



总复习



答疑时间：2025年6月16日（周一）14:30-16:10

答疑场所：D教二楼教师休息室

考试时间：6月18号（周三），14:00 - 16:00

16567008	仪器分析	73		第17周星期三	2024-06-17	14:00~16:00	李大伟



考试方式： 闭卷（35分钟，50分）+ 开卷（85分钟，50分）

题型： 单项选择题+填空题（闭卷）

简答题+计算题+设计题（开卷）

开卷部分：

容许： 可用各种纸质材料，计算器

不容许： 与他人交流、手机、上网查询



题型

选择题

色谱法不具有下列哪种特性？ ()

- A. 分析速度快,
- B. 组分快速定性,
- C. 灵敏度高,
- D. 适合于混合物分析

填空题

试样中各组分在色谱柱中的滞留时间的数值，被称为
；评价色谱柱柱效的参数是_____。

简答题和计算题：

如，为什么库仑分析需要保证电流效率接近100%？
pH4.00缓冲溶液电位0.209，电位0.312试液的pH？

Two circular inset images: one showing a dandelion seed head and the other showing a green leaf with water droplets.

分析方法设计题：

如，测定奶粉中三聚氰胺含量，设计分析方法

● 答题要点：主要内容

什么方法，什么条件或参数，定性或定量方法，什么步骤（简要），什么注意事项（特别之处），越靠前越重要，第一项错了，没分数

● 色谱方法：气相（填充、毛细管）、液相（键合固定性、离子、排阻）

● 色谱类别，固定相（色谱柱）、流动相、检测器

● 定性（标准品保留值），定量（面积归一化）

● 步骤： 注意事项：



- **电化学方法：电位、库仑、伏安（极谱、方波、脉冲）**
 - **电极、电化学液、电位计（伏安）、库仑计（库仑）**
 - **定性： ， 定量： 电位滴定，标准曲线（电流-浓度）**
 - **步骤： 注意事项：**
- **光谱法：原子发射、原子吸收、分子荧光**
 - **光源、原子化器、分光元件、记录系统**
 - **定性：铁标准谱对比（发射），定量：标准曲线（原子吸收），标准曲线（分子荧光）**
 - **步骤： 注意事项：**

注意：方法可能不止一个，所选方法的阐述中不能出现矛盾之处！！！！



本课程主要内容

❖ 绪论

❖ 色谱分析法

- 色谱理论基础
- 气相色谱法
- 高效液相色谱法

❖ 电化学分析法

- 电位分析法
- 库仑分析法
- 极谱和伏安分析法

■ 原子光谱分析法

- 原子发射光谱法
- 原子吸收光谱法
- 原子荧光光谱法
- 分子发光分析法
(分子荧光和磷光)

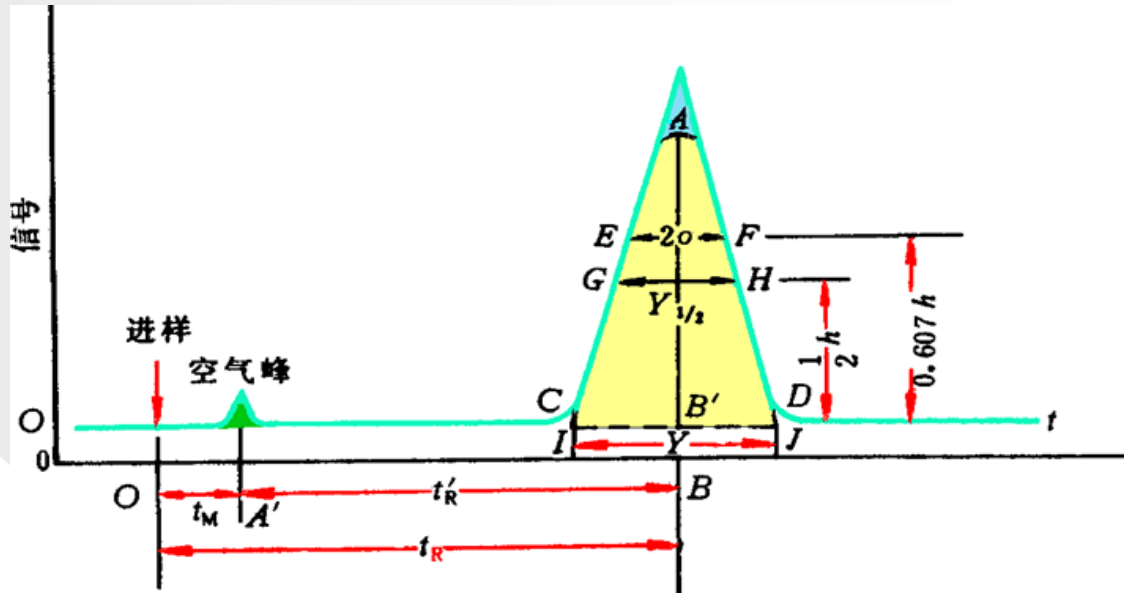


色谱分析概论

1. 色谱法原理、分类及特点
2. 分配系数、分配比、保留值、相对保留值、柱效、分离度等色谱相关术语、定义公式（**要记**）及知识点
3. 塔板理论（**流出曲线方程不作要求**），速率理论（GC, HPLC），分离度方程（**要记公式，会计算**），以上理论相关讨论
4. 色谱定性定量：**依据、方法**，优缺点，应用范围

* 关于保留值的术语

- ❖ 死时间 (t_0 , t_M) : 无保留组分出峰时间
- ❖ 保留时间 (t_R) :
- ❖ 调整保留时间 (t'_R) : $t'_R = t_R - t_0$





❖ **死体积 (V_0, V_M) :** $V_0 = t_0 \cdot Fc$

❖ **保留体积 (V_R) :** $V_R = t_R \cdot Fc$

❖ **调整保留体积 (V'_R) :**

$$V'_R = t'_R \cdot Fc = (t_R - t_0) \cdot Fc$$



❖ **相对保留值** ($r_{i,s}$) :

$$r_{i,s} = \frac{t'_{Ri}}{t'_{Rs}} = \frac{V'_{Ri}}{V'_{Rs}}$$

- **相对保留值**又称为**选择性因子** (α)
- 在**气相色谱**中, 相对保留值的大小**仅与固定相种类和柱温有关**。
- 在**液相色谱**中, 相对保留值的大小**不仅与固定相种类和柱温有关, 还与流动相种类及配比有关**。



* 关于分配平衡的术语

❖ 分配系数 K (distribution coefficient)

$$K = \frac{\text{每毫升固定相上溶解（或吸附）溶质的量}}{\text{每毫升流动相上溶质的量}}$$

$$K = C_S / C_M$$

受什么条件影响？



❖ 分配比 k

又称为**容量因子**、**容量比**、**分配容量**，是指在一定温度和压力下，平衡状态时组分在固定相中的量与在流动相中的量之比值。是衡量柱子对组分保留能力的重要参数。

$$k = K \frac{V_S}{V_M} = \frac{t'_R}{t_0}$$

$$M_s = V_s C_s$$

❖ 相比 β :

色谱柱内流动相和固定相体积之比

是柱型及结构的重要特征

$$\beta = \frac{V_M}{V_S} = \frac{K}{k}$$



柱效 n (塔板数) 的定义

由流出曲线方程导出：

- ❖ n 是柱效的量度
- ❖ n 是峰相对展宽的量度
- ❖ n 是常数时， V 与 t_R 成正比
- ❖ n 越大， h 越小（板高 $h=L/n$ ），表明组分分配平衡次数越多，对分离越有利，但还不能预言各组分有被分离的可能性。



理论塔板数

*

$$n = 8 \ln 2 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2$$

有效塔板数：更真实反映柱效

*

$$n_{\text{eff}} = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2$$



(3) 色谱分离基本方程的启示

要改善物质对的分离 (**提高R**)，即提高两相邻物质的分离度，可以采取以下措施：

$$R = \frac{\sqrt{n}}{4} \cdot \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \cdot \left(\frac{k}{1 + k} \right)$$

- **提高柱效n**
- **提高选择性系数 α**
- **增大容量因子k**

气相色谱中的速率方程

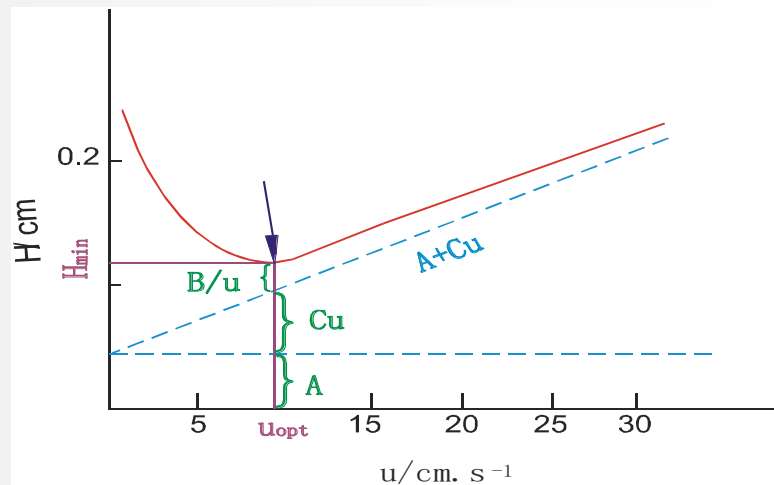
涡流扩散

分子扩散

传质扩散

$$H = A + B/u + Cu$$

$$H = 2\lambda dp + \frac{2\gamma Dg}{u} + \left[\frac{0.01k^2}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_p^2}{Dg} + \frac{2}{3} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_L} \right] \cdot u$$





气相色谱

1. 气相色谱法**特点**，分类，仪器流程
2. 固定相选择基本原则，判断简单样品出峰顺序
3. 常用检测器（TCD、FID、ECD和FPD）**原理、特点、适用范围**。**TCD、FID**的操作参数
4. 毛细管气相色谱法的特点



二、气相色谱固定相

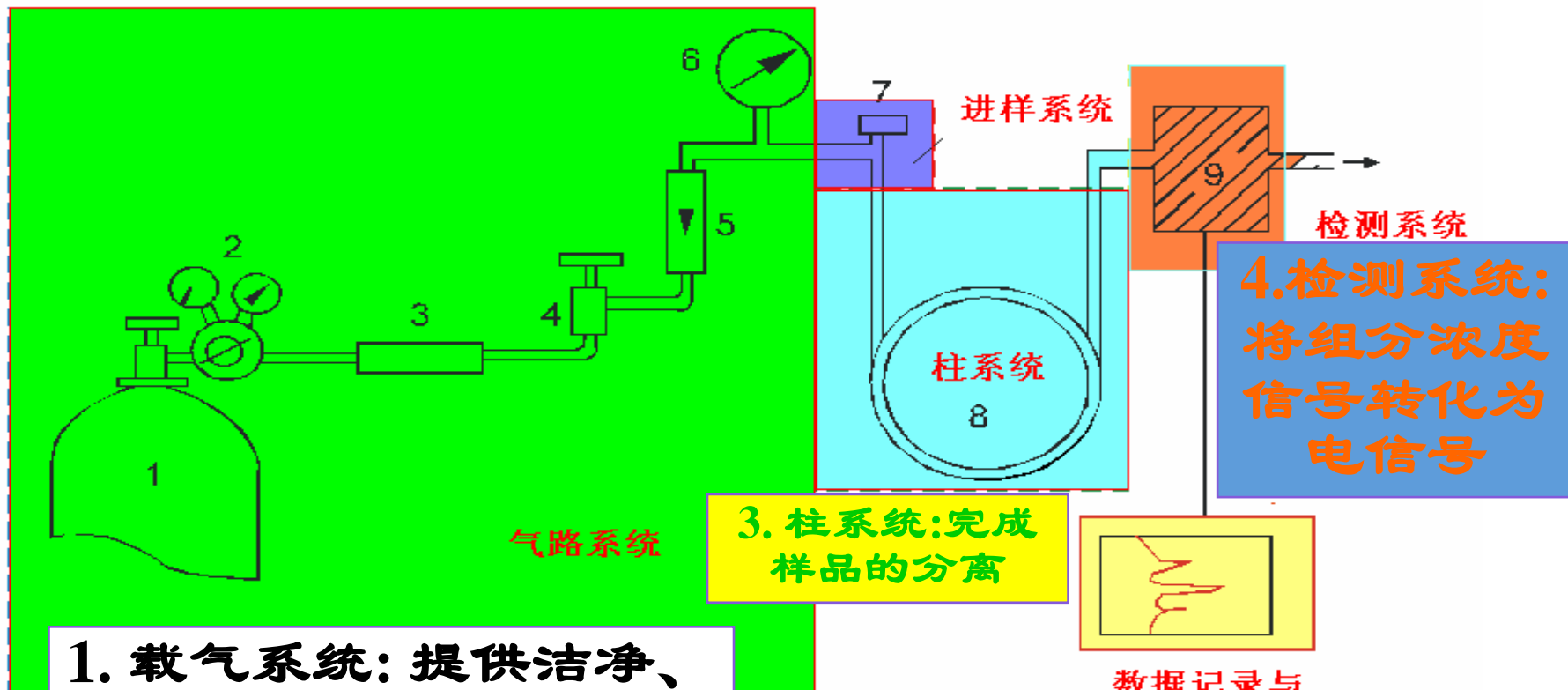
Gas Chromatography Stationary Phase

根据固定相形态的不同，将气相色谱分为**气固色谱**和**气液色谱**两类。

气相色谱技术特点：高分离效能和选择性，高检测性能，分析快速

1. 气相色谱仪基本流程

2. 进样系统：使样品瞬间气化



1. 载气系统：提供洁净、流量稳定的载气

3. 柱系统：完成样品的分离

4. 检测系统：将组分浓度信号转化为电信号

5. 色谱工作站：记录色谱图，处理数据，控制仪器操作



检测器的分类方式

- ❖ 根据检测原理的不同，可将检测器分为
 - **浓度型检测器**：检测器的响应值与组分的**浓度**成正比，如TCD，ECD。
 - **质量型检测器**：检测器的响应值与**单位时间内**进入检测器的组分的量成正比，如FID，FPD。
- ❖ 破坏型和非破坏型检测器
- ❖ 通用型和选择性检测器



3. 毛细管气相色谱法的特点

- ❖ 由于渗透性好，可使用长的色谱柱。
- ❖ 相比 (β) 大，有利于实现快速分离。应用范围广。
- ❖ 柱容量小，允许进样量小。分流进样
- ❖ 载气流速高但流量低，为防止组分在柱外扩散，要求柱外死体积小。采用尾吹提供柱后额外载气提高流量，减小柱外死体积影响。
- ❖ 总柱效高，分离复杂混合物的能力大为提高。



(i) 校正归一化法

$$C_i \% = \frac{m_i}{m} \times 100 = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \cdots + m_n} \times 100$$

$$= \frac{A_i f_i}{A_1 f_1 + A_2 f_2 + \cdots + A_n f_n} \times 100$$

$$C_i \% = \frac{f_i A_i}{\sum f_i A_i} \times 100\%$$

简化方法：**归一化法**-认为组分的 f 相近或相同，
则简化为：

$$C_i \% = \frac{A_i}{\sum A_i} \times 100\%$$



应用范围：当试样中各组分都能流出色谱柱，且在检测器上均有响应，各组分峰没有重叠时，可用此法。

优点：简便、准确，当操作条件如进样量等变化时，对定量结果影响很小，该法适合于常量物质的定量。

缺点：苛刻的要求限制了它的使用。




(iii) 内标法

将一定量的纯物质作为内标物，加入到准确称量的试样中。

$$\frac{m_i}{m_s} = \frac{f_i A_i}{f_s A_s}$$

$$C_i \% = \frac{m_i}{m} \times 100 = \frac{f_i A_i \cdot m_s}{f_s A_s} \cdot \frac{1}{m} \times 100 = \frac{A_i}{A_s} \cdot \frac{m_s}{m} \cdot f_{i,s} \times 100$$

Two circular inset images: one showing a dandelion seed head and the other showing a green leaf with water droplets.

适用范围：当只需测定试样中**某几个组分**，试样中所有组分不能全部出峰时，**无法使用归一化法**，可用内标法。

优点：受操作条件的影响较小，定量结果准确，使用上不像归一化法那样受到限制，此法适合于**微量物质**的分析。

缺点：每次分析必须准确称量被测物和内标物，不适合于快速分析。



内标标准曲线法

内标法：

$$C_i \% = \frac{A_i}{A_s} \cdot \frac{m_s}{m} \cdot f_{i,s} \times 100$$

其中，

$$\frac{m_s}{m} \cdot f_{i,s}$$

为常数 K ，于是 $C_i \% = K \cdot (A_i / A_s)$ ，以 $C_i \%$ 对 A_i / A_s 作标准曲线（见标准曲线法）。

优点：消除了某些操作条件的影响，方法简便，适合液体试样的常规分析。工业企业质量控制分析常用此法，如白酒分析国标中采用此法。

(iii) 外标法 (标准曲线法)

多个浓度或质量 $m_j = f \cdot A_j$

用于常规分析

优点：操作简单，计算方便。

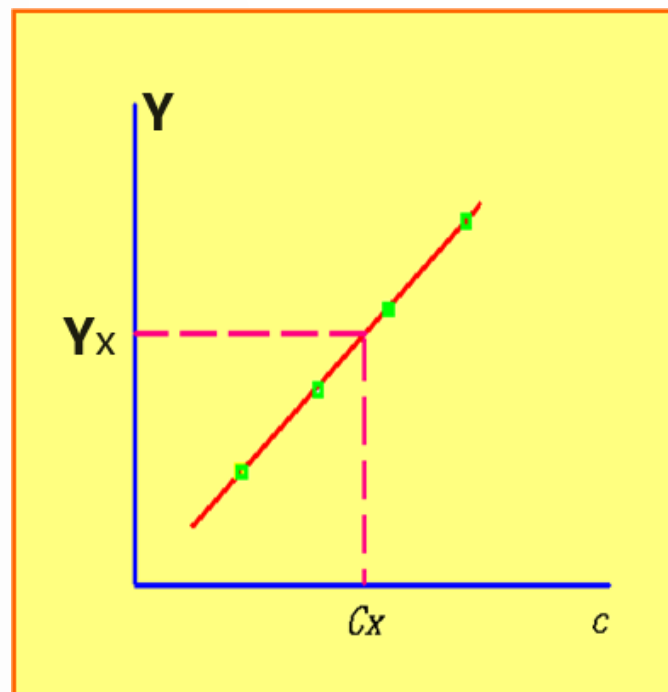
缺点：结果的准确度取决于
进样量的重现性和操作条件的稳定性。该法必须定量进样。

定量分析用峰面积

定性分析用什么？

仪器分析之标准曲线法

$$Y = kc$$

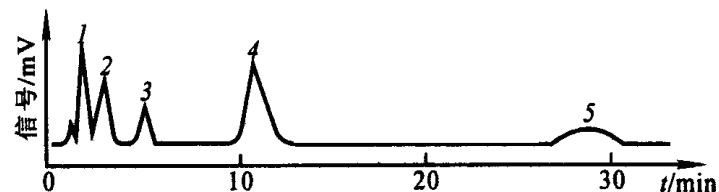


纵坐标定量，横坐标定性

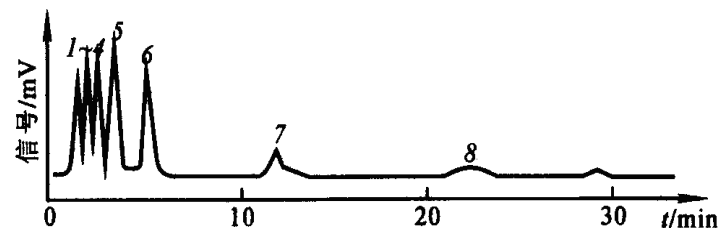
宽沸程试样在恒柱温及程序升温的分离结果比较

程序升温是一种色谱技术，
 具体操作是：使柱温按预
 定的加热速度，随时间作
 线性或非线性的升温。

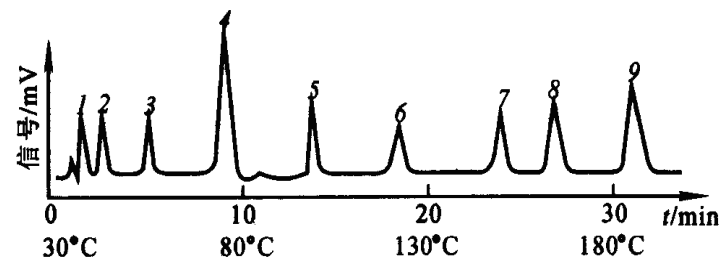
1. 丙烷 (-42°C) 2. 丁烷 (-0.5°C) 3. 戊烷 (36°C) 4. 己烷 (68°C) 5. 庚烷 (98°C)
6. 辛烷 (126°C) 7. 溴仿 (150.5°C) 8. 间
氯甲苯 (161.6°C) 9. 间溴甲苯 (183°C)



(a) $t_c = 45^{\circ}\text{C}$



(b) $t_c = 120^{\circ}\text{C}$



(c) $t_c = 30 \sim 180^{\circ}\text{C}$



高效液相色谱

1. 高效液相色谱的**特点**、应用范围、速率方程
2. 仪器流程、常用检测器的**特点**和适用范围
3. 键合相色谱法（**反相**、**正相**）、液固色谱法、离子对色谱法、离子色谱法、排阻色谱法：
 - 分离基本原理
 - 固定相和流动相种类
 - 应用范围，**简单体系的出峰顺序判断**
4. 各类型**高效液相色谱法的选择**。



一、高效液相色谱法概述

1. 高效液相色谱法与气相色谱法的比较

	GC	HPLC
应用范围	热稳定、低沸点的物质	热不稳定、高沸点、离子型的物质
理论	较成熟	正在发展中
分析成本	低	高
分离能力	与柱的类型有关	较高

液相色谱技术特点：高压、高速、高效、高灵敏度



高效液相色谱中的速率方程

$$H = 2\gamma d_p + \frac{C_d D_m}{u} + \left(\frac{C_m d_p^2}{D_m} + \frac{C_s d_p^2}{D_m} + \frac{C_s d_f^2}{D_s} \right) u$$



涡流扩散项 纵向扩散 流动相传质 滞留区传质 固定相内传质

接近于0



2. 对速率方程的讨论

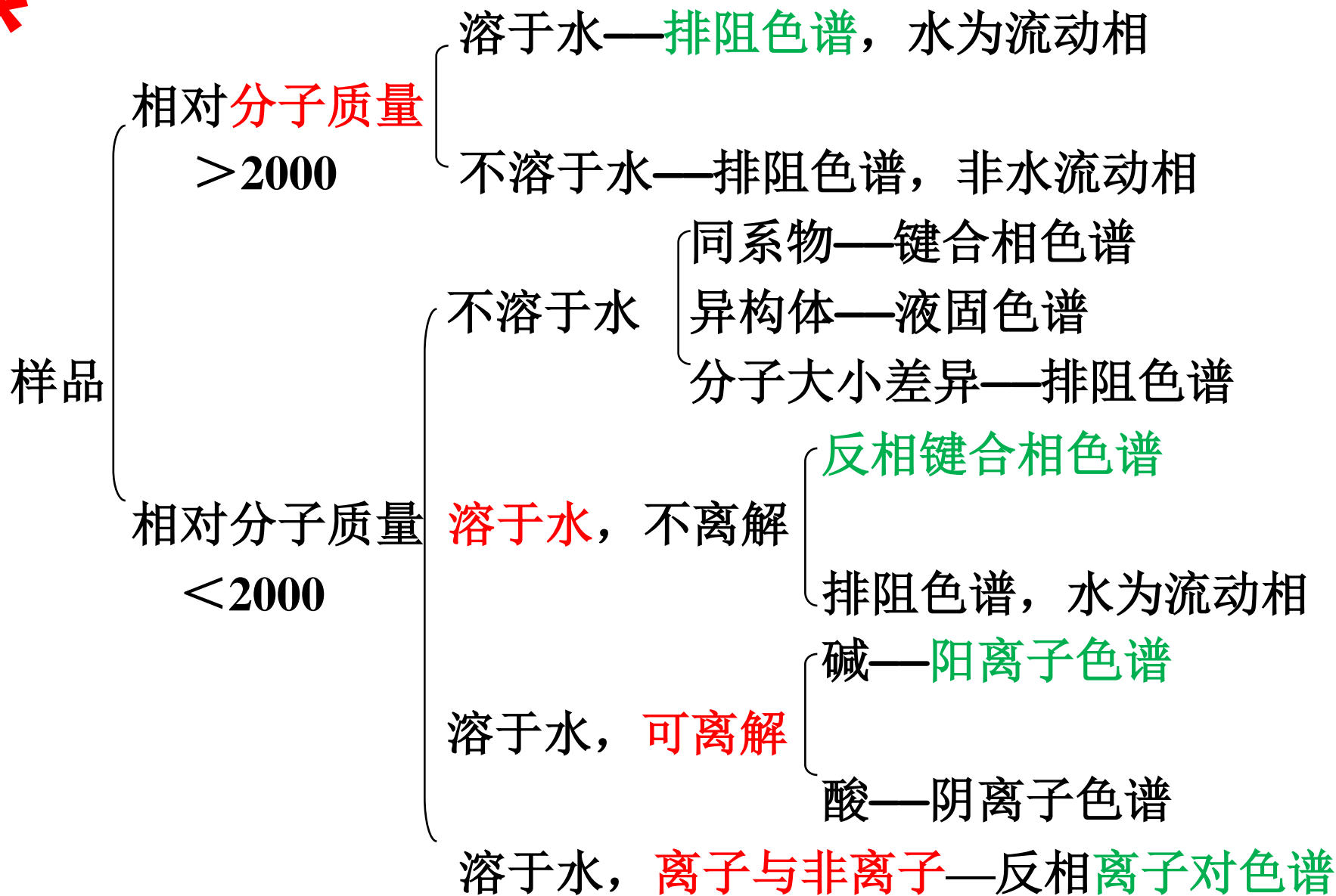
- ❖ 流动相流速：最佳值（对比GC，H更小，u更小）
- ❖ 选用**细颗粒**填料可获高柱效
- ❖ 选用**黏度小的流动相**有利于提高柱效（如甲醇）
- ❖ 温度的影响（T高Dm高有利）
- ❖ **液膜厚度**（键合量）的影响

$$H = 2\gamma d_p + \frac{C_d D_m}{u} + \left(\frac{C_m d_p^2}{D_m} + \frac{C_s d_p^2}{D_m} + \frac{C_s d_f^2}{D_s} \right) u$$



(5) 几种检测器特性比较

	示差折光	紫外	荧光	电导
应用范围	通用	选择性	高选择性	选择性
可否梯度淋洗	不可	可	可	不可
线性范围	10^4	10^5	10^3	10^4
最小检测量	μg	ng	pg	ng
对温度敏感度	敏感	低	低	敏感
溶剂使用情况	无限制	受限制	受限制	受限制





■ 梯度洗提

❖ 梯度洗提

即程序控制流动相的组成，使在整个分离过程中，溶剂强度按照特定的变化规律增加。

优点：分离复杂混合物，使所有组分都处在最佳的 k 值范围内。

缺点：检测器的使用受到限制，分析结果的重复性取决于流速的稳定性。柱子需进行再生处理。

Two circular decorative images: one showing a dandelion seed head and the other showing a green water droplet on a leaf.

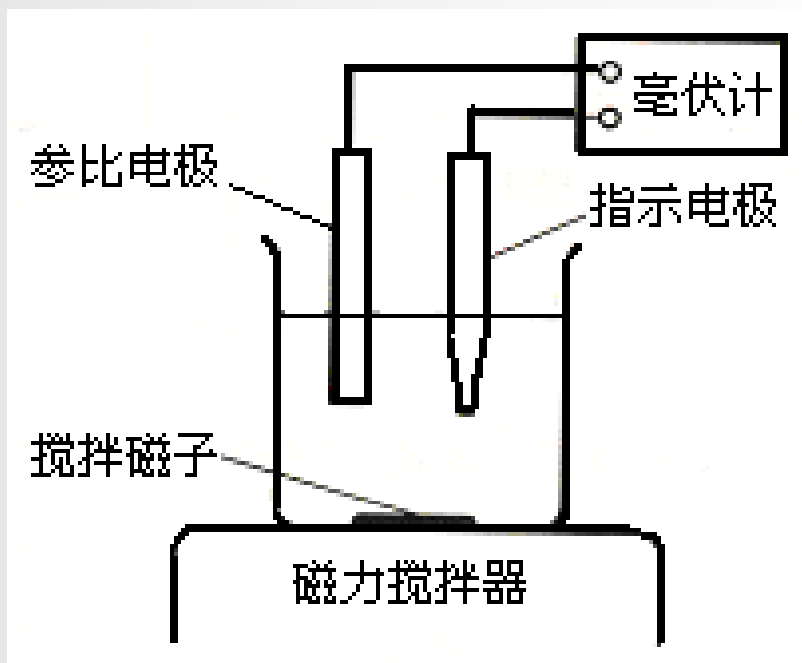
电位分析法

1. 电位分析法基本原理、膜电位相关公式（**要记**）
2. pH电极的结构、测定原理
3. 选择性系数及其相关计算（**要记**）
4. 常用的离子选择性电极种类，离子选择性电极（**以氟为例**）的结构和工作原理
5. 定量方法：标准曲线法，**标准加入法**
6. 影响直接测定法的因素
7. 电位滴定的特点、终点判断法、应用



一、电位分析简介

1. 装置示意图

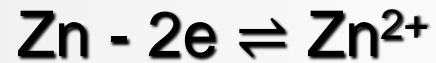


电位测量示意图

将指示电极和参比电极一起插入待测溶液中，组成一个原电池，在零电流条件下测定两电极间的电位差（即所构成的原电池的电动势）进行分析测定。

In the top left corner, there are two circular images. The left one shows a dandelion seed head with its seeds blowing away. The right one shows a close-up of a green leaf with water droplets.

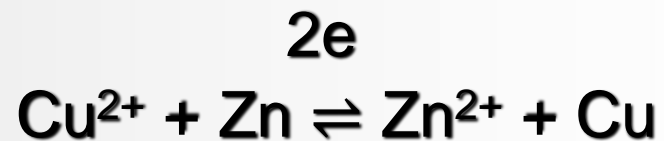
阳极反应



阴极反应



总电池反应





电池的表示式 $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(0.1\text{mol/L}) \parallel \text{CuSO}_4(0.1\text{mol/L}) \mid \text{Cu}$

电池图解表示式规定：

- (1) 以 \parallel 代表盐桥或多孔隔膜，两边各为原电池的一个半电池；
- (2) 负极写左边，正极写右边；
- (3) 写出电极的化学组成和**物态、活度**；
- (4) 用竖线或逗号表示相界面；
- (5) 电极反应有气体参与，必须以惰性金属导体作为载体。

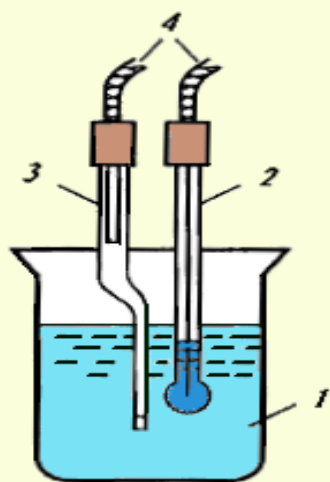


二、pH电极及其测定原理

1. pH测定的电极系统组成

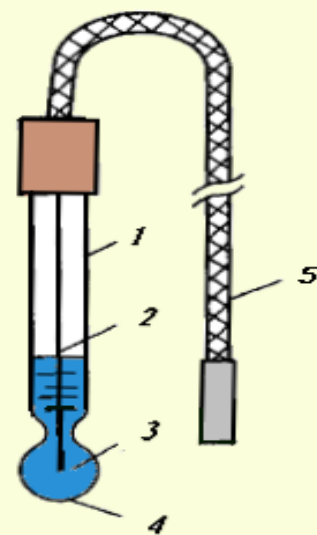


65-1 GLASS COMBINATION PH ELECTRODE
LIDA INSTRUMENT, WWW.LIDA-CHINA.COM



用作测量溶液pH的电极系统

- | | |
|-----------|---------------|
| 1. 试液 | 2. 玻璃电极 |
| 3. 饱和甘汞电极 | 4. 接至电压计(pH计) |



玻璃电极

- | | |
|-----------------------|-------------------|
| 1. 玻璃管 | 2. 内参比电极(Ag/AgCl) |
| 3. 内参比溶液(0.1mol/LHCl) | |
| 4. 玻璃薄膜 | 5. 接线 |



2. 电极反应、电极电位及能斯特方程

电极反应： $Ox + ne^- = Red$

电极电位及能斯特方程：

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_o}{\alpha_R}$$

电动势：

$$E(\varepsilon) = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}}$$

R-摩尔气体常数，8.314J/mol K

F-法拉第常数，96485.34J C/mol



Walther Nernst
1864-1941



3. pH电极的测定原理

玻璃电极为指示电极（负极），饱和甘汞电极为参比电极（正极），构成如下的原电池：

$\text{Ag} \mid \text{AgCl}, 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl} \mid \text{玻璃膜} \mid \text{试液} \parallel \text{KCl}(\text{饱和}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$

←——— 玻璃电极 $\xrightarrow{\Delta E_M}$ ←——— ΔE_L SCE →———

则原电池的电动势E为：

$$E = E_{\text{SCE}} - E_{\text{玻璃}} = E_{\text{SCE}} - (E_{\text{AgCl/Ag}} + \Delta E_M)$$

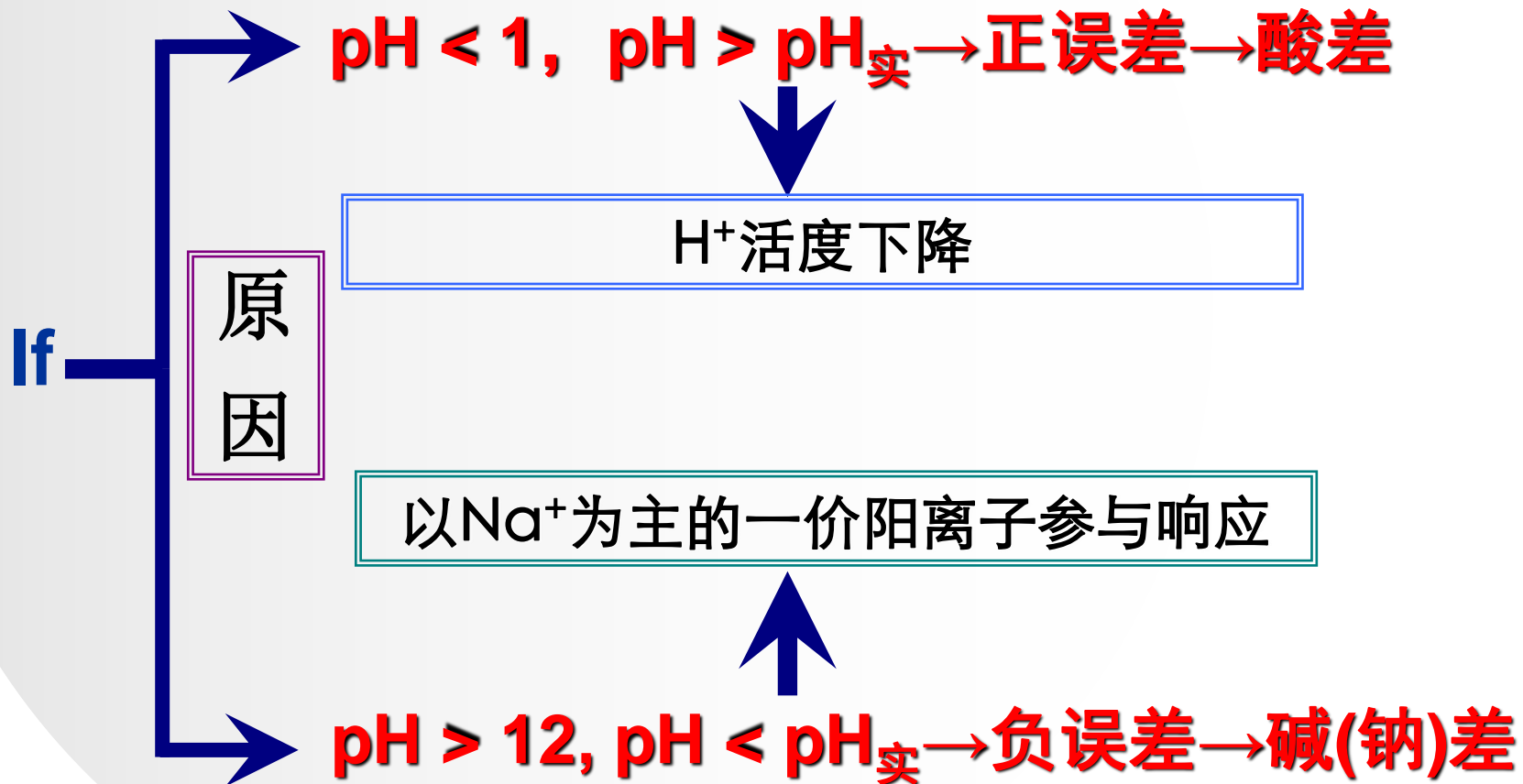
$$= E_{\text{SCE}} - E_{\text{AgCl/Ag}} - K + \frac{2.303RT}{F} \text{pH} + (\Delta E_L + \Delta E_{\text{不}})$$

$$= K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

液接电位 不对称电位



□ pH值的测量误差





膜电位表达的通式

$$\Delta E_M = K \pm \frac{2.303RT}{n_i F} \lg(\alpha_i + K_{i,j}(\alpha_j)^{n_i/n_j})$$

n_i : 被测离子 i 的电荷, n_j : 干扰离子 j 的电荷

❖ 选择性系数 $K_{i,j}$ 的意义

- 在其它条件相同时, 提供相同电位的欲测离子活度 α_i 和干扰离子活度 α_j 的比值
- 选择性系数愈小, j 离子对 i 离子的干扰愈小
- 估量某种干扰离子对测定造成的误差

$$\text{相对误差} = K_{i,j} \times \frac{(\alpha_j)^{n_i/n_j}}{\alpha_i} \times 100\%$$

*



2). 用 Na^+ 离子选择性电极测 Na^+ ，已知

$K_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}} = 5 \times 10^{-4}$ ，欲测 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L Na}^+$ ，问 Ca^{2+} 的浓度如何控制才可使其造成的误差在5%以内。

$$\Delta E_M = K \pm \frac{2.303RT}{n_i F} \lg(\alpha_i + K_{i,j}(\alpha_j)^{n_i/n_j})$$

$$a_i + K_{ij}^* a_j^{1/2}$$

$$E = K_{ij}^* a_j^{1/2} / a_i$$

$$\alpha_j = \left(E\% \times \frac{\alpha_i}{K_{i,j}} \right)^{n_j/n_i}$$

$$= \left(0.05 \times \frac{1.0 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-4}} \right)^{2/1} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

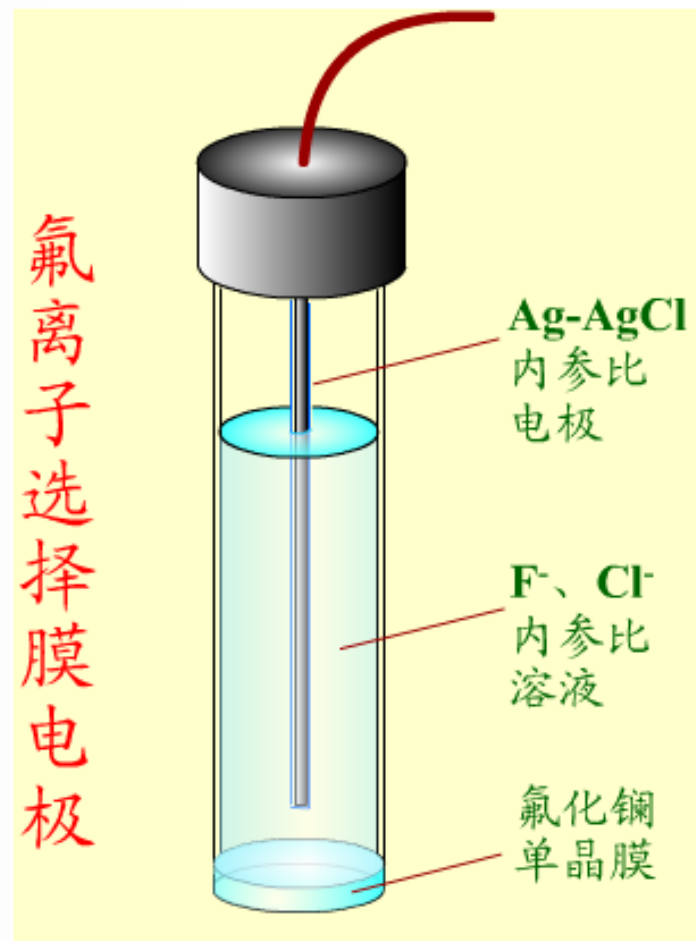
氟离子选择性电极的结构

电极膜： LaF_3 单晶 (掺少量 EuF_2)

内参比电极： Ag-AgCl 电极

内参比溶液： $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl、 $0.1\text{-}0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaF 混合溶液 (F⁻ 用来控制膜内表面的电位，Cl⁻ 用以固定内参比电极的电位)

电极机理： F⁻ 在晶体内部空穴中移动，形成膜电位





组成电池的表示形式

(-) Ag, AgCl(s) | NaCl 和 NaF 混合溶液 | LaF₃膜 | 试液(a_{F^-}) || KCl(饱和), Hg₂Cl₂ | Hg (+)

$$\Delta E_M = K - \frac{2.303RT}{F} \lg \alpha_{F^-}$$

干扰情况：

- 1. 高pH时：La水解，生成La(OH)₃，释放出F⁻，正干扰**
- 2. 低pH时：溶液中的F⁻生成HF或HF₂⁻，负干扰**



库仑分析法

1. 电解分析法与库仑分析法的概念
2. 法拉第电解定律（**会计算**）
3. 库仑分析原理和前提条件
4. 控制电位库仑分析法的**原理**、仪器（库仑计）
5. 恒电流库仑滴定**原理**、特点



3. 法拉第电解定律

1833-1834年，法拉第（Faraday）用实验方法建立了电解定律，法拉第定律。

(1) 电极上发生反应的物质的质量与通过该体系的电量 Q 成正比；**法拉第第一定律**

(2) 通过等量的电量时电极上所沉积的各物质的质量与各该物质的 M/n 成正比。**第二定律**

电量 $Q = it$ ，单位库仑（C）， $1C = 1A \cdot 1s$ 或 $Q = \int_0^{\infty} I dt$



1mol电子的电量为96485C，称为1法拉第，1F

$$m = \frac{MQ}{96485n} = \frac{M}{n} \cdot \frac{it}{96485}$$



❖ 法拉第电解定律是库仑分析法的理论基础

❖ 库仑分析法是**绝对分析**，不需要标准样品

❖ 库仑分析法的**关键（前提）**是：

100%的电流效率！



(5) 控制电位库仑分析法的特点

- ❖ 无需基准物质 (绝对分析)
- ❖ 选择性好, 可用于几种离子的同时测定
- ❖ 可用于无法析出的物质的测定 (指标为电量)
- ❖ 灵敏度高 (微克级别, 最低可到0.01微克)
- ❖ 准确度可达0.2%



2. 恒电流库仑滴定

❖ 原理

- 在试液中加入大量物质，使该物质**电解产生一种滴定剂**，滴定剂与被测物定量反应后，借助于电位法或指示剂来指示滴定终点，电解随即结束，用终点是消耗的电量定量计算被测物。
- 如何实现100%的电流效率？



■ 库仑滴定的特点

- 分析结果是客观的通过测量电量得到，可用于**基准物质纯度**的测定。
- 在较高的电流密度下进行，**快速**。
- **滴定剂来自于电解时的电极产物**，产生后立即与溶液中待测物质反应；滴定剂可以是不稳定的。
- **准确度高** (0.2%)，**精密度高** (0.005%)。**灵敏度较高** (10^{-5} – 10^{-9} g/mL)。
- 可实现自动滴定。



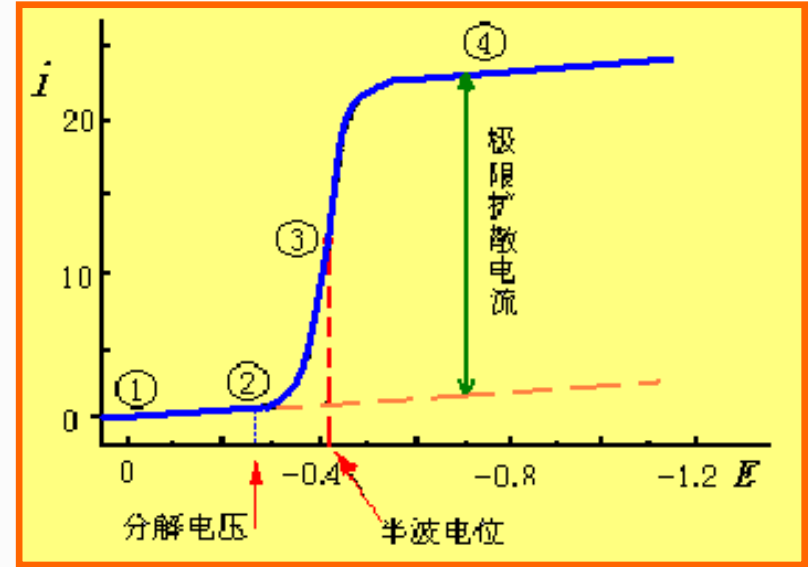
极谱分析和伏安分析法

1. 极谱分析基本原理（定性及定量，影响因素）
2. 常规极谱分析涉及的基本概念（如：浓差极化、极限电流、半波电位等）
3. 常规极谱法的干扰及其消除方法（迁移电流、残余电流、充电电流、氧波等概念）
4. 单扫描极谱（循环伏安）、方波极谱、脉冲极谱、溶出伏安法、催化极谱的：
 - 原理、特点及相对常规极谱的改进。

(2) 极谱曲线的解析

① 残余电流

② 电流开始上升阶段



刚达镉的分解电压， Cd^{2+} 开始还原，电流上升

滴汞电极反应： $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$

甘汞电极反应： $2\text{Hg} - 2\text{e} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2$



③ 电流急剧上升阶段

产生浓差极化，形成扩散层（厚度 δ ）

扩散电流：

$$i \propto \frac{C_{\text{溶液}} - C_{\text{表面}}}{\delta}$$

④ 极限扩散区

$$C_{\text{表面}} \rightarrow 0$$

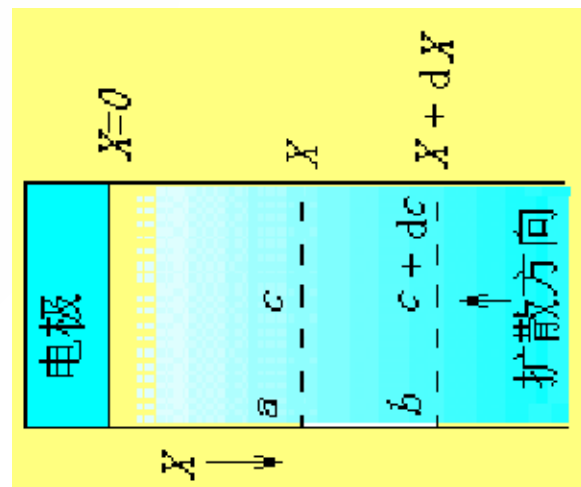
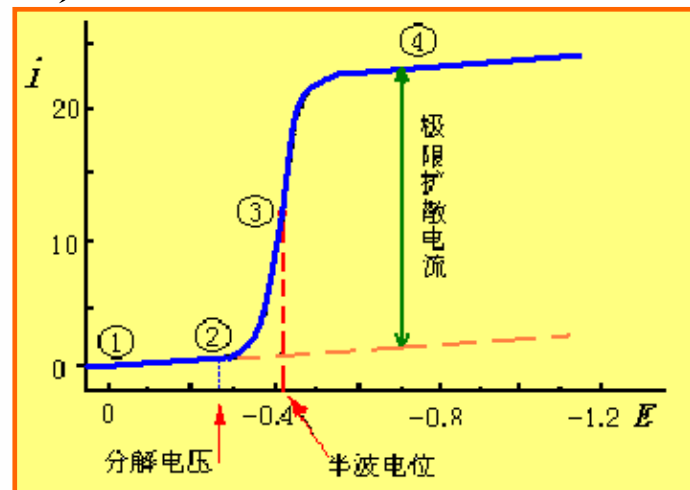
达到完全浓差极化，

扩散层厚度 δ 为常数

此时达到极限电流值 i_d

$$i_d = kc$$

定性分析用什么？





原子发射光谱分析法

1. 光学分析法分类 (**线状光谱与带状光谱**概念)
2. 原子发射光谱的产生、分析方法的原理
2. 原子发射谱线的相关概念 (**共振线、最后线、分析线等**)
3. 光谱分析仪的基本**结构**、主要元件
4. 经典光源、**ICP光源**的特点
5. 定性、定量原理



原子吸收与紫外可见分光光度法的比较

	原子吸收	UV-VIS
光谱形状	线状光谱 （电子能级）	带状光谱 （电子能级）
样品存在形式	基态原子（气态）	分子（溶液）
仪器	锐线光源	■连续光源
应用范围	无机元素定量分析	无机与有机物的定性 与定量

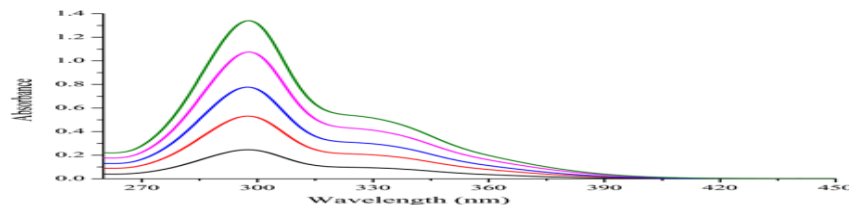


❖ **光谱法**：基于测量辐射的波长与强度的一类方法，涉及能级的跃迁。按照波长顺序排列的电磁辐射

原子光谱：原子中电子能级跃迁，**光谱**，**谱线**



分子光谱：分子中电子、振动和转动能级跃迁，**光谱**，**谱带**。





2. 基本原理

(1) 原子光谱的产生（原子结构）

原子的核外电子一般处在**基态**运动，当获取足够的能量后，就会从基态跃迁到**激发态**，处于激发态**不稳定**（寿命小于 10^{-8} s），迅速**跃迁**回到基态时，就要**释放**出多余的**能量**，若此能量以**电磁辐射**（光）的形式出现，既得到**发射光谱**。



ICP 焰炬

焰尾区

内焰区

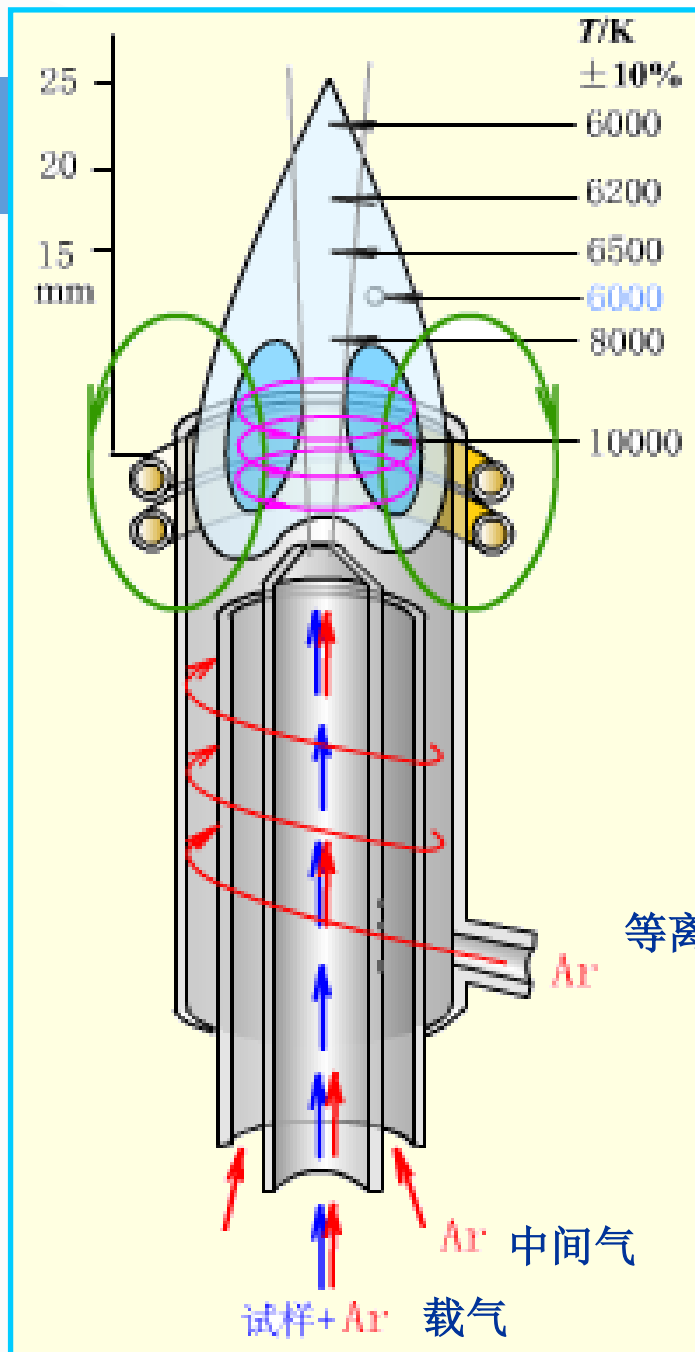
焰心

结构

- 高频发生器和感应线圈
- 炬管和供气系统
- 试样引入系统

工作原理

- ❖ 高频电流呈现**趋肤效应**：涡流表面电流密度大，环状结构，样品导入通道不受样品引入影响，高稳定性



等离子体气体,
冷却气

Ar 中间气

试样+Ar 载气



什么是自吸?

❖ 优点:

- **低检测限**: 蒸发和激发温度高
- **稳定, 精度高**: 趋肤效应
- **基体效应小**: 高温、化学干扰小, 样品处于中心、物理影响小
- **背景小**: 通过选择分析高度, 避开涡流区
- **自吸效应小**: 样品不扩散到ICP周围的冷气层
- **分析线性范围宽**: 温度均匀, 自吸小

❖ **缺点**: 仪器价格贵、维护费用高, 不能直接测固体, 对气体和非金属灵敏度不高

❖ **应用范围**: 70多种元素



原子吸收光谱分析法

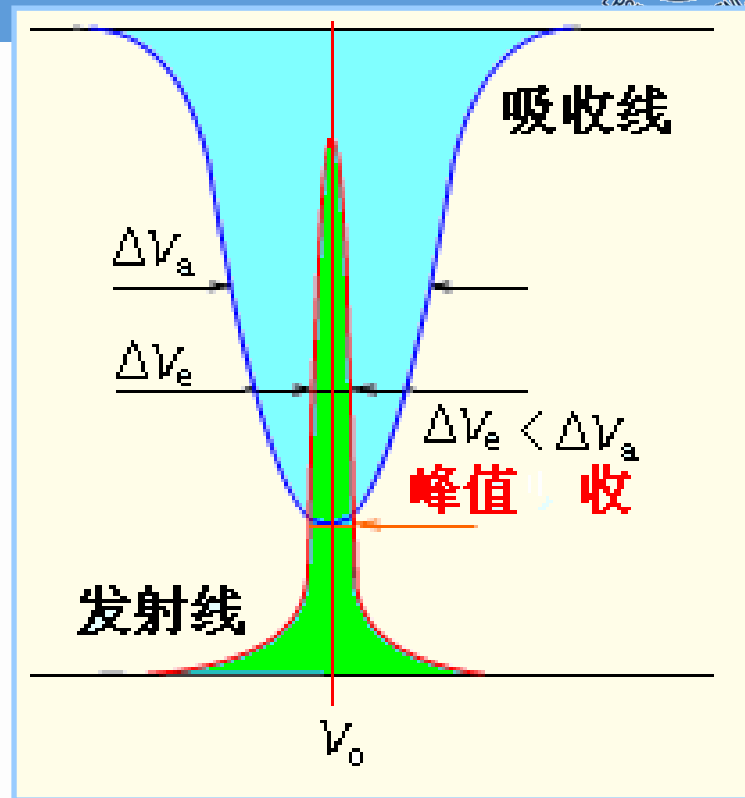
1. 原子吸收光谱基本原理（**峰值吸收、锐线光源等概念**）
2. 原子吸收光谱仪器：
 - 工作流程
 - **原子化方法**分类，原子化器条件选择、特点
3. 原子吸收的干扰种类，产生原因及消除方法
4. 原子吸收的定量分析原理
5. 原子吸收、原子发射、原子荧光的**原理**、仪器、特点、应用的比较



锐线光源

能发射出**谱线宽度很窄**的发射线的光源。

如果锐线光源的发射线中心频率与吸收线中心频率正好重合，则可用于测量**峰值吸收**。





四、干扰及其消除

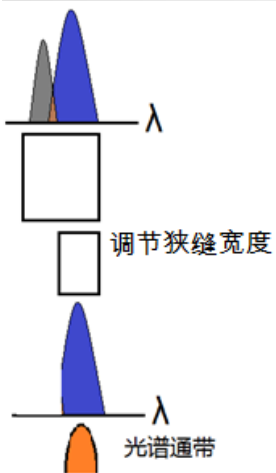
(1) 与待测元素的光谱线有关的光谱干扰

❖ 吸收线的干扰 (来自原子化器)

- **干扰元素与待测元素吸收线重叠** (概率很小), 教材表8-5: 另选分析线或分离干扰元素,

❖ 光源发射线的干扰 (来自光源)

- **待测元素谱线干扰** (谱线多的元素Ni、Co、Fe): 每条谱线发射强度和吸收系数不同, 最灵敏线吸收系数较大, 减小狭缝宽度改善**光谱通带**
- **非待测元素谱线**: 如刚好存在吸收此谱线的干扰时, 产生假吸收, 产生原因多为空心阴极灯阴极材料不纯



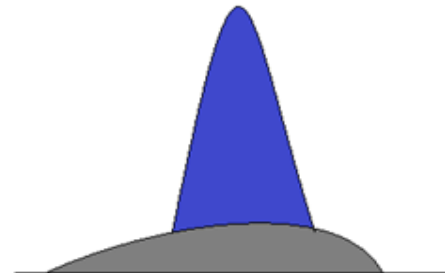
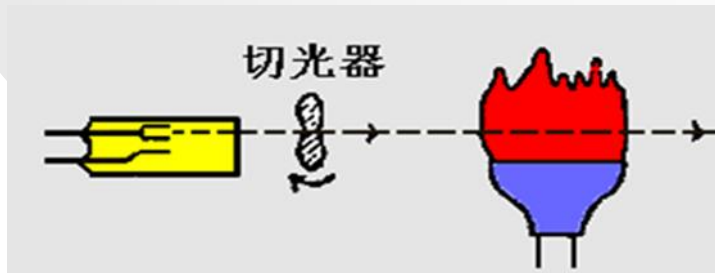


❖ **原子化器发射：**原子蒸汽中待测元素发射，**调制光源方式消除**（斩光器、HCL脉冲供电：区分光源与原子化器）

❖ **分子吸收与光散射**

火焰成分（CO, CH, CN, OH等）对光有吸收；原子化过程中生成的分子（金属卤化物等）在紫外区有吸收；盐类微粒对光的散射等

❖ **分子吸收的消除方法（背景校正）**





$$A = k c, \lg (I/I_0)$$

$$A_{\text{样}}/A_{\text{加标}}=C_{\text{样}}/C_{\text{加标}}$$

$$C_{\text{加标}}=(C_{\text{标}}*V_{\text{标}})/ (V_{\text{标}}+V_{\text{样}})$$

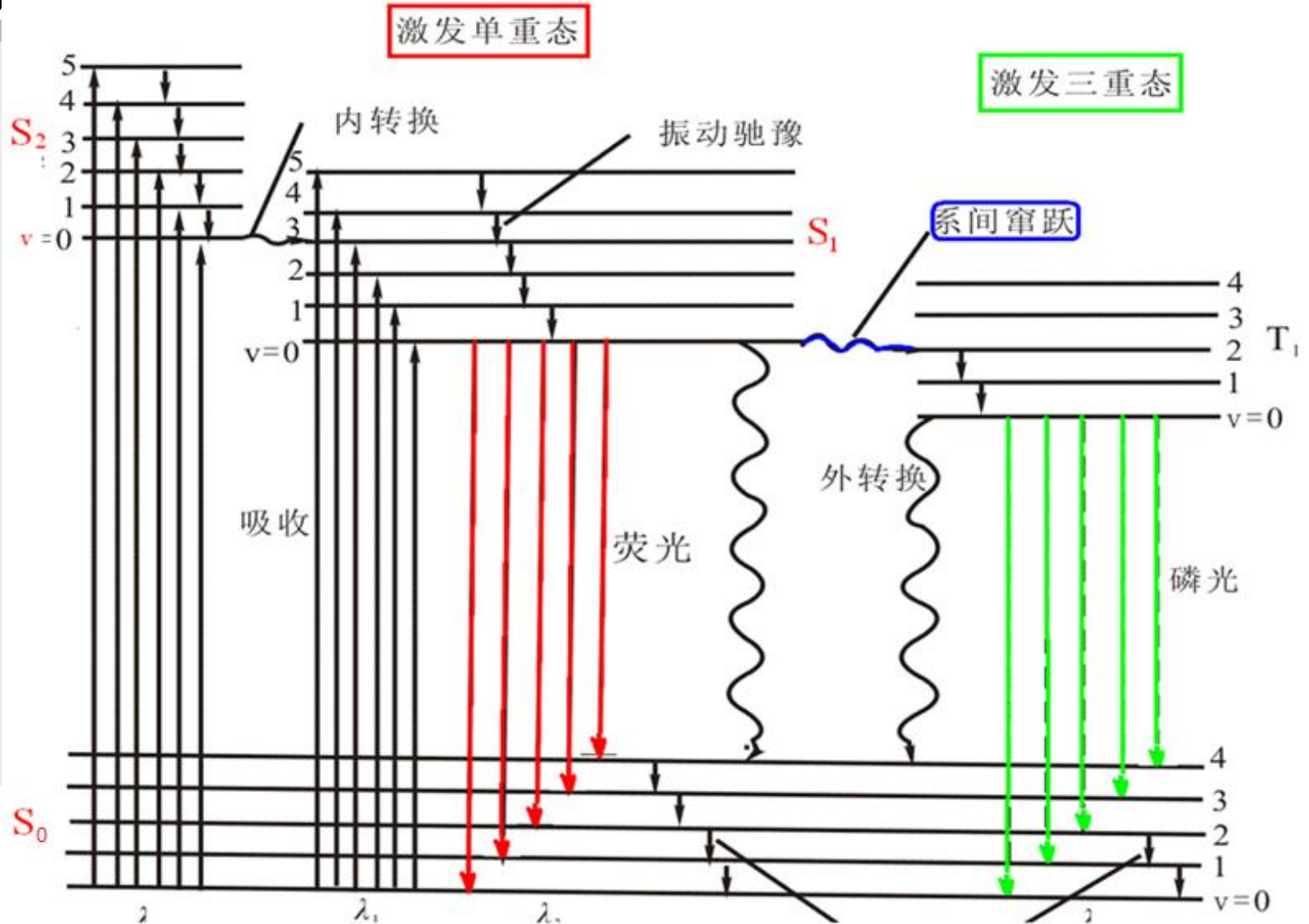
$$A = kc + k_0$$




分子发光分析

- 1、分子荧光、磷光的产生（**原理**）
- 2、激发光谱和发射光谱（**特点**）
- 3、荧光与分子结构的关系
- 4、荧光分析仪的**结构**、特点
- 5、荧光定量关系式及其适用范围
- 6、荧光光谱法的特点

分子荧光对应的能级跃迁





荧光的产生

分子由第一激发单重态的最低振动能级→基态 ($S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁), 发射一定波长的荧光。寿命 $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ s}$ 。

跃迁至 S_0 的不同振转能级

$S_0 \rightarrow$ 激发 \rightarrow 振动弛豫 \rightarrow 内转换 \rightarrow 振动弛豫 $\rightarrow S_1 \rightarrow S_0$

• 磷光的产生

分子由第一激发三重态的最低振动能级→基态 ($T_1 \rightarrow S_0$ 跃迁), 发射一定波长的磷光。寿命 $10^{-4} \sim 10 \text{ s}$ 。

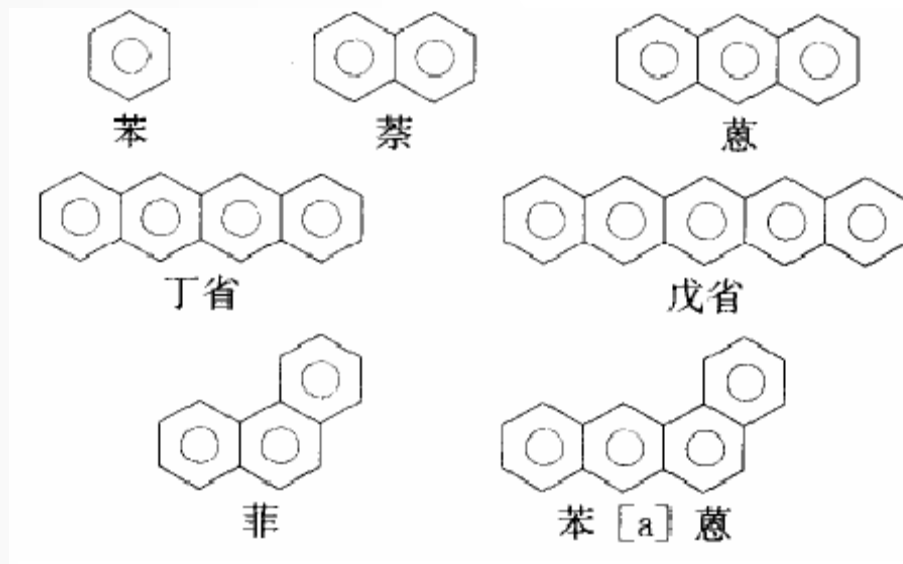
电子由 S_0 进入 T_1 的可能过程: ($S_0 \rightarrow T_1$ 禁阻跃迁)

$S_0 \rightarrow$ 激发 \rightarrow 振动弛豫 \rightarrow 内转换 \rightarrow 系间窜越 \rightarrow 振动弛豫 $\rightarrow T_1 \rightarrow S_0$

(2) 荧光与分子结构的关系

➤ 共轭效应

$\pi^* \rightarrow \pi$ 的荧光效率高，
 提高共轭度有利于增
 加荧光效率并产生红
 移。



化 合 物	ϕ_F	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm
苯	0.11	205	278
萘	0.29	286	321
蒽	0.46	365	400

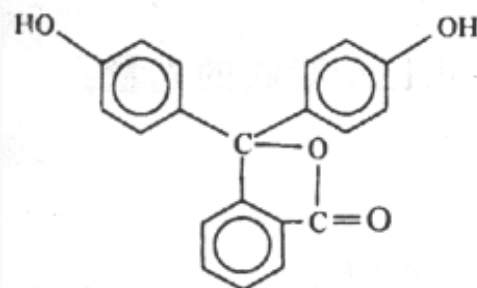


➤ 刚性平面结构

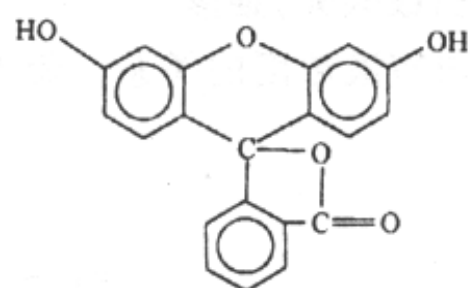
可降低分子振动，减少系间窜跃及碰撞去活的可能性。

❖ 取代基效应

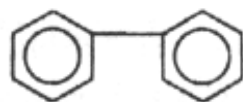
芳环上如有供电基， ρ - π 作用使共轭程度增大，荧光增强。



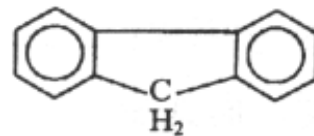
酚酞



荧光素



联苯 $\varphi = 0.18$



苊 $\varphi = 1$



取代基对苯分子荧光强度及波长的影响

吸电子基团荧光减弱：羧基、羰基或亚硝基
给电子基荧光增强： $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OCH}_3$

化 合 物	化 学 式	荧光波长 (nm)	荧光相对强度
苯	C_6H_6	270—312	10
甲 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	270—320	17
丙 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$	270—320	17
氟 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	270—320	10
氯 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	275—345	7
溴 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	290—380	5
碘 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	—	0
酚	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	285—365	18
苯 胺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	310—405	20
苯胺离子	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	—	0
苯 腈	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	280—360	20
硝 基 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	—	0



四、荧光（磷光）分析仪

四个部分：

- 激发光源
- 样品池
- 单色器系统
- 检测器

特点

- 双单色器系统
- 直角位置检测

荧光分光光度计的结构示意图



复习方法

1、纵向梳理

基本原理、仪器、定性定量、干扰及消除、分析条件、应用、特点等

2、横向比较

3、灵活运用

注意几点：

1. 抓重点（本质）、掌握基础、记住应用（理解）
2. 回答问题：切题、完整（有步骤）、勿漏题、勿空白