

# 仪器分析综合复习题

## 第一章 绪论

1. 仪器分析(Instrumental analysis, 也称物理物化分析): 指以物质的物理和物理化学性质(光、电、热、磁等为基础的分析方法一般要依靠仪器来完成, 故习惯上称为仪器分析。

### 2. 仪器分析方法的分类(四大类)?

(1) 光学分析法(spectroscopic analysis): 指以物质的光学性质(吸收, 发射, 散射, 衍射)为基础的仪器分析方法。

包括原子吸收光谱法、原子发射光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法等。

(2) 电分析(electrical analysis): 电流分析, 电位分析, 电导分析, 电重量分析。

包括库仑法, 伏安法。

(3) 色谱分析(chromatography analysis)

包括气相色谱法, 液相色谱法。

(4) 其它仪器分析方法(other analysis)

包括质谱法、热分析法(如热重法、差热分析法、示差扫描量热法等)、电子显微镜, 超速离心机, 放射性技术等。

### 3. 定量分析方法的评价指标?

(1) 灵敏度: 指物质单位浓度或单位质量的变化引起响应信号值变化的程度, 用 S 表示。

(2) 精密度: 指使用同一方法, 对同一试样进行多次测定所得测定结果的一致程度。

精密度用测定结果的标准偏差 s 或相对标准偏差(sr)量度。

(3) 准确度: 指试样含量的测定值与试样含量的真实值(或标准值)相符合的程度。

(4) 检出限: 指某一分析方法可以检出被测物质的最小浓度或最小质量。

以浓度表示的称为相对检出限, 以质量表示的称为绝对检出限。

## 第二章 光谱分析导论

### 1. 光的波粒二相性基本参数

(1) 光的波动性(Characterization of light waves)

波动性参数: 关系式  $v = C / \lambda = C \sigma$

$\lambda$  (波长, Wavelength);

$v$  (频率, frequency);

C (光速, The velocity of light);

$\sigma = 1 / \lambda$  (波数, wave number)。

单色光(monochromatic light)---指只含一种频率或波长的光。

复合光(multichromatic lights)---指多种频率或波长的光。

散射光(杂散光, (scattering light)---指定波长外的光。

(2) 光的微粒性(Microparticle characterization of light)

微粒性参数:  $E = hv = hC / \lambda = 1240 / \lambda$  (ev)

$h = 4.14 \times 10^{-15}$  ev.sec =  $6.626 \times 10^{-34}$  erg.sec (伯朗克参数, Planck's constant);

$C = 3 \times 10^8$  cm/sec

### 2. 光谱区中紫外、可见、红外对应的波长范围?

(1) 紫外: 200-380nm;

(2) 可见光: 380-780nm;

(3) 近红外: 780-2500nm;

(4) 中红外: 2.5-50 μm;

(5) 远红外: 50--300 μm。

### 3. 原子光谱和分子光谱的比较?

(1) 原子光谱: 电子能级上的电子跃迁; 电子光谱; 线状光谱。

(2) 分子光谱:

A. 紫外-可见 (UV-Vis): 电子能级上的电子跃迁; 反映振动精细结构的电子光谱; 带状光谱。

B. 红外光谱 (Infrared): 振动能级上的电子跃迁; 反映转动精细结构的电子光谱; 带状光谱。

### 4. 实际光谱与理论光谱的主要差别, 以及造成这些差别的主要原因是什么?

实际光谱为带状光谱, 理论光谱为线状光谱。造成这些差别的原因为:

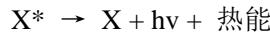
(1) 能量离散, 导致谱线宽度扩展: 测不准原理、相对论效应导致谱线宽度扩展; 再加上能级之间的能量间距非常小, 导致跃迁所产生的谱线非常多, 间距非常小, 易于重叠。

(2) 仪器条件造成: 色散元件难以将谱线完全分开。

### 5. 物质吸收光有(无辐射退激)(共振发射)(荧光)(磷光)几种形式? 散射光有(瑞利散射)(斯托克斯散射)(反斯托克斯散射)几种形式?

### 6. 荧光与磷光产生的量子解释及其区别?

(1) 荧光: 指激发分子与其它分子相碰, 一部分能量转化为热能后, 下降到第一激发态的最低振动能级, 然后再回到基态的其它振动能级并发射光子, 这种发射光称荧光。

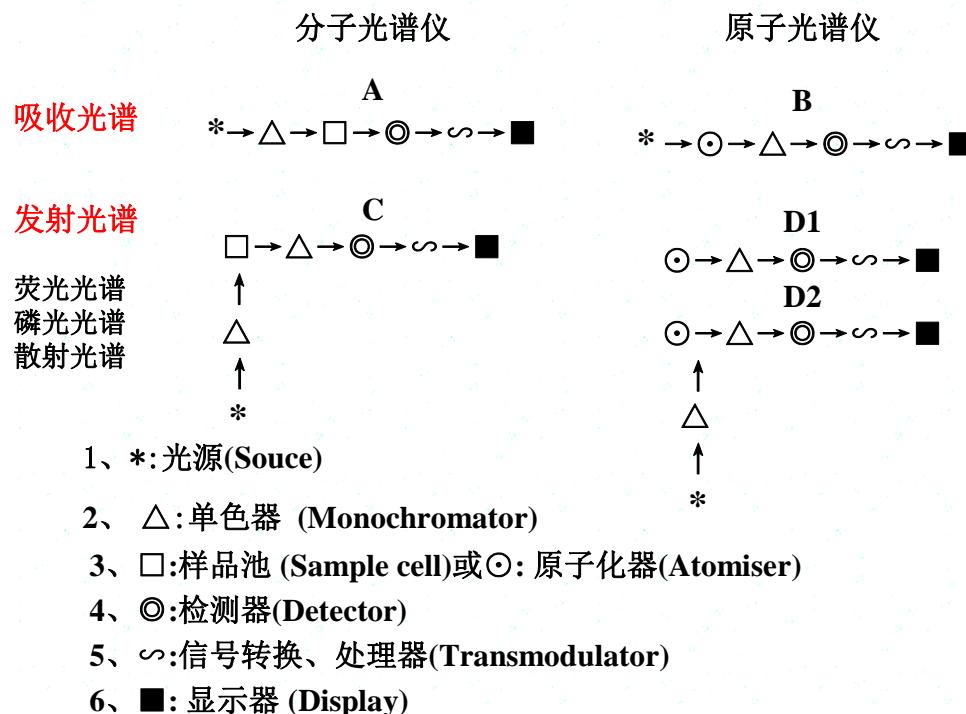


荧光的发射波长比入射光的波长长。

(2) 磷光: 指激发分子与其它分子相碰, 一部分能量转化为热能后, 下降到第一激发态的最低振动能级, 它不直接跃迁回到基态而是转入到亚稳的三重态, 分子在三重态的寿命较长(从 10-4 sec. 到 10sec.), 然后再回到基态的其它振动能级并发射光子, 这种发射光称磷光。

磷光和荧光的区别: 磷光是不同多重度的状态间辐射跃迁的结果。荧光是电子从单线态第一激发态返回到基态时释放的光; 磷光是电子从三线态第一激发态返回到基态释放的光。——荧光和磷光都是物质从激发态跃迁, 自发辐射产生的。通常自发辐射强度都有一个衰减过程, 衰减过程最初的一段时间内的辐射, 称之为荧光, 之后的衰减过程称之为磷光。

### 7. 色散型光谱仪中吸收光谱仪和发射光谱仪在光路上的异同?



### 第三章 紫外-可见光谱法

#### 1. 生色团及助色团的概念?

- (1) 生色团: 指含有  $\pi$  键的不饱和基团。  
(2) 助色团: 指那些和原子团不吸收 200-800nm 范围内的光, 但与生色团结合后, 具有能使生色团的吸收峰向长波或短波方向移动作用的原子或原子团。

#### 2. 分子外层电子跃迁的类型? 哪两种跃迁是有用的? 其摩尔吸收系数有何区别? 溶剂极性对这两类跃迁的影响?

分子外层电子的分子轨道可分为五种, 即  $\sigma$  成键与  $\sigma^*$  反键轨道,  $\pi$  成键与  $\pi^*$  反键轨道,  $n$  非键轨道。根据轨道能量:  $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ 。

◆ 分子外层电子跃迁的类型:

- (1)  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁 ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$  transition)

$\Delta E$  较大, 跃迁发生在远紫外区, 波长范围低于 200nm。如甲烷(125nm), 乙烷 (135 nm)。

- (2)  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁 ( $n \rightarrow \sigma^*$  transition)

$\Delta E$  较  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁要小, 跃迁发生在 150--250nm 波长范围内。如含有杂原子的饱和烃衍生物。

- (3)  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁

$\Delta E$  比较少, 最大吸收波长均大于 200 nm。

◆  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁是最有用的。

◆  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的差别 (在于吸收峰的强度不同):

- (1)  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁摩尔吸收系数很少, 仅在 10-100 范围内。

- (2)  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁摩尔吸收系数很大, 比  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁大 100-1000 倍, 达到 1000-100000。

◆ 溶剂极性对  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的影响:

溶剂极性的改变会使由  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的两种吸收峰的最大吸收波长向不同方向移动。

溶剂极性增加时:  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收峰发生蓝移 (短波方向)

$\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收峰发生红移 (长波方向)

#### 3. 红移效应及其有机化合物结构对此效应的影响?

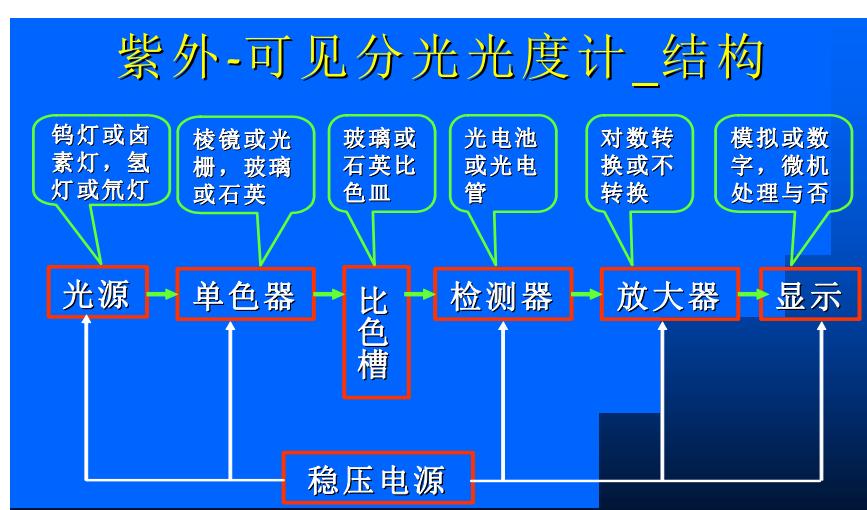
红移效应(red shift effect): 指当分子含有多个  $\pi$  键, 并且被单键隔开时, 共轭效应增加,  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁能量更低, 吸收光谱最大吸收峰向长波方向移动, 摩尔吸收系数增大的现象。

➤ 有机化合物结构对红移效应的影响: 因有机化合物具有不饱和键和未成对电子基团, 如 C=C; C=O; C=N; —N=N—等, 当出现几个发色团共轭, 则几个发色团所产生的吸收带将消失, 代之出现新的共轭吸收带, 其波长将比单个发色团的吸收波长长, 强度也会增强。

附: 蓝移效应(blue shift effect): 指含有  $\pi$  电子芳香体系, 其最大吸收向紫外方向移动的现象。

#### 4. 紫外可见分光光度计的基本组成有哪几部分?

\* → △ → □ → ◎ → ∞ → ■



5. 紫外可见分光光度计在可见区和紫外区使用的光源有何不同?

	钨灯 Tungsten lamp	钨卤灯 Tungsten-halogen lamp	氘灯 Deuterium lamp
使用范围(nm)	330-2500	200-900	190-370
输出能量	15%在可见区 与V <sup>4</sup> 成正比	高	高
寿命	长	长	短

由此可知: (1) 可见区 (380-780nm) 使用的光源一般为钨灯或钨卤灯。

(2) 紫外区 (200-380nm) 使用的光源一般为氘灯。

6. 朗伯-比尔定律的表达式及其造成偏差的主要原因?

### 朗伯-比尔定律

I

$$I = I_0 e^{-kCL}, \quad \frac{I}{I_0} = e^{-kCL} = 10^{-0.4343kCL} = 10^{-KCL}$$

$I_0$

$$\therefore I / I_0 = T, \quad \therefore -\log T = KCL$$

$$A = -\log T = KCL \text{ 或 } A = \epsilon CL$$

A--吸光度(absorbance)

L--吸收层厚度

K--吸收系数--是仅与物质本质和辐射波长有关的常数。

C--溶液浓度

当 C 为摩尔浓度时, K用  $\epsilon$  表示,  $\epsilon$  单位为: 升/摩尔.厘米。

当 C 为mg/ml时, 用K表示, K单位为ml/mg.cm。

K的常用单位还有:  $K^{1\%}_{1cm}$  或  $E^{1\%}_{1cm}$   
即: 表示1%样品浓度在一厘米比色池中比色时的K值。

### T与A的关系

当 T 以 T % 表示时,  $A = -\log T = \log 100/T = 2-\log T$

例: 当 T=50%, 则  $A = 2-\log 50 = 2-1.699 = 0.301$

列出A与T的关系表:

T	100%	50%	25%	10%	1.0%	0.1%	0.01%	0.001%	0%
A	0	0.301	0.602	1.00	2.0	3.0	4.0	5.0	$\infty$

上述说明: T值为0%至100%内的任何值。

A值可以取任意的正数值。

在混合物中的表达式:  $A_{total} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 C_1 L + \epsilon_2 C_2 L + \dots + \epsilon_n C_n L$

## 刘晓宇仪器分析综合复习题 08



已知: 平衡常数为 $4.2 \times 10^{14}$ 。

不同波长测定时的摩尔吸收系数为:

$\lambda (\text{nm})$	$\epsilon_1(\text{CrO}_4^{2-})$	$\epsilon_2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$
345	$1.84 \times 10^3$	$10.7 \times 10^2$
370	$4.81 \times 10^3$	$7.24 \times 10^2$
400	$1.88 \times 10^3$	$1.89 \times 10^2$

求 $4.00 \times 10^{-4} \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液在 PH 5.60缓冲溶液中,用一厘米比色池在345、370、400nm波长处测定时的吸光度?

解:  $\because K = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]^2 \times [\text{H}^+]^2 = 4.2 \times 10^{14} \dots \text{①}$

又 $\because \text{PH } 5.60$  故可求出 $[\text{H}^+]$ 。

设 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = X$ ,  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 4.00 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot X$

代入①式即可求出 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ 、 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 的浓度。

又 $\because A_{\text{total}} = A_1 + A_2 = \epsilon_1 C_1 L + \epsilon_2 C_2 L$

不同波长下的 $\epsilon_1$ 、 $C_1$ 、 $L$ 、 $\epsilon_2$ 、 $C_2$ 、均已知, 故可求出各波长下的吸光度A。

## 偏离Beer-Lambert定律的因素



原因: A. 定律本身偏离线性

$$K = f(n) \quad n = f(C) \quad \therefore K = f(C), \text{故} K \text{不是常数。}$$

B. 定律本身的假设难以满足  
严格的单色光 理想溶液

C. 由仪器性能引起  
如仪器的杂散光(非吸收光)引起偏离线性。

$$\text{正常时: } T = I/I_0$$

$$\text{但当有杂散光} I_1 \text{时: } T = (I + I_1) / (I_0 + I_1)$$

## 7. 吸光度 (A) 与透光率 (T) 的转换?

### 浓度测量中相对误差与透光率和吸光度的关系

A既然可取任何值, 但究竟取何值最为合适? 它主要由相对误差的大小决定。

$$-\log T = KCL \dots \text{①}$$

$$\text{左边换成自然对数后, 求导得: } -0.4343 \cdot dT/T = KLdC \dots \text{②}$$

$$\text{②/①联合求解: } dC/C = 0.4343 \cdot dT/T \log T \text{ 即: } \Delta C/C = 0.4343 \Delta T/T \log T$$

设T的测量误差 $\Delta T$ 为的0.005, 则浓度相对误差与T和A的关系见下表:

T	A	$(\Delta C/C) \times 100$
0.95	0.022	$\pm 10.2$
0.80	0.097	$\pm 2.80$
<b>0.70</b>	<b>0.155</b>	<b><math>\pm 2.00</math> 测量</b>
0.60	0.222	$\pm 1.63$ 最
0.40	0.399	$\pm 1.36$ 理
0.368	0.434	$\pm 1.36$ 范
0.20	0.699	$\pm 1.55$ 想
0.30	0.523	$\pm 1.38$ 范
<b>0.15</b>	<b>0.824</b>	<b><math>\pm 1.76</math> 围</b>
0.10	1.000	$\pm 2.17$
0.01	2.000	$\pm 10.85$
0.001	3.000	$\pm 72.33$

测量最理想范围为:

$$T = 70\% - 15\%$$

$$A = 0.150 - 0.700$$

此时相对误差少于 $\pm 2.00\%$

## 第四章 原子吸收光谱法

1. **共振吸收线:** 指电子从基态跃迁至最低激发态所吸收的谱线。

2. **分析线:** 指共振线和一般吸收线。

共振线: 是共振吸收线和共振发射线的总称。

共振发射线: 电子从最低激发态返回基态时所发射的谱线。

3. **影响原子谱带变宽的因素有哪些? 何为主要因素?**

(1) 自然宽度:  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  nm——原子发生能级间跃迁时, 激发态原子寿命不一样而产生。

(2) 多普勒变宽(热变宽):  $10^{-3}$  nm——原子无规则的热运动产生。

(3) 碰撞变宽(压力变宽):  $10^{-3}$  nm——原子间或原子同其它粒子的碰撞使原子的基态能级稍有变化, 因而吸收谱线变宽。

A. 赫尔兹马克变宽 (Holtzman): 由同种原子碰撞引起,也称为共振变宽

B. 罗伦茨变宽 (Lorentz): 由不同种原子碰撞引起。

(4) 自吸变宽: 由光源周围温度较低的原子蒸气吸收同种原子发射线而导致的谱线变宽。

(5) 场致变宽: 由强电场和强磁场引起。

结果: 谱线的变宽导致原子吸收分析的灵敏度下降。

➤ 影响原子吸收谱线轮廓的两个主要因素: 多普勒变宽和碰撞变宽。

4. 在原子吸收光谱分析中, 为什么要用峰值吸收代替积分吸收? 实现峰值吸收必需满足的条件是什么?

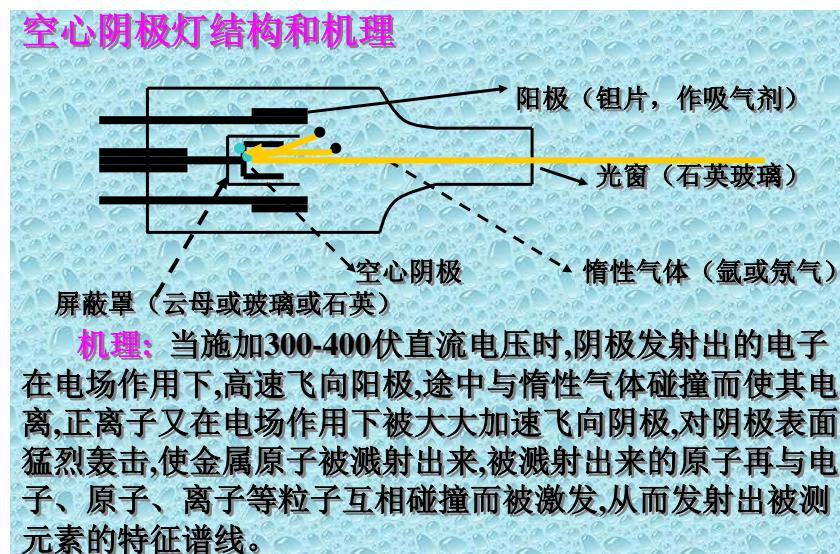
◆ 峰值吸收理论认为: 当锐线光源发射的谱线, 其中心频率刚好与原子吸收的中心频率相同, 且能保证锐线光源的谱线宽度小于原子吸收谱线宽度的 1/5 时, 这样锐线光源的光理论上可以 100% 被原子吸收, 从而实现对峰值吸收的测量。

◆ 必须满足的条件:

①锐线光源发射的谱线, 其中心频率刚好与原子吸收的中心频率  $\nu_0$  完全一致。

②锐线光源的谱线半宽度比原子吸收谱线半宽度更窄, 一般为 1/5。

5. 简述空心阴极灯的构造和工作原理?



6. 原子化方法有 (火焰原子化法) (非火焰原子化法) (氢化物发生法) 几类? 火焰原子化器包括 (雾化器) (雾化室) (燃烧器) 三部分? 石墨炉原子化法包括 (干燥) (灰化) (原子化) (净化) 等阶段?

7. 原子吸收光谱仪中单色器的作用? 其位置和紫外可见分光光度计有何不同? 为什么?

其作用为选出有用的谱线。其位置处于原子化器之后, 而紫外可见分光光度计光路结构中单色器处于光源后。目的是防止原子化时产生的辐射干扰进入检测器, 避免强烈辐射引起的光电倍增管疲劳。

## 刘晓宇仪器分析综合复习题 08

### 8. 原子吸收干扰的类型？相应的消除方法是什么？氘灯校正背景的简单原理？

#### ◆ 原子吸收干扰的类型：

(1) 物理干扰：由于试液和标准溶液的物理性质的差异，引起进样速度、进样量、雾化效率、原子化效率差异。

A. 配制与待测试样溶液相似组成的标准溶液，并在相同条件下进行测定。如试样组成不详，采用标准加入法加以消除物理干扰。

B. 避免使用黏度大的硫酸、磷酸来处理试样；稀释试液。

(2) 化学干扰：由于待测元素与共存组分发生了化学反应，生成了难挥发或难解离的化合物，使基态原子数目减少。

A. 提高火焰温度：使难挥发、难解离的化合物较完全基态原子化。

B. 加入释放剂：与干扰元素生成更稳定或更难挥发的化合物，使被测定元素从含有干扰元素的化合物中释放出来。

C. 加入保护剂（有机络合物）：与被测元素或干扰元素形成稳定的络合物，避免待测元素与干扰元素生成难挥发化合物。

D. 加入基体改进剂：石墨炉原子吸收光谱分析中，加入某些化学试剂于试液或石墨管中，改变基体或被测定元素化合物的热稳定性，避免了化学干扰，这些化学试剂称为基体改进剂。

(3) 电离干扰：由于某些易电离元素在火焰中产生电离，使基态原子数减少，降低了元素测定的灵敏度。

加入消电离剂。常用的消电离剂有 CsCl、KCl、NaCl

(4) 谱线干扰：指单色器光谱通带内除了元素吸收分析线外，还进入了发射线的邻近线或其它吸收线，使分析方法的灵敏度和准确度下降。

A. 减小狭缝宽度，提高仪器的分辨率，使元素的共振吸收线与干扰谱线完全分开。

B. 降低灯电流，选择无干扰的其它吸收线。

C. 分离共存的干扰元素。

(5) 光谱背景干扰：指原子化过程中产生的分子吸收和固体微粒产生的光散射干扰效应。

A. 火焰法：改变火焰类型、燃助比和调节火焰观测区高度。

B. 石墨炉原子吸收法：选用适当基体改进剂；采用选择性挥发来抑制分子吸收

◆ 氘灯校正背景的简单原理：氘灯（连续光源）所测吸光度为背景吸收，而锐线光源（空心阴极灯）测定的吸光度为原子吸收和背景吸收的总吸光度。

### 9. 原子吸收分析条件的选择？

(1) 分析线的选择：选择元素的共振线。

(2) 狹缝的选择：以排除干扰和具有一定透光强度为原则。

(3) 灯电流的选择：在保证空心阴极灯有稳定辐射和足够的入射光强度条件下，使用最低灯电流。

(4) 原子化条件选择：

① 火焰原子化法：选择火焰类型和调节燃气与助燃气比例。

② 石墨炉原子化法：通过实验选择合适的干燥、灰化、原子化及除残等阶段的温度和持续时间。

### 10. 有关灵敏度的计算？

(1) 特征浓度  $C_0$  (火焰原子化法)

某待测元素产生 1% 吸收时（即  $A=0.0044$ ）的对应浓度。  $C_0 = C_x \times 0.0044/A$  (单位为  $\mu\text{g}/\text{ml}/1\%$ )

(2) 特征质量  $m_0$

它可用于估计最适宜的测量浓度和取样量：

例 1：某样品溶液铁含量为 0.02mg/L，若用 AAS 测定，问测定前溶液是否需要浓缩或稀释？  $C_0=0.08\mu\text{g}/\text{ml}/1\%$

解： $\because$  最佳分析范围在  $A=0.15\sim 0.80$

又  $\because C_0=0.0044C/A$

$\therefore$  最适宜的分析浓度为： $0.08\mu\text{g}/\text{ml} \times (0.15/0.0044 \sim 0.8/0.0044) = 2.7\sim 14.5\mu\text{g}/\text{ml}$  之间。

现为 0.02mg/ml，故需要浓缩，倍数为： $(2.7\sim 14.5)/0.02 = 135\sim 725$  倍

## 刘晓宇仪器分析综合复习题 08

例 2：有一配合饲料含钙约 0.2%，应称取多少试样定容至 25 毫升体积测量较合适？ $C_0 = 0.11 \mu\text{g}/\text{ml} / 1\%$

解：测量最合适浓度为： $0.11 \times 0.15 / 0.0044 \sim 0.11 \times 0.8 / 0.0044 = 3.75 \sim 20 \mu\text{g}/\text{ml}$ ,

又： $\text{Ca\%} = 100 \text{VC/G}$

$$\therefore G = 100 \text{VC/Ca\%} = 100 \times 25 \times (3.75 \sim 20) / 0.2 = 0.046 \sim 0.25 \text{g}$$

即称取 0.1~0.2g 试样合适。

## 第五章 红外吸收光谱法

1. **基频：**分子由基态振动能级（ $v=0$ ）跃迁至第一振动激发态（ $v=1$ ）时，所产生的吸收峰。相应的频率称为基频。

2. **倍频：**由  $v=0 \rightarrow v=2, 3, 4, \dots$  跃迁产生的谱带，称第一倍频，第二倍频，…等。

3. **产生红外吸收的条件是什么？是否所有的分子都能产生红外吸收光谱？为什么？**

◆ 产生红外吸收的条件

(1) 辐射具有能满足分子跃迁所需要的能量：辐射光子具有的能量与发生振动跃迁所需的跃迁能量相等。只有符合  $\Delta V = \pm 1, \pm 2, \dots$  的跃迁才会产生红外吸收带。

(2) 辐射与分子之间有耦合作用发生：只有在振动过程中偶极矩发生变化的那种振动方式，才能吸收红外辐射，在红外光谱中出现吸收谱带。这种方式称红外活性的，否则称红外非活性的。

◆ 并不是所有的分子都能产生红外吸收光谱。因为只有具有红外活性的分子，在振动过程中才能发生偶极矩变化，才能吸收红外辐射，而产生红外吸收光谱。

4. **多原子分子振动的几种形式？**

(1) 伸缩振动：是指沿键轴方向伸缩，使键长发生变化的振动。

有两种方式：A. 对称伸缩振动（用 VS 表示）；

B. 反对称伸缩振动（亦称不对称伸缩振动，用 VAS 表示）。

(2) 弯曲振动（变形振动）：是指键角发生变化的振动。

有两种方式：A. 面内弯曲振动：剪式振动（ $\delta$ ）和平面摇摆振动（ $\gamma$ ）；

B. 面外弯曲振动：扭曲振动（ $\tau$ ）和非平面摇摆振动（ $\omega$ ）。

5. **简述色散型红外光谱仪与富立叶变换红外光谱仪的区别？**

主要区别在于干涉仪部分。

色散型 IR 谱仪：利用单色器作为色散元件。

傅立叶 IR 谱仪：利用光的干涉作用进行测定，用干涉计取代了单色器，所以没有色散元件。

6. **红外光谱法对试样的有什么要求？**

可以是液体、固体或气体，一般应要求：

(1) 试样应该是单一组份的纯物质，纯度应>98% 或符合商业规格才便于与纯物质的标准光谱进行对照。多组份试样应在测定前尽量预先用分馏、萃取、重结晶或色谱法进行分离提纯，否则各组份光谱相互重叠，难于判断。

(2) 试样中不应含有游离水——水本身有红外吸收，会严重干扰样品谱，而且会侵蚀吸收池的盐窗。

(3) 试样的浓度和测试厚度应选择适当，以使光谱图中大多数吸收峰的透射比处于 10%~80% 范围内。

7. **简单化合物红外图谱的结构推测？**

结构推测步骤：A. 用元素分析仪测定未知物的 C、H、O、N 等元素的比例，求取分子式；

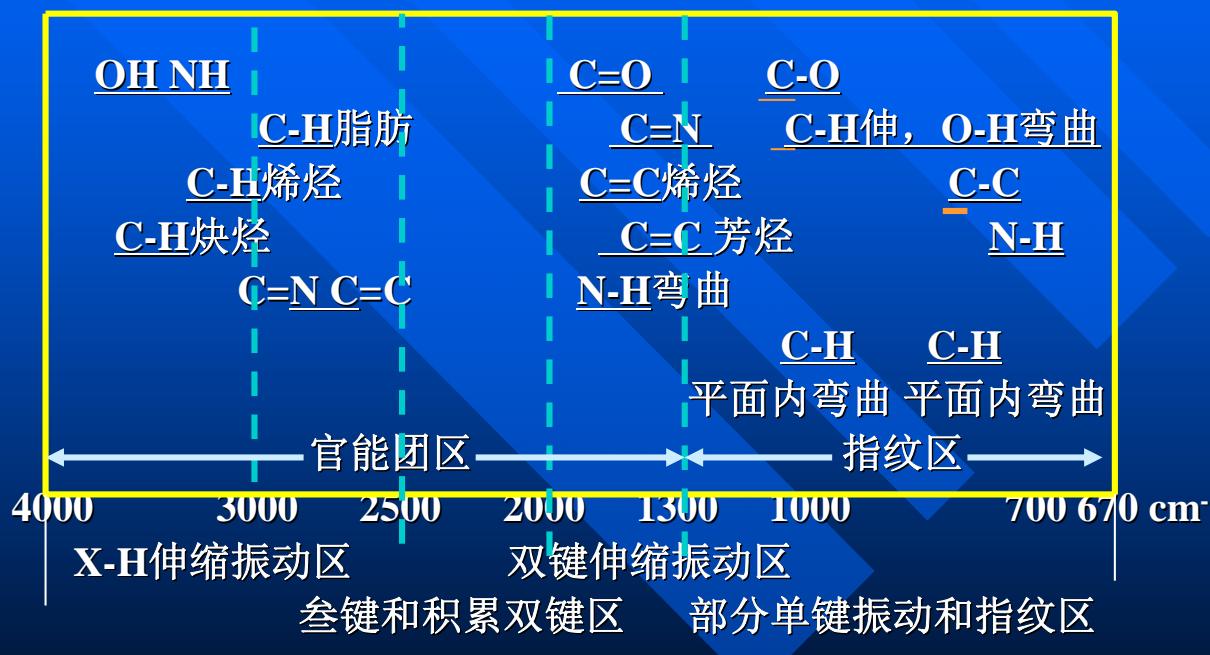
B. 测定红外光谱；

C. 计算不饱和度： $W = 1 + n_4 + (n_3 - n_1)/2$ ——  $n_1, n_3, n_4$  分别是价数为 1、3、4 的原子数。

通常：双键和饱和环状化合物的 U 为 1，叁键 U 为 2，苯环 U 为 4。

D. 先找官能团区，后找指纹区证实。

## 有机分子红外吸收光谱与分子结构之间的关系



### 基团频率区和指纹区

(1) 基团频率区:  $4000\sim1300\text{ cm}^{-1}$

$4000\sim2500\text{ cm}^{-1}$  是 X-H 伸缩振动区。

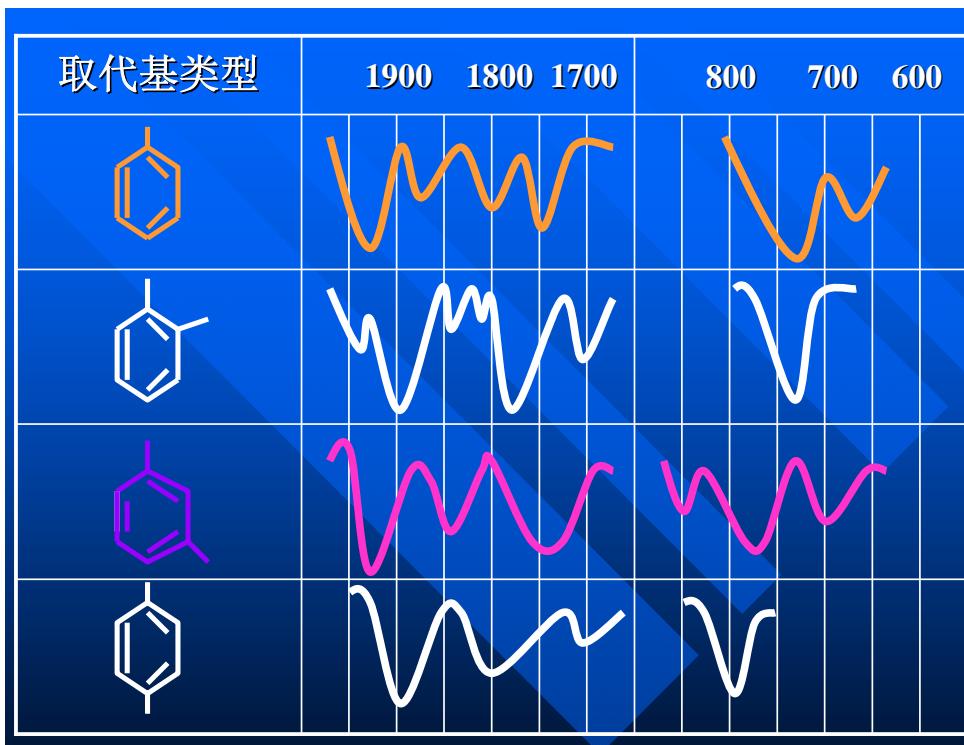
$2500\sim1900\text{ cm}^{-1}$  为叁键和累积双键区。

$1900\sim1200\text{ cm}^{-1}$  是双键伸缩振动区。

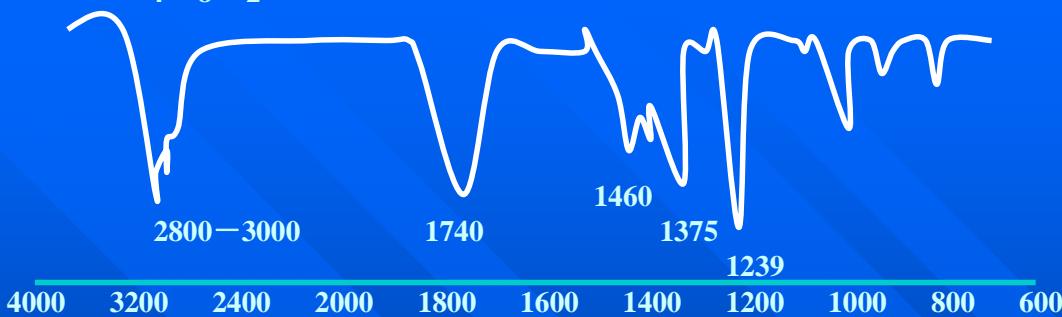
(2) 指纹区:  $1300\sim600\text{ cm}^{-1}$

$1300\sim900\text{ cm}^{-1}$  区域是 C-O、C-N 等单键的伸缩振动和 C=S、S=O 等双键的伸缩振动。

$900\sim650\text{ cm}^{-1}$  区域可用来确认化合物的顺反异构。



例1:  $C_4H_8O_2$ 的红外图谱如下, 推断其结构式。



结构式的推断:

1.  $w=1+4+(0-8)/2=1$ , 意味着有双键或环状化合物。

2. 图谱解释:

A. 1740  $\text{cm}^{-1}$  强吸收可能为  $\text{C=O}$ 。再看指纹区: 1239  $\text{cm}^{-1}$  有吸收, 为  $\text{C-O}$  故认为有  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$  存在。

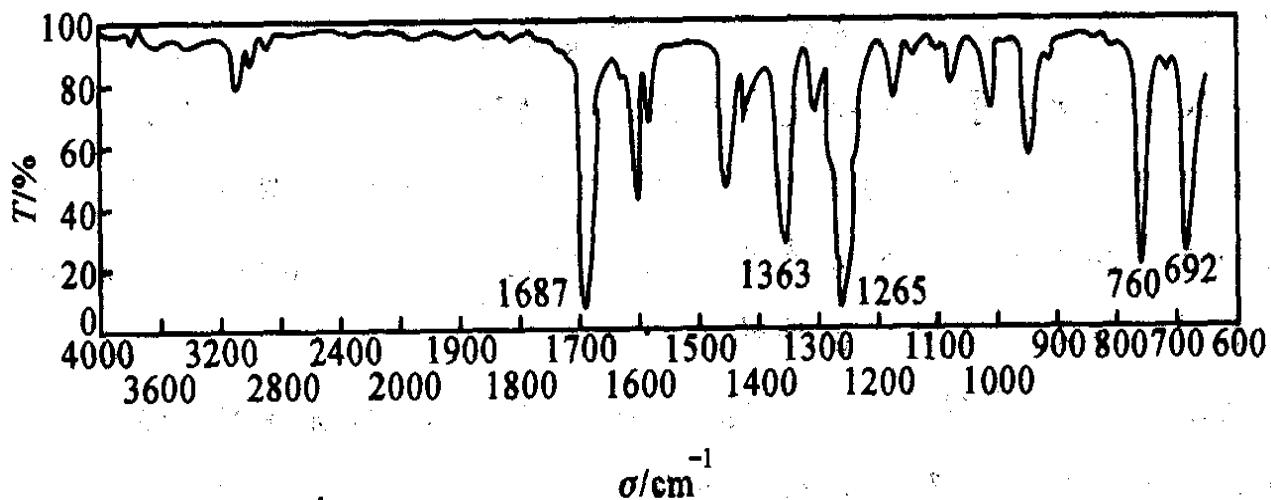
B. 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  有  $\text{C-H}$  伸缩振动, 可能有  $\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3-$ , 再看指纹区, 1375  $\text{cm}^{-1}$ 、1460  $\text{cm}^{-1}$  有  $\text{C-H}$  弯曲振动, 证实有此基团。

3. 结构式的推断: 据分子式, 可能存在下列结构:  $\text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



由于 1239  $\text{cm}^{-1}$  最强, 可断定为乙酸乙酯。

例 2: 某化合物, 测得分子式为  $C_8H_8O$ , 其红外图谱如图, 试推测其结构式。



解: (1) 不饱和度  $w=1+8+1/2(0-8)=5$  意味着结构中可能有苯环。

(2) A. 特征区最强峰 1687  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C=O}$  的伸缩振动, 因分子式中只含一个氧原子, 故只能为醛或酮。1600  $\text{cm}^{-1}$ 、1580  $\text{cm}^{-1}$ 、1450  $\text{cm}^{-1}$  三个峰是苯环的骨架振动; 3000  $\text{cm}^{-1}$  的弱峰是苯环和  $\text{CH}_3$  的  $\text{C-H}$  伸缩振动;

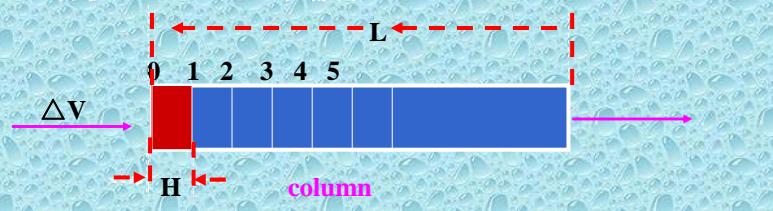
B. 指纹区 760  $\text{cm}^{-1}$ 、692  $\text{cm}^{-1}$  的两个吸收峰说明为单取代苯。1363  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰为甲基的  $\text{C-H}$  弯曲振动。

根据以上分析, 推断该化合物为苯乙酮。

## 第九章 色谱法导论

1. 保留时间  $t_R$ : 指从进样至组分出现浓度极大点时的时间。
2. 半峰宽  $W_{1/2}$  或  $Y_{1/2}$ : 又称半宽度, 指色谱峰高一半处的峰宽度。
3. 相对保留值  $\alpha$ : 亦称分离因子或选择性因子。 $\alpha = t' R_1 / t' R_2$ 。
4. 分离度  $R$ : 亦称分辨率。是指相邻两个峰的分离程度。
5. 简述塔板理论及其物理意义并用塔板理论说明柱长和柱效的关系。

### ■ 塔板理论的基本假设



- 1、柱内各段塔板高度  $H$  不变, 柱子塔板数  $N = L/H$
- 2、在塔板高度  $H$  内, 组分在两相间达到瞬时平衡。
- 3、流动相以脉冲方式进入一个体积。
- 4、分配系数  $K$  在每个塔板上均不变, 是常数。
- 5、组分加在0号塔板上, 轴向扩散可忽略。

◆ 理论塔板数:

$$N = \frac{L}{H} = 16 \left( \frac{t_R}{Y_i} \right)^2 = 5.54 \left( \frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2$$

◆ 塔板理论的物理意义:

- $N$  说明组分在柱中反复分配平行的次数的多少,  $N$  越大, 平衡次数越多, 组分与固定相的相互作用力越强, 柱效越高。
- 形象地说明了色谱柱的柱效, 是反映柱效能的指标。
- 能很好地解释色谱图, 如曲线形状、浓度最大值位置、色谱峰的宽度和保留值的关系等。

◆ 柱长和柱效的关系:

理论塔板数由组分保留值和峰宽决定。若柱长为  $L$ , 则每块理论塔板高度  $H$  为:  $H = L / n$   
由上式知道, 柱长一定时, 理论塔板数  $n$  越多、理论塔板高度  $H$  越小、色谱峰越窄, 则柱效越高。

### 6. 根据速率理论方程式, 讨论填充柱气相色谱操作条件的选择。

◆ 速率理论方程式:  $H = A + B/U + (C_s + C_m)U$

$$= \frac{2 \gamma D_M}{U} + \left( \frac{f(d_f^2, K')}{D_S} + \frac{f(d_p^2, K')}{D_M} \right) U$$

A—涡流扩散项 (Eddy diffusion)

B/U—分子扩散项 (Molecular diffusion)

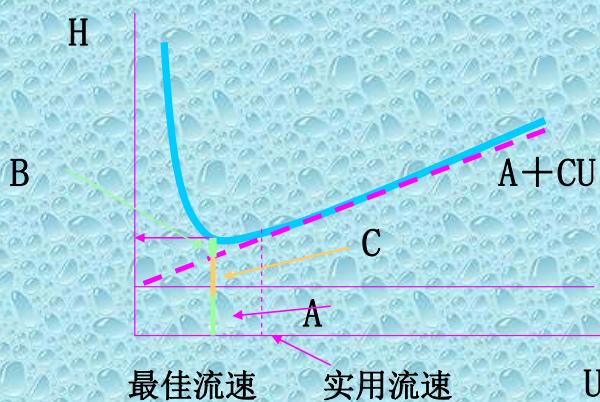
( $C_s + C_m$ )U—传质阻力项 (Mass transfer)

- 速率理论 (范弟姆特方程式) 对于分离条件的选择具有指导意义。可以说以下因素:  
填充均匀程度、担体粒度、载气种类、载气流速、柱温、固定相液膜厚度、对柱效/峰扩张的影响。

◆ 在气相填充柱色谱中: 速率公式的表达式为

$$H = \frac{2 \lambda d_p}{U} + \left( \frac{2k' d_f^2}{3(1+k')^2 D_S} + \frac{0.01(k')^2 dp^2}{(1+k')^2 D_M} \right) U$$

## (1) U与H的关系



当H最小时, 一阶导数为零,  $dH/dU = -B/U^2 + C = 0$

$$U_{\text{最小}} = \sqrt{B/C} \quad \therefore H_{\text{最小}} = A + B/U + CU = A + 2\sqrt{BC}$$

在最小流速下, 分析速度太慢, 一般采用双曲线的渐近线或切线与曲线的切点对应下的流速, 称最佳实用流速, 约为最小流速的两倍。

对于填充柱, N<sub>2</sub> 的最佳实用线速为 10–12cm/s, H<sub>2</sub> 为 15–20 cm/s;

用体积流速表示, N<sub>2</sub> 则为 40–60mL/min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> 为 60–90mL/min<sup>-1</sup>。

## (2) 载气的选择

当  $U < U_{\text{最佳}}$  时, B项起主要作用,要求:

$D_M \downarrow D_M$  反比于载气相对分子质量的平方根, 故选择分子量大的载气 (N<sub>2</sub>, Ar)。

当  $U > U_{\text{最佳}}$  时, C项起主要作用,要求:

$D_m \uparrow$  选择分子量小的载气(H<sub>2</sub>, He)。

(3) 固定相的选择: 希望  $d_p$  变小, 但太少, 填充不均匀,  $\lambda$  值增大, 柱效反而降低。此外, 柱压增大, 易漏气。一般选取 100 目左右。  $D_f$  变大, C项小, 缩短分析时间, 柱效亦高, 但进样量小。

## (4) 柱温的选择

$T \uparrow$ ,  $D_M$ 、 $D_S$ 增大,  $B/U$ 项↑,  $CU$ 项↓, 适当提高U, 使B/U项减少, CU项适当。

### 固定液含量与柱温参考值

组分沸点 (°C)	固定液参考用量	参考柱温 (°C)
300-400	<3%	200-250
200-300	5-10%	150-200
100-200	10-15%	70-120
100以下	15-25%	室温-60

## 附：速率理论公式中A、B、C的求取

方法：A、在三个相差较大的流速下，测出三个色谱图。

B、在色谱图上选择某个色谱峰，由公式求出三种 $u$ 下的H。

$$H = \frac{L}{N} = \frac{L}{16} \left( \frac{Y}{t_R} \right)^2$$

C、由 $u$ 和H建立三条速率方程，然后求取A、B、C。

例：氯苯甲酸甲酯在三种不同载气流速下的数据如下：L=2米

$t_R^0$ (sec)	$t_R$ (sec)	Y(sec)
47.0	361	48.2
37.5	295	39.3
25.0	198	27.7

求H=A+B/U+CU中的A、B、C。

解：先求U、N，后求H。

$$\text{如 } U_1 = L/T_{R1}^0 = 2 \times 100/47.0 = 4.26 \text{ cm/s}$$

$$N_1 = 16(t_{R1}/Y_1)^2 = 16(361/48.2)^2 = 897$$

$$H_1 = L/N_1 = 200/897 = 0.223 \text{ cm}$$

$$\text{则: } H_1 = A + B/U_1 + C U_1$$

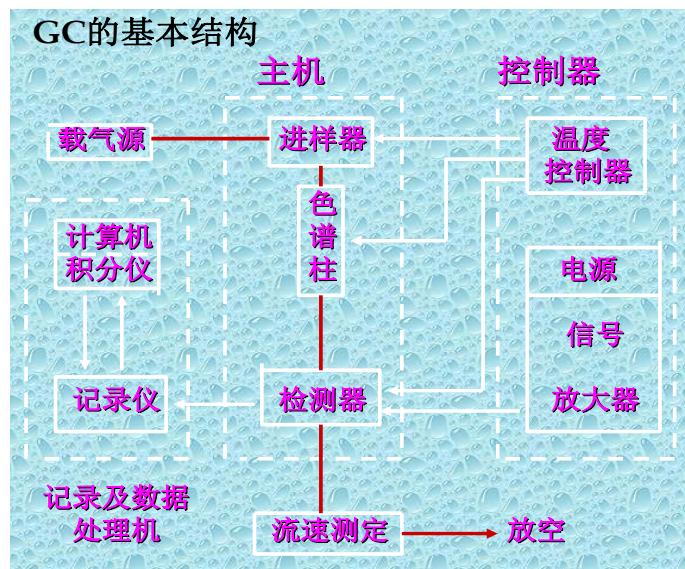
依此类推，得三个方程组，解三方程组得A、B、C。

意义：从A、B、C可知，三项中那一项影响柱效最大，从而可采取相应措施加以改正。

## 第十章 气相色谱法

1. 画出GC的流程示意图（六大系统）并解释各部件的作用。

由气路系统；进样系统；分离系统；检测系统；记录和数据处理系统；温度控制系统六部分组成。



- (1) 气路系统：提供足够压力的气源。
   - (2) 进样系统：将样品直接或经过非凡处理后引入气相色谱仪的气化室或色谱柱进行分析。
  - (3) 分离系统：分离混合物样品中的有关组分，是色谱分析工作的关键部分。
  - (4) 检测系统：把柱后流出的组分信号转变为可测量的信号。(一般为电信号)
  - (5) 记录和数据处理系统：将色谱信号进行收集、转换、数字运算、存储、传输以及显示、绘图、直接给出被分析物质成份的含量并打印出最后结果。
  - (6) 温度控制系统：对气化室、色谱柱和检测室等三处的温度加以控制。其中，应保证气化室温度使试样瞬间气化但又不分解。
2. 进样系统包括（进样器）和（气化室）两部分？

### 3. 填充柱和毛细管柱的区别?

(1) 填充柱的口径较大, 柱子较短, 载气的流量很大, 其固定相位于填充柱中, 有承载固定液的载体。

(2) 毛细管柱的内径小, 柱子较长, 载气的流量很小, 其固定相位于毛细管管壁上。

另外, 毛细管柱与填充柱相比, 特点为: (1) 分离效能高; (2) 分析速度快; (3) 样品用量少。

在快速分析方面, 可在几秒钟内分离含十几个组份的样品; 同时样品用量仅在数微克。

其独特点在于: 渗透性大, 分析速度快, 传质阻力小, 可用长柱, 并可得高的总柱效。

### 4. 试述热导池检测器、氢火焰离子化检测器和电子捕获检测器的类型和适用范围? 热导池检测器常用哪两种气体做载气? 为什么?

检 测 器	类 型	最 高 操 作 温 度 / C	最 低 检 测 限	线 性 范 围	主 要 用 途
热 导 检 测 器 ( T C D )	浓 度 型 , 通 用 型	4 0 0	< 4 0 0 p g / m L	1 0 <sup>5</sup>	适 用 于 各 种 无 机 气 体 , 多 用 于 永 久 性 气 体 的 分 析
火 焰 离 子 化 检 测 器	质 量 型 , 准 通 用 型	4 5 0	丙 烷 : < 5 p g / S	1 0 <sup>7</sup>	各 种 有 机 化 合 物 的 分 析 , 对 碳 氢 化 合 物 高 敏 敏 度
电 子 捕 获 检 测 器	浓 度 型 , 选 择 型	4 0 0	六 氯 苯 : < 0 . 0 4 p g / S	> 1 0 <sup>4</sup>	适 合 分 析 含 电 负 基 团 的 元 素 有 多 含 或 机 化 合 物 , 于 分 析 卤 素 化 合 物

热导池检测器常用氢气和氮气作为载气。因为对于热导池检测器, 被测物质与载气的导热系数相差越大, 测量的灵敏度越高。

### 5. 气相色谱定性和定量的方法有哪些? 使用归一化法和内标法定量时必须满足什么条件?

(1) 定性分析方法: A. 根据保留值与已知物(标准物)对照定性

- a. 利用保留时间定性——需要严格控制色谱条件和进样量。
- b. 利用峰高增量定性。
- c. 利用双柱或多柱定性。

B. 与其它分析仪器联用定性(检测器定性法)

- a. 色-质联用定性(GC/MS)定性。
- b. 色谱-红外光谱联用(GC/FT-IR)定性法。

### (2) 定量分析方法:

1. 外标法(标准曲线法)

2. 归一化法(面积归一化和峰高归一化)

$$p_i\% = \frac{m_i}{m} \times 100\% = \frac{A_i \times f_i}{(A_1 \times f_1 + A_2 \times f_2 + \dots + A_n \times f_n)} \times 100\%$$

优点: A、不必知道准确进样量。

B、仪器操作条件变动对结果影响不大。

C、当f值相近或相同时, 可不必求出f值。故特别

适合同系物、同分异构体等分析。此时公式可简化为:

$$p_i\% = \frac{A_i}{A_1 + A_2 + \dots + A_n} \times 100\%$$

### 3. 内标法

试样中加入一定量的标准物, 再进样分析。

$$\text{此时: } \frac{m_i}{m_s} = \frac{A_i f_i}{A_s f_s} \text{ 故 } p_i\% = \frac{A_i f_i m_s}{A_s f_s W} \times 100\%$$

一般以内标物为基准, 则fs=1

$$\text{故 } P_i = \frac{A_i f_i m_s}{A_s W} \times 100\%$$

归一化法的前提条件: 试样中各组分必须全部流出色谱柱, 并在色谱图上都出现色谱峰。

内标选择条件: (1) 试样中不存在的纯物质; (2) 加入的量应接近于被测组分;

(3) 内标物的色谱峰位于被测组分的附近或几个被测组分的中间, 并与被测组分完全分离。

刘晓宇仪器分析综合复习题 08

6. 气固色谱固定相有哪几类？（填空）

气液色谱固定相和气固色谱固定相。

7. 气液色谱固定相包含哪两部分？担体分为哪两类？红色担体和白色担体的区别？担体常用什么方法处理？

◆ 气液色谱固定相包含气液色谱填充柱的载体和气液色谱固定液。

◆ 担体分为无机担体和有机担体。

◆ 红色担体 --主要用于非极性固定液。

白色担体 --主要用于极性固定液。

◆ A. 酸洗:6N HCl 处理半小时，洗至中性。——除去担体中的金属氧化物。

B. 碱洗:5% KOH--甲醇回流,洗至中性。——除去担体中的酸性氧化物,如三氧化二铝。

C. 硅烷化处理。——除去硅醇结构。

8. 气液色谱固定液的选择原则和组分流出顺序的判断(见课堂例题甲烷等同系物的流出顺序的判断)

(1) 相似性原则

① 非极性样品选用非极性固定液(主要作用力为色散力)。

流出顺序：沸点低的先流出，同沸点的极性组分先流出。

② 中等极性样品选用中等极性固定液(主要作用力为色散力和诱导力)

流出顺序：沸点低的先流出，同沸点的极性小的组分先流出。

③ 强极性样品选用强极性固定液(主要作用力为静电力)。

流出顺序：极性低的先流出。

(2) 利用固定液与组分之间的特殊作用力选择形成氢键样品选择氢键型固定液。

流出顺序：形成氢键能力小的先流出。

例：试判断CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>的流出顺序。

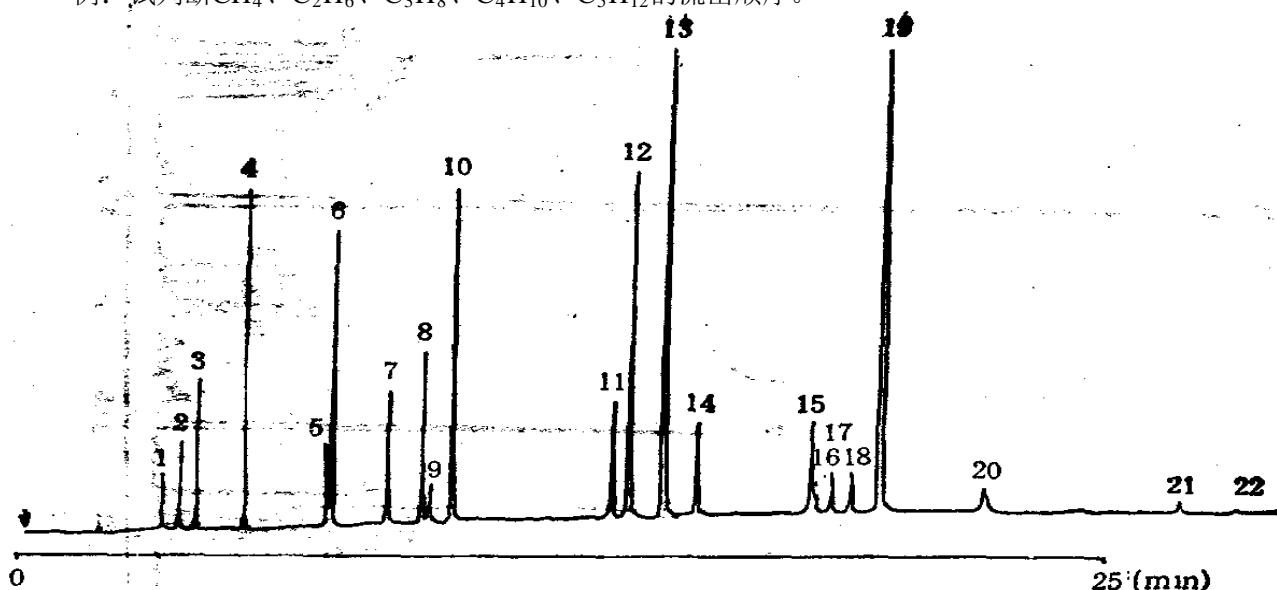


图 13.1e C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub> 烃<sup>[1]</sup>

色谱柱: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + KCl PLOT 柱(50μm), 50m×0.32mm;

柱温: 70→200℃, 3℃/min;

色谱峰: 1. 甲烷; 2. 乙烷; 3. 乙烯; 4. 丙烷; 5. 环丙烷; 6. 丙烯; 7. 乙炔; 8. 异丁烷; 9. 丙二烯; 10. 正丁烷; 11. 反-丁烯-2; 12. 丁烯-1; 13. 异丁烯; 14. 顺-丁烯-2; 15. 异戊烷; 16. 1, 2-丁二烯; 17. 丙炔; 18. 正戊烷; 19. 1,3-丁二烯; 20. 3-甲基-丁烯-1; 21. 乙烯基乙炔; 22. 乙基乙炔。

CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>的流出顺序为: CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>。

### 刘晓宇仪器分析综合复习题 08

9. 载气在毛细管柱和填充柱中的阻力用什么参数来衡量？二者有何不同？

柱渗透性参数： $B_0 = L \eta u / j \Delta P$

载气在柱中的阻力比较：

色谱柱类型	柱内径 / mm	$B_0/10^7 \text{ cm}^2$
填充柱	>2.2	2 ~ 3
涂壁毛细管柱	0.25	200
	0.27	230
	0.50	780

毛细管柱比填充柱的柱内径要大，但阻力却很小。

10. 速率理论在毛细管气相色谱和填充柱气相色谱中的不同及其意义？

## 速率理论在毛细管柱与填充柱中的比较

### ■ 填充柱

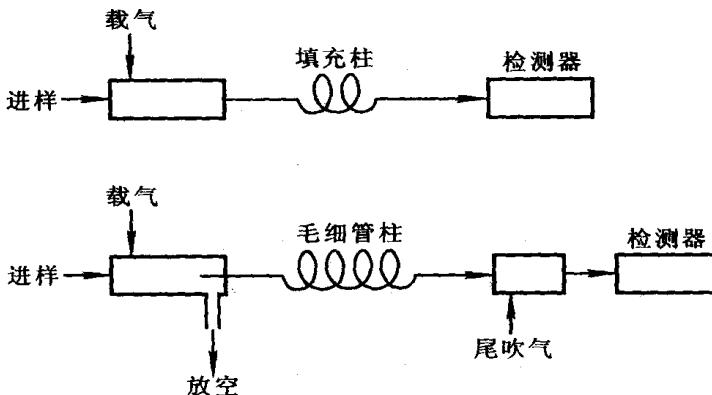
$$H = 2 \lambda d_p + \frac{2 \gamma D_M}{U} + \left( \frac{2k' d_f^2}{3(1+k')^2 D_s} + \frac{0.01 (k')^2 d_p^2}{(1+k')^2 D_m} \right) U$$

### ■ 毛细管柱

$$H = \frac{2D_M}{U} + \left( \frac{(k')^3}{6(1+k')^2} \cdot \frac{r^2}{K^2 D_s} + \frac{1+6k'+11(k')^2}{24(1+k')^2} \cdot \frac{r^2}{D_m} \right) U$$

无涡流扩散项；柱半径减少可以大幅度提高柱效。

11. 毛细管气相色谱仪和填充柱气相色谱仪在流路上有何不同？为什么？



主要为毛细管气色谱的操作方式的不同：

- (1) 进样方式不同：常采用分流进样——溶剂对色谱峰的效应较少。
- (2) 增加了尾吹气——减少死体积；提高检测器的灵敏度。
- (3) 通常采用程序升温：是在一个分析周期内使柱温按预定的程序由低向高逐渐变化——可使不同沸点的组分在各自的最佳柱温下流出，从而改善分离效果，缩短分析时间。

12. 在气相色谱分析中，为了测定下列物质，各应选择那种检测器为宜？

- (1) 农作物中含氯农药的残留量；(电子捕获检测器)
- (2) 啤酒中微量硫化物的含量；(火焰光度检测器)
- (3) 分离和分析苯和甲苯异构体。(电子捕获检测器)

## 第十一章 高效液相色谱法

1. 正相色谱: 指固定相为极性的流动相为非极性或弱极性的液相色谱。
2. 反相色谱: 指固定相为非极性,流动相为极性的液相色谱。
3. 梯度洗脱: 指流动相由几种不同极性的溶剂组成, 通过改变流动相中各溶剂的组成比例来改变流动相的极性, 使每个流出组分都有合适的容量因子  $k'$ , 并使样品中的所有组分可在最短时间实现最佳分离。
4. 简述气相色谱与液相色谱的异同点? 高效液相色谱与经典液相色谱的异同点?

◆ 气相色谱与液相色谱的异同点

从分离原理上看, 二者都是根据样品组分与流动相和固定相相互作用力的差别进行分离的。

从仪器构造上看, 液相色谱需要增加高压泵以提高流动相的流动速度, 克服阻力。同时液相色谱所采用的固定相种类要比气相色谱丰富的多, 分离方式也比较多样。气相色谱的检测器主要采用热导检测器、氢焰检测器和火焰光度检测器等。而液相色谱则多使用紫外检测器、荧光检测器及电化学检测器等。但是二者均可与 MS 等联用。

从应用范围上看, 二者均具分离能力高、灵敏度高、分析速度快, 操作方便等优点, 但沸点太高的物质或热稳定性差的物质难以用气相色谱进行分析。而只要试样能够制成溶液, 既可用于 HPLC 分析, 而不受沸点高、热稳定性差、相对分子量大的限制。

◆ 高效液相色谱与经典液相色谱的异同点

共同点: (1) 色谱基本理论一致: 都是利用物质在流动相和固定相中的分配系数的差别, 从而在两相间反复多次 (1000-1000000 次, 甚至更多) 的分配, 使原来分配系数差别很小的各组分分离开来。

(2) 定性定量分析原理一样;

(3) 可对操作条件、数据处理进行程序控制, 自动化程度高。

不同点: (1) 流动相不同: HPLC 为液体流动相, GC 为永久性气体作流动相 (通常叫做载气)。

(2) 固定相不同。

(3) 分析种不同: HPLC 对 85% 以上的物质均可测定 (更适用于分析高沸点, 难挥发, 热稳定性差, 分子质量较大 (1000 - 2000) 的液体化合物); 而 GC 只可测定大约 15% 的物质 (适用于分子质量小于 1000, 低沸点, 易挥发, 热稳定性好的化合物)。

(4) 样品柱前变化不同: HPLC 的样品在柱前气化室必须汽化; 而 GC 的样品在柱前则无变化。

(5) 仪器结构原理不同:

A. 进样器不同: HPLC 为平头进样针; GC 为尖头进样针。

B. 色谱柱长不同: HPLC 色谱柱通常为几十到几百毫米; GC 色谱柱通常几米到几十米 (气相色谱由于载气的相对分析量较低, 分子间隙大, 故粘度低, 流动性好, 组分在气相中流动速度快, 因此可以增加柱长, 以提高柱效)。

C. 所用检测器有差异: HPLC 主要为: 紫外检测器, 荧光检测器、示差折光检测器.; GC 主要为: 氢火焰离子化检测器 (FID), 热导检测器 (TCD), 电子捕获检测器 (ECD), 火焰光度检测器 (FPD), 氮磷检测器 (NPD)。

### 5. 液-液色谱有哪几类? 其流出顺序如何?

(1) 正相色谱: 固定相为极性的流动相为非极性或弱极性的液相色谱。

➤ 流出顺序: 非极性向极性过渡。

(2) 反相色谱: 固定相为非极性,流动相为极性的液相色谱。

➤ 流出顺序: 极性向非极性过渡。

(3) 正相离子对色谱: 固定相为极性,流动相为非极性或弱极性的并含有适当的有机反离子,这种反离子能与组分形成离子对的液相色谱。

➤ 流出顺序: 按离子对极性大小流出,极性小的先流出。

(4) 反相离子对色谱: 固定相为非极性流动相为极性的并含有适当的有机反离子,这种反离子能与组分形成离子对的液相色谱。

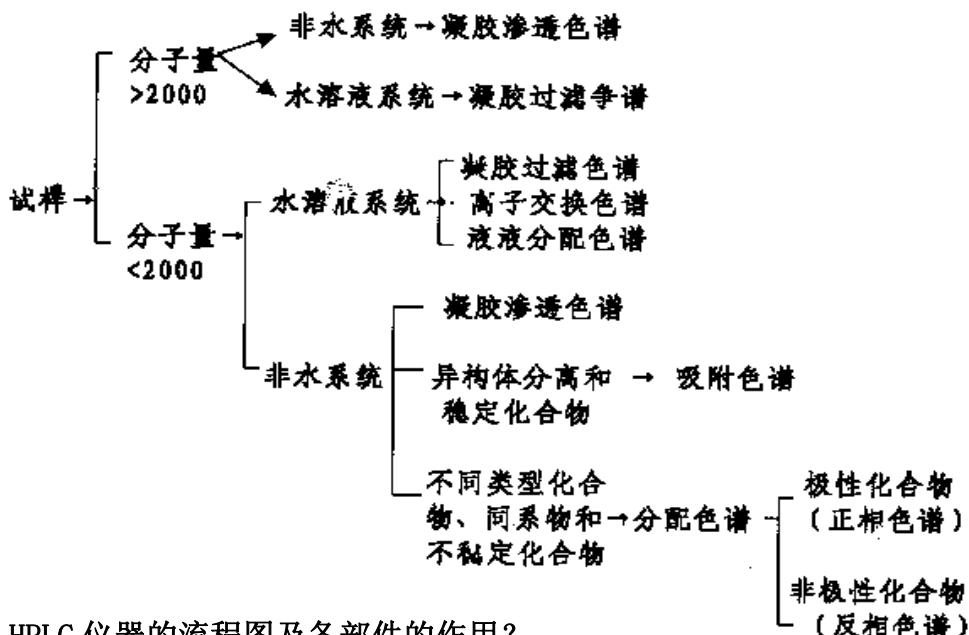
➤ 流出顺序: 按离子对极性大小流出,极性大的先流出。

6. HPLC 的分类和分离类型的选择?

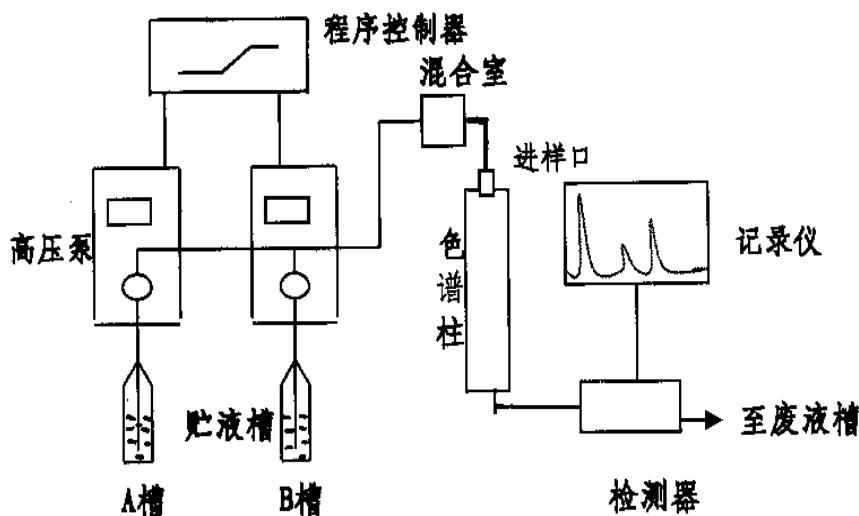
◆ HPLC 的分类:

- (1) 液-液色谱;
- (2) 液-固色谱;
- (3) 离子交换色谱;
- (4) 凝胶色谱(排阻色谱, 空间排阻色谱)。
  - A. 凝胶过滤色谱: 用含水的流动相的凝胶色谱。
  - B. 凝胶渗透色谱: 非水流动相的凝胶色谱。

◆ HPLC 分离类型的选择:



7. HPLC 仪器的流程图及各部件的作用?



HPLC 系统一般由输液泵、进样器、色谱柱、恒温器、检测器、数据记录及处理装置等组成。其中输液泵、色谱柱、检测器是关键部件。

- (1) 输液泵: 将储液器中的流动相打入系统, 以提供样品流动载体。
- (2) 进样器: 定量输入待测样品进入流动相, 以被流动相载入色谱柱(固定相) 内。
- (3) 色谱柱: 根据被测物质的不同组分与固定相的相互作用不同, 按顺序加以分离。
- (4) 恒温器: 准确控制色谱柱及某些检测器的工作环境温度。
- (5) 检测器: 把洗脱液中不同组分的含量转变为电信号。
- (6) 数据处理和记录系统: ①采集、处理和分析数据; ②控制仪器; ③色谱系统优化和专家系统。

## 8. 液-固色谱固定相有哪些类型？

液-固吸附色谱所使用的固定相，多数是有吸附活性的吸附剂，常用的有表面多孔型和全多孔微粒型硅胶、氧化铝、分子筛等。

(1) 表面多孔型：又称薄壳型，是高效液相色谱使用的第一种填料。表面多孔填料的机械强度好，易填充均匀、紧密，渗透性好，表面孔隙浅，传质快，柱效高，分离速度快。

(2) 全多孔微粒型：目前广泛使用的有球形和无定形两种，颗粒直径 3~10um，它具有粒度小，比表面积大 (100~600m<sup>2</sup> / g)，孔穴浅，柱效高和柱容量大的优点。

## 9. HPLC 液液色谱流动相的选择原则？

(1) 选择正确的溶剂强度：使所有的组分的分配比在  $1 \leq k' \leq 10$  之间。

(2) 选择适当的溶剂组成。

(3) 严格控制流动相的含水量。

## 10. HPLC 常用的检测器有哪几种？并会根据分析不同的物质选择不同的检测器？

### ◆ HPLC 常用的检测器的种类：

- (1) 紫外吸收检测器；
- (2) 光电二极管阵列检测器；
- (3) 示差折光检测器；
- (4) 荧光检测器；
- (5) 电导检测器；
- (6) 安培检测器。

### ◆ 根据分析不同的物质选择不同的检测器：

(1)紫外可见吸收检测器(UV-Vis)：是目前 HPLC 中应用最广泛的检测器，简称紫外检测器。只适于对紫外光有吸收得物质，如芳香族化合物、含有 C=C、C=N、N=N 等结构的化合物。可用于梯度洗脱分离。

(2)光电二极管阵列检测器(PAD 或 DAD)：普通的 UV-Vis 检测器只能测定某一波长时吸光度与时间关系曲线，即只能作二维图谱。要测定某组分的紫外可见吸收光谱图，需采用“停留扫描”的方法，PAD 能够同时测定吸光度、时间、波长三者的关系，通过计算机处理，可以得到三维图谱，也可做出任意波长的吸光度-时间曲线(色谱图)和任意时间的吸光度-波长曲线(紫外可见光谱图)。PAD 的重要用途是峰纯度检验。

(3)示差折光检测器(RID)：是除紫外检测器之外应用最多的检测器，也称光折射检测器，是一种通用型检测器。原则上凡是与流动相光折射率有差别的样品都可用它来测定。一般不能用于梯度分析。

(4)荧光检测器(FLD)：可用于检测能发射荧光的物质，特别是芳香族化合物、生化物质，如有机胺、维生素、激素、酶等被入射的紫外光照射后，能发射荧光。适于梯度洗脱。

(5)电导检测器(CD)：是离子色谱中使用最广泛的检测器，一般用于检测含卤、硫、氮的化合物。

(6)安培检测器(AD)：只能用于检测有电活性的物质。

## 11. 梯度洗脱和程序升温有何异同点？

梯度洗脱指在同一个分析周期中，按一定程度不断改变流动相浓度配比的洗脱方法，特别适合于样品中组分的分配比范围很宽的复杂样品的分析。

程序升温指在一个分析中柱温作有控制的变化，以改善、简化、或加速样品组分的分离、鉴别和测定。

相同点：目的都是使复杂物质分离。

不同点：梯度洗脱通过改变洗脱液的组成或比例来改变流动相的极性，从而使极性范围较大的物质得以分离；而程序升温是通过改变柱温使沸点范围较大的物质得以分离。

## 12. 何谓正相液相色谱法？何谓反相液相色谱法？反相液相色谱法的流动相和固定相通常为哪类物质？（待分离组分在两种类型分离柱上的出峰顺序相反）

◆ 正相液液色谱法：指流动相的极性小于固定相极性的液液色谱法。

◆ 反相液液色谱法：指流动相的极性大于固定液极性的液液色谱法。

◆ 反相色谱法一般用非极性固定相（如 C18、C8）；流动相为水或缓冲液，常加入甲醇、乙腈、异丙醇、丙酮、四氢呋喃等与水互溶的有机溶剂以调节保留时间。适用于分离非极性和极性较弱的化合物。