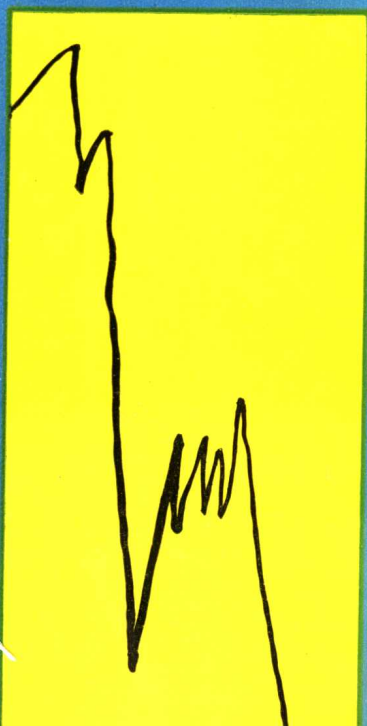
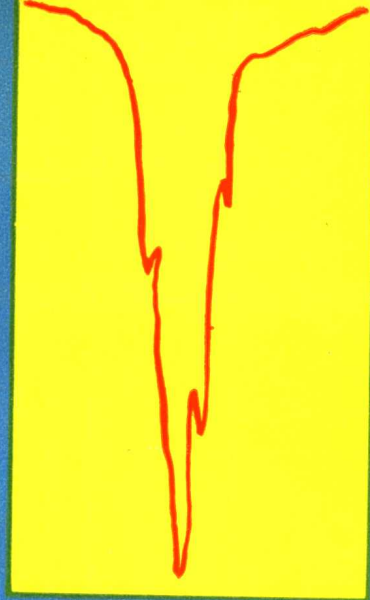
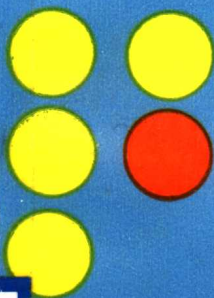


● 刘文钦 袁存光 主编

● 石油大学出版社

仪器分析实验



鲁新登字 10 号

内 容 简 介

本书是石油大学应用化学、环境监测、石油化工、石油地质等专业的现用教材。全书分实验指导、电化学分析法、光谱分析法和气相色谱分析法四大篇,每篇包括方法原理综述、典型仪器的构造原理及使用方法、实验内容三部分。全书共三十个实验,每个实验都有实验目的、原理、仪器与试剂、实验步骤、数据处理、思考题与参考资料等内容。附录中编有仪器分析实验数据处理计算机程序和紫外光谱、红外光谱图查阅方法,以及有关常用数据。

本书可作为高等院校有关专业开设仪器分析实验课的教材,也可供从事仪器分析工作的科技人员参考。

仪 器 分 析 实 验

刘文钦 袁存光 主编

*

石油大学出版社出版

(山东省 东营市)

新华书店发行

石油大学出版社照排室排版

山东省东营新华印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 8.5 印张 220 千字

1993 年 11 月第 1 版 1993 年 11 月第 1 次印刷

印数 1-2000 册

ISBN 7-5636-0401-4/O₆ · 13

定价:12.00 元

前 言

仪器分析是分析化学的重要部分,是化学、环境监测、石油化工等专业必修的基础课之一,是一门实践性很强的学科。通过仪器分析实验课,可使学生进一步理解各类仪器分析方法的基本原理,掌握它们的基本实验方法和操作技术,学会使用典型仪器,了解常用仪器的基本构造、特点和应用范围,提高处理数据的能力,为以后从事生产和科学研究打下良好的基础。

本书系参照应用化学专业《仪器分析教学大纲》,结合我校开设《仪器分析实验》课十多年的教学实践并吸收兄弟院校的经验编写而成。全书分四篇共三十个实验。实验内容的选编,除了考虑到各种仪器分析方法的基础需要外,还结合了我当前实验仪器设备条件的现状。本书选编了较多的电化学分析法和可见光光度法实验,以使每个学生都有独立进行实验的机会。在教学中,不同专业可根据具体情况选用。

本书由刘文钦、袁存光主编。第一篇、第二篇、第三篇 § 3-2 中一、二、三和附录由刘文钦编写; § 2-2 中八、 § 2-3 中实验十一和第三篇中 § 3-2 的四~七、实验六、九由袁存光编写;第三篇中实验一、三由谢金富修改,实验四、五由韩淑琴编写,实验七、八由鞠美庭编写。第四篇由刘素玉编写,数据处理计算机程序由李希昉编制。全书最后由刘文钦修改定稿。

本书第一、二、三篇承蒙国家教委高等学校化学教学指导委员会分析化学教材建设组副组长北京师范大学化学系林树昌教授、曾泳淮副教授审阅,并提出许多宝贵意见,对此表示衷心感谢。

在编写过程中,我室李惠珍同志对电化学分析实验的修改也提出了有益意见,在此致以谢意。

限于编者的学识水平与经验,谬误不足之处在所难免,恳请专家和读者批评指正。

编者 1992.9 于石油大学(华东)

目 录

第一篇 仪器分析实验指导	1
§ 1-1 实验须知	1
§ 1-2 测量值的读数	2
§ 1-3 实验数据及分析结果的表达	2
一、列表法	2
二、图解法	3
三、分析结果的数值表示	4
第二篇 电化学分析法	6
§ 2-1 电化学分析法仪器	6
§ 2-2 常见电化学分析仪器的使用方法	7
一、DDS-11A 型电导率仪	7
二、pHS-2 型酸度计	11
三、pHS-3C 型数字酸度计	15
四、KD-771B 库仑滴定仪	16
五、JP-1A 型示波极谱仪	20
六、AD-2A 型极谱仪	26
七、极谱分析实验的准备工作(蒸馏水、 N_2 和汞的纯化)	30
八、LZ3-100 函数记录仪	32
§ 2-3 电化学分析实验	35
实验一、直接电导法测定水的纯度	35
实验二、电导滴定法测定未知酸的浓度	39
实验三、酸度计主要性能的检验和氧化还原电位的测定	42

实验四、电位滴定法测定样液中酸(碱)含量	48
实验五、电位法测定弱酸的离解常数	50
实验六、电位滴定法连续测定碘氟混合液中 I^- 、 Cl^- 的浓度	55
实验七、直接电位法——用氟离子选择电极测 定水中氟	59
实验八、氟离子选择电极性能的测试和 Cl^- 的测定	66
实验九、直接电位法测定络合物的稳定常数	74
实验十、电位滴定法测定磺基水杨酸铜络离子 的稳定常数	78
实验十一、恒电流库仑滴定法测定 $Na_2S_2O_3$ 溶液 的浓度	84
实验十二、极谱干扰电流的消除和半波电位特性 ...	90
实验十三、极谱法测定水中微量镉	98
实验十四、单扫描示波极谱法测定铅和镉	103
实验十五、阳极溶出伏安法测定水中铜	106
实验十六、极谱法测定络合物的配位数和稳定常数	112
第三篇 光谱分析法	117
§ 3-1 光谱分析法的仪器	117
§ 3-2 常见光谱分析法仪器的使用方法	118
一、751G 型分光光度计	118
二、53W 紫外可见分光光度计	123
三、WFD-14 型红外分光光度计	127
四、HCII-22 型中型石英摄谱仪和 8W 型映谱仪	131
五、WYX-401 型原子吸收分光光度计	139
六、WFX-1F2B 型原子吸收分光光度计	145

七、荧光光度计	151
§ 3-3 光谱分析法实验	155
实验一、分光光度法测定 $V- PAR-H_2O_2$ 三元配 合物的组成比	155
实验二、不同溶剂中丙酮或异丙叉丙酮紫外光谱 图的测绘	160
实验三、紫外双波长光度法测定苯酚和对氯苯酚 的含量	163
实验四、液体样品红外光谱的测绘与解析	166
实验五、固体样品红外光谱的测绘与解析	171
实验六、发射光谱定性分析	174
实验七、原子吸收光谱法测定水中钙	185
实验八、原子吸收分析的灵敏度和检测极限的测定	190
实验九、8-羟基喹啉分子荧光法测定铝(及多环 芳香化合物的定性鉴定)	193
第四篇 气相色谱分析法	199
§ 4-1 SP-2305 型气相色谱仪	199
§ 4-2 SQ-206 型气相色谱仪	207
§ 4-3 气相色谱分析法实验	213
实验一、用外标法测定气体中的氢含量	213
实验二、用归一化法测定天然气的烃组成	220
实验三、用内标法测定甲苯中的非芳烃	223
实验四、色谱柱的制备	227
实验五、甲苯中烃类杂质的气相色谱测定	230
附录 I 仪器分析实验用微机程序(IALP)及示例	237
附录 II 25℃下某些溶剂中离子的极限摩尔电导值	247
附录 III 25℃下某些溶剂的介电常数	249

附录 IV	一些参比电极的电极电位·····	249
附录 V	常用沉淀型膜电极的性能·····	250
附录 VI	一些常用物理常数值·····	251
附录 VII	萨特勒紫外光谱图的查阅方法·····	251
附录 VIII	萨特勒红外标准光谱图的查阅方法·····	252

第一篇 仪器分析实验指导

§ 1-1 实验须知

仪器分析实验是实验化学的重要内容,是化学化工类专业学生必修的基础课。通过仪器分析实验课的教学使学生对常用仪器分析方法的基本原理有较深入的理解,对常用分析仪器的基本构造、特点和应用范围有所了解,初步掌握常用分析仪器的使用方法,提高处理实验数据的能力,培养严谨、细致、实事求是的科学作风和爱护国家财物的优良品德。实验者应做到如下几点:

1. 实验者应备一本编有页码的实验记录本,不能使用单片纸。

2. 实验前,应充分预习实验的原理、步骤和仪器的使用方法。在实验记录本上拟订好操作步骤、画好记录数据的表格,写明做准实验的关键。弄懂思考题。

3. 实验应紧张而有秩序地进行。应仔细观察,认真思考,如实地记录测量数据和实验现象。记录的原始数据不得随意涂改。如确需舍弃某一数据,则按规定方法进行。

4. 实验者要始终保持实验场所的整齐、清洁和安静。节约使用药品、试剂和水、电、气。要高度爱护每台贵重仪器,进入实验室后不要随意乱拨仪器的旋钮,要在教师指导下进行仪器操作,严防损坏仪器或发生其它事故。

5. 实验后,应及时写出实验报告。报告要简明正确,整洁不草,图表清晰,所列实验数据和结论要条理清楚、合乎逻辑。其内容应包括:

- ① 实验题目、完成日期、姓名及合作者；
- ② 实验目的、简要原理、仪器及主要实验步骤；
- ③ 实验数据及结果计算，误差讨论。

§ 1-2 测量值的读数

在仪器分析中，一般都是通过仪器把与化学信息有关的原始信号转成电信号，经放大，在显示仪表的刻度盘上用指针指出或在记录纸上用笔的位移显现出来，或者用数字直接显示。为保证测量的准确性，对显示出的信号必须正确读数。

指针式显示仪表，如电表，是通过指针的角位移而显示其信号大小的。读数时应把眼睛的视线通过指针与表盘的刻度线垂直，读取指针所对准的刻度值。有的表头附有镜面，读数时只要把指针与镜面内的针影相重合即可读数。记录式显示仪表，如记录仪，则是通过记录笔的线位移记录下信号大小的，信号数值可从记录纸上的印格读出，也可用米尺测读。

读数时，应读出所显示的全部有效数字，它包括准确数和可疑数两部分。准确数是指仪表能被读出的最小分度值，可疑数是指最小分度值内的估计值。

测量值的取舍与结果精密度、准确度的表达见《分析化学》教材。

§ 1-3 实验数据及分析结果的表达

实验数据与分析结果的表示法主要有列表法、图解法和数学方程法。现对前两种方法简述如下：

一、列表法

列表法表达实验数据与分析结果简单易行，具有直观、简明、

易于参考比较的特点,记录实验数据多用此法。

列表需标明表名。表名既要简明扼要,一望即知内容,又要完整地表达表中数据的含义。此外,还应注明获得数据的有关条件。

表格的纵列一般为试验号或因变量,横列为自变量。行首或列首应写上名称及量纲。

记录数据应符合有效数字的规定。书写时应整齐统一,小数点要上下对齐,以利于数据的比较分析。

二、图解法

用图解法表示实验数据,可使测量数据间的关系表达得更为直观,能清楚地显示出数据的变化规律:极大、极小、转折点、周期性、变化速率和其它奇异性等;还易从图上找出所需数据:如标准曲线法求未知物浓度、连续标加法作图外推求痕量物质含量、用滴定曲线的转折点(一次微商的极大)求电位滴定的终点以及用图解积分法求色谱峰面积等。因此,在各类测量仪器中正日益广泛使用记录仪直接获得测量图形,以便快速得到分析结果。下面对作图要点作一简述。

1. 坐标纸的选择

一般情况下都选用直角毫米坐标纸。如果一个坐标是测量值的对数,则可用单对数坐标纸,如直接电位法中电位与浓度曲线的绘制。如果两个坐标都是测量值的对数,则要用双对数坐标纸。电位法中连续标加法则要用特殊的格氏(Gran)图纸来作图求解。

2. 坐标标度的选择

(1) 习惯上横坐标表示自变量,纵坐标表示因变量。

(2) 坐标的标度按下列原则确定:首先应使测量值在坐标上的位置方便易读,即坐标轴上各线间距代表数量1、2、5为好,应避免代表3、6、7、9。其次,标度应能表达全部有效数字,图上读出各物理量的准确度应与测量的准确度一致,且使变量的绝对误差不超过坐标的0.5~1个最小分度,做到既不夸大也不缩小实验误

差。第三,直角坐标的两个变量全部变化范围在两轴上表示的长度要相近,以便正确反映图形特征,直线图应处在坐标分角线附近(45°)。第四,坐标的起点不一定是零,可用低于最小测量值的某一整数作坐标起点,高于最高测量值的某一整数作终点(需直线外推截距求值者例外),以充分利用坐标纸。

3. 图纸的标绘

(1) 各坐标轴应标明其变量名称及单位,并每隔一定距离标明变量的数值(分度值),但不要将实验数值写在轴旁。标记分度值的有效数字应与测量数据相同。

(2) 标绘数据点时,可用符号代表,如用 $\odot$,它的中心点代表测得的数据值,圆的半径代表测量的精密度。若在一张纸上要绘几条曲线时,其各组数据点应选用不同符号代表,如 $\cdot$ 、 $\oplus$ 、 $\times$ 、 $\odot$ 、 $\triangle$ 等,并在图上说明各符号的意义。

(3) 绘线时,若两个量成线性关系时,按点的分布作一直线,所绘的直线应尽量接近各点,但不必通过所有点,应使数据点均匀分布在线的两旁。点与线的距离表示实验数据的绝对误差。曲线的绘制还要光滑、连续,用曲线板绘制。

4. 图名和说明

给好图后,应注上图名和测量的主要条件,以及作者姓名和实验日期。

三、分析结果的数值表示

报告分析结果时,必须给出多次分析结果的平均值及其标准偏差。数值所表示的准确度应与测量工具、分析方法的精密度相一致。报告的数据应遵守有效数字规则(即数值中仅含一位可疑数)。

当测量值遵守正态分布规律时,其平均值为最可信赖值和最佳值,它的精密度优于个别测量值,故在计算不少于四个测量值的平均值时,平均值的有效数字位数可增加一位。

一般情况下,标准偏差只取一位有效数字。只有在多次测量

时,才取两位有效数字,且最多只能取两位。

测定结果也可用平均值和置信区间报出。

参 考 资 料

1. 冯师颜编:误差理论与实验数据处理,科学出版社,1964。
2. 邓勃编:数理统计方法在化学分析中的应用,化学工业出版社,1981。
3. 复旦大学《仪器分析实验》编写组:仪器分析实验,复旦大学出版社,1986。
4. 郑用熙编著:分析化学中的数理统计方法,科学出版社,1986。

第二篇 电化学分析法

§ 2-1 电化学分析法仪器

电化学分析大多是通过测量试液与电极所组成化学电池的电量(电动势、电流、电导、电量等)的大小或突变来实现的,也有是通过测量析出物质的质量来实现的(如电解分析)。无论那类电化学分析法,它的仪器装置都由电池(原电池或电解池)、信号放大器 and 读出装置三大部分组成。

电池的作用是通过电极将浓度信号转换成电压(或电流)检测信号。电位分析法所用的电池是由插入试液中的参比电极、指示电极组成的原电池。伏安分析、库仑分析和电解分析所用的电池是电解池。伏安分析法电解池由参比电极和工作电极(极化电极)插入底液中组成(有时还插一铂对电极组成三电极系统)。库仑分析电解池由一对极化电极(又叫工作电极,多为铂电极)插入电解液中组成(库仑滴定法电解池中还要插入一对指示终点的电极)。电导分析法由铂电导电极插入试液中组成电导池。

信号放大器是将弱小检测信号放大到更易读出的信号。

读出装置是把放大器放大后的信号变成能用肉眼观察的信号装置。读出装置可以是检流计毫伏计表头、记录仪、数字显示器或示波器等。

电位分析在测量过程中不能有电流通过电极,因此电位测量不能用一般的伏特计,需用电位计(补偿法)、直读式酸度计或高输入阻抗的直流数字电压表来进行。

伏安分析、库仑分析还需要直流电源发生装置等。

§ 2-2 常见电化学分析仪器的使用方法

一、DDS-11A 型电导率仪

[测量原理]

DDS-11A 型电导率仪属于直读式仪器,它是基于“电阻分压”原理测定溶液电导率的,其原理如图 2-2-1。振荡器产生不随负

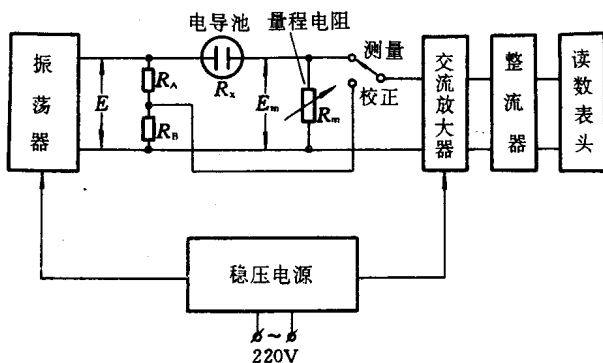


图 2-2-1 DDS-11A 型电导率仪原理图

载 R_x 而变的交流电压 E , 加到电导池 R_x 和量程电阻 R_m (起分压电阻作用) 所组成的串联回路中, 根据欧姆定律由图可得:

$$E = IR_x + IR_m \quad (2-2-1)$$

$$E_m = IR_m \quad (2-2-2)$$

消去 I 整理得:

$$E_m = \frac{R_m}{R_m + R_x} E \quad (2-2-3)$$

由上式知, 当 E 、 R_m 固定时, 电导池被测溶液电阻 R_x (即电导) 的改变必将引起 E_m 的相应变化, E_m 经放大、整流后用直流电流表直接读出溶液的电导 L_x 。

因

$$R_x = \frac{1}{L_x} = \frac{\theta}{k}$$

对给定的电导电极其电极常数 θ 是一定值(多接近 1), 经测量前用校正旋钮先行校正, 即可由 E_m 直接读出电导率 k 。

本仪器配有三种电导电极: ①当溶液电导率小于 $10\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时用 DJS-1 型光亮铂电极。②当溶液电导率在 $10 \sim 10^4\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 需用 DJS-1 型铂黑电极。铂黑电极的表面积大, 可降低电流密度, 减小极化作用。铂黑对电解质有强烈的吸附作用, 因此测量低电导溶液时不宜使用。③当溶液电导率大于 $10^4\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ * 时用 DJS-10 型铂黑电极。

为了减小极化作用所造成的误差, 测量电源采用交流电。仪器上将其频率分为低周、高周两档, 电导率 $\leq 300\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的试液用低周(约 140Hz), 电导率 $\geq 1000\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的试液用高周(约 1100Hz)。

〔使用方法〕

DDS-11A 型电导率仪的面板如图 2-2-2。使用步骤如下:

1. 未开“电源开关”①前, 观察表针⑪是否指零, 如不指零, 调节表头上螺丝, 使其指零。

2. 将“校正、测量”开关④放在“校正”位置。

3. 接通电源①, 指示灯②亮, 予热数分钟后(指针完全稳定下来为止), 调节“校正调节”器⑥, 使表针指到满刻度。

4. 选择测量频率: 当溶液电导率小于 $300\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时(即①~⑧量程)选用“低周”, 电导率高于 $300\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时(即⑨~⑫量程)选用“高周”。将“高、低周”开关③拨到所需位置。

5. 将“量程选择”开关⑩旋到测量所需要的范围。如予先不知道被测溶液电导率的大小, 应由最大档逐档下降至合适范围, 以防表针打弯。

* $1\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1} = 1 \times 10^{-4}\mu\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$

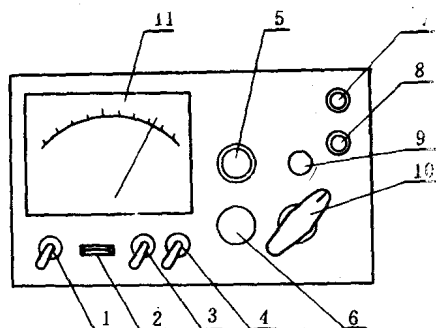


图 2-2-2 DDS-11A 型电导率仪示意图

① 电源开关;② 指示灯;③ 高周、低周开关;④ 校正、测量开关;⑤ 电极常数调节器;⑥ 校正调节器;⑦ 10mV 输出插口;⑧ 电极插口;⑨ 电容补偿调节器;⑩ 量程选择开关;⑪ 表头

6. 选好合适电极,插入电极孔⑧,并将电极浸入待测溶液中。

7. 根据所用电极的电极常数,将“电极常数调节”器⑤调至相应数值。如所用电极的常数为 0.95,则应把“电极常数调节”器⑤调到 0.95 处。如使用 DJS-10 型铂黑电极,应按其电极常数的 $\frac{1}{10}$ 调节电极常数调节器,此时测得的读数乘以 10,即为被测液的电导率。

8. 重新调节“校正调节器”⑥使表针指满度(每次测量前都需按此检查“校正调节”)。然后,将开关④扳向“测量”,此时表针的指示数乘以量程开关⑩的倍率即为被测溶液的实际电导率。

9. 用 1、3、5、7、9、11 各档(黑点)时,读表头上边的黑线刻度(0~1.0),当用 2、4、6、8、10 各档(红点)时,读表头下面的红线刻度(0~3)。

10. 如要了解在测量过程中电导率的变化情况,把 10mV 输出插口⑦接到自动电子电位计即可。

11. 实验完毕后,将校正测量开关④扳到“校正”位置,切断电源,洗净电极。