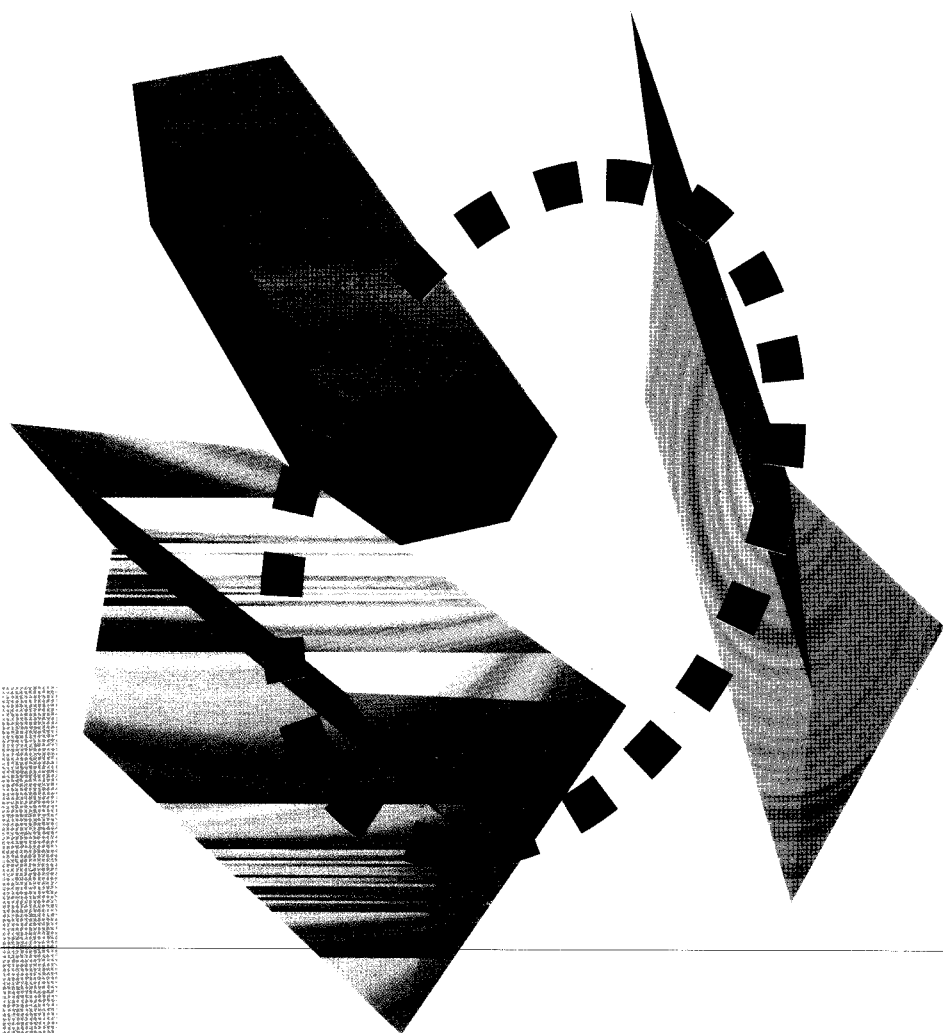


高等院校选用教材系列

仪器分析实验

张剑荣 戚 苓 方惠群 编



科学出版社

内 容 简 介

本教材参照原高等学校理科化学专业分析化学教材编审小组 1986 年修订的综合性大学化学专业《仪器分析教学大纲》的要求编写而成,力求注重培养学生的动手能力和分析问题、解决问题的能力。

全书共十八章,包括原子发射光谱法、原子吸收与荧光光谱法、紫外-可见分光光度法、红外光谱法、分子荧光光谱法、核磁共振波谱法、质谱法、X 衍射分析法、电导分析法、库仑分析法、电位分析法、极谱和伏安分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、分析化学中的质量控制和统计分析等基本实验 50 个、设计实验题目 11 个和外文文献实验 9 个。每章均首先扼要介绍本章实验所涉及的基本原理、相关的仪器及使用方法。各学校可根据实际情况选用。

本书可作为综合性大学、师范院校、工、农、医等院校有关专业的实验教材,也可供从事分析、检验工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/张剑荣等编. -北京:科学出版社,1999. 6

(高等院校选用教材系列)

ISBN 7-03-007191-3

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1998)第 38373 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

丽泽印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999 年 6 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1999 年 7 月第二次印刷 印张:16

印数:3 201—6 000 字数:365 000

定价:24.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

前 言

分析化学是表征和测量的科学,包括化学分析和仪器分析。仪器分析方法与化学分析相比,发展更快。目前,在科学研究、工农业生产、医学、药物和环境等部门中,所遇到的大部分表征与测量任务已由仪器分析承担。鉴于仪器分析的方法和内容迅速增加,重要性日益突出,“仪器分析”和“仪器分析实验”已列为各高等院校化学类及其相关专业的公共基础课。虽然仪器分析实验的内容在教学实践中得到了不断的修改和充实,但仍不能满足培养人才和科技发展的需要。按照原高等学校理科化学专业分析化学教材编审小组于1986年修订的综合性大学化学专业《仪器分析教学大纲》和当前教学改革的需要,我们在多年教学实践和总结的基础上,编写这本《仪器分析实验》。在编写过程中,首先,力求使实验课教学逐渐摆脱过去完全对理论课的依附,在每一章中,先扼要地介绍本仪器分析方法的原理、仪器和使用方法,使学生即使未上理论课也可以顺利地进行实验,掌握分析方法。其次,注重培养学生分析问题和解决问题的能力,因此在教材中安排了三个层次的实验,即基本实验、设计实验和外文文献实验。基本实验中有理论验证性实验和反映化学理论应用的实际样品分析实验。设计实验是学生在完成教学要求的基本实验的基础上,自选题目,在教师指导下,通过查阅文献资料,独立地拟定实际样品的分析方法和实验步骤,完成实验并写出报告。外文文献实验是训练学生阅读和应用外文文献进行实验的能力。

全书共十八章,包括实验室一般知识、原子发射光谱法、原子吸收与荧光光谱法、紫外-可见分光光度法、红外光谱法、分子荧光光谱法、核磁共振波谱法、质谱法、X衍射分析法、电导分析法、库仑分析法、电位分析法、极谱和伏安分析法、气相色谱法和高效液相色谱法,以及分析化学中的质量控制和统计分析、外文文献实验和设计实验。全书共有基本实验五十个,外文文献实验九个,设计实验十一个,这些实验可供教师与学生根据实际需要选择使用。

参加本书编写的有张剑荣、戚苓、方惠群。南京大学化学系分析化学教研室的许多教师曾先后参加本实验课程的教学,对本教材的建设作出了许多贡献。在此对曾参加《化学分析和仪器分析实验》一书中仪器分析实验内容编写的史坚教授、翁筠蓉副教授以及参加部分实验工作的叶蕾、梁同明、卞宁生、丁涛等同志,谨致衷心的感谢。

限于编者水平,书中缺点、错误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

1998年9月

目 录

第一章 实验室一般知识	1
1.1 分析实验室规则	1
1.2 实验室安全规则	1
1.3 分析实验室用水的规格和制备	2
1.3.1 分析实验室用水的规格	2
1.3.2 水纯度的检查	3
1.3.3 水纯度分析结果的表示	4
1.3.4 各种纯度水的制备	4
1.4 常用玻璃器皿的洗涤	5
1.4.1 洗涤方法	5
1.4.2 常用洗液的配制	6
1.5 化学试剂	6
1.5.1 化学试剂的级别	6
1.5.2 试剂的保管和使用	7
1.5.3 常用试剂的提纯	7
1.6 分析试样的准备和分解	9
1.6.1 分析试样的准备	9
1.6.2 试样的保存	10
1.6.3 试样的分解	10
1.7 特殊材料的使用.....	11
1.7.1 铂、金和银	11
1.7.2 碳	12
1.7.3 汞	12
1.7.4 石英和玛瑙	13
1.7.5 聚四氟乙烯	13
1.7.6 坩埚材料	13
1.8 气体钢瓶的使用及注意事项.....	13
1.8.1 常用气体钢瓶的国家标准规定	13
1.8.2 使用钢瓶时注意事项	13
第二章 原子发射光谱法	16
2.1 基本原理.....	16
2.2 发射光谱分析仪器.....	16
2.2.1 光源	17
2.2.2 光谱仪	18
2.2.3 光谱观测设备	22
2.3 光谱底板的选择和暗室处理.....	27

2.3.1 光谱底板的选择	27
2.3.2 暗室处理	28
实验一 发射光谱定性分析	29
实验二 发射光谱半定量分析	31
实验三 青铜中镍、铁、硅、镁的光谱定量分析	32
实验四 乳剂特性曲线的绘制	35
实验五 电感耦合高频等离子发射光谱法测定人发中微量铜、铅、锌	37
第三章 原子吸收与原子荧光光谱法	39
3.1 原子吸收光谱法	39
3.1.1 基本原理	39
3.1.2 原子吸收分光光度计	40
3.2 原子荧光光谱法	45
3.2.1 基本原理	45
3.2.2 原子荧光光度计	46
实验六 原子吸收测定最佳实验条件的选择	48
实验七 原子吸收测定的干扰及其消除	50
实验八 自来水中钙和镁的测定	51
实验九 豆乳粉中铁、铜、钙的测定	52
实验十 石墨炉原子吸收光谱法测定血清中的铬	54
实验十一 冷原子荧光法测定废水中痕量汞	55
第四章 紫外-可见分光光度法	57
4.1 基本原理	57
4.1.1 吸收光谱的产生	57
4.1.2 紫外吸收光谱与分子结构的关系	58
4.1.3 光的吸收定律	58
4.2 分光光度计	59
4.2.1 分光光度计组成	59
4.2.2 几种类型的分光光度计	61
实验十二 分光光度法测定水中总铁	65
实验十三 光化学还原-分光光度法连续测定 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)	68
实验十四 分光光度法测定铬和钴的混合物	70
实验十五 分光光度法同时测定维生素 C 和维生素 E	71
实验十六 分光光度法测定酸碱指示剂的 pK_a 值	72
实验十七 分光光度法测定磺基水杨酸合铁的组成和稳定常数	74
实验十八 有机化合物的吸收光谱及溶剂的影响	76
第五章 红外光谱法	78
5.1 基本原理	78
5.1.1 分子振动的类型	78
5.1.2 基团频率	79
5.2 红外分光光度计	81

5.2.1	红外分光光度计的组成	81
5.2.2	IR-408 型红外分光光度计	82
5.3	红外光谱试样的制备	83
5.3.1	气体样品	83
5.3.2	液体样品	83
5.3.3	固体样品	84
实验十九	红外光谱测定有机化合物结构	84
实验二十	醛和酮的红外光谱	86
实验二十一	红外光谱的校正——薄膜法聚苯乙烯红外光谱的测定	87
实验二十二	红外光谱法定量测定苯酚类羟基	88
第六章	分子荧光光谱法	90
6.1	基本原理	90
6.1.1	荧光的产生	90
6.1.2	激发光谱和荧光光谱	90
6.1.3	荧光的影响因素	91
6.1.4	荧光强度与浓度的关系	91
6.2	荧光分析仪器	91
6.2.1	光源	92
6.2.2	滤光片和分光器	92
6.2.3	检测器	92
6.2.4	LS50B 荧光仪(PE 公司)操作	92
实验二十三	奎宁的荧光特性和含量测定	93
实验二十四	荧光法测定乙酰水杨酸和水杨酸	95
第七章	核磁共振波谱法	97
7.1	基本原理	97
7.2	核磁共振波谱仪	99
7.2.1	磁铁	99
7.2.2	射频发射与接收器	100
7.2.3	扫场线圈	101
7.2.4	探头	101
7.2.5	信号检测及处理系统	101
7.3	PMX-60SI 高分辨核磁共振波谱仪的使用方法	101
7.3.1	PMX-60SI NMR 波谱仪操作面板	101
7.3.2	仪器技术指标和旋钮、按键功能	104
7.3.3	仪器使用方法	105
实验二十五	核磁共振波谱法测定化合物的结构	107
第八章	质谱法	109
8.1	基本原理	109
8.1.1	质谱仪的工作原理	109
8.1.2	质谱仪的基本结构	109
8.1.3	质谱仪的主要性能指标	111

8.2 质谱法的应用	111
实验二十六 质谱法测定化合物的结构	117
第九章 X射线衍射分析法	119
9.1 基本原理	119
9.2 X射线衍射仪器	119
9.2.1 X射线发生装置	120
9.2.2 测角仪	121
9.2.3 计数管与记录装置	121
9.2.4 XD-3A X射线衍射仪	121
实验二十七 X射线粉末衍射法	126
第十章 电导分析法	128
10.1 基本原理	128
10.1.1 电导、电导率和摩尔电导率	128
10.1.2 溶液电导的测量	130
10.2 电导率仪	131
实验二十八 电导法测定水的电导率	132
第十一章 库仑分析法	134
11.1 基本原理	134
11.2 库仑滴定指示终点的方法	134
实验二十九 库仑滴定测定硫代硫酸钠的浓度	135
实验三十 库仑滴定测定 8-羟基喹啉的浓度	136
第十二章 电位分析法	138
12.1 基本原理	138
12.1.1 参比电极	138
12.1.2 指示电极	139
12.1.3 电位法	140
12.1.4 电位滴定法	142
12.2 离子计和自动电位滴定计	143
12.2.1 PXD-12 型数字式离子计	143
12.2.2 ZD-2 型自动电位滴定计	143
实验三十一 氟离子选择电极测定氟	144
实验三十二 电位滴定法测定弱酸离解常数	148
第十三章 极谱法和伏安法	150
13.1 基本原理	150
13.1.1 直流极谱法	150
13.1.2 单扫描极谱法	152
13.1.3 循环伏安法	153
13.1.4 脉冲极谱法	153
13.1.5 阳极溶出伏安法	154
13.1.6 示波滴定法	154
13.2 极谱仪	154

13.2.1	JP-2 型示波极谱仪	154
13.2.2	XJP-821 型新极谱仪	155
实验三十三	极谱法测定扩散系数和半波电位	155
实验三十四	单扫描极谱法测定铜	157
实验三十五	循环伏安法判断电极过程	158
实验三十六	阳极溶出伏安法测定镉	160
实验三十七	示波滴定法连续测定锌和镉	161
第十四章	气相色谱法	164
14.1	基本原理	164
14.2	气相色谱仪	164
14.2.1	载气及进样系统	164
14.2.2	色谱柱	165
14.2.3	检测器	166
14.2.4	记录器	167
14.3	气相色谱仪面板主要旋钮的功能	167
14.3.1	102G 型气相色谱仪	167
14.3.2	1890 II 型气相色谱仪	169
14.4	色谱数据处理机	173
14.4.1	C-R6A 色谱数据处理机操作面板简介	173
14.4.2	C-R6A 色谱数据处理机的基本操作方法	176
实验三十八	气液色谱柱的制备	181
实验三十九	流动相速度对柱效的影响	182
实验四十	固定液极性与柱温对保留行为的影响	183
实验四十一	氢火焰离子化检测器性能的测试	185
实验四十二	内标法分析低度大曲酒中的杂质	186
实验四十三	混二甲苯分析	188
实验四十四	毛细管色谱仪的几个实验参数考察	189
实验四十五	程序升温毛细管色谱法分析白酒中若干微量成分的含量	191
第十五章	高效液相色谱法	194
15.1	基本原理	194
15.2	高效液相色谱仪	194
15.2.1	流动相	195
15.2.2	输液系统	195
15.2.3	进样器	195
15.2.4	色谱柱	195
15.2.5	检测器	196
15.2.6	馏分收集器和记录器	196
15.3	高效液相色谱仪的使用方法	196
15.3.1	LC-10A 液相色谱仪	196
15.3.2	Varian 5000 型高效液相色谱仪	199
实验四十六	流动相速度对柱效的影响	200

实验四十七	萘、联苯、菲的高效液相色谱分析·····	201
实验四十八	可乐、咖啡、茶叶中咖啡因的高效液相色谱分析·····	202
实验四十九	高效液相色谱法测定人血浆中扑热息痛含量·····	204
第十六章	分析化学中的质量控制与统计分析·····	206
16.1	质控分析原理·····	206
16.1.1	质控图的构成·····	206
16.1.2	质控图的分析·····	208
16.2	方差分析·····	209
16.3	质量控制和统计分析应用举例·····	210
实验五十	绿色植物叶子中叶绿素含量测定的质量控制和统计分析·····	214
第十七章	文献实验·····	217
实验五十一	Ultraviolet Analysis of Benzene in Cyclohexane ·····	217
实验五十二	Infrared Analysis of Benzene in Cyclohexane ·····	218
实验五十三	Proton NMR Spectra; Chemical Shifts and Coupling Constants ·····	219
实验五十四	¹ H NMR, ¹³ C NMR and Mass Spectrometry of 1-Phenyl- 1,2-Dihaloethanes ·····	221
实验五十五	pH Titration of H ₃ PO ₄ Mixtures. Calculation of K_1 , K_2 and K_3 ·····	225
实验五十六	Differential Pulse Polarography ·····	229
实验五十七	Quality Control Charts in the Quantitative Analysis Labor- atory Using Conductance Measurement ·····	233
实验五十八	Gas Chromatographic Determination of Fatty Acid Compositions ·····	238
实验五十九	Analysis of Vitamin C by High-Pressure Liquid Chromatography ·····	240
第十八章	设计实验·····	242
参考文献	·····	246

第一章 实验室一般知识

1.1 分析实验室规则

1. 实验前应准备一本预习报告本,认真进行预习,并写好预习报告。内容包括:实验目的要求、基本原理、简单的实验步骤、实验中注意事项,做好实验安排。对将要进行的实验做到心中有数。

2. 要爱护仪器设备,对不熟悉的仪器设备应先仔细阅读仪器的操作规程,听从教师指导。未经允许切不可随意动手,以防损坏。

3. 实验过程中要保持安静,正确操作,细致观察,认真记录,周密思考。要遵守实验室安全规则,保持室内整洁,特别是随时保持实验台面干净、整齐。火柴梗、废纸等杂物丢入废物缸内。要注意节约使用水、电、煤气等,不要浪费。

4. 实验记录应如实反映实验的情况。通常应按一定格式用钢笔或圆珠笔书写。所有的原始数据都应边实验边准确地记录在报告本上,而不要等到实验结束后才补记。更不要将原始数据记录在草稿本、小纸片或其他地方。记录本应预先编好页码,不应撕毁其中的任何一页。必须养成实事求是的科学态度,不凭主观意愿删去你不喜欢的数据,更不得随意涂改。若记错了,可将错的数据轻轻划一道杠,将正确的数据记在旁边,切不可乱涂乱改或用橡皮擦拭。任何随意拼凑、杜撰原始数据的作法都是不允许的。

5. 实验报告一般应包括以下内容:

- (1) 姓名。
- (2) 实验项目、日期。
- (3) 实验目的要求,简要原理及主要实验步骤。
- (4) 实验数据原始记录。
- (5) 结果处理,包括图、表、计算公式及实验结果。
- (6) 实验总结。

6. 实验结束后,应立即把玻璃器皿洗刷干净,仪器复原,填好使用登记卡,整理好实验台面,把当天的实验报告及时交给老师。

7. 值日生应认真打扫好实验室,关好水、电、煤气、窗、门,方可离开实验室。

1.2 实验室安全规则

1. 不得在实验室内吸烟、进食或喝饮料。
2. 浓酸和浓碱具有腐蚀性,配制溶液时,应将浓酸注入水中,而不得将水注入浓酸中。
3. 自瓶中取用试剂后,应立即盖好试剂瓶盖。决不可将取出的试剂或试液倒回原试剂或试液贮存瓶内。

4. 妥善处理无用的或沾污的试剂,固体弃于废物缸内,无环境污染液体,用大量水冲入下水道。

5. 汞盐、砷化物、氰化物等剧毒物品,使用时应特别小心。氰化物不能接触酸,否则产生HCN,剧毒!氰化物废液应倒入碱性亚铁盐溶液中,使其转化为亚铁氰化铁盐,然后直接倒入下水道中。 H_2O_2 能腐蚀皮肤。接触过化学药品应立即洗手。

6. 将玻璃管、温度计或漏斗插入塞子前,用水或适当的润滑剂润湿,用毛巾包好再插,两手不要分得太开,以免折断划伤手。

7. 闻气味时应用手小心地把气体或烟雾扇向你的鼻子。取浓 $NH_3 \cdot H_2O$,HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$ 等易挥发的试剂时,应在通风橱内操作。开启瓶盖时,绝不可将瓶口对着自己或他人的面部。夏季开启瓶盖时,最好先用冷水冷却。如不小心溅到皮肤和眼内,应立即用水冲洗,然后用5%碳酸氢钠溶液(酸腐蚀时采用)或5%硼酸溶液(碱腐蚀时采用)冲洗,最后用水冲洗。

8. 使用有机溶剂(乙醇、乙醚、苯、丙酮等)时,一定要远离火焰和热源。用后应将瓶塞盖紧,放在阴凉处保存。

9. 下列实验应在通风橱内进行:

(1) 制备或反应产生具有刺激性的、恶臭的或有毒的气体(如 H_2S , NO_2 , Cl_2 ,CO, SO_2 , Br_2 ,HF等)时。

(2) 加热或蒸发HCl, HNO_3 , H_2SO_4 或 H_3PO_4 等溶液时。

(3) 溶解或消化试样时。

10. 如化学灼伤应立即用大量水冲洗皮肤,同时脱去污染的衣服;眼睛受化学灼伤或异物入眼,应立即将眼睁开,用大量水冲洗,至少持续冲洗15min;如烫伤,可在烫伤处抹上黄色的苦味酸溶液或烫伤软膏。严重者应立即送医院治疗。

11. 加热或进行激烈反应时,人不得离开。

12. 使用电器设备时,应特别细心,切不可用湿的手去开启电闸和电器开关。凡是漏电的仪器不要使用,以免触电。

13. 使用精密仪器时,应严格遵守操作规程,仪器使用完毕后,将仪器各部分旋钮恢复到原来的位置,关闭电源,拔去插头。

14. 发生事故时,要保持冷静,采取应急措施,防止事故扩大,如切断电源、气源等,并报告老师。

1.3 分析实验室用水的规格和制备

分析实验室用于溶解、稀释和配制溶液的水,都必须先经过纯化。分析要求不同,对水质纯度的要求也不同。故应根据不同要求,采用不同纯化方法制得纯水。

一般实验室用的纯水有蒸馏水、二次蒸馏水、去离子水、无二氧化碳蒸馏水、无氨蒸馏水等。

1.3.1 分析实验室用水的规格

根据中华人民共和国国家标准GB6682-92《分析实验室用水规格及试验方法》的规

定,分析实验室用水分为三个级别:一级水、二级水和三级水。分析实验室用水应符合表 1-1 所列规格。

表 1-1 分析实验室用水规格

项 目	一级	二级	三级
pH 值范围, 25℃	—*	—	5.0~7.5
电导率, κ /($\text{ms} \cdot \text{m}^{-1}$), 25℃ \leq	0.01	0.10	0.50
可氧化物质以(O)计, $\rho(\text{O})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) \leq$	—	0.08	0.4
吸光度, 254nm, 1cm 光程, $A \leq$	0.001	0.01	
蒸发残渣 105±2℃, $\rho_{\text{B}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) \leq$	—	1.0	2.0
可溶性硅以 SiO_2 计 $\rho(\text{SiO}_2)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) \leq$	0.01	0.02	

* 难以测定,不作规定。

一级水用于有严格要求的分析实验,包括对颗粒有要求的实验,如高效液相色谱用水。一级水可用二级水经过石英设备蒸馏或离子交换混合床处理后,再经 0.2 μm 微孔滤膜过滤来制取。

二级水用于无机痕量分析等试验,如原子吸收光谱分析用水。二级水可用多次蒸馏或离子交换等方法制取。

三级水用于一般化学分析实验。三级水可用蒸馏或离子交换等方法制取。

实验室使用的蒸馏水,为保持纯净,蒸馏水瓶要随时加塞,专用虹吸管内外均应保持干净。蒸馏水瓶附近不要存放浓 HCl, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等易挥发试剂,以防污染。通常用洗瓶取蒸馏水。用洗瓶取水时,不要取出其塞子和玻管,也不要使蒸馏水瓶上的虹吸管插入洗瓶内。

通常,普通蒸馏水保存在玻璃容器中,去离子水保存在聚乙烯塑料容器中。用于痕量分析的高纯水,如二次亚沸石英蒸馏水,则需要保存在石英或聚乙烯塑料容器中。

1.3.2 水纯度的检查

按照国家标准 GB6682-92 所规定的试验方法检查水的纯度是法定的水质检查方法。根据各实验室分析任务的要求和特点往往对实验用水也经常采用如下方法进行一些项目的检查:

1. 酸度 要求纯水的 pH 值在 6~7。检查方法是在两支试管中各加 10mL 待测的水,一管中加 2 滴 0.1% 甲基红指示剂,不显红色;另一管加 5 滴 0.1% 溴百里酚蓝指示剂,不显蓝色,即为合格。

2. 硫酸根 取待测水 2~3mL 放入试管中,加 2~3 滴 2mol/L 盐酸酸化,再加 1 滴 0.1% 氯化钡溶液,放置 15h,不应有沉淀析出。

3. 氯离子 取 2~3mL 待测水,加 1 滴 6mol/L 硝酸酸化,再加 1 滴 0.1% 硝酸银溶液,不应产生混浊。

4. 钙离子 取 2~3mL 待测水,加数滴 6mol/L 氨水使呈碱性,再加饱和草酸铵溶液 2 滴,放置 12h 后,无沉淀析出。

5. 镁离子 取 2~3mL 待测水,加 1 滴 0.1% 鞣酐黄及数滴 6mol/L 氢氧化钠溶液,如有淡红色出现,即有镁离子,如呈橙色则合格。

6. 铵离子 取 2~3mL 待测水,加 1~2 滴内氏试剂,如呈黄色则有铵离子。

7. 游离二氧化碳 取 100mL 待测水注入锥形瓶中,加 3~4 滴 0.1% 酚酞溶液,如呈淡红色,表示无游离二氧化碳;如为无色,可加 0.1000mol/L 氢氧化钠溶液至淡红色,1min 内不消失,即为终点。算出游离二氧化碳的含量。注意,氢氧化钠溶液用量不能超过 0.1mL。

1.3.3 水纯度分析结果的表示

通常用以下几种表示方法:

(1) 毫克/升(mg/L) 表示每升水中含有某物质的毫克数。

(2) 微克/升($\mu\text{g/L}$) 表示每升水中含有某物质的微克数。

(3) 硬度 我国采用 1L 水中含有 10mg 氧化钙作为硬度的 1 度,这和德国标准一致,所以有时也称作 1 德国度。

1.3.4 各种纯度水的制备

1. 蒸馏水

将自来水在蒸馏装置中加热汽化,然后将蒸汽冷凝即可得到蒸馏水。由于杂质离子一般不挥发,所以蒸馏水中所含杂质比自来水少得多,比较纯净,可达到三级水的指标,但还有少量金属离子、二氧化碳等杂质。

2. 二次石英亚沸蒸馏水

为了获得比较纯净的蒸馏水,可以进行重蒸馏,并在准备重蒸馏的蒸馏水中加入适当的试剂以抑制某些杂质的挥发。如加入甘露醇能抑制硼的挥发。加入碱性高锰酸钾可破坏有机物并防止二氧化碳蒸出。二次蒸馏水一般可达到二级水指标。第二次蒸馏通常采用石英亚沸蒸馏器,其特点是在液面上方加热,使液面始终处于亚沸状态,可使水蒸气带出的杂质减至最低。

3. 去离子水

去离子水是使自来水或普通蒸馏水通过离子树脂交换柱后所得的水。制备时,一般将水依次通过阳离子树脂交换柱、阴离子树脂交换柱、阴阳离子树脂混合交换柱。这样得到的水纯度比蒸馏水纯度高,质量可达到二级或一级水指标,但对非电解质及胶体物质无效,同时会有微量的有机物从树脂溶出,因此,根据需要可将去离子水进行重蒸馏以得到高纯水。

市售 70 型离子交换纯水器可用于实验室制备去离子水。

4. 特殊用水的制备

(1) 无氨水 ①每升蒸馏水中加 25mL 5% 的氢氧化钠溶液后,再煮沸 1h,然后用前述的方法检查铵离子。②每升蒸馏水中加 2mL 浓硫酸,再重蒸馏,即得无氨蒸馏水。

(2) 无二氧化碳蒸馏水 煮沸蒸馏水,直至煮去原体积的 1/4 或 1/5,隔离空气,冷却即得。此水应贮存于连接碱石灰吸收管的瓶中,其 pH 值应为 7。

(3) 无氯蒸馏水 将蒸馏水在硬质玻璃蒸馏器中先煮沸,再进行蒸馏,收集中间馏出

部分,即得无氯蒸馏水。

1.4 常用玻璃器皿的洗涤

1.4.1 洗涤方法

分析化学实验中要求使用洁净的器皿,因此,在使用前必须对器皿充分洗净。常用的洗涤方法有:

1. 刷洗 用水和毛刷洗涤除去器皿上的污渍和其他不溶性和可溶性杂质。

2. 用去污粉、肥皂、合成洗涤剂洗涤 洗涤时先将器皿用水湿润,再用毛刷蘸少许去污粉或洗涤剂,将仪器内外洗刷一遍,然后用水边冲边刷洗,直至干净为止。

3. 用铬酸洗液(简称洗液)洗涤 被洗涤器皿尽量保持干燥,倒少许洗液于器皿内,转动器皿使其内壁被洗液浸润(必要时可用洗液浸泡),然后将洗液倒回原装瓶内以备再用(若洗液的颜色变绿,则另作处理)。再用水冲洗器皿内残留的洗液,直至干净为止。如用热的洗液洗涤,则去污能力更强。

洗液主要用于洗涤被无机物沾污的器皿,它对有机物和油污的去污能力也较强。常用来洗涤一些口小、管细等形状特殊的器皿,如吸管、容量瓶等。

洗液具有强酸性、强氧化性,对衣服、皮肤、桌面、橡皮等有腐蚀作用,使用时要特别小心。

4. 用酸性洗液洗涤 根据器皿中污物的性质,可直接使用不同浓度的硝酸、盐酸和硫酸进行洗涤或浸泡,并可适当加热。

(1) 浓盐酸(粗) 可以洗去附着在器皿上的氧化剂,如二氧化锰。大多数不溶于水的无机物也可以用它来洗。灼烧过沉淀的瓷坩埚,用1:1盐酸洗涤后再用洗液洗。

(2) 硝酸-氢氟酸洗液 是洗涤玻璃器皿和石英器皿的优良洗涤剂,可以避免杂质金属离子的沾附。常温下使用,贮存于塑料瓶中。洗涤效率高,清洗速度快,但对油脂及有机物的清除效率差。对皮肤有很强的腐蚀性,操作时应戴手套。若沾到皮肤上时,应立即用大量水冲洗。对玻璃和石英器皿有腐蚀作用,精密玻璃量器、标准磨口仪器、活塞、砂芯漏斗、光学玻璃、精密石英部件、比色皿等不宜用这种洗液。

5. 用碱性洗液洗涤 适用于洗涤油脂和有机物。因它的作用较慢,一般要浸泡24h或用浸煮的方法。

(1) 氢氧化钠-高锰酸钾洗液 用此洗液洗过后,在器皿上会留下二氧化锰,可再用盐酸洗。

(2) 氢氧化钠(钾)-乙醇洗液 洗涤油脂的效力比有机溶剂高,但不能与玻璃器皿长期接触。使用碱性洗液时要特别注意,碱液有腐蚀性,不能溅到眼睛上。

6. 有机溶剂洗液 用于洗涤油脂类、单体原液、聚合物等有机污物。应根据沾物性质选择适当的有机溶剂。常用的有三氯乙烯、二氯乙烯、苯、二甲苯、丙酮、乙醇、乙醚、三氯甲烷、四氯化碳、汽油、醇醚混合液等。一般先用有机溶剂洗两次,再用水冲洗,最后用浓酸或浓碱洗液洗,再用水冲洗。如洗不干净,可先用有机溶剂浸泡一定时间,然后再如上依次处理。

除以上洗涤方法外,还可以根据污物性质对症下药。如要洗去氯化银沉淀,可用氨水;

硫化物沉淀,可用盐酸和硝酸;衣服上的碘斑,可用10%硫代硫酸钠溶液;高锰酸钾溶液残留在器壁上的棕色污斑,可用硫酸亚铁的酸性溶液。

不论用上述哪种方法洗涤器皿,最后都必须用自来水冲洗,再用蒸馏水或去离子水荡洗三次。洗涤干净的器皿,放去水后,内壁只应留下均匀一薄层水,如壁上挂着水珠,说明没有洗干净,必须重洗。

1.4.2 常用洗液的配制

1. 铬酸洗液 将5g重铬酸钾用少量水润湿,慢慢加入80mL粗浓硫酸,搅拌以加速溶解。冷却后贮存在磨口试剂瓶中,防止吸水而失效。

2. 硝酸-氢氟酸洗液 含氢氟酸约5%、硝酸约20%~35%。由100~120mL 40%氢氟酸、150~250mL浓硝酸和650~750mL蒸馏水配制成。洗液出现混浊时,可用塑料漏斗和滤纸过滤。洗涤能力降低时,可适当补充一些氢氟酸。

3. 氢氧化钠-高锰酸钾洗液 4g高锰酸钾溶于少量水中,加入100mL 10%氢氧化钠溶液。

4. 氢氧化钠-乙醇溶液 120g氢氧化钠溶解在120mL水中,再用95%的乙醇稀释至1L。

5. 硫酸亚铁酸性洗液 含少量硫酸亚铁的稀硫酸溶液,此液不能放置,放置后会因 Fe^{2+} 氧化而失效。

6. 醇醚混合物 1份乙醇和1份乙醚混合。

1.5 化学试剂

1.5.1 化学试剂的级别

试剂的纯度对分析结果准确度的影响很大,不同的分析工作对试剂纯度的要求也不相同。因此,必须了解试剂的分类标准,以便正确使用试剂。

表1-2是我国化学试剂等级标志与某些国家化学试剂等级标志的对照表。

表 1-2 化学试剂等级对照表

质量次序		1	2	3	4	5
我国 化学 试剂 等级 标志	级 别	一级品	二级品	三级品	四级品	五级品
	中文标志	保证试剂	分析试剂	化学纯	化学用	生物试剂
		优级纯	分析纯	纯	实验试剂	
	符 号	G. R.	A. R.	C. P., P.	L. R.	B. R., C. R.
瓶签颜色	绿	红	蓝	棕色	黄色等	
德、美、英等国通用等级 和符号		G. R.	A. R.	C. P.		
前苏联等级和符号		化学纯 ХЧ	分析纯 ЛХА	纯 Ч		

G: R. 试剂适用于作基准物质和精密分析工作。A. R. 试剂的纯度略低于G. R. 试剂,

适用于大多数分析工作。C. P. 试剂适用于一般分析工作和分析化学教学工作。L. R. 试剂纯度较低,在分析工作中一般用作辅助试剂。

此外,还有一些特殊用途的所谓高纯试剂。例如“光谱纯”试剂中的杂质低于光谱分析法的检测限。“色谱纯”试剂是在最高灵敏度时以 10^{-10} g 下无杂质峰来表示的。“超纯试剂”用于痕量分析和一些科学研究工作,这种试剂的生产、贮存和使用都有一些特殊的要求。

指示剂纯度往往不太明确,除少数标明“分析纯”、“试剂四级”外,经常只写明“化学试剂”、“企业标准”或“部颁暂行标准”等。常用的有机溶剂也常等级不明,一般只可作“化学纯”试剂使用,必要时进行提纯。

生物化学中使用的特殊试剂,纯度表示和化学中一般试剂表示不相同。例如,蛋白质类试剂,经常以含量表示,或以某种方法(如电泳法等)测定杂质含量来表示。再如,酶是以每单位时间能酶解多少物质来表示其纯度,即它是以活力来表示的。

1.5.2 试剂的保管和使用

试剂保管不善或使用不当,极易变质和沾污,在分析实验中往往是引起误差甚至造成失败的主要原因之一。因此,必须按一定的要求保管和使用试剂。

1. 使用前,要认明标签;取用时,不可将瓶盖随意乱放,应将盖子反放在干净的地方。取用固体试剂时,用干净的骨匙,用毕立即洗净,晾干备用。取用液体试剂时,一般用量筒。倒试剂时,标签朝上,不要将试剂泼撒在外,多余的试剂不应倒回试剂瓶内,取完试剂随手将瓶盖盖好,切不可“张冠李戴”,以防沾污。

2. 装盛试剂的试剂瓶都应贴上标签,写明试剂的名称、规格、日期等,不可在试剂瓶中装入与标签不符的试剂,以免造成差错。标签脱落的试剂,在未查明前不可使用。标签最好用碳素墨水书写,以保存字迹长久,标签的四周要剪齐,并贴在试剂瓶的 $2/3$ 处,以使整齐美观。

3. 使用标准溶液前,应把试剂充分摇匀。

4. 易腐蚀玻璃的试剂,如氟化物、苛性碱等,应保存在塑料瓶或涂有石蜡的玻璃瓶中。

5. 易氧化的试剂(如氯化亚锡、低价铁盐)和易风化或潮解的试剂(如 AlCl_3 , 无水 Na_2CO_3 , NaOH 等)应用石蜡密封瓶口。

6. 易受光分解的试剂,如 KMnO_4 , AgNO_3 等应用棕色瓶装盛,并保存在暗处。

7. 易受热分解的试剂、低沸点的液体和易挥发的试剂,应保存在阴凉处。

8. 剧毒试剂如氰化物、三氧化二砷、二氯化汞等,必须特别妥善保管和安全使用。

1.5.3 常用试剂的提纯

利用仪器分析法,经常进行痕量或超痕量测定,它们对试剂有特殊要求。例如,单晶硅的纯度在 99.9999% 以上,杂质含量不超过 0.0001%,分析类似的高纯物质时,必须使用高纯度的试剂;在高效液相色谱法中,甲醇或乙腈经常被用作流动相,要求其中不含芳烃,否则会干扰测定。对于这些实验,市售的试剂即使是优级纯的,也必须进行适当的提纯处理。

试剂提纯并不是要除去所有杂质。这既不可能,也无必要。只需要针对分析的某种特殊要求,除去其中的某些杂质即可。例如,光谱分析中所使用的“光谱纯”试剂,仅要求所含杂质低于光谱分析法的检测限。因此,对于某种用途已适宜的试剂,也许完全不适用另一些用途。

蒸馏、重结晶、色谱、电泳和超离心等技术是常用的试剂提纯方法。

几种常用的溶剂或熔剂的提纯方法如下:

1. 盐酸

盐酸用蒸馏法或等温扩散法提纯。盐酸能形成恒沸化合物,恒沸点为 110°C ,因此借助于蒸馏便能够获得恒沸组成的纯酸。蒸馏器需用石英蒸馏器,取中段馏出液。等温扩散法提纯盐酸的步骤是:在直径为 30cm 的干燥器中(若是玻璃的,可在内壁涂一层白蜡防止沾污),加入 3kg 盐酸(优级纯),在瓷托板上放置盛有 300mL 高纯水的聚乙烯或石英容器。盖好干燥器盖,在室温下放置 $7\sim 10$ 天,取出后即可使用,盐酸浓度约为 $9\sim 10\text{mol/L}$,铁、铝、钙、镁、铜、铅、锌、钴、镍、锰、铬、锡的含量在 $2\times 10^{-7}\%$ 以下。

氨水也可以用等温扩散法提纯。

2. 硝酸

硝酸能形成恒沸化合物,恒沸点 120.5°C ,因此,硝酸能够用蒸馏法提纯。提纯步骤是:在 2L 硬质玻璃蒸馏器中,放入 1.5L 硝酸(优级纯),在石墨电炉上用可调变压器调节电炉温度进行蒸馏,馏速为 $200\sim 400\text{mL/h}$,弃去初馏分 150mL ,收集中间馏分 1L 。将得到的中间馏分 2L ,放入 3L 石英蒸馏器中。将石英蒸馏器固定在石蜡浴中进行蒸馏,借可调变压器控制馏速为 100mL/h 。弃去初馏分 150mL ,收集中间馏分 1600mL 。铁、铝、钙、镁、铜、铅、锌、钴、镍、锰、铬、锡的含量在 $2\times 10^{-7}\%$ 以下。

3. 氢氟酸

氢氟酸形成恒沸化合物的沸点为 120°C 。蒸馏提纯步骤:在铂或聚四氟乙烯蒸馏器中,加入 2L 氢氟酸(优级纯)以甘油浴加热,用可调变压器调节控制加热器温度,控制馏速为 100mL/h ,弃去初馏分 200mL ,用聚乙烯瓶收集中间馏分 1600mL 。将此中段馏出液 1600mL ,按上述手续再蒸馏一次,弃去前段馏出液 150mL ,收集中段馏出液 1250mL ,保存在聚乙烯瓶中。铁、铝、钙、镁、铜、铅、锌、钴、镍、锰、铬、锡的含量在 $1\times 10^{-6}\%\sim 2\times 10^{-7}\%$ 以下。蒸馏时,加入氟化钠或甘露醇,即可得到除去硅或硼的氢氟酸。

4. 高氯酸

高氯酸形成的恒沸化合物沸点是 203°C ,需用减压蒸馏法提纯。提纯步骤:在 500mL 硬质玻璃蒸馏瓶或石英蒸馏器中,加入 $300\sim 350\text{mL}$ 高氯酸($60\%\sim 65\%$,分析纯),用可调变压器控制加热,温度约 $140\sim 150^{\circ}\text{C}$,减压至压力约为 $2.67\sim 3.33\text{kPa}$ ($20\sim 25\text{mmHg}$),馏速为 $40\sim 50\text{mL/h}$,弃去初馏分 50mL ,收集中间馏分 200mL ,保存在石英试剂瓶中备用。

5. 碳酸钠

将 30g 分析纯碳酸钠溶于 150mL 高纯水中,待全部溶解后,在溶液中慢慢滴加 $2\sim 3\text{mL}$ 浓度为 1mg/mL 的铁标准溶液,在滴加铁标液过程中要不断搅拌,使杂质与氢氧化铁一起共沉淀。在水浴中加热并放置 1h 使沉淀凝聚,过滤除去胶体沉淀物。加热浓缩滤液至出现结晶膜时,取下冷却,待结晶完全析出后用布氏漏斗抽滤,并用纯制酒精洗涤 2