


※ 高等院校应用型化工人才培养丛书

仪器分析 实验教程

钱晓荣 郁桂云 ©主编

 华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验教程/钱晓荣,郁桂云主编. —上海:
华东理工大学出版社,2009.7

(高等院校应用型化工人才培养丛书)

ISBN 978-7-5628-2556-2

I. 仪… II. ①钱…②郁… 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(2009)第 081205 号

高等院校应用型化工人才培养丛书

仪器分析实验教程

.....

主 编 / 钱晓荣 郁桂云

策划编辑 / 周永斌

责任编辑 / 胡 景

责任校对 / 张 波

封面设计 / 陆丽君

出版发行 / 华东理工大学出版社

社 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) (021)64252253(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 江苏南通印刷总厂有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 16.5

字 数 / 407 千字

版 次 / 2009 年 7 月第 1 版

印 次 / 2009 年 7 月第 1 次

印 数 / 1—3000 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2556-2/TQ·144

定 价 / 30.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

前 言

分析化学是一门信息科学,可以提供有关物质定性、定量及结构等信息。分析化学包括化学分析和仪器分析。仪器分析与化学分析相比,发展更快。目前,在科学研究、工农业生产、医学、药物和环境等领域中,所遇到的大部分表征与测量任务已由仪器分析来承担。本书是根据普通高等工科院校实际情况和当前教学改革的需要,以及服务地方企业的要求,在多年教学实践和总结的基础上编写而成的。

鉴于仪器分析的方法和内容迅速增加,重要性日益突出,本教材编写过程中,将实验内容安排了三个层次的实验,即基本实验、综合性实验及设计性实验。基本实验中有理论验证性实验和反映化学理论应用的实际样品分析实验。综合性实验要求一个实验具有从采样、制样、分析、数据处理及评价全过程的完整性。设计性实验是学生在完成教学要求的基本实验和综合性实验的基础上,自选题目,在教师指导下,通过查阅文献资料,独立地拟定实际样品的分析方法和实验步骤,完成实验并写出报告。

全书共 13 章,选择了包括分析实验室规则,实验室安全规则,分析实验室用水的规格和制备,常用玻璃器皿的洗涤,化学试剂、分析试样的准备和分解等仪器分析实验的前期准备内容。具体的实验内容涉及原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法、红外光谱法、气相色谱法、液相色谱法、质谱分析法、电位分析法、极谱分析法、电导分析法,还有设计性实验等。

本书由钱晓荣、郁桂云主编,吴静、刘红霞为副主编。盐城工学院化工实验中心的冒爱荣、陈亮、潘梅、葛成艳和曹燕等教师参与了部分仪器分析实验内容的编写,在此深表谢意。

由于编者水平所限,书中缺点、错误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2009 年 5 月

目 录

第 1 章 仪器分析实验的要求	1
1.1 分析实验预习	1
1.2 实验数据的记录	1
1.3 实验报告	2
第 2 章 实验室一般知识	7
2.1 分析实验室用水	7
2.2 玻璃器皿的洗涤	11
2.3 化学试剂	14
2.4 分析试样	19
2.5 特殊器皿的使用	28
2.6 气体钢瓶的使用及注意事项	31
2.7 常用分析仪器的种类	35
2.8 仪器设备使用守则	35
2.9 实验室安全规则	36
第 3 章 原子发射光谱法	37
3.1 方法原理	37
3.2 仪器结构与原理	40
3.3 实验内容	44
实验一 微波消解 ICP-AES 法测定食品中的铝	44
实验二 ICP-AES 法同时测定婴幼儿营养食品中的 14 种元素	46
实验三 ICP-AES 法测定海洋样品的金属元素	47
实验四 微波消解/ICP-AES 法测定土壤中的环境有效态金属元素	49
实验五 ICP-AES 法测定人发中微量铜、铅、锌	50
附录 1 Optima 4300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪操作规程	52
第 4 章 原子吸收光谱法	54
4.1 方法原理	54
4.2 仪器结构与原理	56
4.3 实验内容	60
实验一 原子吸收分光光度法测定茶水中的钙和镁	60

实验二	火焰原子吸收光谱法测定铜	62
实验三	原子吸收分光光度法测定黄酒中铜和镉的含量——标准加入法 ...	64
实验四	豆乳粉中铁、铜、钙的测定	67
实验五	石墨炉原子吸收光谱法测定自来水中痕量镉	69
附录 2	TAS-986 原子吸收分光光度计(火焰)的使用	70
附录 3	TAS-986 原子吸收分光光度计(石墨炉)的使用	75
第 5 章	紫外-可见分光光度法	78
5.1	方法原理	78
5.2	仪器结构与原理	81
5.3	实验内容	85
实验一	苯酚和苯酚钠紫外吸收曲线的制作及其含量的测定	85
实验二	甲基红的酸离解平衡常数的测定	87
实验三	紫外吸收光谱测定蒽醌粗品中蒽醌的含量和摩尔吸收系数 ϵ 值 ...	89
实验四	分光光度法同时测定维生素 C 和维生素 E	91
实验五	紫外分光光度法测定饮料中的防腐剂	93
附录 4	722 型光栅分光光度计操作规程	95
附录 5	UV9200 型紫外-可见分光光度计操作规范	98
附录 6	756CRT 紫外-可见分光光度计操作规程	100
第 6 章	红外光谱法	105
6.1	方法原理	105
6.2	仪器结构与原理	107
6.3	实验内容	109
实验一	薄膜法聚苯乙烯红外测定	109
实验二	苯甲酸红外吸收光谱的测绘——KBr 晶体压片法制样	111
实验三	间、对二甲苯的红外吸收光谱定量分析——液膜法制样	114
实验四	奶粉主要营养成分的傅里叶变换红外光谱法分析	117
附录 7	WQF-510 型傅里叶红外光谱仪的操作规程	118
附录 8	NEXUS-670 型傅里叶红外光谱仪操作规程	120
第 7 章	气相色谱法	124
7.1	方法原理	124
7.2	仪器结构与原理	127
7.3	实验内容	129
实验一	苯系物的气相色谱定性和定量分析——归一化法定量	129
实验二	邻二甲苯中杂质的气相色谱分析——内标法定量	132
实验三	气相色谱法测定 95% 乙醇中水的含量	135
实验四	毛细管气相色谱法分离白酒中微量香味化合物	137

实验五 蔬菜中有机磷的残留量的气相色谱分析	139
附录 9 102 气相色谱工作站操作说明	140
附录 10 1102 气相色谱工作站操作说明	141
附录 11 Agilent 6890N/GC 操作规程	146
第 8 章 液相色谱法	151
8.1 方法原理	151
8.2 仪器结构与原理	153
8.3 实验内容	158
实验一 高效液相色谱仪的结构认识及基本操作	158
实验二 色谱柱的评价	160
实验三 高效液相色谱法测定萘和菲	161
实验四 果汁(苹果汁)中有机酸的分析	163
实验五 可乐、咖啡、茶叶中咖啡因的高效液相色谱分析	164
实验六 利用 HPLC 进行氨基酸分析	166
附录 12 LC1200 液相色谱仪(Agilent 公司)操作规程	168
第 9 章 质谱分析法	175
9.1 方法原理	175
9.2 仪器结构与原理	177
9.3 实验内容	179
实验一 GC-MS 法测定多环芳烃样品	179
实验二 紫苏挥发油 GC-MS 分析	181
实验三 GC-MS 法分析焦化废水中的有机污染物	182
实验四 可乐饮料中咖啡因的 GC-MS 定量测定	184
附录 13 Agilent6890/5975 气质联用仪操作规程	185
第 10 章 电位分析法	188
10.1 方法原理	188
10.2 仪器结构与原理	192
10.3 实验内容	193
实验一 乙酸的电位滴定分析及其离解常数的测定	193
实验二 水中 I^- 和 Cl^- 的连续测定——电位滴定法	196
实验三 pH 计使用及工业废水的 pH 测定	199
实验四 饮用水中氟含量测定——工作曲线法	200
附录 14 pH5-2C 型酸度计的使用	202
附录 15 pH5-3C 型酸度计的使用	203
附录 16 ZD-2 型自动电位滴定仪的使用	205

第 11 章 极谱分析法	206
11.1 方法原理	206
11.2 仪器结构与原理	209
11.3 实验内容	211
实验一 阳极溶出伏安法测定水样中的铜、镉含量	211
实验二 食盐中碘酸根离子含量测定	213
实验三 烫发液中巯基乙酸的测定	215
实验四 循环伏安法测亚铁氰化钾	216
附录 17 CHI660B 电化学工作站的操作规程	218
第 12 章 电导分析法	226
12.1 方法原理	226
12.2 仪器结构与原理	229
12.3 实验内容	230
实验一 水及溶液电导率的测定	230
实验二 盐酸和醋酸混合液的电导滴定	232
实验三 电导滴定法测定自来水中溶解氧	234
实验四 电导滴定法测定食醋中乙酸的含量	235
附录 18 DDSJ-308 型电导率仪结构及使用	237
附录 19 DDS-11A 型电导率仪	237
第 13 章 设计性实验	240
实验一 铝合金中 Mg、Be、Mn、Mo、Fe、Ti、Si 和 Zn 含量的测定	241
实验二 仪器分析及化学分析方法测定水的硬度	242
实验三 光度法测定双组分混合物	243
实验四 自来水中挥发性卤代烃含量的测定	244
实验五 GC 法测定药物中的有机溶剂残留量	244
实验六 反相高效液相色谱仪测定水中的氟离子	245
实验七 复方阿司匹林中有效成分的分析测定	246
实验八 工业废水中有机污染物的分离与鉴定	247
实验九 鲜花中挥发性成分的分析测定	248
实验十 电位滴定仪分析混合碱的组成并确定各组分含量	249
参考文献	253

第 1 章 仪器分析实验的要求

1.1 分析实验预习

1. 预习是做好实验的前提。每次实验课结束前,实验指导教师对学生下次实验预习提出明确要求,进行必要的预习辅导。

2. 每个学生都要有一个实验记录本,实验记录本应有封面,并注明姓名、班级。每次实验前,按教师要求认真预习,做好充分准备。

3. 实验预习一般应达到下列要求。

(1) 阅读实验教材、参考资料,明确本次实验的目的及全部内容。对实验仪器要有初步了解,实验前要通过预习知道需要使用哪些仪器,并对仪器的相关知识进行初步学习(特别是仪器的操作要领、注意事项)。

(2) 掌握本次实验主要内容,重点阅读实验中有关实验操作技术及注意事项。

(3) 按教材规定设计实验方案。回答实验教材中的思考题。

(4) 提出自己不懂的问题。自己尝试总结实验所体现的思想,并与教师上课所讲授的内容进行比较、归纳,以提高后期实验报告的质量。

(5) 绘制记录测量数据的表格,一式两份。

总之,实验前要认真阅读教材,明确实验目的和要求,理解实验原理,掌握测量方案,初步了解仪器的构造原理和使用方法,在此基础上写出预习报告。预习报告不是照抄实验教材。

4. 每次实验前指导教师都应检查学生的预习报告,采取全部检查或随机抽查、提问质疑等多种形式,对学生的预习情况给出相应的成绩,作为平时考核的依据之一。

5. 没有预习报告或预习达不到要求者,不准进行实验;若拿别人预习报告冒名顶替者,该实验成绩以零分记。

1.2 实验数据的记录

对测量数据进行读数和记录时,应注意以下几个问题。

1. 实验过程中的各种数据要及时、真实、准确而清楚地记录下来,并应用一定的表格形

式,使数据记录得有条理,且不容易遗漏。

2. 指针式显示仪表读数时,应使视线通过指针与刻度标尺盘垂直,读数指针应对准刻度值。有些仪表刻度盘附有镜面,读数时只要指针和镜面内的指针像重合就可读数。记录式显示仪表,如记录仪,记录纸上的数值可以从记录纸上印格读出,也可用尺子测量。

3. 记录测量数据时,应注意有效数字的位数。例如,用分光光度计测量溶液吸光度的时候,如吸光度在 0.8 以下,应记录 0.001 的读数;大于 0.8 而小于 1.5 时,则要求记录 0.01 的读数;如吸光度在 1.5 以上,就失去了准确读数的实际意义。其他等分刻度的量器和显示仪表,应记录所得全部有效数字,即要求记录至最小分度值的后一位。

4. 记录的原始数据不得随意涂改,如需要废弃某些数据,应划掉重记。应将所得数据交给指导教师审阅后进行计算,不允许抄袭和拼凑数据。

1.3 实验报告

1. 实验报告的一般构成

一份简明、严谨、整洁的实验报告是某一实验的记录和总结的综合反映。仪器分析实验报告一般应包括以下内容。

- (1) 实验名称、完成日期、实验者姓名及合作者姓名。
- (2) 实验目的。
- (3) 实验原理。
- (4) 主要仪器(生产厂家、型号)及试剂(浓度、配制方法)。
- (5) 主要实验步骤。
- (6) 实验数据的原始记录及数据处理。
- (7) 结果处理,包括图、表、计算公式及实验结果。
- (8) 有关实验的讨论及思考题。

2. 分析(实验)数据的处理

分析(实验)数据的处理是指对原始数据的进一步分析计算,包括绘制图形或表格,数理统计,计算分析结果等,必要时应用简要文字说明。在数据处理中,计算、作图与实验测定数据的误差必须一致,以免在数据处理中带来更大的结果误差。

有时候我们还对实验数据进行记录、整理、计算、分析、拟合等,从中获得实验结果和寻找物理量变化规律或经验公式,这一过程就是数据处理。常用的方法有如下几种。

A. 列表法

列表法就是将一组实验数据和计算的中间数据依据一定的形式和顺序列成表格。列表法可以简单明确地表示物理量之间的对应关系,便于分析和发现资料的规律性,也有助于检查和发现实验中的问题,这就是列表法的优点。

设计记录表格时要做到以下几点。

- (1) 表格设计要合理,以利于记录、检查、运算和分析。
- (2) 表格中涉及的各物理量,其符号、单位及量值的数量级均要表示清楚,但不要把单

位写在数字后。

(3) 表中数据要正确反映测量结果的有效数字和不确定度,列入表中的除原始数据外,计算过程中的一些中间结果和最后结果也可以列入表中。

(4) 表格要加上必要的说明,实验室所给的数据或查得的单项数据应列在表格的上部,说明写在表格的下部。

B. 作图法

实验数据用图形来表示时,可以使测量数据间的相互关系表达得更加简明直观,容易显示出最高点、最低点和转折点等,利用图形可直接或间接求得分析结果,便于应用。例如分光光度法中吸光度与浓度关系的曲线,电位测定法中电位与浓度关系的标准曲线均可以直接用来测定未知含量;电位滴定法则通过画出滴定曲线,从曲线上找到拐点来确定终点;气相色谱中利用图解积分法求峰面积;标准加入法中用外推作图法间接求分析结果。因此,正确地绘制图形是实验后数据处理的重要环节,必须十分重视作图的方法和技术。

作图法的基本规则如下。

(1) 根据函数关系选择适当的坐标纸(如直角坐标纸、单对数坐标纸、双对数坐标纸和极坐标纸等)和比例,画出坐标轴,标明物理量符号、单位和刻度值,并写明测试条件。

(2) 坐标的原点不一定是变量的零点,可根据测试范围加以选择。在坐标系内,数据描点的原则是,有效数字的可靠数要与可靠位对应;可疑数字与可疑位(或称估读位)对应;一般标准的坐标纸上最小格的交点是与倒数第二位有效数字对应的可靠位。最小格之间标可疑数。比如有效数字 13.5,就要用 13 个半小格来表示。0.5 是估读值,应在一个小格之间估计半个小格来表示。纵横坐标比例要恰当,以使图线居中。

(3) 描点和连线,根据测量数据,用直尺和笔尖使其函数对应的实验点准确地落在相应的位置;一张图纸上画上几条实验曲线时,每条图线应用不同的标记如“+”、“×”、“·”、“△”等符号标出,以免混淆;连线时,要顾及数据点,使曲线呈光滑曲线(含直线),并使数据点均匀分布在曲线(直线)的两侧,且尽量贴近曲线;个别偏离过大的点要重新审核,属过失误差的应剔除。

(4) 标明图名,即作好实验图线后,应在图纸下方或空白的明显位置处,写上图的名称、作者和作图日期,有时还要附上简单的说明,如实验条件等,使读者一目了然;作图时,一般将纵轴代表的物理量写在前面,横轴代表的物理量写在后面,中间用“-”连接。

(5) 最后将图纸贴在实验报告的适当位置,便于教师批阅实验报告。

C. 图解法

在实验图线作出以后,可以由图线求出经验公式。图解法就是根据实验数据作好的图线,用解析法找出相应的函数形式。实验中经常遇到的图线是直线、抛物线、双曲线、指数曲线、对数曲线等。特别当图线是直线时,采用此方法更为方便。

(1) 由实验图线建立经验公式的一般步骤如下:①根据解析几何知识判断图线的类型;②由图线的类型判断公式的可能特点;③利用半对数、对数或倒数坐标纸,把原曲线改画为直线;④确定常数,建立经验公式的形式,并用实验数据来检验所得公式的准确程度。

(2) 用直线图解法求直线的方程

如果作出的实验图线是一条直线,则经验公式应为直线方程

$$y = kx + b \quad (1-1)$$

要建立此方程,必须由实验直接求出 k 和 b ,其步骤如下。

在图线上选取两点 $P_1(x_1, y_1)$ 和 $P_2(x_2, y_2)$,注意不得使用原始数据点,而应从图线上直接读取,其坐标值最好是整数。所取的两点在实验范围内应尽量彼此分开一些,以减小误差。由解析几何知,上述直线方程中, k 为直线的斜率, b 为直线的截距。 k 可以根据两点的坐标求出。则斜率为

$$k = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (1-2)$$

其截距 b 为 $x = 0$ 时的 y 值,若原实验中所绘制的图形并未给出 $x = 0$ 段直线,可将直线用虚线延长交于 y 轴,则可量出截距。如果起点不为零,也可以由式

$$b = \frac{x_2 y_1 - x_1 y_2}{x_2 - x_1} \quad (1-3)$$

求出截距,将求出的斜率和截距的数值代入方程(1-1)就可以得到经验公式。

(3) 曲线改直,曲线方程的建立

在许多情况下,函数关系是非线性的,但可通过适当的坐标变换化成线性关系,在作图法中用直线表示,这种方法叫作曲线改直。作这样的变换不仅是由于直线容易描绘,更重要的是直线的斜率和截距所包含的物理内涵是我们所需要的。举例如下。

① $y = ax^b$ 式中 a, b 为常量,可变换成 $\lg y = b \lg x + \lg a$, $\lg y$ 为 $\lg x$ 的线性函数,斜率为 b ,截距为 $\lg a$;

② $y = ab^x$ 式中 a, b 为常量,可变换成 $\lg y = (\lg b)x + \lg a$, $\lg y$ 为 x 的线性函数,斜率为 $\lg b$,截距为 $\lg a$;

③ $PV = C$ 式中 C 为常量,要变换成 $P = C(1/V)$, P 是 $1/V$ 的线性函数,斜率为 C ;

④ $y^2 = 2px$ 式中 p 为常量, $y = \pm \sqrt{2px}^{1/2}$, y 是 $x^{1/2}$ 的线性函数,斜率为 $\pm \sqrt{2p}$;

⑤ $y = x/(a+bx)$ 式中 a, b 为常量,可变换成 $1/y = a(1/x) + b$, $1/y$ 为 $1/x$ 的线性函数,斜率为 a ,截距为 b ;

⑥ $s = v_0 t + at^2/2$ 式中 v_0, a 为常量,可变换成 $s/t = (a/2)t + v_0$, s/t 为 t 的线性函数,斜率为 $a/2$,截距为 v_0 。

D. 逐差法

当自变量与因变量之间呈线性关系,自变量按等间隔变化,且自变量的误差远小于因变量的误差时,可使用逐差法计算因变量变化的平均值。它既能充分利用实验数据,又具有减小误差的效果,具体做法是将测量得到的偶数组数据分成前后两组,将对应项分别相减,然后再求平均值。

E. 最小二乘法作直线拟合

作图法虽然在数据处理中是一个很便利的方法,但在图线的绘制上往往会引入附加误差,尤其在根据图线确定常数时,这种误差有时很明显。为了克服这一缺点,在数理统计中研究了直线拟合问题(或称一元线性回归问题),常用一种以最小二乘法为基础的实验数据处理方法。由于某些曲线的函数可以通过数学变换改写为直线,例如对函数 $y = ae^{-bx}$ 取对

数得 $\ln y = \ln a - bx$, $\ln y$ 与 x 的函数关系就变成直线型了。因此这一方法也适用于某些曲线型的规律。

下面就数据处理问题中的最小二乘法原则作一简单介绍。

设某一实验中,可控制的物理量取 x_1, x_2, \dots, x_n 值时,对应的物理量依次取 y_1, y_2, \dots, y_n 值。我们假定对 x_i 值的观测误差很小,而主要误差都出现在对 y_i 的观测上。显然如果从 (x_i, y_i) 中任取两组实验数据就可得出一条直线,只不过这条直线的误差有可能很大。直线拟合的任务就是用数学分析的方法从这些观测到的数据中求出一个误差最小的最佳经验式 $y = a + bx$ 。按照这一最佳经验公式作出的图线虽不一定能通过每一个实验点,但是它以最接近这些实验点的方式平滑地穿过它们。很明显,对应于每一个 x_i 值,观测值 y_i 和最佳经验式的 y 值之间存在一偏差 δ_{y_i} ,我们称它为观测值 y_i 的偏差,即

$$\delta_{y_i} = y_i - y = y_i - (a + bx_i) \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (1-4)$$

最小二乘法的原理就是:如各观测值 y_i 的误差互相独立且服从同一正态分布,当 y_i 的偏差的平方和为最小时,得到最佳经验式,根据这一原则可求出常数 a 和 b 。

以 S 表示 δ_{y_i} 的平方和

$$S = \sum (\delta_{y_i})^2 = \sum [y_i - (a + bx_i)]^2 \quad (1-5)$$

式中, y_i 和 x_i 是测量值,都是已知量; a 和 b 是待求值,因此 S 实际是 a 和 b 的函数。它应满足 S 为最小值。令 S 对 a 和 b 的偏导数为零,即可解出满足式(1-5)的 a 、 b 值。

$$\frac{\partial S}{\partial a} = -2 \sum (y_i - a - bx_i) = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial b} = -2 \sum (y_i - a - bx_i)x_i = 0$$

即

$$\sum y_i - na - b \sum x_i = 0, \quad \sum x_i y_i - a \sum x_i - b \sum x_i^2 = 0$$

解为

$$a = \frac{\sum x_i y_i \sum x_i - \sum y_i \sum x_i^2}{(\sum x_i)^2 - n \sum x_i^2}, \quad b = \frac{\sum x_i \sum y_i - n \sum x_i y_i}{(\sum x_i)^2 - n \sum x_i^2} \quad (1-6)$$

将得出的 a 和 b 代入直线方程,即得到最佳的经验公式 $y = a + bx$ 。

上面介绍了使用最小二乘法求经验公式中的常数 a 和 b 的方法。它是一种直线拟合法,在科学实验中的应用很广泛,特别是有了计算器后,计算工作量大大减少,计算精度也能保证,因此它是很有用又很方便的方法。用这种方法计算的常数值 a 和 b 是“最佳的”,但并不是没有误差,它们的误差估算比较复杂。一般来说,一系列测量值的 δ_{y_i} 大(即实验点对直线的偏离大),那么由这列数据求出的 a 、 b 值的误差也大,由此定出的经验公式可靠程度就低;如果一系列测量值的 δ_{y_i} 小(即实验点对直线的偏离小),那么由这列数据求出的 a 、 b 值的误差就小,由此定出的经验公式可靠程度就高。直线拟合中的误差估计问题比较复杂,可参阅其他资料,这里不作介绍。

为了检查实验数据的函数关系与得到的拟合直线符合的程度,数学上引进了线性相关系数 r 来进行判断。 r 定义为

$$r = \frac{\sum (\Delta x_i \Delta y_i)}{\sqrt{\sum (\Delta x_i)^2 \cdot \sum (\Delta y_i)^2}} \quad (1-7)$$

式中, $\Delta x_i = x_i - \bar{x}$, $\Delta y_i = y_i - \bar{y}$ 。 r 的取值范围为 $-1 \leq r \leq 1$ 。从相关系数的这一特性可以判断实验数据是否符合线性关系。如果 r 很接近于 1, 则各实验点均在一条直线上。普通物理实验中, r 如达到 0.999, 就表示实验数据的线性关系良好, 各实验点聚集在一条直线附近。相反, 相关系数 $r = 0$ 或趋近于零, 说明实验数据很分散, 无线性关系。因此用直线拟合法处理数据时要计算相关系数。具有二维统计功能的计算器有直接计算 r 及 a 、 b 的功能。

第 2 章 实验室一般知识

2.1 分析实验室用水

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,水质纯度的要求也不同。故应根据不同要求,采用不同纯化方法制备纯水。

一般实验室用的纯水有蒸馏水、二次蒸馏水、去离子水、无二氧化碳蒸馏水、无氨水等。

2.1.1 分析实验室用水的规格

根据国家标准 GB 6682—1992《分析实验室用水规格及实验方法》的规定,分析实验室用水为三个级别:一级水、二级水和三级水。分析实验室用水应符合表 2-1 所列的规格。

表 2-1 分析实验室用水的级别及主要技术指标

指标名称	一 级	二 级	三 级
pH 范围(25℃)	— ^①	—	5.0~7.5
电导率(25℃)/(mS·m ⁻¹)	≤0.01	≤0.1	≤0.5
比电阻(25℃)/(MΩ·cm)	≤10	≤1	≤0.2
可氧化物(以 O 计)/(mg·L ⁻¹)	—	≤0.08	≤0.40
吸光度(254 nm, 1 cm 光程)	≤0.001	≤0.01	—
可溶性硅(以 SiO ₂ 计)/(mg·L ⁻¹)	<0.02	<0.05	—
蒸发残渣/(mg·L ⁻¹)	—	≤1.0	≤2.0

① 难以测定,不作规定。

一级水用于有严格要求的分析实验,包括对微粒有要求的实验,如高效液相色谱用水。一级水可用二级水经过石英设备蒸馏或离子交换混合床处理后,再经过 0.2 μm 微孔滤膜过滤来制取。

二级水用于无机痕量分析等实验,如原子吸收光谱分析用水。二级水可用多次蒸馏或离子交换等方法制取。

三级水用于一般的化学分析实验。三级水可用蒸馏或离子交换等方法制取。

实验室使用的蒸馏水,为了保持纯净,要随时加塞,专用虹吸管内外均应保持干净。蒸馏水瓶附近不要存放浓 HCl、NH₃·H₂O 等易挥发试剂,以防污染。通常用洗瓶取蒸馏水,

用洗瓶取水时,不要取出塞子和玻管,也不要使蒸馏水瓶上的虹吸管插入洗瓶内。

通常,普通蒸馏水保存在玻璃容器中,去离子水保存在聚乙烯塑料容器中。用于痕量分析的高纯水,如二次亚沸石英蒸馏水,则需要保存在石英或聚乙烯塑料容器中。

2.1.2 水纯度的检查

按照国家标准 GB 6682—1992 所规定的实验方法检查蒸馏水的纯度是法定的水质检查方法。根据各实验室分析任务的要求和特点,对实验用水也经常采用如下方法进行一些项目的检查。

(1) 酸度:要求水的 pH 为 6~7。检查方法是在两支试管中各加 10 mL 待测的水,一管中加 2 滴 0.1% 甲基红指示剂,不显红色;另一管中加 5 滴 0.1% 溴百里酚蓝指示剂,不显蓝色,即为合格。

(2) 硫酸根:取待测水 2~3 mL 放入试管中,加 2~3 滴 2 mol/L 盐酸酸化,再加 1 滴 0.1% 氯化钡溶液,放置 1.5 h,不应有沉淀析出。

(3) 氯离子:取 2~3 mL 待测水,加 1 滴 6 mol/L 硝酸酸化,再加 1 滴 0.1% 硝酸银溶液,不应产生浑浊。

(4) 钙离子:取 2~3 mL 待测水,加数滴 6 mol/L 氨水使呈碱性,再加饱和草酸铵溶液 2 滴,放置 12 h 后,无沉淀析出。

(5) 镁离子:取 2~3 mL 待测水,加 1 滴 0.1% 镁试剂 I(对硝基苯偶氮间苯二酚)及数滴 6 mol/L 氢氧化钠溶液,如有淡红色出现,即有镁离子,如呈橙色则合格。

(6) 铵离子:取 2~3 mL 待测水,加 1~2 滴奈氏试剂,如呈黄色则有铵离子。

(7) 游离二氧化碳:取 1 000 mL 待测水注入锥形瓶中,加 3~4 滴 0.1% 酚酞溶液,如呈淡红色,表示无游离二氧化碳;如无色,则加 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液至淡红色,1 min 内不消失,即为终点,算出游离二氧化碳的量。(注意氢氧化钠溶液用量不能超过 0.1 mL)

2.1.3 水纯度分析结果的表示

水纯度分析结果通常用以下几种方法表示。

(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。

2.1.4 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) 二氧化碳溶于水中生成碳酸,使蒸馏水显弱酸性。

(2) 冷凝管和接受器等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,少量液体呈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。

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的纯度高,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中溶出。因此,根据需要可将去离子水进行重蒸馏以得到高纯水。

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、超滤、膜过滤、电渗析)除去盐及非电解质,使纯水中的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 等去除到最低限度。

美国进口实验室制备高纯水 Milli-Q 系统的进水必须是经过电击电离作用(反渗透)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。

高纯水的制备步骤如下。

(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,滤除胶体粒子以及相对分子质量大于 5 000 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)组成的,用于除掉粒径大于 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

(1) 每升蒸馏水中加 25 mL 5% 的 NaOH 溶液,煮沸 1 h,然后用前述方法检查铵离子。

(2) 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 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 ,第二次加入磷酸(除去 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,在蒸馏瓶中放入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,需用亚沸蒸馏水。

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 $0.8 \sim 1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

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没食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 水中加入 $10 \sim 20 \text{ mg}$ 活性炭,充分振荡后,用二层定性滤纸过滤两次,除去活性炭。

2.1.5 蒸馏法制纯水与离子交换法制纯水的比较

1. 蒸馏法

由于纯水中大部分无机盐不挥发,因此蒸馏法制得的纯水较纯净,适于一般化验室用。当用硬质玻璃或石英蒸馏器制取重蒸水时,加入少量 KMnO_4 碱性溶液破坏有机物,可得到电导率低于 $1.0 \sim 2.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的纯水,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 2-2 列出了各类方法制备纯水杂质的含量。