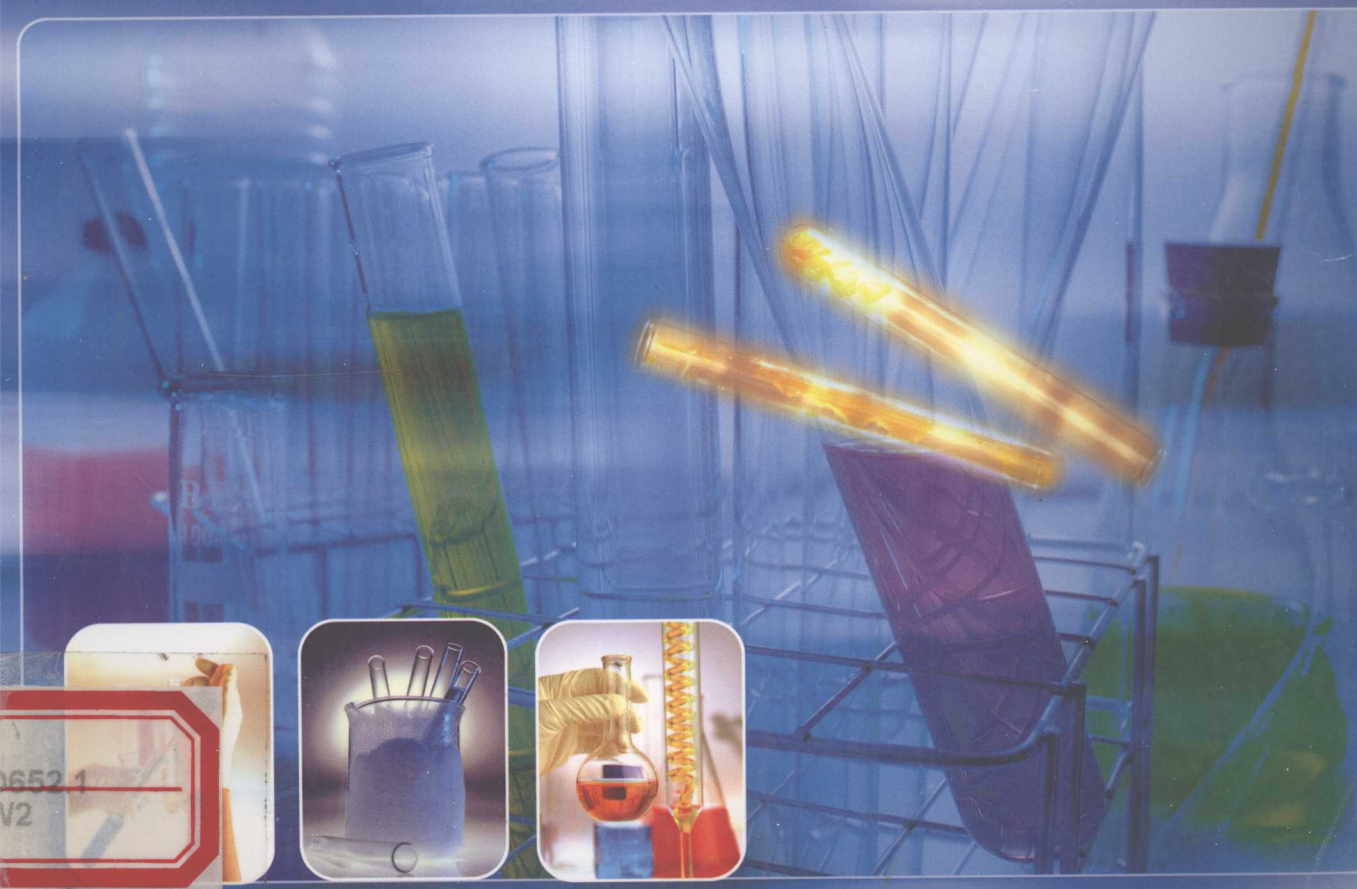


分析专业实验

FENXI ZHUANYE SHIYAN

王建雅/主编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

分析专业实验

主 编	王建雅	
副主编	赵丽杰	薛 斌
编 著	王建雅	赵丽杰
	薛 斌	李 良
	常 勇	黄宪升
	孟 军	

大连理工大学出版社

© 王建雅 2004

图书在版编目(CIP)数据

分析专业实验 / 王建雅主编. —大连 : 大连理工大学出版社, 2005.3
ISBN 7-5611-2834-7

I. 分… II. 王… III. 分析化学—化学实验—高等学校—教材 IV. O652.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 016915 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市凌水河 邮政编码:116024

电话:0411-84708842 传真:0411-84701466 邮购:0411-84707961

E-mail: dulp@dulp.cn URL: http://www.dulp.cn

大连业发印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:8.25 字数:192千字

印数:1~1000

2005年3月第1版

2005年3月第1次印刷

责任编辑:吴孝东

责任校对:陈蓉蓉

封面设计:宋蕾

定 价:13.50元

前 言

分析化学是测定物质组成、结构、性质和研究物理、化学、生物等问题的重要手段,对科学技术和国民经济的发展都具有重要的作用。随着科学技术的发展,在化学、化工、材料、环境、生命科学、医学等领域的研究和应用中对分析方法提出了更高的要求,同时分析测试技术的重要性也得到了充分的体现。

本书编写内容的选择主要考虑以下方面:一方面是与仪器分析(包括电化学分析、光谱分析、色谱分析)、工业分析、环境监测、药物分析等测试技术类理论课教学内容的相关性,另一方面是实际应用性,同时也考虑到对学生理论应用能力、动手能力、综合实践等能力的培养。

本书可作为本科、专科工业分析专业专业课的实验教材,同样也可作为环境、化工、应用化学、生物化工、食品、酿造、医药、材料化学等专业仪器分析课的实验教材,并可作为应用分析测试技术工作者的入门参考书。

本书由王建雅主编,赵丽杰、薛斌副主编,李良、常勇、黄宪升、孟军参加了本书的部分编写工作。

本书得到沈阳工业大学学科建设基金资助,对此谨表谢意。

由于编者水平有限,缺点和错误在所难免,恳请读者给予批评指正。

编著者

2005年3月

目 录

电分析实验

- 实验一 电位滴定法测定 Mn^{2+} 含量 /1
- 实验二 电位滴定法测定混合酸(HCl , HAc)含量 /2
- 实验三 氯离子选择性电极测 Cl^- 含量——标准曲线法 /4
- 实验四 控制电位电解分离铜、铋和铅 /5
- 实验五 微库仑分析法测定有机化合物的含硫量 /7
- 实验六 库仑分析法测定石油产品中微量水 /10

光学分析实验

- 实验七 邻二氮菲分光光度法测铁络合物的条件实验及铁含量的测定 /13
- 实验八 吸收光谱法鉴定苯甲酸、苯胺及苯酚 /17
- 实验九 用 NP-7 作增敏剂催化光度法测定微量锰 /21
- 实验十 用红外分光光度计定性鉴定聚苯乙烯 /24
- 实验十一 火焰原子吸收光谱法测定水样中锌的含量 /25
- 实验十二 火焰原子吸收光谱法测定水样中铜的含量 /27

色谱分析实验

- 实验十三 气-液填充色谱柱的制备及评价 /30
- 实验十四 热导检测器灵敏度的测定 /32
- 实验十五 气相色谱定性方法 /34
- 实验十六 载气流速对柱效的影响 /35

- 实验十七 气相色谱定量方法 /37

- 实验十八 薄层板制备及活度测定 /39

- 实验十九 多环芳烃混合物的 HPLC 分离 /40

石油化工分析实验

- 实验二十 石油产品密度的测定(密度计法) /42
- 实验二十一 石油产品粘度的测定 /43
- 实验二十二 石油产品馏程的测定 /49
- 实验二十三 石油产品水分的测定(有机溶剂蒸馏法) /51
- 实验二十四 尼龙盐浓度的测定 /52
- 实验二十五 石油产品闪点与燃点测定法(开口杯法) /53
- 实验二十六 石油产品闪点与燃点测定法(闭口杯法) /55

食品与药物检测

- 实验二十七 茶叶的检验 /58
- 实验二十八 巴比妥酸类催眠药物的测定 /79

环境分析

- 实验二十九 五日生化需氧量(BOD_5)测定 /81
- 实验三十 重铬酸钾法测定化学需氧量 /88
- 实验三十一 氮氧化物的测定(盐酸萘乙二胺比色法) /91
- 实验三十二 大气中总悬浮颗粒物的测定 /93
- 实验三十三 大气中二氧化硫的测定 /95
- 实验三十四 总铬的测定 /100
- 实验三十五 氨氮的测定 /103
- 实验三十六 废水中酚类的测定 /107

实验三十七	污水中油的测定 /108	实验四十一	活性炭吸附处理硝基酚废水 /118
实验三十八	微生物培养基的配制与灭菌、微生物的培养和镜检 /111	实验四十二	电化学氧化法处理除草剂咪草烟废水 /119
实验三十九	细菌菌落总数(CFU) 的测定 /114	实验四十三	染料废水的电化学法脱色 /122
综合性实验(水处理与过程监测)		实验四十四	太阳光诱导光化学法处理染料废水 /124
实验四十	离子交换法处理含铜废水 /117		

电分析实验

实验一 电位滴定法测定 Mn^{2+} 含量

采用电位滴定仪监测氧化还原反应的终点。本方法具有较高的灵敏度,且不受待测样品体系颜色的干扰。

一、实验目的

1. 熟悉电位滴定法和确定等当点的方法;
2. 熟悉电位滴定计的使用;
3. 掌握氧化还原反应的电位滴定检测方法。

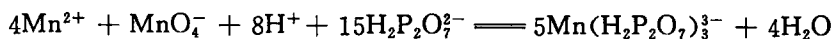
二、实验原理

在氧化还原反应的电位滴定中,一般以 Pt 电极为指示电极,甘汞电极为参比电极, Pt 电极电位

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]}$$

在等当点附近, [氧化态]/[还原态] 比值发生急剧变化, Pt 电极电位发生突跃, 以此可确定反应终点。

用 KMnO_4 可滴定 Mn^{2+} :



控制 pH 非常重要, 在 pH 为 6 ~ 7 时, 等当点电位 0.47 V (相对于甘汞电极), 在等当点附近电位改变约 300 mV。

三、仪器及试剂

ZD-2 型电位滴定计;

铂电极一支; 甘汞电极一支;

高锰酸钾标准溶液 0.02 mol/L;

焦磷酸钠溶液 0.27 mol/L;

pH 试纸; 浓硫酸; Mn^{2+} 试液 (约 0.1 mol/L)。

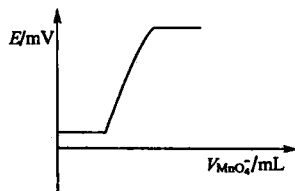


图 1-1

四、实验步骤

1. “选择开关”置“mV 测量”挡; 先不要在玻璃电极插口插入电极插头, 按下读数开关,

调节校正旋钮使指针处于合适位置作为零点。

2. 将甘汞电极插头插在玻璃电极插孔内, Pt 电极接在甘汞电极接线柱上, 将电极固定。

3. 在 200 mL 烧杯中放入 60 mL 焦磷酸钠溶液, 然后滴加 H_2SO_4 调节 pH 至 6~7, 再加 10 mL 0.1 mol/L Mn^{2+} 溶液。

4. 将两电极浸入溶液, 在搅拌状态下用 0.02 mol/L KMnO_4 滴定。

5. 在坐标纸上作 $E(\text{mV}) \sim V(\text{mL})$ 滴定曲线(如图 1-1), 由曲线确定终点。

五、实验数据和处理

根据电位变化率决定记录数据个数。

KMnO_4 加入量 /mL									
电位 /mV									
KMnO_4 加入量 /mL									
电位 /mV									

依电位滴定曲线确定滴定终点时的 V_{KMnO_4} , 则

$$c_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{4c_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Mn}^{2+}}}$$

六、讨论题

同中和反应电位滴定法比较, 当进行氧化还原电位滴定时, 在滴定速度上应注意什么? 为什么?

实验二 电位滴定法测定混合酸(HCl, HAc) 含量

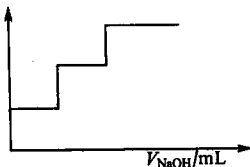
当两种酸性(或碱性)成分的强度差别满足一定条件时, 可对不同组分进行分别测定。

一、实验目的

1. 掌握电位滴定法的基本原理和确定等当点的方法;
2. 学会使用 ZD-2 型电位滴定计。

二、实验原理

进行中和反应的电位滴定时, 一般以玻璃电极作指示电极, 甘汞电极作参比电极。滴定过程中随着滴定剂的加入, 溶液的 pH 值不断改变, 在等当点附近, 溶液的 pH 值大幅度变化, 因而在 pH ~ $V_{\text{滴定剂}}$ 滴定曲线上出现转折点, 即为滴定终点。



pH 值的测定可由玻璃电极和甘汞电极组成的电池的电动势求出, 即 25℃ 时,

$$E = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{玻}} = 0.2400 - (\varphi_{\text{玻}}^{\ominus} - 0.059 \text{ pH}) = K + 0.059 \text{ pH}$$

因而可以从电位滴定计上直接读出溶液的 pH。

三、实验仪器和试剂

酸度计(ZD-2 型电位滴定计或 PXJ-1 型数字式离子计);

231 型玻璃电极；

甘汞电极；

NaOH(0.1 mol/L);

未知浓度混合酸(HCl, HAc)(各约 0.05 mol/L)

四、实验步骤

1. 仪器的使用(ZD-2 型)

(1) 电极安装

将电极夹固定在电极杆上,小心地把仪器配用的两种电极固定在电极夹上,适当调节电极间距离和高度,甘汞电极的安装位置应低一些,以保护玻璃电极。

(2) 仪器读数校正

“选择开关”置“pH测量”位置,用适量标准缓冲溶液(邻苯二甲酸氢钾, $\text{pH} = 4.003$)注入烧杯,将电极浸入溶液,“温度补偿”调在实际温度位置,按下读数开关,调节“校正”旋钮,使指针指在标准缓冲溶液的 $\text{pH}(4.003)$ 位置。然后松开读数开关,指针退回 $\text{pH} = 7$ 位置。

(3) 測量

用去离子水洗涤电极并用滤纸吸干电极上残留溶液，将电极浸入待测液中，开动搅拌器，并调节速度到合适位置，按下读数开关，读数即为待测液 pH 值，然后松开读数开关。

2. 测定过程

用 100 mL 烧杯装入 20 mL 的混酸, 开动搅拌器, 用 0.1 mol/L NaOH 滴定。根据滴定结果, 作 $\text{pH} \sim V_{\text{滴定剂}}$ 滴定曲线, 由曲线确定滴定终点, 然后计算。

五、实验数据和处理

根据 pH 值变化率决定 NaOH 加入量及记录数据个数。

[illegible]

由滴定曲线确定 V_{HCl} 和 V_{HAc} , 从而计算 HCl 和 HAc 的浓度。

六、讨论题

试分别讨论混酸的电导滴定和电位滴定的特点。

实验三 氯离子选择性电极测 Cl^- 含量 —— 标准曲线法

当控制溶液体系的离子强度为一定值时,可用离子选择性电极进行高灵敏度测定相应的离子而不受其他组分的干扰。

一、实验目的

1. 了解离子选择性电极测定浓度的基本原理;
2. 掌握标准曲线法测定浓度的方法和半对数坐标纸的使用;
3. 掌握在通用离子计上,用氯离子选择性电极测水溶液中 c_{Cl^-} 的方法;
4. 测离子电极的斜率和转换系数。

二、实验原理

本法以氯电极为指示电极,双液接饱和甘汞电极为参比电极,电位法测水中 Cl^- 含量。当控制溶液的离子强度为定值时,离子电极电位:

$$E = E^\ominus - \frac{2.303RT}{F} \lg c_{\text{Cl}^-}$$

25℃ 时,

$$E = E^\ominus + 0.059 \lg c_{\text{Cl}^-}$$

测量溶液酸度在 $\text{pH} = 3 \sim 13$, $\text{pH} < 3$ 时 H^+ 干扰测定。硫化银固定态膜电极对 Cl^- 的测定: Br^- 、 I^- 、 CN^- 干扰测定,造成结果偏低; S^{2-} 严重干扰测定,可加 PbCO_3 除掉,离子强度调节液用 5 mol/L NaNO_3 。

三、仪器和试剂

ZD-2 型离子计。

氯电极 (AgCl-AgS 混晶固态膜):使用前在 10^{-3}mol/L KCl 溶液中浸泡活化 1 h,再用去离子水清洗,使其在去离子水中电势在 $\pm 260 \text{ mV}$ 以上。

双盐桥饱和甘汞电极:外盐桥充 0.1 mol/L KNO_3 。

离子强度调节液:5 mol/L NaNO_3 ,每 100 mL 溶液加 2 mL。

0.1000 mol/L NaCl 标液:G. R. (优级纯) NaCl 在 $500^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ 下保持 40 ~ 50 min 后,称取 5.844 g,用去离子水稀释至刻度(1 L 容量瓶)。

未知浓度 Cl^- 溶液(约 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,配制方法见“四、实验步骤”部分中“3. 绘制工作曲线”部分)。

四、实验步骤

1. 接通电源,扳开开关。选择开关置“测量 mV”挡,玻璃电极插口未接电极插头之前,按下读数开关,调“校正旋钮”使指针处于表盘中央($\text{pH} = 7$)处。

2. 用去离子水冲洗氯电极至空白电势值 -260 mV 以上。

3. 绘制工作曲线:

(1) 准确移取 10 mL 0.1000 mol/L NaCl 标准溶液转入 100 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,制成 1.0×10^{-2} mol/L 标准溶液。

(2) 准备 4 个 100 mL 容量瓶,分别吸取 1.0×10^{-2} mol/L 标准 NaCl 溶液 10 mL, 5 mL, 1 mL, 0.1 mL, 再各加入 5 mol/L NaNO₃ 溶液 2 mL, 用去离子水稀释至 100 mL, 摇匀, 其浓度分别为 1.0×10^{-3} mol/L, 5.0×10^{-4} mol/L, 1.0×10^{-4} mol/L, 5×10^{-5} mol/L, 1.0×10^{-5} mol/L, 再依次由稀到浓转入 100 mL 烧杯, 以氯电极为指示电极, 甘汞电极为参比电极, 在搅拌状态下测一次电动势值 E (mV) (注意当氯电极接在玻璃插口时, 读数和实际电动势值相反), 再于半对数坐标纸上绘出 E (mV) $\sim \lg c_{\text{Cl}^-}$ 曲线。

4. 由曲线求出电极斜率和转换系数。

5. 样品测定:

吸取一定量样品于 100 mL 容量瓶中, 其余步骤同步骤 3, 测出 E 后在工作曲线上查出与其对应的 $\lg c_1$ 值, 由此求出样品中氯的含量。

五、实验数据和处理

1. 实验数据记录

$c_{\text{NaCl}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1×10^{-5}	5×10^{-5}	1×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	未知液
E / mV						

2. 样品中氯含量:

$$c = \frac{c_1 \times V_1}{V_2}$$

c_1 ——测定体系中氯含量(由标准曲线查得);

V_1 ——测定体系体积(即 100 mL);

V_2 ——吸取一定试样的体积。

六、讨论题

使用离子电极时, 加离子强度调节液的作用是什么?

实验四 控制电位电解分离铜、铋和铅

一、目的要求

1. 巩固控制阴极电位电解分离的理论知识。
2. 学会使用该方法分离金属离子。
3. 学会使用 DJS-52 型控制电位电解仪。

二、基本原理

金属离子是否能在给定的条件下析出, 主要取决于其析出电位与工作电极的电极电位。

金属离子的析出电位主要由该金属离子的性质和其浓度决定。在一定条件下,各离子的析出电位恒定,当将工作电极的电位调至某一数值范围时,便达到了分离的目的。

三、仪器与试剂

DJS-52 型控制电位电解仪一台;工作电极一套;饱和甘汞电极一支。

HNO_3 (A.R.); 尿素(A.R.); 酒石酸钠(A.R.); 琥珀酸(A.R.); 盐酸胍(A.R.); NaOH (A.R.); K_2CrO_4 (A.R.)。

四、实验步骤

1. 电极的准备

将一对铂电极按实验一的方法处理,称重。

2. 试液的准备

从指导老师处领取一份含有铜、铋和铅的未知浓度的溶液。吸取该溶液 50.0 mL 放入 250 mL 的烧杯中,并用水稀释到 150 mL 左右,加尿素 1.5 g,二水合酒石酸钠 12 g 和琥珀酸 1.0 g。将溶液搅拌,加入盐酸胍 2 g。然后用水稀释到 200 mL 左右,用 2 mol/L NaOH 调溶液 pH 值到 5.9(用 pH 计),确保溶液温度在开始前是低于 30℃ 的。

3. 仪器的准备

(1) 用四芯双股电缆线将控制仪表板上的 3 个电极插头分别与搅拌器上 3 个电极接线柱正确连接。

(2) 将控制仪表板面上的开关和旋钮拨至下列位置:

电流表辅助选择开关拨至“电解”;电流表选择开关(200 mA ~ 5 A)拨至“5 A”处;电流调节旋钮和辅助调节旋钮均反时针方向旋转到底。电解电源开关拨至“关”处,极性选择开关(+/-)及电位选择旋钮分别置于“-”及 0.30 V 处;将搅拌器表板上的 3 个开关均拨至“关”的位置,两个调节旋钮均反时针方向旋转到底。

(3) 升起电动机,安装好 3 个电极,确保阳极转动平稳且不与阴极碰撞。

4. 电解操作

(1) 将电极置于试液中,并固定好电极架。

(2) 接好电源,开启搅拌器上的电源开关和搅拌开关,调节阳极的转速为最小。

(3) 开启控制电位仪表板面上的电源开关,将电流调节旋钮转至适当位置($i_0 = 1 \text{ A}$),电解开始进行,调整搅拌器的转速至适当速度。

(4) 电解近结束时,电流小于 200 mA,可将电流表选择开关拨至“200 mA”位置。当电流降至 20 mA 以下时表示电解完全。

(5) 电解完全后,首先关闭搅拌器,升起马达(事先不应切断电解电源),用洗瓶吹洗电极,然后关闭电解电源。

(6) 取下电极,依次用水清洗 4 ~ 5 次,然后用无水乙醇洗净,烘干,称重。

(7) 将称重的阴极重新置于电解装置中,调阴极电位为 -4.0 V 处($V_s \text{ SCE}$),开启搅拌器并调节电流调节钮使电流处于适当位置,注意当沉积开始后,电极缓慢上升。约过了 45 min 后,如上述切断电流,洗涤,干燥,称重。

(8) 称重后的电极再一次置于试液中,与上述操作类似,开启搅拌器,调阴极电位于 -0.60 V ($V_s\text{ SCE}$) 处电解铅,初始电流调整至约 1.5 A ,当电流降至 50 mA 以下,或用铬酸钾检验无铬酸铅沉淀,就表示电解完全。切断电流,洗涤,干燥,称重。

(9) 将仪表按 3(2) 所述方法做好检查和结束工作,并清洗电极至原来状态。

五、数据处理

$$\text{试液中铜的含量} = \frac{m_1 - m_0}{V_{\#}} \times 10^6 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{试液中铋的含量} = \frac{m_2 - m_1}{V_{\#}} \times 10^6 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{试液中铅的含量} = \frac{m_3 - m_2}{V_{\#}} \times 10^6 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 m_0 ——电解前阴极质量, g;

m_1 ——电解铜后阴极质量, g;

m_2 ——电解铋后阴极质量, g;

m_3 ——电解铅后阴极质量, g;

$V_{\#}$ ——所取样品体积, mL。

六、问题讨论

1. 在控制电位电解分析的实验过程中,工作电极的电极电位是如何选择的?
2. 在电解结束时,为什么需在不切断电流的条件下取出电极并立即切断电解电源?

七、注意事项

1. 电解时,铜和铋的浓度应为 $0.5 \sim 2.0\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,铅的浓度应为 $0.2 \sim 0.5\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,最终体积约为 200 mL 。
2. 酒石酸盐的浓度应为 $0.25 \sim 0.5\text{ mol/L}$,假如铜含量超过 100 mg ,必须增加琥珀酸用量,每增加 100 mg 铜就应多加琥珀酸 1 g 。琥珀酸-琥珀酸盐体系能使溶液缓冲,防止在电解铜时 pH 下降到 5.2 以下。
3. 在电解铋和铅时,不能将未被铜覆盖的铂网置于试液中,否则沉积的铋和铅与铂形成合金,使铂电极受到损坏。

实验五 微库仑分析法测定有机化合物的含硫量

一、目的要求

1. 通过本实验,进一步掌握微库仑分析法的基本原理及实验技术。
2. 掌握微库仑分析法的基本方法。

3. 掌握有机物中硫的测定方法。

二、基本原理

如图 5-1 所示,将样品注入裂解管内,与氧气混合并燃烧,样品中的 S 转变为 SO_2 ,并由载气带进滴定池中与池中 I_2 发生反应,使 I_2 浓度降低,指示系统便会指示出 I_2 浓度的变化,并将该变化信号输送到库仑仪的放大器,由放大器输出一个相应的电压于电解电极对上,在阳极发生 I^- 的氧化反应,产生 I_2 以补充被消耗的 I_2 ,直至 I_2 浓度恢复至进样浓度为止。根据补充 I_2 所需电量,通过法拉第电解定律即可求出试样中的含硫量。

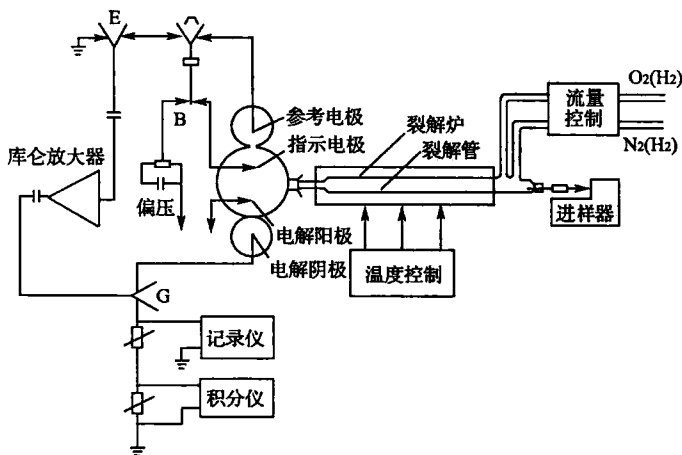


图 5-1 WK-1 型微库仑滴定仪原理

三、仪器与试剂

WK-1 型微库仑滴定仪或其他性能相当的仪器。仪器由以下几部分组成:裂解炉、微库仑计、数据处理装置、滴定池及相应的电极、裂解管、滴定池加热带、进样器及微量注射器。全部试剂均使用优级纯试剂 / 去离子水,其阻值应大于 $1\text{M}\Omega$ 。载气:普通氮气。反应气:普通氧气。碘:选用 20 ~ 40 目颗粒制备滴定池参考电极。碘化钾、叠氮化钠均选用分析纯。不含硫异辛烷、二苄基二硫醚。电解液:将 0.5 g 碘化钾、0.6 g 叠氮化钠溶于 0.5% 的冰醋酸水溶液中,装入棕色瓶中,贮于阴暗凉爽处。

四、实验步骤

1. 仪器的准备

(1) 检查各接线及连接线是否正常。

(2) 接通裂解炉,冷却水,调水量为 $1\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右。

(3) 打开裂解炉电源开关,将各段炉温控制如下:

汽化段: $600 \sim 750^\circ\text{C}$; 燃烧段: $800 \sim 950^\circ\text{C}$; 稳定段: $750 \sim 800^\circ\text{C}$ 。

(4) 接通氮气、氧气,使其流量如下:

N_2 : $100 \sim 200\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; O_2 : $100 \sim 140\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(5) 用新鲜电解液冲洗滴定池池体、侧臂,特别是参考电极侧臂。排除侧臂气泡,并调整池体液面高度在电极上 5 ~ 8 mm。调整电极位置,使指示电极对着参考电极侧臂的多孔板,并与气体毛细管入口方向平行。

将滴定池放在屏蔽箱中固定好,调节搅拌速度以产生轻微旋涡为宜。用导线将电极与库仑计相连。

(6) 打开库仑计电源开关,将功能开关转动至“平衡”挡,旋转偏压旋钮,调节表头指示为零,此时平衡电压应高于 140 mV,否则应用新鲜电解液冲洗滴定池,直至偏压高于 140 mV 为止。再将功能开关转到“工作”挡,调节偏压至所要求数值(100 ~ 104 mV),调增益为 200 ~ 600,使滴定池平衡。

(7) 接通记录器电源,调节库仑计面板记录器,范围电阻为 1 ~ 100 Ω ,积分范围电阻为 0.1 ~ 10 k Ω 。

(8) 待炉温、气体流量稳定后,连接电解池和石英燃烧管球磨接头,并连接滴定池毛细管入口加热带,必要时可在磨口上涂少量的高温润滑油油脂(不要污染石英毛细管出口和滴定池入口),待记录器基线稳定后即可进样。

2. 仪器校准

每次分析样品前都要用与欲测样品硫含量相近的标样进行校正。通过调节偏压、增益以得到满意的对称峰和转化率(< 80%),应检查参数是否合适。

用 10 μL 微量注射器吸取与分析样品含硫量相近的标样约 8 μL ,然后回注射器柱塞小心除去气泡,使上弯月面对准 1 μL 刻度处,记下注射器中液体体积,将注射器放在自动进样器上,以不大于 0.5 $\mu\text{L}/\text{s}$ 的速度,通过橡胶塞将样品注入裂解管汽化段。进样完毕,抽回注射器,使液体上弯月面仍然位于 1 μL 处,再记下留在注射器中的液体体积,两次体积读数之差即为注射样品量。每次校准至少重复 2 ~ 3 次,记录积分仪读数及积分范围电阻。按下式计算转化率 f :

$$f = \frac{Q \times 0.166 \times 100}{RVc}$$

式中 Q ——积分值, $\mu\text{V}/\text{s}$;

R ——积分范围电阻, k Ω ;

V ——分析用样品体积, μL ;

c ——标样浓度, $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$;

100——积分仪每一读数相当于 100 $\mu\text{V} \cdot \text{s}$;

0.166——硫的电化当量, $\text{ng}/(\mu\text{V} \cdot \text{s})$ 。

3. 样品的测定

用待测分析样品冲洗注射器 3 ~ 5 次,按步骤 2 的操作方法,根据样品大致含硫量范围注入适量的样品,并记录积分仪读数及积分范围电阻(硫含量在 $(0.1 \sim 5000) \times 10^{-6}$)的气样及轻质液体试样(可用微量注射器直接进样)。在实验过程中,应随时添加电解液,每隔 2 ~ 3 h 从参考臂放出几滴电解液,使滴定池操作平稳。

读数完毕后,首先断开滴定池和石英燃烧管连接处,切断电源、气源。然后从阴极臂排出废电解液,用新鲜电解液充分洗涤池体,使电极保持在新鲜电解液中。

五、数据处理

按下式计算样品中硫含量:

$$S(\times 10^{-6}) = \frac{Q \times 0.166 \times 100}{R \cdot V \cdot d \cdot f}$$

- 式中 Q ——积分值, $\mu V \cdot s$;
 R ——微库仑仪量程选择电阻值, Ω ;
 V ——试样体积, μL ;
 d ——试样比重, $g \cdot mL^{-1}$;
 f ——转化率。

六、问题讨论

1. 当样品中含有碘时,对测定结果有何影响?为什么?
2. 在实验过程中,载气和反应气流量是否随意可调?

七、注意事项

1. 含硫量大于 5000×10^{-6} 的样品可用适当无硫溶剂稀释到大约 100×10^{-6} 再进样。
2. 有机样品的进样量不宜过大,否则燃烧不完全会污染毛细管。

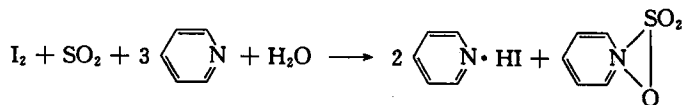
实验六 库仑分析法测定石油产品中微量水

一、目的要求

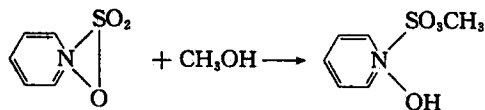
1. 巩固微库仑分析法的基本知识,学会使用微库仑分析仪。
2. 学会测定石油产品中微量水的实验方法。

二、基本原理

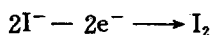
以按一定比例混合的卡尔-费休试剂、甲醇、氯仿混合物为电解液。当试样中有水存在时,碘氧化二氧化硫,发生如下化学反应:



生成的硫酸吡啶又同甲醇生成较稳定的甲基硫酸吡啶:



消耗的碘离子在阳极发生氧化反应来补充:



测量补充消耗的碘所需的电量,根据法拉第电解定律,可求试样中的水含量。

三、仪器与试剂

1. 仪器

YS-2A 型油中水分析仪或其他类型能供给 50 mA 电解电流并有延时开关、正负补偿电路及桥流调节等装置的库仑仪一台。

电解池一套(如图 6-1):电解阳极和电解阴极是铂丝网,阴极室与阳极室间通过离子交换膜隔离。指示电极是两个相互平行、面积为 0.7 cm^2 的铂片,其间距为 $0.5 \sim 1 \text{ cm}$ 。

注射器:50、2、1、0.25 mL。

微量注射器:1、10、50、100 μL 。

取样器见图 6-2。

2. 试剂

无水甲醇(A. R.);吡啶(A. R.);氯仿(A. R.);碘(A. R.);二氧化硫:称取 240 g 亚硝酸钠(或亚硫酸氢钠)于 2 L 圆底烧瓶中,滴加浓硫酸制备二氧化硫,使用浓硫酸脱水,也可以使用钢瓶盛装的二氧化硫。

卡氏试剂的配制:

甲液:将 50 g 碘全溶于 80 mL 吡啶中,再加入 260 mL 无水甲醇,此时溶液应出现橙色结晶。

乙液:向 40 mL 吡啶中通入干燥的二氧化硫气体,使其总体积为 120 mL。

配制:在冷浴中,将乙液慢慢滴入甲液,甲液结晶物溶解,即得到深褐色卡氏试剂,待其冷至室温后,塞紧瓶塞,保存在干燥器内稳定 24 h,即可使用。

电解液的配制:将氯仿、甲醇、卡氏试剂按 3 : 3 : 1(体积)混合即可。

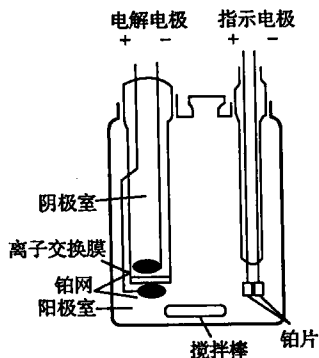


图 6-1 电解池构造示意图

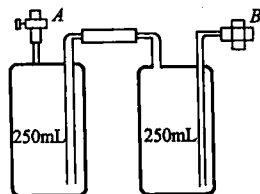


图 6-2 取样器安装示意图

四、实验步骤

1. 取样

(1) 将 250 mL 特制取样瓶(图 6-2)用蒸馏水洗净,连同硅橡胶管放到烘箱中在 120°C 下烘 3 ~ 4 h,取出放到干燥器内冷到室温,取样前与大气相通的导管要用分子筛保护。

(2) 在装置上取样时,打开取样口,先放出“死角”存油的 3 ~ 5 倍,至少用 500 mL 试样冲洗取样瓶,再直接取样于取样瓶中,试样充满取样瓶后,立即旋紧螺旋夹。