

分析化学复习笔记

课件部分

一、绪论

1、化学分析方法有哪些？

利用的是化学平衡，主要有重量分析法如沉淀重量法、蒸发重量法；体积分析法如沉淀、酸碱、配合、氧化还原滴定；分离法如沉淀、蒸馏、萃取、离子交换、色谱。

2、经典分析方法

样品中研究成分进行分离，从而进行定性分析（颜色、bp、mp 等物理性质，特征反应）或定量分析（利用化学计量关系进行重量分析、体积分析）；

3、由于低浓度、微量分析需求的增长，经典分析方法正在被仪器分析取代，色谱、电泳等高效方法正在替代经典方法。

4、现代仪器分析与电子计算机行业发展并行，目前占比最高的仪器分析方法仍为色谱法。

5、经典分析方法 vs. 仪器分析方法

经典：优：简单，准确度精密度均较高，无需校准，培训要求低，廉价；劣：选择性低，较慢，对于较小量样品误差大，不灵活，化学环境要求严格。

仪器：优：快速，小样品分析效果好，复杂样品适用，灵敏度高，选择性，自动化；劣：需要校准，准确度低，有限浓度范围，需经专业培训。

6、仪器方法的理化原理

光谱分析	辐射发射	发射光谱(X-ray, UV, 可见, 电子, 俄歇电子), 荧光, 磷光, 发光(X-ray, UV, 可见)
	辐射吸收	分光光度法, 光度分析法(X-ray, UV, 可见, R), 光声光谱学, 核磁共振, 电子自旋共振光谱
	辐射散射	浊度测定法, 比浊法, 拉曼光谱
	辐射折射	折射法, 干涉测量法
	辐射衍射	X 射线和电子衍射法
	辐射转动	偏振测定法, 光学旋转色散, 圆二色谱
电化学分析	电位	电位测定法, 计时电势分析法
	电荷	库仑分析法
	电流	安培分析法, 极谱法
	电阻	电导测量法

重量分析	质量	重量分析法
质谱	质荷比	质谱法
动力学分析	反应速率	动力学方法
热力学分析	热力学性质	热重分析和滴定法，差示扫描量热法，差热分析，热导法
放射性分析	放射性	活化法和同位素稀释法
色谱层析	分配平衡	GC、HPLC……

7、绝对方法 vs 相对方法

绝对法通过精确已知基本常数计算分析物的量。重量分析法、滴定法、库仑法都是绝对方法的例子；

大多数仪器分析都是相对的，因为它们需要标准化，且有校准曲线（标准曲线）作为浓度函数。

8、仪器校准

校准是确定分析响应与分析物浓度的方式；

以 R-c 标准曲线为例，斜率代表灵敏度。

检测限 DL (Detection limit) 是指给定置信水平下可以测量的最低浓度。

线性范围 Dynamic range 是指校准曲线符合线性关系的浓度范围。

9、分析性能的评价

判定标准	性能参数
精密度	绝对/相对标准偏差，变异系数，方差
准确度	绝对/相对系统误差
灵敏度	校准灵敏度，分析灵敏度
检测限	空白加上空白的三倍标准偏差
线性范围	定量限到线性浓度
选择性	选择性系数

变异系数：

定量限：

检出限：

测定限：

选择性系数：

校准灵敏度/分析灵敏度：

二、光学分析方法

1、光谱法起源：比色法；

2、分光光度法：任何使用光来测量化学浓度的操作；

3、电磁辐射：一种以高速在空间中传播的能量形式；

4、光：紫外/可见和红外区域之间的电磁辐射；

5、光的波粒二象性： $\nu = c/\lambda$ ，空间中传播的电磁振荡（电磁波）， $E=hc/\lambda$ ，空间中有特定能量但无质量的一系列离散粒子（光子）；

6、电磁波谱：

类型	作用	波长
γ 射线	核辐射	1-10pm
x 射线	内层（K、L 层）电子跃迁	1-100Å
紫外	中层、价层电子跃迁	10-380nm
可见	分子电子跃迁	380-780nm
红外	分子振动转动跃迁	10-4000cm ⁻¹
放射线	核、电子自旋吸收	>0.3m

7、物质与辐射的作用形式：

反射与散射，折射与色散，吸收与透过，发光与发射。

8、光学分析分类：

光谱方法：根据辐射能量传递方式分为发射、吸收、散射三种光谱；根据电磁辐射本质分为分子光谱和原子光谱。

非光谱方法：不以光的波长为特征信号，仅测量某些基本性质变化。如折射、偏振、光散射、干涉法、圆二向色性法、旋光度、衍射法……

9、吸收：光被原子、离子、分子吸收带到更高能级。光穿过含分析物样品时会因吸收而衰减，辐射强度 P 减小。且有：

$$T = \frac{P}{P_0}$$

T 为透过率，吸光度 $A = -\log T = -\log (P_0/P)$ 。

只有光能量与跃迁所需能量相等时，才会发生吸收。跃迁分为电子跃迁（UV/Vis）、振动跃迁（IR）、转动跃迁（IR）。

10、原子吸收：线状光谱；分子吸收：带状光谱。这种区别的原因：原子与分子能级形状不同。

11、电磁辐射的发射：

当分析物从高能级向低能级跃迁时，会发射光子。可以通过提供热能、光子辐射能量、化学反应方式获得高能态分析物。

吸收光子后发射电磁辐射称为光致发光，如：荧光、磷光等；化学反应发射电磁辐射称为化学发光。发射强度 $I=kc$ ， k 为比例常数， c 为浓度。

12、发射光谱：

发射辐射的相对功率与 λ 或 ν 的函数关系图。原子为线状光谱，分子为带状。

13、光谱仪的基本部件：

①能量来源：

光源：

VIS：钨灯；UV：氘灯；IR：硅碳棒/能斯特灯；分子荧光：氙灯；（连续光源）

AES：空心阴极灯；分子荧光：汞蒸气灯；激光；（锐线光源）

热源：

火焰（乙炔-空气、氢气-空气）、等离子体（ICP，6000K-10000K）。

化学能源：

放热反应、化学发光、生物发光。

②波长选择器：

滤光片、单色器、光栅（最常用）（干涉仪的组成部分）

③检测器：将由光子组成的信号转化为易于测量的电信号。

光学：如光电倍增管（利用光电效应及倍增电极形成并放大电信号）、光电二极管等；热学：如热电偶等。

④比色皿：UV：石英制；可见：玻璃、塑料、石英均可。

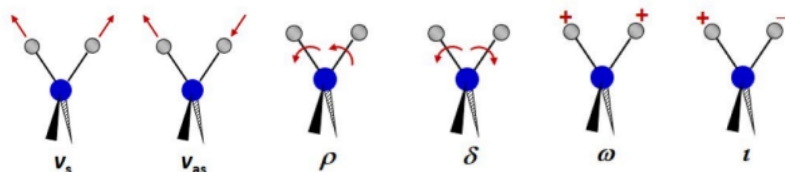
14、分光光度法的应用：定性分析、定量分析、表征分析、其他实例。

15、滴定分析：

滴定方法基于分析物与已知浓度滴定剂的有定量化学计量关系的反应。大致分为：体积滴定、重量滴定、库仑滴定。实例如：安培滴定、光度滴定、电位滴定。其中光度滴定是用分光光度计替代指示剂，跟踪吸光度的变化。光度滴定要求一种或多种反应物对辐射有吸收，尤其适用于配位滴定。需用配位剂加入量进行校正： $A_{校正} = A_{测量} (V_M + V_Y) / V_M$ 。

三、红外光谱方法

- 1、主要红外光谱仪类型：傅里叶变换型红外光谱仪（FT-IR）；利用滤光片的干涉仪仍在用于测量大气污染物；
- 2、IR 原理：分子振动和转动运动，由于振动态巨多，红外光谱较为复杂，强度弱。
- 3、IR 谱图：纵坐标为透过率，横坐标为波数 $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$ 。 $>4000\text{cm}^{-1}$ ，称为泛频区，主要为 C-H、N-H、O-H 振动倍频吸收； $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$ ，称为基频区； $<400\text{cm}^{-1}$ ，称为转动区，主要为分子转动。
- 4、偶极矩：对于 $+q \text{ --- } r \text{ --- } -q$ ， $\mu = qr$ ，方向朝向正电荷；
- 5、红外光谱的产生源于分子中振动或转动模式的不同，偶极矩的变化是红外活性的前提，因此，除了同核双原子分子，其余分子均有红外活性。
- 6、因为转动能级的量子化，气体在此区形成非连续线状光谱，而固液体因分子间作用力形成连续光谱；
- 7、分子振动：振动类型由原子数量、原子类型、原子间结合方式决定。分为：伸缩振动（键长变化。对称 ν_s 、不对称 ν_{as} ）、弯曲振动（键角变化。摇动 ρ 、剪动 δ 、摆动 ω 、扭动 τ ）；



- 8、双原子分子伸缩振动：视为简谐振动。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

偶极矩变化越大，红外吸收越强。

$$\Delta E_v = \frac{h}{2\pi} \cdot \Delta v \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 1307 \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \sigma \text{ 单位为波数 } \text{cm}^{-1}.$$

跃迁量子选择定则： $\Delta v = \pm 1$ ，且各能级之差相等。

- 9、简谐振动的局限性：忽略了库仑排斥与键解离的影响；故可用非简谐振动进行处理，低能级下与简谐振动类似，高能级下能隙变小， $\Delta v = \pm 2, 3 \dots$ 倍频跃迁，位于泛频区。

10、自由度：平动、转动、振动（略）；

11、实验中谱带数目的差异：

偏少：分子对称性导致偶极没有变化；振动能量重叠；吸收强度太低；振动能量超出检测范围。

偏多：泛频带的频率为基频的两、三倍的倍频跃迁；同一个光子激发两种振动模式形成组合跃迁。

12、判断跃迁类型：

4000-1300 为伸缩振动（特征区），1300-650 为弯曲振动（指纹区）；三键频率大于双键大于单键；含氢原子的红外频率较高。

13、峰强度影响因素：跃迁几率、电负性、对称性、振动模式。

14、峰位置（吸收频率）

影响因素：

内因：电子效应（诱导效应、中介效应、共轭效应）、空间效应（场效应、位阻、环形结构）、氢键、振动耦合、费米共振。

外因：样本状态、溶剂效应。

电子效应

诱导效应：电负性基团诱导高波数位移；中介效应：不饱和体系中存在电子转移；共轭效应：不饱和分子中电子共轭，电子云密度下降，低波数位移；

空间效应

空间位阻：几何形状改变，电子效应改变；环张力：环张力增大——环内双键减弱，低波数位移；环外双键增强，高波数位移；

氢键★

使电子云密度平均化，伸缩振动频率降低；分子内氢键与浓度无关，可使伸缩振动峰大幅低频位移；分子间氢键受浓度影响大，浓度变高，氢键变强，吸收峰频率降低。

振动耦合

当两个相同基团在分子中接近或共用一个原子，特征吸收峰分裂为两个峰，一高一低。

费米共振

频率相近的泛频与基频峰相互作用，使泛频峰吸收强度增加或分裂。如醛基的 2720cm^{-1} 与 2820cm^{-1} 。

外因

溶剂极性增加，伸缩振动向低频移动；不同状态下分子间相互作用力不同，气态丙酮高于液体丙酮。

15、红外光谱仪：

①红外光源：能斯特灯（氧化锆、钇、钕土，需预热， 1700°C 工作，发射强度高，寿命长，稳定性好）、碳硅棒 SiC （工作温度稍低，便宜，使用方便）、陶瓷光源（氮化硅和稀土氟化物，通电受热辐射红外光，高档仪器用，辐射效率高、范围宽、方便）；

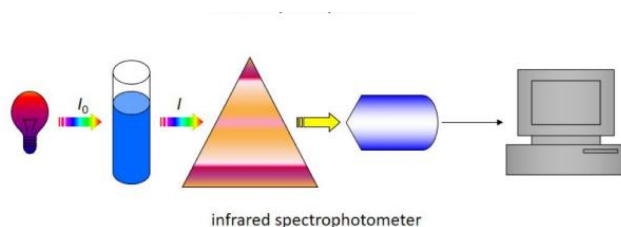
②样品制样

成膜：红外无吸收的碱金属碱土金属卤化物制成的晶体盐片，需防潮，不能用于水、醇溶液制样。

压片：样品溴化钾质量比 1:50，碾碎至 $<2.5\ \mu\text{m}$ 避免光的散射，反射法无需压片。

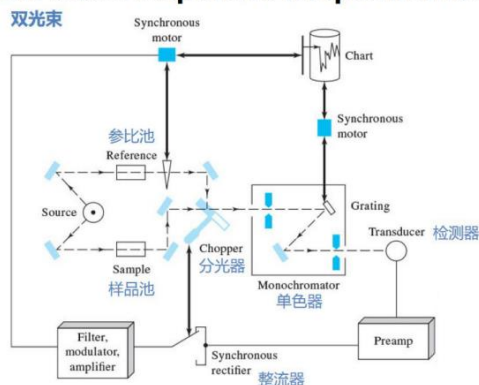
③检测器：高真空热电偶（温差转化为电位差）、热释电检测器、碲镉汞检测器。

④红外光谱仪构造简图



⑤双光束红外光谱仪

Double beam dispersive IR spectrometer



16、傅里叶变换红外光谱仪

- ①工作原理：通过测量干涉图和对干涉图进行快速 FT 方法得到红外光谱；
- ②特点与性能：扫描快、分辨率高、灵敏度高、信噪比好、测定范围宽，精密度高、重现性好。

17、红外光谱应用

①未知物的鉴定

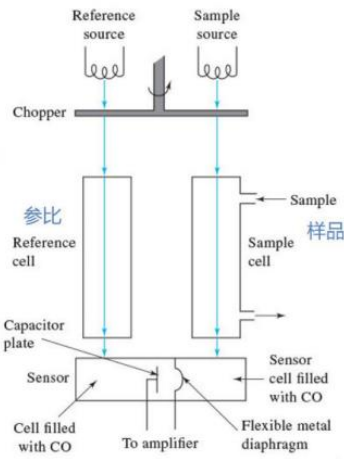
样品性质、确定不饱和度、光谱分析（3600-1350 特征频率确定官能团，再与标准谱图对比）；

Bond	Type of Compound	Frequency Range, cm ⁻¹	Intensity
C—H	Alkanes	2850–2970	Strong
		1340–1470	Strong
		3010–3095	Medium
C—H	Alkenes ($>C=C<^H$)	675–995	Strong
C—H	Alkynes ($-C\equiv C-H$)	3300	Strong
C—H	Aromatic rings	3010–3100	Medium
		690–900	Strong
O—H	Monomeric alcohols, phenols	3590–3650	Variable
	Hydrogen-bonded alcohols, phenols	3200–3600	Variable, sometimes broad
	Monomeric carboxylic acids	3500–3650	Medium
	Hydrogen-bonded carboxylic acids	2500–2700	Broad
N—H	Amines, amides	3300–3500	Medium
C=C	Alkenes	1610–1680	Variable
C=C	Aromatic rings	1500–1600	Variable
C≡C	Alkynes	2100–2260	Variable
C—N	Amines, amides	1180–1360	Strong
C≡N	Nitriles	2210–2280	Strong
C—O	Alcohols, ethers, carboxylic acids, esters	1050–1300	Strong
C=O	Aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters	1690–1760	Strong
NO ₂	Nitro compounds	1500–1570	Strong
		1300–1370	Strong

②可用于鉴别同分异构体；

18、滤光片红外光谱仪

需标准物参比与样品，若有待测物，光束衰减，传感器温度降低，隔膜移动，电容器电容变化。



19、红外反射光谱

- ①适合处理聚合物薄膜、纤维、橡胶材料等；
- ②反射四种类型：镜面反射、漫反射、内反射、衰减全反射（ATR）；
- ③DRIFTS 傅里叶变化漫反射红外光谱仪：无需特殊处理即可直接测粉末样品光谱图。
- ④ATR 傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪：利用样品吸收全反射过程中的穿透辐射（隐失波）进行测量。

四、分子发光法

- 1、分子发光法是由分子荧光光谱法、分子磷光光谱法、化学发光光谱法组成；分为热致发光、光致发光、化学发光。
- 2、弛豫：分析物从高能级返回低能级的过程。可分为：振动失活（非辐射弛豫）（热能形式散失）、光化学反应（分解或与其他物质反应）、电磁辐射（光子形式发射）。
- 3、光致发光：若入射光与发射光频率一致，则称为共振辐射或共振荧光；
- 4、电子自旋
 - 若电子自旋成对，则为抗磁性；若有单电子，则为顺磁性。若电子自旋平行，则为三线态；若电子自旋反平行，则为单线态。
- 5、寿命：分析物在返回低能级前处于激发态的时间长度
 - 电子激发态在 $10^{-9} \sim 10^{-5}$ s，振动激发态在 10^{-15} s。
- 6、分子荧光波长往往比激发光波长更长，称为 Stokes 位移。
- 7、卡莎规则：分子发射的光只能从某一多重态的最低态激发；（提出亚稳态）
- 8、去激活过程：
 - 振动弛豫（vr）**：分析物在相同电子能级中从振动高能级到低能级跃迁；
 - 内部转化（ic）**：分析物电子自旋相同从高能级到低能级跃迁；
 - 系间窜跃（isc）**：分析物电子自旋不同从高能级到低能级跃迁；
 - 外转换（ec）**：能量转移到溶剂或样品。
- 9、光致发光光谱法

荧光-即时（ S_1-S_0 ），延迟（ $S_1-T_1-S_1-S_0$ ）——当分析物以与高能态相同的自旋

返回低能态时发射的光子。(概率高, 发射更强, 能量较高, 平均寿命 $10^{-8} \sim 10^{-5} \text{ s}$)

磷光-三重态电磁能量延迟释放 ($S_1-T_1-S_0$) ——当分析物以与高能态相反的自旋返回低能态时发射的光子。(寿命长, 信号弱, 能量低, 平均寿命 $10^{-4} \sim 10^4 \text{ s}$)

10、荧光效率

量子产率(产生荧光时吸收光子的比例) —— $\Phi = I_f/I_0$, I_f 为荧光分子数, I_0 为总受激发分子数。

荧光量子产率由最低激发单重态去激发过程速率常数决定:

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{isc} + k_{ec} + k_{ic} + k_d}$$

11、跃迁类型

跃迁所需能量: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* \leq n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$, 跃迁极少由低于 250 nm 的紫外光激发, 因为此时能量较高, 易发生断键。

12、荧光的结构影响因素:

产生荧光需要足够的量子产率和适当的分子结构(芳香化合物的 $\pi - \pi^*$ 跃迁)。这就要求荧光分子应当有以下性质:

有较大的共轭结构(共轭结构增大, 量子产率变大, 荧光波长红移)以及刚性结构(减小振动消耗以及溶剂作用)。此外, 与金属离子形成螯合物也能促进荧光。

此外, 诸多给电子基团(不包括烷基)和 -F 可增强荧光; 但氯溴碘原子和吸电子基团可减弱荧光甚至导致荧光猝灭。

Substituent	Changes in wavelength of fluorescence	Changes in intensity of fluorescence
Alkyl	None	None
OH, OCH ₃ , OC ₂ H ₅	increase	Increase
COOH	increase	Large decrease
NH ₂ , NHR, NR ₂	increase	Increase
NO ₂ , NO	-	Total quenching
CN	None	Increase
SH	decrease	Decrease
F	increase	Increase
Cl, Br, I	increase	Decrease (quenching)
SO ₃ H	None	None

13、荧光的环境影响因素:

温度: 提高温度, 碰撞增加, 荧光变弱;

粘度: 粘度增加, 分子间作用小, 荧光增加;

pH: 影响电离程度进而影响化合物共轭程度或芳香性;

溶解氧: 氧分子顺磁性增加非辐射弛豫, 显著降低荧光; (其他顺磁性物质和大多数过渡金属也有相同效果)

14、 $I_f = k \Phi (P_0 - P_T) \rightarrow I_f = 2.303k\Phi_f P_0 \epsilon b C$

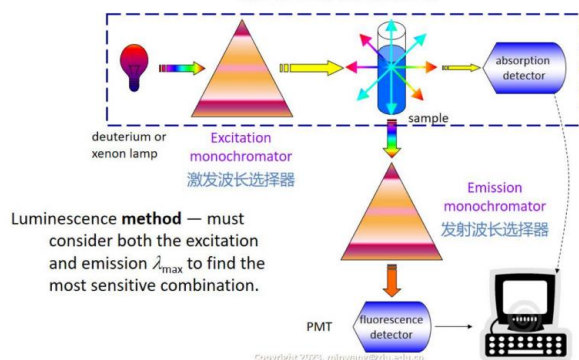
15、仪器

λ_{em} : 最佳激发波长、 λ_{ex} : 最佳发射波长。

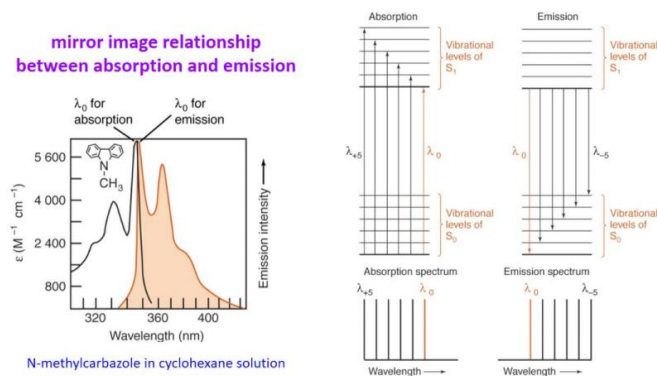
①发射光谱: 固定激发波长, 对发射光进行扫描, 得到发射光谱, 从而得到 λ_{em} ;

②激发光谱: 固定发射波长, 对激发光进行扫描, 得到激发光谱, 从而得到 λ_{em} ;

③发光法必须寻找最佳激发波长和最佳发射波长 (通过①和②)



④激发光谱与发射光谱有一定的相似性 (镜像性)



16、荧光法的自淬灭: 在高浓度下, 荧光分子的光子极易被另一样品分子吸收, 称为自淬灭;

17、有色基体: 样品中其他可以发射光子的组分;

18、荧光法的应用:

直接法、间接法 (在淬灭前后测量被测物荧光、通过添加反应物衍生化增强被测物质的荧光)

19、荧光分析法的评价

优：更高的灵敏度（因为是暗背景）、良好的选择性（只有某些分子有荧光、可通过 λ_{ex} 、 λ_{em} 的选择提高选择性）；

缺：高浓度下非线性、少量荧光杂质干扰强、比吸收光谱仪更复杂、仅限于分析可直接或经处理发出荧光的分子。

20、化学发光：当化学反应激发电子后，之后发射光子达到基态时，即为化学发光；（生物系统中称为生物发光）

为什么化学发光高选择性与灵敏度？

与荧光分析法类似，特定分子、暗背景。

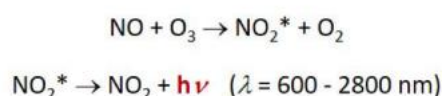
化学发光的优缺点？

优：高灵敏度、仪器简单（无需光源，无背景、散射干扰）、线性范围大，分析快；缺：化学发光物质少，亮度低，效率远低于生物发光等。

化学发光的应用？

① 产生化学发光的化学反应数量很少，可用于如 NO、H₂S、SO₂、硫醇等的监测：

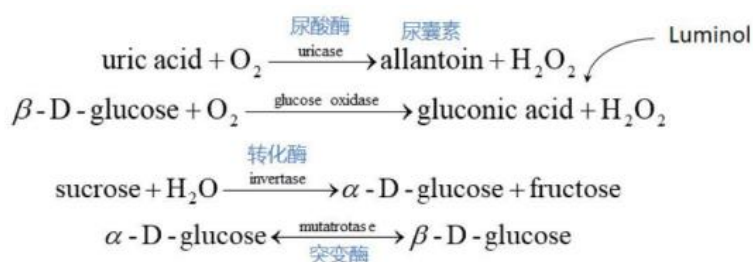
e.g. the determination of nitric oxide:



②液相中无机物（强氧化性物质）的分析：

利用有机发光基团： $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—NHR}$ ，如鲁米诺试剂，一定范围内，其化学发光强度与氧化剂、催化剂或鲁米诺试剂浓度成正比，可用于血液（血红蛋白含铁）的检测。对少数阳离子会出现发光抑制，可降低浓度直至允许测定。

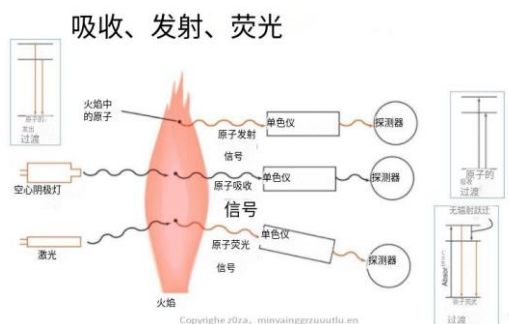
③有机物的测定：在化学发光前进行酶反应，对酶反应的某种产物进行化学发光分析，如：



和酶催化反应结合，进一步扩展了鲁米诺化学发光的应用。

五、原子光谱法（AS）

- 1、原子光谱最重要的用途是元素的鉴别和定量；
- 2、原子光谱可分为：光学光谱法、质谱仪、x 射线光谱法；
- 3、



- 4、共振跃迁：跃迁到基态或从基态跃迁至最低激发态；共振谱线：共振跃迁的光谱线。
- 5、Na 电离能：5.14 eV，跃迁选律： $\Delta m_s = \pm 1/2$ （双线态）。
- 6、 Mg^{2+} ：单重态到三重态的跃迁几率比单重态到单重态的小得多。
- 7、谱线宽度：自然宽度（由激发态寿命和测不准原理决定， $\Delta E \Delta t \geq h$ 寿命越短谱线越宽），多普勒变宽（原子在发射或吸收时快速运动形成多普勒频移，接近辐射源-频率变大，远离辐射源-频率变小），压力变宽（由于同类原子与其他原子碰撞，缩短了激发态寿命，温度越高影响越大）和场效应（电磁场作用下能级分裂，如磁场下塞曼效应分裂为 $2m_j+1$ 个能级）。
- 8、温度对原子光谱的影响：温度决定了原子化程度以及给定原子处于基态、激发态或电离态的程度。
- 9、玻尔兹曼分布：表示热平衡时不同状态相对粒子数

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

- 10、超过 99.98% 的钠原子在 2600K 时处于基态，10K 温度变化几乎不影响基态粒子数，不会显著影响原子吸收仪信号。但原子发射对温度呈指数敏感。AES 中火焰需十分稳定，AAS 虽不严格，仍需控制原子化温度。
- 11、原子化：在火焰（1700-3150K）、电热炉（1200-3000K）或等离子体（4000-6000K）中将样品转化为气相原子或元素离子的过程。

原子光谱精密度、准确度和检测限主要取决于原子化步骤和将样品引入原子

化区域的方法。

12、原子光谱的样品引入方法：取决于分析物和样品基体的物化状态。

方法	样品
气动雾化	溶液或浆
超声波雾化	溶液或浆
电热汽化	固体、液体或溶液
氢化物发生	某些元素（如 As、Se）的溶液
激光消蚀	固体，金属
火花或电弧烧蚀	导电固体
辉光放电溅射	导电固体

13、原子化和样品引入步骤：



14、富燃型火焰：富含燃料，黄色火焰，有强还原性，适用于铝、钡、铬等测定；

贫燃型火焰（氧化焰）：更热，使用过量氧化剂，适用于碱金属和惰性金属。

15、火焰原子化和石墨炉原子化比较：

火焰：连续、样品利用率 1%-5%，进样量大（mL）、样品停留时间短（ms），样品通量高，检测限 ppm；

石墨炉：脉冲、样品利用率≈100%，进样量低（μL）、样品停留时间长（s），样品通量低，检测限 ppb。

16、ICP-AES/ICP-AAS

①等离子体——含有高浓度阳离子和电子但净电荷接近于 0 的导电气体的混合物。如果从外源吸收足够能量，将继续保持进一步电离，等离子体温度会达到 10000K。

②ICP 工作原理：： 直流电源供电→简单且低成本的微波频率场→非商用射频场→电感耦合等离子体（ICP），形成过程如下：

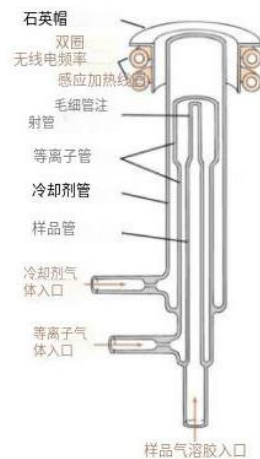
√ 射频(RF)发生器在感应线圈中产生振荡电流。

感应线圈产生振荡磁场。

磁场进而在载气的离子和电子中产生振荡电流。

√ 这些离子和电子通过碰撞将能量传递给载气中的其他原子，产生非常高温的等离子体。

③ ICP 炬管结构：（分为三层同心圆管）



④ ICP 的优点：

- ICP 的高温确保了化合物的完全解离，并阻止其他干扰物生成，消除了基体效应；
- 等离子体可同时激发许多元素；
- 分析不限于基态跃迁谱线，可以分析第一甚至第二电离态谱线；对于一些碱土金属和稀土元素，离子谱线拥有最好的检测限；
- ICP 可提供化学惰性气氛和窄带发射光源；
- 激发区与发射区空间分隔（因分析的光学窗口位于火焰底部），背景干扰小；
- 低背景与高信噪比造就了 ICP-AS 的低检测限，常为 ppb 级。

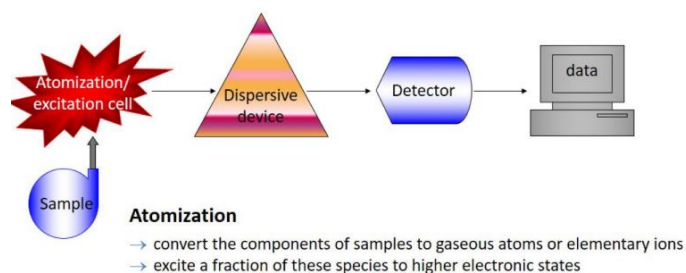
⑤可拆卸等离子炬：需保持清洁与开放，定期拆卸清洗。

⑥氢化物发生法：将样品的酸性水溶液加入到玻璃器皿中的少量硼氢化钠水溶液中，将元素转化为气态氢化物，通过惰性气体扫入雾化室进行检测。适用于砷、锑、硒等元素。

⑦脉冲激光聚焦在固体样品微小斑点，产生粒子、原子、电子和离子爆炸，进入气相。如果观察 ICP-AES，则称为激光诱导击穿。（激光蚀坑半径深度微米级）

六、原子发射法

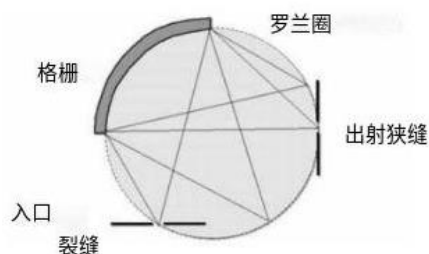
- 1、AES (Atomic Emission Spectroscopy): 一系列基于激发源的光谱技术;
- 2、可分为火焰光度法, 原子荧光法、电弧或电火花激发、ICP-AES;
- 3、AES 为线状光谱, 可通过峰位置定性分析, 峰强度定量分析。
- 4、仪器组成:



- 5、激发源：依靠一对高纯度碳或金属电极；如：电弧（连续电激发）、电火花（短脉冲激发），火花温度为 4000-8000K，电压为 15000-40000V，仍广泛用于冶金。
- 6、单色器：原子发射谱线很窄（ $<0.01\text{nm}$ ），需要采用高分辨率光栅（如弯曲弧形光栅——罗兰圈）；

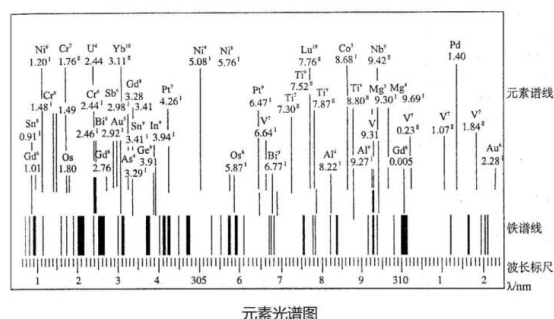
- 罗兰圈—在凹球面反射镜面上刻划一系列等间距的平行线条构成的反射光栅→具有分光能力和聚光能力

物理学家罗兰 (Henry A. Rowland) 在 1880 年代初期发现, 若将缝光源和凹面光栅放置在直径等于凹面光栅曲率半径的圆周上, 且该圆与光栅中点 G 相切, 则由凹面光栅形成的光谱呈在这个圆周上。



- 7、原子发射光谱的定性分析：谱线位置的不同。

金属或合金中杂质元素的原子发射光谱定性分析



- ### 8、AES 的多元素定量分析: why?

样品中所有分析物同时被激发,可布置多个出口狭缝和检测器以进行多元素

分析。

9、AES 中的自吸效应：

是指原子发射中，火焰外部温度比核心低，基态原子数目更多，因此火焰中心激发态原子发射的光易被火焰外围基态原子吸收，导致发射强度降低。

但在 ICP-AES 中，由于环形结构和高频感应电流**趋肤效应**的存在，绝大部分电流流经导体的外圈，外圈温度较高，因而能够减小自吸。

10、定性分析：方法依赖于特征谱线的存在。

最后线：样品中某元素含量减少时，最后仍能看到的一些谱线，一般即为最灵敏线，激发点位低，往往为共振线，但**最灵敏线易自吸，不一定是强度最高的谱线。**

特征谱线组：元素的多重线组，有特征性（如 Na 589.0+589.6nm 双黄线），特征谱线组强度相近。

分析线：鉴定元素时的最后线或特征谱线组。

11、定量分析原理：基于测量发射谱线强度，不考虑自吸时，与浓度成线性关系。

（对金属最适合，相对误差约 1-5%），考虑自吸时：

$$I = kc^b$$

SchiebeG-Lomakin relationship (赛伯-罗马金公式)

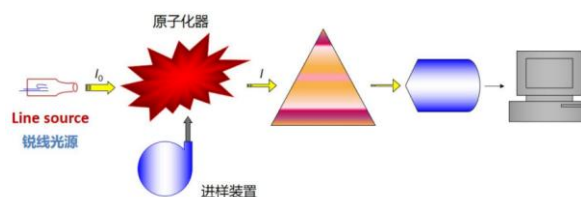
b : 自吸系数，大小与浓度 c 有关

七、原子吸收法

1、原子吸收法（AAS, Atomic Absorption Spectroscopy）是一种基于自由能级状态下原子对光的吸收的定量分析方法：基态到第一激发态最易发生，吸收最强，最灵敏；吸收线是特征谱线。

2、原子吸收线宽：自然线宽 10^{-5}nm ，多普勒展宽 $10^{-3}-10^{-2}\text{nm}$ ，压力展宽 $10^{-3}-10^{-2}\text{nm}$ ，单色器一般无法筛选这么窄的谱线，会导致灵敏度差——**原子吸收需要采用锐线光源——空心阴极灯。**

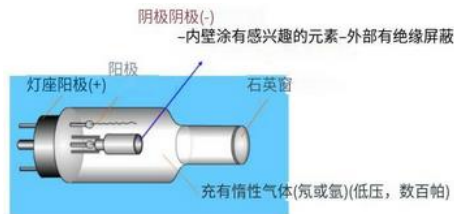
3、AAS 光谱仪结构：



4、锐线光源——空心阴极灯 HCL-Hollow cathode lamp

HCL 中气体温度低于火焰温度，多普勒展宽小；灯中压力低于火焰压力，压力展宽较小；因此，HCL 谱线宽度较窄。

HCL 产生构成阴极的元素（需与待分析元素一致）的特征发射谱线，阴极需要传导电流才能工作，HCL 的辐射强度就主要取决于灯电流的大小。



HCL 优缺点如下：

优：辐射强且稳定，较理想的锐线光源，易于改变；

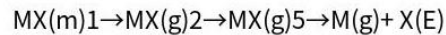
缺：对于每种待分析元素都需要特定的 HCL；多元素 HCL 可用但有限；有些金属如太贵、导电性差不适合做阴极。

5、无极放电灯——HCL 的替代品，

将待测元素金属单质与盐和惰性气体一起密封在石英管→射频管激发气体，金属被电离产生谱线。（**可用于易挥发的非导电材料，光更强但不稳定**）

6、原子化（大致同 AES 步骤）

如何获得气相原子？



- 1.去溶剂化-将分析物转化为固体晶体
- 2.汽化——固体转化为分子蒸汽
- 3.雾化——分子蒸汽分解成原子蒸汽

7、干扰类型与干扰排除

- 光谱干扰：分析物与干扰线的吸收谱线重叠(主要来源于能量源与原子化器)

HCL 发射谱线很窄，光谱干扰小。要解决光谱干扰，可**选择其他谱线**或者进行**空白校正**。

- 背景干扰：背景信号来自样品基体以及火焰、、电热炉、等离子体的吸收、发射或散射

可通过连续光源氘灯、塞曼效应或者自吸收法进行背景校正（测量并扣除背景）；但氘灯背景校正有校正不足或过度、氘灯和 HCL 需良好对准、在 $>350\text{nm}$ 强度低的缺点；自吸收法是利用 HCL 在高电流下工作的自吸/自蚀现象，在低电流下测得总吸光度；

- 物理干扰：样品引入、原子化、去溶剂化、挥发过程中的物理变化的干扰（流速变化、粘度变化、固含量变化、火焰温度的变化）；

可通过采用标准加入法消除物理干扰。

- 化学干扰：分析物与样品成分间的化学相互作用；

主要影响原子化效率，是 AAS 中的主要干扰，主要形式有样品分解、生成非挥发性物质。可通过加入干扰抑制剂、提高火焰温度、加入释放剂、保护剂来抑制。

- 电离干扰：样品离子化（尤其是电离能 $\leq 6\text{eV}$ 如碱金属和碱土金属）

可通过加入比分析物更容易电离的电离抑制剂来消除干扰；

8、**灵敏度**：某方法对单位浓度或单位量待测物变化所引起的响应量变化程度（也即工作曲线斜率）

AAS 特征灵敏度： $A=0.0044$ 时分析物的量（此时吸收率 1%）；

对于火焰原子吸收，有特征浓度（ c_0 越小，灵敏度越高）：

$$c_0 = \frac{0.0044 \times c_x}{A_x}$$

对于石墨炉原子吸收，有特征质量（ m_0 越小，灵敏度越高）：

$$m_0 = \frac{0.0044 \times m_x}{A_x}$$

9、检测限：给定分析条件和置信度水平下可被检出的最低浓度或最小质量

$$c_L = \frac{c \times k\sigma}{\bar{x}}$$

$$m_L = \frac{m \times k\sigma}{\bar{x}}$$

k 常取 3， c_L 越小，仪器检测能力越强；检测限好坏取决于灵敏度和噪音水平（信噪比）。

10、单点标准化（标准点法）：常会导致检测浓度出现一个确定的误差。

$$k = \frac{S_{\text{standard}}}{C_s}$$

$$C_A = \frac{S_{\text{sample}}}{k}$$

11、标准曲线法：使用含有已知量分析物的多种标准溶液进行标准化，线性回归绘制标准曲线（外标法）。但标准曲线法受基体效应（物理干扰）影响，可通过采用标准加入法消除物理干扰；

12、标准加入法：

优：消除基体效应；缺：每个样品标准加入曲线不同，不适合大量样品分析；无法解释背景变化。

标准加入曲线法：（与横轴交点绝对值为 $C_A V_0 / V_s$ ）

$$S_{\text{sample}} = k C_A \frac{V_0}{V_f} \quad S_{\text{spike}} = k \left(C_A \frac{V_0}{V_f} + C_s \frac{V_s}{V_f} \right) = \frac{k C_A V_0}{V_f} + \frac{k C_s V_s}{V_f}$$

标准加入点法：（要求 $V_s \ll V_0$ ）

$$\frac{S_{\text{spike}}}{C_A \frac{V_0}{V_f} + C_s \frac{V_s}{V_f}} = \frac{S_{\text{sample}}}{C_A \frac{V_0}{V_f}} \rightarrow C_A$$

13、内标法 Internal Standard：以内标物为参比，对分析物信号进行分析；内标物：不同于分析物的标准物质，加入到所有含分析物的样品和标准样中；

$$\begin{cases} S_A = k_A C_A \\ S_{IS} = k_{IS} C_{IS} \end{cases} \quad \begin{array}{l} k_A: \text{sensitivity for the analyte} \\ k_{IS}: \text{sensitivity for the internal standard} \end{array}$$

$$\frac{S_A}{S_{IS}} = \frac{k_A}{k_{IS}} \cdot \frac{C_A}{C_{IS}} = F \cdot \frac{C_A}{C_{IS}} \quad F: \text{response factor}$$

$$F = \left(\frac{C_{IS}}{C_A} \right) \left(\frac{S_A}{S_{IS}} \right)_{\text{standard}} \Rightarrow C_A = \left(\frac{C_{IS}}{F} \right) \left(\frac{S_A}{S_{IS}} \right)_{\text{sample}}$$

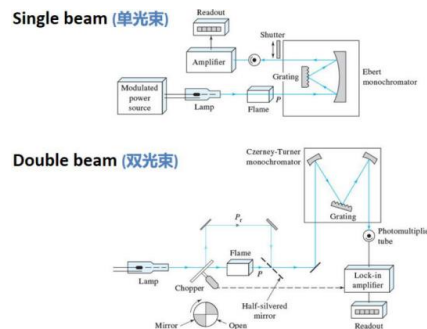
F 称为相对校正因子。

14、AAS 实验条件的选择

- + 分析线
共振线(如果浓度高，可以使用不太强的线)
- + 分析线带宽(调整狭缝宽度)
无干扰(如碱金属和碱土金属)→如果有，则更宽(如过渡金属和稀土金属)→窄
- + 空心阴极灯的工作电流
低电流(当能保证稳定和足够的辐射功率时)
- + 火焰
火焰类型和温度
- + 观察高度
高浓度游离原子，灵敏度高，稳定性好

15、AAS 的应用：对于超过 60 种类金属元素灵敏度较好，灵敏度可达 ppb 级。

16、单光束 vs 双光束

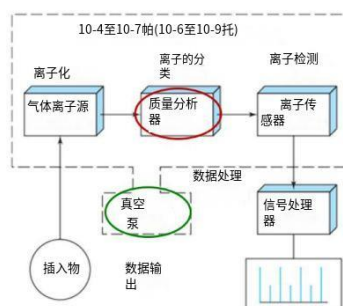


八、原子质谱法

1、AMS 步骤：

原子化→转化（大部分原子转化为离子流）→分离（根据质荷比分离离子）
→计算与测量（计算每种类型离子数量或测量产生的离子电流）

2、AMS 仪器简图：



3、质谱仪（质量分析器）：一种产生离子并根据它们的质荷比 m/z 进行分离的仪器；（对应光谱中的单色器）

- 四极杆质谱仪：最常见，更小巧，更便宜，更结实，扫描速率高。

核心是用作电极的四个平行圆柱杆。电压决定了飞行路线，只有特定 m/z 的粒子能有稳定路径到达检测器。

- 飞行时间质谱仪

TOF (time of flight) 中，测量正离子从电离源到检测器所需时间，对于 1 米飞行管，飞行时间在 μs 级。轻离子 $U_q = \frac{1}{2}mv^2$ ，先到检测器。

- 双聚焦质谱仪

分为静电分析器和磁分析器，带电粒子在磁场偏转聚焦。 $T = 2\pi m/qB$ ，轻粒子先到传感器。

4、ICP-MS：对大多数元素检测限低，选择性高，精密度准确度均较高。

ICP 作为原子化及离子发生器，四极杆质谱仪。质谱由简单的每种元素的同位素系列峰组成，可用于定性鉴定与定量测定。

ICP-MS 中的一个关键部分是接口，将大气压工作的 ICP 与压力小于 0.01Pa 的质谱仪连接，利用圆锥接口连接。

5、MS 的应用

比光谱更简单更易解释（稀土元素可能呈现数千条谱线）；

存在光谱干扰：

- 具有相同 m/z 的离子-同量异位的同量元素；
- 多原子离子或加和离子（由 ICP 中物质与基体或大气作用形成，出现在 $m/z < 82$ 时）；
- 氧化物和氢氧化物种类；
- 基体效应在浓度大于 500mg/L 时变大，可通过稀释溶液、分离或内标来消除。

6、ICP-MS 的应用：

- 检测质量范围 3-300，能分辨 m/z 相差 1 的离子；
- 有六个数量级的线性范围，很宽；
- 90%以上元素均可测量；
- 每个元素测量时间在 10s 左右；
- 大多数元素检测限在 0.1-10ppb；
- 校准曲线中间区域相对标准偏差在 2%-4%；
- 可进行定性/半定量/定量分析。

九、电分析化学导论

1、电分析化学是一类基于分析物溶液为电化学电池一部分时的电特性的定性与定量分析方法。这些特性包括电导率、电位、电流、电量；

2、电分析的优势：对元素特定氧化态有不同响应，仪器相对便宜，提供活度而非浓度信息，极低的检测限、高灵敏度、高选择性、高准确度，适用于自动、连续的微量分析。

3、电流：电路中电荷流动速度。1A=1C/s。电压：电势差，1V=1J/C，意为需要 1J 势能来分离 1C 电荷。

4、欧姆定律： $I=U/R$ ；法拉第定理： $Q=nFN$ ，

5、电化学电池类型：原电池/电解池。由两个称为电极的导体组成，两电极都浸在电解质溶液。

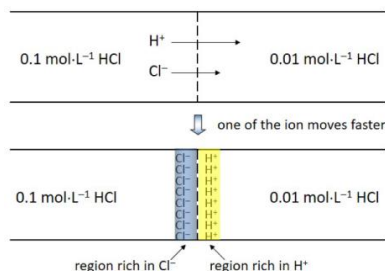
- 电极外部与导线连接；
- 两种电解质溶液需接触以允许离子移动；
- 电子转移同时发生在两个电极上。

6、原电池：利用自发化学反应放电。

半反应：还原 and 氧化各一个，加起来就是总反应；阳极：发生氧化反应；
阴极：发生还原反应。

盐桥：充满高浓度电解质，允许溶液离子迁移但阻止电解质混合，可保持电池电中性。

液体边界：被半透膜隔开的两种不同溶液，边界区域电位 $E_j \approx 40\text{mV}$ 。



电池符号：

阳极材料 | 阳极电解质溶液(浓度) || 阴极电解质溶液(浓度) | 阴极材料

7、能斯特方程

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_X^x \cdot \alpha_Y^y \cdots}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b \cdots}$$

↓ 25°C

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

8、电位法：测量 E_{cell} ；电重量法和库仑法：施加电压使反应进行，外部电源引发非自发氧化还原反应；

9、电化学测定在非均相系统，电极只能从紧邻电极的溶液层中存在的物质中提供或接受电子。电极表面发生反应→电极表面溶液组成与溶液主体组成不同。

10、法拉第电流和非法拉第电流

法拉第过程：反应直接转移电子；非法拉第过程：两电极形成电容器。

11、欧姆降：为了形成电流，需要电压驱动克服离子移动阻力，会导致原电池输出电压下降 IR (R 为原电池/电解池内阻)

$$E_{\text{有效}} = E_{\text{阳}} - E_{\text{阴}} - IR = E_{\text{cell}} - IR$$

12、电流作用下的电池电位

电流通过的情况下，电流电动势往往偏离理论值。主要是因为欧姆降和系列极化现象产生的过电位。

$$E_{\text{有效}} = E_{\text{阳}} - E_{\text{阴}} - IR = E_{\text{cell}} - IR$$

恒定电极电位下，电池电压与电流呈线性关系。在极端情况下，发生极化，非线性。

13、电解过程极化来源：

电解池可能极化的三个区域：电极本身、紧邻电极表面的溶液膜、溶液主体。

14、过电位

极化程度由过电位 η 来测量。E：实际电位， E_{eq} ：平衡电位。

$$\eta = E - E_{eq}$$

$E_{eq} < 0$ ， $\eta < 0$ ； $E_{eq} > 0$ ， $\eta > 0$ 。

15、离子运动机理（对传质速率的贡献）：扩散（浓度差，对传质速率的贡献与时间相关）、对流（搅拌）、迁移（静电引力）。可通过加入高浓度惰性电解质来消除分析物迁移，并降低电池电阻，称为**支持电解质**。

16、浓差极化：电极处浓度与溶液本体不同，溶液到电极表面传质速率有限，若离子传输速度不如消耗或产生速度时就存在浓差极化；电极电位取决于电极周围物质浓度。可通过**增加对流（搅拌）/降低电流密度/添加支持电解质**来减小浓差极化。

17、动力极化：若一个或两个电极上氧化或还原速率不够快，不能产生理论电流，就会发生动力极化。

18、活化过电位：克服电极反应活化能所需电压。

- 过电位随电流密度（ A/cm^2 ）增加而增加；
- 过电位随温度升高而降低
- 过电压随电极化学成分而变化（较软金属如汞锡铅锌时较明显）
- 过电位在不可逆反应中显著，特别是生成气体，对沉淀或者氧化态变化可忽略。
- 过电位无法准确预测，因为它由许多不可控变量决定；
- 对氧化反应，过电位为正；对还原反应，过电位为负。

19、极化影响因素及降低措施：

影响极化的因素

- ◆ 电极的尺寸、形状、成分、电解质溶液的成分、温度和搅拌速率、电流大小
- ◆ 平
- ◆ 反应中物质的物理状态

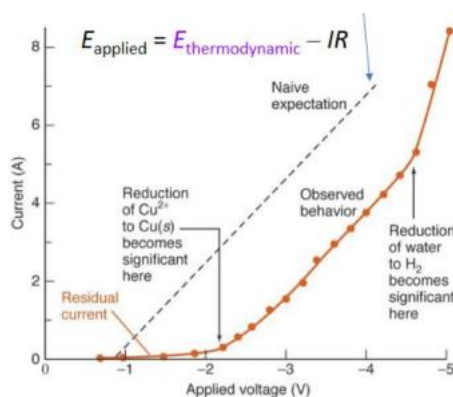
为了降低极化效应:

- (1) 提高温度
- (2) 增加搅拌
- (3) 增加电极表面积
- (4) 改变离子强度

20、电解池 $E_{\text{有效}}$ 的计算:

$$E_{\text{applied}} = (E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}) + (\eta_{\text{cathode}} - \eta_{\text{anode}}) - IR$$

21、电解中的伏安关系



- 保留电流: 杂质的氧化以及少量预电解;
- 在充足负电压下, 电解是主要反应。阳极形成氧气过电位, 电压从 $-E_{\text{eq}}$ 偏移;
- 线性范围, 斜率为 R ;
- 溶剂电解: -4.6V 后, 水被还原为 H_2 。

十、电重量分析法及库仑滴定

1、电解法: 基于分析物电解足够长时间以确保定量转化为新的氧化态; 分为控制电位库仑法、控制电流库仑法、电重量分析法;

2、电重量法原理-通过在电沉积前后称量合适的电极定量分析材料沉积量。

是一种古老的方法, 精密度准确度较高, 仅针对有限数量的材料。如 Cu 沉积在铂网表面 (表面积大)。

3、无电位控制电重量分析法:

- 固定电位下进行沉积;
- 高初始电位以确保完全沉积;
- 过电位会导致气体生成;

- 随反应进行，电流降低，沉积变慢；

4、受控制电位电重量分析法：

- 监测工作电极与参比电极间电势差并保持恒定；
- 减少过电位和分析时间；
- 三电极系统：
 - 工作电极 WE：分析物在工作电极发生反应；
 - 辅助电极 CE：电荷流动的另一个电极；
 - 参比电极 RE：用于维持工作电极电位，常为 SCE。

5、电重量分析法应用

- 由于在酸性溶液中会生成氢气，沉积物易脱落等特点，只有有限种类电极适合电沉积。
- 阴极电沉积：铜-酸性溶液，铂网阴极；镍-碱性溶液；锌-酸性柠檬酸盐溶液；银镉金-金属络合物沉积（如氰化物）；
- 阳极电沉积：一些金属可升价形成氧化物沉积，如铅离子-二氧化铅，锰离子-二氧化锰。

6、法拉第定律

（Q 为电量、n 为转移电子数、法拉第常数 $F=96485\text{C/mol}$ ，N 为分析物摩尔数）

$$Q = nFN$$

7、电流效率：实际导致分析物发生氧化或还原反应的电流的百分比。

电流效率 100%要求：

- ①控制 WE 电位和 pH，以防止水的分解；
- ②空白校正或预电解除去电活性杂质干扰；
- ③需去除氧（如充入惰性气体）以防干扰；
- ④可采用惰性电极防止电极参与反应；
- ⑤使用纯度较高的试剂。

8、库仑分析法原理：基于测量在分析物在电极上或与电极上生成物定量反应完成电解所需电量，从而计算存在的分析物的量的电化学方法。

- 选择性、灵敏度、速度中等；
- 是现有最精确方法之一，不确定度为百分之零点几；

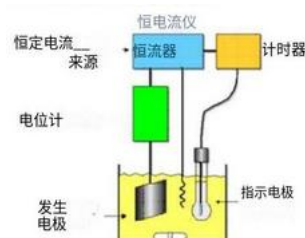
- 无需根据标准物进行校准，是一种绝对分析法。

9、受控电位库仑分析法（直接库仑法/恒电位库仑法）

- 原理：施加恒定电位，通过直接在电极上氧化或还原来定量分析；保持允许分析物定量氧化还原反应的 E_w ，同时不允许干扰物质反应，以达到 100% 电流效率；
- 仪器：由一个三电极系统、一个数字积分器（确定电解消耗电量）和一个恒电位仪（可使 WE 电位相对于 RE 保持恒定）组成。
- 应用：可用于分析合金成分、微量铀等核化学测定、有机化合物测定；
- 局限性：难以控制，过电位影响、未知反应的复杂性。

10、受控电流库仑分析法（间接库仑法/库仑滴定法）

- 原理：恒电流通过电化学电池，低浓度滴定剂以恒定速率从高浓度氧化或还原形式滴定剂中电化学生成，分析物与滴定剂反应进行间接定量分析。
- 优势：更快速分析（<10min）；由于 I 、 t 可精确测量，检测限更低；无需标准溶液；避免了副反应发生；易于自动化；数据处理更轻松；
- 仪器：



- 应用：酸碱、配合、沉淀、氧化还原滴定。

生物分泌物（血清、尿液、汗液等）中氯化物库仑滴定

$$(n_{\text{Cl}^-})_u = \frac{t_u}{t_s} \times (n_{\text{Cl}^-})_s$$

ts: 使用恒定电流用已知摩尔数的氯化物滴定氯化物标准溶液所需的时间/
t.: 未知溶液的滴定时间

十一、伏安分析法

1、基本原理

伏安法：基于电流与施加时间相关电位的函数的电化学方法，可用于定量/定性；

伏安图：电流与外加电位的函数关系图。





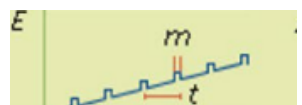
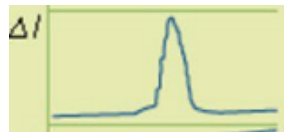
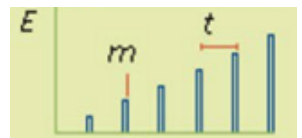

2、伏安法中的浓差极化

伏安法——基于存在浓差极化条件下测量电化学电池中的电流；极化电极：施加超过能斯特方程预测的电压，导致 Redox 发生。

3、伏安法与电位、电量分析对比：

- 电位测定法：电流接近 0，不存在极化，无消耗；
- 电量测定法：浓差极化影响小或得到补偿，被分析物完全氧化或还原；
- 伏安法：促进浓差极化以减小分析物消耗量。

4、激发信号：WE 的电位系统地变化，从而测量特征电流响应

方法	电位图	极谱图
经典线性扫描电压		
三角波扫描电压		
差分脉冲扫描电压		
方波脉冲扫描电压		

5、扩散是质量传递主要方式时：

$$i = \frac{nFAD_A(C_A - C_0)}{\delta}$$

$$\text{When } C_0 = 0, i_l = kC_A$$

n：转移电子数；F：96485C/mol；A：电极表面积；D_A：电活性物质的扩散系数；C：分析物浓度；δ：扩散层厚度。

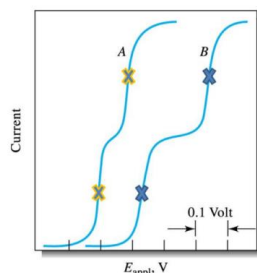
可通过加入高浓度惰性支持电解质消除迁移，并消除对流，形成扩散层。

6、可逆反应中 I-E 关系

$$E_{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_A}{k_p} - E_R$$

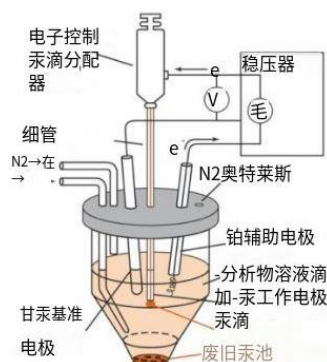
$$E_{\text{appl}} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_l - i}{i}$$

7、混合物伏安图：



其中 A 线，两半波电位相差 0.1V；B 相差 0.2V。对两种及以上物质定量分析：①若更易还原的物质进行双电子还原，需要 0.1-0.2V 电压差；②若为单电子还原，需要至少 0.3V 电压。

8、极谱法：使用滴汞电极为 WE 的伏安法，基于测量电解池电流，WE 电位连续变化。要求没有迁移或对流，极限电流完全由扩散控制。



- 悬汞滴电极 (HMDE)，一滴汞悬浮在毛细管中的一种电极；
- 滴汞电极 (DME)，由于重力作用在毛细管末端形成连续汞滴，提供新的电极表面，非常小，很容易极化。
- 静态汞滴电极 (SMDE)，机械活塞作用下末端形成连续汞滴，提供电极表面。

①使用汞的优势？

- 对 H_2 过电位高，可用更大的负电位；
- 可形成汞齐；
- 可轻松更新电极表面；
- 不易被氧化。

②扩散电流——极谱法的极限电流，此时电流仅受反应物扩散到滴汞电极表面或产物从滴汞电极表面扩散的限制。若 n ， D ， m ， t 不变， i_d 正比于 C_A 。

$$i_{\max} = 706nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_A \quad i_{\text{avg}} = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_A$$

D 分析物扩散系数， m 汞流速， t 掉落时间。

③非法拉第电流：与氧化还原反应无关的其他电流，如剩余电流、充电电流、极谱极大值、溶解氧波。

④配位及 pH 的影响

配位：金属络合物还原半波电位比简单金属离子还原半波电位更负。可用于确定络合离子组成及稳定常数。

$$(E_{1/2})_c - E_{1/2} = -\frac{RT}{nF} \ln K_f - \frac{RT}{nF} \cdot x \cdot \ln c_L$$

$$M^{n+} + ne^- + Hg \rightarrow M(Hg)$$

$$M^{n+} + xL^- \rightarrow [ML_x]^{n-x}$$

$(E_{1/2})_c$ 为络合阳离子半波电位， $E_{1/2}$ 为简单阳离子半波电位， K_f 为稳定常数， x 配体数量， c_L 配位体浓度。pH 影响（氢离子、氢氧根离子）与配合物同理。

⑤极谱法应用

- 未知物定性鉴定；
- 标准加入法/标准曲线法/内标法定量分析；
- 化学平衡极谱研究；
- 化学动力学极谱研究。

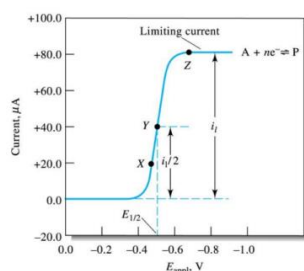
检测限： 10^{-5} – 10^{-6} M，精度 5% 左右，施加电位约 0.01V，电池电流 0.01–100 μ A。

⑥极谱法限制：

- 汞滴生长过程会连续测量电流，电容性电流贡献大；
- 极谱典型信噪比只允许 10^{-5} – 10^{-6} M 检测限；
- 任何氧化还原过程均会产生随时间平方根衰减的法拉第电流，而液滴寿命结束，法拉第电流又成比例增大；
- 电容电流衰减比法拉第电流快得多（电极附近离子迅速重新分布）

9、线性扫描伏安法：适用于任何伏安法的通用方法，包括极谱法、循环伏安法（CV），扫描速度：激发信号的斜率（ ~ 2 – 5 mV/s）。

对于伏安图：S 形波形。定量分析：极限电流 $i_l = kc_A$ ，陡峭增长后的平稳状态。定性分析：半波电位 $E_{1/2}$ ，达到 $i_l/2$ 时的电位。

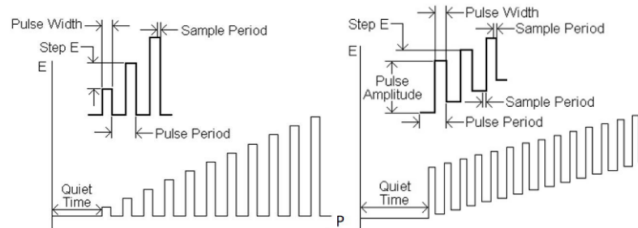


电势/电流影响因素：外加电势变化、质量传输，电子转移动力学特征。

10、脉冲伏安法：区别于线性扫描，电位信号由一系列大小随时间增大脉冲组成，检测限降低 10^{-7} – 10^{-8} M；

11、方波脉冲伏安法 vs 差分脉冲伏安法

两者脉冲序列不同，方波为线性电位斜坡，而差分脉冲采用系列幅度相同的离散电位阶跃。每一步减去剩余电容性电流，检测限降低至 10^{-8} – 10^{-9} M。



12、循环伏安法：应用三角波形电位，使用了微电极和不搅拌的溶液，因此测量电流主要受电极表面分析物扩散限制。可发生转换电位、正向扫描（向更负电势）、反向扫描（向更正电势）。

曲线中还原峰峰值电流满足：（ v 为扫描速率。）

$$i_p = (2.69 \times 10^8) n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2}$$

E_{pa} 阴极峰电位， E_{pc} 阳极峰电位，对于可逆反应左式等于 55–65mV。

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{2.22RT}{nF} = \frac{59.2}{n} \text{ (mV)} \quad E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

13、溶出伏安法：

稀溶液中分析物通过电沉积浓缩为电极材料薄膜，如何通过反转电压扫描从电极溶出。用悬挂汞滴电极或者汞膜电极。

优势：能在测量前对分析物进行预浓缩，是最灵敏的极谱技术，检测限 10 nM。

14、安培法：恒定电位时测量电流对时间函数。

WE: 铂盘阴极；辅助电极：银环阳极。可用于在限定电流范围内，固定电位的电流对试剂体积函数。

十二、色谱法导论

1、色谱原理：色谱法包括一系列多样而重要的方法，可用于分离、鉴定、测定复杂混合物中的一系列有关的组分；样品溶解于流动相，流动相通过不互溶的固

定相（柱中或固体表面）。

2、柱色谱

固定相：细管中；

流动相：在压力或重力下强制通过管道。按流动相不同可分为：气相色谱 GC、液相色谱 LC、超临界流体色谱 SFC。

3、平面色谱

固定相：支撑在平板上或纸孔中；按固定相不同可分为薄层色谱、纸色谱、电色谱。

流动相：通过毛细管或重力移动。

4、色谱的类型：

吸附色谱：固体为固定相，液体或气体为流动相；溶质被吸附在固体表面，吸附越强，保留时间越长；

分配色谱：溶质在固定相和流动相之间保持平衡。

离子交换色谱、分子尺寸排斥色谱、亲和力色谱（选择性 max）。

5、

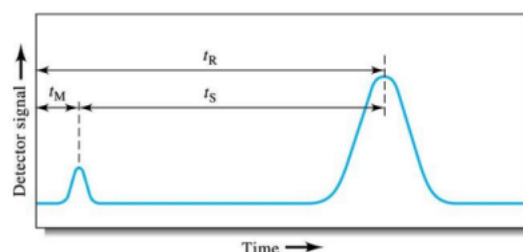
- 洗脱：溶质被流动相的移动冲洗通过固定相；
- 洗脱剂：用于携带组分混合物通过固定相的溶剂；
- 洗脱液：离开色谱柱的流动相；

6、两种色谱理论

塔板理论：基于与蒸馏和逆流萃取的类比的理论；

速率理论：解释了分离的动力学因素

7、分离色谱：显示洗脱保留时间对响应强度的函数。



t_M ——死时间，未保留流动相需要的时间。体现流动相平均迁移率，所有组分在流动相消耗时间均为 t_M 。

t_R ——保留时间，混合物注入后组分到达检测器所需时间；

t_s ——调整后保留时间，表示组分处于稳定期的时间。

$$t_s = t_R - t_M$$

8、如何提高柱效？

色谱分离总是伴随着分析物的稀释。可通过增加峰展宽或减小带宽提高柱效。这与色谱分离基本理论相关：①两组分保留值之差（分离速度）——热力学因素；②两组分峰宽（扩张速度）——动力学因素，这两个因素决定了相邻组分分离程度。

9、溶质迁移速率

色谱柱分离两种溶质的有效程度取决于两种物质洗脱的相对速率；这由溶质在流动相和固定相间分配的平衡常数决定。保留体积 $V_R = t_R \times \text{流量}$ 。

10、分配系数

$$K_c = \frac{c_s}{c_M}$$

c_s 为固定相中溶质浓度； c_M 为流动相中溶质浓度。假设柱长和流量固定。可对流动相、固定相或两者进行调整控制 K_c 大小，可通过调整某个相体积改变两相间摩尔比。

11、溶质速率 $v = L/t_R$ ；流动相速率 $u = L/t_M$ 。 $f = \frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_s V_s}$ ，又 $v = u \cdot f$ ，故：

$$\bar{v} = u \cdot \frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_s V_s} = u \cdot \frac{1}{1 + \frac{c_s V_s}{c_M V_M}} = u \cdot \frac{1}{1 + K_c \cdot \frac{V_s}{V_M}}$$

12、容量因子/保留因子

$$k = K \cdot \frac{V_s}{V_M} \quad k = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t_s}{t_M}$$

k 可用于比较溶质在色谱柱中迁移速率，因 k 与柱的几何形状或体积流速均无关，只与流动相、固定相、溶质种类有关。通常要求 $k=1 \sim 5$ 。

13、选择性因子

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} \quad \alpha = \frac{k_B}{k_A} = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M}$$

要求 $K_B \geq K_A$ ， $\alpha \geq 1$ ，能确定两个溶质保留时间能否分离。

14、理论塔板数 N

色谱柱柱效可用理论塔板数表示；理论塔板数代表单一的平衡步骤，N 越大，平衡步骤数越多，分离能力越强

15、塔板高度 $H=L/N$ ，色谱柱效率随着 N 变大和 H 变小而增加。

16、流动相体积与柱长成正比，因此 L 越长， t_R 越长，峰也会变宽，width 正比于 \sqrt{L} 。

17、理论塔板数可根据保留时间与宽度估算。

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2, \quad W_{1/2} = 2.355 \sigma, \quad W = 4 \sigma$$

综上：

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

18、分离度

$$R_s = \frac{\Delta Z}{W_A/2 + W_B/2} = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B} \quad R_s = \frac{1.18[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_{1/2A} + W_{1/2B}}$$

$$\begin{aligned} \text{ion} \quad W_A = W_B \approx W \quad R_s = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B} &\Rightarrow R_s = \frac{(t_R)_B - (t_R)_A}{W} \quad N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \\ &\Rightarrow R_s = \frac{(t_R)_B - (t_R)_A}{(t_R)_B} \times \frac{\sqrt{N}}{4} \quad k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \\ &\Rightarrow R_s = \frac{k_B - k_A}{1 + k_B} \times \frac{\sqrt{N}}{4} \quad \alpha = \frac{k_B}{k_A} = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M} \\ &\Rightarrow R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k_B}{1 + k_B} \right) \end{aligned}$$

19、如何在最短时间得到最高效分离？

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k_B}{1 + k_B} \right) \quad \text{①} \quad \text{②} \quad \text{③}$$

①动力学效应：峰展宽；被分离产物的热力学；

②选择性术语：仅取决于溶质和色谱柱的性质

③极性术：取决于溶质和色谱柱的性质。

$$N = 16 R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{1 + k_B}{k_B} \right)^2$$

$L \uparrow, R_s \uparrow, N \uparrow, \text{analysis time} \uparrow$

20、塔板理论的贡献

- 导出了流出曲线的形状
- 提出了用理论塔板数衡量色谱柱效的概念
- 给出了由实验参数求算理论塔板数的公式

21、塔板理论的缺陷

- 基本假设与事实不完全相符
- 没有考虑分离过程中组分分子扩散和传质动力学等动力学因素的影响
- 无法回答色谱峰展宽的原因，即影响色谱柱分离效率的原因

22、速率理论：考虑相性质、相厚度、溶质扩散、载体尺寸、分配系数、载体孔隙率、相速度、流速、洗脱峰形状与宽度。

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_g}{u} + \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{k d_f^2}{(1+k)^2 D_l} \cdot u$$

the van Deemter equation

λ - factor characteristic of packing
 d_p - particle diameter
 γ - factor for irregularity of interparticle spaces
 D_g - diffusion coefficient of compound in gas
 D_l - diffusion coefficient of compound in liquid
 k - capacity ratio
 d_f - liquid phase effective film thickness
 u - linear velocity
 H - height equivalent of a theoretical plate (HETP)

Van-deemter 方程，简化为 $H=A+B/u+Cu$ ，求导可求得 $H_{\min} \rightarrow N_{\max} \rightarrow$ 柱效最佳。

A: 涡流扩散项， B/u : 分子扩散项， Cu : 传质阻力项。

23、色谱的应用

- 分离
- 定性分析
- 定量分析（峰高/峰面积，面积校准和标准分析，内标法（内标物，进样量要求严格），归一化法（峰面积/总面积，排除进样量干扰））

十三、气相色谱

十四、高效液相色谱

十五、毛细管电泳法

十六、分子质谱