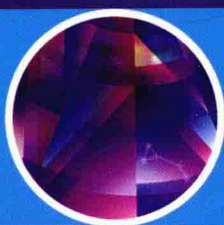


新编 仪器分析实验

叶明德 主编



科学出版社

新编仪器分析实验

叶明德 主编

科学出版社

北京

版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229;010-64034315;13501151303

内 容 简 介

本书分为基础性实验、研究性实验和设计性实验三个部分,涵盖紫外-可见吸收光谱法、分子荧光光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光分光光度法、原子发射光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、电导与电位分析法、极谱与伏安法、库仑分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、毛细管电泳与离子色谱法等,共 89 个实验。

本书可作为高等学校化学及相关专业本科生和研究生的实验教材,也可作为化学、化工、环境、材料等方面的科研工作者、技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

新编仪器分析实验/叶明德主编. —北京:科学出版社, 2016. 11

ISBN 978-7-03-050486-9

I. ①新… II. ①叶… 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(2016)第 265179 号

责任编辑:吉正霞 李丽娇/责任校对:肖 婷

责任印制:彭 超/封面设计:苏 波

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>

武汉市首壹印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

开本:B5(720×1000)

2016 年 11 月第 一 版 印张:15 3/4

2016 年 11 月第一次印刷 字数:310 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《新编仪器分析实验》

编 委 会

主 编 叶明德

副主编 王园朝 干 宁 王慕华 程 琼 韩志萍

编 委 (以姓氏笔画排序)

干 宁 王园朝 王慕华 叶明德 叶美英

刘爱丽 陈 帆 沈 燕 程 琼 韩志萍

雷新响 缪 谦

前 言

仪器分析实验是分析化学课程的重要组成部分,是高等学校化学类及其相关专业的的基础课。与化学分析相比,仪器分析发展更加迅猛。目前,仪器分析方法在科学研究、工农业生产、环境保护、资源开发、进出口贸易、新材料、医学、药学、国防等领域发挥着非常重要的作用。学习本课程,旨在加深对分析化学基础理论的认识,掌握各种仪器分析方法的基本操作,学会运用仪器分析手段解决实际问题,为今后的学习、工作与研究打下良好的基础。

本书根据当前仪器分析实验课程实际教学的需要,在温州大学、杭州师范大学、宁波大学、丽水学院、嘉兴学院和湖州师范学院长期使用的《仪器分析实验》讲义的基础上,吸收一些新的仪器分析实验方法编汇而成。

为了培养学生分析问题与解决问题的能力,本书把实验内容分为三个层次。基础性实验主要是学生掌握各种仪器分析方法测试各类实际样品;研究性实验的内容偏重于较为复杂的实验和机理研究;设计性实验则是在前面实验技术的基础上,通过学生自己设计实验方案去完成给定的测试任务,重点在于培养学生的综合能力。

全书安排了 89 个实验,其中基础性实验 63 个,研究性实验 19 个,设计性实验 7 个。各学校可根据实际教学需要和仪器条件选择使用。

本书得到了浙江省化学优势专业建设项目、“十二五”浙江省化学实验教学示范中心重点建设项目及温州大学教学项目的经费支持,在此深表谢意。

由于编者水平有限,不足之处在所难免,敬请读者不吝指教。

编 者

2016 年 8 月于温州大学

目 录

第一部分 基础性实验

紫外-可见吸收光谱法	3
实验一 铬天青 S 分光光度法测定微量铝	3
实验二 磷钼蓝分光光度法测定环境水样中的总磷	7
实验三 分光光度法测定食品中亚硝酸盐的含量	9
实验四 紫外分光光度法测定未知样品中的萘	12
实验五 紫外吸收光谱法测定污染水样中蒽醌的含量	14
实验六 紫外分光光度法测定水中酚的含量	16
实验七 双波长-可见吸收光谱法测定 KMnO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 混合物的组成	18
实验八 双波长-紫外吸收光谱法同时测定维生素 C 和维生素 E 的含量	20
实验九 双波长-等吸收波长法测定 Co^{2+} 和 Cr^{3+} 混合液中 Co^{2+} 的含量	22
分子荧光光谱法	24
实验十 分子荧光光谱法测定奎宁的含量	24
实验十一 分子荧光光谱法测定阿司匹林中乙酰水杨酸的含量	25
实验十二 分子荧光光谱法测定维生素 B_2 的含量	29
实验十三 以 8-羟基喹啉为络合剂荧光法测定铝的含量	32
实验十四 分子荧光光谱法测定罗丹明 B 的含量	34
实验十五 分子荧光光谱法测定饮料中氨基酸的含量	37
原子吸收光谱法	41
实验十六 原子吸收分光光度计主要性能指标测定	41
实验十七 原子吸收法测定茯苓中铜的含量	45
实验十八 原子吸收法测定矿泉水中钙的含量	48

实验十九 火焰原子吸收测定头发中的微量元素	52
实验二十 流动注射-氢化物原子吸收法测定人发中的汞	56
实验二十一 石墨炉原子吸收分光光度法测定大米中的镉含量	58
原子荧光分光光度法	61
实验二十二 原子荧光分光光度计主要性能检测	61
实验二十三 氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒	64
原子发射光谱法	67
实验二十四 火焰光度法测水中钾钠含量	67
实验二十五 原子发射光谱的定性与半定量分析	68
实验二十六 食物样品中无机盐类元素的光谱定性及半定量分析	72
实验二十七 ICP-AES 测定水样中的微量铜	74
实验二十八 ICP-AES 测定人发中的微量 Cu、Pb 和 Zn	77
红外吸收光谱法	80
实验二十九 苯甲酸的红外吸收光谱分析	80
实验三十 红外光谱法定性分析未知样品	83
核磁共振波谱法	86
实验三十一 氢核磁共振波谱分析	86
实验三十二 ^{13}C -NMR 测定有机化合物的结构	88
电导与电位分析法	90
实验三十三 电导法测定水质纯度	90
实验三十四 饮料有效酸度的测定	91
实验三十五 玻璃电极响应斜率和溶液 pH 的测定	94
实验三十六 用离子选择电极测自来水中氟的含量	97
实验三十七 电位滴定法测定硫酸铜电解液中氯离子的含量	99
实验三十八 乙酸的电位滴定分析及其离解常数的测定	102
实验三十九 自动电位滴定法测定混合碱中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的含量	105
极谱与伏安法	108
实验四十 循环伏安法测定电极反应参数	108

实验四十一	阳极溶出伏安法测定铜·····	109
实验四十二	阳极溶出伏安法测定铅、镉的含量·····	112
实验四十三	单扫描示波极谱法测定人发中锌的含量·····	115
库仑分析法·····		118
实验四十四	恒电流库仑法测定维生素 C 片中抗坏血酸的含量·····	118
实验四十五	恒电流库仑法测定砷·····	120
实验四十六	恒电流库仑法测定环境水样的化学需氧量·····	124
气相色谱法·····		129
实验四十七	填充色谱柱的制备·····	129
实验四十八	自制备填充色谱柱的柱效测定·····	131
实验四十九	载气流速及柱温变化对分离度的影响·····	133
实验五十	甲苯的气相色谱分析——内标法定量·····	135
实验五十一	气相色谱法定量测定丁醇异构体混合物·····	138
实验五十二	程序升温毛细管柱色谱法分析白酒主要成分·····	140
实验五十三	气相色谱法测定乙醇中的微量水·····	142
实验五十四	室内空气中苯、甲苯、乙苯、二甲苯异构体的测定·····	145
高效液相色谱法·····		148
实验五十五	酱油中对羟基苯甲酸酯类防腐剂含量的测定·····	148
实验五十六	反相高效液相色谱法测定饮料中的咖啡因·····	152
实验五十七	维生素 E 胶囊中维生素 E 的定量分析(UV-vis 及 HPLC 法) ·····	156
实验五十八	阿司匹林的液相色谱检测·····	159
实验五十九	高效液相色谱法测定甲醛的色谱条件考察·····	163
实验六十	高效液相色谱法测定空气中的甲醛含量·····	166
毛细管电泳与离子色谱法·····		169
实验六十一	毛细管电泳法分析苯系物·····	169
实验六十二	毛细管电泳检测水样中的硝酸盐、亚硝酸盐·····	173
实验六十三	离子色谱法测定自来水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} ·····	175

第二部分 研究性实验

实验六十四	有机化合物的紫外吸收光谱及溶剂效应·····	181
-------	------------------------	-----

实验六十五	分光光度法测定络合物的组成与稳定常数·····	183
实验六十六	紫外-可见分光光度法测定苯甲酸的离解常数·····	185
实验六十七	流动注射分光光度法测定水中痕量 Cr(III)和 Cr(VI)·····	188
实验六十八	原子吸收分光光度法最佳实验条件的选择·····	191
实验六十九	火焰原子吸收光谱法测定钙的干扰消除及应用·····	194
实验七十	循环伏安法研究乙酰氨基苯酚的氧化反应机理·····	196
实验七十一	恒电位电解法制备金膜电极·····	199
实验七十二	金膜电极差分脉冲阳极溶出伏安法测定水样中砷(III)···	202
实验七十三	植物油中生育酚的伏安行为及其含量测定·····	204
实验七十四	铍膜电极差分脉冲溶出伏安法测定土壤中锌、铅、镉·····	208
实验七十五	恒电流库仑法测定苹果汁中的维生素 C·····	212
实验七十六	用反相液相色谱法分离芳香烃·····	214
实验七十七	GC/MS 检测白酒中邻苯二甲酸酯类物质的残留·····	215
实验七十八	蜂蜜中抗生素残留的 HPLC-MS/MS 分析测定·····	218
实验七十九	毛细管区带电泳分离硝基苯酚异构体·····	220
实验八十	差示扫描量热法分析 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的失水情况·····	222
实验八十一	多晶体物相的 X 射线衍射分析·····	224
实验八十二	ZSM-5 分子筛的合成及表征·····	227

第三部分 设计性实验

实验八十三	新鲜蔬菜中胡萝卜素的提取、分离和测定·····	233
实验八十四	从肉桂皮等中药材中提取肉桂油及其主要成分的鉴定·····	233
实验八十五	环境样品中多环芳烃的提取与测定·····	234
实验八十六	环己烷中杂质苯的分析·····	235
实验八十七	气相色谱法测定农药残留量·····	236
实验八十八	苹果汁中有机酸的分析·····	237
实验八十九	茶叶中金属元素的分析及安全性评价·····	238
参考文献	·····	240

第一部分 基础性实验

…… 紫外-可见吸收光谱法

实验一 铬天青 S 分光光度法测定微量铝

一、实验目的

- (1) 掌握紫外-可见分光光度计的工作原理。
- (2) 掌握紫外-可见分光光度计的基本操作技术。
- (3) 学会绘制物质的吸收曲线及对物质进行定量分析。

二、实验原理

由于分子吸收中每个电子能级上耦合有许多的振-转能级,所以处于紫外-可见光区的电子跃迁产生的吸收光谱具有“带状吸收”的特点(图 1-1)。紫外-可见吸收光谱中包含分子中存在的化学键信息。其吸收峰的位置与分子中特定的功能基团密切相关,是有机化合物、无机配位化合物、生物分子的有效定性、定量分析手段。

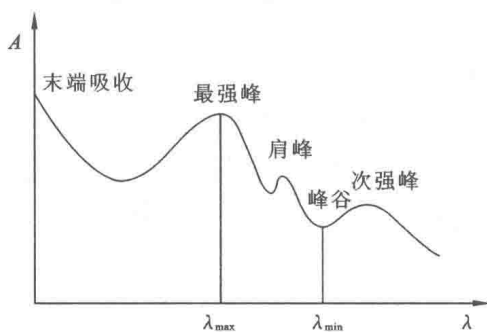
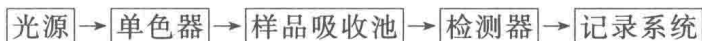


图 1-1 紫外-可见吸收光谱示意图

紫外-可见分光光度计的工作流程如下:



双光路紫外-可见分光光度计原理图,如图 1-2 所示。

光度法测定铝的显色剂较多,其中以铬天青 S 为最佳。铬天青 S 简写为

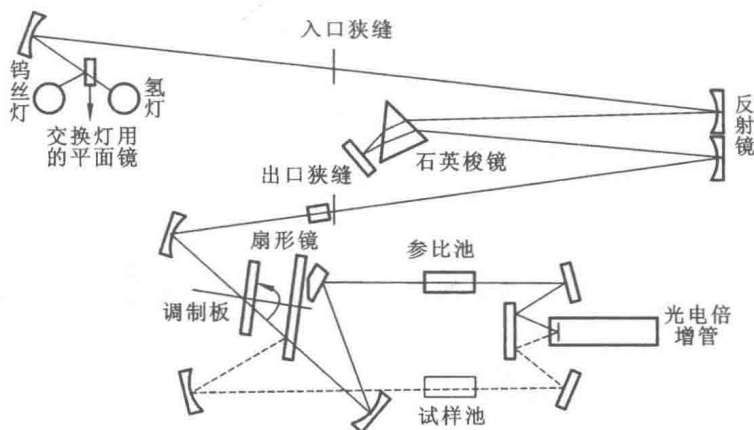
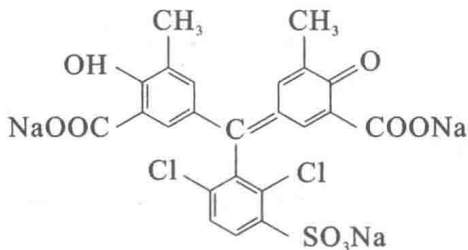


图 1-2 双光路紫外-可见分光光度计原理图

CAS, 是一种酸性染料, 其结构式如下:



Al^{3+} 和铬天青 S 在弱酸性溶液中生成红色的二元络合物, 最大吸收波长 $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$, 摩尔吸收系数 $\epsilon = 4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 Al^{3+} 与铬天青 S 反应时, 若加入含有长碳链的有机表面活性剂, 如溴化十六烷基三甲基铵 (CTAB), 则可形成三元络合物, 其最大吸收波长向长波方向移动 (红移), 摩尔吸收系数增大 2~3 倍, 测定灵敏度显著提高。

应用紫外光谱法进行定量分析的方法很多, 如标准曲线法、对照法、吸光系数法、混合物的定量、双波长分光光度法。但最常用、最简单的方法就是标准曲线法。

根据光吸收的基本定律:

$$A = kbc$$

式中, k 为吸收系数 (当溶液浓度用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示时, 吸光系数为 ϵ , 称为摩尔吸收系数); b 为吸收池液层厚度; c 为溶液浓度。

如果液层厚度保持不变, 即 b 一定, 入射光波长和其他条件也保持不变, 则在一定浓度范围内, 所测得的吸光度与待测物质的浓度成正比。配制一系列不同浓度的标准溶液, 在选定波长 (单组分通常选择 $\lambda_{\max}$) 处分别测定吸光度。以标准溶液的浓度为横坐标, 相应的吸光度 A 为纵坐标, 绘制标准曲线, 如图 1-3 所示。如果测出未知浓度样品的吸光度值, 就可以从标准曲线中查出样品的浓度。

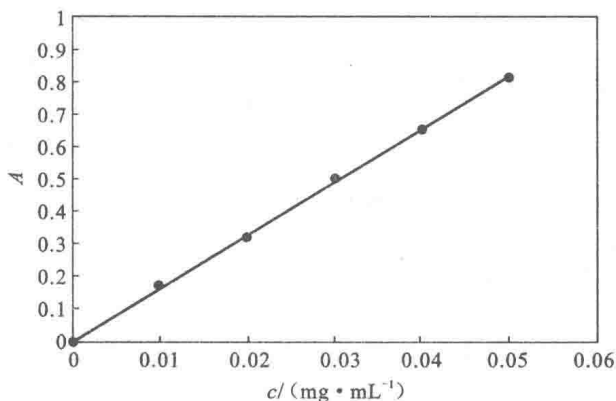


图 1-3 标准曲线

本实验通过绘制 Al^{3+} -CAS 二元络合物及 Al^{3+} -CAS-CTAB 三元络合物的吸收曲线,比较两者的摩尔吸收系数及红移的波长值,并用标准曲线法测定微量铝含量。

三、仪器和试剂

1. 仪器

紫外-可见分光光度计(UV-2600,日本岛津公司);石英比色皿(1 cm)。

2. 试剂

(1) $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铝标准储备液:准确称取硫酸铝钾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 1.758 g于小烧杯中,加入 2 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液和少量水溶解后,定量转移至 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

(2) 铝标准溶液:(含铝 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)取上述铝标准储备液 20.00 mL 于 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

(3) $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铬天青 S 用 1 : 1 乙醇溶液配制。

(4) $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 溴化十六烷基三甲基铵水溶液。

(5) HAc- NH_4Ac 缓冲溶液($\text{pH}=6.3$)。

(6) 1 : 3 HCl 溶液。

四、实验步骤

1. Al^{3+} -CAS 二元络合物吸收曲线的绘制

在 2 只 50 mL 容量瓶中分别加入 0.0 mL 和 5.0 mL $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Al^{3+} 标准

溶液,并各加入 2 mL 铬天青 S 溶液、6 滴 1 : 3 HCl 溶液和 5 mL pH=6.3 的 HAc-NH₄Ac 缓冲溶液,用水稀释至刻度,摇匀。用 1 cm 吸收池,以试剂空白溶液为参比溶液,在 500~620 nm 范围内,测定各溶液的吸光度。以波长为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制吸收曲线,确定最大吸收波长 $\lambda_{\max}$,并计算摩尔吸收系数 ϵ 。

2. Al³⁺-CAS-CTAB 三元络合物吸收曲线的绘制

在 2 只 50 mL 容量瓶中分别加入 0.0 mL 和 5.0 mL 2 mg · mL⁻¹ 的 Al³⁺ 标准溶液,并各加入 2 mL 铬天青 S 溶液、5.0 mL pH=6.3 的 HAc-NH₄Ac 缓冲溶液和 5 mL 0.4 g · L⁻¹ 的溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)溶液,用水稀释至刻度,摇匀。以试剂空白溶液为参比溶液,用 1 cm 吸收池,在 500~660 nm 波长范围内,测定各溶液的吸光度。以波长为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制吸收曲线,确定最大吸收波长 $\lambda_{\max}$,并计算摩尔吸收系数 ϵ ,并与二元络合物的 $\lambda_{\max}$ 和 ϵ 值进行比较,求出红移的波长值并加以讨论。

3. Al³⁺-CAS-CTAB 三元络合物标准曲线的绘制

在 6 只 50 mL 容量瓶中,分别加入 0.0 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 2 μ g · mL⁻¹ 的 Al³⁺ 标准溶液,并各加入 2 mL 铬天青 S 溶液、5 mL pH=6.3 的 HAc-NH₄Ac 缓冲溶液和 5 mL 0.4 g · L⁻¹ 溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)溶液,用水稀释至刻度摇匀。用 1 cm 吸收池,以试剂空白溶液为参比溶液,在选定波长下,测定各溶液的吸光度并绘制标准曲线。

4. 试样中微量铝含量的测定

准确移取 5.0 mL 待测试样溶液于 50 mL 容量瓶中,以下操作同步骤 3。在选定波长下,测定该溶液的吸光度,并利用标准曲线计算试样中 Al³⁺ 的质量浓度。

五、数据处理

- (1) 绘制 Al³⁺-CAS 和 Al³⁺-CAS-CTAB 的吸收曲线。
- (2) 用标准曲线法求试样中 Al³⁺ 的质量浓度。

六、思考题

- (1) Al³⁺-CAS-CTAB 三元络合物具有哪些特点?
- (2) 如何计算吸光物质的摩尔吸收系数 ϵ 。
- (3) 为什么应用形成 Al³⁺-CAS-CTAB 三元络合物进行铝含量测定灵敏度比较高?

实验二 磷钼蓝分光光度法测定环境水样中的总磷

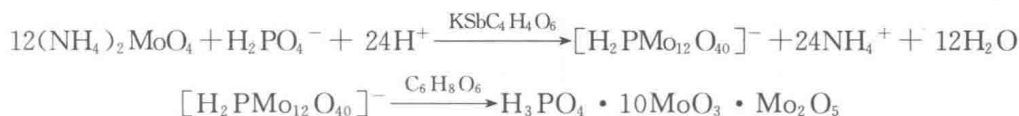
一、实验目的

- (1) 了解测定水样中磷的意义。
- (2) 掌握磷钼蓝分光光度法测定环境水样中总磷的原理和方法。

二、实验原理

磷在自然界分布很广,它是生物生长必需的营养元素之一。但含磷量过高会造成水体生长力旺盛、生物和微生物大量繁殖,造成水体富营养化,从而使水质变坏。如果不及时治理污染,则有可能出现难以逆转的环境危机。总磷是水体监测的一个重要指标,在我国城镇污水处理厂污染物排放标准中,已对总磷的排放提出了严格的要求。因此,准确地监测水体中的总磷显得尤为重要。

总磷测定常用的方法主要有钼酸铵分光光度法。其原理是:在酸性条件下,试样中的正磷酸盐在酒石酸锑钾的催化下,与钼酸铵反应生成磷钼酸化合物,该化合物被抗坏血酸还原生成蓝色络合物磷钼蓝,其最大吸收波长为 710 nm 处。反应方程式如下:



环境水体中既有无机磷,又有有机磷,需要将水样中的有机磷消解成磷酸根离子后才能利用钼酸铵分光光度法进行磷的测定。常用的水样消解法有传统消解方法包括过硫酸钾消解法、微波- H_2O_2 消解法、硝酸-高氯酸消解及比较新颖的纳米 TiO_2 光催化消解法等。本实验采用过硫酸钾消解法对水样进行消解预处理。本方法适用于江河水中含量为 $0.02 \sim 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐测定。

三、仪器和试剂

1. 仪器

紫外-可见分光光度计(UV-2600,日本岛津公司);石英比色皿(1.0 cm)。

2. 试剂

磷酸氢二钾;抗坏血酸;钼酸铵;酒石酸锑钾;(1:1)硫酸;(1:35)硫酸;甲酸;无特殊说明试剂均为分析纯(A. R.),实验用水为去离子水。

(1) 过硫酸钾($40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$):称取 20 g 过硫酸钾,精确至 0.5 g,溶于 500 mL 水中,储存于棕色瓶内(保存期一个月)。

(2) 抗坏血酸($20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$):称取 10 g 抗坏血酸,精确至 0.5 g,称取 0.2 g EDTA,精确至 0.01 g,溶于 200 mL 水中,加入 8.0 mL 甲酸,用水稀释至 500 mL,混匀,储存于棕色瓶中(有效期一个月)。

(3) 钼酸铵($26 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$):称取 13 g 钼酸铵,精确至 0.5 g,称取 0.5 g 酒石酸锑钾,精确至 0.01 g,溶于 200 mL 水中,加入 230 mL (1:1)硫酸溶液,混匀,冷却后用水稀释至 500 mL,储存于棕色瓶中(有效期一个月)。

(4) PO_4^{3-} 储备液($0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$):称取 0.7165 g 于 105 °C 干燥过的磷酸二氢钾,溶于水中,转入 1 000 mL 容量瓶,稀释至刻度摇匀。

(5) 磷酸盐标准溶液($0.05 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$):吸取 50 mL 储备液于 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

四、实验步骤

1. 标准曲线的绘制

取 6 个 50 mL 容量瓶,分别取 0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、10.0 mL 磷标准溶液,用约 20 mL 水稀释,依次向各瓶中加入 2.0 mL 钼酸铵溶液、3.0 mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温下放置 10 min,在 710 nm 处以试剂空白为参比,测定各溶液的吸光度。各平行测定三次。根据吸光度和浓度绘制标准曲线。

2. 样品分析

取 10 mL 水样于 150 mL 锥形瓶中,加入 1.0 mL 硫酸溶液(1:35)和 5.0 mL 过硫酸钾溶液,用水调节体积至 25 mL,放置于电炉上缓慢加热煮沸至溶液快要蒸干为止,取出后冷却至室温,并定量转移至 50 mL 容量瓶中,加入 2.0 mL 钼酸铵溶液、3.0 mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温下放置 10 min。在 710 nm 处以不加试液的空白溶液为参比调零,然后测定水样溶液吸光度。平行测定三次,记录吸光度值。

五、注意事项

(1) 消解水样过程中应控制温度,防止暴沸。一定注意不能让溶液蒸干,要边加