

仪器分析实验讲义

编者：杨克儿

汕头大学化学系

2008年9月

目 录

实验一	摄 谱.....	1
实验二	锰钢中锰、铬、硅的检定.....	3
实验三	未知物全定性.....	4
实验四	原子吸收光谱法基础实验.....	6
实验五	原子吸收光谱法测微量铜.....	9
实验六	铅、铋二组分紫外分光光度法同时测定.....	11
实验七	红外吸收光谱的测定及结构分析.....	13
实验八	循环伏安法判断电极过程.....	14
实验九	阴极吸附溶出伏安法测定碘盐中的碘.....	15
实验十	气象色谱内标法分析白酒中的杂质.....	16
实验十一	反相高效液相色谱法分离芳烃类化合物.....	18

实验一 摄 谱

实验目的 了解掌握摄谱仪的使用方法，熟悉干板化板处理的条件和方法。

实验原理 物质中每种元素的原子或离子在电(或热)能作用下，能发射特征的光谱线经过摄谱仪的色散器后。得到按不同波长顺序排列的光谱。把这种光谱记录在感光板上，以便作定性和定量分析。

仪器试剂

WSP—1 平面光栅摄谱仪

直径 6 毫米光谱纯石墨电极。试样。铁电极。感光板

光谱实验中要做以下几个内容:

- (1)钢样中锰。铬和硅的定性
- (2)未知样的全定性

本实验所用摄谱仪为北光生产的 WSP—1 平面光栅摄谱仪，是一种波长范围为 200—800nm，具有中等和较大色散率的仪器。主要用于钢铁。有色金属。矿物的定性。定量工作。利用 1200 条/mm 光栅的二级光谱色散率的倒数可达 0.225nm/mm 完全可胜任稀土的分析工作。

实验操作

(1)电极准备参见后面实验

(2)装干板将摄谱仪上暗盒装上感光板，此工作在暗房红灯下或全黑下进行，在暗室打开红灯，关闭照明灯。取出干板。在红灯下观察干板，反光一面(也可以在全黑中用手指摸光滑面为玻璃面)将玻璃面朝上。乳剂面朝下，靠暗盒的顶端安装好干板，装好后将暗盒盖盖紧。倒过来拉开暗盒插板，观察干板是否乳剂面朝外，确认正确后将插板插上，将剩余干板放回原包装内，打开照明灯，将暗盒装在摄谱仪上。

(3)打开仪器电源开关调节摄谱仪参数。

光栅转角：70.35 狭缝调焦：9.8

狭缝宽度：10 μ 狭缝倾角：2.42

(4)装上电极先装上电极后装下电极，调节电极间距离使其成象在遮光板上 5mm 处，注意不能使电极头落入中间光栏透光部分。

(5)打开暗盒插板，调节控制箱参数，起动摄谱仪，按计划摄谱。

摄 谱 计 划

	编 号	样 品	条 件				哈特 曼光 栏	板 移
			中 心 波 长 (nm)	中 间 光 栏 (mm)	电 流 (A)	曝 光 时 间 (秒)		
	1	铁	300	2.5	5	4	2,5,8	20
定	2	钢样	300	2.5	5	4	3	
性	3	钢样	300	2.5	5	4	4	
分	4	粉末样	300	2.5	10	10	6	
析	5	粉末样	300	2.5	10	20	7	

(6)摄完谱后，关上暗盒插板，取下暗盒，关闭仪器，到暗房中进行干板的化学处理。

(7)干板的化学处理

A 显影、停影、定影液的配制

显影液:

水(35~45℃)700ml
米吐尔(CP)1g
无水亚硫酸钠(CP)26g
对苯二酚(CP)5g
无水碳酸钠(CP)20g
溴化钾(CP)1g
加水至 1000ml

停显影液

:

冰乙酸(98%)15ml 加水至 1000ml

定影液:

水(35~45℃)650ml
硫代硫酸钠 240g
无水亚硫酸钠 15g
冰乙酸(98%)15ml
硼酸 7.5g

钾明矾 15g

水加至 1000ml

各种药品需按上列顺序先后加入，一种药品溶解后再加入第二种药品。

B 干板化学处理条件

程序	温度℃	时间	备注
显影	20	4~6 分钟	经常搅动
停显	18~25	1 分钟	经常搅动
定影	18~25	20 分钟	定至透明再继续定同样时间
水洗 干燥	室温 室温	30 分钟	温度不宜过高或过低

C. 化学处理将暗盒带到暗室，在三个白瓷盘中分别倒入显、停、定影液。调节各药液达到所要求的温度，然后打开红灯，关照明灯，将暗盒打开取出干板，乳剂面朝上放入显影夜中。同时启动计时钟(先定好时间)。不断搅动，当铃声响时取出干板，放入停影夜中。一分钟后取出放入定影夜中。定影十分钟后便可打开照明灯继续定影到干板完全透明为止(约二十分钟)。取出干板在流水下冲洗二十至三十分钟后，放在干板架上，让其自然干燥待用。如需急用也可用吹风机干燥，但温度不能过高。

思考题

- 1、摄谱条件及化学处理对干板有何影响？
- 2、不同的分析目的对摄谱有何要求？

实验二 锰钢中锰、铬、硅的检定

实验目的 通过实验掌握光谱定性分析的操作，熟悉铁光谱，认识某些元素的特征谱线，了解最后线在光谱定性分析中的作用，从而确定欲检定元素的存在。

仪器设备 8W 型映谱仪.标准铁光谱图。

实验原理 光谱定性分析的基础在于每一种元素所固有的特征原子发射光谱。因为不同元素，它的原子内部电子结构是不同的,这就反映在它的发射光谱不同。

而我们就根据元素的不同光谱特征来进行元素的定性分析。原则上，周期表中所有元素都能用光谱分析来检定。实际上存在一些技术上的困难目前尚有一部分元素是难以用光谱来检定，在进行光谱定性分析时所采用的激发光源不同，那么能分析的元素范围是不同的通常采用直流电弧作激发光源，这是由于直流电弧的分析绝对灵敏度要高一些。在进行光谱定性分析时，我们不可能将一个元素的所有可能发射出来的谱线都找到，而且也没有必要，主要是在试样光谱中寻找有限的几根最灵敏线，作为判断试样中某一种元素是否存在的依据。在可见光域和紫外光域的元素灵敏线，可以在许多波长表中找到。但是在许多情况下，元素的灵敏线在工作光谱区域找不到或被其他谱线所掩盖，使得实际分析中不能采用这些灵敏线，只好选用其他较弱的、而却是较妥当的谱线作为分析线。

实验操作 用比较法检查被分析元素的灵敏线，将干燥后的谱板放在映谱仪的置片台上(乳剂面朝上)，接通电源，打开右侧的照明灯开关，用置片台上的圆形鼓轮调节物镜的焦距，使得在白瓷板(投影屏)上获得清晰的谱线像，将谱线与标准谱图对比，找出被检定元素的谱线，记下波长及强度，借助仪器两侧鼓轮可使置片台上下左右移动，以便对全谱片进行观察，最后将查出谱线与谱线波长表中锰、铬、硅灵敏线波长比较，确定上述元素是否存在。

附录： 锰、铬、硅灵敏线波长

Mn:279.4317nm279.8064nm280.1064nm

Cr:302.1558nm301.7569nm284.9838nm284.3252nm267.7159nm

Si:250.6899nm251.4331nm251.6123nm288.1578nm

思考题

1、在读谱中铁谱起到什么作用，为什么选用铁谱而不选用其它的元素？

实验三 未知物全定性

实验目的学会光谱全定性分析方法去，进一步熟悉铁光谱，和进一步掌握投影仪的使用方法。

仪器设备同实验一、二。

实验操作

1、电极处理：将粉末样品置于硫酸纸上，用带孔电极沾取实样，压实放在电极架上。

2、摄谱：见实验一。

3、读谱：将干燥后的谱片放在映谱仪上(乳剂面朝上)用铁光谱图第十三张以 310nm 开始与试样光谱比较（因在此铁有三条靠得很近的波长为 309.992nm、310.03nm 和 310.067nm 的光谱线组成很易辨认），按顺序逐步向短波方向移动，并与铁光谱比较，找出未知样中除铁以外的其他谱线，记下波长、强度，同时尽可能根据铁光谱图上所标的元素记录下来，短波方向查完后再查长波方向，当整个试样光谱中的谱线都找完后关闭照明灯，进行谱线整理工作。

根据所找到的谱线波长以及铁光谱图中标的可能存在元素，按元素反类，对于只知道波长而从铁光谱图中未得知是什么元素的谱线，可以从《光谱波长表》(1971年)中所列波长找出相应可能的元素来。然后，将各元素的不同波长的谱线归属在一起，这样就可以大体上列出试样中可能存在的诸元素。这时还不能作出试样中存在哪些元素的结论，还要进一步按初步拟定的可能存在元素，寻找该元素的所有已发现的谱线中是否有它的灵敏线。如果从某一元素的所有谱线中，找到它的灵敏线，一般只要找到 3~4 根灵敏线就可以肯定这元素存在，若未发现它的灵敏线，则不能确定该元素存在。按上述方法将所有可能存在的元素都对照找了灵敏线，这时就可以确定哪些元素存在，而剩下未找到灵敏线的那些元素的谱线，应一一作出交代，这时还可将这些谱线波长的前后相差 0.008~0.02nm 以内的范围，从波长表中细心地查找是否有已确定存在的元素的谱线，如果有的话，则将它归属于这个元素的谱线，依次将所有这类光谱线都作出交代。根据你所分析的结果，将未知物中存在的元素以及所找到的相应的谱线列出一表格，注明那些是灵敏线，同时根据光谱线变黑的程度，说明在未知物中哪些元素大量存在哪些元素含量中等，哪些元素含量较少。最后作出未知物全定性结果。

思考题

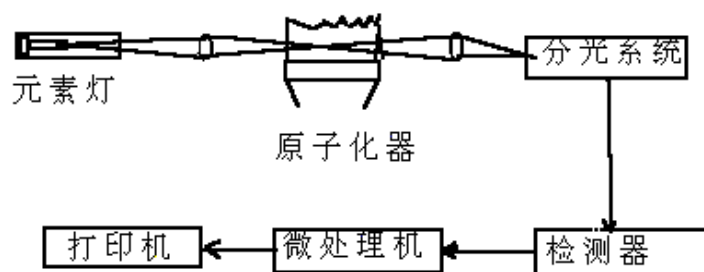
1、如何确定被分析元素的存在，根据什么估计元素的含量？

实验四 原子吸收光谱法基础实验

实验目的 了解 WFX—1E3 型原子吸收分光光度计的基本构造和使用方法；通过实验观察灯电流对吸光度的影响；了解火焰高度对吸光度的影响；了解不同火焰状态对不同元素分析的影响。

原子吸收分光光度法又称原子吸收光谱分析法，是二十世纪三十年代提出而六十年代有较大发展的一种仪器分析新方法。它广泛地被应用于地质矿物原料，冶金原料和成品、农业、石油、化工、医药、食品工业、生化、人体组织检验以及环境污染监测等方面，能测几乎全部金属元素和一些非金属元素。测定灵敏度较高，干扰较少或易于克服，具有准确、快速、设备较为简单和操作易于掌握等特点。

原子吸收分光光度计一般由光源原子化器、单色器、检测器、以及供气(燃气和助燃气)系统等部分构成。WFX—1C 型构成如下图：

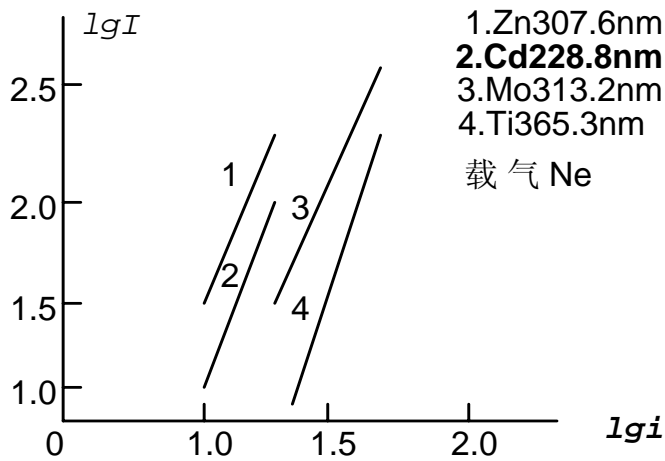


(一)灯电流与吸光度关系试验：

原子吸收光谱法对光源的要求是：发射的谱线要窄(锐线)；强度要大；稳定性要好。对于分析工作者来说，直接控制的是灯电流。在规定气体和压力下，空心阴极灯的发射强度 I 取决于灯电流。其经验公式为：

$$I=ai^n$$

a 、 n 是常数，其中 n 与阴极材料、内充气体性质有关。通常对 Ne、Ar 充气而言， n 值一般在 2~3 之间，由此可见，灯的发光强度将以灯电流的平方、立方关系急剧变化。如下图所示。



灯电流与发光强度关系

然而公式 $I=ai^n$ 仅仅在一定范围内，不考虑自吸(或无自吸)时，才是正确的。

对于分析工作者最关心的是在一定条件下，灯电流 i 和吸光度 A 的关系。下面实验就以镁溶液来观察改变灯电流对吸光度 A 的变化。

实验步骤：

1. 点燃镁空心阴极灯，调节灯电流到 3mA，预热 30 分钟。

2. 用一小烧杯，取自来水 20ml 左右，用蒸馏水稀释到适当倍数，使吸光值在 40% 左右。

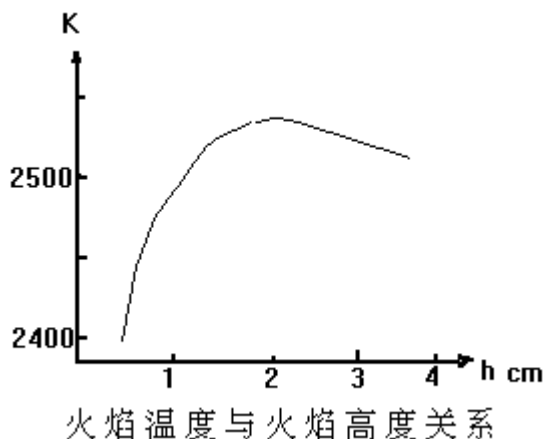
3. 以每调节一次灯电流要预热 15 分钟，再喷雾测量吸光度值，并填下表。

灯电流 mA	1	2	3	4	5	6	7	8
吸光度%								

4. 以灯电流为横座标，吸光度为纵座标作图。

(二) 火焰高度和吸光度的关系：

除了上面谈到的火焰状态对元素的分析有影响而外，分析元素的吸光度还和火焰高度有关。这是因为火焰温度随不同的火焰高度而改变如下图所示。



可见火焰温度依高度变化有一最大值，正因为这样，在火焰中基态原子分布也是变化的，这种变化与火焰燃烧状态、元素性质有关。因此对于每一种元素来说，在某一确定火焰类型条件下，都存在一个最佳的火焰高度。

实验步骤

- 1、以(一)中的镁溶液为试液，
- 2、调节不同火焰高度测其吸光度，并填写下表。

火焰高度 mm	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
吸光度%										

- 3、以火焰高度为横坐标，以吸光值为纵坐标，画出镁的火焰高度和吸光度关系图。

(三)三种火焰类型的实验

原子吸收分光光度法中的火焰行为，不仅因为所用的燃气和助燃气的不同而异，就是对同一助燃气所组成的火焰，也因为燃助比不同而分中性火焰、贫燃火焰和富燃火焰。这些火焰各具独特的性状。中性火焰它具有温度高、干扰小、稳定背景低等特性。对于不特别容易在火焰中形成难解离的单氧化物的元素，除碱金属外，都可以采用中性火焰进行分析；富燃火焰由于燃烧不完全，有丰富的半分解产物，具有较强的还原气氛，适用于易形成难解离的单氧化物的元素的分析，如 Al、Mo、Cr 等。而贫燃火焰的特点是火焰温度稍低，不具还原气氛，适合于易解离、易电离等元素分析，如碱金属元素等。

实验步骤:

- 1、调节空气和乙炔流量，观察三种类型的火焰状态。

- 2、以约含 Cr 3~5 $\mu\text{g/ml}$ 的溶液，在三种火焰状态下测定其吸光度值。
- 3、讨论 Cr 为什么在富燃火焰中吸光度值增加。

思考题

- 1、如何选择最佳测试条件？
- 2、选择最佳条件的依据是什么？

附：仪器使用规程

- 1.检查仪器各主要操作环节是否正常，并置于相应位置，
- 2.安装所需空心阴极灯，打开总电源开关预热片刻，再打开空心阴极灯电源，选适当灯电流预热空心阴极灯 5~10 分钟。
- 3.观察仪器零点，如正常则可以打开负高压电源开关。
- 4.粗调灯位并适当选择狭缝宽度。
- 5.转动波长鼓轮寻找所需波长谱线。如表头指示过高或过低可适当调节高压或灯电流，使信号调到表头指针“绿区”。
- 6.精细调整灯位及波长鼓轮，使表头指针达最大值。
- 7.启动微机并选择测量方式。
- 8.启动空压机及打开乙炔阀门；打开燃气开关，点燃火焰，并调整至所需状态，预热燃烧器。
- 9.稍后喷入蒸馏水或空白溶液继续预热燃烧器，此后，除喷样品外，空白水喷雾不应长时间中断。
- 10.精选分析条件(包括：灯电流、乙炔流量、燃烧器高度)，依次完成工作曲线及样品测定。
- 11.工作结束时，先熄火并随即切断气源，关闭空压机。
- 12.降低负高压关闭高压开关，而后降低灯电流，关闭灯电流开关，及微机开关，最后关闭总电源开关。
- 13.处理稳压乙炔发生器有关事宜。
- 14.经老师检查后，盖好罩子，在仪器使用本上填写使用登记，方可离开实验室。

实验五 原子吸收光谱法测微量铜

实验目的 了解 WFX—130B 型原子吸收分光光度计的基本构造和使用方法；学会标准曲线法在原子吸收光谱中的应用。

实验原理 本实验是根据铜的基态原子蒸汽对其灵敏线 324.75nm 有很强的吸收，在一定条件下和一定浓度范围内，成很好的线性关系即符合朗伯---比耳

定律，其关系式为 $A=KCL$ 在测定中干扰元素较少，用盐酸或硝酸溶解试样对分析没有影响，但硫酸可使其吸光度下降，除了灵敏线 324.75nm 外，次灵敏线 327.4nm 也可以使用。

仪器药品

1. WFX-130B 型原子吸收分光光度计，铜空心灯。
2. 25ml 容量瓶 5 只，50ml 容量瓶 1 只，2ml 吸管 1 只。
3. 铜标准溶液 I

准确称取 1.00 克纯铜(含铜 99.99%)于 250ml 烧杯中加盐酸 3~5ml，缓慢滴加 H_2O_2 溶液，使其全部溶解为止，于小火上加热赶掉多余 H_2O_2 ，冷却后移到 1000ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，其浓度为 1mg/ml。

4. 铜标准溶液 II

取铜标准溶液 15.00ml 于 100ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，其含铜量为 50 μ g/ml。

实验步骤

1. 工作曲线的绘制用吸量管分别取铜标准溶液 II 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00ml 于 25ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，在原子吸收分光光度计上，于波长 324.75nm 处，在仪器最佳工作条件下以 0 号为空白测定各溶液的吸光度，以吸光度对铜的浓度绘工作曲线。

工作条件选择一般仪器工作条件选择三个参数，即电流强度(mA)，火焰高度(mm)，乙炔流量(NL/h)，选择时先固定两个参数改变另一参数，在改变过程中测吸光值，当吸光值最大时将其固定，然后改变另一参数测吸光值，同样当读数最大时将其固定，然后改变另一参数测吸光值，这样反复调整就可以找到最佳工作条件。

2. 未知样测定

取未知样溶液 5ml 置于 50ml 容量瓶，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，用制作工作曲线的条件测其吸光值，并从工作曲线上查出铜含量。最后计算样品中铜的含量：

$$Cu\% = \frac{50}{5} \times c \times 10^{-6} \times 100\%$$

思考题

- 1、原子吸收定量的依据是什么？

实验六 铅、铋二组分紫外分光光度法同时测定

实验目的

- 1、了解朗伯--比耳定律的本质及使用条件。
- 2、掌握分光光度法对多组分同时测定的实验技术。

实验原理

当试样溶液中含有多种吸光物质，并要求对各组分进行测定时，分光光度法可不经分离即可对混合物进行多组分分析，这是因为在某一波长下总吸光度的总和，即吸光度具有加和性。

$$A_{\Sigma} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots = \epsilon_1 c_1 l_1 + \epsilon_2 c_2 l_2 + \epsilon_3 c_3 l_3 + \dots$$

在二组分体系组分 a 和组分 b 的最大吸收波长 λ_1 及 λ_2 处分别测定混合物的吸光度 A_1 及 A_2 ，然后从下面的关

系式中求算 C^a 和 C^b ，当使用 1 厘米比色皿时(即 $l=1$ 厘

米)有下列关系式:

$$A_{\lambda_1}^{a+b} = A_{\lambda_1}^a + A_{\lambda_1}^b = \epsilon_{\lambda_1}^a C^a + \epsilon_{\lambda_1}^b C^b \quad L \quad (1)$$

$$A_{\lambda_2}^{a+b} = A_{\lambda_2}^a + A_{\lambda_2}^b = \epsilon_{\lambda_2}^a C^a + \epsilon_{\lambda_2}^b C^b \quad L \quad (2)$$

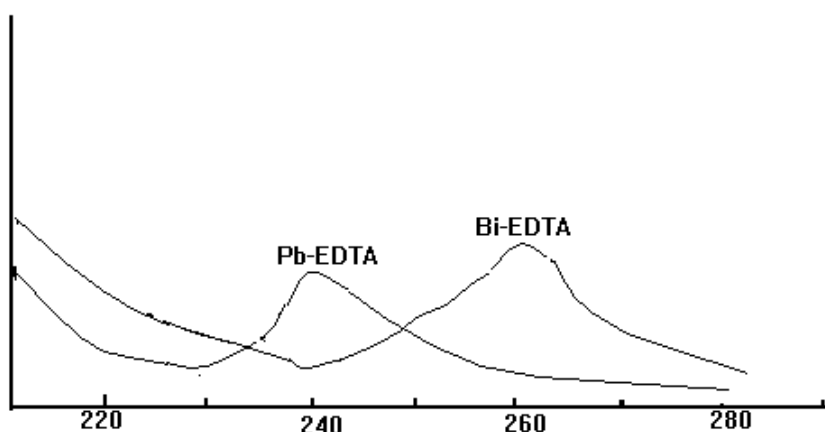
$$C^a = \frac{A_{\lambda_1}^{a+b} \epsilon_{\lambda_2}^b - A_{\lambda_2}^{a+b} \epsilon_{\lambda_1}^b}{\epsilon_{\lambda_1}^a \epsilon_{\lambda_2}^b - \epsilon_{\lambda_2}^a \epsilon_{\lambda_1}^b} \quad LL \quad (3)$$

$$C^b = \frac{A_{\lambda_1}^{a+b} - \epsilon_{\lambda_1}^a C^a}{\epsilon_{\lambda_1}^b} \quad LL \quad (4)$$

上式中为摩尔消光系数, C 的单位为摩尔浓度。

Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 与 EDTA 形成的络合物在紫外区的最大吸收峰分别在 262nm

和 240nm 如下图:



在 0.002MEDTA 介质中以测多组分的方法由联立方程求出 Pb、Bi 含量。

仪器及试剂

1. UV—8453 紫外可见分光光度计;1cm 石英比色皿;25ml 量瓶。
2. 0.0010MPb、Bi 标准溶液; 0.01MEDTA 溶液; 试样溶液。

实验操作

在两个 25ml 容量瓶中分别加入 Pb、Bi 标准溶液 2.5ml 及 EDTA5.00ml 用水稀释至刻度，移入 1cm 石英比色皿（先用溶液润洗 3 次）在仪器上扫描测吸光度，分别找出 Pb、Bi 络合物的最大吸收波长 λ_1 及 λ_2 ，根据 $\epsilon = \frac{A}{C}$ 求出摩尔消光系数(此值在不同日期重复测定,取统计结果。本实验从简)。

另取 2.5ml 试液按上述步骤选定的 λ_1 、 λ_2 测消光值，由式(3)(4)求 Pb、Bi 含量。

实验要点及注意事项：

1. 本实验所用试剂均为光谱纯或经提纯处理；
2. 石英比色皿每换一种溶液或溶剂必须清洗干净，并用被测液荡洗三次。
3. 注意仪器开关顺序：先开外设计算机，再开仪器主机。关时相反。

思考题：

- 1、吸收光谱定量的依据是什么？
- 2、什么条件下可以不经分离同时测定多组分？
- 3、试样溶液浓度过大或过小，对测量有何影响？应如何调整？
- 4、 ϵ_{\max} 值的大小与哪些因素有关？

实验七 红外吸收光谱的测定及结构分析

实验目的与要求:

- 1.掌握红外光谱法进行物质结构分析的基本原理,能够利用红外光谱鉴别官能团,并根据官能团确定未知组分的主要结构;
- 2.了解红外光谱测定的样品制备方法;
- 3.学会红外分光光度计的使用。

原理

红外吸收光谱法是通过研究物质结构与红外吸收光谱间的关系,来对物质进行分析的,红外光谱可以用吸收峰谱带的位置和峰的强度加以表征。测定未知物结构是红外光谱定性分析的一个重要用途。根据实验所测绘的红外光谱图的吸收峰位置、强度和形状。利用基团振动频率与分子结构的关系,来确定吸收带的归属,确认分子中所含的基团或键,并推断分子的结构,鉴定的步骤如下:

(1)对样品做初步了解,如样品的纯度、外观、来源及元素分析结果,及物理性质(分子量、沸点、熔点)。

(2)确定未知物不饱和度,以推测化合物可能的结构;

(3)图谱解析

①首先在官能团区($4000\sim 1300\text{cm}^{-1}$)搜寻官能团的特征伸缩振动;

②再根据“指纹区”($1300\sim 600\text{cm}^{-1}$)的吸收情况,进一步确认该基团的存在以及与其它基团的结合方式。

仪器与试剂

- 1.红外分光光度计(IR-200 型);
- 2.手压式压片机(包括压模等); 玛瑙研钵; 可拆式液体池; 盐片等。
- 3.试剂 KBr(A·R); 苯甲酸; 苯甲酸钠等。

实验步骤

1.操作步骤

(1)按下仪器电源总开关,启动计算机,预热 10min 后,

(4)将样品及参比置于样品托架和参比托架上,即可进行扫谱。

2.样品制备

取样品约 2mg 加溴化钾 200mg 于玛瑙研钵中仔细研磨 10min,取约 100mg 置于压片模中,装上模头接好真空泵抽 5min 慢慢加压至 5 吨关闭真空泵保持 2min,制成厚约 1mm,直径约 13mm 的透明薄片。将此片装于样品架上,即可扫谱。若透光率未达到 40%,需重新压片。扫谱结束后,取下样品架,取出薄片,按要求将模具、样品架等清理干净,妥善保管。

结果与讨论

根据实验得到谱图标出峰的波数, 查阅相关资料找出各峰的归属。比较苯甲酸; 苯甲酸钠的异同。

实验要点及注意事项

1. 制备试样是否规范直接关系到红外图谱的准确性, 所以对液体样品, 应注意使盐片保持干燥透明, 每次测定前后均应用无水乙醇及滑石粉抛光, 在红外灯下烘干。

对固体样品经研磨后也应随时注意防止吸水, 否则压出的片子易沾在模具上。

2. 仪器注意防震、防潮、防腐蚀。

思考题

为什么红外分光光度法要采取特殊的制样方法?

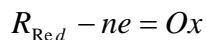
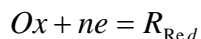
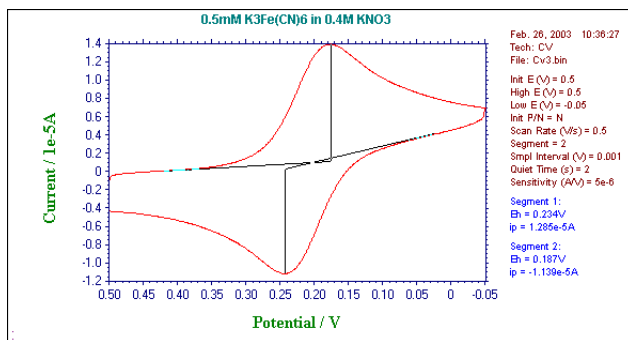
2. 影响基团振动频率的因素有哪些? 这对于由红外光谱推断分子的结构有什么作用?

实验八 循环伏安法判断电极过程

目的: 了解循环伏安法的原理及电化学工作站的使用

原理: 1. 加压方式: 三角波扫描 (图略)

2. 电流-电压曲线 (如图)



3. 判断规则:

$$(1) \quad \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \approx 1, \Delta E = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.058}{n} \quad \text{可逆}$$

$$(2) \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \neq 1, \Delta E = E_{pa} - E_{pc} \geq \frac{0.058}{n} \quad \text{准可逆}$$

(3) 只有一个氧化或还原峰，电极过程为不可逆。

仪器与试剂：1 mol/L KNO₃ , 0.5 mol/L K₃Fe(CN)₆

LK98 微机电化学分析系统

实验步骤：

1. 配制溶液：移取 5.0 ml 1 mol/L KNO₃ 于电解池中，然后加入 0.5 mL 0.5 mol/L K₃Fe(CN)₆。

将三电极连接好，选择 LK98 软件，用鼠标双击，弹出仪器操作界面。

选择实验参数，作扫描速率在 20~100 mV/s 范围内的循环伏安曲线，实验参数：E=0.6V, E=-0.20V, S=1e-5 A/V。并记录其氧化还原电流及峰电位。

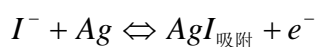
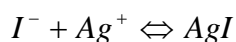
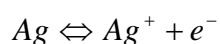
数据与处理：采用 origin 数据处理软件进行。根据规则得出正确的结论。

实验九 阴极吸附溶出伏安法测定碘盐中的碘

实验目的：

1. 掌握阴极溶出伏安法的实验原理和实验方法
2. 了解 LK98 微机电分析化学仪的使用。

实验原理



仪器与试剂：

LK98 微机电分析化学仪。三电极系统：银微电极（自制），Pt 电极和 Ag/AgCl 参比电极。

试剂：1.0 × 10⁻² mol/L KI 0.1 mol/L HAC-NaAC

实验步骤

1. 银电极表面的处理，。
2. 仪器的使用参见说明书。
3. 溶液配制：移取 5ml HAC-NaAc 缓冲溶液于电解池中，加入 5.0 mL 的去离子水。选择合适的参数，利用循环伏安技术循环扫描十余圈以活化电极。

4.选适当的参数利用线性扫描伏安技术，作碘浓度与峰电流关系的曲线。

5. 样品测试：将样品处理后利用标准曲线法进行定量

注意事项：电极的活化至关重要，实验前必须将电极处理活化才能进行实验。

实验十 气象色谱内标法分析白酒中的杂质

目的与要求

1.熟悉相对校正因子定义以及求取方法

2.掌握内标法定量公式及其应用

实验原理

气相色谱法是以气体(此气体称为载气)为流动相的柱色谱分离技术。其原理是利用被分离分析的物质(组分)在色谱柱中的气相(载气)和固定(液)相之间分配系数的差异，在两相作相对运动时，在两相间作反复多次(10³~10⁶次)的分配，使得原来的微小差别变大，从而使各组分达到分离的目的。

根据色谱图进行组分的定量时，所用定量方法主要有归一化法，内标法和外标法三种。当试样组分不能全部从色谱柱流出，或有些组分在检测器上没有信号时，就不能使用归一化法，这时可用内标法。

内标法就是把标准物和被测混合物放在一起进行分析，在同一张色谱图上出现样品和标准物的色谱峰，因此内标物必须和样品组分分开，而且内标物要尽可能靠近被测样品的峰。用相应的校正因子校准待测组分的峰值并与内标物质的峰值进行比较，按下式求得待测组分的

$$W_i = (m_s A_{i,s} / m A_s) \times 100\% \quad (1)$$

式中 $f_{s,i}$ 为组分 i 与内标物质相比的校正因子。 m 和 m_s 分别为试样和内标物的质量。

$f_{s,i}$ 定义为：样品中各组分的定量校正因子(f_i)与标准物的定量校正因子(f_s)之比，即 $f_{s,i} = f_i / f_s = m_i A_s / A_{i,m}$ (2)

仪器与试剂

仪器：上分 112A 气相色谱仪；氢火焰离子化检测器；程序升温装置，色谱柱 10% PEG-20M Φ 3mm \times 3m。

试剂：异丁醇，正丁醇，正戊醇、异戊醇和乙醇(均为分析纯)。

实验步骤

1.按操作说明书使色谱仪正常运行，并调节至如下条件：

柱温：80℃(或者程序升温 70℃-100℃ 2~5℃/分)，气化温度：150℃，氢火焰离子化检测器温度 150℃，载气：氮气 50mL·min⁻¹;氢气 50mL·min⁻¹ ;空气 500mL·min⁻¹ 。

2.标准溶液制备：在 10mL 容量瓶中，预先放入约 3/4 的 40%—60%乙醇—水溶液(根据白酒度数决定)，然后分别加入 4.0 μ L 异丁醇，正丁醇，正戊醇、异戊醇，并用乙醇—水溶液稀释至刻度，混匀。

3.加有内标物的样品的制备：预先用白酒样荡洗 10mL 容量瓶，移取 4.0 μ L 叔丁醇至容量瓶中，再用样酒稀释至刻度，摇匀。

4.注入 2.0 μ L 标准溶液至色谱仪中分离，记下各组分保留时间，再重复两次。

5.用标准物对照，确定它们在色谱图上的相应位置，标准物注入量约 0.1 μ L，并确定合适衰减值。

6.注入 2.0 μ L 样品溶液分离，方法同步骤 4、5，并重复两次。

结果计算

1.确定样品中测定组分的色谱峰位置

2.计算以正丁醇为标准的平均相对校正因子

3.计算样品中测定的各组分的含量(以三次测定的平均值)

注意事项

1.必须先通入载气，再开电源，实验结束时应先关掉电源，再关载气。

2.微量注射器移取溶液时，必须注意液面上气泡的排除，抽液时应缓慢上提针芯，若有气泡，可将注射器针尖向上，使气泡上浮推出。不要来回空抽。

3.注意气瓶温度不要超过 40℃，在 2 米以内不得有明火。使用完毕，立即关闭氢气钢瓶的气阀。

思考题

1.本实验中选叔丁醇作内标，它应符合哪些条件。

2.配制标准溶液时，把叔丁醇的浓度定为 0.04%是任意的吗?将其它各组分的浓度也定为 0.04%，其目的是什么?

3.要使白酒的分离进一步得到改进，可采取哪些方法?

附录 气相色谱仪简介

一、气相色谱仪典型流程图

相色谱仪虽然种类很多，形式也各不一样，但主要由四部分组成：

- 1.气源和流量调节系统：用于保证载气处于最佳工作状态
 - 2.分离系统：色谱进样汽化器和色谱柱
 - 3.检测系统：用于测定柱后流出组分的浓度(或质量)随时间的变化
- 其它辅助系统：包括温控系统,数据处理系统和样品收集器等

实验十一 反相高效液相色谱法分离芳烃类化合物

目的与要求

- 1.了解高效液相色谱仪的基本结构和使用方法；
- 2.了解反相高效液相色谱法的原理和应用；
- 3.掌握用保留值定性及外标法色谱定量方法。

实验原理

流动相为液体的色谱称为液相色谱。经典的液相色谱由于大多在常压下操作，应用极为有限。高效液相色谱法是在经典液相色谱的基础上，根据色谱法理论，在技术上采用高压液泵、高效色谱柱和高灵敏度的检测器发展起来的一种仪器分析方法，具有准确、快捷、方便等优点，广泛地应用于化工、医药、食品、环保、科研等各个领域。液相色谱按分离机制不同可分为：液固吸附、液液分配、离子交换及空间排阻等几种类型。本实验属液液分配色谱。液液分配色谱是根据样品各组分在不相溶的两相间分配系数的不同从而实现分离的。流动相为有机溶剂、水或有机溶剂—水等混合溶剂，固定相是由固定液(如十八烷、聚乙二醇)涂渍在惰性载体或通过化学反应键合到硅胶表面上而组成的，它与流动相互不相溶，且有一明显分界面。当样品溶于流动相后，经色谱柱在两相间进行分配，待分配达到平衡时，样品组分的分配服从于下式：

$$k = C_s / C_m = k' \cdot V_m / V_s \quad (1)$$

式中 k 是分配系数， k' 为分配比， C_s 和 C_m 分别是组分在固定相和流动相中的浓度， V_s 和 V_m 分别表示色谱柱中固定相和流动相的体积。 k 值除与组分的性质、固定相及流动相的性质有关外，还与温度、压力有关。在一定条件下， k 值的大小反映了组分分子与固定液分子间作用力的大小， k 值大，说明组分与固定相的亲合力大，即组分在柱中滞留的时间长，移动速度慢。分离顺序决定于分配系数的大小，分配系数相差越大，愈容易实现分离。

根据所选用的流动相与固定相相对极性不同，液液分配色谱又分为两类：固定

相的极性大于流动相的极性，称为正相分配色谱；固定相的极性小于流动相的极性，称为反相分配色谱。化学键合固定相反相高效液相色谱中，流动相比较简单，一般由甲醇—水、乙腈—水、乙腈—水—盐或甲醇—水—盐等体系构成，流动相的有机溶剂浓度、pH 值和盐浓度的变化，可以改善洗脱强度，提高分离效果，所以，化学键合相反相 HPLC 色谱应用非常广泛，适于分离几乎所有类型的化合物。

仪器与试剂

1.仪器：依利特 P230 高效液相色谱仪,超声波清洗器,色谱柱(C18)

微量注射器(20 μ L)

2.试剂：甲醇 A.R, 苯 A.R, 甲苯 A.R, 萘 A.R, 联苯 A.R

实验步骤

1.按附录中的 P230 高效液相色谱仪中操作启动色谱仪，色谱条件为：

色谱柱 BETASLL C18: 4.6mm \times 200cm

流动相 甲醇：水=80：20(超声半小时脱气)

进样量: 10.0 μ L

检测器 DAD230，检测波长 254nm

2.溶液配制：

(1)储备溶液配制：准确称取苯 2.000g、甲苯 2.000g、萘 2.000g、联苯 1.000g 分别置于 4 个 100mL 容量瓶中，用甲醇溶解后，定容至刻度。

(2)标准溶液配制：根据实验需要，准确吸取一定量的储备液，分别配制成苯 400 μ g \cdot mL⁻¹、甲苯 400 μ g \cdot mL⁻¹、萘 400 μ g \cdot mL⁻¹、联苯 200 μ g \cdot mL⁻¹ 标准溶液。

3.基线走稳后，分别注入苯、甲苯、萘或联苯的标准溶液 10.0 μ L，记录各物质的色谱峰。记下各组分的保留时间和峰面积。

4.注入待测样品溶液 10.0 μ L，记下各组分的保留时间和峰面积。

5.实验完毕，按要求关好仪器。

结果与讨论

1.根据保留值定性：同一物质，在同一色谱条件下，由于在色谱柱中的保留值是一定的，所以，出峰的时间也是一定的(仅适用于标准比较法)，因此可以利用保留时间进行定性。

2.根据峰面积定量：在一定条件下，被测组分的浓度与检测器给出的响应信号(如峰面积、峰高)成正比。

试样浓度= (试样峰面积 / 标准峰面积)×标准溶液浓度

注意事项

- 1.用注射器吸样时，不能有气泡。
- 2.若用缓冲溶液作流动相，实验完毕，必须先用水充分清洗，再用甲醇充分清洗，防止盐析出会磨损泵头、堵塞输液管、进样阀、污染色谱柱、检测室等。

思考题

- 1.用作高效液相色谱流动相的溶剂使用前为什么要脱气?
- 2.色谱定性和定量分析的依据是什么?
- 3.外标法色谱定量的优点及实验中应注意哪些事项?
- 4.根据分离所得的色谱图，解释不同组分之间分离差别的原因。