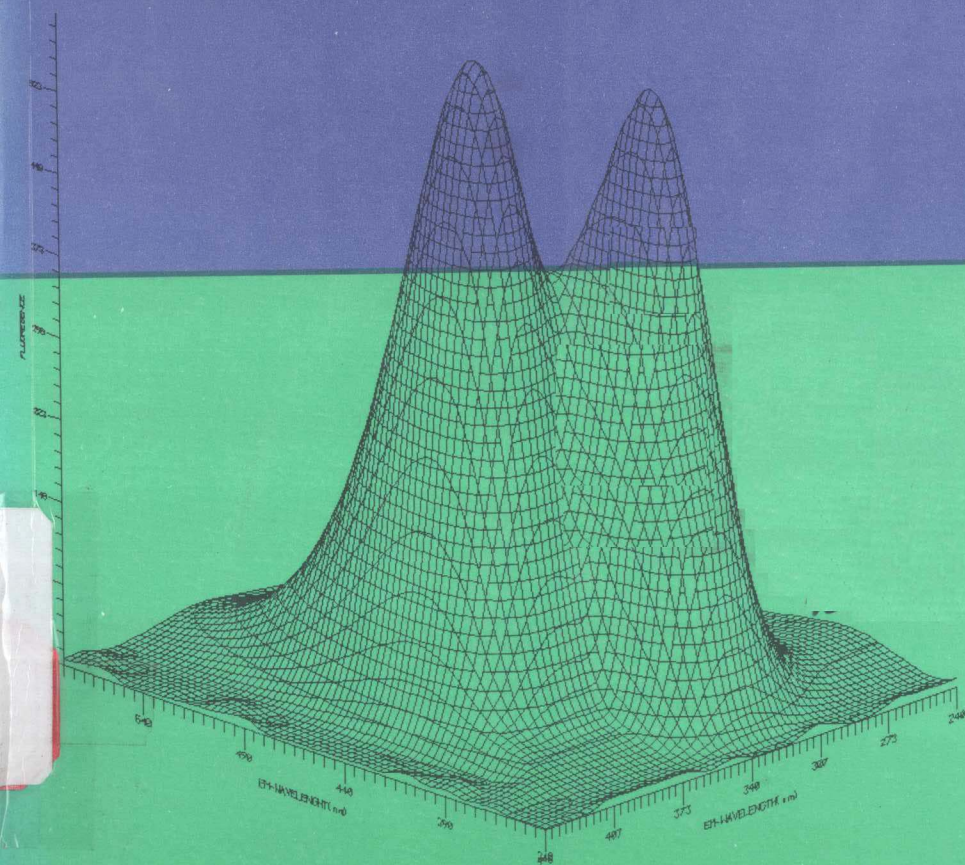


仪器分析 实验

杨孙楷 苏循荣 林竹光 编著



厦门大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/杨孙楷,苏循荣,林竹光编著. —厦门:厦门大学出版社,1996.1(2001.1重印)

ISBN 7-5615-1048-9

I. 仪… II. ①杨…②苏…③林… III. ①仪器分析-实验
IV. O657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 75061 号

厦门大学出版社出版发行

(地址:厦门大学 邮编:361005)

<http://www.xmupress.com>

[xmup @ public. xm. fj. cn](mailto:xmup@public.xm.fj.cn)

三明地质印刷厂印刷

(地址:三明市富兴路 15 号 邮编:365001)

1996 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月第 2 次印刷

开本:850×1168 1/32 印张:16.5

字数:410 千字 印数:2 001-3 000 册

定价:20.00 元

如有印装质量问题请与承印厂调换

前 言

仪器分析理论课和实验课是化学系的基础课程之一,是一门实践性很强的课程。

通过仪器分析实验课教学,不仅要训练学生正确地掌握仪器分析的基础知识、基本操作和基本技能,而且要培养学生实事求是的科学作风、严谨的科学态度和有条不紊的科学习惯,更重要的是要培养学生分析问题和解决问题的能力。

本书是在厦门大学化学系分析化学教研室仪器分析教学组全体成员的共同努力下,在经过多年教学实践不断修改和补充的“仪器分析实验”讲义基础上,参照国家教委 1992 年颁布的“高等学校化学专业基本培养规格和教学基本要求”,并考虑到本校的具体情况和人才培养基地建设的需要,经补充和整理编写而成。

编写本书的指导思想是:把仪器分析的理论教学和实验教学有机地结合起来,使理论知识通过实验得到进一步的巩固和加深;实验内容既有验证实验又有方法研究、既有无机分析又有有机分析、既有成分分析又有结构分析,并尽量采用实际样品进行试验;同时适当地提高了所用仪器的档次,以利于学生开阔眼界和了解仪器分析的新进展。

本书包括十六章五十四个实验内容。内容涉及:分子光谱,包括紫外—可见分光光度法、红外吸收光谱法和分子荧光光谱法;原

子光谱,包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法和原子荧光光谱法;色谱法,包括气相色谱法、高效液相色谱法和色谱-质谱联用分析法;电化学分析法,包括电导法、电位分析法、电解分析法和库仑分析法、伏安法和极谱法;其它还有热分析法、X射线衍射法、核磁共振波谱法和计算机程序的设计与编写等。每章的理论部分和仪器部分都扼要地介绍了每种方法的基本原理和仪器的使用方法及注意事项。每个实验还扼要地阐述了该实验的方法原理,并提出了实验中要思考的问题。

参加本书整理和编写工作的有:苏循荣(第二、五章)、林竹光(第六、十、十六章)、蔡维平(第四、七章)、郭祥群(第一、三章)、李小波(第八、九章)、詹梦雄(第十三章)、于新生(第十四章)、阮源萍(第十一章)、庄峙厦(第十二章)、黄泰山(第十五章)、王小茹(第五章原子荧光部分)。全书最后由苏循荣、林竹光、杨孙楷审阅定稿。

李开琼、陈志扬等参加了部分实验工作,参加部分实验编写工作的有:谢国烈(第五章)、陈声培(第九章)。分析化学教研室的许多教师曾先后参加本实验课的教学,对教材建设作出了有益的贡献。王尊本教授仔细审阅了部分章节并提出宝贵的意见。林竹光、梁权胜、李小波、陈志杨等用计算机整理和绘制了书中所有的插图。

本书适用于化学、化工、生物化学、海洋化学和环境化学等专业学生的实验课教学,也可作为研究生和化学工作者的参考书。

由于编者水平有限,书中错误和不妥之处,恳望读者不吝指正。

编 者

1994 年秋

目 录

仪器分析实验的基本要求	1
第一章 紫外—可见分光光度法	3
1.1 基本原理	3
1.2 紫外—可见分光光度计	6
1.3 实验部分	20
实验一 烟酰胺注射液中烟酰胺含量的分光光度法测定	20
实验二 铬和钴混合液分光光度法的同时测定	23
实验三 分光光度法测定酸碱指示剂的离解常数及酸度分布曲线	27
实验四 苯酰丙酮的紫外吸收光谱及电子跃迁	31
实验五 连续变化分光光度法测定配合物组成及其稳定常数	36
实验六 分光光度法测定铁的实验条件研究及碳酸岩中铁含量的测定	39
第二章 红外吸收光谱法	46
2.1 基本原理	46
2.2 红外分光光度计	48
2.3 实验部分	59
实验七 红外吸收光谱法测定固体有机化合物的结构	59
实验八 红外吸收光谱法测定液体有机化合物的结构	61
实验九 酮类的红外吸收光谱分析	63
第三章 分子荧光分析法	66

3.1 基本原理	66
3.2 荧光分光光度计	69
3.3 实验部分	78
实验十 荧光分析法测定维生素 B ₆ 注射液维生素 B ₆ 的含量	78
实验十一 荧光分析法测定海水中的痕量可溶性铝	81
第四章 原子发射光谱法	85
4.1 基本原理	85
4.2 原子发射光谱分析的仪器	86
4.3 实验部分	102
实验十二 固体化学试剂中杂质元素的光谱定性分析	102
实验十三 硅酸岩中铜、锡和铅等元素的光谱半定量分析	107
实验十四 光谱感光板乳剂特性曲线的绘制	110
实验十五 铝合金(L ₆)中杂质元素的光谱定量分析	115
实验十六 电感耦合等离子体光谱法同时测定污水中微量元素铜、铁、锰、铬和镁的含量	119
第五章 原子吸收与原子荧光光谱法	124
5.1 原子吸收光谱法	124
5.2 原子荧光光谱法	140
5.3 实验部分	151
实验十七 火焰原子吸收分析最佳实验条件的选择	151
实验十八 火焰原子吸收光谱法测定自来水中镁的含量	155
实验十九 无焰原子吸收光谱法测定自来水中镉的含量	157
实验二十 无焰原子吸收光谱法测定化妆品中铅和镉的含量	159
实验二十一 冷原子荧光法测定废水中汞的含量	162
实验二十二 电感耦合等离子体原子荧光光谱法同时测定水中铜、铅、锌和镉的含量	165

第六章 电导分析法	169
6.1 基本原理	169
6.2 电导的测量原理及其仪器	172
6.3 实验部分	178
实验二十三 各种水的电导率测定	178
实验二十四 电导法测定一元弱酸和弱碱的电离常数	180
第七章 电位分析法	183
7.1 基本原理	183
7.2 电极	190
7.3 测量仪器	197
7.4 实验部分	204
实验二十五 离子选择电极法测定水中氟的含量	204
实验二十六 自动电位(pH)滴定法测定混合碱中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的含量	208
实验二十七 氢氟酸离解常数的测定	211
实验二十八 电位法测定铜(Ⅰ)—磺基水杨酸配合物的稳定常数	215
第八章 电解分析法和库仑分析法	222
8.1 基本原理	222
8.2 HDK—1 型恒电流库仑仪	229
8.3 实验部分	232
实验二十九 恒电流电解分析法测定纯铜样品中铜的含量	232
实验三十 恒电流库仑滴定法测定亚砷酸盐	235
实验三十一 恒电流库仑滴定法测定水中硼的含量	237
第九章 伏安法和极谱法	241
9.1 基本原理	241
9.2 仪器及使用方法	258
9.3 实验部分	272

实验三十二	铜铁试剂在极谱配合吸附波中的应用	272
实验三十三	单扫描示波极谱法测定微量磷酸盐	275
实验三十四	交流示波极谱滴定法连续滴定镉和锌	277
实验三十五	汞膜电极快速极谱法测定镉和锌	280
实验三十六	阳极溶出伏安法测定镉	283
实验三十七	旋转圆盘电极快速测定镀液中氯离子的含量	286
第十章	气相色谱法	290
10.1	基本原理	290
10.2	气相色谱仪	294
10.3	实验部分	309
实验三十八	气液色谱填充柱的制备	309
实验三十九	色谱填充柱分离条件选择指标的检测与载气最佳线速度的选择	312
实验四十	热导池检测器灵敏度和检测限的测定	316
实验四十一	氢焰离子化检测器灵敏度和检测限的测定	319
实验四十二	归一化法测定混合芳烃中各组份的百分含量	321
实验四十三	内标法测定水中乙醛和丙烯腈的含量	324
第十一章	高效液相色谱法	328
11.1	基本原理	328
11.2	高效液相色谱仪	332
11.3	实验部分	345
实验四十四	容量因子和理论塔板高度的测定	345
实验四十五	反相高效液相色谱法分离测定混合芳烃	349
第十二章	色谱—质谱联用分析法	353
12.1	基本原理	353
12.2	气相色谱—质谱联用仪	357
12.3	实验部分	363
实验四十六	气相色谱—质谱联用法测定混合多环芳烃	363

第十三章 热分析法	369
13.1 基本原理	369
13.2 示差精密热天平	378
13.3 实验部分	384
实验四十七 热重法和差热分析法测定 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的脱水过程与 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解	384
实验四十八 热重法测定草酸钙与草酸镁混合物中钙和镁的含量	388
第十四章 核磁共振波谱法	393
14.1 基本原理	393
14.2 核磁共振波谱仪	404
14.3 实验部分	418
实验四十九 核磁共振波谱法测定化合物的分子结构	418
第十五章 X 射线衍射法	422
15.1 X 射线衍射法基本原理	422
15.2 X 射线衍射装置	434
15.3 实验部分	441
实验五十 X 射线粉末衍射法	441
第十六章 计算机及程序的设计与编写	447
16.1 概述	447
16.2 程序的设计与编写	448
实验五十一 一元线性回归分析法及程序的设计与编写	448
实验五十二 电位滴定曲线微机处理程序的设计与编写	453
实验五十三 多元酸、碱离子平衡对数图解法程序的设计与编写	457
实验五十四 三维科技绘图软件的使用	461
附录	466

仪器分析实验的基本要求

仪器分析作为现代的分析测试手段,已广泛应用于科研和工农业生产的各个部门。它为许多领域提供大量的物质组成、含量、结构和物理化学有关参数的测定方法。因此,仪器分析实验已成为高等学校有关专业的重要实验课之一。通过仪器分析实验,能使學生加深理解仪器分析的基本原理,了解所用仪器的构造和性能,掌握基本操作技能。同时,学习在实验过程中认真观察实验现象、准确记录数据和掌握的处理方法,并能正确地表达实验结果,做好报告。这些方面都是每位化学工作者应具备的基本技能。为了保证实验的正常进行和达到预期的目的与要求,特规定下列仪器分析实验的规章制度,每位同学都应严格遵守执行。

1. 实验前应准备一本专用的预习记录本,认真做好预习报告,其内容包括:实验名称、目的要求、基本原理、简要的实验步骤、设计好记录数据的表格和实验注意事项等,做到对该实验内容心中有数。

由于实验室的仪器设备台数有限,无法使实验内容与课堂讲授内容同步进行,只能采用轮转的方式做实验,所以更要进行实验前的预习,一定要做到对所做的实验内容有清晰的了解,安排周到,以取得预期的实验效果。

2. 实验过程中应保持肃静,遵守操作规程,认真操作,细心观察实验现象,及时做好记录,积极进行思考。不得随意更改操作规程,以防发生事故。

3. 进入实验室前应认真阅读实验室有关规章制度并严格遵守。应保持实验室的整洁,尤其是随时保持实验台面的干净、整齐。废纸等杂物应丢入废物缸。应注意节约使用试剂、蒸馏水、自来水、电等。

4. 实验的条件、现象和数据记录应及时、如实地反映实验情况。所有现象及数据都应准确地记录在预习本上,不能使用单页纸张记录或记录在书本上。应养成实事求是的科学态度,不凭主观意愿取舍或涂改实验数据。

5. 爱护仪器和实验室的一切设备。对不熟悉的仪器设备,应先仔细阅读有关资料,了解其使用方法。不可随意动手拨弄电器设备的开关和旋钮,以免损坏仪器。凡破损玻璃器皿或损坏仪器设备,应及时报告指导教师并进行登记。指导教师应及时补齐玻璃器皿或请有关技术人员及时修理。

6. 实验完成后,应及时写出报告。写好实验报告是整个实验的一个重要环节。实验报告内容一般包括如下几个方面:实验名称、日期;实验者及合作者;实验目的要求;简要的实验原理;实验所用仪器名称及型号;实验所用试剂及浓度;主要实验参数;数据记录表格及结果处理;计算公式;实验现象、问题的讨论。

7. 对实验结果的分析和讨论是实验报告的重要组成部分。其内容虽无固定的模式和要求,但它涉及面很广,如对实验基本原理的理解;做好实验的关键及自己的心得体会;实验现象的解释及误差来源的分析;对实验内容等提出改进意见等。可根据实际情况,选择几项进行讨论,不必面面俱到。

8. 实验结束后,值日生应认真打扫、清理实验室;关好门、窗、水、电;填好值日记录本,请指导教师检查后才可离开实验室。

本书实验中所用试剂,凡无特殊注明者,均指分析纯试剂;所用的水均为二次去离子水。

第一章 紫外—可见分光光度法

紫外—可见分光光度法(ultraviolet and visible spectrophotometry, 简称 UV—VIS)是建立于物质的分子与光子相互作用过程中所产生的吸收光谱基础上的一种光学仪器分析方法。紫外—可见分光光度法方法简单、灵敏度高、准确度高,通常使用的仪器价格也便宜,是目前使用较广泛的定量分析方法之一。

1.1 基本原理

一、吸收光谱的产生

分子中的电子,总是处于某种运动状态,具有一定的能量,属于一定的能级。当具有一定能量的光子作用于物质的分子时,处于基态的电子吸收了光子的能量,从低能态跃迁至高能态。跃迁前后两个能级的能量差(ΔE)与光子波长(λ)或频率(ν)之间的关系满足普朗克公式,即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda \quad (1.1)$$

紫外—可见吸收光谱是由于分子的价电子跃迁所致。每种电子能级的跃迁伴随着若干振动和转动能级的跃迁,使分子光谱呈现宽带吸收。

有机化合物的吸收带主要由 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 及电荷转移跃迁所产生。无机化合物的吸收带主要由电荷转移和配

位场跃迁(即 $d \rightarrow d^*$ 和 $f \rightarrow f^*$ 跃迁)产生。激发不同类型的电子跃迁所需光子的能量不同,因而吸收光的波长范围也不同。从图 1.1 可大致了解紫外-可见光谱区不同类型电子能级跃迁吸收光谱波长及相应的吸收强度分布。

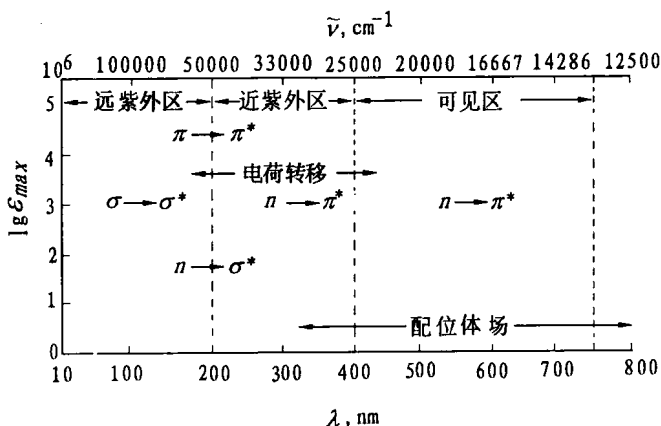


图 1.1 常见紫外-可见吸收光谱的位置与强度分布

二、吸收光谱与分子结构

紫外-可见吸收光谱与物质的分子结构以及所处的环境密切相关。

饱和烃类分子中只含有 σ 键,只产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,最大吸收波长 λ_{max} 一般小于 150 nm。此类化合物的氢原子被 O、N、S 和 X 等含有 n 电子的原子取代后,可产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, λ_{max} 发生红移。不饱和烃及共轭烯烃含有 σ 键和 π 键,可产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 等跃迁。羰基化合物除了含有 σ 键和 π 键外,还有非成键 n 电子,通常呈现出三个吸收带,分别由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所致。分子中若有共轭 π 键存在,将使吸收峰红移且强度增大。不同性质取代基的引入,可引起光谱红移或蓝移。常见发色团的紫外吸收光谱和助色

团在饱和化合物中的吸收峰见附录一、二。

配合物 $d \rightarrow d^*$ 跃迁吸收光谱则与中心离子的主量子数、价态及配位体的性质密切相关。

分子所处的环境,如溶剂、温度等也对吸收光谱有影响。 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带随溶剂极性增大出现蓝移,而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带则随溶剂极性增大发生红移。温度升高会使吸收光谱的精细结构消失。紫外吸收光谱测量中一些溶剂的使用波长见附录三。

总之,在特定的实验条件下,分子的结构是确定分子紫外一可见吸收光谱的本质所在。不同的物质,具有不同的分子结构,在与光子作用过程中所表现出来的紫外一可见吸收光谱便具有不同的特征。因此,有机化合物的紫外一可见吸收光谱常被用作结构分析的依据之一。

三、光吸收定律

物质的分子对光的吸收,在一定的实验条件下遵循朗伯—比尔定律,即当一定波长的光通过某物质的溶液时,入射光强度 I_0 与透射光强度 I_t 之比的对数与该物质的浓度及液层厚度成正比。其数学表达式为:

$$A = \lg(I_0/I_t) = \epsilon b C \quad (1.2)$$

式中, A 为吸光度; b 为液层厚度,单位为 cm ; C 为被测物浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ϵ 称摩尔吸光系数。当被测物浓度单位是 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, ϵ 就以 a 表示,称吸光系数。此时:

$$A = abc \quad (1.3)$$

摩尔吸光系数 ϵ 在特定波长和溶剂情况下,是吸光分子(或离子)的一个特征常数,可作定性分析的参数。

朗伯—比尔定律是紫外一可见分光光度法定量分析的依据。在确定的实验条件下,吸光度正比于被测物的浓度。

1.2 紫外—可见分光光度计

紫外—可见分光光度法所使用的仪器称为紫外—可见分光光度计。分光光度计主要由光源、单色器、吸收池、检测系统及信号显示系统五个部分组成(图 1.2)。

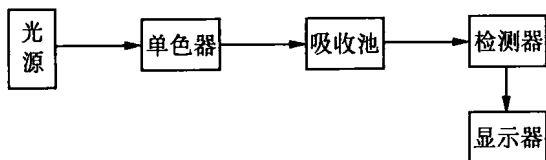


图 1.2 分光光度计方框图

紫外—可见分光光度计,按其光学系统可分为单波长单光束(国产 721 型、751 型、752C 型、Beckman DU—8B 型),单波长双光束(国产 WFZ—25 型、Hitachi UV—240 型、Shimadzu UV—240 型)和双波长(UV—300 型)分光光度计。

下面以国产 752C 型、WFZ—25 型和 Shimadzu UV—240 型仪器为例,介绍常见紫外—可见分光光度计的结构、性能及使用方法。

一、752C 型紫外—可见分光光度计

1. 工作原理

752C 型紫外—可见分光光度计采用单光束自准式光路,色散元件为衍射光栅,光学系统如图 1.3 所示。

由光源发出的连续光辐射,经滤光片和球面聚光镜至单色器入射狭缝处聚焦成象,光束通过入射狭缝,经平面反射镜到准直镜,产生的平行光射至光栅,在光栅上色散后,又经准直镜聚焦在出射狭缝上成一连续光谱,由出射狭缝射出一定光谱通带的单色

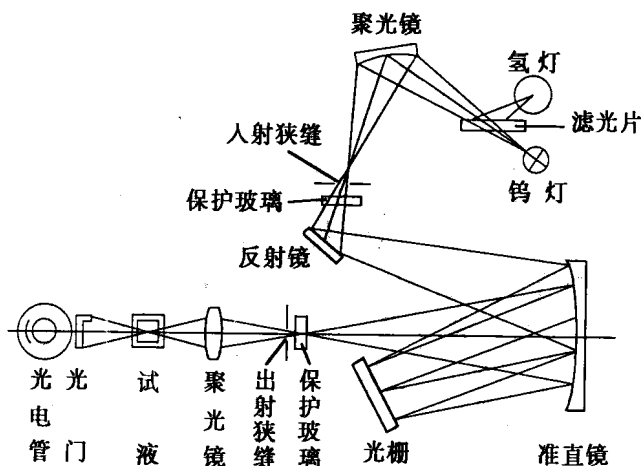


图 1.3 光学系统图

光,经凸面聚光镜聚焦通过吸收池再照射到光电管上。

测试时,先将参比液置于光路,调整“100”旋钮,使透光率为100%,然后移动吸收池架,使同一单色光通过被测样品试液后照射到光电管上。如果被测的样品试液有吸收现象,则光强度会发生变化(减少)。此时,由于放大器的作用,其光强度的变化情况通过单片计算机由6位数字显示器显示出来,可以直接读出透光率 T 、吸光度 A 或浓度 C 。

2. 使用方法

752C 型紫外—可见分光光度计外型如图 1.4。

(1)将“灵敏度”旋钮调至“1”档(放大倍率最小)。

(2)按“电源”按钮,按钮内2只指示灯亮,钨灯点亮,按“氢灯”电源按钮,按钮内左侧指示灯亮,氢灯电源接通,再按“氢灯触发”按钮,按钮内右侧指示灯亮,氢灯点亮,仪器预热 30 min。

[注:仪器背部有一只钨灯开关,如不需要用钨灯时可将它关闭。]

(3)“选择”旋钮置于“0~100%”档。

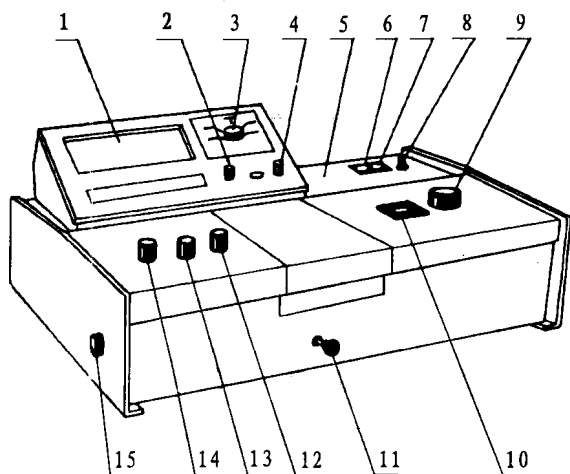


图 1.4 仪器外型图

- | | | |
|-----------|-----------|-----------------|
| 1. 数字显示器 | 6. 电源按钮 | 11. 试样室拉手 |
| 2. 浓度设定按钮 | 7. 氢灯电源按钮 | 12. 100% T 旋钮 |
| 3. 选择旋钮 | 8. 氢灯触发按钮 | 13. 0% T 旋钮 |
| 4. 浓度设定旋钮 | 9. 波长手轮 | 14. 灵敏度旋钮 |
| 5. 光源室 | 10. 波长刻度窗 | 15. 干燥室 |

(4) 打开试样室盖(光门自动关闭), 调“0”旋钮, 使数字显示为“0.000”。

(5) 调节“波长手轮”于所需测量的波长。

(6) 将装有参比液和试液的吸收池置于试样室内的吸收池架中。

〔注: 波长在 360 nm 以下时, 必须用石英吸收池。〕

(7) 盖上试样室盖, 将参比液吸收池置于光路, 调节“100”旋钮, 使数字显示“100.0”。如果显示不到 100.0, 可适当增加灵敏度