

仪器分析实验

INSTRUMENTAL ANALYSIS EXPERIMENT

盖 轲 齐慧丽 马东平 编著



甘肃民族出版社
GANSU NATIONALITIES PUBLISHING HOUSE

陇东学院教材、专著基金资助出版

盖 轲 齐慧丽 马东平 编著

仪器分析实验

INSTRUMENTAL ANALYSIS EXPERIMENT



甘肃民族出版社

GANSU NATIONALITIES PUBLISHING HOUSE

图书在版编目 (C I P) 数据

仪器分析实验 / 盖轲, 齐慧丽, 马东平编著, —兰州:
甘肃民族出版社, 2008. 9
ISBN 978-7-5421-1349-8

I. 仪… II. ①盖…②齐…③马… III. 仪器分析—实验—
高等学校—教材 IV. 0657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 145428 号

书 名: 仪器分析实验

作 者: 盖 轲 齐慧丽 马东平 编著

责任编辑: 张兰萍

封面设计: 王林强

出 版: 甘肃民族出版社(730030 兰州市南滨河东路 520 号)

发 行: 甘肃民族出版社发行部(730030 兰州市南滨河东路 520 号)

印 刷: 兰州大众彩印包装有限公司

开 本: 880 毫米×1230 毫米 1/32 印张: 5.25 插页: 2

字 数: 162 千

版 次: 2008 年 11 月第 1 版 2008 年 11 月第 1 次印刷

印 数: 1~1 000

书 号: ISBN978-7-5421-1349-8

定 价: 20.80 元

甘肃民族出版社图书若有破损、缺页或无文字现象,可直接与本社联系调换。

邮编: 730030 地址: 兰州市南滨河东路 520 号 网址: <http://www.gansumz.com>

电话: 0931-8773420 (藏文编辑部 联系人: 交巴李加 E-mail: melce@sina.com)

电话: 0931-8773261 (汉文编辑部 联系人: 李青立 E-mail: lili295@sohu.com)

电话: 0931-8773219 (策划部 联系人: 桂谕 E-mail: lanzhougy@163.com)

电话: 0931-8773271 (经营部 联系人: 葛慧 E-mail: gsmzgehui3271@tom.com)

版权所有 翻印必究

前 言

仪器分析课程在高等学校相关专业教学中占有重要的地位,是化学专业的核心必修基础课程之一,环境、材料、生物、医学、农林等非化学专业也逐渐将仪器分析列为必修课或选修课。《仪器分析实验》是配合仪器分析及相关课程教学的实验用书,本教材在编写理念上努力探索,在保证基本实验技能培养的基础上,通过综合性实验提高学生的知识应用能力,全面培养学生的创新意识和科研能力,通过与生产、生活紧密相关的实验激发学生的学习热情,努力培养学生科学思维、自主设计、独立操作的创新能力。

自开设“仪器分析实验”课程以来,陇东学院化学化工学院在总结过去教学实践经验的基础上,根据教学的需要,并考虑到目前的实验条件,编写了本书。本书共八章内容,涵盖气相色谱、高效液相色谱、电分析化学、原子发射光谱、原子吸收光谱、紫外-可见吸收光谱、荧光光谱、红外光谱等内容,包含24个具体实验项目。

参加编写工作的有盖轲(第一、二章)、马东平(第三、四、五章)、齐慧丽(第六、七、八章)等教师。本书在编写过程中,参考了国内外出版的一些优秀教材、专著和其他文献,在此向有关作者表示衷心的感谢。陇东学院分析化学教研室其他老师及近几

届毕业生也在资料的收集和整理过程中做了大量细致的工作,在此一并表示感谢。

本书可作为高等院校化学、化工、材料及相关专业的本科实验教材,也可供从事化学实验工作或从事化学研究的工作人员参考。由于我们学识水平所限,书中难免有不足与疏漏之处,敬请各位专家和读者指正。

编 者

2008年6月

目 录

绪 论	(1)
第一章 气相色谱分析	(5)
实验一 气相色谱填充柱的制备	(12)
实验二 乙酸甲酯、乙酸乙酯和苯的气相色谱分离	(16)
第二章 高效液相色谱法	(20)
实验一 高效液相色谱柱参数的测定及内标法定量	(27)
实验二 固相萃取-高效液相色谱测水中的多环芳烃	(30)
实验三 反相高效液相色谱法分离芳香烃	(33)
实验四 用高效液相色谱法测定饮料中的咖啡因	(35)
第三章 电分析法	(38)
实验一 水样电导率和pH的测定	(44)
实验二 玻璃电极响应斜率和溶液pH的测定	(47)
实验三 用氟离子选择性电极测定水中微量F ⁻ 离子	(51)
实验四 自动电位滴定仪测定醋酸浓度	(54)
第四章 原子发射光谱法	(60)
实验一 原子发射光谱定性和半定量分析	(72)
实验二 ICP-AES测定水样中的微量Cu、Fe和Zn	(76)
第五章 原子吸收光谱分析	(81)
实验一 原子吸收光谱法测定钙	(88)
实验二 火焰原子吸收光谱法测定矿泉水中的钙	(91)
第六章 紫外-可见吸收光谱法	(95)

实验一 邻二氮菲分光光度法测定铁的含量	(100)
实验二 有机化合物的紫外吸收光谱及溶剂性质对吸收 光谱的影响	(105)
实验三 紫外吸收光谱测定蒽醌试样中蒽醌的含量和摩 尔吸收系数	(108)
实验四 紫外分光光度法测定蛋白质含量	(110)
第七章 荧光光谱法	(115)
实验一 荧光光谱法测定奎宁的含量	(119)
实验二 荧光光谱法测定多维葡萄糖粉中维生素B ₂ 的含量	(121)
实验三 荧光光谱法测定混合溶液中邻-羟基苯甲酸和间- 羟基苯甲酸的含量	(124)
第八章 红外吸收光谱法	(127)
实验一 液体、固体样品红外光谱的测定	(141)
实验二 红外光谱测定有机化合物的结构	(144)
实验三 正丁醇-环己烷溶液中正丁醇含量的测定	(146)
附录	(148)

绪 论

仪器分析实验教学的目的是任务：使学生掌握仪器分析实验的基本操作技术，正确、熟练地掌握仪器分析实验的基本操作技能，学习并掌握典型的分析方法。掌握各种常见分析仪器的基本原理，认真学习它们的使用方法和性能。培养学生能运用各种仪器对物质进行测定，了解各种仪器的原理和操作方法，使学生能写出合格的仪器分析实验报告。通过一些综合性实验，培养学生的综合素质及科研能力。通过一些验证性实验，使学生充分运用所学的理论知识指导实验，培养手脑并用能力和统筹安排能力。加深知识的运用，巩固查阅文献的能力，进一步培养良好的实验工作方法和工作习惯，培养严谨的科学态度和实事求是、一丝不苟的科学作风，培养科学工作者应有的基本素质。

为此，我们首先介绍仪器分析实验的一般指导和基本要求，学生在进行仪器分析实验之前，应当认真学习和领会这部分内容，这对做好仪器分析实验至关重要。

一、仪器分析法的意义

以被测物质的某种物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析方法，这两类方法都需要特殊的仪器，所以又称为仪器分析法。仪器分析主要包括光分析、电化学分

析、色谱分析、质谱分析、核磁共振分析、放射化学分析、生化分析及生物传感器,各种联用技术等,种类很多,而且新的方法还在不断地出现。

二、仪器分析实验规则

为了保证仪器分析实验正常进行,培养良好的实验作风,并保证实验室的安全,学生必须严格遵守仪器分析实验室的规则。

(1)课前必须认真预习,掌握实验的方法原理及实验步骤,认真做好预习笔记。未预习者不得进行实验室。切实做好实验前的准备工作。找全所需要的器材。如果准备工作做得好,不仅会使实验顺利进行,还可从实验中获得更多的知识。

(2)进入实验室时,应熟悉实验室灭火器材,急救药箱的放置地点和使用方法。严格遵守实验室的安全守则和每个具体实验操作中的安全注意事项。严格按照仪器分析教程和仪器操作说明书操作,出现意外,应随时告知实验教师。

(3)实验时应遵守纪律,保持安静。要精神集中,认真操作,细致观察,积极思考,忠实记录。实验教师应提前15分钟进入实验室,检查实验仪器设备,熟悉仪器操作。实验过程中,不得擅自离开实验室。注意巡视观察,认真辅导,随时纠正个别学生不规范的操作。

(4)学生应在实验教师的指导下开启或使用实验仪器,不得擅自开启或使用实验仪器。要遵从教师的指导,按照实验教材所规定的步骤,仪器及试剂的规格和用量进行实验。若要更改,须经指导教师同意后,才可改变。

(5)认真阅读“实验室安全制度”和“学生实验守则”,遵守实验室的各项规章制度。了解消防设施和安全通道的位置。树立环境保护意识,尽量降低化学物质(特别是有毒有害试剂以及洗

液、洗衣粉等)的消耗。

(6)应经常保持实验室的整洁。暂时不用的器材,不要放在桌面上。污水、污物、残渣、废纸等应分别放在指定的地点,不得乱丢,更不得丢入水槽;废液应分别放在指定的容器中。

(7)爱护公共仪器和工具,应在指定的地点使用,并保持整洁。要节约用水、电、煤气和药品。如有损坏仪器要办理登记换领手续。保持实验室内安静、实验台面清洁整齐。爱护仪器和公共设施,树立良好的公共道德。

(8)实验结束后经指导教师检查合格后方可离开,实验完毕离开实验室时,应把水、电关闭。值日生应打扫实验室,把废物容器倒净。

三、实验预习、实验记录和实验报告的基本要求

学生在本课程开始时,必须认真地阅读本书第一部分仪器分析实验的一般知识。在进行每个实验时,必须做好实验预习、实验记录和实验报告。

1. 预习

为了使实验能够达到预期的效果,在实验之前要做好充分的预习和准备,预习时除了要求反复阅读实验内容,领会实验原理,了解有关实验步骤和注意事项外,还需在实验记录本上写好预习提纲,预习提纲包括:

- (1)实验原理和实验目的。
- (2)所用仪器的基本原理和基本操作。
- (3)各种分析法的应用。

2. 实验数据的记录

学生应用专门的实验记录本。决不允许将数据记录在小纸片上或随意记在任何地方。

实验过程所得的各种测量数据及其现象,应及时、准确记录下来。记录实验数据时,要有严谨的科学态度,要实事求是,切忌夹杂主观因素,决不能随意拼凑和伪造数据。若发现数据读错、算错而需要改动时,可将该数据用一条横线划去,另起一行写上准确的数据。

记录实验数据时,保留几位有效数字应和所用仪器的准确程度相适应。

实验记录上的每一个数据,都是测量结果,所以,重复观察时,即使数据完全相同,也应记录下来。

3. 实验报告的基本要求

仪器分析的实验报告一般包括下列内容:实验编号、实验名称、实验日期、实验仪器编号、实验目的、方法原理、实验所用试剂的规格与浓度、实验条件、实验数据及其处理等,实验数据应用文字、表格、图形将数据表示出来,并根据实验要求按相应公式计算出结果。

四、问题及讨论

对实验中观察到的现象及实验结果进行分析和讨论。若实验失败,应寻找失败原因,总结经验教训,以提高自己分析问题和解决问题的能力。

第一章 气相色谱分析

Gas Chromatography, Gc

一、气相色谱分析概述

色谱法是一种分离技术,这种分离技术应用于分析化学中,就是色谱分析法。它以其具有高分离效能、高检测性能、分析快速而成为现代仪器分析方法中应用最广泛的一种方法。它的分离原理是,使混合物中各组分在两相间进行分配,其中一相是不动的,称为固定相,另一相是携带混物流过此固定相的流体,称为流动相。当流动相中所含混合物经过固定相时,就会与固定相发生作用。由于各组分在性质和结构上的差异,与固定相发生作用的大小、强弱也有差异,因此在同一推动力作用下,不同组分在固定相中的滞留时间有长有短,从而按先后不同的次序从固定相中流出。这种借在两相间分配原理而使混合物中各组分分离的技术,称为色谱分离技术或色谱法。

气相色谱法是采用气体作为流动相的一种色谱法。在这种方法中,载气(是不与被测物作用,用来载送试样的惰性气体,如氢、氮等)载着欲分离的试样通过色谱柱中的固定相,使试样中各组分分离,然后分别检测。载气由高压钢瓶供给,经减压阀减压后,进入载气净化干燥管以除去载气中的水分。由针形阀控制

载气的压力和流量。流量计和压力用以指示载气的柱前流量和压力。再经过进样器,试样就在进样器注入(如为液体试样,经气化室瞬间气化为气体)。由不断流动的载气携带试样进入色谱柱,将各组分分离,各组分依次进入检测器后放空。检测器信号由记录仪记录,就可得到色谱图。

气相色谱仪一般由五部分组成:

- (1)载气系统,包括气源、气体净化、气体流速控制和测量。
- (2)进样系统,包括进样器、气化室。
- (3)色谱柱和柱箱,包括温度控制装置。
- (4)检测系统,包括检测器、检测器的电源和控温装置。
- (5)记录系统,包括放大器、记录仪,数据处理装置。

试样中各组分经色谱柱分离后,随载气依次流出色谱柱,经检测器转换为电信号,然后用记录仪将各组分的浓度变化记录下来,即得色谱图。色谱图是以组分的浓度变化为纵坐标,流出时间作横坐标的,这种曲线称为色谱流出曲线。

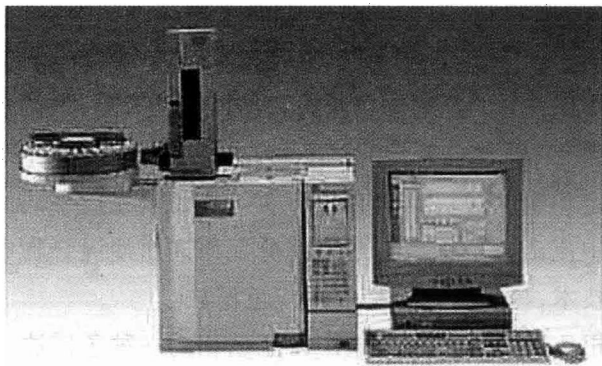


图1 岛津GC-17A气相色谱仪(日本SHIMADZU公司)

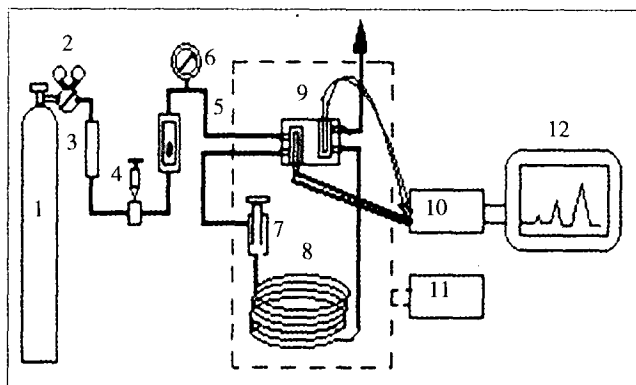


图2 气相色谱仪的结构流程

1-载气钢瓶;2-减压阀;3-净化干燥管;4-针形阀;5-流量计;6-压力表;7-针形阀;8-线圈;9-热导检测器;10-放大器;11-温度控制器;12-记录仪。

二、气相色谱分析的基本原理

填充柱内填充的固定相可分为两种,即气-固色谱分析中的固定相和气-液色谱分析中的固定相。

气-固色谱分析中的固定相: 气-固色谱分析中的固定相是一种具有多孔性及较大表面积的吸附剂颗粒。试样由载气携带进入柱子时,立即被吸附剂所吸附。载气不断流过吸附剂时,吸附着的被测组分又被洗脱下来。这种洗脱下来的现象称为脱附。脱附的组分随着载气继续前进时,又可被前面的吸附剂所吸附。随着载气的流动,被测组分在吸附剂表面进行反复的物理吸附、脱附过程。由于被测物质中各个组分的性质不同,它们在吸附剂上的吸附能力就不一样,较难被吸附的组分就容易被脱附,较快地移向前面。容易被吸附的组分就不易被脱附,向前移动得慢

些。经过一定时间,即通过一定量的载气后,试样中的各组分就彼此分离而先后流出色谱柱。

气-液色谱分析中的固定相:气-液色谱分析中的固定相是在化学惰性的固体微粒(此固体是用来支持固定液的,称为担体)表面,涂上一层高沸点有机化合物的液膜。这种高沸点有机化合物称为固定液。在气-液色谱柱内,被测物质中各组分的分离是基于各组分在固定液中溶解度的不同。当载气携带被测物质进入色谱柱,和固定液接触时,气相中的被测组分就溶解到固定液中去。载气连续流经色谱柱,溶解在固定液中的被测组分会从固定液中挥发到气相中去。随着载气的流动,挥发到气相中的被测组分分子就会溶解在前面的固定液中。这样反复多次溶解、挥发、再溶解、再挥发。由于各组分在固定液中溶解能力不同,溶解度大的组分就较难挥发,停留在柱中的时间就长些,往前移动的就慢些。而溶解度小的组分,往前移动的就快些,停留在柱中的时间就短些。经过一定时间后,各组分就被此分离。

物质在固定相和流动相(气相)之间发生的吸附、脱附和溶解、挥发的过程,叫做分配过程。被测组分按其溶解和挥发能力(或吸附和脱附能力)的大小,以一定的比例分配在固定相和气相之间。溶解度(或吸附能力)大的组分分配给固定相多一些,气相中的量就多一些。在一定温度下组分在两相之间分配达到平衡时的浓度比称为分配系数(Partition coefficient) K 。

$$K = \frac{\text{组成在固定相中的浓度}}{\text{组分在流动相中的浓度}} = \frac{C_s}{C_m}$$

一定温度下,各物质在两相之间的分配系数是不同的。显然,具有小的分配系数的组分,每次分配后在气相中的浓度较大,因此就较早地流出色谱柱。而分配系数大的组分,则由于每次分配后在气相中的浓度较小,因而流出色谱柱的时间较迟。当分配次数足够多时,就能将不同的组分分离开来。由此可见,气

相色谱分析的分离原理是基于不同物质在两相间具有不同的分配系数。当两相作相对运动时,试样中的各组分就在两相中进行反复多次的分配,使得原来分配系数只有微小差异的各组分产生很大的分离效果,从而各组分彼此分离开来。

可见,分配系数是色谱分离的依据。在实际工作中,常应用另一表征色谱分配平衡过程的参数—分配比(partition ratio)。分配比亦称容量因子(capacity factor)或容量比(capacity ratio),以 k 表示,是指在一定温度、压力下,在两相间达到分配平衡时,组分在两相中的质量比:

$$k = \frac{m_s}{m_m}$$

式中 m_s 为组分分配在固定相中的质量, m_m 为组分分配在流动相中的质量。它与分配系数 K 的关系为:

$$K = \frac{c_s}{c_m} = \frac{m/V_s}{m_m/V_m} = k \cdot \frac{V_m}{V_s} = k \cdot \beta$$

式中 V_m 为色谱柱中的流动相体积,即柱内固定相颗粒间的空隙体积。 V_s 为色谱柱中固定相体积,对于不同类型色谱分析, V_s 有不同内容,例如在气—液相色谱分析中它为固定相体积,在气—固相色谱分析中则为吸附剂表面容量。 V_m 与 V_s 之比称为相比(phase ratio),以 β 表示之,它反映了各种色谱柱型及其结构的重要特性。例如,填充柱的 β 值约为6~35,毛细管柱的 β 值为50~1500。

分配系数是组分在两相中浓度之比,分配比则是组分在两相中分配总量之比。它们都与组分及固定相的热力学性质有关,并随柱温、柱压的变化而变化。分配系数只决定于组分和两相性质,与两相体积无关。分配比不仅决定于组分和两相性质,且与相比有关,亦即组分的分配比随固定相的量而改变。

对于一给定色谱体系(分配体系),组分的分离最终决定于组分在每相中的相对量,而不是相对浓度,因此分配比是衡量色谱柱对组分保留能力的重要参数。 K 值越大,保留时间越长, K 值为零的组分,其保留时间即为死时间 t_M 。

若流动相(载气)在柱内的线速度为 u ,即一定时间里载气在柱中流动的距离(单位为 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)。由于固定相对组分有保留作用,所以组分在柱内的线速度 u_s 将小于 u ,则两速度之比称为滞留因子(retardation factor) R_s :

$$R_s = u_s / u$$

若某组分的 $R_s = 1/3$,表明该组分在柱内的移动速度只有流动相速度的 $1/3$,显然 R_s 亦可用质量分数 ω 表示:

$$R_s = \omega = \frac{m_s}{m_s + m_M} = \frac{1}{1_s + \frac{m_M}{m_s}} = \frac{K}{1 + K}$$

组分和流动相通过长度为 L 的色谱柱,所需时间分别为:

$$t_R = \frac{L}{u_s}$$

$$t_M = \frac{L}{u}$$

$$t_R = t_M (1 + K)$$

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t'_R}{t_M}$$

可见, k 值可根据此式由实验测得。