

高等学校教材

# 仪器分析实验

张济新 孙海霖 朱明华 编

高等教育出版社

高等学校教材

# 仪器分析实验

张济新 孙海霖 朱明华 编

高等教育出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验 / 张济新编. — 北京: 高等教育出版社,  
1994. 5 (2000 重印)

高等学校教材

ISBN 7-04-004603-2

I. 仪… II. 张… 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(95)第 23021 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 北京印刷三厂

开 本 850×1168 1/32 版 次 1994 年 5 月第 1 版

印 张 10.25 印 次 2000 年 4 月第 7 次印刷

字 数 260 000 定 价 10.10 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

《仪器分析实验》是与朱明华编《仪器分析》(第二版)配套的实验教材。

本书共十三章,包括绪论、气相色谱分析、高效液相色谱分析、电位分析与离子选择电极分析法、极谱分析与伏安法、库仑分析法、原子发射光谱分析、原子吸收分光光度分析、可见光分光光度法、紫外吸收光谱分析、红外吸收光谱分析、核磁共振波谱分析、质谱分析等。

本书适用于化学、应用化学、化工类各专业的大学生、研究生、教师及从事分析化学工作的科研人员、技术人员参考。

## 前 言

我校在为应用化学等专业开设仪器分析课程的同时，十多年来陆续编写、修订和扩充《仪器分析实验讲义》，本教材就是在该讲义的基础上，汲取和参考兄弟院校的教学经验整理编写而成的。本教材可与朱明华编《仪器分析》（第二版）（高等教育出版社出版）教材配套使用。

随着科研和生产的发展，仪器分析方法在分析检测工作中的比重越来越大，因而仪器分析课程在化学、应用化学专业、化工类专业及其它有关专业教学计划中的地位日益显得重要。为适应这一需要，本书在编写过程中力图通过实验训练，使学生加深理解各种仪器分析方法的基本原理、初步熟悉各类典型仪器的基本构造并掌握其操作方法，以期达到对学生进行应有素质和技能的培养。

本书对实验内容的选择，主要依据以下几个原则：

1. 实用 除少数验证性实验外，对于涉及含量测定的实验尽量选用各实验室实际使用的常规的分析方法；

2. 适用 选择实验时考虑到多数院校实验室现有的设备条件，或采用易于自行装配的较为简单的设备，以便各校开出尽可能多的实验；

3. 简便 对于可达到同一要求的内容相近的实验，我们尽量选取其中比较简便而易于准备的实验；

4. 先进 考虑到科学技术的发展，适当安排一些使用较高档次的精密仪器进行实验，或可组织一些参观及示范实验，以利学生开阔眼界。

鉴于仪器分析实验与该课的课堂讲授进度往往不能同步，本书在编写时，于各章开头扼要介绍某类分析方法的基本原理和特点，并于每一实验前再阐明有关实验的要领和具体细节，以便读

者通过预习，对实验内容有比较清晰的了解，以期取得良好的实验效果。

在处理实验数据时，本书特意介绍与安排一些用BASIC语言编制的计算程序，供有条件的实验室使用，以发挥计算机辅助教学的作用，促进教学手段的革新与提高。

本书第一、四、五、六、九章由张济新编写，第二、三、七、八、十、十一、十二、十三章由孙海霖编写，全书由朱明华、张济新统稿整理。在编写过程中编者曾得到华东化工学院分析化学教研组诸同事的支持。本书初稿承全国工科应用化学专业教材委员会委员王耀光教授和张世森教授审阅和该委员会中有关分析化学的委员的集体讨论，又经北京大学技术物理系和化学系部分专家的审阅，在审阅过程中，各位专家提出了许多宝贵的意见和建议，对本书的质量起到很好的保证作用，对此一并表示诚挚的谢忱。

我们恳切希望读者对书中不妥之处，不吝提出批评和建议，以促进教材质量的不断提高，编者谨致谢意。

编 者

于华东化工学院，上海

1992.1.

# 目 录

前言 .....	1
<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 仪器分析实验的目的和要求 .....	1
1.2 误差 .....	2
1.3 数据处理 .....	3
1.3.1 有效数字及其运算规则 .....	3
1.3.2 可疑数据的取舍 .....	4
1.3.3 平均值的置信区间 .....	6
1.3.4 实验数据的表示方法 .....	8
1.4 微处理机与袖珍计算器在分析化学中的应用概述 .....	18
参考资料 .....	19
<b>第二章 气相色谱分析</b> .....	20
2.1 概述 .....	20
2.2 实验部分 .....	21
实验2-1 填充色谱柱的制备 .....	21
实验2-2 填充色谱柱的柱效测定 .....	26
实验2-3 气相色谱中色谱柱的 $H\sim u$ 曲线的测绘 .....	29
实验2-4 气相色谱定性分析 ——纯物质对照法 .....	32
实验2-5 定量校正因子的测定 .....	35
实验2-6 丁烷混合气的气相色谱分析 ——归一化法定量 .....	37
实验2-7 邻二甲苯中杂质的气相色谱分析 ——内标法定量 .....	40
2.3 仪器部分 .....	45
2.3.1 典型气相色谱仪简介 .....	45
2.3.2 主要部件 .....	45
2.3.3 仪器操作步骤 .....	53

参考资料 .....	59
<b>第三章 高效液相色谱分析</b> .....	60
3.1 概述 .....	60
3.2 实验部分 .....	61
实验3-1 高效液相色谱柱效能的测定 .....	61
实验3-2 对羟基苯甲酸酯类混合物的反相 高效液相色谱分析 .....	64
实验3-3 离子色谱法测定水样中 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $Br^-$ 、 $NO_2^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 离子的含量 .....	68
3.3 仪器部分 .....	76
3.3.1 典型高效液相色谱仪简介 .....	76
3.3.2 主要部件 .....	77
3.3.3 仪器操作步骤 .....	85
参考资料 .....	89
<b>第四章 电位分析与离子选择性电极分析法</b> .....	90
4.1 概述 .....	90
4.2 实验部分 .....	91
实验4-1 乙酸的电位滴定分析及其离解常数的测定 .....	91
实验4-2 $H_2SO_4$ 、 $H_3PO_4$ 混合酸的电位滴定 .....	98
实验4-3 用氟离子选择性电极测定水中微量 $F^-$ 离子 ——标准曲线法 .....	103
实验4-4 用氯离子选择性电极测定微量 $Cl^-$ 离子 ——标准加入法和Gran作图法 .....	106
实验4-5 氯离子选择性电极的选择性系数的测定 .....	113
4.3 仪器部分 .....	118
4.3.1 ZD-2型自动电位测定仪 .....	118
4.3.2 pHs-2型酸度计 .....	122
参考资料 .....	125
<b>第五章 极谱分析与伏安法</b> .....	126
5.1 概述 .....	126
5.2 实验部分 .....	129
实验5-1 极谱分析中的极大、氧波及其消除 .....	129



实验5-2 水样中镉的极谱分析 .....	131
实验5-3 微量钼的极谱催化波测定 .....	135
实验5-4 双指示电极电流滴定法测定铜 .....	138
实验5-5 阳极溶出伏安法测定水样中的铜、镉含量 .....	141
5.3 仪器部分 .....	145
5.3.1 883型极谱仪简介、操作步骤及其维护 .....	145
5.3.2 SV-1型溶出伏安仪简介及其操作步骤 .....	148
5.3.3 汞的安全使用 .....	150
参考资料 .....	150
<b>第六章 库仑分析法</b> .....	<b>152</b>
6.1 概述 .....	152
6.2 实验部分 .....	153
实验6-1 库仑滴定法测定微量肼 .....	153
实验6-2 库仑滴定法标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的浓度 .....	157
6.3 仪器部分 .....	
库仑滴定的仪器装置 .....	161
参考资料 .....	161
<b>第七章 原子发射光谱分析</b> .....	<b>162</b>
7.1 概述 .....	162
7.2 实验部分 .....	163
实验7-1 原子发射光谱定性分析 ——黄铜中杂质的检测 .....	163
实验7-2 原子发射光谱的半定量分析 ——CaO试样中Si和Mg含量的测定 .....	171
实验7-3 电感耦合等离子体发射光谱法 ——水样中 $\text{Cd}^{2+}$ 离子含量的测定 .....	175
7.3 仪器部分 .....	180
7.3.1 典型发射光谱分析的主要仪器及其操作步骤 .....	180
7.3.2 显影液和定影液的配制 .....	193
7.3.3 感光板的冲洗步骤 .....	195
7.3.4 ICP-AES仪的操作步骤 .....	195
参考资料 .....	197

<b>第八章 原子吸收分光光度分析</b> .....	198
8.1 概述 .....	198
8.2 实验部分 .....	199
实验8-1 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 .....	199
实验8-2 原子吸收分光光度法测定黄酒中的铜和镉的含量 ——标准加入法 .....	203
8.3 仪器部分 .....	208
8.3.1 典型原子吸收分光光度计简介 .....	208
8.3.2 主要部件 .....	209
8.3.3 最佳实验条件的选择 .....	213
8.3.4 仪器操作步骤 .....	215
参考资料 .....	218
<b>第九章 可见光分光光度法</b> .....	219
9.1 概述 .....	219
9.2 实验部分 .....	220
实验9-1 邻二氮菲分光光度法测定微量铁的条件试验 .....	220
实验9-2 邻二氮菲分光光度法测定微量铁 .....	223
实验9-3 过硫酸铵氧化法光度测定黄铜中的微量锰 .....	227
实验9-4 铝的二元与三元络合物的某些性质及其比较 .....	230
9.3 仪器部分 .....	234
9.3.1 72型分光光度计简介 .....	234
9.3.2 721型分光光度计简介 .....	237
9.3.3 比色皿(吸收池)使用注意事项 .....	239
参考资料 .....	240
<b>第十章 紫外吸收光谱分析</b> .....	241
10.1 概述 .....	241
10.2 实验部分 .....	242
实验10-1 有机化合物紫外吸收光谱的溶剂效应 .....	242
实验10-2 利用紫外吸收光谱检查物质的纯度 .....	247
实验10-3 紫外吸收光谱测定葱醌粗品中葱醌的含量和 摩尔吸光系数 .....	249

10.3 仪器部分 .....	252
10.3.1 典型紫外-可见分光光度计简介 .....	252
10.3.2 主要部件 .....	252
10.3.3 仪器操作步骤 .....	254
10.3.4 萨特勒 (Sadtler) 紫外标准光谱图的查阅方法 .....	260
参考资料 .....	262
<b>第十一章 红外吸收光谱分析</b> .....	<b>263</b>
11.1 概述 .....	263
11.2 实验部分 .....	264
实验11-1 聚乙烯和聚苯乙烯膜的红外吸收光谱的测绘 ——薄膜法制样 .....	264
实验11-2 苯甲酸红外吸收光谱的测绘 ——KBr晶体压片法制样 .....	267
实验11-3 间、对二甲苯的红外吸收光谱定量分析 ——液膜法制样 .....	271
11.3 仪器部分 .....	275
11.3.1 典型双光束红外分光光度计简介 .....	275
11.3.2 主要部件 .....	276
11.3.3 仪器操作步骤 .....	278
附表 红外光谱中一些基团的吸收区域 .....	281
参考资料 .....	283
<b>第十二章 核磁共振波谱分析</b> .....	<b>284</b>
12.1 概述 .....	284
12.2 实验部分 .....	288
实验12-1 乙苯、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯和未知物的核磁 共振波谱 ( $^1\text{H}$ 核) 的测定 .....	288
12.3 仪器部分 .....	293
12.3.1 典型核磁共振波谱仪简介 .....	293
12.3.2 主要部件 .....	294
12.3.3 仪器操作步骤 .....	296
参考资料 .....	300
<b>第十三章 质谱分析</b> .....	<b>301</b>

13.1 概述 .....	301
13.2 实验部分 .....	302
实验13-1 正己烷、十八烷酸甲酯、对氯甲苯和未知 试样的质谱测定 .....	302
13.3 仪器部分 .....	310
13.3.1 典型质谱仪器简介 .....	310
13.3.2 主要部件 .....	310
13.3.3 仪器操作步骤 .....	314
参考资料 .....	316

# 第一章 绪 论

## 1.1 仪器分析实验的目的和要求

仪器分析作为现代的分析测试手段，日益广泛地为许多领域内的科研和生产提供大量的物质组成和结构等方面的信息，因而仪器分析成为高等学校中许多专业的重要课程之一。通过仪器分析实验，使学生加深理解有关仪器分析的基本原理，并掌握必要的实验基础知识和基本操作技能，同时学习实验数据的处理方法，正确地表达实验结果。这些都是化学工作者及有关科技人员应该具备的条件，通过实验也对学生进行应有素质的培养，因此必须充分重视仪器分析实验课的教学。

由于实验室不可能购置多套同类仪器设备，一般多采用轮转的方式做仪器分析实验，因而实验内容与讲课通常不能同步进行。在这种情况下，对实验前的预习就提出更高的要求。本教材在每章开头，扼要介绍某类仪器分析的基本原理和特点，并且在每个实验之前，再进一步阐明该实验的要点以及数据处理方法，以便利读者自学，做到在实验之前就能对实验内容有清晰的了解，做好各项准备工作，以取得令人满意的实验效果。

学生在实验中应认真地观察实验现象，仔细地记录数据与分析结果，积极思考，注意手脑并用，善于发现和解决实验过程中出现的问题，养成良好的实验习惯。

写好实验报告是完成实验的一个必不可少的重要环节。实验报告应包括以下项目：实验名称、实验日期、简明实验原理、实验仪器类型与型号、主要实验步骤或主要实验条件、实验数据及其处理以及结果、讨论等。对实验结果的分析与讨论是实验报告

的重要部分，其内容虽无固定模式，但是可涉及诸如对实验原理的进一步深化理解，做好实验的关键及自己的体会，实验现象的分析和解释，结果的误差分析以及对该实验的改进意见等方面。以上内容学生都可就其中体会较深者讨论一项或几项。

## 1.2 误差

在分析测试过程的各个环节中，有很多因素影响所取得实验结果的准确程度，即人们不能得到绝对无误的真值，只能对测试对象作出相对准确的估计。因此作为分析工作者必须有正确的误差概念，能够判断误差的种类，找出产生误差的原因，然后有针对性地采取措施，以提高测定的准确度。

鉴于在基础化学分析课程中已经详细阐述过分析测量误差的基本知识，因此在本教材中仅对有关内容作提纲挈领式的概述，以便读者复习和运用。

### 1. 误差分类：

实验误差由系统误差与随机误差两部分所组成。

### 2. 误差的来源：

由方法、仪器、试剂和个人等比较确定的、经常性的因素引起的系统误差；

由偶然的、无法控制的因素引起的随机误差。

### 3. 减免误差的措施

通过标准方法、标准试样、空白试验、对照试验和仪器校正等途径检出和减免系统误差；

通过增加平行测定的次数，减少随机误差。

### 4. 准确度和精密度

准确度是指测定值  $x$  与真值  $\mu$  相符的程度；

精密度是指单次测定值  $x_i$  与  $n$  次测定平均值  $\bar{x}$  的偏差程度；

通常用平均偏差  $\bar{d}$  和标准偏差  $\sigma$ ， $s$  表示测定的精密度，计算式为：

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum |x_i - \bar{x}|$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (x_i - \mu)^2} \quad (n \rightarrow \infty)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (n \text{ 为有限次数})$$

标准偏差能够比平均偏差更加灵敏地反映测定数据之间的彼此符合程度。

在一般的分析结果报告中，只需列出  $n$ （测定次数）， $\bar{x}$ （测定平均值）及  $s$ （标准偏差）三项即可反映出测定数据的集中趋势（准确度）和各次测定数据的分散情况（精密度），而不必一一列出全部数据。

## 1.3 数据处理

### 1.3.1 有效数字及其运算规则

任何测量的准确度都是有限的，如上节所述，人们在实验中只能以一定的近似值表示该测量结果，因此在记录时既不可多写数字的位数，夸大测量的精度，也不可少写数字的位数，降低测量的精度，如在pHS-2型酸度计上读取某试液的pH值为6.23，若记作6.2或6.230都未能正确反映测量的精度。在小数点后的“0”也不能随意增加或删除。在进行运算时，须注意遵守下列规则：

(1) 在舍去多余数字进行修约时，采用“四舍五入”原则，但在试样全分析中，采用“四舍六入五留双”原则更为合理。如试样中两个组分的含量分别为70.625%和29.375%，根据“四舍六入五留双”原则修约成70.62%和29.38%，合起来仍为100.00%，若按“四舍五入”原则修约，合起来则为100.01%。

(2) 加减运算结果中，保留有效数字的位数应与绝对误差最大的一个数据相同，如

$$3.69 + 28.01348 - 18.9964 = 12.70708 \rightarrow 12.71$$

(3) 乘除运算结果中, 保留有效数字的位数应以相对误差最大(即位数最少)的数据为准, 如

$$\frac{0.07825 \times 12.0}{6.781} = 0.13848 \rightarrow 0.138$$

在乘、除、乘方、开方运算中, 若第一位有效数字为 8 或 9 时, 则有效数字可以多计一位, 如 8.25 可看作四位有效数字。

(4) 对数计算中, 对数小数点后的位数应与真数的有效数字位数相同, 如  $[H^+] = 6.3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $\text{pH} = 8.20$ 。

(5) 计算式中用到的常数如  $\pi$ ,  $e$  以及乘除因子  $\sqrt{3}$ ,  $\frac{1}{2}$  等, 可以认为其有效数字的位数是无限的, 不影响其它数据的修约。

(6) 实验中按操作规程使用经校正过的容量瓶、移液管时, 其体积如 10 mL, 250 mL, 达刻度线时, 其中所盛(或放出)溶液体积的精度一般可认为有四位有效数字。

用计算器进行运算, 在读取最后结果时, 必须按照上述规则决定取舍, 保留适当位数的有效数字。

### 1.3.2 可疑数据的取舍

分析测定中常有 个别数据与其它数据相差较大, 成为可疑数据(或称离群值、异常值)。对于有明显原因造成的可疑数据, 应予舍去, 但是对于找不出充分理由的可疑数据, 则应慎重处理。既不可一概保留, 也不可随意舍去, 应根据数理统计的规律, 判断这些可疑数据是否合理, 再行取舍。

在 3~10 次的测定数据中, 有一可疑数据时, 可采用  $Q$  检验法决定取舍; 若有两个或两个以上可疑数据时, 宜采用 Grubbs 检验法, 现分别介绍如下:

#### 1. $Q$ 检验法

(1) 将数据从小到大排列为  $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$ ;

(2) 求出全组数据中最大值与最小值之差  $x_n - x_1$ ;



(3) 计算可疑数据与其最邻近数据的差值  $(x_2 - x_1)$  或  $(x_n - x_{n-1})$ ;

(4) 求  $Q$  值

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad \text{或} \quad Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

(5) 查表1-1, 求得  $Q_{0.90}$ , 若  $Q > Q_{0.90}$  则舍去该可疑数据。表中“ $Q_{0.90}$ ”表示这样处理的可靠程度(即置信度)为90%。

表 1-1 90% 置信度的  $Q$  值表

测定次数 $n$	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41

## 2. Grubbs 检验法

(1) 将数据从小到大排列为  $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$ ;

(2) 计算平均值  $\bar{x}$  及标准偏差  $s$ ;

(3) 设  $x_1$  为可疑数据, 则计算  $T_1$ :

$$T_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s}$$

设  $x_n$  为可疑数据, 则计算  $T_n$

$$T_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s}$$

(4) 根据测定次数  $n$  及对置信度的要求, 从表1-2 查出临界值  $T$ , 若  $T_1$  (或  $T_n$ )  $> T$ , 则该可疑数据应予舍去。

使用 Grubbs 检验法时要注意:

(1) 如可疑数据有两个或两个以上, 而且都在平均值的同一侧, 设为  $x_1, x_2$ , 则首先检验  $x_2$ , 此时测定次数应取  $n-1$ , 若  $x_2$  属应舍去的数据, 那么  $x_1$  自然也应予舍去。若检验结果表明  $x_2$  不应舍去, 则须进一步按测定次数为  $n$  检验  $x_1$ 。