

高等学校教材

仪器分析实验

赵文宽 张悟铭 王长发 周性尧 等编

33

高等教育出版社

高等学校教材

仪器分析实验

赵文宽 张悟铭

等编

王长发 周性尧

高等教育出版社

(京)112 号

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/赵文宽等编. —北京:高等教育出版社,1997
(1999 重印)

高等学校教材

ISBN 7-04-005937-1

I. 仪… II. 赵… III. 仪器分析-实验-高等学校-教材
IV. 0657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 20878 号

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号 **邮政编码** 100009

电 话 010—64054588 **传 真** 010—64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京华文印刷厂

开 本 850×1168 1/32 **版 次** 1997 年 7 月第 1 版

印 张 6.5 **印 次** 1999 年 6 月第 3 次印刷

字 数 160 000 **定 价** 6.70 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

内 容 提 要

本书为赵藻藩、周性尧等编的《仪器分析》教材配套的实验教材。全书从分析方法上可覆盖光学分析法、电化学分析法、色谱分析法等；在内容取舍上兼顾无机分析与有机分析，成分分析和结构分析等；既包括定性分析，定量分析，结构分析，物理参数的测定，分析仪器某些部件的安装调试实验，又有计算机在仪器分析中的应用等实验，共 46 个。

本书可作为高等院校化学系、应用化学系仪器分析实验课的教材，也可供其他分析测试人员参考。

前 言

本书是与《仪器分析》(高等教育出版社 1990 年第一版, **赵藻藩**、周性尧、张悟铭、赵文宽编)配套的实验教材。根据仪器分析教学大纲(1986 年修订)的要求,仪器分析既是分析测试方法,也是科学研究手段;仪器分析实验同样应兼顾无机分析和有机分析,成分分析和结构分析。为了适应仪器分析实验本身的特点以及学科发展的需要,我们增加了计算机在仪器分析中的应用的内容,并尝试安排了分析仪器某些部件的安装调试实验。考虑到目前国内各高校所使用的仪器型号多样性这一客观事实,为节省篇幅,本实验教材原则上没有编入仪器使用的具体操作。为了扩大学生的知识面,对那些涉及使用昂贵仪器的实验,也适当地安排了部分实验,以供有条件的学校参考选用。

全书共十六章,包括 46 个实验。参加编写的有张悟铭(第一、二、六、七、八章),赵文宽(第三、四、五、十三、十四、十五章),王长发(第九、十、十一、十二章),王忠华(第三章实验十二、第十三章实验四十),贺飞(第十六章)等同志。本书最后由周性尧、赵文宽同志修改定稿。

限于编者水平,本书可能存在不少缺点和错误,请读者批评指正。

编者

一九九五年四月
于武汉大学

责任编辑	耿承延
封面设计	王 喆
责任绘图	李维平
责任设计	杨凤玲
责任校对	温淑兰
责任印制	张泽业



C594678

目 录

第一章 原子发射光谱分析法	(1)
实验一 原子发射光谱定性和半定量分析	(1)
实验二 原子发射光谱定量分析——矿石中铍的测定	(5)
实验三 单道扫描计算机程控等离子体发射光谱法测定废水中的微量铬	(8)
第二章 原子吸收与原子荧光光谱法	(13)
实验四 火焰原子吸收光谱法测定水中的钙——标准加入法 ..	(13)
实验五 原子吸收氢化法测定食品中的砷	(16)
实验六 冷原子吸收光谱法测定食品中的痕量汞	(19)
实验七 石墨炉原子吸收光谱法直接测定试样中的痕量镉	(23)
实验八 原子荧光光谱法测定血清中的镁	(25)
第三章 紫外、可见分光光度法	(28)
实验九 鉴定和识别有机化合物中的电子跃迁类型	(28)
实验十 紫外吸收光谱法测定双组分混合物	(32)
实验十一 紫外吸收光度法测定络合物的化学式和稳定常数 ..	(35)
实验十二 72 型分光光度计单色器的装配与调试	(39)
第四章 红外光谱法	(42)
实验十三 红外分光光度测定	(42)
实验十四 用红外光谱法测定包装薄膜中醋酸乙烯的含量	(46)
第五章 核磁共振波谱法	(49)
实验十五 用 ¹ H-NMR 鉴定典型的氢质子	(49)
实验十六 核磁共振波谱法研究乙酰丙酮的互变异构现象	(52)
第六章 X 射线分析法	(55)
实验十七 X 射线荧光光谱法——定性分析	(55)
实验十八 X 射线衍射光谱法——多晶体物相分析	(59)

第七章 分子发光法	(62)
实验十九 分子荧光光度法测定二氯荧光素	(62)
实验二十 分子荧光猝灭法测定纯铝中痕量铜	(65)
实验二十一 化学发光法测定鞣革废液中的三价铬及六价铬 ..	(68)
第八章 激光拉曼光谱分析法	(72)
实验二十二 四氯化碳的拉曼光谱及退偏度的测量	(72)
第九章 电位分析法	(75)
实验二十三 电位法测定水溶液的 pH	(75)
实验二十四 离子选择电极法测定天然水中 F^-	(81)
实验二十五 电位滴定法测定氯、碘离子浓度及 AgI 和 AgCl 的 K_{sp}	(84)
实验二十六 pH 滴定法测定 Cu(II)——乙二胺的稳定常数 ..	(88)
第十章 电解和库仑分析法	(95)
实验二十七 电重量分析法测定铜	(95)
实验二十八 恒电流库仑滴定法测定砷	(99)
实验二十九 恒电流库仑法测定维生素 C	(102)
第十一章 伏安和极谱分析法	(107)
实验三十 极谱分析中的氧波、极大现象及迁移电流的消除 ..	(107)
实验三十一 单扫描示波极谱法同时测定铅和镉	(112)
实验三十二 单扫描示波极谱法测定胱氨酸或半胱氨酸	(116)
实验三十三 极谱法测定镉离子的半波电位和电极反应的 电子数	(119)
实验三十四 循环伏安法测定电极反应参数	(123)
实验三十五 溶出伏安法测定水中微量铅和镉	(129)
第十二章 电导分析法	(133)
实验三十六 电导法测定水质纯度	(133)
实验三十七 电导滴定法测定醋酸的解离常数 K_a	(136)
第十三章 气相色谱法	(139)
实验三十八 气相色谱中最佳载气流速的测定	(139)

实验三十九	气相色谱的定性和定量分析	(143)
实验四十	用气相色谱法研究丁醇消去反应的机理	(148)
实验四十一	气相色谱仪热导池检测器的装配与调校	(152)
第十四章	高效液相色谱法	(158)
实验四十二	用反相液相色谱法分离芳香烃	(158)
实验四十三	用高效液相色谱法测定饮料中的咖啡因	(161)
第十五章	热分析法	(164)
实验四十四	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 差热曲线的测试	(164)
第十六章	应用微型计算机处理实验数据	(167)
实验四十五	分析数据的统计处理	(179)
实验四十六	用最小二乘法处理标准曲线测量数据	(183)
附录		(188)
附录一	元素的分析线	(188)
附录二	洗感光板溶液的配方	(189)
附录三	某些元素 K 线系的谱线波长(\AA)及相对强度	(190)
附录四	pH 标准缓冲溶液的组成和性质	(192)
附录五	我国建立的七种 pH 基准缓冲溶液的 pH_s 值	(193)
附录六	不同温度下甘汞电极的电极电势	(195)
附录七	不同温度下 Ag/AgCl 的电极电势	(195)
附录八	极谱半波电位表	(196)
附录九	KCl 溶液的电导率	(199)
附录十	无限稀溶液的离子摩尔电导率	(200)

原子发射光谱分析法

实验一 原子发射光谱定性和半定量分析

一、实验目的

1. 学习利用“谱线图”比较法进行光谱定性及半定量分析。
2. 正确使用摄谱仪及映谱仪。

二、方法原理

每种元素都有其特征光谱线,具有最低激发电位的谱线,称为最灵敏线,按照激发电位的大小可分为灵敏线、次灵敏线等。根据元素的 2~3 条灵敏线是否出现,可判断试样中该元素存在与否。利用这一特性可对 70 余种元素进行定性分析。为了便于识别谱线波长位置,通常用铁光谱作为波长标尺,将铁棒或氧化铁粉末与试样并列摄谱,把摄得的谱板置于映谱仪上,放大 20 倍与“谱线图”进行比较,如果某些元素的灵敏线出现则证明试样中存在这些元素。

在一定的条件下,元素的谱线强度随着其含量增高而增大,利用这一特性可对各种元素进行定量分析。为了确定其大致含量,可将试样与半定量标样在同一块感光板上摄谱,然后在映谱仪上

用目视法,对被测元素的黑度进行比较,从而得出其大致含量,即光谱半定量分析法。

三、仪器和试剂

1. 中型摄谱仪
2. 直(交)流电弧发生器
3. 映谱仪
4. 谱线图
5. 光谱线波长表
6. 感光板
7. 显影液
8. 定影液
9. 温度计
10. 定时钟
11. 标准样

标准样配制的原则应使标准样和试样的成分相近,并有适当的浓度间隔。因此,以不含被测元素的矿样(空矿)作基物较好,但进行光谱定性全分析时,难以找到合适的空矿。一般采用人工合成基体来配制标准样,通常按 Fe 5%, Al 7%, Ca 2%, Mg 1%, Na 1%, K 0.5%, Si 33.5% 的质量比,称出相应的氧化物混合研磨而成。然后加入定量的被测元素(如 Pb, Cr, Cu 等)配成 1% 的标准样,再依次用人工基物逐步稀释成 0.1%, 0.01%, 0.001% 的一套标准样。

四、实验步骤

1. 摄谱

(1) 装样:取孔穴 $2.5\text{mm} \times 3.0\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的石墨电极分别装入标准样、试样和铁粉,试样应压紧并露出碳孔边缘。

(2) 接好光源线路,调至光线全部均匀地照射在狭缝盖上的全圆圈内。

(3) 设置摄谱工作条件:狭缝 $7\mu\text{m}$;中间光栏 5mm;上电极,

圆锥形石墨棒；下电极，有孔石墨电极（已装样）；感光板天津Ⅱ型。

(4) 装感光板：取下感光板盒、在暗室里装感光板，装在 2400~4200Å 波段处，盖紧板盒后，装至摄谱仪上，抽开挡板使感光板乳剂面对准光路。

(5) 安装电极：分别将电极插入电极架上调整电极间距，点燃电弧，调节电极头成像落在中间光栏两侧。光线均匀照明狭缝，取下狭缝盖后即可摄谱。

(6) 摄谱顺序

① 定性分析

采用哈特曼光栏（即不移动感光板）摄谱。

A. 铁谱 将哈特曼光栏置于 2, 5, 8 处，控制电流在 5A 左右，曝光约 15s。

B. 试样摄谱 将哈特曼光栏置于 1（或 3, 4, 6, 7, 9）处，控制电流 6A 左右曝光 30s，然后升高电流至 8~10A，至试样烧完为止（弧焰呈紫色、电流下降、发出吱吱声），记录摄谱时间。

C. 空碳棒摄谱 将哈特曼光栏置于 4（或其他未摄谱位置）处，取未装试样的一对石墨电极，按试样摄谱条件进行摄谱，用以检查石墨电极的纯度。

② 半定量分析

采用固定光栏摄谱（即将光栏位置固定在 1mm 高度），每摄完一个试样，将感光板位置移动 1.5mm（1.5 刻度）。

A. 铁谱 摄谱条件同定性分析。

B. 半定量分析试样 摄谱条件同定性分析。

C. 半定量分析标样 摄谱条件同半定量分析试样。

(7) 暗室处理

摄谱完毕后，取下板盒，在暗室里用红色安全灯进行显影、定影，再用水冲洗干净，晾干，备用。

显影温度：18~20℃；显影时间：4min；乳剂面向上。定影可在室温下进行，至谱板全部透明即可取出用水冲洗。显影、定影时

应摇动液体。

2. 识谱

(1) 将已摄好的谱板,置于映谱仪上调整映谱仪使谱线达到清晰,然后用“谱线图”进行比较。

(2) 认识铁光谱:将谱板从短波向长波移动,即自 $2\,400\text{\AA}$ 移至 $3\,500\text{\AA}$ 左右,每隔 100\AA 记忆铁光谱的特征线。在 $3\,600\text{\AA}$ 左右出现氰带, $3\,600\text{\AA}$, $3\,900\text{\AA}$, $4\,200\text{\AA}$ 是三个氰带(CN)的带头。

(3) 大量元素的检查:凡试样谱带上的粗黑谱线,均用“谱线图”查对,以确定试样中哪些元素大量存在。

(4) 杂质元素的检查:在波长表上查出待测元素的灵敏线,根据其灵敏线所在的波段用图谱与谱板进行比较。如果某元素的灵敏线出现,则可确定该元素存在。但应注意试样中大量元素和其它杂质元素谱线的干扰。一般应找 2~3 条灵敏线进行检查,根据这 2~3 条灵敏线均已出现,才能确定此元素的存在。

(5) 半定量分析:将试样中被测元素的灵敏线与标样中该谱线的黑度进行比较,即可确定该元素的大致含量。

五、结果处理

1. 定性分析 根据试样谱板与“谱线图”对比的结果,指出试样中某元素出现的 2~3 条灵敏线及其黑度,以确定大量元素、中量元素、微量元素、痕量元素等。

2. 半定量分析 比较试样和标准样中同一条灵敏线的黑度,以确定黑度 $\sim 1\%$, $\sim 0.1\%$, $\sim 0.01\%$, $\sim 0.001\%$,若在 0.1% 和 0.01% 之间,并接近 0.01% 时,则可用 $0.1\% \sim 0.01\%$ 表示,以此表示被测元素的半定量分析结果。

六、问题讨论

1. 原子发射光谱定性分析的原理是什么?
2. 摄谱的主要工作条件及选择这些条件的依据是什么?
3. 简述识谱的步骤,并说明其理由。

实验二 原子发射光谱定量分析——矿石中铍的测定

一、实验目的

1. 了解内标法光谱定量分析的基本原理。
2. 掌握测微光度计的使用方法。
3. 熟悉摄谱法光谱定量分析的应用。

二、方法原理

光谱定量分析的基本关系可用下式表示：

$$\lg I = \lg a + b \lg C \quad (1-1)$$

(1-1)式中 a, b 在一定条件下为常数, 谱线强度(I)的对数与被测元素含量(C)的对数呈线性关系。 b 值取决于谱线的自吸收, a 值受试样及摄谱条件等诸因素的影响, 很难保持为恒定值, 故常采用“内标法”。内标法是通过测量分析线对(分析线—内标线)的相对强度与含量的关系来进行定量分析的。它的优点在于可消除光源不稳定的影响。以摄谱法进行光谱定量分析的基本关系式为：

$$\Delta S = S_1 - S_2 = r b \lg C + r \lg a \quad (1-2)$$

(1-2)式中 S_1, S_2 分别表示分析线及内标线的黑度值, 在一定条件下, $\Delta S \sim \lg C$ 呈线性关系。实际测量时, 常用3个或3个以上的已知不同含量的标准样(内标元素含量相同)摄谱, 以各标准样之黑度差值 ΔS 与该元素对应含量的对数 $\lg C$, 作出标准曲线, 然后将未知试样的 ΔS 值在标准曲线上查出试样的含量。

三、仪器和试剂

1. 中型光谱仪
2. 测微光度计
3. 交(直)流电弧发生器

4. 氧化铜(A.R)
5. 碳粉(光谱纯)
6. 缓冲剂 氧化铜:碳粉 = 38:20
7. 试样配制 试样:缓冲剂 = 1:29
8. 标准样配制 不含铍而组成与被测试样近似的矿样或二氧化硅作基体,加入定量的氧化铍,配成质量分数为 1.000%, 0.500%, 0.250%, 0.125%, 0.0625% 的系列标准样。再将试样与缓冲剂混合磨匀备用。

四、实验步骤

1. 选择工作条件

- (1) 中型摄谱仪
- (2) 狭缝宽度 $10\mu\text{m}$
- (3) 照明系统 三透镜
- (4) 中间光栏 5mm
- (5) 电极形状 上电极:圆锥形(光谱纯石墨电极)
下电极:孔穴 $3\text{mm} \times 2\text{mm} \times 0.5\text{mm}$
- (6) 光源电流 直流电弧 10A
交流电弧 12A
- (7) 曝光时间 全蒸发(即试样全部烧完)
- (8) 感光板 国产天津紫外 I 型

2. 装样:将标准样与试样分别装入 3 支下电极中,装样时应注意压紧,以防燃弧时喷跳。

3. 摄谱:

- (1) 接好光源电路。
- (2) 检查工作条件(特别注意狭缝大小和暗盒挡板是否拉开)。
- (3) 对光:观察光照是否落在狭缝盖上的全圆十字中。
- (4) 摄谱顺序:先摄标准样,从低含量至高含量,再摄试样(每样 3 支),最后摄一支铁谱。

(5) 显影: 20°C , 4min。

(6) 定影: 全部透明。

(7) 洗净、晾干备用。

4. 测量

(1) 将谱板置于映谱仪上找到分析线对: $\text{Be}(\text{I}) 2\ 650.5\text{\AA}$ — $\text{CuI } 2\ 630.0\text{\AA}$, 做好标记, 以便测量。

(2) 在测微光度计上, 按下述步骤进行测量:

① 将谱板置于测微光度计上调至水平。

② 找到分析线对位置, 旋紧固定螺旋。

③ 旋动微调螺旋使谱线慢慢移动经过狭缝(测微光度计狭缝宽度约为谱线宽度的 $2/3$), 观察黑度标尺, 并使谱线来回移动, 读取最大黑度值。

④ 测量分析线、内标线的黑度, 记录其数值。

五、结果处理

1. 求出各谱带中分析线及内标线的黑度差值 ΔS , 取每个试样 3 条谱带黑度差值的平均值作为纵坐标。

2. 以标准系列的含量对数值为横坐标, 相应的 ΔS (平均) 为纵坐标, 制作标准曲线。

3. 将试样的 ΔS (平均) 值从曲线上查出相应的含量 $\lg C_x$, 求出 C_x 。

六、问题讨论

1. 简述内标法的优点。

2. 内标元素及分析线对选择的原则是什么?

3. 试比较原子发射光谱定量分析中摄谱法与光电法的区别。

4. 光谱定量分析应注意哪些操作才能获得良好的重现性?

实验三 单道扫描计算机程控等离子体发射光谱法测定废水中的微量铬

一、实验目的

1. 掌握 ICP—AES 的操作技术。
2. 了解微机程序控制的方法。
3. 加深对感应耦合等离子体(ICP)光源特性和应用的理解。

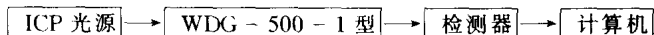
二、方法原理

ICP 光源具有环形通道、高温、惰性气氛等特点。因而有检出限低、精密度高、线性范围宽、基体效应小等优点,可用于高、中、低含量的 70 个元素的同时测定。

三、仪器和试剂

1. 仪器

- (1) ICP 光源 功率 2kW;频率 $27 \pm 3\text{MHz}$
- (2) WDG500-1 型光栅光谱仪(北京第二光学仪器厂)
- (3) Apple- II 型计算机
- (4) 磁盘(自编程序)
- (5) 联接示意图如下:



等离子炬焰发出的光经透镜聚焦后,通过入射狭缝进入单色仪,单色光从出射狭缝射出至光电倍增管上,转变为电信号,经放大器放大后输入计算机,计算机屏幕显示单色光峰形及绘制工作曲线,计算试样分析结果,以上各项均由打印机记录。本实验采用价廉部件组装成的单道扫描计算机程控仪器。

2. 试剂

- (1) 铬(VI)标准储备液(1.0mg/mL):

称取 3.7349g 预先在 105°C 烘烤 1h 并冷却的 K_2CrO_4 ,溶于少量水中,移入 1 L 容量瓶并用水稀释至标线,摇匀,备用。