



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 13 日

版本：v1.0



西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

作品信息

- 标题：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
- 出品时间：2020 年 5 月 13 日
- 总页数：36

关于本提纲用途的说明

- 主要用于化生试验班的备考，并且会在西安交通大学范围内共享；
- 这份提纲旨在助力备考，内容比较精简，供理解的内容较浅，习题也不充足，所以对于希望补充专业知识为将来所用的同学可能是不够的，只能当做入门的读物。如果希望深入学习，可以参考最新的教材或网络课程资源；
- 如果将来有关专业的同学需要参考这份提纲，可能需要考虑到课程大纲的调整。
- 如希望补充本提纲的内容，或认为笔记有错漏或待完善之处，欢迎联系资料负责人。
 - 资料负责人：化生 81 高旭帆
 - 邮箱：gxf1212@stu.xjtu.edu.cn

主要参考资料

- 刘密新等. 仪器分析（第二版）[M]. 北京：清华大学出版社, 2002
- 三位老师的课件。在此要向三位授课教师：魏晶老师、武亚艳老师、赵永席老师表示衷心的感谢！
- 一些网络资源

许可证说明

知识共享 (Creative Commons) BY-NC-ND 4.0 协议

本作品采用 **CC 协议** 进行许可。使用者可以在给出作者署名及资料来源的前提下对本作品进行转载，但不得对本作品进行修改，亦不得基于本作品进行二次创作，不得将本作品运用于商业用途。

本作品已发布于 GitHub 之上，发布地址为：

<https://qyxf.site/bookhub>

本作品的版本号为 v1.0。

本提纲使用了 ElegantL^AT_EX 模板进行排版，并进行了微小的调整，在此也要感谢模板的制作者。

编写说明

随着科技的进步，各种仪器逐渐成为科学研究中心必不可少的工具。为了探寻微观世界的奥秘，精确探测物质结构、含量、分布，获取有关研究体系的信息，研究人员都必须借助仪器这只“眼睛”。正是因为有了更精良的仪器，很多领域的科学问题才得以逐渐被科学家解决。可以说，没有仪器，就没有如今的科学成果。

《现代仪器分析》是化生试验班的一门专业核心课程，占 2 学分，讲授共 32 学时，由生命学院开设。课程涉及的主要学科是 **分析化学**，旨在帮助同学们掌握化学和生物研究中常用也是基础的仪器的原理、结构、适用范围等，为将来进入实验室进行实际操作打下理论基础。这些分析手段的主要目的有二：检测（定性、定量）和分离，几乎每一章节在两方面都有所涉及。不过，各章节之间并没有紧密的联系，几乎是独立进行学习的。这些检测手段相互补充，共同构成了这门课的知识体系。

本课程的期末考试占总成绩的 70%，所以期末综合复习显得比较重要。为了明确课程要求同学掌握的内容，授课教师提供了一份提纲，为同学指明了需要复习的重点内容。为了方便同学们复习，化生 81 班班委组织了一些成绩优秀的学生梳理了提纲涉及的具体知识点，并用 **LATEX** 整理成书。课程内容主要分为八章，分别列于下方框中。

编写组成员

- 张天翊：第一章 色谱
- 王炜喆：第二章 质谱
- 何琦璟：第三章 紫外-可见吸收光谱
- 张宇博：第四章 分子发光分析
- 郭骐瑞：第五章 红外光谱和拉曼光谱
- 程肖然：第六章 核磁共振波谱
- 高旭帆：第七章 电化学分析
- 刘祎宁：第八章 原子光谱
- 高旭帆、郭骐瑞：排版、设计、整理

在此要对组织、编写和排版人员表示衷心的感谢！

最后，我们希望这份提纲能帮助同学们取得一个理想的成绩！

化生 81 期末资料编写组

2020 年 5 月 17 日

目录

1 色谱	1
1.1 色谱基本概念与术语	1
1.2 色谱两大理论	3
1.3 气相色谱仪	5
1.4 高效液相色谱法	7
1.5 几种色谱法	8
1.6	9
2 核磁共振波谱	10
2.1 核磁共振产生的基本条件	10
2.2 核磁共振的基本概念	11
2.3 自旋-自旋耦合和裂分的规律	12
2.4 一级谱图的解析	13
2.5 核磁共振波谱仪	16
2.6 ^{13}C 谱	17
2.7 解谱例题	18
3 电化学分析	20
3.1 电化学的基本概念	20
3.2 电位分析法	21
3.3 电解和库仑分析法	23
3.4 伏安分析法	25
4 原子光谱	29
4.1 原子发射光谱的分析方法	29
4.2 原子发射光谱的仪器	30
4.3 原子吸收光谱	32

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 色谱

内容提要

- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| □ 基本概念与术语（理解） | 要部件及分析流程（熟悉） |
| □ 塔板理论和速率理论（掌握） | □ 几种色谱法的应用特点（熟悉） |
| □ 气相色谱仪的结构、检测器特点、
检测方法（掌握） | □ 色谱技术在生物分析中的应用（了
解） |
| □ 高效液相色谱法的特点（了解）、主 | |

1.1 色谱基本概念与术语

1.1.1 分类

色谱 (Chromatography) 法是一种重要的分离分析方法，它是根据组分在两相中作用能力不同而达到分离目的的。

- 按流动相分：气相色谱 (GC)、液相色谱 (LC)、超临界流体色谱 (SFC);
- 按机理分：吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱、排阻色谱等等；
- 按固定相在支持体中的形状分：柱色谱、平板色谱 (纸色谱薄层色谱);
- 按分离效率分：经典液相色谱和高效液相色谱 (HPLC)。

研究核心：选择最合适的色谱体系和条件，在最短的时间内达到最佳的分离效果。

1.1.2 概念

1. 色谱流出曲线 (chromatogram): 指样品注入色谱柱后，信号随时间变化的曲线（一般为高斯分布曲线）。
2. 基线: 无组分通过色谱柱时，检测器的噪声随时间变化的曲线。
3. 峰宽: 峰底宽 W_b 、峰半宽 $W_{1/2}$ 、标准偏差 σ 的关系是（如图1.1）

$$W_b = 4\sigma$$

$$W_{1/2} = 2\sqrt{2 \ln 2}\sigma$$

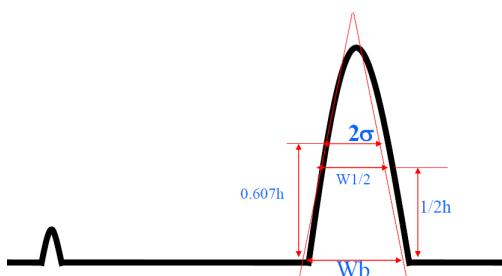


图 1.1: 色谱峰示意图

4. 保留值

- 保留时间 t_R : 进样到出现色谱峰的时间。
- 保留体积 V_R : 进样到出现色谱峰时消耗的流动相体积。
- 死时间 t_0 (t_M): 流动相流过色谱柱的时间。(另一种理解是不被固定相吸附的组分如甲烷、空气的保留时间。)
- 死体积 V_0 (V_M): 色谱柱的空隙体积。
- 校正保留时间: $t_R = t_R + t_0$ 。
- 校正保留体积: $V_R = V_R - V_0 = t_R \times F$, F 是流动相线速度。

校正: 死时间/死体积反映柱和仪器系统的几何特性, 与被测组分性质无关, 故通过校正来更好地反应被测组分的保留特性。

5. 相对保留值

某一组分 1 的校对保留值和标准物 2 的校对保留值之比, 称为组分 1 对 2 的相对保留值。相对保留值仅随柱温及固定相变化。

$$r_{1,2} = \frac{t'_{R_1}}{t'_{R_2}} = \frac{V'_{R_1}}{V'_{R_2}}$$

6. 分配系数与分配比(容量因子) 分配系数 K : 一定 T 、 p , 两相达平衡后, 组分在固定相和流动相²浓度的比值。

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

分配比 k : 一定 T 、 p , 两相达平衡后, 组分在固定相质量 (p) 和流动相质量 (q) 的比值。

$$k = \frac{p}{q}$$

K 与 k 的关系³:

$$K = \frac{C_s}{C_m} = \frac{pV_s}{qV_0} = k \frac{V_0}{V_s}$$

k 与保留值的关系:

$$k = \frac{t'_R}{t_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

$$t_R = t_0(1 + k)$$

7. 分离效能的指标

- 选择性(相对保留值): 相对保留值越大, 选择性越好。仅由两组分热力学性质决定, 与色谱柱无关。
- 峰宽度
- 分离度: 考虑了保留时间和峰宽度, 是一个综合指标。

¹保留: retention

²流动相: moving phase; 固定相: stationary phase

³注意: 是同一组分, 所以才有 $c = p/V$

分离度

$$R = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{(W_{b_2} + W_{b_1})/2}$$



- $R < 1.0$, 两峰明显重叠;
- $R = 1.0$, 两峰达 97.7% 分离;
- $R \geq 1.5$, 两峰完全分开。

1.2 色谱两大理论

1.2.1 塔板理论

- 目的: 从理论上得出描述色谱流出曲线的方程, 并通过这一方程各参数来研究影响分离的因素。
- 两大假设: 色谱柱存在多级“塔板”, 每级塔板包含一个流动相和固定相, 各自含一定量的各种组分; 每种组分通过时, 在每级塔板处, 两相间达到一次平衡。

设某一组分的分配比 $k = \frac{p}{q}$, 经过一次转移(流到下一个塔板)后, 0 级塔板上组分的百分含量为 $p' = \frac{p}{q+p} = \frac{k}{1+k}$, 1 级塔板上组分的百分含量为 $q' = \frac{q}{q+p} = \frac{1}{1+k}$ 。经多次转移, 组分在各级塔板的百分含量将符合二项分布, 即 $(p' + q')^N$, N 为转移次数。任一级塔板 r 对应的百分含量为:

$$f_{N,r} = \frac{N!}{r!(N-r)!} \left(\frac{1}{1+k}\right)^r \left(\frac{k}{1+k}\right)^{N-r}$$

以此作图即得流出曲线。

N 特别大时, 将呈正态分布:

$$C = C_{max} \times \exp\left\{-\frac{n(t_R - t)^2}{2t_R^2}\right\}$$

C_{max} 其实就是峰高。对比标准正态分布曲线得:

$$\sigma^2 = \frac{t_R^2}{n}$$

由 W_b , $W_{1/2}$ 与 σ 的关系, 得理论塔板数 n 的计算方法:

塔板数计算公式

$$n = \left(\frac{t_R}{\sigma}\right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W_b}\right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}}\right)^2$$

注意 t_R 是热力学常数。

有效塔板数 n_{eff} 为:

$$n_{eff} = \left(\frac{t'_R}{\sigma}\right)^2 = 16 \left(\frac{t'_R}{W_b}\right)^2 = 5.54 \left(\frac{t'_R}{W_{1/2}}\right)^2$$

n 与 n_{eff} 的关系为：

$$\frac{n_{eff}}{n} = \left(\frac{k}{k+1} \right)^2$$



小结：影响色谱柱效率的是理论塔板数 n ， n 越大，色谱峰越窄，分离效率越好。色谱分离不限于液-固相，也可是气-液相。从理论上可以通过该方程预测具有不同分配系数 K 的两种物质在塔板数为 n 的色谱柱上分离的情况。

备考时，需要大家理解两个理论中公式的含义，并掌握计算的方法。

例 sf

1.2.2 速率理论

塔板理论的缺陷：半经验性理论；忽略了纵向扩散的影响；假设不可能完全实现；无法给出影响塔板高度的因素等。

Van Deemter 方程

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

u 是流动相线速度。 H 为塔板高度， $H = L/n$ ， L 为色谱柱长。 H 越小， n 越大，分离效率越好。



1. A 是涡流扩散项：固定相填充不均匀引起的峰展宽，与颗粒直径正相关。使用较细粒度和颗粒均匀的填料，并尽量填充均匀，可减少涡流扩散，提高柱效。对于空心毛细管柱， A 项为 0。

$$A = 2\lambda d_p$$

λ ：填充的不规则因子； d_p ：固定相颗粒粒径

2. $\frac{B}{u}$ 是纵向分子扩散项：由浓度差引起，分子延纵向扩散形成的展宽。由于组分在液相中扩散系数很低，因此液相色谱中可忽略 B 。

$$B = 2rD_m$$

r ：弯曲因子（填充柱 $r < 1$ ，空心柱 $r = 1$ ）， D_m ：组分在流动相的扩散系数

3. Cu 是传质阻力⁴项：组分在流动相和固定相之间传质的阻力。在非平衡状态下使有些分子较快向前移动，而另一些滞后，引起峰展宽。

$$C = q \frac{k}{(1+k)^2} \frac{d_f^2}{D_s} + \omega \frac{k}{(1+k)^2} \frac{d_p^2}{D_m}$$

两项分别为固定相和流动相传质阻力。

⁴传质：溶解、扩散、转移的过程。传质阻力：影响传质过程的阻力。

H 对 u 求导可推出:

$$H_{min} = A + 2\sqrt{BC}$$

$$u_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

(3) 分离条件的选择联立上述公式可得:

$$R = (r_2, 1 - 1)k / (4r_2, 1(1 + k))n$$

1.3 气相色谱仪

1.3.1 气相色谱仪的结构组成

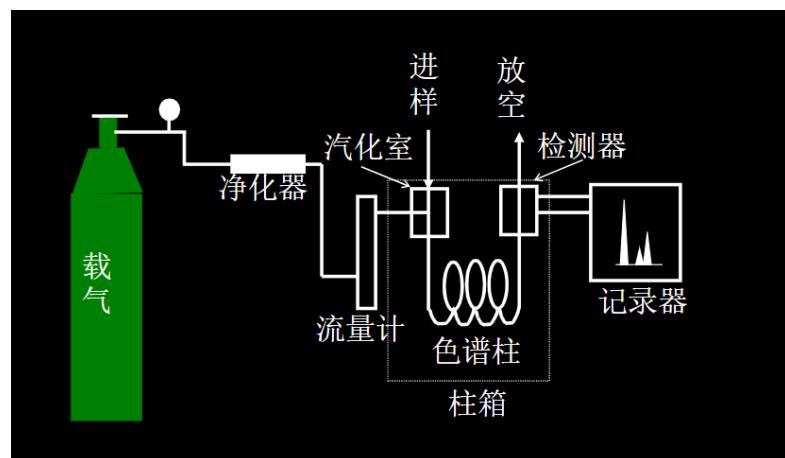


图 1.2: 气相色谱仪

1. 载气系统: 要求纯净 (净化器)、稳定 (稳压阀或双路气)。

常用 H_2 , N_2 , He 。

2. 进样系统: 进样装置和汽化室。

进样通常用微量注射器和进样阀将样品引入。液体样品引入后需要瞬间汽化，汽化在汽化室进行。对汽化室有如下要求: 体积小、热容大、对样品无催化作用。

对高分子样品，则采用裂解装置（管式炉、热丝、居里点裂解器等）。

3. 分离系统: 色谱柱和固定相。

色谱柱包括填充柱和毛细管柱。毛细管柱较细长。

固定相有固体固定相和液体固定相。固体固定相是固体吸附剂。液体固定相由担体和固定液组成。

担体

担体是一种多孔的、化学惰性的固体颗粒，可以提供较大表面积的惰性表面以承担固定液。



4. 控温系统: 控制恒温或程序升温。

K 是热力学常数，温度越高， K 值越小，保留时间越短。因此可通过柱温调节分离

程度。

5. 检测器：将分离后各组分的量转变为电信号并记录。

要求灵敏度高、线性范围宽、响应速度快、结构简单、通用性强。

1.3.2 气相色谱常用的检测器

检测器的性能指标：

- 灵敏度 S 。样品量变化引起信号变化程度越大，灵敏度越高。 $S = \frac{\Delta R}{\Delta Q}$, R : 峰高或面积; Q : 浓度或质量
- 检测限。三倍噪音相当的物质的量称为检测限。 $D = \frac{3N}{S}$, N 为噪音，单位为 mV
- 线性范围：指检测器信号与样品浓度之间成正比关系的范围。

常用检测器：

1. 热导检测器 (TCD)

- 原理：基于各物质热导系数的不同
- 特点：结构简单；灵敏度不高
- 检测物质：对所有物质都有响应（无机物和有机物）

2. 氢火焰离子化检测器 (FID)

- 原理：有机物在火焰中电离形成离子流，根据离子流的出现和大小进行分析。
- 特点：
 - 灵敏度高 (10^{-12} g/s)，线性范围宽
 - 不能检测惰性气体、空气、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 SO_2 、 H_2S 等。
- 检测物质：适于有机物的检测

3. 电子俘获检测器 (ECD)

- 原理：载气在 β -射线源下电离形成稳定的基流，卤素、S、P、O 等电负性原子捕获电子形成负离子并与载气正离子结合，使基流信号下降，据此检测组分。
- 特点：
 - 对卤素、S、P、O 有很强的响应
 - 灵敏度高，可用于痕量农药残留的分析
 - 线性范围较窄
- 检测物质：含卤素、S、P、O 等电负性较强原子的物质

4. 火焰光度检测器 (FPD)

- 原理： S 、 P 在燃烧中被激发，从而发生特征的光信号 (S-394nm, P-526nm)
- 检测物质：含硫、磷的化合物

1.3.3 气象色谱的分离

极性原则（选择固定液）：

- 非极性组分分离：用非极性固定液，出峰顺序由蒸汽压决定，沸点高的保留时间长。
- 中等极性组分分离：用中等极性固定相，沸点与分子间力同时起作用。

- 强极性组分分离：用强极性固定相，分子间力起作用，按极性大小出峰，极性小的新出峰。
- 极性和非极性分离：用极性固定相，非极性先出峰。
- 能形成氢键的试样：选择极性或氢键型固定液，不易形成氢键的后出峰。

如何判断极性：

选取两种分析对象 A, B: β, β -二丙酮、角鲨烷，以待测固定液为固定液制成色谱柱，求三种固定液中的：

$$q = \lg \frac{t_R(A)}{t_R(B)}$$

则该固定液的相对极性 P_x 为

$$P_x = 100 - 100 \frac{(q_{\beta\beta} - q_x)}{(q_{\beta\beta} - q_j)}$$

例 已知在柱温为 50°C 和其他给定条件下，测定 $t_M = 0.42\text{min}$ 。用环己烷与苯在 β, β -二丙酮柱上测得 $q_1 = 1.0086$ ，在角鲨烷上测得 $q_2 = 0.179$ ，在癸二酸壬酯柱上测的 $t_R(\text{环己烷}) = 4.22\text{min}$, $t_R(\text{苯}) = 6.22\text{min}$ ，计算癸二酸壬酯的相对极性。

1.4 高效液相色谱法

气相色谱只适合分析较易挥发、且化学性质稳定的有机化合物，而高效液相色谱法 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 则适合于分析那些用气相色谱难以分析的物质，如挥发性差、极性强、具有生物活性、热稳定性差的物质。

特点：

- 色谱柱可反复使用，流动相可选择范围宽，流出组分容易收集；
- 分离效率高，灵敏度高；
- 操作自动化，应用范围广。

1.4.1 主要部件

1. 输液系统

- 高压输液泵：以稳定的流速或压力将流动相输送到色谱系统。
- 在线脱气装置：也使用超声、真空等脱气方式。脱气的目的是去除气泡，保证流动相流速稳定，减小噪音。
- 梯度洗脱装置：通过两个输液泵流速的变化，改变流动相洗脱能力，作用与气象色谱的程序升温类似。

2. 进样系统

通常采用六通阀。

3. 色谱柱

是核心部件。要求柱效高、柱容量大、性能稳定。柱性能与柱结构、填料特性、填充质量和使用条件有关。

4. 检测器

连续监测流出物的组成和含量变化的装置。

- 紫外-可见检测器
- 荧光检测器：灵敏度高，选择性好，适用于药物、生化样品的分析。
- 蒸发光散射检测器：适用于无紫外吸收、无电活性、不发荧光的样品的检测。
- 电化学检测器

1.4.2 分析流程

由泵将储液瓶中的溶剂吸入色谱系统，然后输出，经流量与压力测量之后，导入进样器。被测物由进样器注入，并随流动相通过色谱柱，在柱上进行分离后进入检测器，检测信号由数据处理设备采集与处理，并记录色谱图。废液流入废液瓶。遇到复杂的混合物分离(极性范围比较宽)还可用梯度控制器作梯度洗脱。这和气相色谱的程序升温类似，不同的是气相色谱改变温度，而 HPLC 改变的是流动相极性，使样品各组分在最佳条件下得以分离。

1.4.3 流动相的选择

- 对样品有一定溶解度；
- 适用于选用的检测器，如用紫外检测时，不能选择对紫外光有吸收的溶剂；
- 化学惰性好，液液色谱中不能与固定相互溶，硅胶吸附剂不能用碱性溶剂，氧化铝吸附剂不能用酸性溶剂。
- 黏度低。黏度太大会降低样品的扩散系数，导致传质减慢，柱效降低，同时柱压也会升高。
- 高纯度。宜采用色谱纯试剂，否则会导致噪音增加，干扰定性、定量。
- 安全低毒，环境友好。

1.5 几种色谱法

1.5.1 吸附色谱法 (absorption chromatography)

- 原理：各组分在固定相表面的吸附作用不同；
- 固定相：活性硅胶、氧化铝、活性炭、聚乙烯、聚酰胺等固体吸附剂，所以吸附色谱也称液固吸附色谱。活性硅胶最常用；
- 流动相：弱极性有机溶剂或非极性溶剂与极性溶剂的混合物，如正构烷烃（己烷、戊烷、庚烷等）、二氯甲烷/甲醇、乙酸乙酯/乙腈等；
- 应用特点：用于结构异构体分离和族分离。如农药异构体分离、石油中烷、烯、芳烃的分离。缺点是易产生不对称峰和拖尾现象。

1.5.2 分配色谱法

- 原理：样品分子在流动相、固定相间溶解度不同（分配作用）。可分为液-液分配色谱和键合固定相分配色谱。
- 固定相：
 - 非极性键合固定相：键合在载体表面的功能分子是烷基、苯基等非极性有机分子。如最常用的 ODS (十八烷基键合硅胶) 柱或 C₁₈ 柱就是最典型的代表，其极性很小。
 - 极性键合固定相：键合在载体表面的功能分子是具有二醇基、醚基、氰基、氨基等极性基团的有机分子
- 流动相：
 - 正相 HPLC (normal phase, HPLC)：是由极性固定相和非极性（或弱极性）流动相所组成的 HPLC 体系。其代表性的固定相是改性硅胶、氰基柱等，代表性的流动相是正己烷。吸附色谱也属正相 HPLC。
 - 反相 HPLC (reversed phase, HPLC)：由非极性固定相和极性流动相所组成的液相色谱体系，与正相 HPLC 体系正好相反。其代表性的固定相是十八烷基键合硅胶 (ODS 柱)，代表性的流动相是甲醇和乙腈。
- 应用特点：考虑流动相极性、选择性（按接受质子能力、给出质子能力和偶极作用能力分）。

1.5.3 离子交换色谱法 (ion exchange chromatography, IEC)

- 原理：通过不同离子与交换基团的作用力大小不同（则保留时间不同）来进行分离。
- 固定相：离子交换剂，表面有离子交换基团。
 - 带负电：分离阳离子。如磺酸基、羧基；
 - 带正电：分离阴离子。如季铵盐。
- 应用特点：适于分离带电的物质，流动相常用含盐的缓冲液，有时也加入有机溶剂以增加某些组分的溶解度。

1.5.4 体积排除色谱法

1.6

第二章 核磁共振波谱

内容提要

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

2.1 核磁共振产生的基本条件

2.1.1 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。

2.1.2 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

2.1.3 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：磁距 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：

- 驰豫过程：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，此即驰豫过程。
- 驰豫的两种方式：
 - 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。
- 谱线宽度与驰豫时间成反比。
- 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。

2.2 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：秃核（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：

- $^1\text{H-NMR}$: TMS (四甲基硅烷)
- $^{13}\text{C-NMR}$: TMS
- $^{14}\text{N-NMR}$: 液氮
- $^{17}\text{O-NMR}$: H_2O
- $^{19}\text{F-NMR}$: CFCl_3
- $^{31}\text{P-NMR}$: 85% H_3PO_4



TMS 的优势：

- 由于屏蔽系数几乎比所有其他物质的都大，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。

2.3 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。



2.3.1 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2.1。

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 2.1: 裂分峰的强度比

2.3.2 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 $\text{H}_\text{A}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}_\text{B}$, 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。

2.4 一级谱图的解析

2.4.1 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 2.3.1

2.4.2 谱图上能获得的主要信息

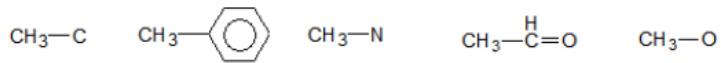
- 化学位移——判断核所处的化学环境;
- 耦合裂分——从峰的裂分个数及偶合常数鉴别谱图中相邻的核, 以说明分子中基团间的空间关系;
- 积分线——高度代表了各组峰面积, 而峰面积与分子中相应的各种核的数目成正比, 通过比较积分线高度可以确定各组核的相对数目。

2.4.3 常见化合物的质子位移

2.4.3.1 烷基

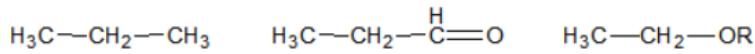
对于烷基, δ 值一般在 0~2 ppm。

- 饱和 $-\text{CH}_3$: 在高场约 0.9 ppm 出峰, 峰强, 在连接烷基链时易于辨认。
- $-\text{CH}_2-$ 一般较 $-\text{CH}_3$ 大 0.3 ppm, $-\text{CH}-$ 又较 $-\text{CH}_2-$ 大 0.3 ppm



0.8 ~1.2; 2.1~2.6; 2.2 ~3.2; 2.0 ~2.7; 3.2 ~4.0

图 2.2: 甲基



1.17 2.47 3.40

图 2.3: 亚甲基

2.4.3.2 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 $\delta_{1\text{H}_c}$ 最大。

2.4.3.3 苯环

- 无取代基时, $\delta_{1\text{H}} = 7.3$ 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

2.4.3.4 醛基氢

δ 值一般在 9~10 ppm。

2.4.3.5 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
$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$	10~11	$\text{CH}_3\text{N}^-<$	~3.0
$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$	9~12	RCH_3 (饱和)	~0.9
$\text{Ar}-\text{H}$	~7.2	R_2CH_2 (饱和) R_3CH (饱和)	~1.3 ~1.5
$>\text{C}=\text{C}<\text{H}$	4.3~6.4		
$\text{CH}_3\text{O}-$	~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
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$	~2.1	ArNH_2	3.0~4.5
$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$	~2.3	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-$	5.5~8.5 (宽峰)
$-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	~1.8	R-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。

2.4.4 化学位移的影响因素

2.4.4.1 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 2.4：

化合物	$\delta(\text{CH}_3)$
$(\text{CH}_3)_4\text{-Si}$, TMS	0.0 定义
$(\text{CH}_3)_3\text{-Si}(\text{CD}_2)_2\text{CO}_2^- \text{Na}^+$, 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

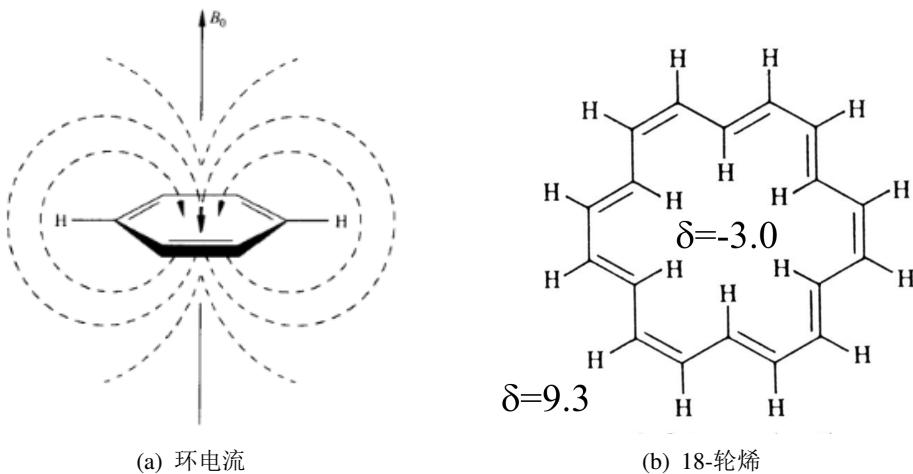
图 2.4：诱导效应的影响

2.4.4.2 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。

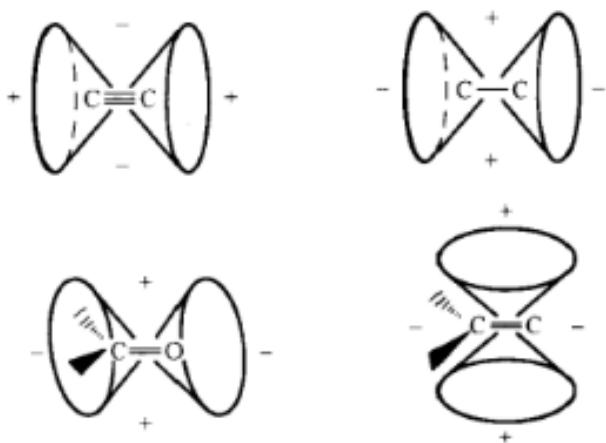
结果：环外氢为顺磁效应，去屏蔽， δ 增大；环内侧氢为逆磁效应，屏蔽， δ 减小。

例 18-轮烯：环外氢 δ 为正；环内侧氢 δ 为负。



2.4.4.3 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。

2.4.4.4 其他作用

电偶极和范德华力，介质，氢键等。

2.5 核磁共振波谱仪

2.5.1 基本组成及功能

2.5.1.1 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。

2.5.1.2 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 ($^1\text{H}, ^{13}\text{C}$)
 - 四核探头 ($^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{31}\text{P}$)
- 频率连续可调探头：如 ^{15}N 和 ^{31}P 。

2.5.1.3 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。

2.5.1.4 数据处理及记录部分

2.5.2 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 $\text{CDCl}_3, \text{C}_6\text{D}_6$ 等。

2.6 ^{13}C 谱

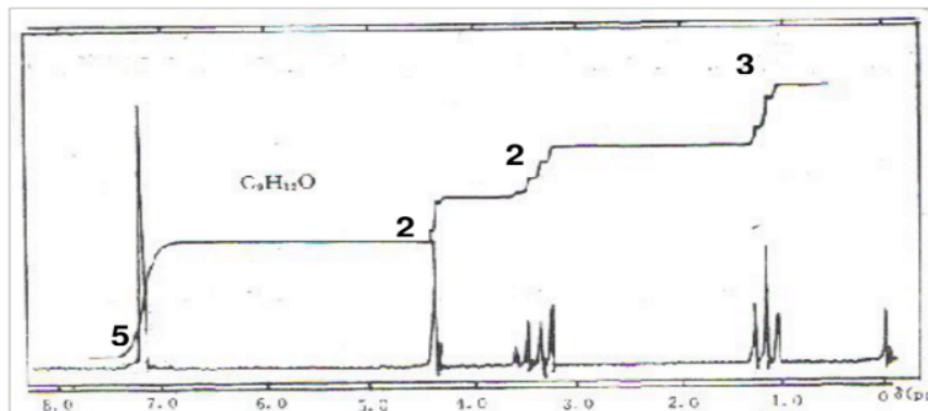
^{13}C 的自然丰度约为 1%，即样品中所有 C 只约有 1% 是 ^{13}C 。由于分子数是巨大的，而原子的分布是随机的，所以可以认为分子中每个碳原子都有 1% 几率是 ^{13}C ，这样就可测得代表整个分子的 ^{13}CMR 。由于 ^{13}C 自然丰度低， ^{13}CMR 的相对灵敏度仅为氢谱的 1/5600。特点：

- 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}CMR 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}CMR 中，只提供有几类 C 的信息，没有提供各类 C 的相对比例。

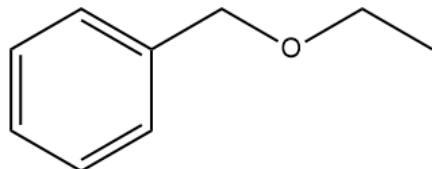
- ^{13}C 和 H 有耦合：耦合的碳谱很乱，很难解析必须把 ^{13}C 与 ^1H 的偶合裂分峰去掉才行。（可以采用不同的技术进行测定）

2.7 解谱例题

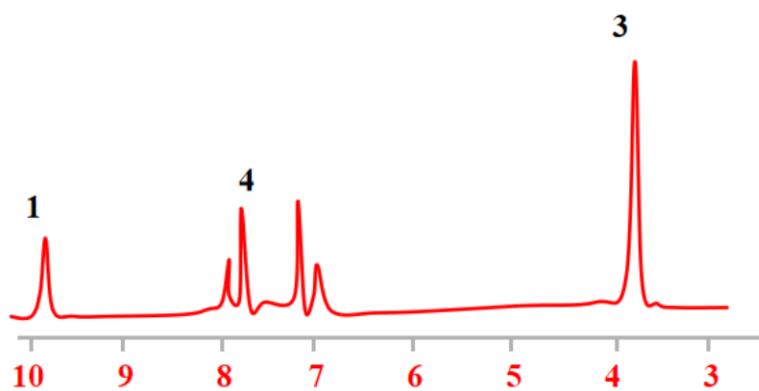
例 某化合物分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ ，其 ^1H NMR 谱如下，推测该化合物的结构。



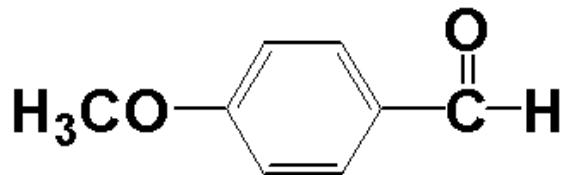
不饱和度为 4， $\delta = 7.2$ 左右的是单取代苯的峰，所以没有其他双键和环，又无醇羟基峰，考虑醚类；3 氢的三重峰和 2 氢的四重峰对应乙基，后者化学位移大，可能与氧相连；剩下的 2 氢单峰化学位移更大，可能还和苯环相连。综上，最可能是苯甲醇乙醇醚。



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



第三章 电化学分析

内容提要

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

3.1 电化学的基本概念

3.1.1 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。

3.1.2 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，又可让离子通过。

- 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）： $(-) \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (x \text{ mol/L}) \parallel \text{CuSO}_4 (y \text{ mol/L}) | \text{Cu}(+)$

3.2 电位分析法

通过测量电极电位来测定物质量的分析方法，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。

3.2.1 理论基础

能斯特方程

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

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。

3.2.2 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。

3.2.2.1 玻璃电极（pH 电极）

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

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

$$= K + 0.0592 \lg \alpha_{\text{H}^+, out}$$

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

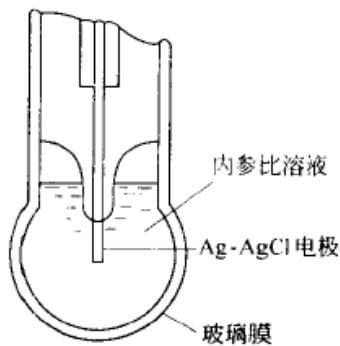


图 3.1: pH 玻璃膜电极

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

3.2.2.2 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。

3.2.2.3 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。

3.2.3 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3.1所示。

表 3.1: 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	$2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^- - 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$\text{Ag} + \text{Cl}^- - e^- \longrightarrow \text{AgCl}$
电极电势	$\varphi = \varphi^\ominus - 0.0592 \ln a_{\text{Cl}^-}$	$\varphi = \varphi^\ominus - 0.0592 \ln a_{\text{Cl}^-}$
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

3.2.4 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

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

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

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。

3.3 电解和库仑分析法

这一部分所用的化学电池是电解池。

3.3.1 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 0.5mol/L H₂SO₄ 和 CuSO₄ 的混合溶液为例说明电解过程。

- 阴极: Cu²⁺ + 2e⁻ → Cu
- 阳极: 2H₂O - 2e⁻ → O₂ + 4H⁺

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 Cu²⁺ 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_阴, E_阳。

理论分解电压

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



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_{分, 理}。

(实际) 分解电压²

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



其中

- i 为电解电流, R 为电解回路总电阻;
- η_阳, η_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 Cu²⁺ 和 0.01mol/L Ag⁺ 的混合溶液。

- E_{Cu²⁺} = 0.337V
- E_{Ag⁺} = 0.681V, 故银先析出
- 当 c_{Ag⁺} = 10⁻⁶mol/L 时, E_{Ag⁺} = 0.445V, 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 Cu²⁺ 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。

3.3.2 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

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

$$Q = \int idt$$

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。



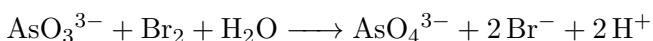
库仑分析法主要分为：

- 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。

3.4 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。

3.4.1 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3.2。

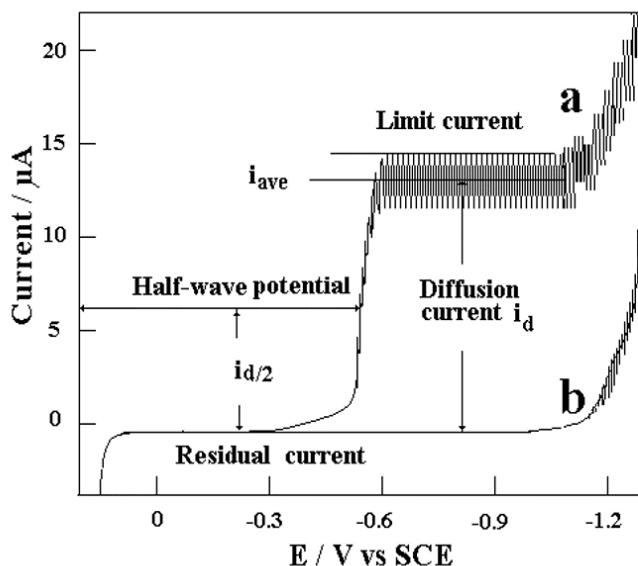


图 3.2: 极谱图

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3.3;
- 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。

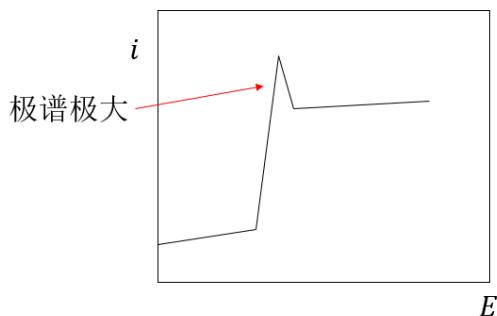


图 3.3: 极谱极大



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。

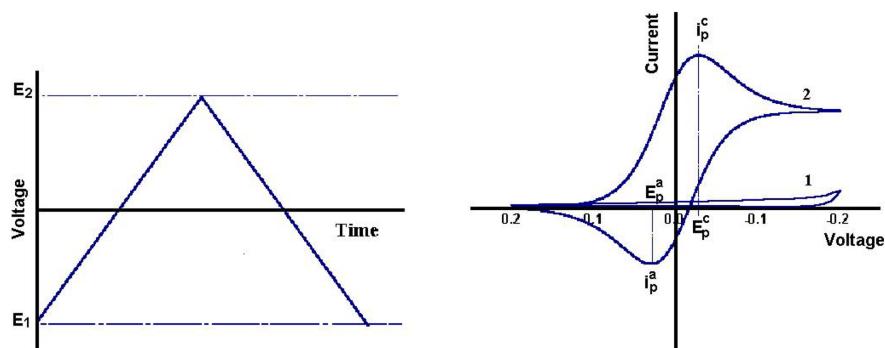
对于可逆波, 物质的氧化半波电位与该物质的还原半波电位相同。



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。

3.4.2 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

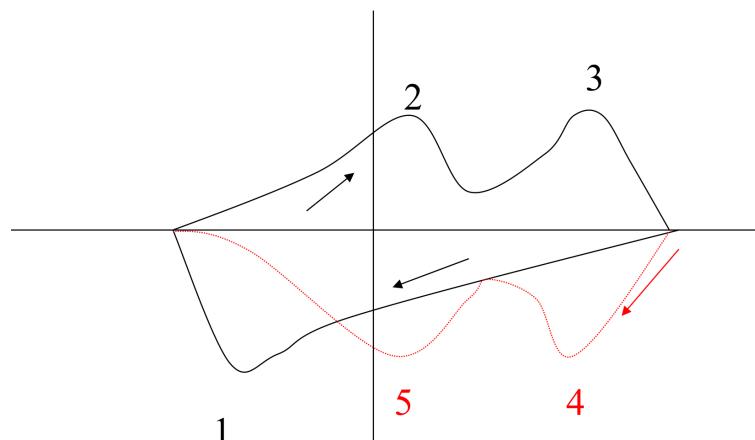
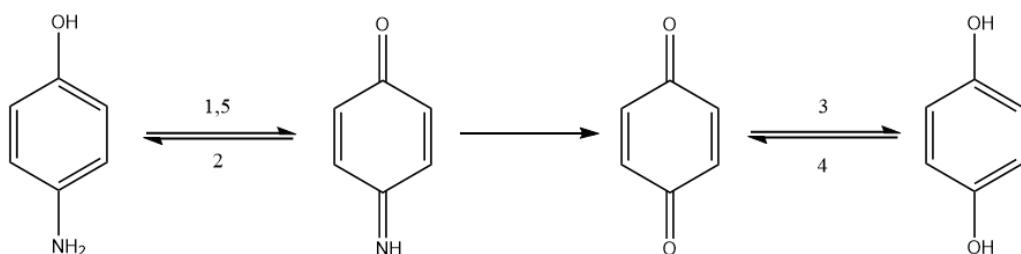


图 3.4

图3.4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学性质，如血红蛋白、细胞色素 C。

第四章 原子光谱

内容提要

- 原子发射光谱的分析方法
- 原子发射光谱的仪器

- 原子吸收光谱分析

4.1 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。

4.1.1 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，说明试样中不存在备件元素或元素含量在灵敏度以下。



4.1.2 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

光源等离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。



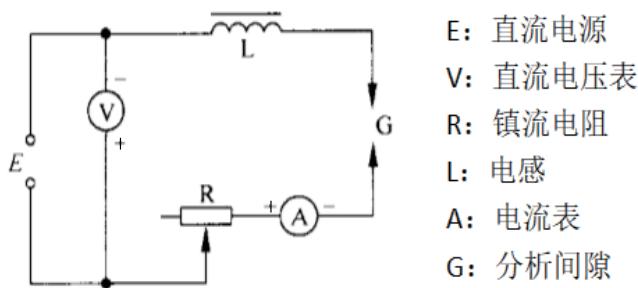
4.2 原子发射光谱的仪器

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）

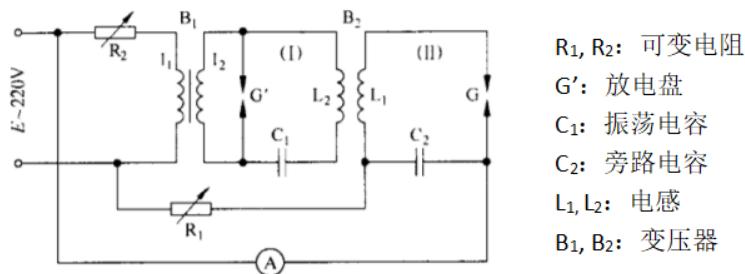
4.2.1 直流电弧光源

- 电机温度高，弧焰中心温度为 $5000 \sim 7000K$ ，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。



4.2.2 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。



4.2.3 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。

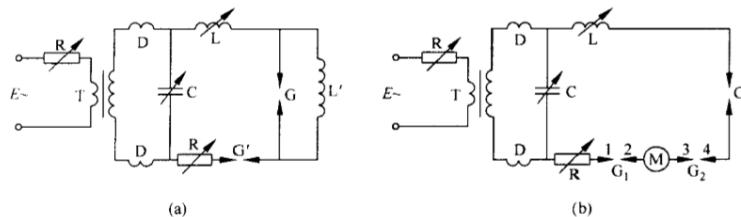


图 4.1：(a) 稳定间隙控制的火花电路；(b) 旋转间隙控制的火花电路

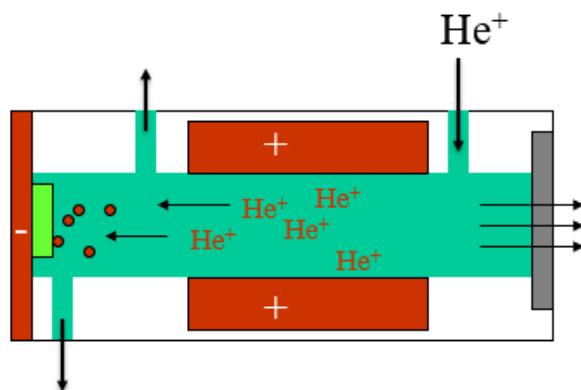
E: 电源; R: 可变电阻; T: 升压变压器; D: 扼流圈; C: 可变电容; L: 可变电感; L': 高阻抗自感线圈; G: 分析间隙; G': 控制间隙; G₁, G₂: 断续控制间隙; M: 同步电机带动的断续器

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，需要寻找更高蒸气、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。

4.2.4 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。

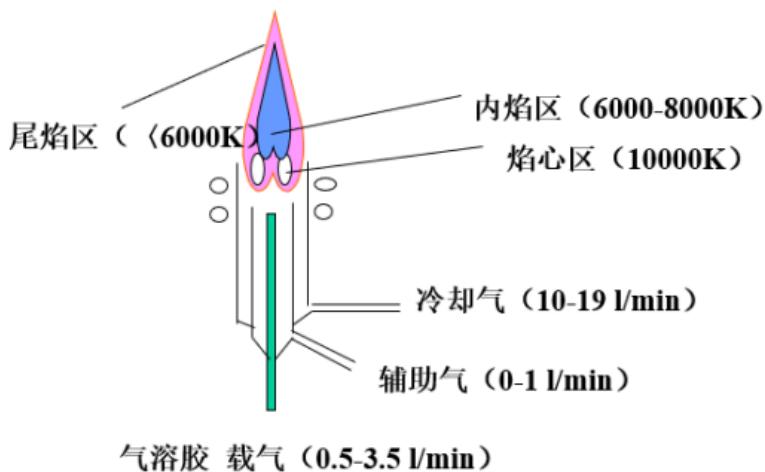


4.2.5 ICP 光源 (inductively coupled plasma)

- 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；
 - 电子密度高，电离干扰可不考虑。

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

- 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。

4.3 原子吸收光谱

4.3.1 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4.2，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 $10^{-10} \sim 10^{-14} g$ ；
- 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；

4.3.2 原子吸收光谱仪的结构

如图4.3

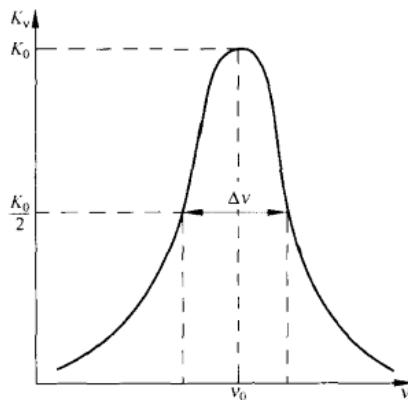


图 4.2: 原子吸收光谱轮廓图

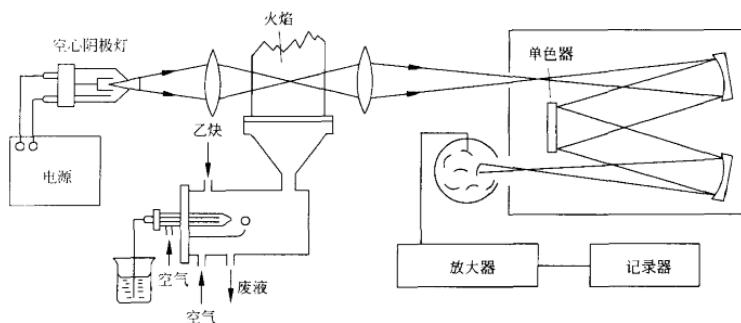


图 4.3: 原子吸收光谱仪

4.3.2.1 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、锆、钽或其他材料制作的阳极。
- 玻璃管内由 $260\sim1300Pa$ 的惰性气体氩或氪来载带电流，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。

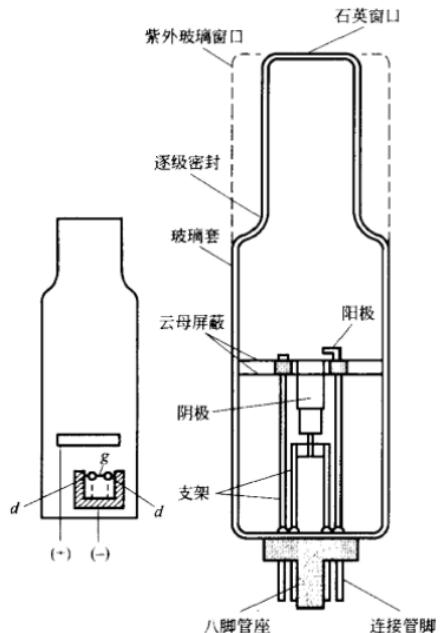


图 4.4

4.3.2.2 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的灵敏度。
- 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 AsH₃）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。

4.3.2.3 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。

4.3.2.4 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被增极 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。

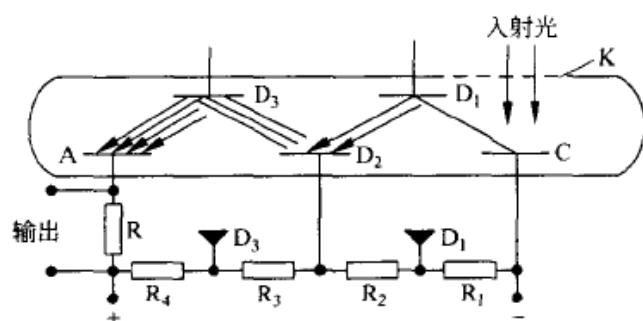


图 4.5: 光电倍增管

- CCD

是一种电荷耦合器件，是在大规模硅集成电路工艺基础上研制而成的模拟集成电路芯片。由于其输入面空域上逐点紧密排布着对光信号敏感的像元，因此它对光信号的积分与感光板的情形颇相似。但是，它可以借助必要的光学和电路系统，将光谱信息进行光电转换、储存和传输，在其输出端产生波长-强度二维信号，信号经放大和计算机处理后在末端显示器上同步显示出人眼可见的图谱。

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。

钱院学辅——只做精美笔记

如果您对钱院学辅发布的笔记有建议和意见，欢迎通过以下方式联系我们，帮助我们进行改进：

-  钱院学辅信息发布站: <https://qyxf.site>
-  钱院学辅邮箱: qianyuanyuefu@163.com

同时也欢迎同学们扫码加入我们的 QQ 群：



群名称:钱院学辅交流分享群
群号:852768981



群名称:钱院科粉群1.0
群号:979670536

- 钱院学辅交流分享群：有钱院优秀的学长学姐为大家答疑平日学习中的问题，分享学习资料和经验；
- 钱院科粉群：分享科研资源、公开课、最新科技评论，转发创新竞赛相关信息，就科研方法、学习提供答疑。

如果你希望向我们投稿笔记，可以联系群内的化生 81 高旭帆同学。我们将用最整洁的排版，为你在钱院官方的平台发布一份完美的笔记！

期待与大家的见面！

钱院学辅
2020 年 5 月 13 日