

仪器分析复习

张博涵 (xb782053@gmail.com)

bilibili: 天才我张主教

知乎: 小张也要开心

GitHub: www.github.com/BHanZhang

2022 年 9 月 28 日

祝大家取得好成绩!

目录

第一章	电分析	5
1.1	电位分析中的指示电极和参比电极	5
1.1.1	金属基电极 (metallic electrode)	5
1.1.2	离子选择电极	6
1.1.3	电极的选择	7
1.1.4	电极的性能指标	8
1.2	电位分析法 (Potentiometric Analysis)	8
第二章	谱分析	11
2.1	原子吸收光谱	11
2.1.1	原子吸收光谱的各种优缺点	11
2.1.2	原子吸收光谱的基本原理	12
2.1.3	仪器部分	12
2.1.4	干扰简介	13
2.1.5	仪器评估	14
2.2	分光光度法	15
2.2.1	重要公式整理	15
2.2.2	显色的条件	15
第三章	色分析	17
3.1	色谱理论	17
3.1.1	色谱分离参数	17
3.2	色谱理论	19
3.2.1	Martin 塔板理论	19
3.2.2	van Deemter 速率理论	19
3.3	气相色谱的细节	19
3.3.1	关于检测器	19
3.3.2	柱效的选择	20

3.3.3 定量分析方法	20
------------------------	----

第一章 电分析

电分析一般分为以下四类：

1. 电导分析法
2. 电位分析法 (pH 与离子选择性电极)
3. 电流分析法 (库伦分析法和电重量法)
4. 伏安分析法 (极谱分析法和溶出伏安法)

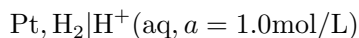
1.1 电位分析中的指示电极和参比电极

用于指示溶液中活度变化的电极是为指示电极 (indicator electrode)，主要分为金属基电极 (四类电极) 和膜电极。指示电极的电位并非恒定不变的。

电极电位恒定，不随溶液中待测离子活度或者浓度变化而变化的电极是为参比电极 (reference electrode)。

标准氢电极

标准氢电极 (SHE) 是理想参比电极，是确定电极电位的基准 (一级标准电极)。



$$E_{\text{H}^+/\text{H}} = E_{\text{H}^+/\text{H}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p}} \quad (1.1)$$

1.1.1 金属基电极 (metallic electrode)

第一类电极 (活性金属电极)

第一类电极是金属电极与其金属离子溶液组成的体系，电极电位取决于此金属离子的活度。

第二类电极（金属 | 难溶盐电极）

第二类电极是金属及其难溶盐（或配离子）所组成的电极体系，间接反映与该金属离子反应而形成难溶盐的阴离子的活度，电极电位取决于阴离子的活度。

甘汞电极和银-氯化银电极都属于第二类电极：

常用的参比电极饱和甘汞电极和银-氯化银电极

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\ominus} - 0.0592 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (1.2)$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\ominus} - 0.0592 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (1.3)$$

甘汞电极：

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{外玻璃管：饱和KCl 溶液} \\ \text{内管：汞} \end{array} \right.$$

银-氯化银电极：

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{外玻璃管：AgCl/Ag 溶液} \\ \text{内管：Cl}^- \text{ 参比溶液} \end{array} \right.$$

第三类电极

第三类电极是金属与两种具有相同阴离子的难溶盐（或难解离的配合物），再与含有第二种难溶盐（或难解离的配合物）的阳离子组成的电极体系。，电极电位取决于此金属离子的活度。

第〇类电极

第〇类电极是惰性金属电极，比如铂电极。

1.1.2 离子选择电极

膜电位 (membrane potential)：即膜内扩散电位和膜与电解质溶液形成的内外界面的 Donnan 电位的代数和：

1. 扩散电位：在两种不同离子或离子相同而活度不同的液液界面上，由于离子扩散速率的不同，能形成液接电位（扩散电位）
2. Donnan 电位：两相界面电荷分布不均匀，产生双电层结构，形成的电位差。

玻璃膜电极 (gas electrode)

在 25°C 时其电极电位为：

$$E = const - 0.0592\text{pH}$$

(1.4)

玻璃电极很娇气，使用前要在纯水中浸泡 24h 进行活化，以使得其表面硅酸盐基团平衡，不对称电位处于稳定值。（但不对称电位的来源并非是玻璃内外溶液的 H^+ 离子活度不同。）

用玻璃电极测量 pH 时，采用的定量分析方法为直接比较法

晶体膜电极 (crystalline-membrane electrode)

氟电极在 25°C 时其电极电位为：

$$E_{\text{电池}} = K + 0.0592 \lg a_{\text{F}^-}$$

(1.5)

氟电极在进行测量电位时，要求被测溶液的 pH 在 5~7 之间。主要干扰离子为 OH^- 离子

离子选择电极是一类化学传感器，其电位是由于离子的浓度和活度而产生的。

离子选择电极主要包括两类：

1. 原电极：晶体膜电极 (均相晶体膜电极、非均相晶体膜电极)、非晶体膜电极 (刚性基质电极、流动载体电极)
2. 敏化离子选择电极：敏化离子选择电极 (气敏电极、酶电极)

1.1.3 电极的选择

滴定方法	指示电极	参比电极
酸碱滴定	玻璃电极	甘汞电极
氧化还原滴定	铂电极	甘汞电极
沉淀滴定	离子选择性电极或其他电极	玻璃电极或双盐桥甘汞电极
络合滴定	铂电极或相关的离子选择性电极	甘汞电极

表 1.1: 电位滴定的电极选择

1.1.4 电极的性能指标

电位选择性系数

j 对 i 的影响：电位选择性系数 K_{ij}^{Pot} ，用于判断干扰离子干扰程度、对被测离子的选择程度。其计算公式为：

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{a_i}{a_j^{n_i/n_j}} \quad (1.6)$$

i 对 j 的电位选择系数为 K_{ij}^{Pot} ，那么说明电极对 i 的选择性响应为对 j 的 $\frac{1}{K_{ij}^{\text{Pot}}}$ 倍

$$\text{相对误差} = K_{ij}^{\text{Pot}} \frac{a_j^{n_i/n_j}}{a_i} \times 100\% \quad (1.7)$$

$$E_M = K' + \frac{RT}{nF} \ln (a_i + K_{ij}^{\text{Pot}} a_j^{z_i/z_j}) \quad (1.8)$$

1.2 电位分析法 (Potentiometric Analysis)

电位法用于低价离子的测定，高价离子的灵敏度低，测量误差大。

电位分析法又分为两类：

1. 第一类方法：直接电位法 (direct potentiometry)：直接根据 Nernst 方程计算出浓度。
2. 第二类方法：电位滴定法 (potentiometry titration)：观察指示电极电位的变化，然后确定测定的终点。

$$E_s = E_{\text{AgCl/Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_s}{\alpha_r} + E_a + E_j - E_{\text{SCE}} \quad (1.9)$$

$$E_x = E_{\text{AgCl/Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_x}{\alpha_r} + E_a + E_j - E_{\text{SCE}} \quad (1.10)$$

重要公式：

$$\text{pH}_{\text{未知}} = \text{pH}_{\text{标准}} + \frac{E_{\text{未知}} - E_{\text{标准}}}{2.303RT/F} = \text{pH}_{\text{标准}} + \frac{E_{\text{未知}} - E_{\text{标准}}}{0.0592} \quad (1.11)$$

$$\text{一次标准加入公式：} c_{\text{未知}} = \frac{\Delta c}{10^{\Delta E/S} - 1} \quad (1.12)$$

$$\text{其中 } S = 2.303 \frac{RT}{F} \quad (1.13)$$

测定电极电位，要稳定溶液的 pH 在一定范围内，需加入 TISAB（总离子强度调节缓冲剂，total ionic strength adjustment buffer）

所以 NH_4Cl 不是其中的组分

电位法的误差

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{nF}{RT} \Delta E \approx 3900n \Delta E\% \quad (1.14)$$

直接电位法的主要误差来源：

1. 温度，影响 Nerest 响应的斜率。
2. 电动势测量的准确性。
3. 干扰离子，必须掩蔽干扰离子。
4. 溶液的 pH、欲测离子的浓度、电极响应时间、迟滞效应。

第二章 谱分析

2.1 原子吸收光谱

2.1.1 原子吸收光谱的各种优缺点

原子吸收光谱的优点

1. 检出限低，灵敏度高
2. 选择性好
3. 精密度高
4. 分析速度快
5. 光谱干扰少 (使用共振谱线，特征激发)
6. 应用范围广
7. 价格低廉，仪器比较简单

火焰原子化器的优缺点

- 优点

1. 操作简单
2. 火焰稳定
3. 重现性好
4. 精密度高
5. 应用范围广

- 缺点:

1. 原子化效率低
2. 只能液体进样

石墨炉原子化器的优缺点

- 优点
 1. 检出限绝对值低，比火焰原子化法低 3 个数量级
 2. 可以直接以溶液、固体进样，进样量少
 3. 可分析元素范围广
- 缺点
 1. 基体效应、化学干扰多
 2. 有较强的背景
 3. 测量的重现性比较差

2.1.2 原子吸收光谱的基本原理

基态原子与激发态原子数的关系

根据 Boltzmann 分布律：

$$\frac{\text{激发态}}{\text{基态}} \frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{\frac{-E_i}{kT}} \quad (2.1)$$

明显看出温度上升带来的激发态原子数占比要增大。

积分吸收与峰值吸收

峰值吸收（中心频率/中心波长，半宽度），Doppler 变宽的程度用下式进行表达：

$$\Delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{A_r}} \quad (2.2)$$

明显看出：温度升高、原子质量变小，将会加重 Doppler 变宽。

Doppler 变宽是一种热变宽，而关于压力变宽，Lorentz 变宽是指不同原子的相互碰撞造成的变宽，气体压力增大和温度升高都会使得它变宽的更加明显；Holtzmark 变宽是指相同原子相互碰撞造成的变宽，只有在被测元素浓度较高时会有作用，一般而言可以忽略。

2.1.3 仪器部分

光源：空心阴极灯

- 阳极：钨棒

- 阴极：待测的纯金属或者合金
- 内充：低压惰性气体
- 作用：可以发出待测原子对应的特征谱线

原子化器

火焰原子化器的火焰：

火焰类型	性质	目标检测物
化学计量火焰	温度高、稳定、干扰少、背景低	用于广泛的许多原子的测定
富燃（气）火焰	具有还原性	用于易形成难解离氧化物的元素的测定
贫燃火焰	胶枪的氧化性	易解离、易电离的元素（比如碱金属）的测定

表 2.1: 火焰类型对比

燃气名称	助燃气	T/K
乙炔	空气	2300
	氧气	3160
	氧化亚氮	2950
氢气	空气	2050
丙烷	空气	1920

表 2.2: 火焰温度对比

单色器

置于样品池后，可将被测元素的共振吸收线与邻近谱线分开。置于原子化器后，防止原子化器内发射辐射干扰进入检测器。

2.1.4 干扰简介

物理干扰

物理干扰是指在试样转移，气溶胶形成，试样热解、灰化，被测元素原子化等过程中，由于试样的任何物理特性变化而引起的原子吸收信号下降的效应。

配置与被测试样组成相近的标准溶液或采用标准加入法。如果试样溶液浓度较高，还可以使用稀释法。这样可以消除基体效应带来的干扰，但并不能消除背景对其的干扰。

化学干扰

1. 选择合适的原子化方法
2. 加入**释放剂**：释放剂与干扰物质形成比被测物质与干扰物质更加稳定的配合物（释放的是被测物质）。
3. 加入**保护剂**：保护剂与被测物质形成比干扰物质更加稳定的配合物（保护的是被测物质）。
4. 加入**基体改进剂**：在试样中加入基体改进剂，使得其在干燥或灰化过程中与试样发生化学变化。**在原子化前除去，避免与待测元素共挥发。**

电离干扰

高温条件下，原子会电离，使得基态原子数减少，吸光值下降。此谓**电离干扰**。
解决方法为加入过量**消电离剂**，**比如在测定 Ca_2^+ 时**，加入过量的 K^+ 来消除。

光谱干扰

1. 吸收线重叠：另选分析线
2. 光谱通带内存在非吸收线：**减少狭缝宽度与灯电流，或者另选谱线**

背景干扰

1. 分子吸收：混入了不干净的分子的谱线，分子的谱线是连续的带状光谱，所以会在一定的波长范围内产生干扰。
2. 光散射：原子化过程中产生微小的固体颗粒造成的散射。

解决办法：

1. 使用**氘灯**连续光源进行校正
2. Zeeman 效应背景校正法：利用电磁学性质

2.1.5 仪器评估

灵敏度

灵敏度的原始定义为：**分析校准曲线的斜率**，在实际原子吸收光谱中，采用**特征灵敏度（1% 灵敏度）**：能产生 1% 吸收（即吸光度为 0.0044）信号时所对应被测

元素的浓度或质量 (特征浓度)。

$$c_0 = \frac{0.0044c_x}{A} \quad (2.3)$$

单位采用 $\mu\text{g/mL}$ 或者 $\mu\text{g/g}$ 来表示。

检出限

检出限定义为空白溶液多次测量平均值与 3 倍空白溶液测量的标准差之和, 它所对应的被测元素浓度即为检出限 D.L.

$$\text{D.L.} = \frac{3s_B}{S} \quad (2.4)$$

2.2 分光光度法

2.2.1 重要公式整理

Lambert-Beer 定律

$$A = \epsilon bc \quad (2.5)$$

其中, A 为吸光度, 是透射比 T 的倒对数。即:

$$A = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I_t} \quad (2.6)$$

仪器条件的选择

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{0.4343\Delta T}{T \lg T} \quad (2.7)$$

对其求导得零, 可解得分析条件为: $T = 36.8\%$ 吸光度为 0.434

值得一提, 分光光度法误差较小的范围为 $T: 15\% \sim 65\%$ 、 $A: 0.2 \sim 0.8$

2.2.2 显色的条件

如何选择参比试剂

1. 试剂、显色剂都无色: 用去离子水、蒸馏水
2. 试剂有色, 显色剂无色: 试液
3. 试剂无色, 显色剂有色: 试剂空白 (把试剂部分用蒸馏水代替)

4. 试剂、显色剂都有色：先掩蔽，再显色，再空白

第三章 色分析

色分析一般包括色谱分析法和毛细电泳分析法。

3.1 色谱理论

按作用机理来分色谱，色谱可以分为：

1. **吸附色谱法**：利用组分在吸附剂（固定相）上的吸附能力强弱的不同而得到分离的方法。
2. **分配色谱法**：利用组分在固定液（固定相）中溶解度不同而达到分离的方法。
3. **离子交换色谱法**：利用组分在离子交换剂（固定相）上亲和力大小不同而达到分离的方法。
4. **凝胶色谱法（尺寸排阻色谱法）**：利用大小不同的分子在多孔固定相中的选择渗透而达到分离的方法。
5. **亲和色谱法**：不同组分与固定相（固定化分子）的高专属性亲和力进行分离的技术。

3.1.1 色谱分离参数

相对保留值 $r_{2,1}$

相对保留值代表着两组分在色谱上分离的程度差别， $r_{2,1}$ 值越接近于 1，两组分越难以分开。

$$r_{2,1} = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}} \quad (3.1)$$

相对保留至只与柱温及固定相性质有关，与柱径、柱长、填充情况、流动相流速无关。

半峰宽 $W_{1/2}$ 、峰底宽度 W

有这样的关系式:

$$W_{1/2} = 2.354\sigma \quad (3.2)$$

$$W = 4\sigma \quad (3.3)$$

$$W = 1.699W_{1/2} \quad (3.4)$$

分配系数 K

分配系数定义为: 在一定温度或压力下, 组分在固定相和流动相之间分配达到平衡时的浓度之比值

$$K = \frac{\text{溶质在固定相中的浓度}}{\text{溶质在流动相中的浓度}} = \frac{c_s}{c_m} \quad (3.5)$$

分配系数 K 小的组分在流动相中浓度大先流出色谱柱, $K = 0$ 代表该组分根本没有进入固定相, 所以应直接流出色谱柱。

分离度 R

分离度 R 定义为相邻两组分色谱峰保留值之差与两组分色谱峰底宽和之半的比值。

$$R = \frac{t_{r2} - t_{r1}}{(W_2 + W_1)/2} = \frac{2(t_{r2} - t_{r1})}{W_2 + W_1} \quad (3.6)$$

所谓“分开的”定量描述即为: $R \geq 1.5$ 。

保留指数 (Kovats 指数)

保留指数是一种重现性比其他都好的定性参数, 可直接进行对照, 而不需要标准样品作为参考。保留指数 I_x 的计算方法如下:

$$I_x = 100 \times \left[n + \frac{\lg t'_r(x) - \lg t'_r(C_n)}{\lg t'_r(C_{n+1}) - \lg t'_r(C_n)} \right]$$

最早是根据“碳数规则”进行导出的, 其内容为在一定温度下, 同系物的调整保留时间的对数与分子中碳原子的数量呈线性关系即:

$$\lg t'_r = A_1 n + C_1$$

其中 A_1 、 C_1 是常数, n 为分子中的碳原子数 ($n \geq 3$)。

3.2 色谱理论

3.2.1 Martin 塔板理论

$$H = \frac{L}{n} \quad (3.7)$$

$$n_{\text{eff}} = 5.54 \left(\frac{t'_r}{W_{1/2}} \right) = 16 \left(\frac{t'_r}{W} \right) \quad (3.8)$$

$$H_{\text{eff}} = \frac{L}{n_{\text{eff}}} \quad (3.9)$$

$$n_{\text{eff}} = 16R^2 \left(\frac{r_{21}}{r_{21} - 1} \right)^2 \quad (3.10)$$

3.2.2 van Deemter 速率理论

van Deemter 方程

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (3.11)$$

其中， A 是涡流扩散项， B 是分子扩散项（纵向扩散项）， C 是传质扩散项。提高分子质量可以使分子扩散项降低，使得传质阻力升高。

对于气相色谱：

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_g}{u} + \left[\frac{0.01k^2}{(1+k)^2} \frac{d_p^2}{D_g} + \frac{2kd_f^2}{3(1+k)^2 D_1} \right] u \quad (3.12)$$

对于液相色谱：

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_m}{u} + \left(\frac{\omega_m d_p^2}{D_m} + \frac{\omega_{sm} d_p^2}{D_m} + \frac{\omega_s d_f^2}{D_s} \right) u \quad (3.13)$$

3.3 气相色谱的细节

3.3.1 关于检测器

热导检测器

热导检测器（TCD）是一类通用型检测器，属于浓度型检测器。

注意：先开载气，再通桥电流；先断桥电流，再关载气。

火焰离子化检测器

火焰离子化检测器 (FID) 是一类**专属型检测器**，属于质量型检测器。

3.3.2 柱效的选择

分离度与柱效的关系

$$\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2 = \frac{n_1}{n_2} = \frac{L_1}{L_2} \quad (3.14)$$

例题：在一根 1m 长的色谱柱上测得两组分的分离度为 0.68，要使它们完全分离，则柱长应为多少？解：根据式 (3.14)，有：

$$\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2 = \frac{n_1}{n_2} = \frac{L_1}{L_2} \quad (3.15)$$

则：

$$L_2 = L_1 \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 = 1\text{m} \times \left(\frac{1.5}{0.68}\right)^2 = 4.87\text{m} \quad (3.16)$$

这就说明，需要一个长达 5 m 的色谱柱。

3.3.3 定量分析方法

计算峰面积

使用半峰宽法计算的公式：

$$A = 1.065hW_{1/2} \quad (3.17)$$

定量校正因子

关联质量 ω 与峰面积 A ：

$$\omega_i = f'_i A_i \quad (3.18)$$

归一化法

要求所有物质都出峰。

$$x_i\% = \frac{A_i f_i}{\sum_B A_B f_B} \times 100\% \quad (3.19)$$

内标法

不需要所有组分都出峰，但是需要找到准确的好内标物质。

相对校正因子的测量：

公式按照题目中目标得出（ s 是内标物， i 是组分）：

$$f_i = \frac{m_i h_s}{m_s h_i} \quad (3.20)$$

含量的计算：

$$\omega_i \% = \frac{m_s f_i A_i}{\omega_{\text{总}} A_s} \quad (3.21)$$

索引

Beer 定律, 15
Boltzmann 分布律, 12

Donnan 电位, 6
Doppler 变宽, 12

Holtzmark 变宽, 12

Kovats 指数, 18

Lorentz 变宽, 12

TISAB, 9

van Deemter 方程, 19

Zeeman 效应背景校正法, 14

专属型检测器, 20
中心波长, 12
中心频率, 12
亲和色谱法, 17
传质扩散项, 19
保护剂, 14
保留指数, 18

内标法, 21
凝胶色谱法, 17
分子扩散项, 19
分离度, 18
分配系数, 18
分配色谱法, 17
刚性基质电极, 7

半宽度, 12
半峰宽, 18
原子吸收光谱, 11
原电极, 7
参比电极, 5
吸光度, 15
吸附色谱法, 17
均相晶体膜电极, 7
基体改进剂, 14
塔板理论, 19
定量校正因子, 20
尺寸排阻色谱法, 17
峰值吸收, 12
峰底宽度, 18
归一化法, 20

惰性金属电极, 6
扩散电位, 6
指示电极, 5
敏化离子选择电极, 7
显色反应, 15
晶体膜电极, 7
标准氢电极, 5
检出限, 15
气敏电极, 7
氟电极, 7
活性金属电极, 5
流动载体电极, 7
浓度型检测器, 19
涡流扩散项, 19

火焰原子化器, 11

火焰离子化检测器, 20

灵敏度, 14

热变宽, 12

热导检测器, 19

特征浓度, 15

特征灵敏度, 15

玻璃膜电极, 7

甘汞电极, 6

电位分析法, 8

电位滴定法, 8

电位选择性系数, 8

电分析, 5

直接电位法, 8

相对保留值, 17

石墨炉原子化器, 12

离子交换色谱法, 17

离子选择电极, 6

积分吸收, 12

空心阴极灯, 12

第○类电极, 6

第一类电极, 5

第三类电极, 6

第二类电极, 6

纵向扩散项, 19

膜电位, 6

谱分析, 11

质量型检测器, 20

透射比, 15

通用型检测器, 19

酶电极, 7

释放剂, 14

金属难溶盐电极, 6

金属基电极, 5

铂电极, 6

银-氯化银电极, 6

非均相晶体膜电极, 7

非晶体膜电极, 7