

高职高专系列教材

仪器分析实验

甘黎明 主编
马利海 杨慧伶 副主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

高职高专系列教材

仪 器 分 析 实 验

甘黎明 主 编
马利海 杨慧伶 副主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书是高职高专工业分析专业仪器分析实验和实训指导教材。可作为实训教材单独使用,也可与其他教材配套使用。

本书共九章,包括绪论、气相色谱分析、高效液相色谱分析、电位分析法、伏安分析法、库仑分析法、紫外-可见分光光度法、原子吸收分光光度分析、红外吸收光谱分析等内容。

本书适用于高职高专和中等职业技术学校工业分析、环境监测、应用化学等专业的学生、教师及其他从事分析化学教学培训等工作人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/甘黎明主编. —北京:中国石化出版社, 2007

(高职高专系列教材)

ISBN 978-7-80229-397-7

I. 仪… II. 甘… III. 仪器分析-实验-高等学校:技术学校-教材 IV. O657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 120795 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 10.5 印张 251 千字

2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 1 次印刷

定价:18.00 元

前 言

仪器分析是一门实验技术性很强的课程,没有严格的实验训练,就不可能有效地利用这一手段来获得所需要的信息。

仪器分析实验的目的是让学生以分析仪器为工具亲自动手获取所需要的信息,是学生在教师指导下进行的一种特殊的科学实践活动,是学生将来走向社会独立进行科学实践活动的预演。因此,学生进行实验决不是按照仪器分析实验教材所说明的步骤做一遍,写个简单的实验报告就行的,而是要通过仪器分析实验,培养良好的科学作风和独立从事科学实践的能力,掌握从事科学实践的技能。而这种"作风"、"能力"和"技能"是要在认真、严格、严密进行实验、获得准确实验数据的过程中逐步养成和获得的。

实验数据的处理是整个仪器分析的一个组成部分,是分析测试过程的延续,是获得可靠分析数据和分析结果必不可少的重要环节,对学生加强实验数据的处理训练是至关重要的。

本书编写力求理论知识够用,实验相关知识尽量全面的原则。所选项目基本覆盖了仪器分析理论课程讲授的内容。涉及到的分析仪器种类,包括气相色谱仪、高效液相色谱仪、紫外-可见分光光度计、原子吸收分光光度计、红外光谱仪、电化学分析仪器(酸度计、离子计、自动电位滴定计、微库仑计、多功能电化学分析仪)等,基本上是当前广泛使用的分析仪器。通过本书的学习和实训,使学生加深理解仪器分析的基本原理,熟悉各类分析仪器的基本构造,掌握常用仪器分析方法,掌握常用分析仪器的维护和保养方法,达到对学生进行应有技能和素质培养的目的。

本书主要用于指导高职高专工业分析、环境监测等专业学生的仪器分析实训或实验。一般包括实验目的、原理、仪器和试剂、实验步骤、数据记录及处理、思考题等部分。对于典型仪器的结构、使用方法、注意事项及维护保养知识在每章中都有专门介绍。各章开头扼要介绍某类分析方法的基本原理和特点。鉴于仪器分析实验与该课的理论教学进度往往不同步,因此,在每一章的仪器

介绍过程中穿插了适当的理论知识，以方便学生通过学习，对实验内容有比较清晰和全面的了解，以期取得良好的实验效果。

本书由甘黎明主编，马利海、杨慧伶担任副主编，冷宝林副教授审阅了全书。对于在本书编写、出版过程中给予指导和帮助的各位专家、同仁在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，书中难免存在缺点和不足，恳切希望使用本教材的师生批评指正。

编者

2007.8

目 录

第一章 绪论	(1)
一、仪器分析实验目的	(1)
二、仪器分析实验的要求	(1)
三、实验数据的表示方法	(2)
四、分析仪器使用一般规则	(7)
第二章 气相色谱分析	(8)
第一节 气相色谱仪介绍	(8)
一、气相色谱流程	(8)
二、气相色谱仪的使用规则	(16)
三、气相色谱操作条件	(17)
四、气相色谱进样技术	(18)
五、气相色谱仪的维护	(19)
六、N2000 色谱工作站简介	(21)
第二节 实验部分	(26)
实验 2-1 气相色谱流程的认识、气路连接及检漏	(26)
实验 2-2 载气流速的校正	(28)
实验 2-3 色谱柱的制备	(31)
实验 2-4 柱效能的测定及分离条件的选择	(33)
实验 2-5 保留指数定性	(35)
实验 2-6 定量校正因子的测定	(36)
实验 2-7 苯系物的分析	(37)
实验 2-8 丁醇异构体混合物的分析	(38)
实验 2-9 丁烷混合气的分析	(39)
实验 2-10 乙醇中微量水分的测定	(40)
实验 2-11 乙酸乙酯中微量水的测定 - 标准加入法	(42)
第三章 高效液相色谱分析	(45)
第一节 高效液相色谱仪介绍	(45)
一、高效液相色谱仪概述	(45)
二、M500G 型高效液相色谱仪使用	(52)
第二节 实验部分	(53)
实验 3-1 维生素 E 胶丸中 α -V _E 的定量测定	(53)
实验 3-2 对羟基苯甲酸酯类混合物的反相高效液相色谱分析	(55)

第四章 电位分析法	(58)
第一节 电位分析仪器介绍	(58)
一、pHS-2 型酸度计	(58)
二、PXJ-1C 型精密毫伏·pH·离子活度计	(62)
三、ZD-2 型电位滴定仪器	(64)
四、ZD-3 型自动电位滴定计	(66)
第二节 实验部分	(72)
实验 4-1 电位法测定水的 pH 值	(72)
实验 4-2 离子选择性电极测定自来水中氟离子的含量	(75)
实验 4-3 醋酸的电位滴定	(78)
实验 4-4 重铬酸钾电位法滴定 Fe^{2+}	(79)
实验 4-5 氯化钠与碘化钠混和物的电位滴定	(80)
第五章 伏安分析法	(82)
第一节 伏安法分析仪器介绍	(82)
一、仪器组成及工作原理	(82)
二、仪器使用方法	(84)
三、软件的使用说明	(85)
四、悬汞电极的使用和维护	(88)
第二节 实验部分	(89)
实验 5-1 水样中镉的极谱分析	(89)
实验 5-2 微量钼的极谱催化波测定	(91)
第六章 库仑分析法	(93)
第一节 库仑分析仪器介绍——KLT-1 型通用库仑仪	(93)
一、仪器组成和工作原理	(93)
二、仪器使用方法	(95)
三、仪器使用注意事项	(96)
第二节 实验部分	(97)
实验 6-1 库仑法标定硫代硫酸钠溶液的浓度	(97)
实验 6-2 电解产生 Fe^{2+} 测定 Cr^{6+}	(99)
第七章 紫外-可见分光光度法	(101)
第一节 紫外-可见分光光度计介绍	(101)
一、紫外-可见分光光度计概述	(101)
二、721 型分光光度计的使用方法	(102)
三、WFZ-800 型紫外-可见分光光度计的使用方法	(107)
第二节 实验部分	(111)
实验 7-1 邻二氮菲分光光度法测定铁	(111)
实验 7-2 邻二氮菲法测定微量铁的条件实验	(114)
实验 7-3 铁-硫氰酸钾-甲基紫三元络合物法测定微量铁	(116)
实验 7-4 混合液中 Co^{2+} 和 Cr^{3+} 双组分的光度法测定	(118)

实验 7-5 紫外吸收光谱测定蒽醌粗品中蒽醌的含量和摩尔吸光系数 ϵ	(120)
实验 7-6 紫外分光光度法测定萘含量	(121)
实验 7-7 紫外分光光度法测定水中硝酸盐	(123)
第八章 原子吸收分光光度分析	(125)
第一节 原子吸收分光光度计仪器介绍	(125)
一、原子吸收分光光度计概述	(125)
二、WFX-1C 型原子吸收分光光度计的使用	(128)
三、F732V 型智能型测汞仪使用方法	(133)
第二节 实验部分	(138)
实验 8-1 自来水中镁含量的测量	(138)
实验 8-2 原子吸收分光光度法测定铜和镉的含量——标准加入法	(140)
实验 8-3 冷原子分光光度法测定汞含量	(143)
第九章 红外吸收光谱分析	(145)
第一节 红外光谱仪介绍(IR-200 型傅里叶红外光谱仪)	(145)
一、红外光谱仪概述	(145)
二、IR-200 型傅里叶变换红外光谱仪	(148)
三、红外光谱仪辅助设备的使用	(151)
四、红外仪器的维护和保养	(155)
第二节 实验部分	(156)
实验 9-1 苯甲酸的红外吸收光谱测定(压片法)	(156)
实验 9-2 二甲苯的红外吸收光谱谱图比较	(158)
参考文献	(159)

第一章 绪 论

一、仪器分析实验目的

仪器分析是一门实验技术性很强的课程,如果没有实验训练,就不可能有效地利用这一手段来进行物质的定性和定量分析。仪器分析实验的目的是在教师的指导下通过实验或实训,使学生对各类仪器分析方法的基本原理有较深入地了解,掌握常用分析仪器结构、特点、使用方法、维护知识,学会实验数据的处理方法,能够正确地表述实验结果,使学生具备根据实际要求选择适当的仪器分析方法,解决一般分析问题的能力;同时仪器分析实验也是学生将来使用仪器方法解决实际分析问题的预演。

学生进行实验决不是按照实验教材所说明的步骤做一遍,写个简单的实验报告就行了,而是要通过仪器分析实验,培养良好的科学作风和独立从事分析工作的能力,掌握从事使用分析仪器解决分析问题的技能。而这种“作风”、“能力”和“技能”是要在认真、严格、严密地进行实验、获得准确实验数据的过程中逐步养成和获得的。

二、仪器分析实验的要求

(一) 实验预习

对实验内容进行充分的预习是实验取得成效的保证。学生在实验前,应做好预习工作,仔细阅读仪器分析实验教材,弄清楚方法和原理、实验操作步骤及注意事项。具体要求如下:

- ① 阅读实验教材,复习与实验有关的理论;
- ② 明确实验目的和要求,了解本实验在实际分析中的应用;
- ③ 了解实验内容、步骤、仪器使用方法及注意事项;
- ④ 写出预习报告,在实验报告上简要列出实验目的、原理、仪器和试剂及操作步骤,设计好记录数据的表格。

(二) 实验操作

学生在实验中要树立科学的态度和严谨的作风,将“定量”和“定性”的概念贯穿于整个实验过程中。在实验中,要以原理指导实验操作,掌握基本实验方法和实验技术,通过实验又进一步加深对仪器分析原理的理解和掌握。在有限的实验时间内充分利用仪器,强化训练、认真观察、积极思考、细致操作、准确记录、正确处理数据与表示分析结果。善于发现和解决实验过程中出现的问题。

实验所用的仪器大多属精密仪器,价格昂贵,不正确的操作往往会使仪器发生故障,或不能得到符合要求的数据。通过实验要掌握正确的仪器操作方法,严格遵守实验室的有关规章制度,认真细致地操作仪器,防止发生安全事故。始终保持实验场所的整洁、整齐和安静,节约试剂和消耗材料等,养成良好的实验室工作作风和习惯。

(三) 实验记录

对测量值进行读数和记录时应注意以下问题:

- ① 实验过程中的各种测量数据要及时、真实、准确、清楚地记录下来,应用表格形式

可使数据记录清楚明了且有条理;

② 记录测量数据时,应注意有效数据的位数,使测量数据与仪器精度相符,不要随意取舍。等份刻度的仪表或量器,应记录所有全部有效数字,即要求记录最小分度值后一位;非等份刻度仪器如分光光度计,吸光度在 0.6 以下时,应记录至 0.001 的读数;大于 0.6 时,应记录至 0.01 的读数;

③ 指针式显示仪表读数时应使眼睛视线通过指针与刻度尺垂直,读取准确值;PHS-2 型酸度计等在刻度盘上带镜面的仪器,读数时要使指针与镜面内指针的影子重合;记录纸上的数据可通过毫米尺测量;

④ 实验数据不要记录在单页纸上,要有记录本,且篇页要编号,不能随意撕去。记录的原始数据不得随意涂改,如需废弃某些记录的数据,应在数据上画一条横线(即杠改)。实验所得数据应交指导老师审核后进行计算,不允许私自抄凑数据。

(四) 实验报告

写好实验报告是完成实验的一个必不可少的环节,实验报告应包括以下项目:

- ① 实验名称、实验日期、实验者姓名及合作者姓名或学号;
- ② 实验目的,简要的实验原理;
- ③ 实验仪器类型与型号;
- ④ 主要实验条件和实验步骤;
- ⑤ 实验数据及处理:包括绘制图形或表格、数理统计、计算分析结果等,必要时应用简要文字说明,在数据处理中,计算、作图与实验测定数据的误差要保持一致;
- ⑥ 实验中问题的讨论或思考题:包括实验结果的误差分析与评价;实验中出现的现象及存在问题的分析讨论;对实验的改进意见,以及教材中的某些思考题。认真深入的讨论对学好本课程是必不可少的,它在一定程度上反映了学生对课程的掌握程度和钻研程度。

实验报告的重点应放在实验数据记录、数据处理、思考题回答及相关讨论等方面。

三、实验数据的表示方法

实验数据应以简明的方法表达出来。通常有列表法、图解法和数学方程法等方法,可根据具体情况选择合适的表达方法。

(一) 列表法

列表法是将一组实验数据中的自变量和因变量的数值按一定形式和顺序对应列成表格。列表时需注意以下几点:

- ① 表格名称要简洁直观,一目了然,在表名不足以说明表中数据含义时,则在表名或表格下再附加说明,如获得数据的有关实验条件、数据来源等;
- ② 表格的首行或首列要标明名称和单位,在不加说明即可了解的情况下,应尽可能用符号表示;
- ③ 自变量的数值一般取整数或其他方便的值,其间距要均匀递增或递减;
- ④ 表中数值的有效数字的位数应取舍适当,同一列中的小数点应对齐,数值为零时应记作“0”,数据空缺时应记“-”。

列表法简单易行,不需要特殊的图纸和仪器,形式紧凑,又便于参考比较,在同一表格内,可以表示几个变量间的变化情况,实验的原始数据一般用列表法记录。

(二) 图解法

将实验数据按自变量与因变量的对应关系标绘成图形后,能够把变量间的变化趋向,如极大、极小、转折点、周期性以及变化速率等重要特性直观地显示出来,便于进行分析研究。为了能把实验数据正确地用图形表示出来,需注意以下要点:

1. 选择合适的坐标纸

一般用直角毫米坐标纸,有时也用半对数坐标纸或对数坐标纸,如直接电位法等实验中电位和浓度关系曲线的绘制则用半对数坐标纸。

2. 坐标轴标注

习惯以 x 轴代表实验误差较小,便于测量和控制的自变量,如标准溶液的浓度、入射光波长等。以 y 轴代表因变量,如溶液的吸光度、色谱峰面积、电池的电动势等。每个坐标轴需注明名称和单位,如: $c/(\text{mol/L})$ 、 $\lambda/(\text{nm})$ 、 $A/(\text{mm}^2)$ 、 $V(\text{mV})$ 等。

3. 选择适宜的坐标轴分度

① 坐标轴分度应便于从图上读出任一点的坐标值,而且其精度应与测量的精度保持一致;

② 对于直角坐标轴,每一格所代表的数值可用 1、2、4、5 等适宜的值,避免使用 3、6、7、9 等数值;

③ 坐标的起始(原点)不一定是零,在最小分度不超过实验数据精度的情况下,可用低于最低测量值的某一整数作起点,用高于最高测量值的某一整数作终点,使作图美观、合理、紧凑;

④ 绘出的直线或近乎直线的曲线,应使它的倾斜角度在 45° 左右;

⑤ 选择适宜的比例,使各点数据的精度与实验测量精度相当。

图 1-1 为根据同一组某物质的紫外线吸收光谱的实验数据所绘制的图形,其中图 1-1(a)为正确图形,曲线显示吸收峰的情况;图 1-1(b)的波长坐标轴比例放得过宽,其精度超过实际情况;图 1-1(c)的波长坐标放得过宽,而吸光度坐标轴比例又收得过窄,精度与实际却不相符,未能充分表现吸收峰的规律。

4. 准确标绘曲线

① 在纵轴的左面和横轴的下面,注明该轴所代表的变量名称和单位,选择合适的坐标间隔,并标出整数或适宜的数值,以方便作图及读图;

② 将数据标点在坐标纸上时,可用点圆符号($\odot$),圆心小点表示测得数据的正确值,圆的大小粗略表示该点的误差范围。若在一张图纸上绘几条曲线,则每组数据应选用不同的符号代表,如用形式为 Δ 、 $\circ$ 、 $\bullet$ 、 $\oplus$ 的符号等,并在图上简要注明各符号分别代表何种情况,注意同一张图纸上不要标绘过多;

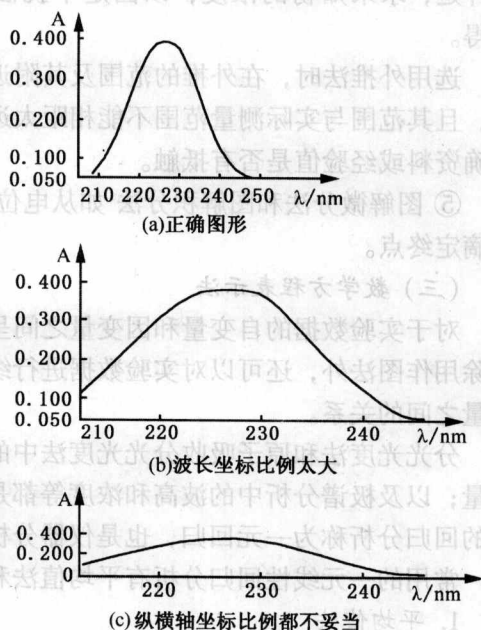


图 1-1 某物质的紫外吸收光谱

③ 根据坐标纸上各数据点的分布情况作出连续光滑的曲线。如果实验点成直线关系,用铅笔和直尺依各点的趋向,在点群之间划一条直线,力求使尽可能多的点分布在画出的直线上,而且处于直线两侧的点数近乎相等,但不一定通过所有点;描绘出的曲线应表现出各点的走向,因此不必通过图上所有点及两端上的任一点;

④ 测绘曲线时一般在其平缓变化部分可少取几个测量点,但在关键点如滴定终点、极大、极小以及转折等变化较大的部分,应适当增加测量点的密度,以保证曲线所表示的规律是可靠的;

⑤ 作图时先用硬铅笔(2B)沿各点的变化趋势轻轻描绘,再以曲线板逐段拟合手描线的曲率,绘出光滑曲线。为了使各段连接处光滑,使用曲线板时,不要将曲线板的曲边与手描线的所有重合部分一次描完,每次只描 $1/2 \sim 2/3$ 段为宜,一般来讲曲线上不应有突然弯曲和不连续的地方;也可以使用数据处理软件画图;

⑥ 绘好图后,应标上图名、测量的主要条件,日期等。

5. 图解法在分析中的作用

① 通过变量间的定量关系图形求未知物含量 分析中经常使用的标准曲线法即属于这种情况,绘制吸光度-浓度曲线或峰高-含量曲线后,用未知物的响应值可在曲线上查得其浓度或含量。

② 求函数的极值或拐点 如利用光谱吸收曲线可直接求得吸收峰的波长;利用 $\text{pH} - V_{\text{滴定剂}}$ 曲线的拐点可求出滴定终点体积。

③ 求某些常数值 如从电流-电压曲线(极谱波)可确定不同物种的半波电位;从弱酸的滴定曲线可求得弱酸的离解常数;通过离子活度的对数($\log a_i$)-电位曲线的斜率,检查选择性电极的能斯特响应情况。

④ 利用曲线外推法求值 电位分析中的标准加入法是将离子活度的对数($\log a_i$)-电位曲线外延,求未知物的浓度;以固定干扰法求选择性电极的电位选择系数 $K_{i,j}$ 也是外推法求得。

选用外推法时,在外推的范围及其附近变量之间应呈线性关系,外推的部分应用虚线表示,且其范围与实际测量范围不能相距太远,此外还应注意判断外推所得到的结果与已知的正确资料或经验值是否有抵触。

⑤ 图解微分法和图解积分法 如从电位滴定曲线的一次微分和二次微分图解,可用来确定滴定终点。

(三) 数学方程表示法

对于实验数据的自变量和因变量之间呈直线关系,或经过适当处理后表现出直线关系情况除用作图法外,还可以对实验数据进行线性回归分析,以数学方程的形式表示自变量和因变量之间的关系。

分光光度法和原子吸收分光光度法中的吸光度与浓度;气相色谱分析中的色谱峰面积与含量;以及极谱分析中的波高和浓度等都是呈直线关系的,它们的自变量只有一个,对于这样的回归分析称为一元回归,也是仪器分析方法中使用较多的。

常用的一元线性回归分析有平均值法和最小二乘法。

1. 平均值法

根据在一组测量中,正负偏差出现几率相等的原理,在最佳直线上,偏差的代数和将等

于零。

设实验数据可归纳为直线方程：

$$y = ax + b$$

式中 x ——为自变量；

y ——为因变量；

a 和 b ——两个待定的常数。

将几对实验数据依次代入上式，可得到 n 个方程，由于每个方程都含有 a 和 b ，将几个方程分成两组，各组方程的数目相等或接近相等，再将两个方程相加，则得到两个新的方程。

$$\sum_{i=1}^k y_i = a \sum_{i=1}^k x_i + kb$$

$$\sum_{i=k+1}^n y_i = a \sum_{i=k+1}^n x_i + (n-k)b$$

联立解方程即可求得常数 a 和 b 。

【例 1】 根据表 1-1 中数据求回归方程。

表 1-1 x 与 y 的值

x	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00	4.50
y	2.944	2.481	2.037	1.678	1.234	0.854	0.524	0.188

解：依次代入方程 $y = ax + b$ ，并将 8 个方程分成两组，相加后得到两个新的方程。

$$2.944 = 1.00a + b$$

$$1.234 = 3.00a + b$$

$$2.481 = 1.50a + b$$

$$0.854 = 3.50a + b$$

$$2.307 = 2.00a + b$$

$$0.524 = 4.00a + b$$

$$1.678 = 2.50a + b$$

$$0.188 = 4.50a + b$$

$$9.140 = 7.00a + b$$

$$2.80 = 15.00a + b$$

联立所得的两个方程可解得： $a = -0.793$ ， $b = 3.673$

回归方程为： $y = -0.793a + 3.673$

上述采用平均值法求得回归方程的方法，常可得到较为满意的结果。

2. 最小二乘法

各实验点与回归直线间都存在或正或负的偏差，但偏差的平方和均为正值，如果各点对某一直线的偏差平方和为最小，则该直线为最佳回归直线，基于这一原理，对于方程： $y = ax + b$ ，其常数 a 、 b 可分别按下式计算得到：

$$a = \frac{\sum xy - \frac{1}{n} \sum x \sum y}{\sum x^2 - \frac{1}{n} (\sum x)^2}$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

回归方程的数学运算中，由于数据较多，容易出错，最好在得到回归方程后进行验算，其方法之一是用数据检验下式是否成立。

$$\sum y = a \sum x + nb$$

【例2】 根据例1的实验数据(表1-2), 用最小二乘法求回归方程。

表1-2 实验数据

x	y	x^2	xy
1.00	2.944	1.00	2.944
1.50	2.481	2.25	3.722
2.00	2.037	4.00	4.074
2.50	1.678	6.25	4.195
3.00	1.234	9.00	3.702
3.50	0.854	12.25	2.989
4.00	0.524	16.00	2.096
4.50	0.188	20.25	0.864
22.00	11.940	71.00	24.568

$$a = \frac{24.568 - \frac{1}{8} \times 22.00 \times 11.940}{71.00 - \frac{1}{8}(22.00)^2} = -0.787$$

$$\bar{x} = 22.00/8 = 2.750$$

$$\bar{y} = 11.940/8 = 1.493$$

$$b = 1.493 - (-0.787) \times 2.750 = 3.657$$

故: 回归方程为 $y = -0.787x + 3.657$

验证: $\sum y = 11.940$

$$a \sum x + nb = (-0.787) \times 22.00 + 8 \times 3.657 = 11.942$$

经验算, 计算无误。

最小二乘法虽然计算较繁, 但其结果更为准确, 具有统计意义。需要注意的是在数字运算过程中不宜过早的修约数字, 应在得出 a 和 b 的具体数值之后再行合理的修约。常数 a 的有效位数应与自变量 x 的有效数字位数相等或至多比 x 多保留一位。

在实验报告或论文中, 在得到回归方程后, 往往需要算出相关系数 r 。

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

或

$$r = \frac{\sum xy - \frac{1}{n} \sum x \sum y}{\sqrt{\sum x^2 - \frac{1}{n} (\sum x)^2} \sqrt{\sum y^2 - \frac{1}{n} (\sum y)^2}}$$

因为在有些实验中, 两个变量之间并不呈十分严格的线性关系, 数据偏离较大, 这时即使用回归计算勉强求得一条回归直线, 其意义不大。对此可通过专业知识作出判断, 还可用相关系数 r 说明 x 和 y 之间线性相关的密切程度。当 $|r| = 1$ 时说明 x 与 y 之间完全线性相关, 实验误差为零。 $|r|$ 的数值越接近 1, 说明各试验点的数据越靠近回归直线, 线性越好; 当 $|r| = 0$ 时表明 x 和 y 毫无线性关系, 但是不否定 x 与 y 之间可能存在其他的非线性关系。

实验数据的处理使用计算机及相应的软件可以快速高效得到分析结果。一元线性分析可以自编程序或使用已有的程序,如 excel;也可以使用较为专业的数据处理软件,如 origin6.0 数据处理软件,其中具有强大的数据处理功能,可以对实验数据进行线性拟合、非线性拟合等处理,也可以十分方便地作图,非常适合于化学实验数据的处理。

四、分析仪器使用一般规则

分析仪器和设备基本属于精密贵重设备,其维护和保养的要求较高,许多仪器必须经过一定学时培训后才可以上机操作。初学者面对复杂的仪器时容易因畏惧而不敢操作,进而得不到应有的训练,或因无知无畏而损坏仪器造成不必要的损失。因此,学生在进行仪器分析实验前,应做好充分的准备,懂得使用分析仪器及设备的一般规则。

① 使用仪器设备之前应该做好预习工作,认真阅读相关仪器的操作说明书。对仪器的原理、结构组成、操作规范和维护方法等要做详细的了解,掌握基本操作知识。在实验过程中要认真听取教师的讲解和示范,清楚仪器和设备上的旋钮和调节部件的作用,并随时向教师请教。切记:在未清楚有关部件的作用之前,不得动用仪器设备。坚决杜绝因无知或野蛮操作而造成仪器设备的故障。

② 仪器设备使用前应检查电源连接线是否完好,仪器有无接地线,电源功率能否满足工作要求等;检查仪器周围有无可燃性气体,防止因开关电源的电火花引起着火爆炸等事故;检查仪器设备辅助系统配备是否到位。

③ 认真按照操作规范进行开关机操作。在通电前,一般先将仪器设备的所有开关置于关闭状态,然后依次合上电源总开关、仪器电源开关、分部件开关等。通电后要注意检查仪器设备有无过热现象,有无漏电现象,或有无火花、焦糊味等,并及时地停机做相应的检查处理。

④ 仪器设备在运行过程中尽量保持监控,以免中途出现故障不能及时处理,造成更大的损失。

⑤ 仪器设备的各种旋钮和开关应缓慢调节,当感觉有明显的阻力时,说明已经调到调节的上、下限,应立即停止向原方向的调节,并适当返回一段距离。急躁和用力过猛往往会造成旋钮失灵、开关错位,甚至损害。

⑥ 使用分析测量仪器,要注意使被测量信号的大小与仪器量程大小相适应。一般选择量程档次先从大量程开始,逐渐减小量程档次,直至适当。

⑦ 仪器设备在使用和存放时,要注意防尘、防潮,线路接头、插件、接地线等连接可靠。有特殊要求的仪器要定期做好通电防潮等保养工作。

⑧ 仪器设备使用完后要及时、如实填写使用记录,注明使用日期、时间、样品、运行状况、使用者等信息。

⑨ 准备必要的易损件或其他消耗材料等,以备更换。未经责任管理者许可,不得擅自打开仪器设备进行维修或其他操作。

第二章 气相色谱分析

1. 知识目标

- (1) 能够熟悉气相色谱分析过程并掌握气相色谱分析常用术语。
- (2) 能够理解气相色谱塔板理论和速率理论, 熟悉影响色谱分离的各种因素。
- (3) 掌握色谱柱制备的相关知识。
- (4) 掌握塔板数、塔板高度、分离度的含义及测定方法。
- (5) 掌握气相色谱定性和定量分析方法。
- (6) 掌握气相色谱仪器运行维护的相关知识。

2. 能力目标

- (1) 能够形成用气相色谱法解决分析问题的思路, 具备气相色谱分析的基本能力。
- (2) 能够选择载气, 连接检查气路, 调控仪器的基本操作条件。
- (3) 初步具备制备填充柱的能力, 并能够测定柱效能及分离度等指标。
- (4) 能够熟练掌握气体和液体试样的进样操作方法。
- (5) 正确使用热导检测器和氢火焰离子化检测器。
- (6) 能够正确使用纯物质对照、文献值对照、保留指数等定性方法。
- (7) 能够正确进行归一化法、内标法、标准加入法等定量操作方法。
- (8) 正确处理气相色谱实验数据, 会使用色谱数据工作站处理相关数据。
- (9) 具备对气相色谱仪器的基本维护能力。

第一节 气相色谱仪介绍

一、气相色谱流程

气相色谱仪主要由气路系统、进样系统、分离系统、检测系统、纪录及数据处理系统等组成。以下是几种比较常见的气相色谱流程:

图 2-1 为单柱单气路气相色谱仪气路流程。载气由高压气瓶供应, 经减压、净化、调至适宜的压力和流量, 依次流经汽化室、色谱柱和检测器。试样用微量注射器从进样口注入汽化室, 瞬间汽化了的样品由载气携带进入色谱柱进行分离, 被分离的各组分依次流入检测器, 在此各组分的浓度或质量的变化被转换为电信号, 并在记录仪上得到色谱图。国产 102G 型、1490 型、HP 4890 型气相色谱仪即属于这种类型。

图 2-2 为双柱双气路气相色谱仪气路流程。载气经净化、稳压后分成两路, 分别进入两根色谱柱, 每个色谱柱前装有进样-汽化室, 柱后连接检测器。双气路能够补偿气流不稳及固定液流失对检测器产生的影响, 新型双气路仪器的两个色谱柱可以装入性质不同的固定

相,供选择进样。国产 SP2305 型、1890 型及 SP3400 型系列气相色谱仪都属于这种类型。

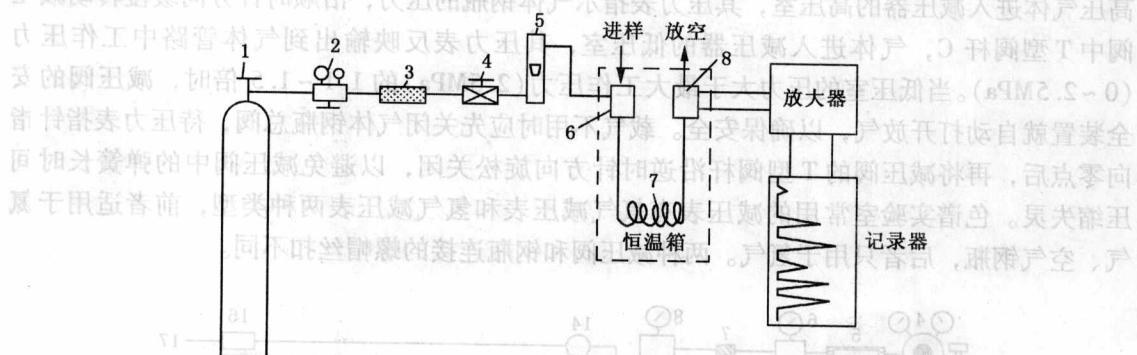


图 2-1 单气路气相色谱仪流程

- 1—载气钢瓶；2—减压阀；3—净化器；4—气流调节阀；5—转子流量计；
6—汽化室；7—色谱柱；8—检测器

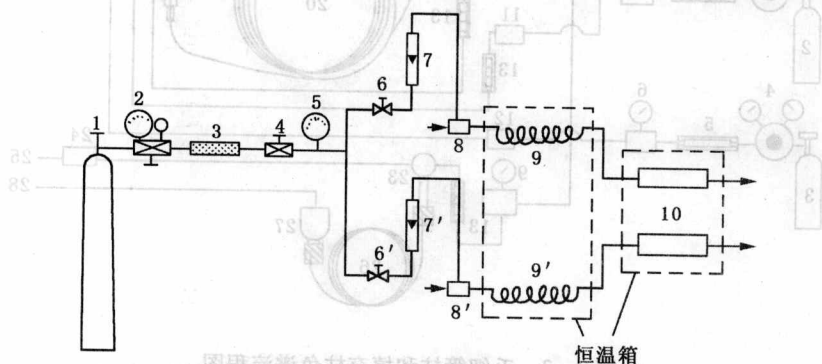


图 2-2 双气路气相色谱仪流程

- 1—载气钢瓶；2—减压阀；3—净化器；4—稳压阀；5—压力表；6、6'—稳流阀；
7、7'—转子流量计；8、8'—进样-汽化室；9、9'—色谱柱；10—检测器

图 2-3 为填充柱和毛细管柱的气路流程。该流程经过简单的切换,可分别进行毛细管色谱柱和填充柱的色谱分析。在进行毛细管柱的色谱分析时,通过调节分流阀 15 可选择合适的分流比,氢焰检测器工作时的补充气经三通 7、流量调节阀 10、流量计 13 后达到氢焰离子化检测器 21。用填充柱分析时气路流程可以连接成单气路或双气路。

色谱仪器工作时需要分别控制汽化室、色谱柱箱和检测器的温度,故仪器设有加热装置及温度控制系统,分别控制汽化室、柱箱和检测器的温度。

(一) 气路系统

气相色谱仪的气路是一个载气连续运行的密闭管路系统,整个气路系统要求载气纯净、密闭性好、流速稳定,并且流速指示或测量准确。载气作为流动相,其作用是把样品输送到色谱柱和检测器,为色谱分离过程提供动力。

常用的载气有 N_2 、 H_2 、Ar、He 等,这些气体一般充装在高压气瓶中,压力为 10~15MPa,纯度为 99.9%~99.99%。 H_2 还可由氢气发生器供给,氮气可由小型仪器分离空气提供。由于气相色谱仪正常使用的气体压力约为 0.2~0.4MPa,因此需要通过减压表(如