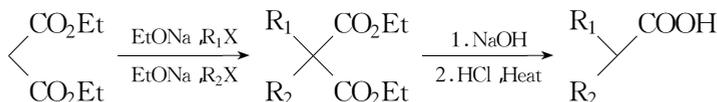


生成的格氏试剂由于 C-Mg 键的极化,使得碳带有部分负电荷,可以作为亲核试剂与醛、酮、酯、环氧化合物进行加成反应,这是延长碳链的重要方法之一。例如:



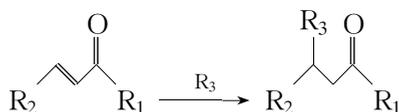
丙二酸酯合成(Malonic Ester Synthesis)

丙二酸酯在碱的作用下,与卤代烃反应,得到取代的丙二酸酯。后者经水解脱羧,用于制备 α 取代的羧酸,称为丙二酸酯合成。



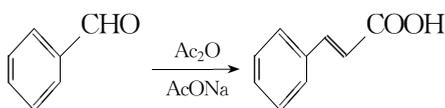
Michael 加成(Michael Addition)

具有亲核性的杂原子或负碳基团加成到 α, β -不饱和羰基化合物的烯键的反应称为 Michael 加成。反应得到的是在 β -位置上引入杂原子或碳取代的产物。



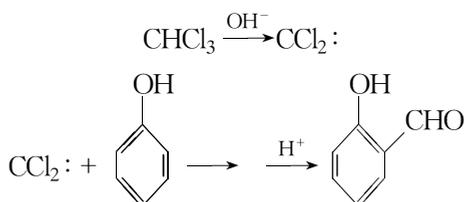
Perkin 缩合(Perkin Condensation)

乙酸酐和芳香醛在乙酸钠存在下发生缩合反应,生成肉桂酸类化合物的反应称为 Perkin 缩合。



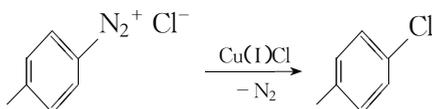
Reimer - Tiemann 反应(Reimer - Tiemann Reaction)

在碱催化下,氯仿和酚类发生反应,经由二氯卡宾亲电进攻酚氧离子,随后水解,得到邻羟基苯甲醛的反应,称为 Reimer - Tiemann 反应。



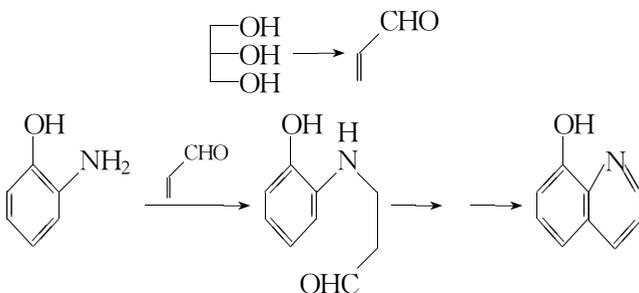
Sandmeyer 反应(Sandmeyer Reaction)

芳香族重氮盐与氯化亚铜、溴化亚铜、氰化亚铜反应生成氯苯、溴苯和芳香腈的反应称为 Sandmeyer 反应。



Skraup 合成(Skraup reaction)

在硫酸和氧化剂存在下,由芳香胺和丙三醇合成喹啉环系的反应称为 Skraup 反应。



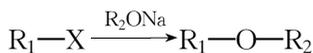
Vilseier 反应(Vilseier Reaction)

在三氯氧磷作用下,以 DMF 作酰化试剂在芳环上引入醛基的方法,称为 Vilseier 反应。



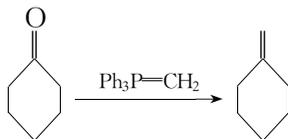
Williamson 醚合成(Williamson Synthesis)

醇(酚)钠与卤代烃作用,是制备混合醚的最常用的方法,即 Williamson 醚合成法。此方法特别适用于合成不对称醚。卤代烃必须是伯卤代烃,因为叔卤代烃、仲卤代烃在强碱作用下更容易生成内消除的产物烯烃,而醚的产率往往很低。



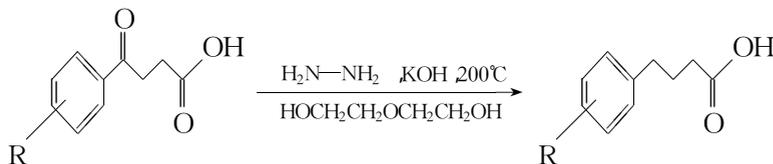
Wittig 反应(Wittig Reaction)

季磷盐在碱性条件下消除卤化氢,得到磷叶利德。其与醛类化合物作用,得到羰基烯化的产物。利用改良的 Wittig-Horner 反应,可以得到酮羰基烯化的产物。通过此反应,得到的双键位于原来羰基的位置,反应的选择性可以通过改变反应的条件而得以改变。此外,利用此法,可以得到能量上不利的环外双键化合物。



Wolff-Kishner-黄鸣龙还原(Wolff-Kishner-Huang minlon Reduction)

醛、酮的腙与氢氧化钠(钾)或乙醇钠于 $180^\circ C$ 共热转变成烷烃的反应称为 Wolff-Kishner 还原,我国化学家黄鸣龙改用氢氧化钠(钾)胂的水溶液和醛酮在二聚乙二醇中共热,同样达到了把醛酮还原成亚甲基的目的,这就是 Wolff-Kishner-黄鸣龙还原。



7.3 高分子合成

7.3.1 高分子合成简介

高分子化合物通常是由许多相同且简单的结构单元通过共价键重复连接而成,分子量通常高达 $10^4 \sim 10^6$,构成的原子数多达 $10^3 \sim 10^5$ 。采用人工方法制备高分子化合物的过程称为高分子合成。

高分子合成所依据的化学反应是聚合反应,控制一定条件可使能提供简单结构单元的物质(通常称作单体)相互成键聚合而成为高分子化合物。

在分子化学实验中,对使用药品的纯化、精制以及对器具的清洁等,应予以特别的注意。聚合用的单体要求其纯度很高,阻聚杂质须限制在一定含量以下。因为纯净的高分子单体,在光照及受热的情况下,会进行聚合并放出大量的热,以致使容器爆炸。因此单体存放时,需要加入适量的阻聚剂,且要存放于低温阴暗处。聚合以前,再行脱除。

聚合所用的单体、引发剂、溶剂及其他辅助试剂,基本上多是低分子量有机化合物,故其纯化与精制,与通常的有机化合物的纯化是相似的。固体化合物一般多用重结晶或升华的方法来纯化,熔点间隔范围最好控制在 $1^\circ C$ 以内;液体化合物,特别是含酚类阻聚剂的烯类单体则用稀酸或稀碱溶液及蒸馏水洗涤,用适当干燥剂干燥后,在氮气流下进行蒸馏,最后测定其折光指数。

微量杂质对于聚合反应有很大影响,因此聚合用的器具的洗涤是很重要的一个问题。

最常用的洗涤方法是先用洗液洗,然后用自来水、蒸馏水顺序洗净,切忌最后用肥皂或去污粉去洗。

获取的聚合物需进行精制提纯。聚合物不同于小分子,其蒸气压非常小,同时又不能用结晶法由溶剂中分离,常用的高聚物提纯方法有沉淀法、萃取法、冻结法。

沉淀法 沉淀法是将聚合物溶解于溶剂中,然后加入对聚合物不溶,而与溶剂能混溶的溶剂,而使聚合物沉淀出来的方法。选用沉淀剂时要注意使它能溶解聚合物中的全部杂质,从而避免形成橡胶状和固块状。聚合物溶液浓度、混合速度、沉淀时的温度等对于所分离出的聚合物的外观影响很大。如果聚合物溶液浓度过高,则溶解时与沉淀剂的混合性较差,沉淀物成为橡胶状,而浓度过低时,聚合物又成为微细粉状,处置困难。为此须选择适当的聚合物浓度,在沉淀时还应注意搅拌方式和速度。

萃取法 用溶剂进行萃取的方法也是很重要的,一般多在索氏萃取器中进行。

冻结法 冻结法是将溶液冻结,在减压下升华除去萃取苯的方法。用此法可以得到外观很好的多孔聚合物,包藏的溶剂很少,能溶解于苯的聚合物可用此法。其他还有渗析法、吸附法等。

7.3.2 聚合方法

根据聚合反应机理和动力学,将聚合反应分为连锁聚合和逐步聚合两大类。

烯类单体的聚合反应属于连锁聚合反应。连锁聚合需要活性中心,活性中心可以是自由基、阳离子、阴离子或配位阴离子。连锁聚合的整个过程由链引发、链增长、链终止等几步基元反应组成,各步的反应速率和活化能差别很大。链引发是活性中心的形成,单体只能与活性中心反应而使链增长,但彼此间不能反应,活性中心的破坏就是链终止。自由基聚合在不同转化率下分离得到聚合物的平均分子量差别不大。体系中始终由单体、高分子量聚合物和微量引发剂组成,没有分子量递增的中间产物,聚合物量(转化率)随时间而增大。

7.3.2.1 链式聚合反应

链式聚合方法主要有:本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合

本体聚合 不加其他介质,只有单体本身在引发剂、热、光、辐射的作用下进行的聚合。本体聚合按聚合物能否溶解于单体中,而分为两类:

(1) 苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯等单体可进行均相反应,聚合过程中所得聚合物能溶解在单体中,最后产物纯度高且透明度很好,称均相聚合。

(2) 乙烯、氯乙烯、偏氯乙烯、丙烯腈等单体聚合时生成的聚合物不溶于单体而不断析出,呈不透明白色不规整的颗粒状,纯度仍是高的,叫沉淀聚合或非均相聚合。

特点 聚合体系组成最少,只有单体或单体加引发剂,得到聚合物纯度高。但聚合过程中,体系粘度大,温度难于控制,因自动加速效应,易产生局部过热,出现“爆聚”影响聚合产物的性能。

聚合初期,转化率不高,体系粘度不大时,散热无困难。但转化率提高,体系粘度增大后,散热不易,加上凝胶效应,放热速率提高,如散热不良,轻则造成局部过热,使分子量分布变宽,最后影响到聚合物的机械强度,严重的则温度失调,引起爆聚。改进的方法采用

两段聚合:第一阶段保持较低的转化率,这阶段体系粘度较低,散热尚无困难,第二阶段进行薄层(如板状)聚合,或以较慢的速度进行。

本体聚合特别适于实验室研究,如单体聚合能力的初步鉴定,少量聚合物的试制、动力学研究、竞聚率测定等,所用的仪器有简单的试管、安瓿封管、膨胀计、特定的聚合模等。

不同单体的本体聚合工艺差别很大,说明见表 7.3-1。

表 7.3-1 本体聚合工艺比较说明

聚合物	过程要点
聚甲基丙烯酸甲酯 (有机玻璃板)	第一段预聚至转化率为 10% 的粘稠浆液,然后浇模分段升温聚合,最后脱模成板材
聚苯乙烯	第一段于 80~85℃ 预聚至转化率为 33~35%,然后流入聚合塔,温度从 100℃ 递增至 220℃,最后熔体挤塑造粒
聚氯乙烯	第一段预聚至转化率为 7~11%,形成颗粒骨架,第二段继续沉淀聚合,最后以粉状出料
聚乙烯(高压)	选用管式或釜式反应器,连续聚合,控制单体转化率约 15~30%,最后熔体挤塑造粒

溶液聚合 单体和引发剂溶于适当溶剂中的聚合称作溶液聚合。

特点:与本体聚合相比,溶液聚合体系粘度较低,混合和传热较易,温度容易控制,较少凝胶效应,可以避免局部受热。由于单体浓度较低,溶液聚合速率较慢,设备能力和利用率低,同时由于单体浓度低和向链转移的结果,使聚合物分子量较低,溶剂分离回收费用高。

溶液聚合可能消除凝胶效应,在实验室作动力学研究,通过选用链转移常数较小的溶剂,容易建立稳态,便于找出聚合速率、聚合度与单体浓度、引发剂浓度等参数间的定量关系。自由基溶液聚合选择溶剂时,需注意两方面的问题:

1. 溶剂的活性

溶剂对引发剂有诱导分解作用,链自由基对溶剂有链转移反应,这两方面的作用都可能影响聚合速率和分子量。各类溶剂对过氧类引发剂的分解速率依次增加如下:芳烃、烷烃、醇类、醚类、胺类。偶氮二异丁腈在许多溶剂中都有相同的一级分解速率,较少诱导分解。引发剂向溶剂分子转移结果,使分子量降低。各种溶剂的转移常数变动很大,水为零,苯较小,卤代烃较大。

2. 溶剂对聚合物溶解性能和对凝胶效应的影响

选用良溶剂时,为均相聚合,如果单体浓度不高,则有可能消除凝胶效应,遵循正常的自由基聚合动力学规律。选用沉淀剂时,则成为沉淀聚合,凝胶效应显著。不良溶剂的影响则介于两者之间,影响程度则视溶剂优劣程度和浓度而定。有凝胶效应时,反应自动加速,分子量也增大。链转移和凝胶效应同时发生时,分子量分布将决定于这两个相反因素的程度。

离子和配位引发剂容易被水、醇、二氧化碳等含氧化合物所破坏,因此离子聚合不能选用水做介质进行悬浮聚合或乳液聚合,多选用有机溶剂进行溶液或本体聚合。所用单体和溶剂含水量,须限制在一定量以下。

溶液聚合多用于聚合物溶液直接使用的场合,如涂料、粘合剂、浸渍剂、合成纤维纺丝液、继续进行的化学反应等。

悬浮聚合 以水为介质,通过机械搅拌作用,把单体分散成细小的液滴悬浮在水中,然后引发的聚合。聚合体系主要由单体、水、引发剂、分散剂四部分组成。

苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、氯乙烯等大多数乙烯基单体在水中的溶解度很小,进行搅拌时,在剪切力作用下,单体在水中分散成小液滴,但靠搅拌形成的液滴分散是不稳定的,聚合一定程度后,单体液滴就变得发粘,两液滴碰撞时,往往会粘在一起,因此体系中须加入一定量的分散剂,以便在液滴表面形成一层保护膜,防止粘结。加入分散剂的悬浮体系,当转化率提高到20~70%,液滴进入发粘阶段,如果停止搅拌,仍有粘结成块的危险。因此在悬浮聚合中,分散剂和搅拌是两个重要因素。分散剂分为水溶性高分子如聚乙烯醇、明胶、淀粉、甲基纤维素衍生物,苯乙烯与顺丁烯二酸酐共聚物等及水难溶性的无机物如碳酸钙(钡)、磷酸钙、滑石粉、硅藻土、硅酸盐等。

特点:体系粘度低,散热和温度控制比本体聚合、溶液聚合容易的多。产品分子量及其分布比较稳定。产品分子量比溶液聚合高,杂质含量比溶液聚合产品中少。后处理工序比溶液聚合、乳液聚合简单,生产成本较低,粒状树脂可以直接用来加工。但聚合产品中多少附有少量分散剂残留物,要生产透明和绝缘性能高的产品,须将残留的分散剂除尽。

悬浮聚合多用于生产聚氯乙烯、聚苯乙烯及离子交换树脂、聚甲基丙烯酸甲酯等。因为悬浮聚合所得聚合物粒子较大,且与水分离,故不能进行管道化操作,为间歇式操作。

乳液聚合 乳液聚合是单体和水(或其他分散介质)用乳化剂配成乳液状态进行的聚合,聚合体系的基本组分是单体、水、引发剂、乳化剂。

乳液聚合的配方通常如下:

组成	含量
水	70%~40%
单体	30%~60%
乳化剂	单体的0.2~5.0%
引发剂	单体的0.1%~0.3%

此外有时还加入助分散剂(如明胶、酪素)以调节粒子大小和分布及增加乳液稳定性,及加入分子量调节剂、缓冲剂等。常用的乳化剂是表面活性剂,最常用为皂类,如长链的 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 盐,它的分子结构中都有亲油基团和亲水基团。单体不溶于水,由于单体与水的表面张力相差很远,在静置时分为两层,在水中加入少量乳化剂就能使水的表面张力及两相间界面张力大为降低,因而增加了水对单体的分散能力,这时单体在搅拌下形成油滴,其周围有乳化剂分子包围,使颗粒不易合并成为稳定乳液,同时乳化剂溶于水中超过一定浓度就会形成胶束。聚合过程中,如果使用水溶性引发剂,由于在水相中单体的浓度很低,故一般认为不可能在水相中进行增长,而是引发剂迅速迁入到胶束分子中,这样

胶束分子所需的单体可由单体液滴所提供。由于引发剂的水溶性,聚合反应也不太可能在单体液滴中进行。因而可以认为绝大多数的聚合反应是在被扩散进来的单体所溶胀的胶束中进行的,扩散作用为一动态过程,胶束从水相取得单体,而水相中的单体又从单体液滴中得到补充,这一过程使聚合反应得以进行。

特点:由于使用了乳化剂,聚合反应在乳液中进行,乳液体系散热容易,流动性好,容易操作。并且聚合速率快,同时分子量高,可在较低的温度下聚合。特别是直接应用胶乳的场所,如水胶乳、粘合剂、纸张、皮革、织物处理剂,更宜采用乳液聚合。但在需要固体聚合物时,乳液须经凝乳、洗涤、脱水、干燥等工序,生产成本较悬浮法高。由于产品中留有乳化剂等,难以完全除尽,对于聚合物电性能要求较高的制品,乳液聚合不适合。乳液聚合在工业上应用广泛,丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚醋酸乙烯酯胶乳、丙烯酸酯类涂料和粘合剂生产,采用乳液聚合。

表 7.3-2 自由基溶液聚合示例

单体	溶剂	引发剂	聚合温度/℃	聚合液用途
丙烯腈加第二、三单体	硫氰化钠水溶液或水	偶氮二异丁腈	75~80	纺丝液
		氧化还原体系	40	
醋酸乙烯酯	甲醇	偶氮二异丁腈	50	醇解成聚乙烯醇
丙烯酸酯类	醋酸乙酯加芳烃	过氧化苯甲酰	回流	涂料、粘合剂
丙烯酰胺	水	过硫酸铵	回流	絮凝剂

7.3-3 四种自由基聚合方法的比较

	本体聚合	溶液聚合	悬浮聚合	乳液聚合
配方主要成分	单体、引发剂。	单体、引发剂、溶剂。	单体、引发剂、水、分散剂。	单体、水溶性引发剂、水、乳化剂。
聚合场所	本体内	溶液内	液滴内	胶束和乳胶粒内
聚合机理	遵循自由基聚合一般反应机理,提高速率的因素往往使分子量降低。	伴有向溶剂的链转移反应,一般分子量较低,速率也较低。	与本体聚合相同。	能同时提高聚合速率和分子量。
生产特征	热不宜散出,间歇生产(有些也可连续生产),设备简单,宜制板材和型材。	散热容易,可连续生产,不易制成干燥粉状或粒状树脂。	散热容易,间歇生产,须有分离、洗涤、干燥等工序。	散热容易,间歇生产,制成固体树脂时,须经凝聚、洗涤、干燥等工序。
产物特征	聚合物纯净,宜于生产透明浅色制品,分子量分布较宽。	一般聚合液直接使用。	比较纯净,可能留有少量分散剂。	留有少量乳化剂和其他助剂。

离子型和配位聚合引发剂的活性将为水破坏,因此只能选取适当有机溶剂进行溶液聚合或本体聚合,而不能以水做介质进行悬浮聚合和乳液聚合。乙烯、丙烯在烃类溶剂中进行配位聚合时聚乙烯、聚丙烯将从溶液中沉析出来成悬浮液,称作溶液沉淀聚合或淤浆液聚合。表 7.3-2、7.3-3 分别列出了某些自由基溶液聚合实例和四种自由基聚合方法

的比较。

7.3.2.2 逐步聚合反应

逐步聚合是制取高分子化合物的重要的方法之一,它是由一个或多个带有两个(或两个以上)的官能团的低分子化合物通过官能团间的缩合反应相互聚合成高聚物且放出小分子的过程。

对于线形逐步聚合,在某种程度上说,分子量控制要比聚合速率重要。提高分子量需要考虑一些共同问题,如尽可能减少副反应,要求原料纯度高,接近等当量,避免加入单官能团物质或某单体过量等。对于平衡缩聚,应设法排除低分子副产物,使向形成聚合物方向移动。

逐步聚合实施的方法主要有:熔融聚合、固态聚合、溶液聚合、界面聚合。

熔融聚合 在反应中不加溶剂,使原料单体和聚合物在反应体系熔融温度以上(一般高于熔点 $10\sim 25^{\circ}\text{C}$)进行的缩聚反应。

特点:反应时间长,一般需要几个小时;由于反应在高温下进行,且长达数小时之久,为了避免生成的聚合物的氧化降解,反应必须在惰性气氛中进行(水蒸气、氮气、二氧化碳);为了使生成的低分子产物较完全排除于反应系统之外,后期反应常常在真空中进行,有时甚至在高真空中进行,或在薄层中进行,以有利于低分子产物较完全地排除。

熔融聚合的反应体系中只有单体或单体和少量催化剂,产物纯净、分离简单。熔融聚合应用很广,如合成涤纶、酯交换法聚碳酸酯、聚酰胺等。

固态缩聚 尼龙盐、 ω -氨基酸、聚酯低聚物等在单体及聚合物熔点以下的惰性气体或真空下加热进行的缩聚反应。

特点:固态缩聚可以制得高分子量、高纯度的聚合物,但聚合时间长,产品分子量分布宽。

溶液聚合 单体加适当催化剂在溶剂(包括水)中的聚合称作溶液聚合。

特点:溶液聚合的温度较低,要求单体具有较高的活性。如属平衡聚合,可通过精馏或加碱成盐除去副产物。聚合温度较低,副反应可望减少。溶液聚合的缺点是溶剂除去困难。

聚砜和聚苯醚的合成或尼龙-66合成前期均采用溶液聚合。

界面聚合 两单体分别溶解于两不互溶的溶剂中,反应在界面上进行。主要用于不可逆聚合,属于非均相体系,要求单体活性高。由于反应快,须加适当搅拌,以消除扩散影响。二元醇、二元胺常以水作溶剂,并加适量碱,以中和副产物 HCl。另一原料,通常是酰氯,则选用苯、甲苯、乙醚、氯仿、四氯化碳为溶剂。在实验室内,将己二胺溶于水(加碱),将癸二酰氯溶于氯仿,放于烧杯中,于界面处很快成膜,可以抽丝。

特点:界面聚合虽然可在较低的温度下进行,避免一些副反应,反应速率较高,两单体等当量比并不十分严格,可用于多种聚合物的合成,但使用原料酰氯较贵,溶剂用量较多,处理和回收麻烦。

三种逐步聚合方法的比较见表 7.3-4。

7.3-4 三种逐步聚合方法的比较

条件	熔融	溶液	界面
温度	高	低于溶剂的熔点和沸点,一般在室温左右	
对热稳定性	要求稳定	无要求	无要求
动力学	平衡,逐步	平衡,逐步	通常不可逆
反应时间	1h-几天	几分钟-1h	几分钟-1h
产率	高	低到高	低到高
等当量	要求严格	要求严格	要求不太严格
单体浓度	要求高	要求稍低	要求较低
设备	特殊要求,气密性要好	简单,敞开	简单,敞开
压力	高、低	常压	常压

7.4 生物合成

7.4.1 生物合成简介

生物体内的化学变化,即生物化学反应,有时也称新陈代谢,代谢的类型有分解代谢和合成代谢。前者即所谓的生物分解,它是将细胞内的生物大分子降解为低分子量化合物并放出能量的过程。后者即所谓生物合成,它包括产生细胞组分的各种生物合成反应,也就是细胞将各种从内外环境中所取得的低分子量前体同化为各种高分子量的物质并需要能量的过程。

存在于细胞中的各种组分有多糖、脂类、蛋白质和核酸等大分子。它们分别由单糖、脂肪酸和甘油、氨基酸及核苷酸等前体分子在相应的生物催化剂的催化下合成。尽管这些生物合成反应的途径千差万别,但大多数反应却是由化学本质为蛋白质的酶来催化的。由于生物酶具有多样性和复杂性,以及高度立体选择性,其催化的底物的范围也异常广泛,能够避免化学合成方法的种种缺陷。酶不仅可以催化已知的化学反应,而且可以催化目前人们不能用化学合成方法合成的反应。而且提供酶的微生物常常具有代谢能力强、易培养的特点,提取工艺简单,是一个非常理想的应用资源库。

酶作为生物催化剂,跟普通化学催化剂相比有着诸多的优点。它催化条件温和,一般在接近中性的水溶液中和室温下进行催化反应,具有极高的催化效率和反应速度,通常可以比化学催化的反应高很多倍,更重要的是酶催化具有高度的底物、区域、位点和立体化学专一性,因此副反应少,产率很高。随着酶工程的发展,酶催化反应的优点将进一步扩大,而难以得到、不稳定等缺点正得以改善和克服,因而生物合成反应将会得到巨大的应用,具有广阔的前景。

7.4.2 生物合成的一般过程

7.4.2.1 酶的制取

生物合成需要酶的催化,大多数酶都是存在于生物组织中或从生物组织中提取的。由于各种组织材料所含酶的种类和数量不一,提取时应首先选取含所需酶丰富的材料,然后再进行组织破碎,选用适当的水、缓冲液或有机溶剂提取。对粗提取物的分离和纯化,要根据酶的性质和对酶的要求进行。一般采用等电点沉淀、盐析和有机溶剂分级分离,然后再用离子交换、凝胶过滤等层析方法进行纯化,还可用亲和层析、各种电泳等方法进行高度纯化。目前已有许多商品酶出售,可直接用于生物合成。

7.4.2.2 酶的使用

酶是具有催化能力的特殊蛋白质,它在体内外都有催化作用。生物体的代谢活动是由无数错综复杂的反应所组成的,这些反应都有一定的顺序性和延续性,反应之间彼此配合,有条不紊。酶的催化作用除酶本身的结构和性质之外,外界条件也有重要影响。这些因素主要有温度、pH值、底物浓度、酶浓度、产物浓度、激活剂、抑制剂等,它们不仅影响体外的酶促反应,也影响体内的酶促反应。因此,酶促反应一般要在最适温度、最佳pH值、无抑制剂等条件下进行。酶作为优良的生物催化剂应用于实际生产中,存在着一些不足之处。例如酶促反应一般是在水溶液中进行,但许多酶在水溶液中很不稳定,由于底物或产物可能对酶有抑制作用,所以在酶促反应中底物和产物浓度一般都很小,难以提高生产效率。酶催化的反应体系中,酶和底物、产物处于同一相中,不仅产物的分离困难,而且使反应过程难以实现连续化。为了解决这些问题,人们发展了酶的固定化技术。酶的固定化是通过物理或化学方法,将酶束缚在某种载体上,使酶只能在一定的空间内进行催化活动。底物通过扩散作用与酶接触并发生反应。在反应结束后,产物扩散到反应介质中与酶分离,而酶可以重复进行催化作用。这种酶在反应体系中以固相形式存在,所以称为固定化酶或固相酶。固相酶不但仍然具有酶的高度专一性及温和条件下高效催化的特点,还具有离子交换树脂那样的优点,容易分离纯化,回收后反复使用。固定化酶的制备方法主要有吸附法、载体偶联法、交联法等。近年来,固定化酶在化学工业、食品工业、医药工业 and 环境保护方面都获得了广泛的应用。

7.4.2.3 酶促反应

下面以乙醇的生物合成为例,简要说明酶促反应过程。乙醇的生物合成在工业上称之为发酵,发酵是天然有机物借助于酶催化进行的化学变化过程。酿酒是最古老的化学技艺之一,多年来人们一直认为用酵母把淀粉变为乙醇和二氧化碳的转化作用与酵母细胞的生命过程不可分割的联系在一起。1907年,Buchner证明了发酵过程没有任何酵母细胞,是由酒化酶的高效催化的生化过程,酒化酶是一个复合物,有着高度的选择性。乙醇的生物合成反应式如下:



具体操作是:在锥形瓶中将蔗糖溶于一定量的水中,加入适量的酶(干酵母)和磷酸二氢钠,混合均匀,反应中放出的气体通入石灰水中(石灰水也起水封作用,防止空气进入反

应体系),在 25~35℃ 的室温下放置一周,待无气体放出时,表明发酵已经完全。过滤,蒸馏(分馏)后即可得到产品乙醇。

目前,化学家和生物学家们最感兴趣和最具挑战性的研究课题之一是在实验室中合成活性酶或酶模型,并使用它们进行仿生合成。

第八章 物质的鉴定及未知物的剖析^①

对物质进行化学鉴定(定性分析)或对未知物进行剖析,确定其组成是化学工作者的重要任务,环境监测、样品检测无不与此有关,了解并掌握物质鉴定、未知物剖析的一般化学原理或程序,对于从事实际工作应用知识分析问题和解决问题十分重要。

8.1 无机物的定性分析

关于无机物的定性分析,目前应用最多的是发射光谱分析法。但化学分析法也有它优越的地方,如方法的灵活性大,不需要特殊的仪器设备,这对于那些不便使用仪器的地方,更具有特殊的意义。对于无机物的定性分析,通常是指对无机离子的定性鉴定。

常见的阳离子有: Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Hg^{2+} 、 $\text{As(III, V)}^{\dagger}$ 、 Sb(III, V) 、 Sn^{2+} 、 Sn(IV) 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 等;

常见的阴离子有: SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 CN^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等。

由于分析对象的不同,具体的分析方法也随之而异。因此,想要制定一个适用于所有情况的分析方案是不可能的。尽管如此,各种具体分析过程中总要包括一些一般的步骤。这些步骤大体上包括以下内容:试样的外表观察和准备;初步试验;阳离子分析;阴离子分析;分析结果的判断。

进行无机物定性分析应注意以下事项:

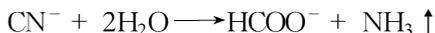
1. 鉴定反应的选择性

一种试剂往往能和许多离子起作用。例如, K_2CrO_4 不仅能和 Pb^{2+} 作用,而且能和 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 等起作用,都生成黄色沉淀。所以,当 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 与 Pb^{2+} 同时存在时,就不能断定黄色沉淀是 PbCrO_4 。

一种试剂如只与为数不多的离子起反应,则这种反应称为选择性反应。与试剂起反应的离子愈少,反应的选择性愈高。如果试剂只与一种离子起反应,则这一反应的选择性最高,称为该离子的专属反应。例如,在阳离子中,只有 NH_4^+ 与 NaOH 作用,生成具有特殊性质的 NH_3 (有气味、能使润湿的红色石蕊试纸变蓝等),通常认为这是 NH_4^+ 的专属反应。

^① 括号中的罗马只表示该元素的氧化数,不表明它们在溶液中的存在形式。例如,五价砷在溶液中主要是以 AsO_4^{3-} 形式存在,但以 As(V) 表示。

在实际工作中,真正的专属反应是不多的。例如上述用 NaOH 检查 NH_4^+ 的反应,严格说来也不能称为专属反应,因为后来发现, CN^- 在热的 NaOH 介质中也会放出 NH_3 , 反应式如下:



如果已知试样中含有 CN^- , 可加入 Hg^{2+} 将 CN^- 络合, 以消除其干扰, 从而使该反应成为检验 NH_4^+ 的专属反应。但应注意, Hg^{2+} 浓度不能太大, 否则由于下列反应, 影响 NH_4^+ 的检出:



提高鉴定反应选择性的途径主要有:

① 控制溶液的酸度 例如以 CrO_4^{2-} 检验 Ba^{2+} , 生成黄色的 BaCrO_4 沉淀, Sr^{2+} 有干扰。如果反应在 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液中进行, 由于溶液的酸度足以使 CrO_4^{2-} 的平衡浓度降低, 进而使 SrCrO_4 沉淀不能析出, 而 BaCrO_4 的溶解度比 SrCrO_4 小, 这时仍能析出沉淀, 从而提高了反应的选择性。

② 加入掩蔽剂 例如用 SCN^- 检验 Co^{2+} , 生成天蓝色的 $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$, 当有 Fe^{3+} 存在时, 由于 Fe^{3+} 与 SCN^- 生成血红色的 $\text{Fe}(\text{SCN})_5^{2-}$, 干扰 Co^{2+} 的检验。如果加入大量 F^- 作为掩蔽剂, 就可形成稳定的无色的 FeF_6^{3-} , 从而消除 Fe^{3+} 的干扰。

③ 分离干扰离子 例如用 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 检验 Ca^{2+} , 生成白色的 CaC_2O_4 沉淀, Ba^{2+} 产生同样的反应。这时可加入 CrO_4^{2-} , 使 Ba^{2+} 生成 BaCrO_4 沉淀分出, 从而消除其干扰。

必须指出, 在选用鉴定反应时, 应该同时考虑反应的灵敏度和选择性, 若只考虑选择性, 而灵敏度达不到要求, 则被检离子浓度较低时, 结果往往不正确; 反之, 片面地追求灵敏度而忽视选择性, 则当干扰离子存在时, 也会得到不可靠的结果。因此, 应该在灵敏度能满足要求的条件下, 尽量采用选择性高的反应。

2. 系统分析和分别分析

系统分析是按一定的步骤和顺序, 将离子加以分组分离, 然后进行鉴定。在系统分析中, 首先用几种试剂将溶液中性质相近的离子分成若干组, 然后在每一组中用适当的反应鉴定某种离子是否存在, 也可以在各组内进一步分离和鉴定。

将各组离子分开的试剂叫“组试剂”。采用组试剂将反应相似的离子整组分出, 可以使复杂的分析任务大为简化。组试剂一般是沉淀剂。理想的组试剂应满足下列要求: ① 分离完全, 一些离子完全沉淀, 另一些离子完全进入溶液; ② 反应迅速; ③ 沉淀与溶液易于分开; ④ 一个组内离子的种类不宜太多, 以便鉴定。

在其他离子共存时, 不需要经过分组分离, 直接检查待检出离子的方法, 称为分别分析法。理想的分别分析法需要采用专属反应的条件——即创立一种条件, 在此条件下, 所采用的试剂仅和一种离子发生作用。

分别分析法最适用于指定范围内离子的鉴定, 即对试样组成已大致了解, 仅需确定其中某些离子是否存在时进行的鉴定。但是, 对于组成较为复杂的试样, 当要求对其中每种离子都要进行检出时, 用分别分析法一种一种地去检出各种离子并不方便。这时宜采用系统分析法。

3. 检查鉴定反应的灵敏度和进行对照试验

每一鉴定反应所能检出的离子都是有一定检出限度的。利用某一反应检出某一离子,若得到否定的结果,只能说明此离子的存在量小于该反应所示的检出限量(灵敏度),不能说明此离子不存在。鉴定反应的灵敏度,一般用检出限量(绝对量)和最低浓度(相对量)来表示。

在无机定性分析中,当待检离子的浓度小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,即可认为它不存在。

检出限量是指在一定条件下,利用某反应能检出某离子的最小质量,以 μg 表示。最低浓度是指在一定条件下,被检出离子能得到肯定结果的最低浓度,以 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 表示。

如果根据试样来源和预测试验估计某些离子可能存在,而又未能检出时,则可能是鉴定反应的灵敏度不够,或反应条件控制不当,或者试剂变质失效、干扰离子未消除等原因,此时应作“对照试验”。

用含有待检离子的溶液代替试液,用与鉴定反应相同的方法进行鉴定,称为对照试验。对照试验主要用于检查试剂是否失效,反应条件是否控制正确,以及当反应现象不明显难以确认时,用来参比对照。

4. 检查试剂的纯度——空白试验

在定性分析中,因为经常采用灵敏度较高的鉴定反应,故当试样中不含某种离子时,如果试剂或蒸馏水中含有这种杂质离子,则会被误认为试样中含有这种离子。另外,当试样中有某一离子时,由于试剂变质失效,或反应条件控制不当,则会被误认为这种离子不存在。为了正确判断分析结果,通常要做空白试验。即用蒸馏水代替试液,在与鉴定反应完全相同的条件下进行试验。空白试验主要用于检查试剂或蒸馏水中是否含有待检离子,或具有相似反应的其他离子,以免过度检出。当待检离子含量极小、反应现象不明显时,用来比较确证。在定量分析中,特别是微量分析中,这种试验方法往往是很重要的。试验的结果不仅能帮助判断分析结论的可靠程度,而且也有助于获得某些组分含量范围的信息。

例如,在试样的 HCl 溶液中用 NH_4SCN 鉴定 Fe^{3+} 时,得到浅红色溶液,说明有微量 Fe^{3+} 。但不能确定 Fe^{3+} 是试样中原有的,还是试剂或水中带入的。为此,可做一空白试验。取少量同样体积的蒸馏水,加入同样的 HCl 和 NH_4SCN 溶液,若得到同样的浅红色,说明试样并不含 Fe^{3+} ;若得到的是更浅的红色或无色,说明试样中确有微量 Fe^{3+} 。

当空白试验颜色很深时,说明试剂或蒸馏水不合要求。此时应查明原因,并加以更换。

5. 分析结果的判断

在完成了试样分析的全过程后,最后要对分析结果作出一个总的结论,回答试样“是什么”的问题。

在回答这个问题的时候,首先要把观察、试验、分析得来的资料综合起来考虑,而且不允许这些资料之间发生相互矛盾或不合理的情况。例如,试样溶于水,就不能同时有 Pb^{2+} 和 S^{2-} ,加酸时产生气体,就必须找到至少一种挥发性的阴离子,等等。

其次,要注意到我们所采用的分析方法主要是湿法,而湿法鉴定的独立组分是离子,因此它在判断原试样“是什么”的时候,有很大的局限性。例如,仅仅根据分析结果是

K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 这一事实,我们无从得知原试样是 $KCl + NaNO_3$ 还是 $KNO_3 + NaCl$ 。在这种情况下,只报告上述四种离子也就够了。

但是,在某些情况下,根据原试样的物理观察,再结合分析者已有的化学知识,也可能对原试样作出进一步的判断。

值得注意的是,有时分析结果中只有阳离子而没有阴离子,这种情形表明原试样是金属氢化物或氧化物。相反地,当只有阴离子而没有阳离子时,则说明原试样是酸或酸性氧化物。最后需要指出,定性分析虽然不解决各组分的含量问题,但也需要注意“量”的概念。比如根据鉴定反应中沉淀量的多少或颜色的深浅等判断哪种组分是大量的,哪种组分是中量的或少量的,这种粗略的划分在定性中也很有意义。例如,一试样的分析结果是含有大量 Na^+ 和 SO_3^{2-} ,只有少量 SO_4^{2-} ,那就说明原试样是 Na_2SO_3 ,而 SO_4^{2-} 只是由 SO_3^{2-} 氧化而产生的一种杂质。

8.1.1 试样的外表观察和预备试验

1. 外表观察

接到一个样品,首先要尽可能详细地了解其来源、价值、用途、分析目的和要求等各方面的情况。这些信息对确定分析范围、选择分析方法、拟定分析方案有重要的参考价值。

其次,应对试样的物理性质作仔细认真的观察,例如颜色(见表 8.1-1)、光泽、气味、硬度、密度等。如果是液体试样,除观察其颜色外,还应试验其酸、碱性。

初步观察的结果只能作为拟定分析方案和核对分析结果的参考,不能直接根据它作出肯定的结论。

表 8.1-1 常见的有色离子

水溶液的颜色	阳离子	阴离子	水溶液的颜色	阳离子	阴离子
蓝	Cu^{2+} 、 Cr^{2+}		桔红		$Cr_2O_7^{2-}$
绿	Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Yb^{2+} 、 Pr^{3+}	MnO_4^{2-} 、 CrO_2^-	粉红	Co^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Er^{3+}	
黄	Fe^{3+} 、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 、 Ce^{4+} 、 Au^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Ho^{3+}	CrO_4^{2-} 、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$	紫		MnO_4^-

2. 预测试验

预测试验可以给定性分析提供重要的线索,缩小待检出离子的分析范围。常用的预测试验方法有以下几种。

① 灼烧试验 灼烧试验在硬质、干燥的玻璃试管中进行。试管中放入约 10~15mg 试样,然后将试管斜放(开口下倾)在火焰上,缓缓加热,注意观察现象。即是否产生颜色变化?是否产生异味?是否产生气体?是否升华等。

② 熔珠试验 熔珠试验是利用金属的氧化物或盐类与硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)或磷

酸氢铵钠 $[\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 一起熔融时,形成具有特征颜色的熔珠,借此可预测试样中可能含有何种组分及鉴定简单的矿物质。

试验时将铂丝或镍铬丝一端弯成小圈,蘸浓 HCl 在火焰中灼烧至无色,进一步煅烧至红热,然后沾取少量硼砂或磷酸氢铵钠细粉,在火焰中加热熔融,形成无色透明的玻璃状小球,从火焰中取出,以此小球沾取少量试样粉末,重新在火焰中(注意是氧化焰还是还原焰)烧结成球,观察熔珠颜色的变化。熔珠的颜色与烧结时所处的火焰部位(氧化焰或还原焰)及温度有关。

③ 焰色试验 焰色试验是利用某些元素在火焰中灼烧时所呈现的特征颜色,借此以判断某些盐类的存在。试验时先将铂丝或镍铬丝(烧结于玻璃棒上)一端弯成小环状,蘸浓 HCl,在煤气灯的氧化焰中灼烧,如此反复几次至火焰无色,此时表示金属丝已清洁。然后蘸取盐酸酸化的试液(或固体粉末)在火焰上灼烧,火焰着色情况见表 8.1-2、8.1-3。

表 8.1-2 焰色试验的推断

火焰颜色	可能存在的盐类	火焰颜色	可能存在的盐类
黄色	钠盐	黄绿色(苹果绿色)	钡盐
砖红色	钙盐	绿色	铋盐、锑盐、钼盐、硼砂、碲盐、钨盐、硫酸及易挥发的铜盐
猩红色	锶盐和锂盐		
紫色	钾盐(淡紫色)和铷盐、铯盐(蓝紫色)、镓盐、氯化亚汞	淡蓝色	硒盐及铅、锡、锑、碲的挥发性化合物

表 8.1-3 几种元素的焰色反应

元素	火焰颜色	元素	火焰颜色
Na	黄	Ba	黄绿
K	紫	Cu	绿
Sr	猩红	B	绿
Ca	砖红	Pb, Sb	淡蓝

④ 溶解性试验 研究各种溶剂对试样的作用,是初步试验中最重要的内容。它不仅可以提供给我们很多关于试样组成的资料,而且还使我们知道该用什么样的溶剂来制备分析试液。在定性实验中常用的溶剂有水、HCl、HNO₃、王水等。实验的顺序是:水、稀 HCl、稀 HNO₃、浓 HNO₃、王水。选用每种溶剂试验时,都应先用冷的,不溶时再换热的。每换一种溶剂时,都必须把原先不溶的部分分离出来,然后再换另一种溶剂,绝不可连续加入,以免影响溶剂效果,甚至造成混乱现象。如果怀疑试样只有部分溶解,可取少量清亮溶液,在表面皿或微烧杯中蒸干检查。

如果试样溶于水,则应注意溶液的颜色,试验其酸碱性。酸性表示有游离酸或强酸弱碱盐存在;碱性表示有游离碱或强碱弱酸盐存在;中性表示存在着不水解的强酸强碱盐或由同等强度的弱酸弱碱生成的盐,例如醋酸铵等。

对于王水都不溶的样品可用碱熔法或熔融法处理。

8.1.2 无机阳离子的定性分析

8.1.2.1 阳离子分析试样的制备

根据溶解性试验的结果,可选择适当的溶剂溶解试样。当试样能溶于两种溶剂时,应当先水后酸、先稀后浓,能用前者溶的就不要用后者。

若试样是用浓酸溶解的,应将所得溶液蒸发近干,以除去过量的酸,放冷后再用水溶解残渣制成分析溶液。

若试样用碱熔法或熔融法处理,熔块应再用水或酸浸取。

8.1.2.2 常见阳离子与常用试剂的反应

常见的阳离子与常用试剂的反应,见表 8.1-4。

8.1.2.3 阳离子的初步试验

通过初步试验,可以获得某些阳离子是否存在的重要信息。常用的初步试验有下面几种。

表 8.1-4 常见阳离子与常用试剂的反应

离子		Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	As(III)	Sb(III)	Sn(II)	Sn(IV)
试剂												
HCl		AgCl ↓白	Hg ₂ Cl ₂ ↓白	PbCl ₂ ↓白								
H ₂ S 0.3mol·L ⁻¹ HCl		Ag ₂ S ↓黑	HgS↓ + Hg↓黑	PbS↓ 黑	Bi ₂ S ₃ ↓ 暗褐	CuS↓ 黑	CdS↓ 亮黄	HgS ↓黑	As ₂ S ₃ ↓黄	Sb ₂ S ₃ ↓橙	SnS ↓褐	SnS ₂ ↓黄
硫化物沉淀 加 Na ₂ S		不溶	HgS ₂ ²⁻ + Hg↓黑	不溶	不溶	不溶	不溶	HgS ₂ ²⁻	AsS ₃ ³⁻	SbS ₃ ³⁻	不溶	SnS ₃ ²⁻
(NH ₄) ₂ S		Ag ₂ S ↓黑	HgS↓ + Hg↓黑	PbS ↓黑	Bi ₂ S ₃ ↓暗褐	CuS ↓黑	CdS ↓亮黄	HgS ↓黑	AsS ₃ ³⁻	Sb ₂ S ₃ ↓橙	SnS ↓褐	SnS ₂ ↓黄
(NH ₄) ₂ CO ₃		Ag ₂ CO ₃ ↓白 过量试剂 → Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Hg ₂ CO ₃ ↓淡黄 → HgO + Hg ↓黑	碱式盐 ↓白	碱式盐 ↓白	碱式盐 ↓浅蓝	碱式盐 ↓白	碱式盐 ↓白		HSbO ₂ ↓白	Sn(OH) ₂ ↓白	Sn(OH) ₄ ↓白
NaOH	适量	Ag ₂ O ↓褐	HgO↓ + Hg↓ 黄 黑	Pb(OH) ₂ ↓白	Bi(OH) ₃ ↓白	Cu(OH) ₂ ↓浅蓝	Cd(OH) ₂ ↓白	HgO ↓黄		Sb(OH) ₃ ↓白	Sn(OH) ₂ ↓白	Sn(OH) ₄ ↓白
	过量	不溶	不溶	PbO ₂ ²⁻	不溶	部分 CuO ₂ ²⁻	不溶	不溶		SbO ₂ ⁻	SnO ₂ ²⁻	SnO ₃ ²⁻
NH ₃	适量	Ag ₂ O ↓褐	HgNH ₂ Cl ↓白 + Hg↓黑	Pb(OH) ₂ ↓白	Bi(OH) ₃ ↓白	Cu(OH) ₂ ↓浅蓝	Cd(OH) ₂ ↓白	HgNH ₂ Cl ↓白		Sb(OH) ₃ ↓白	Sn(OH) ₂ ↓白	Sn(OH) ₄ ↓白
	过量	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	不溶	不溶	不溶	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ 深蓝	Cd(NH ₃) ₄ ²⁺	不溶		不溶	不溶	不溶

离子 \ 试剂	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	As(III)	Sb(III)	Sn(II)	Sn(IV)
H ₂ SO ₄	Ag ₂ SO ₄ ↓白 Ag ⁺ 浓度大时析出	Hg ₂ SO ₄ ↓白	PbSO ₄ ↓白								

离子 \ 试剂	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
(NH ₄) ₂ S	Al(OH) ₃ ↓白	Cr(OH) ₃ ↓灰绿	Fe ₂ S ₃ ↓ + FeS ↓ 黑	FeS ↓ 黑	CoS ↓ 黑	NiS ↓ 黑	ZnS ↓ 白	MnS ↓ 浅粉红色				
(NH ₄) ₂ CO ₃	Al(OH) ₃ ↓白	Cr(OH) ₃ ↓灰绿	碱式盐 ↓红褐	碱式盐 ↓绿渐变褐	碱式盐 ↓蓝紫	碱式盐 ↓浅绿	碱式盐 ↓白	MnCO ₃ ↓白	BaCO ₃ ↓白	SrCO ₃ ↓白	CaCO ₃ ↓白	碱式盐 ↓ NH ₄ ⁺ 浓度大时不沉淀
NaOH	适量 Al(OH) ₃ ↓白	Cr(OH) ₃ ↓灰绿	Fe(OH) ₃ ↓红棕	Fe(OH) ₂ ↓绿渐变红棕	碱式盐 ↓蓝	碱式盐 ↓浅绿	Zn(OH) ₂ ↓白	Mn(OH) ₂ ↓浅粉红 变棕褐			CaCO ₃ ↓少量, 白	Mg(OH) ₂ ↓白
	过量 AlO ₂ ⁻	CrO ₂ ⁻ 亮绿	不溶	不溶	Co(OH) ₂ ↓粉红	Ni(OH) ₂ ↓绿	ZnO ₂ ²⁻	不溶			不溶	不溶
NH ₃	适量 Al(OH) ₃ ↓白	Cr(OH) ₃ ↓灰绿	Fe(OH) ₃ ↓红棕	Fe(OH) ₂ ↓绿渐变红棕	碱式盐 ↓蓝	碱式盐 ↓浅绿	Zn(OH) ₂ ↓白	Mn(OH) ₂ ↓浅粉红 变棕褐				部分成 Mg(OH) ₂ ↓白
	过量 不溶	部分溶解	不溶	不溶	Co(NH ₃) ₆ ²⁺ 土黄 → Co(NH ₃) ₆ ³⁺ →粉红	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ 淡紫	Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	不溶				不溶
H ₂ SO ₄									BaSO ₄ ↓白	SrSO ₄ ↓白	CaSO ₄ ↓白	

(1) HCl 试验 取试液少许,加 2 滴 0.1 mol·L⁻¹ HCl,只有 Ag⁺、Pb²⁺、Hg₂²⁺ 能与 HCl 作用,均生成白色氯化物沉淀。

PbCl₂ 的溶解度比较大,只有在 Pb²⁺ 浓度较大时才析出沉淀,所以试液中加入 HCl 后,若无白色沉淀析出,只能证明无 Ag⁺ 及 Hg₂²⁺ 存在^①,而不能证明无 Pb²⁺ 存在。

AgCl 能溶于氨水,也能部分溶于浓 HCl 或 HCl + NaCl 的浓溶液中,生成 AgCl₂⁻。Hg₂Cl₂ 与 NH₃ 作用时,由于发生歧化反应,生成氨基氯化汞和金属汞:



因此,白色沉淀转化为灰黑色沉淀。

^① 在无机物的定性化学分析中,当某种离子在溶液中的浓度小于 10⁻⁵ mol·L⁻¹ 时,一般即可认为此离子不存在。

此外,当溶液的酸度较低时, Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 也会析出碱式盐沉淀。

(2) H_2SO_4 试验 在常见阳离子中,只有 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 与 H_2SO_4 形成硫酸盐白色沉淀。 CaSO_4 的溶解度较大,只有当 Ca^{2+} 的浓度大时才析出沉淀。若向溶液中加入适量乙醇后, CaSO_4 的溶解度大为降低。 PbSO_4 沉淀可溶于 NH_4Ac 。 BaSO_4 、 SrSO_4 及 Hg_2SO_4 均不溶于强酸。在饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中,由于生成了 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ 而不析出 CaSO_4 沉淀。这是 Ca^{2+} 与 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 及 Hg_2^{2+} 在性质上的差别。

BaSO_4 、 SrSO_4 不溶于强酸,但根据微溶化合物转化的原理,将它们转化为微溶性的碳酸盐后,即可溶于酸:



(3) NaOH 试验 很多金属阳离子都能与 NaOH 作用,生成氢氧化物或碱式盐沉淀^①。这些沉淀的溶解度与金属离子的价数有关。一般规律是:一至四价的金属离子,价数越高,越易生成氢氧化物沉淀;五价以上的金属离子呈明显的酸性,故常以含氧酸根的形式存在于溶液中,除少数原子量较大的金属离子外,均无氢氧化物沉淀生成。

一价金属离子中的碱金属氢氧化物可溶于水,但 Cu^+ 、 Hg_2^{2+} 、 Ag^+ 和 Au^+ 能生成氢氧化物或氧化物沉淀。

二价金属离子中除 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 只能在很浓的 NaOH 溶液中形成氢氧化物沉淀外,其他金属离子一般都生成氢氧化物沉淀,不溶于水,但其中 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Be^{2+} 、 Zn^{2+} 具有明显的两性,在过量 NaOH 溶液中形成 PbO_2^{2-} 、 SnO_2^{2-} 、 BeO_2^{2-} 、 ZnO_2^{2-} 等偏酸根离子^② 而重新溶解。

三价金属离子更易生成氢氧化物沉淀,甚至在微酸性溶液中即可生成沉淀。但其中 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 的氢氧化物具有两性,在过量 NaOH 溶液中,生成 AlO_2^- 、 CrO_2^- 、 SbO_2^- 、 GaO_2^- 、 InO_2^- 等偏酸根离子而溶解。

四价金属离子生成氢氧化物沉淀的倾向更大,在更低 pH 值时,即有沉淀生成。但其中 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 具有两性,可溶于过量 NaOH 中,生成 SnO_3^{2-} 。

少数五价金属离子能形成氢氧化物(含氧酸)沉淀,如 HSbO_3 、 HNbO_3 、 HTaO_3 等。其他五价元素的含氧酸可溶于水。

六价元素的含氧酸除在浓 HNO_3 溶液中能析出微溶的 H_2WO_4 和溶解度较大的 H_2MoO_4 外,其他均不生成沉淀。

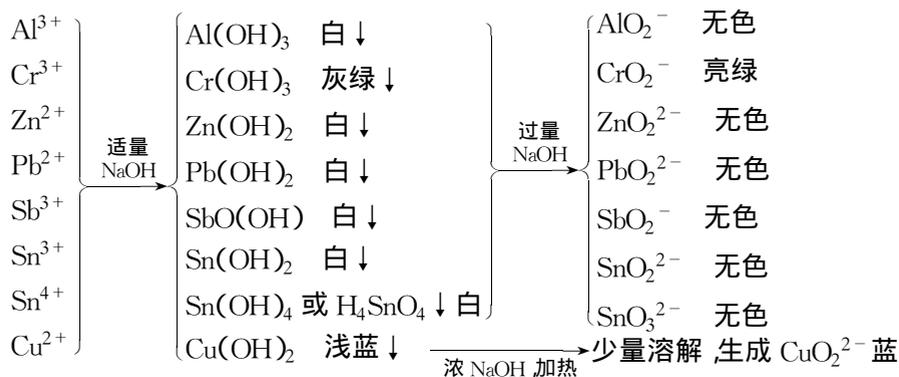
七价元素的含氧酸均不生成沉淀。

下面分两种情况叙述常见金属离子与 NaOH 的反应。

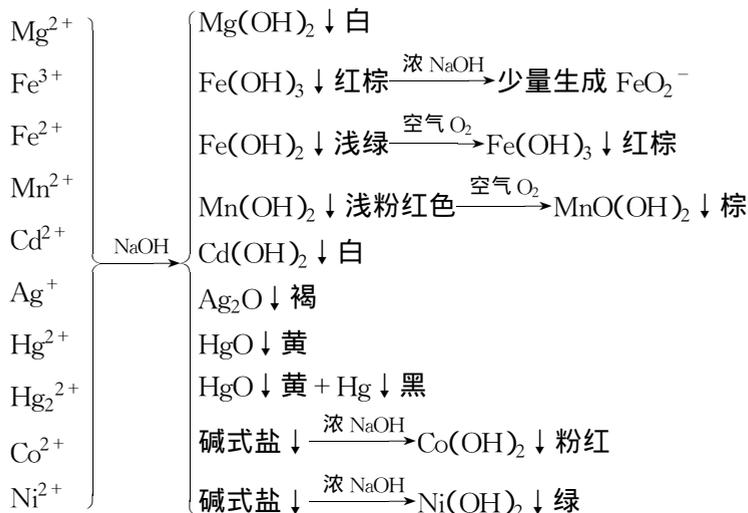
① 生成两性氢氧化物沉淀,能溶于过量 NaOH 的有:

① 许多金属离子在生成氢氧化物沉淀以前,先生成碱式盐沉淀。碱式盐的组成与溶液中存在的阴离子有关。例如 Cu^{2+} 自硫酸盐溶液中析出的沉淀,其组成近似于 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

② 金属的偏酸根离子实际上是金属离子与 OH^- 生成的络离子,如 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$ 等。



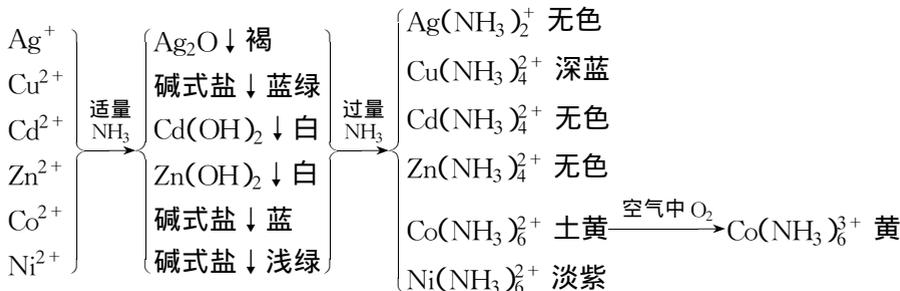
② 生成氢氧化物、氧化物或碱式盐沉淀, 不溶于过量 NaOH 的有:



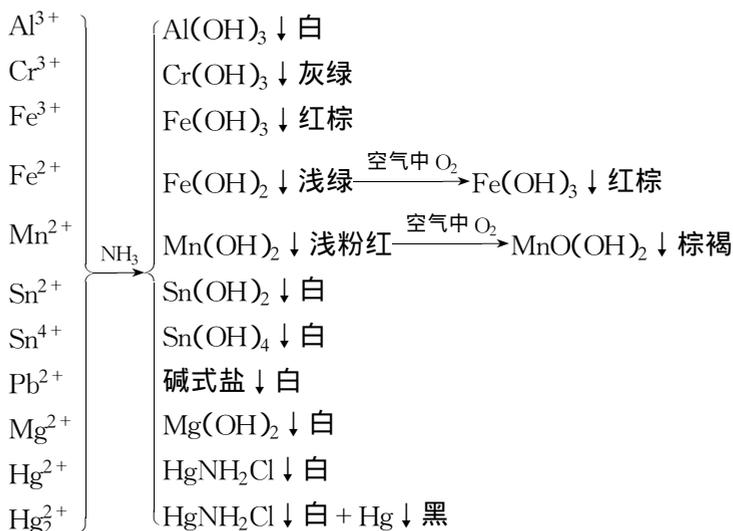
此外, 由于 NaOH 易吸收空气中的 CO_2 , 因此, NaOH 溶液中或多或少地夹有少量 Na_2CO_3 , 故碱土金属离子常伴随析出少量碳酸盐沉淀。

(4) 与 NH_3 的反应

① 生成氢氧化物、氧化物或碱式盐沉淀, 能溶于过量氨水, 生成络氨离子的有:



② 生成氢氧化物或碱式盐沉淀, 不与过量的 NH_3 生成络离子的有:



在 NH₃ - NH₄Cl 溶液中,少量 Cr³⁺ 生成 Cr(NH₃)₆³⁺, 溶液加热后,络离子分解,析出 Cr(OH)₃ 沉淀。部分 Fe²⁺ 也能生成 Fe(NH₃)₆²⁺, 但因水溶液中常有溶解氧存在,络离子迅速被氧化,并随即析出 Fe(OH)₃ 沉淀。

Mg(OH)₂ 的溶解度较大,只有当 NH₃ 的浓度较高,即溶液的 OH⁻ 浓度较高时才生成 Mg(OH)₂ 沉淀。如果溶液中加入大量 NH₄Cl,降低其 OH⁻ 浓度,则没有 Mg(OH)₂ 沉淀生成。

氨水中可能由于吸收 CO₂ 而生成 CO₃²⁻, 故与碱土金属离子生成微溶性碳酸盐沉淀。

Ag⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Co²⁺ 和 Ni²⁺ 等可形成络氨离子,故其氢氧化物可溶于 NH₃·H₂O 中。

试验可在小试管中进行。取试液 10 滴,加 3~5 滴 0.1mol·L⁻¹ 的 NaOH 或 0.1mol·L⁻¹ NH₃·H₂O, 观察有无沉淀产生及沉淀的颜色,然后向沉淀中再滴加 2mol·L⁻¹ NaOH 或 2mol·L⁻¹ NH₃·H₂O, 再观察沉淀的变化情况。

(5) 与(NH₄)₂CO₃ 的反应

除 K⁺、Na⁺、NH₄⁺、As(III、V) 外,其他阳离子都能与(NH₄)₂CO₃ 生成沉淀。但沉淀的形式和性质不一样,分述如下:

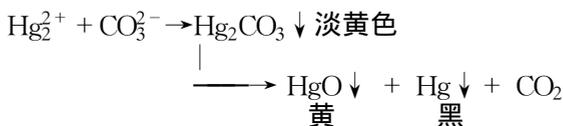
① Ba²⁺、Sr²⁺、Ca²⁺、Mn²⁺ 和 Ag⁺ 与(NH₄)₂CO₃ 反应,生成白色的碳酸盐沉淀。沉淀能溶于强酸或醋酸。其中 Ag₂CO₃ 尚可溶于过量(NH₄)₂CO₃ 中,生成 Ag(NH₃)₂⁺。

② Pb²⁺、Bi³⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺、Fe³⁺、Fe²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Mg²⁺① 与(NH₄)₂CO₃ 反应,生成碱式碳酸盐沉淀。其中 Zn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 的碱式碳酸盐能溶于过量(NH₄)₂CO₃ 中,生成可溶性的氨络合物。

③ Al³⁺、Cr³⁺、Sn²⁺、Sn⁴⁺、Sb³⁺ 与(NH₄)₂CO₃ 反应,生成氢氧化物沉淀。

① Mg²⁺ 浓度较大时才析出沉淀。

④ Hg_2^{2+} 与 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反应 先生成 Hg_2CO_3 迅速分解变黑 ,反应式如下 :



因 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 在溶液中强烈水解 :



故通常于溶液中加入氨水 ,以防止其水解。其次 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 在冷溶液中易脱水 :



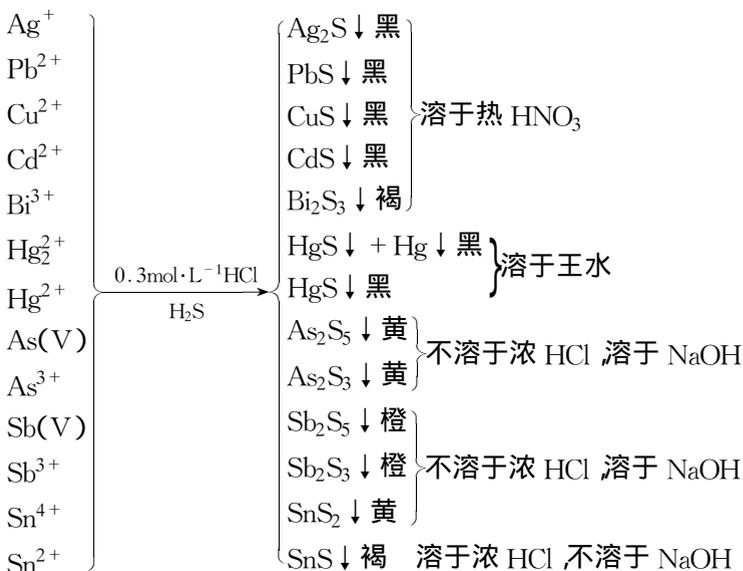
所以用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂时 ,常在加热至 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 时进行。

⑤ 与 H_2S 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的反应

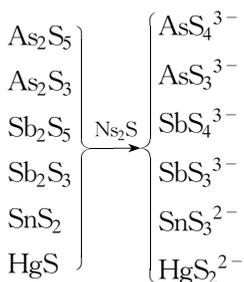
H_2S 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 是重要的无机沉淀剂 ,能在不同的条件下与长周期表中部的许多金属离子生成硫化物沉淀。如果在弱碱性溶液中以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 为沉淀剂 ,则某些高价金属离子伴随着生成氢氧化物沉淀。此外 ,某些金属离子在碱性溶液中与多硫化铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 或 Na_2S 生成硫代酸盐。由此可见 ,各种硫化物的性质是复杂多样的。

H_2S 是二元弱酸 ,在溶液中离解出 S^{2-} , S^{2-} 的浓度与酸度有关。溶液的酸度愈大 , S^{2-} 浓度愈小 ;反之 ,酸度愈小 , S^{2-} 浓度愈大。由于金属硫化物的溶解度相差颇大 ,根据溶度积原理推断 ,有的金属离子能在酸性溶液中生成硫化物沉淀 ,有的在碱性溶液中生成硫化物沉淀。

A. 在 $\sim 0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中通入 H_2S ,能生成沉淀的有 :



HgS 、 As_2S_3 、 As_2S_5 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 、 SnS_2 可溶解在 Na_2S 中 ,生成可溶性的硫代酸盐。



如果用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 代替 N_2S ,则除 HgS 外,砷、锑、锡的硫化物都能生成硫代酸盐。这些硫代酸盐溶液酸化后,又重新析出硫化物沉淀,并产生硫化氢。

B. 在 $\sim 0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液中通入 H_2S ,分出后,再加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 或在氨性溶液中通入 H_2S ,能生成的沉淀的有:

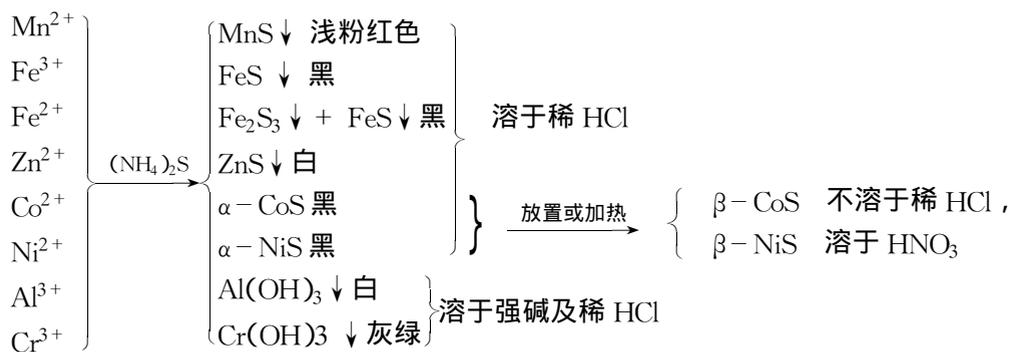


表 8.1-5 常见阳离子的铬酸盐试验

沉淀的颜色	试液中可能存在的离子	沉淀组成	沉淀的溶解性	沉淀条件
淡黄	Ba^{2+} Sr^{2+} Tl^{+}	BaCrO_4 SrCrO_4 Tl_2CrO_4	难溶于乙酸,易溶于 HCl 和 HNO_3 微溶于水,易溶于酸 不溶于冷的稀乙酸、 HCl 和 HNO_3	仅在中性溶液中沉淀
黄	Cd^{2+} Pb^{2+} Zn^{2+}	CdCrO_4 PbCrO_4 碱式铬酸盐	易溶于稀酸和氨水 不溶于乙酸和氨水,溶于 HNO_3 和苛性碱溶液 易溶于稀酸、氨水和苛性碱溶液	仅在中性溶液中沉淀 仅在中性溶液中沉淀
黄至橙	Bi^{3+}	$(\text{BiO})_2\text{CrO}_4$	与 PbCrO_4 相似,但不溶于苛性碱溶液	
砖红	Ag^{+} Hg_2^{2+} Hg_2^{2+} Co^{2+}	Ag_2CrO_4 Hg_2CrO_4 (热时析出的组成) HgCrO_4 或碱式盐 $\text{CoCrO}_4\cdot\text{Co(OH)}_2$	稍溶于乙酸,易溶于稀 HNO_3 和氨水 不溶于极稀 HNO_3 和氨水 不溶于极稀 HNO_3 和氨水 溶于氨水	稀溶液仅加热时沉淀
棕黄	Cu^{2+}	碱式铬酸盐	极易溶于稀酸和氨水	仅在中性溶液中沉淀
棕	Ni^{2+}	碱式铬酸盐	易溶于酸和氨水	

根据硫化物沉淀的颜色(注意 深色沉淀会掩盖浅色的沉淀)和沉淀在不同酸碱溶剂中的

溶解情况,可判断存在的离子。

⑥ 铬酸盐试验 取 1 滴中性试液,加入 1 滴 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ K_2CrO_4 试剂,观察是否有沉淀产生及沉淀的颜色,再试验沉淀在不同溶剂中的溶解情况,由此可作出一些推断,见表 8.1-5。

注意:试液必须近中性。因为在酸性溶液中,不仅某些铬酸盐不能沉淀,而且它易氧化 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 等还原性阳离子,而本身生成绿色 Cr^{3+} 。

⑦ 磷酸盐试验 取 1 滴中性试液,加入 1 滴 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 试剂,观察有无沉淀产生及沉淀的颜色,再试验沉淀在不同溶剂中的溶解情况,见表 8.1-6。

表 8.1-6 常见阳离子的磷酸盐试验

沉淀颜色	沉淀的溶解性	试液中可能存在的离子
黄	不溶于稀乙酸溶液($\text{pH}=3$)	Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 UO_2^{2+}
黄白	弱酸性溶液中,溶于过量 Na_2HPO_4	Fe^{3+}
绿	易溶于浓苛性碱溶液	Cr^{3+}
黄绿	溶于浓氨水,生成氨络合物	Ni^{2+}
蓝绿	溶于浓氨水,生成氨络合物	Cu^{2+}
蓝紫	溶于浓氨水,生成氨络合物	Co^{2+}
棕	溶于浓氨水,生成氨络合物	Mn^{2+}
白	不溶于稀乙酸溶液($\text{pH}=3$)	Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Hg_2^{2+} 、 In^{3+} 、 La^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Th^{4+} 、 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+}
	较难溶于 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl ,不溶于 20% HCl	Bi^{3+} 、 Ce^{4+} 、 La^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Th^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+}
	不溶于 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3	Bi^{3+} 、 Zr^{4+}
	溶于浓氨水,生成氨络合物	Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+}
	易溶于浓苛性碱溶液	Al^{3+} 、 Be^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Zn^{2+}
	弱酸性溶液中,溶于过量 Na_2HPO_4	Al^{3+}

8.1.2.4 常见阳离子的鉴定

通过初步试验,能够大致确定可能存在的阳离子范围,即可选择适当的化学反应并控制反应条件进行鉴定。表 8.1-7 列出了常见阳离子的化学鉴定方法。

表 8.1-7 常见阳离子的化学鉴定方法

离子	试剂及配制	鉴定方法	现象	灵敏度(μg)	干扰离子(消除方法)
Al^{3+}	① 铝试剂 [1%水溶液]	在乙酸铵-氨水溶液($\text{pH}=6\sim 7$)中与试剂作用	生成红色絮状螯合物沉淀	0.16	Ca^{2+} [加 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$]
	② 茜素试纸 [用茜素的乙醇饱和溶液浸润定量滤纸,晾干]	在茜素试纸上加 1 滴试液,在 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 瓶上熏	出现红色斑点	0.15	Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 可沉淀 Fe^{3+} 、 Co^{2+}

第八章 物质的鉴定及未知物的剖析

离子	试剂及配制	鉴定方法	现象	灵敏度 (μg)	干扰离子 (消除方法)
Ag^+	①盐酸 ② KBiI_4	取试液 2 滴,加盐酸 1 滴,分离出沉淀,洗涤,加浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2 滴,再加 HNO_3 中性或弱酸性介质	白色沉淀,沉淀溶解,又析出白色沉淀 深红色双碘化物 AgBiI_3 沉淀	0.5	Fe^{2+} (邻菲罗啉),其他离子 (EDTA 掩蔽)
$\text{As}(\text{III})$	① I_2 ② Zn 粉, 20% AgNO_3	NaHCO_3 存在下 ($\text{pH}=8$) 在小试管中置试液 2 滴,加少许 Zn 粉,加 2 滴 NaOH ,管口盖滤纸,滤纸上加 1 滴 20% AgNO_3	红棕色消失 AgNO_3 试纸由黄变黑	5 2.5	$\text{Sb}(\text{III}), \text{Sn}(\text{II})$
Ba^{2+}	① 玫瑰红酸钠 [0.2% 水溶液] ② 1% K_2CrO_4	在中性或弱酸性溶液中与试剂作用,加稀 HCl 在点滴板上加试液 1 滴,加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 和 1% K_2CrO_4 各 1 滴	红棕色沉淀,变桃红色 黄色沉淀	0.25 3.5	$\text{Pb}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}$ Fe^{2+} (EDTA)
Ca^{2+}	① H_2SO_4 ② 乙二醛双(2-羟基缩苯胺)[乙醇饱和溶液]; $\text{NaCN} - \text{NaOH}$ 溶液: 1g NaCN 和 1g NaOH 溶于 10mL 水中	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶 取 1 滴中性或微酸性试液,加 4 滴乙二醛双(2-羟基缩苯胺),加 1 滴 $\text{NaCN} - \text{NaOH}$ 溶液,1 滴 Na_2CO_3 , 3~4 滴 CHCl_3 , 振荡,静置	CHCl_3 层呈红色	0.04 0.05	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}$ (不被 CHCl_3 萃取); $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ (Na_2CO_3); Sn^{2+}
Cd^{2+}	乙二醛双(2-羟基缩苯胺)[乙醇饱和溶液] 掩蔽剂: [20% Na_2SO_3 和 20% 酒石酸钠等体积混合,并以 NaF 饱和]	试液 2 滴,加掩蔽剂 2 滴,50% KI 2 滴,乙二醛双(2-羟基缩苯胺) 2 滴,再加 CHCl_3 4 滴,振荡,静置	CHCl_3 层呈蓝色	1	Cu^{2+} ($\text{KI} + \text{Na}_2\text{SO}_3$), Fe^{3+} (PO_4^{3-}), Pd^{2+} , UO_2^{2+} (PO_4^{3-})
Co^{2+}	① 1-亚硝基-2-萘酚 [1g 试剂溶于 50mL 冰乙酸中,用水稀释至 1L] ② $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4SCN	1 滴中性(或微酸性)试液,加 1 滴试液 在点滴板上加试液 1 滴, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 滴, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4SCN 1 滴,丙酮 5~10 滴	棕色斑 显蓝色	0.05 0.5	Cu^{2+} ($\text{KI} + \text{Na}_2\text{SO}_3$), Fe^{3+} (PO_4^{3-}), Pd^{2+} , UO_2^{2+} (PO_4^{3-}) VO_2^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CN^- , EDTA, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

离子	试剂及配制	鉴定方法	现象	灵敏度 (μg)	干扰离子 (消除方法)
Cr^{3+}	H_2O_2 ,戊醇	试液 2 滴,加 NaOH 和 H_2O_2 溶液各 2 滴,加热,分离清液用 H_2SO_4 酸化至 $\text{pH}=2\sim 3$ 加 H_2SO_4 1 滴,戊醇 3 滴,静置分层	呈黄色;戊醇层呈蓝色	2.5	
Cr(VI)	①靛蓝胭脂红(酸性靛蓝)[0.04%水溶液]	取一定试液,依次加试剂 2% H_2O_2 、 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 0.03% 2,2-联吡啶溶液少许,另取蒸馏水做空白对照	颜色褪去	0.02	
	②EDTA	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 EDTA 在 $\text{pH}=5$ 的介质中用抗坏血酸还原	紫色 CrY^-	3	Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+}
Cu^+	①铜试剂[2,2-联喹啉试剂饱和的乙醇溶液]	在 $\text{pH}>3$ 用盐酸羟胺晶体处理,再与试剂作用	呈紫到粉红色	0.05	
	②2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉	在 $\text{pH}>3$ 用盐酸羟胺晶体处理,再与试剂作用	呈紫到粉红色	0.001	
Cu^{2+}	①二乙基二硫代氨基甲酸铅[0.1%氯仿溶液]	在酸性溶液中与试剂作用,振荡	氯仿层由红变黄	0.1	
	② $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	试液 2 滴,加 HAc-NaAc 缓冲液 1 滴,加 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2 滴	红棕色沉淀	0.02	Fe^{3+} (KF)、 Co^{2+} 、 Ni^{2+}
Fe^{2+}	①1,10-邻菲罗啉[0.25%水溶液]	在 $\text{pH}3.5$ 先加 1% 盐酸羟胺溶液,再加试剂	呈粉红色或血红色		Bi^{3+} 、 Ag^+
	②2,2-联吡啶[2%的乙醇溶液]	与试剂作用	呈红或粉红色	0.03	Fe^{3+} (KF)
	③1% $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	于滤纸或点滴板上加微酸性试液 1 滴,加试剂 1 滴	蓝色沉淀	0.1	Ag^+ 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+}
Fe^{3+}	①试铁灵(7-碘-8-羟基-喹啉-5-磺酸)[0.1%水溶液]	酸性($\text{pH}=3.5$)试液与试剂作用	呈绿色	0.5	
	②1%KSCN	于点滴板上加微酸性试液 1 滴,加试剂 1 滴	呈血红色	0.25	Hg^{2+} 、 F^- 、 PO_4^{3-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 NO_2^- 、酒石酸、柠檬酸
Hg^{2+}	①二苯卡巴腴[新鲜的 1%乙醇溶液]	在 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 存在下与试剂作用	呈现紫或蓝色	1	CrO_4^{2-} (H_2SO_3 或 HCl)
	②KI-CuSO ₄	在点滴板上加微酸性试液 1 滴,加试剂 1 滴, Cu_2HgI_4 沉淀	橙红色沉淀	0.003	WO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-}

第八章 物质的鉴定及未知物的剖析

离子	试剂及配制	鉴定方法	现象	灵敏度 (μg)	干扰离子 (消除方法)
Hg_2^{2+} Hg^{2+}	乙二醛双-(2-巯基缩苯胺)[1%的氯仿溶液]	在滤纸上与试剂作用,于80℃干燥2min	显暗红色至淡粉色环	0.5	
K^+	① $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ (新配) ② 四苯硼酸钠 [2%水溶液]	弱酸性试液,与试剂作用 用乙酸缓冲液调节至 $\text{pH} = 5.4$,与试剂作用	黄色沉淀 白色沉淀(应做空白试验)	4 0.09	NH_4^+ (NaOH, 加热), Ag^+ 、 Hg_2^{2+} (KCN)
Mg^{2+}	① 镁试剂(对硝基苯偶氮- α -萘酚 [0.001g 试剂溶于100mL $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KOH溶液中]) ② 铬黑 T	试液2滴,加 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液2滴,分离清液加入NaOH使溶液显碱性,煮沸,加入镁试剂1滴 $\text{pH} = 9 \sim 10$	蓝色沉淀 红色络合物	0.1 0.02	Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sn^{4+} (固体 NaNO_3)、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} (CN^-)、 Mn^{2+} (S^{2-})、 NH_4^+ (加热) Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+}
Mn^{2+}	① 甲醛脎 [在10%盐酸羟胺溶液中加入4mL 甲醛脎(37%)] ② NaBiO_3 粉末	在氨性溶液中(1+1)与试剂作用 置试液2滴于点滴板上,加浓 HNO_3 1滴,加入 NaBiO_3 粉末少许,搅拌	橙红色 紫红色	0.02 0.8	(可用 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 和 10% 盐酸羟胺掩蔽干扰离子) (如试液有色,加 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 沉淀分离,沉淀溶于 HNO_3 后鉴定 Cr^{3+} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 H_2O_2)
Na^+	① 醋酸铀酰 $\text{UO}_2(\text{Ac})_2$ ② 4,5-二羟基-4-烯-1,2,3-三酮水溶液 ③ 醋酸铀酰锌用HAc溶解	结晶反应 在 $\text{pH} = 1 \sim 12$ 介质中与试剂作用 试液2滴,加 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液2滴,分离。清液用HAc酸化,加试剂5滴,用玻璃棒摩擦管壁	八面体结晶 白色沉淀 淡黄色沉淀	0.4 1.7 12.5	K^+ 大量 K^+ ; Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 、 Sb^{3+} 、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-}

离子	试剂及配制	鉴定方法	现象	灵敏度 (μg)	干扰离子 (消除方法)
NH_4^+ (NH_3)	① 中性的红石蕊试纸或 pH 试纸	在微烧杯中置试液 2 滴, 加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 1 滴, 盖上表面皿, 表面皿上贴一条湿润的红石蕊试纸或 pH 试纸, 于 40°C 加热 5min	试纸变蓝	0.01	CN^- (HgCl_2)
	② 奈斯勒试剂	碱性介质	红棕色沉淀	0.05	
Ni^{2+}	① 丁二酮肟 [2% 乙醇溶液]	在滤纸上依次滴加 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 试液、2% 丁二酮肟各 1 滴(每次都等稍干后再加), 在氨气上熏	斑点边缘呈鲜红色	0.15	Fe^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Mn^{2+} (柠檬酸或酒石酸) Fe^{2+} (先氧化成 Fe^{3+})
	② 二硫代乙酰胺	氨性介质	蓝或蓝紫色沉淀	0.012	Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+}
Pb^{2+}	① 双硫踪(打萨宗) [1~2mL 试剂溶于 100mL CCl_4]	在中性试液中, 加入试剂并剧烈振荡	CCl_4 层呈现砖红色	0.04	重金属离子(KCN)
	② $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2CrO_4	于点滴板上加试液 1 滴, 用 HAc 酸化, 加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2CrO_4 1 滴	黄色沉淀(不溶于 HAc, 可溶于 NaOH 或 HNO_3)	20	Ag^+ (NH_3)、 Hg_2^{2+} (KCN)、 Ba^{2+} (不溶于 NaOH)
Sb(III) 、 Sb(IV)	罗丹明 B	置试液 1 滴于试管中, 加固体 KNO_3 数粒, 浓 HCl 1~2 滴, 待剧烈作用停止后, 加 0.2% 罗丹明 B 1 滴, 苯 5 滴, 振荡静置	苯层显紫色	0.25	
Sb(III) Sb(V)	① 二硫酚(4-甲基-1,2-二巯基苯) [0.2g 试剂溶于 100mL 1% NaOH]	1 滴试液(HCl) 加入 1~2 滴试剂, 温热	红色液或红色沉淀	0.05	MoO_4^- 及大量其他金属盐(试液事先要用过量黄色硫化铵处理, 滤液中加入过量 H_2O_2 微热, 分离, 沉淀溶于稀 HCl, 然后按左边方法进行)
	② $\text{Zn} + \text{HCl}$	取 5 滴试液, 加 5mL 浓 HCl, 加 1 片锌片, 将装满冷水的微量试管浸入上述混合物中, 然后将此试管放在本生灯的还原焰中	蓝色焰	1	
Sr^{2+}	玫瑰红酸钠 [新鲜的 0.2% 水溶液]	将 1 滴试液放于浸过饱和 K_2CrO_4 溶液并干燥过的滤纸片, 1min 后加 1 滴 0.2% 试剂	红棕色斑	4	

离子	试剂及配制	鉴定方法	现象	灵敏度 (μg)	干扰离子 (消除方法)
Zn^{2+}	① 双硫脲 [0.01% 的 CCl_4 溶液]	1 滴试液 (pH4.0~5.5) 加 2 滴 10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1 滴 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4CN , 加 5 滴试剂, 摇动	CCl_4 层红色	0.025 ~0.06	Au^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Sn^{2+} 、大多数重金属 离子(CN^-)
	② $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 硫脲+罗丹明 B	取 1 滴试液, 加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫脲 1 滴, 0.05% 罗丹明 B 1 滴, $0.005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 滴	紫色	2	
	③ $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ - CuSO_4	酸性试液 (H_2SO_4 或 HAc)	紫色混晶		Fe^{3+} (KF)

8.1.3 阴离子的定性分析

在水溶液中, 非金属元素常以简单或复杂的阴离子形式存在, 如 S 可以形成 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 等。非金属元素虽然不多, 但形成的阴离子种类却不少。此外, 有些高价金属元素也以含氧酸根等阴离子形式存在, 如 CrO_4^{2-} 、 MnO_4^- 等。

8.1.3.1 阴离子的分析特性——挥发性与氧化还原性

从分析角度考虑, 阴离子的特性主要表现在两个方面:

(1) 相应酸的挥发性 有些阴离子, 如 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 ClO^- 、 NO_2^- 以及 CN^- 等, 在酸性溶液中所形成的酸或者沸点很低, 极易挥发, 或者极不稳定, 容易分解。因此, 这些阴离子遇到强酸时, 相应的酸就会挥发或分解而放出气体。这种性质不仅可用于阴离子的初步试验, 也决定了阴离子的分析试液不能采用该酸溶解制备。

(2) 氧化性或还原性 许多阴离子具有不同程度的氧化性或还原性, 见表 8.1-8a 和表 8.1-8b。因此在同一试液中, 某些阴离子不能同时共存, 见表 8.1-9。

表 8.1-8a 氧化性物质试验

试液	操作方法	可能存在的物质	备注
KI	取 1~2 滴试液, 以 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 酸化, 加数滴苯(或 CCl_4) 和 1~2 滴 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI 溶液, 再加少许淀粉溶液, 呈蓝色	MnO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 NO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO^- 、 BrO_3^- 、 IO_3^- 、 IO_4^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 AsO_4^- 、 H_2O_2 及其他过氧 化物(加少许钼酸铵为催 化剂)	
MnCl_2	置 4 滴试液于小试管中, 加 10 滴 MnCl_2 (在浓盐酸 的饱和溶液中), 溶液呈 棕色或黑色	CrO_4^{2-} 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 ClO_3^- 、 NO_3^- 、 NO_2^-	

试液	操作方法	可能存在的物质	备注
$\text{Fe}^{2+} - \text{SCN}^-$	在点滴板上将 1 滴试液用 1 滴无色试剂处理, 溶液变成红色	许多氧化剂(包括某些不溶性氧化剂)	试剂制备 溶解 9 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于 50mL 盐酸(1+1), 然后加少许 Zn 粒, 待颜色褪去后, 加 5g NaSCN 将上层清液与未反应的 Zn 粒分离, 可用 1 天。如用前发现溶液变红, 须再加少许 Zn 粒使其退色

表 8.1-8b 还原性物质试验

试液	操作方法	可能存在的物质	备注
亚甲基蓝	1 滴试液与 1 滴 0.1% 亚甲基蓝的 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液混合, 稍等片刻, 亚甲基蓝的颜色消失	Sn^{2+} 、 VO_2^- 、 Fe^{2+} 、 U^{4+} 等强还原剂	
KMnO_4	① 酸性液 取一小试管, 加入 5 滴试液, 用 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 酸化, 加水稀释至 0.5mL 左右, 再加 2 滴 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , 然后加 0.02 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液 1~2 滴, 紫红色退去 ② 碱性液 如上法, 但以 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液代替 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , 使溶液碱化, 紫红色褪去, 产生棕黑色沉淀	SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 AsO_3^{3-} 、 NO_2^- 、 CN^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 SCN^- 、 I^- 、 Br^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (加热)、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ (加热)、 Cl^- (高浓度并加热)、 Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Tl^{3+} SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 AsO_3^{3-} 、 I^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	
$\text{FeCl}_3 - \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	于一离心管中, 放 5 滴水, 5 滴 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl, 1 滴 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 和 1 滴新配的 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 此时不显蓝绿色, 再加 4 滴试液, 摇匀后放置 3min, 产生蓝色沉淀或蓝绿色沉淀	SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 I^- 、 NO_2^- 、 NH_2OH (0.1 μg)、 (SbO_2^-) 、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (0.1 μg)、 SnCl_2 (0.5 μg)、 NaN_3 (5 μg)、 H_2O_2 (5 μg)、 HgCl_2 、 ZnS 、 CdS 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 μg)	
碘-淀粉	取 1 滴试液, 加 1 滴碘溶液, 1 颗固体 NaHCO_3 和 1 滴淀粉溶液, 混合后, 如不显蓝色, 再逐滴加碘液, 再加 1 滴淀粉液至明显的蓝色止, 观察蓝色退去显著与否	如退色显著, 可能有 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 AsO_3^{3-} 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 CN^- 、 SCN^-	碘液制备: 1.3g I_2 和 4g KI 溶于 100mL 水中
MnO_2	在 MnO_2 纸上加 1 滴微酸性试液, 在热空气中干燥后, 在滴试液处出现浅色区或白色斑点	可溶性还原性物质	MnO_2 纸的制备: 将滤纸条浸于弱碱性的 KMnO_4 溶液中, 洗净、干燥后备用。试纸颜色从深棕色到仅仅可见的黄色, 其颜色的不同决定于所用 KMnO_4 对滤纸作用时间的长短

试液	操作方法	可能存在的物质	备注
硝酸银-氨水	在一小试管中,将1滴强碱性试液和1滴5% AgNO ₃ 溶液作用,产生氧化银沉淀,在水中温热1—2min后,逐滴加入浓氨水,剩余的氧化银溶解,但由于还原而生成的灰色或黑色银粉则不溶(硫化物与硫代硫酸盐亦有此反应)	NH ₂ OH、N ₂ H ₄ 、Na ₃ AsO ₃ 、K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O、PbO ₂ ²⁻ 、Tl ⁺ 、NaH ₂ PO ₂ 、Na ₂ SnO ₂ 、SbCl ₃ 、Cr(OH) ₃ (除去生成金属Ag外,同时产生CrO ₄ ²⁻)	

表 8.1-9 阴离子间的不相容性

阴离子	与第一栏离子不能共存的阴离子	
	碱性溶液	酸性溶液
Cl ⁻	MnO ₄ ⁻	ClO ₃ ⁻ 、ClO ⁻ 、MnO ₄ ⁻
ClO ₃ ⁻	H ₂ PO ₂ ⁻	S ²⁻ 、Br ⁻ 、Cl ⁻ 、SCN ⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻ 、C ₂ O ₄ ²⁻ 、AsO ₄ ³⁻ 、[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、H ₂ PO ₂ ⁻
ClO ⁻	S ²⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻ 、I ⁻ 、CN ⁻ 、SCN ⁻ 、AsO ₃ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、NO ₂ ⁻ 、H ₂ PO ₂ ⁻	S ²⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻ 、Br ⁻ 、Cl ⁻ 、I ⁻ 、SCN ⁻ 、CN ⁻ 、AsO ₃ ³⁻ 、C ₂ O ₄ ²⁻ 、H ₂ PO ₂ ⁻ 、SO ₃ ²⁻
Br ⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、MnO ₄ ⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、ClO ₃ ⁻ 、ClO ⁻ 、MnO ₄ ⁻ 、Cr ₂ O ₇ ²⁻
I ⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、ClO ₃ ⁻ 、ClO ⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、ClO ₃ ⁻ 、ClO ⁻ 、MnO ₄ ⁻ 、Cr ₂ O ₇ ²⁻ 、NO ₂ ⁻ 、AsO ₄ ³⁻
S ²⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、MnO ₄ ⁻ 、ClO ⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、ClO ₄ ⁻ 、ClO ₃ ⁻ 、ClO ⁻ 、MnO ₄ ⁻ 、Cr ₂ O ₇ ²⁻ 、NO ₂ ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、AsO ₄ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻
SCN ⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、MnO ₄ ⁻ 、ClO ₃ ⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、MnO ₄ ⁻ 、ClO ₃ ⁻ 、Cr ₂ O ₇ ²⁻ 、NO ₂ ⁻ 、AsO ₄ ³⁻
SO ₃ ²⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、MnO ₄ ⁻	S ²⁻ 、[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、ClO ₃ ⁻ 、ClO ⁻ 、MnO ₄ ⁻ 、Cr ₂ O ₇ ²⁻ 、NO ₂ ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、H ₂ PO ₂ ⁻
AsO ₄ ³⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻	S ²⁻ 、I ⁻ 、[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、ClO ₃ ⁻ 、ClO ⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻
AsO ₃ ³⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、MnO ₄ ⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、ClO ₃ ⁻ 、ClO ⁻ 、MnO ₄ ⁻ 、Cr ₂ O ₇ ²⁻ 、NO ₂ ⁻
NO ₂ ⁻	MnO ₄ ⁻	S ²⁻ 、I ⁻ 、SCN ⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻ 、C ₂ O ₄ ²⁻ 、[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、Cr ₂ O ₇ ²⁻ 、MnO ₄ ⁻ 、ClO ₃ ⁻ 、ClO ⁻
MnO ₄ ⁻	S ²⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻ 、AsO ₃ ³⁻ 、C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ 、Br ⁻ 、Cl ⁻ 、I ⁻ 、SCN ⁻ 、CN ⁻ 、[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、NO ₂ ⁻	S ²⁻ 、Br ⁻ 、Cl ⁻ 、I ⁻ 、SCN ⁻ 、CN ⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻ 、C ₂ O ₄ ²⁻ 、[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、NO ₂ ⁻ 、AsO ₃ ³⁻
CrO ₄ ²⁻	AsO ₃ ³⁻ 、S ²⁻	S ²⁻ 、I ⁻ 、[Fe(CN) ₆] ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、SCN ⁻ 、Br ⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻ 、C ₂ O ₄ ²⁻ 、NO ₂ ⁻ 、AsO ₃ ³⁻ 、H ₂ PO ₂ ⁻

8.1.3.2 阴离子分析试液的制备

用于阴离子分析的试液,需要采用不同于阳离子分析试液的特殊方法来加以制备。这是由于以下两个原因:

第一,多数阳离子由于本身的颜色、氧化还原性质或与阴离子生成沉淀的性质而干扰阴离子的分析,这些阳离子(定性分析上称为重金属离子)必须加以除去;

第二,制备阳离子分析试液时如果使用了酸,那么许多挥发性阴离子将被破坏,彼此在酸中不能共存的阴离子将互相反应,改变了试样本来的状态,这样的试液显然不适于作阴离子分析。

所以,制备阴离子分析试液时必须满足三个要求,除去重金属离子,将阴离子全部转入溶液,保持阴离子原来的存在状态。

为了达到这一目的,最好的办法是以 Na_2CO_3 处理试样。阳离子中除 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 As^{III} 、 V 以外都能生成沉淀(碳酸盐、碱式碳酸盐、氢氧化物、氧化物)而同阴离子分离; Na_2CO_3 溶液是碱性的,阴离子在碱性环境中比较稳定,彼此发生氧化还原反应的机会也最少。这样制得的阴离子分析试液,称为制备溶液或碳酸钠提取液。

用 Na_2CO_3 处理试样时,所依据的反应是复分解反应。如果以 MA 代表试样中某种重金属离子的盐,则此时的复分解反应为



反应进行的完全程度,视生成的 MCO_3 是否比 MA 更难溶而定。如果 MA 的溶解度较大,而 MCO_3 的溶解度很小,那么它很容易被 Na_2CO_3 分解,生成碳酸盐沉淀,同时其阴离子便转入溶液。相反,如果 MA 的溶解度远比 MCO_3 为小,那么这种转化就比较困难。

所以,用 Na_2CO_3 处理也不是理想的方法。一方面,像硫化物、磷酸盐、卤化银等这些溶解度相当小的难溶盐可能转化不完全或不能转化;另一方面,具有酸性的离子如 Sn、Sb、Al、Cr 等,还可能部分被溶解。当遇到难转化的难溶盐时,用 Na_2CO_3 处理后的残渣还要用以下特殊方法加以处理。用 Na_2CO_3 处理后所得的试液中含有大量 Na_2CO_3 ,在分析之前,应先用乙酸中和。如中和恰当,还可使留在溶液中的两性阳离子再次沉淀出来而被除去。由于加入了 Na_2CO_3 、HAc,故定性分析 CO_3^{2-} 、 Ac^- 时,需另取原试样进行。

残渣先以 HAc 溶解,如果全溶,则说明不存在尚未转化的物质;如果不全溶,而且阴离子分析中又未能鉴定出 S^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 X^- (卤离子)等,则应取加 HAc 未溶的残渣之一部分,加 Zn 粉及 H_2SO_4 处理,可将 S^{2-} 和 X^- 转入溶液。



H_2S 可用 PbAc_2 试纸检出; X^- 在赶出 H_2S 后可用一般方法鉴定。

残渣的另一部分以 HNO_3 溶解,然后以钼蓝试验法鉴定 PO_4^{3-} 。

值得提醒的是:如果试样中不含重金属离子,那么这种试样可以直接用水溶解。以 NaOH 调为碱性便可用于阴离子分析。

根据阴离子与稀 HCl、 BaCl_2 及 CaCl_2 溶液和用稀 HNO_3 酸化过的 AgNO_3 溶液的作用通常将常见阴离子分为四组。

第一组阴离子被稀 HCl 分解产生气体,属本组离子有: CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 NO_2^- 、 CN^- 及 ClO^- 。

第二组阴离子,它们的钡盐和钙盐不溶于水,但易溶于稀酸(BaSO_4 和 CaF_2 除外)。这些阴离子的银盐也不溶于水(Ag_2SO_4 和 AgF 除外),而易溶于稀 HNO_3 中。属本组离子有: PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 BO_2^- 或 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 SiO_3^{2-} 、 F^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 AsO_3^{2-} 、 AsO_4^{2-} 、 SiF_6^{2-} 、 CrO_4^{2-} 。

第三组阴离子和 Ag^+ 形成不溶于稀 HNO_3 的沉淀,它们的钡盐和钙盐溶于水。属本组阴离子有: Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。

第四组阴离子有: NO_3^- 、 CH_3COO^- 及 ClO_3^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$ 。

当分析阴离子时,组试剂不是用来把各组分离,而是用来初步检查某组离子是否存在。

8.1.3.3 常见阴离子与常用试剂的反应

常见阴离子与常用试剂的反应见表 8.1-10。

表 8.1-10 常见阴离子与常用试剂的反应

试剂	常见阴离子						
	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	SiO_3^{2-}
BaCl_2	$\text{BaSO}_4 \downarrow$ 白 不溶于水	$\text{BaSO}_3 \downarrow$ 白 溶于盐酸	$\text{BaS}_2\text{O}_3 \downarrow$ 白 浓溶液中析出 溶于强酸及乙酸	$\text{BaCO}_3 \downarrow$ 白	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ 白	$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow$ 白	$\text{Ba}_2\text{SiO}_3 \downarrow$ 白 溶于酸 析出硅胶
AgNO_3	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow$ 白 浓溶液中析出	$\text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow$ 白 溶于强酸、乙酸	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \downarrow$ 白-黄-棕-黑 溶于 HNO_3 (析出 S)	$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow$ 白	$\text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$ 黄 溶于强酸、乙酸	$\text{Ag}_3\text{AsO}_4 \downarrow$ 棕	$\text{Ag}_2\text{SiO}_3 \downarrow$ 白溶于酸 析出硅胶
稀 H_2SO_4	—	SO_2	$\text{SO}_2 + \text{S}$	CO_2	HPO_4^{2-} 及 H_2PO_4^-	HAsO_4^{2-} 及 H_2AsO_4^-	$\text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$ 白色凝胶
浓 H_2SO_4	—	SO_2	SO_2	CO_2	H_3PO_4	H_3AsO_4	$\text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$ 白色凝胶
氧化剂	—	SO_4^{2-} (酸性溶液中与 KMnO_4 作用) SO_4^{2-} (与 I_2 作用)	SO_4^{2-} $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	—	—	—	—
还原剂	—	S 、 S^{2-} (被 Al、Mg 等金属还原)	—	—	—	在硫酸介质中被 KI 还原,生成 I_2 和 AsO_3^{3-}	—

试剂	常见阴离子						
	CN ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
BaCl ₂	不产生沉淀						
AgNO ₃ (稀 HNO ₃)	AgCN↓白	AgCl↓白 溶于氨水	AgBr↓淡黄 部分溶于氨水	AgI↓黄 不溶于氨水	Ag ₂ S↓黑 不溶于氨水 不溶于 KCN 溶于热 HNO ₃	—	—
稀 H ₂ SO ₄	HCN	HCl	HBr	HI	H ₂ S	—	NO+HNO ₃
浓 H ₂ SO ₄	NH ₄ ⁺ +CO	HCl	HBr 及 Br ₂	I ₂	H ₂ S, SO ₂	NO ₂	NO+NO ₂
氧化剂	与 KMnO ₄ 不反应	Cl ₂	Br ₂	I ₂ , IO ₃ ⁻	S, SO ₂ , SO ₄ ²⁻ (酸性及碱性 溶液中与 KMnO ₄ 作用)	—	HNO ₃ (酸性溶液中 与 KMnO ₄ 作用)
	与 I ₂ 作用生 成 CNI ⁻ 和 I ⁻						
还原剂 (与 Al, Zn 等作用)	—	—	—	—	—	NO ₂ , NO N ₂ , NH ₃	NO, N ₂ , NH ₃

8.1.3.4 阴离子的初步试验

一般而言,阴离子的分析放在阳离子分析之后进行(也有先分析阴离子的)。因此,在分析阴离子时有可能充分利用阳离子分析中已经得出的结论,对各种阴离子存在的可能性作一些推断。

例如,从已经鉴定出的阳离子以及试样的溶解性出发,可以推断某些阴离子有无存在的可能。假设阳离子中有 Ag⁺,而试样又溶于水,那么阴离子的第二组不能存在,如果这个水溶液不呈酸性,则第一组的大部分也不能存在。

又如,在选择制备阳离子分析试液的溶剂时,顺便可以观察到试样加酸时有无气体排出,其气体性质如何等,这些都是阴离子分析中的重要参考。

根据上述推断,再加上分析阴离子的初步试验,那么最后必须鉴定的,可能只剩下为数不多的几种阴离子了。于是我们就可以针对这些阴离子进行分别分析。

初步试验按如下程序进行:

(1) 稀硫酸试验 在试管中放固体试样少许,加数毫升硫酸溶液[$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$],首先于室温下观察,然后加热,观察所发生的现象,必要时使用验气装置或试纸检查。根据产生气泡的性质,可初步判断含有什么阴离子,见表 8.1-11。

(2) 浓硫酸试验 浓硫酸作用于固体试样时,大多数稀硫酸试验的现象也会发生,而且程度更为激烈。此外还可能发生与稀硫酸反应时所不能产生的现象。为了观察仅由浓硫酸所引起的现象,可用浓硫酸作用于已被稀硫酸作用过的那部分物质,见表 8.1-12。

表 8.1-11 常见阴离子的稀硫酸试验

观察到的现象			可能的结论	
气体的颜色	气味	放出气体的性质	气体或蒸气的组成	可能存在的阴离子
无色	无臭	放出时带“啞”声,用玻棒沾石灰水(或氢氧化钡水),伸入气体中变混浊(最好用验气装置)	CO ₂	CO ₃ ²⁻
无色	燃硫的臭味	试法如上,使氢氧化钡水滴变混浊;或使湿润品红试纸退色	SO ₂	SO ₃ ²⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻ (有 S ₂ O ₃ ²⁻ 存在时析出硫)
无色	腐蛋的臭味	浸有 Pb(Ac) ₂ 或 NaHPbO ₂ 的纸变黑	H ₂ S	S ²⁻ 以及有活泼金属存在的 SO ₃ ²⁻ 或 S ₂ O ₃ ²⁻
无色	苦杏仁的臭味(有毒!)	使苦味酸试纸产生红色斑点	HCN	CN ⁻ 、[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 、Fe(CN) ₆ ³⁻ (与稀 H ₂ SO ₄ 持续沸腾时)
无色	醋的刺激性臭味		HAc	Ac ⁻
红棕	独特的刺激性臭味	使 KI 的淀粉试纸变蓝	NO ₂	NO ₂ ⁻
红棕	独特的刺激性臭味	使浸有淀粉的滤纸条变黄	Br ₂	有氧化剂存在下的 Br ⁻
紫	独特的臭味	浸有淀粉液的滤纸条变蓝	I ₂	I ⁻ (有氧化剂存在时)

表 8.1-12 常见阴离子的浓硫酸试验

观察到的现象			可能的结论	
气体的颜色	气味	放出气体的性质	气体或蒸气的组成	可能存在的阴离子
无色	刺激性臭味	潮湿空气中冒白烟,侵蚀玻璃(试管壁)	HF	F ⁻
无色	刺激性臭味	将纯水滴在白金丝上,放入气体中引起浑浊	SiF ₄	有 SiO ₂ 存在下的 F ⁻
无色	燃硫的臭味	使氢氧化钡水滴变浑浊	SO ₂	有单质金属,不溶于稀硫酸的硫化物、溴化物、碘化物、有机物等存在时,浓 H ₂ SO ₄ 被还原为 SO ₂
无色	燃硫的臭味	使氢氧化钡水滴变浑浊;试样炭化	SO ₂ (由炭与浓 H ₂ SO ₄ 反应放出) CO	多数有机物

观察到的现象			可能的结论	
无色	刺激性臭味	使 AgNO_3 溶液滴表面形成一层白色固体,浸有氨水的玻棒引起烟雾	HCl 或 HBr (在后一种情况,同时放出游离溴)	Cl^- 及 Br^-
无色	腐蛋的臭味	使浸有 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 或 NaHPbO_2 的纸变黑	H_2S	S^{2-} (某些金属及碘化物等存在时,浓 H_2SO_4 亦被还原成 H_2S)
无色	无臭	燃烧时现蓝色火焰	CO	CN^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 及 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
无色	无臭	使石灰水滴变浑浊	CO_2 及 CO	羧酸及羧酸盐
无色	无臭	使留有火星的小木片复燃	O_2	MnO_4^- 、 CrO_4^- 、 ClO^- 、过氧化物
红棕	独特的刺激性臭味		NO_2	NO_3^-
红棕	独特的刺激性臭味	使浸有淀粉液的滤纸条变黄	Br	Br^-
紫	独特的臭味	使浸有淀粉液的纸变蓝	I_2	I^-
暗黄	独特的刺激性臭味	可能发生爆炸(特别是有有机物时)	ClO_2	ClO_3^-
黄绿	刺激性臭味		Cl_2	Cl^- (有氧化剂存在时)、 ClO_3^- (ClO_2 分解产物)
红棕	独特的臭味		CrO_2 、 Cl_2	Cl^- (有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 存在时)

必须注意的是,浓硫酸作用于某些物质(如氯酸钾)时,会被浓酸分解发生爆炸!

(3) 氯化钡试验 将试液用 HCl 酸化,加热除去 CO_2 ,然后加氨水使溶液呈中性(或碱性)。取一离心管,加 1 滴中性(或碱性)试液,加 1 滴 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ BaCl_2 或 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,观察现象。如析出沉淀,离心沉降,吸出上层清液,沉淀用稀乙酸、稀 HCl 和稀 HNO_3 分别溶解,观察现象。常见阴离子的氯化钡试验结果见表 8.1-13。

表 8.1-13 常见阴离子的氯化钡试验

钡盐沉淀的溶解情况	可能存在的阴离子
在水中、稀乙酸、稀 HCl 和稀 HNO_3 中均不溶	SO_4^{2-} 、 SiF_6^{2-} 、 IO_3^-
不溶于水和稀乙酸,但溶于稀 HCl	F^- ①、 CrO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} ②、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ①②
略溶于水,能溶于稀乙酸	PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 AsO_3^{2-} 、 BO_2^- ①、 SiO_3^{2-} ③、 CO_3^{2-} ②

① $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 BO_2^- 、 F^- 、 AsO_3^{3-} 的钡盐的溶解度较大,故氯化钡试验时虽不析出沉淀,但这些离子仍

有存在的可能。

②BaSO₄、BaS₂O₃ 和 BaCO₃ 与酸反应时 逸出气体 ,BaS₂O₃ 在逸出气体的同时析出硫。

③BaSiO₃ 与酸反应时 析出 H₂SiO₃。

(4) AgNO₃ 试验 取 1 滴试液于离心管中 ,加 1 滴 0.1mol·L⁻¹ AgNO₃ ,观察有无沉淀产生及沉淀的颜色。

如有沉淀析出 ,离心分离 吸去上层清液 ,将沉淀分为两部分 ,一部分加 1~2 滴 4mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液 ,另一部分加浓氨水 ,观察现象 ,见表 8.1-14。表中离子后括号内所注为相应银盐沉淀的颜色 ,未注明者均为白色。

表 8.1-14 常见阴离子的硝酸银试验

现象	可能存在的阴离子
中性溶液析出沉淀但溶于 4mol·L ⁻¹ HNO ₃ ^①	BO ₂ ^{-②} 、CO ₃ ²⁻ 、C ₂ O ₄ ²⁻ 、C ₆ H ₄ O ₆ ²⁻ 、PO ₄ ³⁻ (黄)、AsO ₄ ³⁻ (棕)、AsO ₃ ³⁻ ②(黄)、SO ₃ ²⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻ ③、CrO ₄ ²⁻ (黄)、SiO ₃ ²⁻ ④(黄)、(NO ₂ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、IO ₄ ⁻)⑤
中性溶液中析出沉淀不溶于 4mol·L ⁻¹ HNO ₃	Cl ⁻ 、Br ⁻ (淡黄)、I ⁻ (黄)、CN ⁻ 、IO ₃ ⁻ 、BrO ₃ ⁻ 、[Fe(CN) ₆] ³⁻ (橙)、[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 、SCN ⁻ 、S ²⁻ (黑)(与 HNO ₃ 加热时 ,部分氧化成 SO ₄ ²⁻ 而溶解)、ClO ⁻ (酸性溶液中与 AgNO ₃ 反应析出 AgCl 沉淀)
略能溶于浓氨水	Br ⁻ (淡黄)、SCN ⁻ 、[Fe(CN) ₆] ³⁻
不溶于浓氨水	I ⁻ (黄)、S ²⁻ (黑)

① Ag₃PO₄、Ag₃AsO₃、AgBO₂ 和 Ag₂CO₃ 在乙酸中即可溶解；

② 在中性溶液中 ,BO₂⁻、CO₃²⁻ 和 AsO₃³⁻ 与 AgNO₃ 反应仅析出很少量的沉淀 ,故加 AgNO₃ 溶液后不产生沉淀不能即认为这些阳离子不存在 ,高浓度的 NO₂⁻、SO₄²⁻ 和 IO₄⁻ 与 AgNO₃ 反应也产生白色沉淀 ,但这些沉淀用水稀释时即溶解；

③ 在中性溶液中 ,AgNO₃ 与 S₂O₃²⁻ 反应先析出白色沉淀 ,此沉淀迅速变黄→棕→黑色 ,S₂O₃²⁻ 本身遇酸析出 S；

④ Ag₂SiO₃ 与 HNO₃ 反应时 析出 H₂SiO₃ 沉淀。

(5) 氧化剂和还原剂试验 见表 8.1-8。

8.1.3.5 常见阴离子的鉴定方法

在初步试验结果的基础上 ,对于可能存在的或未得出结论的离子拟定合理的分析步骤 ,可采用适当的方法直接鉴定(表 8.1-15)。

表 8.1-15 常见阴离子的鉴定方法

离子	试剂及配制	鉴定方法	现象	灵敏度 μg	干扰离子 (消除方法)
Ac ⁻ (CH ₃ COO ⁻)	乙醇	取试样 5 滴于一小试管中 ,加乙醇 5 滴 ,浓 H ₂ SO ₄ 5 滴	产生芳香气味		

离子	试剂及配制	鉴定方法	现象	灵敏度 μg	干扰离子 (消除方法)
BO_2^- (H_3BO_3 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)	①乙醇 ②姜黄试纸	在一小试管中放入试样(最好是固体)加乙醇10滴,浓 H_2SO_4 10滴,在管口点燃 一滴酸性试液于姜黄试纸上,烘干。 加碱 pH7.8~9.2	火焰呈黄绿色 呈红色斑点 斑点呈绿黑色或淡蓝色		
Br^-	① α - 萘黄酮 (0.1%的冰醋酸溶液) ② 氯水	在试液中加入过量钼酸固体,再加试剂及3体积50% H_2SO_4 和1体积30% H_2O_2 的混合物 在小试管中依次加入试液2滴, CHCl_3 3滴,边滴加氯水边用力振摇	呈现橙红色 有机层先变红色,后变黄色	1	I^- (如有 I^- , 先显紫色,紫色消失后才显红色)
BrO_3^-	对氨基苯磺酸饱和水溶液	在 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 中与试剂反应	开始显紫色,然后渐变为黄棕色	0.5	
Cl^-	2% AgNO_3	试液1滴,加 HNO_3 1滴,2% AgNO_3 1滴,加 Na_3AsO_3 2~3滴	白色沉淀		Br^- 、 I^- (沉淀,加氨水分离,清液酸化又出沉淀)
ClO^-	2% Ti_2SO_4	试液1滴,加 NaOH 1滴,加2% Ti_2SO_4 2滴	棕色沉淀	0.5	XO^- 均有此反应
ClO_3^-	饱和 MnSO_4 , 85% H_3PO_4	试液2滴,加饱和 MnSO_4 1滴,85% H_3PO_4 1滴,微热后冷却	深紫色	0.05	
ClO_4^-	① 三苯基硒氯化物饱和水溶液 ② 亚甲基蓝 - 硫酸锌(以50% $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液为溶剂,加入亚甲基蓝使其浓度为0.2%)	与试剂作用 试液1滴,加0.5mL试剂	白色沉淀或显乳白色 紫色	0.5	强氧化剂
CN^-	① 钯 - 丁二肟 + 镍 - 铵盐(酸性的 PdCl_2 溶液用丁二肟沉淀后,充分洗涤,将此钯 - 丁二肟与 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 共摇,滤去不溶物, $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化锡溶液用 NH_4Cl 饱和) ② 0.1% CuSO_4 , H_2S	将1滴碱性试液+1滴碱性钯 - 丁二肟液+1滴镍 - 铵盐溶液 在滤纸上加1滴0.1% CuSO_4 , 1滴 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 用 H_2S 气熏,呈黑色,再加试剂1滴	红色沉淀或粉色溶液 黑色褪去	0.25 1.25	

离子	试剂及配制	鉴定方法	现象	灵敏度 μg	干扰离子 (消除方法)
CO_3^{2-}	① BaCl_2 ② H_2SO_4	载玻片上加 BaCl_2 于试液上,小火蒸干,再加一滴 HCl 在微烧杯中加入试液 2 滴(或固体少许),加 H_2SO_4 3 滴盖上表面皿,表面皿上贴一小块滤纸,滤纸上滴酚酞,再加 Na_2CO_3 (恰使酚酞变红)	低倍放大镜观察 CO_2 气泡 酚酞试纸退色	6	
F^-	① 锆-茜素(氧化锆与稀 HCl 共热,过滤,每毫升中含约 0.5mg Zr ,加入稍过量的茜素乙醇溶液,用乙醚抽滤一部分溶液,如乙醚显黄色,即表示茜素已过量) ② 茜素-3-甲氨基-N,N-二乙酸(0.001mol·L ⁻¹ 水溶液) ③ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 粉,浓 H_2SO_4	试液与试剂作用于滤纸上,加一滴 $\text{HAc}(1+1)$ 在 pH4.3 的 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液中与试剂作用,再加入与试剂等量的 0.001mol·L ⁻¹ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液(也可以用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,但 pH 值调节到 5.4) 振荡 细径小试管加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 粉末少许,加浓 H_2SO_4 1mL,细心转动洗涤管壁,加固体试样少许,温热	红紫色湿斑褪去而显现黄色 淡蓝色或紫色 管内壁被腐蚀, H_2SO_4 不能再均匀布于管壁	1 0.2 0.5	大量 SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	还原酚酞(2g 酚酞,10g NaOH ,5g Zn 粉与 20mL 水,在回流冷凝管下微热约 2h,冷却,过滤,滤液用水稀释至 50mL,贮放于暗处,必要时可加 Zn 粒使之退色)	在中性或微酸性条件下与试剂作用	显红到粉红色	0.5	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	乙酸铀酰(1mol·L ⁻¹ 水溶液)	在中性或微酸性条件下与试剂作用	棕色沉淀	1	
IO_3^-	对氨基苯酚(5%水溶液)	试液与试剂作用	呈蓝紫色	0.5	
I^-	氯水	在小试管中加入试液 2 滴, CHCl_3 3 滴,滴加氯水,边振荡边滴加氯水	CHCl_3 层呈紫色,后紫色消失		S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

离子	试剂及配制	鉴定方法	现象	灵敏度 μg	干扰离子 (消除方法)
IO_4^-	四甲基对二氨基二苯甲烷(a. $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 加入四甲基对二氨基二苯甲烷后振摇, b. 10% MnCl_2 溶液, 临用前 a 和 b 等体积混合)	试液与试剂作用	呈蓝色	0.5	
NO_2^-	① a. 1% 对氨基苯磺酸的 3% 乙酸溶液 ;b. 0.03g α -萘胺在 70mL 水中煮沸, 取上层清液与 30 mL 冰乙酸混合 ② 硫脲, $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 及 FeCl_3	中性或 HAc 酸化条件下, 与等量的试剂 a 和 b 作用 取中性或 HAc 酸化试液 1 滴, 2 滴硫脲, 2 滴 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 及 1 滴 FeCl_3	呈红色 呈深红色	0.01 0.01	 SCN^- 、 I^-
NO_3^-	① 10% BaAc_2 ② 变色酸钠 (0.05% 的浓 H_2SO_4 溶液) ③ FeSO_4 固体	将 1 滴酸性试液 (HAc $\text{pH}=4\sim 5$) 于载片上, 加 1 滴 10% BaAc_2 , 微热, 冷却 与试剂作用 (必要时加少量浓 H_2SO_4) 在小试管中加试液 5 滴, 固体 FeSO_4 少许, 沿管壁小心加入浓 H_2SO_4 1 滴, 使其流入管底	显微镜下观察 呈黄色 在两层交界处呈现棕色环	 0.2 2.5	 I^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
PO_4^{3-}	① 甲基紫 (a. 1% 的甲基紫水溶液 ;b. 20g 钼酸铵溶于 150mL 水, 用 35mL $10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 酸化) ② 12g 钼酸铵溶于 150mL 水, 再加 35mL $10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl)	在滤纸上加 1 滴试液, 先与试剂 a 作用, 再喷试剂 b 在滤纸上加 1 滴酸性试液, 加钼酸铵试剂 1 滴, 微热至近干	蓝色斑点 黄色斑点	0.1 0.7	 SiO_3^{2-}
S^{2-}	① 1% 亚硝酰铁氰化钠 ② $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})_4$, 滴在定性滤纸上。	碱性试液 1 滴加试剂 1 滴 1 滴酸性试液 ($6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl), 盖上 1 片 $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})_4$ 的滤纸	呈紫色 滤纸变黑	1	
SCN^-	2% FeCl_3	浓 HCl 1 滴加试液 1 滴, 加 2% FeCl_3	由橙 \rightarrow 红色	0.5	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 F^- (过量 FeCl_3)

离子	试剂及配制	鉴定方法	现象	灵敏度 μg	干扰离子 (消除方法)
SO_3^{2-}	① 孔雀绿(2.5%水溶液) ② 1% 亚硝酰铁氰化钠	中性试液与试剂作用 在一试管中加 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 滴,饱和 ZnSO_4 1 滴,1%亚硝酰铁 氰化钠 1 滴,中性试 液 1 滴	溶液退色 开始有白色沉淀产 生,试液加入后沉淀 变红	1 2	单硫化物和多硫 化物有类似反应
SO_4^{2-}	① 1% 新鲜玫瑰红酸 钠溶液 ② CaCl_2 溶液	在滤纸上 1 滴玫瑰红酸 钠溶液 载玻片上加 1 滴试液和 1 滴 CaCl_2 溶液	红棕色斑点 显微结晶	0.5	
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	① 2% AgNO_3 ② FeCl_3	试液 1 滴加 2% AgNO_3 1 滴 点滴板上 1 滴 FeCl_3 2 滴 试液	产生沉淀由白→黄 →棕→黑变化 深紫色,后退去		S^{2-} (固体 CdCO_3)
SiO_3^{2-}	联苯胺(将数粒联苯 胺用浓 H_2SO_4 淹没, 加几滴 H_2O ,完全溶 解后再加 1mL 浓 H_2SO_4)	于微坩埚中加试液 2 滴, 用 HNO_3 酸化后,加钼酸 铵 2 滴,微热至有气泡逸 出。冷却,加联苯胺 1 滴, HAc 数滴	开始有黄色沉淀生 成,随后转变为蓝色 沉淀	0.2	

8.2 有机化合物的化学定性鉴定

鉴定有机化合物的结构是每个有机化学工作者都会遇到的问题。虽然近半个世纪以来,波谱技术的发展和普及使这一工作变得空前的方便和快捷,但传统的化学方法却仍不失为一种有用的方法。它不需要昂贵的专门仪器,往往只需数滴试剂、几支试管就可为鉴定化合物的结构提供重要信息,因而可与波谱法相辅相成,互为补充和印证。

化学鉴定有定性分析和定量分析之分,前者是指确定化合物的物理常数、化学性质、所含元素或官能团的种类等,而后者则是指确定化合物的分子量、分子式、各元素含量、各官能团的数目等。最后将各种结果综合起来才能推断出化合物的结构细节,如骨架、官能团位置及构型等。

被鉴定的化合物可能属于下列三种情况中的一种:

1. 化合物的结构完全未知。例如,从天然产物中分离出来的全新化合物,从无文献报导,没有任何可供参考的信息。此种情况需先作详细的定性分析,再送专业人员做定量分析,必要时还需辅以波谱数据才能最后确定具体结构。

2. 已知或可以推断出某些结构信息的化合物。例如某些合成实验的产物,虽然也从无文献报导,属于全新的,但却可以从合成方法中推断出一些有用的信息,因而可省去一些鉴定步骤。比如当合成的原料、溶剂、催化剂都不含硫时,其产物中不可能有含硫的官能团,也就不必要作硫元素和含硫官能团的鉴定。

3. 已知化合物。按照经典反应合成出来的已有文献报导的化合物,其物理常数、化学

性质及结构都是已知的,通常只需测定两三项物理常数,若与文献值相符,其结构即可确认,而不必作系统的鉴定。

综上所述,定性鉴定是确定化合物结构的必要条件,但却并非充分条件,确认一个具体化合物的结构,其定性鉴定可能需要全做,也可能只需做一部分,应依具体情况决定。值得强调的是,任何来源的化合物都必须经过严格的分离纯化,确信是单一的纯净化合物之后才可用于鉴定。

有机化合物的鉴定并无固定不变的模式可资遵循,操作者大都是根据已经掌握的信息,结合自己的知识和经验制定实施方法的。此处提供的一般步骤只是一种参考。

8.2.1 初步试验

8.2.1.1 初步审察

对于待鉴定化合物样品的初步观察有助于粗略判断其类属。内容包括:

物态 即气态、液态(易流动的或粘稠的)或固态(晶形、光泽),可粗略判断其沸点或熔点的相对高低及分子量的相对大小。

颜色 无色者多为普通的有机化合物;黄色者可能为硝基、亚硝基化合物或 α -二酮;红到黄色者可能为醌类、偶氮化合物、共轭多烯或高度共轭的酮类;若样品的颜色在空气中较快变深变暗,则可能为酚类或芳香胺。

气味 有气味的化合物分子量相对较低。有花香或水果香味者大多为酯类或某些萜类;有辛辣的刺激性气味者可能为酸类;有鱼腥味者可能为胺类;有令人不愉快的臭味者,可能为硫醇、异腈、吡啶等。一种具体的化合物,其气味也往往是独特的,并不难辨别,却不易表述。值得注意的是在辨别气味时只可用手在敞开的样品瓶口轻轻扇动,使少许气体飘近鼻下,而不可凑近样品瓶闻,以免过量吸入。

灼烧试验 将约0.1克样品置于瓷坩锅盖上,以小火缓缓加热,待开始燃烧后移开火焰,观察燃烧现象。待不再燃烧时再继续加热直至坩锅盖呈红热,观察现象。

(1) 样品是否熔融(在较低温度下熔融还是在强热下熔融)? 有否升华或碳化?

(2) 样品是否燃烧? 火焰颜色如何? 有无气味? 若火焰为黄色但不发烟,通常为脂肪族化合物;黄色且发烟,常为芳香族化合物或高度不饱和的脂肪族化合物;火焰近无色或蓝色,说明为含氧化合物;样品不易燃或不可燃,说明含氧量甚高或含有卤素;若燃烧非常猛烈则可能含有硝基;若燃烧时散发出二氧化硫的特殊气味,则说明样品中含硫。

(3) 燃烧后残留有白色残渣,可用1滴蒸馏水溶解,以pH试纸检验,若为碱性,则说明样品中含有金属离子(钠、钾等)。

8.2.1.2 物理常数的测定

对于已有文献报导的化合物,只需测定数项物理常数,与文献相符,即可确认其结构。

对于尚无文献报导的化合物,将测定值与其类似物的相应常数比较,对鉴定其结构亦有参考价值。通常所说物理常数主要是指熔点、沸点、折射率、比旋光度、密度等,有关测定方法见本书3.15。

8.2.1.3 元素定性分析

在有机化合物中,常见的元素除碳、氢、氧外,还含有氮、硫、卤素,有时亦含有其他元

素如磷、砷、硅及某些金属元素等。元素定性分析的目的在于鉴定某一有机化合物是由哪些元素组成的,若有必要再在此基础上进行元素定量分析或官能团试验。

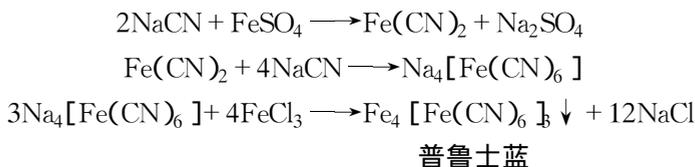
一般有机化合物都含有碳和氢,因此已知要分析的样品是有机物后,一般就不再鉴定其中是否含有碳和氢了。化合物中氧的鉴定,还没有好的方法,通常是通过官能团鉴定反应或根据定量分析结果来判断其是否存在,由于组成有机化合物的各元素原子大都是以共价键相结合的,很难在水中离解成相应的离子,为此需要将样品分解,使元素转变成离子,再利用无机定性分析来鉴定。分解样品的方法很多,最常用的方法是钠熔法,即将有机物与金属钠混合共熔,结果有机物中的氮、硫、卤素等元素转变为氰化钠、硫化钠、硫氰化钠、卤化钠等可溶于水的无机化合物,然后用下列方法进行各种离子的鉴定。



1. 氮的鉴定

(1) 普鲁士蓝试验

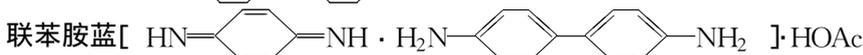
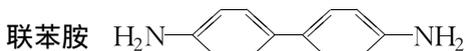
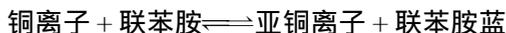
NaCN 在碱性溶液中与硫酸亚铁溶液反应可生成 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (滤液中如含有硫时有黑色硫化亚铁沉淀析出,但不影响鉴定),加入稀盐酸使产生的硫化亚铁、氢氧化亚铁沉淀刚好溶解,然后加入三氯化铁溶液,有普鲁士蓝沉淀析出。反应式如下:



(2) 醋酸铜-联苯胺试验

当沿管壁将醋酸铜-联苯胺试剂徐徐加入用醋酸酸化的含氰根的试液中时,在两层交界处有蓝色环生成。样品中如有硫存在,则需加入 1 滴醋酸铅(不可多加)后进行离心分离,并取上层清液进行试验。

本试验的反应机理是,氰根能改变下列平衡,因此出现联苯胺蓝的蓝色环。



当有氰根存在时,由于亚铜离子与它形成 $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ 络离子,亚铜离子浓度减小,促使平衡向右移动,联苯胺蓝增多,故出现蓝色环。

2. 硫的鉴定

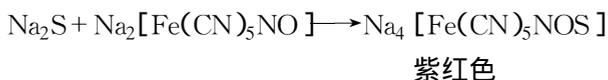
(1) 硫化铅试验

含有 S^{2-} 的试液可与醋酸铅溶液反应,生成硫化铅黑色沉淀。反应式如下:



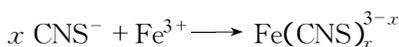
(2) 亚硝酰铁氰化钠试验

S^{2-} 可与亚硝酰铁氰化钠生成紫红色的络合物。反应式如下：



3. 硫和氮同时鉴定

如果硫和氮同时存在, 钠熔后会生成 SCN^- , 滤液用稀盐酸酸化, 再滴加三氯化铁溶液, 生成硫氰合铁配离子。反应式如下：



在钠熔时, 若用钠量较少, 硫和氮常以 CNS^- 形式存在, 因此在分别鉴定硫和氮时, 若得到负结果, 则必须作本实验。

5. 卤素的鉴定

(1) 卤化银试验

如滤液中无硫、氮, 则可直接将滤液用硝酸酸化, 滴入硝酸银以鉴定卤素。若化合物中含有硫、氮, 则应先用稀硝酸酸化煮沸, 除去硫化氢及氰化氢(在通风橱中进行), 然后再加数滴 5% 硝酸银溶液, 若有大量白色或黄色沉淀析出, 表明有卤素存在。



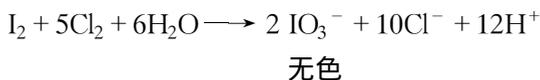
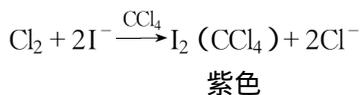
(2) 铜丝火焰燃烧法

把铜丝一端弯成圆圈形, 先在火焰上灼烧, 直至火焰不显绿色为止。冷却后, 在铜丝圈上沾少量样品, 放在火焰边缘上灼烧, 若有绿色火焰出现, 证明可能有卤素存在(生成挥发性的卤化亚铜)。

6. 氯、溴、碘的分别鉴定

(1) 溴和碘的鉴定

将除去硫、氮(稀硝酸酸化后, 加热煮沸数分钟)的试液加入四氯化碳, 再逐渐加入新配制的氯水, 若有碘存在, 则四氯化碳层呈现紫色。继续滴加氯水, 如含有溴, 则紫色渐退而转变为黄色或橙黄色。反应式如下：



(2) 溴的鉴定

将含有溴的试液中加入冰醋酸和二氧化铅, 加热后产生的溴蒸气可使荧光素试纸变为粉红色。氯无干扰, 碘使试纸变为棕色。

(3) 氯的鉴定

① 在试液加入浓硫酸及过硫酸钠, 将溴和碘氧化, 煮沸数分钟, 将溴和碘全部除去,

然后取清液用硝酸银检验氯离子。

② 在试液中滴加浓硝酸,使溴和碘氧化为单质,然后用四氯化碳反复萃取,直至四氯化碳层呈无色。然后用硝酸银溶液检验氯(有硫、氮时,须酸化加热除去硫化氢及氰化氢)。



8.2.2 溶解度试验

溶解度试验有助于粗略判断化合物的类属,以缩小试验的范围。但各类化合物间并无严格的溶解度界限,因此这种判断仅仅是粗略的、参考性的。

所有未知物都应进行溶解度试验。要对少量有机物在水、5% 盐酸、5% 氢氧化钠溶液、5% 碳酸氢钠溶液、浓硫酸及有机溶剂中的溶解度进行测定。未知物的溶解性能揭示该化合物是酸,是碱,还是中性化合物。硫酸试验能说明中性化合物中是否含有能被质子化的含氧、含氮或含硫的官能团。溶解度试验还可以使我们排除或选择各种不同官能团的可能性。溶解度试验的分类流程图见图 8.2-1。

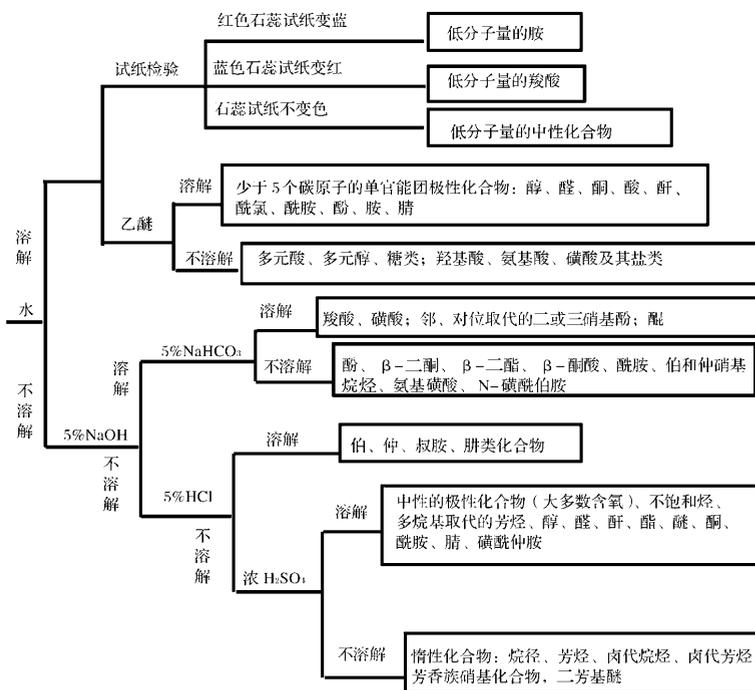


图 8.2-1 溶解度试验流程图

在做溶解度试验时,液体或固体的消失及混合线条的出现,都表明发生了溶解。再加

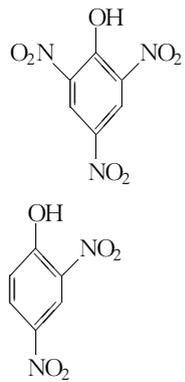
入几滴液体或几粒固体晶体,可以测定化合物溶解度的大小。在测定溶解度时常犯的一个错误是把过多的未知物投入所选定的溶剂中,应注意加入少量的未知物。固体的溶解可能需要几分钟的时间,大的结晶与粉状或小的晶体相比,溶解需要更长的时间,因此必须要把大的结晶研碎。适度加热有时会帮助溶解,但不宜强烈加热,以免引起反应。有色化合物溶解时往往会使溶液染上颜色。

用浓硫酸试验时,有时观察到的可能是颜色的变化,应视为阳性的试验。在任何试验的溶剂中都不溶解的固体未知物可能是无机盐。为排除这种可能性,应试验此未知物在几种有机溶剂中的溶解度,如果是有机物,通常总能找到一个溶解它的溶剂。

如未知物能溶于水,就应用石蕊试纸或 pH 试纸估计溶液的 pH 值。水溶性的化合物一般能溶于所有水性溶剂中。如果某化合物仅微溶于水,则它可能更易溶解于另一水性溶剂中。例如,某种羧酸可能微溶于水,却极易溶于稀碱。一般没有必要测定未知物在每种溶液中的溶解度。

1. 在水中的溶解度

含四个或少于四个碳并含有氧、氮元素的化合物往往是水溶性的,任何含这些元素的官能团均能使相对分子质量低的化合物具备水溶性,含这些元素的五碳或六碳化合物往往不溶于水或具有边界线溶解度。化合物的烷基支链使分子间作用力降低,较直链化合物的分子彼此较易分离,因而在水中溶解度较大。由此可以预料,叔丁醇肯定比正丁醇易溶于水。

强酸 可溶于 NaOH 和 NaHCO ₃	弱酸 溶于 NaOH, 但不溶于 NaHCO ₃
磺酸 RSO ₃ H 羧酸 RCO ₂ H 邻和对位取代的二和三硝基酚 	酚 ArOH 硝基烷烃 RCH ₂ NO ₂ 、R ₂ CHNO ₂ β-二酮 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ β-二酯 $\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$ 酰亚胺 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ 磺酰胺 ArSO ₃ NH ₂ ArSO ₃ NHR

当分子中氧、氮对碳原子的比例增大时,由于分子中极性官能团的数目增多,在水中的溶解度也往往增大。化合物中的烷烃链增长,达到四个碳以上时,极性基团的影响减

小,在水中的溶解度开始下降,同系物中的高级成员更像衍生它们的烃类。

2. 在 5% NaOH 和 5% NaHCO₃ 中的溶解度

能溶于弱碱碳酸氢钠中的化合物是强酸,能溶于强碱氢氧化钠中的化合物可能是强酸或弱酸。因此,通过在强碱(NaOH)和弱碱(NaHCO₃)中的溶解度的测定,便可区别弱酸和强酸,上表列出了将弱酸和强酸区分的某些官能团的分类。

在本实验中,一个同时能溶于两种碱的化合物通常表明是羧酸($pK_a \sim 5$);如只溶于 NaOH,则表明可能是酚($pK_a \sim 10$)。

化合物能溶于碱是由于生成钠盐,某些相对分子量高的化合物的钠盐如硬脂酸的钠盐往往形成乳状液。某些酚也能形成不溶性钠盐,而且这些钠盐往往由于负离子的共轭作用而有颜色。

3. 在 5% HCl 中的溶解度

若未知物可溶于稀酸(5% HCl),就应考虑到胺的可能性。脂肪胺(RNH₂、R₂NH、R₃N)易溶于酸,由于生成盐酸盐,后者溶于水介质中。



烷基被芳环取代后,胺的碱性下降,但仍可与稀酸发生成盐反应。芳胺的碱性下降是由于游离碱中氮上的未共用电子对与芳环发生共轭作用离域的结果。当胺的氮上连有两或三个芳环时,碱性进一步下降,因此二芳基胺(Ar₂NH)和三芳基胺(Ar₃N)均不溶于稀酸。某些取代芳胺如三溴苯胺和对硝基苯胺由于碱性太弱也不溶于稀酸。

4. 在浓 H₂SO₄ 中的溶解度

许多化合物能溶于冷的浓硫酸,醇、醚、醛、酮和酯等含氧化合物属于这一类。能溶于浓硫酸的其他化合物包括烯、炔、酰胺和芳香硝基化合物。

凡能溶于浓硫酸但不溶于稀酸的化合物均为 Lewis 碱。所有含氧、氮和硫原子的化合物几乎都可以在浓硫酸中被质子化而溶于硫酸介质中。由于能溶于浓硫酸的化合物种类较多,故需通过进一步的化学试验或波谱加以区别。

不溶于浓硫酸或任一其他溶剂的化合物被认为是惰性的,包括烷烃、卤代烷和大多数简单的芳香族化合物。

8.2.3 有机官能团的检验

要确定一个化合物的结构,除了由元素分析知道所含的元素和它们的百分含量外,还要测定它们的物理常数并进行溶解度试验,此外官能团分析也是很重要的方法。尤其是官能团的定性试验,操作简便,费时少,反应快,可立即知道结果,结合波谱分析,对化合物的鉴定非常有用。官能团的定性是利用有机化合物中各官能团所具有的不同特性,能与某些试剂作用产生特殊的颜色或沉淀等现象,而与其他有机物区别开来,所以定性试验要求反应迅速,结果明显,而且对某一官能团有专一性。

有机反应大多是分子反应,分子中直接发生变化的部分一般都局限在官能团上,具有同一官能团的不同化合物由于受到分子其他部分的影响不同,反应性能不可能完全相同,所以在有机定性试验中例外情况也是常见的。此外有机定性试验中还存在不少干扰因素。但是,使用几种试验方法还是可以达到官能团定性分析的目的,这就是有机定性试

验中常常用几种方法来检验同一种官能团的原因。

为了更进一步确定有机化合物的结构,通常可以采用制备衍生物的方法,由所用的反应和衍生物的结构来证明原来有机物的结构,在选择制备衍生物时应考虑下列几点:

- (1) 衍生物在常温下是固体,要求熔点在 50~200°C 之间;
- (2) 反应速度快而副反应少,容易纯化;
- (3) 衍生物的物理性质与样品有较大的差别。

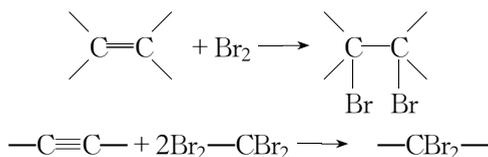
制备所得的衍生物的熔点可由一般的有机分析书中查得,从而可以鉴定原来的有机化合物。

在进行有机化合物的性质试验或制备衍生物时,试剂用量的比例必须严格掌握,对于吸取试剂的滴管,最好能有统一的规格或进行标定过,这样便于在取药时折算,对于少量固体样品最好用药物台秤称量,否则将达不到预期的结果。

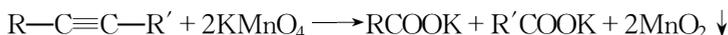
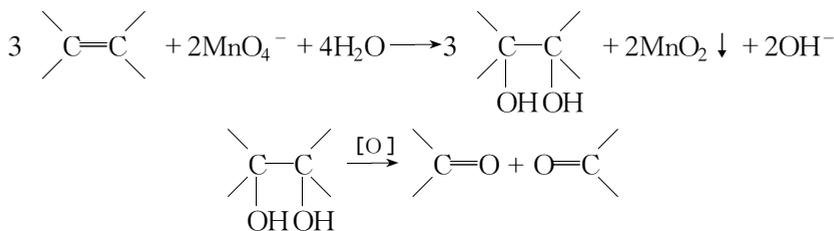
8.2.3.1 烷、烯、炔的鉴定

烷烃分子含 C—H 键与 C—C 键,是饱和的碳氢化合物,在一般条件下比较稳定,在特殊条件下可发生取代反应等。

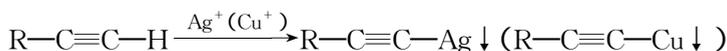
烯烃与炔烃分子含有 C=C 和 C≡C 键,是不饱和的碳氢化合物,易于发生加成反应和氧化反应。例如溴的四氯化碳溶液(或水溶液)与不饱和化合物因发生加成反应,而使溴的颜色褪去。



如用高锰酸钾溶液和不饱和化合物反应时,高锰酸钾的紫色褪去,同时生成黑褐色的二氧化锰沉淀。

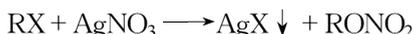


R—C≡C—H 型的炔烃,因其含有活泼氢,可和一价银离子或亚铜离子生成白色的炔化银或红色炔化亚铜沉淀,借此性质可和烯烃及其他炔烃区别开来。



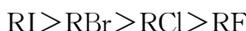
8.2.3.2 卤代烃的鉴定

由元素定性分析测得化合物含有卤素以及是何种卤素后,进一步可用硝酸银醇溶液来试验卤代烃在 S_N1 反应中的活性,进而推测卤代烃可能的结构。试验是基于硝酸银与足够活泼的卤代烃反应,产生白色或米黄色的卤化银沉淀。



最活泼的卤代烃是那些在溶液中能形成稳定碳正离子和带有良好离去基团的化合物, 苄卤、烯丙基卤和叔卤代烷均能立即与硝酸银反应, 仲卤代物和伯卤代物在室温下不起反应, 但加热时可起反应, 芳香卤代物和乙烯式卤即使在升高温度时也不发生反应, 两个以上卤原子连在同一碳原子上(如氯仿、四氯化碳)也不与硝酸银作用。这一活性次序与碳正离子的稳定次序是一致的。

当烃基结构相同时, 不同卤素表现出不同的活性。其中碘化物最活泼, 氟化物不活泼, 其活性次序如下:



由溶解在丙酮里的碘化钠(或钾)组成的试剂, 按卤代烷与该试剂进行 S_N2 反应的活性对它们进行分类相当有用。碘离子是良好的亲核试剂, 而丙酮则是极性较小的溶剂, 生成卤化钠沉淀的倾向有利于反应向卤素交换的方向移动。由于碘化钠(钾)均可溶于丙酮, 但相应的氯化物与溴化物则不溶, 因此, 产生的氯离子和溴离子便可从溶液中以沉淀析出。



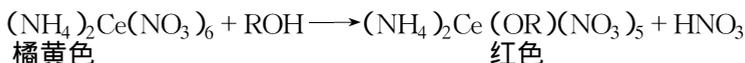
8.2.3.3 醇的鉴定

醇和乙酰氯直接作用生成酯的反应可用于醇的定性试验。

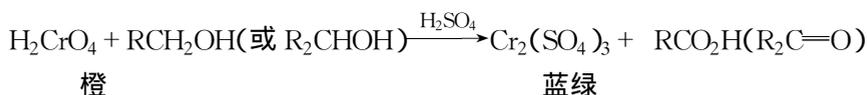


低级醇的乙酰酯有香味, 容易检出, 高级醇的乙酰酯因香味很淡或无香味而不适用。

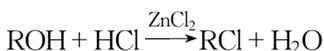
含 10 个碳以下的醇和硝酸铈铵溶液作用可生成红色的络合物, 溶液的颜色由橘黄变成红色, 此反应可用来鉴别化合物中是否含有羟基。



铬酸是鉴别醇和醛酮的一个重要试剂, 反应在丙酮溶液中进行, 可迅速获得明确的结果。铬酸试剂可氧化伯醇、仲醇及所有醛类, 在 5s 内产生明显的颜色变化, 溶液由橙色变为蓝绿色, 而在试验条件下, 叔醇和酮不起反应。因此, 铬酸试验可使伯、仲醇与叔醇区别开来。



不同类型的醇与氯化锌-盐酸(Lucas)试剂反应的速度不同, 三级醇最快, 二级醇次之, 一级醇最慢, 故可用来区别一、二、三级醇。含 3~6 个碳原子的醇可溶于氯化锌-盐酸溶液中, 反应后由于生成不溶于试剂的卤代烷, 故会出现混浊或分层, 利用各种醇出现混浊或分层的速度不同可加以区别。含 6 个碳原子以上的醇类不溶于水, 故不能用此法检验, 而甲醇和乙醇由于生成的相应卤代烷的挥发性, 故此法也不适用。

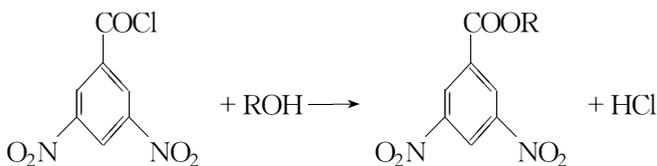


醇与 3,5-二硝基苯甲酰氯作用得到固体的酯, 有固定的熔点, 并且容易纯化, 可作

为衍生物来鉴定醇。表 8.2-1 列出了一些醇的衍生物的物理常数,可以进行对比。

表 8.2-1 醇的衍生物的熔点

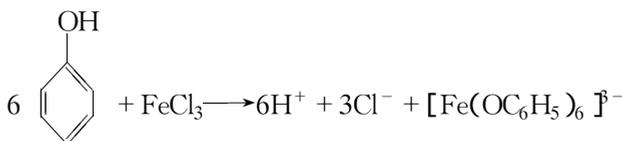
醇	bp / $^{\circ}\text{C}$	1-萘基氨基甲酸酯 mp / $^{\circ}\text{C}$	3,5-二硝基苯甲酸酯 mp / $^{\circ}\text{C}$
甲醇	65	124	109
乙醇	78	79	93
异丙醇	82	106	122~123
叔丁醇	83	101	142
烯丙醇	97	108~109	48~49
正丙醇	97	80	74
仲丁醇	99	97	76
叔戊醇	102	72	116
异丁醇	108	104	87
3-戊醇	116	95	101
正丁醇	118	71	64
1-戊醇	138	68	46
1-己醇	156	59, 62	58
环己醇	161	129	113
呋喃甲醇	172	130	81
1-辛醇	195	67	61
苯醇	205	134	113
二苯甲醇	297(mp66~67)	136~139	141



8.2.3.4 酚的鉴定

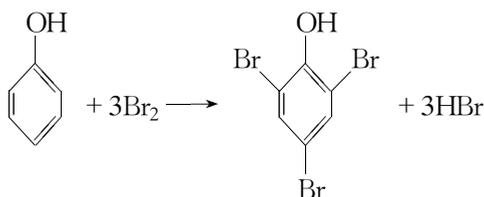
酚类化合物具有弱酸性,可用 pH 试纸检验。酚与强碱作用生成酚盐而溶于水,酸化后可使酚游离出来。

大多数酚与三氯化铁有特殊的颜色反应,而且各种酚产生不同的颜色,多数酚呈现红、蓝、紫或绿色,颜色的产生是由于形成电离度很大的络合物。以苯酚为例:



一般烯醇类化合物也能与三氯化铁起颜色反应(多数为红紫色)。大多数硝基酚类,间位和对位羟基苯甲酸不起颜色反应,某些酚如 α -萘酚及 β -萘酚等由于在水中溶解度很小,它的水溶液与三氯化铁不产生颜色反应,若采用乙醇溶液则呈正反应。

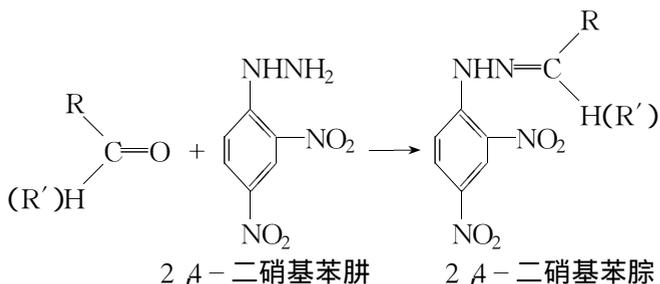
羟基的存在使苯环活泼性增加,酚类能使溴水褪色,形成溴代酚析出。如苯酚与溴水作用生成白色固体三溴酚:



但要指出的是,这个反应并非酚的特有反应,一切含有易被溴取代的氢原子的化合物,以及一切易被溴水氧化的化合物,如芳胺与硫酚均有此反应。

8.2.3.5 醛和酮的鉴别

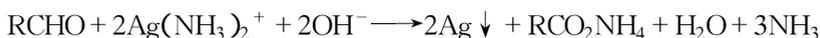
醛和酮类化合物含有羰基,能与许多试剂如苯肼、2,4-二硝基苯肼、羟氨、缩氨脲、亚硫酸氢钠等发生作用。醛和酮在酸性条件下能与2,4-二硝基苯肼作用,生成黄色、橙色或橙红色的2,4-二硝基苯腙沉淀。表8.2-2、8.2-3列出了一些醛酮的衍生物的熔点。



2,4-二硝基苯腙是有固定熔点的结晶,易从溶液中析出,既可作为检验醛酮的定性试验,又可作为制备醛酮衍生物的一种方法。沉淀的颜色取决于醛酮的共轭程度,为了得到真实颜色,必须将沉淀从溶液中分离出来,并加以洗涤。

缩醛因可水解生成醛,故也可与2,4-二硝基苯肼作用生成沉淀;某些烯丙醇和苄醇由于易被试剂氧化生成相应的醛酮,因而也对2,4-二硝基苯肼显正性试验。此外,某些醇因含少量的氧化产物,也可与2,4-二硝基苯肼作用产生少量沉淀,故极少量的沉淀一般不应视为正性试验。

鉴于醛比酮易被氧化的性质,选用适当的氧化试剂可加以区别。区别醛酮的一种灵敏的试剂是Tollens试剂,它是银氨络离子的碱性水溶液。反应时醛被氧化成酸,银离子被还原成银附着在试管壁上,故Tollens试验又称银镜反应。



最近有人发现,一些酮和某些化合物也对Tollens试剂显正性反应,甚至Tollens试剂进行空白试验加热到一定温度时试管壁也能出现银镜。因而采用不加碱的银氨溶液与各种醛酮进行银镜反应,其结果更为可靠。

区别醛和酮的另外两种试剂是Fehling试剂和Benedict试剂,它们是含铜离子的盐(分别为酒石酸和枸橼酸盐)作为氧化剂。用这两种试剂时,一般水溶性的醛可将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ,有砖红色的氧化亚铜(Cu_2O)生成视为正性试验。但这两种试剂更多地用于还原性糖的鉴别。

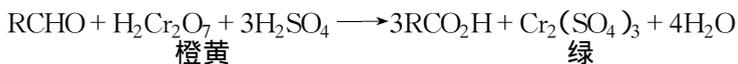
表 8.2-2 醛的衍生物

醛	bp / $^{\circ}\text{C}$	缩氨基脲 mp / $^{\circ}\text{C}$	2,4-二硝基苯脞 mp / $^{\circ}\text{C}$
乙醛	21	162	168
丙醛	49	82	148
丙烯醛	52	171	165
丁醛	75	95	123
2-丁烯醛	102		106
呋喃甲醛	162	202	212
苯甲醛	179	222	237
苯乙醛	195	153	121
水杨醛	197	231	248
对甲基苯甲醛	204	234	234

表 8.2-3 酮的衍生物

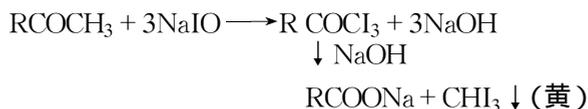
酮	bp / $^{\circ}\text{C}$	mp / $^{\circ}\text{C}$	缩氨基脲 mp / $^{\circ}\text{C}$	2,4-二硝基苯脞 mp / $^{\circ}\text{C}$
丙酮	56		187	126
丁酮	80		146	117
3-戊酮	102		138	156
片呐酮	106		157	125
4-甲基-2-戊烯酮	130		164	205
环戊酮	131		210	146
2-庚酮	151		123	89
环己酮	156		166	162
苯乙酮	202	20	198	238
乙基苯基甲酮	218	21	182	191
二苯酮	305	48	167	238
对溴苯乙酮	225	51	208	230

如前所述,铬酸试验也可用来区别醛和酮,由于铬酸在室温下很容易将醛氧化为相应的羧酸,溶液由橘黄色变为绿色,酮在类似条件下不发生反应。



由于伯醇和仲醇也可被铬酸氧化,因此铬酸试验不是鉴别醛的特征试验,只有通过用 2,4-二硝基苯脞鉴别出羰基后,才能用此法进一步区别醛和酮。

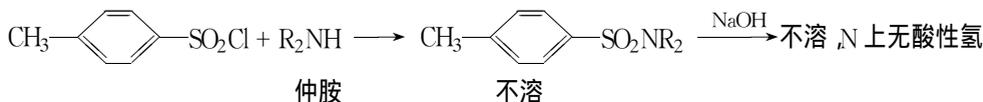
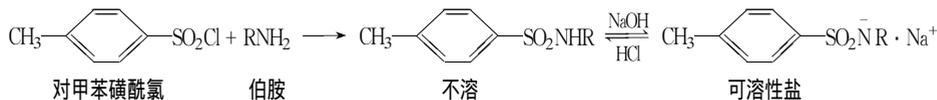
一个鉴别甲基酮的简便方法是次碘酸钠试验,凡具有 CH_3CO -基团或其他易被次碘酸钠氧化成这种基团的化合物,如 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$ -均能被次碘酸钠作用生成黄色的碘仿沉淀。



8.2.3.6 胺的鉴定

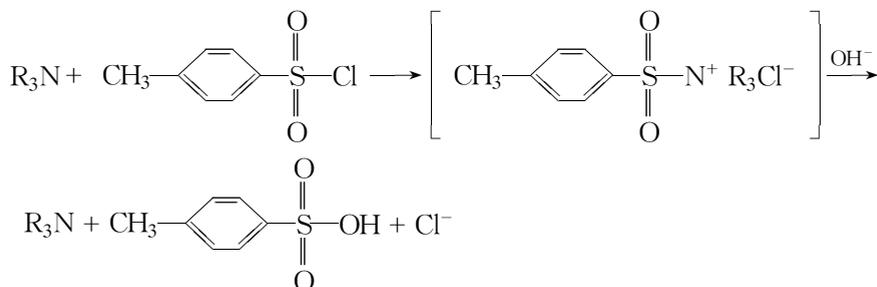
胺类化合物具有碱性,是判断这类化合物最重要的依据,它可以与酸作用形成铵盐。

Hinsberg 试验是根据伯胺和仲胺与苯磺酰氯发生反应生成的产物有区别而鉴定的。伯胺与苯磺酰氯反应生成的 N-取代苯磺酰胺有酸性氢,能溶于氢氧化钠溶液中,而仲胺反应所生成的 N,N-二取代磺酰胺无酸性氢,因而不溶于氢氧化钠溶液。



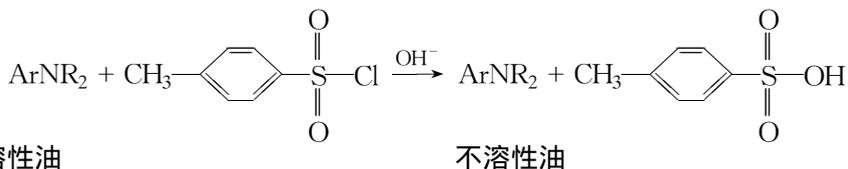
某些伯胺的磺酰胺可生成不溶性钠盐,这可能导致得出该胺为仲胺的错误假定。

叔胺在此条件下不反应,可能是因为叔胺氮上无可被取代的氢。实际上,叔胺可与苯磺酰氯发生反应,然而在大多数情况下,总的结果看来反应似乎没有发生。而脂肪叔胺与芳香叔胺的情况又有所不同。对大多数脂肪族叔胺,反应是按下列方式进行的。



表面看来,叔胺似乎未发生任何反应,而反应的确是发生了。此外,许多脂肪族叔胺在反应介质中保留时易生成络合沉淀,因此试验时间不宜太长。

芳香叔胺通常不溶于反应介质并形成油状物沉于试管底部,此情况下,介质中的氢氧根离子能迅速与磺酰氯反应而不会与胺作用,结果仍观察不到发生了反应。

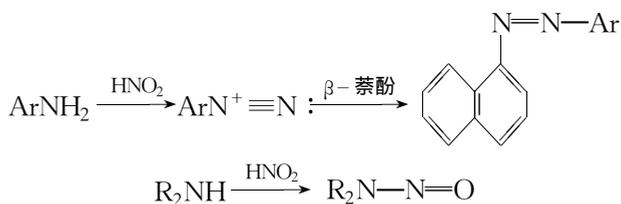


当芳香叔胺溶于反应介质时,导致发生复杂的次级反应。特别是使用过量试剂和加热的情况下,往往产生深色的染料。

由于上述原因,进行 Hinsberg 试验时,必须使用试剂级的胺以免混入杂质,微量沉淀不应视为正性反应,操作应迅速,反应时间不宜太长,只能微热。许多叔胺在更剧烈的条件下会导致进一步反应。

亚硝酸试验可用来区别伯胺和仲胺,也可用来鉴别脂肪族伯胺和芳香族伯胺。在试验条件下,脂肪族伯胺与亚硝酸作用生成相应的醇,并在常温下放出氮气,芳香族伯胺与亚硝酸在低温下生成稳定的重氮盐,重氮盐可与 β -萘酚发生偶联生成橙红色的染料,这

是芳香伯胺所独有的反应,仲胺与亚硝酸作用生成黄色油状或固体的亚硝基化合物。亚硝基化合物通常有致癌作用,操作时应避免与皮肤接触。



苯甲酰胺和苯磺酰胺是伯胺和仲胺合适的衍生物,这些衍生物都有固定的熔点,可以用来鉴别胺,而叔胺则一般利用它的成盐性质。表 8.2-4 列出了一些胺的苯甲酰胺和苯磺酰胺衍生物的熔点。

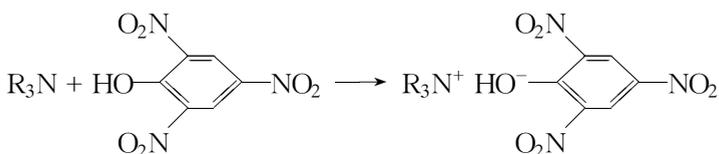


表 8.2-4 伯胺和仲胺的衍生物

胺	bp/°C	苯磺酰胺 mp/°C	苯甲酰胺 mp/°C
乙胺	17	58	80
正丙胺	49	36	84
二乙胺	55	42	42
仲丁胺	63	70	76
异丁胺	69	53	57
吡啶	105	93~94	48
乙二胺	116	168	249
正己胺	128	96	40
吗啡	130	118	75
环己胺	134	89	149
苯胺	133	112	160
苄胺	184	88	105
α-苯乙胺	185		120
N-甲苯胺	192	79	102
β-苯乙胺	198	69	116
邻甲苯胺	199	124	143
间甲苯胺	203	95	125
N-乙基苯胺	205		60
邻氯苯胺	207	129	99

利用 Hinsberg 反应制备磺酰胺时,应注意原料应足量,最终产物可用 95% 乙醇重结晶。鉴定叔胺一般利用它的成盐性质,碘甲烷和苦味酸盐都为结晶的盐。





8.2.3.7 羧酸的鉴定

羧酸具有酸的通性,可与氢氧化钠和碳酸氢钠发生成盐反应,这是判断这类化合物最重要的依据。

由于羧酸较强的酸性,故可通过用标准碱滴定来确定其中和当量。

$$\text{中和当量} = \frac{\text{羧酸的质量}(\text{mg})}{\text{NaOH 的浓度}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \times \text{所加 NaOH 的体积}(\text{mL})}$$

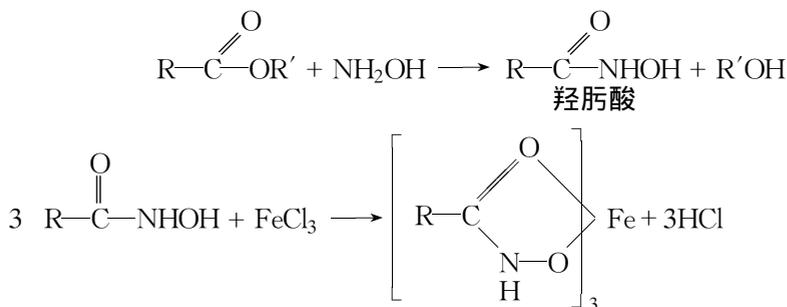
一元羧酸的中和当量等于它的相对分子质量,多元酸中和当量等于酸的相对分子质量除以分子中羧基的数目。中和当量可用于鉴定一个具体的酸,它几乎像衍生物一样有用。

某些酚特别是环上邻位和对位有吸电子取代基的酚有与羧酸类似的酸性,这些酚可通过氯化铁试验加以排除。

8.2.3.8 酯的鉴定

从形式上看,酯可以看作是酸和醇脱水的产物。鉴别酯的两个最普通的试验是羟肟酸铁试验和碱性水解。水解和皂化当量的操作比较困难而且费时,故不在此讨论。

所谓羟肟酸铁试验是指酯首先与羟胺作用形成羟肟酸,后者与三氯化铁在弱酸性溶液中络合形成洋红色的可溶性羟肟酸铁。



所有羧酸酯(包括内酯和聚酯)根据其结构特征,均可显示不同深度的洋红色。酰氯和酸酐也可产生正性试验。除甲酸可显红色外,其他羧酸均为负性试验。大多数酰胺也可产生正性试验,但脒类化合物大多为负性结果。

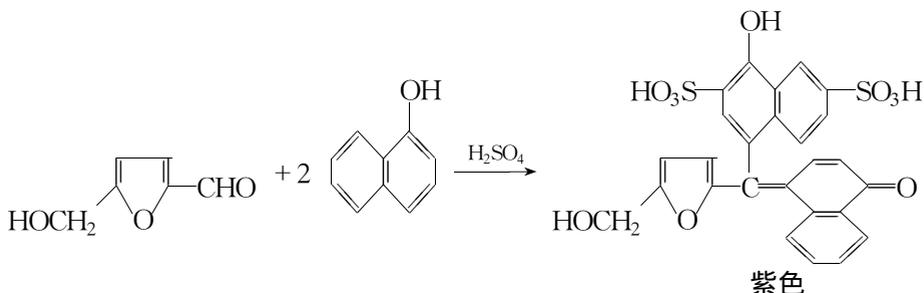
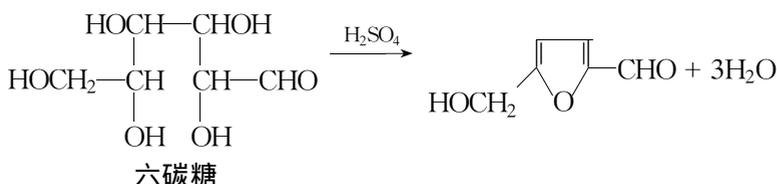
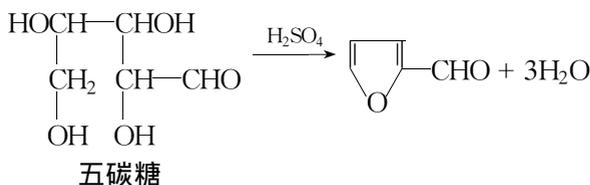
在进行试验前必须先进行初步试验(使未知物与三氯化铁作用),以确定待试样品中是否有与三氯化铁起颜色反应的官能团,如溶液呈黄色,则进行羟肟酸铁试验,如有橙、红、蓝、紫等颜色出现,则不能用此试验鉴别。

8.2.3.9 糖的鉴定

糖类化合物是指多羟基醛或多羟基酮以及它们的缩合物,通常分为单糖(如葡萄糖)、双糖(如蔗糖、麦芽糖)和多糖(淀粉、纤维素)。

糖类化合物一个比较普遍的定性反应是 Molish 反应,即在浓硫酸存在下,糖与 α -萘

酚作用生成紫色环。紫色环生成的原因通常认为是糖被浓硫酸脱水生成糠醛或糠醛衍生物,后者再进一步与 α -萘酚缩合成有色物质。



单糖又称还原性糖,能还原 Fehling 试剂、Benedict 试剂和 Tollens 试剂(见醛、酮的鉴定)并且能与过量的苯肼生成脎。单糖与苯肼的作用是一个很重要的反应,糖脎有良好的结晶和一定的熔点,根据糖脎的形状和熔点可以鉴别不同的糖。图 8.2-2 为不同糖脎的晶形。(见下表)

果糖和葡萄糖结构不同,但能形成相同的脎,但是由于反应速度不同,析出糖脎的时间也不同,所以还是可以用这一反应加以区别和鉴定的。

双糖由于两个单糖的结合方式不同,有的有还原性,有的则没有。麦芽糖、乳糖、纤维二糖等分子里有一个半缩醛基,属于还原糖,也能成脎。蔗糖分子里没有半缩醛结构,所以没有还原性,也不能成脎。淀粉和纤维素都是由很多葡萄糖缩合而成。葡萄糖以 α -苷键连接则形成淀粉,若以 β -苷键结合则形成纤维素。两者均无还原性。淀粉与碘生成蓝色,在酸或淀粉酶作用下水解生成葡萄糖。

8.2.4 未知物的鉴定举例

根据前面所讨论的,再加上波谱数据,可推测未知物的结构。现举例如下:

某学生实验时得到一种未知物,试验结果为:

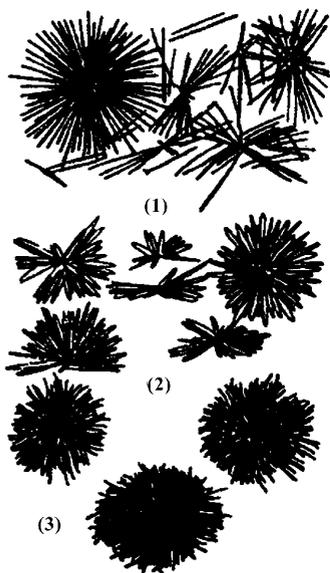
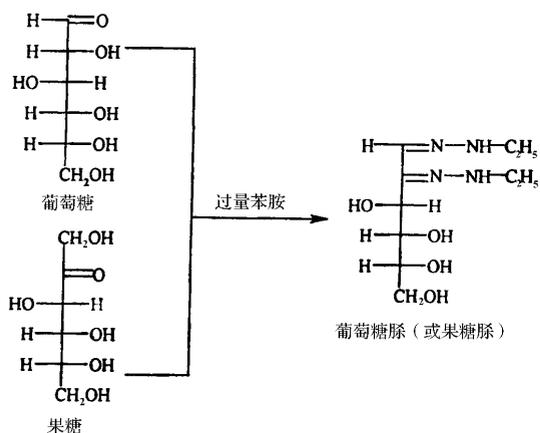


图 8.2-2 糖脎晶形

(1)葡萄糖脎 (2)麦芽糖脎 (3)乳糖脎

初步观察: 无色透明液体, 沸点 $143 \sim 145^\circ\text{C}$, 有酯香味, 灼烧试验火焰带蓝色。

元素分析: 不含卤素、硫或氮。

溶解度试验 :溶于水和乙醚 ,水溶液呈中性。

官能团试验 :与硝酸铈铵、溴的四氯化碳溶液、2,4-二硝基苯肼、铬酸均为负性试验 ,但羟肟酸铁呈阳性试验。

波谱分析 ,该未知物的红外光谱和核磁共振谱见图 8.2-3。

红外光谱在 1750cm^{-1} 和 1230cm^{-1} 有吸收峰 ,可能为酯羰基($\text{C}=\text{O}$)和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的伸缩振动。官能团定性试验已排除了该化合物为醛或酮的可能性。该化合物的 ^1H NMR 谱从左到右有四组峰 ,分别为 $\delta 4.1$,三重峰 ; $\delta 3.5$,三重峰 ; $\delta 3.3$,单峰 ; $\delta 2.0$,单峰。积分高度比为 16 :16 :24 :24 ,化为最小整数比为 2 :2 :3 :3。 $\delta 2.0$ 和 $\delta 3.3$ 两个单峰相当于周围无其他质子存在的甲基 ,第二个单峰明显移向低场($\delta 3.3$)表明甲基可能与氧键合。但甲酯的可能性不大 ,甲酯甲基的化学位移通常在 $\delta 3.7\sim 4.1$ 的范围内。化学位移相当于醇或醚的 α 氢 ,但波谱分析与官能团试验表明无羟基存在 ,故可能为氧甲基($\text{CH}_3\text{O}-$) ,这与红外光谱在 1050cm^{-1} 有脂肪 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动是一致的。 $\delta 4.1$ 和 $\delta 3.5$ 两个三重峰与 $\text{X}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}$ 型的结构相符。

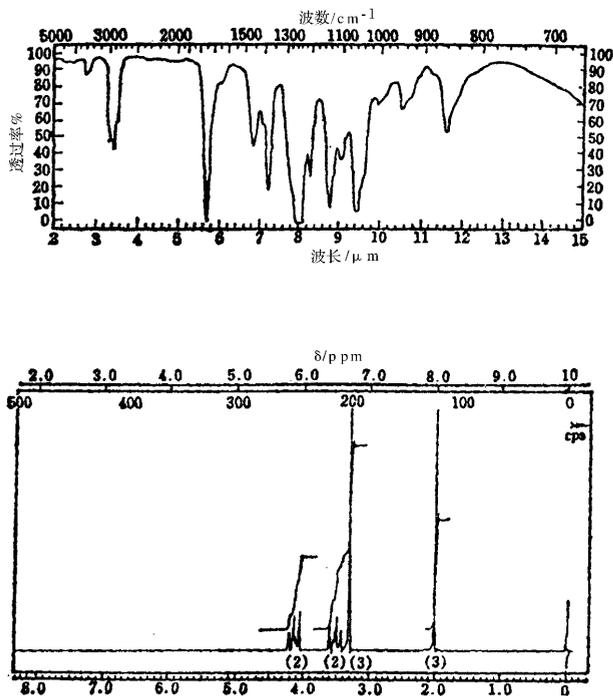


图 8.2-3 未知物的红外光谱和核磁共振谱图

根据初步观察 ,元素分析、溶解度试验、官能团试验和波谱分析 ,初步判断该化合物为乙酸(2-甲氧基乙基)酯。



查阅衍生物表可知,乙酸(2-甲氧基乙基)酯的沸点为 145°C ,与未知物的沸点是一致的。衍生物的制备:为进一步证实这一结果,可将酯水解为相应的醇,并将醇转化为衍生物3,5-二硝基苯甲酸酯或1-萘基氨基甲酸酯,纯化后测定熔点。查阅更为详尽的醇的衍生物表,2-甲氧基乙醇的1-萘基氨基甲酸酯衍生物的熔点为 113°C 。

最后对未知物进行了元素定量分析,结果是:C 50.83%, H 8.53%, O 40.63%,元素的摩尔比为C:H:O \approx 1.67:3.33:1.00,化为整数比为C:H:O \approx 5:10:3,与2-甲氧基乙酸乙酯的分子式是相吻合的。

8.3 未知物的剖析

8.3.1 未知物剖析的基本特点

在现代分析科学中,面临最困难的课题之一,是对复杂体系样品的分析。所谓“复杂体系”,不仅仅是样品的组分多样性,而且还可能包含完全不同体系的物质共存于一个样品中,如无机与有机化合物共存一体,高分子、大分子与小分子化合物共存一体,生命与非生命物质共存一体等。对这种复杂体系的样品分析,提供全面、准确的结构与成分表征信息,采用简单的分析方法和操作过程已不能胜任。甚至采用一种单一仪器或单一分析方法很难满足对其未知物样品的分析结果,这种分析过程可能包括从常量到微量及痕量分析;从成分到结构与形态的分析。为了圆满的解决一个复杂体系样品的全分析,几乎囊括了全部的现代分析方法,这就是所谓的综合分析。

剖析研究中的样品,通常是组成复杂的混合体系,特别是有机和生命物质,通常只有C、H、O、N、S、P和卤素等几种元素,构成形态、结构各异,功能、作用万千的生命世界和用途广泛的商品市场。现代分析方法中没有一种方法能独立完成这些复杂的分析课题,必须采用多种方法进行综合分析。

8.3.1.1 剖析的对象

1. 样品组成的复杂性

许多复合材料是由无机、有机和高分子等多种成分构成;一些动植物体内的成分研究,也是与大多数生化物质共存于一体,剖析研究必须面对世界用途广泛的市场商品。对这些复杂的样品剖析,已主要不是元素的组成,而是各种元素的连接与组合的方式,即物质的分子结构。在现代分析方法中,没有一种方法能圆满地独立完成这种复杂的分析课题,必须采用多种分析方法,并对提供的各种数据、信息进行综合分析,才能给出样品中各组分的结构与成分信息。

2. 样品中各组分的含量变化悬殊

有时常量、微量与痕量组分共存于一体,而人们最感兴趣的组分又可能是其中的微量、痕量组分。如半导体、超导材料中的痕量掺杂成分,感光材料中的增感剂等,其含量通

常在百万分之几的范围内。不同含量的组分,要求不同的分析方法和分析过程。

3. 样品取样量的限制

在一些特殊分析样品中,取样量的大小受到严格的限制,如法庭科学的物证鉴定,临床滥用药物的分析等取样量可能只有 μg 、 μm 或 μL 级,且样品只能一次取样,这就要求全部分析必须采用微量和超微量技术,设计合理的实验程序,确保提供数据的全面与可靠性。

4. 样品组分的稳定性不同

某些组分在加工、贮存或应用过程中,可能已发生某些变化,如高分子材料中的抗氧化剂、交联剂等的剖析,通常得到的是发生某些反应后的产物,再由此反推其原始物质状态及含量。有时亦需给出变化过程中的信息,即反应动力学与时间分辨信息,从过程中的某一时刻取样分析,预测其整个反应的历程。

5. 复合材料的分布分析

复合材料中各种组分的微区、表面和空间分布分析的信息比本体平均信息更为重要,这就要求采用一些特殊的微束分析法。

8.3.1.2 分析方法的综合性

现代分析科学领域中的各种分析方法,如元素分析、结构分析、成分分析、无机分析、有机分析、生化分析等方法和仪器,都可能成为剖析选用的工具。熟悉和采用最新的分析仪器和方法,提供更丰富、更准确的结构与成分信息,是提高剖析工作效率和准确性的重要措施,所以完善的仪器设备和综合分析能力,是做好剖析研究的重要基础。充分利用邻近实验室的仪器设备,补充剖析研究室中缺乏的手段也是经济可行的。即使剖析实验室没有大型分析仪器,利用常规的化学方法和色谱方法,将样品进行预处理与分离、纯化后,再借助他人实验室的仪器,提供各种结构与成分分析的数据,同样可进行剖析研究。

8.3.1.3 复杂的分析过程

由于样品组成的复杂性和剖析要求的多样性,决定了剖析过程的复杂性。剖析研究的工作程序通常包括三个重要部分:一是对样品中各组分的分离、纯化及纯组分的制备过程;二是对分离出来的各纯组分进行结构分析与成分含量分析;三是对推测的结构进行合成、加工及应用性能验证。所以整个剖析过程是把分离分析、结构分析与成分分析相结合的一门综合分析技术,又是把分析信息与合成加工及应用技术密切结合的一项系统工程。不同系统样品的剖析程序可能相差很大,增加了剖析研究程序的复杂性。

8.3.2 剖析研究的一般程序

由于剖析研究的样品体系不同,以及剖析的目的、侧重点不同,其工作程序有很大的差异,试图用一种简单的模式去适应并完成所有样品的剖析研究,是不现实的。表 8.3-1 中以商品材料剖析为例,概述了剖析研究的一般工作程序。

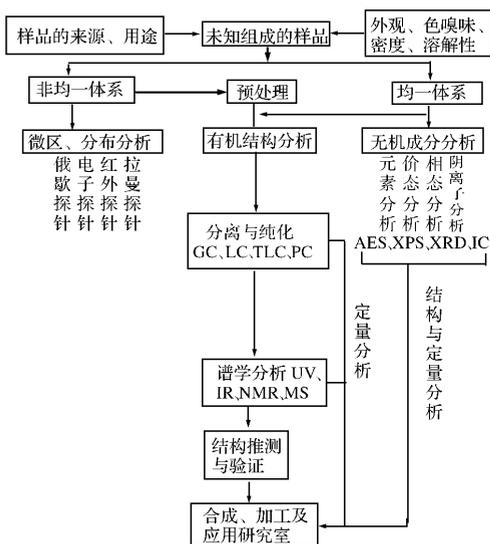
8.3.2.1 对样品来源、用途等商品信息地了解

剖析取样应注意厂家、商标、批号、包装、贮存条件等信息,以确保样品来源的可靠性和代表性。非均一体系还要按分析化学的标准方法正确取样。样品来源不准确,取样没有代表性,样品被污染,或存放不合理而变质等都可能使剖析研究复杂化,甚至徒劳无功。

同一厂家不同批号的产品组成亦可能不相同。此外,对样品生产厂家的了解,还将有助于缩小文献及专利查阅范围,了解商品是否申请专利保护和专利保护的的范围、时间等重要信息。

对样品的用途、应用性能的了解,可给出一些重要的结构成分信息。许多商品材料的用途—结构—成分之间有很密切的关系,如高分子材料中高强度的聚合物大都是聚酰胺、聚甲醛和聚碳酸酯等工程塑料,耐高温的高分子材料则可能是含硅、氟或杂环聚合物等。此外对样品的应用价值和性能的了解,对剖析计划的制定、工作的深度、规模及速度等决策都是十分重要的。通常为了了解样品的某种性能信息,仅对样品中某些特定成分进行剖析,如了解某种高分子材料的抗老化性能,只需对抗氧剂或紫外线吸收剂等进行剖析即可。只有在某些引进技术的全面消化与国产化研究中,才需要对样品全面地剖析。

表 8.3-1 剖析研究的一般工作程序



8.3.2.2 对样品的一般性质考察

1. 样品的外观审察

仔细观察样品的外观颜色、形貌,可判断是否为均一体系或为非均一体系。应尽量选用机械、物理和化学方法进行预分离,使不同相态的混合物相互分开,或直接作非破坏性的微区、表面及分布分析。此外,样品的颜色、嗅味、密度、硬度等物理性质亦与其组成有密切关系。

2. 溶解性能检验

利用样品在不同溶剂中的溶解性能可给出很重要的结构组成信息。根据溶质与溶剂结构相似相溶的规律,检验样品的溶剂行为,对样品中各组分的预处理、萃取、提取、重结晶和沉淀分离中溶剂的选择,以及色谱法纯化样品时流动相的选择等都是很重要的信息。

作为样品分组预分离的溶剂通常用乙醚、乙醇以及 5% NaOH 和 5% HCl 溶液等。

(1) 乙醚 这是非极性与中等极性化合物的最佳溶剂。溶于乙醚又能溶于苯、正己烷中的是非极性化合物,溶于乙醚同时又能溶于醇中,表明分子中含有极性大,可生成氢键的官能团和小于 5 个碳的中等极性化合物。

(2) 乙醇-水体系 这是含羟基、羧基、磺酸基和季铵盐等强极性化合物的最好溶剂。当分子中烷基或芳基增大时,分子的极性减弱,在水中的溶解度降低。一般说,一个极性官能团与 4 个以下的碳原子匹配构成的化合物,均能溶于水。一个芳环约相当于 4 个碳原子。易形成氢键的化合物易溶于水,例如硝基苯的极性比苯甲酸大,但苯甲酸易形成氢键,它在水中的溶解度远大于硝基苯。生成分子内氢键的化合物,在水中溶解性降低。如水杨醛在水中的溶解度反比苯甲酸低。生成盐后的阴离子化合物,水溶性增加。碱金属以外的金属盐在水中溶解度远小于碱金属盐,如磺酸的钠盐、铵盐易溶于水,但相应的钙、铝等高价金属盐则难溶或不溶于水,需经酸处理,脱掉金属离子后才能溶于水。

(3) 5% 的 NaOH 溶液 这是含羧酸、磺酸、酚以及肟、羟肟酸、烯醇、硫醇等的良好溶剂。

(4) 5% 的 HCl 溶液 用于含氮的碱性物的提取,随着氮原子上的取代基不同及烷基、芳基类型不同,其水溶性与在稀盐酸中的溶解性差异甚大。

应当特别注意的是,在样品中引入酸、碱溶液常常对样品会产生破坏作用,如酯、酰胺等的水解。尤其是在浓缩样品时,酸、碱的浓度增加,引起样品中组分结构的变化可能更严重。所以,只有在样品量足够和确悉样品中各组分的结构在酸或碱中皆稳定时,才可以做酸、碱溶解分组分离实验。

3. 燃烧性能实验

当剖析样品的量充分时,通过燃烧试验,观察生成火焰的颜色,分解气体的嗅味,残余的状态等,可给出一些有用的结构信息,特别是对聚合物、纤维等类型的鉴别,是一种简便易行的方法。

用燃烧试验鉴别物质也有很大的局限性,特别是塑料制品通常是高聚物与多种助剂填料复合而成的材料,各种组分的存在可能相互影响生成火焰的颜色、气味及残余物的形态等性能。例如不含芳环的聚合物可能因含酞酸酯类增塑剂而燃烧冒黑烟,样品中的无机填料、阻燃剂等的存在可能影响燃烧速度与状态,有时燃烧会生成有毒气体,如硫化氢、氰化氢等,鉴别气味时可能对人体产生伤害,所以必须谨慎试验才能给出可靠的结论。

8.3.2.3 样品的预处理

剖析研究中的样品的预处理是一个很重要的实验环节,对于一个复杂组成的样品,不经预处理,任何一种现代化的分析仪器,也无法直接分析给出全部表征信息。选择正确的预处理方法是简化实验程序、保证数据可靠性的首要环节。不同的样品,不同的分析仪器和方法,对样品的预处理有不同的要求。

1. 无机组分的预处理

样品中无机组分的预处理比较简单,对样品中常量元素的定性分析,可不作任何处理,而直接选用 X 光荧光光谱(XFS)法或电子 X-射线能谱法(EDAX),很方便地给出确定性和相对含量的分析数据。当需要准确地定量分析某些元素成分,特别是微量成分

时,通常选用原子吸收和发射光谱法(AAS和AES),此时需对样品灰化、溶解等处理使之成为溶液后进行分析,已有不少专著评述各种无机材料分析中的制样技术,技术比较成熟。

2. 微量有机组分的富集与提取

固体中微量成分的富集通常用适宜的溶剂在脂肪提取器中回流提取进行富集。液体中微量成分富集,如水中痕量无机元素通常用离子交换树脂和螯合树脂进行富集。水中微量有机物则推荐用大孔树脂、烷基键合硅胶进行富集与分离。

3. 非均一体系样品的预处理

非均一体系的样品一般不宜直接进行仪器分析,因取样不均匀和样品中各组分的相互干扰,可能使分析结果的解析复杂化。气-液-固混合的复杂体系,可先用吸附、冷凝或吸收等方法将气体和易挥发的液体组分富集起来,再用其他物理化学方法进行预处理;液-固混合物可选用萃取、蒸馏、过滤等方法将液、固两相分开。固体混合物可用机械分离,溶剂抽提等方法将某些组分选择性分离。在得到均一体系后,再选用各种简单的预处理方法或按沸点,或按溶剂的溶解性,或按在吸附剂上的吸附活性强弱作分组分离。

8.3.2.4 分离与纯化

由于样品组成的复杂性,所要求的分离与纯化的方法与操作,可能有很大的差异。组成比较简单的样品,通过简单的物理、化学方法即可得到分离与纯化。不同的结构分析方法对分离与纯度的要求亦不相同。如有机质谱分析法本身就具有把不同质量数的组分相互分离的功能,因此它对样品的纯度要求不高,特别是把色谱分离方法与质谱直接联机,如GC/MS,LC/MS,某些混合样品可不经分离而直接进行分析,但是对大多数组成复杂的样品剖析,须将各组分逐个分离得到纯品后,才能进行结构分析和给出可靠的数据。剖析中样品的纯化分离,最方便、最可靠的方法还是色谱法。色谱法被公认为现代分离科学中的最杰出的方法。

1. 常压柱色谱法

这是色谱法中历史最悠久,应用最广泛的一种分离方法。它具有更换吸附剂和淋洗剂方便、设备简单、可按试样量的需要而自如地改变柱体积等优点,是剖析中对样品进行初步分离与制备纯样操作中首选的方法。除了强极性、水溶液样品外,大部分混合样品都可通过这种方法进行分组分离并达到纯化目的。由于实验是在常压下的手工操作,实验技术与经验对分离效果的影响很大,所用的柱填料一般较粗(100~200目),柱子粗而短[(5~10)mm×(150~200)mm],柱效不高,一般只有几十块理论板数,其分离能力主要靠选择吸附剂与淋洗剂合理的搭配,实现对某些组分选择性的分离。对组成完全未知的样品,可采用常规的梯度淋洗法,把样品按吸附活性,即样品极性大小作分组分离。分离条件的选择简便,并可避免分离操作中引起样品的损失。收集各馏分溶液,除去溶剂后即可进行谱学方法分析和给出结构信息。必要时,反复几次利用柱色谱法,调节不同比例的淋洗剂,即可达到纯化样品的目的。此法的缺点是分离速度较慢,柱填充与淋洗实验条件不易控制与重现,特别是对大多数无色馏分的分离,因无检测器指示流出物的组成,通常只能依靠更换流动相和定体积收集各馏分,各个馏分之间可能出现相互重叠。

2. 薄层色谱法(TLC)

与常压柱色谱法比,TLC的分离效率高得多,理论板数可达到数百块,且对分离展开后各组分的检测显色方便,不需复杂的设备,是剖析研究中进一步分离纯化各组分的最有效方法之一。虽然TLC法中使用的吸附剂粒度比高效液相色谱法(HPLC)粗得多,但是在TLC法中更换展开剂的体系容易,且一次实验所分离的样品量比HPLC大得多,在分离制备纯样的应用中,比HPLC法要方便和适用。TLC法的缺点是分离实验重现性较差,操作者的实验技术与经验,成为影响实验成功与否的重要因素。

3. 高效液相色谱法(HPLC)

HPLC是现代色谱方法中发展速度最快,应用范围最广的一种,它使经典的柱色谱分离技术摆脱了低效率的手工操作,实现了高效率的仪器化和自动化的操作。一根普通分析柱的理论板数可达数千甚至数万块,使一些用其他色谱法很难处理的分离问题得以解决,目前它主要用于多组分样品的成分分离与定量分析。在剖析研究中,可使用普通的分析柱,或内径稍粗的半制备柱多次进样作样品的分离制备。

离子色谱法可作为HPLC方法的一个特例,适用于分离含磺酸基、羧基和胺基等水溶性化合物。通常只以分析为目的,因酸碱缓冲溶液可能将盐引入样品中,各种盐的阴离子,除了卤素以外,将干扰样品的红外光谱分析。

4. 凝胶色谱法

在柱子中填充一些表面有一定孔穴的树脂,当样品的分子随流动相通过柱子时,分子量大的分子不能扩散进入树脂的孔隙中而直接通过,首先从柱中流出。小分子量的化合物则可通过扩散进入树脂的孔隙中,流出行程加长,通过柱子速度慢,比大分子迟后流出,这就使分子量大小不同的分子依次由大到小被分离开。显然这种分离方法,对分子量相差不大的小分子,实现完全分离是很困难的,通常用于从体系中把大分子与小分子相互分离,如用于从高分子材料和生化大分子样品中,除去大分子量的组分,浓集小分子组分。

5. 气相色谱法(GC)

GC是色谱法中最成熟的一种技术,特别是毛细管气相色谱仪的发展,使色谱法的分离效率达到近乎完美的程度,一根色谱柱,一次可使数百个组分的混合物,得到完全分离。它的主要应用对象是热稳定性好、易气化、中小分子量的化合物,特别是在能源科学、环境科学中应用十分广泛,作为有机物定量分析已成为公认的标准方法,但在定性分析方面,主要依靠与标准物质的保留值相比较的方法,或直接与质谱、红外光谱的联机分析。由于受柱容量的限制和馏分收集技术上的困难,很少被用作制备方法。热解色谱被用于高聚物的定性鉴定,其热解指纹峰有很好的规律性。

8.3.2.5 纯度鉴定

分离后得到的各个组分的纯度鉴定是非常重要的实验程序,只有纯度足够好的样品,提供的各种结构分析数据才是可信和有价值的。对样品的纯度未经鉴别就匆匆进行各种谱学结构分析,可能给出一些互相矛盾的数据,不仅是“劳民伤财”,而且可能干扰结构分析的正确思路,使剖析更加复杂化。对未知组分的纯度鉴别最困难的是因为它的结构组成可能是全然未知或所知甚少,很难捕捉住它们的特征物理常数和光谱特征等信息。分离过程中各组分是否已分离开,感兴趣的组分在何处,分离过程是否满意,能否满足结构分析的要求等一系列基本问题,经常困扰着剖析工作者。以下概括了一些行之有效的纯

度鉴定方法,供剖析研究时借鉴。

1. 样品外观审察与物理常数测定

对分离后各组分的样品外观审察,如颜色是否均一、是否有好的晶形、粉末是否松散等直觉信息,对纯度判别是很有用的。在样品量足够、实验条件允许时,测定某些物理常数,如沸点、熔点、升华温度、分解温度等数据,对纯度的鉴定也是有用的信息。其中比较方便的是用显微熔点仪测定熔点的方法,用样量小,仅用一个结晶即可,如果熔距在 5°C 以内,样品的纯度可靠性一般较好。但是应注意这种熔点数据与标准数据仍可能有差距,这是因为测定方法可能不标准,或因结晶、沉淀条件不同,影响熔点的范围。

2. 元素分析

样品中有机成分的元素含量分析也是判定样品纯度的可靠方法之一。如果化合物中C、H、N等主要元素的含量分析数据,其相对含量(质量分数),与标准物质或预想结构的元素含量理论计算值之间的偏差,在 0.5% 以内时,可以认为样品的纯度已足够作谱学结构分析用。这种方法有一些局限性:其一,它是破坏性分析方法,一次分析需数毫克的样品,且需二次以上的平行实验给出的数据方可信赖,但对提纯困难及微量样品剖析,很难给出做元素分析所需要的量。其二,如样品中存在微量吸附水,结晶水时,可能引起分析结果含H量增高,含C量降低,如样品中存在小量机械杂质和无机盐等,可能使分析结果中C、H、N的含量皆下降,但是微量水、机械杂质和无机盐等,一般对光谱结构分析并不形成严重干扰。其三,用元素分析数据判定纯度的前提是已有一个预测可能的元素组成及分子式,才能计算给出理论值与实验值间的偏差。在剖析研究的分离过程之中就有一个预想的结构式,显然是不现实的,所以在剖析研究的现代方法中,元素分析方法的作用已大大降低,但在有机合成物的纯度鉴定中,它仍有很重要的地位。

3. 色谱法

采用色谱方法提纯样品的过程中,同时也给出样品纯度的信息,当改变不同的色谱条件,如更换不同的吸附剂,改变流动相的种类和比例,采用不同的检出方法等,某一组分皆为一个色谱斑或一个色谱峰,此时可认为该组分已达到“色谱纯”,一般可满足各种谱学结构分析的要求。

4. 有机光谱分析鉴定

剖析研究中分离提纯样品的最终目的,是为了满足有机结构分析中各种光谱(波谱)方法的需要,以提供可靠的谱学结构信息。由于各种光谱方法的原理、特点不同,对样品“纯度”的判别标准也不同,只有各种谱学方法给出的信息一致时,给出的结构信息才是可信的。

(1) 紫外-可见光谱(UV-VIS)法 只能提供样品分子中大共轭体系的结构信息,其灵敏度可达 ng 级。对分子中不存在共轭体系的样品组分,即使含量超过 99% 以上,可能在紫外光谱法中仍然是“视而不见”。例如用紫外光谱法检测石蜡油中的芳烃,在 ng 级时即可检出,相反用于检查苯中饱和和石蜡烃,即使石蜡烃含量达到 99% 以上,紫外光谱将仍然毫无察觉。因此在以紫外光谱为检测器的HPLC法中,不能单从有无吸收峰或峰的高低来判断馏出峰的纯度。

(2) 红外光谱(IR)法 对样品中各组分结构信息的表征比紫外光谱法要“公平”得多。

虽然各种化合物在红外光谱中的吸收峰位置及强度可能不同,但是它们的吸光系数,即样品中各组分包括有机物、无机物、高分子、大分子与小分子,峰强度的关系,基本上在相近的数量级内,因此红外光谱是剖析鉴定样品纯度最常用,也是最主要的方法。通常可用红外光谱跟踪分离中各馏分的纯度,待不同的提纯方法皆给出相同的红外光谱图时,且图中各个峰的位置及强度不存在异常现象时,可认为达到红外光谱的“光谱纯”。由于红外光谱法本身的灵敏度不高,当样品中含有的杂质量小于1%~5%时,在红外光谱中表现可能很不明显,所以红外光谱法鉴定样品时,给出的“光谱纯度”概念,一般可视为纯度达到95%以上。幸运的是样品的这个纯度通常可满足有机质谱法和核磁共振分析的需要。由于红外光谱分析简单,所需样品量小(mg~pg级),且对样品无破坏,可以回收作进一步提纯及其他光谱分析使用,所以在有机结构分析中对样品的纯度鉴定,一般要先通过红外光谱的检查关,再进行其他光谱法分析。

(3) 有机质谱法 MS法对样品的纯度判定是一个复杂的问题。一般说来,由于质谱法本身对样品中不同分子量的化合物具有分离作用,在质谱分析中还可缓慢控制样品的气化温度,使不同的组分按加热时气化的性质差异得到分离,某些高挥发性的杂质,较早气化除去,而大分子、难挥发性的杂质在正常加热时难气化,对样品的质谱解析干扰较少,而被“忽视”。对易气化的、热稳定性好的中小分子,具有很高的灵敏度,因此又是鉴定样品中含有微量小分子杂质的有效方法,所以不能简单地用质谱法来判断样品的纯度。

(4) 核磁共振波谱技术(NMR) NMR的灵敏度在四大光谱技术中是最低的一种,即它对样品中微量杂质的检出能力也是最低的,因此它对样品的纯度要求不高。但NMR技术中给出的信号分辨能力比红外光谱法要好,某些杂质的存在,在NMR法常规分析的碳谱和氢谱中,可很容易识别而排除其对结构解释的干扰。达到红外光谱纯度的样品,一般能满足NMR分析的要求。适当选用溶剂,避开溶剂峰对样品的干扰和采用超导高场仪器,对pg级的样品,也可给出有用的NMR信息。表8.3-2总结了四大光谱的剖析应用范围及检出限量。

表 8.3-2 四大光谱的剖析应用范围及检出限量

分析方法		^{13}C -NMR	^1H -NMR 分析	IR 光谱分析	质谱分析
定 性	定性基础	(1) 分子中 ^{13}C 核由于结合状态不同显示不同的化学位移; (2) 能得到 ^{13}C 核与 ^1H 核的自旋偶合的相互作用而造成有裂分的图谱,从分裂峰数可确定 ^{13}C 核的类型。	(1) 分子中的 ^1H 核由其各自磁场环境的不同而显示出特有的化学位移。 (2) ^1H 核与其相邻官能团中 ^1H 核的自旋偶合作用显示裂分的图谱,从分裂峰数能确定与 ^1H 核相邻官能团中 ^1H 数及其类型。	各官能团有其特定的波长范围,并且可用所谓的“指纹”区域内的峰来鉴定各种化合物。	由电子轰击产生各种离子,其质量/电荷(m/e)和离子的相对强度在一定测定条件下是分子所固有的特征。

分析方法	^{13}C -NMR	^1H -NMR 分析	IR 光谱分析	质谱分析
检测限度	1mg/0.5mL	(mg~ μg)/0.5mL	(mg~ μg)	间接进样 :1ng 直接进样 :1pg
利用范围	^{13}C 核的位移范围 δ 300	^1H 的化学位移 δ 15	波数范围 : 4000~400 cm^{-1}	质量数 1~10000Da
定量分析基础	吸收峰面积与共振核浓度成正比	吸收峰面积与共振核浓度成正比	吸光度和浓度成正比	质谱峰的强度与浓度成正比
定量范围	1%~高浓度(低浓度时要多次累加)	1%~高浓度	1%~高浓度	间接进样(1ng) 直接进样(1pg) GC/MS 10^{-13}g
误差(%)	约 10	2~5	1~5	5~10
测定时间	几分~几十小时累加	几分~十几分	几秒~几分	几秒~几分
形态	液体、溶液	液体、溶液	气、液、固体	气、液、固体
用量	0.5~5mL	0.1~0.5mL	mg	液体(μL) 固体(μg)

8.3.2.6 借助化学对有机物的结构鉴定

虽然现代仪器分析方法已在剖析研究中占据了主导地位,但是不应否定和忽视化学反应在剖析中的作用。一些经典的化学反应对某些物质的定性鉴别有时仍是快速、经济和准确的方法,广泛用于一些有机物的鉴定。用简单的化学反应,如降解、热解、化学衍生化反应等,使某些物质变成容易测定的形式,或提高化合物的稳定性,检出灵敏度等,再与相应的仪器分析方法相配合,常常可简化实验程序,提供更多、更准确的结构成分信息,亦受到许多剖析工作者的重视。

1. 化学降解法 对材料和商品中的高聚物,生命科学中的一些大分子等直接用仪器分析做结构测定,通常是很困难的,为此可通过一些简单的化学反应使其降解为相关的小分子化合物,再进行分离和做结构分析。常用的化学降解法有以酸、碱、水和某些化学试剂共存时的溶液降解;在某些化学试剂共存时的高温、高压熔融降解;以及某些生化大分子,如多糖、多肽类选择性的酶化学降解等。化学降解与热解方法比较,其优点是降解生成产物的结构与成分是确定并可以预测,一般受操作条件影响较少,可用于准确的定性与定量分析。化学降解法在复杂有机物分子的结构分析中,应用的成功示例是在染料剖析中使染料分子中含有的酰胺基、偶氮基发生降解。通常与某些还原剂,如保险粉、锌粉、氯化亚锡等共存时生成低分子的芳胺,通过分离并再借助其他仪器分析方法进行结构分析。高分子聚合材料中的交联聚合物,缩聚物等,如醇酸树脂、聚氨酯、聚酰胺聚酯、脲醛树脂等的结构分析,有时需要对其中的各种中间体作出准确的判断,采用化学降解法,使其分解成简单的小分子中间体,再进行分离与鉴定,可给出满意的分析结果。生物大分子的降解通常采用专一性强的生物酶,如专用于糖类大分子水解的解糖酶,用于多肽水解的蛋白

酶,以及只使某些特定肽键断裂的选择性内切酶等,已成功地用于分子生物学中一些生物物质的结构分析。

2. 热解法 采用热解法使一些高聚物裂解成相关的小分子,再通过气相色谱进行分离和鉴定,是高聚物剖析中重要的技术之一。这种方法的特点:一是取样量小,取数毫克级的材料,即可进行分析;二是对聚合物中的一些助剂、填料可不经分离而直接进行热解,通常不影响分析结果;三是定性方便,速度快。除了用类似的聚合物作同时裂解,对照其指纹色谱图解析,还可直接与结构分析的仪器,如质谱、红外等联用。已出现商品化的仪器,可对热解产物快速、直接进行定性鉴定。热裂解法的局限性是方法的重现性较差,各种实验条件,如裂解方式、裂解温度、样品用量等对实验结果的重现性影响较大,不同的实验室和分析者的实验结果之间的可比性较差。各种实验条件对图谱的裂解规律的研究以及图谱的标准化研究尚有不少的技术难题待解决。目前主要用于选取标准样品,在基本相同的实验条件下与未知样品同时实验,比较其裂解指纹谱来进行定性鉴定。

3. 化学衍生化法 化学衍生化方法曾经是鉴定有机物的经典方法,已有许多收录各种衍生物物理常数的手册、辞典与大全等工具书出版。贝尔斯登的《有机化学大全》是查阅有机化合物数据最大的有机化学全书。利用这种方法来鉴定有机物,需要娴熟的有机合成技术和较长的实验周期。在仪器分析已经可快速、准确地提供丰富结构信息的时代,利用合成衍生物鉴定有机物的方法已失去其重要性。但是利用化学衍生化使某些化合物改性以有利于采用仪器分析方法,还被普遍地采用。例如对含羟基、羧基等热不稳定的化合物使之醚化、酯化、硅烷化等衍生化生成热稳定性好、易挥发的衍生物,而有利于 GC 和 GC/MS 分析,对在 GC 法电子捕获检测器不灵敏的化合物,可做成氟乙酰化产物,提高其检测灵敏度,或者衍生化生成含荧光的化合物,提高在 HPLC 法在荧光检测器上的灵敏度。

8.3.2.7 推测结构的确认

尽管综合考虑了各种波谱数据与理化性质推测出最可能的结构,仍可能存在某些差错,这可能是由于:①剖析过程中分离出的样品纯度不够好,因此给出某些错误的结构信息;②实验中选用的仪器、方法可能有一定的局限性,给出的信息可能不够完整和不够准确;③剖析工作者的经验、水平不同,也可能导出某些错误的结论。为此通常需要对剖析推测出来的结构再作进一步确认。确认的方法可选用合成标准样品,作类似的波谱分析,或从文献中查找标准谱图、标准数据,与未知谱图数据作全面比较,以作出最终确认。

8.3.2.8 样品中各组分的定量分析

在某些样品的剖析研究中,不仅要求提供样品中各组分的组成结构,而且还需要提供各组分的准确含量数据。这对某些新产品的开发研究,天然资源的利用,产品质量控制,科研中未知现象的观察与解释等是很重要的。样品中无机组分的定量分析,经常与定性分析过程同时提供出来,如 ICP-AES 法等。样品中有机组分的定量分析则需要选择专门的方法。因为在剖析的分离过程中,主要的目的是分离制备各组分的纯品,供结构分析用,这与定量分析的要求有所不同,一般不强调分离过程的收率及定量的精度,主要关心样品的纯度。对各组分的定量分析,只有在完成各组分的结构分析后,才有可能选择适宜的分析方法作出定量分析。某些组分的定量分析还要求提供相应的合成标样或纯品,制

作标准曲线,才能完成其定量分析。因此要提供一个多组分样品中各组分的定量分析数据,有时尚需开展一定的研究工作,寻找适宜方法和完成一系列的条件选择等。许多波谱和色谱方法都可作为定量分析的方法,这在许多分析方法的文献中已有较详细的介绍。

一些商品的剖析,并不要求非常精确的定量分析结果,采用柱色谱法,以不同的溶剂作梯度淋洗,收集各馏分除去溶剂后,用重量法计算各组分的相对含量,一般可满足新产品研制参考的要求。