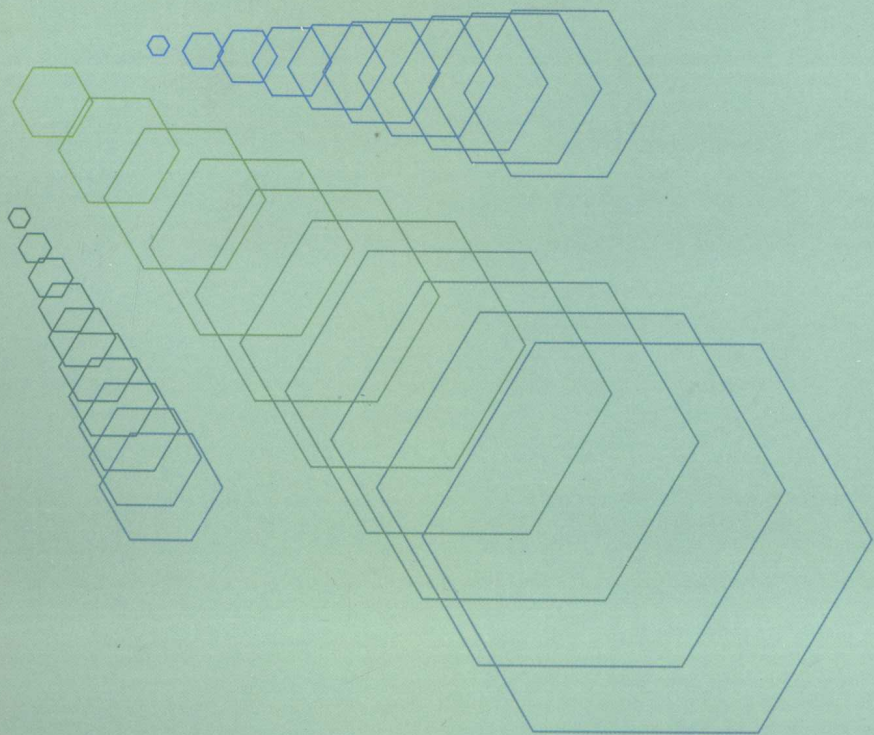


高等学校教材

仪器分析实验

● 梁保安 付华峰 / 编著



● 西安地图出版社

内容提要

本书是许昌学院“教学改革研究计划”项目的研究成果,是与教学内容改革配套的教材。本实验教材包括两大部分内容,分为两章编写。教材紧扣《仪器分析》的教学内容,按不同的仪器分析方法阐述仪器分析实验的基本知识、基本仪器、基本操作和相关实验等。介绍了 12 种常用分析仪器,精选了 24 个基础实验。为了提高学生学习兴趣,鼓励探索和创新精神,培养其分析和解决实际问题的能力,安排了 8 个自拟方案实验。全书内容精练,实用性强。

本书可作高等院校化学类专业仪器分析实验的教材,也可供相关专业参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/梁保安,付华峰编著. —西安:西安地图出版社, 2007. 6

ISBN 978 - 7 - 80748 - 109 - 6

I. 仪… II. ①梁…②付… III. 仪器分析—实验—教材
IV. 0657 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 099178 号

仪器分析实验

梁保安 付华峰 编著

西安地图出版社出版发行

(西安市友谊东路 334 号 邮政编码:710054)

新华书店经销 陕西地质印刷厂印刷

850 毫米×1168 毫米·1/32 开本 6.25 印张 165 千字

2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 1 次印刷

印数:0001—2000

ISBN 978 - 7 - 80748 - 109 - 6

定价:14.90 元

* * * * *

西安地图出版社通过 ISO9001 国际质量体系认证

前 言

本书是我校“教学改革研究”项目的研究成果,是为了适应我校化学类专业教学改革的需要而编写的。编者认真总结了几年来教授仪器分析实验课的教学经验,充分吸收了理工类仪器分析实验教材的优点,编写了这本由仪器分析实验的基础知识和具体的仪器分析实验两大部分内容组成的实验教材。全书的具体内容有仪器分析实验的基本知识、典型仪器的构造及其操作方法和相关实验等。鉴于我校仪器分析实验课程的教学时数在48学时左右,波谱分析及实验又单独设课,所以,本教材没有包括紫外分光光度法、红外光谱法、核磁共振波谱法、质谱法等仪器分析方法的实验内容。

本书旨在加强学生对常用仪器分析方法原理的理解,仪器构造及工作原理的了解,典型分析仪器操作方法的训练,使其掌握仪器分析的基本原理和现代仪器分析技术,巩固和加深对所学习理论知识的理解和应用,同时,培养学生严谨的工作作风和实事求是的科学态度,提高分析问题、解决问题和创新的能力。

本书第一章的第三节、第五节和第二章的第一节(实验一~实验十二)、第二节由梁保安同志执笔,第一章的第一节、第二节、第四节和第二章的第一节(实验十三~实验二十四)由付华峰同志执笔。附录由付华峰同志整理加工,本书最后由梁保安同志修改定稿。

本书具有以下几个特点:

- (1) 本书可与相关的《仪器分析》教材配套使用,也可单独使用。
- (2) 充分考虑了学生实验的实际。在典型仪器的构造、工作原理及操作方法介绍中,尽可能选择价格低廉、应用广泛的国产仪器。
- (3) 充分考虑了仪器分析实验与仪器分析理论课的课堂讲授进

度往往不能同步的实际。编写时,在基础知识中对涉及的各类仪器分析方法的基本原理和特点都作了扼要介绍,并于每一实验前再阐明有关实验的要领和具体细节。这样既可使学生通过预习,对实验内容有比较清晰的了解,能够取得良好的实验效果,又能使教材具有相对的完整性和独立性。

(4)每种仪器分析方法都尽量安排较多的实验且尽可能使用不同型号的仪器,以方便不同条件的实验室根据实际情况加以选择。

(5)为了提高学生学习兴趣,鼓励探索和创新精神,培养其分析和解决实际问题的能力,安排了一些自拟方案实验。学生通过选做其中的某些实验,可初步达到灵活运用所学的基本知识去解决实际问题的目的。

由于编者水平的所限,书中错误和不妥之处在所难免,诚请广大老师和读者批评指正!

编者

2007年5月于许昌

目 录

第一章 仪器分析实验的基础知识	(1)
第一节 仪器分析实验的目的和基本要求	(1)
第二节 实验数据的处理和结果的表达	(3)
一、误差	(3)
二、数据处理	(3)
三、分析方法和分析结果的评价	(6)
四、实验数据和分析结果的表示方法	(9)
第三节 光谱分析仪器的结构及使用	(12)
一、原子发射光谱分析的主要仪器及其操作步骤	(12)
二、原子吸收光谱分析的仪器及其操作步骤	(28)
三、原子荧光光度分析的仪器及其操作步骤	(40)
四、可见分光光度分析的仪器及其操作步骤	(41)
第四节 色谱分析仪器的结构及使用	(44)
一、气相色谱仪	(44)
二、高效液相色谱仪	(58)
第五节 电化学分析仪器的结构及使用	(63)
一、酸度计与离子计	(63)
二、自动电位滴定仪	(71)

三、库仑滴定分析仪器	(75)
四、极谱与伏安分析仪器	(79)
第二章 仪器分析实验	(85)
第一节 基础实验	(85)
实验一 硫酸铜电解液中氯离子的电位滴定	(85)
实验二 铜、镁混合液的连续电位滴定	(88)
实验三 玻璃电极响应斜率和溶液 pH 的测定	(91)
实验四 氯离子选择性电极电位选择系数及溶液 pCl 的测定	(95)
实验五 自来水中含氟量的测定——标准曲线法和 标准加入法	(101)
实验六 极谱催化波测定自来水中微量钼	(104)
实验七 单扫描极谱法测定铅和镉	(107)
实验八 阳极溶出伏安法测定水样中微量镉	(110)
实验九 恒电流库仑滴定法测定砷	(113)
实验十 恒电流库仑滴定法测定铬	(116)
实验十一 火焰原子吸收光谱法灵敏度和工业用水中 钙的测定——标准曲线法	(119)
实验十二 火焰原子吸收光谱法检出限及工业用水中 镁的测定——标准加入法	(124)
实验十三 巯基棉分离集——原子吸收光谱法测定 废水中的痕量镉	(127)
实验十四 原子荧光光谱法测定血清中的镁	(131)
实验十五 铝的二元与三元络合物的某些性质及其 比较	(133)

实验十六	食品中 NO^- 含量的测定	(138)
实验十七	原子发射光谱定性和半定量分析	(141)
实验十八	矿石中铍的摄谱定量分析	(145)
实验十九	电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP - AES)	
	测定废水中镉、铬含量	(148)
实验二十	气相色谱中最佳载气流速的测定	(150)
实验二十一	气相色谱定性分析——纯物质对照法 ...	(154)
实验二十二	丁烷混合气的定量分析——归一化法 ...	(157)
实验二十三	用高效液相色谱法测定饮料中的咖啡因	
		(159)
实验二十四	反相液相色谱法分离芳香烃	(162)
第二节	自拟方案实验	(165)
实验一	电位滴定法测定硫酸、磷酸混合酸中的	
	H_2SO_4 , H_3PO_4 含量	(165)
实验二	食盐中碘含量的测定——碘离子选择性	
	电极分析法	(166)
实验三	库仑滴定法测定砷——化学指示剂指示	
	滴定终点	(167)
实验四	阴极溶出伏安法测定水果中抗坏血酸	
		(167)
实验五	铋精矿石中杂质元素的发射光谱定性、	
	定量分析	(168)
实验六	原子吸收光谱法测定豆乳粉中铁、铜、钙 ...	(169)
实验七	混二甲苯分析	(170)
实验八	对羟基苯甲酸酯类混合物的反相高效液相	
	色谱分析	(170)

附录

附录一	元素的分析线	(172)
附录二	洗感光板溶液的配方	(174)
附录三	pH 标准缓冲溶液的组成和性质 (美国国家标准局)	(175)
附录四	我国建立的七种 pH 基准缓冲溶液的 pHs 值.....	(176)
附录五	不同温度下甘汞电极的电极电势 (mV, vs. SHE)	(178)
附录六	不同温度下 Ag/AgCl 的电极电势 (mV, vs. SHE)	(178)
附录七	极谱半波电位表 (25℃)	(179)
附录八	化合物的相对分子质量 (1985 年)	(182)
附录九	元素的相对原子质量 (Ar) 表 (1997 年)	(187)
主要参考书目		(188)

第一章 仪器分析实验的基础知识

第一节 仪器分析实验的目的和基本要求

仪器分析实验既是实验化学的重要内容，也是仪器分析课的重要内容。它是学生在教师的指导下，亲自操作分析仪器，获得所分析物质的定性和定量组成以及结构等信息的教学实践活动，是高等学校中许多专业的重要课程之一。通过仪器分析实验课程的教学，应使学生加深理解有关仪器分析方法的基本原理，掌握仪器分析实验的基本知识和操作技能；学会正确使用分析仪器；合理选择实验方法和条件；正确处理实验数据和表达实验结果；培养学生严谨求是的科学态度、勇于创新的行为能力。为实现上述教学目的，对仪器分析实验提出以下基本要求。

1. 做好实验前的预习。与化学分析相比，仪器分析所用的仪器设备都很昂贵，同一实验室不可能购置多套同类仪器设备，实验教学通常采用循环方式进行，存在实验内容与理论课不能同步的现象。在这种情况下，实验前的预习就显得尤为重要，成为实验能否成功的关键一环。因此，学生在实验前必须做好预习工作。这通常包括仔细阅读实验教材和教师指定的相关实验材料，掌握实验的方法原理；了解分析方法和分析仪器工作的基本原理、仪器主要部件的功能、操作程序和安全注意事项；认真听取教师在实验前的辅导讲解。在此基础上，写出完整的预习报告。

2. 熟悉所用仪器的性能，仔细观察教师的操作。为了使学生能正确并独立地操作仪器，顺利完成实验，学生实验前教师通常都会完整地做一次演示实验。在该过程中，学生要认真听，仔细看，多提问，真正掌握仪器的正确操作方法。若实验中不能确定某操作

是否正确时，不能任意操作，以免损坏仪器或发生安全事故，这时，应询问指导教师正确的操作方法。

3. 实验中应认真观察实验现象，仔细记录实验条件和实验数据，积极思考，注意手脑并用，善于发现实验中出现的問題，并能分析原因，予以解决。实验中应始终保持实验室的整洁和安静，刻意培养自己的良好实验习惯和科学作风。

4. 实验后，及时认真写好实验报告。写好实验报告是完成实验的一个不可缺少的重要环节。实验报告应简明扼要，图表清晰。实验报告一般应包括以下项目：实验名称、实验日期、实验目的和要求、方法原理、主要仪器和试剂、实验步骤或实验内容、实验数据记录与处理、问题讨论等。对实验结果的分析和讨论是实验报告的重要部分，其内容没有固定的模式，一般可涉及对实验原理的进一步理解，做好实验的关键及自己的体会，实验现象的分析和解释，实验结果的误差分析及对该实验是否有改进的意见等方面。根据实际情况，学生在上述内容中选择体会较深的一项或几项进行讨论。

第二节 实验数据的处理和结果的表达

一、误差

在分析测定的各个环节中，有很多因素影响分析结果的准确度，所以，人们不能得到绝对无误差的真值，只能对分析对象作出相对准确的估计。作为分析工作者一定要有正确的误差概念，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，有效地减小误差，提高分析结果的准确度。

1. 误差分类和来源

根据误差产生的原因不同，可将其分为偶然误差和系统误差。

方法、仪器、试剂和个人等比较确定的、经常性的因素将引起系统误差；偶然的、无法控制的因素将引起偶然误差。

2. 减小误差的措施

通过标准方法、标准试样、空白试验、对照试验和校正仪器、校正方法等途径检出和减小系统误差；通过适当增加平行测定次数，求平均值来减小偶然误差。

二、数据处理

1. 有效数字及其运算规则

分析化学中测量数据的记录，必须与测量仪器的精度一致，也就是说，记录下来的数据必须是实际测量到的，即数据一定全部是有效数字。分析化学中涉及的运算，要按照下列规则：

(1) 按“四舍六入五留双”的原则对数字进行修约。

(2) 在加减法运算结果中，保留有效数字的位数应与绝对误差最大的一个数相同，如：

$$0.0121 + 25.64 - 1.027 = 0.01 + 25.64 - 1.03 = 24.62。$$

(3) 乘除法运算结果中，保留有效数字的位数应以相对误差

最大的一个数为准, 如:

$$0.0121 \times 25.64 \times 1.027 = 0.0121 \times 25.6 \times 1.03 = 0.319.$$

在乘、除、乘方、开方运算中, 若第一位有效数字为 8 或 9 时, 有效数字可以多计一位, 如 8.19 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 $[H^+] = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, 则 $\text{pH} = 7.20$ 。

(5) 计算式中出现的常数如 π , e 以及 $\frac{1}{3}$, $\sqrt{2}$ 等, 其有效数字位数可认为是无限的, 不影响其他数据的修约。

(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 25 mL, 250 mL, 达到刻度线时, 其中所盛或放出的溶液体积的精度, 一般可认为是四位有效数字。

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。

2. 可疑值的取舍

在平行测定的多个数据中, 有时会有个别数据与其他数据相差较大, 成为可疑值 (又称异常值、离群值、极端值)。在这些可疑值中, 有的产生有明显的原因, 应于舍弃, 但有的找不出充分的理由, 此时应根据数理统计的方法, 判断这些可疑值是由过失、还是由偶然误差引起, 再进行取舍。

可疑值的取舍, 最常用的方法有 Q 检验法和格鲁布斯法。

(1) Q 检验法

该法适用于在 3 ~ 10 次的测量中, 有一个可疑值。其检验步骤是:

①按从小到大的顺序排列测量数据为 $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$;

②求极差, 即 $x_n - x_1$;

③求可疑值与临近值的差值, 即 $x_2 - x_1$ 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 Q 值表, 求得 $Q_{p,n}$, 若 $Q \geq Q_{p,n}$, 则舍去该可疑值, 反之则保留。

表 1-1 不同置信度的 Q 值表

测定次数 (n)		3	4	5	6	7	8	9	10
置信度	90% ($Q_{0.90}$)	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
	95% ($Q_{0.95}$)	0.97	0.84	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.49
	99% ($Q_{0.99}$)	0.99	0.93	0.82	0.74	0.68	0.63	0.60	0.57

(2) 格鲁布斯法

①按从小到大的顺序排列测量数据为 $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$;

②计算平均值 $\bar{x}$ 及标准偏差 S ;

③计算统计量 G :

$$G = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \quad (x_1 \text{ 为可疑值}),$$

$$\text{或 } G = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad (x_n \text{ 为可疑值});$$

④根据置信度 P 和测定次数 n , 查 $G_{p,n}$ 值表, 若 $G \geq G_{p,n}$, 则舍去该可疑值, 反之则保留。

表 1-2 Grubbs 检验法的临界值表

测定次数 (n)	置信度 (P)		测定次数 (n)	置信度 (P)	
	95%	99%		95%	99%
3	1.15	1.15	12	2.29	2.55
4	1.46	1.49	13	2.33	2.61
5	1.67	1.75	14	2.37	2.66
6	1.82	1.94	15	2.41	2.71
7	1.94	2.10	16	2.44	2.75
8	2.03	2.22	17	2.47	2.79
9	2.11	2.32	18	2.50	2.82
10	2.18	2.41	19	2.53	2.85
11	2.23	2.48	20	2.56	2.88

使用格鲁布斯检验法时要注意:

①若可疑值有两个或两个以上且都位于平均值的一侧, 设它们为 x_1, x_2 , 则首先检验 x_2 , 这时测定次数应取 $n - 1$, 经检验 x_2 为可疑值时, x_1 自然亦为可疑值。当检验结果表明 x_2 不是可疑值时, 要按测定次数为 n 检验 x_1 。

②若可疑值有两个或两个以上且位于平均值的两侧, 应先检验离平均值较近的一个, 这时测定次数应取 $n - 1$, 经检验该数据为可疑值时, 离平均值较远的一个自然亦为可疑值; 当检验结果表明该数据不是可疑值时, 要按测定次数为 n 检验离平均值较远的一个。

(3) 平均值的置信区间

对于准确度要求较高的分析工作, 除了报告测定的平均值之外, 还应在消除系统误差的基础上, 估计出偶然误差的影响, 即用有限次的测定结果估计出被测组分真值的可能存在范围, 同时说明作出这种估计的把握是(即置信度)多大。

对于 n 次测定结果, 根据统计学的原理, 计算出真值可能存在的范围(即置信区间)为:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

式中: S 为标准偏差; t 是由测定次数 n 和要求的置信度所决定的校正系数。

三、分析方法和分析结果的评价

好的分析方法应具有良好的检测能力, 且易获得可靠的分析结果, 有广泛的适用性。此外, 操作尽可能简便。检测能力用检出限表征, 测定结果的可靠性用精密度和准确度表示, 适用性用标准曲线的线性范围和抗干扰能力来衡量。好的分析结果应该是偶然误差小, 又没有系统误差。

1. 灵敏度和检出限

在仪器分析中,分析方法的灵敏度取决于检测器的灵敏度和仪器的放大倍数。随着灵敏度的提高,仪器的噪声也随之增大,而信噪比及分析方法的检测能力不一定会改善和提高。如果只给出灵敏度,而不给出获得此灵敏度的仪器条件,则不同分析方法之间的检测能力没有可比性,这是因为灵敏度没有考虑到测量噪声的影响,所以,现在已不用灵敏度而用检出限来表征分析方法的检测能力。

表 1-3 不同测定次数及不同置信度的 t 值

测定次数 (n)	置信度 (P)		
	90%	95%	99%
2	6.31	12.71	63.66
3	2.92	4.30	9.92
4	2.35	3.18	5.84
5	2.13	2.78	4.60
6	2.02	2.57	4.03
7	1.94	2.45	3.71
8	1.90	2.36	3.50
9	1.86	2.31	3.35
10	1.83	2.26	3.25
20	1.81	2.23	3.17
21	1.72	2.09	2.84
∞	1.64	1.96	2.58

分析方法的检出限通常是指能以适当的置信度(一般取置信度 99.7%)检测出被测组分的最低浓度或最小质量。检出限 D 由最低检测信号值与空白噪声值计算,当以最低检出浓度表示检出限时,称之为相对检出限,其单位为 $\mu\text{g/mL}$ 或 ng/mL ;当以最低检

出质量表示检出限时，称之为绝对检出限，其单位为 μg 或 ng 或 pg 。

$$D = \frac{X_L - \bar{X}_b}{S} = \frac{3S_b}{S}$$

式中： X_L 是可被检测的最小分析信号值； $\bar{X}_b$ 是对空白进行多次测定所得空白信号平均值； S_b 为空白信号的标准偏差； S 是低浓度区标准曲线的斜率，它表示分析方法的灵敏度。

2. 准确度和精密度

准确度是指测定值 x 与真值 μ 的接近程度，用相对误差的大小来衡量准确度的高低；精密度是指单次测定值 x_i 与 n 次测定的算术平均值 $\bar{x}$ 的接近程度，通常用平均偏差 $\bar{d}$ 和标准偏差 s ， σ 表示测定的精密度。计算式为：

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

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

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

标准偏差比平均偏差能更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，只需列出测定次数 n ，测定平均值 $\bar{x}$ 及标准偏差 S 等三项即可。

3. 适用性

一个分析方法的适用性，包括对测定组分含量或浓度的适用范围和对不同类型试样的适用性。含量或浓度的适用性用标准曲线的线性范围来衡量，线性范围越宽，适用性越好。试样类型的适用性，一般测定抗干扰能力，即加入不同的干扰物质，测定回收率，

用回收率来表示分析方法的抗干扰能力和确定干扰物质所允许存在的量。在各种干扰物质之间不存在交互效应的情况下,可用这种方法来评价分析方法的抗干扰能力。

四、实验数据和分析结果的表示方法

实验数据和分析结果的表示方法,应简明直观。通常有列表法、图解法和数学方程表示法。

1. 列表法

将一组实验数据中的自变量和因变量的数值按一定形式和顺序一一对应列成表格。这种方法以表格形式表示数据,具有直观、简明的特点。实验的原始数据一般用此法记录。列表要标明表名,表的纵列一般为实验编号或因变量,横列为自变量。行首或列首应写上名称和量纲。名称尽量用符号表示,单位的写法采用斜线制,如该列数据表示体积 V ,则该列首位应写成 V/mL 。记录数据应符合有效数字的规定。同一列中的数据书写时应统一整齐,小数点要对齐,以便相互比较;数值为零时应写作“0”,数值空缺时应用“—”表示。表中的某个数据需要特殊说明时,可在数据上做一标记,如“*”,在表的下方加注说明。

2. 图解法

将实验数据按自变量与因变量的对应关系绘制成图形,能够把变量间的变化趋向更直观地显示出来,便于研究和从图上找出所需数据。如用标准曲线法求未知物浓度、连续标准加入法作图外推求痕量组分含量、用滴定曲线的折点求电位滴定的终点等。由实验数据绘制图形时,应注意以下几点:

(1) 图纸的选择 通常多用直角毫米坐标纸,有时也用对数坐标纸或半对数坐标纸。

(2) 坐标标度的选择 以 x 轴表示自变量, y 轴表示因变量。每个坐标轴要注明名称和单位,如 $\text{c}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, T/K 等,斜线后表示单位。坐标轴的分度要与所使用的仪器精度一致,以便于从图