地信网
WWW.3S001.COM

前　言

《仪器分析实验》第一版自 1988 年出版至今已有 18 年了。这期间科学技术与生产实际、教育观念与体制都发生了很大的变化。为了适应中等职业学校教学的需要，我们根据多年教学实践对其进行了修订。修订后的这本书除可作为中等职业学校分析专业以及初、中级分析工技能培训的教材外，也可供与分析化验相关的其他专业或在职化验人员学习参考。

该书与第一版相比，具有以下特点。

1. 基本保持了原书的内容框架，将原属第三章和第四章的内容进行了互换。现在的第一章至第四章的内容分别是：电位分析法、电导分析法、比色分析和分光光度分析法、气相色谱分析法。

2. 吸取了原教材的精华，继续保持详细介绍分析仪器的操作、维护和保养，删除了一些过于陈旧的分析仪器介绍，代之以较新的常用分析仪器介绍，而且以目前“常用的”为重点，共介绍了 11 种分析仪器，其中有 4 种收编于原书，另外 7 种为新编。同时还注意仪器重要附件的内容更新及测定实验内容等。

3. 根据职业技能教育的特点，实验项目主要从目前的厂矿生产实际中选定。由于分析仪器的变化等原因，原实验项目和内容也作了相应的改写与增删。实验项目共 24 个，多于给定的学时，各学校可结合自己的专业情况与实验条件，自行选做。

4. 注重学生技能的培养，在每一种分析方法的实验训练之后，都安排了技能考核，其目的在于给仪器分析检测技术的教与学提供一个细分、明确、具体的目标并对技能培训结果作一个客观、量化的评价。技能考核应采用闭卷形式。

5. 全书采用国家标准及法定计量单位。使用 GB/T 14666—93 推荐的分析化学术语和符号。例如，按照“等物质的量反应规则”

进行滴定分析计算；定量分析结果以质量分数、体积分数或质量浓度表示等。

参加本书修订的有江西省化工技术学院黄宗文（第一、三章和附录）、河南省化学工业高级技工学校贺红举（第二、四章）。全书由黄宗文统稿。

限于笔者水平，加之时间仓促，不妥之处在所难免，欢迎读者批评指正，不胜感谢！

编者

2006 年 3 月

第一版前言

本书是根据1986年4月化学工业部化工技工学校分析专业教材编审委员会审定的“仪器分析实验教学大纲”和“仪器分析实验编写大纲”，为配合化工技工学校试用教材《仪器分析》而编写的实验教材。

技工学校分析专业开设的“仪器分析”是一门以实验为主的课程，实验课在“仪器分析”教学中占有非常重要的位置，通过实验课的教学使学生具备一定的用仪器分析方法从事实际分析工作的能力，因此，本书详细地介绍了分析仪器的操作、维护保养和“实验”两方面的内容。对分析仪器的介绍，着重于目前工厂常用的分析仪器；所选定的实验内容，根据技工教育的特点，大多来自于目前工厂生产实际中典型的分析项目。教材内容的针对性较强。另外，考虑到目前各技工学校实验条件不一，所选实验内容较多，以便各校结合实际情况，按教学大纲要求自行选做。为了方便教学，实验后布置了思考题。

本书也可供其他各类技工学校分析专业参考；可作为分析工的培训教材；还可作为分析、检验人员的参考书；有些实验对大中专化学专业的学生也有一定的参考价值。

本书在化工部技工学校分析专业教材编审委员会领导下，由江西化工技工学校刘小珍编写。江西大学化学系分析化学教研室主任黄坚锋副教授主审，贵州平坝化肥厂技工学校张智顺、陕西西安市化工技工学校熊开元、山东淄博化工技工学校于乃臣、江苏无锡市化工技工学校范巧明等同志对本书进行了审议。

编写过程中，曾得到化工部教育司任保有、化学工业出版社任惠敏、江西化工学校陈志超等同志的热情支持与帮助，许多工厂的

科技、分析人员为本书的编写提供了相关资料，在此一并表示衷心的感谢！

限于编者水平，书中不妥之处，恳切希望读者批评指正。

编者

1988 年 2 月

目　录

第一章　电位分析法 …… 1
第一节　电位分析法中常用仪器的操作技术与维护保养知识 …… 2
一、常用电极的用途、结构、使用维护及注意事项 …… 2
二、pHS-2F 型酸度计 …… 8
三、pXS-350 型离子计 …… 16
四、pHS-25 型数字式 pH 计 …… 21
第二节　电位分析法实验 …… 24
实验 1-1　直接电位法测定溶液的 pH …… 24
实验 1-2　氟离子选择性电极测定饮用水中的氟含量 …… 27
直接电位法技能考核 …… 33
实验 1-3　电位滴定法测定醋酸的含量 …… 35
实验 1-4　电位滴定法测定绿矾的含量 …… 38
实验 1-5　电位滴定法测定废水中氯化物的含量 …… 40
电位滴定法技能考核 …… 44
第二章　电导分析法 …… 47
第一节　电导分析法中常用仪器的操作技术与维护保养知识 …… 47
一、电导电极 …… 47
二、DDS-11A 型电导率仪 …… 48
三、DDS-11C 型电导率仪 …… 52
四、DDS-307 型电导率仪 …… 58
五、DD-10 型微量 CO、CO_2 自动分析仪 …… 63
第二节　电导分析法实验 …… 75
实验 2-1　电导法分析水质的纯度 …… 75
实验 2-2　蔗糖中灰分的测定 …… 77
实验 2-3　电极常数的测定 …… 79
实验 2-4　合成氨精炼气中微量 CO、CO_2 含量的测定 …… 79
电导分析法测电导率技能考核 …… 82

第三章　比色分析和分光光度分析法 …… 84
第一节　比色分析中常用仪器的操作技术与维护保养知识 …… 84
一、比色管 …… 84
二、721 型分光光度计 …… 85
三、754C 型紫外-可见分光光度计 …… 92
第二节　比色分析和分光光度法实验 …… 97
实验 3-1　工业盐酸中铁的测定（硫氰酸铵目视比色法） …… 97
实验 3-2　锅炉给水中磷酸盐的测定（磷钼蓝目视比色法） …… 99
目视比色法技能考核 …… 101
实验 3-3　波长读数的校正 …… 103
实验 3-4　锅炉给水中铁的测定（邻菲啰啉法） …… 105
实验 3-5　尿素中铁含量的测定（磺基水杨酸法） …… 108
实验 3-6　尿素中缩二脲含量的测定（硫酸铜法） …… 110
实验 3-7　合金钢中微量铜的萃取比色分析 …… 112
实验 3-8　工业废水中挥发酚含量的测定（4-氨基安替比林法） …… 114
实验 3-9　混合液中重铬酸钾和高锰酸钾的测定 …… 118
分光光度法技能考核 …… 121
第四章　气相色谱分析法 …… 125
第一节　气相色谱分析法中常用仪器的操作技术与维护保养知识 …… 126
一、102G 型气相色谱仪 …… 126
二、GC102D 气相色谱仪 …… 138
三、高压气瓶 …… 154
第二节　气相色谱分析法实验 …… 157
实验 4-1　填充柱的制备 …… 157
实验 4-2　气相色谱仪的启动、调试 …… 160
Ⅰ. 气路系统的检漏、载气流速的测量与校正 …… 160
Ⅱ. 控温单元的启动与调试 …… 164
Ⅲ. 热导池检测器的调试和进样练习 …… 165
Ⅳ. 氢火焰离子化检测器的调试和进样练习 …… 168
实验 4-3　乙醇中少量水分的测定（外标法） …… 171
实验 4-4　半水煤气的色谱分析（单点校正法） …… 173
实验 4-5　苯、甲苯、乙苯混合物的分析（归一化法） …… 176
实验 4-6　氯苯中杂质含量的测定（内标法） …… 178

气相色谱分析法技能考核 …… 182
附录 …… 184
一、实验报告示例 …… 184
二、pH 测定用标准缓冲溶液 …… 186
三、常用离子选择性电极、量程和常用标准物质 …… 187
四、常见化合物的摩尔质量 …… 188
五、相对原子质量 …… 191
参考文献 …… 193

第一章　电位分析法

电位分析法是通过测定原电池两个电极间的电位差（即原电池的电动势）来进行分析测定的方法。它包括直接电位法和电位滴定法（间接电位法）。

直接电位法是根据测得电位的数值来确定被测离子的活度（浓度）的分析方法。

因为单个电极电位的绝对值无法直接测量，只能测量其相对电极电位，所以在电位分析中，由一个指示电极和一个参比电极组成电极对（有时此电极对也简称为电极），再与试液组成原电池，用一个高输入阻抗的毫伏计（或 pH 计）测量其电池电动势，然后由已知电极的电位计算出被测定电极的电位，进而求出欲测离子的活度（浓度）。

应用最多的直接电位法是测定溶液的 pH。近年来由于离子选择性电极的迅速发展，大大扩展了直接电位法的应用范围，使许多阳离子和阴离子的测定像测量 pH 一样简单快速。

测定离子活度（浓度）的方法常用的有标准曲线法和标准加入法。

电位滴定法是通过测量滴定过程中被测电池电动势的变化来确定滴定终点的分析方法。与化学分析法中的滴定分析不同的是，电位滴定的滴定终点是由测量电位突跃来确定的，而不是由观察指示剂颜色变化来确定。因此，电位滴定法分析结果准确度高，容易实现自动化控制，能进行连续和自动滴定。电位滴定法可广泛用于酸碱、氧化还原、沉淀、配位等各类滴定反应终点的确定，特别是那些滴定突跃小、溶液有色或浑浊的滴定，使用电位滴定可以获得理想的结果。此外，电位滴定还可以用来测定酸碱的离解常数、配合物的稳定常数等。

第一节　电位分析法中常用仪器的操作技术与维护保养知识

一、常用电极的用途、结构、使用维护及注意事项

（一）231 型玻璃电极

1. 用途

231 型玻璃电极是酸度计的传感器，用作测量水溶液的 pH 及酸碱电位滴定的指示电极。

2. 技术数据

（1）测量范围：pH 为 0～14；

（2）被测溶液的温度：5～60℃；

（3）与饱和甘汞电极建立零电位的 pH：7±1；

（4）电极内阻（25℃）：≤120MΩ；

（5）碱性误差（25℃）：在 $c(NaOH)=0.1mol/L$ NaOH 溶液中不大于 10mV；

（6）电极工作的环境条件：①空气温度 5～40℃；②空气湿度≤85%。

3. 结构

231 型玻璃电极下端为对 H^+ 敏感的特种玻璃球泡，由特种锂玻璃吹制而成。能测高碱溶液，它的电位变化在一定条件下与被测量溶液的 pH 成线性关系，测量 pH 为 13 以上的溶液有小的碱性误差。内参比电极为 Ag-AgCl 电极，浸在含有 Cl^- 的磷酸盐缓冲溶液内。电极球泡上部为普通玻璃的玻璃管。

4. 使用、维护及注意事项

（1）电极的球泡玻璃膜很薄，易因碰撞或受压而破裂，使用前需检查，有裂纹者不能使用（为保护电极球泡，在使用时，球泡的下端应比参比电极的下端稍高）；内参比电极未浸入内参比液中，也不能使用。若内参比液中有气泡，可轻轻晃动而除去。

（2）电极在初次使用或久置不用重新使用时，玻璃球泡应在蒸馏水中浸泡 24h 左右。因使用过久或贮存中“老化”了的电极不能

使用。玻璃电极使用期限一般为一年。

（3）使用时球泡部分应全部浸没在被测溶液中，测量另一溶液时，应先用蒸馏水洗干净，再用待测溶液清洗，以免将杂质带进待测溶液。玻璃球泡沾湿时，可用滤纸吸去水分，不能擦拭。

（4）电极不能用于含氟较高的试液中。

（5）电极暂时不用时，可将球泡浸在蒸馏水中，以便下次使用时容易达到平衡。

（6）电极的清洗方法：电极上若有油污，可用 $w(NH_3 \cdot H_2O)=5\%\sim10\%$ 的氨水溶液或丙酮清洗；沾染无机盐类可用 $c(HCl)=0.1mol/L$ 的 HCl 溶液清洗；Ca、Mg 等积垢可用 EDTA 溶液溶解；在含胶质溶液或含蛋白质溶液（如血液、牛奶）中测定后，也可用 $c(HCl)=1mol/L$ 的 HCl 溶液清洗。清洗电极不可用脱水性溶剂（如 $K_2Cr_2O_7$ 洗液、无水乙醇和浓 H_2SO_4 等），以防破坏电极的功能。

（7）电极导线、插头绝缘部分应保持清洁干燥。

（8）电极在测量前需用 pH 标准缓冲溶液校准，校准用的标准溶液的值要可靠且愈接近被测值愈好。

（9）电极应存放于干燥之处。

（二）E-201-C 型塑壳可充式 pH 复合电极

1. 用途

电极是由玻璃电极和参比电极组合在一起的复合电极，是一种 pH 测量传感器，广泛应用于测量水溶液的 pH。

2. 技术数据

（1）测量范围：pH 为 0～14；

（2）适用温度：0～60℃（短时 100℃）；

（3）零电位（25℃）：（7±0.5）pH；

（4）斜率（PTS）：≥98.5%(25℃)；

（5）内阻（25℃）：≤250kΩ；

（6）碱性误差（25℃）：≤0.2pH；

（7）响应时间：≤1s 达到终点值的 95%（经搅拌）。

3. 结构

pH 复合电极的结构主要由电极球泡、玻璃支持杆、内外 Ag-AgCl 参比电极、内参比溶液（中性磷酸盐和氯化钾混合溶液）、外参比溶液［c(KCl)＝3mol/L 或 c(KCl)＝3.3mol/L 的 KCl 溶液］、砂芯液接界、聚碳酸酯塑压成型的外壳、电极套、电极导线、插口等组成。

4. 使用、维护及注意事项

（1）pH 复合电极在测量前必须用已知 pH 的标准缓冲溶液进行定位校准，其值要可靠且愈接近被测值愈好。

（2）取下 pH 电极套后，应避免电极的敏感玻璃泡与硬物接触，因为任何破损或擦毛都会使电极失效。

（3）测量前，取下电极套后观察敏感球泡内是否充满液体，如发现有气泡，应将电极向下轻轻甩一下，清除气泡，并将加液小孔在开通状态下测量，否则将影响测量精度。

（4）测量后，使加液小孔处于封闭状态，防止外参比溶液外流。并及时将电极保护套套上，套内应放少量外参比补充液以保持电极球泡的湿润。

（5）pH 复合电极的外参比补充液为 c(KCl)＝3mol/L 或 c(KCl)＝3.3mol/L 的氯化钾溶液中的一种，补充液可以从电极上端小孔加入。

（6）玻璃电极的保质期为一年，出厂一年以后，不管是否使用，其性能都会受到影响，应及时更换。

（7）第一次使用或长期停用的 pH 电极，在使用前需在用作外参比的溶液中浸泡 24h。

（8）电极的引出端必须保持清洁干燥，绝对防止输出两端短路，否则将导致测量失准或失效。

（9）电极应与输入阻抗较高的 pH 计（$\geqslant 10^{12}\,\Omega$）配套，以使其保持良好的特性。

（10）电极应避免长期浸在蒸馏水、蛋白质溶液和酸性氟化物溶液中。

（11）电极应避免与有机硅油接触。

（12）电极经长期使用后，如发现斜率略有降低，则可把电极下端浸泡在 $w(HF)=4\%$ 的氢氟酸中 3～5s，用蒸馏水洗净，然后在 $c(HCl)=0.1mol/L$ 的盐酸溶液中浸泡，使之复新。

（13）被测溶液中如含有易污染敏感球泡或堵塞液接界的物质，会使电极钝化，出现斜率降低、显示读数不准的现象。如发生该现象，则应根据污染物质的性质，用适当溶液清洗，使电极复新。

注意：

选用清洗剂时，不能用四氯化碳、三氯乙烯、四氢呋喃等能溶解聚碳酸酯的清洗液，因为电极外壳是用聚碳酸酯制成的，其溶解后极易污染敏感玻璃球泡，从而使电极失效。也不能用复合电极去测上述溶液。

部分污染物质和清洗剂见表 1-1。

表 1-1　部分污染物质和清洗剂

污染物质	清　洗　剂	污染物质	清　洗　剂
无机金属氧化物	低于 1mol/L 的稀酸	蛋白质血球沉淀物	酸性酶溶液(如食母生)
有机油脂类物质	稀洗涤剂(弱碱性)	颜料类物质	稀漂白液、过氧化氢
树脂高分子物质	酒精、丙酮、乙醚		

（三）pF-1 型氟离子选择性电极

1. 用途

pF-1 型氟离子选择性电极是测定水溶液中 F^- 活度（浓度）或间接测定能与 F^- 形成稳定配合物的离子活度（浓度）的指示电极。

2. 技术数据

（1）测量范围：pF 为 1～5；转换系数≥95%；

（2）被测溶液温度：15～35℃；

（3）绝缘电阻：$\geqslant 10^{11}\Omega$；

（4）电极内阻：$\leqslant 10M\Omega$；

（5）与饱和甘汞电极建立零电位的 pF：0～1。

3. 结构

pF-1 型氟离子选择性电极的下端是 LaF_3 晶片，内参比电极为 Ag-AgCl 电极，内参比溶液为 AgCl 饱和的 NaCl [c(NaCl)＝0.1mol/L]-NaF[c(NaF)＝0.1mol/L] 溶液。

4. 使用、维护及注意事项

(1) 电极在测定试样及标准溶液时应该用磁力搅拌器搅拌。

(2) 电极使用前，宜在 c(NaF)＝10^{-3}mol/L 的 NaF 溶液中浸泡活化 1～2h，然后用去离子水清洗数次，直至在去离子水中与饱和甘汞电极组成电池的电动势达－320mV 左右（此值对各支电极不同）才能使用。

(3) 电极在测定时，试样及标准溶液应在同一温度。

(4) 在测量之间用蒸馏水清洗电极后，应用滤纸擦干水分。

(5) 在测量试样较多、浓度相差较大时，建议用两支氟离子选择性电极，以免引起误差。

(6) 电极内装电解质溶液，为防止晶片内侧附着气泡而使电路不通，在电极第一次使用前或测量后，可让晶片朝下，轻击电极杆，以排除晶片上可能附着的气泡。

(7) 电极晶片勿与坚硬物碰擦。晶片上如沾有油污，用脱脂棉依次以酒精、丙酮轻擦，再用去离子水洗净。连续使用期间的间隙内，可浸泡在水中；长期不用，则风干后保存。

(四) 216 型银电极

1. 用途

216 型银电极是用来测量 Ag^+ 及卤族元素离子活度（浓度）的指示电极，它广泛应用于银量分析电位滴定。

2. 结构

216 型银电极是由银棒密封在玻璃管或塑料管中，上有引出导线，银棒直径约 2mm，银棒露出管外约 12mm，电极全长 120mm。

3. 使用、维护及注意事项

(1) 保持银棒表面的清洁，必要时可用细砂纸擦亮银棒表面，然后用蒸馏水洗净。

(2) 使用完毕后，电极用蒸馏水洗净擦干后保存。

(五) 213 型铂电极

1. 用途

213 型铂电极是测量氧化还原电势的指示电极，与钨电极或甘汞电极配套，可以用于氧化还原反应的电位滴定分析。

2. 结构

213 型铂电极是以光亮的铂片熔封在玻璃管中，上有引出接线柱，铂片的露出面积约为 2mm×6mm，电极全长 140mm。

3. 使用、维护及注意事项

(1) 电极使用前其铂片必须在铬酸洗液中清洗，然后用蒸馏水清洗干净。

(2) 若铂片表面沾有油污，应用丙酮清洗，然后再用铬酸洗液及蒸馏水清洗干净。

(六) 232 型甘汞电极

1. 用途

甘汞电极是酸度计、电位滴定计以及离子计中起参比作用的测量元件，它与离子选择性电极组成电极对，用以测量溶液中的离子活度（浓度）和电位滴定分析。

2. 技术数据

(1) 电极内阻：$\leqslant 10k\Omega$；

(2) 与标准甘汞电极比较电位差：$\pm 3mV$；

(3) 液接界部分流速：1 滴/10min；

(4) 盐桥溶液：饱和 KCl 溶液。

3. 结构

232 型甘汞电极是饱和 KCl 式，它的液接界部分由多孔性陶瓷做成，电极的上侧开有小孔，以便添加 KCl 溶液。

4. 使用、维护及注意事项

(1) 电极在使用时，应把电极上侧小孔的橡皮塞和下端橡皮套拔去。用完后将它们装回。

(2) 电极内 KCl 溶液中不能有气泡，如有可轻轻甩几下电极

以排除气泡。为了保证 KCl 溶液的饱和，溶液内应保有少许结晶。

（3）当电极外表附有 KCl 溶液或晶体时，应随时除去。

（七）217 型双盐桥甘汞电极

1. 用途

217 型双盐桥甘汞电极是酸度计、离子计和电位滴定计作测量时起参比作用的测量元件。它与其他离子选择性电极及待测液组成测量电池，可以测量水溶液中的离子活度（浓度），并可用于电位滴定分析。

2. 技术数据

（1）电极内阻：≤10kΩ；

（2）与标准甘汞电极比较电位差：±3mV；

（3）液接界部分流速：1 滴/10min；

（4）盐桥溶液：饱和 KCl 溶液。

3. 结构

217 型双盐桥甘汞电极有两个盐桥，下面的盐桥可取下，里面放适当的电解质。例如，银量滴定时可装饱和 NH_4NO_3 或 KNO_3 溶液。它的液接界部分由多孔性陶瓷做成，电极的上侧有开孔及橡皮塞，以便添加 KCl 溶液。

4. 使用、维护及注意事项

（1）电极在使用时，必须拔掉电极的橡皮塞及橡皮套，取下下面的盐桥，装入适当的惰性电解质溶液，再装上使用。在作某些高精度分析或在半微量、微量、痕量分析时，下面盐桥中的溶液必须新鲜加入，其中不能含有 Ag^+ 或卤素离子。

（2）电极内 KCl 溶液中不能有气泡，以防止断路，溶液内应保留少许 KCl 晶体，以保证 KCl 溶液的饱和。

（3）电极外壳上附有盐桥溶液或结晶体时，应随时除去。

二、pHS-2F 型酸度计

实验室用酸度计（pH 计）目前应用较广的是数字显示的，pHS-2F 型酸度计就是一种数字显示 pH 计，它采用 3 位半十进制 LED 数字显示。pHS-2F 酸度计除了能测量酸碱度之外，还可用于

测量电极电位以及确定电位滴定的终点。

（一）主要技术性能指标

（1）测量范围：pH 为 0～14.00，电极电位为 0～±1400mV（自动极性显示）；

（2）分辨率：0.01pH，1mV；

（3）温度补偿范围：0～60℃；

（4）电子单元基本误差：pH 为 ±0.01pH，电极电位为 ±2mV±1 个字；

（5）仪器的基本误差：±0.02pH±1 个字；

（6）电子单元输入电流：不大于 2×10^{-12}A；

（7）电子单元输入阻抗：不小于 $1\times10^{12}\Omega$；

（8）温度补偿器误差：±0.01pH；

（9）电子单元重复性误差：pH 为不大于 0.01，电极电位为不大于 1mV；

（10）仪器重复性误差：不大于 0.01pH；

（11）电子单元稳定性：(±0.01pH±1 个字)/3h；

（12）正常使用的条件：①环境温度 5～40℃；②相对湿度不大于 85%；③供电电源（220±22）V（AC），（50±1）Hz；④无显著的振动；⑤除地球磁场外，无外磁场干扰。

（二）外形结构

1. 仪器主机的外形结构

pHS-2F 型酸度计主机的外形结构如图 1-1 所示。

2. 仪器附件的外形结构

pHS-2F 型酸度计附件的外形结构如图 1-2 所示。

（三）操作方法

1. 开机前准备

（1）将电极梗旋入电极梗插座，调节电极夹到适当位置。如图 1-3 所示。

（2）将复合电极夹在电极夹上，拉下电极前端的电极套。如图 1-4 所示。

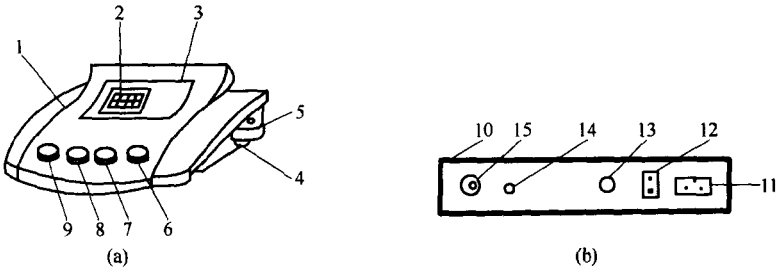


图 1-1　pHS-2F 型酸度计主机的外形结构图

1—机箱盖；2—显示屏；3—面板；4—机箱底；5—电极梗插座；6—定位调节旋钮；
7—斜率补偿调节旋钮；8—温度补偿调节旋钮；9—选择开关旋钮（pH、mV）；
10—仪器后面板；11—电源插座；12—电源开关；13—保险丝；
14—参比电极接口；15—测量电极插座

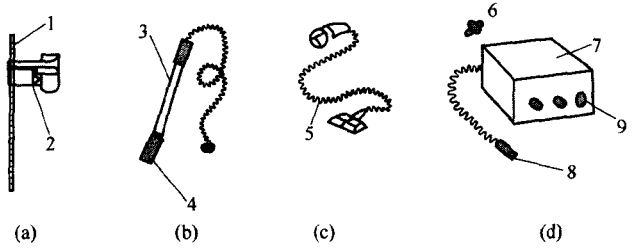


图 1-2　pHS-2F 型酸度计附件的外形结构图

1—电极梗；2—电极夹；3—E-201-C 型塑壳可充式 pH 复合电极；4—电极套；
5—电源线；6—Q9 短路插头；7—电极转换器；
8—转换器插头；9—转换器插座

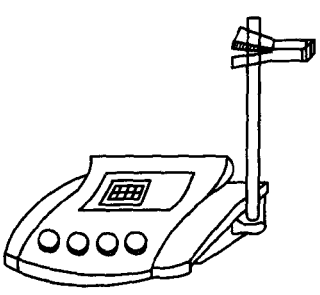


图 1-3　开机前准备操作步骤（1）示意图

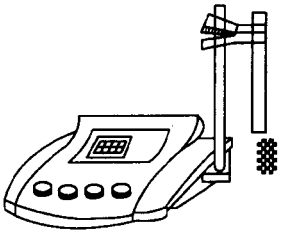


图 1-4　开机前准备操作步骤（2）示意图

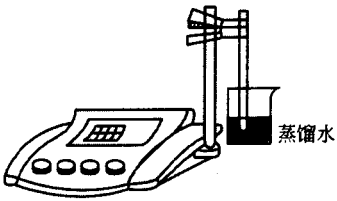


图 1-5　开机前准备操作步骤（3）示意图

（3）用蒸馏水清洗电极。如图 1-5 所示。

2. 开机

（1）将电源线插入电源插座。

（2）按下电源开关，电源接通后，预热 30min。如图 1-6 所示。接着进行标定。

3. 标定

仪器使用前，先要标定。一般来说，仪器在连续使用时，每天要标定一次。

（1）在测量电极插座处拔去 Q9 短路插头，插上复合电极。如图 1-7 所示。

（2）如不用复合电极，则在测量电极插座处插上电极转换器插

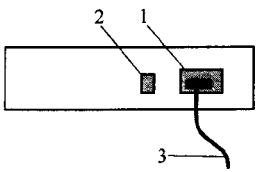


图 1-6　开机操作步骤示意图
1—电源插座；
2—电源开关；
3—电源线

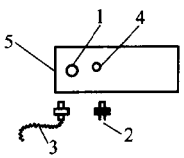


图 1-7　标定操作步骤（1）示意图
1—测量电极插座；2—Q9 短路插头；3—E-201-C 型塑壳可充式 pH 复合电极；4—参比电极插口；5—仪器后面板

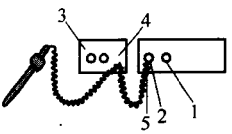


图 1-8　标定操作步骤（2）示意图
1—参比电极接口；
2—测量电极插座；
3—电极转换器；
4—转换器插座；
5—电极转换器插头

头，将玻璃电极插头插入转换器插座处，参比电极接入参比电极接口。如图 1-8 所示。

（3）把选择开关旋钮调到 pH 挡；调节温度补偿旋钮，使旋钮白线对准标准缓冲溶液温度值；把斜率补偿调节旋钮顺时针旋到底（即调到 100%位置）。如图 1-9 所示。

（4）把用蒸馏水清洗过的电极插入 pH 6.86 的标准缓冲溶液中。如图 1-10 所示。

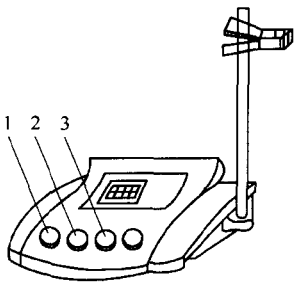


图 1-9　标定操作步骤（3）示意图
1—选择开关旋钮（pH、mV）；2—温度补偿调节旋钮；3—斜率补偿调节旋钮

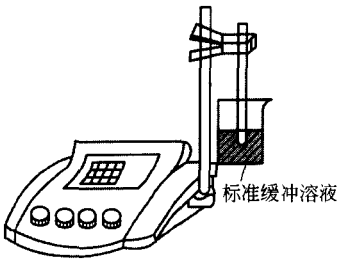


图 1-10　标定操作步骤（4）示意图

（5）调节定位调节旋钮，使仪器显示读数与该标准缓冲溶液当时温度下的 pH 相一致（见附录二）。

（6）用蒸馏水清洗电极，再插入 pH 4.00（或 pH 9.18）的标准缓冲溶液中，调节斜率补偿旋钮使仪器显示读数与该标准缓冲溶液当时温度下的 pH 相一致（见附录二）。

（7）重复（4）～（6）直至不用再调节定位或斜率两调节旋钮为止。

（8）仪器完成标定。

注意：

① pH 4.00、pH 6.86、pH 9.18 标准缓冲溶液分别是指附录二中的邻苯二甲酸盐标准缓冲溶液、磷酸盐标准缓冲溶液和硼酸盐标准缓冲溶液。

标准缓冲溶液的配制可买市售的袋装粉末，一般一小包可配制250mL标准缓冲溶液，也可以按下列方法（或附录二中的方法）自行配制：

a. pH 4.00溶液：将邻苯二甲酸氢钾（G.R.）10.12g溶解于1000mL的高纯去离子水中。

b. pH 6.86溶液：将磷酸二氢钾（G.R.）3.388g、磷酸氢二钠（G.R.）3.533g溶解于1000mL的高纯去离子水中。

c. pH 9.18溶液：将硼砂（G.R.）3.80g溶解于1000mL的高纯去离子水中。

d. 配制b、c溶液所用的水，应预先煮沸15～30min，除去溶解的二氧化碳。在冷却过程中应避免与空气接触，以防止二氧化碳的污染。

② 标定用的标准缓冲溶液第一次应用pH 6.86的溶液，第二次应用接近被测溶液pH的标准缓冲溶液，如被测溶液为酸性，标准缓冲溶液应选pH 4.00；如被测溶液为碱性，则选pH 9.18的标准缓冲溶液。

③ 经标定后，定位调节旋钮及斜率补偿调节旋钮不应再有变动。

一般情况下，在24h内仪器不需再标定。

4. 测量pH

经标定过的仪器，即可用来测量被测溶液的pH。根据被测溶液与标定用的标准缓冲溶液温度是否相同，有不同的测量步骤。如图1-11所示。

（1）当被测溶液与标准缓冲溶液温度相同时，测量步骤如下。

① 用蒸馏水清洗电极头部，再用被测溶液清洗；

② 将电极浸入被测溶液中，用玻璃棒搅拌溶液或用手轻摇装溶液的烧杯，使溶液均匀，待电极平衡后在显示屏上读出溶液的pH。

（2）当被测溶液与标准缓冲溶液温度不同时，测量步骤如下。

① 用蒸馏水清洗电极头部，再用被测溶液清洗；

② 用温度计测出被测溶液的温度值；

③ 调节温度补偿调节旋钮，使白线对准被测溶液的温度值；

④ 将电极插入被测溶液内，用玻璃棒搅拌溶液或用手轻摇装溶液的烧杯，使溶液均匀，电极平衡后读出该溶液的 pH。

5. 测量电极电位（mV）值

（1）将准备好的离子选择性电极或金属电极和参比电极夹在电极架上。

（2）用蒸馏水清洗电极头部，再用被测溶液清洗。

（3）将电极转换器的插头插入仪器后部的测量电极插座中，将离子选择性电极或金属电极的插头插入转换器的插座中，将参比电极接入仪器后部的参比电极接口处。如图 1-12 所示。

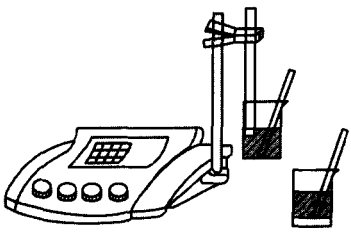


图 1-11　测量溶液 pH 操作示意图

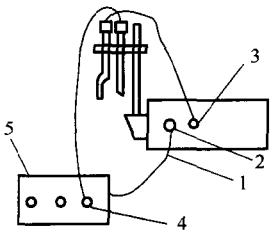


图 1-12　测量电极电位操作步骤（3）示意图

1—电极转换器插头；2—测量电极插座；3—参比电极接口；4—转换器插座；5—电极转换器

（4）将选择开关旋钮调到 mV 挡。

（5）把两种电极插在被测溶液内，将溶液搅拌均匀电极平衡后，即可在显示屏上读出该离子选择性电极的电极电位（mV）值，仪器还会自动显示正负极性。

（6）如果被测信号超出仪器的测量范围，或测量端开路时，显示屏会不亮，作超载报警。

（7）使用金属电极测量电极电位时，用带夹子的 Q9 插头接入测量电极插座中，夹子与金属电极导线相接，参比电极接入参比电

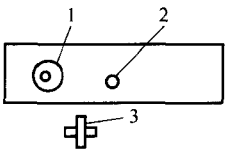
极接口处。

（四）仪器维护

仪器的正确使用与维护，可保证仪器正常、可靠地使用。特别是像 pH 计一类的仪器，它必须具有很高的输入阻抗，而使用时又经常接触化学药品，所以更需要合理维护。

（1）仪器的输入端（测量电极插座）必须干燥清洁。仪器不用时，将 Q9 短路插头插入插座，防止灰尘及水汽浸入。如图 1-13 所示。

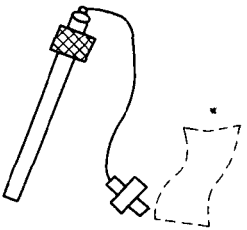
（2）在环境湿度较高的场所使用时，应把电极插头用干净纱布擦干。如图 1-14 所示。



不用时插入 Q9 短路插头

图 1-13　仪器维护操作步骤（1）示意图

1—测量电极插座；2—参比电极接口；3—Q9 短路插头



用干净纱布擦干

图 1-14　仪器维护操作步骤（2）示意图

（3）带夹子连线的 Q9 插头及电极转换器专为配用其他电极时使用，平时注意防潮防尘。

（4）测量时，电极的引入导线应保持静止，否则会引起测量不稳定。

（5）仪器采用了 MOS 集成电路，因此，在检修时应保证电烙铁有良好的接地。

（6）用标准缓冲溶液标定仪器时，不能配错标准缓冲溶液，否则将导致测量结果产生误差。

（7）仪器超过一年必须送计量部门或有资格的单位复检，合格

后方可使用。

（五）常见故障及处理

仪器常见故障及处理见表 1-2。

表 1-2 pHS-2F 型酸度计常见故障及处理

故　障	原　因	处　理
电源接通，数字乱跳	仪器输入端开路	应插上短路插头或电极插头
定位能调到 pH 6.86 但调不到 pH 4.00	电极失效	更换电极
斜率调节不起作用	斜率电位器坏	更换斜率电位器

三、pXS-350 型离子计

pXS-350 型离子计是一种可配用Ⅰ、Ⅱ价阳离子或阴离子选择性电极，专门用于测量各种溶液中多种离子活度（浓度）的测试仪。仪器有信号输出端，可连接记录仪对浓度变化作连续记录。仪器也可用标准溶液按照其测量原理和方法检定各测量电极的测试性能。

（一）主要技术性能指标

1. 主要技术参数

pXS-350 型离子计的主要技术参数见表 1-3。

表 1-3 pXS-350 型离子计的主要技术参数

测量功能	测量范围	分辨率	准确度	温度补偿范围/℃	稳定性	输出记录信号/mV	备　注
pH	0～14.00	0.01	0.01	0～100	0.01 FS	−1999～1999	pH：测 pH
pX^+、pX^-	0～14.00	0.01	0.01				pX^+：测一价正离子 pX^-：测一价负离子
pX^{2+}、pX^{2-}	0～14.00	0.01	0.02				pX^{2+}：测二价正离子 pX^{2-}：测二价负离子
mV	0～±1999	1	0.1%FS				mV：测电极电位

2. 仪器使用条件

（1）供电电源：（220±22）V（AC），50Hz/60Hz；

（2）环境温度：0～40℃，空气相对湿度≤85%；

（3）无显著振动，无强磁场干扰。

（二）外形结构

仪器的外形结构如图 1-15 所示。

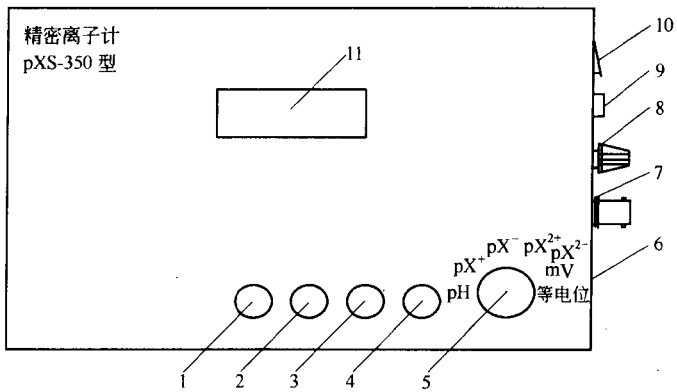


图 1-15　pXS-350 型离子计的外形结构

1—等电位调节旋钮；2—温度补偿旋钮；3—定位补偿旋钮；4—斜率补偿旋钮；5—功能选择键；6—电源接口；7—离子选择性电极接口；8—参比电极接口；9—记录信号输出接口；10—电源开关；11—液晶显示屏

（三）操作方法

1. 测量 pX

即测量 pH、pX^+、pX^-、pX^{2+}、pX^{2-}。仪器在测量前，需先进行标定。

（1）仪器标定。仪器标定用标准溶液（定位标准溶液、斜率标准溶液），其要求和配制方法见“（五）标定用标准溶液”。

预备：组装好仪器。定位补偿旋钮置于中位处，斜率补偿旋钮置于 100%处，温度补偿旋钮置于溶液温度值。洗净电极并接入仪器，开机。

① 标定用标准溶液和待测溶液温度相同时的仪器标定

a. 调节等电位：将功能选择键置于对应测量挡，将电极插入定位标准溶液中，调节等电位旋钮至仪器显示该标准溶液的 pX。

b. 调节斜率：将电极插入斜率标准溶液中，调节斜率补偿旋钮至仪器显示该标准溶液的 pX。

c. 调节定位：将电极再插入定位标准溶液中，调节定位补偿旋钮至仪器显示该标准溶液的 pX。

d. 复校：重复上述 b、c 操作至仪器显示与两标准溶液 pX 无误差止。

标定结束，仪器待用。

② 标定用标准溶液和待测溶液温度不同时的仪器标定。分别有两种不同条件下的标定：已知电极等电位、未知电极等电位。

a. 已知电极等电位

(a) 调节等电位：将功能选择键置于“等电位”挡，调节等电位旋钮至仪器显示电极等电位值。等电位调节完毕。

仪器调好等电位后，功能选择键拨回对应测量挡。

(b) 调节定位：将测量电极插入定位标准溶液中，调节定位补偿旋钮至仪器显示该标准溶液的 pX。

(c) 调节斜率：将电极插入斜率标准溶液中，调节斜率补偿旋钮至仪器显示该标准溶液的 pX。

(d) 复校：重复上述 (b)、(c) 操作至仪器显示与两标准溶液 pX 无误差止。

标定结束，仪器待用。

b. 未知电极等电位。标定调节要求和方法与标准溶液和待测溶液温度相同时的仪器标定相同。

需要说明的是：在这种情况下，仪器进行标定后，作待测溶液与标定溶液温度不同的测量，由于电极等电位与其零电位不一定完全一致，测量时会附增一个偏差值，这个偏差值的大小由电极零电位与等电位差值决定，一般很小。以其差值为 0.5pX 为例，1℃极限误差不超过 0.0017pX。

(2) pX 的测量。经标定后的仪器，可直接用于溶液中相关离子的测量。

① 待测溶液和标定溶液温度相同时的测量：将测量电极插入

待测溶液中，仪器显示溶液相应的 pX。显示读数稳定后，读取读数。

② 待测溶液和标定溶液温度不同时的测量：将温度补偿旋钮置于待测溶液温度值，将电极插入溶液，仪器显示溶液相应的 pX。显示读数稳定后，读取读数。

注意：

① 在 pX 的测量过程中，所使用的离子选择性电极、标准溶液、仪器测量功能挡均应和被测溶液待测离子一致；

② 在电极插入一种溶液前，应洗净电极（即用去离子水或二次蒸馏水清洗并用滤纸吸干，再用待测溶液清洗电极）以保证测量值真实可靠。

③ 溶液在标定和测量时，一般应在磁力搅拌器搅拌下进行。

2. 测电极电位（mV）值

将功能选择键置于“mV”挡，接上清洗过的测量电极，将电极插入被测溶液中，仪器显示该离子浓度时选择性电极的电极电位（mV）值，并自动显示正负极性。

（四）电极等电位概念

当溶液温度变化时，一支电极（电极对）的 mV-pX 曲线有一组曲线族，这组曲线族有一个交点，这个交点称为等电位点。当溶液在等电位点浓度时，不管温度发生什么变化，电极电位总是不变的。

如图 1-16 所示，其中 pX_0 为电极等电位点的溶液浓度，mV_0 为电极等电位点的电极电位。

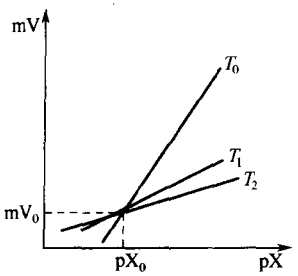


图 1-16　温度不同时 mV-pX 曲线族

（五）标定用标准溶液

（1）pH 标准溶液的配制参照附录二。

（2）其他离子标准溶液用相应的标准物质配制，并需加入离子强度调节剂。对应离子常用标准物质参照附录三。

(3) 标准溶液制备的一般要求。测量溶液，尤其是标准溶液，一般要求其溶液离子强度高且恒定，以保证测量电极测量信号的稳定。pH 标准缓冲溶液具有这种特性；其他离子标准溶液，通常是用其标准物质配制标准溶液，并加入离子强度调节剂而得到。测量被测溶液时，被测溶液中也应加入同样比例的离子强度调节剂。

(4) 定位标准溶液和斜率标准溶液

① 定位标准溶液：仪器定位校准时所用的标准溶液。

② 斜率标准溶液：仪器斜率校准时所用的标准溶液。

定位标准溶液（浓度 $pX_{定}$）、斜率标准溶液（浓度 $pX_{斜}$）应按下述要求配制。

a. $|pX_{定}-pX_{斜}|=(1\sim2)pX$ 为宜（测 pH 时取 2～3 个 pH 单位）。

b. 定位标准溶液测量电极电位的绝对值应小于斜率标准溶液，即 $|mV_{定}|<|mV_{斜}|$。

c. 斜率标准溶液的浓度相对接近被测溶液浓度，且满足被测溶液浓度在定位标准溶液浓度和斜率标准溶液浓度之间。

(5) 系列标准溶液。用于标定的系列标准溶液，其浓度值为 pX_1、pX_2、…、pX_n（$n\geqslant2$），应按下述要求配制：

a. $|pX_1-pX_n|=(1\sim4)pX$。

b. pX_1、pX_2、…、pX_n 按浓度顺序排列，且满足 $pX_{测}$ 在其浓度顺序排列范围内。即应满足系列标准溶液中最低浓度者低于 $pX_{测}$，最高浓度者高于 $pX_{测}$。

(六) 仪器维护

(1) 仪器电极接口应保持高度清洁，并保证接触良好（有污迹时可用 99%工业酒精擦净）。

(2) 与仪器配套的有关电极的使用和维护保养，务必按照有关电极使用说明书执行。

(3) 仪器不用时，应将短路保护帽套上仪器离子选择性电极接口。

(4) 为防止灰尘和腐蚀，仪器不用时应用防尘罩盖好，放置在无腐蚀性气体的仪器分析室内稳固的工作台上。

四、pHS-25 型数字式 pH 计

pHS-25 型数字式 pH 计适用于一般精度要求的研究所、工厂以及学校的实验室或化验室，用来测量水溶液的酸碱度（pH）。若配上适当的离子选择性电极，通过测量待测离子的电极电位，则可以测量溶液中待测离子的活度（浓度）。该仪器还可用作电位分析的终点指示器。

（一）主要技术性能指标

1. 主要技术参数

(1) 测量范围：pH 为 0～14，电极电位为 0～±1999mV；

(2) 测量精度：pH 为±0.1pH，电极电位为 10mV；

(3) 温度补偿范围：0～60℃；

(4) 输入阻抗：不小于 $3\times10^{11}\Omega$；

(5) 仪器的稳定性：±0.05pH/3h。

2. 正常使用的条件

(1) 环境温度：0～45℃；

(2) 相对湿度：不大于 80%；

(3) 被测溶液温度：5～60℃；

(4) 供电电源：(220±22)V (AC)，(50±1)Hz。

（二）外形结构

仪器的外形结构如图 1-17 所示。

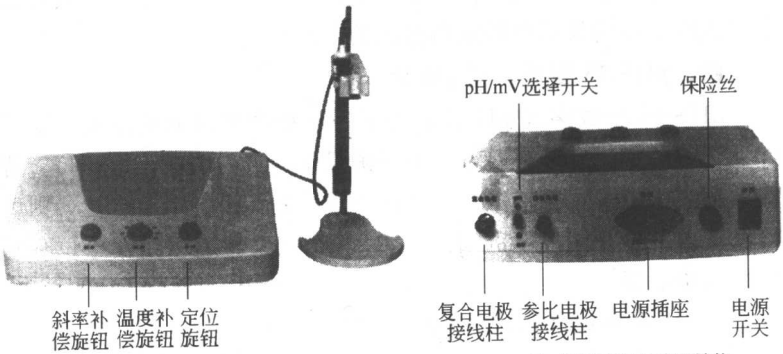
（三）操作方法

1. 准备工作

(1) 检查仪器的成套性、仪器各功能元器件的完整性和手感情况。

(2) 将复合玻璃电极移去保护套，浸入蒸馏水中，在蒸馏水中浸 2h 以上，当室温低于 15℃时，需更长时间（或按电极使用说明进行）。

(3) 建议：使用该仪器的场所，应有可靠的接地。



(a) 仪器前面板及附件外形结构　　(b) 仪器后面板外形结构

图 1-17　pHS-25 型数字式 pH 计的外形结构图

(4) 仪器通电约 10min 后，将“pH/mV 选择开关”置于 pH 挡、温度补偿旋钮置于 30℃，调节定位旋钮（此时应确认仪器后部电极输入插座上的短路插头正常地固定在输入插座上），使显示器能正确地显示在 7.00，调节器的 pH 调节范围可在 6～8 之间（可调区域一般在 6.5～7.5 之间）任意显示，这说明仪器的电子单元是正常的。

2. 仪器的标定和试样 pH 的测量

(1) 将 pH/mV 选择开关置于 pH 挡，将温度补偿旋钮正确指在待测溶液的温度刻度线上。

(2) 移去仪器后部电极插座上的短路插头，在电极插座上接入复合电极的插头并旋转固定。

(3) 用滤纸吸干复合电极球泡和擦干电极杆上的水迹，然后浸入 pH 6.86 的标准缓冲溶液中。

(4) 调节定位旋钮，使显示值读数与待测溶液当时温度下的 pH 相一致（见附录二）。

(5) 将复合电极从待测溶液中取出，并浸在蒸馏水中，适当搅拌后，取出，用滤纸吸干水迹，再放入与待测溶液 pH 相近的标准缓冲溶液（pH 4.00 或 pH 9.18）中，此时调节斜率补偿旋

钮，使显示的读数与待测溶液当时温度下的 pH 相一致（见附录二）。

注意：

① 上述（3）～（5）的“定位”和“斜率”的调节步骤是很重要的，操作这两步时，应重复 2～3 次（每次重复前均应在蒸馏水中洗净电极），视其读数的再现性，以确定“定位”和“斜率”的可信度。

②“定位”和“斜率”操作的数值一经确认后，旋钮不要再动。但有下述情况之一时，需重新调节。

a. 调换另一支电极；

b. 温度变动较大时；

c.“定位”或“斜率”旋钮被碰动；

d. 电极在测量 pH 小于 2 或大于 12 的溶液之后。

③ 为加速电极的响应时间，建议电极在水溶液中作搅拌。

（四）仪器维护

（1）用缓冲剂配制溶液时，操作要细心，其中 pH 9.18 的标准缓冲溶液在空气中曝露的时间不宜过长。

（2）复合电极的球泡和接插端以及仪器的电极输入插座严禁沾污、受潮。

（3）电极使用完毕，应浸在 c(KCl)＝3mol/L 的 KCl 溶液中。

（4）复合电极在测量强酸或强碱后，若发现响应迟缓，可将电极浸在稀盐酸中清洗，然后在蒸馏水中漂净。

（5）电极的保质期限为一年，故电极使用期将短于一年，并且与用户的使用次数有关。

（6）仪器不用时，应将短路接插件固定在仪器的电极输入插座上。

（7）修理仪器时，忌用 220V 电源的电烙铁。应用低压电烙铁。

（8）电极性能的判别方法如下。

① 先确认仪器的电子单元是正常的。确认方法见准备工作的（4）部分。

② 将仪器的 pH/mV 选择开关置于 mV 挡，将复合电极浸在 pH 6.86 的标准缓冲溶液中，这时仪器的显示值应为±（0～20）

mV 之间。

③ 仪器的 pH/mV 选择开关仍为 mV 挡。将复合电极分别浸入 pH 4.00 标准缓冲溶液和 pH 9.18 标准缓冲溶液中，并分别读出这两个溶液中的电极电位（mV）值，设为 E_4 和 E_9，计算该电极的转换效率 S。计算公式如下：

$$S=\frac{(|E_4|-|E_9|)/(pH_9-pH_4)_T}{mV_T}$$

式中　mV_T——溶液在当时温度下的理想电极级差（见表 1-4）；

$(pH_9-pH_4)_T$——缓冲溶液在当时温度下的 pH（见表 1-4）。

若 S 值如在 0.85～1.05 范围内，则电极在有效使用寿命中。

表 1-4　标准缓冲溶液在不同温度时的 pH 和理想电极级差

温度/℃		0	5	10	15	20	25	30	35	40
0.05mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液	pH	4.01	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.01	4.02	4.03
0.025mol/L 混合磷酸盐溶液		6.98	6.95	6.92	6.90	6.88	6.86	6.85	6.84	6.84
0.01mol/L 硼砂溶液		9.46	9.39	9.33	9.28	9.23	9.18	9.14	9.10	9.07
理想电极级差(mV_T)		54.196	55.188	56.180	57.172	58.164	59.156	60.148	61.114	62.132
温度/℃		45	50	55	60	70	80	90	95	
0.05mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液	pH	4.04	4.06	4.07	4.09	4.12	4.16	4.20	4.22	
0.025mol/L 混合磷酸盐溶液		6.83	6.83	6.83	6.84	6.85	6.86	6.88	6.89	
0.01mol/L 硼砂溶液		9.04	9.02	8.99	8.97	8.93	8.89	8.86	8.84	
理想电极级差(mV_T)		63.124	64.116	65.108	66.100	68.084	70.068	72.052	73.044	

第二节　电位分析法实验

实验 1-1　直接电位法测定溶液的 pH

一、目的要求

1. 了解直接电位法测定溶液的 pH 的原理和方法。

2. 认识和了解 pHS-2F 型酸度计。

3. 学会使用 pHS-2F 型酸度计。

4. 练习使用 pHS-2F 型酸度计测量溶液的 pH。

二、测定原理

当测量 H^+ 的电极对（指示电极和参比电极，或将它们合二为一的复合电极）插入溶液时，电极对和溶液就构成了原电池，该原电池的电动势与溶液中的 H^+ 活度的负对数因遵循能斯特方程而成线性关系：

$$E=E^{\ominus}-\frac{2.303RT}{F}\times \mathrm{pH} \tag{1}$$

式中，R 和 F 都是有一定物理意义的常数；T 是热力学温度。则（1）式可改写成

$$E=E^{\ominus}-KT\cdot \mathrm{pH} \tag{2}$$

$E^{\ominus}$ 值与 pH 电极敏感玻璃膜的材质、膜内外水化胶层的不平衡及内外参考电极的不一致等因素有关，也随电极的使用时间而变化，因此它是一个不确定的量，测量中要用 pH 6.86 的标准缓冲溶液调节定位旋钮来校正。KT 称为电极转换系数，它是温度的函数，由于电极制备工艺等因素使其与理论值有所差异，因此需调节温度补偿旋钮并用与试液 pH 接近的 pH 4.00 或 pH 9.18 的标准缓冲溶液来调节斜率补偿旋钮进行校正，以保证试液的 pH 的准确测量。

pH 玻璃电极的内阻很高，因此测量仪表采用高输入阻抗前置放大器。其输出信号由 A/D 变换器变换，由 LED 数码管直接读出被测液的 pH。

三、试剂与仪器

1. pH 4.00、pH 6.86、pH 9.18 的三种标准缓冲溶液　可用市售袋装标准缓冲溶液试剂用水溶解，按规定稀释而成，也可按附录二中的方法配制。

2. pHS-2F 型酸度计或其他型号的酸度计。

3. pH 复合电极。

4. 100mL 塑料烧杯四只。

四、测定步骤

1. 按所使用仪器的操作方法进行操作。

2. 组装好仪器，开机预热达稳定。

3. 将选择开关置于 pH 挡，温度补偿旋钮置于待测溶液温度值，斜率补偿旋钮置于最大。

4. 将洗净的电极插入 pH 6.86 标准缓冲溶液中，搅匀试样，调节定位旋钮，使仪器示值为该温度下该标准缓冲溶液的 pH（见附录二）。

5. 取出并洗净电极，插入接近待测溶液 pH 的 pH 4.00 或 pH 9.18 的标准缓冲溶液中，搅匀溶液，调节斜率补偿旋钮，使仪器示值为该温度下该标准缓冲溶液的 pH（见附录二）。

6. 多次重复 4、5 操作步骤至不需再动定位和斜率补偿旋钮。

7. 取出并洗净电极，再用待测溶液清洗 2～3 次，将温度补偿旋钮置于待测溶液温度值，将电极插入待测溶液中，搅匀溶液，待读数稳定后，读出待测溶液的 pH，并记录。平行测定 3 次。

8. 测定完毕后，清理台面，清洗电极并妥善保管好仪器和用具。完成实验报告。

注：

① 若使用 221 型玻璃电极和 222 型甘汞电极，由于碱性误差和酸性误差，测试 pH 范围以 1～9 为宜。若使用由特殊玻璃制成的 231 型玻璃电极和 232 型甘汞电极，测试 pH 以 0～12 为宜。但在测试强碱溶液时，应控制在 15℃以上，迅速测定后立即将电极冲洗干净。

② 由于水样的 pH 常常随空气中 CO_2 等因素的改变而改变，因此采集水样后，应立即测定，不宜久存。

五、注意事项

1. 用蒸馏水或去离子水冲洗电极时，应当用滤纸吸去玻璃膜上的水分，而不是擦拭电极。

2. 由于玻璃电极内阻很高，使用电磁搅拌可能引起电磁干扰，搅拌引起的涡流可能使液接电位波动，因此用玻璃电极测量 pH 时，一般不使用电磁搅拌。通常的操作是将电极浸入溶液后，用手摇动一下测量杯或开启搅拌使电极与溶液充分接触，然后停止搅拌进行测量读数。

六、思考题

1. 直接电位法测定溶液的 pH 的原理是什么？

2. 酸度计为什么要用已知 pH 的标准缓冲溶液校正？校正时应注意什么？

3. 标准缓冲溶液的 pH 受哪些因素影响？

4. 玻璃电极在使用前应如何处理？为什么？玻璃电极、甘汞电极在使用时应注意什么？

5. 安装电极时，应注意哪些问题？

实验 1-2　氟离子选择性电极测定饮用水中的氟含量

一、目的要求

1. 巩固离子选择性电极法的理论知识。

2. 了解用氟离子选择性电极测定水中微量 F^- 的原理和方法。

3. 了解总离子强度调节缓冲溶液的意义和作用。

4. 学会标准曲线法和标准加入法测定水中微量 F^- 的方法。

5. 练习使用 pHS-2F 型酸度计、pXS-350 型离子计测量水的 pF。

二、测定原理

用氟离子选择性电极（简称氟电极）测定 F^- 活度的原理与测定 H^+ 活度的原理相似。当氟电极插入溶液时，其敏感膜对 F^- 产生响应，在膜和溶液间产生一定的膜电位：

$$\varphi_{膜}=K-\frac{2.303RT}{F}\lg a_{F^-}$$

在一定条件下膜电位 $\varphi_{膜}$ 与 F^- 活度的对数值有线性关系。当氟电极（指示电极）与饱和甘汞电极（参比电极）插入被测溶液中组成

原电池时，电池的电动势 E 在一定条件下与 F^- 活度的对数值有线性关系：

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

式中，K'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^- 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^- 浓度 c_{F^-} 的对数值有线性关系。因此，为了测定 F^- 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。

当 F^- 浓度在 $10^{-1}\sim10^{-5}$ mol/L 范围内时，氟电极电位与 pF 成直线关系，可用标准曲线法或标准加入法进行测定。

用离子计测水的 pF 的方法与测定 pH 的方法相同。测量电池在标准溶液中的电动势为

$$E_s=K'+SpF_s$$

同样，在水样中电池的电动势为

$$E_x=K'+SpF_x$$

上述两式相减得到

$$pF_x=pF_s+\frac{E_x-E_s}{S}=pF_s+\frac{\Delta E}{S}$$

在离子计上，仪器的示值按照 $\Delta E/S$ 分度，而且仪器有电极斜率 S 的调节线路，当用已知 pF_s 的离子活度标准溶液对仪器进行校准后，水样的活度 pF_x 即可从仪器示值上直接读出。如果用离子浓度标准溶液代替离子活度标准溶液（此时应注意使标准溶液与水样的离子强度保持基本相同），则从离子计上可以直接读出离子浓度的负对数。

氟电极只对游离的 F^- 有响应。在酸性溶液中，H^+ 与部分 F^- 形成 HF 或 HF_2^-，会降低 F^- 的浓度；在碱性溶液中，LaF_3 薄膜

与 OH^- 发生交换作用而使溶液中的 F^- 浓度增加。因此溶液的酸度对 F^- 的测定有影响，氟电极适宜于测定的 pH 范围为 5～7。

氟电极的最大优点是选择性好。除能与 F^- 生成稳定配合物或难溶沉淀的元素（如 Al、Fe、Zr、Th、Ca、Mg、Li 及稀土元素等）会干扰测定外，10^3 倍以上的 Cl^-、Br^-、I^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、NO_3^-、Ac^-、$C_2O_4^{2-}$ 及 $C_4H_4O_6^{2-}$ 等阴离子均不干扰。加入总离子强度调节缓冲剂❶，可以起到控制一定的离子强度和酸度，以及掩蔽干扰离子等多种作用。

三、试剂与仪器

1. F^- 标准储备液 [$c(F^-)=100\mu g/mL$] 将分析纯试剂 NaF 于 120℃下烘干 2h，冷却称取 0.2210g 溶于去离子水中，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，储于聚乙烯瓶中。

2. F^- 标准稀释液 [$c(F^-)=10\mu g/mL$] 吸取储备液 10.00mL 于 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度。

3. 总离子强度调节缓冲溶液 于 1000mL 烧杯中，加入 500mL 去离子水和 57mL 冰醋酸、58g NaCl、12g $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$（柠檬酸钠），搅拌至溶解。将烧杯放在冷水浴中，缓缓加入 $c(NaOH)=6mol/L$ 的 NaOH 溶液，直至 pH 在 5.0～5.5 之间（约 125mL，用 pH 计检查），冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度。

4. pHS-2F 型酸度计。

5. pXS-350 型离子计。

6. pF-1 型氟离子选择性电极，232 型甘汞电极。

7. 电磁搅拌器。

四、测定步骤

1. 氟电极的准备。氟电极使用前，在纯水中浸泡数小时或过

---

❶ 总离子强度调节缓冲溶液通常由惰性电解质、金属络合剂（作掩蔽剂）及 pH 缓冲剂组成。根据试样的不同情况配加不同的总离子强度调节缓冲溶液，不同的总离子强度调节缓冲溶液掩蔽干扰离子的效果不同，而且影响电极的灵敏度。

夜，或在 $c(NaF)=10^{-3}mol/L$ 的 NaF 溶液中浸泡 1～2h，再用去离子水洗到空白电位❶。

2. 标准曲线法

（1）吸取 10μg/mL❷ F^- 标准稀释液 0.00、0.25mL、0.50mL、0.75mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL，分别放入 8 个 50mL 容量瓶中，加入总离子强度调节缓冲溶液 10mL，用去离子水稀释至刻度，摇匀，即得 F^- 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移入塑料烧杯中，插入氟电极及参比电极，用电磁搅拌器搅拌 4min 后，停止搅拌 0.5min，开始读取平衡电位，然后每隔 30s 读一次数，直到 3min 内不变为止❸，并将结果填入下表：

容量瓶编号	0	1	2	3	4	5	6	7
$c/(\mu g/mL)$	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.40	0.60	0.80
E/mV								

以氟离子浓度 $c/(\mu g/mL)$ 为横坐标，相应的电位 E/mV 为纵坐标在半对数坐标纸上作图，即得标准曲线。或在普通坐标纸上，作 E/mV-pF 图。

（3）吸取含氟量小于 5mg/L 的水样 25.00mL（若含量较高，应稀释后再吸取）于 50mL 容量瓶中，加入总离子强度调节缓冲溶液 10mL，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 F^- 的浓度 $c_x/(\mu g/mL)$。

平行测定 3 次。

3. 标准加入法。标准加入法是先测定试液的电位 E_1，然后将一定量标准溶液加入此试液中，再测定其电位 E_2。根据下式计算

---

❶ 氟电极的空白电位，即电极在不含 F^- 的去离子水中的电位。

❷ 如果水样含氟很低，可用更稀的 NaF 标准溶液配制标准系列，绘制标准曲线。

❸ 电位平衡时间随 F^- 浓度减小而延长。在同一数量级内测定水样，一般在几分钟内可以达到平衡。在测定中，待平衡电位在 3min 内无明显变化即可。达到平衡电位所需时间与电极状况、溶液温度等有关。

含氟量：

$$c_x = \frac{\Delta c}{10^{(E_2-E_1)/S}-1}$$

式中 c_x——水样中 F^- 的含量，μg/mL；

Δc——增加的 F^- 浓度，μg/mL；

S——电极响应斜率，即标准曲线的斜率。

在理论上，$S=\frac{2.303RT}{nF}$（25℃，$n=1$ 时，$S=59\text{mV/pF}$），与实际测定值常有出入，因此最好进行测定，以免引入误差。测定的最简单方法是借稀释一倍的方法以测得实际响应斜率。即测出 E_1 和 E_2 后的溶液，用空白溶液稀释一倍，然后再测定其电位 E_3，则电极在试液中的实际响应斜率为

$$S=\frac{|E_2-E_3|}{\lg 2}=\frac{|E_2-E_3|}{0.301}$$

（1）吸取 25.00mL 水样于 50mL 容量瓶中，加入总离子强度调节缓冲溶液 10mL，用去离子水稀释至刻度，摇匀，全部转入干塑料烧杯中，测定水样试液电位 E_1。

（2）向被测溶液中加入 1.00mL 浓度为 100μg/mL 的 NaF 标准储备液，摇匀，继续测定其电位 E_2。

（3）将空白溶液❶加到上面测定过 E_2 的试液中，摇匀，测定其电位 E_3。

平行测定 3 次。

4. 用离子计直接测水中的 pF_x

（1）按照 pXS-350 型离子计的操作方法进行操作。

（2）将电极和两个塑料烧杯用水冲洗干净后，分别再用两个标准溶液（从标准系列溶液中选用与被测溶液的 pF_x 接近的标准溶液）清洗 1～2 次。

---

❶ 空白溶液即标准系列中的“0”号溶液。

（3）用上述两个标准溶液校正仪器的读数。

（4）用水样（用本实验标准曲线法中测过电位的水样）将电极冲洗几次，然后再进行水样测量，由仪器直接读出 pF_x。

平行测定 3 次。

（5）测定完毕，将电极和塑料烧杯冲洗干净，妥善保存仪器和用具。

五、结果计算

1. 标准曲线法

水中氟的含量（μg/mL）可由下式计算：

$$\rho(F)=\frac{c_x\times 50.00}{25.00}$$

式中 c_x——标准曲线上查得水样的氟含量，μg/mL。

2. 标准加入法

（1）电极的响应斜率由下式计算：

$$S=\frac{|E_2-E_3|}{0.301}$$

式中 E_2——水样试液加 NaF 标准储备液后的电位，mV；

E_3——测定过 E_2 的试液用空白溶液稀释一倍后的电位，mV。

（2）试液中增加的 F^- 浓度（μg/mL）由下式计算：

$$\Delta c=\frac{c_s V_s}{V_s+V_x}$$

式中 c_s——NaF 标准储备液的浓度，μg/mL；

V_s——向被测溶液中加入 NaF 标准储备液的体积，mL；

V_x——水样试液的体积，mL。

（3）水样试液中的氟含量（μg/mL）可由下式计算：

$$c_x=\frac{\Delta c}{10^{(E_2-E_2)/S}-1}$$

式中 Δc——增加的 F^- 浓度，μg/mL；

S——电极响应斜率，mV；

E_1——水样试液的电位，mV；

E_2——水样试液加 NaF 标准储备液后的电位，mV。

（4）水样中的氟含量（μg/mL）可由下式计算：

$$\rho(F)=\frac{c_x\times 50.00}{25.00}$$

式中 c_x——水样试液中的氟含量，μg/mL。

六、注意事项

1. 电极在使用前应按要求进行活化、清洗，电极敏感膜应保持清洁和完好，切勿沾污或受到机械损伤。

2. 测定时应按溶液从稀到浓的次序进行。在浓溶液中测定后应立即用去离子水将电极清洗到空白电位值，再测定稀溶液，否则将严重影响电极寿命和测量准确度（有迟滞效应）。电极也不宜在浓溶液中长时间浸泡，以免影响检出下限。

3. 电极使用后，应清洗至其电位为空白电位值，用滤纸吸干，按要求保存。

七、思考题

1. 用氟电极测定 F^- 浓度的原理是什么？

2. 用氟电极测得的是 F^- 的浓度还是活度？如果要测定 F^- 的浓度，应该怎么办？

3. 氟电极在使用前应该怎样处理？达到什么要求？

4. 为什么实验中要加入总离子强度调节缓冲溶液？

直接电位法技能考核

1. 考核题目

直接电位法测定溶液的 pH。

2. 考核内容提要

（1）试样测定前的准备：试样、标准溶液及仪器的准备。

（2）试样测定：试样测定操作及测定结果评价。

(3) 文明操作。

3. 考核评分表

见表 1-5。

表 1-5 直接电位法测定溶液的 pH 技能考核评分表

考核项目	考核内容		记录	配分	得分
试样测定前的准备（37 分）	测量电极的选择	正确		1 分	
		不正确			
	测量电极的检查	正确		1 分	
		未进行或不正确			
	测量电极的测定前处理	正确		4 分	
		不正确			
	仪器组装	正确		4 分	
		不正确			
	仪器预热	符合要求		1 分	
		不符合要求			
	标准溶液的配制与取用	正确		5 分	
		不正确			
	标准溶液的温度测量	进行了		1 分	
		未进行			
	试样的采取、处理与取用	正确		4 分	
		不正确			
	试样的温度测定	进行了		1 分	
		未进行			
	仪器“温度”设定	正确		1 分	
		不正确			
	用定位标准溶液调节仪器“定位”	正确		8 分	
		不正确			
	用斜率标准溶液调节仪器“斜率”	正确		6 分	
		不正确			

续表

考核项目	考核内容		记录	配分	得分
试样测定（56分）	试样测定操作	正确		10分	
		不正确			
	测定数据的记录与处理	及时、规范		2分	
		不正确			
	测定结果的精确度	符合要求		20分	
		不符合要求			
	测定结果的准确度	符合要求		18分	
		不符合要求			
	实验报告	规范、完整		4分	
		不符合要求			
	实验耗时（从开始准备到交出报告）	符合要求		2分	
		不符合要求			
文明操作（7分）	实验过程中的台面	整洁有序		1分	
		脏乱			
	废物处理	按规定处理		2分	
		乱扔乱倒			
	实验后台面及试剂架	清理了		1分	
		未清理			
	实验后仪器、电极	按规定收放好		2分	
		未按规定收放好			
	实验报告字迹	工整秀丽		1分	
		潦草			

实验 1-3　电位滴定法测定醋酸的含量

一、目的要求

1. 巩固电位滴定法的理论知识。

2. 了解用酸碱电位滴定法测定醋酸（HAc）的原理和方法，

观察滴定电位突跃与酸碱指示剂变色的关系。

3. 学习绘制电位滴定曲线并由曲线确定终点时的体积计算含量和电离常数的原理和方法。

二、测定原理

在酸碱电位滴定过程中，随着滴定剂的不断加入，被测物与滴定剂发生反应，溶液的 pH 不断变化。由加入滴定剂的体积和测得的相应 pH，可绘制 pH-V 或 $\Delta pH/\Delta V$-$\overline{V}$ 滴定曲线，由曲线确定滴定的终点，并由测得数据计算出被测酸（或碱）的含量以及弱酸（或弱碱）的电离常数。

用 0.1mol/L NaOH 溶液滴定 HAc，可得如图 1-18 所示的滴定曲线。如图所示，滴定的终点位于曲线斜率最大处（pH-V 曲线的拐点），即滴定曲线陡峭部分的中点。根据终点对应的滴定剂 NaOH 溶液的体积计算被测物 HAc 的含量。当滴定曲线在化学计量点附近很陡时，终点位置容易确定而且比较准确；若不太陡，则用 $\Delta pH/\Delta V$ 对 $\overline{V}$ 作图，所得曲线的最高点即滴定的终点。

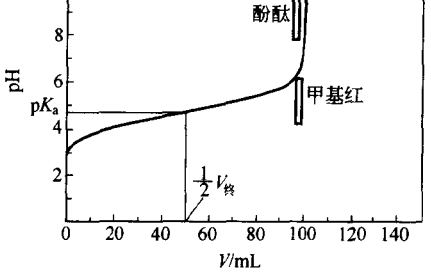


图 1-18　醋酸的电位滴定曲线

HAc 在水溶液中电离如下：

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

其电离常数为

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

当 HAc 被 NaOH 溶液滴定了一半时，溶液中$[Ac^-]=[HAc]$，此时$[H^+]=K_a$ 或 $pH=pK_a$。

与图 1-18 中$\frac{1}{2}V_{终}$（终点一半）对应的 pH 即 pK_a。由此可求得 HAc 的电离常数 K_a。

三、试剂与仪器

1. 0.1mol/L NaOH 标准溶液●。
2. 0.1mol/L HAc 溶液。
3. pH 6.86 和 pH 9.18 的标准缓冲溶液。
4. 酚酞指示剂。
5. pHS-2F 型酸度计。
6. 玻璃电极，饱和甘汞电极。

四、测定步骤

1. 按仪器使用方法预热仪器，安装、洗净电极，用 pH 标准溶液校正仪器。

2. 吸取 0.1mol/L HAc 溶液 20.00mL 于 150mL 烧杯中，用蒸馏水稀释至约 100mL，加入酚酞指示剂 2 滴，放入电极及搅拌棒。开动搅拌器，用 0.1mol/L NaOH 标准溶液滴定，开始时可加入较多的 NaOH 标准溶液，快到终点时，每次只能加 0.1～0.2mL，测量并记录相应的 pH，要滴定至终点后数毫升，同时观察并记录指示剂的颜色变化和对应的 pH 及 NaOH 溶液体积，并将结果填入下表。

平行测定 2～3 次。

加 NaOH 溶液的体积 V/mL	pH	ΔpH	ΔV/mL	$\Delta pH/\Delta V$	$\overline{V}$/mL

● 滴定弱酸用的 NaOH 溶液应不含 CO_3^{2-}。

3. 根据实验数据求出 ΔpH、ΔV、$\Delta pH/\Delta V$ 及 $\overline{V}$。ΔpH 表示相邻两次测得的 pH 之差，即 $\Delta pH = pH_2 - pH_1$。ΔV 表示相邻两次加入标准溶液的体积 V_2 和 V_1 之差，即 $\Delta V = V_2 - V_1$；$\overline{V}$ 则是它们的算术平均值，即 $\overline{V} = (V_1 + V_2)/2$。并将计算结果填入上表。根据表中数据绘出用 NaOH 溶液滴定 HAc 的 pH-V 及 $\Delta pH/\Delta V$-$\overline{V}$ 曲线，由滴定曲线确定终点 V(NaOH)，计算 HAc 的含量（取平均值）。计算 HAc 的 pK_a 并与文献值比较[1]。

五、结果计算

1. HAc 含量可由下式计算：

$$\rho(HAc) = \frac{c(NaOH)V(NaOH) \times 60.05}{V(HAc)}$$

式中 ρ(HAc)——试样中醋酸的质量浓度，g/L；

c(NaOH)——NaOH 标准溶液的浓度，mol/L；

V(NaOH)——滴定终点对应的 NaOH 标准溶液的体积，mL；

60.05——HAc 的摩尔质量，g/mol；

V(HAc)——HAc 溶液的体积，mL。

2. HAc 的 pK_a 计算

HAc 的 pK_a 等于 pH-V 曲线上 $\frac{1}{2}V_{终}$ 所对应的 pH。

六、思考题

在滴定过程中，以酚酞为指示剂的终点与电位法终点是否一致？

实验 1-4 电位滴定法测定绿矾的含量

一、目的要求

1. 巩固电位滴定法的理论知识。

2. 了解 $K_2Cr_2O_7$ 溶液滴定 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$（绿矾）过程中溶

[1] 本测定未考虑离子强度的影响，测得值是混合常数，对于电离常数大于 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 的酸，使用 $pH = pK_a$ 式（到终点一半时）会造成显著误差。

液电位变化的规律。

3. 学会绘制 E-V 曲线，并由曲线确定滴定终点和计算 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的含量。

二、测定原理

用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的离子反应式为

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

两个电对的氧化型和还原型都是离子，这类氧化还原滴定可用惰性金属铂电极作指示电极，饱和甘汞电极作参比电极组成原电池。在滴定过程中，指示电极的电位随滴定剂的加入而变化，在化学计量点附近产生电位突跃。

三、试剂与仪器

1. K_2CrO_7 标准溶液 [$c(K_2Cr_2O_7)=0.001667mol/L$]。

2. H_2SO_4 溶液 [$w(H_2SO_4)=10\%$]。

3. pHS-2F 型酸度计或 pXS-350 型离子计。

4. 铂电极，饱和甘汞电极。

四、测定步骤

1. 先将绿矾样品粉碎，准确称取 0.2g 于烧杯中，加水溶解，过滤至 100mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。

2. 吸取样品溶液 25.00mL 于 250mL 烧杯中，加入 H_2SO_4 溶液 75mL。

3. 将饱和甘汞电极和铂电极插入溶液，放入搅拌棒，开动搅拌器，记录溶液的起始电位。

4. 用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定，每加 1mL 测量及记录一次电位，如此连续操作。

5. 接近终点（即电位变化较大）时改为每加 0.1mL $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液测量及记录一次电位。终点后仍每加 1mL $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液测量及记录一次电位。结果填入下表。

加 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的体积 V/mL											
E/mV											

平行测定 2～3 次。

6. 以加入 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的体积 V/mL 为横坐标，相应的 E/mV 值为纵坐标绘制 E-V 曲线，根据曲线确定终点。

五、结果计算

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的含量按下式计算：

$$w(FeSO_4 \cdot 7H_2O)=\frac{c(K_2Cr_2O_7)V(K_2Cr_2O_7)\times 278.01}{m\times\frac{25}{100}\times 1000}\times 100\%$$

式中 $w(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$——样品含 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的质量分数，%；

$c(K_2Cr_2O_7)$——$K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的浓度，mol/L；

$V(K_2Cr_2O_7)$——滴定终点对应的 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液体积，mL；

278.01——$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的摩尔质量，g/mol；

m——样品的质量，g。

六、思考题

为什么本实验类的氧化还原滴定可以用铂电极作指示电极？滴定前为什么也能测得一定的电位？

实验 1-5 电位滴定法测定废水中氯化物的含量

一、目的要求

1. 巩固电位滴定法的理论知识。
2. 了解沉淀滴定过程中溶液电位变化与离子浓度变化的关系。
3. 了解电位滴定法测定废水中氯化物的原理和方法。
4. 学会用电位滴定法测定废水中氯化物的含量。

二、测定原理

用电位滴定法测定废水中 Cl^- 时，用玻璃电极●作参比电极（因为在滴定过程中溶液的 pH 基本上保持不变，所以玻璃电极可作参比电极），银电极作指示电极，用 $AgNO_3$ 溶液滴定。在滴定

● 还可以用双盐桥饱和甘汞电极作参比电极。

过程中用毫伏计测量两个电极间电动势的变化，用一次微分曲线法确定滴定终点。

在测定时，水中含有 I^-、Br^-、高铁氰化物，会使结果偏高。Cr(Ⅵ) 有干扰，Fe^{3+} 的含量如超过 Cl^- 的含量，也有影响。Cr^{3+}、Fe^{2+}、PO_4^{3-} 没有干扰。

严重污染的水样，一般需要预处理，如污染较小，只要加入 HNO_3 就可以破坏一些污染物。

三、试剂与仪器

1. NaCl 标准溶液 [c(NaCl)=0.0141mol/L] 溶解 8.243g 在 105℃烘干过的分析纯 NaCl 于蒸馏水中，移入 500mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。吸取 50.00mL 这种溶液于 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。

2. 浓 HNO_3。

3. $AgNO_3$ 标准溶液　溶解 2.40g $AgNO_3$ 于蒸馏水中，并稀释到 1000mL。用 10.00mL NaCl 标准溶液标定 $AgNO_3$ 标准溶液（详见下面的标定方法）。

4. 预处理用的特殊试剂。

(1) H_2SO_4 溶液 (1+1)。

(2) H_2O_2 溶液 [$w(H_2O_2)$=30%]。

(3) NaOH 溶液 [c(NaOH)=1mol/L]。

5. pHS-2F 型酸度计或 pXS-350 型离子计。

6. 玻璃电极，银电极。

7. 搅拌棒。

四、测定步骤

1. 标定 $AgNO_3$ 标准溶液

(1) 按照所使用仪器的操作方法进行操作。

(2) 量取 10.00mL NaCl 标准溶液于 250mL 的烧杯内，稀释到大约 100mL，并加入 2mL 浓 HNO_3，把洗净的搅拌棒和电极都放在溶液里，开始进行搅拌。

(3) 慢慢加入 $AgNO_3$ 标准溶液，开始时可加入较多，快到终

点时，每次只能加 0.1～0.2mL，并且间隔时间要长些，以便测得准确终点。每加一次 $AgNO_3$ 标准溶液，都要记录一次读数，并把结果填入下表。

（4）根据实验数据求出 ΔE、ΔV、$\Delta E/\Delta V$ 及 $\overline{V}$。ΔV 表示相邻两次加入标准溶液的体积 V_2 和 V_1 之差，即 $\Delta V=V_2-V_1$；ΔE 表示相应的相邻两次测得的电动势 E_2 和 E_1 之差，即 $\Delta E=E_2-E_1$；所以 $\Delta E/\Delta V=(E_2-E_1)/(V_2-V_1)$；$\overline{V}$ 是相邻两次加入 $AgNO_3$ 标准溶液的体积 V_1 和 V_2 的算术平均值，即 $\overline{V}=(V_1+V_2)/2$。将计算结果填入表。

加 $AgNO_3$ 标准溶液的体积 V/mL	E/mV	ΔE/mV	ΔV/mL	$\Delta E/\Delta V$/(mV/mL)	$\overline{V}$/mL

以 $\overline{V}$ 为横坐标，$\Delta E/\Delta V$ 为纵坐标，作一次微分曲线 $\Delta E/\Delta V$-$\overline{V}$。曲线的突起峰的最高点为滴定终点，所对应的体积为终点时所消耗的 $AgNO_3$ 标准溶液的体积（mL）。

2. 样品的测定

（1）量取 100.00mL 水样（氯化物含量不大于 10mg）于 250mL 的烧杯内。如试样中没有干扰物，就按下面（3）、（4）进行操作。

（2）如试样中含有有机化合物、SO_3^{2-} 或其他干扰物（如大量的 Fe^{3+}、CN^-、S^{2-}），就用 H_2SO_4 溶液（1＋1）酸化，用石蕊试纸判断。煮 5min 除去挥发物。必要时多加些 H_2SO_4 溶液（1＋1）以保持溶液的酸性。加入 3mL H_2O_2 溶液 [$w(H_2O_2)=30\%$] 后煮 15min，随时补充不含 Cl^- 的蒸馏水使体积维持在 50mL 左右。稀释到 100mL，逐滴加 NaOH 溶液 [$c(NaOH)=1mol/L$] 到对石蕊试纸呈碱性为止，然后多加 10 滴，煮 5min 后，过滤到 250mL 烧杯内，用热蒸馏水洗涤沉淀和滤纸数次，将洗液并入试液中。冷却并稀释到 100mL。

（3）逐滴加入浓 HNO_3 到石蕊试纸呈酸性为止，然后多加 2mL。把搅拌棒和电极都浸入水样内，开始搅拌，测量两个电极间

的电动势。

(4) 按前面标定 $AgNO_3$ 标准溶液的方法 (3)、(4) 进行操作。如果要求最准确的结果，就要用不含 Cl^- 的蒸馏水，用同样的方法做一个空白试验，然后进行扣除。

五、结果计算

1. $AgNO_3$ 标准溶液的浓度由下式计算：

$$c(AgNO_3)=\frac{c(NaCl)V(NaCl)}{V(AgNO_3)}$$

式中 $c(AgNO_3)$——$AgNO_3$ 标准溶液的浓度，mol/L；

$c(NaCl)$——NaCl 标准溶液的浓度，mol/L；

$V(NaCl)$——NaCl 标准溶液的体积，mL；

$V(AgNO_3)$——滴定 NaCl 标准溶液消耗 $AgNO_3$ 标准溶液的体积，mL。

2. 废水中氯化物的含量 (mg/L) 由下式计算：

$$\rho(Cl)=\frac{(V_A-V_B)c(AgNO_3)\times 35.453\times 1000}{V}$$

式中 V_A——滴定试样所消耗 $AgNO_3$ 标准溶液的体积，mL；

V_B——空白试验所消耗 $AgNO_3$ 标准溶液的体积，mL；

$c(AgNO_3)$——$AgNO_3$ 标准溶液的浓度，mol/L；

35.453——氯原子的摩尔质量，g/mol；

V——水样体积，mL。

六、注意事项

(1) 由于是沉淀反应，故必须经常检查电极表面是否沾污，并及时清除干净；

(2) 标定 $AgNO_3$ 标准溶液的操作和样品测定应在同样的温度下。

七、思考题

1. 玻璃电极是 H^+ 浓度的指示电极，为什么在这里可用作参比电极？

2. 试液滴定前为什么要用 HNO_3 酸化？

电位滴定法技能考核

1. 考核题目

电位滴定法测定绿矾的含量。

2. 考核内容提要

（1）滴定前的准备：试样、标准溶液、仪器的准备。

（2）滴定测量：滴定操作、数据记录、曲线绘制、写出报告、结果评价。

（3）文明操作。

3. 考核评分表

见表 1-6。

表 1-6　电位滴定法测定绿矾的含量技能考核评分表

考核项目	考核内容		记录	配分	得分
滴定前的准备（31 分）	指示电极检查及预处理	正确		4 分	
		未进行或不正确			
	参比电极检查及预处理	正确		4 分	
		未进行或不正确			
	滴定装置组建	正确		6 分	
		不正确			
	仪器预热	符合要求		1 分	
		不符合要求			
	容量瓶试漏	已试		1 分	
		未试			
	容量瓶洗涤	合格		1 分	
		不合格			
	样品粉碎	符合要求		1 分	
		不符合要求			
	样品准确称取及记录	熟练、规范		2 分	
		不正确			

续表

考核项目	考核内容		记录	配分	得分
滴定前的准备（31分）	样品溶解	符合要求		1分	
		不符合要求			
	样品过滤	正确		1分	
		不正确			
	定容操作	正确		2分	
		不正确			
	摇匀操作	规范		1分	
		不规范			
	移液管洗涤	合格		1分	
		不合格			
	吸液操作	熟练		1分	
		不熟练			
	液面调节	正确		2分	
		不正确			
	放液操作	正确		1分	
		不正确			
	试样酸化操作	正确		1分	
		不正确			
滴定测量（62分）	滴定的姿势与速度	正确		2分	
		不正确			
	搅拌速度	适当		1分	
		不适当			
	终点附近以前加入标准溶液体积	正确		1分	
		不正确			
	终点附近加入标准溶液体积	正确		2分	
		不正确			
	读数操作	正确		4分	
		不正确			

续表

考核项目	考核内容		记录	配分	得分
滴定测量（62分）	数据记录与处理	及时、规范		2分	
		不正确			
	曲线绘制与结果确定	正确		15分	
		不正确			
	结果的精密度（相对平均偏差）	＜0.2%		18分	
		＞0.2%			
	结果的准确度	在允差范围内		15分	
		在允差范围外			
	完成时间（从滴定准备到交出报告）	符合要求		2分	
		不符合要求			
文明操作（7分）	实验过程中的台面	整洁有序		1分	
		脏乱			
	废物处理	正确		2分	
		不正确			
	实验后台面及试剂架	清理了		1分	
		未清理			
	实验仪器、电极	按规定收放好		2分	
		未按规定收放好			
	实验报告字迹	工整秀丽		1分	
		潦草			

第二章　电导分析法

电导分析法是电化学分析法的一种，它是基于测量待测溶液电导的方法。在一定条件下，溶液的电导与存在于溶液中的离子数目、离子所带的电荷数有关。由于溶液的电导是所有存在于溶液中各种离子单独电导的总和，故电导分析法的选择性比较差，但它具有许多特点和特殊用途，是其他分析方法所不及的，如可用电导法鉴定和监测水质的纯度，快速分析钢铁中的 C 和 S，监测大气中的 CO_2，连续分析合成氨精炼气中微量的 CO、CO_2 等。

第一节　电导分析法中常用仪器的操作技术与维护保养知识

一、电导电极

1. 用途

它是电导仪的测量元件，用来测量电解质溶液的电导率或作电导滴定用。

2. 电极型号

电极型号和主要技术数据见表 2-1。

表 2-1　电极型号及其对应的电导池常数

电极型号	DJS-0.1	260	DJS-1	DJS-5	DJS-10
电导池常数/cm^{-1}	0.1±0.02	0.6±0.2	1±0.2	5±0.25	10±2

3. 结构

电导电极多数是用两片铂片构成电极，其电极常数的大小取决于两铂片的面积、间距及相对位置。各铂片上都有一铂丝、杜美丝与电极导线相连接。电导电极有光亮和镀铂黑两种。镀铂黑的目的在于增加电极的有效面积，防止或减弱电极的极化现象。测量电导

率较大的溶液（一般为 10μS/cm 以上）时，使用镀铂黑电极比较适宜。

4. 使用、维护及注意事项

（1）铂黑电极使用前可浸在蒸馏水中，以防止铂黑钝化。如发现铂黑电极失灵，可浸在 $w(HNO_3)=10\%$ 的 HNO_3 溶液、$w(HCl)=10\%$的 HCl 溶液或 $w(H_2SO_4)=10\%$的 H_2SO_4 中 2min，然后用蒸馏水冲洗再进行测量。如情况并无改善，则铂黑应重镀。

（2）重镀前，使其浸在王水中，电解数分钟，每分钟改变电流方向一次，铂黑即行溶解，铂片恢复光亮；或用 $K_2Cr_2O_7$ 和浓 H_2SO_4 的温热溶液浸洗，再用纯水冲洗。

（3）用 $w(PtCl_4)=1\%$的氯化铂、$w(PbAc_2)=0.01\%$的醋酸铅和纯水配成镀铂黑的溶液，将处理好的电极浸入溶液后用 2V 蓄电池为电解源，控制每极片 5mA 的电解电流，每片电解 5min，就镀得均匀的铂黑层。

（4）电极常数的测定可根据被测溶液的浓度和温度，查得相应的电导率 κ 值，然后根据实测的电阻值进行电导池常数的计算：

$$\theta=\kappa R$$

或用标准电极法测定：

$$\theta=\frac{R}{R'}\times\theta'$$

二、DDS-11A 型电导率仪

DDS-11A 型电导率仪是电导率测量仪表，它除能测定一般液体的电导率外，还能测量高纯水的电导率。仪器有 0～10mV 信号输出，可接自动电子电位差计进行连续记录。

（一）主要技术性能指标

（1）测量范围：0～10^5μS/cm（即 0～100mS/cm），此范围分为 12 个量程。表 2-2 列出了各量程的范围、使用的频率及配套的电极。

（2）基本误差：第 1 量程（即 0～0.1μS/cm）≤2%，其余各量程均≤1.5%。

(3) 信号输出：(10±0.05)mV。

(4) 消耗功率：<1.5W。

(5) 工作条件：①空气温度 5～40℃；②温度补偿范围 15～35℃；③空气湿度 50%～85%；④电源电压 220V±22V，频率 50Hz±10Hz。

表 2-2 各量程的范围、使用的频率及配套的电极

量程	电导率/(μS/cm)	测量频率	配套的电极
1	0～0.1	低周	DJS-1 型光亮电极
2	0～0.3	低周	
3	0～1	低周	
4	0～3	低周	
5	0～10	低周	
6	0～30	低周	DJS-1 型铂黑电极
7	0～10^2	低周	
8	0～3×10^2	低周	
9	0～10^3	高周	
10	0～3×10^3	高周	
11	0～10^4	高周	
12	0～10^5	高周	DJS-10 型铂黑电极

(二) 面板结构

DDS-11A 型电导率仪的面板结构如图 2-1 所示。

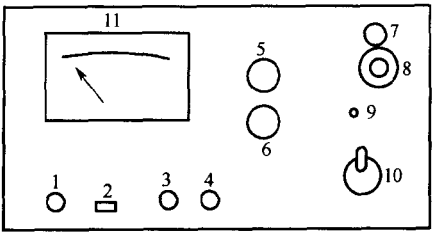


图 2-1 DDS-11A 型电导率仪的面板结构

1—电源开关；2—指示灯；3—高、低周开关；4—校正、测量开关；5—电极常数调节器；6—校正调节器；7—10mV 输出插口；8—电极插口；9—电容补偿调节器；10—量程选择开关；11—表头

（三）使用方法

（1）未开电源开关1前，观察表头11的指针是否指零；如果不指零，则调节表头上螺丝，使表针指零。

（2）将校正、测量开关4放在“校正”位置。

（3）插接电源线，打开电源开关1，指示灯2亮，预热数分钟（待指针完全稳定下来为止）。调节校正调节器6使表头11指示满度。

（4）测量电导率低于300μS/cm（即1～8量程）的液体时，选用“低周”；测量电导率高于300μS/cm（即9～12量程）的液体时，选用“高周”。拨高、低周开关3到所需位置。

（5）将量程选择开关10拨到所需要的测量范围，如预先不知被测溶液电导率的大小，则应由最大挡逐挡下降至合适范围，以防表针打弯。

（6）根据表2-2选好合适的电极。用电极夹夹紧电极的胶木帽，并通过电极夹把电极固定在电极杆上。

（7）各类电极要注意调节好配套电极常数。如配套好的电极的电极常数为0.95cm^{-1}（电极上已标明），则应将电极常数调节器5调到相应的位置0.95处。被测溶液的电导率大于10^4μS/cm时，应把电极常数调节器5调节在所配套电极的电极常数的1/10位置上。例如，电极常数为9.8cm^{-1}，则应使电极常数调节器5指在0.98的位置上。

（8）将电极插头插入电极插口8内，旋紧插口上的紧固螺丝，并将电极插入待测溶液中。

（9）将校正、测量开关4拨向“测量”，此时表头11上的指示数乘以量程选择开关10的倍率，即为被测溶液的实际电导率。例如，量程选择开关10拨在0～0.1μS/cm一挡，指针指示为0.6，则被测溶液的电导率为0.06μS/cm（0.6×0.1μS/cm＝0.06μS/cm）；又如量程选择开关10拨在0～100μS/cm一挡，电表指针为0.9，则被测溶液的电导率为90μS/cm（0.9×100μS/cm），其余类推。当被测溶液的电导率大于10^4μS/cm，电极常数调节器5调节

在所配套电极常数的1/10位置上时，则测得的读数应乘以10才是被测溶液的电导率。

(10) 当用0～0.1μS/cm或0～0.3μS/cm这两挡测量高纯水时，先把电极引线插入电极插口8，在电极未浸入溶液之前，调节电容补偿调节器9，使电表指针为最小值（此最小值即电极铂片间的漏电阻抗，由于漏电阻抗的存在，使得调节电容补偿调节器9时指针不能达到零点）。然后开始测量。

(11) 如果要了解在测量过程中电导率的变化情况，把10mV输出插口接至自动电子电位差计即可。

(12) 用1、3、5、7、9、11、12各挡时，看表头上面一条刻度线（0～1.0）；而当用2、4、6、8、10各挡时，看表头下面刻度线（0～3.0）。

(四) 电极常数的测定

(1) 未开电源前，观察表针是否指零；如不指零，可调整表头上的螺丝，使表针指零。

(2) 拨高、低周开关至“高周”挡。

(3) 把量程选择开关拨至10^3红线处。

(4) 把电极插入温度为25℃、0.01mol/L的KCl溶液（查表2-5得到此时溶液的电导率为0.001413S/cm）中。

(5) 打开电源开关。

(6) 将校正、测量开关拨至“测量”位置。

(7) 把电极常数调节器调至“1.0”位置。

(8) 调节校正调节器，使红字读数（下刻度）在“1.41”处。

(9) 把校正、测量开关拨至“校正”位置。

(10) 调节电极常数调节器旋钮，使电表指示于满度。

(11) 记下电极常数调节器指示的读数，即为该电极的电极常数（每一格为0.02）。

(五) 维护及注意事项

(1) 为了提高测量精度，当使用0～10^3μS/cm、0～10^4μS/cm这两挡时，校正必须在电导池接妥（电极插头插入电极插口8，电

极插入待测溶液中）的情况下进行。

（2）电极的引线不能潮湿，否则将测量不准。

（3）如发现铂黑电极失灵，可按照前面所述方法进行处理。

（4）高纯水被盛入容器后应迅速测量，否则电导率变化很快，因为空气中的 CO_2 溶入水里，变成了 CO_3^{2-}。

（5）装被测溶液的容器必须清洁，无离子沾污。

（六）常见故障、可能原因与排除方法

DDS-11A 型电导率仪的常见故障、可能原因与排除方法列于表 2-3。

表 2-3 常见故障、可能原因及排除方法

常见故障	可能原因	排除方法
指示灯不亮	电源插头坏，电源线断线 指示灯损坏 保险丝熔断	更换插头，检查断线 更换指示灯 更换保险丝
测量时，读数不准确	仪器在测量前未校正 电极极化及电极间分布电容影响待测溶液的浓度	校正后再进行测量 使用时按待测溶液浓度正确选用高、低周开关
电表指针不动	电表损坏 稳压电源无电压输出	更换电表 检查稳压电源线路

DDS-11A 型精密电导率仪具有温度补偿功能，测量数值由大屏幕 LED 数码显示，小数点位置及高低频率随量程同步变换，测量结果可直接读出，不必乘倍率。如测量数值溢出量程，屏幕具有溢出显示。同时仪器还具有电极常数补偿功能。测量时，在全量程范围内误差不大于 1.5%。

三、DDS-11C 型电导率仪

DDS-11C 型电导率仪适用于测量蒸馏水、去离子水、饮用水、锅炉水、工业废水及一般液体的电导率，还可用于电子、化工、制药及电厂检测高纯水的纯度。

该仪器具有如下特点：

(1) 采用 $3\frac{1}{2}$位 LED 数字显示，读数清晰直观；

(2) 具有电极常数补偿功能；

(3) 具有 0～100mV 信号输出；

(4) 在全量程范围内都可采用电极常数为 $1cm^{-1}$ 的电极，它既能很好地检测 0.1～0.05μS/cm（10～20MΩ）高纯水的电导率，也适用于测量一般液体的电导率，测量范围达 0～2×10^5μS/cm；

(5) 测量高纯水时无人体感应现象，显示值准确；

(6) 小数点位置及高、低测量频率随量程同步变换，测量结果可直接读出而不必乘“倍率”；并且具有温度补偿功能。

(一) 主要技术性能指标

(1) 测量范围：与 0.001～2×10^5μS/cm 电导率相当的电阻率范围为 1000MΩ～5Ω，分为以下六个量程挡，见表 2-4。

表 2-4 DDS-11C 电导率仪的六个量程挡及对应的频率和电极

量程挡	测量范围	分辨率	频率	使用电极
2μS/cm	0.001～2μS/cm(1000MΩ～500kΩ)	0.001μS/cm	低周	DJS-1C 型光亮电极
20μS/cm	0.01～20μS/cm(100MΩ～50kΩ)	0.01μS/cm	低周	DJS-1C 型光亮电极
200μS/cm	0.1～200μS/cm(10MΩ～5kΩ)	0.1μS/cm	高周	DJS-1C 型铂黑电极
2mS/cm	0.001～2mS/cm(1MΩ～500Ω)	0.001mS/cm	高周	DJS-1C 型铂黑电极
20mS/cm	0.01～20mS/cm(100kΩ～50Ω)	0.01mS/cm	高周	DJS-1C 型铂黑电极
200mS/cm	0.1～200mS/cm(10kΩ～5Ω)	0.1mS/cm	高周	DJS-10C 型铂黑电极

(2) 显示：$3\frac{1}{2}$位 LED 数字显示。

(3) 测量误差：±1%FS。

(4) 温度补偿范围：15～35℃，基准 25℃。

(5) 稳定性：±0.2%/24h。

(6) 功耗：≤5W。

(7) 工作条件：①环境温度 5～40℃；②相对湿度不大于 85%；③供电电源 220V±22V（AC），50Hz±1Hz。

(二) 仪器外露部件及各调节器功能

DDS-11C 型电导率仪的外露部件及各调节器的功能见图 2-2。

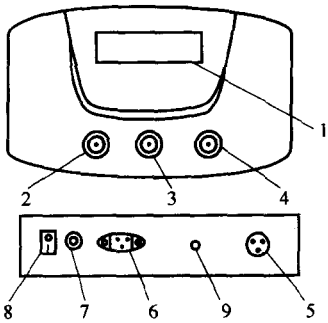


图 2-2 DDS-11C 电导率仪外露部件功能图

1—显示器；2—常数调节钮［按所使用电极的常数标称值，调节使之显示相应的数值（小数点位置不论）］；3—温度补偿调节旋钮；4—量程选择开关（分 2μS/cm、20μS/cm、200μS/cm、2000μS/cm 及 2×10^4μS/cm 五个测量挡，首挡为“校正”挡）；5—电极插座；6—电源插座；7—保险丝座；8—电源开关；9—输出信号插孔

（三）使用方法

（1）接通仪器电源，让仪器预热约 10min。

（2）用温度计测量出被测溶液的温度后，将温度补偿调节旋钮置于被测溶液的实际温度相应位置上。当温度补偿调节旋钮置于 25℃位置时，则无补偿作用。

（3）将电极浸入被测液体中，电极插头插入电极插座（插头、插座上的定位销对准后，按下插头顶部即可使插头插入插座。如欲拔出插头，则捏其外套往上拔即可）。

（4）把量程选择开关扳向“校正”挡，调常数调节钮使显示数（小数点位置不论）与使用电极的常数标称值一致。

例如，电极常数为 0.85cm^{-1}，调常数调节钮使显示 850；电极常数为 1.1cm^{-1}，则调常数调节钮使显示 1100（不必管小数点位置）。

另外，当使用常数为 10cm^{-1}的电极时，若其常数为 9.6cm^{-1}，此时，调常数调节钮使显示 960；若常数为 10.7cm^{-1}，则调常数调节钮使显示 1070。

（5）将量程选择开关扳在合适的量程挡，待显示稳定后，仪器显示数值即为溶液在 25℃时的电导率。

如果显示屏首位为 1，后三位数字熄灭，表明被测值超出量程范围，可扳在高一挡量程来测量。如读数很小，为提高测量精度，可扳在低一挡量程挡。

（6）对高电导率测量可使用 DJS-10 型电极，此时量程扩大 10 倍，即 20mS/cm 挡可测至 200mS/cm，2mS/cm 挡可测至 20mS/cm，

但显示数需乘以 10。

DDS-11C 型电导率仪配套 DJS-1C（常数为 1）电极，使用它与仪器配套就能较好地测量纯水的电导率。但若要得到更高测量精度，可选购电极常数为 $0.01cm^{-1}$ 的钛合金电极来测量，此时，将常数调节钮调在使显示 1000 的位置，被测值＝显示数×0.01；也可用 DJS-0.1 电极，此时常数调节钮调在标称值的 10 倍位置，若常数为 $0.11cm^{-1}$，则置于 1.1 位置，被测值＝显示数×0.1。

高纯水电导率的测量要点如下。

① 先用纯水清洗电极。

② 应在流动状态下测量，确保密封状态，为此，用管道将电导池直接与纯水设备连接，防止空气中的 CO_2 等气体溶入水中使电导率迅速增大。

③ 流速不宜太高，以防产生湍流，测量时可逐渐增加流速直至使指示值不随流速增加而增大。

④ 避免将电导池装在循环不良的死角。

⑤ 用户可采用如图 2-3 所示的测量槽，将电极装入槽中，槽上方接出水管，下方接进水管（聚乙烯管），管道中应无气泡；也可将电极装在不锈钢三通中（G3/4 管），先将电极套入密封橡皮圈，装入三通管后用螺帽固紧，如图 2-4 所示。

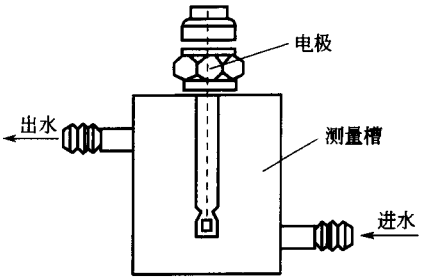


图 2-3　三通电导池

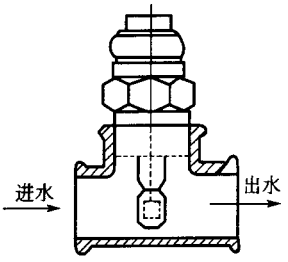


图 2-4　三通测量池

(7) 由于仪器设置的温度系数为 2%/℃，与此系数不符的溶液使用温度补偿器将会产生较大补偿误差，此时，可把温度补偿调

节旋钮置于25℃，所得读数为被测溶液在测量温度时的电导率。

（四）维护及注意事项

（1）该仪器采用优质进口集成电路，可靠性高，故障的可能性很小。但机箱上的电位器、开关之类器件经长期使用有可能损坏，需调换。

（2）防止湿气、腐蚀性气体进入仪器内部，电极插头、插座保持干燥。

（3）电极使用完毕应清洗干净，用净布擦干后放好。

（4）盛放被测溶液的容器必须干净、无离子沾污。

（五）电极常数的测定法

1. 参比溶液法

（1）清洗电极。

（2）配制标准溶液，配制成的成分比例和标准电导率值见表2-5。

（3）把电导池接入电桥（或电导仪）。

（4）控制溶液温度为25℃。

（5）把电极浸入标准溶液中。

（6）测出电导池电极间电阻 R。

（7）按式 $\theta=\kappa R$ 计算电极常数 θ。式中，κ 为溶液已知电导率（查表2-5可得）。

表2-5　KCl标准溶液浓度及其电导率值　单位：S/cm

温度/℃	浓度			
	1mol/L①	0.1mol/L②	0.01mol/L③	0.02mol/L④
1	0.06713	0.00736	0.000800	0.001566
2	0.06886	0.00757	0.000824	0.001612
3	0.07061	0.00779	0.000848	0.001659
4	0.07237	0.00800	0.000872	0.001705
5	0.07414	0.00822	0.000896	0.001752
6	0.07593	0.00844	0.000921	0.001800
7	0.07773	0.00866	0.000945	0.001848

续表

温度/℃	浓度			
	1mol/L①	0.1mol/L②	0.01mol/L③	0.02mol/L④
8	0.07954	0.00888	0.000970	0.001896
9	0.08136	0.00911	0.000995	0.001954
10	0.08319	0.00933	0.001020	0.001994
11	0.08504	0.00956	0.001045	0.002043
12	0.08687	0.00979	0.001017	0.002093
13	0.08876	0.01002	0.001095	0.002142
14	0.09063	0.01025	0.001121	0.002193
15	0.09252	0.01048	0.001147	0.002243
16	0.09441	0.01072	0.001173	0.002294
17	0.09631	0.01095	0.001199	0.002345
18	0.09822	0.01119	0.001225	0.002397
19	0.10014	0.01143	0.001251	0.002449
20	0.10207	0.01167	0.001278	0.002501
21	0.10400	0.01191	0.001305	0.002553
22	0.10554	0.01215	0.001332	0.002606
23	0.10789	0.01239	0.001359	0.002659
24	0.10984	0.01261	0.001386	0.002712
25	0.11180	0.01288	0.001413	0.002765
26	0.11377	0.01313	0.001441	0.002819
27	0.11574	0.01337	0.001468	0.002873
28		0.01362	0.001496	0.002927
29		0.01387	0.001524	0.002981
30		0.01412	0.001552	0.003036
31		0.01437	0.001581	0.003091
32		0.01462	0.001609	0.003146
33		0.01488	0.001638	0.003201
34		0.01513	0.001667	0.003256
35		0.01539		0.003312
36		0.01564		0.003368

① 1mol/L：20℃下每升溶液中 KCl 为 74.2460g。

② 0.1mol/L：20℃下每升溶液中 KCl 为 7.4365g。

③ 0.01mol/L：20℃下每升溶液中 KCl 为 0.7440g。

④ 0.02mol/L：20℃下每升溶液中 KCl 为 1.4880g。

2. 比较法

用一已知电极常数的电极与未知电极常数的电极测量同一溶液的电阻。

① 选择一支合适的标准电极（设电极常数为 $\theta_{标}$）。

② 将未知电极常数的电极（设电极常数为 θ_1）与标准电极以同样的深度插入液体中（都应事先清洗）。

③ 依次把它们接到电阻率仪（或电导率仪）上，分别测出的电阻，设为 R_1 及 $R_{标}$，则由

$$\frac{\theta_{标}}{\theta_1}=\frac{R_{标}}{R_1}$$

得

$$\theta_1=\theta_{标}\times\frac{R_1}{R_{标}}$$

测定电极常数的 KCl 标准溶液浓度见表 2-6。

表 2-6 测定电极常数的 KCl 标准溶液浓度

电极常数 θ/cm^{-1}	0.01	0.1	1	10
KCl 标准溶液浓度/(mol/L)	0.001	0.001	0.01	0.1 或 1

注：KCl 应该用一级试剂，并需在 110℃烘箱中烘 24h，取出在干燥器中冷却后方可称量。

四、DDS-307 型电导率仪

DDS-307 型电导率仪是实验室测量水溶液电导率必备的仪器，它广泛应用于石油化工、生物医药、污水处理、环境监测、矿山冶炼等行业及大中专院校和科研单位，若配用适当电极常数的电导电极，还可用于测量电子半导体、核能工业和电厂纯水或超纯水的电导率。

DDS-307 型电导率仪的主要特点如下：

(1) 仪器采用 3 位半 LED 数码管显示，显示清晰，测量精度高；

(2) 具有电导电极常数补偿功能；

(3) 具有溶液的手动温度补偿功能；

(4) 具有 0～10mV 信号输出。

(一) 主要技术性能指标

(1) 测量范围：0～$1\times10^5\mu S/cm$，分成四挡量程，各挡量程间采用波段开关手动切换。

注：测量高电导率时，一般采用大电极常数的电导电极，当电导率≥1000μS/cm 时，采用电极常数 $10cm^{-1}$ 的电导电极。当选用电极常数为 $10cm^{-1}$ 的电导电极时，测量范围扩展为 $2\times10^5\mu S/cm$。

(2) 电子单元基本误差：±0.5%FS±1 个字 [(0～2×10^3) μS/cm 量程]，±1.0%FS±1 个字 [(2×10^3～1×10^4) μS/cm 量程]。

(3) 仪器的基本误差：±1.0%FS±1 个字。

(4) 电子单元温度补偿误差：±0.5%FS±1 个字 [(0～2×10^3)μS/cm 量程]，±1.0%FS±1 个字 [(2×10^3～1×10^4)μS/cm 量程]。

(5) 电子单元稳定性误差：±0.33%FS±1 个字 [(0～2×10^3)μS/cm 量程]，±0.66%FS±1 个字 [(2×10^3～1×10^4)μS/cm 量程]。

(6) 电子单元重复性误差：±0.17%FS±1 个字 [(0～2×10^3)μS/cm 量程]，±0.33%FS ±1 个字 [(2×10^3～1×10^4)μS/cm 量程]。

(7) 正常工作条件：①环境温度 5～35℃；②相对湿度不大于 85%；③供电电源：220V±22V (AC)，50Hz±1Hz；④无显著的振动；⑤除地球磁场外无外磁场干扰。

(二) 仪器结构

仪器主机的外形结构见图 2-5。

仪器附件见图 2-6。

(三) 使用方法

1. 开机

① 将电源线插入仪器电源插座。注意：仪器必须有良好接地！

② 按电源开关，接通电源，预热 30min 后，进行校准。

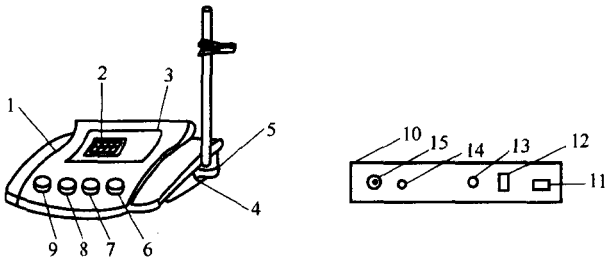


图 2-5　仪器主机的外形结构

1—机箱盖；2—显示屏；3—面板；4—机箱底；5—电极杆插座；6—温度补偿调节旋钮；7—校准调节旋钮；8—常数补偿调节旋钮；9—量程选择开关旋钮；10—仪器后面板；11—电源插座；12—电源开关；13—保险丝管座；14—输出插口；15—电极插座

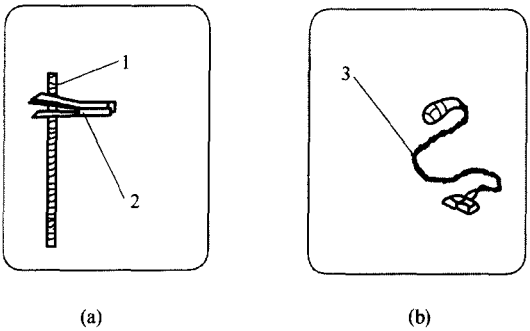


图 2-6　仪器附件

1—电极杆；2—电极夹；3—电源线

2. 校准

仪器使用前必须进行校准！

将量程选择开关旋钮指向“检查”，常数补偿调节旋钮指向“1”刻度线，温度补偿调节旋钮指向“25”刻度线，调节校准调节旋钮，使仪器显示 100.0μS/cm，至此校准完毕。

3. 测量

(1) 选择电极常数。在电导率测量过程中，正确选择电导电极

常数，对获得较高的测量精度是非常重要的。可配用电极常数为 $0.01cm^{-1}$、$0.1cm^{-1}$、$1.0cm^{-1}$、$10cm^{-1}$ 四种不同类型的电导电极。用户应根据测量范围参照表 2-7 选择相应电极常数的电导电极。

表 2-7　测量范围与相应电极常数的电导电极

测量范围/(μS/cm)	推荐使用电导电极的电极常数/cm^{-1}
0～2	0.01,0.1
0～200	0.1,1.0
200～2000	1.0
2000～20000	1.0,10
20000～200000	10

注：对电极常数为 $1.0cm^{-1}$、$10cm^{-1}$ 类型的电导电极有“光亮”和“铂黑”两种形式，镀铂电极习惯称作铂黑电极，对光亮电极其测量范围为 0～300μS/cm 适宜。

(2) 电极常数的设置方法。目前电导电极的电极常数为 $0.01cm^{-1}$、$0.1cm^{-1}$、$1.0cm^{-1}$、$10cm^{-1}$ 四种不同类型，每种类型电极具体的电极常数值，制造厂均粘贴在每支电导电极上，根据电极上所标的电极常数值调节仪器面板上的常数补偿调节旋钮到相应的位置。电极常数的设置方法如下。

① 将量程选择开关旋钮指向“检查”，温度补偿调节旋钮指向“25”刻度线，调节校准调节旋钮，使仪器显示 100.0μS/cm。

② 调节常数补偿调节旋钮，使仪器显示值与电极上所标数值一致。例如：

a. 电极常数为 $0.01025cm^{-1}$，则调节常数补偿调节旋钮，使仪器显示为 102.5，即测量值＝读数值×0.01；

b. 电极常数为 $0.1025cm^{-1}$，则调节常数补偿调节旋钮，使仪器显示为 102.5，即测量值＝读数值×0.1；

c. 电极常数为 $1.025cm^{-1}$，则调节常数补偿调节旋钮，使仪器显示为 102.5，即测量值＝读数值×1；

d. 电极常数为 $10.25cm^{-1}$，则调节常数补偿调节旋钮，使仪器显示为 102.5，即测量值＝读数值×10。

(3) 温度补偿的设置。调节仪器面板上的温度补偿调节旋钮，

使其指向待测溶液的实际温度值，此时测量得到的将是待测溶液经过温度补偿后折算为25℃下的电导率值；

如果将温度补偿调节旋钮指向“25”刻度线，那么测量的将是待测溶液在该温度下未经补偿的原始电导率值。

（4）常数、温度补偿设置完毕，应将量程选择开关旋钮按表2-8置于合适位置。当测量过程中显示值熄灭时，说明测量值超出量程范围，此时，应切换量程选择开关旋钮至上一挡量程。

表2-8 仪器选择开关与量程范围的对应关系

序号	选择开关位置	量程范围/(μS/cm)	被测电导率/(μS/cm)
1	Ⅰ	0～20.0	显示读数×C
2	Ⅱ	20.0～200.0	显示读数×C
3	Ⅲ	200.0～2000	显示读数×C
4	Ⅳ	2000～20000	显示读数×C

注：C为电导电极常数值。当电极常数为0.01cm^{-1}时，$C=0.01$；当电极常数为0.1cm^{-1}时，$C=0.1$；当电极常数为1.0cm^{-1}时，$C=1.0$；当电极常数为10cm^{-1}时，$C=10$。

（四）维护及注意事项

（1）在测量高纯水时应避免污染，最好采用密封、流动的测量方式。

（2）因温度补偿是采用固定2%的温度系数补偿的，故对高纯水的测量尽量采用不补偿方式进行测量后查表。

（3）为确保测量精度，电极在使用前应用电导率小于0.5μS/cm的蒸馏水（或去离子水）冲洗两次，然后用被测试样冲洗三次方可测量。

（4）电极插头和插座要绝对防止受潮，避免造成不必要的测量误差。

（5）电极应定期进行常数标定。

（五）电极常数的测定法

1. 标准样品法

① 清洗电极。

② 配制校准溶液，如配制20℃温度下近似浓度为0.01mol/L

的 KCl 溶液，该电导率值为 1278μS/cm。

③ 首先校准好仪器，温度采用不补偿方式，将量程选择开关旋钮指向“Ⅲ”。待仪器的读数稳定后，调节常数补偿调节旋钮，使显示值与标准浓度的电导率值一致。最后将量程选择开关旋钮指向“检查”。

例如，显示值为 92.6μS/cm，该电极常数为 0.926cm^{-1}；显示值为 102.2μS/cm，则该电极常数为 1.022cm^{-1}。

2. 标准电极法（比较法）

方法同 DDS-11C 型电导率仪。

五、DD-10 型微量 CO、CO_2 自动分析仪

DD-10 型微量 CO、CO_2 自动分析仪主要用于化肥工业合成氨生产流程中，能够连续自动测定精炼气中微量 CO、CO_2 的含量；也可以测定高纯度 N_2、Ar、O_2 等气体中微量 CO、CO_2 的含量。

该仪器能连续指示和记录 CO、CO_2 的含量，具有灵敏度高、反应及时、操作方便、维护简单等优点。

（一）主要技术性能指标

（1）测量范围：0～10^{-4}。

（2）最小分度：2×10^{-6}。

（3）仪器的基本误差：不大于满量程的±10%。

（4）仪器的稳定性：在 24h 内，零点漂移不大于$\pm3\times10^{-6}$。

（5）气体进入仪器入口处的压力：4.9×10^{4}～9.8×10^{4}Pa。

（6）气体流量：(10±0.5)L/h。

（7）工作条件：①环境温度 5～40℃；②环境湿度≤95%；③电源电压 220V±22V，频率 50Hz±0.5Hz。

（二）外形结构

DD-10 型微量 CO、CO_2 自动分析仪的外形结构如图 2-7 所示。

（三）仪器组成

整套仪器由仪器的总体和二次仪表组成。二次仪表用 XWG-101 型 10mV 的电子电位差计。

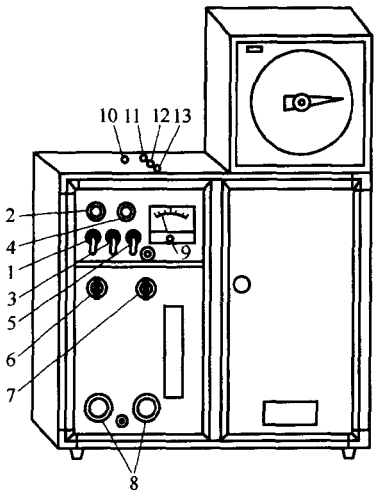


图 2-7　DD-10 型微量 CO、CO_2 自动分析仪的外形结构

1—电源开关；2—电源灯；3—加温开关；4—加温灯；5—信号衰减开关；6—Ⅰ号三通旋塞；7—Ⅱ号三通旋塞；8—针形阀；9—读数仪表；10—零位电位器；11—平衡检查开关；12—平衡电位器；13—量程电位器

仪器的总体包括控制器、预处理器和传送器等。

1. 控制器

在控制面板上装有电源、加温和量程切换开关，电源和加温指示灯以及作为仪器指示用的直流毫安表。

2. 预处理器

由针形阀、流量计、三通旋塞、氧化炉、反应瓶（内装化学试剂）等组成。如图 2-8 所示。

(1) 针形阀：面板上装有两只，其中一只作为备用阀。用来调节气体阻力，从而获得所需的气体流量。

(2) 反应瓶

① 装 $w(H_2SO_4)=75\%$ 的 H_2SO_4 的浮石或木炭，用以吸收被测气体中的 NH_3 气。

② 装 Ag_2SO_4、$HgSO_4$ 混合液的浮石或木炭，用以吸收被测气体中的不饱和碳氢化合物和水分。当不饱和碳氢化合物极微量时，可用装有 $w(H_2SO_4)=98\%$ 的 H_2SO_4 的浮石或木炭吸水。

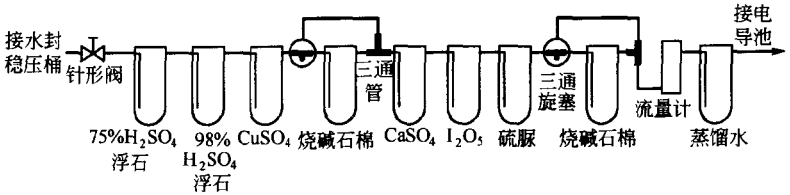


图 2-8　预处理器气体流程图

③ 装 $CuSO_4$(固体)，用以吸收被测气体中的硫化物。当被测气体中无硫化物或硫化物极微量时，可以不用。

④ 装烧碱石棉，用以吸收被测气体中的 CO_2。

⑤ 装 $CaSO_4$，用以吸收被测气体中的水分，保护 I_2O_5。

⑥ 装氧化剂 I_2O_5，I_2O_5 能在 105～115℃将 CO 氧化成 CO_2。即

$$5CO+I_2O_5 \longrightarrow 5CO_2+I_2$$

⑦ 装硫脲，用以吸收 CO 和 I_2O_5 反应后生成的游离 I_2。

⑧ 装烧碱石棉，用以吸收被测气体中的 CO_2。

⑨ 装蒸馏水，用以净化气体和增加被测气体的湿度，补充电导池由于长期气液循环带走的水分。

(3) 氧化炉：采用电热加温。电热丝处于两瓷管的夹层中间。炉内装有 I_2O_5 反应瓶，通过控制电路和触点水银温度计，可使氧化炉温度保持在 105℃左右，温度波动为±1℃。

预处理器各部件均安装在底板上，沿着导轨推进仪器总体内，在预处理器面板上装有针形阀、三通旋塞和流量计，可方便地调节气体流量和切换旋塞的位置来进行需要的分析测定。

3. 传送器

由电导池和容器组成。电导池全部由有机玻璃加工组合而成，坚固耐用，透明，可以清晰地察看气液循环的情况。电导池上装有参比电极和工作电极，分别用螺钉固定，便于拆卸与调整、清洗电极。电极采用铂电极。电导池上装有减容塞，旋松减容塞的螺盖可拿出减容塞，以便调整工作电极上两铂电极的距离来达到与电极间的最佳阻抗的匹配。

容器是由有机玻璃加工而成的，内装 717 型强碱性阴离子交换树脂。

717 型强碱性阴离子交换树脂的作用是：NaOH 电导液吸收 CO_2 后，生成 Na_2CO_3，反应后的电导液经交换树脂后，可使溶液再生，溶液中的 CO_3^{2-} 与交换树脂中的可交换基团 OH^- 进行交换，使溶液还原成 NaOH 溶液，以达到溶液循环使用的目的。反应式如下：

$$2NaOH+CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3+H_2O$$

$$2R—OH+CO_3^{2-} \longrightarrow R_2CO_3+2OH^-$$

电导池和容器均安装在托板上，托板沿着导轨推进仪器的总体内。

（四）使用前的准备工作

1. 电导液的配制

用分析纯的 NaOH 和蒸馏水配制 $c(NaOH)=0.1mol/L$ 的 NaOH 储备液，再取其适量稀释成 $c(NaOH)=0.001mol/L$ 的电导液。

2. 电解液 $c(H_2C_2O_4)=0.25mol/L$ 的 $H_2C_2O_4$（草酸）溶液的配制

将 31.5g 的 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 溶解于 1000mL $c(H_2SO_4)=0.05mol/L$ 的 H_2SO_4 溶液中。

3. 717 型强碱性阴离子交换树脂的处理（供参考）

① 将市售树脂用蒸馏水浸泡 12h，使体积充分膨胀，用蒸馏水冲洗至无黄色液，将水放干。

② 用 $w(HCl)=10\%$ 的 HCl 溶液浸泡 2h 后放干，用蒸馏水冲洗至中性（用万用试纸检查）。

③ 用分析纯 NaOH 配制成 $w(NaOH)=7\%\sim8\%$ 的 NaOH 溶液，以 15～20mL/min 的流速淋洗至洗出液基本无 Cl^- 为止，用 $AgNO_3$ 溶液检查，无明显的乳白色。

$AgNO_3$ 检查方法：取 10mL 上述 NaOH 的洗出液，用 1＋1 HNO_3 溶液滴至酸性，再滴 $w(AgNO_3)=3\%$ 的 $AgNO_3$ 溶液数滴。

④ 用蒸馏水淋洗至近似中性（pH＝7～8），再用 $c(NaOH)=0.001mol/L$ 的 NaOH 溶液淋洗，使洗出液仍为原洗液为止。

树脂使用失效后，可用③、④方法再生处理回用。

4. I_2O_5 催化剂的制备

① 需要药品：A. R. 级或 C. P. 级的 I_2O_5、A. R. 级或 C. P. 级的 V_2O_5。

② 需要设备：电热鼓风烘箱（0～300℃）、750mL 的瓷蒸发

皿、方瓷盘、干燥器、瓷研钵。

③ 制备方法：取 1000g I_2O_5 和 30g V_2O_5 放入 750mL 瓷蒸发皿，加入 250mL 蒸馏水混合均匀。放入 150℃的烘箱内溶解并经常搅拌，待搅拌不动，用玻璃棒将混合物全部拨到蒸发皿的中心。然后将烘箱升温至 180℃，使混合物形成均匀的多孔状物，直至烘干成一整块为止。取出冷却后，在瓷研钵内小心粉碎成直径为 4～6mm 的颗粒。移入方瓷盘内，送入已升温至 100℃的烘箱内，继续升温至 240℃，恒温 24～48h，取出成品装入清洁的反应管中密封，放入干燥器内待用。

④ 注意事项

a. V_2O_5 有毒，在粉碎时必须戴防毒口罩，避免吸入大量毒物。

b. 从烘箱内取出蒸发皿搅拌时，必须戴白纱手套，避免烫伤。

c. 粉碎时，必须戴细白色手套，防止催化剂受有机物污染。

d. 制造催化剂过程中，细碎品可待下次制备时重新溶解使用。

e. 活化处理后的成品必须注意密封，并放置暗处妥善保管，防止失效。

5. 变色 $CaSO_4$ 的制备

取 500g $CaSO_4$ 置于蒸发皿内，于电炉上加温数小时，使 $CaSO_4$ 脱水。冷却后加水 170mL，并迅速搅拌成糊状，然后倒在瓷盘中，摊成薄层，晾干后碎成块状，用 $w(CoCl_2)=20\%$ 的 $CoCl_2$ 溶液喷在 $CaSO_4$ 上使之全部变成红色，然后放入 180℃烘箱内烘干，使红色完全变成蓝色，即可取出置于干燥器内冷却待用。失效后变红色，可在 180℃烘箱内烘至蓝色再用。

6. 浮石的处理和木炭的制备

① 沸石的处理。将市售的 8～12 目浮石 100g 放入烧杯内，加入 100mL 王水（工业品 HCl 和 HNO_3 3∶1 配制）浸泡，在通风下用玻璃棒搅拌 30min 后加入 200mL 水静置片刻，倾出溶液。再用王水重复处理一次，用水洗涤两次。再用浓 H_2SO_4 浸泡 30min，用蒸馏水洗至中性，将处理好的浮石在 120℃烘箱内烘干，冷却后

置于干燥瓶中待用。

② 木炭的制备。木块用火烧透（不含有木质纤维）放入水中，拿出晾干，粉碎成4～6mm的小块状，再放入水中漂洗后烘干待用。

将浮石或木炭分成两份，分别放入两只烧杯内，用$w(H_2SO_4)=75\%$的H_2SO_4逐渐加入一只烧杯内，并用玻璃棒不断搅拌至浮石或木炭呈半湿状态。再将$w(H_2SO_4)=96\%$的H_2SO_4的饱和Ag_2SO_4、$HgSO_4$溶液逐渐加入另一只烧杯内，用玻璃棒不断搅拌至浮石或木炭呈半湿状态。分别装入密封瓶待用［如生产气体含NH_3较多，致使75% H_2SO_4浮石或木炭反应瓶中生成$(NH_4)_2SO_4$结晶而堵塞，可在仪器入口处用加入$w(H_2SO_4)=50\%$ H_2SO_4溶液的洗气瓶来加强除NH_3，防止气路堵塞］。

7. 电极的调整和清洗

为了减小误差，在使用前必须对工作电极和参比电极进行调整和清洗。

① 电极的调整：拆下工作电极和参比电极，将电极上两小球间的距离调整为5mm。

② 电极调整后，将电极头部10mm放入清洗液内浸泡15min，取出后用蒸馏水冲洗干净再放入电导池。

清洗液的配制：称取10g $K_2Cr_2O_7$置于40mL水中，加热溶解后，冷却，一面搅拌一面慢慢加入工业品H_2SO_4 350mL。储存于干玻璃瓶中备用。

8. 交换树脂的装填、树脂管（容器Ⅰ、Ⅱ）与电导池的连接及气泡的赶除

参照如图2-9所示的气液流程图，将处理好的交换树脂装入容器Ⅰ、Ⅱ内。其方法如下。

① 先将容器Ⅰ、Ⅱ用蒸馏水清洗干净，将容器Ⅰ有斜面端上的两接头孔用乳胶管和夹子堵住两孔，拧开容器Ⅰ另一端的盖子，取出尼龙绸和卡圈，将树脂（带液）装入容器，待树脂下沉后，占容器的2/3容积时即可。

准备一只下口瓶，内装蒸馏水，分两路乳胶管（各带螺旋夹），

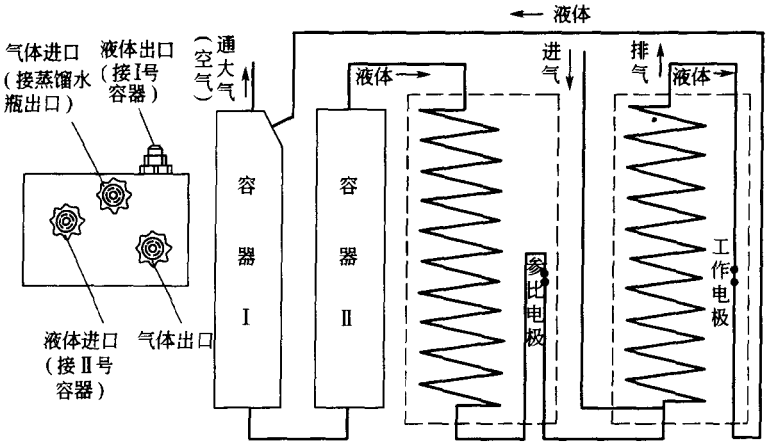


图 2-9　气液流程图

可调液体流量。

将乳胶管接至容器Ⅰ斜面端的一个接头，另一接头仍堵住；稍拧开下口进瓶乳胶管的螺旋夹，蒸馏水就流入容器Ⅰ，流至容器边口溢出（流量不能大，否则会使树脂冲带溢出）。若树脂容器中有气泡，需用玻璃棒搅动，使气泡向上跑掉，然后将尼龙绸卡在容器边口内，旋上盖子压好橡皮密封垫圈，使蒸馏水溢出盖子接头，使盖内无气泡为止。

② 将容器Ⅱ的一端卡好尼龙绸，旋好上盖，上盖接头与下口瓶乳胶管相接，将树脂从另一端装入，树脂要基本装满。旋松乳胶管上的螺旋夹，使水溢出容器口，卡好尼龙绸，旋上盖子压紧密封垫圈，上盖接头接一根 ϕ4mm×6mm 聚氯乙烯透明塑料管，使水溢出塑料管，管边内无气泡为止。

③ 使容器Ⅰ、Ⅱ两边的接头继续有水溢出，把容器Ⅱ的塑料管与容器Ⅰ接头连接，检查一下两边，待无气泡时，将容器Ⅰ、Ⅱ同时翻转倒置，塑料管在下面位置，将容器安装到托板上的卡箍内。

④ 除掉容器Ⅱ上的乳胶管，使蒸馏水自容器Ⅰ向容器Ⅱ上边

上盖流出，并在上盖接头处接一根 ϕ4mm×6mm 聚氯乙烯透明塑料管，如果上盖内尼龙绸下塑料管内有气泡就按前法排除，准备与电导池连接。

⑤ 电导池需先将气体进口与气体出口用乳胶管封住，将液体进口与下口瓶乳胶管连接，使蒸馏水在电导池管道内流动，就可以带动管道内气泡向外流出。如遇管道壁上附有小气泡和拐角处有气泡不易带走，可拨开液体进口胶管，使进口进入大气泡，再接上胶管，液体带动大气泡在管道内流动，便可带走小气泡和拐角处的气泡。

电导池参比螺旋管到工作螺旋管之间的液体管道内应没有气泡存在，充满液体。然后将乳胶管从进口改接到液体出口，准备与容器Ⅱ连接。

⑥ 当容器Ⅱ上塑料管和电导池液体进口都可向外流水时，将两者连接。这样就完成了树脂装填、容器与电导池连接和赶气泡的工作。

将 0.001mol/L NaOH 溶液装入下口瓶，接到容器Ⅰ接头，进行树脂淋洗，使进入容器Ⅰ的电导液浓度和电导池液体出口流出的电导液浓度一样为止。

最后将容器Ⅰ上的乳胶管和斜面端上的接头堵孔除去，将电导池的出液口与容器Ⅰ上斜面端接头用短 ϕ4mm×6mm 塑料管相连接，使电导池和容器构成液体回路。

将电导池上进气口与蒸馏水瓶出口相接。先缓缓通气，排除多余液体，使电导池工作正常。

注意：

① 排除气泡时，应根据具体情况配合以拍打振动、倾斜电导池和容器等方法。

② 容器Ⅰ、Ⅱ上密封垫圈，一定要压紧，使密封可靠，不允许有漏液现象。

9. 流量的标定

仪器规定气体流量为 10L/h。N_2（或空气）流量 10L/h 的位

置在仪器出厂校验时均已标定好，即仪器流量计所做的标线。由于N_2和生产气的密度不同，流量计浮子的位置也不同，因此要在使用前标定生产气的流量，并做好标准。

流量标定方法：

① 可用标准（已校准好）的流量计标定。

② 皂沫流量计标定法：用一根50mL的滴定管，下端用乳胶管和三通管连接，三通管下端用一段乳胶管封死，乳胶管内装肥皂液，将三通管的另一端接到浮子流量计后面，利用气体带皂沫泡来测定皂沫泡从滴定管的“0”位至“50mL”位置的时间，从而计算出气体流量。

已知气体流量为10L/h，令皂沫泡从滴定管“0”位至“50mL”位置所需时间为t，则

$$\frac{10\times1000}{60\times60}=\frac{50}{t}\qquad t=18\text{s}$$

当皂沫泡从“0”至“50mL”所需时间为18s时，此时浮子位置就是气体流量为10L/h的位置。

10. 自制1.5m以上、直径为300mm左右的水封稳压桶一只。

（五）使用方法

1. 通气走零

按图2-8装好试剂，用乳胶管接好流程。电导池先不接入流程内（将蒸馏水瓶出口与电导池进气口的连接管道断开），将预处理面板上的Ⅱ号三通旋塞放在“回零”位置。缓慢打开气源，通入N_2或空气，调节针形阀，使其流量为10L/h。然后将电导池接入流程中，此时气体带动电导液经右螺旋管进入气液分离器，当电导液在分离器中2/3高度时，用手稍按一下电导池出气口，使气液自动循环，调整Ⅰ号容器的高低，使气液分离器中液面在红线位置，Ⅰ号树脂管中的液面在红线位置（如液面超过红线位置，可用一细塑料管伸入Ⅰ号容器上端的出气孔内把多余溶液吸出），通气3～4h。

2. 电气平衡调整

（1）通气后打开电源，把量程电位器调到中间位置，将平衡检

查开关放在“通”位置上。调节平衡电位器使二次仪表指示为“0”（有时仪器在正常工作时二次仪表会突然摆动一下，特别是在室内外温差大时，出现次数较多，这是由于气液分离器壁上冷凝水回滴到电导液中引起的）。调好后锁紧电位器。将平衡检查开关放在“断”的位置上。

（2）将工作电极和参比电极用两个阻值为 10kΩ 的电阻箱代替（要求两个电阻箱的阻值相同），调节零位电位器使二次仪表指示在“0”上（为清楚起见，将零位置调在 4×10^{-6}），调好后锁紧电位器。变化工作电极上的电阻箱的阻值 100Ω，调节量程电位器使指针在 4×10^{-5}。

3. 电极平衡调整

虽然前面已将电极进行了调整，但由于电极的几何形状与尺寸不一，所以在电导液中的阻抗也不一致，因此必须对工作电极两小球间的距离重新进行调整，使之与参比电极的阻抗匹配。

通气 3～4h 后，将电阻箱去掉，接上工作电极与参比电极。此时二次仪表指示应在“0”（实应为 4×10^{-6}），否则应调整工作电极两铂丝间的距离。调整方法如下：

（1）打开电导池上气液分离器减容塞，用细铁丝或铜丝（一端做成钩状）微小地改变工作电极两球间的距离。如二次仪表指示小，则减小两球间的距离，否则增加距离（每调整一次距离后需将减容塞旋上，让表走稳后方可进行下一次调整）。

（2）由于工作电极两铂丝之间距离的变动对指示的影响较大，所以当二次仪表指示调整在 $\pm3\times10^{-5}$ 左右时（或在未调整工作电极之前指示已在 $\pm3\times10^{-5}$ 左右时），可以调整工作电极或参比电极上两安装螺丝钉的松紧（起微调作用）。旋紧工作电极的螺钉则指示变大，旋紧参比电极的螺钉则指示变小（如仪表指示摆动大于 1×10^{-6}，可将参比电极的接线头或工作电极的接线头互换，此时需重新调整零位）。

最后将指示调整在 4×10^{-6} 使其运行。

4. 量程的标定（电解池内装有镀铂黑的电极）

仪器运用法拉第定律，采用电解草酸法（动态配气）来标定量程。

（1）原理　$H_2C_2O_4$ 在水溶液中离解为 $C_2O_4^{2-}$ 和 H^+，即

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2H^+ + C_2O_4^{2-}$$

$H_2C_2O_4$ 溶液在电解时：

阳极　　$C_2O_4^{2-} - 2e \longrightarrow 2CO_2$

阴极　　$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$

总的电解反应为：$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2CO_2 + H_2$

根据上述反应，控制一定的电解电流，把电解得到的 CO_2 气体借一定流量的载气（N_2 或空气）带出电解池，就可以制成所需要的一定浓度的 CO_2 气体。

（2）电解配气计算　根据法拉第定律，在电解时，电极上析出或沉淀一个基本单元的摩尔质量（g/mol）的任何物质，都需要96500C的电量。当载气的流量一定时，电解出 CO_2 气体的浓度与电解电流成正比。

当载气流量为10L/h时，每电解 1×10^{-6} 的 CO_2 需要12μA的电解电流。电解 5×10^{-5} 的 CO_2 则需要600μA的电解电流。

（3）标定量程　仪器零点走稳后（零点在 4×10^{-6}），将电解池串入电导池前，使其走稳。调节零位电位器使表指针指在“4”，走稳后开始电解。调节电解电流为600μA，载气流量为10L/h。走稳后调节量程电位器使表指针指在“5.4×10^{-5}”。去掉电解电流使仪器回零，走稳后调节零位电位器使表指针指在“4”，然后再进行电解，为准确起见可反复几次。量程标定好后，取下电解池，换接气源。通入生产气，调节针形阀，使生产气流量为10L/h，仪器走生产气零点。待仪器零点走稳后，调节零位电位器使表指针指在“4”，即可进行正常工作。

5. 分析测定

（1）回零　仪器按规定24h内零点漂移不大于 $\pm3\times10^{-6}$，每天需校对一次仪器零点。即将Ⅱ号三通旋塞旋至“回零”位置，二次仪表应指示在“4”（即零位），若有几个 10^{-6} 的偏差，可调零位

电位器，使二次仪表指示为“4”（稳定 15min）。

（2）分析测定　仪器回零走稳后，可正常地分析测定生产气中微量的 CO、CO_2。将Ⅰ号三通旋塞旋至“CO+CO_2”位置，Ⅱ号三通旋塞旋至“分析”位置，此时仪表指示值即为生产气中 CO+CO_2 的含量；将Ⅰ号三通旋塞旋至“CO”位置，此时仪器指示值即为生产气中 CO 的含量。

（六）维护及注意事项

（1）仪器不能暴露在阳光下，应放在周围无热源、无强烈磁场、无腐蚀性和易挥发性气体及通风良好的室内。

（2）仪器要经常保持清洁。

（3）化学试剂使用到变色 2/3 时，要更换。

（4）蒸馏水每次装上半瓶，约一周换一次。

（5）连接气路用的乳胶管老化后需更换，特别是装 I_2O_5 和装硫脲的反应瓶间的连接管更应经常换。

（6）由于被测气体中含有硫化物等气体，使工作电极逐渐发黄，反应迟钝，指示不稳定，此时要清洗电极（一般约一季度左右）。

（7）电导池全部是有机玻璃加工而成的，切勿用强酸强碱清洗。

（8）针形阀的清洗：由于气样中杂质和铵结晶使阀逐渐堵塞，需要清洗，方法是用水冲洗或将阀拆开清洗。

（9）应经常检查交换树脂是否失效。交换树脂可用半年。检查交换树脂是否失效可用下列方法粗略试验：仪器工作正常，仪表指示趋于零点时，在蒸馏水瓶进口吹一口长气，此时仪表指示如小于 3×10^{-4}并且上升缓慢，则说明交换树脂失效，需要更换树脂或进行再生处理。

（10）随着气液的不断循环，必有部分水分被带走，使电导液的浓度增大，影响测量的准确度。可经常补充水分（从容器Ⅰ出气孔中补充），保持容器Ⅰ中水位在红线位置，就能使电导液的浓度基本不变。

（七）常见故障、可能原因与排除方法

DD-10 型微量 CO、CO_2 自动分析仪的常见故障、可能原因与排除方法列于表 2-9。

表 2-9 常见故障、可能原因与排除方法

常见故障	可能原因	排除方法
指示表针左右摆动	气液分离器下端或电导池内有气泡	排除气泡
	工作电极或参比电极的两接线头接反	将工作电极或参比电极的两接线头互换
	二次仪表滑线电阻脏	擦干净滑线电阻
指示偏高	乳胶管或橡皮塞进酸	清洗或更换乳胶管、橡皮塞
	不饱和碳氢化合物的影响	勤换 Ag_2SO_4、$HgSO_4$ 混合液的浮石或木炭
指示偏低	I_2O_5 失效	更换 I_2O_5
	离子交换树脂失效	更换或再生处理离子交换树脂
	75% H_2SO_4 浸泡的浮石或木炭失效	更换试剂
气体流量不稳	针形阀失效	检查清洗针形阀
	连接管道漏气	更换管道
	试剂堵塞	更换试剂
	连接管中有水或酸	排除水或酸
记录出现锯齿形	氧化炉温度波动	可调节触点温度计的深度

第二节 电导分析法实验

实验 2-1 电导法分析水质的纯度

一、目的要求

1. 了解溶液电导的基本概念、电导测定的原理及其应用。
2. 学会用电导法分析水质的纯度。
3. 学会各种型号电导率仪的使用方法。

二、测定原理

电解质溶液是通过正离子和负离子的迁移来导电的。其电导 G

的大小与两极间的距离 l 成反比，与电极面积 A 成正比：

$$G=\kappa\times\frac{A}{l}$$

式中，κ 称为电导率。因此

$$\kappa=G\times\frac{l}{A}$$

对一对电极而言，电极面积 A 与距离 l 若固定不变，则 l/A 是常数，称为电极常数（又称电导池常数），用 θ 表示。则

$$\kappa=G\theta$$

κ 是单位体积溶液的电导率，在一定浓度范围内，溶液越浓，电导率就越大。

本实验可用各种型号的电导率仪直接测定水样的电导率，而水的电导率的大小反映了水的纯度。

三、试剂与仪器

1. 试剂：去离子水；蒸馏水；自来水。

2. 仪器：电导率仪（各种型号均可）及其配套设备；DJS-1 型光亮电极；DJS-1 型铂黑电极；温度计；小烧杯。

四、测定过程

1. 去离子水的电导率的测定。量取去离子水 30mL 于 50mL 烧杯中，选用 DJS-1 型光亮电极，测量频率为低周。用电导率仪测出其电导率。

2. 蒸馏水的电导率的测定。量取蒸馏水 30mL 于 50mL 烧杯中，选用 DJS-1 型光亮电极，测量频率为低周。用电导率仪测出其电导率。

3. 自来水的电导率的测定。量取自来水 30mL 于 50mL 烧杯中，选用 DJS-1 型铂黑电极，测量频率为高周。用电导率仪测出其电导率。

五、注意事项

1. 为了减小极化作用所造成的误差，测量电源采用交流电。仪器上有高、低周两挡，电导率低时用低周，电导率高时用高周。

2. 测定去离子水的电导率时，为了防止去离子水吸收空气中的 CO_2 而带来误差，测定时动作应迅速。

3. 绝对纯水的理论电导率为 5.5×10^{-8}S/cm（25℃），这是因为纯水中有水分子电离成 H^+ 和 OH^-。纯水与大气中的 CO_2 平衡时其电导率可达 10^{-6}S/cm，当然 CO_2 可以通过加热除去。一般蒸馏水的电导率为 10^{-6}S/cm 以上，化学分析用纯水的电导率小于 2×10^{-6}S/cm 以上。一般化学分析用纯水，电导率小于 2×10^{-6}S/cm 即为合格。

六、思考题

1. 电导和电导率有何不同？电导率仪测出的是什么？

2. 电极常数是由什么决定的？

实验 2-2　蔗糖中灰分的测定

一、目的要求

1. 巩固电导分析法的理论知识。

2. 学会用电导法测定蔗糖中的灰分。

3. 学会各种型号电导率仪的使用方法。

二、测定原理

糖厂制品的灰分主要为 K、Na、Mg、Fe、Al、Si 等元素的化合物。各种成分的含量因原料情况和清洗方法的不同而异。

目前糖厂测定灰分采用的是电导法。

三、试剂与仪器

1. 试剂：蒸馏水；蔗糖。

2. 仪器：电导率仪（各种型号均可）及其配套设备；DJS-1 型光亮电极；温度计；小烧杯。

四、测定步骤

称取白砂糖 31.3g 于干燥洁净的小烧杯中，加水使之溶解，移入 100mL 容量瓶中，用水多次洗烧杯和玻璃棒，洗液一并移入容量瓶中，加水至刻度，摇匀。然后倒入测定电导率用干燥洁净的小烧杯中（倒入前需用样液将烧杯冲洗 2～3 次），用电导率仪测量其

电导率，并测量样液的温度。

溶糖用水的电导率应在 15μS/cm 以下，并应实际测定之。

五、结果计算

白砂糖样品所含灰分量按下式计算：

$$w(\text{灰分})=6\times10^4\times(\kappa_1-0.35\kappa_2)$$

式中 κ_1——31.3g/100mL 糖液在 25℃时的电导率，μS/cm；

κ_2——糖液用水在 25℃时的电导率，μS/cm；

6×10^4——为了习惯上的方便，国际上采用的一个固定比值即 6×10^4［硫酸灰百分数/电导率（μS/cm）］。

水的电导率校正系数：上式中 κ_2 之前有一系数 0.35，是因为测定 κ_2 时单位容积中完全是水，所测得的数字代表单位容积水中离子型物质的含量，但当测定糖液时，糖占了部分体积，单位容积中水的比例下降了，因而在单位容积中由水带来的离子型物质也相对减少，为补偿这两方面所引起的变化，引入 0.35 这个校正系数。

六、注意事项

1. 测定电导率时的样液或溶糖用水的温度应尽量接近 25℃，如非 25℃，则按下式算出校正至 25℃时样液的电导率。至于溶糖用水电导率的温度的校正，因影响甚微，可忽略之。

$$\kappa_1=\frac{\kappa_{1t}\theta}{1+0.026\times(t-25)}$$

式中 κ_{1t}——t℃时糖液的电导率，μS/cm；

t——糖液的温度，℃；

θ——所用电极的电极常数，cm^{-1}。

2. 盛被测溶液的器皿必须清洁，无离子沾污。

3. 测定低电导率溶液如蒸馏水或白砂糖溶液时，不使用铂黑电极。因为在极稀的溶液中铂黑电解层有强烈的吸附作用，产生不稳定的现象，影响读数结果。

七、思考题

用 DDS-11A 型电导率仪测定白砂糖的灰分，糖液的电导率为

104μS/cm，糖液的温度为 26℃，溶解用水的电导率为 2.6μS/cm，试求白砂糖的灰分。

实验 2-3　电极常数的测定

一、目的要求

1. 了解溶液电导的基本概念、电导测定的原理及其应用。

2. 学会测定电极常数的方法。

3. 学会各种型号电导率仪的使用方法。

二、测定原理

不同的电极有不同的电极常数，电极常数 θ 通常用实验方法测得。

1. 标准样品法：$\theta=\kappa R$

2. 标准电极法：$\theta_x=\theta_{标}\times\dfrac{R_x}{R_{标}}$

三、试剂与仪器

1. 试剂：0.01mol/L 的 KCl 溶液；蒸馏水。

2. 仪器：电导率仪（各种型号均可）及其配套设备；DJS-1 型光亮电极；DJS-1 型铂黑电极；温度计；小烧杯。

四、测定步骤

参照前面各种型号的电导率仪测电极常数的方法来进行。

五、思考题

标准样品法和标准电极法的测定原理各是什么？

实验 2-4　合成氨精炼气中微量 CO、CO_2 含量的测定

一、目的要求

1. 巩固电导分析法的理论知识。

2. 学会微量 CO、CO_2 自动分析仪的使用方法。

3. 学会应用电导法测定合成氨精炼气中微量 CO、CO_2 含量的方法。

二、测定原理

用 DD-10 型微量 CO、CO_2 自动分析仪连续指示和记录精炼气中微量 CO、CO_2 的含量，是用 $c(NaOH)=0.001mol/L$ 的 NaOH 溶液作电导液，NaOH 电导液连续不断地由电导池左边参比螺旋管上端流经参比螺旋管后进入参比电极，再流经气液混合处与经过预处理净化后的被测气体会合，溶液由气体带入电导池右边的螺旋管，此时被测气体中的 CO_2 与电导液中的 NaOH 在工作螺旋管内进行反应。即

$$2NaOH+CO_2 \rightleftharpoons Na_2CO_3+H_2O$$

反应后的溶液经气液分离器进入工作电极（此时溶液中含有一定浓度的 Na_2CO_3），气体由气液分离器上端排出仪器外（见图 2-9）。由于通过参比电极与工作电极的两种不同溶液，即 NaOH 溶液与含有一定浓度 Na_2CO_3 的溶液的电导率不同而引起参比电极和工作电极的电极阻抗不等，使流经参比电极与工作电极上的电流也不同，此电流差值，就代表被测气体中 CO_2 的浓度。为了防止电极的极化，在参比电极与工作电极上分别加以 1000～1500Hz 的高频交流电压。

反应后的 Na_2CO_3 溶液由电导池的液体出口进入容器Ⅰ和容器Ⅱ，在容器中交换树脂的作用下，使溶液再生还原成 $c(NaOH)=0.001mol/L$ 的 NaOH 溶液，再进入电导池左边的参比螺旋管，从而实现溶液的循环使用，达到连续分析的目的。被测气体中的 CO 由 I_2O_5 转换成 CO_2 来测定。

三、试剂与仪器

1. 分析纯 NaOH。

2. $H_2C_2O_4$ 溶液 $[c(H_2C_2O_4)=0.25mol/L]$。

3. H_2SO_4 溶液Ⅰ$[c(H_2SO_4)=0.05mol/L]$，H_2SO_4 溶液Ⅱ$[w(H_2SO_4)=75\%]$。

4. 717 型强碱性阴离子交换树脂。

5. HCl 溶液 $[w(HCl)=10\%]$。

6. $AgNO_3$ 溶液 $[w(AgNO_3)=3\%]$。

7. HNO_3 溶液（1+1）。

8. $CaSO_4$，$CuSO_4$。

9. $CoCl_2$ 溶液 [$w(CoCl_2)=20\%$]。

10. 8～12 目浮石、木炭。

11. 王水。

12. H_2SO_4[$w(H_2SO_4)=96\%$] 的饱和 Ag_2SO_4、$HgSO_4$ 的混合液。

13. 烧碱石棉。

14. A. R. 级或 C. P. 级 I_2O_5。

15. A. R. 级或 C. P. 级 V_2O_5。

16. 硫酸。

17. 750mL 瓷蒸发皿。

18. 方瓷盘。

19. 瓷研钵。

20. 干燥器。

21. DD-10 型微量 CO、CO_2 自动分析仪。

四、测定步骤

1. 实验前的准备工作

(1) 用分析纯的 NaOH 和蒸馏水配制 NaOH 电导液 [$c(NaOH)=0.001mol/L$]。

(2) 配制 $H_2C_2O_4$ 溶液 [$c(H_2C_2O_4)=0.25mol/L$] 的电解液。

(3) 处理 717 型强碱性阴离子交换树脂。

(4) 制备 I_2O_5 催化剂。

(5) 制备变色 $CaSO_4$。

(6) 处理浮石和木炭。

(7) 调整和清洗电极。

(8) 装填交换树脂，将树脂管与电导池连接。

(9) 标定气体流量。

2. 通气走零。

3. 电气平衡调整。

4. 用电解草酸法标定量程。

5. 测定

(1) 回零。

(2) 精炼气中 $CO+CO_2$ 含量的测定：将Ⅰ号三通旋塞旋至“$CO+CO_2$”位置，Ⅱ号三通旋塞旋至“分析”位置。此时仪表指示值即为精炼气中 $CO+CO_2$ 的含量。

(3) 精炼气中 CO 含量的测定：将Ⅰ号三通旋塞旋至“CO”位置，Ⅱ号三通旋塞旋至“分析”位置，此时仪表指示即为精炼气中 CO 的含量。

五、思考题

DD-10 型微量 CO、CO_2 自动分析仪测定精炼气中微量 CO、CO_2、$CO+CO_2$ 含量的原理是什么？

电导分析法测电导率技能考核

1. 考核题目

电导分析法测电导率。

2. 考核内容提要

(1) 测定前的准备：仪器及附件等的准备，仪器预热。

(2) 测定操作：试样测定操作及测定结果评价。

(3) 测后整理：仪器、电极、玻璃器皿和台面等的整理。

(4) 安全文明操作。

3. 考核评分表

见表 2-10。注：本标准适用于实验 2-1、实验 2-2 等电导电极能测定的各种溶液的电导率测定过程。

表 2-10 电导分析法测电导率技能考核评分表

考核项目	考核内容	记录	配分	得分
测定前的准备(15 分)	各项检查工作		2 分	
	预热仪器		5 分	
	烧杯、温度计的洗涤		3 分	
	电极的选择、洗涤		5 分	

续表

考核项目	考 核 内 容	记 录	配分	得分
测定操作（50分）	烧杯的润洗及装待测液操作		5分	
	温度计的润洗及温度的量取		5分	
	电极的润洗与连接		5分	
	高、低周的选择		5分	
	仪器的校正		5分	
	量程开关(或旋钮)的选择		5分	
	电极常数的调节		5分	
	电导率的正确读取		5分	
	结果记录的及时与准确		5分	
	平行测定结果是否合格		5分	
测后整理（15分）	是否及时		2分	
	顺序是否正确		3分	
	玻璃仪器的洗涤是否干净		2分	
	台面是否整洁		3分	
	电极及仪器的整理是否妥当		5分	
安全文明操作（20分）	保持整洁有序的工作环境		3分	
	安全用电		5分	
	未出现仪器破损情况		5分	
	按规定操作		5分	
	合理分配时间		2分	

第三章　比色分析和分光光度分析法

目视比色法和分光光度法是厂矿化验室中测量微量组分时经常使用的方法。

常用的目视比色法是标准系列法。用一套由相同质料制成的、形状大小相同的比色管，将一系列不同量的标准溶液依次加入各比色管中，再分别加入等量的显色剂及其他试剂，并控制其他实验条件相同，最后稀释至同样体积。这样便配成一套颜色逐渐加深的标准色阶。将一定量被测试液置于另一比色管中，在同样条件下显色，并稀释至同样体积。然后从管口垂直向下观察，若试液与标准系列中某溶液的颜色深度相同，即透射光强度相等时，则这两个比色管中溶液的浓度相等；如果被测试液颜色深度介于相邻两个标准溶液之间，则试液浓度就介于这两个标准溶液的浓度之间。

在分光光度法中经常用标准曲线法。预先准备一系列各种不同浓度的标准溶液，显色后分别测定它们的吸光度，将吸光度 A 与浓度 c 的关系绘制成曲线，即为标准曲线。在测定未知试液时，用同样的方法和程序测得未知试液的吸光度，然后从标准曲线上求出被测溶液的浓度。

第一节　比色分析中常用仪器的操作技术与维护保养知识

一、比色管

比色管是由无色优质玻璃制成的平底圆管，管壁有环线刻度以指示其容量，容量有 25mL、50mL 和 100mL 三种，最常用的是 50mL 的。带磨口塞或塑料塞的比色管，可供萃取比色。使用时选择一套相同质量、大小形状相同的比色管，放在特制的比色管架上（如图 3-1 所示）。洗涤比色管时，勿用硬毛刷和去污粉刷洗，以免

擦伤管壁而影响光线的透过。若内壁沾有油污，可用铬酸洗液浸泡，再用自来水冲洗，最后用蒸馏水洗涤几次。洁净的比色管，内外壁均不挂水珠。

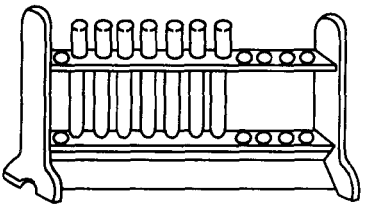


图 3-1　比色管及比色管架

二、721 型分光光度计

721 型分光光度计是一种极为普及的分光光度计，供实验室在可见光区范围内做定量比色分析用。

该仪器由光源、单色器、测量系统和接收显示系统四部分组成。光源灯由电子稳压装置供电；单色器是仪器的核心，它由狭缝、准直镜和棱镜组成；测量系统由推拉架、吸收池（又称比色皿）和暗室组成；接收显示系统由光电管接收，经电子线路放大，再由电表指示。

（一）主要技术性能指标

（1）波长范围：360～800nm。

（2）波长精度：±3nm（360～600nm），±4nm（600～800nm）。

（3）灵敏度：以质量分数为 1×10^{-5} 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液注入 1cm 吸收池内，用 440nm 波长测定，与蒸馏水对比，其 A（吸光度）值不小于 0.01。

（4）溶液分辨率：$K_2Cr_2O_7$ 在 440nm 处，两档溶液质量分数浓度差为 2.5×10^{-6} 时，吸光度差值大于 0.01；$CoCl_2$ 在 510nm 处，两档溶液质量分数浓度差为 1.5×10^{-4} 时，吸光度差值大于 0.01；$CuSO_4$ 在 690nm 时，两档溶液质量分数浓度差为 1.5×10^{-4} 时，吸光度差值大于 0.01。

（5）仪器的重现性误差：≤0.5%。

（6）电源电压：220V±22V，频率 50Hz±0.5Hz。

仪器增加吸光片可使吸光度值提高 1.8～2。

（二）仪器的结构

1. 光学系统

721 型分光光度计的光学系统如图 3-2 所示。

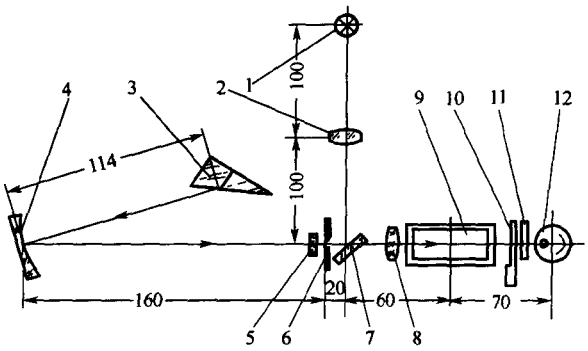


图 3-2　721 型分光光度计光路简图（单位：mm）

1—光源灯（12V，25W）；2,8—聚光透镜；3—色散棱镜；4—准直镜；
5—保护玻璃；6—狭缝；7—反射镜；9—吸收池；
10—光门；11—保护玻璃；12—光电管

由光源灯 1 发出的复合光，射到聚光透镜 2 上，聚焦后经过反射镜 7 转角 90°，反射至入射狭缝 6，由此入射到单色光器内，狭缝正好位于球面准直镜 4 的焦面上，当入射光线经过准直镜反射后就以一束平行光射向色散棱镜 3（棱镜背面镀铝）。光线在棱镜内色散，入射角在最小偏向角，入射光在铝面上反射后依原路稍偏转一个角度反射。这样从棱镜色散后的光线再经过准直镜反射后，聚焦在出射狭缝 6（与入射狭缝为一体）上，经过聚光透镜 8 进入暗盒中的吸收池 9。部分单色光被有色溶液吸收，透过光经过光门 10、保护玻璃 11 照射在光电管 12 上，产生相应的光电流，经过放大器放大后显示在读数电表上，从而读得待测溶液的吸光度。

2. 外形结构

721 型分光光度计的外形结构如图 3-3 所示。

（三）操作方法

（1）检查仪器各调节钮（见图 3-3）的起始位置是否正确，接通电源开关，电源指示灯亮。打开样品室暗箱盖，使电表指针处于“0”位，预热 20min 后，选择需要的单色光波长，用调零电位器调整电表为 $T=0\%$。

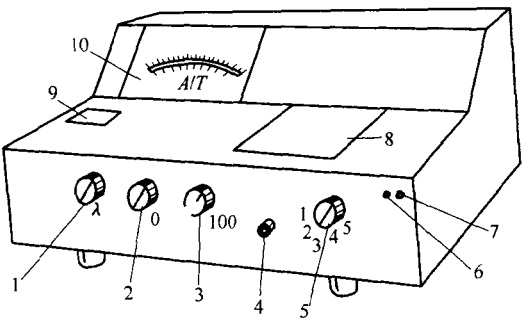


图 3-3　721 型分光光度计的外形结构图

1—波长调节器（λ）；2—调零电位器（0）；3—调 100%透射比电位器（100）；4—吸收池架拉杆；5—灵敏度选择器；6—电源开关；7—电源指示灯；8—样品室暗箱盖；9—波长显示窗；10—读数电表

（2）盖上样品室盖使光电管受光，拉动吸收池架拉杆，使参比溶液池（溶液装入 2/3～4/5 高度，置第一格）置光路上，调节 100%透射比（又称透射率）调节器，使电表指针指在 $T=100\%$。若调不到，就依次提高灵敏度的挡位，直至能用 100%透射比调节钮使电表指针指在 $T=100\%$处（灵敏度的选择原则是：当用参比溶液能调 $T=100\%$的情况下，尽可能采用低挡位）。

（3）重复进行打开样品盖、调零、盖上样品盖、调透射比为 100%的操作至仪器稳定。

（4）盖上样品盖，拉动吸收池架拉杆，使样品溶液池置于光路上，读取吸光度值。读数后立即打开样品盖。

（5）测量完毕，取出吸收池，洗净后倒置于滤纸上晾干，各旋钮置于原来位置，电源开关置于“关”，拔下电源插头，盖上仪器防尘罩。

（四）维护和保养

分光光度计是精密仪器，必须正确安装、使用和保养，具体要求如下。

1. 仪器的工作环境

（1）仪器应安放在干燥的房间内，使用温度为5～35℃，相对湿度不超过85%。

（2）仪器应放置在坚固平稳的工作台上，避免强烈的振动或持续的振动。

（3）室内照明不宜太强，且应避免日光直射。

（4）电扇不宜直接吹向仪器，以防止光源灯因发光不稳而影响仪器的正常工作。

（5）尽量远离高强度的磁场、电场及发生高频波的电气设备。

（6）仪器应装有良好的接地线。要按仪器指定的电源电压及频率给仪器供电。为了稳定电源电压推荐使用功率为1000W以上的电子交流稳压器或交流恒压稳压器，以加强仪器的抗干扰性能。

（7）避免在有硫化氢等腐蚀性气体的场所使用。

2. 日常维护和保养

（1）光源。为了延长光源使用寿命，在使用时应尽量减少开关次数。短时间的工作间隔内可以不关灯。刚关闭的光源灯不要立即重新开启。

仪器连续使用时间不应超过3h。若需长时间使用，最好间歇30min。

如果光源灯亮度明显减弱或不稳定，应及时更换新灯。更换后要调节好灯丝位置，不要用手直接接触窗口或灯泡，避免油污黏附。若不小心接触过，要用无水乙醇擦拭。

（2）单色器。单色器是仪器的核心部分，装在密封盒内，不能拆开。选择波长应平衡地转动，不可用力过猛。为防止色散元件受潮生霉，必须经常检查和更换单色器盒干燥剂（硅胶）。

（3）吸收池（又称比色皿）。必须正确使用，应特别注意保护其两个光学面。为此，必须做到以下几点。

① 测量时，池内盛的液体不要太满，若发现吸收池架内有溶液遗留，应立即取出清洗，并用纸吸干。仪器不用时，样品室内应放置硅胶干燥剂，并经常检查更换。

② 拿取吸收池时，用手指接触两侧的毛玻璃，不可接触光

学面。

③ 不能将光学面与硬物或脏物接触，只能用擦镜纸或丝绸擦拭光学面。

④ 凡含有腐蚀玻璃的物质（如 F^-、$SnCl_2$、H_3PO_4 等）的溶液，不得长时间盛放在吸收池中。

⑤ 吸收池使用后应立即用水冲洗干净。有色物污染可以用 $c(HCl)=3mol/L$ 的 HCl 和等体积乙醇的混合液浸泡洗涤。生物样品、胶体或其他在吸收池光学面上形成薄膜的物质要用适当的溶剂洗。

⑥ 不得在火焰或电炉上进行加热或烘烤吸收池。

⑦ 不是同一套的吸收池，不要混用，以免带来测量误差。

(4) 检测器。光电转换元件不能长时间曝光，且应避免强光照射或受潮积尘。此处放置的硅胶也要经常检查和更换。

(5) 仪器显示部分要注意防水、防尘、防腐蚀、防划伤、防碰裂。

(6) 停止工作时，必须切断电源，为了避免仪器积灰和污染，应盖上防尘罩。仪器若暂时不用要定期通电，每次不少于 20～30min，以保持整机呈干燥状态，并且维持电子元器件的性能。

(五) 常见故障分析和排除方法

721 型分光光度计的常见故障、可能原因与排除方法列于表 3-1。

表 3-1 721 型分光光度计的常见故障分析和排除方法

常见故障	可能原因	排除方法
接通电源后，指示灯及光源灯都不亮，电流表无偏转	保险丝已断	更换同规格的保险丝
	电源开关接触不良或已损坏	修理或更换开关
	电源变压器初级线圈已断	重新绕制或换新变压器
电源灯不亮	光源灯泡已坏	更换新的灯泡
	稳压电源输出导线脱焊，使灯泡上无电压	找出脱焊处重新焊接
	因仪器搬动使稳压电源的印刷电路与插座发生松脱或接触不良，造成电路无输出	将印刷电路板向下插紧，使接触良好，必要时可扳动接触弹簧片使接触良好
	稳压线路中大功率管损坏	更换同规格的大功率管

续表

常见故障	可能原因	排除方法
电流表指示无偏转	电流表动线圈不通电 仪器内部放大系统导线有脱焊或断线情况	修理或更换电流表 查出放大系统中的脱焊断线处，重焊或接上断线
光电管暗盒前光门未打开时，电表指针偏转到右面 100%处，无法调回"0"位	光电管暗盒内硅胶受潮	取下硅胶筒，更换或烘干硅胶，或用电吹风机向硅胶筒送入适量干燥热风，使光电管暗盒去潮
接通电源后，仪器电流表指针大幅度偏向"0"位以下，调零电位器无法调回"0"位	调零电位器已损坏 七芯插头、插座脱落 放大器电路系统中有脱焊或元件损坏之处	更换同规格的电位器 将脱落处重新焊接 对放大器进行检查，找出脱焊处重焊，若有元件损坏需要进行更换
变换灵敏度挡，电表"0"位相差较大，但随仪器稳定时间的加长而又有所好转	硅胶受潮	处理方法同光电管暗盒受潮
电表指针从"0"到"100%"摇晃不定，光门开启时比关闭时晃动得更厉害	稳压电源失灵 仪器光源灯附近有较严重的气浪波动 仪器光电管暗盒受潮	分别检测稳压电源各部分元件的工作状态，找出损坏元件进行更换 可将仪器置于室内气流小的地方 更换硅胶，吹干暗盒
仪器在使用过程中，电表"0"总漂移大	每次关闭光电管暗盒前的光门时电表的指针不位于"0"位，用手指轻轻弹击电表盖能使指针回至"0"处，这证明电表变差过大 调零电位器使用较久致使接触不良 光电管暗盒前的光门有漏光，这光随周围物体的运动而变化	拆下电表，研磨修理电表轴尖 更换调零电位器 用纸板或黑布遮光，找出漏光处加以排除

续表

常见故障	可能原因	排除方法
仪器在测定过程中100%处经常漂移	光源不稳定	检修稳压电源部分，除去光电管暗盒中的潮气或更换光电管
	光电管暗盒前的光门没有全部开启，原因是机箱变形使光门顶杆的长度不够而未能使光门全部开启	对仪器机箱进行整形或更换一根新的长度足够的光门顶杆
	比色槽定位不精密，每次移位不一致，使重现性差	重新校正比色槽定位安装部件
	光源灯玻璃泡部分和金属灯头部分松动	更换新灯泡
	吸收池在吸收池框架内安放的位置不一致，或吸收池玻璃表面有溶液溢出，影响透光	用擦镜纸将吸收池擦拭干净，然后将其沿靠出光孔的一边放入吸收池框架内，上面用定位夹定位
调100%透射比电位器旋钮时，仪器电流表指针无变化或乱动	若灯泡亮度不随电位器变化，则是多圈电位器坏了或旋钮与多圈电位器松脱	如多圈电位器损坏，可更换同规格的新电位器；如松脱，则要重新装好
	指针被卡住	修理电表
	电位器接触不良或结构松脱	更换电位器
光源灯亮但无单色光	进光处反射镜脱位	调整反射角度
	准直镜脱位	打开仪器底部单色光器部件盖，按结构介绍进行修复
进行比色测定时，仪器准确性差	由于仪器在运输或搬动中受震而使单色光波长偏移	打开仪器左侧盖板，用螺丝刀转动调节螺钉的凹槽，使调到准确位置，然后采用干涉滤光片或镨钕滤光片进行波长校正，必要时可重复此操作
进行比色测定时，仪器灵敏度低	光源灯泡发黑，质量变差	更换光源灯泡
	光学元件受污染	用乙醇-乙醚混合液清洗光学元件

三、754C 型紫外-可见分光光度计

754C 型紫外-可见分光光度计有卤钨灯(30W)、氘灯（2.5A）两种光源，分别适用于 360～850nm 和 200～360nm 波长范围。它采用平面光栅作色散元件，GD33 光电管作检测器。其测量显示系统装配了 8031 单片机，检测器输出的电信号经前置放大器放大，通过模/数转换器转换为数字信号，送往单片机进行数据处理。通过键盘输入命令，仪器便能自动调零和调 100%透射比；输入标准溶液浓度数据，能建立高准确度的浓度计算方程。在显示屏上能显示出透射比 T（%）、吸光度 A 及浓度 c 的数据，并可以由打印机打印出实际数据和分析结果。

（一）主要技术性能指标

（1）光学系统：单光束，平面光栅。

（2）波长范围：200～850nm。

（3）光源：卤钨灯（12V/30W）、氘灯（2.5A）。

（4）接收元件：光电管。

（5）波长准确度：±2nm。

（6）波长重复性：≤1nm。

（7）光谱带宽：6nm。

（8）杂散光：≤0.6%T（在 360nm 处）。

（9）透射比（T）测量范围：0.0～110.0%。

（10）吸光度（A）测量范围：0.000～3.000。

（11）浓度直读范围：0～999。

（12）透射比准确度：±1.0%。

（13）透射比重复性：≤0.5%T。

（14）暗电流稳定性：0.2%T/3min。

（15）亮电流稳定性：0.5%T/3min。

（16）T-A 转换准确度：0.004A（在 A=0.5 处）；自动调零、调 100%透射比。

（17）定量计算方式：用线性回归方程进行浓度自动计算，结果打印输出。

(18) 打印方式：自动、手动、定时。

(二) 仪器的结构

1. 光学系统

754C 型紫外-可见分光光度计的光学系统如图 3-4 所示。

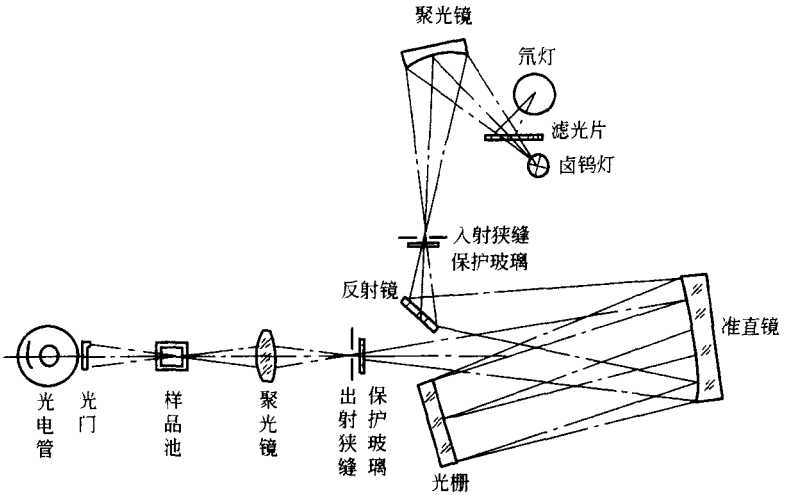


图 3-4 754C 型紫外-可见分光光度计的光学系统

由光源发出的连续光谱经滤光片和聚光镜反射至单色器入射狭缝聚焦成像。光束通过入射狭缝经平面反射镜到准直镜，产生平行光射到光栅。在光栅上色散后，又经准直镜聚焦到出射狭缝上成一连续光谱。由出射狭缝射出一定波长的单色光，通过样品溶液射到光电管上，转换成电信号。

2. 外形结构

754C 型紫外-可见分光光度计的外形结构和操作键盘如图 3-5 和图 3-6 所示。

(三) 操作方法

1. 开机

打开样品室盖，室中若有遮光物，则取出。开电源，仪器进入自检状态。自检完成后，仪器进入预热状态，预热 20min。蜂鸣器

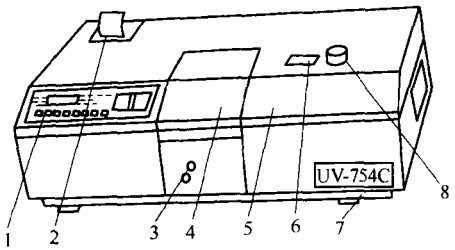


图 3-5　754C 型紫外-可见分光光度计的外形结构

1—操作键；2—打印纸；3—吸收池架拉杆；4—样品室盖；5—主机盖板；6—波长显示器；7—电源开关；8—波长旋钮

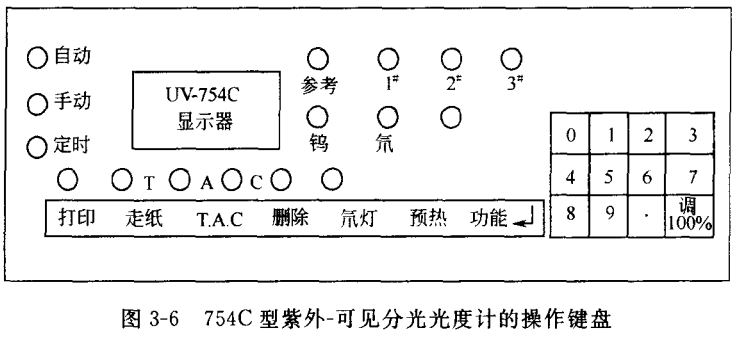


图 3-6　754C 型紫外-可见分光光度计的操作键盘

“嘟”声叫后，仪器进入工作状态，自动进入“T”显示模式和自动打印状态。

2. 光源选择

电源开关打开后，卤钨灯即亮；若仪器需要在 200～290nm 的紫外光区工作，可轻按 氘灯 键点亮氘灯（若要关闭氘灯再按一次 氘灯 键即可；若要关卤钨灯则按 功能 键→数字键 1 →回车键即可熄灭）；若仪器需要在 290～360nm 的紫外光区工作，就要同时点亮氘灯和卤钨灯。

3. 波长选择

调节波长旋钮，选择需要的单色光波长。

4. 调节透射比 $T=0.0$ 和透射比 $T=100\%$

(1) 调节 $T=0.0$。当仪器处于 T 模式且样品室盖开着时，按 [100%] 键，显示器即显示“0.0”。

(2) 用所要盛装的溶液润洗洁净的吸收池（在 200～360nm 处测量应使用石英吸收池；在 360～850nm 处测量使用玻璃吸收池或石英吸收池）后，倒入相应的溶液，吸干吸收池外壁水珠，用擦镜纸擦亮透光面，依次放入吸收池架内，用弹簧夹固定好。

(3) 调节 $T=100.0\%$。盖上样品室盖，用吸收池架拉杆将参比溶液推入光路，按 [100%] 键，显示器显示为“100.0”。待蜂鸣器“嘟”声叫后，才可进行下面的操作。

5. 测试

(1) 透射比和吸光度的测量。当显示器稳定地显示为“100.0”后，将第一个试样溶液推入光路，轻按 [T. A. C] 键使显示器显示吸光度 A（按 [T. A. C] 键可使透射比 T、吸光度 A 和浓度 c 值循环显示出）。此时按 [打印] 键打印出该试样的数据。

当第一个样品数据打印完后，再将第二、第三个样品分别推入光路进行测量。打印数据后，打开样品室盖。

(2) 浓度直读。建立浓度直线，将两个标准溶液（如 $c_1=3.00$、$c_2=6.00$）依次置于吸收池架内，按回车键，显示器显示“0001”后马上显示空白。此时将浓度为 c_1 的标准溶液推入光路，按数字键 [3]→[·]→[0]→[0]，显示器显示“3.00”，按回车键，则将 c_1、A_1 均存入 RAM。紧接着显示“0002”后又出现空白。此时再将浓度为 c_2 的标准溶液推入光路，按数字键 [6]→[·]→[0]→[0]，显示器显示“6.00”，按回车键，则将 c_2、A_2 均存入 RAM。计算机按 c_1、A_1、c_2、A_2 值确定浓度方程。以后待测试样均按该方程显示浓度值。

(3) 数据打印。建立好浓度直线方程后，选择打印方式，打印数据。

① 自动打印方式：依次键入[功能]键→数字键[0]→数字键[1]，仪器进入自动打印状态，即每换一个样品位置，仪器自动打印一次。

② 手动打印方式：依次键入[功能]键→数字键[0]→数字键[2]，仪器进入手动打印状态，即按[打印]键，则打印一次。

③ 定时打印方式：依次键入[功能]键→数字键[0]→数字键[3]，仪器进入定时打印状态，每分钟自动打印一次。

6. 关机

测量完毕，取出吸收池，清洗并晾干后入盒保存。关闭电源，拔下电源插头，在样品室内放入干燥剂，盖上样品室盖，罩上防尘罩。

（四）维护和保养

754C 型紫外-可见分光光度计的维护和保养可参阅 721 型分光光度计的维护和保养。

（五）常见故障分析和排除方法

754C 型紫外-可见分光光度计的常见故障分析和排除方法列于表 3-2。

表 3-2 754C 型紫外-可见分光光度计的常见故障分析和排除方法

常见故障	可能原因	排除方法
仪器完全不工作	电源未接通 2.5A 保险丝熔断	检查电源线 更换 2.5A 保险丝
仪器显示不稳定	预热时间不够 交流电源不稳 干燥剂失效 环境振动过大或室内空气流速过大	仪器预热 20min 电源保持在 220V±22V，而且无突变现象 调换干燥剂 调换工作环境
能量检测不到	吸收池架位置没有固定好 卤钨灯(或氘灯)不亮	正确掌握操作方法 检查光源灯是否坏了或接触不良
调 0 或 100% 键不起作用	漏光 光门不动作	检查样品室是否漏光 修理光门

续表

常见故障	可能原因	排除方法
测试结果不正常	样品处理错误	重新处理样品
	吸收池不配对	对吸收池进行配对校正，求出校正值，进行校正
	波长不准	用镨钕滤光片调校波长
	能量不足	检查光路或更换光源
建立浓度方程时数值输不进	电路故障	送生产厂修理
	接插件接触不良	检查接插件
打印机出错	操作错误	迅速关机，稍停后重新开机
		送生产厂修理
打印机卡纸	装纸不当	迅速关机，稍停后重新开机
	打印机损坏	检查或更换打印机

第二节　比色分析和分光光度法实验

实验 3-1　工业盐酸中铁的测定（硫氰酸铵目视比色法）

一、目的要求

1. 巩固目视比色法的理论知识。
2. 练习标准系列法的操作方法。
3. 学会用目视比色法测工业盐酸中铁的含量。
4. 学会比色管的洗涤方法。

二、测定原理

工业盐酸是化工生产中的重要原料之一，一般要求含铁量质量分数不高于 2%。

在酸性条件下，Fe^{3+} 与一定量过量的 SCN^- 反应，生成血红色的 $Fe(SCN)_3$ 配合物。根据颜色的深浅，即可进行比色测定。但是，$Fe(SCN)_3$ 配合物不太稳定，因此，必须向标准溶液和被测溶液中同时加入 NH_4SCN 显色剂，并立即稀释至刻度，摇匀，进行比色。

三、试剂与仪器

1. HNO_3 溶液（1+1）。

2. H_2SO_4 溶液 [$w(H_2SO_4)=20\%$]。

3. NH_4SCN 溶液 [$w(NH_4SCN)=15\%$]。

4. Fe^{3+} 标准溶液 [$\rho(Fe^{3+})=0.1mg/mL$]。

称取 0.4317g 分析纯 $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$，溶于少量水中，加入 1.3mL 浓 H_2SO_4，定量移入 500mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

5. 比色管（50mL）6 支。

四、测定步骤

1. 取已称重的工业盐酸 1mL[1]，置于 50mL 的小烧杯中，加入 2mL HNO_3 溶液[2]（1+1），在电炉上加热 2～3min，放冷，移入 50mL 的比色管中，并用蒸馏水冲洗烧杯，将洗液并入比色管中。

2. 用移液管分别取 0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL 的 Fe^{3+} 标准溶液于 5 支 50mL 的比色管中。

3. 在样品管及 5 支标准色阶管中分别加入 1mL HNO_3 溶液（1+1）、1mL 质量分数为 20%的 H_2SO_4 溶液和 10mL 质量分数为 15%的 NH_4SCN 溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀后比色。

五、结果计算

工业盐酸中含铁量（以 Fe 计）可由下式计算：

$$w(Fe)=\frac{G}{m}\times 100\%$$

式中 G——与样品颜色相近的标准溶液内所含 Fe 的质量，g；

m——所取工业盐酸的试样质量，g。

六、思考题

1. 目视比色法测定工业盐酸中铁含量的原理是什么？

2. 加显色剂前为什么要先加质量分数为 20%的 H_2SO_4 溶液？

---

[1] 工业盐酸样品的称量方法：取洗净烘干的 250mL 烧杯一只，在台秤上称得质量为 B，加入 100mL 工业盐酸后，称得总质量为 A，则 100mL 工业盐酸的质量为 $A-B$，即可求出每毫升工业盐酸的质量。

[2] 加入 HNO_3 溶液使 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+}。

3. 若样品颜色深度介于两标准色阶颜色深度之间，则结果计算公式中的 G 应为何值？

实验 3-2　锅炉给水中磷酸盐的测定（磷钼蓝目视比色法）

一、目的要求

1. 巩固目视比色法定量分析的实验技术。

2. 练习使用具有磨口塞的比色管。

3. 了解用磷钼蓝目视比色法测定锅炉给水中磷酸盐含量的原理。

4. 学会用磷钼蓝目视比色法测定锅炉给水中磷酸盐的含量。

二、测定原理

在酸性溶液（pH＝0.2）中，磷酸盐与钼酸铵生成磷钼黄，$SnCl_2$ 将其还原成磷钼蓝后，试样与同时配制的标准色阶进行比色测定。反应式为

$$PO_4^{3-}+12MoO_4^{2-}+27H^+ \longrightarrow \underset{\text{磷钼黄}}{H_3[P(Mo_3O_{10})_4]}+12H_2O$$

$$[P(Mo_3O_{10})_4]^{3-}+11H^++4Sn^{2+} \longrightarrow \underset{\text{磷钼蓝}}{H_3[P(Mo_3O_9)_4]}+4Sn^{4+}+4H_2O$$

本法仅供现场控制试验使用，适用于磷酸盐含量为 2～50mg/L 的水样。

三、试剂与仪器

1. PO_4^{3-} 标准溶液 $[\rho(PO_4^{3-})=1mg/mL]$　称取在 105℃烘干的 KH_2PO_4 1.433g 溶于少量蒸馏水中，并稀释至 1L。

2. PO_4^{3-} 标准工作溶液 $[\rho(PO_4^{3-})=0.1mg/mL]$　取上述 PO_4^{3-} 标准溶液，用蒸馏水准确稀释 10 倍。

3. 钼酸铵-硫酸混合溶液　向 600mL 蒸馏水中徐徐加入 167mL 浓 H_2SO_4，冷却至室温。称取 20g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$（钼酸铵），研细后，溶于上述硫酸溶液中，用蒸馏水稀释至 1L。

4. $SnCl_2$ 甘油溶液 $[w(SnCl_2)=1\%]$　称取 1.5g 优级纯

$SnCl_2$ 于烧杯中，加 20mL 浓 HCl，加热溶解后，再加 80mL 纯甘油（丙三醇），搅匀后将溶液转入塑料瓶中备用。

5. 浓 HCl。

6. 有磨口塞的 25mL 比色管。

四、测定步骤

1. 取 0、0.10mL、0.20mL、0.40mL、0.60mL、0.80mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL PO_4^{3-} 标准工作溶液以及 5.00mL 水样，分别注入 11 支 25mL 比色管中，用蒸馏水稀释至约 20mL，摇匀。

2. 于上述比色管中各加入 2.5mL 钼酸铵-硫酸混合溶液，每支比色管中加入 2～3 滴 $SnCl_2$ 甘油溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。待 2min 后进行比色。

五、结果计算

水样中磷酸盐的含量（以 PO_4^{3-} 计）（mg/L）按下式计算：

$$\rho(PO_4^{3-}) = \frac{0.1\alpha}{V} \times 1000$$

式中 α——与水样颜色相当的标准色阶中加入 PO_4^{3-} 标准工作溶液的体积，mL；

V——水样的体积，mL。

六、注意事项

1. 水样与标准色阶应同时显色。

2. 为了加快水样显色速度，并避免硅酸干扰，显色时水样的酸度应维持在 pH=0.2。

3. 水样浑浊时应过滤后测定，磷酸盐含量范围不在 2～50mg/L 时，应适当增加或减少水样量。

七、思考题

1. 在测定步骤中，为什么要先用蒸馏水稀释至约 20mL，再加钼酸铵-硫酸混合溶液？

2. 降低水样的酸度，对显色反应有何影响？

目视比色法技能考核

1. 考核题目

工业盐酸中铁的测定（硫氰酸铵目视比色法）。

2. 考核内容提要

(1) 比色前的准备

① 试剂及 Fe^{3+} 标准溶液的配制。

② 标准色阶的制备。

③ 试样显色。

(2) 试样的测定。

(3) 文明操作。

3. 考核评分表

见表 3-3。

表 3-3 目视比色法技能考核评分表

考核项目	考核内容		记录	配分	得分
比色前的准备（49 分）	体积比浓度溶液的配制	正确		2 分	
		不正确			
	质量分数浓度溶液的配制	正确		5 分	
		不正确			
	质量浓度标准溶液的配制	正确		5 分	
		不正确			
	比色管的洗涤	正确		2 分	
		不正确			
	比色管的编号	已编		1 分	
		未编			
	试样的称重	正确		7 分	
		不正确			
	试样硝酸化及加热	正确		2 分	
		不正确			

续表

考核项目	考核内容		记录	配分	得分
比色前的准备（49分）	标准色阶中加 Fe^{3+} 标准溶液	正确		8分	
		不正确			
	试样移入比色管	正确		4分	
		不正确			
	标准色阶及试样的显色步骤	正确		10分	
		不正确			
	标准色阶及试样定容	正确		2分	
		不正确			
	标准色阶及试样摇匀	正确		1分	
		不正确			
试样的测定（44分）	目视比色操作	正确		10分	
		不正确			
	原始数据记录	符合要求		2分	
		不符合要求			
	数据处理	正确		2分	
		不正确			
	分析结果的准确度	符合要求		20分	
		不符合要求			
	实验报告	规范、完整		2分	
		不符合要求			
	实验耗时（从比色准备到交出报告）	符合要求		8分	
		不符合要求			
文明操作（7分）	实验过程中的台面	整洁有序		1分	
		脏乱			
	废物处理	按规定处理		2分	
		乱扔乱倒			
	实验后台面及试剂架	已清理		1分	
		未清理			
	实验后用过的器皿	已洗净		2分	
		未洗净			
	实验报告字迹	工整秀丽		1分	
		潦草			

实验 3-3　波长读数的校正

一、目的要求

1. 学会绘制有色溶液对不同波长光的吸收曲线。
2. 了解 721 型分光光度计波长读数的校正方法。
3. 练习 721 型分光光度计的使用方法。

二、校正方法

波长读数校正的方法有多种，例如可用波长精度很高的干涉滤光片或已知最大吸收峰波长（$\lambda_{最大}$）的有色物质的溶液作标准来校正。前一种方法需要特殊的用具，其精确度较高；后一种方法简易可行，但精确度较差，但对 721 型分光光度计来说，这种方法已能满足要求。本实验采用有色溶液校正波长的方法。

配制一已知 $\lambda_{最大}$ 的物质的适当浓度的溶液，用待校正的仪器在该物质的 $\lambda_{最大}$ ±20nm 范围内，用不同的波长测定其 A 值。可从小于该有色溶液的 $\lambda_{最大}$ 约 20nm 处开始，每间隔 2nm 测定一次，至波长大于该溶液的 $\lambda_{最大}$ 约 20nm 为止。例如用 $KMnO_4$ 溶液来校正，其 $\lambda_{最大}$ 为 525nm，故在 505～545nm 之间，每隔 2nm 测定一次吸光度。将测定结果作吸收曲线，所得曲线有一最大吸收峰（若所得曲线未呈现最大吸收峰，则表示此仪器波长读数偏差大于 20nm，应扩大测定的波长范围），设此最大吸收峰的波长为 $\lambda'_{最大}$，将它与已知的 $\lambda_{最大}$ 比较，其差即为波长校正值 $\lambda_{校}$，即

$$\lambda_{校}=\lambda_{最大}-\lambda'_{最大}$$

若波长校正值 $\lambda_{校}$ 很大，则需重新调整励光灯泡，或检修单色器的光学系统。若波长校正值小于 10nm，则可在使用该仪器时，用校正值来校正波长。当 $\lambda_{校}$ 为正值时，表示该仪器的波长读数较真实的波长偏低；反之，当 $\lambda_{校}$ 为负值时，表示该仪器的波长读数较真实的波长偏高。因此在使用该仪器时，若测定某一溶液时所需选定的波长为 $\lambda_{测}$，则应调至的波长读数（$\lambda_{读}$）为

$$\lambda_{读}=\lambda_{测}-\lambda_{校}$$

例如用 $KMnO_4$ 溶液（其 $\lambda_{最大}$ 为 525nm）校正一仪器，测得其

最大吸收峰 $\lambda'_{最大}$ 为 530nm，则

$$\lambda_{校}=\lambda_{最大}-\lambda'_{最大}$$
$$=525nm-530nm=-5nm$$

用该仪器测定邻菲啰啉铁时，应选用的波长 $\lambda_{测}$ 为 510nm，其波长读数标尺应旋至 $\lambda_{读}$：

$$\lambda_{读}=\lambda_{测}-\lambda_{校}$$
$$=510nm-(-5nm)=515nm$$

即波长读数应调至 515nm，而此时真实的波长为 510nm，即邻菲啰啉铁的 $\lambda_{最大}$。

三、试剂与仪器

1. $KMnO_4$ 溶液 [$c(KMnO_4)=0.01mol/L$] 将 1.6g $KMnO_4$ 溶于 1L 水中，以棕色瓶保存。

2. 721 型分光光度计。

四、测定步骤

1. 取 $KMnO_4$ 溶液 2.00mL 于 100mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。以蒸馏水作空白，用 1cm 吸收池，用不同波长的单色光测定其吸光度（波长从 505nm 到 545nm）。注意：每改变一次波长都要用空白溶液作参比调一次 100%透射比，然后再测定其吸光度（A）。将结果填入下表中。

波长/nm	吸光度(A)	波长/nm	吸光度(A)
505		527	
507		529	
509		531	
511		533	
513		535	
515		537	
517		539	
519		541	
521		543	
523		545	
525			

2. 用上表数据以波长为横坐标，吸光度为纵坐标绘制吸收曲线，并找出最大吸收峰的波长 $\lambda'_{最大}$。

3. 波长的校正值 $\lambda_{校}$ 可由下式计算：

$$\lambda_{校}=525\text{nm}-\lambda'_{最大}$$

式中 $\lambda'_{最大}$——从吸收曲线上找出的最大吸收峰的波长，nm。

五、思考题

1. 你所绘制的吸收曲线是一直线吗？为什么？

2. 用已知最大吸收峰波长（$\lambda_{最大}$）的有色溶液校正一台分光光度计。若 $\lambda_{校}$ 为 3nm，用这台分光光度计测定磷钒钼酸时，应选用的波长 $\lambda_{测}$ 为 355nm，问其波长读数标尺应旋至多少纳米？

3. 为什么每改变一次入射光的波长均要用空白溶液重调一次透射比到 100%，然后才能测试溶液的吸光度？

实验 3-4 锅炉给水中铁的测定（邻菲啰啉法）

一、目的要求

1. 巩固分光光度法的理论知识。

2. 学会从绘制的光吸收曲线上选择定量测量的入射光波长。

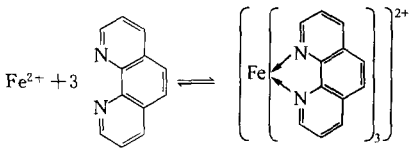
3. 学会绘制标准曲线。

4. 练习 721 型或 754C 型分光光度计的使用方法。

5. 学会应用标准曲线法求得分析结果的方法。

二、测定原理

邻菲啰啉是测定微量铁的一种较好的试剂。在 pH＝1.5～9.5 的条件下，Fe^{2+} 与邻菲啰啉生成极稳定的橘红色配合物，反应式如下：



当 Fe 以 Fe^{3+} 形式存在于溶液中时，在显色前首先用还原剂（盐酸羟胺）将其还原为 Fe^{2+}，其反应式如下：

$$4Fe^{3+}+2NH_2OH\longrightarrow 4Fe^{2+}+N_2O+H_2O+4H^+$$

羟胺

测定时，一般控制溶液酸度为 pH＝4～6。酸度高时，反应进行较慢；酸度太低，则 Fe^{2+} 水解，影响显色。邻菲啰啉铁的最大吸收波长为 510nm。

三、试剂与仪器

1. Fe^{2+} 标准溶液 [$\rho(Fe^{2+})=0.01mg/mL$] 称取 0.0703g 分析纯 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ 于 100mL 烧杯中，加 50mL HCl 溶液 [$c(HCl)=1mol/L$]，完全溶解后，移入 1L 容量瓶中，再加 50mL 该 HCl 溶液，并用水稀释至刻度，摇匀。

2. 邻菲啰啉水溶液（1g/L）。

3. 盐酸羟胺水溶液（10g/L，临用时配制）。

4. HAc-NaAc 缓冲溶液（pH＝4.6） 称取 136g 分析纯 NaAc，加 120mL 冰 HAc，加水溶解后稀释至 500mL。

5. 721 型或 754C 型分光光度计。

四、测定步骤

1. 邻菲啰啉铁吸收曲线的绘制。吸取 Fe^{2+} 标准溶液 2.00mL 于 50mL 容量瓶中，加入 5mL HAc-NaAc 缓冲溶液、2.5mL 盐酸羟胺溶液、5mL 邻菲啰啉溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，放置 10min。用 3cm 吸收池，以蒸馏水作空白溶液，在分光光度计中于波长 440～600nm 分别测定其吸光度 A，并将结果填入下表。

波长/nm	吸光度(A)	波长/nm	吸光度(A)
440		520	
450		530	
460		540	
470		550	
480		560	
490		570	
500		580	
505		590	
510		600	
515			

以波长为横坐标，相应的吸光度 A 为纵坐标，绘制邻菲啰啉铁的吸收曲线，求出最大吸光度值所对应的波长值。

2. 标准曲线的绘制。分别吸取 Fe^{2+} 标准溶液 0、0.25mL、0.50mL、0.75mL、1.00mL、1.25mL、1.50mL、1.75mL、2.00mL、2.25mL 于 10 只 50mL 容量瓶中，依次分别加入 5mL HAc-NaAc 缓冲溶液、2.5mL 盐酸羟胺溶液、5mL 邻菲啰啉溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，放置 10min。然后用分光光度计在其最大吸收峰的波长（510nm）处测得吸光度。以不加铁的试剂溶液作参比。将结果填入下表。

容量瓶编号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ρ/(μg/mL)	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45
A										

以 ρ/(μg/mL) 为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

3. 试样中铁含量的测定。吸取水样 25.00mL 于 50mL 容量瓶中，按绘制标准曲线的操作，加入各种试剂使之显色，用水稀释至刻度，摇匀。以不加铁的试剂溶液作参比，于分光光度计上测得吸光度。由标准曲线求出相应的 Fe 含量 ρ_x(μg/mL)。

五、结果计算

试样中的铁含量（μg/L）可由下式计算：

$$\rho(\mathrm{Fe})=\frac{\rho_x \times 50.00}{V}\times 1000$$

式中 ρ_x——由试样的吸光度在标准曲线上求出的相应 Fe 含量，μg/mL；

V——吸取试样的体积，mL。

六、思考题

1. 你所绘制的标准曲线是否是一条直线？为什么？

2. 用邻菲啰啉法测得的结果是试样中 Fe^{2+} 的含量吗？

实验 3-5　尿素中铁含量的测定（磺基水杨酸法）

一、目的要求

1. 巩固分光光度法定量分析的实验技术。

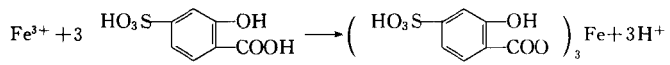
2. 了解用磺基水杨酸法测定尿素中铁的原理。

3. 学会用磺基水杨酸法测定尿素中铁的含量。

4. 练习 721 型分光光度计的使用方法。

二、测定原理

磺基水杨酸与 Fe^{3+} 在氨碱性溶液（pH＝8～11.5）中生成稳定的黄色配合物。反应式为



其颜色的深浅与 Fe^{3+} 含量成正比。Fe^{2+} 在氨碱性溶液中极易氧化成 Fe^{3+}，同样与磺基水杨酸形成黄色配合物。铁为尿素中的杂质之一，可用磺基水杨酸法测定尿素中杂质铁的含量。

三、试剂与仪器

1. 磺基水杨酸溶液（0.1g/mL）　称取 10g 磺基水杨酸溶于 100mL 蒸馏水中。

2. 氨水溶液（1＋1）。

3. HCl 溶液（1＋1）。

4. Fe_2O_3 标准溶液［$\rho(Fe_2O_3)=0.1mg/mL$］　称取 0.6039g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 溶于水中，加浓 H_2SO_4 2.5mL，移入 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5. 721 型分光光度计。

四、测定步骤

1. 标准曲线的绘制。分别吸取 Fe_2O_3 标准溶液 0、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 于 6 个 100mL 容量瓶中，加蒸馏水约 40mL，加入 10mL HCl 溶液（1＋1）、5mL 磺基水杨酸溶液和 15mL 氨水溶液（1＋1），用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。以不加铁的试剂溶液为参比，用 430nm 的单色光、3cm 吸收池测

定各瓶溶液的吸光度，并把结果填入下表。

容量瓶编号	0	1	2	3	4	5
ρ/(μg/mL)	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
A						

以每瓶溶液的浓度 ρ/(μg/mL) 为横坐标，相应的吸光度 A 为纵坐标，绘制标准曲线。

2. 试样的测定。用 100mL 烧杯准确称取尿素试样约 10g，加 40mL 蒸馏水和 10mL HCl 溶液 (1+1)，煮沸 3min。冷却后移入 100mL 容量瓶中，加 5mL 磺基水杨酸溶液和 15mL 氨水溶液 (1+1)，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。以不加铁的试剂溶液为参比，用 3cm 吸收池于 430nm 处测定试样溶液的吸光度。从已经绘制的标准曲线上查出试样溶液中 Fe_2O_3 的含量 ρ_x(μg/mL)。

五、结果计算

尿素中的铁含量可按下式计算：

$$w(Fe_2O_3)=\frac{\rho_x\times10^{-6}\times100}{m}\times100\%$$

式中 ρ_x——由试样溶液的吸光度在标准曲线上查出的相应 Fe_2O_3 含量，μg/mL；

m——试样质量，g。

六、注意事项

1. 本方法测定的是溶于盐酸的铁，而且受尿素试样浑浊度的影响。可称取同样质量的试样于 100mL 容量瓶中加水溶解并稀释至刻度，在同样条件下测定其吸光度，然后从分析结果中减去浑浊度的影响。

2. 如果吸收池有误差，可在两吸收池中装入空白试液，测出吸收池的误差值，在测定样品时减去吸收池的误差。

3. 测定标准溶液及试样溶液的吸光度，均应在配制显色溶液后 10min 左右进行，以避免氨挥发或部分 Fe^{3+} 生成沉淀影响测定结果。

七、思考题

1. 在测定试样时，为什么要加 10mL HCl 溶液（1+1）？

2. 用磺基水杨酸法测出的结果是尿素中 Fe^{3+} 的含量吗？

实验 3-6　尿素中缩二脲含量的测定（硫酸铜法）

一、目的要求

1. 巩固分光光度法定量分析技术。

2. 了解硫酸铜法测定尿素中缩二脲的原理。

3. 学习用硫酸铜法测定尿素中缩二脲的含量。

4. 练习 721 型分光光度计的使用。

二、测定原理

在酒石酸钾钠存在的碱性溶液中，缩二脲与硫酸铜作用生成紫红色配合物，其颜色的深度在测定条件下与缩二脲含量成正比。在波长为 550nm 处测定其吸光度，可测得缩二脲的含量。

三、试剂与仪器

1. H_2SO_4 溶液 [$c(H_2SO_4)=0.05mol/L$]。

2. NaOH 溶液 [$c(NaOH)=0.1mol/L$]。

3. $CuSO_4$ 溶液 [$w(CuSO_4)=1.5\%$]。

4. HCl 溶液 [$c(HCl)=1mol/L$]。

5. 酒石酸钾钠碱性溶液（50g/L）　称取 50g 酒石酸钾钠（$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$）用适量水溶解，加入 40g NaOH，冷却后移入 1L 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

6. 缩二脲标准溶液（2mg/mL）　称取已干燥至恒重的纯净缩二脲［缩二脲提纯方法：先用 $w(NH_3 \cdot H_2O)=10\%$ 的氨水洗涤，接着用水洗涤至除尽氨，再用丙酮洗涤除去水，最后在 105℃ 干燥至恒重］1.000g，溶解于 450mL 水中，用 H_2SO_4 溶液 [$c(H_2SO_4)=0.05mol/L$] 或 NaOH 溶液 [$c(NaOH)=0.1mol/L$] 中和至 pH 7（用酸度计检查），移入 500mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

7. 721 型分光光度计。

四、测定步骤

1. 标准曲线的绘制。取缩二脲标准溶液 0、2.50mL、5.00mL、10.00mL、15.00mL、20.00mL、25.00mL、30.00mL 分别加入 8 个 100mL 的容量瓶中，各加水至 50mL，加入 20mL 50g/L 的酒石酸钾钠碱性溶液和 20.00mL 质量分数为 1.5% 的 $CuSO_4$ 溶液，用水稀释至刻度，摇匀。将容量瓶浸入 25～35℃ 的水浴中加热 20min，并不时摇动。取出后在 30min 内用 3cm 吸收池，以不加缩二脲标准溶液的试剂溶液作参比，于 550nm 波长处测定吸光度，并将结果填入下表。

容量瓶编号	0	1	2	3	4	5	6	7
m/mg	0	5	10	20	30	40	50	60
A								

以缩二脲质量（mg）为横坐标，相应的吸光度 A 为纵坐标，绘制标准曲线。

2. 试样的测定。称取 50g 尿素试样（准确至 0.01g）于 250mL 烧杯中，加水 100mL 使之溶解，用 H_2SO_4 溶液 [$c(H_2SO_4)=0.05mol/L$] 或 NaOH 溶液 [$c(NaOH)=0.1mol/L$] 中和至 pH 7{如果试样溶液浑浊，应在调节 pH 之前加入 2mL HCl 溶液 [$c(HCl)=1mol/L$]，剧烈搅拌后，用中速定性滤纸过滤，以少量水洗涤烧杯和漏斗，将溶液和洗涤液收集在烧杯中，再按上述方法调节 pH}，将溶液移入 250mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

吸取含有 20～50mg 缩二脲的上述溶液，注入 100mL 容量瓶中，与上述标准系列作同样处理并测定其吸光度，从标准曲线上查出相应的缩二脲质量。

五、结果计算

尿素中缩二脲的含量按下式计算：

$$w[(NH_2CO)_2NH]=\frac{G}{m\times\frac{V}{250}\times1000}\times100\%$$

式中 G——由标准曲线上查得的缩二脲质量，mg；

m——试样的质量，g；

V——分取的试样溶液的体积，mL。

六、注意事项

1. 该测定中的用水必须是不含 CO_2 和 NH_4^+ 的蒸馏水。

2. 若分析试样中氨态氮含量大于 0.015g，在测定条件下会生成深蓝色的铜氨配合物，使测定结果偏高。此时应先将试样溶于 250mL 烧杯中，加入 50mL 甲醇，加热蒸发至 25mL，再转移至 250mL 容量瓶中，进行 pH 调节等操作。

七、思考题

如果试样溶液有颜色，就必须做空白试验校正试样溶液的吸光度，如何做这个空白试验？

实验 3-7 合金钢中微量铜的萃取比色分析[1]

一、目的要求

1. 巩固分光光度法的定量分析实验技术。

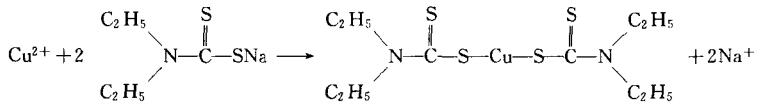
2. 学习萃取的操作方法。

3. 了解用萃取比色法测定合金钢中微量铜的原理。

4. 学会用萃取比色法测定合金钢中铜的含量。

二、测定原理

在氨性溶液中，Cu^{2+} 与铜试剂（二乙氨基二硫代甲酸钠，即 DDTC）生成黄棕色配合物，用 CCl_4 或 $CHCl_3$ 萃取后进行比色测定。其反应式为



Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 干扰测定，可加入 EDTA 消除干扰。

[1] 本方法适用于测定铜含量的质量分数为 0.001%～0.5%的合金钢。

三、试剂与仪器

1. 浓 HCl。

2. 浓 HNO_3。

3. $CHCl_3$。

4. EDTA 溶液 [w(EDTA)=10%]。

5. 铜试剂溶液 [w(DDTC)=0.2%]。

6. 浓氨水。

7. Cu^{2+}标准溶液（1mg/mL） 称取 1.000g 金属铜 [w(Cu)=99.9%] 于 150mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸（1+1），加热溶解后，加入 10mL 硫酸（1+1）并加热至冒白烟。冷却后，加水溶解并移入 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度。摇匀。

8. Cu^{2+}工作溶液（0.02mg/mL） 吸取 10.00mL Cu^{2+}标准溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

9. 721 型分光光度计。

四、测定步骤

1. 标准曲线的绘制。取 Cu^{2+}工作溶液 0、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 分别置于 6 个分液漏斗中，用蒸馏水稀释至 10mL，加入 3mL EDTA 溶液，再加入铜试剂溶液 10mL，加入 $CHCl_3$ 20.00mL，振荡 3～5min[1]，静置分层后，将有机相移入吸收池中（即用干脱脂棉花拭干分液漏斗颈管内壁，于颈管内塞一小团干脱脂棉花或滤纸，放出氯仿层。弃去最初滤出的数滴萃取液后，直接放入吸收池），以不加铜工作溶液的试剂溶液作参比，于 435nm 处分别测定吸光度，并把结果填入下表。

分液漏斗编号	0	1	2	3	4	5
ρ/(μg/mL)	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
A						

以浓度 ρ/(μg/mL) 为横坐标，测得的相应吸光度 A 为纵坐标绘制标准曲线。

---

[1] 若振荡时间不够，测定结果偏低。

2. 试样的分解。准确称取试样约 0.3g，置于 150mL 烧杯中，加 15mL 浓 HCl、5mL 浓 HNO_3，加热溶解试样，浓缩至 10mL 以下，冷却后加 EDTA 溶液 30mL[1]，用浓氨水中和至 pH＝8～9[2]，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

3. 萃取比色。吸取 10.00mL 试液置于分液漏斗中，加入铜试剂溶液 10mL，加入 $CHCl_3$ 20.00mL，振荡 3～5min，静置分层后，将有机相移入吸收池中，以不加铜工作溶液的试剂溶液作参比，于 435nm 处测定其吸光度。根据试液的吸光度从标准曲线上查得试液的含铜量 ρ_x(μg/mL)。

五、结果计算

合金钢中铜的含量可按下式计算：

$$w(\mathrm{Cu})=\frac{\rho_x\times 20.00\times 10^{-6}}{m\times\frac{10}{100}}\times 100\%$$

式中 ρ_x——由试样的吸光度在标准曲线上查出的相应铜含量，μg/mL；

m——试样的质量，g。

六、思考题

$CHCl_3$ 的加入量是否要准确？为什么？

实验 3-8 工业废水中挥发酚含量的测定（4-氨基安替比林法）

一、目的要求

1. 巩固分光光度法的定量分析实验技术。
2. 了解 4-氨基安替比林法测定挥发酚的原理。
3. 学习废水预蒸馏操作。
4. 掌握萃取光度法的操作。

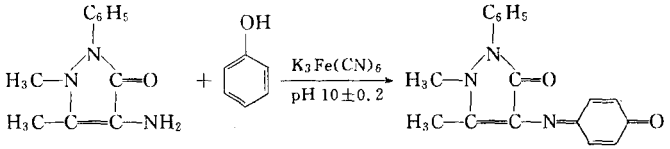
---

[1] Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 对测定有干扰，在加 DDTC 之前，用 EDTA 配合以消除影响，空白溶液也应加 EDTA。应注意 EDTA 的用量，每称取 0.1g 试样，加 10mL EDTA 溶液［w(EDTA)＝10%］即可。

[2] 若 pH>9，在大量 EDTA 存在下，萃取效率降低。

二、测定原理

在 pH 10±0.2 介质中，在铁氰化钾存在下，4-氨基安替比林与酚类反应，生成橙红色的吲哚酚安替比林染料，它们在水溶液中能稳定约 30min，且在 510nm 处有最大吸收，若用氯仿萃取此染料，就能使萃取液稳定 4h，且在 460nm 处有最大吸收。反应式如下（以苯酚为例）：



有些芳环上有取代基的酚，对此显色反应有不利影响。而本法又以苯酚为标准，所以测定结果仅代表水中挥发酚的最小浓度。

水样中的酚类不稳定，易挥发、氧化和受微生物作用而损失，因此采集水样后应立即加入保护剂，并尽快测定。

利用对水样的预蒸馏可以消除测定中水样的颜色、浑浊、氧化还原性物质、油类物质等的大多数干扰。

三、试剂与仪器

1. 甲基橙指示液（1g/L 水溶液）。

2. 磷酸 [$w(H_3PO_4)=0.85$]。

3. 硫酸铜溶液（10g/L 水溶液）。

4. 实验用无酚水　在 1L 水中加入 0.2g 经 200℃活化 0.5h 的活性炭粉末，充分振摇后，放置过夜。用双层中速滤纸过滤，或加氢氧化钠使水呈强碱性，并滴加高锰酸钾溶液至紫红色，移入蒸馏瓶中加热蒸馏，收集馏出液储于玻璃瓶中。取用时应避免与橡胶制品接触。

5. 酚标准溶液Ⅰ（1.00mg/mL）　称取 1.000g 无色苯酚（C_6H_5OH）溶于水，准确稀释至 1L，置冰箱内保存。

6. 酚标准溶液Ⅱ（10.0μg/mL）　移取酚标准溶液Ⅰ1.00mL，准确稀释至 100mL，用时配制。

7. 酚标准溶液Ⅲ（1.0μg/mL）　移取酚标准溶液Ⅱ10.00mL，准确释至 100mL，用时配制。

8. 缓冲溶液（pH 10） 称取 20g 氯化铵溶于 100mL 氨水中，加塞，置冰箱中保存，取用后立即加塞盖严。

9. 4-氨基安替比林溶液（20g/L） 称取 2g 4-氨基安替比林溶于水，稀释至 100mL，避光置冰箱中保存。

10. 铁氰化钾溶液（80g/L） 称取 8g 铁氰化钾，稀释至 100mL，避光置冰箱中保存。

11. 500mL 全玻璃蒸馏器。

12. 50mL 容量瓶一组。

13. 5mL 吸量管。

14. 10mL 吸量管。

15. 500mL 分液漏斗一组。

16. 721 型分光光度计。

四、测定步骤

1. 预蒸馏。量取 250mL 水样置于蒸馏瓶中，加数粒小玻璃珠以防暴沸，再加两滴甲基橙指示液，用磷酸溶液调节至 pH 4（溶液呈橙红色），加 5mL 硫酸铜溶液（若水样含有较多硫化物，加硫酸铜溶液后产生较多量的黑色硫化铜沉淀，则应摇匀后放置片刻，待沉淀后，再加硫酸铜溶液，至不再产生沉淀为止），装好蒸馏装置，通冷却水，加热蒸馏，接取馏出液。当蒸馏出 225mL 时，停止加热，放冷，向蒸馏瓶中加 25mL 水，继续蒸馏至馏出液为 250mL 为止。

2. 水样中酚含量大于 0.1mg/L 时的测定（4-氨基安替比林直接光度法）

（1）标准曲线的绘制 在一组 50mL 的容量瓶中分别加 0、0.50mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、10.00mL、12.50mL 酚标准溶液Ⅱ，加水稀释至约 30mL，加 0.5mL 缓冲溶液，摇匀，加 1.0mL 4-氨基安替比林溶液，摇匀，再加 1.0mL 铁氰化钾溶液，充分摇匀，稀释至刻度，摇匀，放置 10min，立即用 2cm 吸收池，以未加酚标准溶液的试剂溶液作参比，于波长 510nm 处测量各瓶溶液的吸光度。绘制吸光度对苯酚含量（μg）的标准曲线。

（2）水样的测定 分取适量的水样馏出液（根据废水试样中酚

的含量决定取样量）于50mL容量瓶中，用与绘制标准曲线相同的步骤，测定吸光度，最后减去空白试验的吸光度，并用这校正后的吸光度值在标准曲线上查出水样中苯酚的含量（μg）。

（3）空白试验　以水代替水样，经蒸馏后，按与水样测定相同的步骤进行测定，以其结果作为水样测定的空白校正值。

上述标准系列、水样及空白试验的显色和吸光度测定应该平行同时做。显色后，吸光度测定应在30min内完成。

3. 水样中酚含量小于0.1mg/L时的测定（4-氨基安替比林萃取光度法）

（1）标准曲线的绘制　于一组500mL分液漏斗中，分别加入100mL水，依次加入0、0.50mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、10.00mL和15.00mL酚标准溶液Ⅲ，再分别加水至250mL。加2.0mL缓冲溶液，混匀；加1.5mL 4-氨基安替比林溶液，混匀，再加1.5mL铁氰化钾溶液，充分混匀后，放置10min。准确加入10.00mL氯仿，加塞，剧烈振荡2min，静置分层，用干脱脂棉花拭干分液漏斗颈管内壁，于颈管内塞一小团干脱脂棉花或滤纸，放出氯仿层。弃去最初滤出的数滴萃取液后，直接放入2cm的吸收池。以未加酚标准溶液的氯仿萃取液为参比，于波长460nm处，测量各瓶萃取液的吸光度，绘制吸光度对苯酚含量（μg）的标准曲线。

（2）水样的测定　分取适量水样馏出液（根据水样中酚的含量决定取样量）于500mL分液漏斗中，加水至250mL，用与上述相同的步骤显色、萃取、测量吸光度，再减去空白试验吸光度，并用这校正后的吸光度值在标准曲线上查出水样中苯酚的含量（μg）。

（3）空白试验　用水代替水样进行蒸馏后，按与水样测定相同的步骤进行测定，以其结果作为水样测定的空白校正值。

五、结果计算

水样中挥发酚的质量浓度（mg/L）按下式计算：

$$\rho(C_6H_5OH)=\frac{m}{V}$$

式中 m——从标准曲线查出的水样中苯酚的含量，μg；

V——水样测定时所取的馏出水的体积，mL。

六、思考题

1. 对废水试样进行预蒸馏起什么作用？

2. 4-氨基安替比林直接光度法和 4-氨基安替比林萃取光度法比较各有什么优缺点？

实验 3-9 混合液中重铬酸钾和高锰酸钾的测定

一、目的要求

1. 巩固分光光度法的理论知识。

2. 了解两组分混合溶液的分光光度法分析原理。

3. 学会测定混合溶液中 $K_2Cr_2O_7$ 和 $KMnO_4$ 的含量。

4. 巩固分光光度法的定量分析实验技术。

二、测定原理

当试样溶液中含有多种吸光物质，并要求对各种组分分析时，分光光度法可不经分离即对混合物进行多组分分析。这是因为各种组分在某一波长下的总吸光度等于各个组分吸光度的总和，即吸光度具有加和性：

$$A=A_1+A_2+A_3+\cdots=k_1c_1l+k_2c_2l+k_3c_3l+\cdots$$

如果混合物中只有两组分且吸收带互相重叠，只要它们能符合朗伯-比尔定律，则可对混合液在两个适当波长处进行两次吸光度测定，然后解二元联立方程，求算各个组分的含量。即

$$\begin{cases}A^{\lambda_1}=A_1^{\lambda_1}+A_2^{\lambda_1}\\A^{\lambda_2}=A_1^{\lambda_2}+A_2^{\lambda_2}\end{cases}\quad\text{即}\quad\begin{cases}A^{\lambda_1}=k_1^{\lambda_1}c_1l+k_2^{\lambda_1}c_2l\\A^{\lambda_2}=k_1^{\lambda_2}c_1l+k_2^{\lambda_2}c_2l\end{cases}$$

式中，A^{λ_1}、A^{λ_2} 为测定值；$k_1^{\lambda_1}$、$k_2^{\lambda_1}$、$k_1^{\lambda_2}$、$k_2^{\lambda_2}$ 均为常数；l 为溶液厚度；c_1 和 c_2 分别为二组分的浓度。当浓度的单位为 mol/L 时，k 为摩尔吸光系数 ε。

$KMnO_4$ 和 $K_2Cr_2O_7$ 的吸收曲线如图 3-7 所示。在波长 440nm 和 545nm 处测定其吸光度，解联立方程式，即可计算 $KMnO_4$、

$K_2Cr_2O_7$ 的含量。

三、试剂与仪器

1. H_2SO_4 溶液Ⅰ［$c(H_2SO_4)=1mol/L$］。

2. H_2SO_4 溶液Ⅱ［$c(H_2SO_4)=2mol/L$］。

3. $KMnO_4$ 标准溶液［$c(KMnO_4)=0.003mol/L$］ 用 H_2SO_4 溶液Ⅰ为溶剂先制备 $c(KMnO_4)\approx0.03mol/L$ 的 $KMnO_4$ 溶液，用 $Na_2C_2O_4$（草酸钠）标定它的浓度。吸取一定量这一浓度的 $KMnO_4$ 溶液并适当稀释，得 $c(KMnO_4)=0.003mol/L$ 的 $KMnO_4$ 标准溶液。

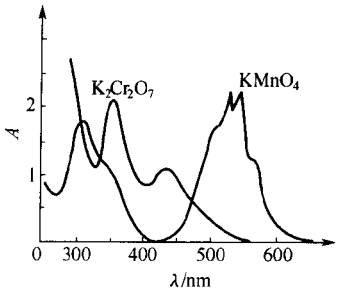


图 3-7 $KMnO_4$ 和 $K_2Cr_2O_7$ 的吸收曲线

4. $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液［$c(K_2Cr_2O_7)=0.015mol/L$］ 称取 2.206g 纯的经干燥过的 $K_2Cr_2O_7$，用少许 H_2SO_4 溶液Ⅰ溶解后，再用该 H_2SO_4 溶液稀释到 500.00mL。

5. 721 型或 754C 型分光光度计。

四、测定步骤

1. $KMnO_4$ 溶液吸收曲线的绘制。用 H_2SO_4 溶液Ⅰ为溶剂将 $c(KMnO_4)=0.003mol/L$ 的 $KMnO_4$ 标准溶液稀释为 $c(KMnO_4)=0.0003mol/L$ 的 $KMnO_4$ 溶液。以 H_2SO_4 溶液Ⅰ作参比，用 1cm 吸收池，在 420～700nm 内测量 $KMnO_4$ 溶液的吸光度，并把结果填入下表。

波长/nm	420	440	460	480	500	510	512	514	516	518	520
A											
波长/nm	522	524	526	528	530	532	534	536	538	540	542
A											
波长/nm	544	545	546	550	570	600	620	640	660	680	700
A											

用上表的数据，以波长为横坐标，相应的吸光度为纵坐标绘制 $KMnO_4$ 溶液的吸收曲线。

2. $K_2Cr_2O_7$ 溶液吸收曲线的绘制。用 H_2SO_4 溶液Ⅰ为溶剂将 $c(K_2Cr_2O_7)=0.015mol/L$ 的 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液稀释为 $c(K_2Cr_2O_7)=0.0015mol/L$ 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液。以 H_2SO_4 溶液Ⅰ作参比，用 1cm 吸收池，在 420～700nm 内测量 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的吸光度，并把结果填入下表。

波长/nm	420	422	424	426	428	430	432	434	436	438	440
A											
波长/nm	442	444	446	448	450	460	470	480	490	500	510
A											
波长/nm	520	530	545	560	580	600	620	640	660	680	700
A											

用上表的数据，以波长为横坐标，相应的吸光度为纵坐标绘制 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的吸收曲线（$KMnO_4$ 溶液的吸收曲线与 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的吸收曲线绘在同一张坐标纸上）。

3. 试样的测定。取 25.00mL 试样于 50mL 容量瓶中，用 H_2SO_4 溶液Ⅱ稀释至刻度，用 1cm 吸收池，以 H_2SO_4 溶液Ⅰ作参比，分别在 440nm 和 545nm 波长处测定其吸光度 A^{440} 和 A^{545}。

五、结果计算

从两吸收曲线上查出波长 440nm 和 545nm 处 $KMnO_4$ 溶液的吸光度 A_1^{440} 和 A_1^{545} 以及 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的吸光度 A_2^{440} 和 A_2^{545} 的值，根据标准溶液的浓度，由 $A=\varepsilon cl$ 关系式，计算出 $KMnO_4$ 溶液的 ε_1^{440} 和 ε_1^{545} 以及 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的 ε_2^{440} 和 ε_2^{545} 的值。

将各 ε 值和测定的 A^{440} 和 A^{545} 值代入下式，求出混合液中

$KMnO_4$ 溶液和 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的浓度（mol/L）。

$$c_1=\frac{2(\varepsilon_2^{440}A^{545}-\varepsilon_2^{545}A^{440})}{\varepsilon_2^{440}\varepsilon_1^{545}-\varepsilon_2^{545}\varepsilon_1^{440}}$$

$$c_2=\frac{2(A^{440}-\varepsilon_1^{440}c_1)}{\varepsilon_2^{440}}$$

式中 c_1——试样混合液中 $KMnO_4$ 溶液的浓度，mol/L；

c_2——试样混合液中 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的浓度，mol/L；

A^{440}——在 440nm 处测得混合液的吸光度；

A^{545}——在 545nm 处测得混合液的吸光度；

ε_1^{440}——在 440nm 处 $KMnO_4$ 的摩尔吸光系数；

ε_2^{440}——在 440nm 处 $K_2Cr_2O_7$ 的摩尔吸光系数；

ε_1^{545}——在 545nm 处 $KMnO_4$ 的摩尔吸光系数；

ε_2^{545}——在 545nm 处 $K_2Cr_2O_7$ 的摩尔吸光系数。

六、思考题

1. 为什么可用分光光度法连续测定混合液中 $KMnO_4$ 和 $K_2Cr_2O_7$ 的含量？

2. 多组分同时测定的波长选择的原则是什么？

分光光度法技能考核

1. 考核题目

锅炉给水中铁的测定（邻菲啰啉法）。

2. 考核内容提要

（1）测定前的准备：仪器准备，试剂、用具准备。

（2）测定操作：显色操作、比色操作、数据记录与处理、曲线绘制、结果评价。

（3）文明操作。

3. 考核评分表

见表 3-4。

表 3-4　分光光度法技能考核评分表

考核项目	考核内容		记录	配分	得分
准备前的工作（8 分）	开机前的检查	已进行		1 分	
		未进行			
	开机后打开样品室盖	已开		1 分	
		未开			
	测量前仪器预热	预热 20min		1 分	
		未进行或时间不够			
	调零和 100%透射比操作	熟练		1 分	
		不会			
	试剂	已找齐摆好		1 分	
		未找齐摆好			
	容量瓶	全部准备好		1 分	
		未全部准备好			
	移液管	全部准备好		1 分	
		未全部准备好			
	擦镜纸	准备好		1 分	
		未准备好			
测定操作（85 分）	移液操作	规范		5 分	
		不规范			
	显色步骤	正确		3 分	
		不正确			
	定容操作	规范		5 分	
		不规范			
	失败操作	无		2 分	
		有			
	吸收池的执法	正确		2 分	
		错误			
	吸收池的洗涤	正确		2 分	
		不正确			
	吸收池的注液高度	皿高 2/3～4/5		2 分	
		过高或过低			

续表

考核项目	考核内容		记录	配分	得分
测定操作（85分）	吸收池的擦拭方法	正确		2分	
		不正确			
	吸收池的放置	正确		1分	
		不正确			
	“0%”和“100%”反复调校	已重校		2分	
		未重校			
	测量顺序	由浅至深		2分	
		随意			
	原始记录的填写	及时、合理、规范		2分	
		不符合要求			
	光吸收曲线的绘制	正确		4分	
		不正确			
	光吸收曲线的使用	正确		2分	
		不正确			
	标准曲线的绘制	正确		4分	
		不正确			
	标准曲线的线性	好		10分	
		差			
	标准曲线的使用	正确		2分	
		不正确			
	计算公式	正确		3分	
		不正确			
	计算结果	正确		2分	
		不正确			
	结果准确度（25分）	好（<2%）		25分	
		较好（2%～3%）		20分	
		一般（3%～5%）		15分	
		较差（5%～7%）		5分	
		差（>7%）		0分	

续表

考核项目	考核内容		记录	配分	得分
测定操作（85分）	实验报告的填写	规范、完整		1分	
		不符合要求			
	测定耗用时间	符合要求		2分	
		不符合要求			
文明操作（7分）	测定过程中的台面	整洁有序		1分	
		脏、乱			
	废物处理	按规定处理		2分	
		乱扔乱倒			
	实验后的台面及试剂架	已清理		1分	
		未清理			
	用过的仪器、物具	按规定清理收好		2分	
		未按规定清理收好			
	实验报告字迹	工整秀丽		1分	
		潦草			

第四章　气相色谱分析法

色谱是一种分离技术。将这种分离技术应用到分析化学领域，并与适当的检测手段结合，就是色谱分析。气相色谱是色谱技术中的一种。

气相色谱分析是在气相色谱仪中完成的。气相色谱仪型号繁多，性能各异，但基本原理是一致的。气相色谱流程方框图如图4-1所示，图中单线表示气路系统，双线表示电路系统，虚线表示需加热控温的部件。

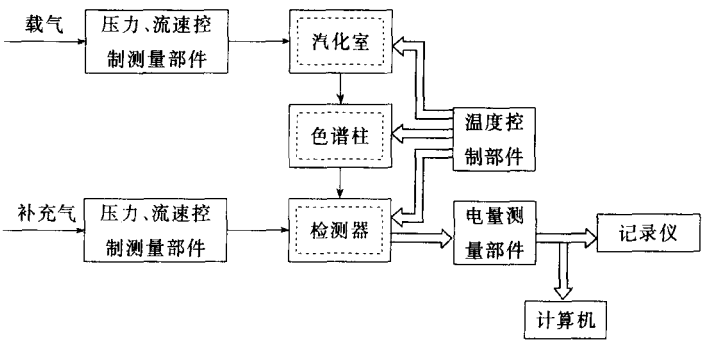


图4-1　气相色谱流程方框图

气相色谱分析的基本程序是：从汽化室注入样品（气体或液体），使样品迅速完全汽化；汽化了的样品被连续流动着的载气推动着进入色谱柱；在柱内各组分被逐一分离；分离后的各单一组分依次从柱后流出，立即进入检测器；检测器可把各组分物理或化学性质的变化转换成电量的变化，并输给记录仪或工作站；记录仪或工作站则将这种随时间变化的电信号自动描绘成色谱图。色谱图是进行定量分析的依据。

目前常用的气相色谱定量分析方法主要有归一化法、内标法和

外标法。

第一节　气相色谱分析法中常用仪器的操作技术与维护保养知识

一、102G 型气相色谱仪

102G 型气相色谱仪是填充柱气相色谱仪，具有热导、氢焰两种检测器，定温控制恒温室及气流控制装置，可对有机、无机气体及沸点在 400℃以内的液体样品作常量、微量分析。气体样品可用六通阀进样，进样量为 0.01～2mL；液体样品用微量注射器手动进样，进样量为 0.01～10μL。

（一）主要技术性能指标

（1）灵敏度与敏感度

① 热导池检测器（TCD）灵敏度：≥80mV/(mg/mL)（载气为 N_2，样品为苯）。

② 氢火焰离子化检测器（FID）敏感度：$\leqslant 1\times10^{-10}$ g/s（载气为 N_2，样品为苯）。

（2）稳定性：在灵敏度达到上述指标的情况下，记录器显示的整机基线漂移≤0.05mV/h。

（3）恒温室使用的温度：≤250℃。精度为±0.3℃，有效区域最大温差为 2℃。

（4）汽化室使用的温度：≤400℃。

（5）氢火焰离子室使用的温度：≤400℃。

（6）功率：＜1000W。

（7）仪器的使用条件：①环境温度－15～35℃；②环境湿度≤85%；③电源电压为 220V，频率为 50Hz；④操作安全方面，在接氢气瓶 2m 之内不得有火种的存在或起火的可能性。

（二）仪器的结构

102G 型气相色谱仪的外形结构如图 4-2 所示。

该仪器的气路调节器面板结构如图 4-3 所示，温度控制器面板结构如图 4-4 所示，热导电源及氢焰离子放大器面板结构如图 4-5 所示。

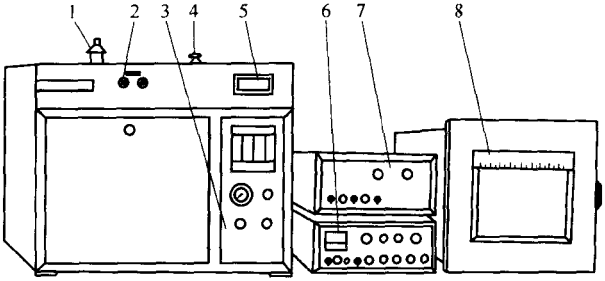


图 4-2　102G 型气相色谱仪的外形结构

1—氢焰离子室；2—气体进样接头；3—气路调节器；4—汽化器；5—测温毫伏表；6—热导电源及氢焰离子放大器；7—温度控制器；8—记录仪

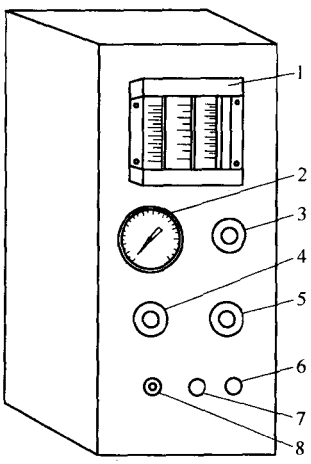


图 4-3　102G 型气相色谱仪的气路调节器面板结构

1—流量计；2—压力表（指示柱前压）；3—空气针形阀；4—载气稳压阀；5—氢气稳压阀；6—加热指示灯（氛灯）；7—整机指示灯（氛灯）；8—整机电源开关

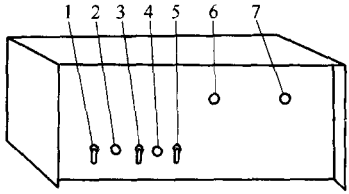


图 4-4　102G 型气相色谱仪的温度控制器面板结构

1—色谱室温控电源开关；2—色谱室温控指示灯；3—汽化加热电源开关；4—汽化加热指示灯；5—氢火焰离子室加热开关；6—色谱室温控调节器；7—汽化室加热调节器

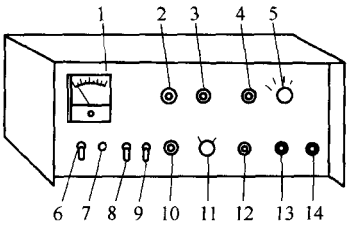


图 4-5　102G 型气相色谱仪的热导电源及氢焰离子放大器的面板结构

1—直流电流表；2—信号衰减调节器；3—热导平衡调节器；4—热导零调调节器；5—氢焰灵敏度选择调节器；6—电源开关；7—电源指示灯；8—点火开关；9—正负开关；10—热导电流调节旋钮；11—热导/氢焰转换开关；12—基始电流补偿（粗）调节器；13—基始电流补偿（细）调节器；14—放大器零点调节旋钮

（三）操作方法及操作时的注意事项

1. 检漏

先将载气出口处用螺母及橡胶堵住，再将钢瓶输出压力调到$3.9\times10^5\sim5.9\times10^5$Pa，继而再打开载气稳压阀，使柱前压力为$2.9\times10^5\sim3.9\times10^5$Pa，并察看载气的转子流量计。如流量计无读数（转子沉于底部）则表示气密性良好，这部分可投入使用；若发现转子流量计有读数，则表示有漏气现象，可用十二烷基硫酸钠水溶液探漏，切忌用强碱性皂水，以免管道受损，找出漏气处，并加以处理。

2. 载气流量的调节

气路检查完毕后在密封性能良好的条件下，将钢瓶输出气压调到$2\times10^5\sim3.9\times10^5$Pa，调节载气稳压阀，使载气流量达到合适的数值。注意：钢瓶气压应比柱前压（由柱前压力表读得）高4.9×10^4Pa以上。

3. 恒温

在通载气之前，将所有电子设备开关都置于“关”的位置。通入载气后，按一下仪器总电源开关，主机指示灯亮，色谱室鼓风马达开始运转。

打开温度控制器电源开关，调节色谱室温控调节器向顺时针方向转动，色谱室的温度升高，主机上加热指示灯亮表示色谱室在加温，升温情况可以由测温毫伏表（根据测温毫伏表转换开关的位置）读得，还可以由插入的玻璃温度计读得。当加热指示灯呈暗红或闪动时，表示色谱室处于恒温状态。调节色谱室温控调节器，使色谱室的温度恒定于所要求的温度。色谱室的温度可根据需要在室温至250℃之间自由调节。

开汽化加热电源开关，汽化加热指示灯亮，调节汽化加热调节器，分数次调到所要求的温度上。升温情况可由测温毫伏表读得。

汽化器（样品进入处）及氢焰离子室加热温度的调节由温度控制器内汽化加热电路直接控制，其调节范围为0～200V。汽化器及氢焰离子室所需温度应逐步升高，以防止温度升得过高而损坏。氢焰离子室温度由旋钮开关控制，可高于、低于汽化器温度或不加热。测温的显示仪表为一测温毫伏计。色谱室、汽化器、氢焰离子

室合用同一测温仪表，其显示方法是用一单刀三掷的波段开关予以切换完成的。

色谱室的温度、汽化器及氢焰离子室的温度、气体流量和进样量等，应根据被测物质的性质、所用色谱柱的性能、分离条件和分析要求而定。

4. 热导池检测器的使用

色谱室温度恒定一段时间后，将热导/氢焰转换开关置于“热导”上，并打开热导电源及氢焰离子放大器的电源开关，用热导电流调节器把桥路电流调到合适的值。用 H_2 为载气时，以 150～200mA 为佳；用 N_2 为载气时，以 100～150mA 为佳。把信号衰减调节器置于合适值上。略等约 30min，接通记录仪（现在多用色谱数据处理机或色谱工作站）电源，调节热导平衡调节器和热导零调调节器使记录仪指针在零位上。然后打开记录纸开关，待基线稳定后即可这样分析。如果基线一直不稳定，需找出原因，并加以处理，直至基线稳定后才可进样分析。记录纸速的调节，需根据试样分离情况而定。

5. 氢火焰离子化检测器的使用

色谱室温度恒定一段时间后，将热导/氢焰转换开关置于“氢焰”上，并打开热导电源及氢焰离子放大器的电源开关，稍等片刻后，再打开记录仪电源开关。将氢焰灵敏度选择调节器、信号衰减调节器分别置于合适值上，把基始电流补偿调节器按逆时针方向旋到底。调放大器零点调节旋钮使记录仪指针指在 0mV 处，这时观察放大器工作是否稳定，基线漂移是否在 0.05mV/h 内。调节空气针形阀及氢气稳压阀分别使空气、H_2 的流量达到所需值。在空气和 H_2 调节稳定的条件下，可开始点火，将点火开关拨至“点火处”，约 10s 后就把开关扳下，这时若记录仪指针已不在原来位置，说明氢火焰已点燃（也可用改变 H_2 流量的大小或切换氢焰灵敏度选择调节器后指针是否有反应，来确定火是否点燃。若指针随着 H_2 流量改变而移动或指针随着氢焰灵敏度选择调节器切换而明显变动，都说明火已点燃，反之，则没有点燃）。再调节基始电流补偿粗调和细调调节器，使记录指针回到零位。然后打开记录纸开

关，待基线稳定后即可进样分析。如果基线一直不稳定，需找出原因，并加以处理，直到基线稳定后才可进行分析。记录纸速的调节，需根据试样分离情况而定。

6. 停机

使用完毕后，先关记录纸开关，再关记录仪电源开关。然后关热导电源及氢焰离子放大器的电源开关，如为氢火焰离子化检测器，需先关闭氢气稳压阀和空气针形阀，使火焰熄灭。接着关温度控制器开关并切断主机电源，最后关闭高压气瓶和载气稳压阀。

7. 注意事项

(1) 102G 型气相色谱仪应在规定的环境条件下工作，在某些环境条件不符合或不具备时，必须采取相应的措施。仪器需按操作规程认真细心地进行操作。

(2) 用任意一种检测器，启动仪器前应先通上载气，特别是在开热导池电源开关时，必须检查气路是否接在热导上，否则当打开开关时，就有把钨丝烧断的危险。

(3) 仪器的汽化加热电路接线内直接接有 220V 电压，因此只有在主机关闭时才能装插头座，否则将烧毁接线及电子元件。

(4) 使用“氢焰”时在氢火焰已点燃后，必须将点火开关拨至下面，不然放大器将无法工作。

(5) 由于仪器出厂时，色谱柱内载体所涂固定液为邻苯二甲酸二壬酯，其使用温度不得超过 130℃。因此，在开机测试时，应特别注意，防止温度过高使固定液蒸发而影响检测器工作。

(6) 仪器测温是由镍铬-铑铜热电偶和测温毫伏表完成的，色谱室或汽化器的实际温度应为毫伏表指示温度加上室温的和。由于环境温度的变化及仪器壁板温度的变化，会造成测温的误差，仪器在高温工作时，误差较大。仪器长期工作时，由于仪器内部温度的升高，也会造成误差。为此，在仪器的左边侧面备有测温孔，以便用水银温度计直接测得色谱室的精确温度。

(7) 稳压阀和针形阀的调节必须缓慢进行。稳压阀只有在阀前后压差大于 4.9×10^4Pa 的条件下才能起稳压作用。在稳压阀不工

作时，必须放松调节手柄（顺时针转动），以防止波纹管因长期受力疲劳而失效。针形阀不工作时则相反，应将阀门处于“开”的状态（逆时针转动），防止阀针密封圈粘贴在阀门口上。

（8）气体钢瓶压力低于 1.47×10^6 Pa 时，应停止使用。氢气和氮气是检测器常用的载气，它们的纯度应在 99.9%以上。

（9）主机及记录仪要接地良好，记录笔走动时，不要改变衰减，以免线路过载。仪器使用完毕要用仪器罩罩好。

（10）仪器的预热、稳定时间约为 4h，能适应 24h 连续工作，一般正常情况下，能连续工作一周以上。

（11）微量注射器进样的操作方法如下。

① 洗涤微量注射器：以丙酮为洗涤液，将针尖插入液面下，抽取，稍停，取出注射器，将废液排在滤纸上。如此反复，洗涤 5～7 次。再用样品洗几次。

② 抽取样品：与洗涤方法相同。先吸取过量，取出后将针尖向上，赶去可能存在的气泡，调至所需数值。针头外面黏附的样品，可用滤纸擦净（注意勿使针头内样品流失）。

③ 进样：将注射器垂直置于进样孔，一手捏住针头协助插入进样孔，另一手平稳迅速地推送针筒，将样品注入。

进样器硅橡胶密封垫圈进样 20～30 次后，应加以更换。必须掌握好用微量注射器进样的技术，否则会对数据的重复性带来影响。微量注射器要保持清洁，轻拿轻放。使用微量注射器时，切记不要把针芯拉出针筒外；注射器注射时切勿用力太猛，以免把针芯顶弯。不要用手接触针芯。

（12）净化管的准备过程分三个步骤进行：清洗净化管、活化净化剂、装填净化管。

① 清洗净化管：不锈钢管先用质量分数为 10%的 NaOH 热溶液浸泡，然后用水冲洗，烘干。

② 活化净化剂：常用的净化剂有硅胶、活性炭、分子筛等，使用前均需活化处理，方法如下。

a. 硅胶：120℃烘至变成蓝色。

b. 活性炭：120℃烘烤 2h。

c. 分子筛：550℃左右灼烧 2～3h。不得超过 600℃，以免破坏其内部结构。

③ 装填净化管：将活化好的净化剂依硅胶、活性炭、分子筛的顺序装入净化管。三种净化剂的数量大致相同，每种之间隔以玻璃棉。标明气体出入口。出口处要塞一段脱脂棉。如为不锈钢管，硅胶要装在可拆开的一端。

（13）平面六通阀的结构如图 4-6 所示。它是目前定量阀中比较理想的阀件，使用温度较高，寿命长，耐腐蚀，死体积小，气密性好，可在低压下使用；缺点是阀面加工精度要求高，转动时驱动力较大。

平面六通阀由阀座和阀盖（阀瓣）两部分组成，阀盖和阀座由

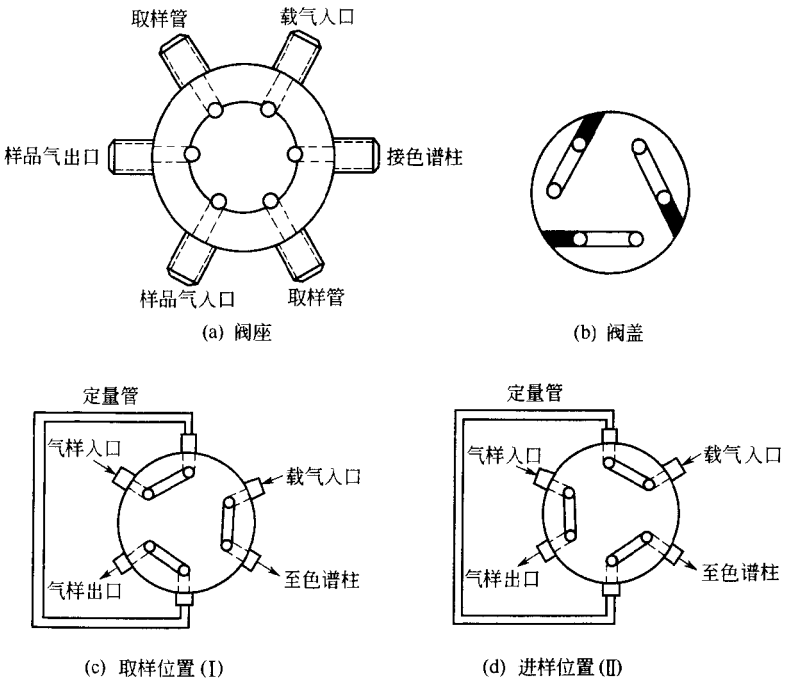


图 4-6 平面六通阀的结构、取样和进样位置

弹簧压紧，以保证气密性。阀座上有六个孔，阀盖内加工有三个通道，在固定位置下阀盖内的通道将阀座上的六个孔两两相互连通，这些孔和阀座上的接头相通，再外接管路，当转动阀盖时，就可达到气路切换的目的。

当阀盖在位置Ⅰ时，气样进入定量管，即为取样位置。当阀盖转动60°达位置Ⅱ时，载气就将定量管中的样品带入色谱柱，即为进样位置。

安装定量管时，先要将管的两端套入螺母、垫圈和橡胶密封圈，然后将管插入阀体的接头孔中并用螺母旋紧。

装六通阀时，需将分析用气路上的V形连接管取下，然后将六通阀装在卸下连接管的位置上。此时，要防止机械杂质进入六通阀气路，以免将阀的密封面损坏。如密封面有轻微漏气，可将阀瓣拆下（注意各零件的相对位置），并在密封面上涂薄薄一层高温硅脂。

（四）仪器的维护

（1）安装仪器的室内应没有腐蚀性气体和对电子器件的放大器和记录仪有影响的磁场存在。并要注意防止震动，以免产生不必要的问题。

（2）仪器应严格按照操作方法进行操作，严禁油污、有机物以及其他污物进入检测器及管道，以免造成管道堵塞或仪器性能恶化。

（3）色谱柱的维护：气相色谱仪更换色谱柱时，事先需对色谱柱进行清洗。对玻璃色谱柱，先用 $K_2Cr_2O_7$ 洗液浸泡，再用水冲洗干净，干燥后备用；对不锈钢色谱柱，可先用 $w(NaOH)=5\%\sim10\%$ 的NaOH溶液浸泡后抽洗，再用水冲洗干净，干燥备用；对铜质色谱柱，可先用 $w(HCl)=10\%$ 的HCl溶液浸泡后抽洗，再用水冲洗干净，干燥后备用。

色谱柱在使用中间要更换固定相时，应先通风将柱中粉末碎屑吹去，再用有机溶剂和水清洗干净柱体，干燥后方可重新装填色谱柱。色谱柱如果取下暂时不用时，两端要密封，以免污染。此外，色谱柱的使用温度不可超过固定液的最高使用温度。

（4）微量注射器的清洗方法：微量注射器使用前要用丙酮等溶

剂洗净，以免玷污样品；使用后要立即清洗，以免样品中的高沸点物质玷污注射器。一般常用下述溶液依次清洗：$w(NaOH)=50\%$的NaOH水溶液、蒸馏水、丙酮、氯仿，最后用真空泵抽干。

（5）六通阀的保养：六通阀使用后，要进行清洗，只需将拉杆后的滚花螺帽旋开拔出开口销，六通阀拉杆便能拉出，经清洗后，在密封环上涂上一层硅油和真空脂重新推入孔内安装好即可。

（6）流量计的清洗：旋松上下两只大螺钉，小心地取出两边的小弹簧（防止转子吹入管子里）及转子，用乙醚或酒精冲洗锥形玻璃管（也可将棉花浸透洗液后，塞入管内通洗）及转子，用电热吹风把锥形管吹干，并将转子烘干，重新安装时可按下列步骤进行。

① 把一根弹簧放入锥形管的下面，并旋上螺钉。

② 把转子从上面放入锥形管内（转子不要倒置）。

③ 塞入小弹簧并旋上螺钉。

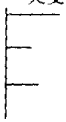
（五）常见故障及可能原因

气相色谱仪在工作过程中发生的很多故障往往可以从基线上表现出来，有经验的色谱工作者往往通过对各种不正常基线的分析，就可以初步判断出仪器故障的性质及发生的大致部位，从而尽快进行修理。对几种基线的分析列于表4-1。

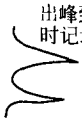
表4-1　对几种基线的分析

图　形	热导池检测器	氢火焰离子化检测器
	电源干扰	电源干扰
	温度控制器精度下降 载气流不稳定或漏气	温度控制器精度下降 载气流不稳定或漏气 氢气流量不稳(稳压阀有问题) 压缩空气压力变化造成空气波动
	温度控制失控 载气气体已逐渐用完	温度控制失控 载气气体已逐渐用完 氢气或空气流量在缓慢地变化

续表

图　形	热导池检测器	氢火焰离子化检测器
基线无规则移动 	钨丝中间有异物 桥路电流过大，致使钨丝呈灼热状态 热导池体或钨丝沾污（固定液蒸发） 温度失控后，固定液进入检测器 钨丝引出线接触不好 载气已用完 稳压电源失效	空气不纯（夹杂着某些有机气体） 氢火焰太大——降低氢气流量 离子室严重沾污（固定液蒸发） 温度失控后，固定液进入检测器 离子室输出信号线接触不好 氢焰点燃后，点火开关未扳上 放大器失效
突变 	钨丝中有异物 载气流量过大 电源线插头接触不良 严重电源干扰	氢火焰烧到极化电极或收集电极 H_2 流量过大 电源线插头接触不良 严重电源干扰
	载气流量过大 柱后有细小的颗粒物进入检测器	放大器高阻部分受潮或接触不良 柱后有细小的颗粒物进入检测器 喷口漏气 空气流量太大，使火焰位置发生漂移
	仪器在逐渐接近恒温或各部件在稳定过程中，属于仪器正常现象	仪器在逐渐接近恒温或各部件在稳定过程中，属于仪器正常现象
噪声小于 0.05mV/h 	仪器正常现象	仪器正常现象
漂移小于 0.05mV/h	仪器正常现象	仪器正常现象
进样时出现 	进样峰（仪器正常现象）	进样密封圈已损坏需调换（氢焰分析时，进样品基线应无反应） 进样量太大

续表

图　形	热导池检测器	氢火焰离子化检测器
	记录仪灵敏度低——重调	记录仪灵敏度低——重调
	记录仪灵敏度过高——重调 热导池电源输出的交流纹波电压过高——检查电源	记录仪灵敏度过高——重调 放大器工作不稳定
	进样量太大或浓度过高 所选择的柱温或流量不适当 气体温度太低 固定液的选择不当	进样量太大或浓度过高 所选择的柱温或流量不适当 气体温度太低 固定液的选择不当
不回基线 	记录仪灵敏度太低	记录仪灵敏度太低 载气和氢气的混合比不适当——分别改变载气和氢气的流量
出峰到固定位置时记录笔即抖动 	记录仪滑线电阻沾污(即指针在抖动的位置处)——用酒精或乙醚擦洗滑线电阻	记录仪滑线电阻沾污(即指针在抖动的位置处)——用酒精或乙醚擦洗滑线电阻

当气相色谱仪的某个组成部分发生故障时，往往会从仪器的各种性能参数上表现出来。通过观察这些外部现象和性能参数的变化，也可以分析预测仪器故障之所在，以便缩小检查范围，这对实践工作是很有用的。现将气相色谱仪的常见故障及可能原因列于表 4-2。

表 4-2　气相色谱仪的常见故障及可能原因

常　见　故　障	可　能　原　因
打开仪器总电源开关后，温度控制器电源开关未开，主机上加热指示灯就亮，并且色谱室升温	硅可控管一只或两只失效 温度控制器中脉冲变压器漏电

续表

常见故障	可能原因
打开仪器总电源开关后，打开温度控制器电源开关，主机上加热指示灯亮，但色谱室不加热	加热丝断
打开温度控制器电源开关，色谱室温控调节器逆时针旋到底，主机上加热指示灯仍亮	铂电阻短路或铂电阻与机壳短路 温度控制器失控
打开温度控制器电源开关，色谱室温控调节器旋到任何位置，主机上加热指示灯都不亮	加热指示灯坏 铂电阻的铂丝断 铂电阻的信号输入线断 可控管失效或可控管上接线断 温度控制器失效
放大器中热导池电源电流调节偏低或无电流(最大只能调节到几十至100mA)	热导池钨丝烧断 热导池钨丝引出线断 热导池引出线与热导池电源插座之间连线断 热导池电源失灵
放大器中热导池电源电流调节偏高(最低只能调节到120mA)	热导池钨丝短路或引出线短路 热导池电源输出电压太高
仪器在使用热导池检测器时，用热导平衡调节器及热导零调调节器在任何位置都不能使记录仪基线调到零位(打上正、负开关时，记录仪指针分别两面靠边)	仪器有严重漏气 热导池钨丝有一臂短路 四臂热导池钨丝不对称
氢火焰未点燃时，放大器零点调节器不能使放大器的输出调到记录仪的零点	放大器失调 放大器输入信号线(同轴电缆)短路或绝缘不好 离子室的收集极与外罩短路或绝缘不好 放大器高阻部分受潮或沾污
在氢火焰点燃后，基始电流补偿调节器不能把记录仪基线调到零	空气不纯 H_2、N_2 不纯 离子室大量积水 H_2 流量太大 氢火焰烧到收集电极 色谱室温度过高，使固定液蒸发而进入离子室

续表

常见故障	可能原因
氢火焰点不着	空气流量太小或空气大量漏气 H_2 漏气或流量太小 喷口漏气 点火极断路或碰圈 点火电压不足 离子室圆罩上方废气排出孔被堵塞
氢火焰已点燃或用热导池检测器时，进样后不出峰或灵敏度显著下降	灵敏度选择过低 进样器密封圈漏气 柱前、汽化器后漏气或柱后至检测器管道接头漏气 注射器漏气或汽化器温度太低 氢焰同轴电缆断路，收集电极离火焰距离太远 换热导池钨丝时，接线不正确 离子室温度太低，样品在离子室管道中凝结（一般是高沸点样品）①

① 离子室积水问题在仪器刚开始工作就点火时极易发生，应特别注意。一般反应可从记录仪中看出，若记录仪指针无规则摆动大多是此毛病。是否积水也可旋下离子室露在顶板上的圆罩，直接观察到。

二、GC102D 气相色谱仪

GC102D 气相色谱仪具有热导池检测器和氢火焰离子化检测器（二者安装在一块加热体上，其信号可由二次仪表同时记录，因而可缩短分析周期），能对多种气体或沸点在 400℃ 以下的液体进行常量或微量分析。GC102 气相色谱仪还设有甲烷化装置，可以使经分离柱分离的一氧化碳和二氧化碳组分在氢气作用下通过催化剂转化成甲烷，通过氢火焰离子化检测器对甲烷的检测间接检测低浓度 CO 或 CO_2。

（一）主要技术性能指标

（1）温度技术指标：色谱柱恒温室的设定温度为室温上 30～300℃，控温精度为±(0.1～0.2)℃；检测器、汽化室、转化室的设定温度为室温上 50～399℃。

（2）氢火焰离子化检测器（FID）：检测限≤1×10^{-10}g/s（样品为正十六烷）；基线漂移≤0.15mV/h。

（3）热导池检测器（TCD）：灵敏度≥1000mV/(mg/mL)（载气为 H_2，样品为正十六烷）；噪声≤0.05mV；基线漂移≤0.15mV/h。

（4）仪器使用要求：电源电压为 220V±22V，频率为 50Hz±0.5Hz；总功率≤1500W；环境温度为 5～35℃；相对湿度≤85%；仪器安装室内应没有腐蚀性气体及不致使电子器件——放大器、记录仪、色谱数据处理机正常工作受到干扰的电场和电磁场存在，安放仪器的工作台应稳固，不能有振动，在接氢气瓶 2m 内不得有火种存在或起火的可能性。

（5）外形体积：470mm(长)×770mm(宽)×440mm(高)。

（6）质量：65kg（净重）。

（二）仪器的结构

GC102D 气相色谱仪由配电系统、气路控制系统、进样系统、检测器、转化装置、柱切换阀、控温系统、电部件等组成，如图 4-7 所示。

该仪器采用装嵌式结构，左侧为气路控制系统，右侧为温度控

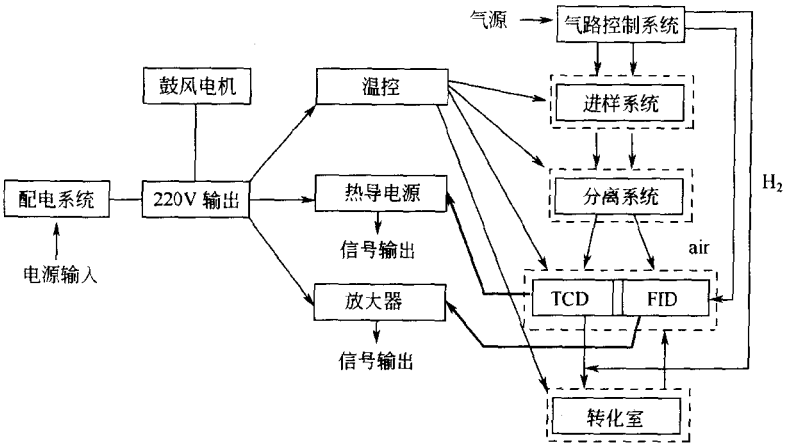


图 4-7　GC102D 气相色谱仪系统组成方框图

制器、微电流放大器和热导池电源三组电部件，中间为色谱柱恒温箱，仪器顶部装有热导池检测器、氢火焰离子化检测器、双进样器、切换六通阀等部件。

1. 配电系统

GC102D气相色谱仪采用大电流继电器集中供电的配电系统。其配电盘安装在仪器背面鼓风机下方，它包括全系统的总保险丝、总电源输入插座、电部件电源插座及鼓风机电源插座。总电源开关安装在仪器右侧后下方，当其处于“开”的状态时，开关内指示灯即亮，这时鼓风电机启动，同时为各部件提供电源。

2. 气路控制系统

GC102D气相色谱仪的气路控制系统包括两路载气、一路氢气、一路空气，共四套流程，各路均能独立工作互不影响，如图4-8所示。气路控制系统是气相色谱仪的关键部件，其稳定性直接影响仪器的噪声、漂移及开机重复性。

作为载气的气体自高压钢瓶中流出，经减压阀降到0.5～0.6MPa，经干燥器去掉气体中的水分及杂质，分别进入GC102D的“载气Ⅰ”、“载气Ⅱ”输入接头，至仪器的定点稳压阀，其输出压力为（0.3±0.01）MPa。此压力在仪器出厂前已精密调整，以提供“载气Ⅰ”、“载气Ⅱ”稳流阀稳定的输入压力。定点稳压阀是流程中重要的控制阀门，它能稳定输入压力，使稳流阀的输入压力不随钢瓶的压力变化而变化。GC102D气相色谱仪采用先进的刻度式稳流阀，其输出流量值与稳流阀刻度一一对应。当旋钮调至某一刻度值时，载气便以稳定的质量流量值经分离柱及检测器，其流量值不随分离柱阻力变化而变化。稳流阀的输出端接有一只压力表，以指示仪器的柱前压力。

经稳流阀的“载气Ⅰ”顺着导管流入安装在加热器上的热导池体的参比池，自参比池流出的气体通过六通阀1及气液进样口1，欲分析的样品在汽化室中汽化，随“载气Ⅰ”流入分离柱1，样品组分先后进入热导池测量池进行常量测定分析。流经测量池的载气在出口处与氢气在三通管内混合后进入转化室，若组分气中含有CO

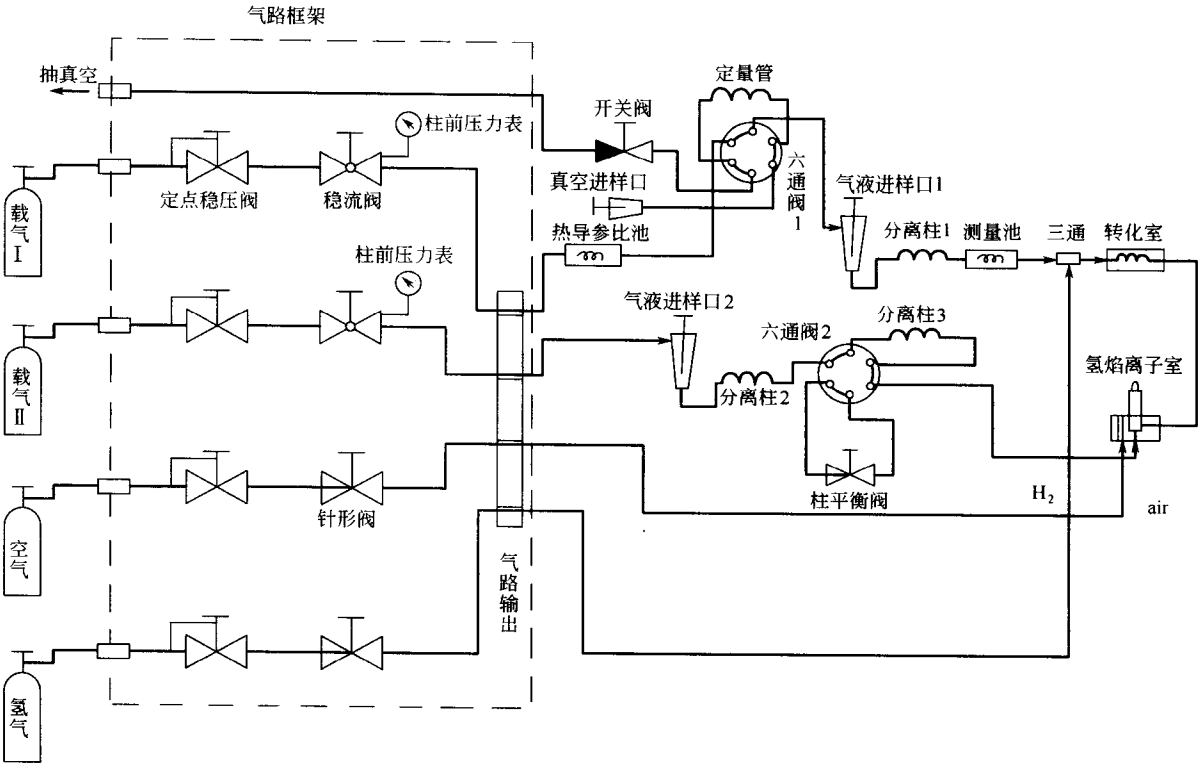


图 4-8　GC102D 气相色谱仪气路系统流程图

或 CO_2，则组分在催化剂的作用下与氢气反应生成甲烷，再进入氢火焰离子化检测器内进行检测，从而完成微量一氧化碳和二氧化碳的测定。

经稳流阀的“载气Ⅱ”顺着导管流入气液进样口 2，欲分析的样品在汽化室中汽化，随“载气Ⅱ”流入分离柱 2，样品组分气先后通过六通阀 2，再进入分离柱 3，最后进入氢火焰离子化检测器(FID)。若转动柱切换阀即六通阀 2，则以柱平衡阀替代分离柱 3，在分离柱 2 中保留时间长的组分气则直接通过柱平衡阀而进入检测器 (FID)。

作为燃烧气和转化室反应气的氢气以及作为助燃气的空气，是 GC102D 气相色谱仪重要的辅助气体，均需经过净化处理，去掉气体中的水分及固体杂质，才能供仪器使用。输入色谱仪的氢气及空气分别通过相应的定点稳压阀，氢气定点稳压阀的输出压力为 (0.1±0.01) MPa，空气定点稳压阀输出压力为 (0.15±0.01) MPa。这两个定点稳压阀的输出压力与载气定点稳压阀一样，在仪器出厂前已精密调整过，以分别提供刻度式氢气针形阀与刻度式空气针形阀稳定的输入压力。针形阀的输出流量值与其旋钮刻度一一对应，当针形阀旋钮调至某一刻度值时，氢气、空气分别以稳定的流量值流经离子室或转化室。

3. 进样系统

(1) 气液进样器　GC102D 气相色谱仪采用无死体积汽化或柱头两用进样系统，其结构如图 4-9 所示。两支汽化管同装在一块加热体上，采用一支 100W/220V 的小型金属加热器加热，最高控制温度可达 400℃。感温元件采用瓷管式微型铂电阻，当被测温度为 0℃时，其阻值为 100Ω。

① 柱头进样。仪器出厂时进样器内所装进样器管能适用于不同口径的分离柱。当作柱头进样时，注射针头通过进样器管内细孔的导向，直接扎入分离柱顶端，在柱管内被汽化，随载气带入色谱柱被分离。

② 汽化进样。GC102D 气相色谱仪附有专用的不锈钢汽化管

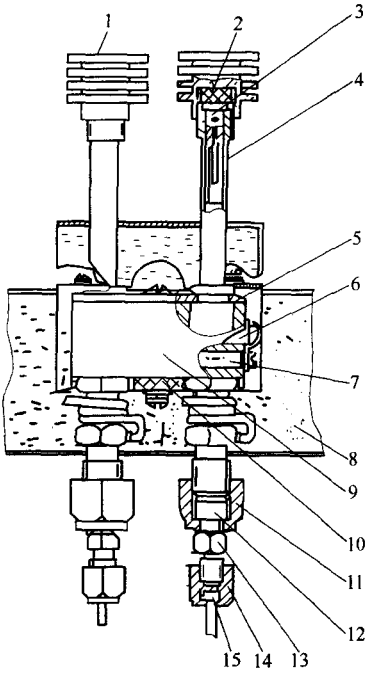


图 4-9　气液进样器

1—散热圈；2—硅橡胶垫；3—进样器管；4—汽化管（外套）；
5—固定板；6—加热芯（100W/220V）；7—铂电阻（0℃/100Ω）；
8—保温玻璃棉；9—加热块；10—绝热板；11，14—螺帽；
12—密封垫圈；13—柱接头；15—密封垫圈（ϕ3mm）

接头，可方便地将上述进样系统变换成汽化进样，只需将图 4-9 中的柱接头 13 换成专用汽化管，进样器管换成口径为 ϕ4.5mm 的进样管即可组合成汽化进样器。专用汽化管的 M8×1 螺纹接头能直接连接 ϕ3mm 外径的分离柱。

（2）真空进样阀　在一般气体分析过程中，若样品量浓度过高，需用本底气体进行稀释后再进样，这样往往会给分析带来麻烦，并会造成人为的分析误差。真空进样法（又称为负压进样）使用真空进样六通阀，能有效地防止进样误差的产生，它不用进行预

稀释，就能用高浓度样品直接注入定量管，然后切换阀门，用载气自动稀释定量管内的浓样品，然后进入分离柱，以达到准确的分析结果。真空进样六通阀的工作原理见图 4-10。

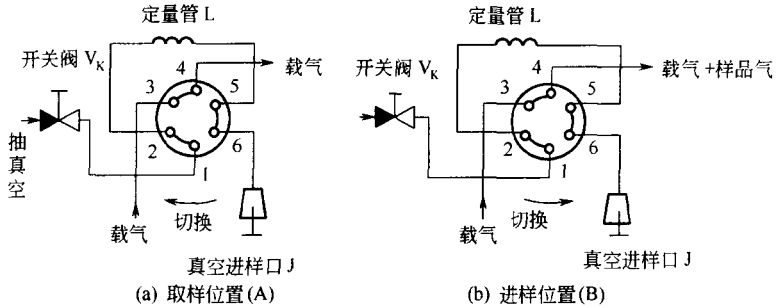


图 4-10　真空进样六通阀的工作原理

当阀处于取样位置 A 时，从专用接头口抽真空，使定量管 L 及进样口 J 管内均呈真空状态，然后关断开关阀 V_K，从进样口 J 注射入气体样品数微升，然后转动六通阀使其处于进样位置 B，载气即进入定量管 L，将气体样品稀释并带入分离柱，完成一次分析。当第二次分析时，将阀门切换至取样位置 A，并打开开关阀 V_K，重复上述过程。

从图 4-10 很容易看出，该六通阀也能在常压下取样品气，然后进样分析。这时可将 V_K 打开，抽真空接头放空。当阀处于取样位置 A 时，从进样口 J 进入数毫升样品气，样品气即能充满定量管 L，多余气体通过 V_K 放空，转动六通阀到进样位置 B，即完成一次常压进样。定量管 L 的容量可根据需要选用。

(3) 柱切换阀　柱切换阀的结构与使用方法与真空进样阀相同，它能在分析过程中切换分离柱使二柱串联或单独使用其中一柱进行分析，其工作原理见图 4-11。

当阀处于 A 位置时，分离柱 2 与分离柱 3 串联在一起，分离后的样品组分逐一进入检测器。当转动六通阀，使阀处于 B 位置时，分离柱 3 被切换掉；在分离柱 2 中被分离的各组分不再进入分

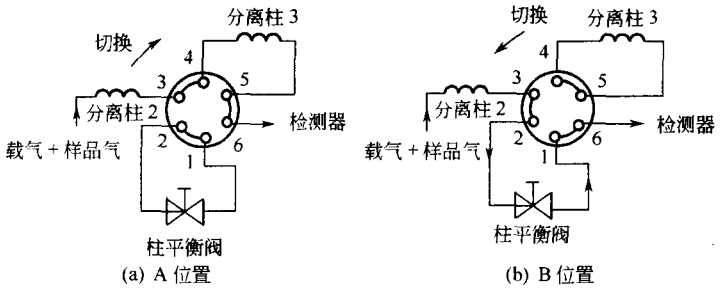


图 4-11　分离柱切换阀

离柱 3，而通过“柱平衡阀”（针形阀）即进入检测器。在这里，针形阀的气阻需调至与分离柱 3 的阻力相同，以保证切换六通阀后，流路的总气阻保持不变，使检测器工作状态不发生变化。

4. 检测器

（1）氢火焰离子化检测器（FID）　氢火焰离子化检测器又简称为氢焰离子室，是气相色谱仪常用的检测器之一，它对几乎所有有机物均有线性响应，其响应值比热导池检测器大数十甚至数百倍，因此常用作微量或痕量分析。在用氢火焰离子化检测器时，分离的组分逐一进入氢火焰中，使这些组分离解为离子，然后由火焰周围的电极收集离子流，并通过高阻抗输入的微电流放大器放大，由记录仪（或积分仪）记录电信号变化量，就可知这一组分的含量。

GC102D 气相色谱仪的离子室为单氢焰离子室，它与热导池检测器同安装在一个铝质导热体上，在主机顶部，该导热体用一支 100W/220V 的小型金属加热器加热，感温元件采用瓷管式微型铂电阻，最高控制温度可达到 400℃，其结构与汽化加热器相类似。

（2）热导池检测器（TCD）　GC102D 气相色谱仪采用四臂高强度铼钨丝热导池，每支常温阻值约为 600Ω，钨丝安装在一不锈钢块体的两通孔内，四支铼钨丝组成电桥形式，采用高精度的稳压电源供电。热导池体与氢火焰离子化检测器同装在一块加热体上。

在用热导池检测器时，分离的样品组分逐一进入热导池测量

池，由于组分的热导率和载气不同，使池内的灼热钨丝的散热条件发生变化，因而引起钨丝阻值的变化。利用惠斯通电桥的原理和记录仪（或积分仪），即可记录其电压信号的相对变化量，从而得到该组分的含量。

5. 转化室

转化室是 GC102D 气相色谱仪的重要部件，它由转化柱体与加热体两部分组成。转化柱体是直接在不锈钢块体上加工成 U 形的 ϕ4mm 通孔而成，容量约 1mL，在其中填充 40～60 目的镍甲烷化催化剂，通孔两端紧塞少量玻璃棉以防镍催化剂颗粒吹入管内，然后旋入特殊接头，通过密封垫与转化柱体密封。转化柱体安装在铜质加热体上。

转化室一般工作温度为（360±20）℃，在此条件下，载气中携带的微量一氧化碳或二氧化碳能与氢气发生反应生成有机物甲烷和水。一般转化率在 96%左右。反应式如下：

$$CO+3H_2 \xrightarrow[360℃\pm20℃]{Ni} CH_4+H_2O$$

$$CO_2+4H_2 \xrightarrow[360℃\pm20℃]{Ni} CH_4+2H_2O$$

由于转化室始终在高温状态下工作，因此它必须有良好的绝热性能，同时外壳四周需有一定的散热环境，以确保高温的稳定性并减小对周围器件的影响。

6. 电部件

（1）温度控制器　温度控制器的外形结构见图 4-12。

GC102D 气相色谱仪的温度控制器采用数字模拟电路，由数字拨盘直接选择需设定控制的温度，各恒温区域的温度由数字温度显示器分别选择显示，其指示精度为±1℃。色谱柱恒温室的温度设定最小步差为 1℃，设定温度从室温上 30～300℃，控温精度为±0.2℃。离子室、汽化室、转化室的温度设定最小步差也为 1℃，设定温度从室温上 50～399℃，控温精度为±0.2℃。若需精确测

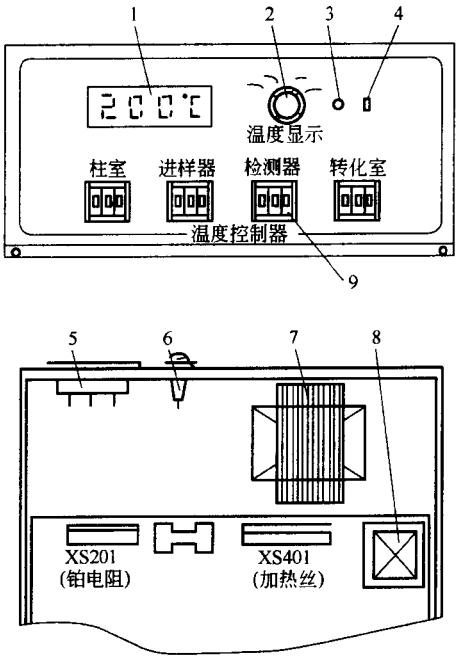


图 4-12　温度控制器的外形结构

1—温度显示窗；2—温度显示选择；3—过载复位按钮；
4—过载指示灯；5—电源插座；6—保险丝（5A）；
7—变压器；8—过载继电器；9—温度设定拨盘

定色谱柱恒温室的温度，可用 0.1℃刻度的水银温度计从仪器左侧气路框架内壁上的圆孔插入恒温室内，由水银温度计直接测定恒温室的温度。

GC102D 气相色谱仪的温度控制器对色谱柱恒温室的温度设有过载保护电路。当恒温室的实际温度高于设定温度 20℃时，控制器便自动切断恒温室加热电源，并点亮红色警告发光二极管，这时恒温室温度设定拨盘开关即暂停使用功能。若要重新恢复正常工作状态，必须等恒温室温度下降到不高于设定温度值 20℃时，再按过载复位按钮，控制器才能恢复正常工作状态。因此，用户在调低

恒温室控制温度时，应特别注意。

（2）热导池电源　GC102D气相色谱仪的热导池电源采用可调式稳压电源，输出电压在7～40V范围内调节，桥路电流由电流表（0～300mA）直接指示，在开机前应将电流调节旋钮逆时针旋至底，以防启动电源后，输出电压过高，烧损钨丝。一般情况下，当用氮气作载气时，最大电流不超过140mA；当用氢气作载气时，最大电流不超过240mA；严禁在不通载气Ⅰ时启动热导池电源。当仪器单独使用氢火焰离子化检测器（FID）时，不得开启热导池电源的电源开关，以免烧毁热导池钨丝。为防止事故发生，用户暂不使用热导池检测器（TCD）时，应将稳压源框架背面的电源输入插头拔掉。

热导池电源的衰减开关从1旋至2、4、…、1024，输出信号的电平均值分别为在“1”时的1/2、1/4、…、1/1024，而改变“＋”、“－”开关位置，可改变输出信号的极性。

热导池电源的记号输出端有两端，分别通过专用播送电缆线与主机背面的TCD信号输出插座相连接。

（3）微电流放大器　微电流放大器的灵敏度由灵敏度开关及衰减器配合选择。当“衰减”置于“1”，灵敏度开关置于10^{10}时，灵敏度最高，这时放大器输入电流在1mV记录仪上满刻度偏转时为2×10^{-12}A。当“衰减”置于“1”时，灵敏度开关分别置于10^{9}、10^{8}、10^{7}时，灵敏度依次下降10倍；而衰减开关从1至2、4、…、1024，输出信号仍为1mA时，输入电流分别为衰减开关置于“1”时的2、4、…、1024倍。例如，10^{10}衰减1024，1mV记录仪偏转满刻度所需输入信号电流为2048×10^{-12}A。改变“＋”、“－”开关位置，可改变出峰方向（接记录仪）。

微电流放大器的信号输出也有两端，分别通过专用插头电缆线与主机背面的FID信号输出插座相连接。两输出插座的功能与热导池电源的输出端相同。

（三）操作方法及操作时的注意事项

1. 检查外接气源是否正常；在密封性能良好的条件下，先通

载气，调节载气稳流阀至一定的圈数，使两路载气的流量在规定的数值内。

为了保证气路控制系统正常工作，应注意以下事项。

① 输入气源压力：载气（氮气或氢气）输入压力为 0.35～0.6MPa；空气输入压力为 0.3～0.6MPa；氢气输入压力为 0.2～0.4MPa。

② 各定点稳压阀的输出压力。定点稳压阀安装在气源输入接头的下方，其输出压力在仪器出厂时已经过精密调节，操作者在无特殊要求情况下，不得随意调节，否则会影响供气的准确性。

载气稳压阀输出压力为（0.30±0.01）MPa；空气稳压阀输出压力为（0.15±0.01）MPa；氢气稳压阀输出压力为（0.10±0.01）MPa。

③ 其他注意事项

a. 使用氢气时应防止柱室内的密封接头漏气，以免柱室升温时发生爆炸事故。

b. 关闭调节阀时，刻度旋钮调到 0～1 圈之间无流量输出即可，不可低于 0 圈，以免损坏调节螺纹，使刻度指示流量不准。

c. 最大流量输出只能调到 9 圈，不可超过 9 圈，以免损坏调节螺纹，使刻度指示流量不准。

d. 流量输出值与刻度不符时，首先检查各阀的输入输出压力是否符合①、②的要求。如符合要求，指示流量仍不对，可将旋钮固定螺钉松开，调到实际测到的流量刻度处，再按流量表要求测各点流量值；如仍不符，可调此阀的定点稳压阀的输出压力和刻度旋钮的位置，来达到流量的指示精度。

e. 各定点稳压阀为定点压力输出，若用户没有特殊要求，不可随意调节输出压力。如用户使用载气输出压力不能满足柱前压的要求，可先更换仪器的柱前压力表，提高载气输入压力，再调节载气定点稳压阀的输出压力，其压力要比需用柱前压高 0.05MPa，此时原流量表不能使用，用户需重新测试刻度指示流量表。

2. 在接通电源前，仪器的总开关、微电流放大器及热导池电

源的电源开关均应处于“关”状态。选择色谱柱恒温室、汽化室、检测室、转化室的恒温控制温度。柱室升温时，应注意所接色谱柱的最高使用温度，防止升温过高。

3. 接通电源，启动仪器的开关，这时恒温室风扇开始运转（总开关内藏指示灯亮），同时温度控制器上的温度指示窗开始指示被选择的加热区域的实际温度值。至温度显示值不再上升，与设置温度值相符（或接近）时，该加热区域即处于恒温状态。

4. 在使用 FID 时，必须在检测器温度升至 90℃以上时，才能点燃氢火焰，切勿在升温前点火，以免造成离子室内积水，影响检测器的稳定性或延长仪器的稳定时间。

5. 使用转化室前，必须先进行活化处理。特别是当转化室内的镍甲烷化催化剂长期不使用或新填装时，更需要进行活化后才能接入流程正常使用。活化方法如下：

a. 将氢气直接流经转化室，转化室出口放空（转化室两端可互为输入、出口）；

b. 设置氢气流量为 20～40mL/min，设置转化室温度为 360～380℃；

c. 在上述条件下，活化转化 4～8h；

d. 将转化室出口与离子室氢气输入导管相连接。

注意：在使用中转化氢气和通过转化室的氮气必须先进行脱氧和脱 CO、CO_2 的处理。

6. 启动微电流放大器和热导池电源的开关，并调节热导池桥流至适当值。一般当载气Ⅰ为氢气时，最大电流不超过 240mA；当载气Ⅰ为氮气时，最大电流不超过 140mA；若无载气通过热导池池体时，绝不能启动热导池电源的电源开关，不然有可能烧断桥路钨丝。

7. 停机操作

（1）短期停机　在完成一天工作以后，一般都要停机等第二天再继续工作，可按以下步骤停机。

① 关闭记录仪（或积分仪），再关闭微电流放大器和热导池电源。

② 当使用 FID 时，应先切断氢气和空气使离子室火焰熄灭。

③ 切断主机电源。

④ 待数分钟后再切断载气（最后等色谱柱恒温室温度冷却后，再关闭载气，这样能保护分离柱，提高其使用寿命）。若已多次进过样品，则需更换进样器密封垫（硅橡胶）。

⑤ 将仪器罩上防尘罩。

（2）长时间停机　如果仪器数周以上时间不使用，除按上述的停机步骤外，还必须按以下要求工作后再停机。

① 从系统中拆下分离柱，用密封螺帽将柱管两端密封后保存。

② 更换进样器密封垫圈，并用酒精或丙酮清洗进样器管和汽化管，然后经干燥处理后再装入汽化器中，用螺帽密封。

③ 清洗热导池测量池钨丝或离子室。

④ 更换净化管内的净化剂或重新活化处理已用过的净化剂，然后重新安装，密封保存，待下次再用。

⑤ 拔下主机电源线，切断总电源，关闭各种气源的总阀门，用干布擦洗仪器，罩上防尘罩。

（四）仪器的维护

精心维护仪器是延长仪器使用寿命、提高工作效率的关键。应定期检查仪器各单元工作是否正常，发现问题应及时排除；在操作过程中应严格按照规定的步骤进行；若在高温条件下进样较为频繁，应经常清洗检测器的钨丝或喷口。

1. 热导池体的清洗。GC102D 型四臂热导池体与氢焰离子室同装在一块加热体上，由于池体的安装结构较为复杂，因此，若没有仪器维修专业知识的分析人员，尽可能不要自行去拆装热导池体。当池体长时间使用或沾污后，必须进行清洗时，一般只要清洗热导池的测量池，这时可拆除其进、出口的密封螺帽，从池体顶端注射入低沸点有机溶剂（如酒精、丙酮等），冲洗池体及池内钨丝，然后用干燥的气体（N_2）冲洗池体，使溶剂尽快蒸发，把溶剂赶出池体（气体流量约为 30mL/min，温度为 100～150℃）。数十分钟后，再恢复原来的气路流程。注意：在清洗时，不能使溶剂流入

柱室内，以免柱室加温时发生危险。

2. 氢焰离子室的清洗。取下离子室的电极罩，用浸湿丙酮或酒精的绸布（或纱布）擦洗收集极圆筒，然后烘干，收集极与外罩的绝缘电阻必须大于 1000MΩ，耐压应大于 500V。若污染严重，则应拆下电极及绝缘垫圈，认真清洗后，烘干，再重新装配。若喷口沾污或损坏，需更换喷口，在重新安装时应同时更换金属密封垫，用套筒扳手将喷口固定在基座上，拧紧喷口时，应用力适当，防止拧断螺口。

3. 放大器中高阻合成电阻的防潮处理。为了防止高电阻因受潮而使阻值发生变化，最好用硅油处理。处理方法如下：先将高电阻及附件开关、接线架用乙醚或酒精清洗干净，放入烘箱（100℃左右）烘干，然后把 1g 硅油（201～203）溶解在 15～20mL 乙醚中，用毛笔把此溶液涂在已烘干的高阻表面和开关架上。

4. 更换镍催化剂。转化柱使用久后，其转化率会逐渐下降，这时需更换转化室内的镍催化剂。更换时，只要打开转化室的外罩顶盖，拆下转化室的输入、输出端螺帽，松动固定螺钉，即可从加热块上取下转化室，然后按以下步骤更换镍催化剂。

① 拆下密封接头，并取出两腔体口的堵物（玻璃棉）。

② 倒出失效镍催化剂，并用干净气体冲洗腔体，清除残留物。

③ 重新填装合格的镍催化剂，可用抽真空法或振动填装，要防止腔体内有空隙，但也要注意不要填得过紧，以免压碎催化剂，堵塞气路。

④ 在腔体口塞入堵物（玻璃棉），并清除腔体口平面的残留催化剂颗粒（以免影响气密性）。

⑤ 放入密封垫圈，拧紧密封接头，然后试验密封性。

⑥ 按原样将转化室固定在加热块上，包好玻璃罩上外罩。

⑦ 通入氢气（流量为 40mL/min 左右），另一端放空，将转化室温度升高至 360～380℃，活化处理 6～8h。在活化处理初，转化室放空端有水流出，这是新催化剂上吸附的氧与流经的氢发生反应而生成的水，属正常现象。

（五）常见故障分析和排除方法

GC102D气相色谱仪的常见故障分析和排除方法见表4-3。

表4-3 GC102D气相色谱仪的常见故障分析和排除方法

常见故障	可能原因	排除方法
主机指示灯不亮	未接上电源	重新插上电源线
	主机保险丝断	更换主机保险丝(5A)
	主机指示灯坏	更换带指示灯开关
电部件指示灯不亮	部件电源线脱落	打开机后盖板，重新插上电源线
	部件保险丝断	更换同样规格的保险丝
气源耗气量大	气瓶阀门漏气	用试漏液试漏(更换气瓶)
	通气导管接头漏气	重新密封或更换相应的密封垫圈
系统压力过低	分离柱载体颗粒过大或填充过松	选择适宜目数的载体或重新填柱
	柱前气路控制系统有严重漏气	按流程图逐级检查气路各密封点
	输入气源压力太低	升高气源输入压力
	系统中稳压阀失调	调高载气稳压阀压力或更换稳压阀
	阀门指示刻度盘移位	重新调正阀门输出流量，使其与标准刻度相符
系统压力过高	阀门失效	更换阀门
	系统有堵塞现象	逐级放松密封接头，寻找堵塞部位
	分离柱填充过紧或颗粒过细	重新填柱
基线噪声过大	转化室未活化	按要求活化转化室
		脱氧及除CO、CO_2处理
		降低柱温或换分离柱
仪器无法调零	TCD：	TCD：
	热导池四根钨丝不配对	更换钨丝或用固定电阻(0.5R～3R)调平钨丝桥路(即在阻值较高的一根钨丝上并电阻)
	桥路电流过高	降低桥路电流
	调零电路失效	检查电路
	FID：	FID：
	放大器失调	重新调整放大器
	输出同轴电缆线短路	更换或修理同轴电缆线
	离子室收集极短路或受潮	重新修理离子室或将电极烘干处理
	柱温过高，固定液流失(点火前能调零，点火后不能调零)	降低柱温，若固定液已大量流失，应重新清洗离子室及柱后导管

续表

常见故障	可能原因	排除方法
FID 氢火焰点不着	空气流量过小或空气大量漏气 氢气漏气或氢气流量过小 柱后接头漏气 氢气源离主机太远，在刚开气后导管中还含有其他气体 点火线圈烧毁	升高流量或检查空气流程 升高氢气流量或检查氢气流程 重新密封柱后接头 开氢气后等数分钟，使氢气充满导管后再点火 更换点火电极，在正常情况下，点火时用肉眼能观察到点火电极呈暗红色
进样品不出峰或灵敏度显著下降	灵敏度选择过低 进样密封垫漏气 柱前大量漏气 注射器漏气或进样温度过低 更换热导钨丝时，未将同腔体内的两支钨丝接在桥路的对臂 离子室温度太低，样品在离子室中凝结（一般高沸点样品） 离子室发射极无高压	重新选择微电流放大器或热导池电源灵敏度 更换密封垫（硅橡胶） 检查密封点 更换注射器或升高进样器温度 重新换热导钨丝 升高离子室温度 电极对地短路或放大器无高压输出

三、高压气瓶

高压气瓶是高压容器，瓶内要灌入高压气体，还要承受搬运、滚动，有的还要经受震动冲击等外界的作用力，因此对其质量要求严，材料要求高。高压气瓶一般是用无缝合金或碳素钢管制成的圆柱形容器，气瓶壁厚 5～8cm，容量为 12～55L 不等，底部呈圆形，通常都在底部再装上钢质平底的座，使气瓶可以竖放，气瓶顶部装有启闭气门（即气瓶开关阀）。

启闭气门的材料必须根据气瓶所装气体的性质选用，气门侧面接头（支管）上的连接螺纹，用于可燃气体的为左旋，用于非可燃气体的为右旋。

（一）使用规程

（1）氧气瓶及其专用工具严禁与油类接触，操作人员也绝对不能穿用沾有各种油脂或油污的工作服和手套，以免引起燃烧。

（2）高压气瓶必须分类保管，直立要固定，远离热源，避免暴晒及强烈震动，室内存放气瓶不得超过两瓶。

（3）氧气瓶、可燃性气瓶与明火的距离不小于10m（确实难以达到时，在采取可靠的防护措施后，方可适当缩短）。

（4）高压气瓶上选用的减压阀要专用，安装时螺扣要上紧。

（5）开启高压气瓶时，操作者须站在侧面，即站在与气瓶接口处成垂直方向的位置上，以免气流射伤人体。操作时严禁敲打，发现漏气须立即修好。

（6）用后气瓶的剩余残压一般不小于$10^5 \sim 10^6$Pa，不得用尽。

（7）各种气瓶必须进行定期技术检验。充装一般气体的气瓶，每三年检验一次；充装腐蚀性气体的气瓶，每两年检验一次。气瓶在使用过程中，如发现有严重腐蚀或其他严重操作，应提前进行检验。

（二）颜色及标志

高压气瓶的颜色与标志列于表4-4。

表4-4 高压气瓶的颜色与标志

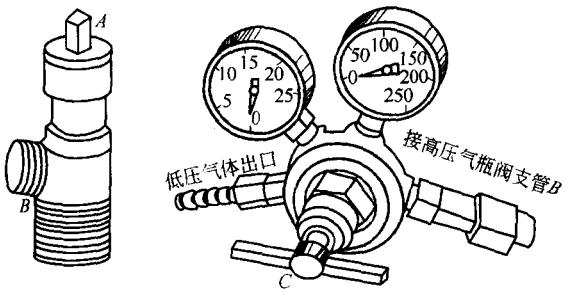
气　体	O_2	H_2	N_2	Ar	空气	He	乙炔
外壳的颜色	天蓝	深绿	黑	灰	黑	棕	白
标字的颜色	黑	红	黄	绿	白	白	红

（三）使用方法

由于高压气瓶内的压力一般很高，而使用所需的压力却往往比较小，单靠启闭气门不能准确调节气体的放出量。为降低压力并保持稳压，就需要装上减压阀。减压阀装在高压气瓶的出口，用来将高压气体调节到较小的工作压力，通常将$9.8\times10^6 \sim 1.5\times10^7$Pa的压力减小到$9.8\times10^4 \sim 4.9\times10^5$Pa。

高压气瓶阀和减压阀如图4-13所示，使用时将减压阀用螺旋

套帽装在高压气瓶阀的支管 B 上，沿逆时针方向转动高压气瓶阀 A 至全开，此时高压气体进入减压阀的高压室，其压力表（0～2.45×10^7 Pa）指示出高压气瓶的压力，再按顺时针方向缓慢转动减压阀的螺旋 C，气体即进入减压阀的低压室，其压力表（0～2.45×10^6 Pa）就指示输出气体管路中的低工作压力。当低压室的压力大于最大工作压力（2.45×10^6 Pa）的 1.1～1.5 倍时，安全装置就全部打开放气。关闭高压气瓶的顺序是：先将减压阀的螺旋 C 沿逆时针方向转动至低压室全关，再沿顺时针方向转动高压气瓶阀 A 至全关，此时高压室压力表指针下降；再将减压阀的螺旋 C 沿顺时针方向转动至低压室开，此时低压室储存的气体即放空，压力表指针指向零；最后再将螺旋 C 沿逆时针方向转动旋松即可。



(a) 高压气瓶阀　　(b) 减压阀

图 4-13　高压气瓶阀和减压阀

（四）搬运、存放和充装

（1）在搬运与存放时，高压气瓶上的安全帽应旋紧，以便保护气门，勿使其偶然转动。

（2）高压气瓶若装在车上，应妥善地加以固定，装卸时禁止采用抛、滑或其他容易引起碰击的方法，将气瓶移放时绝对不能手执着气门。

（3）装有互相接触后可能引起燃烧、爆炸的气体的高压气瓶，不应存放在一处，不能和易爆物混放在一起，也不得同车搬运。

（4）高压气瓶瓶体有缺陷不能保证安全使用的，或安全附件不

全、损坏或不符合规定的，均不应送交气体制造厂充装气体。

第二节　气相色谱分析法实验

实验 4-1　填充柱的制备

一、目的要求

1. 学会固定液涂渍的操作方法。
2. 了解填充色谱柱的一般填充方法。
3. 学会填充色谱柱的扩口、装填的方法。
4. 了解填充色谱柱老化的方法。

二、基本原理

色谱柱是色谱仪的心脏，样品的分离就是在色谱柱中进行的。制备一根分离性能良好的色谱柱，是完成色谱分离的关键。

填充柱内填充的固定相基本上可分为两类，即固体固定相和液体固定相。前者可以直接装柱使用；后者则需预先均匀地涂渍在载体上，然后才能装柱使用。

制备一根填充色谱柱包括四个步骤：柱的清洗、固定液的涂渍、固定相的填充、老化处理。固定液的涂渍、固定相的填充等是经验性很强的工艺过程，是重要的色谱操作技术，能显著地影响色谱柱性能。老化处理能除去残余溶剂及易挥发的组分，并能使液膜均匀，柱性能得到改善和趋于稳定。

三、试剂与仪器

1. HCl 溶液 [w(HCl)＝10%]。
2. NaOH 溶液 [w(NaOH)＝10%]。
3. 无水乙醇。
4. 80～100 目的 6201 红色载体及筛子。
5. 邻苯二甲酸二壬酯。
6. 苯。
7. 玻璃棉。
8. 不锈钢色谱柱（内径 3mm，长 2m）。

9. 扩口器。

10. 真空泵。

11. 广口瓶（耐压在 9.8×10^4Pa 以上）。

12. 红外灯。

13. 102G 型气相色谱仪或其他型号气相色谱仪。

四、制备步骤

1. 柱的清洗。取没有用过的内径 3mm、长 2m 的不锈钢色谱柱 2 根（制备 102G 型气相色谱仪的色谱柱只需 1 根），用 $w(NaOH)=10\%$的热 NaOH 溶液洗去管内油污，用自来水洗干净；再用 $w(HCl)=10\%$的 HCl 溶液洗去管内氧化物，至无残渣，用自来水、蒸馏水冲洗数次，最后用无水乙醇冲洗数次，吹干或干后待用。

经过使用的柱管在更换固定相时，倒出原装填的固定相，用水冲净后，用丙酮、乙醚等有机溶剂冲洗 2～3 次，再由干燥的氮气吹干或烘干，即可重新装固定相。

2. 柱管口的成型。色谱柱的管口是 90°锥形口，用紫铜垫圈密封与接头连接以保证在高温下不漏气。柱管口的成型由扩口器扩成。

扩口前，应将柱的固紧螺母套在管上，管口需修平整。

扩口器由主体和夹块组成，使用时，用夹块上与柱管相应的螺纹孔将客观存在端夹空虚，管理工作端管端夹牢，管端面比夹块平面高出 4～5mm，放到主体上。使管口对准锥体，顺时针方向旋转柄部，即可将管口扩成 90°锥形，旋转柄部时，当管口扩开一些后即倒旋几转，往复旋转，可防止管口胀裂。

3. 固定液的涂渍。称取邻苯二甲酸二壬酯 1.80g 于小烧杯中，加入苯作溶剂，搅拌并稍温热，使之溶解，然后称取 12g 已筛取的 80～100 目的 6201 红色载体，将其倒入溶液中，使载体浸没在液面下。在不时轻轻摇动、搅拌下，在通风橱中用红外灯加热，使溶剂均匀挥发，至干燥无苯气味为止，再次用 80～100 目筛子过筛。

涂渍固定液时应注意：涂渍过程中不可为求快而用烘箱烘烤，

若溶剂挥发过快，则固定液不易涂渍均匀，也不宜用玻璃棒猛烈搅拌，以免损坏载体。

4. 固定相的填充

（1）真空泵吹入法：将前面已处理好的色谱柱的一端塞入一小段（约0.5cm）玻璃棉，包上纱布，接真空泵，柱的另一端接一小漏斗；在不断抽气下，将已涂渍好邻苯二甲酸二壬酯的固定相通过漏斗装入色谱柱中，在装填的同时不断轻轻敲振色谱柱管，使固定相均匀而紧密地填入，直到固定相填满不再进柱为止。装填完毕后，去掉漏斗，在此端也塞入一段玻璃棉。准备老化。

（2）手摇法：将前面已处理好的色谱柱的一端接上漏斗，将已涂渍好邻苯二甲酸二壬酯的固定相通过漏斗装入色谱柱中，再轻轻敲振色谱柱管，使固定相均匀而紧密地填入，直到固定相填满不再进柱为止。装填完毕后，在柱子两端各塞一段玻璃棉。准备老化。

（3）载气吹入法：将前面已处理好的色谱柱的出口用玻璃棉堵好，入口用橡皮软管连接，柱入口的橡皮软管接到玻璃容器出口，玻璃容器内装有已涂渍好邻苯二甲酸二壬酯的固定相，玻璃容器入口接气流。玻璃容器一般用耐压 9.8×10^4Pa 以上的广口瓶即可，按如图 4-14 所示的方法使用。瓶口与管子间要密封，使用时瓶子倒竖起来放在架子上，用这种方法装填的两根柱子能保证对称性良好。将气流压力逐渐增高，同时用木棒轻轻敲打色谱柱管。当玻璃容器中的固定相不再减少时，表明柱已装满。记录好气体流量和静压力。取下接管，入口堵好玻璃棉。

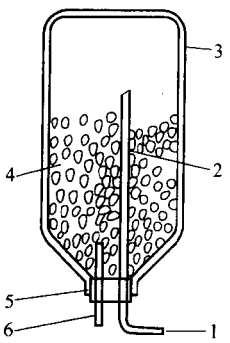


图 4-14　玻璃容器的使用方法

1—气体入口；2—玻璃或金属管；3—玻璃容器；4—固定相；5—橡皮塞；6—接柱管

用同样方法装填第二根柱子，装满后，应使表压与装第一根柱时的压力相同，若流量比第一根小，则再把第一根管接上，再轻轻敲敲，装入一些固定相，两根柱管所装入的固定相应尽量相等。准备老化。

5. 老化处理。填好的色谱柱装在仪器上，柱入口端接在汽化室接头上，柱出口端接在检测器（热导检测器）接头上。柱管口接在接头上时，管口与接头间要放一个锥形紫铜密封垫圈。垫圈应放正，管头要对准，否则不易密封。

接好色谱柱后，需检查柱口处是否漏气，试漏后，在 110～120℃下通 H_2 老化几小时，直至记录仪基线走直为止。

这时热导池温度应不低于色谱柱温，以防流出物冷凝。

五、思考题

1. 填充色谱柱的一般填充方法有哪几种？

2. 涂渍固定液的过程中，为了使溶剂挥发得快些，是否能用烘箱烘烤？为什么？

3. 邻苯二甲酸二壬酯的最高使用温度为 130℃，本实验制备的色谱柱老化处理时，柱温能否超过 130℃？为什么？

实验 4-2　气相色谱仪的启动、调试

Ⅰ. 气路系统的检漏、载气流速的测量与校正

一、目的要求

1. 了解气相色谱仪的结构及各单元组件的功能。

2. 了解气路系统，学会检漏方法，学会载气流速的测量和校正方法。

二、基本原理

1. 气路系统。气路系统主要是指载气连续运行的密闭管路，包括连接管路，调节测量气流的各个部件以及汽化室、色谱柱、检测器等。在某些情况下，例如使用氢火焰离子化检测器时，还要引入一些辅助气体，如 H_2、空气等，它们流经的管路也属于气路系统。气路系统是气相色谱仪中极为重要的部件。常用的有双柱双气路系统（如图 4-15 所示）、单柱单气路系统（如图 4-16 所示）。

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。

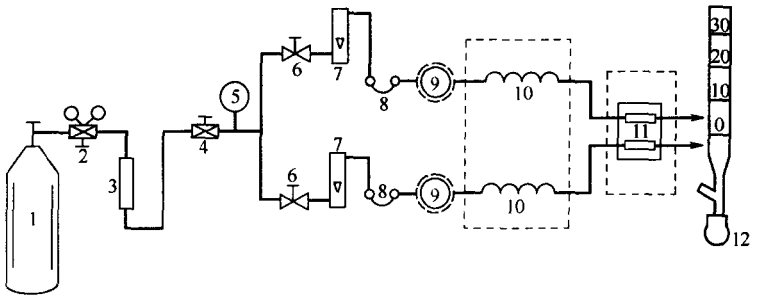


图 4-15　双柱双气路系统示意图

1—载气钢瓶；2—减压表；3—净化管；4—稳压阀；5—压力表；6—调节阀；
7—转子流量计；8—连接管；9—汽化室；10—色谱柱；
11—检测器；12—皂膜流量计

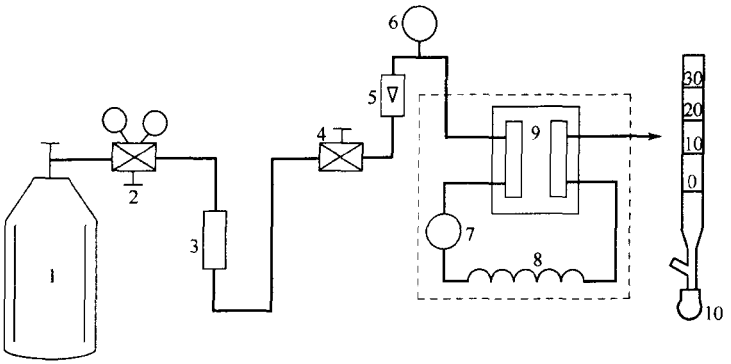


图 4-16　单柱单气路系统示意图

1—载气钢瓶；2—减压表；3—净化管；4—稳压阀；5—转子流量计；6—压力表；
7—汽化室；8—色谱柱；9—检测器；10—皂膜流量计

2. 载气流速。载气流速是影响色谱分离的重要操作参数之一，必须经常测定。色谱仪一般都装有转子流量计，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，且与介质种类有关，故需用皂膜流量计进行校正。

在柱后（柱出口或检测器出口处）用皂膜流量计测得的流速，

并不能代表柱内载气运动的真实情况。在精确的处理和测量中，为了求得柱内载气的真实流速，还需要进行一系列校正。

（1）视体积流速（F_0）：用皂膜流量计在柱后直接测得的体积流速叫视体积流速，以 F_0 表示。F_0 是在柱出口处，于室温和大气压力下测得的，它不仅包括了载气流速，而且包括了当时条件下的饱和水蒸气流速。

（2）实际体积流速（F_{c0}）：从 F_0 中扣除饱和水蒸气流速之后得到的在室温和大气压力下载气的体积流速，叫实际体积流速，以 F_{c0} 表示：

$$F_{c0}=F_0\frac{p_0-p_w}{p_0}$$

式中 p_0——大气压力，Pa；

p_w——室温下水的饱和蒸气压，Pa。

（3）校正体积流速（F_c）：由于气体体积随温度变化，而柱温又往往不同于室温，故为了表示柱内的载气流速，还要作温度校正。经过温度校正后的流速叫作校正体积流速，以 F_c 表示：

$$F_c=F_{c0}\times\frac{T_C}{T_a}$$

式中 T_C——柱温，K；

T_a——室温，K。

三、试剂与仪器

1. 102G 型或其他型号的气相色谱仪。
2. 秒表。
3. 皂膜流量计。

四、操作步骤

1. 检漏。
2. 载气流量的测量和校正。

（1）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，用胶管将其与载气出口相连。

（2）开启载气，调节载气压力至 2.9×10^5 Pa。调节转子高度，

等 0.5～1min，轻轻捏一下胶头，使皂液上升封住支管，就会产生一个皂膜。

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

用上述方法依次测量转子高度分别为 0、5 格、10 格、15 格、20 格、25 格、30 格时的视体积流速，并将结果填入下表。

转子高度/格	0	5	10	15	20	25	30
时间/min							
F_0/(mL/min)							
F_{c0}/(mL/min)							
F_c/(mL/min)							

五、绘制曲线与计算

根据上表数据绘制 F_0-转子高度校正曲线。同时记录载气种类、色谱柱温、室温、大气压力等参数，并计算相应的 F_{c0}、F_c。

六、注意事项

1. 保证整个气路系统的严密性十分重要，必须十分认真、细致、耐心地检漏。

2. 载气气路检漏以及测量载气流速时，先用 N_2，再用 H_2；如用 H_2 作载气，尾气要排到室外。

3. 不同温度时水的饱和蒸气压见表 4-5。

表 4-5　不同温度时水的饱和蒸气压

温度/℃	p_w/Pa	温度/℃	p_w/Pa	温度/℃	p_w/Pa
10	1227.88	20	2338.43	30	4242.24
11	1311.87	21	2486.42	31	4492.88
12	1402.53	22	2646.40	32	4754.19
13	1497.18	23	2809.05	33	5030.16
14	1598.51	24	2983.70	34	5319.47
15	1705.16	25	3167.68	35	5623.44
16	1817.15	26	3361.00	36	5940.74
17	1937.14	27	3564.98	37	6275.37
18	2063.79	28	3779.62	38	6619.34
19	2197.11	29	4004.93	39	6691.30

Ⅱ. 控温单元的启动与调试

一、目的要求

1. 了解气相色谱仪的结构及控温单元的功能。

2. 学会控温单元的启动与调试。

二、基本原理

102G 型气相色谱仪的温度控制单元的功能有如下几方面。

1. 设定、控制、测量色谱室的温度。色谱室内安装色谱柱、热导池。色谱室用电热丝加热，并装有测温、控温元件，也配有风扇。该仪器的色谱室温度从室温到 250℃连续可调，并可在设定值保持恒温。

色谱室温度可用测温毫伏表监测，也可用外插水银温度计测量。

2. 设定、控制、测量氢焰离子室的温度。在氢焰离子室下部以烙铁芯加热，可防止高沸点样品凝结而影响分析。氢焰离子室的温度由测温毫伏表监测。

3. 设定、控制、测量汽化室温度。汽化室是加热、汽化液体样品的装置，用电烙铁芯加热，其温度也用测温毫伏表监测。

三、试剂与仪器

1. 载气（H_2）。

2. 102G 型或其他型号的气相色谱仪（带热导池检测器）。

四、操作条件

1. 载气：H_2，$F_0=40mL/min$。

2. 柱温：100℃。

3. 检测室温度：100℃。

4. 汽化室温度：150℃。

五、操作步骤

使用 102G 型气相色谱仪进行实验，采用以下的操作步骤。

1. 检漏。

2. 通载气（H_2），调流速（F_0）至 40mL/min。

3. 通电升温。

（1）打开整机电源开关，整机指示灯亮，色谱室鼓风马达开始运转。

（2）升色谱室温度：开色谱室温控电源开关，顺时针方向旋动调节色谱室温控调节器，色谱室的控制温度升高，主机上加热指示灯亮。升温情况可由测温毫伏表监测，用外插温度计读数。调节色谱室温控调节器，使色谱室温度恒定于 100℃。

（3）升汽化室温度：开汽化室加热电源开关，指示灯亮。调节汽化室加热调节器，分数次调到 150℃。

升温过程中，随时用测温毫伏表监测。

4. 关机

（1）将汽化室加热调节器左旋到头，关汽化室加热电源开关。

（2）将色谱室温控调节器左旋到头，关色谱室温控电源开关。

（3）切断主机电源。

（4）待色谱室温度降至近室温后，关载气。

六、注意事项

1. 一定要先通载气后升温。

2. 升温过程中不要离开仪器，要随时观察仪器运行状态并监测升温情况。

Ⅲ. 热导池检测器的调试和进样练习

一、目的要求

1. 了解气相色谱仪的结构及热导池检测器的工作原理。

2. 练习热导池检测器的调试。

3. 练习液体样品进行操作。

二、基本原理

1. 热导池检测器的结构和检测。热导池检测器由池体与热丝组成。池体用不锈钢或铜块制成，在四个垂直的池孔中，分别装入四根热丝，四个池孔两两相通，作为气路；每路的载气进入池体

后，分别流经两个热丝，两条气路并联，一路测量时，另一路作参比。

102G 型气相色谱仪的热导池采用四臂热导池。其结构如图4-17所示，其中两臂是参比池，两臂是测量池。

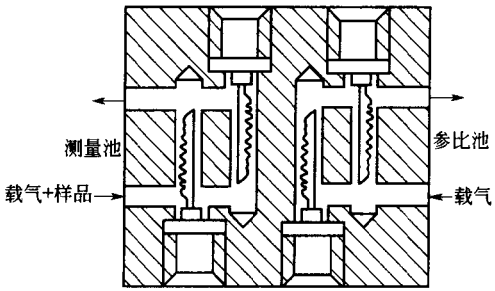


图 4-17　102G 型气相色谱仪热导池结构剖面图

测量的依据是：热丝的阻值随自身温度的变化而变化；各种气体或蒸气的热导率各不相同。

测量的方式是：将四个热丝连接成测量电桥，热丝本身就是电桥的桥臂，同一条气路中的两个热丝处于测量电桥的对边位置。

调机时，先通载气，保持流速恒定，然后给热丝通电，电流也要恒定，热丝因通电而发热，一部分热量被流经热丝的载气传导给池体，另一部分热量使热丝本身温度升高。条件稳定时热传导达到平衡，此时热丝的温度恒定，阻值恒定。依靠测量电路上相应的调节装置，就可使电桥处于平衡状态，即 $R_1R_3=R_2R_4$，电桥两端无信号输出。

测量时，在某一条气路的载气中混合了组分蒸气。混合气体的热导率不同于单纯的载气，因而破坏了原来的热导平衡，影响热丝的温度，引起其阻值的变化，即 $R_1R_3\neq R_2R_4$，破坏了电桥平衡，电桥两端就有信号输出。输出信号的大小和被测组分的量成比例。

2. 热导电器单元。这是与热导池检测器配套的电路部分，通常叫作热导调节器，其作用是供给热丝电桥稳定的直流电源，并设置有各种调节部件，如电流调节、热导调零、池平衡调节、输出衰

减等。

三、试剂与仪器

1. 分析纯的苯。

2. 载气（N_2、H_2）。

3. 102G 型或其他型号的气相色谱仪（带热导池检测器）。

四、操作条件

用 102G 型气相色谱仪进行实验，操作条件如下。

1. 色谱柱：内径 3mm、长 2m 的不锈钢柱内装有涂渍好邻苯二甲酸二壬酯的载体（载体为 102 型白色载体，固定液与载体的质量比为 15∶100），其颗粒大小为 60～80 目。

2. 柱温：100℃。

3. 汽化室温度：150℃。

4. 桥路电流：120mA。

5. 载气：N_2，$F_0=20mL/min$。

6. 纸速：300mm/h。

7. 衰减：1/1。

五、操作步骤

用 102G 型气相色谱仪进行实验，采用以下的操作步骤。

1. 通载气。调节流速至 20mL/min。

2. 通电升温。先升色谱室温度至 100℃，再升汽化室温度至 150℃。

3. 热导检测器的调试。

（1）色谱室温度恒定一段时间后，将热导/氢焰转换开关置于“热导”上，通电前，将热导电流调节器左旋到头，并打开电源开关。

（2）加桥路电流：衰减调至 1/1，用热导电流调节器把桥路电流调至 120mA。

（3）等 30min 左右，开记录仪电源。

（4）调热导平衡调节器和热导零调调节器使记录仪指针在零位上。

(5) 打开记录纸开关，待基线稳定后即可进行分析。

4. 进样练习。每次取苯样 1μL、空气 5μL，做进样练习，记录色谱图。反复练习，直到苯峰峰高每次都相等为止。

5. 关机。

(1) 关记录纸开关，关记录仪（或色谱数据处理机）电源开关。

(2) 将热导电流调节器左旋到头，关热导电源开关。

(3) 关温度控制器开关，切断主机电源。

(4) 待色谱柱温降至近于室温时关载气。

六、注意事项

1. 开机时要先通载气后通电，关机时要先断电后停载气。

2. 热导池检测器通电前先检查电流调节旋钮，一定要向左旋到头；关机时要先将它左旋到头再停电。

Ⅳ. 氢火焰离子化检测器的调试和进样练习

一、目的要求

1. 了解气相色谱仪的结构及氢火焰离子化检测器的工作原理。

2. 练习氢火焰离子化检测器的调试。

3. 练习进样操作。

二、基本原理

氢焰离子化室用不锈钢制成。载气和 H_2 混合物由底部进入，在喷嘴口遇到空气后点燃形成火焰，作为离子化能源，在与喷嘴同轴同水平处有一极化电极，上方是圆筒形收集电极。在极化电极与收集电极上施加电压形成一个静电场，可使因火焰激发而产生的离子流定向移动。

当只有载气通过喷嘴时，因其中极微量的杂质被电离形成的极微弱的电流（$10^{-11}\sim10^{-12}$A），称为基流。当有样品通过喷嘴时，有机物分子因火焰激发引起反应，形成离子，电流急剧增大，可达 10^{-7}A，记录下来就是信号峰，形成离子数与单位时间内进入火焰的碳原子数成正比。

为了推动记录仪，在离子室中产生的信号必须经过放大。放大器分为两部分：前置放大（又称静电计级）、直流放大（微电流放大器）。氢火焰离子化检测器结构及检测电路如图 4-18 所示。

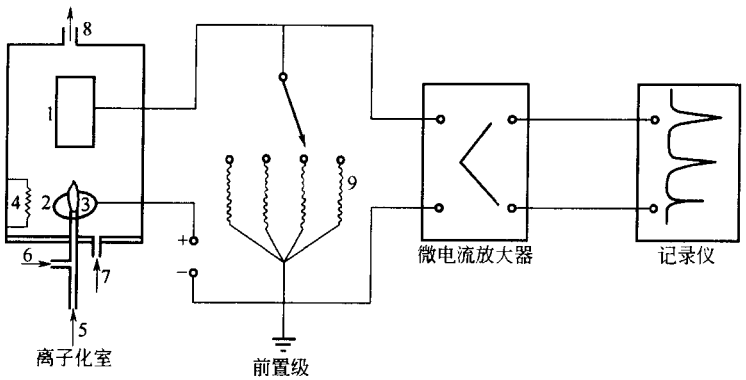


图 4-18　氢火焰离子化检测器结构及检测电路示意图

1—收集电极；2—极化电极；3—喷嘴；4—点火线圈；
5—载气入口；6—氢气入口；7—空气入口；
8—废气出口；9—高阻

三、试剂与仪器

1. 分析纯的苯。

2. 苯的二硫化碳溶液 [$w(C_6H_6)=0.05\%$]。

3. 102G 或其他型号的气相色谱仪（带氢火焰离子化检测器）。

四、操作条件

用 102G 型气相色谱仪进行实验，操作条件如下。

1. 色谱柱：内径 3mm、长 3m 的不锈钢柱，内装涂有邻苯二甲酸二壬酯的载体（载体为 102 型白色载体，固定液与载体的质量比为 15∶100），其颗粒大小为 60～80 目。

2. 色谱室温度：100℃。

3. 汽化室温度：150℃。

4. 载气：N_2，$F_0=20\sim30mL/min$。

5. 燃气：H_2，氢气钢瓶表压为 1.5×10^5Pa，$F_0=25\sim35mL/min$。

6. 助燃气：空气，空气钢瓶表压为 2×10^5Pa，$F_0=300\sim800$mL/min。

7. 灵敏度：1000。

8. 衰减：1/1。

9. 纸速：300mm/h。

五、操作步骤

用 102G 型气相色谱仪进行实验，采用以下的操作步骤。

1. 通载气。调节流速至 20～30mL/min。

2. 开启控温单元。通电升温至色谱室温度为 100℃，汽化室温度为 150℃。

3. 开放大器。待色谱室温度恒定一段时间后，将热导/氢焰转换开关置“氢焰”上，并打开电源开关。稍等片刻后，再打开记录仪电源开关。

4. 将氢焰灵敏度选择调节器置于“1000”上，衰减置于“1/1”上。

5. 走基线。把基始电流补偿调节器按逆时针方向旋到底。调节放大器零调调节旋钮使记录仪指针指示在 0mV 处。走基线。如基线呈一直线，说明放大器本身运行正常。

6. 点火。将空气钢瓶的表压调至 2×10^5Pa，调节空气针形阀使空气流速为 400mL/min。将氢气钢瓶的表压调至 1.5×10^5Pa，调节 H_2 稳压阀使 H_2 流速为 35mL/min。在空气和 H_2 流速稳定的情况下，可开始点火。将点火开关拨至“点火”处，约 10min 后就把开关扳下，这时若记录仪指针已不在原来位置，则说明氢火焰已点燃。

7. 调节基始电流补偿调节器粗调和细调旋钮，使记录仪指针回到 0mV 处。走基线。基线平直后即可进样。

8. 进样。用微量注射器吸取 0.5μL 苯的二硫化碳溶液注入进样口，等数分钟，记录仪上即可显示出其色谱图。连续三次，所得色谱峰要求重现。

9. 关机。先关 H_2、空气，再关各电器部件的电源，待色谱室

温度降至近室温时再关载气。

六、注意事项

1. 不点火时严禁通 H_2，通了 H_2 后要及时点火，并保证火焰是点着的。

2. 如为双柱气路色谱仪，只用单火焰操作时，两路都需通载气。

实验 4-3　乙醇中少量水分的测定（外标法）

一、目的要求

1. 巩固气相色谱法的理论知识。
2. 练习用外标法进行定量测定。
3. 练习微量注射器的进样方法。
4. 进一步熟悉气相色谱仪的使用方法。

二、测定原理

用气相色谱法测定乙醇中的少量水分，是用有机载体 402 为固定相，用热导池检测器以外标法进行定量测定。外标法在色谱分析中也叫工作曲线法，即用纯样品配制一个不同浓度的标准系列，在一定的操作条件下依次准确进样，以所得各峰的面积（或峰高）对浓度绘制工作曲线。测量样品时，在完全相同的条件下准确进样，根据峰面积（或峰高）值在工作曲线上查得其含量。在适当的条件下，所得水分的色谱峰较窄，如图4-19所示，可以采用各峰的峰高对浓度绘制工作曲线。

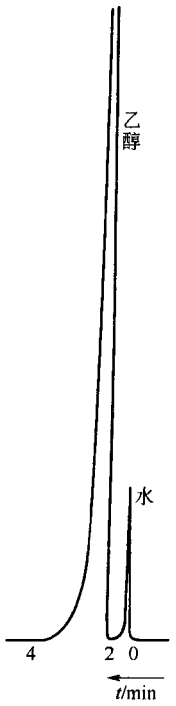


图 4-19　乙醇中少量水分的测定色谱图

三、试剂与仪器

1. 无水乙醇。
2. 纯水。
3. 60～80 目有机载体 402。

四、色谱柱的准备

取 60～80 目有机载体 402，过筛后装入 ϕ3mm×1m 的色谱柱[1]，于 150℃老化数小时。

五、操作条件

1. 检测器：热导池检测器，桥路电流为 140mA。

2. 载气：H_2，柱前压为 5.9×10^4Pa，$F_0=17$mL/min。

3. 柱温：90℃。

4. 汽化室温度：110℃。

5. 检测器温度：90℃。

6. 衰减：1/4。

7. 纸速：300mm/h。

六、测定步骤

1. 工作曲线的绘制。准确称取无水乙醇[2]五份，每份约 5g，于每份无水乙醇中分别加入纯水约 20mg、40mg、70mg、100mg、150mg，如此配得标准溶液五瓶，计算每瓶标准溶液中的含水量，以质量分数表示，并把结果填入下表。从每瓶标准溶液中吸取 5μL 注入色谱仪，在一定操作条件下测得各瓶标准溶液的色谱图。量取各色谱图中水峰的峰高，并把结果填入下表。

无水乙醇质量/g					
纯水质量/g					
含水量(质量分数)/%					
水峰的峰高					

以含水量（质量分数）为横坐标，相应的水峰的峰高为纵坐标作工作曲线。

2. 试样的分析和结果计算。吸取乙醇试样 5μL，于相同条件

---

[1] 有机载体静电吸引，装柱时可在柱口用棉花抹些丙酮来消除静电。

[2] 分析纯无水乙醇中常含有微量水分，可加入在 500℃加热处理过的 5A 分子筛并放置过夜，除去微量水分。

下进行分析，得色谱图，从色谱图上量得水峰峰高，然后从工作曲线上查得试样的含水量。

七、思考题

该实验在测定样品时，进样量不准确会不会影响测定结果的准确度？为什么？

实验 4-4　半水煤气的色谱分析（单点校正法）

一、目的要求

1. 巩固气相色谱法的理论知识。
2. 练习气体进样的操作方法。
3. 了解外标法的单点校正法的测定方法。
4. 学会合成氨半水煤气的色谱分析方法。
5. 进一步熟悉气相色谱仪的使用方法。

二、测定原理

半水煤气是合成氨的原料气，它的主要成分为 H_2、CO、CO_2、O_2、N_2、CH_4。在气相色谱分析法中，一般是使用分子筛分离。由于分子筛对 O_2、N_2、CH_4、CO 等气体的吸附力不同，按吸附力由小到大的顺序先后流出色谱柱，然后进入检测器，并在记录纸上绘出 O_2、N_2、CH_4、CO 等四个峰的色谱图，如图 4-20 所示。

分子筛对 CO_2 的吸附力很强，常温下 CO_2 在分子筛柱上不出峰，用一根色谱柱难以对半水煤气进行全分析。对于 CO_2 的色谱测定，是利用 GDX-104（高分子多孔微球）对 CO_2 有足够的吸附力，而对其他组分基本上没有吸附作用的特点进行的。当气体流经 GDX-104 色谱柱，进入检测器时，首先产生一个 O_2、N_2、CH_4、CO 混合气体的色谱图，此图无定量意义，然后，出现 CO_2 色谱图，如图 4-21 所示。

本实验以 H_2 作载气，利用双柱双气路的气相色谱仪，在一柱中装 GDX-104，另一柱中装 13X 分子筛，两次进样，用外标法测得

CO、CO_2、O_2、N_2、CH_4 的含量，H_2 的含量用减差法计算。本法对半水煤气中主要成分进行分析的特点是快速准确，操作简单，易于实现自动化，现已广泛应用于合成氨生产中间控制分析。

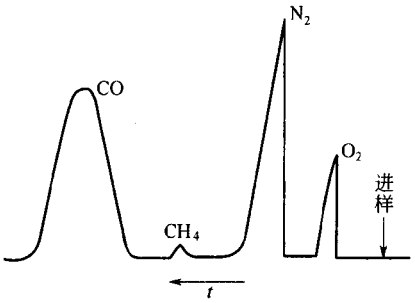


图 4-20　用 13X 分子筛柱分析半水煤气的气相色谱图

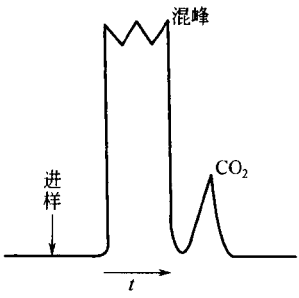


图 4-21　用 GDX-104 柱分析半水煤气的气相色谱图

三、试剂与仪器

1. 40～60 目 13X 分子筛

2. 60～80 目 GDX-104。

3. 双柱双气路的气相色谱仪。

四、色谱柱的制备

筛选 10g 左右 40～60 目 13X 分子筛，于 550～600℃高温炉中活化 2h。筛选 10g 左右 60～80 目 GDX-104，于 80℃ H_2 流中活化 2h（可直接装入柱中在恒温下活化），备用。

取 ϕ4mm×2m 不锈钢色谱柱管 2 根，用 w(NaOH)＝5%～10%的热 NaOH 溶液浸泡洗去油污，用清水洗净烘干。将处理好的固定相装入色谱柱中，一根色谱柱装 GDX-104，另一根色谱柱装 13X 分子筛。可用手工填充，也可借助于真空抽吸。要求填充均匀、紧密，不得留有死空间。

五、操作条件

1. 检测器：热导池检测器，桥路电流为 150mA。

2. 载气：H_2，F_0＝60mL/min。

3. 柱温：50℃。

4. 检测室温度：50℃。

5. 纸速：300mm/h。

六、测定步骤

1. 各组分的校正系数 k_i 的测定。用六通阀连接定量管进标准气❶ 1.00mL，在一定操作条件下获得一张色谱图；在相同操作条件下，向另一个进样口进标准气 1.00mL，获得另一张色谱图。测量各组分峰的峰面积，并将结果填入下表。

组　分	CO_2	O_2	N_2	CH_4	CO
体积分数					
衰减倍数					
峰面积/cm^2					
k_i					

由下式计算各对应组分的校正系数：

$$k_i = \frac{c_{is}}{R_{is} A_{is}}$$

式中　c_{is}——标准气样中 i 组分的百分含量；

R_{is}——标准气样中 i 组分的衰减倍数；

---

❶ 标准气的配制方法如下。

在上述工作条件下，空气中 O_2 的含量在仪器的线性范围内，所以一般直接用空气作为 O_2 的标准气。但是 Ar 和 O_2 的保留时间相同，出同一色谱峰，而且二者的校正系数也很相近。因此，实际上是 O_2 和 Ar 同时被测定。空气中 O_2 和 Ar 的含量一般以 21.88%计算，可以用色谱仪标定，求出校正系数。

N_2、CH_4、CO 和 CO_2 的标准气，通常可以用组成相近的合成氨生产气混合配制。一般是向钢瓶中充入“一段转化气”至 1.5×10^6Pa，再充入“氮氢压缩机七段出口净化气”至 4.9×10^6Pa。放置一周后，用色谱法测定 N_2、CH_4、CO、CO_2 的含量。

也可以用化学法制备纯净的 CO_2、CO，用天然气净化制备 CH_4，然后与空气混合制备标准气。

自行配制标准气的过程复杂而且一般不易准确，同时需要一定的设备。因此，为了方便可靠，最好是使用市售的标准气。

A_{is}——标准气样中 i 组分峰的峰面积，cm^2。

2. 试样的测定。用六通阀连接定量管进气样 1.00mL，在与上述测定校正系数相同的操作条件下获得一张色谱图；向另一个进样口进气样 1.00mL，获得另一张色谱图。测量各组分峰的峰面积，并将结果填入下表。

组　分	CO_2	O_2	N_2	CH_4	CO
衰减倍数					
峰面积/cm^2					

七、结果计算

各组分的体积分数可由下式计算：

$$\varphi_i = R_i k_i A_i$$

式中　φ_i——i 组分的体积分数；

R_i——测定 i 组分时的衰减倍数；

A_i——i 组分峰的峰面积，cm^2；

k_i——i 组分的校正系数。

H_2 的体积分数由减差法计算：

$$\varphi_{H_2} = 100\% - (\varphi_{O_2} + \varphi_{N_2} + \varphi_{CH_4} + \varphi_{CO} + \varphi_{CO_2})$$

八、思考题

如用单柱单气路色谱仪进行半水煤气的色谱分析，13X 分子筛柱与 GDX-104 柱应如何装到气路中？

实验 4-5　苯、甲苯、乙苯混合物的分析（归一化法）

一、目的要求

1. 巩固气相色谱法的理论知识。
2. 练习用归一化法定量测定混合物。
3. 练习微量注射器的进样方法。
4. 进一步熟悉气相色谱仪的使用方法。

二、测定原理

用气相色谱法进行苯、甲苯、乙苯混合物的分析，用邻苯二甲

酸二壬酯作固定液，用热导池检测器检测，在适当的条件下各组分可完全分离，所得苯、甲苯、乙苯的色谱峰形都是对称并且狭窄的，如图 4-22 所示。可以采用峰高的归一化法计算混合物中各组分的含量。

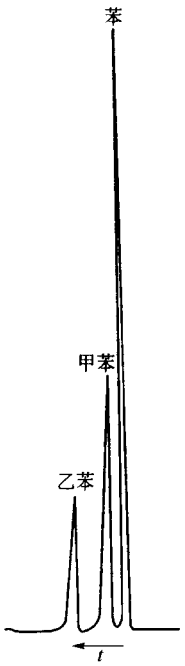


图 4-22　苯、甲苯、乙苯混合物的色谱图

三、试剂与仪器

1. 80～100 目的 6201 红色载体。
2. 邻苯二甲酸二壬酯。
3. 苯。
4. 甲苯。
5. 乙苯。
6. 102G 型或其他型号的气相色谱仪。

四、色谱柱的制备

按实验 4-1 色谱柱的制备操作方法进行。

五、操作条件

1. 检测器：热导池检测器，桥路电流为 190mA。
2. 载气：H_2，$F_0=25mL/min$。
3. 柱温：100℃。
4. 汽化室温度：150℃。
5. 检测器温度：100℃。
6. 衰减：1/2。
7. 纸速：300mm/h。

六、测定步骤

1. 峰高校正因子的测定。准确称取苯、甲苯、乙苯各约 1g、将苯、甲苯、乙苯混合成一标准溶液，取 1μL 标准溶液进行色谱分析。分别测出苯、甲苯、乙苯峰的峰高 $h'_{苯}$、$h'_{甲苯}$、$h'_{乙苯}$，以苯作标准，用以下公式计算苯、甲苯、乙苯峰的峰高校正因子 $f''_{苯}$、$f''_{甲苯}$、$f''_{乙苯}$，并将结果填入下表。

$$f''_{苯}=1.000$$

$$f''_{甲苯}=\frac{h'_{苯}w_{甲苯}p_{甲苯}}{h'_{甲苯}w_{苯}\ p_{苯}}$$

$$f''_{乙苯}=\frac{h'_{苯}w_{乙苯}p_{乙苯}}{h'_{乙苯}w_{苯}\ p_{苯}}$$

式中 $w_{苯}$、$w_{甲苯}$、$w_{乙苯}$——分别为称取苯、甲苯、乙苯的质量，g；

$p_{苯}$、$p_{甲苯}$、$p_{乙苯}$——分别为苯、甲苯、乙苯的纯度。

组　分	w_i/g	h'_i	p_i	f''_i	h_i
苯					
甲苯					
乙苯					

2. 样品的测定。取 1μL 试样，在与测定峰高校正因子相同的操作条件下进行色谱分析，分别测出各组分峰的峰高 h_i，并把结果填入上表。

七、结果计算

样品中苯、甲苯、乙苯的含量（%）可按下式计算：

$$w_i=\frac{h_i f''_i}{h_{苯}\ f''_{苯}+h_{甲苯}f''_{甲苯}+h_{乙苯}f''_{乙苯}}\times 100\%$$

式中 w_i——i 组分的质量分数；

h_i——i 组分的峰高；

f''_i——i 组分的峰高校正因子；

$h_{苯}$、$h_{甲苯}$、$h_{乙苯}$——分别为试样中苯、甲苯、乙苯峰的峰高；

$f''_{苯}$、$f''_{甲苯}$、$f''_{乙苯}$——分别为苯、甲苯、乙苯峰的峰高校正因子。

八、思考题

1. 该实验在测定峰高校正因子时，进样量不准确会不会影响测定结果的准确度？

2. 该实验在测定样品时，进样量不准确会不会影响测定结果的准确度？

实验 4-6　氯苯中杂质含量的测定（内标法）

一、目的要求

1. 练习用内标法进行定量测定。

2. 进一步熟悉气相色谱仪的操作方法。

二、测定原理

工业用氯苯中常含有少量的苯、对二氯苯和邻二氯苯等杂质，可用气相色谱法对它们进行测定。采用 6201 红色载体、邻苯二甲酸二壬酯和有机皂土-34 混合固定液，用氢火焰离子化检测器以内标法定量测定（用甲苯作内标），色谱图如图 4-23 所示。

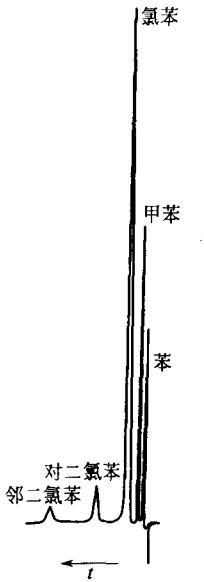


图 4-23 氯苯中杂质含量分析色谱图

三、试剂与仪器

1. 有机皂土-34。
2. 邻苯二甲酸二壬酯。
3. 苯。
4. 80～100 目的 6201 红色载体。
5. 甲苯。
6. 对二氯苯。
7. 邻二氯苯。
8. 氯苯。
9. 102G 型或其他型号气相色谱仪。

四、色谱柱的制备

称取有机皂土-34 和邻苯二甲酸二壬酯各 0.240g，加苯溶解，配成混合溶液。称取 80～100 目的 6201 红色载体 6g，倒入混合溶液中，使载体刚好浸没在液面下。在不时轻轻摇动或轻轻搅拌下，在通风橱中于室温下或稍加温热，使溶剂缓缓挥发逸去，直至干燥无苯气味为止，再次以 80～100 目筛子过筛。然后装柱老化（老化温度为 120℃）。

五、操作条件

1. 检测器：氢火焰离子化检测器。
2. 载气：H_2，$F_0=25mL/min$。
3. 燃气：H_2，$F_0=40mL/min$。
4. 助燃气：空气，$F_0=500mL/min$。

5. 色谱柱温：105℃。

6. 汽化室温度：150℃。

7. 灵敏度：100。

8. 衰减：1/8。

9. 纸速：300mm/h。

六、测定步骤

1. 标准曲线的绘制。以甲苯为内标，称取纯甲苯 5 份，每份约 40.0mg，分别置于五只小瓶中。准确称取纯对二氯苯五份，每份分别约 30mg、60mg、90mg、120mg、150mg，依次置于上述五只小瓶中。准确称取纯邻二氯苯五份，每份分别约 20mg、40mg、60mg、80mg、100mg，依次置于上述五只小瓶中。再准确称取纯苯五份，每份分别约 4mg、8mg、12mg、16mg、20mg，也依次置于前述五只小瓶中。由于纯苯沸点低，易挥发，称后要塞住瓶塞，以防苯逸去。最后再在上述每只小瓶中各加入 5g 纯氯苯。塞住瓶塞，摇和均匀，如此配得五瓶标准溶液。然后用微量注射器，从每瓶标准溶液中吸取 0.2μL，注入色谱仪进样口，重复进样 3 次，测得各瓶标准溶液的色谱图，量取各色谱图中苯、对二氯苯、邻二氯苯、内标甲苯峰的峰高。计算出各色谱图上苯、对二氯苯、邻二氯苯峰和内标甲苯峰的峰高比，计算各瓶标准溶液中苯、对二氯苯、邻二氯苯质量和内标甲苯质量的比值，即质量比，并把有关数字填入下表。

小瓶编号	1	2	3	4	5
纯甲苯质量 $m_{甲}$/mg					
纯对二氯苯质量 $m_{对}$/mg					
纯邻二氯苯质量 $m_{邻}$/mg					
纯苯质量 $m_{苯}$/mg					
苯的峰高 $h_{苯1}$					
苯的峰高 $h_{苯2}$					
苯的峰高 $h_{苯3}$					
$h_{苯}$ 的平均值 $\overline{h_{苯}}$					
对二氯苯的峰高 $h_{对1}$					
对二氯苯的峰高 $h_{对2}$					
对二氯苯的峰高 $h_{对3}$					
$h_{对}$ 的平均值 $\overline{h_{对}}$					

续表

小瓶编号	1	2	3	4	5
邻二氯苯的峰高 $h_{邻1}$ 邻二氯苯的峰高 $h_{邻2}$ 邻二氯苯的峰高 $h_{邻3}$ $h_{邻}$ 的平均值$\overline{h_{邻}}$					
甲苯的峰高 $h_{甲1}$ 甲苯的峰高 $h_{甲2}$ 甲苯的峰高 $h_{甲3}$ $h_{甲}$ 的平均值$\overline{h_{甲}}$					
$\overline{h_{苯}}/\overline{h_{甲}}$ $\overline{h_{对}}/\overline{h_{甲}}$ $\overline{h_{邻}}/\overline{h_{甲}}$					
$m_{苯}/m_{甲}$ $m_{对}/m_{甲}$ $m_{邻}/m_{甲}$					

分别以 $m_{苯}/m_{甲}$、$m_{对}/m_{甲}$、$m_{邻}/m_{甲}$ 为横坐标，相应的$\overline{h_{苯}}/\overline{h_{甲}}$、$\overline{h_{对}}/\overline{h_{甲}}$、$\overline{h_{邻}}/\overline{h_{甲}}$为纵坐标作标准曲线。

2. 试样分析。称取氯苯试样约5.0000g，内标甲苯约40.0mg，置于小瓶中，摇和均匀后，吸取0.2μL在相同条件下进行分析，待出峰完毕后，重复进样3次。从所得色谱图上量取苯、对二氯苯、邻二氯苯峰的峰高，再量取内标甲苯峰的峰高，计算出各被测组分峰与甲苯峰的峰高比，并把结果填入下表。

峰高 / 组分	h_{i1}	h_{i2}	h_{i3}	$\overline{h_i}$	$\overline{h_i}/\overline{h_{甲}}$
苯					
对二氯苯					
邻二氯苯					
甲苯					

根据各被测组分峰与甲苯的峰高比，从标准曲线上查得各组分质量与甲苯质量的比值。

七、结果计算

试样中各杂质的含量可按下式计算：

$$w_i = \frac{m_{甲}}{m \times 1000} \times \frac{m_i}{m_{甲}} \times 100\%$$

式中 $m_{甲}$——甲苯的质量，mg；

m——试样的质量，g；

$m_i/m_{甲}$——从标准曲线上查得的 i 组分质量与甲苯质量的比值；

w_i——i 组分的质量分数。

八、思考题

配制标准溶液时，为什么最后要在每只小瓶中各加入 5g 纯氯苯？

气相色谱分析法技能考核

1. 考核题目

苯、甲苯、乙苯混合物的分析（归一化法）。

2. 考核内容提要

（1）测定前的准备：标准样品准备、色谱柱的制备与安装。

（2）测定操作：开机、调试；进样操作；数据测量与记录。

（3）测定结束工作：关机；用具、废物、台面处理；报告填写；结果评价。

3. 技能考核评分表

见表 4-6。

表 4-6 苯、甲苯、乙苯混合物的气相色谱分析技能考核评分表

考核项目	考核内容	记录	配分	得分
测定前的准备（16 分）	标准样的制备		3 分	
	柱管的准备		2 分	
	固定液的涂渍		3 分	
	固定相的填充		3 分	
	色谱柱的老化		3 分	
	色谱柱的安装		2 分	

续表

考核项目	考核内容	记录	配分	得分
测定操作（34分）	开载气钢瓶总阀		1分	
	开减压阀		2分	
	开主机载气阀		1分	
	试漏		2分	
	载气流量调节		3分	
	开主机电源		1分	
	柱温调节		3分	
	汽化室温度调节		3分	
	开放大器电源		1分	
	选择热导池检测器		1分	
	热导池检测器桥电流的调节		2分	
	开记录仪		2分	
	用热导平衡、调零指针调零		2分	
	微量注射器用前处理		1分	
	吸样		2分	
	进样		3分	
	数据测定及记录		4分	
测定结束工作（50分）	关记录仪		1分	
	关热导池检测器		1分	
	关汽化室		1分	
	关色谱室		1分	
	关主机总电源		1分	
	关载气系统		2分	
	微量注射器用后处理		1分	
	废物的处理		1分	
	实验台的整理		1分	
	实验报告的填写		2分	
	分析结果精密度		18分	
	分析结果准确度		20分	

附　录

一、实验报告示例

一个实验报告大体包括下列内容：实验名称、实验日期、实验目的要求、简要原理、实验步骤的简要描述（可用箭头式表示）、测量所得数据、各种观察与注解、计算和分析结果、问题和讨论。

其中前五项的内容应在实验预习时写好，其他内容则应在实验进行过程中以及实验结束后填写。

这几项内容的取舍、繁简，应视各个实验的具体需要而定，只要能符合实验报告的要求，能简化的应当简化，需保留、要详尽的也必须详尽。实验报告示例如下（供参考）。

实验二十　锅炉给水中铁的测定（邻菲啰啉法）

实验日期_____

一、目的要求

二、测定原理

三、实验记录、分析结果与作出结论

分光光度计的型号_____比色皿厚_____

1. 吸收曲线的绘制

波长/nm	440	450	460	470	480	490	500	505	510	515
A										
波长/nm	520	530	540	550	560	570	580	590	600	
A										

绘制吸收曲线：

邻菲啰啉铁配合物在波长_____nm处吸光度最大，因此测定铁时宜选用的波长为_____nm。

2. 标准曲线的绘制与铁含量的测定

试　液	标　准　溶　液										水样
V/mL	0	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	25.00
c/(μg/mL)	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	
A											

绘制标准曲线：

由水样的吸光度查得相应的浓度 ρ_x = _____μg/mL。

四、结果计算

五、问题与讨论

讨论的内容可以是实验中发现的问题、情况纪要、经验教训、心得体会，也可以对教师或实验室提出意见和建议。总之，此栏的内容比较广泛，也比较灵活，有则写之，无则可免。

指导教师_____　　实验人_____

二、pH 测定用标准缓冲溶液

名　称	标准缓冲溶液的制备①	不同温度(℃)时各标准缓冲溶液的 pH								
		0	5	10	15	20	25	30	35	40
草酸盐标准缓冲溶液	$c[KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O]$为0.05mol/L。称取12.71g四草酸钾$[KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O]$溶于无二氧化碳的水中，稀释至1000mL	1.67	1.67	1.67	1.67	1.68	1.68	1.69	1.69	1.69
酒石酸盐标准缓冲溶液	在25℃时，用无二氧化碳的水溶解外消旋的酒石酸氢钾($KHC_4H_4O_6$)，并剧烈振摇至成饱和溶液	—	—	—	—	—	3.56	3.55	3.55	3.55
邻苯二甲酸盐标准缓冲溶液	$c(C_6H_4CO_2HCO_2K)$为0.05mol/L。称取10.21g于110℃干燥1h的邻苯二甲酸氢钾($C_8H_4CO_2HCO_2K$)，溶于无二氧化碳的水中，稀释至1000mL	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.01	4.01	4.02	4.04
磷酸盐标准缓冲溶液	称取3.40g磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和3.55g磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)，溶于无二氧化碳的水中，稀释至1000mL。磷酸二氢钾和磷酸氢二钠需预先在(120±10)℃干燥2h。此溶液的浓度：$c(KH_2PO_4)$为0.025mol/L，$c(Na_2HPO_4)$为0.025mol/L	6.98	6.95	6.92	6.90	6.88	6.86	6.85	6.84	6.84
硼酸盐标准缓冲溶液	$c(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$为0.01mol/L。称取3.81g四硼酸钠($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)，溶于无二氧化碳的水中，稀释至1000mL。存放时应防止空气中的二氧化碳进入	9.46	9.40	9.33	9.27	9.22	9.18	9.14	9.10	9.06

续表

名　称	标准缓冲溶液的制备①	不同温度(℃)时各标准缓冲溶液的 pH								
		0	5	10	15	20	25	30	35	40
氢氧化钙标准缓冲溶液	于25℃，用无二氧化碳的水制备氢氧化钙的饱和溶液。氢氧化钙溶液的浓度 $c\left[\frac{1}{2}Ca(OH)_2\right]$ 应为0.0400～0.0412mol/L。氢氧化钙溶液的浓度可以酚红为指示剂，用盐酸标准溶液[c(HCl)＝0.1mol/L]滴定测出。存放时应防止空气中的二氧化碳进入。一旦出现浑浊，应弃去重配	13.42	13.21	13.00	12.81	12.63	12.45	12.30	12.14	11.98

① 上述标准缓冲溶液必须用 pH 基准试剂配制，见中华人民共和国国家标准 GB 9724—88 化学试剂 pH 测定通则。

三、常用离子选择性电极、量程和常用标准物质

序号	离子名称	电极量程/(mol/L)	配参比电极	标准物质
1	铜(Cu^{2+})	10^{-1}～5×10^{-7}	(217)	$Cu(NO_3)_2$
2	银(Ag^+)	10^{-1}～10^{-7}	(217)	$AgNO_3$
3	镉(Cd^{2+})	10^{-2}～5×10^{-7}	(217)	$Cd(NO_3)_2$
4	铅(Pb^{2+})	10^{-1}～10^{-6}	(217)	$Pb(NO_3)_2$
5	硝酸盐(NO_3^-)	10^{-1}～10^{-6}	(217)	$NaNO_3$
6	氟化物(F^-)	10^{-1}～10^{-6}	(232)	NaF
7	氰化物(CN^-)	10^{-1}～10^{-5}	(217)	KCN
8	氯化物(Cl^-)	1～10^{-5}	(217)	NaCl
9	氨(NH_4^+)	10^{-1}～5×10^{-6}	(复合)	NH_4Cl
10	钠(Na^+)	1～10^{-6}	(6802)	NaCl
11	溴(Br^-)	10^{-1}～10^{-6}	(217)	NaBr
12	碘(I^-)	10^{-1}～10^{-6}	(217)	KI
13	氟硼酸(BF_4^-)	10^{-1}～10^{-6}	(217)	$NaBF_4$
14	钙(Ca^{2+})	10^{-1}～10^{-5}	(217)	$CaCl_2$
15	钾(K^+)	10^{-1}～10^{-5}	(217)	KCl
16	硫(S^{2-})	1×10^{-5}	(217)	Na_2S

四、常见化合物的摩尔质量

化合物	摩尔质量 M/(g/mol)	化合物	摩尔质量 M/(g/mol)
AgBr	187.77	$Ca_3(PO_4)_2$	310.18
AgCl	143.32	$CaSO_4$	136.14
AgCN	133.89	$CdCO_3$	172.42
AgSCN	165.95	$CdCl_2$	183.32
Ag_2CrO_4	331.73	CdS	144.47
AgI	234.77	$Ce(SO_4)_2$	332.24
$AgNO_3$	169.89	$CoCl_2$	129.84
$AlCl_3$	133.34	$Co(NO_3)_2$	182.94
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	241.43	CoS	90.99
$Al(NO_3)_3$	213.01	$CoSO_4$	154.99
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.13	$CO(NH_2)_2$	60.06
Al_2O_3	101.96	$CrCl_3$	158.36
$Al(OH)_3$	78.00	$Cr(NO_3)_2$	238.01
$Al_2(SO_4)_3$	342.14	Cr_2O_3	151.99
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666.46	CuCl	99.00
As_2O_3	197.84	$CuCl_2$	134.45
As_2O_5	229.84	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	170.48
As_2S_3	246.02	CuSCN	121.62
$BaCO_3$	197.34	CuI	190.45
$BaCl_2$	208.24	$Cu(NO_3)_2$	187.56
BaC_2O_4	225.32	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241.60
$BaCrO_4$	253.32	CuO	79.55
BaO	153.33	Cu_2O	143.09
$Ba(OH)_2$	171.34	CuS	95.61
$BaSO_4$	233.39	$CuSO_4$	159.60
$BiCl_3$	315.34	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249.68
BiOCl	260.43	$FeCl_2$	126.75
CO_2	44.01	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	198.81
CaO	56.08	$FeCl_3$	162.21
$CaCO_3$	100.09	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270.30
CaC_2O_4	128.10	$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	482.18
$CaCl_2$	110.99	$Fe(NO_3)_3$	241.86
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	236.15	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404.01
$Ca(OH)_2$	74.09	FeO	71.85

续表

化 合 物	摩尔质量 M/(g/mol)	化 合 物	摩尔质量 M/(g/mol)
Fe_2O_3	159.69	HgO	261.59
Fe_3O_4	231.54	HgS	232.65
$Fe(OH)_3$	106.87	$HgSO_4$	296.65
FeS	87.91	Hg_2SO_4	497.24
Fe_2S_3	207.87	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	474.41
$FeSO_4$	151.91	KBr	119.00
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278.03	$KBrO_3$	167.00
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	392.13	KCl	74.55
H_3AsO_3	125.94	$KClO_3$	122.55
H_3AsO_4	141.94	$KClO_4$	138.55
H_3BO_3	61.83	KCN	65.12
HBr	80.91	KSCN	97.18
HCN	27.03	K_2CO_3	138.21
HCOOH	46.03	K_2CrO_4	194.19
CH_3COOH	60.05	$K_2Cr_2O_7$	294.18
H_2CO_3	62.03	$K_3Fe(CN)_6$	329.25
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126.07	$K_4Fe(CN)_6$	368.35
HCl	36.46	$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	503.28
HF	20.01	$KHC_2O_4 \cdot H_2O$	146.15
HI	127.91	$KHSO_4$	136.18
HIO_3	175.91	$KHC_8H_4O_4$(KHP)	204.22
HNO_3	63.01	KI	166.00
HNO_2	47.01	KIO_3	214.00
H_2O	18.016	$KMnO_4$	158.03
H_2O_2	34.02	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	282.22
H_3PO_4	98.00	KNO_3	101.10
H_2S	34.08	KNO_2	85.10
H_2SO_3	82.07	K_2O	94.20
H_2SO_4	98.07	KOH	56.11
$Hg(CN)_2$	252.63	K_2SO_4	174.25
Hg_2Cl_2	472.09	LiBr	86.84
$HgCl_2$	271.50	LiI	133.85
HgI_2	454.40	$MgCO_3$	84.31
$Hg(NO_3)_2$	324.60	$MgCl_2$	95.21
$Hg_2(NO_3)_2$	525.19	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203.31
$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	561.22	MgC_2O_4	112.33

续表

化合物	摩尔质量 M/(g/mol)	化合物	摩尔质量 M/(g/mol)
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256.41	NaCl	58.44
$MgNH_4PO_4$	137.32	CH_3COONa	82.03
MgO	40.30	NaClO	74.44
$Mg(OH)_2$	58.32	$NaHCO_3$	84.01
$Mg_2P_2O_7$	222.55	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	358.14
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	246.49	$Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$	372.24
$MnCO_3$	114.95	$NaNO_2$	69.00
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	197.91	$NaNO_3$	85.00
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	287.04	Na_2O	61.98
MnO	70.94	Na_2O_2	77.98
MnO_2	86.94	NaOH	40.00
MnS	87.00	Na_3PO_4	163.94
$MnSO_4$	151.00	Na_2S	78.04
NH_3	17.03	Na_2SO_3	126.04
NO	30.01	Na_2SO_4	142.04
NO_2	46.01	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248.17
NH_4Cl	53.49	$NaHSO_4$	120.07
$(NH_4)_2CO_3$	96.09	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	237.69
CH_3COONH_4	77.08	NiO	74.69
$(NH_4)_2C_2O_4$	124.10	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.79
NH_4SCN	76.12	NiS	90.75
NH_4HCO_3	79.06	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	280.85
$(NH_4)_2MoO_4$	196.01	OH	17.01
NH_4NO_3	80.04	P_2O_5	141.95
$(NH_4)_2HPO_4$	132.06	$PbCO_3$	267.21
$(NH_4)_2S$	68.14	PbC_2O_4	295.22
$(NH_4)_2SO_4$	132.13	$PbCl_2$	278.11
NH_4VO_3	116.98	$PbCrO_4$	323.19
Na_3AsO_3	191.89	$Pb(CH_3COO)_2$	325.29
$Na_2B_4O_7$	201.22	PbI_2	461.01
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381.42	$Pb(NO_3)_2$	331.21
$NaBiO_3$	279.97	PbO	223.20
NaCN	49.01	PbO_2	239.20
NaSCN	81.07	Pb_3O_4	685.6
Na_2CO_3	105.99	$Pb_3(PO_4)_2$	811.54
$Na_2C_2O_4$	134.00	PbS	239.26

续表

化　合　物	摩尔质量 M/(g/mol)	化　合　物	摩尔质量 M/(g/mol)
$PbSO_4$	303.26	$SrSO_4$	183.68
$SbCl_3$	228.11	$ZnCO_3$	125.39
$SbCl_5$	299.02	ZnC_2O_4	153.40
Sb_2O_3	291.50	$ZnCl_2$	136.29
Sb_2S_3	339.68	$Zn(CH_3COO)_2$	183.47
SO_3	80.06	$Zn(NO_3)_2$	189.39
SO_2	64.06	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.51
SiF_4	104.08	ZnO	81.38
SiO_2	60.08	ZnS	97.44
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	225.63	$ZnSO_4$	161.44
$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	350.58	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287.57
SnO_2	150.7	$(C_9H_7N)_3H_3(PO_4 \cdot 12MoO_3)$	2212.74
SnS_2	150.75	(磷钼酸喹啉)	
$SrCO_3$	147.63	$NiC_8H_{14}O_4N_4$(丁二酮肟镍)	288.91
SrC_2O_4	175.64	TiO_2	79.90
$SrCrO_4$	203.61	V_2O_5	181.88
$Sr(NO_3)_2$	211.63	WO_3	231.85
$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	283.69		

五、相对原子质量

原子序数	元素名称	符号	相对原子质量	原子序数	元素名称	符号	相对原子质量
1	氢	H	1.00794	13	铝	Al	26.981539
2	氦	He	4.002602	14	硅	Si	28.0855
3	锂	Li	6.941	15	磷	P	30.973762
4	铍	Be	9.012182	16	硫	S	32.066
5	硼	B	10.811	17	氯	Cl	35.4527
6	碳	C	12.011	18	氩	Ar	39.948
7	氮	N	14.00674	19	钾	K	39.0983
8	氧	O	15.9994	20	钙	Ca	40.078
9	氟	F	18.9984032	21	钪	Sc	44.955910
10	氖	Ne	20.1797	22	钛	Ti	47.88
11	钠	Na	22.98977	23	钒	V	50.9415
12	镁	Mg	24.3050	24	铬	Cr	51.9961

续表

原子序数	元素名称	符号	相对原子质量	原子序数	元素名称	符号	相对原子质量
25	锰	Mn	54.93805	59	镨	Pr	140.90765
26	铁	Fe	55.847	60	钕	Nd	144.24
27	钴	Co	58.93320	61	钷	Pm	[145]
28	镍	Ni	58.6934	62	钐	Sm	150.36
29	铜	Cu	63.546	63	铕	Eu	151.965
30	锌	Zn	65.39	64	钆	Gd	157.25
31	镓	Ga	69.723	65	铽	Tb	158.92534
32	锗	Ge	72.61	66	镝	Dy	162.50
33	砷	As	74.92159	67	钬	Ho	164.93032
34	硒	Se	78.96	68	铒	Er	167.26
35	溴	Br	79.904	69	铥	Tm	168.9342
36	氪	Kr	83.80	70	镱	Yb	173.04
37	铷	Rb	85.4678	71	镥	Lu	174.967
38	锶	Sr	87.62	72	铪	Hf	178.49
39	钇	Y	88.9059	73	钽	Ta	180.9479
40	锆	Zr	91.224	74	钨	W	183.85
41	铌	Nb	92.90638	75	铼	Re	168.207
42	钼	Mo	95.94	76	锇	Os	190.2
43	锝	Tc	98.9062	77	铱	Ir	192.22
44	钌	Ru	101.07	78	铂	Pt	195.08
45	铑	Rh	102.90550	79	金	Au	196.96654
46	钯	Pd	106.42	80	汞	Hg	200.59
47	银	Ag	107.8682	81	铊	Tl	204.3833
48	镉	Cd	112.411	82	铅	Pb	207.2
49	铟	In	114.82	83	铋	Bi	208.98037
50	锡	Sn	118.710	84	钋	Po	[209]
51	锑	Sb	127.757	85	砹	At	[210]
52	碲	Te	127.60	86	氡	Rn	[222]
53	碘	I	126.90447	87	钫	Fr	[223]
54	氙	Xe	131.29	88	镭	Ra	226.0254
55	铯	Cs	132.90543	89	锕	Ac	227.0278
56	钡	Ba	137.327	90	钍	Th	232.0381
57	镧	La	138.9055	91	镤	Pa	231.03588
58	铈	Ce	140.115	92	铀	U	238.0289