

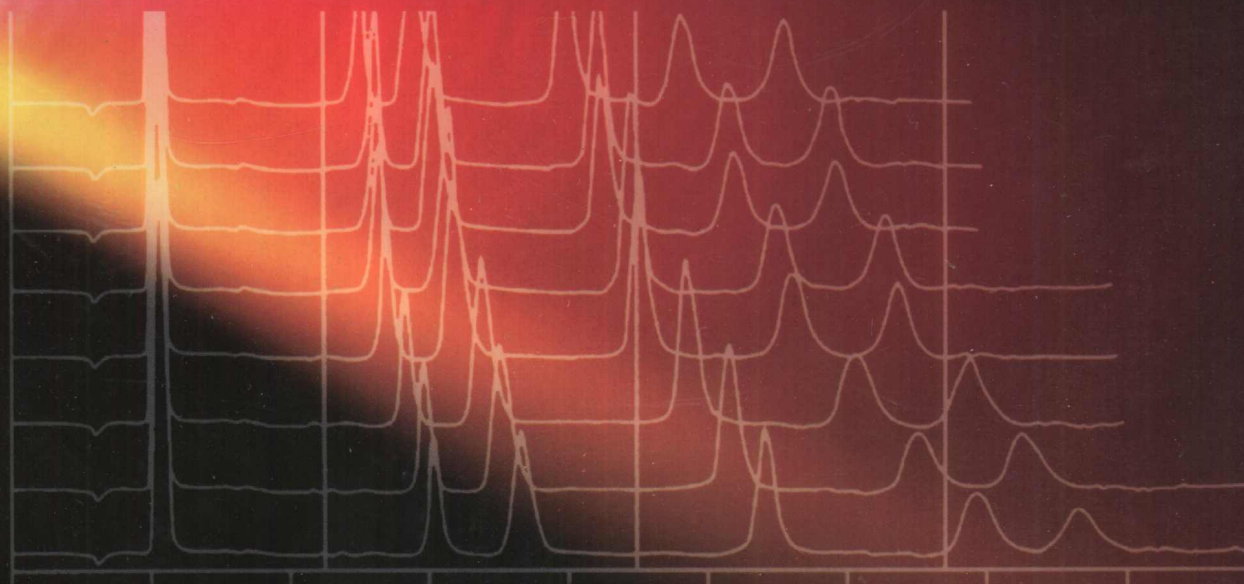
Y I Q I F E N X I S H I Y A N

中国矿业大学新世纪教材建设工程资助教材

仪器分析实验

主 编 高庆宇

副主编 冯 莉 李保民 尹文萱



7-33

矿业大学出版社

334

中国矿业大学新世纪教材建设工程资助教材

3-11-11
626

仪器分析实验

主 编 高庆宇
副主编 冯 莉 李保民 尹文莹

中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/高庆宇主编. —徐州:中国矿业大学
出版社, 2002. 3
ISBN 7-81070-440-0

I. 仪... II. 高... III. 仪器分析—化学实验—高
等学校—教材 IV. O657.01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 083908 号

书 名 仪器分析实验
主 编 高庆宇
责任编辑 解京选
责任校对 崔永春
出版发行 中国矿业大学出版社
(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮政编码 221008)
排 版 中国矿业大学出版社排版中心
印 刷 中国矿业大学印刷厂
经 销 新华书店
开 本 787×1092 1/16 印张 8.75 字数 207 千字
版次印次 2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月第 1 次印刷
印 数 1~1000 册
定 价 12.50 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

本教材是中国矿业大学化学实验中心根据教育部仪器分析课程基本大纲进行编写的。近年来化学表征仪器发展迅速,分析手段和方法朝着原位、活体内、实时在线、智能化和微型化发展,为化学、生命、能源和材料科学的发展提供了强有力的分析工具。中国矿业大学化学实验中心在“211”工程立项项目和“高等教育发展”世界银行贷款项目的资助下,购买了一些新的分析仪器,仪器分析实验成为基础化学实验系列中受学生欢迎的一门课。

本教材包括实验准备、色谱、电化学、光谱、波谱及其他分析方法。尹文萱编写第一章(实验室一般知识),冯莉和高庆宇编写第二章(色谱分析)和第三章(电化学分析),李保民、孙康和尹文萱编写第四章(原子光谱)、第五章(分子波谱)和第六章(其他分析方法),全书由高庆宇统稿。在编写过程中,中国矿业大学化工学院周敏教授、朱红教授和刘勇键教授提出许多宝贵意见,化学实验中心全体人员也为本教材的编写做了重要的工作,在此一并致谢。

教材中的不足和错误之处,敬请读者批评指正。

编者

于江苏徐州

2001.10.8

目 录

第一章 实验室一般知识	(1)
1.1 分析实验室的一般规则	(1)
1.2 分析实验室的安全规则	(2)
1.3 实验室用水的规格和制备	(3)
1.4 玻璃器皿的洗涤	(8)
1.5 化学试剂	(11)
1.6 分析试样的准备和分解	(16)
1.7 特殊材料的使用	(26)
1.8 气体钢瓶的使用及注意事项	(29)
第二章 色谱分析	(33)
2.1 气相色谱	(33)
[实验一] 气相色谱中最佳载气流速的测定	(33)
[实验二] 气相色谱的定性和定量分析	(35)
[实验三] 用气相色谱法研究丁醇消去反应的机理	(38)
[实验四] 内标法分析低度大曲酒中的杂质	(40)
[实验五] 轻石脑油的分析	(42)
[实验六] 程序升温毛细管气相色谱法(PTGC)分离白酒中的醇、酯、 醛多元混合物	(44)
附 1 GC—4000A 系列气相色谱仪的使用方法	(46)
附 2 A4800 工作站使用方法	(48)
2.2 液相色谱	(50)
[实验一] 流动相速度对柱效的影响	(50)
[实验二] 用反相液相色谱法分离芳香烃	(51)
[实验三] 用高效液相色谱法测定饮料中的咖啡因	(52)
[实验四] 离子色谱法测定水样中 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 Br^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子的含量	(54)
第三章 电化学分析	(60)
3.1 电导分析	(60)
[实验一] 电导法测定水质纯度	(60)
[实验二] 电导滴定法测定醋酸的解离常数 K_a	(61)

3.2	库仑分析	(64)
	[实验一] 库仑滴定测定硫代硫酸钠的浓度	(64)
	[实验二] 库仑滴定测定 8-羟基喹啉的浓度	(66)
3.3	电位分析	(67)
	[实验一] 离子选择电极法测定天然水中 F^-	(67)
	[实验二] 电位滴定法测定氯、碘离子浓度及 AgI 和 $AgCl$ 的 K_{sp}	(69)
	[实验三] pH 滴定法测定 $Cu(II)$ —乙二胺的稳定常数	(71)
	[实验四] 化学振荡反应	(74)
3.4	伏安分析	(78)
	[实验一] 循环伏安法测定电极反应参数	(78)
	[实验二] 溶出伏安法测定水中微量铅和镉	(81)
	[实验三] 镍在硫酸溶液中的钝化行为和电化学振荡	(83)
第四章 原子光谱		(88)
4.1	原子发射光谱分析	(88)
	[实验一] 原子发射光谱定性和半定量分析	(88)
	[实验二] 青铜中镍、铁、硅、镁的光谱定量分析	(90)
	[实验三] 电感耦合高频等离子发射光谱法对人发中的微量铜、铅、锌含量的测定	(92)
4.2	原子吸收光谱	(94)
	[实验一] 原子吸收分光光度法测定自来水中钙、镁的含量——标准曲线法	(94)
	[实验二] 豆乳粉中铁、铜、钙的测定	(97)
	[实验三] 石墨炉原子吸收光谱法测定血清中的铬	(98)
	[实验四] 火焰原子吸收光谱法测定人发中的锌	(99)
	附 原子吸收分光光度计介绍	(101)
第五章 分子波谱		(105)
5.1	紫外吸收光谱	(105)
	[实验一] 鉴定和识别有机化合物中的电子跃迁类型	(105)
	[实验二] 紫外光谱法同时测定维生素 C 和维生素 E	(107)
	[实验三] 新鲜蔬菜中胡萝卜素含量的测定	(108)
	附 紫外分光光度计介绍	(110)
5.2	红外光谱	(114)
	[实验一] 红外分光光度测定	(114)
	[实验二] 醛和酮的红外光谱	(116)
	附 Avatar 360 傅立叶变换红外光谱仪	(117)
5.3	核磁共振波谱	(120)
	[实验一] 用 1H -NMR 鉴定典型的氢质子	(120)

[实验二] 核磁共振定性分析.....	(121)
5.4 质谱分析	(122)
[实验一] 质谱仪的分辨率和灵敏度的测定	(122)
[实验二] 正二十四烷的质谱分析	(124)
第六章 其他分析方法.....	(125)
6.1 热分析	(125)
[实验一] $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 差热曲线的测试	(125)
6.2 X 射线分析	(126)
[实验一] X 射线荧光光谱法——定性分析	(126)
[实验二] X 射线衍射光谱法——多晶体物相分析	(128)
参考文献.....	(130)

第一章 实验室一般知识

1.1 分析实验室的一般规则

1.1.1 认真预习

实验前应准备一本预习报告本,认真预习,并做好预习报告。报告内容包括:实验目的、实验原理、操作步骤、主要的仪器和药品以及实验中的注意事项等。预习报告应简明扼要。

预习时,针对实验原理部分,应结合理论课相关内容,广泛查阅参考资料,真正做到理论与实践融会贯通;针对操作步骤中初次接触的操作技术,应认真查阅实验教材中相关的操作方法,了解这些操作的规范要求,保证实验中操作的规范化,注重基本操作的规范化培养。

预习是做好实验的前提和保证,预习工作可以归纳为看、查、写。

(1) 看——认真阅读实验教材、有关参考书及参考文献,做到:

① 明确实验目的,掌握实验原理及相关计算公式;熟悉实验内容、主要操作步骤及数据的处理方法;提出注意事项,合理安排实验时间,使实验有序、高效地进行。

② 预习(或复习)仪器的基本操作和使用。

(2) 查——查阅手册和有关资料,并列出实验中出现的化合物的性能和物理常数。

(3) 写——在看和查的基础上认真写好预习报告。

1.1.2 爱护仪器

要爱护仪器设备,对初次接触的仪器(尤其是大型分析仪器),应在了解其基本原理的基础上,仔细阅读仪器的操作规程,认真听从老师的指导。未经允许不可私自开启设备,以防损坏仪器。

1.1.3 注意安全

严格遵守实验室安全规则,熟悉并掌握常见事故的处理方法。保持室内整洁,保证实验台面干净、整齐。火柴梗、废纸等杂物丢入垃圾筐,要节约使用水、电等。

1.1.4 遵守纪律

严格遵守实验纪律,不缺席,不早退,有事要请假,并跟老师约好时间,另行补做。每次实验应提前 10 min 进实验室。保持室内安静,不要大声谈笑,不要到处乱走,禁止在实验室嬉闹。

1.1.5 严谨实验

(1) 认真听取实验前的课堂讲解,积极回答老师提出的问题。进一步明确实验原理、操

作要点、注意事项,仔细观察老师的操作示范,保证基本操作规范化。

(2) 按拟定的实验步骤操作,既要大胆又要细心,仔细观察实验现象,认真测定数据。每个测定指标至少要做两个平行样。有意识地培养自己高效、严谨、有序的工作作风。

(3) 观察到的现象和数据要如实记录在预习报告本上,做到边实验、边思考、边记录。不得用铅笔记录,原始数据不得涂改或用橡皮擦拭,如有记错可在原数据上划一横杠,再在旁边写上正确值。

(4) 实验中要勤于思考,仔细分析。如发现实验现象或测定数据与理论不符,应尊重实验事实,并认真分析和检查原因,也可以做对照实验、空白实验或自行设计实验来核对。

(5) 实验结束后,应立即把所用的玻璃仪器洗净,仪器复原,填好使用记录,清理好实验台面。将预习报告本交给老师检查,确定实验数据合格后,方可离开实验室。

(6) 值日生应认真打扫实验室,关好水、电、门、窗后方可离开实验室。

1.1.6 实验报告

做完实验仅是完成实验的一半,更重要的是进行数据整理和结果分析,把感性认识提高到理性认识。要求做到:

(1) 认真、独立完成报告。对实验数据进行处理(包括计算、绘图),得出分析测定结果。

(2) 将平行样的测定值之间或测定值与理论值之间进行比较,分析误差。

(3) 对实验中出现的问题进行讨论,提出自己的见解,对实验提出改进方案。

实验报告内容应包括实验目的、实验原理(简明)、实验步骤(简明)、数据处理、讨论等内容。

实验操作规则是保证良好的工作环境和工作秩序,防止意外事故发生的准则,人人都要遵守。要在实验中有意识地培养自己的动手能力、独立解决问题的能力以及良好的工作作风。

1.2 分析实验室的安全规则

在分析化学实验中,经常使用有腐蚀性的易燃、易爆或有毒的化学试剂,大量使用易损的玻璃仪器和某些精密分析仪器,实验过程中也不可避免用电、水等。为确保实验的正常进行和人身及设备安全,必须严格遵守实验室的安全规则:

(1) 实验室内严禁饮食、吸烟,一切化学药品禁止入口;实验完毕须洗手;水、电使用后应立即关闭;离开实验室时,应仔细检查水、电、门、窗是否均已关好。

(2) 了解实验室消防器材的正确使用方法及放置的确切位置,一旦发生意外,能有针对性地扑救。实验过程中,门、窗及换风设备要打开。

(3) 使用电气设备时,应特别细心,切不可用潮湿的手去开启电闸和电器开关。凡是漏电的仪器不可使用,以免触电。

(4) 使用精密分析仪器时,应严格遵守操作规程,仪器使用完毕后,将仪器各部分复原,并关闭电源,拔去插头。

(5) 浓酸浓碱具有腐蚀性,尤其是浓 H_2SO_4 配制溶液时,应将浓酸缓缓注入水中,而不得将水注入酸中,以防止浓酸溅在皮肤和衣服上。使用浓 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 、氨水时,均应

在通风橱中操作。

(6) 使用四氯化碳、乙醚、苯、丙酮、三氯甲烷等有机溶剂时,一定要远离火源和热源。使用完毕后,将试剂瓶塞好,放在阴凉(通风)处保存。低沸点的有机溶剂不能直接在火焰上或热源上加热,而应在水浴上加热。

(7) 热、浓的高氯酸遇有机物常易发生爆炸,汞盐、砷化物、氰化物等剧毒物品使用时应特别小心。

(8) 储备试剂、试液的瓶上应贴有标签,严禁非标签上的试剂装入试剂瓶。自试剂瓶中取用试剂后,应立即盖好试剂瓶盖。决不可将已取出的试剂或试液倒回试剂瓶中。

(9) 将温度计或玻璃管插入胶皮管或胶皮塞前,用水或甘油润滑,并用毛巾包好再插,两手不要分得太开,以免折断划伤手。

(10) 加热或进行反应时,人不得离开。

(11) 保持水槽清洁,禁止将固体物、玻璃碎片等扔入水槽,以免造成下水道堵塞。

(12) 发生事故时,要保持冷静,针对不同的情况采取相应的应急措施,防止事故扩大。

1.3 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。分析要求不同对水纯度的要求也不同,故应根据不同要求采取不同纯化方法制取纯水。

在一般分析工作中用(一次)蒸馏水或去离子水。在超纯分析或精密物化实验中,还需要水质更高的二次蒸馏水、亚沸蒸馏水、无 CO_2 蒸馏水、无氨蒸馏水等。

1.3.1 水纯度的检查

(1) 酸度:纯水的 pH 要求在 6~7。低于此范围时,表明水中溶解的 CO_2 含量较高。大于此值时,一般系 HCO_3^- 离子含量较高所致。检验方法:取 10 mL 水样,加 2 滴 0.1% 甲基红溶液,不应显红色;另取 10 mL 水样,加 0.1% 溴百里酚蓝 5 滴,不应显蓝色。

(2) 硫酸根:取 10 mL 水样,加 1 滴 6 mol/L HCl,再加 1 滴 0.1% BaCl_2 溶液,放置 15 h,不应有沉淀产生。

(3) 氯离子:取 10 mL 水样,加 1 滴 6 mol/L HNO_3 和 1 滴 0.1 mol/L AgNO_3 溶液,不应出现浑浊现象。

(4) 重金属离子:取 10 mL 水样,加 1 mL $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液,再加 1 滴 0.5% 铬黑 T 的乙醇溶液,不应显红色。

(5) 铵离子:取 2~3 mL 水样,加 1~2 滴内氏试剂,如呈黄色则有铵离子。

(6) 游离 CO_2 :取 100.00 mL 水样注入锥形瓶中,加 3~4 滴 0.1% 酚酞溶液,如呈淡红色,表示无游离 CO_2 ;如为无色,可加 0.1 mol/L 标准 NaOH 溶液至淡红色,1 min 内不消失,即为终点。算出游离 CO_2 的含量。注意,NaOH 溶液用量不能超过 0.1 mL。

(7) 纯水的电阻率和电导率,见表 1-1。

(8) 配位滴定用水

在配位滴定中,对水质有些特殊的要求,通常可用下述方法检验水的纯度:在 50 mL 水中,加 1 mL pH=10 $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ 的缓冲溶液,然后加入 1 滴 0.5% 铬黑 T 指示剂,如溶液为

表 1-1

各种纯水的电阻率、电导率

	蒸馏水	去离子水	电导水
25℃时电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	10^5	10^6	10^6
25℃时电导率/ $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	10^{-5}	10^{-6}	10^{-6}

蓝色,可认为蒸馏水符合配位滴定的要求。如为红色或紫色,说明水中含金属离子。

1.3.2 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。也常用百万分率即 ppm 表示。

(2) 微克/升($\mu\text{g/L}$):表示每升水中含有某物质的微克数。也常用十亿分率即 ppb 表示。

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

1.3.3 各种纯水的制备

(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。但还有少量杂质:

① 二氧化碳溶于水生成碳酸,使蒸馏水显弱酸性。

② 冷凝管和接受器本身的材料可能或多或少地进入蒸馏水,这些装置所用的材料一般是不锈钢、纯铝或玻璃等,所以可能带入金属离子。

③ 蒸馏时,少量液体成雾状飞出而进入蒸馏水。

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。如要使用更纯净的蒸馏水,可进行第三次蒸馏或用石英蒸馏器进行再蒸馏。

上海亚荣生化仪器厂生产的 SZ—93 自动双重纯水蒸馏器可用于实验室制备二次蒸馏水。

(2) 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 型离子交换水器可用于实验室制备去离子水。

(3) 电导水

在第一套硬质玻璃(最好是石英)蒸馏器中装入蒸馏水,加入少量 KMnO_4 晶体,经蒸馏除去水中有机物质,即得重蒸馏水。再将重蒸水注入第二套硬质玻璃(最好也是石英)蒸馏器中,加入少许 BaSO_4 和 KHSO_4 固体进行蒸馏,弃去馏头、馏后各 10 mL,取中间馏分。用这种

方法制得的电导水,应收集在连接碱石灰吸收管的接受器内,以防止空气中的二氧化碳溶入水中。电导水应保存在带有碱石灰吸收管的硬质玻璃瓶内,时间不能太长,一般在两周以内。

(4) 高纯水

高纯水系指以纯水为水源,经离子交换、膜分离[反渗透(RO)、超滤(UF)、膜过滤(MF)、电渗析(ED)]除去盐及非电解质,使纯水电解质几乎完全除去,又将不溶解胶体物质、有机物、细菌、 SiO_2 等去除到最低程度。

高纯水的制备:

美国进口的实验室用制备高纯水 Milli-Q 系统的进水必须是经过电击电离作用(反渗透 RO)蒸馏或者双蒸馏等技术取得的蒸馏水。

Milli-Q 系统制备的水为一级纯水,其水质优于 ASTM、CAP 以及 NCCLS 一级水的标准。制备过程如图 1-1 所示。

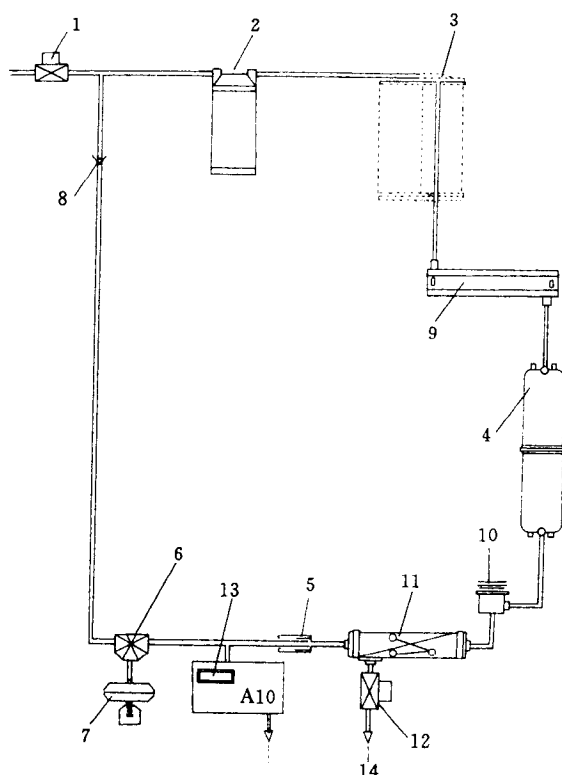


图 1-1 高纯水制备流程

- 1——进水螺旋阀;2——泵;3——预处理柱;4——超纯化柱;5——电阻率池;6——分配阀门点;
7——MilliPak40 最终过滤器;8——止回阀;9——紫外灯;10——卫生处理站用于处理超滤柱中适成的化学垃圾;
11——超滤包;12——超滤包弃物螺旋阀;13——A10TOC 检测器;14——终端出水

① 经预处理(电击电离作用,膜电离,二次蒸馏)的水进入系统,由泵进入 Q—Gard 滤柱作为最初的纯化步骤。

② 经过预滤柱的水用波长为 185~254 nm 的紫外灯处理。这样可以分解有机化合物和杀灭细菌。

③ 再经过充分的过滤以除掉痕量离子以及紫外灯作用下产生的氧化产物。

由紫外灯处理过的水经过超滤柱,超滤柱滤除胶体粒子以及分子量大于 5000 Dalten 的有机物分子。超滤柱的滤除物会堵塞通道,需定期清洗并由管道排出。

④ 经以上 3 个步骤处理的水进入最后的过滤柱,它是由 0.22 μm 的膜(MilliPak-40)组成,用以除掉粒径大于 0.22 μm 的微粒及细菌。

⑤ A10TOC 检测器取纯水样品检测痕量有机物的含量。样品在 Product 模式中定期获得。

(5) 特殊用水的制备

① 无氨水

a. 每升蒸馏水中加 25 mL 5% 的 NaOH 溶液后,再煮沸 1 h,然后用前述方法检查铵离子。
b. 每升蒸馏水加 2 mL 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。

④ pH $\approx$ 7 的高纯水

在第一次蒸馏时,加入 NaOH 和 KMnO_4 ,第二次蒸馏水加入磷酸(除 NH_3),第三次用石英蒸馏器蒸馏(除去痕量碱金属杂质)。在整个蒸馏过程中,要避免水与大气直接接触。

⑤ 不含金属离子的纯水

在 1 L 蒸馏水中,加 2 mL 浓硫酸,然后在硬质玻璃蒸馏器中蒸馏。为消除“暴沸”现象,在蒸馏瓶中放几粒玻璃珠或几根毛细管。这样制得的纯水含有少量硫酸,可用于金属离子的测定。但对于痕量分析,这种水仍不能满足要求,可用亚沸蒸馏水。

⑥ 不含有机物的纯水

在普通蒸馏水中加入少量碱性高锰酸钾或奈氏试剂,在硬质玻璃蒸馏器中蒸馏。电导率为 0.8~1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

⑦ 不含氧的纯水

将蒸馏水在平底烧瓶中煮沸 12 h,随即通过玻璃磨口导管与盛有焦性五子酸的碱性溶液吸收瓶连接起来,冷却后使用。

⑧ 不含酚、亚硝酸和碘的水

在蒸馏水中加入氢氧化钠,使呈碱性,再用硬质玻璃蒸馏器蒸馏,也可用活性炭制备不含酚的水。在 1 L 水中加 10~20 mg 活性炭,充分振荡后,用三层定性滤纸过滤两次,除去活性炭。

1.3.4 蒸馏法制纯水与离子交换法制纯水的比较

(1) 蒸馏法

蒸馏法制纯水,由于纯水大部分无机盐不挥发,因此水较纯净,适于一般化验室用。若用硬质玻璃或石英蒸馏器制取重蒸馏水时,加入少量 KMnO_4 碱性溶液破坏有机物,可得到电

导率低于 $1.0 \sim 2.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 纯水,适用于有机物分析。

(2) 离子交换法

用离子交换法制取的纯水叫“去离子水”或“无离子水”,其纯度高,成本比蒸馏法低,产
 量大,为目前各种规模化验室所采用,适用于一般分析及无机物分析。

表 1-2、表 1-3 比较了各种蒸馏水及离子交换水中杂质的含量。

表 1-2 不同蒸馏器制备用水比较

蒸馏装置	水中金属离子含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$							
	Zn^{2+}	B	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Bi^{3+}	Pb^{2+}
全玻璃蒸馏器	<1	12	1	<1	<5	5	<2	<2
金属蒸馏器	9	13	2	<1	<5	11	<2	26

表 1-3 各类方法制备纯水杂质含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

杂质元素	自来水	二次蒸馏水	混床离子交换水	石英亚沸蒸馏水
Ag	<1	1.0	0.01	0.002
Ca	>10000	50.0	1.0	0.08
Cd	—	—	<1.0	0.005
Cr	40	—	<0.1	—
Cu	30	50.0	0.2	0.02
Fe	200	0.1	0.2	0.01
Mg	8000	8.0	0.3	0.05
Na	10000	1.0	1.0	0.09
Ni	<10	1.0	<0.1	0.06
Pb	<10	50.0	0.1	0.003
Sn	<10	5.0	<0.1	0.02
Ti	10	—	<0.1	0.01
Zn	100	10.0	<0.1	0.04

表 1-4 自来水与去离子水中杂质离子的浓度/ $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ (Elamn 5000 ICP—MS)

元素	自来水	去离子水	元素	自来水	去离子水
Li	33.38	28.65	Zr	0.04	0.02
Be	0.75	0.92	Nb	0.01	0.01
B	6.77	2.71	Mo	1.03	0.04
C	9843.00	2291.00	Ru	0.09	0.03
N	24490000.00	25810000.00	Rh	0.15	0.02
Na	>604.90	63.54	Pd	0.04	0.05
Mg	4001.00	6.30	Ag	0.04	0.04
Al	1.02	0.14	Cd	0.20	0.10
Si	80.86	3.19	In	0.02	0.01
P	20.71	20.01	Sn	0.11	0.09
S	20030.00	16280.00	Sb	0.07	0.04
Cl	787.00	2477.00	Te	0.18	0.16
K	>1274.00	113.40	I	0.33	0.03
Ca	10660.00	66.37	Cs	0.03	0.03

续表 1-4

元素	自来水	去离子水	元素	自来水	去离子水
Sc	2.81	1.34	Ba	19.99	0.03
Ti	22.00	0.00	La	0.02	0.00
V	1.88	1.51	Ce	0.01	0.01
Cr	1.64	0.76	Pr	0.01	0.01
Mn	1.22	0.08	Nd	0.03	0.02
Fe	124.40	73.30	Sm	0.07	0.03
Co	0.34	0.05	Eu	0.08	0.03
Ni	2.00	0.19	Gd	0.05	0.02
Cu	2.39	0.49	Tb	0.01	0.01
Zn	121.00	2.35	Dy	0.05	0.05
Ga	0.13	0.08	Ho	0.03	0.03
Ge	0.08	0.09	Er	0.08	0.13
As	0.67	0.30	Tm	24.99	19.99
Se	4.89	3.91	Yb	4.67	4.15
Br	85.46	11.15	Lu	0.49	0.41
Rb	0.87	0.06	Hf	0.61	0.74
Sr	351.80	0.05	Ta	0.27	0.10
Y	0.02	0.02	W	1.83	0.29
Re	0.13	0.07	Tl	0.03	0.03
Os	0.13	0.04	Pb	0.80	0.11
In	0.08	0.07	Bi	0.05	0.06
Pt	0.17	0.22	Th	0.04	0.03
Au	0.08	0.11	U	0.13	0.04
Hg	0.47	0.22			

1.4 玻璃器皿的洗涤

分析化学实验中所使用的器皿应洁净,其内外壁应能被水均匀地润湿,且不挂水珠。在分析工作中,洗净玻璃仪器不仅是一个必须做的实验前的准备工作,也是一个技术性的工作。仪器洗涤是否符合要求,对化验工作的准确度和精密度均有影响。不同分析工作(如工业分析、一般化学分析、微量分析等)有不同的仪器洗净要求。

1.4.1 洗涤方法

分析实验中常用的烧杯、锥形瓶、量筒、量杯等一般的玻璃器皿,可用毛刷蘸去污粉或合成洗涤剂刷洗,再用自来水冲洗干净,然后用蒸馏水或去离子水润洗3次。

滴定管、移液管、吸量管、容量瓶等具有精确刻度的仪器,可采用合成洗涤剂洗涤。其洗涤方法是:将配制0.1%~0.5%浓度的洗涤液倒入容器中,浸润、摇动几分钟,用自来水冲洗干净后,再用蒸馏水或去离子水润洗3次,如果未洗干净,可用铬酸洗液洗涤。

光度法用的比色皿,是用光学玻璃制成的,不能用毛刷洗涤,应根据不同情况采用不同的洗涤方法。经常的洗涤方法是,将比色皿浸泡于热的洗涤液中一段时间后冲洗干净即可。

仪器的洗涤方法很多,应根据实验要求、污物性质、沾污的程度来选用。一般说来,附着在仪器上的脏物有尘土和其他不溶性杂质、可溶性杂质、有机物和油污,针对这些情况可以

分别用下列方法洗涤。

(1) 刷洗

用水和毛刷刷洗,除去仪器上的尘土及其他物质。注意毛刷的大小、形状要适合,如洗圆底烧瓶时,毛刷要作适当弯曲才能接触到全部内表面。脏、旧、秃头毛刷需及时更换,以免戳破、划破或沾污仪器。

(2) 用合成洗涤剂洗涤

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。再用水冲洗器皿内残存的洗液,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、强氧化性和强腐蚀性,使用时要注意以下几点:

① 被洗涤的仪器不宜有水,以免稀释洗液而失效。

② 洗液可以反复使用,用后倒回原瓶。

③ 洗液的瓶塞要塞紧,以防吸水失效。

④ 不可溅在衣服、皮肤上。

⑤ 当洗液的颜色由原来的深棕色变为绿色,即表示 $K_2Cr_2O_7$ 已还原为 $Cr_2(SO_4)_3$,失去氧化性,洗液失效而不能再用。

(4) 用酸性洗液洗涤

① 粗盐酸

可以洗去附在仪器壁上的氧化剂(如 MnO_2)等大多数不溶于水的无机物。因此,在刷子刷洗不到或洗涤不宜用刷子刷洗的仪器如吸管和容量瓶等情况下,可以用粗盐酸洗涤。灼烧过沉淀物的瓷坩埚可用盐酸(1:1)洗涤。洗涤过的粗盐酸能回收继续使用。

② 盐酸—过氧化氢洗液

适用于洗去残留在容器上的 MnO_2 ,例如过滤 $KMnO_4$ 用的砂芯漏斗,可以用此洗涤剂洗。

③ 盐酸—酒精洗液(1:2)

适用于洗涤被有机染料染色的器皿。

④ 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力差。对皮肤有强腐蚀性,操作时需备加小心。该洗液对玻璃和石英器皿有腐蚀作用,因此,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 24 h 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) 超声波清洗

超声波清洗是一种新的清洗方法,其作用原理主要是利用超声波在液体中的空化作用,这种空化作用是由于液体在超声波的作用下,液体分子时而受拉,时而受压,形成一个个微小的空腔,即所谓“空化泡”。由于空化泡的内外压力相差十分悬殊,在空化泡消失时其表面的各类污物就被剥落,从而达到清洗的目的,同时,超声波在液体中又能加速溶解作用和乳化作用。因此超声波清洗质量好、速度快,尤其对于采用一般常规清洗方法难于达到清洁度要求,以及几何形状比较复杂且带有各种小孔、弯孔和盲孔的被洗物件,超声波清洗的效果更为显著。

市售 CQ—250 型超声波清洗器用于分析实验室的玻璃仪器清洗效果很好。使用时将被洗件悬挂在处于工作状态的清洗液中,清洗干净即可取出。

1.4.2 常用洗液配制及使用

① 铬酸洗液:20 g $K_2Cr_2O_7$ (工业纯)溶于 40 mL 热水中,冷却后,在搅拌下缓慢加入 360 mL 浓的工业硫酸。冷后移入试剂瓶中,盖塞保存。

新配制的铬酸洗液呈暗红色油状液,具有极强氧化力和腐蚀性,去除油污效果好。使用过程中应避免稀释,防止对衣服、皮肤腐蚀。 $K_2Cr_2O_7$ 是致癌物,对铬酸洗液的毒性应当重视,尽量少用、少排放。当洗液呈黄绿或绿色时,表明已经失效,应回收后统一处理,不得任意排放。

② 碱性高锰酸钾洗液:4 g $KMnO_4$ 溶于 80 mL 水,加入 40% $NaOH$ 溶液至 100 mL。由于 6 价锰有强的氧化性,此洗液可清洗油污及有机物。析出的 MnO_2 可用草酸、浓盐酸、盐酸羟胺等还原剂除去。

③ 碱性乙醇洗液:2.5 g KOH 溶于少量水中,再用乙醇稀释至 100 mL,主要用于去油污及某些有机污染物。

④ 盐酸、乙醇洗液:盐酸和乙醇按 1:1 体积比混合,是还原性强酸洗液,适用于洗去多种金属氧化物及金属离子的油污。比色皿常用此洗液洗涤。

⑤ 乙醇—硝酸洗液:对难于洗净的少量残留有机物,可先于容器中加入 2 mL 乙醇,再加 10 mL 浓 HNO_3 ,在通风柜中静置片刻,待剧烈反应放出大量 NO_2 后,用水冲洗。随用随配,并注意安全操作。

⑥ 纯酸洗液:用 1+1 盐酸、1+1 硫酸、1+1 硝酸或等体积浓硝酸+浓硫酸均可配制,用于清洗无机污染物。

⑦ 草酸洗液:5~10 g 草酸溶于 100 mL 水中,再加入少量浓盐酸,对除去 MnO_2 污染物有效。

⑧ 纯碱洗液:多采用 10%以上 $NaOH$ 、 KOH 或 Na_2CO_3 去除油污,可浸煮玻璃仪器,但在容器中停留时间不得超过 20 min,以免腐蚀玻璃。

⑨ 碘—碘化钾洗液:1 g 碘和 2 g KI 溶于水中,加水稀释至 100 mL,用于洗涤 $AgNO_3$