

1. 电位分析法是通过测量电池的两个电极之间的**电位差**(电池的电动势)对电池电解液中待测成份进行定量分析的方法,根据测量形式可以分为**直接电位法**和**电位滴定法**。在电位法中作为指示电极,其电位应与待测离子的浓度符合**能斯特公式**的关系,最常用的参比电极是**银-氯化银电极**和**甘汞电极**。

2. **离子选择性电极**(膜电极),其电极电位的形成并非由于电极表面的电子得失,而是基于膜有选择性地允许某种离子在**膜内外迁移、扩散**所引起的。氟离子选择性电极目前是除 pH 玻璃电极外应用最广的离子选择性电极,待测溶液 pH<5 时, $H^+ + F^- \rightarrow HF + H_2F^+$; pH>6 时, OH^- 与 LaF_3 反应,因此应控制在 5-6 的范围内,通常 **HAc-NaAc** 缓冲液来控制试液的 pH 在 5.0 左右。为了保持各试样溶液和标准溶液的**活度系数** γ_{\pm} 一致,除利用缓冲溶液以控制待测溶液的酸度外,还要利用**浓度较大的惰性电解质**以控制溶液的离子强度和络合剂以掩蔽可能存在的干扰离子,如利用 **KCl** 或 **NaCl** 来调节离子强度,利用**柠檬酸钠**掩蔽试样中存在的 Fe^{3+}/Al^{3+} 等离子。

3. pH 玻璃电极对溶液中 H^+ 有选择性响应,用玻璃电极测量溶液的 pH 值时,通常采用**一次加标法**进行定量分析。pH 玻璃电极膜电位与待测试样的 pH 呈**线性关系**,它的产生是由于玻璃膜水化层中的 H^+ 与溶液中的 H^+ 发生交换作用。其测量误差主要由下面几方面引起的:

(1) **碱(钠)差**:当溶液 pH>10 时,测得的 pH 偏低;(2) **酸差**:当溶液 pH<0.5 时,测得的 pH 则偏高;(3) **玻璃膜失水**;(4) **液接电位误差**;(5) pH 标准溶液引起的误差。实测时,需要用标准 pH 缓冲溶液对测量体系进行标定,通常浸泡 1 天以上。

4. 直接电位法可以定量分析试样溶液中的离子浓度,通常采用**标准曲线法**和**标准加入法**,注意了解这二种方法的应用(P110-111 页)。

5. 电磁波谱是按**波长或频率大小**顺序排列的电磁辐射,物质与电磁辐射相互作用发生核能级、电子能级、分子振动和转动能级、电子和核自旋能级等多种类型的能级跃迁,电磁辐射的波长越短,其能量越高。光能量与光频率(波长)的关系符合普朗克定律:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

6. 有机化合物分子吸收紫外-可见光后,其外层电子(σ 、 π 、n 电子)发生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 4 类跃迁,产生紫外-可见吸收光谱。各跃迁所需能量大小为 $E_{n \rightarrow \pi^*} < E_{\pi \rightarrow \pi^*} < E_{n \rightarrow \sigma^*} < E_{\sigma \rightarrow \sigma^*}$ 。 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量很大,吸收波长很短(多小于 150 nm),处于远紫外光区,而 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量最低,吸收谱带大多位于 200~700 nm 的**近紫外至可见光区**。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收处在或接近紫外区,特别是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,其吸收强度很大,是有机化合物**紫外-可见吸收光谱的主要吸收类型**。

7. 紫外-可见分光光度计通常由**光源、分光器、吸收池、检测器、信号处理和读出装置**五大部件组成。色散元件是关键部件,有棱镜和光栅两类。紫外区的光源为**氢灯、氘灯**(160~380 nm),可见光区的光源为**钨灯、卤钨灯**(320~2500 nm)。

8. 定量分析是紫外-可见分光光度法的最主要的应用,被广泛应用于蛋白质、酶、氨基酸、核酸等生物大分子化合物的分析,它主要基于朗伯-比尔定律:

$$A = -\lg T = \epsilon bc$$

为提高测量的准确度,被测溶液吸光度应尽量接近 0.434,一般控制 A 值在 0.2~0.8 (T 为 65%~15%) 范围内;可通过改变称样量、调整溶液稀释倍率、使用不同厚度吸收池等方法来实现。而定性分析主要适用于不饱和(特别是含共轭体系)的有机化合物,其外层电子发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收谱处于紫外-可见区,可以用来判断异构体、分子的共轭状态和验证已知化合物。为了提高检测灵敏度,紫外-可见分光光度分析要求被测物质对紫外或可见光有较大吸收,**含不饱和键和芳香环的有机物**往往在紫外区有明显的特征吸收,一般可直接用紫外吸收光谱法进行测定;但多数无机离子在紫外-可见光区无吸收或吸收很弱,则需

要加入某种试剂（显色剂），使被测物质转变成有色化合物进行检测。溶剂会影响有色化合物（如配合物）的生成及其吸光特性等，如溶剂本身在紫外-可见光区有吸收，从而影响显色反应的灵敏度。

9. 红外光谱属于分子振动和转动光谱。红外光谱产生的条件：（1）分子的振动或转动必须伴有瞬时偶极矩的变化；（2）分子的振动频率与红外光的频率一定要相等。能产生偶极距变化的分子均可以产生红外吸收，因此，除单原子分子以及同核分子以外的分子均可以产生红外吸收。

10. 红外吸收峰主要分布在基团频率区（又称官能团区或特征区， $4000\sim1300\text{ cm}^{-1}$ ）和指纹区（ $1300\sim600\text{ cm}^{-1}$ ），基团频率区是各官能团特征吸收峰出现最多区域，区内吸收峰主要是化学键伸缩振动的基频峰，峰分布稀疏，容易辨认，常用于鉴别化合物所含的官能团。依据基团的振动形式，可分为四个区：

(1) $4000\sim2500\text{ cm}^{-1}$ X—H 伸缩振动区（X=O, N, C, S），

(2) $2500\sim2000\text{ cm}^{-1}$ 三键，累积双键伸缩振动区，

(3) $2000\sim1500\text{ cm}^{-1}$ 双键伸缩振动区，

(4) $1500\sim670\text{ cm}^{-1}$ X—Y 伸缩，X—H 变形振动区。

羰基的特征吸收 $1760\sim1690\text{ cm}^{-1}$ ，最强或次强峰；C=C 的特征吸收 $1680\sim1610\text{ cm}^{-1}$ ，强度可变；苯环的特征吸收 $1600\sim1500\text{ cm}^{-1}$ 。

11. 影响基团频率的主要因素：（1）诱导效应：受电负性基团或原子静电诱导，分子中电子分布发生变化引起力常数改变，使基团特征频率向高波数位移（蓝移）；（2）共轭效应：不饱和分子中由于 π 电子共轭，共轭体系的电子密度均匀化而使化学键上的电子云密度下降导致力常数减小，使基团特征频率向低波数位移（红移）。

12. 红外光谱仪有两种类型：色散型和干涉型（付立叶变换红外光谱仪）。Fourier 变换红外光谱仪的主要结构：光源、吸收池、干涉仪和检测器以及数据记录系统。红外吸收池透光窗片采用可透过红外光的碱金属和碱土金属卤化物（如 NaCl、KBr、CsI）或 KRS-5 等晶体制成，晶体易潮解，因此不能用于水溶液试样；固体试样无需吸收池，常与纯 KBr 混匀压片后直接测定。

13. 原子吸收光谱法是一种基于蒸汽中被测元素的基态原子对其原子共振辐射的吸收强度而建立的一种分析元素含量的方法。其主要部件是光源（空心阴极灯是最常见的锐线光源）和原子化器；空心阴极灯的阴极由待测元素的金属所制成，它的发光有以下优缺点：（1）辐射光强度大，稳定，谱线窄；（2）除待测元素共振线以外，还有该元素的非共振线、内充气体的发射线；（3）每测一种元素需更换相应的灯。原子化器是决定原子吸收分析法灵敏度、精密度、干扰情况的关键部件，它的作用是提供能量和把待测组分转变成原子蒸汽；常用的原子化器有火焰原子化器和电热石墨炉原子化器，火焰原子化器相对于电热石墨炉原子化器，其突出优点是结构简单、测量精密度好或重现性好和干扰较少，主要缺点是灵敏度欠高。

14. 火焰原子化器中火焰温度与原子化效率有关，而火焰温度取决于燃气与助燃气的种类、助燃比。助燃气的种类有：空气-乙炔（常用），氧化亚氮-乙炔。火焰的燃助比有以下 3 种不同的性质：（1）化学计量火焰（常用），温度高、干扰少、稳定；（2）富燃火焰，属于还原性火焰，燃烧不完全，测定较易形成难解离氧化物的元素；（3）贫燃火焰，火焰温度低，属于氧化性气氛，适用于易解离、易电离、不易氧化元素的原子化。

15. 原子吸收光谱法是定量分析试样金属元素的重要方法，具体方法有标准曲线法和标准加入法，注意了解这二种方法的应用（P182-184 页）。

16. 质谱仪的主要结构：进样系统、离子源、质量分析器、检测器和真空系统，其中离子源和质量分析器是关键部件。离子源是将样品的中性分子电离成离子的装置，离子源性能决定了离子化效率，影响质谱仪灵敏度，而且决定分子裂解的方式和程度，也决定化合物质谱图

的面貌：质量分析器是质谱仪中分离不同质荷比离子的部件。

17. 质谱仪需要在高真空下工作：离子源 ($10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$)，质量分析器 (10^{-6} Pa)；原因有：(1) 大量氧会烧坏离子源的灯丝；(2) 用作加速离子的几千伏高压会引起放电；(3) 引起额外的离子-分子反应，改变裂解模型，谱图复杂化。

18. 样品分子在电子轰击下，可以失去一个电子形成分子离子，也可能化学键断裂形成碎片离子。分子离子的质量(M)与化合物的相对分子质量相等，它的相对强度与分子的结构及离子源的轰击能量有关。由C、H、O组成的有机化合物，M一定是偶数；由C、H、O、N组成的有机化合物，N奇数，M奇数（若N偶数，M也是偶数）。一般质谱图上质荷比最大的峰为分子离子峰（出现在最高质量区），但也有例外（由于同位素的存在，可以看到比分子离子峰大一个质量单位的峰(M+1)，有时还可以观察到 M+2, M+3 等）。因此分子离子峰与相邻峰的质量差必须合理。

19. 色谱分离在相对运动的两相间进行，流动相是色谱分离的动力源，而固定相是实现分离的主要因素。色谱保留值有3种定义：死时间 t_M 、保留时间 t_R 和调整保留时间 t'_R ，保留时间可作为色谱定性的依据。

峰宽也有3种表示方法，即峰底宽 W、半峰宽 $W_{1/2}$ 和标准偏差 σ ，它们之间有如下关系： $W = 4\sigma = 1.7 W_{1/2}$ 。峰面积 A： $A = 1.065 \times W \times h$ ，可作为色谱定量的依据。理论塔板数是衡量色谱分离效率（即柱效 N）的度量，与色谱峰峰宽参数有以下关系：

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 = 5.54 \cdot \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2$$

有效塔板高度 H 越小，其柱效越高：

$$N = \frac{L}{H}$$

色谱条件相同时，以不同组分峰参数所得塔板数不一样，即理论塔板数由所选择的组分而定。

20. 流动相为气体的称为气相色谱，流动相为液体的称为液相色谱。气相色谱的流动相只起运载作用，对组分没有选择性；而液相色谱的流动相对组分有很大的选择性，可以通过调节流动相的极性、pH、离子强度等改变流动相的洗脱强度。气相色谱主要采用微量注射器进样，而高效液相色谱由于系统内压力高，不能象气相色谱那样用注射器直接进样，一般采用注射器将试样先充入六通阀以后，再切换六通阀，将试样注入分离系统。气相色谱的常用检测器有：热导池检测器(TCD)、氢火焰离子化检测器(FID)和电子捕获检测器(ECD)，液相色谱的检测器为光电管。气相色谱的分离受待测物沸点高低的限制，柱温一般控制在各组分的平均沸点附近，以恒温方式处理；对宽沸程混合样品，柱温宜采用程序升温方式处理（是指进样后，色谱柱温度按预先设定的程序随时间逐步升高，使各个组分在合适的柱温下进行分离）；而液相色谱常在室温下工作。气相色谱有液体（固定液）或固体固定相，而液相色谱只有固体固定相。

21. 色谱的定量分析方法有归一化法、标准曲线法(外标法)和内标法。试样中所有组分能全部流出色谱柱，且在检测器中都能产生相应信号时可采用归一化法定量，含有 n 个组分的试样中组分 i 含量为：

$$c_i \% = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \times 100\% = \frac{A_i f_i}{\sum_{i=1}^n A_i f_i} \times 100\% \quad f_i = \frac{f_i}{f_s} = \frac{m_i / A_i}{m_s / A_s}$$

22. 对于气相色谱(GC)，固定相是液体还是固体又可再分为气液色谱和气固色谱，气液色谱的分离依据组分分子在气体流动相与液体固定相之间分配作用的大小分离。液体固定相在填充柱中是惰性的多孔固体颗粒(载体)表面涂覆或键合的固定液(在工作状态下是液体)，

在毛细管柱中是直接涂覆在玻璃管内壁上的固定液。气相色谱固定液的基本要求：对组分有良好的选择性，**液态且蒸气压低**（减少流失），热稳定性好，化学惰性好；若分离非极性物质，采用**非极性固定液**，按**沸点高低顺序流出**；若分离极性物质，采用极性固定液，按极性大小顺序流出。

23. 在**高效液相色谱（HPLC）**中，**固体硅胶**常作固定相，又可用作**键合相基体**的物质。HPLC分离方法主要包括**吸附（正相）、分配（反相）、体积排斥和离子交换**。流动相极性小于固定相极性称为**正相色谱**，以烷烃为基的**二元或多元的非极性溶剂**系统为流动相，硅胶、氧化铝等为固定相，极性小的组分先流出，主要适用于极性化合物的分离；流动相极性大于固定相极性称为**反相色谱**，水或甲醇为基的**二元或多元的极性溶剂**系统为流动相，以硅胶表面键合极性基团（如氰基、氨基及二醇基等）或非极性基团（如烷基 C18 等、苯基）为固定相，极性大的组分先流出，适用于除强极性化合物之外的多类物质的分离。**梯度洗脱**是 HPLC 的一种流动相工作模式，是指在分离过程中，由两种或两种以上的溶剂构成的混合流动相中，各种溶剂的比例随时间变化而有规律变化。