

前 言

本书是编者在多年科研以及化学实验教学改革与实践的基础上,将科研中较为成熟的研究方法和结果进行适当改编而成,其主要内容如下。

(1) 综合化学用到的各种仪器的工作原理及使用方法介绍,包括紫外-可见分光光度计、红外吸收光谱仪、火焰原子吸收分光光度计、荧光分光光度计、气相色谱仪、气相色谱-质谱联用仪、离子色谱仪、同步热分析与质谱联用仪、比表面与孔径分析仪、X 射线衍射仪、冷场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、电化学工作站等。

(2) 本书编写的综合性实验,绝大部分为与学科前沿相关的内容。例如,金属有机骨架 ZIF-8 的制备及碘吸附性能测定,茶叶中茶多酚和营养元素的提取及其含量的测定,微通道连续流反应器合成 3-三氟甲基取代吡唑化合物及其表征,锌离子电池电极材料的合成、表征及其性能测定,锂离子电池电极材料的合成、表征及其性能测定, K_2NiF_4 型固体氧化物燃料电池阴极材料的合成与电化学性能表征,碳基单原子催化剂的制备、表征及其电催化还原 CO_2 性能测试,气相有机胺诱导制备钙钛矿薄膜及其光电动势的测定等。实验项目教学约 180 学时,可供不同教学学时的实验课进行选择,每个实验项目内容也可根据需要进行调整。

本书由邓远富担任主编,负责全书策划、编写、审定和统稿;魏小兰、刘建宇、薛健和张杰担任副主编;魏小兰负责全书审校。参与编写工作的有:邓远富(2.13 节,实验 13、实验 15),魏小兰(第 1 章,实验 3、实验 5),刘建宇(2.7 节,实验 8),薛健(2.1 节、2.2 节、2.5 节、2.8 节,实验 19),张杰(2.3 节、2.4 节、2.6 节、2.10 节,实验 20),刘利娜(2.11 节、2.12 节,实验 1、实验 11),李白滔(2.9 节,实验 18),宋慧宇(实验 6、实验 7、实验 9),王湘利(实验 2),任颜卫(实验 4),王敏(实验 10),竺传乐(实验 12),张磊(实验 14),展树中(实验 16),陈立宇(实验 17),杨思雨(实验 21),黄沁彤(参考文献和附录整理)。华南理工大学化学与化工学院多位本科生和研究生协助进行了教学可实施性验证。学院其他同仁为本书编写提供了大量的帮助,在此谨向他们致以诚挚的谢意。

编写本书时也参考了兄弟院校的教材及互联网上的相关内容,在此对相关作者和出版社表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免有不妥之处,敬请同行和读者批评指正。

编 者

2025 年 7 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 综合化学实验的目的	1
1.2 综合化学实验的学习方法	1
1.3 化学实验室规则	2
1.4 气体钢瓶的安全使用	2
1.4.1 气体钢瓶的标识	2
1.4.2 气体钢瓶的使用	3
第 2 章 综合化学实验的常用仪器	5
2.1 紫外-可见分光光度计	5
2.1.1 仪器的基本结构	5
2.1.2 紫外-可见分光光度计的分类	6
2.1.3 分光光度法定量分析原理	7
2.1.4 紫外-可见分光光度计的操作方法	8
2.2 红外吸收光谱仪	10
2.2.1 原理	10
2.2.2 红外光谱分析的操作方法	11
2.2.3 注意事项	12
2.3 火焰原子吸收分光光度计	13
2.3.1 仪器的基本结构	13
2.3.2 定量分析原理	14
2.3.3 操作方法与流程	14
2.4 荧光分光光度计	16
2.4.1 原理	16
2.4.2 荧光分光光度计的组成	17
2.4.3 仪器基本操作	18
2.5 气相色谱仪	19
2.5.1 原理	19
2.5.2 仪器组成	22
2.5.3 气相色谱仪的操作	24
2.6 气相色谱-质谱联用仪	25

2.6.1	原理	26
2.6.2	气质联用仪的组成	26
2.6.3	气质联用仪的操作	27
2.7	离子色谱仪	28
2.7.1	仪器的基本结构	28
2.7.2	离子色谱仪的工作原理	29
2.7.3	离子色谱仪的操作	30
2.8	同步热分析与质谱联用仪	32
2.8.1	原理	32
2.8.2	操作步骤	33
2.8.3	注意事项	34
2.9	比表面与孔径分析仪	34
2.9.1	比表面与孔径分析的工作原理	34
2.9.2	仪器的基本结构	35
2.9.3	比表面与孔径分析仪的操作	37
2.10	X 射线衍射仪	38
2.10.1	原理	38
2.10.2	仪器组成	39
2.10.3	X 射线粉末衍射仪的操作	40
2.11	冷场发射扫描电子显微镜	41
2.11.1	原理	42
2.11.2	冷场发射扫描电子显微镜的操作方法	43
2.12	透射电子显微镜	46
2.12.1	透射电子显微镜的结构和原理	47
2.12.2	透射电子显微镜的基本操作步骤	49
2.12.3	注意事项	51
2.13	电化学工作站	51
2.13.1	线性扫描伏安法	52
2.13.2	循环伏安法	53
2.13.3	电化学阻抗谱	54
第 3 章	综合性实验	56
实验 1	溶剂萃取法处理工业级氯化镧料液	56
实验 2	晶体场理论和光谱化学序列的测定研究	60
实验 3	偏钒酸铵的制备及其产品质量分析	67
实验 4	金属有机骨架 ZIF-8 的制备及碘吸附性能测定	76
实验 5	硝酸熔盐储热过程 NO_x 排放的监测	84
实验 6	茶叶中茶多酚和营养元素的提取及其含量的测定	90

实验 7 果蔬中维生素 C 的提取及含量测定	96
实验 8 不同亚硝酸盐含量测定方法的比较及其在肉制品检测中的应用	100
实验 9 食品中蛋白质含量的测定	104
实验 10 荧光碳量子点的制备及其分析应用	108
实验 11 纳米金的制备、表征及其与牛血清白蛋白的荧光猝灭作用	113
实验 12 微通道连续流反应器合成 3-三氟甲基取代吡唑化合物及其表征	116
实验 13 锌离子电池电极材料的合成、表征及其性能测定	121
实验 14 锂离子电池电极材料的合成、表征及其性能测定	130
实验 15 超级电容器电极材料的合成、表征及其性能测定	137
实验 16 不同形貌 CdS 的制备与性质	145
实验 17 碳基单原子催化剂的制备、表征及其电催化还原 CO ₂ 性能测试	148
实验 18 CuO/介孔 SiO ₂ 催化剂的制备及其催化苯乙烯环氧化性能的研究	154
实验 19 K ₂ NiF ₄ 型固体氧化物燃料电池阴极材料的合成与电化学性能表征	161
实验 20 气相有机胺诱导制备钙钛矿薄膜及其电动势的测定	166
实验 21 光伏电解制氢系统模拟仿真实验	173
参考文献	189
附录	191
化学实验室常见安全禁止标志和警告标志	191

第1章 绪 论

1.1 综合化学实验的目的

综合化学实验课程的主旨是培养学生在学习无机化学、有机化学、分析化学、仪器分析化学、物理化学理论知识的基础上,应用无机化学实验和有机化学实验中掌握的(水热、催化、配位、高温煅烧、蒸馏、萃取等)制备技术,化学分析实验和仪器分析实验中掌握的分析技术,物理化学实验中掌握的现代物理表征技术手段,以专题实验为载体,进行综合应用实验。本书的编写贴近学科发展前沿,将华南理工大学化学与化工学院教师科学研究的成熟内容编写为学生实验项目,以这些项目为载体,对学生进行综合实验能力的培养。

1.2 综合化学实验的学习方法

要顺利完成每个综合化学实验项目规定的实验任务,需做好以下几个方面。

首先是预习。实验前应认真阅读实验教材和参考资料中有关内容,并利用网络以及学校图书馆的电子资源,获取与实验相关的拓展信息。明确实验目的及实验原理,了解实验内容、操作要点和注意事项,与合作同学认真讨论实验分工,明确自己的任务,合理安排实验时间,使实验过程有条不紊。简明扼要地撰写预习报告,预测实验现象,制作实验数据记录的表格。

其次,在实验过程中,要认真正确地进行操作,多动手、勤动脑,细心观察实验现象,用已学过的知识判断、理解、分析和解决实验中所观察到的现象和遇到的问题,与合作同学协调讨论实验数据的合理性,确认个人负责部分实验结果的正确性,培养分析、解决问题和团队合作能力。应及时、如实且有条理地记录实验现象及数据。遇到实验结果与预测现象不符等“反常”现象时,应积极思考、查找原因,与合作同学讨论解决,在难以解决的情况下,请教指导教师。若实验失败,应找出原因,经指导教师同意,可重做。在实验过程中,应保持肃静,严格遵守实验课的纪律。严格遵守实验室的各项规章制度,确保安全第一,注意节约水电、药品,爱护仪器和实验室各项设备。

最后,在实验结束后,应及时处理数据,对综合实验各部分结果以及合作同学取得的实验数据进行整理、讨论并综合分析处理,对于不合理的数据,应认真分析,查找原因,用简洁专业的表述完成实验报告。

1.3 化学实验室规则

(1) 实验前认真预习,明确实验目的,熟悉实验内容,了解仪器测量原理、操作方法与注意事项,实验中的安全注意事项,撰写预习报告。

(2) 做好实验前的准备工作,清点个人仪器,如发现缺损,应报告指导教师,按规定流程向实验准备室补领,未经教师同意,不得随意动用其他位置上的仪器。实验前,若发现所用大型公共仪器出现故障,应及时向教师报告,由主管该仪器的教师处理。不得随意触动当次实验用不到的同室内放置的其他大型仪器。

(3) 实验过程中保持肃静,集中精神,认真操作,仔细观察现象,如实记录,积极思考问题。同时,注意保持实验室和台面清洁整齐,实验固体废物和废液应倒在指定的回收容器中,不可随手乱扔,更不能倒在水槽中,以免水槽或下水道堵塞、腐蚀或发生意外。

(4) 实验过程中使用精密仪器时,必须严格按照操作规程进行,如遇故障,应立即停止使用,并及时报告指导教师。

(5) 实验完毕,按操作流程关闭大型精密仪器,同时关闭气瓶等附属设施,做好大型仪器使用登记。清洁所有玻璃仪器并放回原处,整理实验台面,请主管大型仪器的教师检查设备,经指导教师批准后方可离开。

(6) 与基础实验课一样,每次实验后由学生轮流值日,负责整理公用试剂、仪器,打扫实验室卫生,清理实验后的废弃物;检查水、电、燃气开关是否已关闭,关好门窗。

(7) 实验室内的一切物品(包括仪器、药品、产物等)不得带离实验室。

1.4 气体钢瓶的安全使用

综合化学实验常用到各种气体,了解气体钢瓶的标识和气体钢瓶的安全使用至关重要。

1.4.1 气体钢瓶的标识

实验室常用的气体可由气体钢瓶获得。钢瓶中的气体一般由气体厂生产,经高压压缩后储存在气体钢瓶中。根据储存气体的性质,钢瓶内所装气体可分为压缩气体、液化气体和溶解气体三类。压缩气体是指临界温度低于 -50°C ,经高压压缩后仍处于气态的气体,如 O_2 、 H_2 、 N_2 、空气等。液化气体是指临界温度高于 -50°C ,经高压压缩转为液态与其蒸气处于平衡状态的气体,如 CO_2 、 NH_3 、 Cl_2 、 H_2S 等。溶解气体是指单纯加高压压缩可能产生分解、爆炸等危险的气体,这类气体必须在加高压的同时将其溶解在适当的溶剂中,并由多孔性固体填充物吸收。例如,乙炔钢瓶是将颗粒活

性炭、木炭、石棉或硅藻土等多孔性物质填充在钢瓶内，再掺入丙酮，通入乙炔气使其溶解在丙酮中。表 1.1 列出了部分高压气体钢瓶的颜色和标识。

表 1.1 部分高压气体钢瓶的颜色和标识

气瓶名称	瓶身颜色	字样	字样颜色	横条颜色	瓶内气体状态
氧气瓶	天蓝	氧	黑	—	压缩气体
氢气瓶	深绿	氢	红	红	压缩气体
氮气瓶	黑	氮	黄	棕	压缩气体
氩气瓶	灰	氩	绿	—	压缩气体
氦气瓶	棕	氦	白	—	压缩气体
压缩空气瓶	黑	压缩空气	白	—	压缩气体
二氧化碳气瓶	黑	二氧化碳	黄	—	液化气体
氨气瓶	黄	氨	黑	—	液化气体
氯气瓶	草绿(保护色)	氯	白	白	液化气体
硫化氢气瓶	白	硫化氢	红	红	液化气体
乙炔气瓶	白	乙炔	红	—	溶解气体
其他可燃气体	红	气体名称	白	—	
其他不可燃气体	黑	气体名称	黄	—	

1.4.2 气体钢瓶的使用

气体钢瓶是用无缝合金或锰钢钢管制成的圆柱形高压容器，其底部呈半球形，为便于竖放，通常还配有钢制底座。气瓶的顶部有总压阀(开关阀)，其侧面接头(支管)有与减压器相连的连接螺纹。为避免把可燃气体压缩到空气或氧气钢瓶中，或者把可燃气体连接到有爆炸危险的装置上，用于可燃气体的为左旋螺纹，非可燃气体的为右旋螺纹。使用钢瓶中气体时，还应安装配套的减压器，以使瓶内高压气体的压力降到实验所需压力。不同气体有不同的减压器。不同减压器的外表涂以不同的颜色加以标识，且与各种气体的气瓶颜色标识一致。但应注意的是，用于氧气的减压器可以安装在氮气或空气的钢瓶上，而用于氮气的减压器只有在充分清除了油脂后才可用于氧气瓶上。以氧气减压器为例的钢瓶气压表示意图如图 1.1 所示。

安装减压器时，应先将钢瓶侧面支管的灰尘、脏物等清理干净，并检查支管接头上的丝扣是否有滑牙，然后将减压器与钢瓶侧面的支管连接、拧紧，确保安装牢固后，才能打开钢瓶的总压阀。

安装好减压器后，先开钢瓶总压阀，并注意高压压力计的指示压力。然后慢慢旋紧减压器的调压螺杆，此时减压阀开启，气体由此经过低压室通向出口，从低压压力计

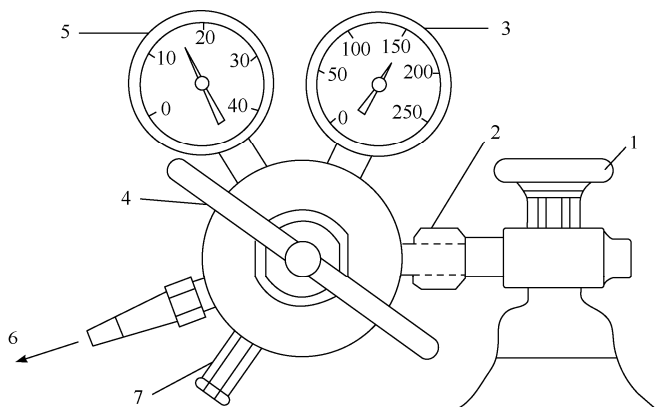


图 1.1 以氧气减压器为例的钢瓶气压表示意图

1. 总压阀；2. 气表和钢瓶连接螺丝；3. 总压表；4. 调压螺杆与减压阀门；5. 分压表；6. 供气阀门；7. 安全阀

上可读取出口气体的压力，转动调压螺杆至所需的压力为止。当气体流入低压室时要注意有无漏气现象。实验完毕，应先关闭钢瓶的总压阀，放尽减压器内的气体，然后旋松调压螺杆。安全使用气体钢瓶还应注意以下事项。

(1) 钢瓶应安置在阴凉、通风、远离热源及避免强烈振动和暴晒的地方，将其直立并用铁链固定放置。易燃、腐蚀等气体钢瓶应安置在具有报警装置的专用气柜中且用铁链固定。气体管路必须是专用不锈钢管线，严禁使用塑胶管路。可燃气体管路末端所连使用设备的上方也必须安装报警装置。

(2) 室内存放的钢瓶尽可能少。钢瓶和气柜应安放在远离烟火、电加热设备、室内电源总闸以及阳光直射的地方。应经常检查钢瓶是否漏气(用肥皂水检查法)。氧气瓶不可与易燃性气体钢瓶同放一室，更不能安放在同一气柜中；氧气瓶严禁与油类接触，操作人员不能穿戴沾有油污的衣物和手套，以免引起燃烧。使用氢气钢瓶应避免氢气与其他气体混合发生爆炸。乙炔瓶应放在通风、温度低于 35°C 的地方，充灌后的乙炔钢瓶需静置 24 h 后才能使用；使用时车速不可太快，以防带出丙酮；如发现瓶身发热，应立即停止使用，并用水冷却。

(3) 开启钢瓶时，人应站在出气口的侧面，动作要慢，避免被气流射伤。

(4) 钢瓶内的气体不可完全用尽，其余压一般不应低于 $9.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，以防空气倒灌，再次充气时发生危险。

(5) 搬运钢瓶须专用气瓶车，轻拿轻放，防止剧烈振动、撞击。乙炔钢瓶严禁横卧滚动。

(6) 钢瓶应定期进行安全检查，如耐压试验、气密性检查和壁厚测定等。

第2章 综合化学实验的常用仪器

2.1 紫外-可见分光光度计

紫外-可见分光光度计是通过测量样品对紫外-可见光的吸收进行样品成分和浓度分析的仪器，广泛用于化学、生物、医药等领域。

2.1.1 仪器的基本结构

在紫外-可见分光光度计中，光源发射出连续辐射，通过分光器色散成某波长的单色光，经过样品池，其中一部分被待测样品的液体吸收，余下未经吸收的辐射传输至检测设备，把光信号转变为电信号并放大，然后以数据方式显示或保存。紫外-可见分光光度计由以下部分组成。

(1) 发射光源。光源可以产生连续且强度极高的辐射，常见的光源有钨灯和氘灯，具有良好的稳定性，且发出的辐射能量在不同波长处的变化不大。

钨灯能产生 320~2500 nm 连续可见的光。而在紫外波段最常用的光源是氘灯，它可以产生 165~375 nm 的连续辐射。

(2) 分光器。分光器是分光光度计的核心部件，其作用是将光源的连续辐射光进行色散，得到不同波长的单色光。分光器的性能直接影响光谱带宽，并间接地影响其测量的灵敏度、可选性以及线性范围的工作曲线。

分光器由色散元件、入射狭缝、反射镜及出射狭缝等组成。其中，色散元件在分光光度计中起关键作用，常用的色散元件主要有两种：棱镜和光栅。当前大多数分光光度计选择光栅作为色散元件。

(3) 比色皿。比色皿是用于盛放标准溶液和待测溶液的透明容器。根据制作的材质，比色皿分为普通光学玻璃和石英玻璃两类。由于普通光学玻璃易吸收紫外光，因此在紫外区使用石英玻璃比色皿。可见光区既可用普通光学玻璃又可用石英玻璃比色皿，常用的是普通光学玻璃比色皿。比色皿根据透过光光程的不同，分为 0.5 cm、1.0 cm、3.0 cm 和 5.0 cm 不同厚度。其中，1.0 cm 厚度的比色皿最常用。仪器出厂通常配有 1.0 cm 厚度的普通光学玻璃(4 只)和石英玻璃(2 只)比色皿各一套。

(4) 检测器。检测器是将光信号转变成电信号，并进行放大处理和信号输出的部件。光电倍增管、硒光电池与光电管等都是常用的检测器。在紫外-可见分光光度计中，使用最多的是光电倍增管。它适用于 160~700 nm 波长，比一般光电管的灵敏度高两个数量级。多通道分光光度计使用的是光电二极管阵列检测器，该检测器优于传统光谱检测器，可以同时检测所有波长的紫外光，具有色谱图任意波长获取、光谱图

任意时间采集、色谱峰纯度鉴定等功能，为组分分析提供丰富的定性信息。

(5) 显示或记录装置。检测器处理光信号并将其转换为电信号后，这些电信号被转换器模拟并传输到仪器自带屏幕显示和打印端口，或传输到安装有该仪器控制软件的计算机中，利用软件进行分析处理并导出数据。

2.1.2 紫外-可见分光光度计的分类

紫外-可见分光光度计主要分为三种：单波长分光光度计、双波长分光光度计和多通道分光光度计。

1. 单波长分光光度计

单波长分光光度计又分为单光束分光光度计和双光束分光光度计。

(1) 单光束分光光度计。单光束分光光度计的构造不复杂，光源发射的光经分光器、样品及检测器等一系列光路过程。在测量过程中，光通过分光器分光，先透过参比溶液池调节工作零点，然后换待测样品池，测量待测样品溶液的透过光强度或吸光度。然而，单光束分光光度计的缺陷在于测量结果受电源波动影响较大，它主要适合用固定波长的光进行吸光度随待测物含量变化的定量分析。

(2) 双光束分光光度计。光源发射的光经过分光器处理，继而通过反射镜被拆分成两束强度相等的光，分别透过参比溶液池和待测样品池。这个过程有效地降低了单光束分光光度计对光源强度波动的敏感性。在波长扫描的过程中，吸收光谱可以持续地绘制出来。

2. 双波长分光光度计

将光源发射的光分为两部分，分别透过两个分光器获得两种不同波长的单色光，同时投射在同一样品溶液上。通过轮流照射的方式，测量出的信号就是两种波长的单色光在各自波长处吸光度的差别。若两种波长在 $1\sim 2\text{ nm}$ 的间隔同时扫描，测量出的信号就可以视为一阶导数光谱。双波长分光光度法的优点在于，无需空白溶液作为参比，能够剔除空白溶液产生的误差，也能减少光源电压变动所导致的误差，灵敏度很高。

3. 多通道分光光度计

多通道分光光度计装配了光电二极管阵列检测器(PDA)。其工作步骤如下：将光源发射的光聚集在样品池，透过样品池的光送至光栅进行色散分光，分光后的光照射在PDA上。PDA带有一个由1024个光电二极管形成的线性阵列，能在 $190\sim 1100\text{ nm}$ 同时捕获吸收光谱，每纳米分辨率为1单位。带有PDA分光光度计的特点是测量简便快速，适合研究有光谱变化的化学反应过程。一些液相色谱仪和毛细管电泳仪等也常用PDA作为检测器。

2.1.3 分光光度法定量分析原理

当紫外光或可见光照射到样品时,样品中的分子或离子会吸收特征光谱光子的能量使其电子从基态跃迁到高能激发态,形成激发态分子或离子。不同的分子或离子,其基态和激发态的能级差不同,同一分子或离子对不同波长光谱的吸收程度也不同。因此,对某样品进行定量分析前,需先用不同波长的光对样品溶液进行连续吸光度-波长扫描,绘制连续的吸光度-波长曲线,获得吸光度谱带或吸收峰,确定待测物质的最大吸收波长(记为 $\lambda_{\max}$)。根据 $\lambda_{\max}$ 可以定性判断样品的化学成分;当最大吸收波长处的强度较大时,该 $\lambda_{\max}$ 的光可作为入射光进行定量分析。例如,在水溶液中 NO_2^- 和 NO_3^- 的吸光度-波长曲线(图 2.1)上, NO_2^- 和 NO_3^- 的 $\lambda_{\max}$ 分别是 354 nm 和 302 nm,以这两个 $\lambda_{\max}$ 的光为入射光,可对毫克量级的两种离子进行定量分析。

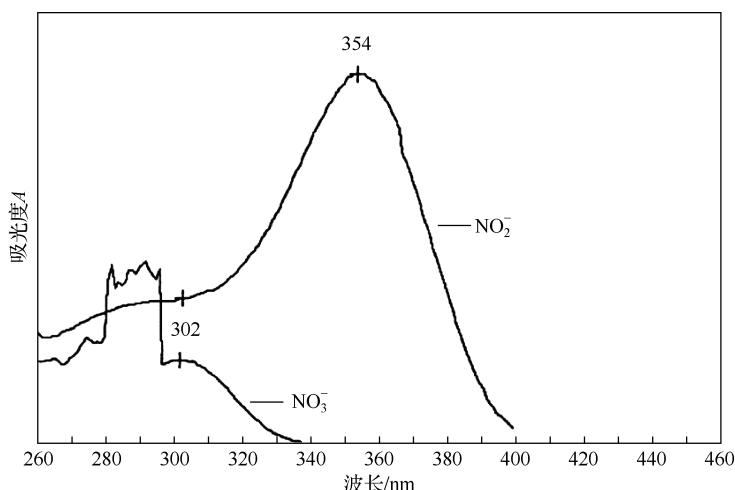


图 2.1 NO_2^- 和 NO_3^- 水溶液的吸光度-波长曲线

吸收强度较大的 $\lambda_{\max}$ 的光可用于定量分析的原因是: ①同一物质的 $\lambda_{\max}$ 固定不变; ②样品在 $\lambda_{\max}$ 处的吸光度随物质浓度不同而变化的灵敏度最高。其他波长的吸光度也随浓度变化而改变,但灵敏度低。另外,当杂质在 $\lambda_{\max}$ 处也有吸收造成干扰时,可选择其他吸收强度较大波长的光作为入射光。

对待测样品进行定量分析的原理是朗伯-比尔定律:在一定浓度范围内,待测样品溶液对入射光的吸光度与溶液中溶质的浓度成正比。当一束波长一定的单色光通过透明溶液时,溶液对光的吸收程度与溶液中待测物质的浓度(c)和液层厚度(L)的乘积成正比。

$$A = \epsilon c L \quad (2.1)$$

式中, A 为吸光度; ϵ 为比例常数,称为吸光系数。当液层厚度 L 一定时,吸光系数 ϵ 越大,吸光度 A 随待测物质的浓度 c 的变化越显著,灵敏度越高; ϵ 与入射光的波长和溶液性质、温度等有关。

需要指出的是,朗伯-比尔定律适用于待测物质浓度小于 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀溶液。若浓度过大,将发生偏离朗伯-比尔定律的现象,即 A 与 c 呈非线性关系,这时需要将待测物质浓度调整到测量范围。另外,溶液中其他配位、电离、缔合和酸碱反应等化学因素,以及仪器因素也会导致偏离朗伯-比尔定律的现象,这些一般可在显色和仪器测量时进行调节。朗伯-比尔定律不仅适用于紫外-可见分光光度法,也适用于原子吸收分光光度法等,只是光源和待测液层厚度控制以及待测物质状态不同:①可见光波长范围,钨灯光源测量溶液中有色物质含量;②紫外光波长范围,氘灯光源测量对某特定波长紫外光有强吸收的物质含量,如 354 nm 处有吸收的 NO_2^- ;③原子吸收分光光度法,以待测金属灯为光源测量金属离子含量(见 2.3 节)。

当将溶液浓度和仪器调节到符合朗伯-比尔定律的状况且入射光的波长、强度和液层厚度一定时(令 $B = \varepsilon L$),溶液的吸光度就只与溶液中待测物质浓度成正比。

$$A = Bc \quad (2.2)$$

吸光度测定时 ε 可用空白溶液作为参比并调节仪器确定,液层厚度 L 可用一定厚度的比色皿控制,此时 A - c 呈线性关系。测定系列标准溶液的 A - c 曲线,再测待测样品溶液的 A ,在 A - c 曲线上查得待测样品的 c ,即可完成定量分析。

紫外分光光度分析主要侧重于吸光度-波长扫描测量,用于获取特征吸收光谱信息,以便分析分子或离子的电子跃迁特征,进而判断样品的化学成分。用于紫外分光光度分析的样品可以是透明液体,也可以是非透明固体粉末。液体样品只需换用石英比色皿进行实验,主要测量入射光的透过率和换算后的吸光度。固体粉末样品需专用的样品舱和支架进行测量,主要测量入射光的漫反射率和换算后的吸光度。

2.1.4 紫外-可见分光光度计的操作方法

1. 样品的制备

一般来说,紫外-可见分光光度计测量的是溶液的紫外-可见吸收光谱。对于大多数固态样品,通常先将其转化为溶液再进行测量;对于不能转化为溶液的样品,则进行粉末漫反射测量。分光光度法对溶液的要求是:良好的溶解能力、挥发性小、毒性低等。选择溶剂时,首先要考虑它在紫外或可见光区的吸收对测定结果可能产生的影响;其次,溶剂极性的变化可能对紫外谱带的位置(可能出现的红移或蓝移)、谱带强度,以及谱带细节结构的变化或消失造成影响。

2. 测定条件的选择

(1) 波长的选择。通常选择最大吸收波长 λ_{max} 作为定量分析波长,以确保测定结果的高灵敏度和准确性,从而获得较好的测量精度。

(2) 狭缝宽度的选择。考虑最小化干扰的原则,通常采用最小的狭缝宽度进行定性分析。而在定量分析过程中,如果狭缝过窄,可能会导致入射光的强度过低,从而使信噪比下降,这时有必要适当拓宽狭缝。

(3) 吸光度范围。当吸光度范围为 $0.2 \sim 0.7$ 时,测量的精确性较高。因此,应调整溶液浓度,使吸光度大小控制在此范围内。常见的做法是:①在浓度较高的情况下,减少取样量或稀释样品,在浓度较低的情况下,增加取样量或提取富集待测物;②如果待测溶液已经显色,可以通过调整比色皿厚度来调整吸光度;③选择合适的参比溶液。

(4) 有色化合物的形成。在实际的检测过程中,如果样品中待检测物质在可见光波长范围内没有显示吸收,可使用一种试剂使其显色,这种试剂又称为显色剂。显色剂是通过与待测物质发生反应,产生有色物质或生成含有色彩基团而显色。使用的显色剂需要具有良好的选择性、高感知度,并且所产生的有色物质成分一致、化学性质稳定等。常用显色剂多为含有生色团的有机化合物。

(5) 参比溶液的选择。工作零点的设定通常通过使用参比溶液来完成。在测量过程中,一定波长的入射光照射并透过参比溶液,将透过光强度设定为零点。也就是说,调整仪器使透光率 T 达到 100% ,吸光度 A 达到 0 ,然后进行待测溶液的测量。

选择适当的参比溶液,可以消除某些干扰因素。参比溶液选择的原理是,使所测 A 值能真正反映待测样品的浓度。参比溶液选择的具体方法有:①若待测试液、显色剂、掩蔽剂和控制 pH 的缓冲液等实验条件试剂均为无色透明溶液,则选择蒸馏水作为参比溶液,若在选定的紫外区最大吸收波长处无吸收,则选择溶剂为参比溶液;②若显色剂和条件试剂均为无色透明溶液,而待测试液中其他离子带有颜色,则使用待测试液(没有混入显色剂和条件试剂)作为参比溶液,从而排除共存离子颜色带来的影响。

另外,为了获得精确的测量结果,也需要对比色皿的厚度和透光率,以及仪器设备的波长、读数的刻度等进行校正。

(6) 分光光度法定量分析。先配制已知浓度 $c_i(i=1、2、3、\cdots)$ 的标准溶液,测定其相应的 A_i 值,以 A_i 对 c_i 作图,得 A_i - c_i 标准曲线。然后在相同条件下,测定该物质未知浓度的吸光度 $A_{\text{未}}$,在标准曲线上查到与 $A_{\text{未}}$ 对应的浓度 $c_{\text{未}}$ (比色)即可。

3. 注意事项

(1) 启动仪器设备前,应先取出样品室中的干燥剂,以避免干燥剂在设备自检程序中引发干扰。在仪器自检的过程中,严禁打开样品室的盖子。

(2) 进行测量前,需要对仪器进行校准。校准可以通过使用标准溶液进行比对,调整仪器的读数,确保测量结果的准确性。

(3) 比色皿内装样量以皿高 $2/3 \sim 4/5$ 为宜。液位过高可能导致溶液溢出,对仪器造成损坏。

(4) 测量时,必须确保比色皿透光面整洁。池壁外的液滴应使用擦镜纸擦净。严禁用手触摸透光面。当需要测定紫外波长时,应选用石英比色皿。

(5) 测量结束后,取出比色皿并将比色皿中的溶液倒入废液杯,清洗比色皿,保证其洁净。晾干后收入比色皿盒中。

(6) 将干燥剂放进样品室, 断开仪器电源, 盖上防尘罩, 进行使用记录登记。

2.2 红外吸收光谱仪

红外光谱(IR)是一种分析化学技术, 利用物质与红外光的相互作用来研究物质结构。红外光谱基于分子的振动和转动引起的红外光吸收现象, 包括伸缩振动和弯曲振动等。红外光谱分析技术在化学、生物学、材料科学和环境监测等领域具有广泛应用。

2.2.1 原理

当一束具有连续波长的红外光通过物质时, 如果物质分子中某个基团的振动频率或转动频率与红外光的频率相同, 分子吸收光能量由原来的基态振动(或转动)能级跃迁到能量较高的激发态振动(或转动)能级。分子吸收红外光后发生的振动和转动能级跃迁可使用检测器检测吸收前后光的强度差来进行表征。根据光强度的变化能进一步得到与该频率或波数相对应的吸光度或透光率。将吸光度或透光率随入射光频率或波数绘制成曲线图, 即得到该物质的红外光谱图。

红外吸收光谱产生的第一个条件是入射光能量与分子振动(或转动)两能级差相等。入射的红外光能量与分子的两能级差相等, 该频率的光被该分子吸收, 分子从低能级跃迁到高能级, 透过光强度变弱, 在红外光谱图中表现为吸收峰。

红外吸收光谱产生的第二个条件是红外光与分子之间存在耦合作用。分子具有振动偶极矩, 将红外光的能量传给分子实现跃迁。并非所有的振动都有红外吸收, 只有偶极矩发生变化的振动才能引起可观测的红外吸收, 这种振动称为红外活性振动; 偶极矩等于零的分子振动没有红外吸收, 称为红外非活性振动。

分子的振动形式可以分为两大类: 伸缩振动和弯曲振动。前者是指原子沿键轴方向的往复运动, 振动过程中键长发生变化; 后者是指原子垂直于化学键方向的振动。通常用不同的符号表示不同形式的振动。例如, 伸缩振动可分为对称伸缩振动和反对称伸缩振动, 分别用 ν_s 和 ν_{as} 表示; 弯曲振动可分为面内弯曲振动(δ)和面外弯曲振动(γ)。从理论上来说, 每个基本振动都能吸收与其频率相同的红外光, 在红外光谱图对应的位置上出现一个吸收峰。实际上, 有一些振动分子没有偶极矩变化, 是红外非活性的; 有一些振动的频率相同, 发生简并; 还有一些振动频率超出了仪器可以检测的范围, 这些都使得实际红外光谱图中的吸收峰数目远低于理论值。

组成分子的各种基团都有自己特定的红外特征吸收峰。不同化合物中, 同一种官能团的吸收振动总是出现在一个窄的波数范围内, 但它不是出现在一个固定波数上, 具体出现在哪一波数, 与基团在分子中所处的环境有关。引起基团频率位移的因素是多方面的, 其中外部因素主要是分子所处的物理状态和化学环境, 如温度效应和溶剂效应等。对于导致基团频率位移的内部因素, 迄今已知的有分子中取代基的电性效应和机械效应。取代基的电性效应包括: 诱导效应、共轭效应、中介效应、偶极场效应