

21世纪高等院校教材
化学基础课实验系列教材

仪器分析实验

宋桂兰 主编



科学出版社

www.sciencep.com

21世纪高等院校教材
化学基础课实验系列教材

仪器分析实验

宋桂兰 主 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

仪器分析实验是一门独立的基础实验课程。本书是 21 世纪高等院校教材,是编者根据教学改革实践和教学发展需要,结合多年的教学实践而编写的。全书分 13 章共 57 个实验,内容包括绪论、发射光谱分析法、原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法、分子荧光光谱法、红外光谱法、电势分析法、极谱法和伏安法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱分析法、凝胶色谱分析法、热分析法。教材内容既有较广的适用性,又注重体现新技术、新方法,以培养和提高学生的创新精神和实践能力,使学生既能掌握经典的方法,又具备设计实验的能力。

本书可作为高等院校化学、化学工程与工艺、制药工程、材料科学与工程、环境科学与工程、生物科学与工程等专业的实验教材,也可供相关专业的研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/宋桂兰主编. —北京:科学出版社,2010.8

21 世纪高等院校教材·化学基础课实验系列教材

ISBN 978-7-03-028722-9

I. ①仪… II. ①宋… III. ①仪器分析-实验-高等学校-教材
IV. ①O657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 162230 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市安泰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 8 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010 年 8 月第一次印刷 印张:14 3/4

印数:1—4 000 字数:294 000

定价:25.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《化学基础课实验系列教材》编写委员会

主 编 魏 琴

副主编 盛永丽 何 畏 崔 玉 宋桂兰 牟宗刚

编 委 (按姓氏拼音排序)

鲍 猛 曹 伟 陈艳丽 崔 玉 邓月娥 范文秀
何 畏 李慧芝 李晓波 李艳辉 李月云 刘思全
罗川南 牟宗刚 亓新华 齐同喜 盛永丽 宋桂兰
陶建中 王冬梅 王志玲 魏 琴 吴 丹 徐伏秋
许崇娟 杨春霞 于京华 张 清 张 颖 张振伟
周长利

《仪器分析实验》编写委员会

主 编 宋桂兰

副主编 李慧芝 卢 燕 许崇娟 李 燕

编 委 (按姓氏拼音排序)

薄其兵 曹 伟 耿 兵 李慧芝 李 燕 李艳辉
李月云 卢 燕 宋桂兰 王冬梅 许崇娟 周长利

《化学基础课实验系列教材》编写说明

化学是一门以实验为基础的学科,实验教学在整个化学教学环节中占有重要的、特殊的地位,不仅要使学生加深对基本理论和概念的理解,更重要的是培养学生的实践能力与创新精神。化学实验系列课程是高等学校化学教育中培养实验技能、科学思维与方法、创新意识与能力,全面提高学生化学素质教育的教学形式之一。因此,必须为学生提供一个全新的、科学的实验教学体系,而体现与实施实验教学体系的基础在于实验教材的改革。本系列教材适应培养理论基础扎实、实践能力强、具有创新精神的高素质新型人才的需要,按照基础性—综合性—设计性的多层次、开放式的化学实验教学模式,打破了传统的化学实验课程设置过多、部分内容交叉重复的教学体系,教材的编写体现了加强基础、拓宽专业知识、注重学科交叉等特点。

本系列教材由《无机及分析化学实验》、《有机化学实验》、《物理化学实验》、《仪器分析实验》和《化工原理实验》等组成。教材适用于高等院校化学及相关专业的化学实验教学。系列教材将各门基础实验课有机地贯穿起来,将化学实验的基础知识、基本原理和操作技术进行了总体优化整合,从而全面提高学生的实验能力,适应社会发展的需要。

系列教材分为三部分,其中,《无机及分析化学实验》、《有机化学实验》、《物理化学实验》着重培养学生的基本实验技能,使其进一步掌握和理解基本理论知识;《仪器分析实验》着重培养学生独立操作和使用大型仪器的能力,掌握现代分析测试手段;《化工原理实验》着重使学生进一步了解化工单元操作的基本原理和相关基础。每个实验的内容设计力求体现分层次的教学理念,以适合不同学生的能力要求。

实验内容主要由基础实验、综合实验和设计实验组成,实施过程可分为如下三个阶段:

第一阶段,基本知识与基本技能训练阶段。从简单的基础实验入手,使学生掌握常用仪器设备的基本操作,熟悉基本实验原理与方法,培养学生观察、记录实验结果及收集、整理实验数据的能力。

第二阶段,分析与综合实验阶段。通过进行较复杂的、实验项目较多并有一定难度的实验,进一步强化实验操作,掌握实验方法,着重对实验结果进行科学分析、逻辑推理,最后得出结论,从而培养学生分析问题与解决问题的能力。

第三阶段,设计实验阶段。学生通过自选题目,查阅文献资料,设计实验方案,完成实验,以小型论文形式写出实验报告,激发学生的创新意识,培养学生的综合素质。

教材中引入了大量综合实验和设计实验,使教学内容的安排具有一定弹性,便于不同专业按照具体情况和需求灵活安排教学。

因编者的水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请专家和广大师生批评指正。

《化学基础课实验系列教材》编写委员会

2008年7月

前 言

仪器分析是一门表征和测量的科学。近年来随着计算机的普及,仪器分析发展迅速,广泛应用于科学研究、工农业生产、医药、环境保护等各个领域。仪器分析课程在高等学校有关专业的教学中占有非常重要的地位,被许多高校列为化学及相关专业的必修基础课之一,并有多种配套的仪器分析实验教材出版。

本书基本操作部分力求简明实用,实验原理和步骤尽可能简单明了,在注重基本技能培养的前提下,融入教师新的、成熟的科研成果,实现实验的综合性与先进性的有机结合。各章节内容可以不依附理论课独立讲授,每章简要介绍仪器分析方法的原理和仪器构造,学生可以通过自学顺利完成实验,掌握分析方法。

本书共分十三章,内容包括绪论、发射光谱分析法、原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法、分子荧光光谱法、红外光谱法、电势分析法、极谱法和伏安法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱分析法、凝胶色谱分析法、热分析法。本书共有 57 个实验,每个实验反映了该类仪器主要的功能和应用,不同专业和不同层次的学生可以根据实际教学需要选做。

本书由宋桂兰担任主编,李慧芝、卢燕、许崇娟、李燕担任副主编。参加本书编写的人员还有周长利、曹伟、耿兵、薄其兵、李艳辉、李月云、王冬梅。

由于编者水平有限,书中错误和不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2010 年 4 月

目 录

《化学基础课实验系列教材》编写说明

前言

第一章 绪论	1
一、仪器分析实验的目的和要求	1
二、仪器分析实验的学习方法	1
三、实验报告的撰写要求和成绩评定	2
第二章 发射光谱分析法	3
第一节 基本原理	3
一、发射光谱的基本原理	3
二、经典光谱电光源的工作原理	4
三、等离子体光谱光源的工作原理	6
第二节 仪器结构与原理	7
一、摄谱仪	7
二、光电直读光谱仪	8
三、基本实验技术	8
实验 1 特种钢中杂质元素的光谱定性全分析	11
实验 2 岩石矿物试样光谱定性分析	13
实验 3 乳剂特性曲线的绘制	15
实验 4 Be、Cu 蒸发曲线的绘制	18
实验 5 石英岩矿物中 Fe、Ca、Al、Mg、Ti 的光谱定量分析——标样光谱比较法	20
实验 6 锡合金中铅和镉的光谱半定量分析——均称线对法	21
实验 7 试样中 Be 的定量分析	24
实验 8 纯试剂中杂质元素的光谱定量分析——溶液干渣法	26
实验 9 ICP-AES 同时测定自来水中的钙、镁和铁	29
第三章 原子吸收光谱法	32
第一节 基本原理	32
第二节 原子吸收分光光度计结构	33
一、光源	33
二、原子化器	34
三、光学系统	35

四、检测与控制系统	36
五、数据处理系统	37
实验 10 原子吸收分光光度计的使用及最佳测量条件的选择	37
实验 11 原子吸收测定的干扰及其消除	41
实验 12 自来水中钙和镁的测定	44
实验 13 玻璃试样中钾、钠、钙、镁、铁的测定	46
实验 14 间接原子吸收光谱法测定水泥样品中的 SO_3	48
实验 15 石墨炉原子吸收光谱法测定血清样品中的铬	51
第四章 紫外-可见分光光度法	53
第一节 基本原理	53
一、吸收光谱的产生	53
二、紫外吸收光谱与分子结构的关系	53
三、光吸收定律	55
第二节 分光光度计结构	56
一、分光光度计组成	56
二、分光光度计的分类	57
实验 16 有机化合物的吸收光谱及溶剂效应、取代基的影响	58
实验 17 2,4,6-三氯苯酚存在时苯酚含量的双波长分光光度法测量	61
实验 18 两组分混合物的同时测定	64
实验 19 配合物的组成及其稳定常数的测定	67
实验 20 甲基橙离解常数的测定	71
第五章 分子荧光光谱法	74
第一节 基本原理	74
一、荧光的产生	74
二、荧光激发光谱和发射光谱	74
三、荧光强度与浓度的关系	75
四、荧光的影响因素	76
第二节 荧光分析仪器结构	76
实验 21 奎宁的荧光特性和含量测定	77
实验 22 胶束增敏荧光法测定铝	79
实验 23 同步荧光法同时测定色氨酸、酪氨酸和苯丙氨酸	82
第六章 红外光谱法	85
第一节 基本原理	85
第二节 红外光谱仪结构	87
第三节 制样方法	89

一、液体试样	89
二、固体样品	90
实验 24 苯甲酸、乙酸乙酯的红外光谱测定	92
实验 25 醛和酮的红外光谱测定	93
第七章 电势分析法	95
第一节 基本原理	95
一、电极电势	95
二、参比电极和指示电极	95
三、电势分析法	98
第二节 仪器结构与原理	99
一、直接电势法常用仪器	99
二、电势滴定法常用仪器	99
实验 26 电势法测量水溶液的 pH	101
实验 27 应用碘离子选择性电极测定微量碘	104
实验 28 电势法测定水中及水泥中的微量氟	106
实验 29 库仑滴定法测定砷	109
实验 30 乙酸的电势滴定	111
实验 31 中性载体膜钾电极的电势选择性系数的测定	113
第八章 极谱法和伏安法	116
第一节 基本原理	116
一、普通电解法与极谱分析	116
二、迁移电流、残余电流及毛细管噪声	117
三、极谱分析法的分类	117
第二节 仪器结构与原理	120
一、JP-2 型示波极谱仪	120
二、LK2005A 型电化学工作站	121
实验 32 单扫描示波极谱法测定水中微量镉	121
实验 33 单扫描示波极谱法测定铜和铅	123
实验 34 极谱催化波测定天然水中的钼	124
实验 35 催化氢波法同时测定痕量铂和铑	126
实验 36 阳极溶出微分脉冲极谱法测定高纯 MgO 中的 Cu、Pb、Cd、Zn	128
实验 37 汞膜电极溶出伏安法测定 Cd、Pb	130
实验 38 循环伏安法测定电极反应参数	132
第九章 气相色谱法	136
第一节 基本原理	136

第二节 仪器结构与原理	138
一、载气系统	138
二、进样系统	139
三、色谱柱	140
四、检测系统	140
五、数据处理系统	142
实验 39 气相色谱的基本操作及进样练习	143
实验 40 填充柱的制备	145
实验 41 气固色谱法分析 O_2 、 N_2 、 CO 及 CH_4 混合气体	148
实验 42 校正归一法定量测定苯系物中各组分的含量	150
实验 43 双柱法定性及外标法定量测定未知组分的含量	153
实验 44 内标法定量分析正己烷中的环己烷	156
实验 45 填充色谱柱的柱效测定及 $H-u$ 曲线的测绘	158
实验 46 载气流速及柱温变化对分离度的影响	161
实验 47 程序升温毛细管柱色谱法分析中药小茴挥发油中的反式茴香醚	164
第十章 高效液相色谱法	167
第一节 基本原理	167
一、吸附色谱	167
二、分配色谱	167
第二节 仪器结构与原理	168
一、高压输液泵	168
二、进样器	168
三、色谱柱	169
四、检测器	169
五、工作站	171
实验 48 归一法定量分析有机物中各组分的含量	171
实验 49 内标法定量分析有机物中甲苯的含量	173
实验 50 液相色谱外标法定量分析有机物质的含量	175
实验 51 二元梯度洗脱与恒定洗脱的对比	177
实验 52 混合维生素 E 的正相 HPLC 分析条件的选择	179
实验 53 混合维生素 E 的反相 HPLC 分析条件的选择	181
第十一章 质谱分析法	184
第一节 基本原理	184
第二节 仪器结构与原理	185
一、质谱仪的结构与工作原理	185

二、质谱联用仪器	188
实验 54 GC-MS 的调整和性能调试	189
实验 55 GC-MS 定性分析有机混合物	192
第十二章 凝胶色谱分析法	195
第一节 基本原理	195
第二节 仪器结构与原理	195
一、仪器的结构	195
二、工作原理	197
实验 56 凝胶色谱法测定高聚物的相对分子质量分布	198
第十三章 热分析法	204
第一节 基本原理	204
一、热分析的定义	204
二、热分析的技术基础	204
三、热分析的特点	204
第二节 仪器结构与原理	205
一、热重分析	205
二、差热分析	207
三、综合热分析 TG-DTA	209
实验 57 热重和差热分析	211
参考文献	213
附录	214
附录 1 常见有机化合物的特征红外吸收	214
一、烷烃	214
二、烯烃	214
三、炔烃	215
四、芳烃	215
五、卤化物	215
六、醇和酚	216
七、醚和其他化合物	216
八、醛和酮	216
九、羧酸	217
十、酯和内酯	217
十一、酰卤	217
十二、酸酐	217
十三、酰胺	217

十四、胺	218
附录 2 我国七种 pH 基准缓冲溶液的 pH_s	218
附录 3 极谱半波电势表(25 °C)	219
附录 4 不同温度下甘汞电极、Ag/AgCl 电极的电极电势(V)	221

第一章 绪 论

一、仪器分析实验的目的和要求

仪器分析是一种科学实验的手段,利用它可以获取所需要的信息。仪器分析实验的目的是通过实验教学,包括严格的基本操作训练、实验方案设计、实验数据处理、谱图解析、实验结果的表述及问题分析,使学生掌握仪器的原理、结构、各主要部件的功能及操作技能,了解各种仪器分析技术在科学研究和生产领域的应用,培养学生理论联系实际、利用掌握的知识解决问题的能力,培养学生良好的科学作风和独立从事科学实践的能力。要达到仪器分析实验教学的目的,要求学生在进行实验时,要认真、严格、严密,不仅要动手,而且要动脑,同组学生之间协作配合。指导教师要注意观察学生的实验过程,及时纠正学生的错误操作,从严要求每一个做实验的学生。具体要求如下:

(1) 实验之前,学生应做好预习工作,认真仔细地阅读实验教材及有关的知识,熟悉实验目的、方法原理、实验所需溶液的配制方法、仪器操作程序、注意事项等,写出完整的实验预习报告。实验前由指导教师检查预习报告,若发现预习不够充分,应停止实验,要求熟悉实验内容之后再行实验。

(2) 进入实验室,先检验核对实验试剂、溶液标签、所用仪器的规格和型号等。实验过程中,严格遵守仪器的操作规程,仔细观察并详细记录实验中发生的各种现象,认真记录实验条件和分析测试的原始数据,对于可疑的实验现象和实验数据,应认真查找原因,并重新进行测试,但已记录的原始数据不得删改,可加以注释,以备查验。

(3) 实验结束,按要求先写仪器使用记录,整理仪器及所用试剂,实验记录经指导教师签字确认后方可离开实验室。

二、仪器分析实验的学习方法

要达到上述实验目的,不仅要有正确的学习态度,而且还要有正确的学习方法。仪器分析实验的学习方法可概括为以下几个方面。

1. 课前预习

预习是做好实验的前提。实验前要认真阅读本次实验内容及有关的知识,在明确实验目的、原理、操作步骤和注意事项的同时,认真思考思考题,写出预习报告,归纳实验重点,将实验中要记录的实验数据及实验现象在实验记录本中以表格

的形式列出,做到心中有数。

2. 课堂听讲

认真听取实验前的课堂讲解,积极回答教师提出的问题。仔细观察教师的操作示范,保证基本操作规范化。

3. 实验过程

按拟订的实验步骤操作,严格遵守仪器操作规程,积极动手操作仪器,既要大胆又要细心,仔细观察实验现象,认真测定数据,做好实验记录。实验中要勤于思考,善于分析,如发现实验现象或测定数据与理论不符,应尊重实验事实,并认真分析和检查原因。

4. 实验报告

做完实验仅是完成实验的一半,更重要的是进行数据整理和结果分析,把感性认识提高到理性认识。认真、独立完成实验报告,对实验数据进行处理(包括计算、作图),得出分析测定结果。对实验中出现的问题进行讨论,提出自己的见解,对实验提出改进方案。认真查阅资料,完成思考题。

三、实验报告的撰写要求和成绩评定

撰写实验报告是实验的延续和提高,学生不能只会照着现成的实验步骤操作,应该通过实验的总结,从中发现问题,并分析问题的原因,提出解决问题的办法,从而加深对知识的理解,还可以写出自己的体会和建议,帮助教师不断改进教学方法,提高仪器分析实验教学质量。

实验报告的书写应字迹端正、整齐清洁、内容完整。实验报告应包括实验名称、日期、实验目的、方法原理、所用仪器型号、试剂浓度、实验条件、操作步骤、实验数据、实验现象、实验数据处理、实验结果讨论和回答实验教材中提出的问题等。好的实验结果可以体现良好的实验能力和细致的实验作风,但实验现象和结果出现异常,通过认真分析,查找原因,提出改进措施,同样可以达到实验的目的。

科学地评价学生的实验成绩可以提高学生实验的积极性,激发学生的学习热情。仪器分析实验成绩包括实验预习、实验操作、实验数据记录、实验结果处理和实验报告等。重点是学生的实验操作能力、发现问题和解决问题能力以及获取和运用知识能力。因此,在实验过程中,积极动手、主动思考、实验后进行深入分析和总结是获得好的实验成绩的关键。

第二章 发射光谱分析法

第一节 基本原理

一、发射光谱的基本原理

原子或离子受热能、电能或光能作用时,外层电子得到一定能量,由低能级 E_1 跃迁到高能级 E_2 。这时原子(离子)处于激发态。给予原子(离子)的能量 $E = E_2 - E_1$,称为激发能,其单位以电子伏特(eV)表示。处于激发态的原子中电子是不稳定的,它只能在高能级轨道停留约 10^{-8} s,然后自发跃迁到低能级轨道。其能量以光的形式发射出来,形成一条谱线,其波长为

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} \quad (2-1)$$

式中, c 是光速, $3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; h 是普朗克常量, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; E_1 是低能级的电子能量,eV; E_2 是高能级的电子能量,eV。

处于高能级的电子也可经过几个中间能级跃迁回到原能级,这时可产生几种不同波长的光,在光谱中形成几条谱线。一种元素可以产生不同波长的谱线,它们组成该元素的原子光谱。由于不同元素的电子结构不同,因而其原子光谱也不同,具有明显的特征。例如,钾元素的原子光谱中有波长为 766.49 nm 的强度很高的谱线,钠元素在 588.99 nm 和 589.59 nm 处有两条强度很高的谱线,这些谱线的出现表征了试样中有该元素的存在。然而,人们观察到各元素的所有光谱线并不是在任何条件下都同时出现,当然理论上也可计算它们的跃迁概率。例如,镉在某条件下,当其含量为 1%(质量分数,下同)时,有 14 条谱线出现;含量为 0.1%时,有 10 条谱线;含量为 0.01%时,有 7 条谱线;含量为 0.001%时,仅有 2 条谱线出现,它们的波长分别为 226.50 nm 和 228.80 nm,这两条谱线称为镉的最后线,又称灵敏线。根据它们即可进行定性分析,判断试样中是否有该元素的存在。这些元素含量很低但仍然出现的光谱线一般是共振线,或激发电势最低的谱线,这样的谱线跃迁概率是最大的。当然也有跃迁概率较大但不是共振线的。元素的灵敏线在许多光谱分析书籍和手册中均可查到。

光谱定量分析的基础是光谱线强度和元素浓度的关系,通常利用罗马金和赛伯提出的经验公式:

$$I = Ac^b \quad (2-2)$$

式中, b 是自吸收系数; I 是谱线强度; c 是元素含量; A 是发射系数。

发射系数 A 与试样的蒸发、激发和发射的整个过程有关,与光谱类型、工作条件、试样组分、元素化合物形态以及谱线的自吸收现象也有关,由激发电势及元素在光源中的浓度等因素决定。元素含量很低时,谱线自吸收很小,这时 $b=1$; 元素含量较高时,谱线自吸收较大,这时 $b<1$ 。 $I=Ac^b$ 校正曲线只有当 $b=1$ 时才是直线, $b<1$ 时是曲线。当用式(2-2)的对数形式时,只要 b 是常数,就可得到线性的工作曲线。在经典光源中用电弧光源时自吸收比较显著,一般用对数形式绘制校正曲线。而在等离子体光源中,在很宽的浓度范围内 $b=1$,故用其非对数形式绘制校正曲线仍可获得良好的线性关系。

二、经典光谱电光源的工作原理

光源的作用主要是提供试样蒸发和激发所需要的能量,使其产生光谱。光谱分析要求光源提供足够的能量,以获得良好的灵敏度。其次,稳定性和重现性也是十分重要的。长期以来,发射光谱一直使用电弧电源和火花电源。

1. 直流电弧电源

直流电弧发生器的原理如图 2-1 所示。直流电源 E 由全波整流器供给,电压为 220~380 V,电流为 5~30 A,镇流电阻 R 用于稳定和调节电弧电流的大小;可变电感 L 用于降低电流的波动;分析间隙 G 由两个电极组成,其中一个电极装有试样。

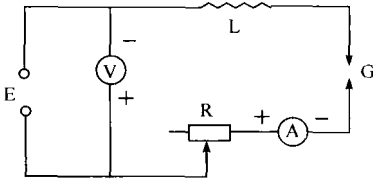


图 2-1 直流电弧发生器
R-镇流电阻;L-可变电感;G-分析间隙

电弧的点燃方式有高频引弧法和接触引弧法两种。其作用原理是电极间隙气体电离形成导体,将气体加热而形成电弧放电。在用碳作电极的情况下,电弧弧柱温度可达

4000~7000 K,可将试样充分蒸发并激发发光。

直流电弧光源的特点是电极的温度高,有利于难熔化合物的蒸发,分析的绝对灵敏度很高,适合痕量元素的定性分析和半定量分析。其缺点是电弧放电的稳定性差,分析重现性不好。

2. 高压火花电源

高压火花电源的原理如图 2-2 所示。升压变压器 B 把 220 V 的电流升高到 10~25 kV,同时向可变电容 C 充电。当 C 上电压达到辅助间隙 G' 的击穿电压时, G' 间隙的空气被电离而导电,此时, C 通过 G' 及电感 L 向电阻 R 放电,在 R 上形成电压降,把分析间隙 G 击穿形成 $C-G'-G-L$ 放电回路,回路的振荡周期 $T=2\pi CL$,通常此周期为 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ s。