



现代仪器分析复习提纲

Review Outline on Modern Instrumental Analysis

作者：化生 81 期末资料编写组

组织：化生试验班 81

时间：2020 年 5 月 5 日

版本：v1.0



西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

目录

1	核磁共振波谱	2
1.1	核磁共振产生的基本条件	2
1.2	核磁共振的基本概念	3
1.3	自旋-自旋耦合和裂分的规律	4
1.4	一级谱图的解析	5
1.5	核磁共振波谱仪	8
1.6	^{13}C 谱	9
1.7	解谱例题	10
2	电化学分析	12
2.1	电化学的基本概念	12
2.2	电位分析法	13
2.3	电解和库仑分析法	15
2.4	伏安分析法	17
3	原子光谱	21
3.1	原子发射光谱的分析方法	21
3.2	原子发射光谱的仪器	22
3.3	原子吸收光谱	24

排版格式介绍

内容提要

- 概念及定义

□ 公式
- 笔记

□ 例子

以上是内容提要，大致概括本章的考点。

几种环境

我们将把每一个大问题作为一个 section。
排版过程中的定义我们使用如下格式：

概念及定义

definition



一些比较重要的公式我们使用如下格式

公式/定理

theo



或者直接使用没有定理环境的

荧光的原理

受光激发的分子从第一激发单重态的最低振动能级回到基态所发出的辐射。



因为我们保留了老师提供的提纲的顺序，我们并没有编号，否则会有点乱。



笔记 需要补充、解释的我们加在这里

例 举例我们放在这里

第一章 核磁共振波谱

内容提要

- 核磁共振的产生
- 核磁共振的基本概念
- 自旋-自旋耦合和裂分的规律（掌握）
- 一级谱图的解析（熟悉）
- 核磁共振波谱仪和样品制备（了解）
- ^{13}C 谱（简要了解）

NMR 的研究对象：磁性核与电磁波的相互作用。利用磁场中的磁性原子核吸收电磁波时产生的能级分裂与共振现象研究物质结构。

1.1 核磁共振产生的基本条件

1.1.1 外加磁场

无外加磁场时，样品中的磁性核任意取向，能量相等；放入磁场中，核的磁角动量取向统一，与磁场方向平行（低能量）或反平行（高能量），产生能量差。

1.1.2 磁性核

磁性核

具有磁矩的原子核称为磁性核。

自旋量子数 $I \neq 0$ 的核为磁性核，可以产生 NMR 信号；

$I = 0$ 的核为非磁性核，无 NMR 信号。

原子核组成（质子数 p 与中子数 n ）与 I 的经验规则：

- p 与 n 同为偶数， $I = 0$ 。如 ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S 等。
- p 与 n 一奇一偶， I 为半整数（ $1/2$, $3/2$, $5/2$ 等）。如 ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{31}P 等。
- p 与 n 同为奇数， I 为整数。如 ^2H , ^6Li 等。
- $I = 1/2$ 的原子核（标为红色的几种同位素），其电荷均匀分布于原子核表面，这样的原子核不具有四极矩，其核磁共振的谱线窄，最宜于核磁共振检测。



笔记 磁距 μ ，自旋角动量 P ，自旋量子数 I 的关系¹：

$$\mu = \gamma P$$
$$P = \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

¹ γ 是磁旋比，原子核的重要属性

1.1.3 特定频率的电磁波

用能量等于 ΔE 的电磁波照射磁场中的磁性核，则低能级上的某些核会被激发到高能级上去，或核自旋由与磁场平行方向转为反平行。



笔记 推导：磁矩 μ_z 与磁场 B_0 的相互作用能 E 为

$$E = -\mu_z B_0 = \gamma P_z B_0$$

原子核间进行能级跃迁的能量为²

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{-1/2} - E_{1/2} \\ &= \gamma \hbar \Delta m B_0 \\ &= \gamma \hbar B_0\end{aligned}$$

所以磁场固定时，不同频率的电磁波可使不同的核（ γ 不同）产生共振；对于同样的核（ γ 一定），改变磁场时，吸收频率不同。



笔记 补充概念：

- 弛豫过程：饱和状态（两能级间原子核数目相等）时观测不到 NMR 信号。要观测到净能量吸收，必须有核从高能态返回低能态，此即弛豫过程。
- 弛豫的两种方式：
 - 自旋-晶格弛豫：高能级核返回低能级时失去能量，该能量被周围分子吸收转变成热运动。
 - 自旋-自旋弛豫：高能态的核把能量传给低能态的核而自己回到基态。
- 谱线宽度与弛豫时间成反比。
- 灵敏度：

$$N_\alpha/N_\beta \approx 1 + \frac{\gamma \hbar B_0}{kT}$$

N_α, N_β 分别是低、高能态核的数目。由上式可知，灵敏度与 B_0 呈线性关系。

1.2 核磁共振的基本概念

屏蔽效应

核外电子对原子核有一定的屏蔽作用，使实际作用于核的静磁感应强度不是 B_0 而是 $B_0(1 - \sigma)$ 。

σ ：屏蔽系数/屏蔽常数。



化学位移

特定质子的吸收位置与标准质子的吸收位置之差，称为该质子的化学位移，用 $\delta(\text{ppm})$ 表示。

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样}} - \nu_{\text{标}}}{\nu_{\text{标}}} \times 10^6 \text{ppm}$$



²选率： $\Delta m = \pm 1$

常用的基准物质

主要分两类：壳核（无屏蔽作用）或电子云密度非常大的核（屏蔽系数非常大， $\delta=0$ ）

常见基准物质：

- ^1H -NMR: TMS（四甲基硅烷）
- ^{13}C -NMR: TMS
- ^{14}N -NMR: 液氮
- ^{17}O -NMR: H_2O
- ^{19}F -NMR: CFCl_3
- ^{31}P -NMR: $85\%\text{H}_3\text{PO}_4$



TMS 的优势：

- 由于屏蔽系数几乎比其他物质的都大，一般化合物 δ 值都为正；
- 等价质子多，低含量的 TMS 可得到足够强的尖峰，且是单峰；
- 性质稳定，在大多数有机液体中的溶解性好，沸点低，蒸汽压高，可挥发除去，便于回收样品；
- 不溶于水，但对于水溶液，有 DDS 和 TSP-d4 等钠盐替代品。

1.3 自旋-自旋耦合和裂分的规律

化学位移

自旋-自旋耦合：核自旋通过成键电子与附近相邻磁性核自旋间的相互作用所引起的 NMR 谱线分裂现象。

裂分：核磁共振谱谱峰的分裂。



1.3.1 谱线分裂数的 $n+1$ 规则

在 H 谱中， n 为相邻原子上 H 的数量。当只有一个相邻原子时，受耦合作用而产生的谱线裂分数为 $n+1$ ³。

每相邻两条谱线间距离相等，谱线间强度比为 $(a+b)^n$ 展开式的各项系数⁴，如图 1.1。

有多个相邻碳原子时，对于低分辨率核磁（ J 相差不大），会有 $n_1 + n_2 + 1$ 个峰，对于高分辨率核磁，会有 $(n_1 + 1) \times (n_2 + 1)$ 个峰。

³推广：分裂谱线数为 $2nI + 1$ ， n 表示产生耦合的原子核（自旋量子数为 $1/2$ ）的数目。

⁴理解：相邻碳上 n 个质子的自旋角动量叠加，每个质子有两种取向，所以总自旋角动量的绝对值可以取 $n+1$ 个值。

n	二项式展开系数	峰形
0	1	单峰
1	1 1	二重峰
2	1 2 1	三重峰
3	1 3 3 1	四重峰
4	1 4 6 4 1	五重峰
5	1 5 10 10 5 1	六重峰

图 1.1: 裂分峰的强度比

1.3.2 耦合常数

耦合常数

耦合常数 J : 谱线裂分所产生的裂距, 反映两个核之间的作用力强弱, 单位 Hz。与两核之间相隔的化学键数目关系很大。在 J 的左上方标以两核相距的化学键数目。

- 2J : 同碳上的氢, 无耦合。不同种磁性核时, 有耦合。
- 3J : 相邻碳上的氢。如 $H_A-CH_2-CH_2-H_B$, H_A 与 H_B 的耦合。
- 4J : 相隔 4 个化学键, 耦合作用很弱。若 $J \neq 0$, 则称长程耦合。

1.4 一级谱图的解析

1.4.1 一级谱图

- 满足 $(\Delta\nu/J) > 6$ 条件的谱图称为一级谱图。 $\Delta\nu$ 为化学位移之差; J 为耦合常数。
- 相同 δ 值得几个核对任一另外的核有相同的耦合常数。
- $(n+1)$ 规律只适用于一级谱图: 见 1.3.1

1.4.2 谱图上能获得的主要信息

- 化学位移——判断核所处的化学环境;
- 耦合裂分——从峰的裂分个数及耦合常数鉴别谱图中相邻的核, 以说明分子中基团间的空间关系;
- 积分线——高度代表了各组峰面积, 而峰面积与分子中相应的各种核的数目成正比, 通过比较积分线高度可以确定各组核的相对数目。

1.4.3 常见化合物的质子位移

1.4.3.1 烷基

对于烷基, δ 值一般在 0~2 ppm。

- 饱和 $-CH_3$: 在高场约 0.9ppm 出峰, 峰强, 在连接烷基链时易于辨认。
- $-CH_2-$ 一般较 $-CH_3$ 大 0.3ppm, $-CH-$ 又较 $-CH_2-$ 大 0.3ppm

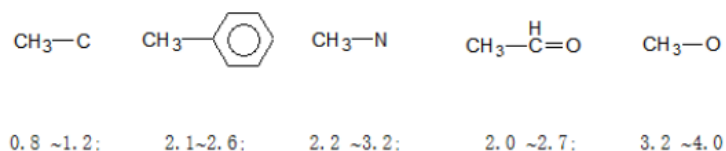


图 1.2: 甲基

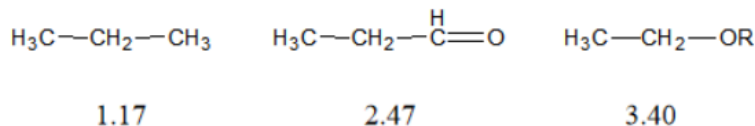


图 1.3: 亚甲基

1.4.3.2 烯

δ 值一般在 4~7 ppm (6.5 ppm 左右较普遍); 当双键连有卤素原子时, 卤素所连碳上的另一个氢 δ 最大, 即图中的 δ_{H_c} 最大。

1.4.3.3 苯环

- 无取代基时, $\delta_{\text{H}} = 7.3$ ppm, 单峰
- 烃基单取代: 如 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ 等, 一组峰, 分辨不开
- 活化基团单取代: 两组高场峰, 邻对位在较高场 (无法分辨), 间位在较低场
- 钝化基团单取代: 两组低场峰, 间对位在较高场 (无法分辨), 邻位在较低场

1.4.3.4 醛基氢

δ 值一般在 9~10ppm。

1.4.3.5 羧基氢

δ 值一般在 12+ppm。

可参考下图:

质子的化学环境	δ / ppm	质子的化学环境	δ / ppm
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	10~11	$\text{CH}_3\text{N}<$	~3.0
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	9~12	RCH_3 (饱和)	~0.9
$\text{Ar}-\text{H}$	~7.2	R_2CH_2 (饱和)	~1.3
$>\text{C}=\text{C}<\text{H}$	4.3~6.4	R_3CH (饱和)	~1.5
$\text{CH}_3\text{O}-$	~3.7	ROH	~3.0~6.0
$-\text{CH}_2\text{O}-$	~4.0	ArOH	~4.5~8.0
$-\text{C}\equiv\text{CH}$	~2.5	RNH_2	~1.8~3.4
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}- \end{array}$	~2.1	ArNH_2	3.0~4.5
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \end{array}$	~2.3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	5.5~8.5 (宽峰)
$-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	~1.8	$\text{R}-\text{SH}$	1.1~1.5

需要说明化学等价的概念：指同一个碳上的原子（ α 位有手性碳的不是）或在分子中处于对称（旋转轴、对称中心、对称面）位置的质子。

1.4.4 化学位移的影响因素

1.4.4.1 取代基电负性—诱导效应

取代基电负性越强，吸电子作用越强，价电子偏离质子，屏蔽效应减弱，信号峰在低场出现。

例 相连碳原子的 sp 杂化。从 sp^3 到 sp^2 ， s 电子的成分从 25% 增加到 33%，键电子更靠近碳原子，对质子有去屏蔽效应，共振位置移向低场。如图??：

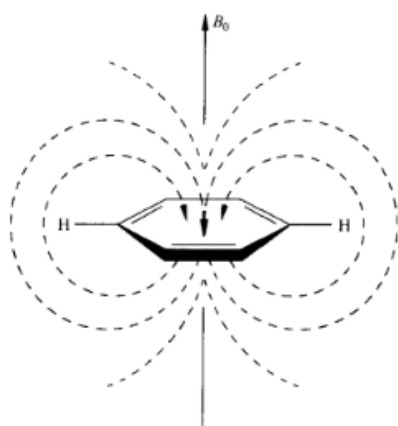
化合物	δ (CH_3)
$(CH_3)_4Si$, TMS	0.0 定义
$(CH_3)_3Si(CD_3)_2CO_2Na^+$, TSP- d_4	0
CH_3I	2.2
CH_3Br	2.6
CH_3Cl	3.1
CH_3F	4.3
CH_3NO_2	4.3
CH_2Cl_2	5.5
$CHCl_3$	7.3

1.4.4.2 环电流效应

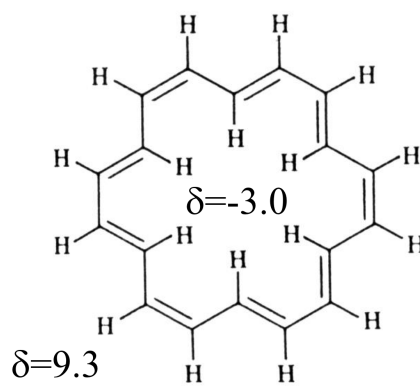
环状共轭体系（ $4n+2$ ）的离域 π 电子产生环电流，环电流产生的磁力线方向在苯环上下方与外磁场磁感应强度方向相反，在苯环侧面方向相同。类似物理中的楞次效应。

结果：环外氢为顺磁效应，去屏蔽， δ 增大；环内侧氢为逆磁效应，屏蔽， δ 减小。

例 18-轮烯：环外氢 δ 为正；环内侧氢 δ 为负。



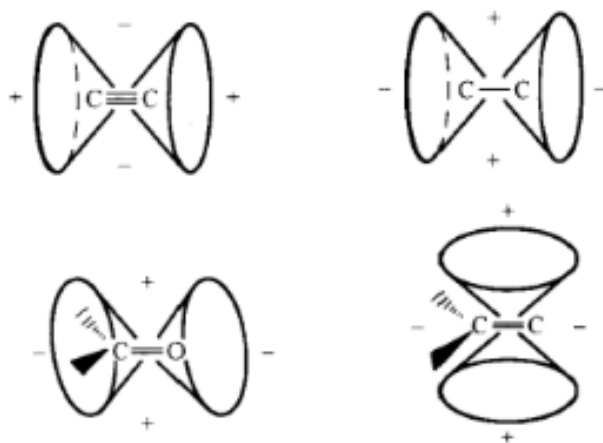
(a) 环电流



(b) 18-轮烯

1.4.4.3 相邻键的磁各向异性

一般的，三键电子云磁感应强度与键轴共线，而双键电子云产生的磁感应强度则与分子平面垂直。



- 双键 C 上的氢受去屏蔽作用， δ 值高于饱和 C；
- 叁键 C 上的氢受屏蔽作用， δ 减小。

1.4.4.4 其他作用

电偶极和范德华力，介质，氢键等。

1.5 核磁共振波谱仪

1.5.1 基本组成及功能

1.5.1.1 外加磁场

强弱的表示：磁场强度 B_0 ，单位：T。不过习惯用氢核的共振频率来表示。如 100M 的仪器， $B_0 = 2.35\text{T}$ 。

要求：强而稳定、均匀

磁铁：分为永久磁铁、电磁铁和超导磁铁。

性能影响因素：

- 磁场强度越强，低能级上核的数目越多，灵敏度越高。
- 磁场越强，以频率表示的化学位移越大，分辨率越高。
- 磁场的均一性越好，分辨率越高。

1.5.1.2 探头

呈圆柱形，安装于在磁体中心。作用：对样品管发射脉冲电磁波，检测核磁共振信号。

分类：

- 产生固定频率的探头
 - 双核探头 (^1H , ^{13}C)
 - 四核探头 (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P)
- 频率连续可调探头：如 ^{15}N 和 ^{31}P 。

1.5.1.3 高频电磁波发生器及接受器

- 连续波 NMR 仪器 (CW-NMR)——最简单
 - 有两种扫描方式。扫频方式：固定 B_0 ，扫描电磁波频率 ν ；扫场方式：固定 ν ，扫描磁场强度 B_0 。
 - 不足：连续变化一个参数使不同基团的核依次满足共振条件，任一瞬间只有一种原子核处于共振状态，其它核处于等待状态。样品利用率低，灵敏度低，分辨率低。
- 傅里叶变换 NMR (FT-NMR)
 - 磁场强，产生强而短的脉冲（高频脉冲）。在这一脉冲下，所有的核都发生共振。脉冲停止后，这些核都产生相应的核磁共振信号。这些信号含多种频率，总信号是多种频率信号的叠加，这些信号以时间为变量，也是随时间衰减的。因此，信号是时间的函数（时域谱），通过 FT 转换变为频域谱。
 - 优点：所有的核同时共振；灵敏度高，样品用量少；测定时间短，可多次去平均能降低噪声。

1.5.1.4 数据处理及记录部分

1.5.2 样品制备技术

- 样品要制成粘度不高的液态：2-15% 的溶液
- NMR 溶剂不应含氢，可用卤化或氘代溶剂，如 CDCl_3 , C_6D_6 等。

1.6 ^{13}C 谱

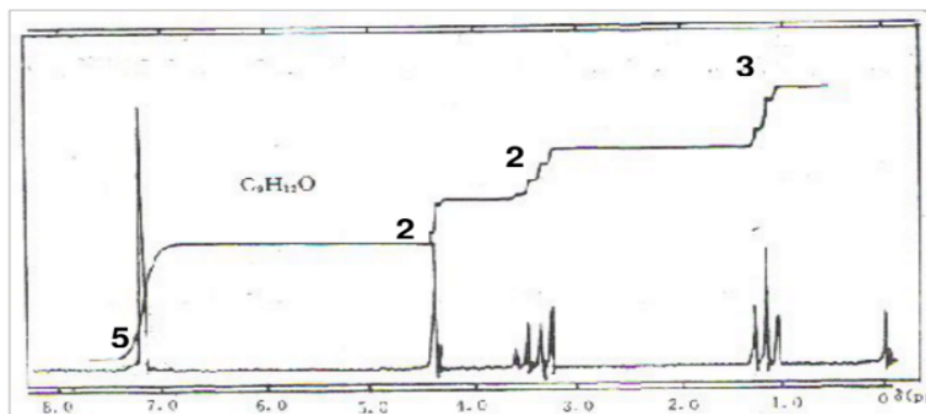
^{13}C 的自然丰度约为 1%，即样品中所有 C 只约有 1% 是 ^{13}C 。由于分子数是巨大的，而原子的分布是随机的，所以可以认为分子中每个碳原子都有 1% 几率是 ^{13}C ，这样就可测得代表整个分子的 ^{13}C MR。由于 ^{13}C 自然丰度低， ^{13}C MR 的相对灵敏度仅为氢谱的 1/5600。特点：

- 碳的值范围 0-230ppm。因为 C 外层 p 电子云密度变化范围大，对 C 核的屏蔽效应变化范围也大。因此其信号不像 PMR 那样容易重叠，往往分子中有几个不同类 C，就有几组峰，能直接提供有机物碳骨架的信息。
- ^{13}C MR 没有积分曲线。峰的强度与 C 个数无关，却正比于碳上所连的 H 数。在 ^{13}C MR 中，只提供有几类 C 的信息，没有提供各类 C 的相对比例。

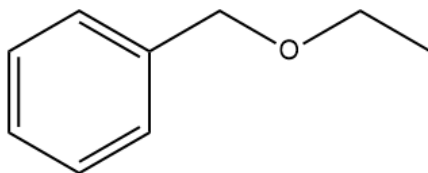
- ^{13}C 和 ^1H 有耦合：耦合的碳谱很乱，很难解析必须把 ^{13}C 与 ^1H 的耦合裂分峰去掉才行。（可以采用不同的技术进行测定）

1.7 解谱例题

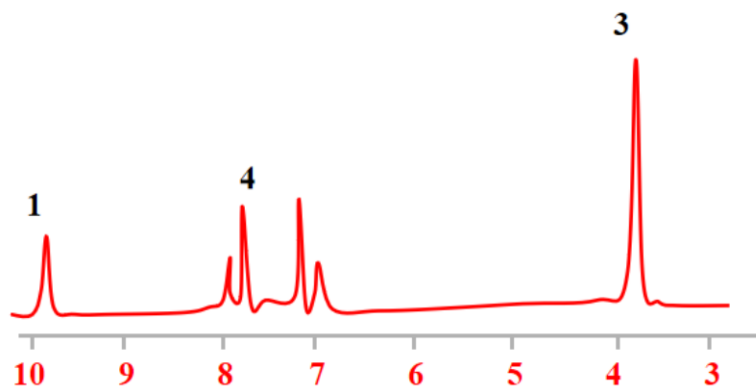
例 某化合物分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ ，其 ^1H NMR 谱如下，推测该化合物的结构。



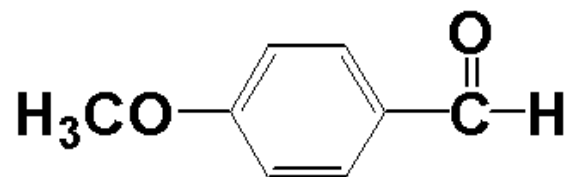
不饱和度为 4， $\delta = 7.2$ 左右的是单取代苯的峰，所以没有其他双键和环，又无醇羟基峰，考虑醚类；3 氢的三重峰和 2 氢的四重峰对应乙基，后者化学位移大，可能与氧相连；剩下的 2 氢单峰化学位移更大，可能还和苯环相连。综上，最可能是苯甲醇乙醇醚。



例 某化合物分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ ，其 ^1H NMR 谱如下，推测该化合物的结构。



不饱和度为 5, $\delta = 7 \sim 8$ 是芳环上氢, 四个峰对位取代; $\delta = 9.87$ 是醛基上氢, 低场; $\delta = 3.87$ 是 $-\text{CH}_3$ 峰, 向低场位移, 与电负性基团相连, 所以可能的结构是



第二章 电化学分析

内容提要

- | | |
|---|---------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> 电化学的基本概念（掌握） | <input type="checkbox"/> 电解和库仑分析法（理解） |
| <input type="checkbox"/> 电位分析法测定 pH 值（掌握） | <input type="checkbox"/> 极谱分析法（了解） |
| <input type="checkbox"/> 电位分析法的电极（了解） | <input type="checkbox"/> 循环伏安法（了解） |

2.1 电化学的基本概念

2.1.1 基本概念

电池

是指两个电极被至少一个电解质相所隔开的体系。它是电化学分析法中必不可少的装置。

是电化学研究的体系和对象。分为原电池和电解池。¹

原电池

化学能转化成电能的装置。

电解池

将电能转化为化学能的装置。

三要素：电极、电解质、外电路。

不管是原电池还是电解池，发生氧化反应的电极称为阳极，发生还原反应的电极称为阴极。

2.1.2 电池的书写

- 将阳极写在左边，阴极写在右边。
- 单竖线表示电极、溶液、气体的相界面。电极与溶液界面上存在的电位差，称为电极电位。
- 双竖线表示盐桥，消除了液体接界电位。



笔记

- 标准电极电位：289.2K 时，以水为溶剂，当氧化态和还原态活度等于 1 时的电极电位。

¹补充：

- 无液体接界电池：两个电极浸在同一个电解质溶液中；
- 有液体接界电池：两个电极分别浸在用半透膜或烧结玻璃隔开的或用盐桥连接的两种不同的电解质溶液中，以避免两种电解质溶液的机械混合，又可使离子通过。

- 当两个组成或浓度不同的电解质溶液相接触时，由于正负离子扩散速度不同，有微小的电位差产生，称为液接电位或扩散电位。如果没有消除液体接界电位，不同电解质溶液的界面也可以用单竖线。

例 Daniel 电池（铜锌原电池）： $(-)\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (x \text{ mol/L}) || \text{CuSO}_4 (y \text{ mol/L}) | \text{Cu}(+)$

2.2 电位分析法

通过测量电极电位来测定物质质量的分析方法，可用于求出物质的活度或浓度。有以下特点：

- 仪器简单，价格较光学分析仪器便宜；
- 分析速度快，一次可同时测多种分析物；
- 可用于活体分析。

这一部分所用的化学电池是原电池。

2.2.1 理论基础

能斯特方程

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{ox}}{\prod a_{red}} = \varphi^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{\prod a_{ox}}{\prod a_{red}}$$

n 为电极反应电子数， $F = 96485 \text{ C/mol}$ 为法拉第常数，对数的真数为氧化态、还原态活度幂之比，一般可用浓度代替。

在一个测量电池中，需要使用两支或三支电极，电解质溶液由被测试样和其他一些物质组成。

2.2.2 指示电极

指示电极

指示电极（indicator electrode）是指示与被测物质的浓度相关的电极电位的电极。

一种指示电极往往只能指示一种物质，且工作时本体浓度不发生变化。

2.2.2.1 玻璃电极（pH 电极）

- 内参比溶液：0.1mol/L 的 HCl 溶液
- 内参比电极：涂有 AgCl 的银丝
- 电势

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{参比}} + E_{\text{膜}} = E_{\text{参比}} + V_{\text{外}} - V_{\text{内}} = E_{\text{参比}} + 0.0592 \lg \frac{\alpha_{\text{H}^+, \text{out}}}{\alpha_{\text{H}^+, \text{in}}} \\ &= K + 0.0592 \lg \alpha_{\text{H}^+, \text{out}} \end{aligned}$$

K 为常数。 $\alpha_{\text{H}^+, \text{out}}$ 是玻璃膜外待测液的 H^+ 浓度。

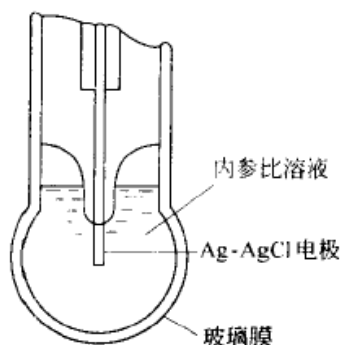


图 2.1: pH 玻璃膜电极

产生电势的关键在玻璃膜，其内外的 H^+ 浓差梯度导致了扩散电位的形成。若改变其成分，则可以响应不同离子的浓度差。

当 $[\text{Na}^+]$ 浓度很大时，出现误差，称为钠差。修正电势大小为 $E = K + 0.0592 \lg(\alpha_{\text{H}^+, \text{out}} + c\alpha^{1/n_j})$ ， k_j 称为选择性系数，值越小，选择性越好。

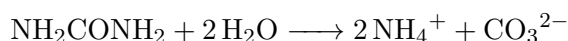
玻璃电极本质上是一种离子选择性电极，现列举其他几种离子选择性电极：

- F^- 选择电极： $E = K - 0.0592 \lg \alpha_{\text{F}^-}$
- Na^+ 选择电极
- Ca^{2+} 选择电极

2.2.2.2 酶电极

酶电极（enzyme electrode）的分析原理是基于用电位法直接测量酶促反应中反应物的消耗或反应物的产生而实现对底物分析的一种分析方法。它将酶活性物质覆盖在电极表面，这层酶活性物质与被测的有机物或无机物（底物）反应，形成一种能被电极响应的物质。

例 尿素在尿素酶催化下发生下面的反应：



反应生成的 NH_4^+ 可用铵离子电极来测定。若将尿素酶涂在铵离子选择电极上，则成为尿素电极，可测出待测液中尿素含量。

葡萄糖氧化酶（葡萄糖酸）、氨基酸氧化酶（ NH_4^+ ）也能做成酶电极。

2.2.2.3 免疫电极

抗体与抗原结合后的电化学性质与单一抗体或抗原的电化学性质有较大的差别。将抗体（或抗原）固定在膜或电极的表面，与抗原（或抗体）形成免疫复合物后，膜中电极表面的物理性质，如表面电荷密度、离子在膜中的扩散速度发生了改变，从而引起了膜电位或电极电位的改变。

例 将人绒毛膜促性腺激素（hCG）的抗体通过共价交联的方法固定在二氧化钛电极上，形成检测 hCG 的免疫电极。当该电极上 hCG 抗体与被测液中的 hCG 形成免疫复合物时，电极表面的电荷分布发生变化。该变化通过电极电位的测量检测出来。

2.2.3 参比电极

参比电极

与被测物质无关的，提供测量电位参考的电极称为参比电极。

条件：

- 能迅速建立热力学平衡电位，这就要求电极反应是可逆的；
- 电极电位是稳定的，能允许仪器进行测量。

常用的参比电极如表2.1所示。

表 2.1: 常用的参比电极

参比电极	饱和甘汞电极	银/氯化银电极
电解液	KCl 溶液	KCl 溶液
电极反应	$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$\text{Ag} + \text{Cl}^- - \text{e}^- \longrightarrow \text{AgCl}$
电极电势	$\varphi = \varphi^\ominus - 0.0592 \lg a_{\text{Cl}^-}$	$\varphi = \varphi^\ominus - 0.0592 \lg a_{\text{Cl}^-}$
优缺点	电势稳定、重现性好 可以通过陶瓷塞/多孔玻璃与指示电极相连 具有一定的阻抗和电流负载能力 温度滞后性大，有毒性	电势稳定、重现性好 容易制备，能在更高温度下使用 体积小，可以很灵活 在外参比溶液中应先加入 AgCl 饱和，否则易溶解

2.2.4 电位分析法测定 pH 值

pH 玻璃电极是测量氢离子活度最重要的指示电极，它和甘汞电极组成的体系是最常用的体系。溶液 pH 值的测量通常采用与已知 pH 值的标准缓冲溶液相比较的方法进行。对于 pH 已知的标准缓冲溶液 (s) 和未知溶液 (x)，测得的电动势分别为

$$E_x = K + 0.0592 \lg \alpha_{\text{H}^+, x} - E_{SCE}$$

$$E_s = K + 0.0592 \lg \alpha_{\text{H}^+, s} - E_{SCE}$$

其中 E_{SCE} 是饱和甘汞电极的电势。可以求得：

$$\text{pH} = \text{pH}_s - \frac{E_x - E_s}{0.0592}$$

有多组缓冲液时，还可以用标准曲线法。

该法适用于 $\text{pH} = 1 \sim 9$ 的情况。 $\text{pH} < 1$ 时，读数偏低； $\text{pH} > 9$ 时，读数偏高。

2.3 电解和库仑分析法

这一部分所用的化学电池是电解池。

2.3.1 电解分析法

电解分析法

通过测量电解中沉积于电极表面的沉积物质量进行分析的一类方法。

例 现以电解 $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 和 CuSO_4 的混合溶液为例说明电解过程。

- 阴极: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$
- 阳极: $2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

可以测量沉积于阴极表面的 Cu 的质量, 对溶液进行分析, 如测量 Cu^{2+} 浓度。

结合标准电极电势和能斯特方程可计算出阴阳极的实际电位 $E_{\text{阴}}, E_{\text{阳}}$ 。

理论分解电压

$$E_{\text{分,理}} = E_{\text{阳}} - E_{\text{阴}}$$

但由于 iR 降 (克服电解质溶液的电阻)、过电位 (阴阳极的极化现象), 使电解发生所需的实际电压要高于 $E_{\text{分,理}}$ 。

(实际) 分解电压²

$$E_{\text{分}} = E_{\text{分,理}} + iR + \eta_{\text{阳}} - \eta_{\text{阴}}$$

其中

- i 为电解电流, R 为电解回路总电阻;
- $\eta_{\text{阳}}, \eta_{\text{阴}}$ 分别是阳极、阴极的超电位, 即电极电位与可逆电极电位的差值。



笔记 电极极化: 是指电流流过电极时, 电极电位偏离可逆电极电位的现象。可分为:

- 浓差极化: 由于电解过程中电极表面附近的溶液浓度与本体浓度的差异引起的, 使正极电位增大, 负极电位减小。

减小浓差极化的方法: 增大电极面积、减小电流密度、强化机械搅拌。

- 电化学极化: 电极反应速度慢, 电极上聚集了一定的电荷。阴极聚集过多正电, 使电极电位减小; 反之增大。

电解分析的主要类别有:

控制电位电解分析

工作电极的电位控制在某一合适的电位值或某一个小范围内, 使被测离子在工作电极上析出, 其它离子则留在溶液中, 以达到分离和测定的目的。

例 电解 1mol/L Cu^{2+} 和 0.01mol/L Ag^+ 的混合溶液。

- $E_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337\text{V}$
- $E_{\text{Ag}^+} = 0.681\text{V}$, 故银先析出
- 当 $c_{\text{Ag}^+} = 10^{-6}\text{mol/L}$ 时, $E_{\text{Ag}^+} = 0.445\text{V}$, 铜仍不会析出, 故能分离两种离子。

可以测量沉积于阴极表面的 Cu 的质量, 对溶液进行分析, 如测量 Cu^{2+} 浓度。

恒电流电解分析、汞阴极电解分析的例子在课本上, 不确定是否考, 暂未列入。

2.3.2 库仑分析法

库仑分析法

通过测量电解中消耗的电量进行分析的一类方法。



基本公式

$$m = \frac{MQ}{nF}$$

$$Q = \int i dt$$

其中 m 为析出的物质的量, M 为该物质的相对量, n 为电极反应电子数, Q 为通过的总电荷量。



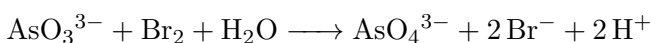
库仑分析法主要分为:

- 控制电位库仑分析: 通过库仑计求出电量 Q , 直接计算。
- 恒电流库仑分析: 控制电解电流一定, 又称库仑滴定法。

例 恒电流库仑分析: 测 AsO_3^{3-} 含量。在一定浓度的 H_2SO_4 介质、 KBr 辅助电解质中,

- 阴极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$
- 阳极: $2\text{Br}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Br}_2$

电解产生的 Br_2 立即氧化 AsO_3^{3-} :



恢复了电极反应的物质, 所以电动势不变, 电流也不变, 直到 AsO_3^{3-} 耗尽, 电流计指针偏转指示终点。此法叫死停终点法³。

2.4 伏安分析法

伏安分析法 (voltammetry) 是指以被分析溶液中电极的电压-电流行为为基础的一类电化学分析方法。与电位分析法不同, 伏安分析法是在一定的电位下对体系电流的测量。

2.4.1 极谱分析法

极谱分析法

采用滴汞电极的伏安分析法。



- 阴极 (指示电极): 滴汞电极。电极表面仅有能斯特扩散层, 从而产生了极谱分析所必需的浓差极化条件。
- 阳极 (参比电极): 甘汞电极。表面积大, 电流密度小, 电位稳定。
- 优势: 汞滴可不断更新; 氢的超电势很大, 金属离子与 Hg 生成汞齐, 便于析出。
- 局限: 汞对环境的污染、对人体的伤害; 存在充电电流, 现在有许多改进。

³常用于氧化还原滴定体系, 特别是以电生卤素为滴定剂的库仑滴定中应用最广。



笔记 极谱分析的充电电流：当无电压时，甘汞电极带正电，滴汞电极不带电，甘汞电极向滴汞电极充电，产生充电电流，与电解方向相反，为负充电电流。当电压很大时，甘汞电极带负电，形成正充电电流。充电电流是提高灵敏度的障碍。

例 以测 Cd^{2+} 离子浓度为例说明其原理。

- 阴极： $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}$
 - 阳极： $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
- 逐渐增大外加电压，测量电流值。
- 电压很小，未达到 $E_{\text{分}}$ 时，只有残余（背景）电流 i_r 。
 - 开始析出金属后，电流随电压的增大而增大。
 - 可以想象，当电压增大到一定程度，反应速率很快，以致电极周围的 Cd^{2+} 被迅速消耗，此时需要周围溶液补充 Cd^{2+} ，补充的快慢取决于离子的扩散速率。扩散速率决定了反应速率（即电流）的上限。

典型的极谱图如图2.2。

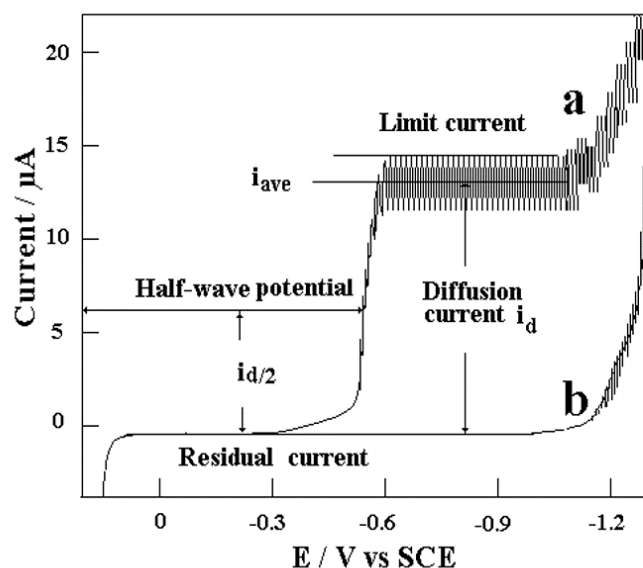


图 2.2: 极谱图

由此可以引出概念：

极限扩散电流

扩散电流是指在极谱分析中由溶液本体扩散到电极表面的金属离子所形成的电流。

当扩散速率达到最大时所形成的电流就称为极限扩散电流。即图中的 $i_d = i_{\text{ave}} - i_r$

不过一般 i_r 较小，若不是分析微量组分时影响不大。

尤可维奇方程

$$i_{d,\text{ave}} = 607nD^{\frac{1}{2}}m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}c$$

D 为扩散系数, m 为汞滴的流速, t 为汞滴的寿命。

h 为汞柱的高度, 毛细管常数 $m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}} \propto h^{\frac{1}{2}}$ 。



所以实验条件相同时, $i_{d,ave} \propto c$, 可以用标准曲线法测样品浓度。



笔记 影响扩散电流的因素:

- 残余电流: 杂质的法拉第电流, 电容电流;
- 极谱极大: 电流变平稳之前有一个峰, 如图2.3;
- 毛细管特性: 见上。实验过程中 h 应该保持一致。
- 滴汞电极电位: t 受滴汞与溶液界面的表面张力 γ 影响。
- 温度: 对扩散系数 D 有显著影响, 电解池内溶液的温度波动应控制在 0.5°C 以内。
- 溶液组成: 引起溶液粘度的变化, 扩散电流与粘度系数成反比。
- 氧波: 溶解氧参与电极反应。

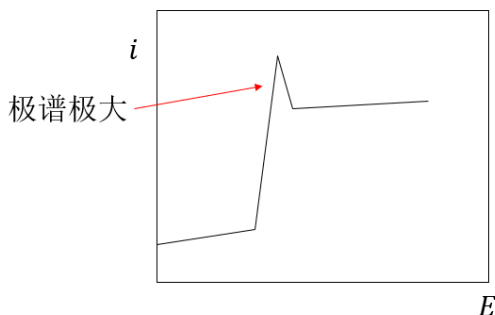


图 2.3: 极谱极大



笔记 消除误差的方法:

- 减小电容电流: 减小电极表面积;
- 消除迁移电流: 加支持电解质, 使池内阻变小, 电压降低。
- 消除对流电流: 不搅拌。
- 消除氧波: 通入惰性气体, 把溶解在水中的氧气驱除。
- 消除极谱极大: 加入表面活性剂, 如明胶等。

半波电位

在极谱曲线半峰高处的电位称为半波电位, 即 $i = i_r + i_d/2$ 处的电位。

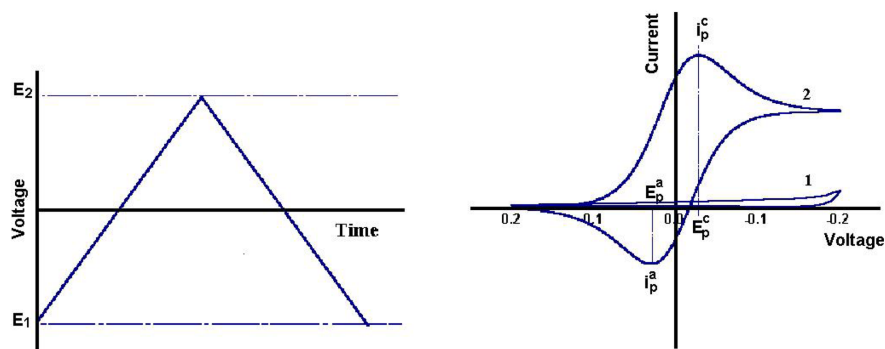
对于可逆波, 物质的氧化半波电位与该物质的还原半波电位相同。



半波电位只与离子本性有关, 与浓度无关, 是离子的特性常数, 可作为定性分析的基础。在实际工作中, 半波电位主要应用于分析实验条件的选择, 以防止共存离子的干扰。

2.4.2 循环伏安法

如果以三角波电位进行扫描, 所获得的电流响应与电位信号的关系称为循环伏安扫描曲线。



正向扫描时, 电位从 E_1 扫到 E_2 , 电位幅值为 0.4V , 反扫时电位从 E_2 到 E_1 。 E_p^c , E_p^a 分别代表阴极峰值电位和阳极峰值电位。 I_p^c , I_p^a 分别代表阴极峰值电流和阳极峰值电流。(p 代表峰值, a 代表阳极, c 代表阴极)。

例

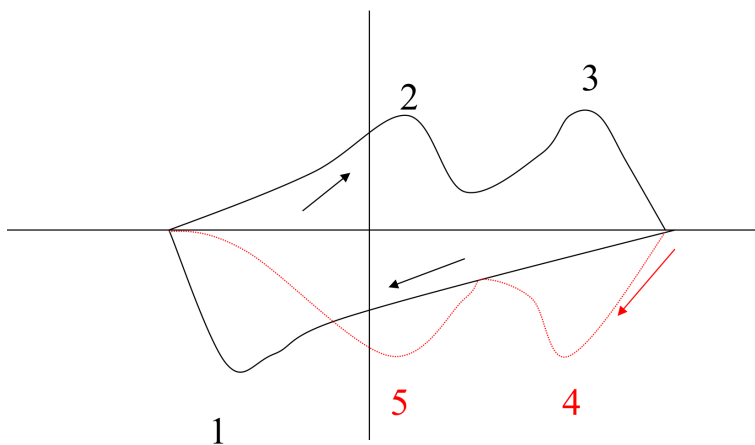
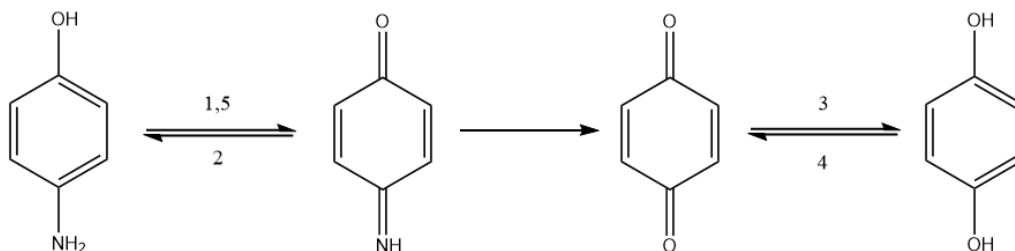


图 2.4

图 2.4 中的几个信号分别对应以下反应:



参考: <https://wenku.baidu.com/view/df58d5d309a1284ac850ad02de80d4d8d15a01f2.html>

循环伏安分析方法可用于研究氧化还原体系的反应粒子浓度以及该体系的电化性质, 如血红蛋白、细胞色素 C。

第三章 原子光谱

内容提要

- 原子发射光谱的分析方法
- 原子吸收光谱分析
- 原子发射光谱的仪器

3.1 原子发射光谱的分析方法

不同元素的原子能级结构不同,因此能级跃迁所产生的谱线具有不同的波长特征。每一种元素的原子都有其特征光谱。

3.1.1 定性分析

共振线 (特征谱线)

元素由基态到第一激发态的跃迁对应的谱线称为共振线。

- 这种跃迁最容易发生,需要的能量最低,产生的谱线也最强。

灵敏线

元素特征谱线中强度较大的称为元素的灵敏线。

- 如果在光谱中检出了某元素的灵敏线,可以确证试样中存在该元素,但是至少要有两条灵敏线出现,才可以确认该元素的存在。
- 如果未检出灵敏线,说明试样中不存在该元素或元素含量在灵敏度以下。

3.1.2 定量分析

罗马金-赛伯公式

$$I = A \cdot c^b$$

$$\lg I = b \lg c + \lg A$$

I 是两个能级之间的谱线强度; A 代表两个能级间每个原子单位时间内发生 A 次跃迁 (即跃迁几率); c 是样品中分析物的浓度; b 是自吸系数,随浓度 c 增加而减小,当浓度很小而无自吸时, $b = 1$ 。

一般采用内标法、标准加入法进行分析。

自吸收

光源等原子体中心部位原子发射的光子通过温度较低的外层时,被外层基态原子吸收的现象。

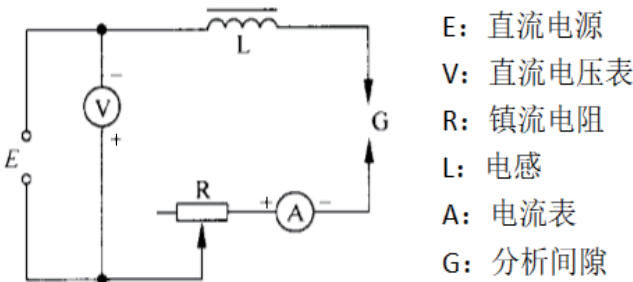
3.2 原子发射光谱的仪器

原子发射光谱的光源称为激发光源。

- 作用：提供试样中被测元素蒸发、原子化和原子激发发光所需要的能量。
- 要求：灵敏度高、重现性好、光谱背景小，结构简单、操作安全。
- 类型：火焰光源、电弧光源、高压电容火花光源、辉光放电光源、电感耦合高频等离子体光源（ICP 光源）

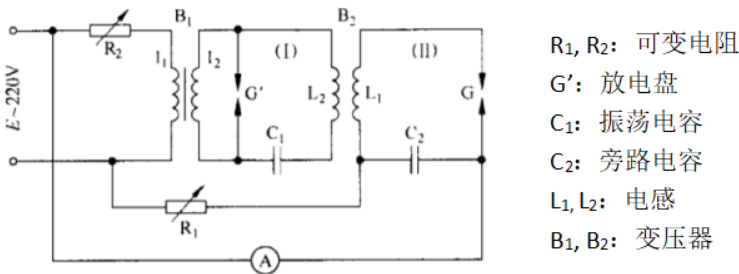
3.2.1 直流电弧光源

- 电极温度高，弧焰中心温度为 5000 ~ 7000K，有利于试样的蒸发；
- 除石墨电极产生的氰带光谱外，背景比较浅；
- 电弧在电极表面无定常游动，且有分馏效应¹，重现性比较差；
- 谱线容易发生自吸收现象。
- 常用于定性分析以及矿石、矿物难熔物质中痕量组分的定量测定。



3.2.2 低压交流电弧光源

- 电极温度较直流电弧略低；
- 因电弧弧温较高，灵敏度比直流电弧高；
- 弧焰稳定，适于定量分析。



3.2.3 高压电容火花光源

- 火花作用于电极的面积小，时间短，电极温度低，不适于难蒸发的物质；

¹不同物质因沸点不同而导致蒸发速度不同

- 火花放电的能量高，能激发电位很高的原子线或离子线；
- 稳定性好，适于定量分析；
- 电极面积小，适于微区分析。

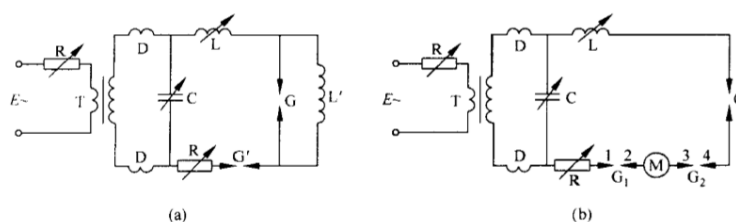


图 3.1: (a) 稳定间隙控制的火花电路；(b) 旋转间隙控制的火花电路

E: 电源; R: 可变电阻; T: 升压变压器; D: 扼流圈; C: 可变电容; L: 可变电感; L': 高阻抗自感线圈; G: 分析间隙; G': 控制间隙; G1, G2: 断续控制间隙; M: 同步电机带动的断续器

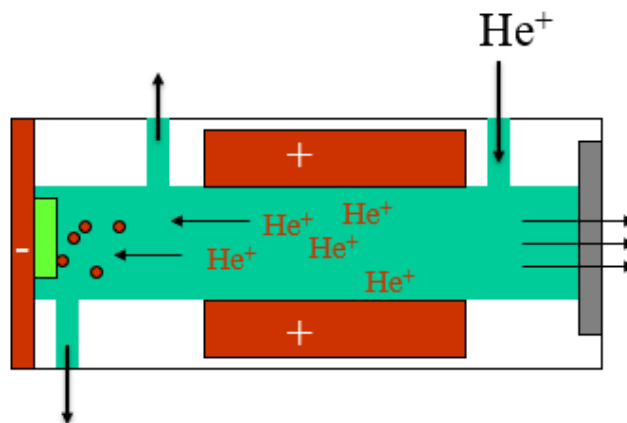
电弧和火花光源适用于固体样品分析，但温度低，基体影响严重，需要寻找更高蒸发、原子化和激发的光源。



笔记 基体效应：指试样组成对谱线强度的影响，主要发生在试样的蒸发和激发过程中。试样中占大多数的物质的沸点高低决定蒸发温度的高低；主体成分的电离电位越高，光源激发温度越高，影响谱线强度。不同蒸发顺序也影响谱线强度。

3.2.4 辉光放电光源

Grimm 辉光放电管用于固体样品表面分析，能检测 B, C, Si, P, S 等元素。

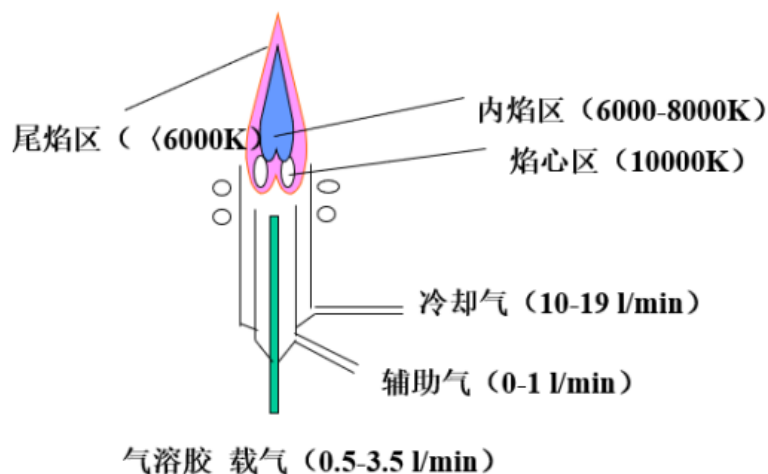


3.2.5 ICP 光源 (inductively coupled plasma)

- 组成：高频发生器和感应圈、等离子炬管和供气系统、试样引入系统；
- 优势：
 - 具有趋肤效应²，自吸效应小；
 - 温度高，基底成分被分解，减小基底效应；
 - 不需要电极，无电极污染、加热方式具有良好稳定性；

²涡流主要集中在等离子体的表面层，气溶胶从中心通道进入

- 电子密度高，电离干扰可不考虑。
- 缺点：固体进样较困难，对气体和非金属灵敏度低；雾化效率低；设备和维持费高。



- 外管：通冷却气 Ar 使等离子体离开外层石英管内壁，避免它烧毁石英管。
- 中层石英管：出口做成喇叭形，通入 Ar 气维持等离子体作用。
- 内层石英管：把载气载带试样气溶胶（由气动或超声雾化器产生）注入等离子体内。
- 内焰区：（测光区）分析物原子化、激发、电离与辐射的主要区域。
- 焰心区：（预热区）等离子体与高频感应线圈耦合获得能量的区域；试样气溶胶被预热、挥发溶剂、蒸发溶质。
- 尾焰区：温度低，只能激发低能级的谱线。

3.3 原子吸收光谱

3.3.1 原子吸收光谱定量分析

原子吸收光谱产生于基态原子对特征谱线的吸收。

实验条件一定时，基本关系式可以简写为 $A = kc$ ，即吸光度和（质量体积）浓度成正比。

原子吸收光谱轮廓图如图3.2，以原子吸收谱线的中心波长和半宽度来表征。中心波长由原子能级决定；半宽度指在中心波长附近，极大吸收系数一半处，吸收光谱线轮廓上两点之间的频率差或波长差。

原子光谱分析的优点是：

- 检出限低，灵敏度高。检出限最低可达 $10^{-10} \sim 10^{-14} \text{g}$ ；
- 测量精度好；
- 分析速度快；
- 应用范围广，可测定金属元素，也可通过间接原子吸收法测非金属和有机化合物等；
- 仪器简单，操作方便；

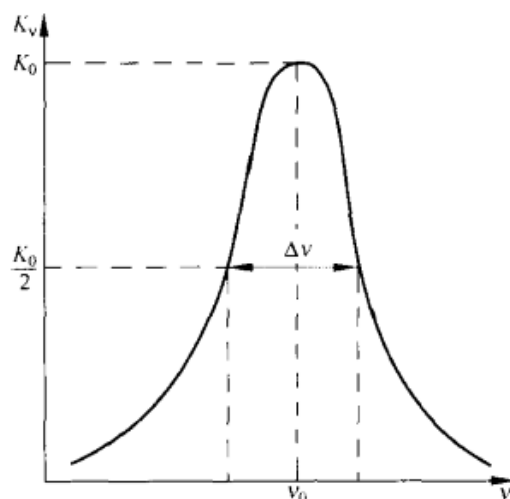
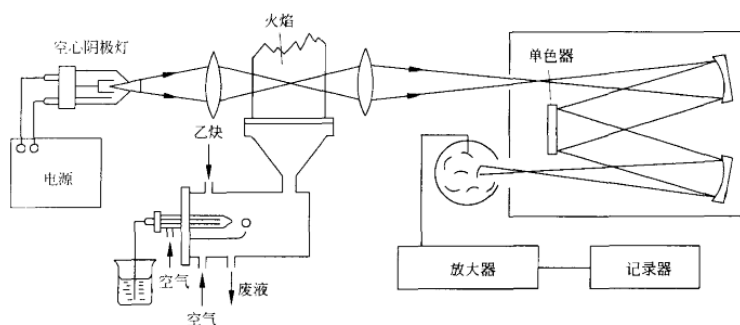


图 3.2

3.3.2 原子吸收光谱仪的结构



3.3.2.1 光源

空心阴极灯是最理想、应用最广的光源，用来发射被测元素的特征共振辐射。它满足对光源的各项基本要求：

- 发射的共振辐射的半宽度要明显小于吸收线的半宽度；
- 辐射强度大；
- 背景低，低于特征共振辐射强度的 1%；
- 稳定性好；
- 使用寿命长于 $5A \cdot h$

工作原理：

- 由一个由被测元素材料制成的空心阴极和一个由钛、钨、钽或其他材料制作的阳极。
- 玻璃管内由 $260 \sim 1300Pa$ 的惰性气体氖或氩来载带电流，使阴极产生溅射及激发原子发射特征的锐线光谱。
- 云母屏蔽片来使放电限制在阴极腔内，同时使阴极定位。
- 采用低压辉光放电，集中于阴极空腔内。

- 光源调制：使用脉冲供电方式来改善放电特性，同时便于使用有用的原子吸收信号与原子化器的滞留发射信号区分开。

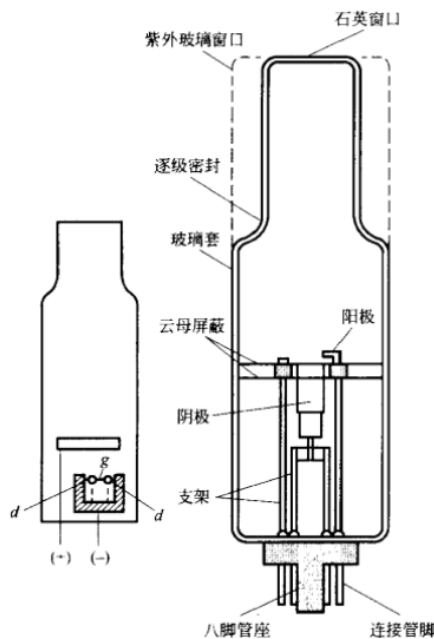


图 3.3

3.3.2.2 原子化器

作用：提供能量，使试样干燥、蒸发和原子化。

有三种原子化的方法：

- 火焰原子化法
 - 采用最多的是乙炔-空气火焰，其燃烧稳定，重现性好，噪声低，燃烧速度不太高，温度足够高，对大多数元素有足够灵敏度。
 - 氢-空气火焰是氧化性火焰，燃烧速度高于乙炔-空气，优点是背景较弱，透射性好，但温度较低。
 - 乙炔-氧化亚氮高温火焰温度在三者中最高，燃烧速度不快，可测定 70 多种元素。
- 非火焰原子化法常用管式石墨炉。
 - 优点是试样原子化在惰性气体和强还原性介质进行，利于氧化物分解和自由原子生成；用样量小，样品利用率高，绝对灵敏度高；固、液试样均可直接进样。
 - 缺点是试样组成不均匀性影响较大，背景吸收强，精密度不如火焰原子化法。
- 低温原子化法利于某些元素（如 Hg）单质或其氢化物（如 AsH_3 ）在低温下的易挥发性，将其导入气体流动吸收池反应出单质或氢化物后，进行原子化。目前通过该方法测定 Hg, As, Sb, Se, Sn, Bi, Ge, Pb, Te 等。

3.3.2.3 分光器

将所需要的共振吸收线分离出来，由入射和出射狭缝、反射镜和色散元件（光栅）组成。

3.3.2.4 检测系统

- 光电倍增管光电倍增管的外壳由玻璃或石英制成，内部抽真空，阴极涂有能发射电子的光敏物质，如 Sb-Cs 或 Ag-O-Cs 等，在阴极 C 和阳极 A 间装有一系列次级电子发射极，即电子倍增极 D1、D2 …等。阴极 C 和阳极 A 之间加有约 1000V 的直流电压，当辐射光子撞击光阴极 C 时发射光电子，该光电子被电场加速落在第一倍增极 D1 上，撞击出更多的二次电子，依次类推，阳极最后收集到的电子数将是阴极发出的电子数的 $10^5 \sim 10^8$ 倍。
- CCD 电荷耦合器件，优点是速度快、动态响应范围和灵敏度均可能达到或超过光电倍增管，且性能稳定、体积小、耐用。