

# 仪器分析实验

青岛科技大学化学学院

# 目录

第一章 色谱实验	1
实验一 气路系统的连接、检漏、载气流速的测量与校正	1
实验二 醋酸甲酯、环己烷、甲醇等混合样品的色谱测定	4
实验三 程序升温法测定工业二环己胺中微量杂质	7
实验四 高效液相色谱法测定有机化合物的含量	9
实验五 反相液相色谱法测定硝基酚类物质	12
实验六 * 离子色谱实验	13
第二章 光谱实验	14
实验六 芳香族化合物的紫外吸收光谱及溶剂效应	14
实验七 紫外差值光谱法测定废水中的微量酚	18
实验八 红外吸收光谱的测定及结构分析	20
实验九 火焰原子吸收光谱测定金属材料中的铜——工作曲线法	23
实验十 自来水钾钠钙镁元素定性定量分析——标准增量法	25
实验十一 石墨炉原子吸收法测定自来水及地表水铅含量	27
实验十二 原子发射光谱法—摄谱	30
实验十三* 分子荧光光谱法测定铝	32
第三章 电化学实验	33
实验十四* 电导法测定水的纯度	33
实验十五* 氟离子选择电极测定水中的微量氟	35
实验十六 库仑滴定法测定微量砷	37
实验十七 示波极谱测定铅	39
实验十八 电位溶出测定铅	41
第四章 核磁共振波谱实验	43
实验十九 核磁共振波谱仪的工作原理及结构简介	43
实验二十 核磁共振氢谱实验	52
实验二十一 核磁共振碳谱实验	61
实验二十一* 核磁共振高级功能谱(2D DEPT)实验	64
第五章 元素分析实验	65
实验二十二 元素分析法测定样品中的 C、H、N、S 含量	65
实验二十三 元素分析法测定样品中的 O 含量	68
第六章 电子显微镜实验	71
实验二十四* 透射电子显微镜的构造及衬度成像原理	71
实验二十五* 扫描电镜的成像原理和简单样品的制备技术	71
实验二十六 无机非金属材料、高分子材料、金属材料的制样技术及样品分析	71

# 第一章 色谱实验

## 实验一 气路系统的连接、检漏、载气流速的测量与校正

### [目的要求]

- 1、了解气相色谱仪的结构，熟悉各单元组件的功能
- 2、熟悉气路系统，掌握检验方法。
- 3、掌握载气流速的测量和校正方法。

### [基本原理]

#### 1、气路系统

气路系统是气相色谱仪中极为重要的部件。气路系统主要指载气连续运行的密闭管路，包括连接管线、调节测量气流的各个部件以及汽化室、色谱柱、检测器等。使用氢焰检测器时，还需引入辅助气体，如氢气、空气等。它们流经的管路也属于气路系统。

由高压钢瓶供给的载气，先经减压表使气体压力降至适当值，再经过净化管进入色谱仪。色谱仪上的稳压阀、压力表、调节阀、流量计等部件是用来调节、控制、测量载气的压力和流速的。氢气、空气气路系统也分别装有相应的调节、控制、测量部件。

气路系统必须保持清洁、密闭，各调节、控制部件的性能必须正常可靠。

#### 2、载气流速

载气流速是影响色谱分离的重要操作之一，必须经常测定。色谱仪上的转子流量计，用以测量气体体积流速，但转子高度与流速并非简单的线性关系，且与介质有关。故需用皂膜流量计加以校正。

##### (1) 视体积流速 ( $F'_{CO}$ )

用皂膜流量计在柱后直接测得的体积叫视体积流速。它不仅包括了载气流速，且包括了当时条件下的饱和蒸汽流速。

##### (2) 实际体积流速 ( $F_{CO}$ )

$$F_{CO} = F'_{CO} \frac{P_0 - P_w}{P_c}$$

$P_0$ : 大气压, mmHg;  $P_w$ : 室温下的饱和水蒸气压, mmHg

##### (3) 校正体积流速 ( $F_c$ )

由于气体体积随温度变化，而柱温又不同于室温，故需作温度校正。

$$F_c = F_{CO} \frac{T_c}{T_a} \quad T_c: \text{柱温, K}; T_a: \text{室温, K}$$

##### (4) 平均体积流速 ( $\bar{F}_c$ )

气体体积与压力有关。但色谱柱内压力不均，存在压力梯度，需进行压力校正。

$$\bar{F}_c = F_c \frac{3(P_i/P_o)^2 - 1}{2(P_i/P_o)^3 - 1}$$

Pi: 柱入口处载气压力; Po: 柱出口处载气压力, 计算时 Pi、Po 单位要相同

### [实验步骤]

气相色谱常以高压钢瓶气为气源, 使用钢瓶必须安装减压表。

#### 1、正确选择减压表。

减压表接口螺母与气瓶嘴的螺纹必须匹配。减压表上有两个弹簧压力表, 示值大的指示钢瓶内的气体压力, 小的指示输出压力。开启钢瓶时, 压力表指示瓶内压力, 用肥皂水检查接口处是否漏气。

#### 2、准备净化管

(1) 清洗净化管: 先用 10%NaOH 溶液浸泡半小时, 用水冲洗烘干。

(2) 活化清洗剂: 硅胶—120℃烘至蓝色; 活性炭—300℃烘 2 小时; 分子筛—550℃3 小时。不得超过 600℃

(3) 填装净化管: 三种等量净化剂依次装入净化管, 之间隔以玻璃棉。标明气体出入口, 出口处塞一玻璃棉。硅胶装在出口处。

3、管道的连接: 用一段管子将净化管连接到减压表出口, 净化管的另一端接一可达色谱仪的管子。开启气源, 用气体冲洗一下, 遂关气源, 将管道接到仪器口。

4、检漏: 保证整个气路系统的严密性十分重要, 须认真检查, 易漏气的地方为各接头接口处。

#### 检漏方法

(1) 开启气源, 导入载气、调节减压表为  $2.5 \text{ kg/cm}^2$ , 先关闭仪器上的进气稳压阀。用小毛笔蘸肥皂水检查从气源到接口处的全部接口。

(2) 将色谱柱接到热导检测器上, 开启进气减压阀, 并调节仪器上压力表:  $2 \text{ kg/cm}$ 。调转子流量计流速最大, 堵住主机外侧的排气口, 如转子流量计的浮子能落到底, 则不漏气; 反之, 则需用肥皂水检查仪器内部各接口。

(3) 氢气, 空气的检查同前。

(4) 漏气现象的消除: 上紧丝扣接口, 如无效, 卸开丝扣, 检查垫子是否平整, 不能用时需更换。

#### 5、载气流速的测定及校正

(1) 将柱出口与热导检测器相连, 在皂膜流量计内装入适量皂液。使液面恰好处于支管口的中线处, 用胶管将其与载气相连。

(2) 开启载气, 调节载气压力至需要值, 调节转子高度。一分钟后轻捏胶头, 使皂液上升封住支管即会产生一个皂膜。

(3) 用秒表记下皂膜通过一定体积所需的时间, 换算成以  $\text{mL/min}$  为单位的载气流速。

(4) 用上述方法, 依次测定转子流量计高度为 0、5、10、15、20、25、30 格时的体积流速, 然后测定另一气路的流速。

(5) 再分别测量以氢气为载气的气路的流速。

(6) 以转子流量计上转子的高度为横坐标，以视体积流速为纵坐标，绘制转子流量计的校正曲线，同时记录载气种类、柱温、室温、气压等参数。

(7) 根据视体积流速，按下式可计算出实际体积流速

$$F_{co} = F'_{co} \cdot \frac{P_c - P_w}{P_o}$$

(8) 据下式求出在柱温条件下载气在柱中的校正体积流速

$$F_c = F_{co} \cdot \frac{T_c}{T_a}$$

**[注意事项]**

- 1、氢气减压表只许安装在可燃性气体钢瓶上
- 2、氧气减压表安装在非可燃性气体钢瓶上
- 3、安装减压表时，所有工具及接头，一律禁油
- 4、开启钢瓶时，瓶口不准对向人和仪器
- 5、净化管垂直安装，上口进气下口出气
- 6、凡涂过皂液的地方用滤纸擦干。

**[附表]** 不同温度时水的饱和蒸汽压

温度/°C	P <sub>w</sub> /mmHg	温度/°C	P <sub>w</sub> /mmHg	温度/°C	P <sub>w</sub> /mmHg
10	9.12	20	17.5	30	31.8
11	9.84	21	18.7	31	33.7
12	10.5	22	19.8	32	35.7
13	11.2	23	21.1	33	37.7
14	12.0	24	22.4	34	39.9
15	12.8	25	23.8	35	42.2
16	13.6	26	25.2	36	44.6
17	14.5	27	26.7	37	47.1
18	15.5	28	28.3	38	49.7
19	16.5	29	30.0	39	52.4

**[思考题]**

- 1、气相色谱仪是有哪几部分组成的？各起什么作用？
- 2、如何检验色谱系统的密闭性？

## 实验二 醋酸甲酯、环己烷、甲醇等混合样品的色谱测定

### [目的要求]

- 1、进一步掌握色谱定量分析的原理
- 2、了解校正因子的含义，用途和测定方法
- 3、学会面积归一化定量方法

### [基本原理]

色谱定量分析的依据是，在一定条件下，被测物质的重量  $w$  与检测器的响应值成正比，即： $W_i = F_i A_i$

$$\text{或： } W_i = F_{ih} h_i$$

$A_i$ ：被测组分的峰面积； $h_i$ ：被测组分的峰高； $F_i$ ：比例常数（以峰面积表示时）

$F_{ih}$ ：比例常数（以峰高表示时）

所以定量时需要：

- (1) 准确测量响应信号  $A$  或  $h$ 。

$A$  或  $h$  是最基本的定量数据， $h$  可以直接测得， $A$  和其他参数计算求得。

如： $A = 1.065hW_{1/2}$

- (2) 准确求得校正因子  $F$

响应值除正比于组分含量外，与样品的性质也有关，即在相同的条件下，数量相等的不同物质产生的信号的大小可能不同。因此，在进行定量分析时需加以校正。

由前述可知： $F = \frac{W}{A}$ ——即单位峰面积所代表的样品重量，由于受操作条件影响较大，

$F$  的测定较困难。所以在实际操作中都采用相对校正因子  $f'$ 。 $f'$  为组分  $i$  和标准物质  $s$  的绝对校正因子之比：

$$f'_i = \frac{f_i}{f_s} = \frac{w_i}{w_s} \cdot \frac{A_s}{A_i}$$

$W_i$ 、 $W_s$  分别为待测物和标准物之重量； $A_s$ 、 $A_i$  分别为待测物和标准物之峰面积。

$f'$  与检测器类型有关，而与检测器结构特性及操作条件无关。

因物质的量可以用重量或摩尔表示，故：

$$f'_w = \frac{w_i}{w_s} \cdot \frac{A_s}{A_i} \quad (\text{相对重量校正因子})$$

$$f'_m = \frac{W_i / M_i}{W_s / M_s} \cdot \frac{A_s}{A_i} = f'_w \cdot \frac{W_s}{M_i} \quad (\text{相对摩尔校正因子})$$

其中  $M_i$ 、 $M_s$ ——分别为待测物和标准物的分子量

$f'$ 、 $f$  可以从文献查得，亦可直接测量。准确称量一定重量的待测物质和标准物质，混匀后

进样，分别测得峰面积，即可求其校正因子。

### (3) 选择合适的定量方法

常用的定量方法有好多种，本实验采用归一法。

归一法就是分别求出样品中所有组分的峰面积和校正因子，然后依次求各组分的百分含量。

$$Wi\% = \frac{Ai \cdot fi}{\sum Af'} \times 100$$

归一法优点：简洁；进样量无需准确；条件变化时对结果影响不大。

缺点：混合物中所有组分必须全出峰；必须测出所有峰面积。

### [仪器试剂]

气相色谱仪（附 TCD、FID）；微量注射器：1  $\mu$ L、5  $\mu$ L；

三组分混合样：甲醇，醋酸甲酯，环己烷

### [色谱条件]

色谱柱：GDX-102(60—80 目)。

温度：T<sub>c</sub>——100-120 $^{\circ}$ C；T<sub>D</sub>——150 $^{\circ}$ C；T<sub>i</sub>——150 $^{\circ}$ C

载气：H<sub>2</sub> 45 mL/min；N<sub>2</sub> 50 mL/min；空气 400 mL/min

纸速：5 cm/min；衰减：自选

### [实验步骤]

按上述条件开机调试，待仪器稳定后依次进行。

#### 1、定性分析

(1) 调记录纸速为 5 cm/min，用 1  $\mu$ L 注射器进分别进甲醇，醋酸甲酯，环己烷 0.1  $\mu$ L，记录色谱图，准确测量各峰的保留时间（t<sub>R</sub>）。

(2) 在相同条件下进 0.1  $\mu$ L—0.2  $\mu$ L 三组分混合样记录色谱图，准确测量各峰的保留时间（t<sub>R</sub>）。

#### 2、测量校正因子

于分析天平上准确称取三标准试样与同一小瓶中混匀，在设定的条件下进样 0.1  $\mu$ L—0.2  $\mu$ L，记录峰面积。

#### 3、定量分析

进 0.1  $\mu$ L—0.2  $\mu$ L 未知混合样。记录色谱图，测量峰面积。

#### 4、关机。

### [数据处理]

1、根据保留时间确定各峰归属。

2、根据所称标样重量和各峰面积，计算相对校正因子（以甲醇为标准物）。

3、根据未知样品中峰面积，用归一化法计算待测样品中各组分的百分含量

### [思考题]

1、归一化法使用的条件是什么？

2、如何求校正因子？在什么条件下可以不考虑校正因子？

## 实验三 程序升温法测定工业二环己胺中微量杂质

### [目的要求]

- 1、了解程序升温色谱法的特点及应用
- 2、初步掌握程序升温色谱法操作技术

### [基本原理]

对于宽沸程多组分化合物采用程序升温色谱法，柱温按预定的加热速度，随时间呈线性或非线性增加，则混合物中所有组分将在其最佳柱温下流出色谱柱。当采用足够低的初始温度，低沸点组分就能得到更好分离，随着柱温的升高，每一个较高沸点的组分就被升高的柱温“推出色谱柱”，高分子沸点也能加快流出，从而得到良好的尖峰。因此，程序升温色谱法主要是通过选择适当温度，而获得良好的分离和理想的峰型，同时缩短了分离时间。

一般来说，样品沸点范围大于 80—100℃就需要用程序升温色谱法。程序升温方式——所谓“程序”即柱温增加的方式，大都按柱温随时间的变化来分类。

- 1、线性升温：柱温（T）随时间（t）成正比例的增加。

$$T=T_0+r t$$

$T_0$ : 起始温度， $r$ : 升温速度（℃/min）

- 2、非线性升温

（1）线性—恒温加热：首先线性升温至固定液最高使用温度，然后恒温到把最后几个高沸点组分冲洗出来。适于高沸点的分离。

（2）恒温—线性加热：先恒温分离低沸点组分，再线性升温到分离完成。

（3）恒温—线性—恒温加热：先恒温分离低沸点组分，中间线性升温至高温，再恒温至高沸点组分冲洗出来。适用于沸点范围很宽的样品。

（4）多种速度升温：开始以  $r_1$  速度升温然后再以  $r_2$ 、 $r_3$  速度升温

本实验用恒温—线性—恒温加热方式，分离分析工业二环己胺样品。

目前，程序升温色谱系统，大多采用双柱双气路，以补偿因固定液在升温过程中流失而引起的基线漂移，增加柱子的稳定性。

在双柱系统中，一般分析柱和参考柱有同样固定相，也可装两种性质不同的固定相，以分析不同类型的样品，扩大应用面。但要注意，两种固定液的热稳定性要相同，即最高使用温度要相同或接近，否则无法补偿固定液的流失，使稳定性变坏。

### [色谱条件]

仪器：岛津 GC—9A 型气相色谱仪。

色谱柱：2%PEG20M+2%KOH

担体：Chromosorb(酸洗、硅化烷、60—80 目)

温度： $T_c$ ：130℃保持 3 min，升温速度为 3℃/min，终温 180℃保持 20 min； $T_i$ ：200℃； $T_D$ ：200℃

检测器：氢焰离子化（FID）

载气：N<sub>2</sub> 流速：30 mL/min；燃气：H<sub>2</sub> 流速 40 mL/min；助燃气：空气流速 500 mL/min

输出衰减：自选；纸速：5 cm/min；样品：0.1—0.2 μL

#### [实验步骤]

1、按上述色谱条件启动仪器，一次升温使检测器和气化室温度达到规定之后，按以上条件设定程序升温。

2、完成程序设定且基线稳定后，用微量注射器注入 0.2 μL 二环己胺。同时按 start 按钮，程序升温即自动进行，记录色谱图。若需要重复前次程升过程，可将设定值复位后重复进行。

3、定性：在相同程升条件下，注入标准样品以鉴别各流出峰。

4、定量：可采用归一化法或外标法定量。

#### [注意事项]

1、升温方法据仪器型号不同而有所不同，严格按说明操作。

2、在升温过程中，柱前压力随温度增加而增加，流量计转子下降，这是正常现象，但必须保证各次程序变化保持一致。

3、在程序升温时，要尽量采用较低的汽化温度，以免进样器硅胶垫低沸点成分流失造成基线不稳，出现怪峰，硅胶垫最好老化处理。将其浸入乙醇中一天，用清水洗净后，在 200 °C 老化两小时。

#### [思考题]

1、在什么情况下考虑使用程序升温？

2、程序升温操作中柱温如何选择？

## 实验四 高效液相色谱法测定有机化合物的含量

### [目的要求]

- 1、了解仪器各部分的构造及功能。
- 2、掌握样品、流动相的处理，仪器维护等基本知识。
- 3、学会简单样品的分析操作过程。

### [基本原理]

高效液相色谱仪液体作为流动相，并采用颗粒极细的高效固定相的主色谱分离技术，在基本理论方面与气相色谱没有显著不同，它们之间的重大差别在于作为流动相的液体与气体之间的性质差别。与气相色谱相比，高效液相色谱对样品的适用性强，不受分析对象挥发性和热稳定性的限制，可以弥补气相色谱法的不足。

液相色谱根据固定相的性质可分为吸附色谱、键合相色谱、离子交换色谱和大小排阻色谱。其中反相键合相色谱应用最广，键合相色谱法是将类似于气相色谱中固定液的液体通过化学反应键合到硅胶表面，从而形成固定相。若采用极性键合相、非极性流动相，则称为正相色谱；采用非极性键合相，极性流动相，则称为反相色谱。这种分离的保留值大小，主要决定于组分分子与键合固定液分子间作用力的大小。

反相键合相色谱采用醇-水或腈-水体系作为流动相，纯水廉价易得，紫外吸收小，在纯水中添加各种物质可改变流动相选择性。使用最广泛的反相键合相是十八烷基键合相，即让十八烷基（ $C_{18}H_{37}$ —）键合到硅胶表面，这也就是我们通常所说的碳十八柱。

### [仪器试剂]

高效液相色谱仪（包括储液器、高压泵、自动进样器、色谱柱、柱温箱、检测器、工作站）、过滤装置

待测样品（浓度约 100 ppm）、甲醇、二次水

### [实验步骤]

#### 1、仪器使用前的准备工作

##### （1）样品与流动相的处理

配好的溶液需要用  $0.45\ \mu\text{m}$  的一次性过滤膜过滤。纯有机相或含一定比例有机相的就要用有机系的滤膜，水相或缓冲盐的就要用水系滤膜。

水、甲醇等过滤后即可使用；水放置一天以上需重新过滤或换新鲜的水。含稳定剂的流动相需经过特殊处理，或使用色谱纯的流动相。

##### （2）更换泵头里清洗瓶中的清洗液

流动相不同，清洗液也不同，如果流动相为甲醇-水体系，可以用 50%的甲醇；如果流动相含有电解质，通常用 95%去离子水甚至高纯水。

如果仪器经常使用建议每周更换两次，如果仪器很少使用则每次使用前必须更换。

##### （3）更换托盘里洗针瓶中的洗液

洗液一般为：50%的甲醇。

## 2、排除泵内气泡

开关排气阀时泵一定要关掉。具体操作如下：

(1) 在泵关闭的情况下，打开排气阀。

(2) 选择要排气泡的通道，打开泵。

(3) 按下泵前面板右下方的“Purge”键，仪器将以 6.0 mL/min 的速度自动快速清洗泵内残留的气泡，5 分钟将自动停止。若想想手动停止，则再按再按“Purge”键，将停止清洗。

(4) 换其他通道，排气泡。

注意：使用快速清洗阀时，只能一个一个通道的排气泡，不得将几个通道同时按比例排气泡，比例阀的快速切换易导致损坏。

(5) 流路中没有气泡后，将泵关掉，再关排气阀。

注意：排气阀不能拧的过紧，也不能拧的过松，拧得过松流动相容易从清洗阀部位流进泵头中引起报警。

## 3、设置柱温箱的温度

按住柱温箱上的“+”或“-”键，直到数字开始闪烁时设定温度。

## 4、系统的准备

(1) 分析样品前先用甲醇或乙腈冲洗流路约 20 分钟，平衡活化色谱柱，并赶走管路中的杂质和水分。

(2) 若流动相为有机相与水相的混合物，则第 1 步完成后，按照分析样品的需要调节比例阀的比例后冲洗流路约 20 分钟后，待基线走平后即可进样。

(3) 若流相中含有缓冲盐溶液、有机/无机酸或其它电解质，则第 1 步完成后用 95%的去离子水冲洗流路约 20 分钟后，再按照分析样品的需要调节比例阀的比例后冲洗流路约 20 分钟后，待基线走平后即可进样。

## 5、洗针

做样之前，按自动进样器面板上的“wash”键，洗针并排掉针中残留的气泡。若针中气泡仍未清除，则再次按“wash”键直至的气泡清除为止。

## 6、进样

(1) 程序文件的建立

泵的流速、各通道的比例；自动进样器的进样体积；柱温箱的温度；检测器的波长、测每个样品需要的时间等等，都得在程序文件里指定。

(2) 方法文件的建立

进样后，软件会自动采集到色谱图，需要一个方法文件对这些谱图进行处理。如积分、定性、定量等等。

(3) 样品序列的建立

标样有多少个、样品有多少个，分别要进多少体积等等，都得在序列文件里指定。

(4) 进样

## (5) 数据处理与报告打印

### [注意事项]

#### 1、泵

(1) 放置了一天或以上的水相或含水相的流动相如需再用，需用微孔滤膜重新过滤。

(2) 流动相禁止使用氯仿、三氯(代)苯、亚甲基氯、四氢呋喃、甲苯等；慎重使用四氯化碳、乙醚、异丙醚、酮、甲基环己胺等，以免造成对柱塞密封圈的腐蚀。

#### 2、柱温箱

柱温箱一旦发生报警，一定要及时找到原因。若实验室湿度太高，则需采取相应的除湿措施。若柱温箱中发生漏液现象，则需及时拧紧色谱柱并擦干漏液，长时间的漏液极易损坏柱温箱中的传感器。

#### 3、检测器

(1) 检测器的紫外或可见灯在长期打开的情况下，一定要保证有溶液流经检测池。若不需要做样，可设置一个较低的流速(如 0.05mL/min)或关闭灯的电源。

(2) 检测器的灯一般是在流通池有溶液连续流动几分钟后才开的。如果流动池中有气泡，则会提示漂移过大无法通过自检和校正。

(3) 检测器的氘灯或钨灯不要经常开关，每开关一次灯的寿命约损失 30 小时。若仪器经常使用，可几天开关灯一次。

#### 4、整个系统

(1) 缓冲溶液的浓度不能高于 0.5 mol/L，pH 范围 2~12，Cl<sup>-</sup>的浓度要小于 0.1 mol/L(防止腐蚀流路)。

(2) 仪器长时间不用，每个泵通道和整个流路一定要用甲醇冲洗后保存，以免结晶或造成污染。(3) 待测样品或标样在流动相中一定要易溶，否则进样后会结晶造成定量不准确或堵塞色谱柱。

#### 5、软件

采集紫外信号时，若分析物质的最大波长已知，则尽量减少采集的通道个数，以免占用电脑的空间，特别是 PDA-100 检测器。

### [思考题]

1、液相色谱仪是有哪几部分组成的？各起什么作用？

2、流动相的选择有哪些依据？

3、柱压不稳定的原因是什么？

## 实验五 反相液相色谱法测定硝基酚类物质

### [目的要求]

- 1、了解反相离子对色谱法分离离子型化合物的基本原理及操作条件。
- 2、掌握内标法色谱定量分析方法。

### [基本原理]

反相离子对色谱是用疏水的固定相和含有低浓度反离子的极性缓冲液作流动相进行色谱分离的一种方法。它可以用于离子型或可解离化合物的分离,有代替离子交换色谱的趋势,成为液相色谱的一个很有生气的组成部分。最容易被接受的机制是认为解离的溶质与流动相中的反粒子形成疏水性离子对,然后按反相色谱的规律进行分离。反离子的大小及浓度、有机改良剂的浓度和 pH 值均是控制分离的重要因素。

硝基酚类是可解离的有机酸,分离时采用四丁基铵离子作为反离子,在弱碱性条件下,硝基酚类按  $pK_a$  值减小的顺序流出。

内标法是广泛使用的色谱定量方法。在进行色谱定量之前,要选择合适的内标物,并准确测定校对因子。硝基酚类的测定采用 2,4—二氯苯酚做内标物。测定校对因子  $f_i$  时,将一定量组分  $i$  的标准品,与一定量的内标物混合,进行色谱分离,测得的峰面积分别为  $A_i$  和  $A_s$ ,  $W$  代表重量。

$$f_i = \frac{A_s}{A_i} \cdot \frac{W_i}{W_s}$$

进行定量分析时,将需一定量的内标物  $S$  加入欲测的样品中,进行色谱分离,测得的峰面积分别为  $A_i'$  和  $A_s'$ , 则:

$$W_i' = f_i \cdot \frac{A_i'}{A_s'} \cdot W_s'$$

$W_i'$ 、 $W_s'$  分别为欲测的样品中组分  $i$  的量和内标物  $S$  的量

### [实验条件]:

固定相: YWG— $C_{18}$ ; 流动相: 甲醇/水 55:45, 含 20 mmol/L 四丁基溴化铵, 并用  $KH_2PO_4/K_2HPO_4$  调整 pH 值在 7.5—8.5 之间。流量: 1 mL/min; 检测: 紫外—254 nm, 0.02 AUFS; 温度: 室温; 纸速: 5 mm/min

标准测试: 对硝基苯酚; 2,4—二硝基苯酚; 2,5—二硝基苯酚; 2,6—二硝基苯酚; 2,4,6 三硝基苯酚; 内标物: 2,4—二氯苯酚

### [操作步骤]

#### 1、标准品溶液及内标物溶液的配制

(1) 准确称取邻硝基苯酚 10 mg, 对硝基苯酚 16 mg, 2,4—二硝基苯酚 10 mg, 2,5—二硝基苯酚 6 mg, 2,6—二硝基苯酚 10 mg, 2,4,6 三硝基苯酚 20 mg。溶解于 50 mL 甲醇, 转入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度摇匀。

(2) 准确称取 2,4—二氯苯酚 0.3 克, 配成 100 mL 甲醇/水溶液。

#### 2、测定校对因子 $F_i$

将 1 mL 内标物溶液与 1 mL 标物溶液混合。待仪器稳定后，注入 10  $\mu\text{L}$  混合液，记录色谱图 1

### 3、样品的测定

将欲分析的样品与内标物溶液混合。注入 10  $\mu\text{L}$ ，记录色谱图 2。根据保留数值，确定试样中含有哪些成分。

#### [数据处理]

- 1、测量色谱图 1 和图 2 中各峰的面积。
- 2、根据色谱图 1 的数据，计算各组分的相对校正因子。
- 3、根据色谱图 2 的数据，计算试样中各组分的含量，g/mL

#### [思考题]

- 1、什么是反相液相色谱？
- 2、内标法的原理是什么？在什么情况下使用内标法？

## 实验六 \* 离子色谱实验

## 第二章 光谱实验

### 实验六 芳香族化合物的紫外吸收光谱及溶剂效应

#### [ 实验目的]

1. 了解紫外可见光光度计的结构、用途及使用方法。
2. 了解紫外吸收光谱在有机化合物结构鉴定中的作用及原理。
3. 了解溶剂对吸收光谱的影响及原理。

#### [ 实验原理]

作为有机化合物结构解析四大光谱之一，紫外吸收光谱具有方法简单、仪器普及率高、操作简便，紫外吸收光谱吸收强度大检出灵敏度高，可进行定性、定量分析的特点。尽管紫外光谱谱带数目少、无精细结构、特征性差，只能反映分子中发色团和助色团及其附近的结构特征，无法反映整个分子特性，单靠紫外光谱数据去推断未知物的结构很困难，但是紫外光谱对于判断有机物中发色团和助色团种类、位置、数目以及区别饱和与不饱和化合物，测定分子中共轭程度进而确定未知物的结构骨架等方面有独到之处。因此紫外吸收光谱是配合红外、质谱、核磁进行有机物定性鉴定和结构分析的重要手段。

利用有机光谱定性的依据是化合物的吸收光谱特征，主要步骤是绘制纯样品的吸收光谱曲线，由光谱特征依据一般规律作出判断；用对比法比较未知物和已知纯化合物的吸收光谱，或将未知物吸收光谱与标准谱图对比，当浓度和溶剂相同时，若两者谱图相同（曲线形状、吸收峰数目、 $\lambda_{\max}$  及  $\epsilon_{\max}$  等），说明两者是同一化合物。为进一步确证可换溶剂进行比较测定。常用的光谱图集是 Sadtler 谱图，它收集了 46000 多种化合物的紫外吸收光谱图，并附有五种索引，使用方便。最后要用其他化学、物理或物理化学等方法进行对照验证才能作出正确的结论。

有机物的紫外吸收光谱谱图解析：

1. 如果化合物在 200-400nm 内无吸收带，可推断未知物可能是饱和直链烃、脂环烃或只含一个双键的烯烃。
2. 如果化合物只在 270-350nm 内有弱吸收带 ( $\epsilon = 10-100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 这是 R 带吸收的特征，则可推断未知物可能是一个简单的、非共轭的含有杂原子的双键化合物，如：羰基、硝基等，此谱带是  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的吸收带。
3. 如果化合物在 210-250nm 内有强吸收带 ( $\epsilon \geq 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 这是 K 带吸收的特征，则可推断未知物可能是含有共轭双键的化合物。如果在 260-300nm 内有强吸收带，则表明该化合物中含有三个或三个以上共轭双键。如果吸收带进入可见区，则该化合物可能是含有长共轭发色基团或是稠环化合物。
4. 如果化合物在 250-300nm 内有中强吸收带 ( $\epsilon = 10^3-10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 这是苯环 B 吸收带的特征，则可推断未知物往往含有苯环。

芳香族化合物都具有环状的共轭体系，其紫外吸收光谱特征是具有  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的三

个特征吸收带，例如：苯在 184nm ( $\epsilon = 47000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )，在真空紫外区。在 204nm ( $\epsilon = 7900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 有中强吸收带，在末端吸收范围。在 254nm ( $\epsilon = 204 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 有弱吸收带。当苯环上有取代基时能影响苯原有的三个吸收带，使 B 带简单化，向长波移动同时吸收强度增大。

溶剂的极性对溶质吸收峰的波长、强度和形状都有影响，当溶剂极性增大时  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的吸收带红移，而  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的吸收带蓝移。有些基团的紫外吸收光谱和溶液的 pH 关系很大，如苯酚在酸性与中性条件下的吸收光谱和碱性时不同。

溶剂的极性还影响吸收光谱的精细结构，当物质处于蒸气状态时，图谱的吸收峰上因振动吸收而表现出锯齿状精细结构。当溶剂从非极性变到极性时，精细结构逐渐消失，谱图趋于平滑。

## [ 实验内容 ]

### 1. 苯及其衍生物的吸收光谱

在 8 个 5 ml 具塞比色管中分别加入 0.5 ml 苯、甲苯、苯酚、苯胺、硝基苯、苯甲醛、苯甲酸、萘的环己烷溶液，用环己烷稀释至刻度，摇匀。用 1 cm 石英吸收池，以环己烷作参比溶液，在紫外区进行波长扫描，得 8 种物质的紫外吸收光谱。观察比较苯及其衍生物的吸收光谱，讨论取代基对苯原有的吸收带的影响。

### 2. 溶剂极性对紫外吸收光谱

#### (1) 溶剂极性对 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的影响

在 3 个 5 ml 具塞比色管中分别加入 0.02 ml 丁酮，各用环己烷、乙醇、水稀释至刻度，摇匀。用 1 cm 石英吸收池，分别以各溶剂作参比溶液，在紫外区进行波长扫描，得丁酮在 3 种不同极性溶剂中的紫外吸收光谱。观察比较不同极性溶剂对  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁的影响。讨论原因。

#### (2) 溶剂极性对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的影响

在 3 个 5 ml 具塞比色管中分别加入 0.2 ml 以异亚丙基丙酮，各用环己烷、乙醇、水稀释至刻度，摇匀。用 1 cm 石英吸收池，分别以各溶剂作参比溶液，在紫外区进行波长扫描，得异亚丙基丙酮在 3 种不同极性溶剂中的紫外吸收光谱。观察比较不同极性溶剂对  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的影响。讨论原因。

#### (3) 溶剂极性对 $\beta$ -羰基化合物酮式和烯醇式互变异构体的影响：

在 3 个 5 ml 具塞比色管中分别加入 0.5 ml 乙酰乙酸乙酯，各用正己烷、乙醇、水稀释至刻度，摇匀。用 1 cm 石英吸收池，分别以各溶剂作参比溶液，在紫外区进行波长扫描，得乙酰乙酸乙酯在 3 种不同极性溶剂中的紫外吸收光谱。观察比较不同极性溶剂中乙酰乙酸乙酯的烯醇式产生 K 带吸收 ( $\lambda_{\text{max}} = 243 \text{ nm}$ ) 的  $\epsilon$  值大小。讨论原因。

#### (4) 溶剂对吸收光谱精细结构的影响

用滴管取 2 滴苯加入 1 cm 石英吸收池中，加盖，放置 2-3min 后置于样品光路中，

以空石英吸收池作参比，在紫外区进行波长扫描，得苯蒸气的吸收光谱。

在 2 个 10 ml 具塞比色管中分别加入 0.01 ml 苯，各用环己烷、乙醇稀释至刻度，摇匀。用 1 cm 石英吸收池，分别以各溶剂作参比溶液，在紫外区进行波长扫描，得苯在 2 种不同极性溶剂中的紫外吸收光谱。观察比较以上 3 种吸收光谱，讨论溶剂对吸收光谱精细结构的影响，说明原因。

#### (5) 溶液的酸碱性对苯酚吸收光谱的影响

在 2 个 5 ml 具塞比色管中分别加入 0.5 ml 苯酚水溶液，各用 0.1 mol · L<sup>-1</sup> HCl 和 NaOH 溶液稀释至刻度，摇匀。用 1 cm 石英吸收池，以水作参比，在紫外区进行波长扫描，得苯酚在 2 种酸度不同的溶液中的吸收光谱。观察比较以上 2 种吸收光谱，讨论原因。

### [ 仪器与试剂 ]

仪器：WFZ-26A 紫外可见光光度计（天津拓普） 1 cm 石英吸收池

5 ml 10 ml 具塞比色管 1ml 刻度移液管

试剂：苯、环己烷、正己烷、乙醇、丁酮、氯仿。

溶液：HCl (0.1 mol · L<sup>-1</sup>)、NaOH (0.1 mol · L<sup>-1</sup>)、苯:环己烷 (1:250)、甲苯:环己烷 (1:250)、苯酚:环己烷 (0.25 g · L<sup>-1</sup>)、苯胺:环己烷 (1:250)、硝基苯:环己烷 (1:250)、苯甲醛:环己烷 (1:250)、苯甲酸:环己烷 (0.8 g · L<sup>-1</sup>)、萘:环己烷 (0.3 g · L<sup>-1</sup>) 苯酚:水 (0.4 g · L<sup>-1</sup>) 乙酰乙酸乙酯分别用正己烷、乙醇、水配成浓度为 0.5 g · L<sup>-1</sup> 的溶液。异亚丙基丙酮分别用正己烷、乙醇、水配成浓度为 0.4 g · L<sup>-1</sup> 的溶液。

### 五 [ 思考与讨论 ]

1. 讨论取代基对苯原有的吸收带的影响。
2. 为什么当溶剂极性增大时  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的吸收带红移，而  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的吸收带蓝移？
3. 为什么溶剂的极性会影响吸收光谱的精细结构？
4. 为什么苯酚在酸性与中性条件下的吸收光谱和碱性时不同？

### 附录：**WFZ—26A 紫外可见分光光度计操作规程**

1. 接通计算机电源，在 WINDOW98 桌面上，双击 wfz-26 图标，运行 WFZ—26A 紫外可见分光光度计操作软件，按开机提示界面的要求，开启紫外主机电源。
2. 在计算机屏幕上，点击开机提示界面上的“确定”，紫外主机进行系统初始化，各项目检测正确后进入紫外可见分光光度计的操作软件主画面。
3. 在进行光谱测量前，应先进行“参数设置”，设置内容包括：测量模式、工作电源、扫描速度、波长范围、测量范围、光谱带宽。
4. 在参比和样品室中放入空白试液进行“基线扫描”。
5. 在参比和样品室中分别放入空白和样品比色皿，进行光谱扫描。

6. 关闭紫外仪器时，应选择文件菜单中“退出系统”，当计算机屏幕出现关机提示时，点击“确定”，关闭紫外主机电源。

## 实验七 紫外差值光谱法测定废水中的微量酚

### 一、实验目的

1. 了解紫外可见分光光度计的使用方法。
2. 掌握紫外差值光谱法测定微量酚的基本原理。

### 二、实验原理

苯酚在紫外区有两个吸收峰，在中性溶液中 $\lambda_{\max}$ 为 210nm 和 270nm，在碱性溶液中，由于形成酚盐，而使该吸收峰红移至 235nm 和 288nm。所谓差值光谱就是指这两种吸收光谱相减而得到的光谱曲线。实验中只要把苯酚的碱性溶液放在样品光路上，把中性溶液放在参比光路上，即可直接绘出差值光谱。

在苯酚的差值光谱图上，选择 288nm 为测定波长，在该波长下，溶液的吸光度随苯酚浓度的变化有良好的线性关系，遵循比耳定律，即 $\Delta A = \Delta \epsilon \cdot C \cdot L$ ，可用于苯酚的定量分析。差值光谱法用于定量分析，可消除试样中某些杂质的干扰，简化分析过程，实现废水中的微量酚的直接测定。

### 三、试剂和仪器

试剂：0.1M KOH 溶液。0.2500g/L 苯酚标准溶液。

仪器：WFZ-26A 紫外可见分光光度计。1cm 厚石英比色吸收池 2 个。

25ml 容量瓶 12 个

### 四、实验步骤

1. 确定测定波长：以蒸馏水作参比，分别绘制苯酚在中性和碱性溶液中的吸收曲线。然后，将苯酚的中性和碱性溶液分别放置在参比和样品光路中，绘制二者的差值光谱曲线，根据该差值光谱曲线，确定其测定波长。

2. 绘制标准曲线：用移液管分别移取苯酚标准溶液 1.0ml、1.5ml、2.0ml、2.5ml、3.0ml 于 5 个 25ml 的容量瓶中，另取同样体积苯酚标准溶液于另 5 个 25ml 容量瓶中，分别用水和 0.1M KOH 稀释至刻度（共需 10 个 25ml 容量瓶）。每对容量瓶所对应的溶液浓度分别是 10mg/L、15mg/L、20mg/L、25mg/L、30mg/L。每一对苯酚标准溶液中的苯酚浓度相同，只是稀释溶剂不同。在测定波长下，把碱性溶液稀释的标准溶液放在样品光路上，把中性溶液稀释的标准溶液放在参比光路上，测定吸光度差值。

3. 测量未知样品中苯酚含量：用移液管分别移取含酚水样 10ml 于 2 个 25ml 容量瓶中，分别用水和 0.1M KOH 稀释至刻度。在测定波长下，把碱性溶液稀释的待测试样放在样品光路上，把中性溶液稀释的待测试样放在参比光路上，测定吸光度差值。

### 五、数据处理

1. 用实验步骤 2 中测得的吸光度差值，绘制吸光度—浓度曲线，计算回归方程。
2. 用吸光度—浓度曲线或回归方程，计算水样中的苯酚含量（mg/L）。

## 六、思考题

1. 苯酚的差值光谱图中有 235nm 和 288nm 两个吸收峰，为何选 288nm 作为测定波长？
2. 本实验所用的差值光谱法和示差分光光度法有何不同？

## 附录：TU-1810 紫外可见分光光度计操作规程

1. 打开仪器电源，仪器开始初始化，一切正常后进入主界面。
2. 选择光谱测量，按 F1，进行参数设置：
  - (1) 光度方式：A
  - (2) 扫描速度：快
  - (3) 采样间隔：1.0
  - (4) 波长范围：400~200nm
  - (5) 纵坐标的范围：0.000~1.000
3. 按“RETURN”键，返回光谱测量界面，放入空白样品，按“AUTO ZERO”键进行基线校正。然后，放入待测样品，按“START”键，进行光谱扫描。所得吸收光谱曲线显示在主机屏幕上，按 F2，输入阈值，按“确认”，系统将自动检索并显示峰值。据吸收曲线选择最佳测定波长。按 F4，可打印谱图。
4. 在主界面上，选“定量测定”，按 F1，进行参数设置：
  - (1) 标样法
  - (2) 测量波长：287nm
  - (3) 浓度单位：mg/L
5. 按 F1 键，进入标样法参数设置、
  - (1) 按“1”，输入标样数：5
  - (2) 按“2”，标样序号：依次输入 1-5#标样的浓度
  - (3) 在一号池中放入空白样，按“AUTO ZERO”键，进行行空白自动校零。
  - (4) 按“3”，将样品放入一号池中，按“START”键，测定吸光度。
  - (5) 重复（4）中的操作，直到 5 个样品测完。
  - (6) 按“4”，绘制工作曲线。
6. 按“RETURN”键，返回定量测量界面，放入空白样品，按“AUTO ZERO”键进行空白自动校零。然后，放入待测样品，按“START”键，进行水样吸光度测量。界面自动显示测量结果。
7. 按“RETURN”键，返回主界面，直接关主机电源。

## 实验八 红外吸收光谱的测定及结构分析

### 一、实验的目的与要求

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. 了解仪器的基本结构及工作原理；
3. 了解红外光谱测定的样品制备方法；
4. 学会傅立叶变换红外光谱仪的使用。

### 二、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；

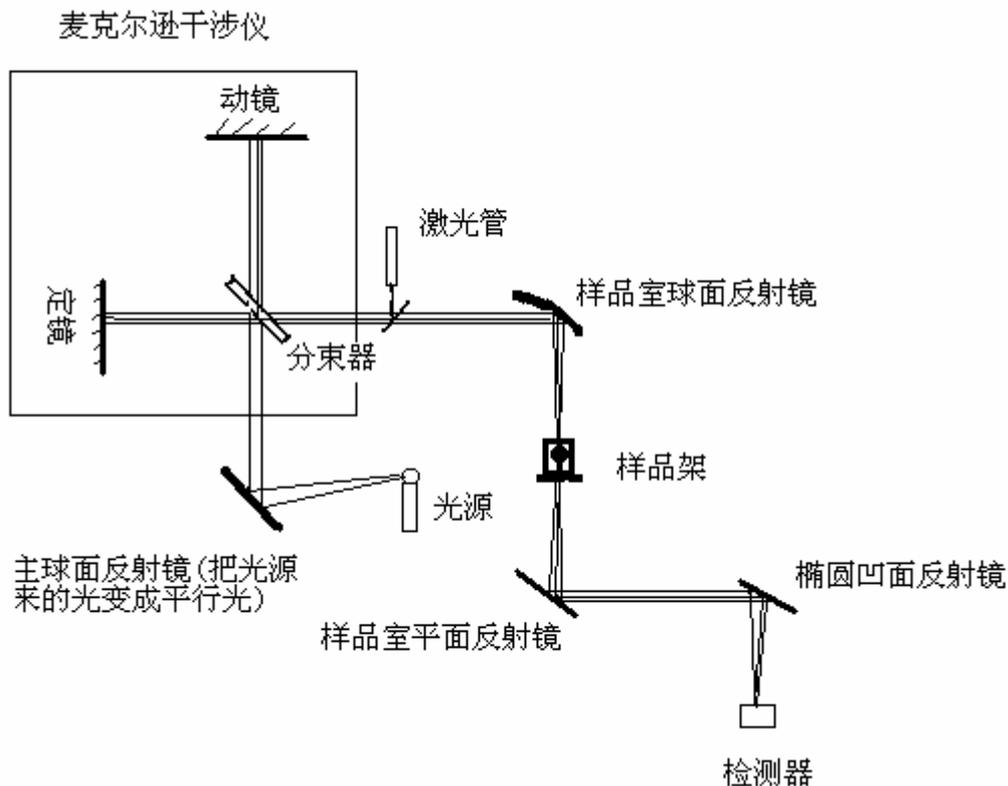
②再根据“指纹区”( $1300\sim 400\text{cm}^{-1}$ )的吸收情况，进一步确认该基团的存在以及与其它基团的结合方式。

### 三、仪器与试剂

1. Nicolet 510P FT-IR Spectrometer (美国 Nicolet 公司)；
2. FW-4 型压片机(包括压模等)(天津市光学仪器厂)；真空泵；玛瑙研钵；红外灯；镊子；可拆式液体池；盐片( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{BaF}_2$ 等)。
3. 试剂： $\text{KBr}$  粉末(光谱纯)；无水乙醇(AR)；滑石粉；丙酮；脱脂棉；
4. 测试样品：对硝基苯甲酸；苯乙酮等。

### 四、实验步骤

1. 了解仪器的基本结构及工作原理



## 2. 红外光谱仪的准备

- ① 打开红外光谱仪电源开关，待仪器稳定 30 分钟以上，方可测定；
- ② 打开电脑，选择 win98 系统，打开 OMNIC E. S. P 软件；在 Collect 菜单下的 Experiment Set-up 中设置实验参数；
- ③ 实验参数设置：分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ，扫描次数 32，扫描范围  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ；纵坐标为 Transmittance

## 3. 红外光谱图的测试

### ①液体样品的制备及测试

将可拆式液体样品池的盐片从干燥器中取出，在红外灯下用少许滑石粉混入几滴无水乙醇磨光其表面。再用几滴无水乙醇清洗盐片后，置于红外灯下烘干备用。将盐片放在可拆液池的孔中央，将另一盐片平压在上面，拧紧螺丝，组装好液池，置于光度计样品托架上，进行背景扫谱。然后，拆开液池，在盐片上滴一滴液体（苯乙酮）试样，将另一盐片平压在上面（不能有气泡）组装好液池。同前进行样品扫描，获得样品的红外光谱图。

扫谱结束后，将液体吸收池拆开，及时用丙酮洗去样品，并将盐片保存在干燥器中。

### ②固体样品的制备及测试

在红外灯下，采用压片法，将研成  $2\text{ }\mu\text{m}$  左右的粉末样品  $1\text{--}2\text{mg}$  与  $100\text{--}200\text{mg}$  光谱纯 KBr 粉末混匀再研磨后，放入压模内，在压片机上边抽真空边加压，压力约  $10\text{MPa}$ ，制成厚约  $1\text{mm}$ ，直径约  $10\text{mm}$  的透明薄片。采集背景后，将此片装于样品架上，进行扫描，看透光率是否超过 40%，若达到，测试结果正常，若未达到 40%，需根据情况增减样品量后，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。

## 五、结果与讨论

### 1. 根据苯乙酮的光谱进行图谱解析。

在  $3000\text{ cm}^{-1}$  附近有四个弱吸收峰，这是苯环及  $\text{CH}_3$  的 C—H 伸缩振动；在  $1600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  处有 2~3 个峰，是苯环的骨架振动，所以可判定该化合物有苯环存在；在指纹区  $760$ 、 $692\text{ cm}^{-1}$  处有 2 个峰，说明是单取代苯环；在  $1687\text{ cm}^{-1}$  处强吸收峰为 C=O 的伸缩振动，在  $1265\text{ cm}^{-1}$  出现强吸收峰，这是芳香酮的吸收；在  $1363\text{ cm}^{-1}$  及  $1430\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为  $\text{CH}_3$  的 C—H 对称及反对称变形振动，所以根据上述图谱分析此物质的结构与苯乙酮标准红外光谱比较，完全一致。

### 2. 根据对硝基苯甲酸的图谱进行解析

在  $3020\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是苯环上的=C—H 伸缩振动引起的。在  $1605\text{ cm}^{-1}$ 、 $1511\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是苯环骨架 C=C 伸缩振动引起的。在  $817\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰说明苯环上发生了对位取代。

在  $3000\text{ cm}^{-1}$  左右和  $1400\text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰是酸的吸收，在  $1530\text{ cm}^{-1}$ 、 $1300\text{ cm}^{-1}$  处是基团— $\text{NO}_2$  的吸收峰。所以推测是对硝基苯甲酸，再与对硝基苯甲酸的标准红外图谱比较。

## 六、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。

## 七、思考题

1. 为什么进行红外吸收光谱测试时要做空气背景扣除？
2. 进行液体样品测试时，如样品中含水应该如何操作？
3. 进行固体样品测试时，为什么要将样品研磨至  $2\text{ }\mu\text{ m}$  左右？
4. 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？

## 实验九 火焰原子吸收光谱测定金属材料中的铜——工作曲线法

### 一 目的和要求

- 1 巩固加深理解所学理论，掌握原子吸收光谱工作曲线法进行定量分析的方法。
- 2 学会金属材料样品的制备及处理技术

### 二 基本原理

铜是原子吸收分析经常和最容易测定的元素，在稍贫然空气——乙炔火焰中测定是干扰很少，测定时以铜标准系列溶液为横坐标；以对应吸光度为纵坐标，绘制工作曲线为一通过原点的直线，根据在相同条件下测的试样溶液的吸光度在工作曲线上即可求出试液铜的浓度；进而可计算出原样中的铜含量。

在原子吸收中，为了减小试液与标准之间的差异而引起的误差；或为了消除某些化学和电离干扰均可以采用标准加入法。例如，用原子吸收法测定镀镍溶液中微量铜时，由于溶液中盐的浓度很高，若用标准曲线法，由于试液与标液之间的差异，将使测定结果偏低，这是由于喷雾高浓盐时，雾化效率较低，因而吸收值降低。为了消除这种影响，可采用标准加入法。

分别吸取 10mL 镀液于 4 个 50mL 容量瓶中，于 0、1、2、3 号容量瓶中分别加入 0、1、2、3  $\mu\text{L}/\text{mL}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  用蒸馏水稀释至刻度。在相同条件下测量同一元素的吸光度，绘图，由图中查得试液中铜的含量。这种方法亦称“直接外推法”。

也可以用计算方法求得试液中待测元素的浓度。

设试样中待测元素的浓度为  $C_x$ ，测得其吸光度为  $A_x$ ，试样溶液中加入的标准溶液浓度  $C_0$ ，在此溶液中待测元素的总浓度  $C_x+C_0$ ；测得其吸光度为  $A_0$ ，根据比尔定律

$$A_x = KC_x$$

$$A_0 = K(C_0 + C_x)$$

将上面两式相比

$$C_x = \frac{A_x}{A_0 - A_x} C_0$$

标准加入法也可以用来检验分析结果的可靠性

### 三 仪器与试剂

- 1 仪器 TAS-990 型原子吸收分光光度计、空压机、铜空心阴极灯、移液管（50ml）、容量瓶（100ml）
- 2 试剂 盐酸（优级纯）（1+1）、硝酸（优级纯）（1+1）、铜标液（1000ppm）、样品主元素溶液

### 四 实验步骤

#### 1 样品处理

准确称取 0.5~1 克样品加入 10ml（1+1）HCl 或者 10ml（1+1） $\text{HNO}_3$ ，加热溶解，定容 100ml 容量瓶中，同时处理空白。

## 2 标准系列配制

先配 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$  过渡液，在接取过渡液 1 2 3 4ml 于容量瓶中，加入相应量金属材料主元素与各容量瓶中，并加入与样品相应的酸定容至刻度

## 3 测定

① 按仪器软件步骤开启仪器，灯烧 15-30 分钟开空压机，压力  $P=2.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ ，开乙炔  $P=0.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$

② 点火 点火后喷去离子水烧 5 分钟至信号稳定。完后按顺序进空白 1 2 3 4 号标准系列作曲线待吸光度信号降下后进样品测试。如过线可稀释

4 测定完毕后，喷去离子水 5 分钟再关闭乙炔，空压机及软件程序及主机

## 五 数据处理

一侧的标准系列吸光的值为纵坐标，浓度为横坐标绘制工作曲线。根据试液吸光度在工作曲线上求试液的铜含量  $C_x$ ，然后按下式求出金属材料中铜的百分含量

$$C_0\% = (C_x \times 100 \times f) / (w \times 10^6)$$

其中  $f$  为稀释倍数

## 六 问题讨论

- 1 工作曲线法定量分析有什么优点，在哪些情况下最宜采用该法。
- 2 为什么要在标准系列中加入金属材料主元素及酸度匹配。

## 附录：TSA-990 原子吸光光谱仪操作步骤

1. 点软件 win2.1, 开主机开关
2. 点联机仪器开始自检
3. 点相应元素灯位工作灯、预热灯、仪器给定测定条件
4. 点“下一步”仪器执行其条件
5. 点寻峰，仪器扫描相应谱线
6. 点“设置”设标准系列浓度
7. 点参数测定条件
8. 点仪器设燃烧器条件等
9. 点测量，开始进样测试
10. 测试完毕，先关乙炔、灭灯，在关空压机，关软件，关主机。

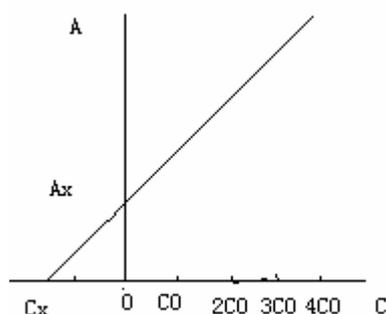
## 实验十 自来水钾钠钙镁元素定性定量分析——标准增量法

### [目的要求]

- 1 通过对饮用水多元素的测定，掌握原子吸收光谱仪的调节和使用
- 2 掌握原子吸收光谱定性定量分析实验技术及标准加入法在实际样品分析的应用

### [基本原理]

标准加入法俗称标准增量法，是将待测试样分成等量的五分溶液，依次加入浓度为 0、 $C_0$ 、 $2C_0$ 、 $3C_0$ 、 $4C_0$  的标准溶液及  $C_x$ 、 $C_0+C_x$ 、 $2C_0+C_x$ 、 $3C_0+C_x$ 、 $4C_0+C_x$  ( $C_0 \approx C_x$ ) 稀释到一定体积，在固定条件下测定吸光度，以加入待测元素浓度为横坐标，对应吸光度为纵坐标，绘制吸光度—浓度曲线，延长曲线与横坐标延长线交于  $C_x$ ，此点与横坐标原点的距离，即为试样中待测元素的浓度。



使用该方法应注意：

- 1 该方法仅适用吸光度和浓度成线性的区域，标准曲线通过原点的曲线。
- 2 为得到精确外推结果，至少用 4 点（包括未加标准试样本身），同时首次加入标准浓度 ( $C_0$ ) 最好与试样浓度大致相当，然后按  $2C_0$ 、 $3C_0$ 、 $4C_0$  分别配制三份，最后一份加入标准溶液  $C_0$  过大或过小将会加大试液浓度 ( $C_x$ ) 读数相对误差或吸光度读数相对误差均会影响外推精度。
- 3 标准加入法只能消除物理干扰和轻微与浓度无关的化学干扰，不能消除与浓度有关的化学干扰、电离干扰、光谱干扰、背景等干扰。

总之，测定要在 线性范围内，线不直不能延长，其次加入标准要适当，否则直线斜率过大或过小均引入误差。

### [仪器试剂]

TAS—990 型原子吸收分光光度计 钾 钠 钙 镁标准溶液 容量瓶 (50ml) 移液管

### [仪器操作步骤]

- 1 自来水钾的定性鉴定
  - (1) 在试管 A 取 5ug/ml 的钾标液 5ml
  - (2) 在试管 B 取自来水水样
  - (3) 待仪器调整好，喷 A 试管中钾标液，读取吸光度值  $A=?$  用去离子水喷雾洗涤

至本底

- (4) 喷试管 B 自来水样，可定性鉴定，在不考虑干扰的情况下，可粗略估计出 K 含量

## 2 自来水钠的半定量分析

- (1) 取三只试管 A B C, A 管取 5ug/ml 标准溶液, B 管取自来水试样, C 管取 1:1 的自来水和 5ug/ml 标准混合
- (2) 仪器调整好相同条件下, 测定上述三种溶液
- (3) 在无干扰或干扰很小的条件下 C 值应为 A B 之和的 1/2, 否则干扰严重, 当干扰不大时, 可忽略其影响, 用比例法可求出自来水中钠的大致含量。该法经常用于标准加入法, 初步估计含量, 防止直线斜率过大或过小。

## 3 标准曲线法测定自来水中镁含量

- (1) 在线性范围内按标准曲线法配制一标准系列
- (2) 按上 2 (3) 中的方法, 初步估计试样中的镁含量。在试管中取适当的水样, 用蒸馏水准确稀释至 25ml
- (3) 按测定条件调整好仪器后对标准系列进行测定, 然后测定水样中镁含量

## 4 标准增量法测定自来水中钙含量

- (1) 按测量条件调好仪器, 再按 2 (3) 的方法估计试样中钙含量
- (2) 配制标准增量法系列
- (3) 测定吸光度

注: 以上标准曲线法测未知样时, 吸光度应在曲线中部

## [结果讨论]

- 1 标准曲线法的特点及适用范围
- 2 使用标准增量法用注意的事项及适用范围

## 实验十一 石墨炉原子吸收法测定自来水及地表水铅含量

### [目的要求]

- 1 了解石墨炉原子吸收光谱分析过程及特点。熟悉石墨炉设备 及构造
- 2 掌握石墨炉原子吸收法分析程序和实验技术

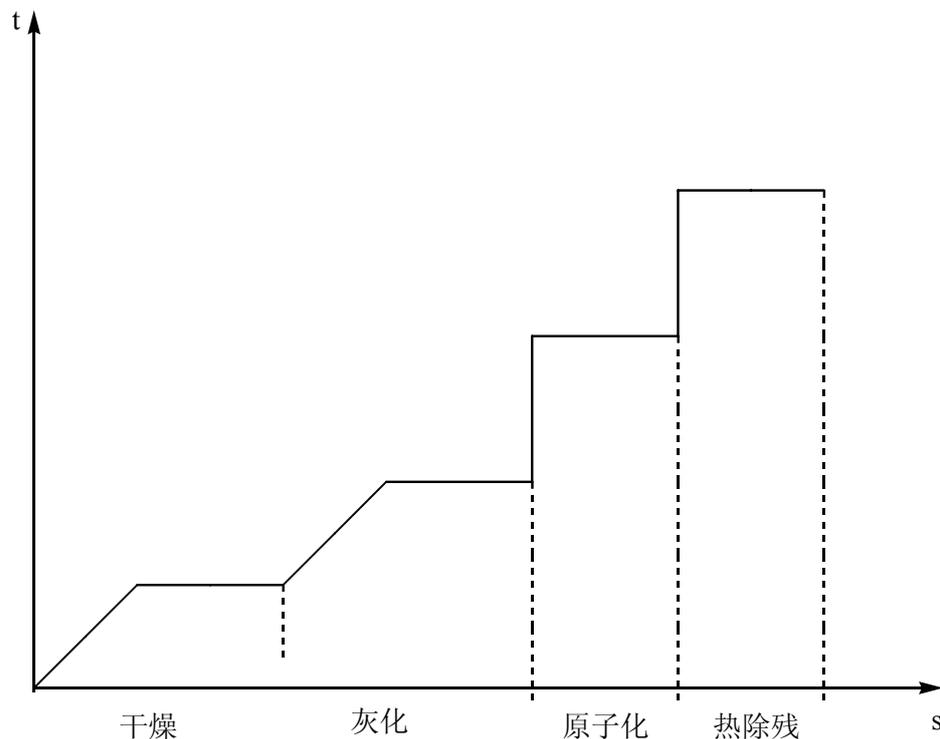
### [基本原理]

铅是一种对人体有害的物质，饮用水的铅含量是环保部门监测控制的重要指标，其测试手段有分光光度法、富集火焰原子吸收法，石墨炉原子吸收法及 ICP-MS 法等

石墨炉法也叫电热原子吸收法，是通过大功率电源供电加热石墨管（俗称石墨炉）而使其产生高温（最高 3000℃），通过高温和碳（石墨）裂解及还原性，使其金属盐变成金属原子从而吸收其特征谱线的分析方法

该法的优点是灵敏度高，比火焰灵敏度高出 3-5 个数量级。缺点是原子化过程产生烟雾，背景吸收严重，测定精度差。

石墨炉升温一般有四个步骤，干燥、灰化、原子化、热除残，其加热方式有分为斜坡式和阶梯式



- 一 干燥 温度在 100℃左右，作用是将溶液溶剂蒸发，把液体转化为固体
- 二 灰化 温度在 300℃以上，其作用是把复杂的物质转变为简单的物质，消除有机物，把易挥发的物质赶走，减少分子吸收和低沸点无机基体的干扰，把复杂的盐转化为氧化物

三 原子化 先裂解氧化物或盐，再利用高温碳（石墨）将金属离子还原成原子。

四 热除残 利用高温灼烧和大气流将石墨管中原样品去掉，以便下一次进样测定

#### 仪器试剂

TAS—990AFG 原子吸收光谱仪 微量进液管 工作软件 铅标液 基体改进剂 硝酸  
(优级纯) 二次去离子水 移液管  
容量瓶 (25 ml)

#### [实验步骤]

1 按附录开启原子吸收石墨炉部分等预热 15-30 分钟

2 设定石墨炉加热程序

	步骤	温度	升温时间	保持时间	内气量
	干燥	140℃	10	20	中
	灰化	700℃	10	25	中
	原子化	1800℃	0	5	关
	热除残	2400℃	0	5	大

3 标准系列配制

工作液 500ppb

取 6 支 25ml 容量瓶分别加入工作液 0 0.25 0.5 1 1.5 2ml 每天滴 5 滴 1:1 HNO<sub>3</sub>  
用二次水定至刻度

4 水样

取 20ml 自来水于 25ml 容量瓶中，滴 5 滴 1:1 HNO<sub>3</sub> 及基体改进剂用二次水定至刻度

5 测定

用微量进液管吸 10μl 溶液（先标样后试样）加至石墨炉中，启动加热程序，每点重  
复二次

注意：器皿易产生吸附，只能储存浓溶液。

标准液现用现配，放置不超过 4 小时

#### [结果讨论]

#### [思考题]

### TAS—990（石墨炉）操作规程

1. 点击软件，确定联机，初始化
2. 点击 Pb 灯位工作灯，点击“下一步”
3. 点击“寻峰”
4. 点击“仪器”——→测量方法 ——→石墨炉分析
5. 调节石墨炉体高低位置，呈能量最大

- 6 . 点能量至最大
- 7 . 设加热程序
- 8 . 开冷却水 氩气
- 9 . 进样测试

## 实验十二 原子发射光谱法—摄谱

### [目的要求]

- 1、通过对不同目的，不同对象的摄谱，掌握不同摄谱方法及其原理。
- 2、掌握摄谱仪的基本原理和使用方法。

### [基本原理]

物质中每种元素的原子或离子在电能（或热能）作用下能够发射特征的光谱线，这种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。由于各种元素及其化合物的沸点不同，其蒸发速度也各异，可利用这些特征采用不同的曝光时间，把不同元素的谱线分别摄在不同位置上。

### [仪器与试剂]

WPG—100 型（或 WP<sub>1</sub> 型）平面光栅摄谱仪；Ø6 mm 光谱纯石墨电极—锥型上电极，普通凹型下电极；铁电极；天津紫外 I 型光谱感光板；秒表；带绝缘把的医用镊子

定性分析试样—粉末、金属片；半定量分析 PbO 标样（Pb%3、1、0.3、0.1、0.03）；显影液、定影液。

### [实验步骤]

1、将分析用的标样及分析试样分别准备好，用小匙把粉末试样装入相应的电极，装样时适当地压紧，每个样压紧的程度尽可能一致。用剪刀将待分析的金属片剪下两小片折成小块状，分别放入凹形下电极内。准备好的样品按编号放在电极架上。

2、装感光板。在暗室红灯下（勿直照感光板）取出感光板（取感光板时勿大面积摸感光板面，以免损坏乳剂面）。然后用手指轻轻摸感光板的边角，找出其乳剂面（粗糙面）。把乳面向着曝光的方向装入暗室，切勿装反。

3、摄谱。

根据不同分析对象选择摄谱条件如：光源、电极、摄谱仪的参数、选用的波长范围等。摄谱选用的波长范围是根据分析元素的光谱灵敏线选择所需的中心波长，选用的中心波长按表 8-1 中选用其对应的参数。例如需用中心波长为 3000Å，则按表调节的三个参数如下：

光栅转角（度）——10.37；

狭缝调焦（毫米）—5.4

狭缝倾角（度）——5.8

选用中心波长为 4200Å 时，自己按表调节三个参数：

光栅转角（度）——；狭缝调焦（毫米）——；狭缝倾角（度）——

在此波长摄谱为了消除二级光谱的重叠，摄谱在第三聚光镜前应套上标有“T”记号的滤光片。

表 8-1 WPG—100 型摄谱仪选择中心波长的参数

光栅 1200 条/mm      光栅编号 1705—2

光谱级次	一级衍射光谱
------	--------

中心波长 (Å)	光栅转角 (度)	狭缝调焦(毫米)	狭缝倾角(度)
3000	10.37	5.40	5.80
200	11.07		
400	11.77		
500	12.12	5.40	5.90
800	13.13		
4000	13.89	5.40	5.00
200	14.60		
400	15.31		
500	15.61	5.40	6.10

摄谱记录及计划如下:

摄谱仪:

光源: 交流电弧

感光板:

显影温度:                    时间:

定影温度:                    时间:

按已列好的摄谱计划表进行摄谱, 仪器的操作方法见摄谱仪操作规程。

表 8-2 摄谱计划

实验内容	编号	样品	条 件					哈特曼光栏	板移
			中心波长 (Å)	狭缝宽度 (μ)	中间光栏 (mm)	电流大小 (Å)	激发时间 (sec)		
光谱定性分析	1	Fe	3000	5	3	5	15	2	20
	2	粉末	3000	5	3	5	30	1	
			3000	5	3	8	30	3	
	3	粉末	3000	5	3	8	60	4	
	4	金属片	3000	5	3	7	60	9	
	5	Fe	4200	5	3	5	15	6	
	6	金属片	4200	5	3	7	60	7	
	1	标样 1						1	30
	2	标样 2						2	
	3	标样 3						3	

4	标样 4	3000	5	5	7	40	4
5	标样 5						5
6	试样						6
7	Fe	3000	5	5	5	15	7

#### 4、洗感光板（在暗室进行）。

##### （1）准备显影液及定影液。

把预先配好的显影液及定影液分别倒入带盖搪瓷盘里，插入温度计检查其温度，若不足 20℃，可用电炉或热水加热。

##### （2）显影及定影。

在红外灯工作下打开暗盒，取出感光板，将乳胶面朝上放入显影液中，盖上盖子不断轻轻摇动。显影 2 min，取出感光板用清水泡洗数分钟，然后将感光板放入 20℃的定影液，定影 10 min，取出后用自来水冲洗（小流量）感光板 15 min，若感光板发现有小颗粒用湿棉花轻轻擦去。再进行冲洗。将冲洗好的感光板放在感光板架上，待干后装入感光板袋，以便译谱用。

#### [数据处理]

用眼初步检查所摄谱得到的感光板的质量，并记录之。根据摄谱实践，总结如何才能摄得好的光谱谱线底板。

#### [注意事项]

由于摄谱仪使用较大的电流，因此操作时应注意绝缘，以免触电的危险，注意保持透镜及狭缝的干净，切勿用手触摸。

#### [思考题]

- 1、发射光谱定性的依据是什么？
- 2、哈特曼光栏的作用是什么？

#### 实验十三\* 分子荧光光谱法测定铝

## 第三章 电化学实验

### 实验十四\* 电导法测定水的纯度

#### [目的要求]

- 1、熟悉电导法的基本原理，掌握电导法测定各种水的电导率并计算出它们的含盐量。
- 2、学习电导率仪的使用方法 & 操作

#### [基本原理]

电解质水溶液中的离子在电场作用下能产生定向移动，因此，具有电导率。其导电能力的大小称电导。在一定范围内，电解质溶液的浓度与其电导率的大小成线性关系。所以，根据测量水的电导率可知水中离子的浓度，即知道了水的纯度。

测量电导的方法，可用两个电极插入溶液中，测量两电极间的电阻  $R$ 。

$$R = \rho (L/A)$$

其中： $\rho$ —电阻率；

$L$ —两电极间距离；

$A$ —电极面积；

$R$  的倒数为电导  $L$ ， $\rho$  的倒数为电导率  $K$ 。

$$L = K(A/L)$$

一般用  $\theta = L/A$  作为电导池常数，国产 DDS—11A 型电导率仪，能进行电极常数的校正。其他型号仪器需计算校正。

电极常数可通过测量电极在一定浓度 KCl 溶液（标准溶液）的电导来求得。因为  $\theta = K/L$ ， $K$ （电导率）为一定温度下 KCl 溶液的电导率，可从手册中查出， $L$  为同实验条件下测出的电导，故可求出  $\theta$ 。

#### [仪器与试剂]

DDS—11A 型电导率仪；电导电极；

KCl 标准溶液：准确称取预先在烘箱中已烘干的 KCl（保证试剂）0.7455 g，置于 100 mL 容量瓶中，用高纯度水配成 0.1000 mol/L KCl 标准溶液。

水样：高纯水、普通去离子水、自来水。

#### [实验步骤]

1、按 DDS—11A 型电导率仪使用说明调整仪器，将电极和容器用被测溶液洗 2~3 次，然后将电极插入溶液中，将电导仪旋钮拨到“测量”，量程选择开关逐档下降到适当位置，读出表上读数，分别测出各种水的电导率，并比较它们的纯度。

2、电导池常数的校正

DDS—11A 型电导率仪所附配套电极，出厂时均注明其电极常数，我们可以通过以下实验进行校正。

准确吸取 0.1000 mol/L 的 KCl 溶液 10.00 mL 和 20.00 mL，分别置于 100 mL 容量瓶中，

配成 0.0100 mol/L 和 0.0200 mol/L 的 KCl 标准溶液，再将出厂时已注明电极常数的电极放在此溶液中（此溶液的电导率可由手册查出）。将仪器开关拨到“测量”档，调整校正调节器，使表头指示为查出值，然后将开关④回到校正，不动开关⑤，调节电极常数调节器，使表头满度。此时，电极常数调节器所示数值，应为电极的电极常数。

### [结果与讨论]

1、根据测量结果，由下列经验公式分别计算出各种水的含盐量。

总盐量 (mg/L)  $\approx 0.72K_{18}$

$$K_{18} = \frac{Kt}{1 + \alpha(t - 18C^0)}$$

式中： $K_{18}$ ：18℃时水样的电导率 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )；0.72 是经验常数；温度常数  $\alpha \approx 0.022$ 。

2、根据三种水的电导率，比较其纯度。

3、电极常数的校正。

KCl 溶液的浓度	0.0100 mol/L	0.0200 mol/L
原电极的常数		
校正后的电极常数		

### [思考题]

- 1、电导和电导率有什么不同，本实验所用仪器测出的是什么？
- 2、电导池常数决定于什么？
- 3、电导法在应用中有哪些局限性？

## 实验十五\* 氟离子选择电极测定水中的微量氟

### [目的要求]

- 1、了解用 F<sup>-</sup> 离子选择电极测定水中微量氟的原理和方法。
- 2、了解总离子强度调节缓冲溶液的组成和作用。
- 3、掌握用标准曲线法测定水中微量 F<sup>-</sup> 的方法。

### [基本原理]

离子选择电极的分析方法较多，基本的方法是工作曲线法和标准加入法。用氟电极测定 F<sup>-</sup> 浓度的方法与测 pH 值的方法相似。以氟离子选择电极为指示电极，甘汞电极为参比电极，插入溶液中组成电池，电池的电动势 E 在一定条件下与 F<sup>-</sup> 离子的活度的对数值成直线关系：

$$E = K - \frac{2.303RT}{F} \lg \alpha_F$$

式中 K 值为包括内外参比电极的电位，液接电位等的常数。通过测量电池电动势可以测定 F<sup>-</sup> 离子的活度。当溶液的总离子强度不变时，离子的活度系数为一定值，则

$$E = K' - \frac{2.303RT}{F} \lg c_F$$

E 与 F<sup>-</sup> 离子的浓度 C<sub>F<sup>-</sup></sub> 的对数值成直线关系。因此，为了测定 F<sup>-</sup> 离子的浓度，常在标准溶液与试样溶液中同时加入相等的足够量的惰性电解质作总离子强度调节缓冲溶液，使它们的总离子强度相同。氟离子选择电极适用的范围很宽，当 F<sup>-</sup> 离子的浓度在 1~10<sup>-6</sup> mol/L 范围内时，氟电极电位与 pF (F<sup>-</sup> 离子浓度的负对数) 成直线关系。因此可用标准曲线法或标准加入法进行测定。

应该注意的是，因为直接电位法测得的是该体系平衡时的 F<sup>-</sup>，因而氟电极只对游离 F<sup>-</sup> 离子有响应。在酸性溶液中，H<sup>+</sup> 离子与部分 F<sup>-</sup> 离子形成 HF 或 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>，会降低 F<sup>-</sup> 离子的浓度。在碱性溶液中 LaF<sub>3</sub> 薄膜与 OH<sup>-</sup> 离子发生交换作用而使溶液中 F<sup>-</sup> 离子浓度增加。因此溶液的酸度对测定有影响，氟电极适宜测定的 pH 范围为 5~7。

### [仪器与试剂]

仪器：25 型酸度计；E-1 型氟离子选择电极；232 型甘汞电极；电磁搅拌器。

试剂：(1) 100 μg/mL 氟标准溶液：准确称取在 120℃ 干燥 2 小时并冷却的分析纯 NaF 0.221 g，溶于去离子水中，转入 1000 mL 容量瓶中稀释至刻度，储于聚乙烯瓶中。

(2) 10.0 μg/mL 氟标准溶液：吸取 100 μg/mL 氟标准溶液 10.0 mL 用去离子水稀释成 100 mL 即可。

(3) 总离子强度调节缓冲溶液：于 1000 mL 烧杯中加入 500 mL 去离子水和 57 mL 冰醋酸，58 g NaCl、12 g 柠檬酸钠 (Na<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O)，搅拌使之溶解，将烧杯放在冷水浴中，缓缓加入 6 mol/L NaOH 溶液，直至 pH 在 5.0~5.5 之间 (约 125 mL，用 pH 计检查)。冷至室温，转入 1000 mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度。

### [实验步骤]

标准曲线法

1、吸取 1 mL 10  $\mu\text{g/mL}$  氟标准溶液 0.00、1.00、3.00、5.00、7.00、9.00 mL。分别放入 50 mL 容量瓶中，加入 0.1% 溴甲酚绿溶液 1 滴，加 2 mol/L NaOH 溶液至溶液由黄变蓝。再加入  $\text{HNO}_3$  溶液至恰变黄色。加入总离子强度缓冲溶液 10 mL，用去离子水稀释至刻度，摇匀，即得  $\text{F}^-$  离子溶液的标准系列。

2、将标准系列溶液由低浓度到高浓度依次转入塑料烧杯中，插入氟电极和参比电极，在电磁拌器上搅拌 4 min，停止搅拌半分钟，开始读取平衡电位，然后每隔半分钟读一次，直至 3 min 内不变为止。

3、在半对数坐标纸上作  $\text{mV}-[\text{F}^-]$  图，或在普通坐标纸上作  $\text{mV}-\text{pH}$  图，即得标准曲线。

4、吸取含氟水样 25 mL 于 50 mL 容量瓶中，加入 0.1% 溴甲酚绿溶液 1 滴，加 2 mol/L NaOH 使溶液由黄变蓝，再加 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液至由蓝恰变黄色。加入总离子强度调节缓冲液 10 mL，用去离子水稀释至刻度，摇匀。在与标准曲线相同的条件下测定电位。从标准曲线上查出  $\text{F}^-$  离子浓度。再计算水样中  $\text{F}^-$  离子的浓度。

#### [思考题]

- 1、氟电极测定  $\text{F}^-$  离子的原理是什么？
- 2、用氟电极测得的是  $\text{F}^-$  浓度还是活度？如果要测定  $\text{F}^-$  离子的浓度，应该怎么办？
- 3、总离子强度调节缓冲溶液包含哪些组分？各组分的作用怎样？

## 实验十六 库仑滴定法测定微量砷

### [目的要求]

- 1、了解恒电流库仑法的基本原理。
- 2、掌握库仑滴定的基本原理和实验操作。
- 3、学习恒电流库仑滴定中终点指示法。

### [基本原理]

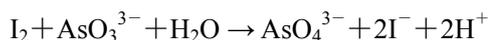
库仑滴定法是建立在控制电流电解过程基础上的一种相当准确而灵敏的分析方法,可用于微量分析及痕量物质的测定。与待测物质起定量反应的“滴定剂”由恒电流电解在试液内部产生。库仑滴定终点借指示剂或电化学方法指示。按法拉第定律算出反应中消耗“滴定剂”的量,从而计算出砷的含量。

本实验用双铂片电极在恒定电流下进行电解,在铂阳极上 KI 中的  $I^-$  可以氧化成  $I_2$ 。

在阳极  $2I^- \rightarrow I_2 + 2e$

在阴极  $2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$

在阳极上析出的  $I_2$  是个氧化剂,可以氧化溶液中的 As(III),此化学反应为:



滴定终点可以用淀粉的方法指示,即产生过量的碘时,能使有淀粉的溶液出现蓝色。也可用电流一上升的方法(死停法),即终点出现电流的突跃。

滴定中所消耗  $I_2$  的量,可以从电解析出  $I_2$  所消耗的电量来计算,电量  $Q$  可以由电解时恒定电流  $I$  和电解时间  $t$  来求得:  $Q = I \times t$  (安培×秒)

本实验中,电量可以从 KLT-1 型通用库仑仪的数码管上直接读出。

砷的含量可由下式求得:

$$W = \frac{i \cdot t \cdot M}{96500n} = \frac{Q \cdot M}{96500n}$$

式中  $M$  为砷的原子量 74.92,  $n$  为砷的电子转移数。

$I_2$  与  $AsO_3^{3-}$  的反应是可逆的,当酸度在 4 mol/L 以上时,反应定量向左进行,即  $H_2AsO_4$  氧化  $I^-$ ; 当  $pH > 9$  时,  $I_2$  发生歧化反应,从而影响反应的计量关系。故在本实验中采用  $NaH_2PO_4$ - $NaOH$  缓冲体系来维持电解液的  $pH$  在 7~8 之间,使反应定量地向右进行。即  $I_2$  定量的氧化  $H_3AsO_3$ 。水中溶解的氧也可以氧化  $I^-$  为  $I_2$ ,从而使结果偏低。故在标准度要求较高的滴定中,须要采取除氧措施。为了避免阴极上产生的  $H_2$  的还原作用,应当采用隔离装置。

### [仪器与试剂]

KLT-1 型通用库仑仪; 10 mL 量筒; 0.5 mL、5 mL 移液管

试剂: (1) 磷酸缓冲溶液: 称取 7.8 g  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  和 2 g  $NaOH$ , 用去离子水溶解并稀释至 250 mL (0.2 mol/L  $NaH_2PO_4$ ; 0.2 mol/L  $NaOH$ )。

(2) 0.2 mol/L 碘化钾溶液：称取 8.3 g KI，溶于 250 mL 去离子水中即得。

(3) 砷标准溶液：准确称取 0.6600 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ ，以少量去离子水润湿，加入 NaOH 溶液搅拌溶解，稀释至 80~90 mL。用少量  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中和至溶液近于 pH 7，然后转移至 100 mL 容量瓶中稀释至刻度，摇匀。此溶液浓度为砷 5.00 mg/mL，使用时可进一步稀至 500  $\mu\text{g/mL}$ 。

#### [实验步骤]

- 1、调好通用库仑仪；
- 2、开启电源开关预热半个小时；
- 3、取 10 mL 0.2 mol/L KI，10 mL 0.2 mol/L 磷酸缓冲溶液，放于电解池中，加入 20 mL 蒸馏水，加入含砷水样 5.00 mL，将电极全部浸没在溶液中。
- 4、终点指示选择电流—上升
- 5、按下电解按钮，灯灭，开始电解。数码管上开始记录毫库仑数。
- 6、电解完毕后，记下所消耗的毫库仑数。
- 7、再在此电解液中加入 5.00 mL 含砷水样，再做一次电解得到第二个毫库仑数，如此重复 4 次，得到 4 个毫库仑数。
- 8、舍去第一次的数据，取后三个的平均值，计算水样中的 As 量。以 As mg/mL，或  $\text{As}_2\text{O}_3$  mg/mL 表示。

#### [数据处理]

电解次数	样品量	电解电流	库仑数
1			
2			
3			
4			

#### [思考题]

- 1、0.1 安培电流通过氰化亚铜溶液 2 小时，在阴极上析出 0.4500 g 铜，试求此电解池的电流效率。
- 2、库仑滴定的基本要求是什么？双铂电极为什么能指示终点？

## 实验十七 示波极谱测定铅

### [目的要求]

- 1、了解单扫示波极谱的原理及其特点；
- 2、初步掌握 JP-2 型示波极谱仪的使用方法；
- 3、用络合吸附波测定铅。

### [基本原理]

单扫描示波极谱的原理，与普通极谱基本相似，是在含有被测离子的电解池的两个电极上，施加一随时间作直线变化的电压（称扫描电压），在示波器的荧光屏上显示电流电压曲线。所不同的是单扫描示波极谱是一滴汞的生长后期以  $0.25 \text{ V}\cdot\text{S}^{-1}$  的速度扫描，由于扫描的速度非常快，（普通极谱则一般为  $0.2 \text{ V}\cdot\text{min}^{-1}$ ），达到可还原物质的分解电压时，该物质在电极上迅速地还原，产生很大的电流。由于可还原物质在电极附近的浓度急剧下降，而溶液本体中的可还原物质又来不及扩散到电极，因此，电流迅速下降，直到电极反应速度与扩散速度达到平衡。这样示波极谱的极谱曲线呈现尖峰形状。对于可逆电极反应，峰电流  $i_p$  与可还原物质的关系，可用下式表示

$$i_p = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} A V^{1/2} C$$

对于滴汞电极：

$$i_p = 2.31 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} m^{2/3} t_p^{2/3} V^{1/2} C$$

式中  $t_p$  为汞滴生长至出峰的时间 (s)； $V$  为扫描速度 ( $\text{V}\cdot\text{S}^{-1}$ )，其它与 Ilkovic 方程式相同。由此可见，在其他条件相同时，峰电流与去极剂的浓度成正比，这是定量分析的根据。

本实验是在酒石酸，KI 底液中用单扫示波法测定  $\text{Pb}^{2+}$ 。在 KI 存在下， $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{I}^-$  形成络离子，在电极上被吸附后可逆还原，形成灵敏的络合物吸附液，其峰电位为  $-0.59\text{V}$ （对 S.C.E）附近。此法适于人发，矿样和一些化学试剂等试样中铅的测定。

### [仪器与试剂]

JP-2 型示波极谱仪

试剂：1%抗坏血酸溶液；10%酒石酸溶液；10%碘化钾溶液；铅标准溶液：称取 0.1599 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，加几滴 1:3  $\text{HNO}_3$ ，加水溶解，转移至 100 mL 容量瓶中，用水冲至刻度，即得含铅 1mg/mL 的标液。使用时稀释到含铅 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

### [实验步骤]

调好示波极谱仪。

在 7 个 10 mL 容量瓶中，分别加入 1.0 mL 10%酒石酸，0.3 mL 1%抗坏血酸，0.5 mL 10% KI 溶液，再分别加入 0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 mL 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  铅溶液，用水冲稀至刻度，摇匀。由低浓度到高浓度作示波图，记下峰电流高度。

取 5.0 mL 水样，如上述加入酒石酸等试剂，最后用水冲稀至刻度，摇匀。在与上相同条件下作示波图，记下峰高。

### [数据处理]

以铅浓度为横坐标，峰高为纵坐标作图得工作曲线。由工作曲线查出水样的含铅量。并换算成原水样中铅的浓度，以 mg/L 表示。

**[思考题]**

1. 示波极谱的主要特点是什么？它与经典极谱相比为什么能提高灵敏度和分辨能力。

## 实验十八 电位溶出测定铅

### [目的要求]

- 1、了解电位溶出的基本原理和方法特点；
- 2、掌握电位溶出的基本操作

### [基本原理]

电位溶出法分富集和溶出两个过程。富集过程：先将待测离子在一定电位下先电解富集在电极上，生成汞齐。溶出过程：电解富集后，断开恒电流电路。借助氧化剂的氧化作用使电极表面的汞齐化金属氧化成离子，进入溶液中即为溶出过程。同时记录工作电极的变化曲线。

本实验中，在-1.0 V 电解富集铅，富集后，断开恒电流电源，利用氧作为氧化剂，使铅溶出。在溶出时，电极电位恒定。在保持氧化剂的种类及浓度、电解电位、电解富集时间以及电极旋转速度等实验条件相同的条件下。溶出时间与溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度成正比。这就是电位溶出分析方法的基础。

### [仪器与试剂]

DPSA-1 微型电位溶出分析仪；MP-1 型溶出分析仪；玻碳预镀汞膜电极；镀汞液：称取分析纯  $\text{HgCl}_2$  0.054 g 溶于 30.0 mL 1:1  $\text{HNO}_3$  溶液，即为 40 mg /L  $\text{Hg}^{2+}$ -1%  $\text{HNO}_3$ ； $\text{Pb}^{2+}$  标准溶液： $\text{Pb}^{2+}$  mg/mL，pH 约为 2 的  $\text{HNO}_3$  溶液。用时，稀释为  $\text{Pb}^{2+}$   $\mu\text{g/mL}$ ；1 mol/L KCl 溶液；1:1  $\text{HNO}_3$

### [实验步骤]

- 1、打开仪器预热 5 分钟
- 2、取镀汞液 20 mL 于 50 mL 小烧杯中，将玻碳电极、铂电极、甘汞电极洗净，与仪器连接好，将电极插入镀汞液之中。
- 3、预镀汞膜条件：电解电位-1 V；记录上限-0.9 V；记录下限-0.2 V（均相对于 SCE），搅拌电解 40 s，灵敏度 20，停止 30 s 后溶出，反复镀汞溶出 4 次。
- 4、汞膜镀好后，将电极从溶液中取出，洗净，用滤纸将溶液吸干。取水样 20 mL，加 2 滴 1:1  $\text{HNO}_3$  于 50 mL 小烧杯中，摇匀，将电极浸入溶液中，电解电位-1.0 V，记录上限-0.9 V；记录下限-0.2 V，搅拌时间 120 s，灵敏度 10 的条件下进行电解溶出，记录 E-t 曲线，读 E-t 曲线上波高，重复 3 次，看是否重现。
- 5、在上述溶液中加入适量的  $\text{Pb}^{2+}$  标准溶液，能使波高增高两倍。在上述相同的条件下进行电解溶出，记录 E-t 曲线，读波高值，重复 3 次。
- 6、在上述溶液中再加入相同量的  $\text{Pb}^{2+}$  标准溶液，上述相同条件下测波高，依据三次测出的波高，利用外推法求出原水样中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度，以  $\mu\text{L/L}$  计算。

### [仪器使用方法]

仪器面版各功能键置于如下状态：

- 1、功能选择键：置于上档位置（弹出）。

- 2、“PSA-MCP”选择开关：置于 PSA。
- 3、“二电极-三电极”选择开关：置于二电极。
- 4、“+ - 0”：置于 0。
- 5、“阴极-阳极”置于阳极。

操作键盘按如下操作

- 1、开机
- 2、按“置数”键，显示“A”，置数“0”（代表存常数）。
- 3、按“置数”键，显示“B”，置数“40”（搅拌电解常数）。
- 4、按“置数”键，显示“C”，置数“20”（灵敏度）。
- 5、按“置数”键，显示“D”，置数“0”（静止电位溶出）。
- 6、按“洗电极”键，存入上述常数。

电压的调节

- 1、在完成 1, 2 两步后，按“DPSA”键，显示“DPSAI”字样，开始调节电压。
- 2、调节“起始电压”旋钮，使“扫描电压”显示记录下限值-0.2 V。
- 3、旋“调零”使“输出电压”指针回零。
- 4、再调节“起始电压”旋钮，使“扫描电压”显示记录上限值-0.9 V。
- 5、再旋“调满”使“输出电压”指针满刻度。
- 6、调节“起始电压”旋钮，使“扫描电压”显示所需预电解电压值-1.0 V。
- 7、按“DPSA”键即可进行电解-溶出。

## 第四章 核磁共振波谱实验

### 实验十九 核磁共振波谱仪的工作原理及结构简介

#### [实验目的]

- 1、了解核磁共振波谱仪的主要结构组成。
- 2、熟悉核磁共振的磁铁的种类及特点。
- 3、掌握核磁共振的基本原理。

#### [基本原理]

##### 一、基本概念

1、自旋量子数：按照原子模型的观点，物质都是由原子组成的，原子由原子核和核外电子组成，原子核又分为质子和中子，质子带有正电荷而中子不带电。故原子核带有正电荷，原子核不是静止不动的。原子核有自旋特征，用一个特征参数  $I$  表示原子核的自旋特征。即：核的自旋量子数  $I$  是原子核本身的特征。

核的自旋量子数  $I$  的取值可以是整数或半整数。

实验得出下列经验规律：

①原子核内质子数  $Z$  和中子数  $N$  都是偶数时，核自旋量子数  $I=0$ ，如： $^{16}\text{O}_8$   $^{12}\text{C}_6$   $^{32}\text{S}_{16}$  等。

② $Z+N=$ 偶数，但  $Z$  和  $N$  本身都是奇数时， $I$  取整数值，如  $^{14}\text{N}_7$   $I=1$

③ $Z+N=$ 奇数， $I$  取半正数，如  $^1\text{H}$   $^{31}\text{P}$   $I=1/2$   $^{11}\text{B}$   $I=3/2$

##### 2、自旋角动量 $\vec{P}$

原子核的自旋角动量用  $\vec{P}$  表示，

$$\vec{P} = \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

$$\eta = \frac{h}{2\pi} \quad , \quad \text{其中 } h \text{ 为普朗克常数}$$

##### 3、核磁矩

当自旋量子数  $I \neq 0$  时，原子核对外显示它的磁性，原子核具有子磁矩，用  $\mu_N$  表示，它的绝对值：

$$|\mu_N| = g_N \beta_N \sqrt{I(I+1)}$$

这里  $g_N$  为核的朗德因子， $\beta_N$  为核磁子， $I$  为自旋量子数

##### 4、磁旋比 $\gamma$

$\gamma$  为磁旋比，即磁矩与角动量之比

$$\gamma = \mu_N / P = \frac{g_N \beta_N \sqrt{I(I+1)}}{\hbar \sqrt{I(I+1)}} = g_N \beta_N / \hbar = 2\pi g_N \beta_N / h$$

磁旋比  $\gamma$  对不同的原子核是不相同的，但对同一核而言，它是一个常数。

### 5、拉摩频率 $\omega_0$ 。

自旋量子数  $I \neq 0$  的原子核，当放在恒定的外加磁场  $\vec{H}_0$  中时，核磁矩  $\vec{\mu}$  和  $\vec{H}_0$

相互作用， $\vec{\mu}$  要绕着  $\vec{H}_0$  发生进动，进动的频率  $\omega_0$  称为拉摩频率  $\omega_0$

可表示为  $\omega_0 = \gamma H_0$

如图 1-1:

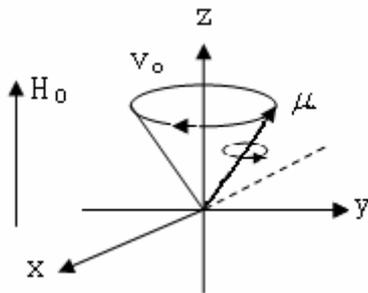


图 1-1 核的进动

### 6、能级

由于核磁矩 在外加磁场中有  $M=I, I-1, I-2, \dots, -I$  个不同的取向，其中  $M$  为磁量子数。如  $^1\text{H}$   $^{13}\text{C}$   $I=1/2$ , 故可以有  $M=1/2, M=-1/2$  两种取向，每种取向代表不同的能级，其能量大小为：

$$E_m = -\mu H_0 = -\gamma \hbar m H_0 \quad m=I, I-1, I-2, \dots, -I.$$

见图 1-2 所示。

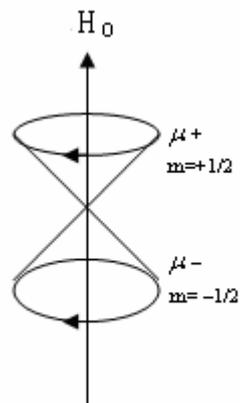
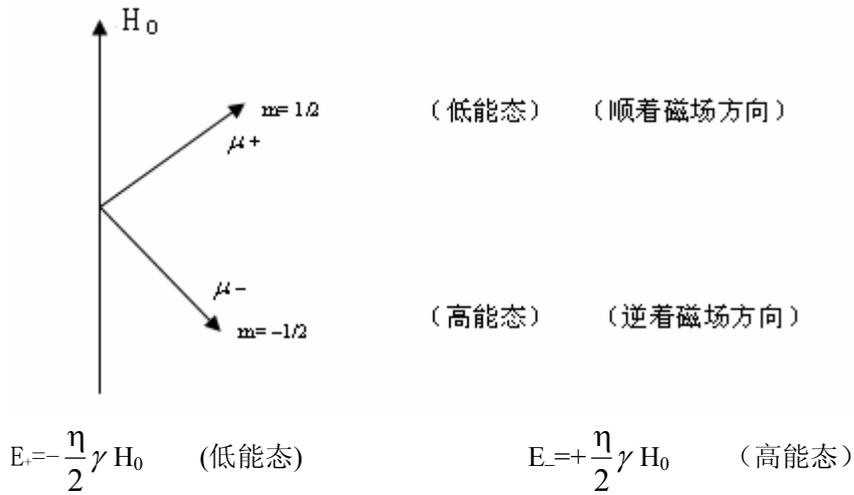


图 1-2 核的取向

以  $I=1/2$  的核为例：则有



二个能级的能量差值为  $\Delta E$

$$\Delta E = E_- - E_+ = \frac{\eta}{2} \gamma H_0 + \frac{\eta}{2} \gamma H_0 = \eta \gamma H_0 = \frac{h}{2\pi} \gamma H_0$$

### 7、能级跃迁

若再提供一个能量  $\Delta E' = h \nu$ ，使  $\Delta E' = \Delta E$  即： $h \nu = \frac{h}{2\pi} \gamma H_0$  则发生从低能态向高能态的转换  $h \nu = \frac{h}{2\pi} \gamma H_0$  则发生从低能态向高能态的转换

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad \text{或} \quad W = 2\pi \nu = \gamma H_0$$

使核吸收射频场能量而在  $E_+$  与  $E_-$  能级之间跃迁，就发生了核磁共振。

### 8、核磁共振条件：

$$W_0 = 2\pi \nu_0 = \gamma H_0$$

从公式看，满足核磁共振现象有下列三个基本条件

- ① 具有磁性的原子核
- ② 外加磁场  $H_0$
- ③ 再提供一个恰好满足从低能态跃迁到高能态的射频能量。

### 9、核的自然丰度

在自然界中，各种原子核由于中子数的不同而形成同位素元素，如质子数为 1 的原子核具有氢、氘、氚 三种同位素，各种同位素在自然界的含量与该元素的总含量之比叫该核的自然丰度又叫天然丰度。

### 10、核磁共振信号的强度：

由于各种不同核的自旋共振量子数  $I$  不同，磁旋比  $\gamma$  也不同，在加上自然丰度的差异，各种核的核磁共振信号的强度也不同。

核磁共振信号强度:

$$S/N \propto \frac{NH_0^2 \gamma^3 I(I+1)}{T}$$

N—共振核数目

H<sub>0</sub>—外加磁场强度

γ—磁旋比

I—自旋量子数

T—绝对温度

以<sup>1</sup>H的灵敏度作为1, 各种核的灵敏度对比, 如表1-2所示。

以<sup>1</sup>H的灵敏度作为1, 各种核的灵敏度对比, 如表1-2所示。

元素	I	γ (MHz/1T*)	V <sub>0</sub> (MHz)			同数核的 S/N	天然丰度 (%)	天然丰度 同数核的 S/N
			1.409(T)*	2.114(T)*	2.35(T)*			
<sup>1</sup> H	1/2	42.577	60.0	90.0	100.0	1	99.98	1
<sup>2</sup> <sub>1</sub> D	1	6.536	9.21	13.81	15.35	9.65 × 10 <sup>-3</sup>	1.56 × 10 <sup>-2</sup>	1.51 × 10 <sup>-6</sup>
<sup>7</sup> <sub>3</sub> Li	3/2	16.547	23.32	34.98	38.86	0.293	92.57	0.27
<sup>13</sup> <sub>6</sub> C	1/2	10.705	15.09	22.62	25.2	1.59 × 10 <sup>-2</sup>	1.01	1.59 × 10 <sup>-4</sup>
<sup>14</sup> <sub>7</sub> N	1	3.076	4.335	6.50	7.22	1.01 × 10 <sup>-3</sup>	99.625	1 × 10 <sup>-3</sup>
<sup>15</sup> <sub>7</sub> N	1/2	-4.315	6.08	9.12	10.13	1.04 × 10 <sup>-3</sup>	0.365	3.8 × 10 <sup>-5</sup>
<sup>17</sup> <sub>8</sub> O	1/2	-5.722	8.13	12.20	13.56	2.9 × 10 <sup>-2</sup>	3.7 × 10 <sup>-2</sup>	1.08 × 10 <sup>-5</sup>
<sup>10</sup> <sub>9</sub> F	1/2	40.055	56.45	84.67	94.08	0.833	100	0.833
<sup>23</sup> <sub>11</sub> Na	3/2	11.262	15.87	23.80	26.45	9.25 × 10 <sup>-2</sup>	100	9.25 × 10 <sup>-2</sup>
<sup>31</sup> <sub>15</sub> P	1/2	10.830	24.28	36.43	40.50	6.64 × 10 <sup>-2</sup>	100	6.64 × 10 <sup>-2</sup>

## 11、布居数

任何一个样品, 若含有碳的原子核, 即使其绝对量仅有几毫克, 其聚集的原子核的数目也是巨大的, 这些数目巨大的原子核在自然热平衡系统下对外并没有显示出磁性, 但当将它们放入外加磁场中时, 具有磁性的原子核出现了不同的取向: 原子核分布在不同的能级上, 磁性原子核在各能级上的分布数目叫布居数。

布居数服从玻尔兹曼分布:

如： $I=1/2$  的核，处在一恒定外加磁场中，它可以有两种取向。

即  $m=+1/2$ ,  $m=-1/2$ , 处在两能级上的布居数为：

$$P_{\pm} = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{1}{2} \eta \gamma B_0 / KT \right)$$

$P_+$  表示处于低能量级上的布居数， $P_-$  表示处于高能量级上的布居数。

$$\text{高能量上布居数之差：} \Delta P = P_+ - P_- = \frac{1}{2} \eta \gamma B_0 / KT$$

对于质子在 2.3488T 的磁场中，即  $\gamma B_0 / 2\pi = 100\text{MHz}$ , 在 27℃ 室温下，两能级布居数之差  $\Delta P \sim 10^{-5}$ 。即每 10 万个核，两能级上粒子数差一个。

## 12、弛豫

样品自旋本身吸收能量发生 NMR 现象，自旋核从低能量状态跃迁到高能量状态。高能量状态是不稳定的，它要返回低能量状态，自旋体系通过两种途径把能量释放掉。一条是体系与环境或晶格发生能量传递，体系恢复平衡。这叫自旋-晶格弛豫。用  $T_1$  表示自旋-晶格弛豫时间。另一途径是自旋体系内部能量的消散，它并不改变体系的总能量，但在各个核之间平均消散，磁矩相传不在集中于某一方向，叫自旋-自旋弛豫，用  $T_2$  表示自旋-自旋弛豫。

自旋-晶格弛豫是纵向磁化强度恢复的过程，又叫纵向弛豫，它是靠自旋和晶格交换能量来实现的。自旋系统本身的能量发生变化。

自旋-自旋弛豫是横向磁化强度逐渐衰减，最后完全消散，又叫横向弛豫，它是由自旋系统内部交换能量引起的，是 NMR 现象发生后恢复磁化过程的时间，反映物质激发的失相过程，自旋系统的总能量不变。

## 二、核磁共振仪的主要部件和电路简介

### 1、磁铁

#### (一) 永久磁铁

##### (1) 永久磁铁的结构：

采用高磁场强度的铁磁材料，磁场强度是固有的。永久磁铁外包一金属箱作为电磁屏蔽，金属材料采用高  $\mu$  值的合金，并采用双层屏蔽保证屏蔽效果。

##### (2) 永久磁铁的特点：

优点是在温度极稳定的情况下，产生极稳定的磁场。永久磁铁外型紧凑，重量适中，运行条件简单，安装简便。

另外它只消耗保持恒温所消耗的极少电能，维持费用低。

缺点是磁隙比较窄，比适于安装宽探头。故不能使用大直径样品管，不能进行多核实验；永久磁铁磁场强度较低，无法得到高分辨的核磁共振谱图。

##### (3) 永久磁铁的质子频率范围：

永久磁铁的磁场强度可高达 21 高斯，对应的质子共振频率为 90MHz，但普遍的是 14 高斯，对应的质子共振频率为 60MHz。

## （二）电磁铁

### （1）电磁铁的结构：

采用电磁感应的原理，通电线圈可以产生磁场。一般由高稳定的偏转线圈所组成，终端是两组极片，极片的直径应比两极面之间的间隙大 10 倍，这样才能保证在  $0.1-0.5\text{CM}^3$  的体积范围内产生一均匀的磁场。极片的直径通常是 30CM，因而能允许 10-15mm 外径的样品管放入。

### （2）电磁铁的特点：

电磁铁通电产生磁场的同时，要产生大量的热量，因此，恒温冷却是电磁铁仪器的首要问题，一般仪器采用控温的循环冷却水。

电磁铁型仪器的稳定性也是值得重视的。由于磁场的强度与通电电流有直接的关系，并且实验要求高稳定度的场强，因此，电流的稳定是电磁铁仪器能正常实验的基础，仪器采用了电子稳流，磁通锁定，磁场/频率连锁等三级措施，已保证仪器的仪器的稳定度达到  $10^{-9}$ 。

### （3）电磁铁的质子共振频率范围：

电磁铁的磁场强度在 23.3-18.7 高斯，对应的质子共振频率为 100-80MHZ。

## （三）超导磁铁

### （1）超导磁铁的结构：

利用某些材料在低温下出现超导现象的原理，制成了超导磁铁。超导磁铁的线圈是由铌钛合金材料制成的。由于超导材料电阻为零，因此可以通入大电流而不产生热量，大电流可以使磁场强度极大提高。满足高分辨分析的需要。

超导仪器的电能消耗不大，但为了维持超低温状态，需要不断的消耗液氦和液氮，为了将液氮的消耗降到最低，仪器采用了双层杜瓦（Dewar）设计，即在液氦 Dewar 外面，再加一层液氮容器。仪器的结构剖面图见图 1.4。

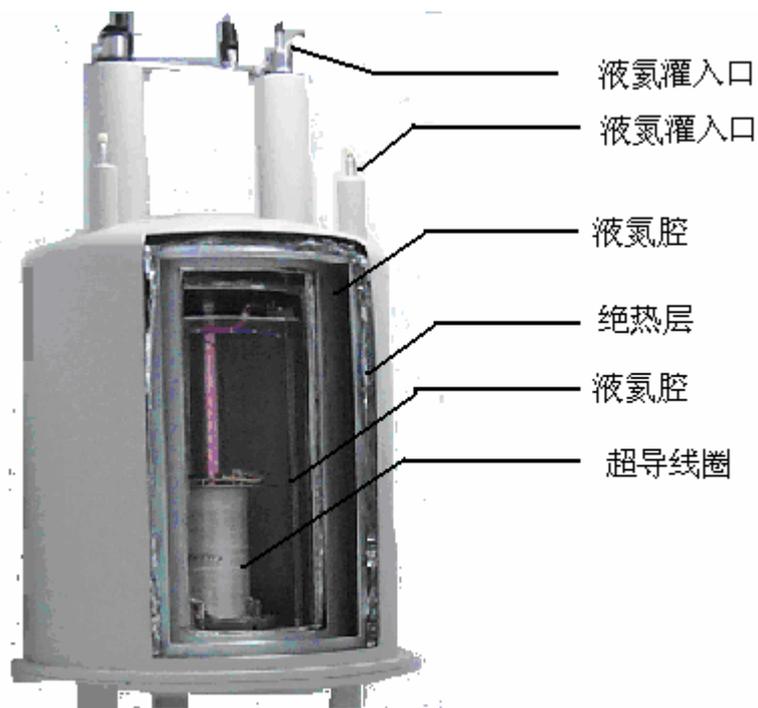


图 1.4 超导磁体剖面图

(2) 超导磁铁的特点:

超导磁铁磁场稳定, 磁场高, 做出谱图的分辨率高, 灵敏度高, 便于分析。

(3) 超导磁铁的频率范围:

电磁铁的磁场强度在 209.7-46.6 高斯, 对应的质子共振频率为 900-200MHZ。

(四) 磁铁稳定

(1) 永久磁铁的稳定

(2) 电磁铁的稳定方法

(3) 超导磁铁的稳定

(五) 磁铁的均匀

磁场的均匀是一个空间上的概念, 是指磁铁强度在一个较大的空间尺寸范围内相等, 既在磁场的各个点上(水平方向、垂直方向), 磁场强度不应有一点点儿变化。实际上这个理想的极限要求, 在真实的仪器上是难以实现的。换句话说: 仪器朝着这个极限目标越近, 实验的结果越好。

均匀磁场一般采用下列方法:

(1) 样品旋转

(2) 电流匀场

电流匀场线圈的数量, 型号不同的仪器不相同。

电磁铁型的仪器，如：AC-80 共采用 12 组线圈，分别在 X, Y, Z 三个方向上进行均匀。12 个匀场变量分别是：不旋转项（样品不旋转时匀场）：X, Z, XY, XZ, YZ,  $X^2-Y^2$ ,  $X^3$ , 旋转项（样品旋转时匀场）：X,  $R^2$ ,  $Y^3$ ,  $R^4$ 。

超导磁铁型的仪器，如：AV-500 共采用 34 组匀场线圈，其中低温匀场线圈 6 组，在仪器调试时参数已经调好，正常操作时不再调节。室温匀场线圈 28 组分别在 X, Y, Z 三个方向上进行均匀。28 个匀场变量分别是：不旋转项（样品不旋转时匀场）：X, XZ,  $XZ^2$ ,  $XZ^3$ ,  $XZ^4$ , Y, YZ,  $YZ^2$ ,  $YZ^3$ ,  $YZ^4$ , XY, XYZ,  $XYZ^2$ ,  $XYZ^3$ ,  $X^2-Y^2$ ,  $(X^2-Y^2)Z$ ,  $(X^2-Y^2)Z^2$ ,  $(X^2-Y^2)Z^3$ ,  $X^3$ ,  $X^3Z$ ,  $Y^3$ ,  $Y^3Z$ 。旋转项（样品旋转时匀场）：Z,  $Z^2$ ,  $Z^3$ ,  $Z^4$ ,  $Z^5$ ,  $Z^6$ 。

核磁共振实验中，匀场的好坏直接关系到仪器的实验结果，而且影响是巨大的。因此，对使用人员来讲，匀场是仪器操作的关键。特别是低阶项匀场线圈，更是影响巨大。

## 2、探头

(一) 双线圈探头

(二) 单线圈探头

(三) 探头与接受系统的

## 3、计算机的控制及数据处理系统

## 4、频率发生系统

## 三、仪器的结构框图

**[实验仪器]** 型号 AC-80 电磁铁型仪器；型号 AV-500 超导核磁共振波谱仪。

### **[实验步骤]**

#### 1、电磁铁型核磁共振波谱仪的主机部分结构

① 磁铁

② 磁场的稳定

③ 磁场的均匀

电磁铁核磁共振的主机部分为电磁铁及探头等相关结构，磁铁整体结构见图 2-1，打开仪器的气体上盖板，可以看到内部结构见图 2-2，可以看到电磁铁的两个磁极。磁极为两个圆形的金属结构，内有导电线圈，用来产生磁场，由于通电线圈有电阻，电流通过时要发热，因此恒温问题是电磁铁型仪器的主要问题。本仪器采用循环冷却水的方式来恒定磁铁温度。两个磁极中间有两片厚度为 2mm 长为 320mm 的黑色金属夹板叫匀场板，两个匀场板中间是一个厚度为 20mm 长 18mm 宽（高）125mm 的白色金属板—探头，探头的结构见图 2-3

#### 2、电源控制系统

① 稳压电源

② 磁铁整体控制柜

#### 3、气路控制系统

① 样品旋转

② 样品升降

#### 4、控制台系统

- ① 计算机系统
- ② 频率发生器
- ③ 谱仪频率发生与接收
- ④ 变温单元
- ⑤ 显示器
- ⑥ 打印机
- ⑦ 绘图仪

#### 5、水路控制系统

- ① 内水路
- ② 外水路系统

#### [思考题]

- 1、为什么碳谱实验中采用  $^{13}\text{C}$ ，而不用丰度为 99%的  $^{12}\text{C}$ ?
- 2、下列各种核，哪些会发生核磁共振现象
- 3、如果  $^1\text{H}$ 、 $^{19}\text{F}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{31}\text{P}$  都在 20MHZ 发生共振吸收，它们分别是在什么外加磁场强度下?
- 4、为什么核磁共振实验的试剂都要用 D 代试剂?
- 5、弛豫时间分为哪两种? 有什么主要不同之处?

#### 附录：核磁共振频率表（常用元素）

元素	场强 (T) 对于 NMR 频率 (MHz)					
1 H	80.000	100.000	200.000	300.000	400.000	500.000
2 H	12.280	15.351	30.701	46.051	61.402	76.753
3 H	85.331	106.663	213.327	319.990	426.654	533.317
3 He	60.942	76.178	152.355	228.533	304.710	380.888
10 B	8.5972	10.746	21.493	32.239	42.986	53.732
11 B	25.667	32.084	64.167	96.251	128.335	160.419
13 C	20.115	25.144	50.288	75.432	100.577	125.721
14 N	5.779	7.224	14.447	21.671	28.894	36.118
15 N	8.1063	10.133	20.265	30.398	40.531	50.664
17 O	10.845	13.557	27.113	40.670	54.227	67.784
19 F	75.261	94.007	188.154	282.231	376.308	470.385
23 Na	21.161	26.451	52.902	79.358	105.805	132.259
31 P	32.385	40.481	80.961	121.442	161.923	202.404
33 S	6.136	7.670	15.339	23.009	30.678	38.348
35 Cl	7.839	9.798	19.596	29.395	39.193	48.991
37 Cl	6.525	8.156	16.311	24.467	32.623	40.779

## 实验二十 核磁共振氢谱实验

### [实验目的]

- 1、了解核磁共振的基本概念。
- 2、了解实现核磁共振的基本条件。
- 3、熟悉核磁共振氢谱的实验方法，核磁共振氢谱的主要参数。
- 4、学会简单核磁共振氢谱的分析方法（包括 N+1 规律及积分面积的在  $^1\text{H NMR}$  分析中的意义）

### [基本原理]

#### 1、核磁共振的概念

具有磁性的原子核，处在某个外加静磁场中，受到特定频率的电磁波的作用，在它的磁能级之间发生的共振跃迁现象，叫核磁共振现象。

#### 2、核磁共振的共振条件

- ①：具有磁性的原子核。（ $\gamma$ ：某种核的磁旋比）
- ②：外加静磁场（ $H_0$ ）中。
- ③：一定频率（ $\nu$ ）的射频脉冲。
- ④：公式：
$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

#### 3、化学位移的概念及产生

由核磁共振的概念可知：同一种类型的原子核的共振频率是相同的，这里是指裸露的原子核，没有考虑原子核所处的化学环境，实际上当原子核处在不同的基团中时（既不同化学环境），其所感受到的磁场是不相同的。

核磁共振的条件为：

$$h\nu = \frac{h}{2\pi} \gamma H_0$$

由于不同基团的核外电子云的存在，对原子核产生了一定的屏蔽作用。

核外电子云在外加静磁场中产生的感应磁场为：

$$H' = -\sigma H_0$$

$\sigma$ ：称为磁屏蔽常数。

原子核实际感受到的磁场是外加静磁场和电子云产生的磁场的叠加：

$$H = H_0 - H' = H_0 - \sigma H_0 = (1 - \sigma) H_0$$

所以，原子核的实际共振频率为：

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) H_0$$

对于同一种元素的原子核，如果处于不同的基团中（既化学环境不同），原子核周围的电子云密度是不相同的，因而共振频率  $\nu$  不同，因此产生了化学位移。

化学位移（ $\delta$ ）定义为：

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{参考物}}}{\nu_{\text{参考物}}} \times 10^6$$

#### 4、核磁共振谱仪的工作方式

##### ①：连续波工作方式

分为两种工作方式：固定磁场、改变频率的变频操作和固定频率、改变磁场的扫场方式。

##### ②：脉冲波的工作方式

电子学知识可知：一个脉冲波展开在频率域内是覆盖一定频率范围的一个频带，也就是说：一个脉冲相当于在一个极短的时间内发出所有的频率，让这个频率范围内的所有核同时共振。然后同时检测各个化学环境不同的原子核从高能态返回到低能态是放出的能量。

#### [实验仪器及试剂]

仪器型号：

AV-500, (AVANCE), 厂商：BRUKER 公司。

试剂：

1. CDCL<sub>3</sub>, CIL 公司（进口）。
2. 乙基苯，国产。

样品管：

核磁共振的样品管是专用样品管。直径 5mm，长度大于 150mm。

#### [实验步骤]

##### 1、样品管的要求

核磁共振的样品管是专用样品管，由质量好的耐温玻璃做成，也有采用石英或聚四氟乙烯（PTFE）材料制成的。要求样品管无磁性，管壁平直、厚度均匀。样品管形状是圆筒型的，样品管的直径取决于谱仪探头的类型，外径可小到 1mm，大到 25mm。常见的样品管直径有 5mm，10mm，2.5mm 三种。长度要求大于 150mm。本仪器使用的样品管是 5mm 的。

##### 2、配制样品及要求

由于核磁共振是一种定性分析的方法，所以样品的取样漂量没有严格的要求，取样原则是：在能达到分析要求的情况下，样品量少一些为好，样品浓度太大，谱图的旋转边带或卫星峰太大，而且，谱图分辨率变差，不利于谱图的分析。

固体样品取 5mg 左右，液体样品取 0.05ml 左右。

将样品小心的放入样品管中，用注射器取 0.5ml CDCL<sub>3</sub>（氘代氯仿）注入样品管，使样品充分溶解。要求样品与试剂充分混合，溶液澄清、透明、无悬浮物或其他杂质。

### 3、开机

- ①：打开计算机电源，输入相应开机密码。
- ②：运行 CCU 监控程序。
- ③：开机柜电源，总电源→BSMS/2 电源→BLAX300/1 电源→BLAX300/2 电源→AQS 电源。
- ④：进入 NMR 程序：双击：桌面 TOPSPIN3.1。
- ⑤：初始化：键入：CF↵  
仪器进行自检和初始状态设置。

### 4、标准样品放入磁场

- ①：将标准样品放入磁铁中（参考步骤 6 中①②③④步）。
- ②：调入以前做过的谱图，键入：ii↵。初始化采样参数。

### 5、仪器状态调整

- ①：打开采样向导：点击菜单：Spectrometer/DATA Acquisition Guide。出现下图 2.1：

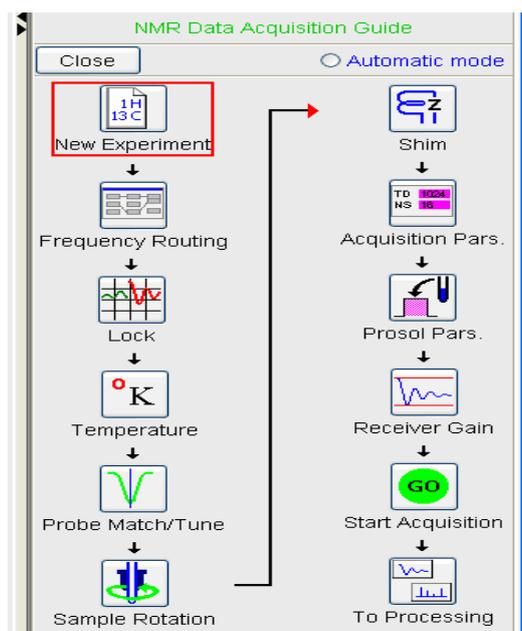
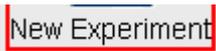


图 2.1：NMR 数据采集向导图

- ②：新实验设置

点击： (or 键入指令 NEW↵) 设计新实验。出现下图 2.2：

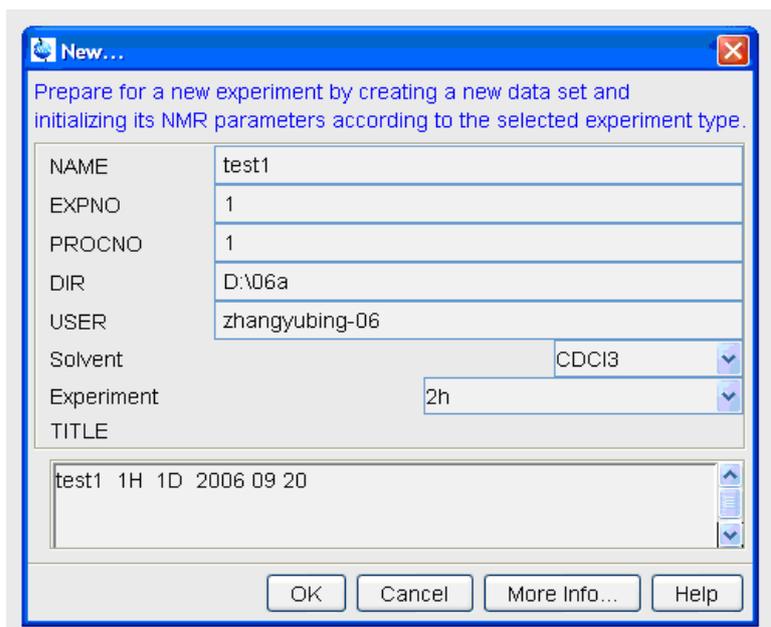


图 2.2: 新实验设置对话框

③: 通道设置

点击: **Frequency Routing** (or 键入指令  $\checkmark$ ) 观察采样通道和氘锁通道,

出现下图 2.3:

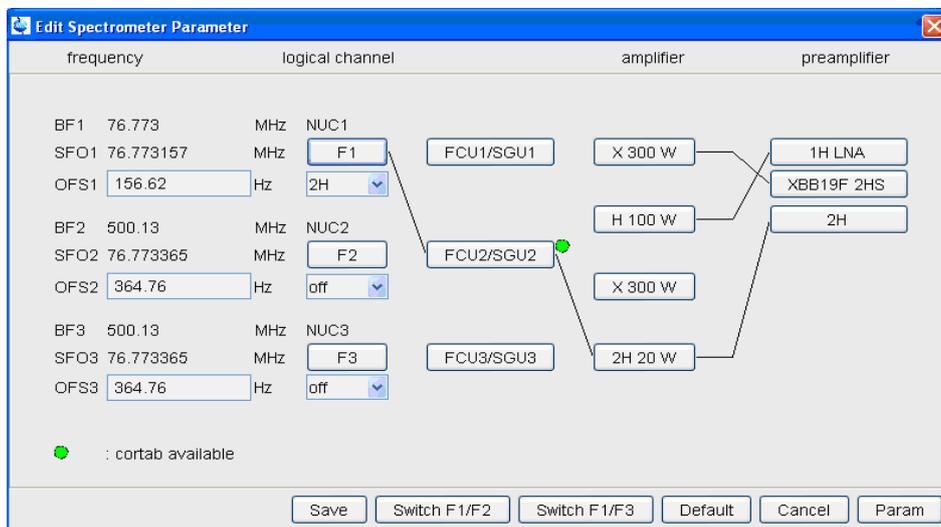


图 2.3 观察采样通道和氘锁通道

④: 锁场

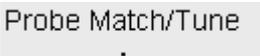
点击: **Lock** (or 键入指令 LOCK $\checkmark$ ) 锁定磁场, 出现下图 2.4:



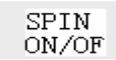
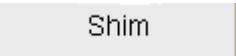
图 2.4 溶剂选取对话框。

选取 CDCl<sub>3</sub>（氘代氯仿）点击 OK。仪谱进行自动匀场。

⑤： 探头调谐

点击： (or 键入指令 atma↵), 在当前样品状态下对探头进行调谐。

⑥： 梯度匀场

按小键盘上的 ，让样品旋转，此时  上指示灯闪烁，等待直到指示灯稳定。然后点击： (or 键入指令 shim↵) 进入梯度匀场对话框，出现下图 2.5:

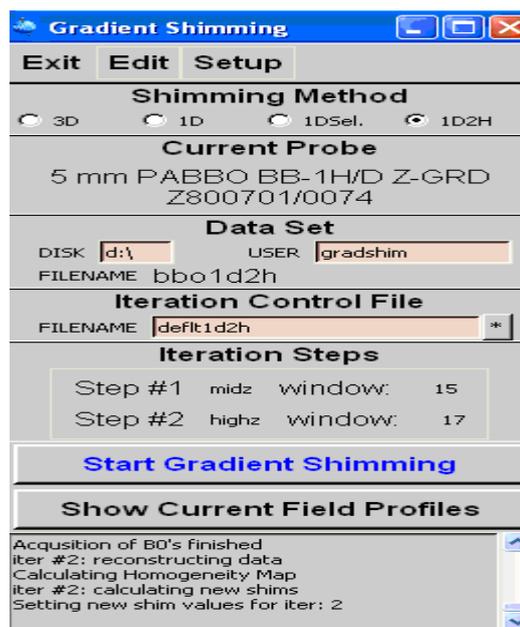


图 2.5: 梯度匀场对话框

点击: **Start Gradient Shimming** , 仪器进行自动梯度匀场, 大约需要 3 分钟时间, 可看到锁信号线上下跳动。匀场完毕, 锁信号线重新锁上。并出现匀场结果(result)对话框, 点击: OK, 完成梯度匀场。此时观察锁信号线, 应比梯度匀场前细。

⑦: 采样参数设置

点击: **Acquisition Pars.** , 调入采样参数表, 见图 2.6

可根据要求进行参数修改, 如: NS 为采样次数, 可根据样品浓度情况设置 NS=4 or 8 or 32 次等等。

其他主要参数介绍如下:

TD: 采样数据点; DS: 空扫描次数; SWH: 氢谱的宽度; AQ: 一次采样所花的时间; RG: 信号的接受增益 (相当于放大倍数); D1: 谱图累加时, 两次采样之间的时间间隔。

点击: **Prosol Pars.** , 自动设置 90 度脉冲。

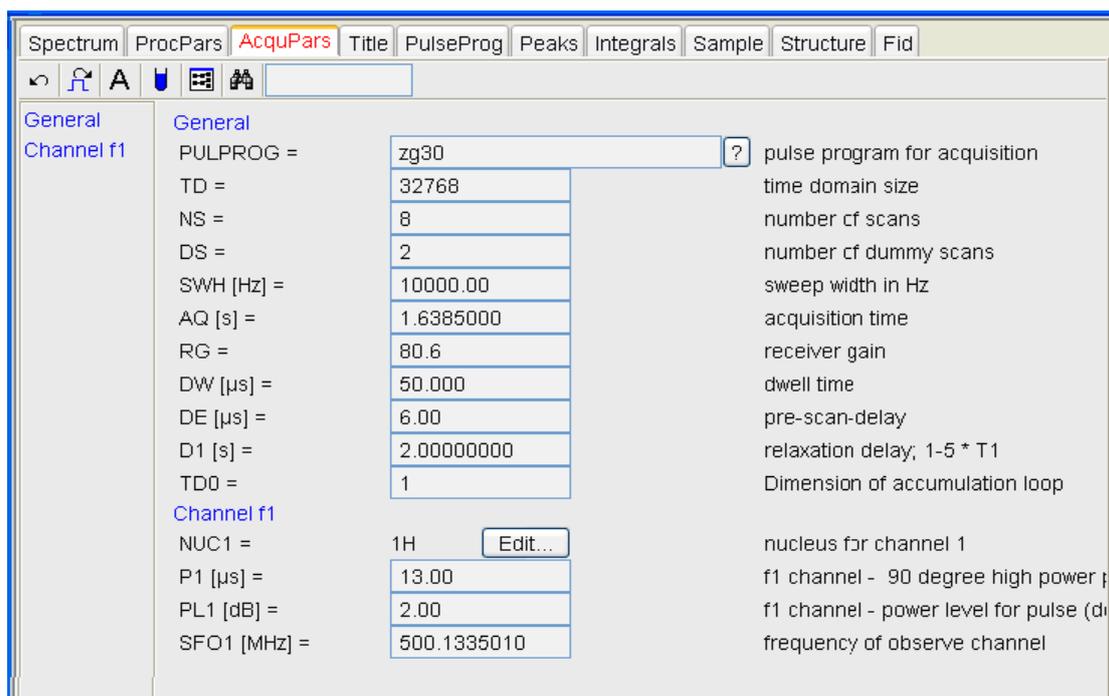


图 2.6 采样参数表

⑧：接受增益调整

点击：**Receiver Gain** (or 键入指令 rga✓) 可手动/自动设置采样的接受增益。

⑨：标准样品采样

点击：**Start Acquisition** (or 键入指令 GO✓)，开始标准样品的采样。

⑩：评价采样结果，如认为达到分析要求，说明仪器一正常，可进行下一步未知样品的实验。

6、 未知（欲分析）样品的采集

①：将未知样品放入样品管，用注射器加入 0.5ml 氘代氯仿 (CDCL<sub>3</sub>)。使样品充分溶解。

②：将样品管套上旋转器。用量规量取高度。高度在 120mm 左右。

③：按小键盘上 LEFT 键，弹出磁铁中原来的标准样品，。将本样品放入磁铁中。再按 LEFT 键，使样品进入磁铁中。

④： 观察小键盘上 DOWN 指示灯（绿灯），直到等亮。

⑤：开始新实验：

步骤参考 4 中②新实验设置→③通道设置→④锁场→⑤探头调谐→⑥梯度匀场→⑦采样参数设置→⑧接受增益调整→⑨采样。

采样开始后，在右下脚工具条中可看到采样基本信息，包括：当前扫描次数/实验设定次数 (Scan)，剩余时间 (residual time)，实验数 (experiments)。

采样结束后，左下角显示：“acquisition finished”。

## 7、 数据处理

### ①： 设置窗函数

键入：LB=0.3

### ②： 傅立叶变换

键入：EFP or FP✓。

### ③： 相位自动校正：

键入：APK✓。

### ④： 基线自动校正

键入：ABS✓。

### ⑤： 标记峰的化学位移

键入：PP✓

### ⑥： 标记积分面积

键入：INT✓

谱图调整满意后，可进行谱图绘制。

## 8、 NMR 谱图的输出

键入 PLOT✓进入绘图模式，在此模式中可完成谱图的伸缩、放大，线条的粗细、数字的大小，谱图颜色，坐标轴设计，标题设计等功能调整，最后，按个人的喜好、要求画出满意的谱图。

### [实验结果分析]

#### 1、 乙基苯的 $^1\text{H}$ NMR 谱：

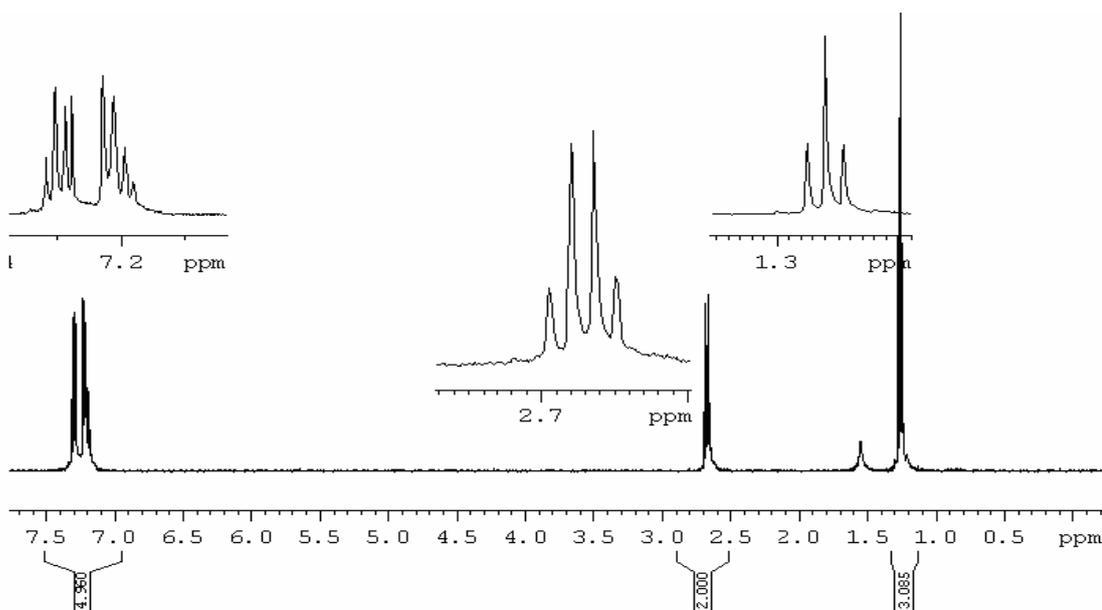


图 2.8 乙基苯的  $^1\text{H}$  NMR 谱：

2、乙酰乙酸乙酯的  $^1\text{H}$  NMR 谱：

**[思考题]**

- 1、乙基苯的  $^1\text{H}$  NMR 谱中化学位移  $2.65 \times 10^{-6}$  处的峰为什么分裂成四重峰？化学位移  $1.25 \times 10^{-6}$  处的峰为什么分裂成三重峰？其峰裂分的宽度由什么特点？
- 2、利用  $^1\text{H}$ NMR 谱图计算，可否计算两种不同物质的含量？为什么？

## 实验二十一 核磁共振碳谱实验

### [实验目的]

- 1、了解核磁共振碳谱常规实验的实验方法，熟悉核磁共振碳谱的主要参数及设置原则。
- 2、了解碳谱实验的实验技术，熟悉碳谱各种去偶技术的谱图特征。
- 3、学会较简单化合物核磁共振碳谱的分析方法。

### [基本原理]

#### 1、 $^{13}\text{C}$ NMR 信噪比（灵敏度）的提高

由于碳谱的灵敏度比氢谱的灵敏度低得多（约为氢谱的 1/1640），故碳谱测量时要设法提高其灵敏度，用信噪比表示的灵敏度为： $S/N \propto \frac{NH_0^2 \gamma^3 I(I+1)}{T} n^{1/2}$ （各符号的物理意义

见实验一）， $H_0$ （磁场强度）、 $\gamma$ （旋磁比）、 $I$ （自旋量子数）和  $T$ （测量温度）均为常数，所以要提高灵敏度，就要增大  $N$  和  $n$  值，即加大样品浓度（ $N$ ）和采样次数（ $n$ ）。

#### 2、自由感应衰减信号-FID

自由感应衰减信号-FID（Free Induction Decay）是处于低能态的原子核吸收了外加射频电磁波的能量跃迁到高能态后，通过弛豫过程能量从高能态向低能态的自由衰减信号，核磁共振所测量的信号即是能量随时间变化的 FID 信号，如下图：

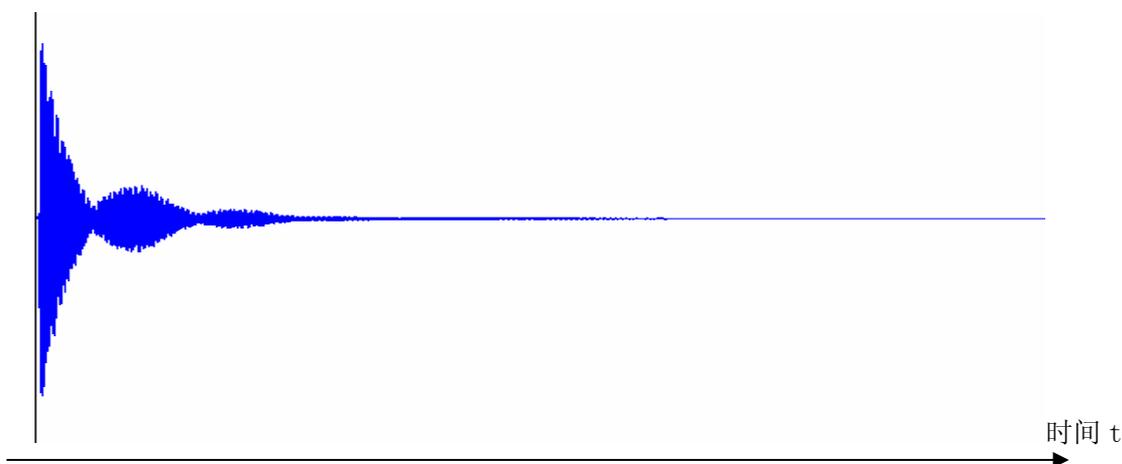


图 3.1 核磁共振谱仪所采集到的能量随时间变化的信号（FID 信号）

通过付立叶变换，把随时间变化的信号转变成随频率变化的信号，即我们所熟悉的图谱信号。

#### 3、自旋耦合与碳谱的去偶技术

1. 自旋耦合：自旋核在外加磁场存在的条件下，相互作用有两种形式：一种是核与核之间直接相互作用；另一种是通过成键电子传递的间接相互作用，称为自旋耦合。

自旋耦合分为同核自旋耦合和异核自旋耦合。自旋耦合的结果是使同一个基团中的原子核的 NMR 谱线发生裂分，如  $-\text{CH}_3$  基团，在  $^{13}\text{C}$  NMR 中裂分成 4 重峰，其面积比为 1: 3: 3: 1。

2. 去偶技术: 为了简化核磁共振的谱图, 把核与核之间直接、间接相互作用去掉所采取的技术。 $^{13}\text{C}$  NMR 谱多采用宽带去偶 (BB 去偶), 也叫质子噪声全去偶。 $^{13}\text{C}$  NMRBB 去偶可以是谱图简化, 使交迭的耦合的多重峰, 间并为单峰。每个峰代表一种类型的碳。同时, 去偶可增强信噪比, 多重峰的合并使信号增强, 一般信号增强 1-2 倍。

#### 4、核的欧沃豪斯 (NOE) 效应

这个现象是 Overhauser 于 1953 年在电子自旋和核自旋的样品中首先发现的。去偶可使信号增强的效应叫欧沃豪斯 (NOE) 效应。使信号增强的倍数叫 NOE 因子。

在一个样品体系的不同的基团中, 各个核的 NOE 效应是不同的, 既 NOE 因子不同, 故各个峰增强的倍数并不相等, 因此, 在 BB 碳谱实验中, 碳数相同的峰的高度并不相同。亦既, 碳谱 NMR 实验中峰的强度并没有严格的定量关系的存在。

### [实验仪器及试剂]

#### 1、 仪器型号:

AV-500, (AVANCE), 厂商: BRUKER 公司。

#### 2、试剂:

- ①  $\text{CDCl}_3$ , CIL 公司 (进口)。
- ② 乙基苯, 国产。
- ③ 正辛醇, 国产。

#### 3、 样品管:

核磁共振的样品管是专用样品管。直径 5mm, 长度大于 150mm。

### [实验步骤]

#### 1. 样品管的要求

核磁共振的样品管是专用样品管, 由质量好的耐温玻璃做成, 也有采用石英或聚四氟乙烯 (PTFE) 材料制成的。要求样品管无磁性, 管壁平直、厚度均匀。样品管形状是圆筒型的, 样品管的直径取决于谱仪探头的类型, 外径可小到 1mm, 大到 25mm。常见的样品管直径有 5mm, 10mm, 2.5mm 三种。长度要求大于 150mm。本仪器使用的样品管是 5mm 的。

#### 2. 配制样品及要求

由于  $^{13}\text{C}$  NMR 谱信噪比较氢谱低, 提高信噪比的方法之一就是加大样品的量。取样品 20mg 左右, 加入样品管, 假如 0.5ml 氘代试剂, 充分溶解。

要求样品与试剂充分混合, 溶液澄清、透明、无悬浮物或其他杂质。

#### 3. 开机

参 (同) 实验二

#### 4. 锁场

参 (同) 实验二

## 5. 匀场

参（同）实验二

## 6. 调入碳谱采样参数

见图 3.2

Parameter	Value	Description
<b>General</b>		
PULPROG =	zgig30	pulse program for acquisition
TD =	65536	time domain size
NS =	2000	number of scans
DS =	4	number of dummy scans
SWH [Hz] =	32679.74	sweep width in Hz
AQ [s] =	1.0027661	acquisition time
RG =	16384	receiver gain
DW [μs] =	15.300	dwel time
DE [μs] =	6.00	pre-scan-delay
D1 [s] =	2.00000000	relaxation delay; 1-5 * T1
d11 [s] =	0.03000000	d11=30m
TD0 =	1	Dimension of accumulation loop
<b>Channel f1</b>		
NUC1 =	13C	nucleus for channel 1
P1 [μs] =	12.20	f1 channel - 90 degree high power
PL1 [dB] =	4.00	f1 channel - power level for pulse
SFO1 [MHz] =	125.7703643	frequency of observe channel
<b>Channel f2</b>		
CPDPRG2 =	waltz16	file name for cpd2
NUC2 =	1H	nucleus for channel 2
PCPD2 [μs] =	80.00	f2 channel - 90 degree pulse for d
PL2 [dB] =	2.00	power PI2
PL12 [dB] =	18.00	f2 channel - power level for CPD/E
SFO2 [MHz] =	500.1320005	frequency of observe channel

图 3.2 碳谱采样参数对话框

## 7. 调节采样通道

参（同）实验二

## 7. 调谐探头

此时可看到仪器分别调整碳和氢的共振频率，碳核调在 125MHZ，氢核调在 500.135MHZ。

## 8. 匀场或梯度匀场

参（同）实验二

## 9. 采样

参（同）实验二

## 10. 数据处理

参（同）实验二

### [实验结果分析]

a) 乙基苯的质子全去偶  $^{13}\text{C}$  NMR 谱。

b) 正辛醇质子全去偶  $^{13}\text{C}$  NMR 谱。

**[思考题]**

- 1、为什么在  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图中，相同的碳数，碳峰的高度却不相同？
- 2、你能想象出乙基苯耦合谱的谱图是什么样子吗？

**实验二十一\* 核磁共振高级功能谱（2D DEPT）实验**

## 第五章 元素分析实验

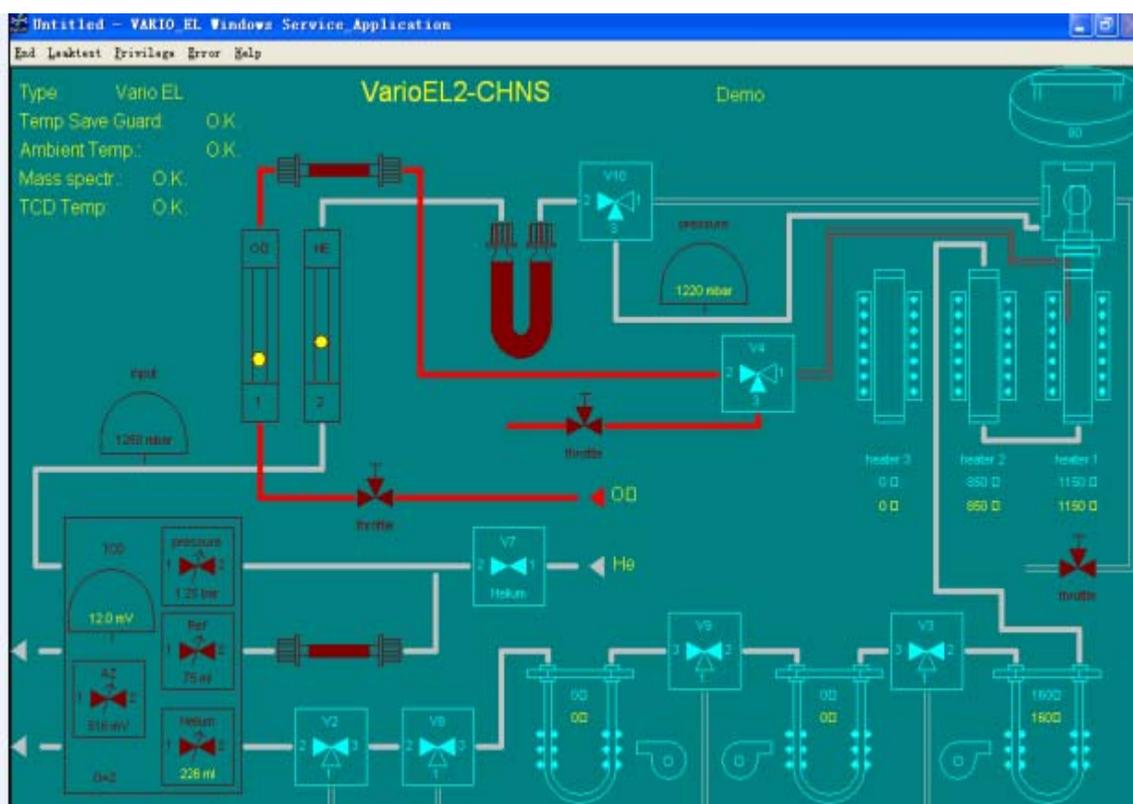
### 实验二十二 元素分析法测定样品中的 C、H、N、S 含量

#### [目的要求]

1. 了解元素分析仪的基本结构，熟悉样品分析流程
2. 掌握元素分析法 CHNS 模式测定的基本原理和测试方法

#### [基本原理]

元素分析仪的 CHNS 模式工作原理是使样品在纯氧环境下相应的试剂中燃烧，以测定有机物中的碳、氢、氮、硫的含量。具体则是利用垂直式燃烧管，将待测物质用锡/银舟包裹，置于自动样品供给器上，利用重力原理，定期加入 1000 °C 左右燃烧管，注入氧气，利用氧化铜等氧化催化剂和锡的助燃使样品燃烧温度高达 1800 °C，促使样品完全燃烧，经过铜还原处理后，生成的 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 混合气体在载气氦气的传送下，经过特殊分离管利用气相色谱原理分离后，再利用热导检测器 (TCD) 分别测定其含量，再经资料处理机运算，即可自动列记碳、氢、氮、硫的重量百分比。其样品分析流程图如下：



#### [实验步骤]

##### 开机程序

开启计算机,进入 WINDOWS 状态,拔掉主机尾气的两个堵头  
将主机的进样盘移到一边开启主机电源,待进样盘底座自检完毕即自转一周,将进样放回原处.

打开氦气和氧气,将气体的压力减压阀调至: He:0.2 MPa ; O: 0.25MPa

启动 WINVAR 操作软件

### 操作程序

选择标样 STANDARD

进入标样的对话框,输入标样的名称,

SULPHANILIC ACID 苯磺酸,可缩写成 SUL 输入 CHNS%的理论值

选择 FACTOR SAMPLE 用于校正因子计算

选择 CALIBRATION SAMPLE 用于校正曲线计算

### 常规分析

仪器升温 A

进入 OPTIONS 选项功能,进入 PARAMETERS 功能

输入操作温度,炉 1: 1150 °C; 炉 2: 850 °C; 炉 3: 0 °C

仪器升温 B (节省氦气方式)

进入 SLEEP/ WAK UP 功能

激活 ACTIV REDUCE GASFLOW 功能

在 ACTIVE REDUCE GAS FLOW 栏中输入 10

激活 SLEEP NOW 功能

待温度升至指定温度后,再次进入 SLEEP/ WAK UP 功能,激活 WAKE UP 功能,

或直接激活 AUTO 功能

样品重量和名称的输入

进入 EDIT 编辑功能,然后进入 INPUT 功能

在 NAME 一栏输入样品名称,在 WEIGHT 一栏输入样品重量,

建议样品测定顺序 (CHNS 模式)

1 个空白

3 个 RUN-IN (不称重样品,约 2-3 毫克)

3 个 SUL 苯磺酸(称重,约 2-3 毫克范围)

20 个样品 (根据样品性质称重)

2 个 SUL (苯磺酸,称重,约 2-3 毫克范围)

20 个样品 (根据样品性质称重)

2 个 SUL (苯磺酸,称重,约 2-3 毫克范围)

20 个样品 (根据样品性质称重)

标样的校正

检查 3 个标样数据是否平行,若平行,进入 MATH 功能,激活 FACTOR 功能

若 3 个标样数据有一不平行,先进入 EDIT 功能,然后进入 INPUT ,在两个标样上激活 TAGGED

功能,再进入 MATH 功能后,进入 FACTOR SETUP,激活 COMPUTE FACTORS FROM TAGGED STANDARDS(注上#号), 最后激活 MATH 功能中 FACTOR 功能,当天标样均需注#号.

若第二次分析样品时, 若 3 个标样数据平行,恢复 FACTOR SETUP 功能,即在此功能中激活

COMPUTE FACTOES SEQUENTIALL

分析周期启动

进入 SLEEP/ WAK UP 功能, 激活 ACTIVE SLEEP TEMPREATURES 功能

激活 OK, 使样品分析结束后,自动进入睡眠状态.

启动 AUTO ,进行样品分析

#### 关机程序

分析结束后, 主机自动进入睡眠状态,待降温至 750℃以下

退出 WINVAR 操作软件 (system-offline-exit), 关闭计算机

关闭主机, 开启主机的燃烧单元的门,散去余热

关闭氦气和氧气, 将主机尾气的两个出口堵住

#### [注意事项]

- 1、为了测量的准确性,用锡舟包裹样品时,应注意挤尽空气;
- 2、在分析过程中不能随意打开燃烧单元的门,以免石英燃烧管突然遇冷,缩短寿命;
- 3、含氟化含氟化合物的燃烧产物会严重腐蚀气路管壁,缩短仪器使用寿命,因此不适合做元素分析

#### [思考题]

- 1、为什么需要控制进氧量,如何控制?
- 2、样品需要量小是优点也是缺点,为什么?

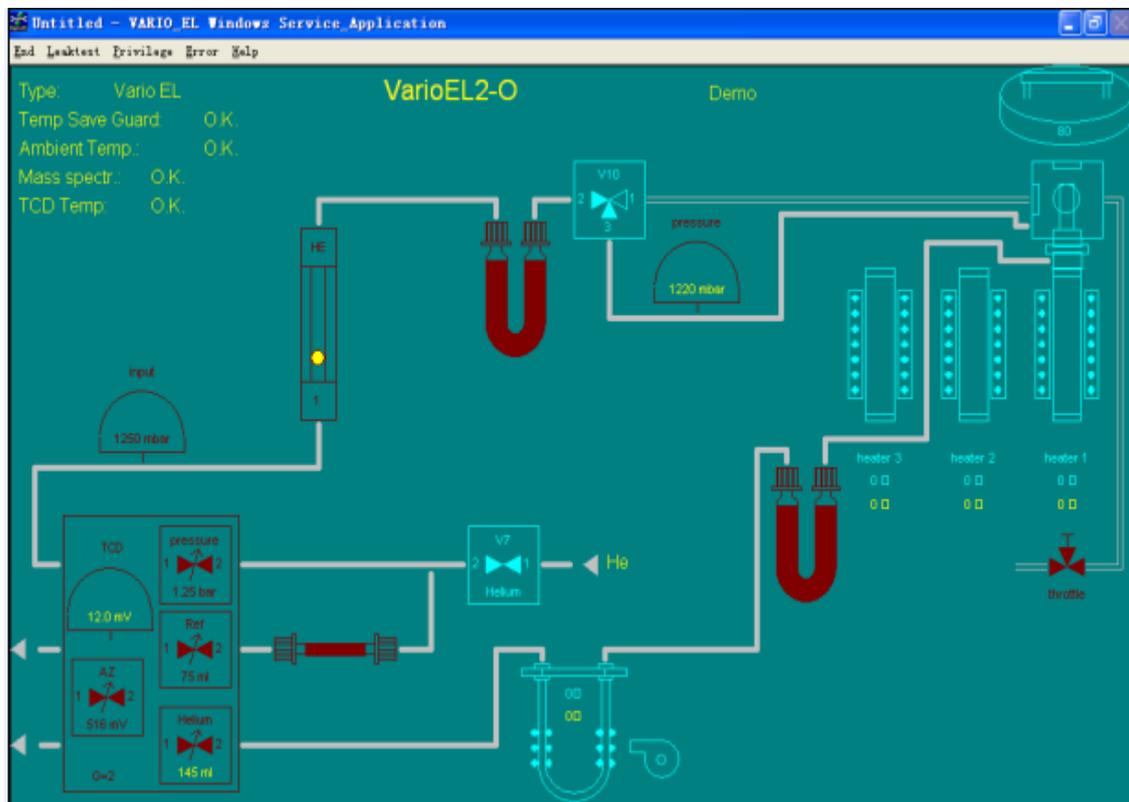
## 实验二十三： 元素分析法测定样品中的 O 含量

### [目的要求]

1. 掌握元素分析法 O 模式测定的基本原理和测试方法;
2. 熟悉样品分析流程

### [基本原理]

元素分析仪的 O 模式工作原理是：在装有石墨的高温裂解柱中注入氦气，使样品在惰性气体的环境下进行高温裂解，将样品中所含氧完全转换成 CO，而裂解生成的其他产物在载气氦气的传送下，如酸性气体 H<sub>2</sub>S、HCN、HCl 等流经装有 NaOH 填充层的干燥管被吸收，中性裂解气体如 N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 气体流经 CO 吸附柱被分离出来，再利用热导检测器(TCD)测定 CO 气体含量，再经资料处理机运算，即可自动列记氧的重量百分比。其样品分析流程图如下所示：



### [实验步骤]

#### 开机程序

开启计算机,进入 WINDOWS 状态,拔掉主机尾气的两个堵头  
将主机的进样盘移到一边开启主机电源,待进样盘底座自检完毕即自转一周,将进样放回原处.

打开氦气,将气体的压力减压阀调至: He:0.5 MPa

启动 WINVAR 操作软件

### 操作程序

选择标样 STANDARD

进入标样的对话框,输入标样的名称,

Benzoic Acid 苯甲酸, 可缩写成 Benz 输入 CHNS%的理论值

选择 FACTOR SAMPLE 用于校正因子计算

选择 CALIBRATION SAMPLE 用于校正曲线计算

### 常规分析

仪器升温 A

进入 OPTIONS 选项功能,进入 PARAMETERS 功能

输入操作温度, 炉 1: 1150 °C

仪器升温 B (节省氦气方式)

进入 SLEEP/ WAK UP 功能

激活 ACTIV REDUCE GASFLOW 功能

在 ACTIVE REDUCE GAS FLOW 栏中输入 10

激活 SLEEP NOW 功能

待温度升至指定温度后,再次进入 SLEEP/ WAK UP 功能,激活 WAKE UP 功能,

或直接激活 AUTO 功能

样品重量和名称的输入

进入 EDIT 编辑功能,然后进入 INPUT 功能

在 NAME 一栏输入样品名称,在 WEIGHT 一栏输入样品重量,

建议样品测定顺序 (CHNS 模式)

1 个空白

3 个 RUN-IN ( 不称重样品,约 2-3 毫克)

3 个 Benz (苯甲酸称重,约 2-3 毫克范围)

20 个样品 (根据样品性质称重)

2 个 Benz (苯甲酸,称重,约 2-3 毫克范围)

20 个样品 (根据样品性质称重)

2 个 Benz (苯甲酸,称重,约 2-3 毫克范围)

20 个样品 (根据样品性质称重)

标样的校正

检查 3 个标样数据是否平行,若平行,进入 MATH 功能,激活 FACTOR 功能

若 3 个标样数据有一不平行,先进入 EDIT 功能,然后进入 INPUT ,在两个标样上激活

TAGGED

功能,再进入 MATH 功能后,进入 FACTOR SETUP,激活 COMPUTE FACTORS FROM TAGGED STANDARDS(注上#号),最后激活 MATH 功能中 FACTOR 功能,当天标样均需注#号.

若第二次分析样品时,若 3 个标样数据平行,恢复 FACTOR SETUP 功能,即在此功能中激活

COMPUTE FACTORS SEQUENTIAL

分析周期启动

进入 SLEEP/ WAK UP 功能,激活 ACTIVE SLEEP TEMPERATURES 功能

激活 OK,使样品分析结束后,自动进入睡眠状态.

启动 AUTO,进行样品分析

### 关机程序

分析结束后,主机自动进入睡眠状态,待降温至 750℃以下

退出 WINVAR 操作软件 (system-offline-exit),关闭计算机

关闭主机,开启主机的燃烧单元的门,散去余热

关闭氦气,将主机尾气的两个出口堵住

### [注意事项]

含硫和碱性样品需添加 1:1 的四氮六甲圆和氯化氨才可准确测试

### [思考题]

CHNS 模式和 O 模式工作原理有何不同?

## 第六章 电子显微镜实验

实验二十四\* 透射电子显微镜的构造及衬度成像原理

实验二十五\* 扫描电镜的成像原理和简单样品的制备技术

实验二十六 无机非金属材料、高分子材料、金属材料的制样技术及样品分析

## 附录：实验学时：

实验一 气路系统的连接、检漏、载气流速的测量与校正	3 学时
实验二 醋酸甲酯、环己烷、甲醇等混合样品的色谱测定	3 学时
实验三 程序升温法测定工业二环己胺中微量杂质	3 学时
实验四 反相液相色谱法测定硝基酚类物质	3 学时
实验五 高效液相色谱法分离有机化合物	3 学时
实验六* 高效液相色谱法甲苯含量的测定	3 学时
实验七 紫外分光光度法鉴定未知芳香化合物及萘的测定	3 学时
实验八 红外吸收光谱定性分析	3 学时
实验九 火焰原子吸收光谱法测定水样中的铜含量—标准加入法	3 学时
实验十 原子发射光谱法—摄谱	3 学时
实验十一 电导法测定水的纯度	2 学时
实验十二 氟离子选择电极测定水中的微量氟	2 学时
实验十三* 库仑滴定法测定微量砷	3 学时
实验十四 示波极谱测定铅	3 学时
实验十五* 电位溶出测定铅	2 学时
实验十六 元素分析法测定样品中的 C、N 含量	3 学时
实验十七* 分子荧光光谱法测定铝	3 学时
实验十八 核磁共振波谱仪的工作原理及结构简介	3 学时
实验十九 核磁共振常规实验( $^1\text{H}$ 谱)	3 学时
实验二十 核磁共振常规实验( $^{13}\text{C}$ 谱)	3 学时
实验二十一* 核磁共振 2D DEPT 高级功能实验	3 学时
实验二十二* 透射电子显微镜的构造及衬度成像原理	3 学时
实验二十三 扫描电镜的成像原理和简单样品的制备技术	3 学时
实验二十四 无机非金属材料、高分子材料、金属材料的制样技术及样品分析	3 学时
实验二十五* 离子色谱实验	3 学时