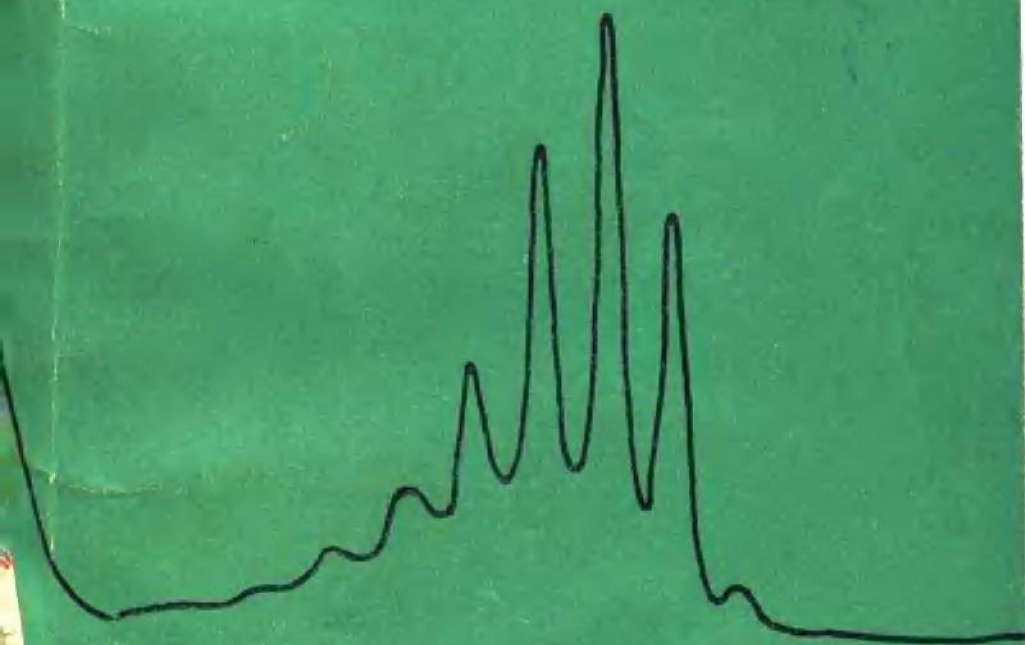


仪器分析实验

YIQI FENXI SHIYAN

《仪器分析实验》编写组

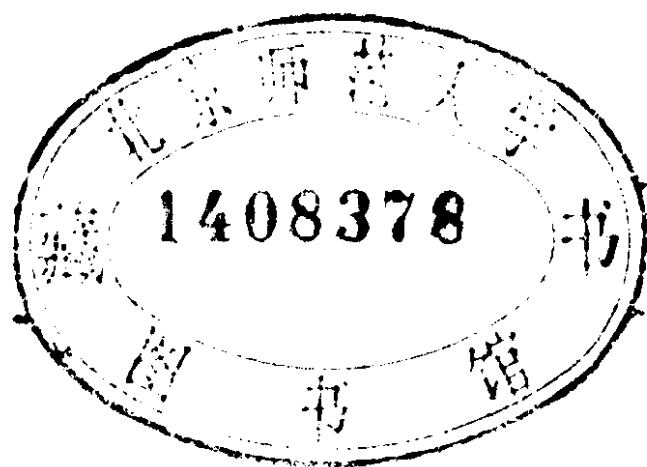


复旦大学出版社

仪器分析实验

复旦大学 化学系

《仪器分析实验》编写组



复旦大学出版社

仪器分析实验

复旦大学出版社出版
新华书店上海发行所发行
上海宝山蔡家弄印刷厂印刷

字数 215 千字 开本 850×1168 1/32 印张 8
1986 年 3 月 第一版 1986 年 3 月 第一次印刷
印数：1—7,000

书号：13253·017 定价：1.90 元

内 容 提 要

本书是基础实验课教材，供综合性大学化学专业师生之用，也可供高等院校有关专业的师生及其他科技工作人员参考。

全书计有实验的一般指导、紫外及可见分光光度法、分子荧光光度法、原子吸收分光光度法、火焰光度法、原子发射光谱分析法、电位分析法、电解分析和库仑分析法、极谱分析法以及气相色谱法等十章，共廿八个实验。除第一章外，每章包含实验、分析仪器的主要部件、典型仪器的使用方法及参考资料等内容；实验部分有实验目的、原理、仪器与试剂、实验步骤、数据及处理、思考题以及参考资料等内容。

编者说明

仪器分析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。

从一九六一年起,我校化学系对分析化学基础课进行了改革,并把分析化学(二)(即仪器分析)实验课列为化学系学生必修的基础实验课。在总结过去教学实践的基础上,根据教学的需要,并考虑到目前国内的实验室条件,由吴性良、汪乃兴、邱德仁、周修龄、韩士良、俞文波等同志在一九八〇年重新编写了实验讲义。经数届学生使用后,这次出版前由吴性良再次进行整理、定稿,对不少章节作了较大的增删、修改。参加修改实验工作的,还有周修龄、朱万森、吴雅卿、袁双生、宋立文等同志。朱世盛副教授、陈树乔副教授审阅了全书,提出了宝贵的意见。分析化学教研室其他教师也对本教材提出了不少宝贵意见。

本书分十章,共二十八个实验,由于学时数的限制,在教学实施时可选做部分内容。书中的小字部分供作教学参考之用。教材中提及的试剂及水,除说明外,试剂均为分析纯试剂;水均指蒸馏水。

限于水平,谬误不足之处在所难免,希望读者,特别是使用本教材的师生给予指正。

编者 1984年3月

目 录

第一章 实验的一般指导	1
§ 1-1 学生实验须知	1
§ 1-2 测量值的读数	1
§ 1-3 测量结果的可靠性	2
1-3-1 误差的类型	2
1-3-2 准确度与精密度	3
1-3-3 精密度的表达	4
1-3-4 置信区间	7
§ 1-4 测量值的计算	7
1-4-1 测量值的取舍	7
1-4-2 计算规则	8
§ 1-5 实验数据及分析结果的表达	9
1-5-1 列表法	9
1-5-2 图解法	9
1-5-3 作图方法.....	10
1-5-4 分析结果的数值表示	12
第二章 紫外及可见分光光度法	13
实验 2-1 吸光光度法测定铁 (以邻二氮菲为显色剂).....	14
实验 2-2 高吸光度示差分析法	18
实验 2-3 光度法测定有色混合物	22
实验 2-4 三氯苯酚存在时苯酚含量的紫外分光光度法 测定	25
实验 2-5 EDTA 光度滴定法测定钙.....	28
实验 2-6 连续变化光度法测定络合物组成及其稳定常 数.....	33

实验 2-7	光度法测定醋酸的离解常数	36
实验 2-8	紫外吸收光谱的测绘	40
§ 2-1	比色计及分光光度计的主要部件	43
2-1-1	光源	43
2-1-2	滤光片及单色器	44
2-1-3	液槽及试样室	48
2-1-4	光检测器	49
2-1-5	读数指示器	53
§ 2-2	典型仪器的使用方法	54
2-2-1	72 型分光光度计	55
2-2-2	721 型分光光度计	58
2-2-3	751G 型分光光度计	60
2-2-4	730 型分光光度计	63
2-2-5	液槽的使用	67
§ 2-3	萨特勒紫外光谱图的使用	67
第三章	分子荧光光度法	70
实验 3-1	荧光法测定维生素 B ₂	70
实验 3-2	荧光法测定铝(以 8-羟基喹啉为络合剂)	73
§ 3-1	荧光分析用的仪器	75
3-1-1	光源	75
3-1-2	滤光片和单色器	77
3-1-3	样品池	77
3-1-4	检测器	77
§ 3-2	滤光片的类型及性能	77
3-2-1	吸收滤光片	77
3-2-2	干涉滤光片	80
§ 3-3	930 型荧光光度计的使用	81
第四章	原子吸收分光光度法	85
实验 4-1	原子吸收分光光度法测定饮用水中的钙	85
实验 4-2	冷原子吸收法测定汞	88

§ 4-1 原子吸收分光光度计的主要部件	92
4-1-1 光源	93
4-1-2 原子化装置	94
4-1-3 分光及检测系统	96
§ 4-2 310 型原子吸收分光光度计的使用	96
§ 4-3 F-732 型测汞仪的使用	99
第五章 火焰光度法	102
实验 5-1 火焰光度法测定钾、钠	102
§ 5-1 仪器的一般介绍	106
§ 5-2 630 型火焰光度计的使用	107
第六章 原子发射光谱分析法	111
实验 6-1 发射光谱定性分析	111
实验 6-2 均称线对法半定量分析	119
§ 6-1 发射光谱仪的一般介绍	122
§ 6-2 摄谱仪各部件的工作原理及其使用	123
6-2-1 电极架	123
6-2-2 摄谱仪的照明系统	124
6-2-3 狭缝及哈特曼光栏	125
6-2-4 光栅色散系统	128
6-2-5 摄谱暗盒	129
§ 6-3 WPG-100 型平面光栅摄谱仪的使用	130
§ 6-4 8W 型光谱投影仪的使用	132
§ 6-5 查 谱	133
§ 6-6 显影液与定影液	135
6-6-1 显影液的组成及配制	135
6-6-2 定影液的的组成及配制	136
第七章 电位分析法	137
实验 7-1 pH 滴定测定混合碱	138
实验 7-2 电位法沉淀滴定测定氯	141
实验 7-3 离子选择性电极测定饮用水中的氟	145

§ 7-1 指示电极	151
7-1-1 金属指示电极	151
7-1-2 pH玻璃电极	151
7-1-3 氟离子选择性电极	154
§ 7-2 参比电极	156
7-2-1 饱和甘汞电极	156
7-2-2 银-氯化银电极	158
§ 7-3 测量仪器	159
§ 7-4 典型仪器的使用方法	160
7-4-1 PHS-2 型酸度计	160
7-4-2 ZD-2 型自动电位滴定仪	164
第八章 电解分析和库仑分析法	168
实验 8-1 控制阴极电位电解法测定铜和铅	169
实验 8-2 库仑滴定法测定砷	174
§ 8-1 仪器装置	179
8-1-1 恒电位仪	179
8-1-2 恒电流源	180
8-1-3 库仑滴定的记时装置	180
8-1-4 库仑滴定的终点指示系统	181
第九章 极谱分析法	182
实验 9-1 极谱法测定水样中的锌	183
实验 9-2 极谱的标准加入法测定硝基苯	189
实验 9-3 极谱的指示离子法测定镉	191
实验 9-4 电流滴定法测定锌(以 $K_4Fe(CN)_6$ 为滴定剂)	194
实验 9-5 阳极溶出伏安法测定铜	197
§ 9-1 极谱仪器及使用方法	200
9-1-1 手工式极谱仪	201
9-1-2 883 型笔录式极谱仪	203
9-1-3 电极与电解池	207
§ 9-2 极谱分析用的电极制作	209

9-2-1	滴汞电极	209
9-2-2	悬汞电极	210
9-2-3	汞膜电极	210
9-2-4	铂微电极	211
§ 9-3	汞的安全使用	211
第十章	气相色谱法	213
实验 10-1	填充色谱柱的效能	214
实验 10-2	气相色谱的保留值法定性及归一化法定量	219
实验 10-3	气相色谱法测定水中乙醛及丙烯腈	224
§ 10-1	色谱仪器的主要部件	227
10-1-1	气流系统	227
10-1-2	进样机构及色谱柱	230
10-1-3	温度控制系统	231
10-1-4	信号的检测及记录	233
§ 10-2	102G型气相色谱仪的使用方法	237
10-2-1	使用热导池检测器的操作步骤	240
10-2-2	使用氢火焰离子化检测器的操作步骤	241
10-2-3	操作注意事项	242
§ 10-3	注射器及进样操作	242
10-3-1	微量注射器	243
10-3-2	用注射器进样的操作要点	244
§ 10-4	填充色谱柱的制备	245

第一章 实验的一般指导

§ 1-1 学生实验须知

实验者应准备一本编有页码的实验记录本，不能使用单页纸或活页本，并必须忠实地、完整地记录实验过程、测量数据及有关资料。记录的原始数据不得随意涂改。如果需废弃某些记录的数据，则可在其上面划一道线。

实验前，应充分预习实验的方法和原理、实验步骤、仪器使用等内容。在实验记录本上，拟订好实验的操作步骤，预先记录必要的常数及计算公式。还应事先划好记录数据的表格，以便有条理且不遗漏地记录数据。

实验应紧张而有秩序地进行。实验过程中应认真观察思考，如实地记录数据和实验现象，还要始终保持实验场所的清洁、整齐和安静。每个学生都应遵守实验室规则，养成良好的实验习惯。药品、试剂、电、水、气体等都应节约使用，并要重视实验室安全。实验室中的仪器不要随意拨弄，以防损坏或发生其他事故。

实验完成后，应及时写出实验报告。报告应包括：

- ① 实验题目、完成日期、姓名、合作者；
- ② 实验目的、简要原理、仪器及主要实验步骤；
- ③ 实验数据及计算结果，实验的讨论。

报告中所列的实验数据和结论，应组织得有有条理，合乎逻辑，还应表达得简明正确，并附上应有的图表。

§ 1-2 测量值的读数

在仪器分析中，仪器把化学信息转换成易观测的形式而进行

测量。一般的仪器都将与化学信息有关的原始信号转换成电信号，经放大，在显示仪表的标尺或记录纸上用位移的方式显现出来，有的也用数字直接显示。具体方式将在以后各章中介绍。本节讨论如何对显示出的信号进行正确读数。

指针式显示仪表，如电表，是通过指针的角位移显示读数的。读数时实验者应把眼睛的视线通过指针与刻度标尺盘垂直，读取指针对准的刻度值。有些电表在刻度标尺盘上附有镜面，读数时只要把指针与镜面内的指针象重合即可读数。记录式显示仪表，如记录仪，则通过指针的线位移，由记录笔记下来。记录纸上的数值可以从记录纸上的印格读出，也可使用米尺测读。

读数应读出所示的全部有效数字，它包括确定数和可疑数两部分。确定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。

§ 1-3 测量结果的可靠性

在分析测试中，不论测量进行得如何仔细，测量值与真实值之间总是存在着一定的差值，即误差。测量的误差愈大，结果愈不可靠；误差愈小，结果的可靠性就愈大。很大的测量误差，会使结论毫无科学价值，甚至导致错误的结论。因此，对测量结果一定要进行可靠性判断，并设法提高结果的可靠性。

1-3-1 误差的类型

1. 系统误差

在一定的测量条件下，由某些恒定因素按确定的方向起作用，引起多次测量平均值对真值的偏差，即为系统误差，也称可定误差。按其来源可分三类

① 方法误差 产生于分析方法未能正确地反映化学体系的性质。如化学反应的不完全，空白试验的影响，测量参数的选择不当等。

② 仪器与试剂误差 由仪器的校正、调节不当,或仪器的刻度不精细,读出值不正确,以及试剂中杂质的干扰,或它影响试剂的预期浓度等因素,从而导致测量值的误差。

③ 操作误差 指在正常操作情况下,由于操作者掌握操作规程及条件稍有出入而引入的误差,如终点颜色判断上的差别。由于操作者的粗心和疏忽而造成的差错,如错加试剂、错读刻度等,不属操作误差之列,只要细心和认真地操作,是完全可以避免的。

系统误差按其出现的规律可分为:

① 恒差 其绝对值在多次测量中保持不变,与试样量无关。它所造成的测量结果的相对误差,随被测组份含量的增大而减小。

② 比例误差 其绝对值随试样量的增加按比例增加,而其相对误差保持不变。

③ 服从其它函数规律的误差。

2. 偶然误差

在一组测量中,由于各种因素的偶然变化,而引起单次测量值对多次测量平均值的偏差,即为偶然误差,也称不可定误差。

偶然误差来源于仪器的噪声,即灵敏度的极限,使用容器和设备准确度的极限,标尺读出或记录值的极限等。

偶然误差服从统计规律,经过很多次的测量,其测量值是正态分布的。测量数据的平均值说明了数据的集中趋势。当只有偶然误差时,平均值即为出现频率最大的值,可认为是真值。正态分布曲线的波峰宽度反映了测量数据的离散性。离散性愈小,测量的数据愈精密。

1-3-2 准确度与精密度

准确度是指测量值与真值的接近程度,涉及测量的准确性。精密度是指试样多次测量值之间的接近程度,涉及测量的重复性和测量值的有效数字位数。系统误差决定了测量的准确度,偶然误差决定了测量的精密度。没有精密度,也就没有准确度。而精密度高,准确度不一定高。

在定量分析中,为了提高分析结果的可靠性,必须首先确认系统误差,按其作用规律及来源,加以排除,使系统误差降到最小的程度。可按下述办法来判断和校正系统误差

① 对照试验 以标准样品或纯物质作试样,用与被测试样相同的方法进行定量分析,比较分析结果与其已知量,以此来估计误差。也可用标准方法(如国家标准方法等)与所选用的分析方法分析同一试样,比较结果以估计误差。

② 回收试验 在没有标准品,又不宜用纯物质进行对照试验时,可在被测试样中加入已知量的被测组份纯物质,用同样方法进行定量测定。由分析结果中被测组份量的增大值与加入量之差来估计误差。

③ 空白试验 用不含被测试样的溶液,即空白溶液代替试样溶液进行定量测定,得到空白值,把它从试样的测量结果中扣除,以提高准确度。

④ 仪器的校正 仪器出厂时,一般是经过校正的,但在使用中还应定期进行校正,以保证仪器的精度。使因仪器而引入的系统误差降至最小。

提高测量值的精密度是考察结果可靠性的一个重要指标。虽然偶然误差的因素无法控制,但它服从统计规律。增加测量次数,在某种程度上可以将误差减少,提高精密度。当然,仔细地操作,使仪器处于最佳工作状态,正确地存放试样及取样,都将有助于精密度的提高。

1-3-3 精密度的表达

对于有限次数 ($n < 20$) 的测量,精密度表示方法常用以下几种。

1. 极差 R

极差是指一组测量数据中最大值 ($X_{\text{最大}}$) 和最小值 ($X_{\text{最小}}$) 之差,它表示测量误差的范围,又称范围误差。

$$R = X_{\text{最大}} - X_{\text{最小}} \quad (1-1)$$

极差反映的精确性较差,因为它没有利用测量的全部数据。但计算简便,常应用于快速分析中。

2. 平均偏差 d

将各次测量值与平均值的差取绝对值,将 n 次绝对值相加求其平均值,即为平均偏差。

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n} \quad (1-2)$$

式中 X_1, X_2, \dots, X_n 为各次测量值, n 为测量次数, \bar{X} 为各次测量的平均值。

常用相对平均偏差来表示

$$\text{百分相对平均偏差} = \frac{d}{\bar{X}} \times 100\% \quad (1-3)$$

$$\text{千分相对平均偏差} = \frac{d}{\bar{X}} \times 1000\% \quad (1-4)$$

平均偏差的缺点是无法表示出各测量值之间彼此符合的情况。因为有这样的可能,在一组测量值中偏差相互接近,而另一组中则有大有小,但它们的平均偏差却完全相同。例

A 组	2.9	2.9	3.0	3.1	3.1
B 组	2.8	3.0	3.0	3.0	3.2

显然, A 、 B 两组有相同的平均偏差,而测量值间的符合程度, A 比 B 更好些。

3. 标准偏差 S

标准偏差也称均方根偏差。可表达为

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (1-5)$$

式中 X_1, X_2, \dots, X_n 为各次测量值, n 为测量次数, \bar{X} 为各次测量的平均值。

它是表示测量精密度的好方法。单次测量值与平均值的偏差经平方取消了正负，其相加值不是相互抵消，而是突出了大偏差的作用。因此，它不仅取决于一组测量中的各个测量值，而且对这组

表 1-1 t 值 表

$n-1$	置 信 度 E		
	90%	95%	99%
1	6.314	12.706	63.657
2	2.920	4.303	9.925
3	2.353	3.182	5.841
4	2.132	2.776	4.604
5	2.015	2.571	4.032
6	1.943	2.447	3.707
7	1.895	2.365	3.499
8	1.860	2.306	3.355
9	1.833	2.262	3.250
10	1.812	2.228	3.169
11	1.796	2.201	3.106
12	1.782	2.179	3.055
13	1.771	2.160	3.012
14	1.761	2.145	2.977
15	1.753	2.131	2.947
16	1.746	2.120	2.921
17	1.740	2.110	2.898
18	1.734	2.101	2.878
19	1.729	2.093	2.861
20	1.725	2.086	2.845
30	1.697	2.042	2.750
60	1.671	2.000	2.660
120	1.658	1.980	2.617
∞	1.645	1.960	2.576

摘自：常文保、李克安，〈简明分析化学手册〉，第 35 页，北京大学出版社，1981。

数中的极值反应也较灵敏。在平均偏差一例中，计算 A 、 B 两组数据的标准偏差值，分别为 0.10 和 0.14。说明 A 的测量结果比 B 好。

通常用变异系数 CV 把标准偏差与所测的量联系起来。

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% \quad (1-6)$$

在估计测量值的离散程度上，用变异系数取代相对平均偏差更合适。

1-3-4 置信区间

置信区间即可靠性区间，表达为

$$R \pm \frac{tS}{\sqrt{n}} \quad (1-7)$$

式中 \bar{X} 为各次测量平均值， S 为标准偏差， n 为测量次数， t 为校正系数（称 t 值，或称 Student's t ），见表 1-1。

处理分析数据时，常要求一个可以接受的置信度（即可靠性指标）。然后，找出 \bar{X} 两边能够保证真值落在其内的极限。如果不存在系统误差，当置信度 E 定在 95% 时，式 (1-7) 就表示通过 n 次测量，有 95% 的把握认为真值 μ 在 $\bar{X} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}$ 范围内。

从式 (1-7) 可见，当置信度一定时，测量的精密度愈高，测量次数愈多，则置信区间愈小，平均值 \bar{X} 愈准确。

§ 1-4 测量值的计算

1-4-1 测量值的取舍

测量得到的一组数据，常发现某一个值明显地比其他测量值大得多或小得多，对这一可疑值必须找出原因。由于明确的理由，如操作过失等引起的，则可舍去。若不能找到确定的原因，说明它是由偶然因素引起的，这就要用统计的方法来决定数据的可靠性，在判明它出现的合理性之前，不能轻易舍去。