

中国科学技术大学
化学实验系列教材

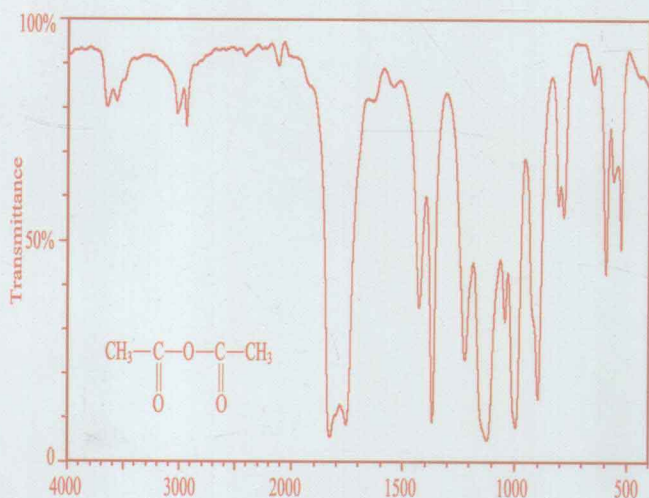
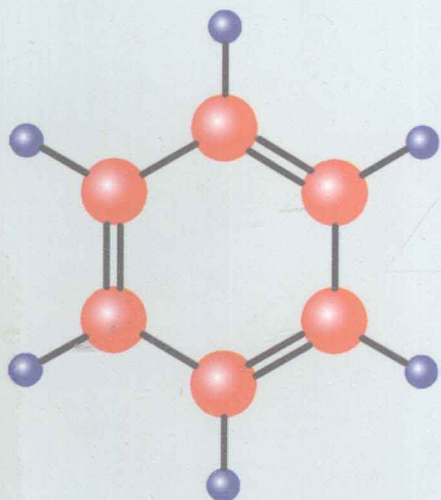
YIQI FENXI

SHIYAN

仪器分析实验

中国科学技术大学化学与材料科学学院实验中心 编著

中国科学技术大学出版社



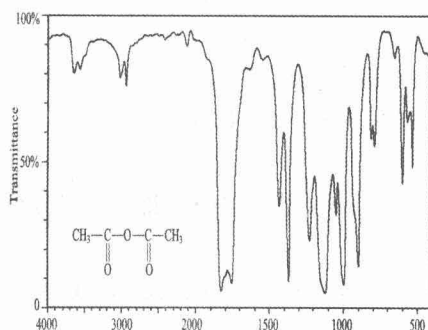
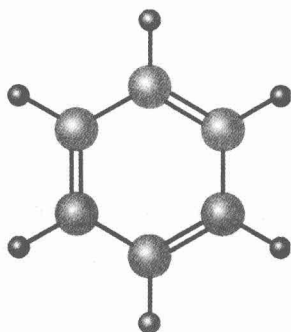
中国科学技术大学
化学实验系列教材

YIQI FENXI

SHIYAN

仪器分析实验

中国科学技术大学化学与材料科学学院实验中心 编著



中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书是在总结长期实验教学实践的基础上,参考近年来出版的国内外仪器分析实验教材并结合部分老师的科研成果编写而成的,旨在加强对学生的动手能力、分析问题和解决实际问题能力的培养。

全书分为基本原理和实验两大部分。基本原理部分涵盖原子发射光谱法、原子吸收与原子荧光光谱法、紫外-可见吸收光谱法、分子荧光光谱法、红外光谱法、激光拉曼光谱法、X射线衍射分析法、核磁共振波谱法、质谱分析法、气相色谱法、液相色谱法、离子色谱法、电位分析法、电解与库仑分析法、极谱与伏安分析法、热分析法、联用技术、实验数据的处理方法等内容。实验部分包含36个基础实验、24个综合实验和31个设计实验题目。

本书可作为高等院校化学及相关专业本科生的仪器分析实验教材,亦可供相关科研工作者、技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/中国科学技术大学化学与材料科学学院实验中心编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2011.10

(中国科学技术大学化学实验系列教材)

ISBN 978-7-312-02910-3

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

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第182594号

出版 中国科学技术大学出版社

地址:安徽省合肥市金寨路96号,230026

网址:<http://press.ustc.edu.cn>

印刷 中国科学技术大学印刷厂

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 787 mm×1092 mm 1/16

印张 21.75

字数 528千

版次 2011年10月第1版

印次 2011年10月第1次印刷

定价 38.00元

前 言

仪器分析发展至今,形成了以光分析、电化学分析、色谱分析及波谱分析为支柱的现代仪器分析,其内涵和外延非常丰富,已成为研究各种化学理论及解决工农业生产、材料、环境、医学等领域中许多实际问题不可缺少的手段。鉴于仪器分析的重要性,仪器分析课程已被列为化学、应用化学及相关专业的必修基础课之一。从20世纪80年代初开始,中国科学技术大学就为化学系本科生开设了仪器分析课程,为配合理论课教学,根据当时的设备条件编写了实验讲义,同时开设了仪器分析实验。随着教学条件的不断改善,新仪器、新设备的不断加入,1985年重新编写了实验讲义。仪器分析实验作为一门实践类课程,对学生加深理解仪器分析原理,掌握仪器操作与应用,提高动手能力及综合素质都是非常重要的。1996年起,中国科学技术大学将仪器分析实验作为整个化学学院本科生的必修课单独开设。随着教学经验的积累及教学内容、方式、方法的不断改进,仪器分析实验讲义又进行了多次修改与补充。这本《仪器分析实验》就是在原实验讲义的基础上,经过进一步的扩充、完善而成的。为了适应单独开课的需要,便于学生学习,在本书的第一部分简要介绍了各种仪器分析方法的基本原理、仪器结构、实验技术等。实验集中编写在第二部分,分为基础实验、综合实验和开放设计性实验题目三个层次。

本书第一部分的基本原理内容共18章,第1章和第18章由宛寿康编写,第2章由冷五二编写,第3章由李维维编写,第4章由李维维和罗如莉联合编写,第5、6章和第17章由胡万群编写,第7章由张万群编写,第8章由柯玉萍编写,第9章由邵伟和李维维联合编写,第10章由邵伟编写,第11、12章由盛翔编写,第13~15章由张汉昌编写,第16章由杨凯平编写,胡万群撰写了绪论部分。第二部分中的各实验分别由以上相关老师编写。全书由张汉昌统稿。

参加本书编写的主要是目前在仪器分析实验室工作的教学人员,该书从实验讲义到出版经历了很长时间,过去有许多老师参加过仪器分析实验的教学和实验讲义的编写工作,由于退休或去其他单位工作等原因现在已不在此工作,本书也凝聚着他(她)们的心血和汗水。理化分析中心的庞文民、王雨松及余华明老师也对本书一些章节和实验内容的编写给予了真诚的指导与帮助,在此表示感谢。

由于编者学识水平有限,书中存在错漏之处在所难免,敬请专家、读者批评指正。

编 者
2011年8月

目 次

前言	(I)
绪论	(1)
0.1 仪器分析的地位和作用	(1)
0.2 仪器分析实验的重要性和内容安排	(2)
0.3 仪器分析实验的基本要求	(2)
参考文献	(3)
第一部分 基本原理	
第 1 章 原子发射光谱法	(7)
1.1 方法原理	(8)
1.2 仪器结构与原理	(9)
1.3 实验技术	(21)
参考文献	(22)
第 2 章 原子吸收与原子荧光光谱法	(23)
2.1 方法原理	(23)
2.2 仪器结构与原理	(24)
2.3 实验技术	(27)
参考文献	(28)
第 3 章 紫外-可见分光光度法	(29)
3.1 方法原理	(29)
3.2 仪器构造和原理	(32)
3.3 实验技术	(33)
3.4 特点和应用	(35)
参考文献	(35)
第 4 章 分子荧光光谱法	(36)
4.1 基本原理	(36)
4.2 仪器结构与原理	(38)
4.3 实验技术	(40)
4.4 特点与应用	(41)
参考文献	(42)

第 5 章 红外光谱法	(43)
5.1 方法原理	(43)
5.2 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR 仪)	(45)
5.3 样品制备技术	(46)
5.4 特殊测试技术	(47)
5.5 谱图解析	(50)
参考文献.....	(52)
第 6 章 激光拉曼光谱法	(53)
6.1 方法原理	(53)
6.2 仪器结构	(54)
6.3 拉曼光谱法的应用和实验技术	(55)
参考文献.....	(56)
第 7 章 X 射线衍射分析法	(57)
7.1 晶体的基本概念	(57)
7.2 X 射线与晶体	(59)
7.3 X 射线衍射仪的基本结构	(64)
7.4 X 射线衍射的应用	(69)
参考文献.....	(70)
第 8 章 核磁共振波谱法	(71)
8.1 方法原理	(71)
8.2 仪器结构与原理	(75)
8.3 实验技术	(77)
8.4 特点和应用	(83)
参考文献.....	(89)
第 9 章 质谱分析法	(91)
9.1 方法原理	(91)
9.2 仪器结构与原理	(92)
9.3 实验技术	(95)
9.4 特点及应用	(96)
参考文献.....	(97)
第 10 章 气相色谱法	(98)
10.1 方法原理.....	(98)
10.2 仪器结构与原理.....	(100)
10.3 实验技术.....	(104)

10.4 特点与应用·····	(105)
参考文献·····	(108)
第 11 章 高效液相色谱法 ·····	(109)
11.1 方法原理·····	(109)
11.2 仪器结构与原理·····	(111)
11.3 实验技术·····	(114)
参考文献·····	(117)
第 12 章 离子色谱法 ·····	(118)
12.1 离子色谱的分离方式和抑制器·····	(119)
12.2 离子色谱系统·····	(121)
12.3 离子色谱的特点·····	(122)
参考文献·····	(122)
第 13 章 电位分析法 ·····	(123)
13.1 方法原理·····	(123)
13.2 仪器结构和原理·····	(128)
13.3 实验技术·····	(129)
参考文献·····	(130)
第 14 章 电解与库仑分析法 ·····	(132)
14.1 方法原理·····	(132)
14.2 仪器结构与原理·····	(135)
14.3 实验技术·····	(136)
参考文献·····	(137)
第 15 章 极谱法和伏安法 ·····	(138)
15.1 原理与方法·····	(138)
15.2 仪器结构与原理·····	(150)
15.3 实验技术·····	(152)
参考文献·····	(153)
第 16 章 热分析 ·····	(154)
16.1 方法原理·····	(155)
16.2 仪器结构与原理·····	(158)
16.3 实验技术·····	(159)
参考文献·····	(169)
第 17 章 联用技术 ·····	(170)
17.1 气相色谱-质谱联用 ·····	(170)

17.2 液相色谱-质谱联用	(172)
17.3 气相色谱-傅里叶变换红外光谱联用	(175)
17.4 液相色谱-红外光谱联用(LC/FTIR)	(177)
17.5 液相色谱/质谱-红外光谱联用(LC/MS/FTIR)	(177)
参考文献	(177)
第 18 章 实验数据的处理方法	(179)
18.1 概述	(179)
18.2 可疑值的检验	(183)
18.3 准确度的检验和评定方法	(185)
18.4 实验数据处理基本方法	(187)
18.5 有效数字及其运算规则	(190)
参考文献	(191)

第二部分 实 验

基础实验部分	(195)
实验 1 ICP - AES 法测定不同茶叶水中的微量金属元素	(195)
实验 2 ICP - AES 法测定生活饮用水中若干微量金属元素	(199)
实验 3 火焰原子吸收法测定自来水中钙、镁硬度	(202)
实验 4 石墨炉原子吸收法测定水样中痕量镉	(206)
实验 5 氢化物发生原子荧光法测定水样中痕量砷	(208)
实验 6 有机化合物的紫外吸收光谱鉴定及溶剂效应	(211)
实验 7 紫外-可见分光光度法测定饮料中的苯甲酸钠含量	(212)
实验 8 紫外-可见分光光度法测定番茄中维生素 C 含量	(214)
实验 9 苯环类物质的荧光光谱绘制及苯酚的定量测定	(215)
实验 10 煮沸时间对水中亚硝酸盐含量的影响	(217)
实验 11 有机化合物的红外光谱分析	(219)
实验 12 聚合物的红外光谱分析	(220)
实验 13 苯甲酸的红外光谱测定和理论分析	(222)
实验 14 FTIR 法与奶粉品质分析	(223)
实验 15 X 射线衍射的物相分析	(224)
实验 16 X 射线衍射物质结构分析	(227)
实验 17 根据 ¹ H NMR 推出有机化合物 C ₉ H ₁₀ O ₂ 的分子结构式	(230)
实验 18 利用 ¹³ C NMR 鉴定邻苯二甲酸二乙酯	(232)
实验 19 气相色谱法测定白酒中的杂醇	(235)
实验 20 验证碳数规律	(238)
实验 21 气相色谱法快速测定各种常规气体	(239)

实验 22	内标法定量测定分析纯苯中的甲苯	(241)
实验 23	衍生法定测定小分子氨基酸	(243)
实验 24	气相色谱及气质联用法测定维生素 E 胶囊中的 V_E 含量	(244)
实验 25	高效液相色谱法分析芳香类化合物	(247)
实验 26	外标法测定饮料中的咖啡因含量	(249)
实验 27	自来水中阴离子的分析	(250)
实验 28	啤酒中一价阳离子的定量分析	(252)
实验 29	pH 计的检验和使用	(253)
实验 30	氟离子选择电极测定天然水中氟离子含量	(256)
实验 31	工业碳酸钠生产的母液中 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 含量的连续电位滴定	(258)
实验 32	库仑滴定法测定药片中维生素 C 的含量	(260)
实验 33	废水中铅和锌的线性扫描伏安法连续测定	(262)
实验 34	微分脉冲阳极溶出伏安法测定湖水中的 Mn 含量	(263)
实验 35	循环伏安法观察 $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 及抗坏血酸的电极反应过程	(265)
实验 36	差热与热重分析研究 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的脱水过程	(268)
综合实验部分		(271)
实验 37	电感耦合等离子体发射光谱法测定人发中微量元素	(271)
实验 38	雾相反应蒸气发生原子荧光法测定茶叶中铜、银和锌	(274)
实验 39	电化学氢化物发生原子荧光法测定生物样品中总砷含量	(276)
实验 40	苯环类物质的紫外光谱绘制及定量分析	(280)
实验 41	双波长等吸光度法测定三氯苯酚存在时的苯酚含量	(282)
实验 42	紫外-可见分光光度法测定可口可乐中咖啡因含量	(284)
实验 43	分子荧光光谱法直接测定混合物中各组分含量	(286)
实验 44	同步荧光法同时测定对苯二酚和邻苯二酚	(287)
实验 45	红外光谱现场跟踪乙酰乙酸乙酯的制备过程	(289)
实验 46	三种二甲苯的红外与激光拉曼分析	(290)
实验 47	Cu_2O 纳米(微米)晶的制备与表征	(291)
实验 48	液相色谱-质谱联用法测定人体血浆中的阿奇霉素含量	(293)
实验 49	核磁共振波谱法研究乙酰乙酸乙酯的互变异构现象	(295)
实验 50	重水交换实验	(296)
实验 51	1H - 1H COSY 谱在确定有机化合物结构中的应用	(298)
实验 52	柱温和载气流速对分离效果的影响	(300)
实验 53	外标法测定奶茶中胆固醇的含量	(302)
实验 54	选择离子扫描法测烟草中的某种香料成分	(304)
实验 55	气质联用法推测有机反应副反应机理	(306)
* 实验 56	固相萃取-气质联用法测定蔬果中的有机氯农残	(307)

实验 57	正相 HPLC 分析手性化合物	(309)
实验 58	聚苯胺的电化学法制备及电化学稳定性研究	(310)
实验 59	Ag/AgCl 参比电极与聚苯胺 pH 指示电极的制备及应用	(312)
实验 60	热重法测定草酸盐混合物中的金属离子含量	(314)
设计实验	(317)
附录	(319)
附录 1	ICP-AES 常用谱线及检出限	(319)
附录 2	制备各种高聚物薄膜的常用溶剂	(324)
附录 3	常见有机物和无机物的红外特征吸收谱图	(325)
附录 4	常见有机化合物基团的特征频率及红外、Raman 峰的强度	(332)
附录 5	烯烃和苯环上氢的耦合常数	(334)
附录 6	常用氘代溶剂峰及其所含水峰的化学位移	(335)
附录 7	常见结构的 ¹ H 和 ¹³ C 核的化学位移	(336)
附录 8	极谱半波电位表(25 ℃).....	(337)

绪 论

0.1 仪器分析的地位和作用

仪器分析是分析化学的一个重要组成部分。分析化学是研究物质的化学组成,测定有关成分的含量以及鉴定物质化学结构的科学。生命科学和材料科学的深入研究等都离不开分析化学。

分析化学分为化学分析和仪器分析。化学分析是利用化学反应进行分析的方法,而仪器分析是通过仪器测量物质的物理或物理化学性质来确定物质化学组成的方法。仪器分析法与化学分析法相比具有重现性好,灵敏度高,分析速度快,自动化程度高及试样用量少等特点,近几十年来发展十分迅速,在现代分析化学中仪器分析方法已经居于主导地位。

仪器分析发展至今,形成了以电化学分析、色谱分析、热分析、光分析及波谱分析为支柱的现代仪器分析。仪器分析不再只是提供分析测定的定性与定量结果,还要研究和解释这些数据的内在变化,发现可能隐藏在分析数据中的信息,作出新的解释并找出它的规律性,是多学科交叉与融合的一门综合性学科。它已成为研究各种化学理论和解决实际问题的重要手段,对基础化学、环境化学、生物化学、生命科学及材料化学等学科的发展所起到的促进作用已毋庸置疑,并已从分析化学的专业课程转变为化学、药学、生物、环境及材料等各专业的基础课。熟悉和掌握各种现代化仪器分析的原理和技术对于化学、化工及相关专业的学生已经是必须具备的基本素质。仪器分析的学习不单纯是对各种分析仪器和方法的了解掌握,其中的每种方法都可能涉及化学、生物学、数学、物理学、电子学、自动化及计算机等各方面的知识,学习过程将是一个知识综合运用能力和分析解决问题能力的提高过程。

近些年,随着各种科学技术的发展,分析仪器也在不断发展,相应的仪器分析方法也越来越完善。越来越多的领域需要仪器分析技术,越来越多的问题需要仪器分析来解决,仪器分析在分析领域发挥的作用越来越大,新的仪器分析技术也推动了科学的发展和社会的进步。同时,仪器分析中各种方法的产生与发展过程无不体现出科学研究中的原创性与革新性,这在引导学生认识如何是原始性创新和培养学习者的创新意识方面有着重要意义。因而仪器分析(实验)教材和(实验)教学内容也需要不断调整来适应这种发展变化,从而跟上时代发展的节奏。

0.2 仪器分析实验的重要性和内容安排

仪器分析作为现代的分析测试手段,日益广泛地为许多领域内的科研和生产提供大量的物质组成、结构以及微区内元素的空间分布状态等方面的信息,因而已成为高等学校许多专业的重要课程之一。要学好仪器分析,必须认真做好仪器分析实验。仪器分析实验可以使学生加深理解有关仪器分析的基本原理,并掌握必要的实验基础知识和基本操作技能;同时学习实验数据的处理方法,正确地表达实验结果。这些都是化学工作者及有关科技人员应该具备的条件。实验也有助于对学生进行应有素质的培养,因仪器分析实验是整个仪器分析教学的重要组成部分,实验教学不仅可以加深对仪器分析方法原理的理解,巩固课堂教学的知识,更重要的是要让学生通过实验课程学习,掌握先进的分析技术,培养严格的实事求是的科学作风,提高独立从事科学实验研究以及提出和解决问题的能力。

本书是在多年实验教学过程中,对实验讲义进行不断的修改、扩充,并融合了近年来部分老师的科研成果编写而成的。编写时,为便于学生预习,适应单独开课的需要,在本书的第一部分简要介绍了各种仪器分析方法的原理、仪器结构与实验技术等。第二部分为实验,分为基础实验、综合实验、设计实验。基础实验帮助学生进一步加深对所学理论知识的理解,掌握仪器的操作、实验技术、实验数据处理方法及应用领域等。综合实验一般涉及样品的前处理技术、实验过程研究和几种方法的联合使用等,目的是培养学生综合运用所学知识解决比较复杂问题的能力。设计实验的安排是为了促进学生主动式地学习和有兴趣地学习,学生在掌握了各种仪器分析方法的原理和仪器操作之后,可完全按照自己的兴趣自主选题或由教师命题来确定实验项目,学生查阅文献设计实验方案,师生共同讨论修改方案,最后分批实施完成实验。

0.3 仪器分析实验的基本要求

仪器分析实验教学一般多采用分组循环的方式,而且是多个实验同时进行。从教学实践看,许多情况下,理论课还未学习,实验就已开始,在这种情况下,实验前的预习就显得更为重要。为此,要求在做实验之前认真预习,对原理和实验内容要有较为清晰的了解,并写出预习报告,做到心中有数地走进实验室。

在实验过程中,要细心观察和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。如发现记录的某原始数据有问题,可以加注说明,实验原始数据不允许改动。对实验过程中出现的现象和问题,要积极思考,注意手脑并用,善于发现和解决实验过程中的问题,养成良好的实验习惯。

课后应认真撰写实验报告。实验报告应包括实验名称、实验日期和姓名,然后按照实验目

的、实验原理、实验器材和药品、实验步骤、数据处理和结果与讨论的顺序完成。对实验结果的分析 and 讨论是实验报告的重要部分,其内容可以是诸如对实验原理的进一步深化理解,做好实验的关键,失败的教训及自己的体会,实验现象的分析和解释,结果的误差分析以及对该实验的改进意见等各个方面。

严格遵守实验室的规章制度,注意人身、仪器和财产安全。对未允许使用的实验室其他仪器、安全防护设备等不得随意动用。对实验室或实验中不明白之处,要请教指导老师,切忌自以为是和想当然行事。

养成良好的科学作风和实验习惯。在实验过程中,所用的实验仪器、试剂、工具等应摆放整齐,有条理地进行实验。实验结束后,应清洗好所用过的需要清洗的仪器,整理好实验室,主动为下面同学进行实验创造良好的实验条件。离开实验室时,要告知指导老师,经指导老师允许后方能离开实验室。

参 考 文 献

- [1] 陈培榕,李景虹,邓勃. 现代仪器分析实验与技术[M]. 2版. 北京:清华大学出版社,2006.
- [2] 刘志广. 仪器分析[M]. 北京:高等教育出版社,2007.
- [3] 武汉大学化学系. 分析化学[M]. 北京:高等教育出版社,2009.

第一部分

基本原理

第1章 原子发射光谱法

原子发射光谱法是利用物质在热激发或电激发下,每种元素的原子或离子发射特征光谱来判断物质的组成,从而进行元素的定性与定量分析的方法。原子发射光谱法是光学分析法中产生与发展最早的一种。在近代各种材料的定性、定量分析中,原子发射光谱法发挥了重要作用。特别是新型光源的研制与电子技术的不断更新和应用,使原子发射光谱分析获得了新的发展,成为仪器分析中最重要的方法之一。

原子发射光谱法包括了三个主要的过程,即:

(1) 由光源提供能量使样品蒸发,形成气态原子,并进一步使气态原子激发而产生光辐射。

(2) 将光源发出的复合光经单色器分解成按波长顺序排列的谱线,形成光谱。

(3) 用检测器检测光谱中谱线的波长和强度。

由于待测元素原子的能级结构不同,因此发射谱线的特征不同,据此可对样品进行定性分析;而根据待测元素原子的浓度不同,发射强度不同,可实现元素的定量测定。

1. 原子发射光谱分析的应用领域

(1) 钢铁及其合金:碳钢、高合金钢、低合金钢、铸铁、铁合金等。

(2) 有色金属及其合金:纯铝及其合金、纯铜及其合金、铝合金、贵金属、稀土金属等。

(3) 环境样品:土壤、水体、固体废物、大气飘尘、煤飞灰、污水岩石和矿物、地质样品等。

(4) 生物化学样品:血液和生物体。

(5) 食品和饮料:粮食、饮料、点心、油类、茶、海产品等。

另外,还有化学化工产品、无机材料、有机材料、核燃料和核材料等。

2. 原子发射光谱分析的优点

(1) 具有多元素同时检测能力,可同时测定一个样品中的多种元素。

(2) 分析速度快。若利用光电直读光谱仪,可在几分钟内同时对几十种元素进行定量分析。用电弧或电火花作光源分析试样不经化学处理,固体、液体样品都可直接测定。

(3) 检出限低。一般光源可达 $10\sim 0.1\text{ mg/g}$ (或 mg/mL),绝对值可达 $1\sim 0.01\text{ g}$ 。电感耦合高频等离子体原子发射光谱(ICP-AES)检出限可达 ng/mL 级。

(4) 准确度较高。一般光源相对误差为 $5\%\sim 10\%$,ICP-AES 相对误差可达 1% 以下。

(5) 试样消耗少。

(6) ICP 光源校准曲线线性范围宽可达 $4\sim 6$ 个数量级。

3. 原子发射光谱分析的缺点

原子发射光谱是线状光谱,反映的是原子及其离子的性质,与原子或离子的来源分子无关,因此,原子发射光谱法只能用来确定物质的元素组成或含量,不能给出物质分子的有关信