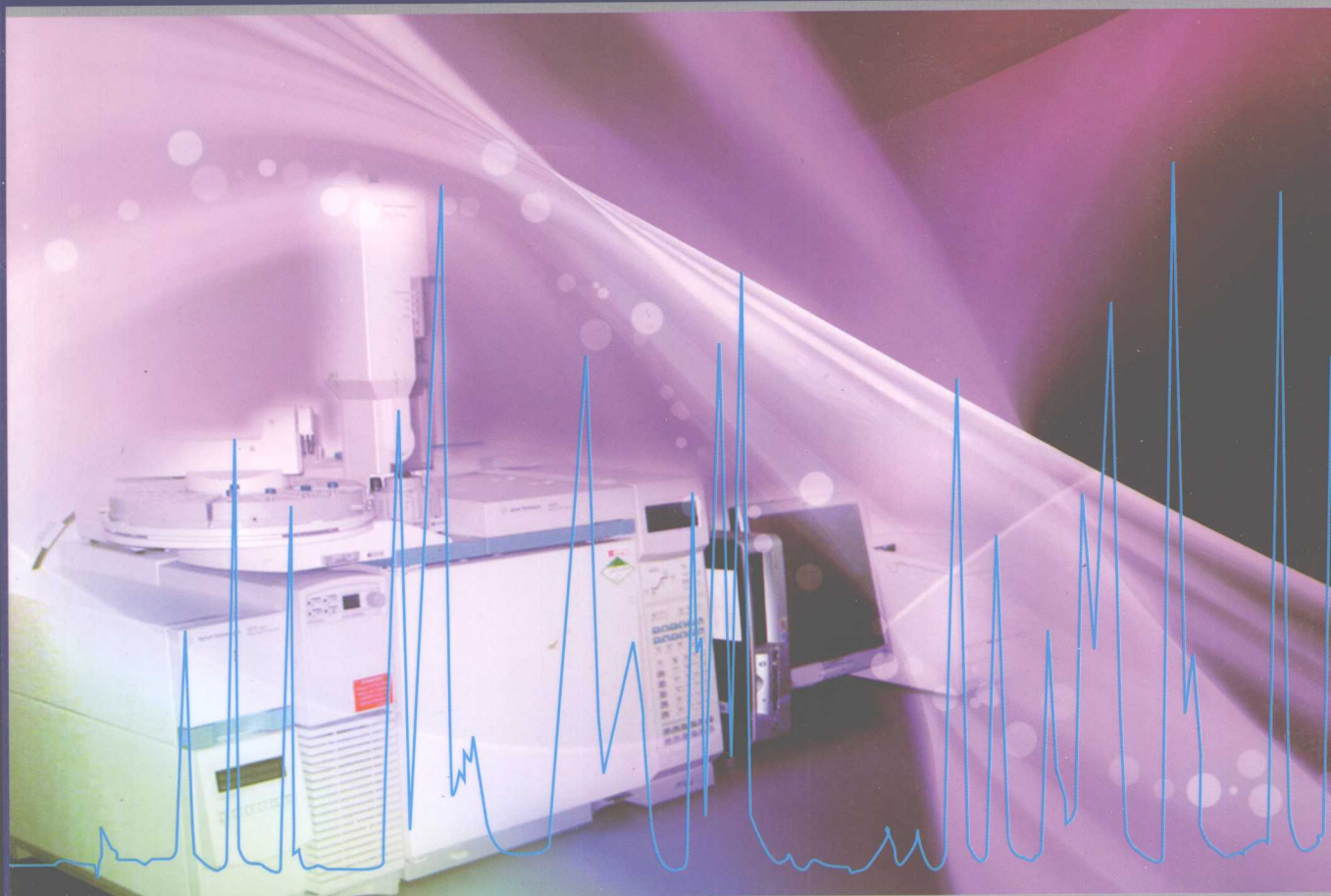


高等学校教材



现代仪器分析实验

XIANDAI YIQI FENXI SHIYAN

董社英 主编



化学工业出版社

高等学校教材

现代仪器分析实验

董社英 主编

马彩莲 赵平贤 韩秋萍 编写



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是配合《仪器分析》及相关课程教学的实验用书,实验内容分为基本实验和综合设计性实验两个层次。全书共七章,合计三十个实验。涵盖样品预处理方法、原子发射和吸收光谱、紫外可见吸收光谱、荧光光谱、红外光谱、电分析化学、气相色谱、高效液相色谱、毛细管电泳、质谱等内容。

本书可作为高等院校化学及相关专业本科生和研究生的实验教材,亦可作为化学、化工、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

现代仪器分析实验/董社英主编. —北京: 化学工业出版社, 2008. 4
高等学校教材
ISBN 978-7-122-02342-1

I. 现… II. 董… III. 仪器分析-实验 IV. 0657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 034807 号

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 林 丹

责任校对: 徐贞珍

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 7½ 字数 182 千字 2008 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 16.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《现代仪器分析实验》是实验化学的重要内容，化学类专业的学生进行仪器分析实验的学习是必不可少的。设置该课程的目的是使学生理解各类仪器分析方法的原理，掌握它们的基本实验方法和操作技术，学会使用典型仪器，提高处理数据的能力。

鉴于此，为了加强和提高学生的操作技能、培养学生的创新思维，我们在近几年开设仪器分析实验课程教学的基础上，参考并吸纳了兄弟院校近几年教学改革优秀成果，编写了这本仪器分析实验教材。本书有如下几个特点。

① 实验安排上，将方法原理与实验技术紧密结合，用原理指导实验操作，通过实验又进一步加深对原理的理解。

② 实验内容分为基本实验和综合设计性实验两个层次。基本实验的实验方案和操作程序已经给定，学生按照既定的程序进行操作；综合设计性实验的实验方案是确定的，但是某些或全部实验条件需要学生自己优选，以增强学生独立从事工作的能力。

③ 在内容处理上突出“新”与“精”，强化实验操作、分析归纳、综合设计等多方面能力的培养，专门编写了由学生独立设计并自主完成的6个实验。

④ 实验内容满足教学的基本要求，教师和学生的选择余地较大。

全书分7章，共30个实验，由于受学时数的限制，在教学实施时可选做部分内容。

本教材的出版得到化学工业出版社的大力支持，在此深表谢意。

全书由主编董社英教授负责统稿和定稿。由于作者水平有限，书中难免有疏漏之处，敬请读者，特别是使用本教材的师生给予指正。

编 者

2008年1月于西安

目 录

第 1 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
1.4 常用玻璃器皿的洗涤	4
1.5 分析试样的准备和分解	6
1.6 气体钢瓶的使用及注意事项	10
第 2 章 光谱分析	13
2.1 原子发射光谱法	13
实验一 电感耦合高频等离子体发射光谱法测定人发中微量铜、铅、锌	14
2.2 原子吸收光谱法	15
实验二 原子吸收法测定发样中的铜	16
实验三 无火焰原子吸收光谱法测定人体指甲中的铜和最佳条件的选择	17
附录 2.2.1 WFX-110 型原子吸收分光光度计使用说明	20
附录 2.2.2 TAS-986 型原子吸收分光光度计使用说明	20
2.3 紫外-可见吸收光谱法	22
实验四 紫外分光光度法测定蛋白质的含量	22
附录 2.3.1 分光光度计	24
2.4 分子荧光光谱法	32
实验五 荧光法测定维生素 B ₂	32
实验六 荧光法测定乙酰水杨酸和水杨酸	33
实验七 环糊精增敏 4-羟基香豆素衍生荧光法测定肉制品中痕量亚硝酸盐	35
附录 2.4.1 960MC 型荧光光度计的使用	37
附录 2.4.2 岛津 RF-540 型荧光分光光度计	38
第 3 章 电化学分析	43
3.1 电位分析法	43
实验八 离子选择电极法测定氟离子	44
实验九 电位法沉淀滴定测定氯离子	46
附录 3.1.1 离子计和自动电位滴定计	48
附录 3.1.2 Orion 868 型台式 pH/ISE 测试仪的使用	55
3.2 极谱分析和伏安分析法	59
实验十 单扫描示波极谱法连续测定铅和镉	61
实验十一 循环伏安法测定亚铁氰化钾	63
实验十二 阳极溶出伏安法测定废水中的镉	64

附录 3.2.1 极谱分析实验的准备工作	65
附录 3.2.2 JP-303 型极谱分析仪使用说明	68
第 4 章 分离与分析技术	76
4.1 气相色谱法	76
实验十三 色谱柱的评价与分离条件的选择	77
实验十四 利用保留定性及校正归一法定量测定乙醇、丙酮和水混合溶液中各组分 的含量	79
实验十五 利用内标法定量分析正己烷中的环己烷	80
4.2 液相色谱法	82
实验十六 反相色谱法测定甾体药物氢化可的松	83
实验十七 手性高效液相色谱法正相拆分麻黄碱对映体	84
实验十八 离子色谱法测定矿泉水中的钠、钾、钙、镁离子	86
4.3 色谱-质谱联用	87
实验十九 可乐中咖啡因的 GC-MS 定量测定	94
4.4 毛细管电泳分析法	96
实验二十 阴离子的毛细管电泳分析	97
实验二十一 蛋白质的毛细管区带电泳分析	98
第 5 章 热分析	100
实验二十二 差热分析	100
附录 5.1 差热峰面积的测量	102
实验二十三 热重分析	102
第 6 章 红外光谱法	104
6.1 固体样品制样	104
6.2 液池样品制样	104
6.3 载样材料的选择	105
6.4 定量分析方法	106
6.5 红外谱图解析	106
实验二十四 液体、固体、薄膜样品透射谱的测定	106
第 7 章 综合设计性实验	108
实验二十五 膜分离测定碱金属离子 K^+ 和 Li^+	108
实验二十六 荧光分析法测定邻羟基苯甲酸和间羟基苯甲酸	109
实验二十七 维生素 B_1 片剂中总氯量的测定	111
实验二十八 动、植物中有效组分的提取及分离	112
实验二十九 光信息记录材料——三甲川菁染料电化学行为研究	112
实验三十 水溶性维生素的高效液相色谱测定	113
参考文献	114

第1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记录在预习本上。必须养成实事求是的科学态度，不凭主观意愿删去不喜欢的数据，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、杜撰原始数据的做法都是不允许的。

⑤ 实验报告一般应包括以下内容：

- a. 姓名；
- b. 实验项目、日期；
- c. 实验目的要求、简要原理及主要实验步骤；
- d. 实验数据原始记录；
- e. 结果处理，包括图、表、计算公式及实验结果；
- f. 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，而不是将水注入浓酸中。

③ 自瓶中取用试剂后，应立即盖好试剂瓶盖。绝不可将取出的试剂或试液倒回原试剂或试液贮存瓶内。

④ 妥善处理无用的或被沾污的试剂。固体弃于废物缸内，不污染环境的液体，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，否则生成 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物，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鼻子。取浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 、 HNO_3 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。如不小心溅到皮肤或眼内，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）时，一定要远离明火和热源。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。

a. 制备中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。

b. 加热或蒸发 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 或 H_3PO_4 等溶液时。

c. 溶解或硝化试样时。

⑩ 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 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，操作者不得离开操作现场。

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

分析实验室用于水溶解、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 GB 6682—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℃)	— ^①	—	5.0~7.5
电导率 κ (25℃)/(mS/m)	≤ 0.01	0.10	0.50
可氧化物质(以 O 计) $\rho(\text{O})$ /(mg/L)	—	0.08	0.4
吸光度 A(254nm, 1cm 光程)	≤ 0.001	0.01	—
蒸发残渣[(105±2)℃] ρ_B /(mg/L)	—	1.0	2.0
可溶性硅(以 SiO_2 计) $\rho(\text{SiO}_2)$ /(mg/L)	≤ 0.01	0.02	—

① 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 $0.2\mu\text{m}$ 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, 蒸馏水要随时加塞, 专用虹吸管内外壁均应保持干净。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, 也不要将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 GB 6682—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 之间。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 氨水使其呈碱性, 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, 如呈橙红色则合格。

(6) 铵离子 取 2~3mL 待测水, 加 1~2 滴奈氏试剂, 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 0.100mol/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质量。

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

(3) 硬度 我国采用 1L 水中含有 10mg 氧化钙时硬度规定为 1 度, 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交换树脂柱后所得的水。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标准, 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中溶出, 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 a. 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。b. 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 1/4 或 1/5, 隔离空气, 冷却即得。此水应贮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。常用的洗涤方法如下。

(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)。再用水洗器皿残留的洗液,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黏附。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作用,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、聚合体等有机污物。应根据污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100~200mL 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后使用。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 分析试样的准备和分解

对采集回来的原始试样, 必须根据它们的特性按照一定的步骤制备成可供测定用的分析试样, 才能保证测定结果准确可靠。对组成分布不均匀、颗粒大小不等的固体试样, 特别是矿石、煤炭和土壤试样等都需通过多次破(粉)碎、过筛、混匀和缩分等步骤才能完成试样的制备过程。在此过程中要选择合适的磨具和筛具等, 始终避免试样可能受到的各种污染; 同时防止待测组分受到损失或变化。

1.5.1 分析试样的准备

送到实验室分析的试样, 对一整批物料应具有代表性。在制备分析试样的过程中, 不使其失去足够的代表性, 与分析结果的准确性同等重要。下面介绍各种类型试样的采取方法。

(1) 气体试样的采取

① 常压下取样 用一般吸气装置, 如吸筒、抽气泵, 使盛气瓶产生真空, 自由吸入气体试样。

② 气体压力高于常压取样 可用球胆、盛气瓶直接盛取试样。

③ 气体压力低于常压取样 先将取样器抽成真空, 再用取样管直接进行取样。

(2) 液体样品的采取

① 装在大容器中的液体试样的采取 采用搅拌器或用无油污、水等杂质的空气, 深入到容器底部充分搅拌, 然后用内径约 1cm、长 80~100cm 的玻璃管, 在容器的各个不同深度和不同部位取样, 经混匀后供分析。

② 密封式容器的采样 先放出前面一部分弃去, 再接取供分析的试样。

③ 一批中分几个小容器分装的液体试样的采取 先分别将各容器中试样混匀, 然后按该产品规定取样量, 从各容器中取近等量试样于一个试样瓶中, 混匀供分析。

④ 炉水按密封式取样。

⑤ 水管中样品的采取 应先放去管内静水, 取一根橡皮管, 其一端套在水管上, 另一端插入取样瓶底部, 在瓶中装满水后, 让其溢出瓶口少许时间即可。

⑥ 河、池等水源中采样 在尽可能背阴的地方, 离水面以下 0.5m 深度, 离岸 1~2m 采取。

(3) 固体样品的采取

① 粉状或松散样品的采取 如精矿、石英矿、化工产品等其组成较均匀, 可用探料钻

插入包内钻取。

② 金属锭块或制件样品的采取 一般可用钻、刨、切削、击碎等方法,按锭块或制件的采样规定采取试样。如无明确规定,则从锭块或制件的纵横各部位采取。如送检单位有特殊要求,可协商采取。

③ 大块物料样品的采取 如矿石、焦炭、块煤等,不但组分不均匀,而且其大小相差很大。所以,采样时应以适当的间距,从各个不同部分采取小样,原始样品一般按全部物料的千分之一至万分之三采集小样,对极不均匀的物料有时取五百分之一,取样深度在0.3~0.5m处。固体样品加工的一般程序如下。

实际上不可能把全部样品都加工成为分析样品,因此在处理过程中要不断进行缩分。具有足够代表性的样品的最低可靠质量,按照切乔特公式进行计算:

$$Q = kd^2 \quad (1-1)$$

式中, Q 为样品的最低可靠质量, kg; k 为根据物料特性确定的缩分系数; d 为样品中最大颗粒的直径, mm。

样品最大颗粒直径 (d), 以粉碎后样品能全部通过的孔径最小的筛号孔径为准。

根据样品的颗粒大小和缩分系数, 可以从手册上查到样品最低可靠质量 Q 值。最后将样品研细到符合分析样品的要求。

缩分采用四分法, 即将样品混匀后堆成锥状, 然后略为压平, 通过中心分成四等份, 弃去任意对角的两份。由于样品中不同粒度、不同密度的颗粒大体上分布均匀, 留下样品的量是原样的一半, 仍然代表原样的成分。

缩分的次数不是任意的。每次缩分时, 试样的粒度与保留的试样之间, 都应符合切乔特公式, 否则就应进一步破碎, 才能缩分。如此反复经过多次破碎缩分, 直到样品的质量减至供分析用的数量为止。然后放入玛瑙研钵中磨到规定的细度。根据试样的分解难易, 一般要求试样通过100~200号筛, 这在生产单位均有具体规定。下面介绍几种具体试样的制备方法。

(4) 几类特殊试样的制备技术

① 土壤试样的制备 土壤的采取量一般在1kg左右, 对多点采集的土壤, 可反复按四分法缩分至所需量。测定游离挥发酚、氰化物、田间水分、硝态氮、铵态氮和亚铁等项目时, 需用新鲜土壤; 一般分析项目均采用风干土样进行。选择25~35℃通风干燥的地方, 将采回的土样在塑料薄膜或纸上摊开成2cm左右厚的薄层, 经常翻动使其均匀风干, 在半干时, 将大土块压碎, 拣去植物根茎、石子等杂物。风干一般需3~5天, 再用木棒或有机玻璃棒将土壤碾碎, 过孔径为2mm的尼龙筛, 去掉其中的沙砾和植物残体, 按四分法将细土缩分至所需用量 (每次缩分之前都要将试样尽量混匀)。如欲测定土壤中重金属元素含量, 可保留试样100g左右。留下的土样进一步用玛瑙研钵研细, 使全部通过100目尼龙筛, 然后充分混匀并装入带磨口塞的广口瓶中, 贴上标签, 于干燥器中保存备用。

② 矿物岩石类试样的制备 对于坚硬的大颗粒试样, 采用颚式碎样机; 硬度中等或较软的试样, 可用锤击式粉碎机初步粉碎后, 接着再用球磨机进一步碾细。如用手工方法进行破碎, 常用的工具为冲击钵 (钢制) 或玛瑙研钵。玛瑙是一种矿物, 化学性质稳定且硬度较大, 广泛用来研磨各种试样。破碎常结合过筛、混匀和缩分等步骤交替进行, 直至得到所需粒度和质量的分析试样。在破碎的过程中, 应防止试样因飞溅损失和因设备磨损等原因混入杂质。过筛时, 应将不能通过筛孔的颗粒反复破碎直至能全部通过为止, 因其往往具有不同

的化学组成,弃之将会影响试样的代表性。

制样用的球磨机由电机、球磨罐支架、球磨罐及不同规格(不同直径)的小球及控制设备组成。为了防止粉碎设备的磨损对试样造成污染,常采用玛瑙罐及玛瑙球进行研磨。将预先破碎至一定大小的试样(粒径约1~2mm)放入球磨罐中,用磨机支架将罐固定住,然后启动磨机使球磨罐迅速转动。在此过程中,依靠试样与玛瑙球之间的摩擦作用将试样粉碎在200目,一次可处理500~1000g试样,时间需5~10min。球磨机可带有几个容积不同的罐,以便用来粉碎不同质量的试样。

③ 植物试样的制备 植物试样的采样量,一般来说,干品需要1kg左右,新鲜试样则以不少于5kg为原则。不同种类的试样采用不同方法进行缩分,如块根状、茎和瓜果等,逐个切成4块或8块,各取其中一块;粮食类颗粒状试样则充分混匀后按四分法缩分,这样得到的试样称为平均试样。

a. 一般植物试样的制备 首先除掉采回试样的外表的沾污物(干擦或水洗),清洗要迅速,避免损失某些易溶组分(元素)。为了防止试样霉烂,尽快将外表已处理干净的试样摊开晾干,或置于40~60℃的鼓风干燥箱中除去水分。此时温度不能过高,否则可能造成某些易损失元素如汞的损失。烘干后的试样(如大块的事先剪碎)用电动粉碎机、球磨机或玛瑙研钵等粉碎或研磨后(有谷壳的试样要预先脱壳),使其通过40目尼龙筛(或根据实际需要而定)并混合均匀,然后贮存于带磨口塞的玻璃广口瓶中,贴上标签,于冰箱中冷冻(-30~-15℃)保存备用。

b. 新鲜试样的制备 如欲测定植物中易变化的组分,如酚、氰、亚硝酸、硝态氮和铵态氮等,以及多汁的果蔬试样,应采用新鲜试样。将平均试样先后用清水(3~4次)和去离子水(2次)冲洗净,用干净纱布轻轻擦干或晾干。然后移取100g切碎混合均匀后的试样放入电动食品切碎机的大杯中,加入等量的蒸馏水,运转1min左右,使其成匀浆状,较硬的试样需适当加长切碎的时间。含水少的试样可按样重的2倍加入蒸馏水,含水高的试样亦可不加水。对于含纤维较多的试样不宜采用上述方法处理,可用不锈钢剪刀将其剪碎后再混合均匀。

④ 水样的制备 为了避免采集的水样在放置期间可能发生的变化,应尽快进行分析,以保证分析结果的准确度。各种水样的最长存放时间一般为:清洁水<72h,轻度污染<48h,严重污染水<12h。采回的水样如不能及时进行分析,则需采取相应的保护措施。如欲测定水中重金属离子的含量时,可加入适量稀HNO₃以防止其产生沉淀或被容器壁所吸附;测定水样的化学耗氧量时,加入稀H₂SO₄可抑制细菌的分解作用;测定水样中的氰化物和硫化物等阴离子时,则需加入NaOH使水样呈碱性,以防止待测组分挥发损失;有时还需冷冻、加防腐剂或置暗处保存等。

1.5.2 试样的保存

采集的样品保存时间越短,分析结果越可靠。能够在现场进行测定的项目,应在现场完成分析,以免在样品的运送过程中,待测组分由于挥发、分解和被污染等原因造成损失。若样品必须保存,则应根据样品的物理性质、化学性质和分析要求,采取合适的方法保存样品。采用低温、冷冻、真空、冷冻真空干燥、加稳定剂、防腐剂或保存剂、通过化学反应使不稳定成分转化为稳定成分等措施,可延长保存期。普通玻璃瓶、棕色玻璃瓶、石英试剂瓶、聚乙烯瓶、袋或桶等常用于保存样品。

1.5.3 试样的分解

由于大多数定量分析方法都需要使用液体试样,因此试样分解是分析化学中不可缺少的操作步骤,而且是影响测定准确度的决定性因素之一。分解试样的要求是试样应完全分解,在分解过程中不能引入待测组分,不能使待测组分有所损失,所有试剂及反应产物对后续测定应无干扰。在测定有机、无机试样中元素的含量时,经常采用下述试样分解方法。

(1) 溶解法和熔融法 无机试样的分解一般采用溶解法和熔融法。常用溶剂有水、酸和碱溶液等。熔融法又分为酸熔法和碱熔法,可根据试样和待测组分的性质、测定方法等选择使用。

溶解法通常按照水、稀酸、浓酸、混合酸的顺序处理,加入 H_2O_2 等氧化剂作为辅助溶剂可以提高酸的氧化能力,促进试样溶解。盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、氢氟酸、高氯酸等是常用的酸。酸不溶的物质采用熔融法。常用的熔剂有碳酸钠、氢氧化钠或氢氧化钾、硫酸氢钾或焦硫酸钾等。由于熔融温度可高达 1200°C ,因此反应能力大大增强。闭管法是把试样和熔剂置于适当的容器中,再将容器装在保护管中,在密闭的情况下进行分解,由于内部高温高压,熔剂没有挥发损失,对于难溶物质的分解可取得很好的效果。

(2) 干式灰化法或湿式硝化法 有机试样的分解常采用干式灰化法或湿式硝化法。前者又可分为马弗炉高温分解酸浸取法、氧瓶燃烧法和采用射频放电的低温灰化法。对于易形成挥发性化合物的被测组分则采用蒸馏法分解为宜。

干法灰化通常将样品放在坩埚中灼烧,直至所有有机物燃烧完全,只留下不挥发的无机残留物。湿法灰化是将样品与浓的具有氧化性的无机酸(单酸或混合酸)共热,使样品完全氧化,各种元素以简单的无机离子形式存在于酸溶液中。硫酸、硝酸或高氯酸等单酸,硝酸和硫酸或硝酸和高氯酸等混合酸常用于湿法灰化。使用高氯酸时,应注意安全。在灰化处理过程中,待测组分的挥发损失应予以注意。

(3) 微波消解技术简介 微波消解技术是一项重要的消解技术,具有高效、节能、低空白、无污染和无损失等优点,可运用于批量试样的快速处理。微波是指电磁波中位于远红外线与无线电之间的电磁辐射,具有较强的穿透能力,是一种特殊的能源。使用煤气灯、电热板、马弗炉等传统的加热技术是“由表及里”的“外加热”。微波加热是一种“内加热”,即样品与酸的混合物在微波产生的交变磁场作用下,发生介质分子极化,极性分子随高频磁场交替排列,导致分子高速振荡,使加热物内部分子间产生剧烈的振动和碰撞,致使加热物内部的温度迅速升高。分子间的剧烈碰撞搅动并清除已溶解的试样表面,促进酸与试样更有效地接触,从而使样品迅速地被分解。微波溶样的条件应根据微波功率、分解时间、温度、压力和样品量之间的关系来选择。微波溶样具有以下优点:①被加热物质里外一起加热,瞬间可达高温,热能损耗少,利用率高。②微波穿透深度强,加热均匀,对某些难溶样品的分解尤为有效。例如,用目前最有效的高压消解法分解锆英石,即使对不稳定的锆英石,在 200°C 也需要加热 2 天,而用微波加热在 2h 之内即可分解完成。③传统加热都需要相当长的预热时间才能达到加热必须的温度,微波加热的微波管启动 10~15s 便可奏效,溶样时间大为缩短。④封闭容器微波溶样所用试剂量少,空白值显著降低,且避免了痕量元素的挥发损失及样品的污染,提高了分析的准确性。⑤消解时使用的试剂量少,可以大大减少试剂中杂质元素引起的干扰,从而降低了制样中产生的空白值。⑥微波溶样最彻底的变革之一是易实现分析自动化。因此,它已广泛地应用于环境、生物、冶金和其他物料的分析。

在微波消解装置中，起加热作用的微波仪器由微波发生器（磁控管，常用频率为2450MHz）、波导管、微波腔、波形搅拌器、循环装置和转台6个主要部分组成。消解容器罐是高强度、耐腐蚀、不沾污亦不吸收试样、能透射微波的聚四氟乙烯罐。试样和适量溶剂（酸）置于可密闭消解容器罐中，经微波直接加热后在罐内迅速形成高温高压而消解。消解罐内的压力可予以控制，相应的过压保护功能可以保证使用高效而安全。该技术已广泛地应用于分解合金、岩石、矿物、生物、植物、食品和药物等试样，并结合原子吸收光谱法、等离子体光谱法和原子荧光光谱法等仪器分析方法进行痕量物质和超痕量物质分析，将使定量分析化学进入更加高效的时代。目前，采用实验室机器人与分析天平、旋-盖装置、微波装置连接在一起的自动控制微波溶解系统可快速自动处理大批试样。

1.5.4 待测组分的分离

常用的分离方法有沉淀分离法、溶剂萃取分离法、离子交换分离法和各种色谱法等，可根据试样的组成和待测组分的性质和测定的要求等，结合实际情况进行选择，例如，有机物的分离多采用色谱法和溶剂萃取法等。试样中分别处于固、液两相的物质可采用过滤或离心分离法进行分离。

1.6 气体钢瓶的使用及注意事项

1.6.1 常用气体钢瓶的国家标准规定

气体钢瓶由无缝碳素钢或合成钢制成，适用于装介质压力在 $1.520\times10^7\text{Pa}$ 以下的气体。不同类型气体钢瓶，其外表所漆的颜色、标记的颜色等有统一规定。我国常用气体钢瓶的标记列于表1-2。

表 1-2 我国常用气体钢瓶的标记

气体钢瓶 名 称	外表 颜色	字体 颜色	色 环	字 样	工作压力 /Pa	性质	钢瓶内 气体状态
氧气	天蓝	黑	$P=1.520\times10^7\text{Pa}$ ，无环 $P=2.026\times10^7\text{Pa}$ ，白色一环 $P=3.040\times10^7\text{Pa}$ ，白色二环	氧	1.471×10^7	助燃	压缩气体
压缩空气	黑	白	$P=1.520\times10^7\text{Pa}$ ，无环 $P=2.026\times10^7\text{Pa}$ ，白色一环 $P=3.040\times10^7\text{Pa}$ ，白色二环	压缩空气	1.471×10^6	助燃	压缩气体
氯气	草绿	白	白色环	氯	1.961×10^6	助燃	液态
氢气	深绿	红	$P=1.520\times10^7\text{Pa}$ ，无环 $P=2.026\times10^7\text{Pa}$ ，红 $P=3.040\times10^7\text{Pa}$ ，红	氢	1.471×10^7	易燃	压缩气体
氨气	黄	黑		氨	2.942×10^6	可燃	液态
乙炔	白	红		乙炔	2.942×10^6	可燃	乙炔溶解在活性丙酮中
石油液化气	灰	红		石油 液化气	1.569×10^6	易燃	液态

续表

气体钢瓶 名 称	外表 颜色	字体 颜色	色 环	字样	工作压力 /Pa	性质	钢瓶内 气体状态
乙烯	紫	红	$P=1.216\times10^7$ ①, 无环 $P=1.520\times10^7$, 白色一环 $P=3.040\times10^7$, 白色二环	乙烯		可燃	液态
甲烷	褐	白	$P=1.520\times10^7$ ①, 无环 $P=2.026\times10^7$, 黄色一环 $P=3.040\times10^7$, 黄色二环	甲烷	1.471×10^7	可燃	液态
硫化氢	白		红色环	硫化氢	2.942×10^6	可燃	液态
其他可燃气体	红	白		气体名	2.942×10^6	可燃	液态
氮气	黑	黄	$P=1.520\times10^7$ ①, 无环 $P=2.026\times10^7$, 棕色一环 $P=3.040\times10^7$, 棕色二环	氮气	1.471×10^7	不可燃	压缩气体
二氧化碳	黑	黄	$P=1.520\times10^7$ ①, 无环 $P=2.026\times10^7$, 黑色一环	二氧化碳	1.226×10^7	不可燃	液态
氩气	灰	绿		氩	1.471×10^7	不可燃	压缩气体
氦气	棕	白	$P=1.520\times10^7$ ①, 无环 $P=2.026\times10^7$, 白色一环 $P=3.040\times10^7$, 白色二环	氦	1.471×10^6	不可燃	压缩气体
光气	绿	红	红	光气	2.942×10^7	不可燃	液态
氟气	褐红	白	$P=1.520\times10^7$ ①, 无环 $P=2.026\times10^7$, 白色一环 $P=3.040\times10^7$, 白色二环	氟	1.471×10^7	不可燃	压缩气体
二氧化硫	黑	白	黄	二氧化硫	1.961×10^5	不可燃	液态
氟利昂气	银灰	黑		氟利昂		不可燃	液态
其他不可燃气体	黑	黄		气体名		不可燃	压缩

① 单位是 Pa，其余均相同。

1.6.2 使用钢瓶时注意事项

- ① 钢瓶应存放在阴凉、干燥、远离阳光、暖气、炉火等热源的地方。离明火距离要在 10m 以上，室温不要超过 35℃，并有必要的通风设备。最好放在室外，用导管通入室内。
- ② 搬动钢瓶时要稳拿轻放，并旋上安全帽。放置使用时，必须固定好，防止倒下击爆。开启安全帽和阀门时，不能用锤或凿敲打，要用扳手慢慢开启。
- ③ 使用时要用减压阀（二氧化碳和氨气钢瓶可例外），要检查钢瓶气门的螺丝扣是否完好。一般可燃气的钢瓶气门螺纹是反扣的（如氢气、乙烯等），腐蚀性气体（如氯气等）一般不用减压阀。各种减压阀不能混用。
- ④ 氧气钢瓶的气门、减压阀严禁沾染油脂。
- ⑤ 钢瓶附件各连接处都要使用合适的衬垫防漏，如铝垫、薄金属片、石棉垫等均可，不能用棉、麻等织物，以防燃烧。检查接头或管道是否漏气时，对于可燃气体可用肥皂水涂