

图书在版编目(CIP)数据

大学化学实验·基础化学实验Ⅱ/兰州大学化学化工学院编著. —兰州:兰州大学出版社, 2004. 8

ISBN 7-311-02458-7

I. 大... II. 兰... III. 化学实验—高等学校—教材 IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 082459 号

大学化学实验——基础化学实验Ⅱ

兰州大学化学化工学院 编著

兰州大学出版社出版发行

兰州市天水路 308 号 电话:8912613 邮编:730000

E-mail: press@cnbook.com.cn

http://www.cnbook.com.cn

兰州大学出版社激光照排中心照排

兰州新华印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 24.5

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月第 1 次印刷

字数: 560 千字 印数: 1-1000 册

ISBN7-311-02458-7/O·179 全套定价: 100.00 元

前 言

化学是一门实验科学，化学中的规则定律、理论学说都源于实验，同时又为实验所检验。虽然近几十年化学的发展，其理论起了十分重要的作用，但还是可以说，没有实验就没有化学。因此，化学实验在培养未来化学工作者的大学本科教育中，占有特别重要的地位。

化学实验课按无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、结构化学、仪器分析、专业方向与理论课相匹配依次单独开设，在历史上对化学学科和教育的发展起过重要作用。但随着知识快速更新，科学技术交叉发展，实验和理论可能发展到并重地位，以验证化学原理和训练单科实验技能为主的旧的化学实验体系与内容已不适宜形势，必须进行改革，应当建立以提高学生综合素质和创新能力为主的新体系和新内容。

1985年以来，兰州大学化学系作为参加和负责单位之一，先后参加了由浙江大学、北京大学、南京大学、清华大学等十所高校承担的“大学基础化学实验课程系统改革的研究与实践”的教学改革课题。十多年来，我们经过小改、中改模式，在不断总结成功经验和改进不足的基础上，于1998年又提出了将大学化学实验教学转为“体系重组、增新减旧、融会贯通、综合提高、资源共享”大改模式的改革思路，将原在二级学科单独设置的实验课全部合并重组为基础化学实验I、基础化学实验II和综合化学实验三门课。同时提出了在此三门实验课的框架内，增设一个穿插性的开放、创新教学实验室。基础化学实验I开设基础性强的实验，一个或几个教学班可同时使用同类实验装置，如无机、有机、分析在内的化学实验基本操作技能训练，各类化合物的合成及初步表征，经典的化学分析技术训练和小型综合开放实验，在一、二学年开设。基础化学实验II因所需仪器设备有限，一个教学班也不能同时进行，而需引进大循环排课模式的实验，如物化、仪器分析、高分子、化工、生化等，在三学年开设。综合化学实验开设涉及化学各学科，即将化学作为一级学科来开设实验，融综合性、设计性、先进性于一体的实验，四学年开设。开放、创新教学实验室的开放实验环节主要面对那些学有余力、对化学实验兴趣浓厚的学生，由学生在现有的基础化学实验内容范围内自选项目、自约实验时间，在计划学时以外的时间开设；创新实验环节则偏重于对化学科学极具探索精神、创新动力萌发较早的学生，其中包括基地班的学生，适当利用计划学时并结合计划外的时间开设，实验项目以自主探索性、研究性为主，对二年级以上学生开设。开设实验课的这种开设层次与化学理论课的学习进度能较好地吻合，也符合学生学习实验知识和技能的教学规律。为适应上述实验教学的改革，编写了本教材。

本教材共分五册：《大学化学实验——基本知识与技术》、《大学化学实验——基础化学实验 I》、《大学化学实验——基础化学实验 II》、《大学化学实验——综合化学实验》和《大学化学实验——附录》。

《大学化学实验——基础化学实验 II》分为五章，第一章为物理化学实验，第二章为仪器分析实验，第三章为化工原理实验，第四章为生物化学实验及高分子合成，第五章为计算机化学实验。物理化学实验部分包括化学热力学、电化学、动力学、表面及胶体化学和结构化学与物性测定；仪器分析部分包括原子光谱分析法、分子光谱分析法、核磁共振分析法、质谱分析法、X-射线分析法、电化学分析法、分离与分析技术等；化工原理实验部分包括流体力学实验、传热实验、传导实验、反应工程实验；高分子合成部分包括几种常见的高分子化合物的合成；计算机化学实验部分包括分子模型软件 Hyperchem 及线性拟合实验。

基础化学实验 II 是按照教育部化学与化工教学指导委员会所制定的相关专业教学基本内容文件编写的。在“淡化二级学科专业概念、强化一级学科实验基础”的改革理念下，力争保证“基本教学内容”中规定的相关实验质量。同时考虑到我院化学专业办学历史较早、在国内外有一定影响、目前已发展成为理工兼容并存格局的现状，在更高标准上适当增加了一些与新理论、新仪器、新技术有关的前瞻性、应用型、理工通用性实验；在教材的编写上，既考虑与目前理论教材的衔接，又考虑本套教材的相对独立性；既考虑本套教材的系统性，又考虑各册的特殊性。克服了以前部分内容在不同实验课（如物化实验、化工实验、仪器分析实验、计算机化学实验等）中零散、重复的弊端，使之更加系统、规范和有条理，更有利于学生全面掌握理解、融会贯通、灵活应用及学生素质的全面培养。

参与《基础化学实验 II》编写的教师有朱超、何疆、王春明、常希俊、刘惠涛、张原、黄永忠、宁悦、丁生龙、屈学敏、陈兴国、张海霞、陈阳、王守玉、阎肖华、常彦龙、曹小平、刘兴好、刘满仓、贾学庆等，由何疆统稿，吴集贵教授审订。王春明、唐宁、吴集贵教授前期提出了与本教材有关的整体编写思路。

限于编者学术水平和经验，书中难免存在错误与不妥之处，惠请有关专家和读者批评指正。

编者

2004年5月

目 录

第一章 物理化学实验	(1)
第一节 化学热力学	(1)
实验1.1.1 恒温装置	(1)
实验1.1.2 中和热测定	
选做设计性实验—弱酸弱碱电离热的测定	(5)
实验1.1.3 燃烧热的测定	(13)
实验1.1.4 溶解度的测定	(17)
实验1.1.5 差热分析	(20)
实验1.1.6 液体饱和蒸气压的测定	(26)
实验1.1.7 凝固点降低法测摩尔质量	(31)
实验1.1.8 分解反应平衡常数的测定	(37)
实验1.1.9 偏摩尔体积的测定	(42)
实验1.1.10 分配系数及平衡常数测定	(46)
实验1.1.11 无限稀活度系数的测定	(49)
实验1.1.12 双液系气—液平衡相图	(55)
实验1.1.13 合金相图	(59)
实验1.1.14 DTA法绘制二元体系固液平衡相图	(65)
实验1.1.15 二元体系的相互溶解度	(68)
实验1.1.16 三元体系的相互溶解度	(70)
第二节 电化学	(73)
实验1.2.1 交流电桥法测电解质溶液的电导	(74)
实验1.2.2 原电池电动势的测定	(80)
实验1.2.3 原电池势力学	(85)
实验1.2.4 电动势法测活度系数	(87)
实验1.2.5 镍在硫酸溶液中的钝化	(92)
第三节 动力学	(96)
实验1.3.1 $S_2O_8^{2-}$ 与 I^- 反应动力学(碘钟反应)	(96)
实验1.3.2 蔗糖转化反应	
选做设计性实验—旋光法测定蔗糖转化反应的动力学数据 ...	(101)

实验1.3.3	乙酸乙酯皂化反应	(106)
实验1.3.4	丙酮碘化反应动力学(设计实验)	(110)
实验1.3.5	酵母酶催化反应 K_M 和 r_{om} 测定	(114)
第四节	表面及胶体化学	(117)
实验1.4.1	溶胶的制备和性质	(117)
实验1.4.2	胶体体系电性质的研究—电泳	(121)
实验1.4.3	最大气泡压力法测定溶液表面张力	(124)
实验1.4.4	乳状液	(128)
实验1.4.5	气相色谱法测定固体表面的吸附热	(131)
实验1.4.6	表面活性剂临界胶束浓度(CMC)的测定	(136)
实验1.4.7	粘度法测定高聚物相对分子质量	(137)
第五节	实验化学与物性测定	(141)
实验1.5.1	摩尔折射度的测定	(141)
实验1.5.2	磁化率的测定	(144)
实验1.5.3	偶极矩的测定	(148)
实验1.5.4	粘度的测定	(152)
第二章	仪器分析	(156)
第一节	原子发射光谱分析法	(156)
实验2.1.1	矿物样品的发射光谱定性分析	(156)
实验2.1.2	泥沙样品的发射光谱半定量分析	(158)
实验2.1.3	感光板乳剂特性曲线的制作和应用	(160)
实验2.1.4	电感耦合等离子体原子发射光谱测定钢样中的Mn、Ni、Cu杂质元素	(163)
实验2.1.5	ICP—AES测定矿样中Cr、V、Ti等痕量元素	(165)
第二节	原子吸收与原子荧光光谱分析法	(166)
实验2.2.1	原子吸收光谱分析法测量条件的选择	(166)
实验2.2.2	火焰光度法测定在然水中钙、镁	(168)
实验2.2.3	火焰原子吸收光谱法测定人发中的锌	(171)
实验2.2.4	石墨炉原子吸收光谱法测定汽油中微量铅	(173)
实验2.2.5	石墨炉原子吸收光谱法测定牛奶中的微量铜	(176)
实验2.2.6	原子荧光光谱法测定血清中的镁	(177)
实验2.2.7	冷原子荧光法测定废水中痕量汞	(179)
实验2.2.8	双道原子荧光光度计测定水中的砷、硒	(180)

实验2.2.9 氢化物—原子荧光法光谱法测定铁矿中砷、锑	(182)
第三节 紫外—可见分光光度法	(184)
实验2.3.1 有机化合物的吸收光谱及溶剂效应	(184)
实验2.3.2 紫外吸收法测定苯甲酸、山梨酸和未知物	(187)
实验2.3.3 三氯苯酚存在时苯酚含量的紫外分光光度法测定	(188)
实验2.3.4 双波长分光光度法测定间苯二甲酸中的对苯二甲酸	(190)
实验2.3.5 双波长分光光度法同时测定锰和镍	(193)
实验2.3.6 邻-羟基苯甲酸甲酯水解反应的动力学测定	(195)
第四节 红外光谱法	(199)
实验2.4.1 红外光谱法测定未知化合物的主要结构	(199)
实验2.4.2 间、对二甲苯的红外吸收光谱定量分析	(201)
实验2.4.3 用红外光谱法测定包装薄膜中醋酸乙烯的含量	(204)
第五节 核磁共振波谱法	(206)
实验2.5.1 用 ¹ H-NMR鉴定化合物中典型的氢质子	(206)
实验2.5.2 核磁共振法测定有机化合物分子结构	(207)
实验2.5.3 核磁共振波谱法研究乙酰丙酮的互变异构现象	(210)
第六节 质谱法	(212)
实验2.6.1 质谱法测定同位素组成及有机物的结构	(212)
实验2.6.2 色谱_质谱联用法分离和鉴定川桂皮化学组成	(215)
第七节 分子发光分析法	(219)
实验2.7.1 荧光分光光度法测定维生素C的含量	(219)
实验2.7.2 荧光分析法测定血清中的镁	(222)
实验2.7.3 同步荧光法同时测定荧光黄、罗丹明6G和罗丹明B	(223)
实验2.7.4 荧光分析法测定邻-羟基苯甲酸和间-羟基苯甲酸混合物二组 分的含量	(225)
实验2.7.5 奎宁的荧光特性和含量测定	(227)
实验2.7.6 痕量钴的化学发光法测定	(229)
实验2.7.7 化学发光法测定鞣革废液中的三价铬及六价铬	(231)
第八节 X射线分析法	(234)
实验2.8.1 X射线荧光光谱法测定炼钢炉渣中的镁、铝、硅、钛、磷	(234)
实验2.8.2 X射线荧光光谱法测定土壤中微量钒、钛	(235)
实验2.8.3 X射线荧光光谱法—定性分析	(237)
实验2.8.4 X射线衍射光谱法—多晶体物相分析	(239)

第九节 电化学分析法	(241)
2.9.1 直接电导法测定去离子水的纯度	(241)
2.9.2 电导滴定法在混合酸分析中的应用	(242)
2.9.3 工业废水中氟的离子选择性电极测定	(243)
2.9.4 酱油中氯离子的电位测定法测定	(245)
2.9.5 电重量分析法测定铜	(247)
2.9.6 库仑滴定法测定西药中抗坏血酸的含量	(248)
2.9.7 $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 的循环伏安法	(250)
2.9.8 Sb(III)于银电极上的循环伏安法	(252)
2.9.9 对-氨基苯酚、苯酚的循环伏安法	(254)
2.9.10 单扫描示波极谱法测定矿石中的铜	(256)
2.9.11 铈于银电极上的欠电位沉积方波阳极溶出伏安法测定	(258)
第十节 分离及分析技术	(260)
实验2.10.1 正乙烷 正庚烷 正丁醇混合物的分离测定	(260)
实验2.10.2 环境水中苯系物(苯,甲苯,邻二甲苯,间二甲苯,对二甲苯,乙苯) 的分离及甲苯,对二甲苯的含量测定	(263)
实验2.10.3 中药秦艽中龙胆苦苷含量的测定	(264)
实验2.10.4 饮料中添加剂苯甲酸钠、山梨酸钾、糖精钠的测定	(265)
实验2.10.5 天然矿泉水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的测定	(268)
实验2.10.6 饮用水中 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 的测定	(270)
实验2.10.7 薄层色谱法定量普鲁卡因和硝基卡因	(271)
实验2.10.8 薄层色谱法定性测定碱金属和碱土金属的氯化物	(273)
实验2.10.9 毛细管电泳分离测定邻位卤代苯甲酸	(274)
实验2.10.10 毛细管电泳-激光诱导荧光分离检测氨基酸	(277)
实验2.10.11 流动注射分光光度法测定钢铁中铬的含量	(278)
实验2.10.12 微波流动注射快速测定药物中维生素C的含量	(281)
第三章 化学原理实验	(284)
第一节 流体力学实验	(284)
3.1.1 流动流体之机械能转换测定	(284)
3.1.2 流体流动阻力的测定	(288)
3.1.3 离心泵性能的测定	(292)
第二节 传热实验	(295)
3.2.1 换热器传热系数的测定	(295)

3.2.2	沸腾传热及无相变传热中对流传热系数的测定	(299)
第三节	传导实验	(303)
3.3.1	填料吸收塔吸收系数的测定	(303)
3.3.2	精馏塔的操作与塔效率的测定	(309)
3.3.3	板式塔流动特性实验	(312)
3.3.4	干燥曲线和干燥速率曲线的测定	(318)
3.3.5	液—液萃取塔的操作	(320)
第四节	反应工程实验	(325)
3.4.1	脉冲响应法测定非均相反应器的停留时间分布	(325)
3.4.2	脉冲法测定连续搅拌釜停留时间分布	(328)
3.4.3	固体流态化的流动特性实验	(333)
3.4.4	串联连续搅拌釜反应器转化率的测定	(339)
第四章	生物化学实验及高分子合	(343)
第一节	生物化学实验	(343)
实验4.1.1	血清蛋白醋酸纤维素薄膜电泳	(343)
实验4.1.2	甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	(349)
第二节	高分子合成	(353)
实验4.2.1	乙酸乙烯酯溶聚合及高分子官能团反应	(353)
实验4.2.2	甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	(353)
实验4.2.3	环己内酰胺阴离子开环聚合—Mc尼龙-6的制备	(356)
实验4.2.4	ϵ -己内酰胺的开环聚合	(358)
第五章	计算机化学实验	(359)
实验5.1	分子模型软件Hyperchem的使用	(359)
实验5.2	线性拟合	(375)

第二章 仪器分析*

第一节 原子发射光谱分析法

实验 2.1.1 矿物样品的发射光谱定性分析

实验目的

1. 掌握发射光谱定性分析的基本原理和方法。
2. 掌握摄谱、洗像和译谱等基本操作技术。
3. 要求熟记 $2400\text{\AA} - 3400\text{\AA}$ 铁光谱的若干特征线组。
4. 要求译查出矿物样中 9 种元素的若干条谱线。

实验原理

在光源能量的作用下,使固体粉末样熔融蒸发、离解(甚至电离)成的气态粒子相互碰撞,引起原子(或离子)的价电子被激发至高能级并瞬时(10^{-8} 秒)跃迁回低能级时释放出不同频率的光量子,经色散分光后反映在感光板上就是不同波长的谱线。由于各种元素的原子有不同的价电子排布和原子能级,因而各元素都有各自的特征光谱线且其强度也不同。在所摄光谱中译查这些特性谱线是否出现以确定试样中含何种元素,这就是光谱定性分析;而谱线的强度(或黑度)与元素的含量有关,含量越高则谱线越强(或黑度越深),这就是光谱定量分析的依据。

为了译查并确定各待测元素的谱线波长在光谱区的位置,通常是以铁光谱作为标尺的。这是因为:①铁是过渡元素,可被激发的价电子数目较多,谱线数目丰富,如在紫外到可见区约有数千条铁谱线且分布比较均匀;②每条铁谱线的波长都已经被准确测定,收入了专著(波长表)并制成了谱图。这样,只要熟记一定波段范围内的若干个特征铁谱线组,便可借助该铁光谱图迅速而准确地确定待测试样中含有何种元素。

光谱定性分析就是采用铁标准光谱图比较法。它是将并列拍摄在感光板上的铁光谱和试样光谱洗像后的谱板放在映谱仪上放大,使谱板上的铁光谱映像与谱图上的铁光谱

* 本部分较为详尽的原理及仪器参见大学化学实验—基本知识与技术(下),第六章。

重合,由于在铁光谱图上的各个位置标有各元素谱线出现的波长和强度级次,因此我们只需观察比较所摄试样光谱视野中在这些位置处是否出现各元素的特征谱线,并考虑可能产生的干扰情况,便可知某元素是否存在。

光谱定性分析并不是译查各元素所有出现的谱线,而是译查其灵敏线(或最后线)和3~5条辅助线(即次灵敏线)即可确定某元素是否存在。

仪器及试剂

WPG-100型平面光栅摄谱仪;Zeiss(或8W)型映谱仪;紫外Ⅱ型感光板;停表;待测矿物样;标准谱图;炭电极(下电极 $\Phi 2 \times 4 \times 0.5\text{mm}$,上电极 $\Phi 6\text{mm}$,锥形);显影、停影、定影液。

实验步骤

1. 将矿样装填入 $\Phi 2 \times 4 \times 0.5\text{mm}$ 的炭电极中并插入电极板小孔中,备摄谱;
2. 在暗室中的暗红色灯下,将感光板裁好并装入暗盒中(乳剂面向下),盖好暗盒离开暗室,将暗盒装到摄谱仪上;
3. 打开摄谱仪防护罩,按照下述摄谱条件核对并调整摄谱仪各参数,接好电源,拉开暗盒插板,开始摄谱。

4. 摄谱条件 交流电弧光源

铁光谱 通常5~6A电流下,曝光5~10秒即可(每次实验都应先摄铁光谱,以作为译谱时的波长标尺)。

矿样光谱:为了减少谱线干扰、降低背景而利于译谱,通常都采用分段曝光。

第一列谱:电流强度8A,曝光1分钟;

第二列谱:电流强度15A,曝光至燃烧完全(约1.5分钟)。

狭缝宽度 $10\mu\text{m}$,高度1mm;中间光栏(遮光板)3.2mm;中心波段 2800\AA (光栅转角 9.67° ,狭缝倾角 5.15°);狭缝调焦6.20mm。

5. 暗室洗像 摄完谱后推入暗盒插板,取下暗盒到暗室洗像。显影:在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 温度下,使相板乳剂面向上以小角度放入显影液中并不断摇动至3分钟;停影: $20 \pm 2^\circ\text{C}$,1分钟;定影: $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 温度下定至通透(约15~20分钟);冲洗相板:在流水中冲洗相板乳剂面10分钟后放在相板架上凉干后译谱。

6. 译谱:将拍摄有铁光谱和矿样光谱的相板放在映谱仪的谱板台上(乳剂面向上、长波在左、短波在右),打开反射镜和光源开关,调节聚焦使谱线清晰,转动谱板台鼓轮,则自左至右在放大的光谱视野里看到的是短波在左,长波在右。

对照铁光谱图要辨认并熟记2400~3400 \AA 波段中下述特征铁光谱组:

2404.4~2413.4 \AA (六条谱线,三线一组并有规律的分成两组)

2485.9~2487.3 \AA (五条靠得很近且等距离的弱线)

2598.4~2599.6 \AA (两条靠得近的强线)

2689.2~2690.1 \AA (两两靠得很近、强弱相间的线组)

2749.2~2750.9 \AA (强度依次减弱的三线)

2893.8~2901.9Å(强度相等的等距离三线与弱强相间的四线)

3016.2~3021.1Å(四条强度依次递增的线组)

3099.9~3100.7Å(三条等强度等距离的线组)

3305.8~3310.4Å(强度依次减弱的三线,后有一中强线)

对照铁光谱图,以铁光谱为标尺对照译查 Fe、Al、Ca、Mg、Si、Na、Cr、Mn、V、Ti、Cu、Pb 等元素是否存在于矿样中(要求查出 9 种元素)。

思考题

1. 为什么要辨认铁光谱?
2. 何谓元素的灵敏线和最后线?有何关系?
3. 试说明发射光谱定性分析方法的原理。

附表

定性译查各元素的灵敏线和次灵敏线波长

元素	波长 Å(灵敏度%)	元素	波长 Å(灵敏度%)	元素	波长 Å(灵敏度%)
Fe	3020.61(≤0.0003)	Al	3082.16(≤0.001)	Ca	3158.37(0.003)
	3021.07(≤0.001)		3092.71(0.001)		3179.33(0.003)
	2598.3(0.003-0.01)		2652.49(0.01)		3181.27(0.03)
	3018.98(0.03)		2567.99(0.03-0.1)		2997.31(0.1)
Mg	2852.13(<0.0001)	Si	2881.58(≤0.001)	Na	3302.32(0.01-0.03)
	2795.53(<0.001)		2516.12(0.001)		3302.99(0.03)
	2779.83(0.003)		2506.90(0.003)		2852.83(1)
	2776.89(0.01)		2435.16(0.01-0.03)		2680.33(3)
Cr	3014.92(0.001)	Mn	2801.06(≤0.001)	V	3185.40(≤0.001)
	3015.19(0.003)		2949.20(0.003)		3102.30(0.001-0.003)
	2677.16(0.003-0.01)		2933.06(0.01)		2952.08(0.01)
	2971.11(0.01)		2595.76(0.03-0.1)		3052.19(0.03)
Ti	3088.03(≤0.001)	Cu	3273.96(0.0001)	Pb	2833.07(0.001)
	3075.22(0.001-0.003)		3247.54(0.0003)		2802.00(0.003)
	3106.23(0.01-0.03)		2824.37(0.01-0.03)		2614.18(0.003-0.01)
	3105.08(0.03)		3010.84(0.1)		2663.17(0.01-0.03)

实验 2.1.2 泥沙样品的发射光谱半定量分析

实验目的

1. 掌握用数线法和标准系列比较法进行光谱半定量分析的方法和原理。
2. 进一步熟悉铁光谱及掌握摄谱法基本操作技术。
3. 要求用数线法半定量出样品中的 6 种元素和用标准系列比较法半定量出样品中的 3 种元素。

实验原理

当光源提供能量使弧隙中的气态原子(或离子)发生非弹性碰撞被激发到高能级并瞬时跃迁回基态或低能级时(实际是价电子的激发和跃迁),各元素原子(或离子)分别辐射出许多具有固定波长(或频率)的光量子,反映在感光板上就是许多不同波长和不同黑度(或强度)的谱线。在一定实验条件下不同的元素及同一元素的不同谱线都有各自的谱线灵敏度(或强度级次),而各元素谱线的强度或黑度又与各元素的含量有一定的正比例关系,即 $I = aC^b$ (其中 I 是谱线强度, C 是元素含量, a 是放电过程参数, b 是自吸系数)和 $S = rblgC + A$ (其中 S 是谱线黑度, r 是感光板乳剂的反衬度, A 是乳剂曲线截距)。因此,我们可分别用数线法和标准系列比较法进行元素的半定量分析。

数线法即是根据各元素谱线在感光板上刚显出线时的谱线灵敏度数值(或强度级次)而进行半定量分析的方法,所以也叫显线法。该方法是先译查各元素谱线中灵敏度较高(即数值小)的谱线,再译查灵敏度较低(即数值大)的谱线,这样依次译查(或数找)下去直到查不出来为止,那么最后查出来的某元素谱线的灵敏度数值即是该元素在样品中的大致含量。该方法简单易行、快速方便,是实际工作中常用的半定量分析方法。

标准系列比较法即是用待测试样的空矿(或人工合成基物),按依次稀释法将待测元素配制成一整套标准系列样(4~5个),将该标准系列样与待测试样在相同的条件下并列摄谱,在映谱仪下观察试样中待测元素分析线强度(或黑度),并与标准系列中同条谱线的强度(或黑度)进行比较,即可确定其含量范围。该方法也叫谱线强度(或黑度)比较法,其准确度较数线法高,且比定量分析法快速、方便、简单。

在实际工作中,特别是在地质找矿中以及选择定量分析方法时,发射光谱定性和半定量分析总是同时进行的。在确定试样中某元素及哪些共生元素存在后,为了估计其含量范围,通常采用上述的数线法或标准系列比较法或者将两方法结合起来,同时进行元素的半定量分析。

仪器及试剂

国产 WPG-100 型平面光栅摄谱仪,国产 8W(WTY)映谱仪,紫外 II 型感光板,停表,光谱纯炭电极(下电极 $\Phi 3 \times 3 \times 0.6\text{mm}$,上电极 $\Phi 6\text{mm}$,锥形),泥沙样,标准一套(4个),显影、停影和定影液。

实验步骤

将泥沙的一套标准和样品分别装入车制好的下电极中(充满充实),在 WPG-100 型平面光栅摄谱仪上将标准和样品依次摄谱于预先装好的感光板上(两端曝光:第一段 8A,50秒,第二段 15A,烧完)取下板盒到暗室洗像($20 \pm 2^\circ\text{C}$,显影 3 分钟,停影 1 分钟和定影至通透),流水冲洗相板数分钟,晾干后于 8W 型映谱仪上以铁光谱为标尺用数线法译查出下表中 6 种元素的半定量结果,用标准系列比较法确定出 Sn、Bi、Cd 的半定量结果。

表 1 6 种元素的光谱数线法半定量分析的谱线波长和灵敏度

元素	波长 Å(灵敏度%)	元素	波长 Å(灵敏度%)	元素	波长 Å(灵敏度%)
Fe	3020.61 (≤ 0.0003)	Si	2881.58 (≤ 0.001)	Mg	2852.13 (< 0.0001)
	3021.07 (≤ 0.001)		2516.12 (0.001)		2795.53 (< 0.001)
	2598.3 (0.003 - 0.01)		2506.90 (0.003)		2779.83 (0.003)
	3018.98 (0.03)		2435.16 (0.01 - 0.03)		2776.89 (0.01)
	3016.18 (0.1)		2987.65 (0.03)		2782.97 (0.01)
	2901.92 (0.3 - 1)		2443.38 (0.3 - 1)		2778.29 (0.03)
	2867.31 (1 - 3)		2452.13 (1)		2781.42 (0.03)
	2886.32 (3 - 10)		2568.64 (1 - 3)		2790.79 (0.3)
	3170.34 (10)		2577.13 (3 - 10)		2915.52 (1 - 2)
	Mn		2801.06 (≤ 0.001)		Ti
2949.20 (0.003)		3075.22 (0.001 - 0.003)	3102.30 (0.001 - 0.003)		
2933.06 (0.01)		3106.23 (0.01 - 0.03)	2952.08 (0.01)		
2595.76 (0.03 - 0.1)		3105.08 (0.03)	2864.36 (0.01 - 0.03)		
2900.55 (0.3 - 1)		2764.82 (0.1)	2715.69 (0.03 - 0.1)		
2384.05 (1 - 3)		2571.03 (0.3)	2713.05 (0.3)		

表 2 标准系列含量及半定量结果

元素	标准系列含量 (%)	样品含量 (%)	分析比较谱线 Å(灵敏度%)
Sn	0.005, 0.01, 0.04, 0.1		2839.99 (0.001)
Bi	0.005, 0.01, 0.04, 0.1		2897.98 (0.01)
Cd	0.005, 0.01, 0.04, 0.08		3261.04 (0.01)

思考题

1. 发射光谱中摄谱法半定量分析的原理是什么?
2. 什么叫数线法和标准系列比较法? 试比较两者优缺点
3. 半定量分析有何实际应用?

实验 2.1.3 感光板乳剂特性曲线的制作和应用

实验目的

1. 了解绘制感光板乳剂特性曲线的意义。
2. 学习并掌握绘制乳剂特性曲线的方法。
3. 掌握测微光度计测定谱线黑度的方法。
4. 要求求出感光板乳剂特性曲线的反衬度和正常黑度范围。

实验原理

用摄谱法进行光谱分析时, 需要将待测元素谱线摄到感光板上, 因此必须对感光板的

性质加以了解。感光板的性质通常是以乳剂特性曲线来表示的。在一定实验条件下,以谱线的黑度 S 为纵坐标,以加给乳剂的曝光量 H 的对数为横坐标,绘制出的乳剂特性曲线,如图 1。

在图 1 中, AB 为曝光不足部分, CD 为曝光过度部分,直线 BC 为曝光正常部分。直线 BC 的延长线在横坐标上的截距 $\lg H_i$ 称为乳剂的情延量, H_i 的倒数表示感光板的灵敏度,直线 BC 在横坐标上的投影 bc 称为乳剂的展度,它表示在多大的元素含量范围内,曝光量是与谱线黑度成正比的。直线 BC 的斜率(即 BC 延长线于横坐标夹角的正切)称为乳剂的反衬度 r (或叫反差),它表示谱线黑度随曝光量改变的快慢大小。

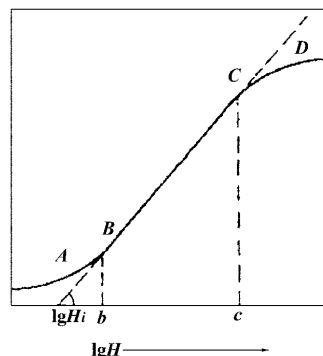


图 1 乳剂特性曲线

由于曝光量 H 是指曝光光强 I 与曝光时间 t 的乘积即 $H = I \cdot t$,故在一定条件下(即互易律不失效时)分别可采用固定时间 t 而由 $S - \lg I$ 绘制曲线的强度标法(如铁谱线组法和阶梯减光板法)及采用固定光强而由 $S - \lg t$ 绘制曲线的时间标法(如阶梯扇板法)来绘制乳剂特性曲线。通过绘制乳剂特性曲线,可以选择正常曝光区间,测量计算出谱线强度 I 和求得乳剂的反衬度 r 值,其关系式为 $S = r \lg H - r \lg H_i = r \lg I + r(\lg t - \lg H_i) = r \lg I + i$ (其中 $i = r \lg t - r \lg H_i$,当用同一感光板和 t 一定时, i 是常数)。

光谱线的黑度 S 是用一种测微光度计(或叫黑度计)来测量的。谱线黑度 S 表示光通过谱线时的透过率 T 的倒数的常用对数值,即 $S = \lg 1/T$ 。透过率 T 表示测微光度计的光源发出的光透过谱线后的光强 I 与透过未感光的乳剂(即无谱线处)的光强 I_0 的比值,即 $T = I/I_0$ 。因此 $S = \lg 1/T = \lg \frac{I_0}{I}$ 。

实验步骤

1. 摄谱:以光谱纯铁棒(Φ 6mm)为下电极(预先在砂轮上将铁棒平头打磨光亮),锥形碳棒为上电极,用紫外 II 型感光板在 WPG-100 型平面光栅摄谱仪上拍摄 2400 ~ 3300Å 的铁光谱。摄谱条件为:三透镜均匀照明,中间光栏 2mm,狭缝宽 5 ~ 8 μ 的,高 1mm,电流 5 ~ 6A,曝光时间以 5 秒、15 秒和 25 秒分别拍摄三列铁光谱;在暗室暗红色灯下显影 3 分钟,停影 1 分钟,定影至通透(约 15 ~ 20 分钟),用自来水和蒸馏水将相板冲洗干净(约 5 ~ 10 分钟),晾干后测光(即测定选定的铁光谱黑度)。

2. 测光:将晾干的谱板放在映谱仪上,用光谱图对照,找出下表中铁光谱线组的波长并打出标记,然后用测微光度计测量各铁谱线的黑度并作好记录。

表 1 铁谱线组的波长及相对强度对数值

铁谱线波长 Å	相对强度对数 $\lg I$	测得谱线黑度(S)		
		5 秒	15 秒	25 秒
3163.874	0.38			
3168.857	0.49			
3165.006	0.62			
3165.861	0.83			
3166.438	1.00			
3175.447	1.30			
3180.226	1.56			
3196.930	1.80			

3. 绘制乳剂特性曲线:以测得各铁谱线黑度 S 为纵坐标,以对应的各铁谱线的强度对数 $\lg I$ 为横坐标,分别绘制出曝光 5 秒、15 秒和 25 秒的三条曲线,然后以曝光 15 秒所绘的曲线为基准线,量取曝光 5 秒和 25 秒所绘曲线上的各点到基准线上横向距离并求其平均值,按该平均距离分别平移到基准线及其延长线上,然后按统计学规律绘制出一条平滑的完整的乳剂特性曲线,如图 2。

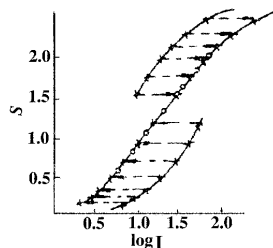


图 2 制作完整的特性曲线

求出该乳剂特性曲线的反衬度 r ,并确定出正常曝光区间(即正常黑度范围或正常谱线强度对数范围)。

附注:若用阶梯减光板法绘制乳剂特性曲线,则只需将摄谱仪狭缝前圆盘中的九阶梯减光板放在狭缝前,用 $10\mu\text{m}$ 缝宽、 3.2mm 中间光栏和 5A 电流将一铁光谱曝光 15 秒后洗像,选择测量 3 条铁谱线分别通过九阶梯减光器后的黑度 S ,以黑度 S 为纵坐标、以光通过阶梯后的相对强度的对数 $\lg I$ (也即已知的阶梯透过率的对数)为横坐标,即可绘制出 3 条曲线,然后进行平移处理而绘制出一条完整的乳剂特性曲线。一种已知的九阶梯减光器的透过率(%)依次为 100、63.1、43.6、30.2、21.4、14.8、10.7、7.8 和 100。

思考题

1. 绘制乳剂特性曲线的意义或作用是什么?
2. 简述用铁谱线组法绘制乳剂特性的方法原理和步骤。
3. 在同一块感光板上,分别用铁谱线组法和阶梯减光板法所绘制出的特性曲线的反衬度 r 及正常曝光范围是否一致?为什么?

实验 2.1.4 电感耦合等离子体原子发射光谱测定 钢样中的 Mn、Ni、Cu 杂质元素

实验目的

1. 掌握电感耦合等离子体原子发射光谱定量分析法的原理及特点。
2. 学习了解光电直读光谱仪的基本操作技术。
3. 要求学会溶解钢样的方法及测出钢样中 Mn、Ni、Cu 的含量。

实验方法

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP - AES)是将试样溶液气溶胶粒子在等离子炬中心通道中进行激发,使待测元素发射出特性波长的辐射,经过单色仪进行分光,再用光电检测器测量待测元素谱线强度,并配有计算机进行程序控制和数据处理而进行定量分析多元素的方法。该方法具有速度快、干扰小、线性宽、精密度高、稳定性好、检出限低和多元素同时分析等优点。

一种型号为 ICP 6500 的光谱仪,由等离子炬管、RF 发生器、5000 型单色仪、7300 计算机和 210 打印机所组成。高频发生器采用晶体振荡,由直角交叉雾化器将试液变为气溶胶粒子引入等离子炬中心通道中进行蒸发和激发,用全息光栅进行分光,由计算机控制单色仪按波长顺序依次扫描各元素波长并由一个光电倍增管依次检测出各元素谱线强度,再经计算机处理后由打印机自动打出结果。

仪器及试剂

Perkin - Elmer ICP 6500 电感耦合等离子体光谱仪(美国);功率 1.1KW,观测高度 10mm,氩等离子气流量 14L/min,氩辅助气流量 0.6L/min,氩载气流量 1L/min,试液提升量 1mL/min(蠕动泵转速 850 转/min)。

预先存入计算机的各参数:1. 元素模态文件名:Mn、Ni、Cu;波长:Mn 257.610nm, Ni 231.604nm 和 Cu 224.700nm;标准浓度:Mn 10.000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Ni 10.000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 Cu 10.000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。2. 图谱模态文件名:Mn、Ni、Cu;校正波长:Mn 257.610nm, Ni 231.604nm 和 Cu 224.700nm。3. 方法模态文件名:Z.M.,读取次数:1,读数延迟:20S 模块内容:Cu、Ni 和 Mn(按波长由短到长排列)。

标准和试样溶液的制备

用纯金属或其盐类和氧化物配置成浓度都为 100.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Mn、Ni、Cu 混合储备液 250.00mL,1mol/L HCl 介质。用吸量管准确吸取 1.00mL 储备液于 10mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度摇匀,该混合液标准浓度为 Mn 10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Ni 10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Cu 10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。这样在分析时计算机即可用该标准和蒸馏水空白来绘制出良好的工作曲线。

准确称取钢样 3.000 克,用 2:1 HCl 使试样大部分溶解,再加少量 HNO₃ 继续加热

溶解至透明,冷却后将溶液过滤于 250mL 容量瓶中,少量的沉淀(主要是氧化硅)用稀 HCl 洗涤数次合并于容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀备用。用吸量管准确吸取该试液 1.60 mL 于 10 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀供测定。根据测定结果计算出钢样中 Mn、Ni 和 Cu 的百分含量。

实验步骤

1. 开机操作

①合上总闸,打开两个交流稳压器开关,待到 215 或 220 伏电压时,打开 RF 高频发生器和炬管面板上的开关,再打开氩气瓶和冷却水龙头,并开启蠕动泵及氩载气和氩辅助气。

②打开打印机并使之处于联机(online)位置,再打开计算机,待荧光屏上显示(Command)时,由键盘输入 idris 并按动 Enter 键,待荧光屏显示 Login 时由键盘输入 ICP 并按动 Enter 键,待荧光屏显示 Method File Mode 时,开启单色仪主机(一定要先 On,后 Run),再由键盘输入预存的方法名字 Z.M. 并按 Recall 功能键,这时在荧光屏上显示出要测的元素 Cu、Ni 和 Mn,接着按 Run Manual 功能键进入手动运行模式,这时打印机打出表头。

③当荧光屏显示出“Depress Hold Key,Then Print Key On 5000,Depress Enter When Ready”时,依次按动主机面板上的 Hold 和 Print 键(不得按反了)再按计算机键盘上的 Enter 键,这时主机与计算机联机。

④待炬管箱面板上 RF·Ready 指示灯亮后,送入氩等离子气并关闭载气和蠕动泵依次按动 RF·ON 键和 ICP·IGN 键,点燃等离子炬(若出现黄火焰,则立即按 RF·OFF 键关闭氩等离子气,开启氩载气和蠕动泵数分钟后,重新按前述操作点燃等离子炬,以避免烧坏炬管),待氩等离子炬焰形成后,开启氩载气和蠕动泵进样,按荧光屏上显示的 Standard、Blank 和 Sample 指令依次输入标准、空白和样品溶液,并依次按动计算机键盘上相应的功能键进行测定。

2. 停机操作

①测定完毕后,将进样毛细管放入蒸馏水中,冲洗 1 分钟后按动 RF·OFF 键,则等离子炬熄灭,关闭氩等离子气和 RF 发生器。

②按压计算机键盘上的 Quit 键,当屏幕上问:是否退出 ICP 时,则由键盘输入 y,此时计算机与主机脱离;当荧光屏显示 login 时,由键盘输入 Off 并按 Enter 键,待荧光屏显示 OK To Power Down 后,关闭计算机(不得在 ICP 环境中关闭)。

③由主机面板键盘输入 320 并按入 Slow 键,使光栅回到 320nm,并将主机复原位于准备(Stand By)状态后再关闭开关至 Off。

④将打印机脱机(置于 off line),关闭氩气瓶和水龙头后关闭炬管箱面板上开关和蠕动泵,并松开泵卡和进样管,关闭两个稳压器,再关闭总闸电源。

思考题

试比较 ICP 发射光谱分析法与电弧发射光谱分析法的异同与优缺点。