

分析化学期末复习

- 误差及分析数据的统计处理
- 酸碱滴定法
- 电位分析法
- 吸光光度法
- 原子吸收光谱法
- 红外光谱法
- 气相色谱法
- 分析化学的分离与富集方法

1) 系统误差与随机误差的比较

项目	系统误差	随机误差
产生原因	固定因素，有时不存在	不定因素，总是存在
分类	方法误差、仪器与试剂误差、主观误差	环境的变化因素、主观的变化因素等
性质	重现性、单向性（或周期性）、可测性	服从概率统计规律、不可测性
影响	准确度	精密度
消除或减小的方法	校正	增加测定的次数

2) 置信度：分析结果在某一误差范围内出现的概率，称为置信度（又称置信水平或概率水平）。 $P=1-\alpha$ ， α 为显著性水平。

3) 置信区间：在选定的置信度下，真值 μ （即总体平均值）在以测量平均值为中心的某可信范围内出现，该范围称为平均值的置信区间。

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

置信区间的宽度与置信度、测量值的精密度和测定次数有关。

意义：在一定的置信度下，真值将在测定平均值附近的一个

区间 $(\bar{x} - \frac{ts}{\sqrt{n}}, \bar{x} + \frac{ts}{\sqrt{n}})$ 存在，把握程度为95%。

置信度选择越高，置信区间越宽，其区间包括真值的可能性越大。分析化学中，一般将置信度定在95%或90%

4) 格鲁布斯**Grubbs**法：用于判断可疑数据的取舍，判断的准确性较高。

5) **Q**检验法：用于判断可疑数据的取舍，计算简便，但在统计上可能保留离群较远的值，因此用**Grubbs**法更好。

6) **t**检验用于检验分析结果的准确度有无显著性差异。具体的方法有两种：

(1) 样本与标准值的**t**检验；

(2) 两样本之间均值的**t**检验。

7) **F**检验用于检验两组数据分析结果的精密度有无显著性差异。

8) 有效数字及其运算规则

如: pH、pM、lgK 等

方次

决定有效数字
2位

$$pH = 11.20$$

相当于 $[H^+]$ 浓度 $6.3 \times 10^{-12} mol/L$

有效数字的位数仅取决于小数点后的位数

分析化学期末复习

- 误差及分析数据的统计处理
- 酸碱滴定法
- 电位分析法
- 吸光光度法
- 原子吸收光谱法
- 红外光谱法
- 气相色谱法
- 分析化学的分离与富集方法

4、酸碱滴定

Brösted-Lowry theory——质子酸碱理论

酸		碱	质子
HAc	\rightleftharpoons	Ac^-	$+ H^+$
H_2CO_3	\rightleftharpoons	HCO_3^-	$+ H^+$
HCO_3^-	\rightleftharpoons	CO_3^{2-}	$+ H^+$
NH_4^+	\rightleftharpoons	NH_3	$+ H^+$
$^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$	\rightleftharpoons	$^+NH_3 - C_2H_4 - NH_2$	$+ H^+$
乙二胺盐		乙二胺盐	$+ H^+$
$^+NH_3CH_2COOH$	\rightleftharpoons	NH_2CH_2COOH	$+ H^+$
NH_2CH_2COOH	\rightleftharpoons	$NH_2CH_2COO^-$	$+ H^+$

共轭酸碱对	K_a	K_b
HOAc-OAc ⁻	1.8×10^{-5}	5.6×10^{-10}
H ₂ PO ₄ ⁻ -HPO ₄ ²⁻	6.3×10^{-8}	1.6×10^{-7}
NH ₄ ⁺ -NH ₃	5.6×10^{-10}	1.8×10^{-5}
HS ⁻ -S ²⁻	7.1×10^{-15}	1.4

酸的强度顺序为：**HOAc > H₂PO₄⁻ > NH₄⁺ > HS⁻**

共轭碱的强度顺序为：**OAc⁻ < HPO₄²⁻ < NH₃ < S²⁻**

酸越强，其共轭碱越弱；

酸越弱，共轭碱越强。

一元弱酸 HA 各型体的分布分数为：

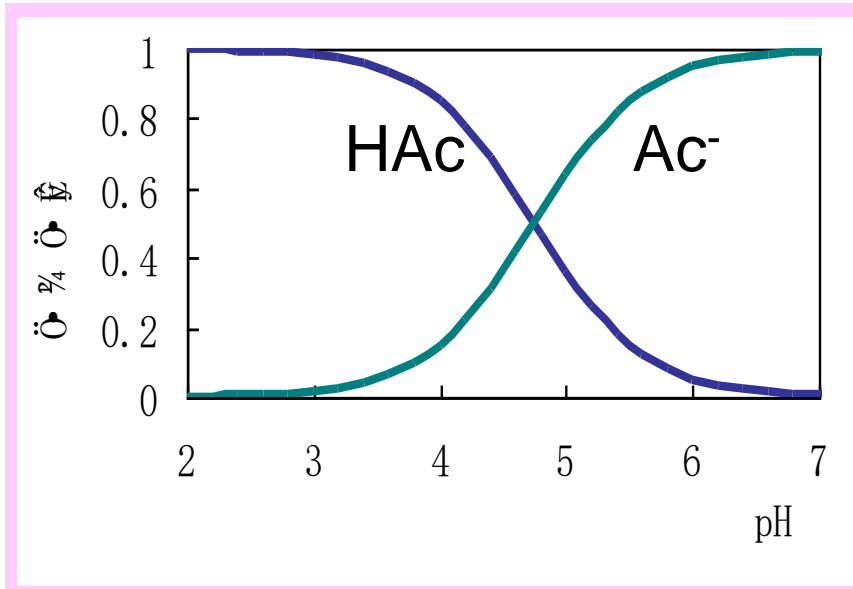
$$\delta_{HA} = \frac{[HA]}{c} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}$$

$$\delta_{A^-} = \frac{[A^-]}{c} = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

$$\delta_{HA} + \delta_{A^-} = 1$$

$$\delta_i = f(K_a, pH)$$

分布分数 δ 仅与溶液中的 $[H^+]$ 及酸本身的特性 K_a 有关，而与酸的总浓度无关。



δ_{HAc} 和 δ_{Ac^-} 两条曲线相交于 $pH = pK_a$ 点。

当 $pH = pK_a$, $\delta_{HAc} = \delta_{Ac^-}$;

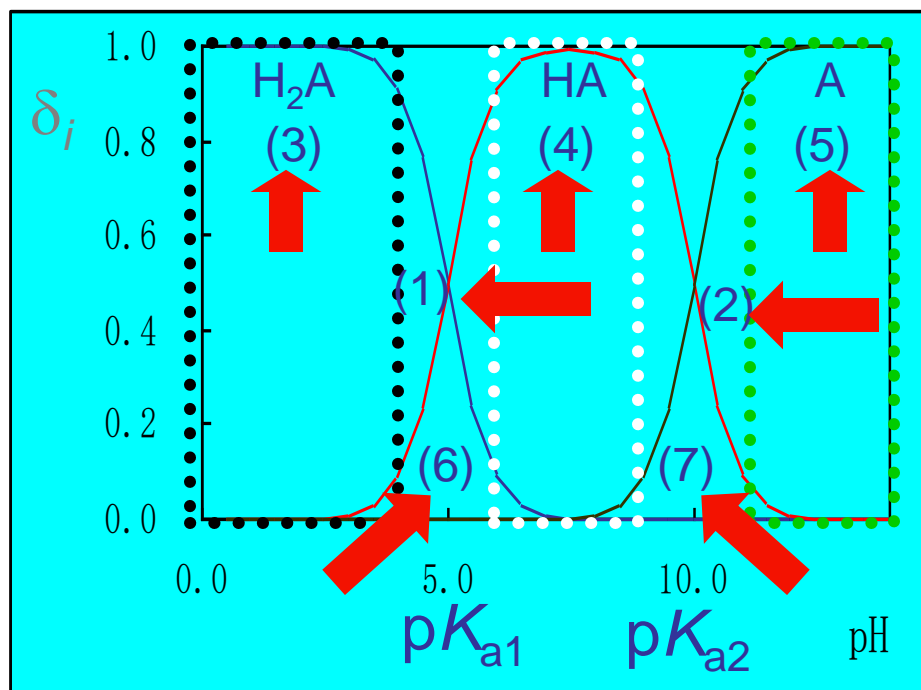
当 $pH > pK_a + 1$, Ac^- 为主要型体;

当 $pH < pK_a - 1$, HAc 为主要型体;

当 $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$, HAc 和 Ac^- 共存。

二元酸的分布分数图

$$pK_{a1} = 5, \quad pK_{a2} = 10$$



$$(1) \quad \text{pH} = pK_{a1}$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{A}} = \delta_{\text{HA}} = 0.5,$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = [\text{HA}]$$

$$(2) \quad \text{pH} = pK_{a2}$$

$$\delta_{\text{HA}} = \delta_{\text{A}} = 0.5,$$

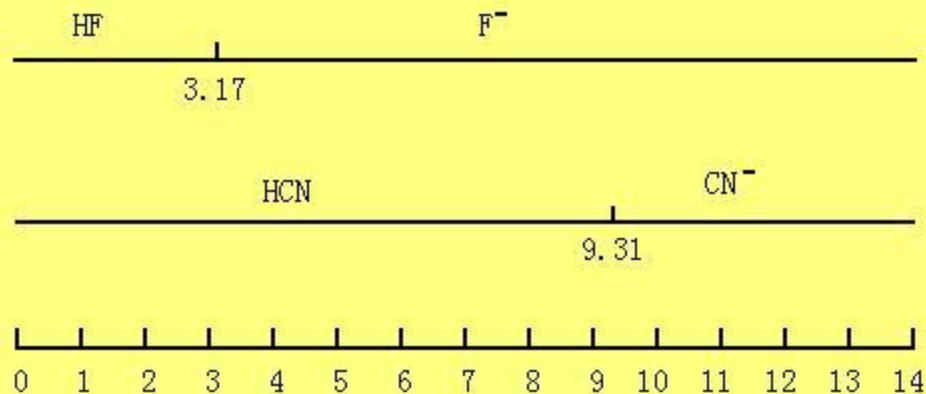
$$[\text{HA}] = [\text{A}]$$

$$(3) \quad \text{pH} < pK_{a1} - 1 \quad \delta_{\text{H}_2\text{A}} \approx 1, \quad [\text{H}_2\text{A}] \gg [\text{HA}] \gg [\text{A}] \quad [\text{H}_2\text{A}] \approx c$$

$$(4) \quad pK_{a1} + 1 < \text{pH} < pK_{a2} - 1 \quad \delta_{\text{HA}} \approx 1, \quad [\text{HA}] \approx c \quad * \text{注意 } \Delta pK_a \text{ 的大小。}$$

$$(5) \quad \text{pH} > pK_{a2} + 1 \quad \delta_{\text{A}} \approx 1, \quad [\text{H}_2\text{A}] \ll [\text{HA}] \ll [\text{A}] \quad [\text{A}] \approx c$$

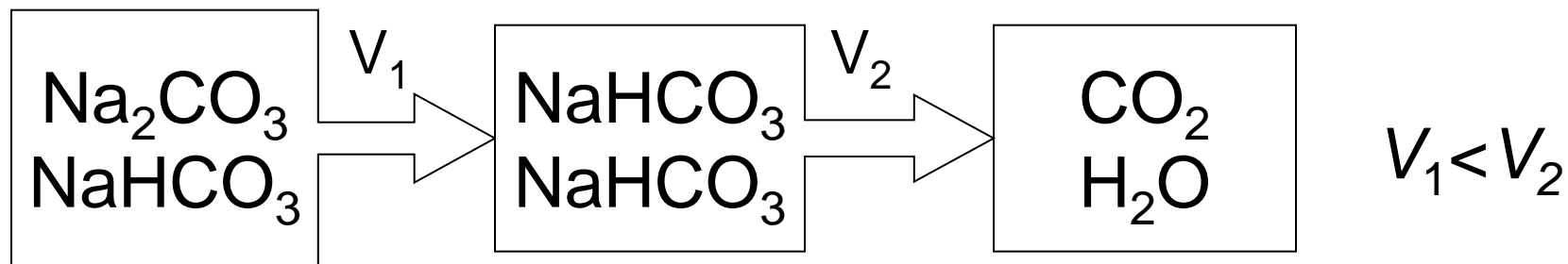
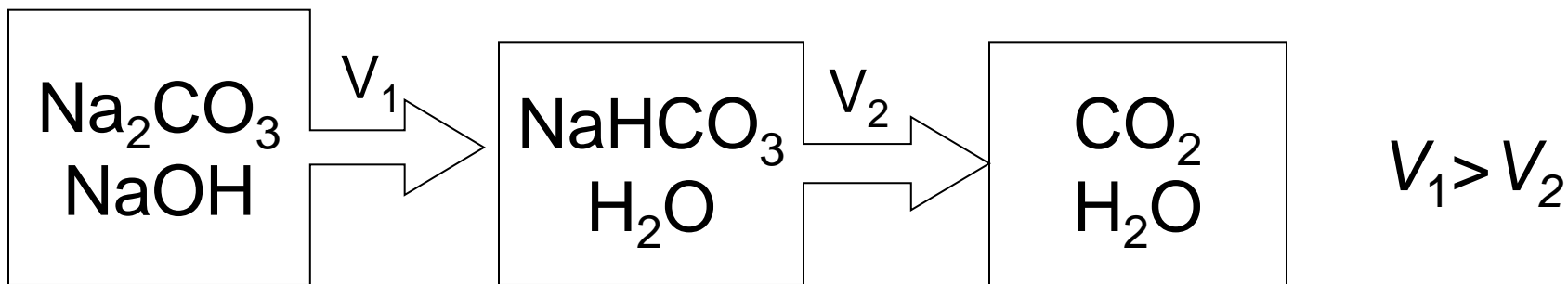
$$(6) \quad \text{pH} = pK_{a1} \pm 1 \quad [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}] \approx c \quad (7) \quad \text{pH} = pK_{a2} \pm 1 \quad [\text{HA}] + [\text{A}] \approx c$$



HF (pK_a=3.17)和HCN(pK_a=9.31)的优势区域图

F⁻和CN⁻常用作络合剂以掩蔽某些金属离子。由于HF远比HCN的酸性强，F⁻占优势的区域 (pH>3.17)比CN⁻占优势的区域 (pH>9.31)宽得多，因此F⁻作为掩蔽剂应用的pH范围比CN⁻宽得多。

称取混合碱(Na_2CO_3 和 NaOH 或 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的混合物)试样1.200g, 溶于水, 用0.5000mol/L HCl溶液滴定至酚酞褪色, 用去30.00mL。然后加入甲基橙, 继续滴加HCl溶液至呈现橙色, 又用去5.00mL。试样中含有何种组分? 其百分含量各为多少?



解:

由上述分析可知, 题目所给的混合碱的成分为NaOH和Na₂CO₃, 设NaOH的含量为x%, Na₂CO₃的含量为y%, 则

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$$

$$2n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = n_{\text{HCl}}$$

$$x = \frac{0.5000 \times (30.00 - 5.00) \times 10^{-3} \times 40.01}{1.200} \times 100\%$$

$$= 41.68\%$$

$$y = \frac{0.5000 \times 5.00 \times 10^{-3} \times 106.0}{1.200} \times 100\%$$

$$= 22.08\%$$

分析化学期末复习

- 误差及分析数据的统计处理
- 酸碱滴定法
- 电位分析法
- 吸光光度法
- 原子吸收光谱法
- 红外光谱法
- 气相色谱法
- 分析化学的分离与富集方法

电位分析法：用一指示电极（其电位与被测物质浓度有关）和一参比电极（其电位恒定）与试液组成电化学电池，在零电流条件下测定电池的电动势。通过电动势与离子活度之间关系进行分析的方法。包括**直接电位法**和**电位滴定法**。

电位分析法的关键是如何确定电极电位值，利用电极电位值与其相应的离子活度遵守**Nernst**关系达到测定离子活度的目的。

电极电位的表示(Nernst方程):

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

E^{\ominus} : 标准电极电势

R : 气体常数 8.31441J/(K*mol)

T : 温度

n : 电极反应中电子转移数

F : 法拉第常数 96.487kJ/(V*mol)

工作电池的组成： $M|M^{n+}||$ 参比电极

指示电极（电极电位随待测离子活度不同而变化的电极）

参比电极（电极电位与被测物无关，数值恒定）

待测溶液

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{参比}} - \varphi_{M^{n+}/M} + \varphi_L \\ &= \varphi_{\text{参比}} - \varphi_{M^{n+}/M}^{\theta} - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \\ &= K - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \end{aligned}$$

其中液体接界电位 φ_L 可以忽略

参比电极

要求:

- (1) 电极电势已知并且恒定;
- (2) 与不同的测试溶液间的液体接界电位差异很小;

种类:

- (1) 标准氢电极
- (2) 甘汞电极 (饱和甘汞电极SCE、标准甘汞电极NCE)
- (3) 银-氯化银电极

指示电极

指示电极：能快速而灵敏地对溶液中参与半反应的离子的活度或不同氧化态的离子的活度比产生能斯特响应。

常用的指示电极：

(1) 金属电极（基于电子交换的电极）：

(2) 膜电极（基于**离子选择性的**电极）：

离子选择电极是通过电极上的薄膜（敏感膜）对各种离子有选择性的电位响应而作为指示电极的。**氟电极**是均相晶体膜电极，**氯电极**是非均相晶体膜电极，**玻璃电极**是非晶体膜电极。

离子选择性电极种类较多，但其基本结构有三部分：

(1) 内参比电极 (2) 内参比溶液 (3) 选择性膜

膜电位包括**液接电位**和**道南电位**。膜电极组成的半电池，没有电极反应；相界面没有发生电子交换过程。表现为离子在相界面上的扩散，造成双电层存在，产生界面电位差。

道南电位：一种选择性渗透膜，当它与溶液接触时，能选择性的让某一种或某几种离子渗透，这种具有强制性和选择性的扩散造成膜内外界面电荷分布不均匀，产生双电层结构，形成了电位差，这种电位称为道南电位。

液接电位：又称扩散电位。它是指当两种不同组分的溶液或两种组分相同但浓度不同的溶液相接触时，离子因扩散而通过相界面的速率不同，相界面有微小的电位差产生，称为液体接界电位。

不对称电位 $\varphi_{\text{不对称}}$ 产生的原因：

由于薄膜内外两个表面的状况不同，如含钠量、张力以及外表面的机械和化学损伤等不同而产生的。

其值为当 $\alpha_{\text{H内}} = \alpha_{\text{H外}}$ 时的电位。

pH玻璃电极在使用之前一般需要在水中浸泡一段时间，目的是为了形成水化层，并减小不对称电位。

离子选择性电极的膜电位及其选择性的估量

$$\varphi_{\text{膜}} = K + \frac{2.303RT}{nF} \lg \alpha_{\text{阳离子}}$$

$$\varphi_{\text{膜}} = K - \frac{2.303RT}{nF} \lg \alpha_{\text{阴离子}}$$

在一定条件下，离子选择性电极的膜电位与溶液中待测离子的活度的对数值呈线性关系，这是离子选择性电极法测定离子活度的基础。

待测离子*i*对干扰离子*j*的修正Nernst方程式为：

$$\varphi = K \pm \frac{2.303RT}{n_i F} \lg \left[\alpha_i + K_{i,j} (a_j)^{\frac{n_i}{n_j}} \right] \quad \text{其中: } K_{i,j} = \frac{\alpha_i}{(\alpha_j)^{\frac{n_i}{n_j}}}$$

$K_{i,j}$ ：在实验条件相同时，产生相同电位的待测离子活度 α_i 与干扰离子活度 α_j 的比值。

电位选择性系数 $K_{i,j}$ 表明电极的选择性，若 $K_{i,j} = 10^{-3}$ 表明选择性电极对*i*离子的敏感性为*j*离子的1000倍。

电位测定法

pH的电位测定

pH的定义：
$$pH = -\lg a_{H^+}$$

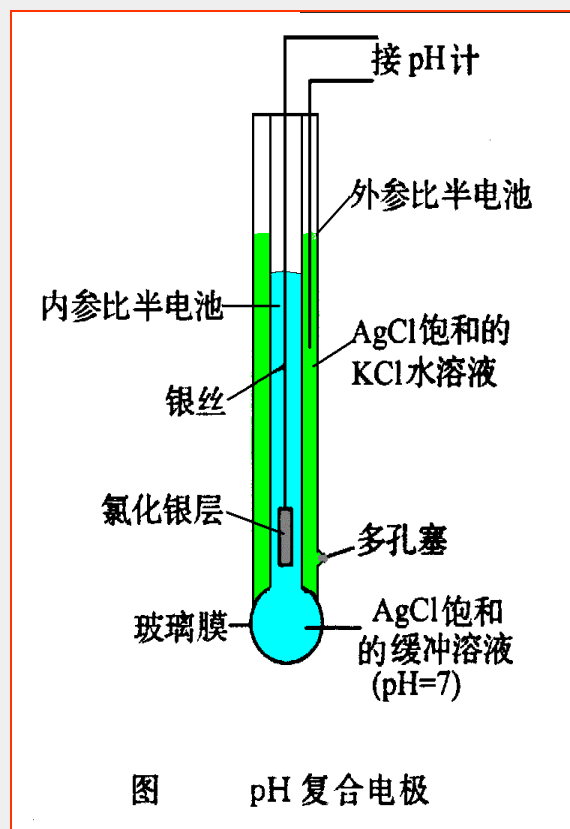
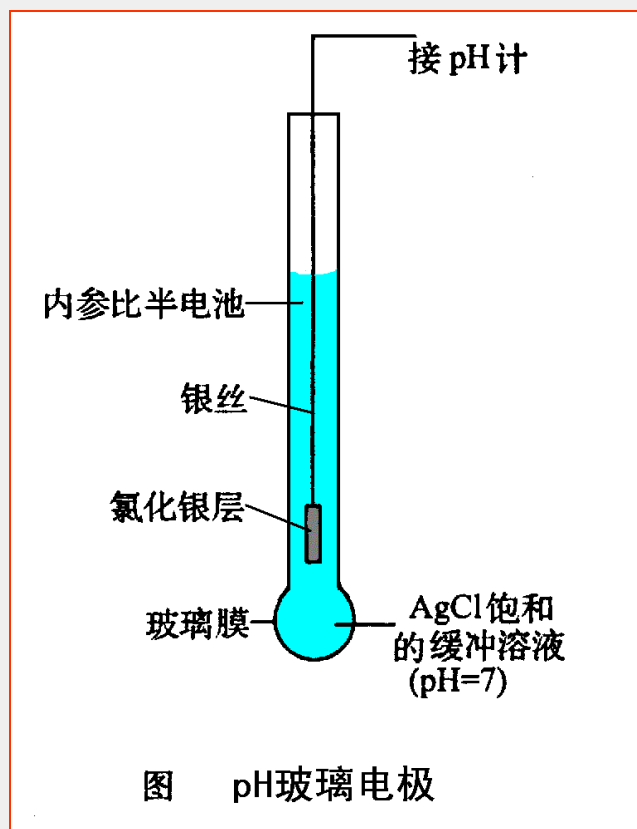
测定溶液的pH常用玻璃电极作指示电极，甘汞电极作参比电极，与待测溶液组成工作电池。



$\varphi_{\text{膜}}$ φ_L

$$\varphi_{\text{玻璃}} = \varphi_{AgCl/Ag} + \varphi_{\text{膜}}$$

玻璃电极



玻璃电极的**选择性**源于**玻璃敏感膜组成**的不同。

pH玻璃电极膜电位的产生是由于氢离子在玻璃敏感膜上的交换作用。

用离子选择性电极测定溶液pH时，要使用pH标准缓冲溶液来进行校准，用于消除不对称电位和液接电位。

pH的实用定义

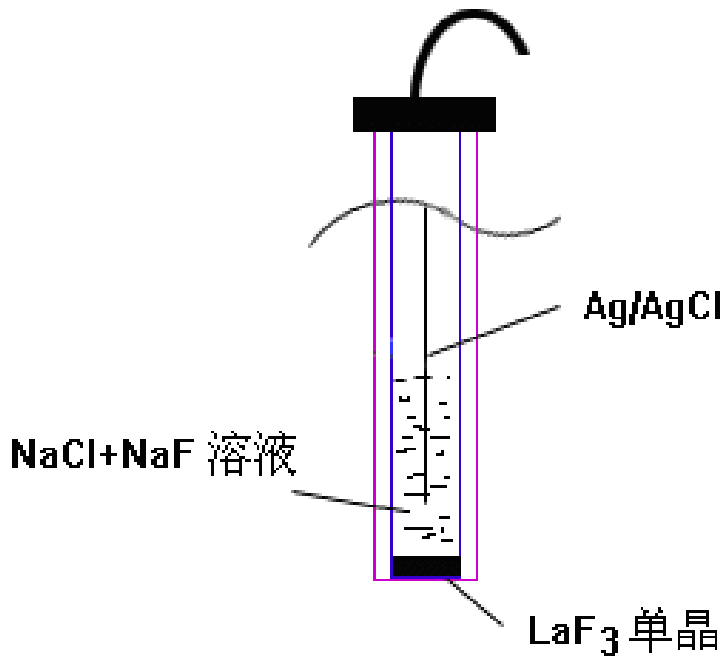
$$pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{\frac{2.303RT}{F}}$$

25°C时，

$$pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{0.059}$$

标准缓冲溶液的种类：25°C时的pH值

- (1) 0.05mol/L 四草酸氢钾, pH=1.680
- (2) 饱和酒石酸氢钾, pH=3.559
- (3) 0.05mol/L 邻苯二甲酸氢钾, pH=4.003
- (4) 0.025mol/L磷酸二氢钾和0.025mol/L磷酸二氢钠, pH=6.86
- (5) 0.01mol/L硼砂, pH=9.182
- (6) 饱和Ca(OH)₂, pH=12.460



氟离子选择电极

25°C时，

$$\varphi_{\text{膜}} = K - 0.059 \lg a_{F^-} = K + 0.059 pF$$

适用范围：pH 5~7



氟电极

由于 LaF_3 的晶格有空穴，在晶格上的 F^- 可以移入晶格邻近的空穴而导电。当氟电极插入含氟溶液中时，则溶液中 F^- 可以进入单晶的空穴，单晶表面的 F^- 也可以进入溶液。

$$25^\circ\text{C时}, \quad \varphi_{\text{膜}} = K - 0.059 \lg a_{\text{F}^-} = K + 0.059 \text{pF}$$

适用范围：**pH 5~7**，**pH过低**，形成 HF 或 HF_2^- ，降低 F^- 的活度；**pH过高**， LaF_3 薄膜中的 F^- 与溶液中的 OH^- 发生交换，晶体表面形成 $\text{La}(\text{OH})_3$ ，干扰测定。

溶液中能与 F^- 生成稳定配合物或难溶化合物的离子（ Al^{3+} ， Fe^{3+} ， Ca^{2+} ， Mg^{2+} 等）有干扰，可加掩蔽剂消除干扰。

在用离子选择性电极直接电位法测定离子强度时，
须加入总离子强度调节缓冲液（TISAB），

作用：

- （1）固定被测溶液的离子强度，使活度系数恒定，膜电位与 $\lg c_i$ 呈线性关系；
- （2）控制溶液pH值；
- （3）掩蔽干扰离子的作用。

测定F⁻时，常用的TISAB组成：

NaCl (1 mol/L) ,

HOAc (0.25 mol/L) -NaOAc (0.75 mol/L)

柠檬酸钠 (0.001 mol/L)

柠檬酸钠用以掩蔽**Fe³⁺**， **Al³⁺**

Fe³⁺-柠檬酸配合物lgβ=25

Al³⁺-柠檬酸配合物lgβ=20

影响测定准确度的因素：

- (1) **温度：**温度不但影响直线的斜率，也影响直线的截距， K' 包括参比电极电位，膜的内表面膜电位，液接电位等。
- (2) **电动势的测量：** E 随 $\lg a$ 改变而变化。

当仪器读数的 E 发生1mV测量误差时，活度的相对偏差约为 $3.9n$ ，对一价离子 $n=1$ ，相对偏差3.9%，对于二价离子 $n=2$ ，相对偏差7.8%。

- (3) **干扰离子：**干扰离子的存在，不仅给测定带来误差，而且使电极响应时间增长。可以加入掩蔽剂消除干扰离子。

影响测定准确度的因素：

(4) 溶液pH

(5) 待测离子浓度

(6) 电位平衡时间：

(i) 浓溶液响应快；

(ii) 搅拌溶液可以加快待测离子到达电极表面的速率（搅拌速率需恒定）；

(iii) 膜越薄响应越快；

(iv) 介质离子强度：含有大量非干扰离子时，响应比较快；

(v) 薄膜表面光洁度：光洁的响应比较快。

标准加入法的准确度较高。适用于组成比较复杂，份数较少的试样。在试液中准确加入一小体积 V_s （约为试液体积1/100）较高浓度的待测离子的标准溶液 C_s （约为 C_x 的100倍）

$$c_x = \Delta c (10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1)^{-1}$$

Δc 为加入标样后浓度的增量， $\Delta c = c_s \times \frac{V_s}{V_o}$ ；

ΔE 为待测液加标样前后电动势的差值， $\Delta E = E_2 - E_1$ ；

S 为电极的Nernst响应， $S = \frac{2.303RT}{nF}$

例 用氟离子选择性电极测定饮用水中F⁻含量时，吸取水样 50.00 mL于100 mL容量瓶中，加入10 mL总离子强度调节缓冲液，稀释至刻度，测其电动势值为 -192mV。然后在此饮用水中加入1.00 mL 0.01 mol/L氟标准溶液，测得电动势为 -150 mV。计算 1L 饮用水中F⁻的质量。

$$\text{解: } c_x = \Delta c \left(10^{\frac{\Delta E}{s}} - 1 \right)^{-1}$$

$$\text{其中 } s = \frac{2.303RT}{nF} = 0.0592$$

$$c_x = 0.01 \times \frac{1.00}{100.00} \times \left(10^{\frac{(-0.150) - (-0.192)}{0.0592}} - 1 \right)^{-1} = 9.10 \times 10^{-4} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

例 用酶电极测定某种酶的含量。取该试液50.0mL，用选定的酶电极测得电位值为-140mV；添加0.1000mol/L 的该酶标准溶液0.5 mL 后测得电位值为-70mV。经校验，该电极的响应斜率为53.0mV/pK。请计算样品溶液中该酶的浓度。

$$\begin{aligned}c_x &= \Delta c(10^{\Delta E/s} - 1)^{-1} \\&= \frac{0.1000 \times 0.5}{50.0} \times \left(10^{\frac{-0.070 - (-0.140)}{0.053}} - 1\right)^{-1} \\&= 4.97 \times 10^{-5} \text{ mol/L}\end{aligned}$$

分析化学期末复习

- 误差及分析数据的统计处理
- 酸碱滴定法
- 电位分析法
- 吸光光度法
- 原子吸收光谱法
- 红外光谱法
- 气相色谱法
- 分析化学的分离与富集方法

- 建立在物质对光的选择性吸收基础上的分析方法称为吸光光度法。

光学光谱区

紫外光	可见光
10~200nm(远) 200~400nm(近)	400~750nm

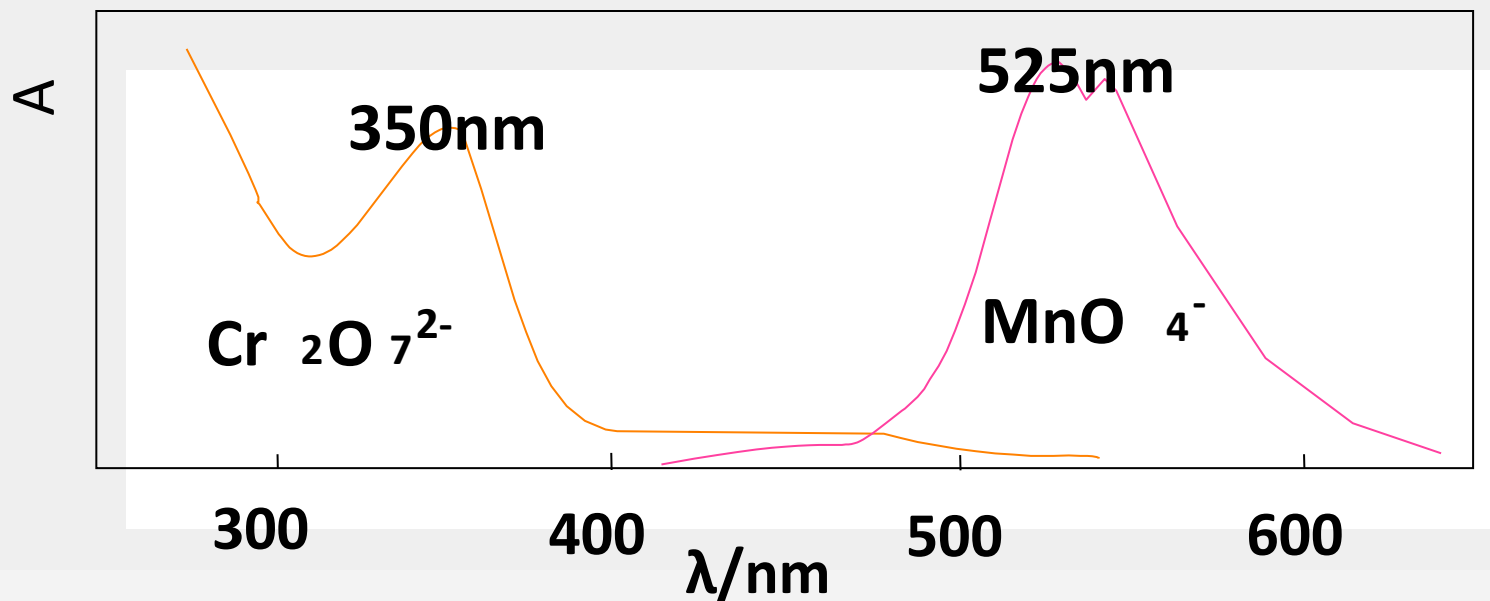
	光源	单色器	样品池	检测器
紫外	氢灯或氘灯	棱镜或光栅	石英比色皿	光电倍增管
可见	钨灯	棱镜或光栅	玻璃比色皿	光电倍增管

产生选择性吸收的本质

构成物质的分子都处在一定的能级上运动。当物质分子吸收了一定频率的可见光后，它的外层电子就会发生跃迁，从而使分子的能量升高。由于不同分子的能级差是不同的，因此，不同物质对不同频率光的吸收是具有选择性的。

吸收曲线

为了描述溶液对不同波长可见光的选择性吸收作用。通常固定溶液浓度和液层的厚度，测量溶液对不同波长光的吸光度，以波长(λ)为横坐标，吸光度(A)为纵坐标所得到的曲线，称为吸收曲线。



高锰酸钾和重铬酸钾的吸收曲线



通过吸收曲线能获得哪些信息？

解：通过吸收曲线能了解吸收光谱的形状、吸收峰的数目、吸收峰的位置（波长）、吸收峰的强度以及吸收峰的相对位置

光吸收定律——朗伯-比尔定律

吸光度: $A = \varepsilon b c$

透射率: $T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$$

$I(\lambda)$ — 某波长透过光的强度; $I_0(\lambda)$ — 某波长入射光的强度。

不同透光度或吸光度下的分析误差是不同的。为了使分析误差在2.0%以下, 应控制读数 $T = 10 \sim 70\%$ ($A = 1.0 \sim 0.15$) 之间。

$T = 36.8\%$, $A = 0.434$, 测量误差最小。

朗伯-比尔定律

$$A = Kcb$$

$$c: \text{mol/L}$$

$$K \Rightarrow \epsilon$$

摩尔吸光系数

$$A = \epsilon cb$$

$$c: \text{g/L}$$

$$K \Rightarrow a$$

吸光系数

$$A = acb$$

$$c: \text{g/100 mL}$$

$$K \Rightarrow E_{1cm}^{1\%}$$

比吸光系数

$$A = E_{1cm}^{1\%} cb$$

相互关系

$$E_{1cm}^{1\%} = 10a = 10 \frac{\epsilon}{M}$$

当溶液以物质的量浓度为单位时，朗伯比尔定律表示为：

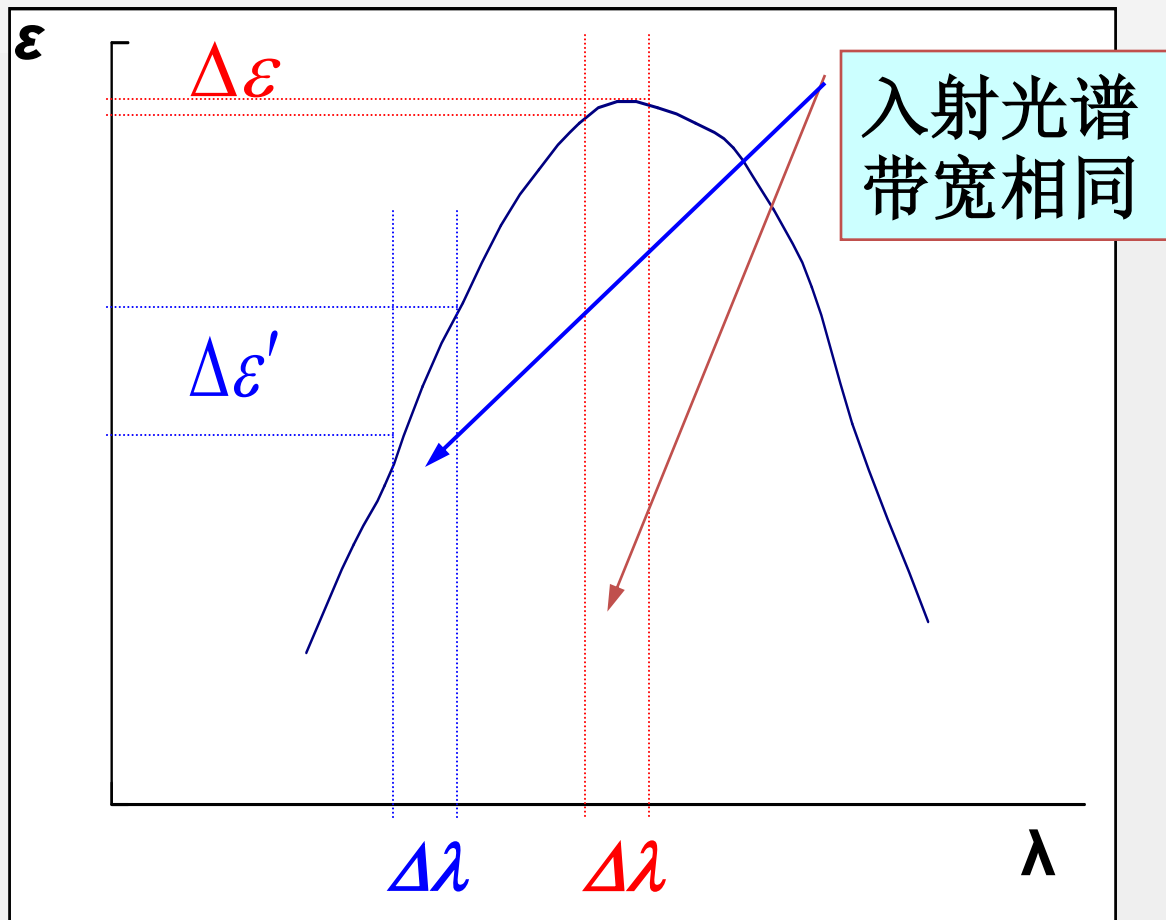
$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

ε —摩尔吸光系数，其单位为 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

① ε 表示 1mol/L 待测物质溶液，在 1cm 比色皿中，对某特定波长的光所产生的吸光度。

② ε 与吸收光波长、溶液温度和介质条件有关，与液层厚度和溶液浓度无关。

③最大吸收波长处的 ε 最大，分析灵敏度也最高。



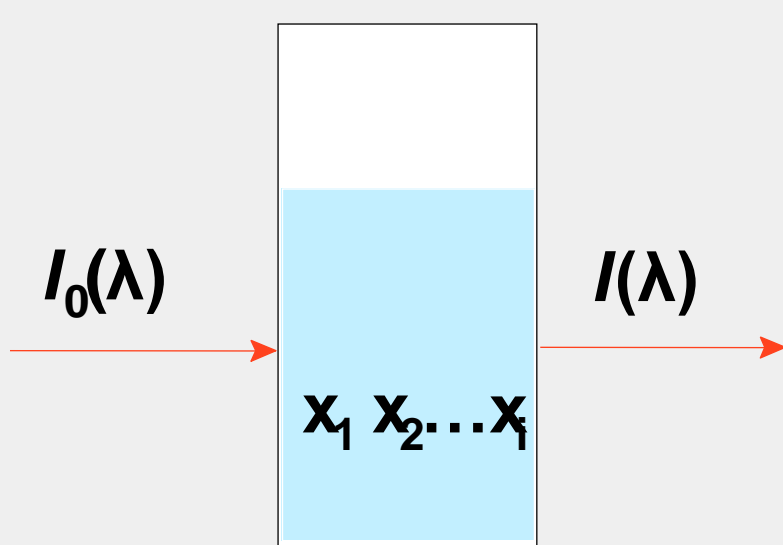
选择在最大吸收波长处进行测量，因为（1） ε 最大，灵敏度最高；（2） $\Delta\varepsilon$ 最小，偏离朗伯比耳定律最小，所以测量误差小。

影响朗伯-比尔定律的主要因素有哪些？

- 解：
1. 非单色光引起的偏离
 2. 介质不均匀引起的偏离
 3. 被测物发生化学反应引起的偏离

吸光度的加和性原理

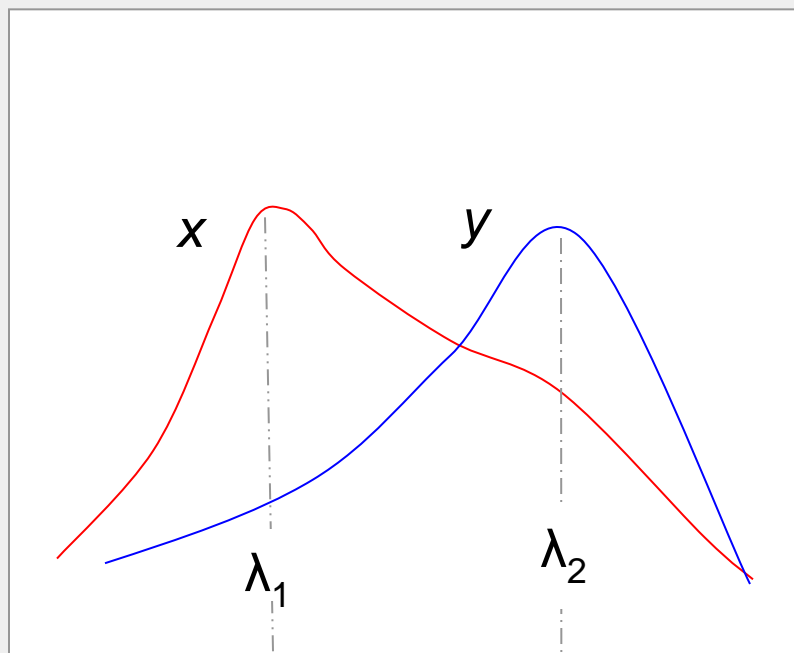
- 单色光通过符合朗伯比尔定律的多组分溶液时，测得的总吸光度 $A_{\text{总}}$ ，等于各组分独立存在时的各溶液吸光度 A_i 之和。



$$\begin{aligned} A_{\text{总}} &= \lg \frac{I_0}{I} \\ &= A_1 + A_2 + \dots + A_i \\ &= (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i) b \\ &= b \sum_{n=1}^i \epsilon_i c_i \end{aligned}$$

- 根据加和性原理，当多个待测组分存在于同一溶液中，且它们的吸收曲线部分重叠时，用分光光度法仍可对它们进行测定。

A



λ/nm

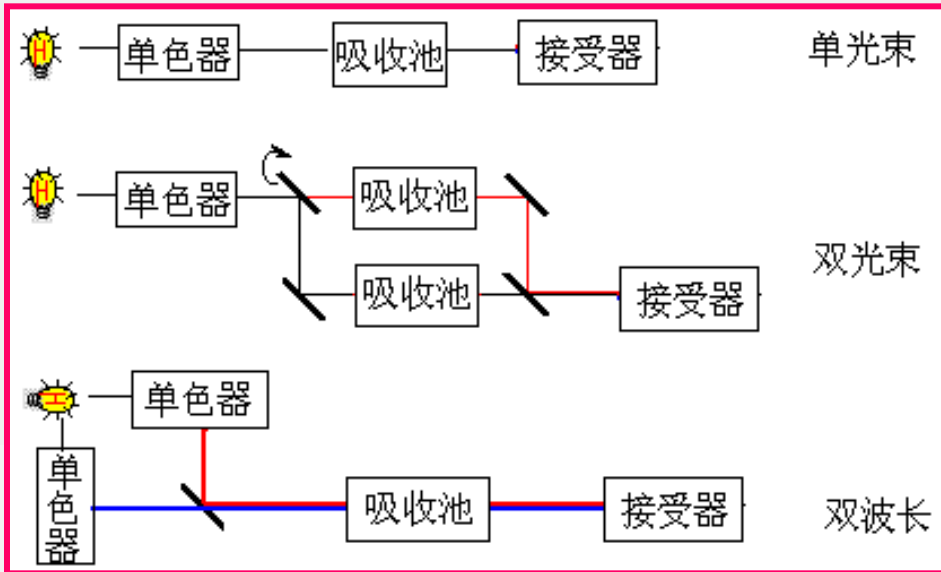
$$\begin{cases} A_1 = \epsilon_{x1}bc_x + \epsilon_{y1}bc_y \\ A_2 = \epsilon_{x2}bc_x + \epsilon_{y2}bc_y \end{cases}$$

预先测出 λ_1 处的 ϵ_{x1} 、 ϵ_{y1} 和 λ_2 处的 ϵ_{x2} 、 ϵ_{y2} ，再测出 A_1 和 A_2 ，解联立方程。

双波长分光光度计

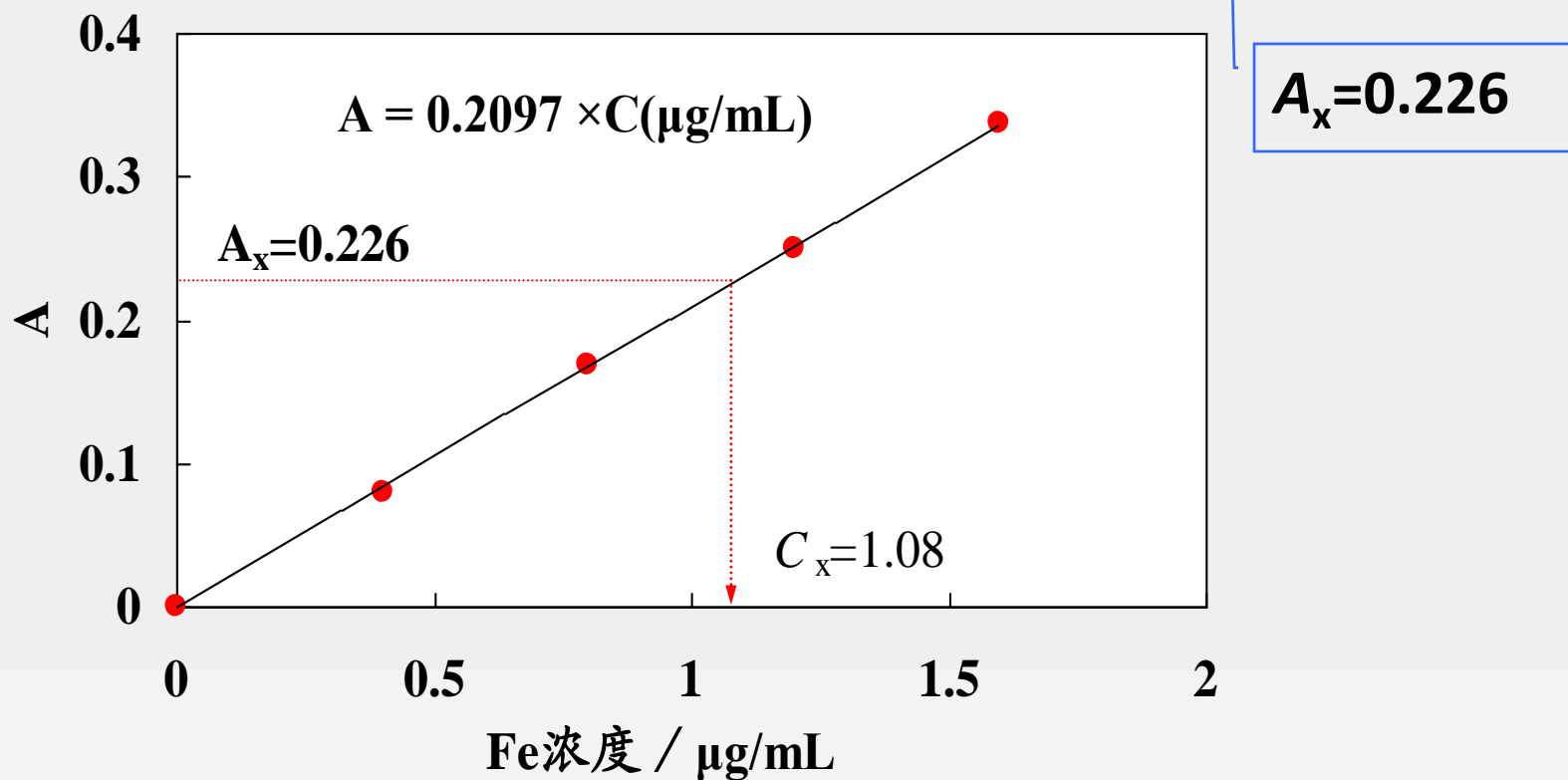
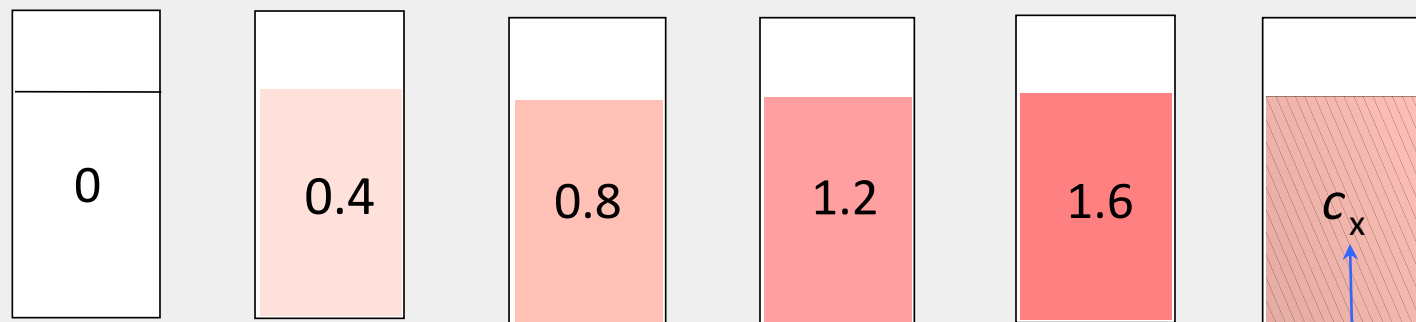
将不同波长的两束单色光(λ_1 、 λ_2) 快速交替通过同一吸收池而后到达检测器，产生交流信号。无需参比池。两波长同时扫描即可获得**导数光谱**。

$$\frac{dA}{d\lambda} - \lambda \text{曲线}$$



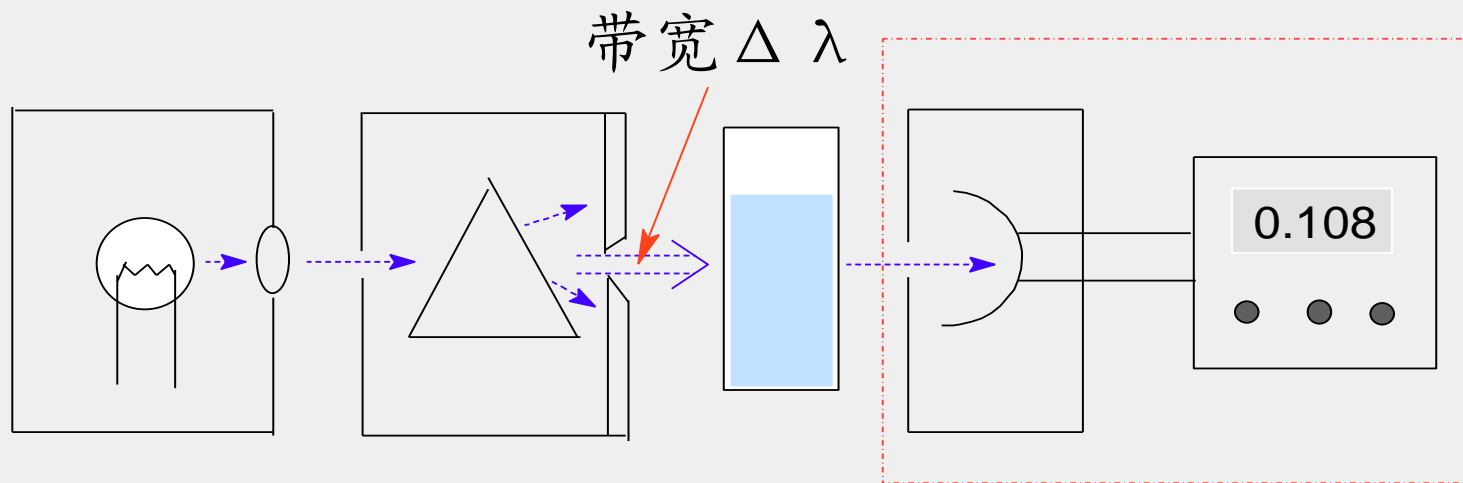
双波长分光光度计的
输出信号是：
试样在 λ_1 和 λ_2 处的
吸收之差。

定量分析的方法——标准曲线法



邻二氮菲法测铁标准曲线

光度计的基本部件



光源

单色器

吸收池

检测系统

分析化学期末复习

- 误差及分析数据的统计处理
- 酸碱滴定法
- 电位分析法
- 吸光光度法
- 原子吸收光谱法
- 红外光谱法
- 气相色谱法
- 分析化学的分离与富集方法

- **原子吸收光谱**是基于测量试样所产生的原子蒸气中基态原子对其特征谱线的吸收，以定量测定化学元素的方法。
- **原子吸收光谱法的优点：**
 - **(1) 灵敏度高** **(2) 选择性好**
 - **(3) 测定范围广** **(4) 操作简便、分析速度快**

共振线：电子从基态向激发态跃迁产生的谱线。
典型的原子吸收光谱都是由共振线组成，
即由基态向高激发态跃迁产生的

吸收峰变宽原因：

(1) 自然宽度

(2) 多普勒变宽（热变宽） ΔV_D

(3) 碰撞变宽（洛伦兹变宽，赫尔兹马克变宽） ΔV_L

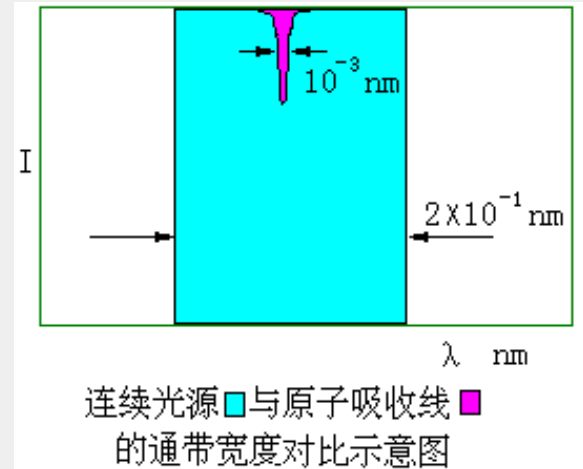
(4) 自吸变宽

(5) 场致变宽

采用锐线光源的原因：

钨丝灯光源和氘灯，经分光后，光谱通带 0.2nm 。而原子吸收线半宽度： 10^{-3}nm 。如图：

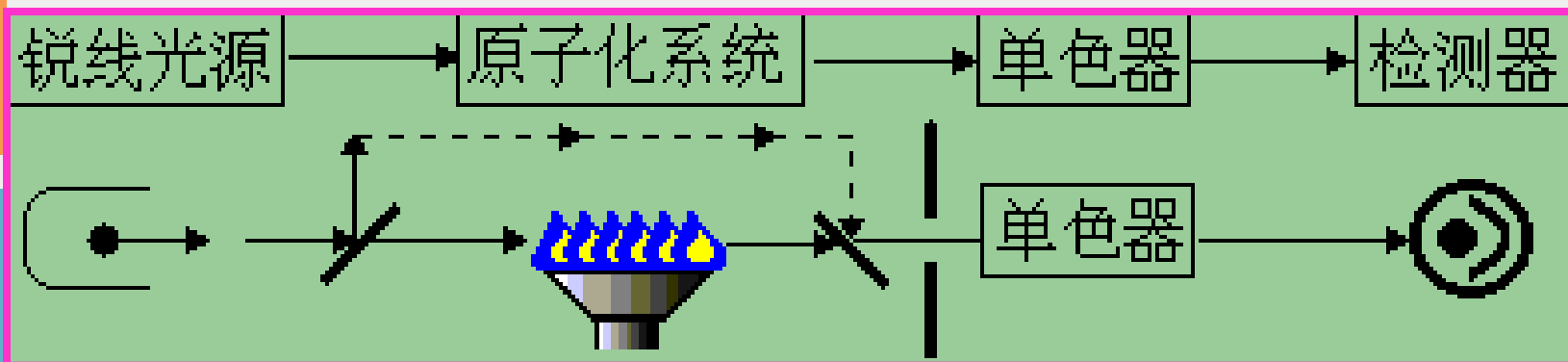
若用一般光源照射时，吸收光的强度变化仅为 0.5% 。灵敏度极差。



在原子吸收分析中需要使用锐线光源，测量谱线的峰值吸收，锐线光源需要满足的条件：

- (1) 光源的发射线与吸收线的 ν_0 一致。
- (2) 发射线的 $\Delta\nu_{1/2}$ 小于吸收线的 $\Delta\nu_{1/2}$ 。

原子吸收光谱仪流程



特点

- (1) 采用锐线光源
- (2) 单色器在火焰与检测器之间（原因？）
- (3) 原子化系统

原子吸收光谱仪所采用的光源——空心阴极灯

空心阴极灯优缺点：

- (1) 辐射光强度大，稳定，谱线窄，灯容易更换。
- (2) 每测一种元素需更换相应的灯。

原子化过程：将试样中离子转变成**基态原子蒸气**。

➤ 火焰原子化装置：

原子化装置组成：雾化器、雾化室和燃烧器

原子化过程：试样雾滴在火焰中，经干燥，蒸发，解离（还原）等过程产生大量基态原子。

➤ 石墨炉原子化装置：

原子化过程：分为**干燥**、**灰化**（去除基体）、**原子化**、**净化**（去除残渣）四个阶段，待测元素在**高温**下生成**基态原子**。

火焰原子化器特点

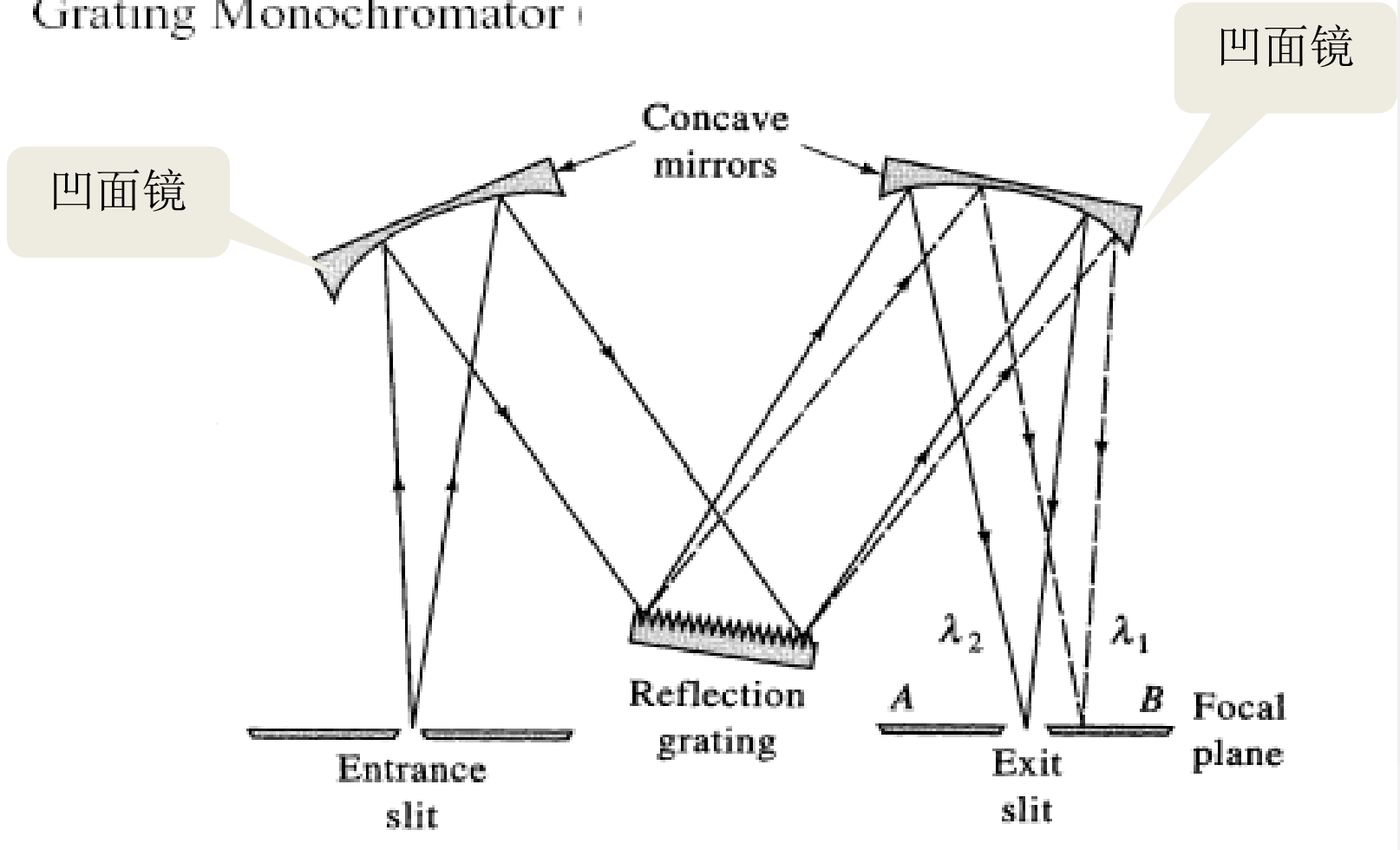
- 1、雾化效率低和大量气体的稀释作用使得原子化效率低，但测定精密度高；
- 2、样品进样量大（几毫升）；
- 3、原子蒸汽在光程中的滞留时间短；
- 4、伴随火焰反应；

石墨炉原子化器特点

- 1、具有较高的可控温度，原子化效率高，灵敏度高；
- 2、样品消耗少（几微升）；
- 3、原子蒸汽在光程中的滞留时间长，测定速度慢；
- 4、灰化分离，抗干扰能力强

10-3-4 分光系统

Grating Monochromator



光谱带宽

- 光谱带宽 S 表示在选定狭缝宽度时，通过出射狭缝的谱线宽度为：

$$W = D^{-1} \times S$$

- W : 光谱通带
- D^{-1} : 倒线色散率, $\text{\AA}/\text{mm}$
- S : 出射狭缝宽度, μm

- 狭缝宽度的选择原则：
 - **定性分析**：选择较窄的狭缝宽度-提高分辨率，减少其它谱线的干扰，提高选择性；
 - **定量分析**：选择较宽的狭缝宽度-增加照亮狭缝的宽度，提高分析的灵敏度；
 - 应根据样品性质和分析要求确定狭缝宽度。并通过条件优化确定最佳狭缝宽度；
 - 原子吸收光谱因谱线数少，可以采用较宽的狭缝。但当背景大时，可适当减小缝宽。

原子吸收法的定量分析方法

(1) 标准曲线法

标准曲线法是最常用的方法，适用于共存组分间互不干扰的试样。

(2) 标准加入法

若试样基体组成复杂，且基体成分对测定又有明显干扰，此时可采用标准加入法。

*此法可以**消除基体效应**带来的影响，但不能消除分子吸收、背景吸收的影响。

*应保证标准曲线的线性，否则曲线外推易造成较大的误差。

灵敏度、检出限、测定条件的选择

灵敏度

特征浓度——指对应于1%净吸收的待测物浓度，或对应于0.0044吸光度的待测元素浓度。 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}/1\%$)

$$S=0.0044\cdot\rho/A$$

例：在25.0 mL含Cu²⁺试样中，获得校正空白后的信号为23.6单元，当将0.500mL浓度为0.0287mol/L的Cu(NO₃)₂溶液加到上述溶液中时，信号增加至37.9单元。试计算Cu²⁺的浓度。设信号正比于分析物的浓度。

解：

$$23.6 = Kc \Rightarrow K = \frac{23.6}{c}$$

$$37.9 = K \cdot \frac{0.500 \times 0.0287 + 25.0c}{0.5 + 25.0}$$

$$37.9 = \frac{23.6}{c} \cdot \frac{0.500 \times 0.0287 + 25.0c}{0.5 + 25.0}$$

$$\text{解得：} c = 9.00 \times 10^{-4}$$

分析化学期末复习

- 误差及分析数据的统计处理
- 酸碱滴定法
- 电位分析法
- 吸光光度法
- 原子吸收光谱法
- 红外光谱法
- 气相色谱法
- 分析化学的分离与富集方法

分子中基团的振动和转动能级跃迁产生：振-转光谱

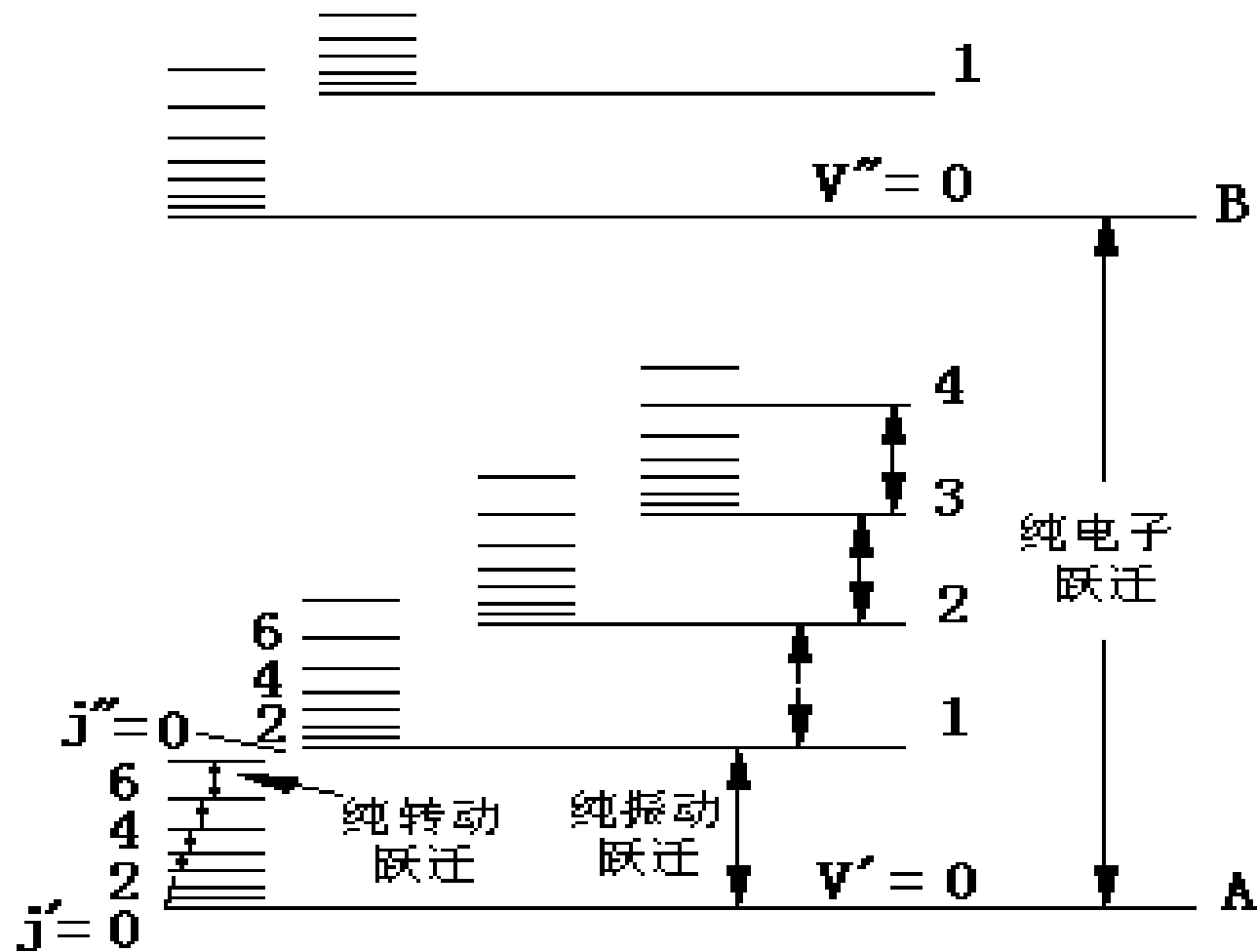
辐射→分子振动能级跃迁→红外光谱→官能团→分子结构

近红外区(泛频区) 0.76-2.5 μm

中红外区(基频区) 2.5-50 μm 即：波数 4000-200 cm^{-1}

远红外区(转动区) 50-1000 μm

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})}$$



双原子分子的三种能级跃迁示意图

红外光谱与有机化合物结构

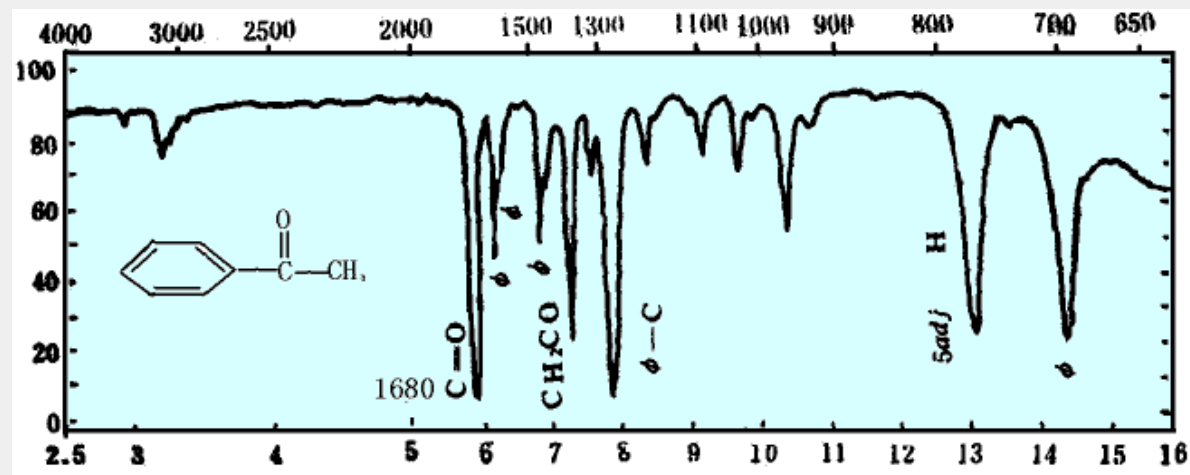
红外光谱图：

纵坐标为透射比，

横坐标为波数 σ

单位： cm^{-1}

可以用峰数，峰位，
峰强来描述。



应用：有机化合物的结构解析。

定性：基团的特征吸收频率；

定量：特征峰的强度；

红外吸收光谱产生的条件

满足两个条件：

(1) 辐射应具有能满足物质产生振动跃迁所需的能量；

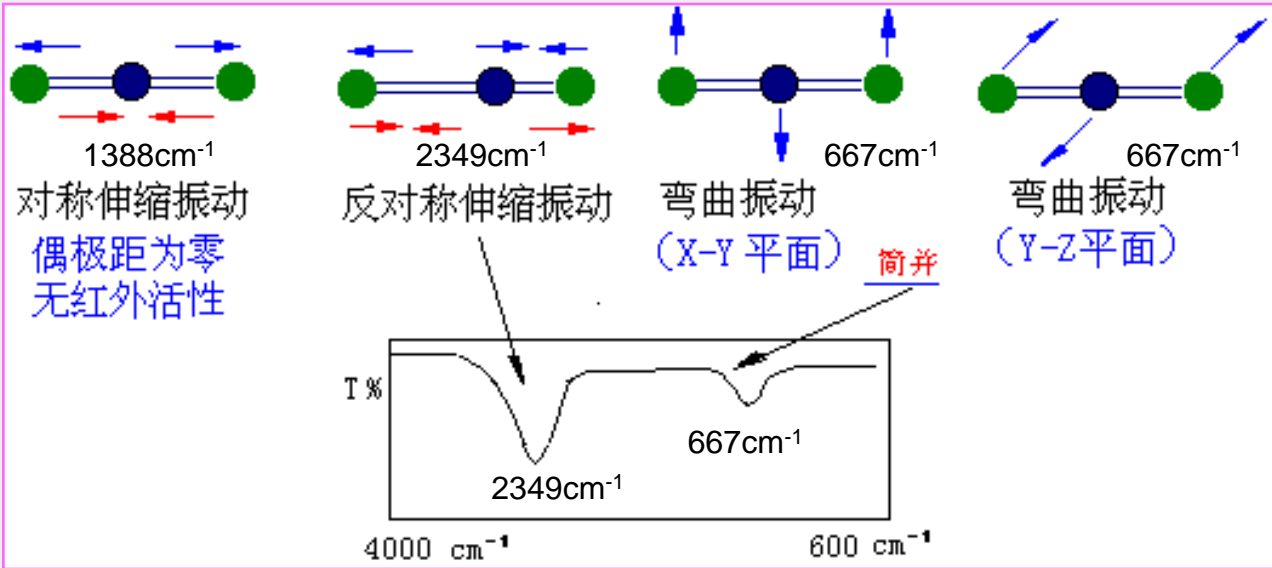
(2) 分子振动过程中能引起偶极矩变化的红外活性振动才能产生红外光谱；

单原子分子： He, Ne等惰性气体，没有偶极矩，无红外活性。

同核双原子分子： 没有偶极矩，辐射不能引起共振，无红外活性。 如：N₂、O₂、Cl₂ 等。

非对称分子： 有偶极矩，红外活性。

CO₂的红外光谱图



双原子分子的分子振动方程式：

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

其中：

σ ：基团振动频率

c ：光速 ($2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

k ：连接原子的化学键力常数 ($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)，与键能和键角有关。

μ ：基团中原子的折合质量 (g)，若组成基团的两个原子质量分别为 m_1 和 m_2 ，

则

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

表1 某些键的伸缩力常数(N/cm)

键	分子	k	键	分子	k
H—F	HF	9.7	H—C	CH ₂ —CH ₂	5.1
H—Cl	HCl	4.8	H—C	CH≡CH	5.9
H—Br	HBr	4.1	C—Cl	CH ₃ Cl	3.4
H—I	HI	3.2	C—C		4.5~5.6
H—O	H ₂ O	7.8	C=C		9.5~9.9
H—S	H ₂ S	4.3	C≡C		15~17
H—N	NH ₃	6.5	C—O		12~13
H—C	CH ₃ X	4.7~5.0	C=O		16~18

键类型	—C≡C—	>	—C=C—	>	—C—C—
力常数	15~17		9.5~9.9		4.5~5.6
峰位	2222cm ⁻¹		1667cm ⁻¹		1429cm ⁻¹

化学键键强越强（即键的力常数 K 越大），原子折合质量越小，化学键的振动频率越大，吸收峰将出现在高波数区。

12.1.3 红外吸收光谱的特征性

组成分子的各种基团，都有自己特定的红外吸收区域，分子其它部分对其吸收位置影响较小。通常把这种能代表基团存在，并有较高强度的吸收谱带称为基团频率，其所在位置又称为特征吸收峰。

例： 2800 ~ 3000 cm^{-1} —CH₃ 特征峰；

1600 ~ 1850 cm^{-1} —C=O 特征峰；

红外光谱信息区

常见的有机化合物基团频率出现的范围： $4000 \sim 670 \text{ cm}^{-1}$

根据化学键的性质，分为四个区：

(1) $4000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ X—H伸缩振动区 (X=O, N, C)

(2) $2500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 三键，累积双键伸缩振动区

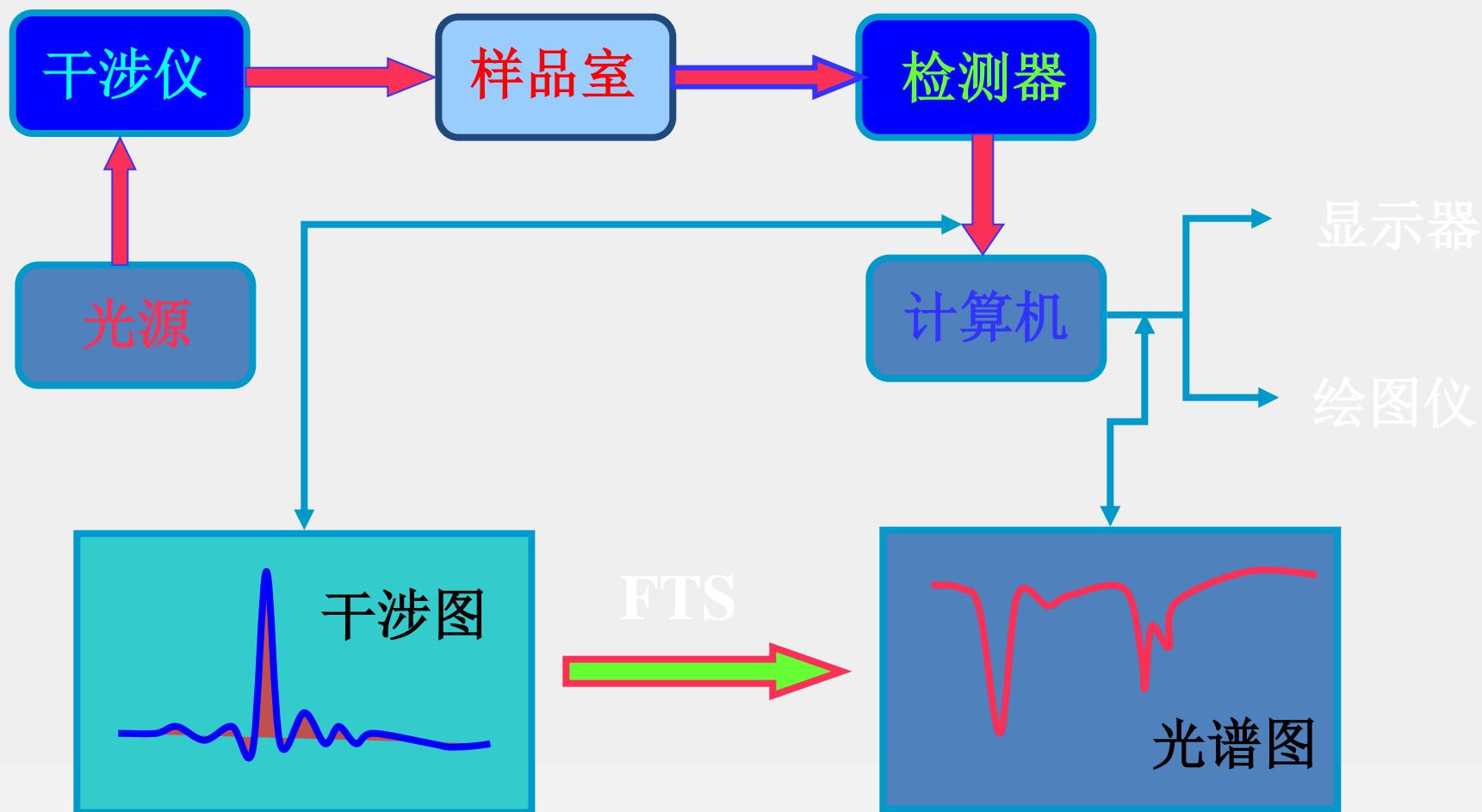
(3) $2000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 双键伸缩振动区

(4) $1500 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 单键区

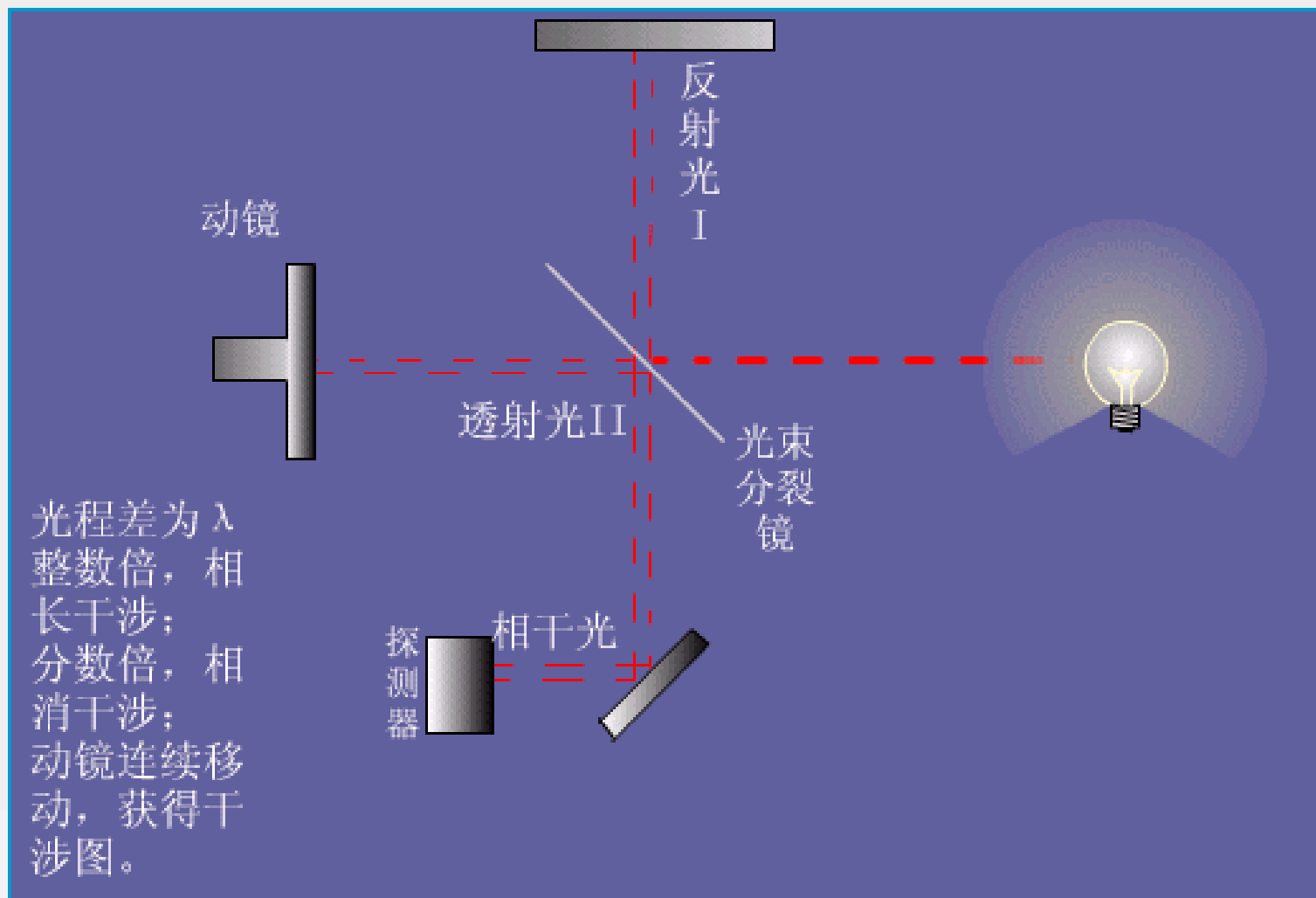
根据吸收的特征：又可分为

}	$4000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$	官能团区	}	$1300 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$	伸缩振动
	$1300 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$	指纹区		$900 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$	变形振动

傅里叶变换红外光谱仪结构框图



迈克尔干涉仪工作原理图



傅立叶变换红外光谱仪的原理与特点

原理：光源发出的辐射经干涉仪转变为干涉光，通过试样后，包含的光信息需要经过数学上的傅立叶变换解析成普通的谱图。

特点：由于傅立叶变换红外吸收光谱仪可以在任何时间内都能够获得辐射源的所有频率的所有信息，同时消除色散型光栅仪器的狭缝对光谱能量的限制，使光能的利用率大大提高，因此具有许多优点。

测量时间短：在不到1秒钟的时间内可以得到一张谱图，比色散型光栅仪器快数百倍；可以用于GC-IR联用。

分辨率高：波数精度达到 0.01 cm^{-1}

测量精度高：重复性可达 0.1%

杂散光小：小于 0.01%

灵敏度高：在短时间内可以进行多次扫描，多次测量得到的信号进行累加，噪音可以降低，灵敏度增大。 $10^{-9}\sim 10^{-12}$

测定光谱范围： $10000\text{ cm}^{-1}\sim 10\text{ cm}^{-1}$

仪器体积小巧。

定性分析

已知物及其纯度的定性鉴定

将试样的红外谱图同纯物质的红外谱图进行对照，如果两张谱图各吸收峰的位置和形状完全相同，峰的相对强度一样，就可认为试样是该已知物。

定量分析

- 有利因素：红外吸收峰多，选择的余地大；
- 不利因素：
 - 摩尔吸收系数小，灵敏度低；
 - 吸收光程较难控制，测量误差大；
 - 吸收峰受化学环境、溶剂效应的影响较大；

- 定量分析的**依据**:

- 朗伯-比尔定律

- 定量分析的**方法**:

- 吸收强度比较法、补偿法

- 定量分析的**应用**:

- 空气中 CO_2 等气体的快速测量，微量水分的快速测量

- 1、红外吸收光谱的振动形式可分为伸缩振动和弯曲振动。波数比较高的振动形式为伸缩振动。
- $4000\sim 2500\text{cm}^{-1}$, $2500\sim 2000\text{cm}^{-1}$, $2000\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 这三个区域的吸收峰基本上与化合物中的基团一一对应，特征性强，能用于确定化合物中是否存在某些官能团，该区域称为基团特征频率区。 1500cm^{-1} 以下的吸收峰对分子整体结构十分敏感，称为指纹区。

影响吸收峰强度的两个因素：

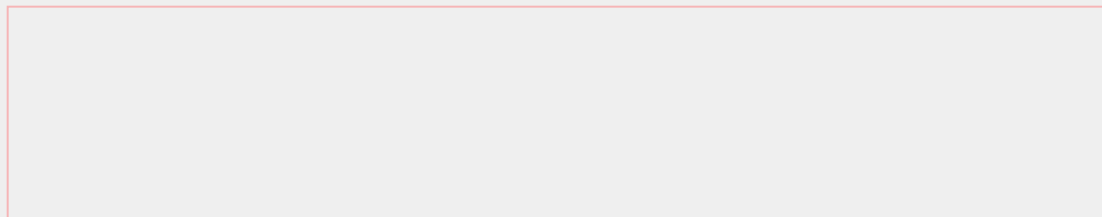
- 1、跃迁几率 ($V=0\rightarrow V=1$)
- 2、偶极矩变化

分析化学期末复习

- 误差及分析数据的统计处理
- 酸碱滴定法
- 电位分析法
- 吸光光度法
- 原子吸收光谱法
- 红外光谱法
- 气相色谱法
- 分析化学的分离与富集方法

分配系数 色谱分离的依据

组分在固定相和流动相间发生的吸附、脱附，或溶解、挥发的过程叫做分配过程。在一定温度下，组分在两相间分配达到平衡时的浓度（单位： g/mL ）比，称为分配系数，用 K 表示，即：



分配比（容量因子）

在实际工作中，也常用分配比来表征色谱分配平衡过程。分配比是指，在一定温度下，组分在两相间分配达到平衡时的质量比：

$$k = \frac{\text{组分在固定相中的质量}}{\text{组分在流动相中的质量}} = \frac{m_s}{m_M}$$

容量因子与分配系数的关系

$$k = \frac{M_S}{M_m} = \frac{\frac{M_S}{V_S} V_S}{\frac{M_m}{V_m} V_m} = \frac{c_s}{c_m} \cdot \frac{V_S}{V_m} = \frac{K}{\beta}$$

$$\beta = \frac{V_m}{V_s} \text{ 为相比}$$

1. 分配系数与分配比都是与组分及固定相的热力学性质有关的常数，随分离柱温度、柱压的改变而变化。
2. 分配系数与分配比都是衡量色谱柱对组分保留能力的参数，数值越大，该组分的保留时间越长。
3. 分配比可以由实验测得。

保留值

(1) 时间表示的保留值

保留时间 (t_R)：组分从进样到柱后出现浓度极大值时所需的时间。

死时间 (t_M)：不与固定相作用的气体（如空气）的保留时间；

调整保留时间 (t_R')： $t_R' = t_R - t_M$

(3) 相对保留值 r_{21}

组分2与组分1调整保留值之比： $r_{21} = t'_{R2} / t'_{R1} = V'_{R2} / V'_{R1}$

相对保留值只与柱温和固定相性质有关，与其他色谱操作条件无关，它表示了固定相对这两种组分的选择性。

相对保留值也称为选择因子 $\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}}$

(4) 区域宽度

用来衡量色谱峰宽度的参数，有三种表示方法：

- (1) 标准偏差(σ): 即0.607倍峰高处色谱峰宽度的一半。
- (2) 半峰宽($Y_{1/2}$): 色谱峰高一半处的宽度 $Y_{1/2} = 2.354 \sigma$
- (3) 峰底宽(Y): $Y = 4 \sigma$

色谱柱效能

理论塔板数与色谱参数之间的关系为：

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2$$

保留时间包含死时间，在死时间内不参与分配！

色谱柱长： L ，

虚拟的塔板间距离： H ，

色谱柱的理论塔板数： n ，

则三者的关系为： $n = L / H$

有效塔板数和有效塔板高度

- 单位柱长的塔板数越多，表明柱效越高。
- 用不同物质计算可得到不同的理论塔板数。
- 组分在 t_M 时间内不参与柱内分配。需引入有效塔板数和有效塔板高度

$$n_{\text{有效}} = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2$$

$$n_{\text{理}} = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2$$

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}}$$

速率理论

1. 速率方程（也称范·弟姆特方程式）

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

H : 理论塔板高度,

u : 载气的线速度(cm/s)

减小 A 、 B 、 C 三项可提高柱效;

存在着最佳流速;

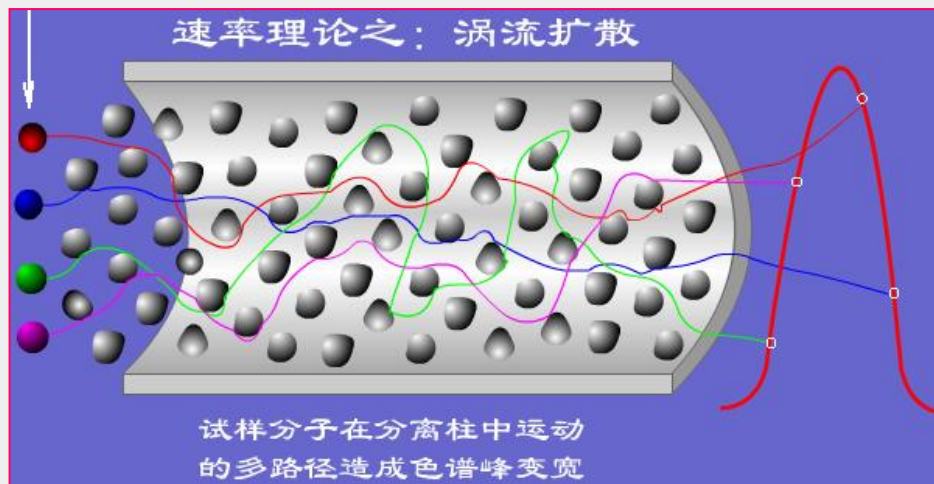
A 、 B 、 C 三项各与哪些因素有关?

A—涡流扩散项

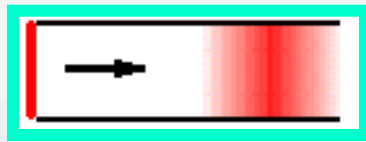
$$A = 2\lambda dp$$

dp : 固定相的平均颗粒直径

λ : 固定相的填充不均匀因子



固定相颗粒越小 $dp\downarrow$ ，填充的越均匀， $A\downarrow$ ， $H\downarrow$ ，柱效 $n\uparrow$ 。表现在涡流扩散所引起的色谱峰变宽现象减轻，色谱峰较窄。因此，为了减少涡流扩散，可以采用细粒度和颗粒均匀的固定相，并尽量填充均匀。



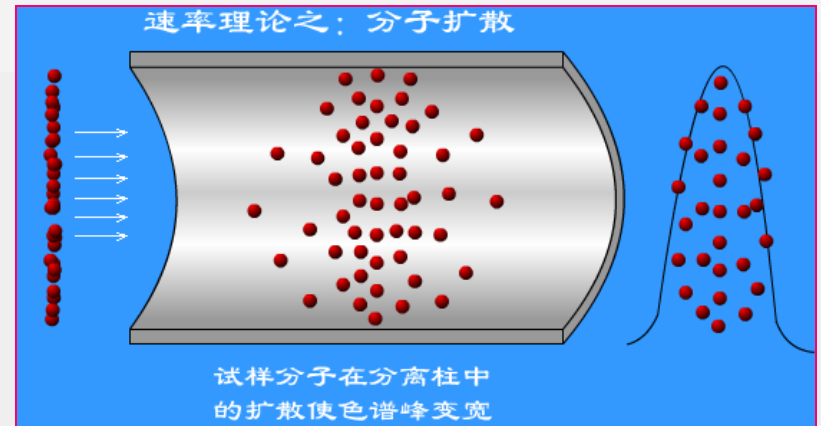
B/u — 分子扩散项

$$B = 2 \gamma D_g$$

γ : 弯曲因子, 填充柱色谱, $\gamma < 1$ 。

D_g : 试样组分分子在气相中的扩散系数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

- (1) 存在着浓度差, 产生纵向扩散;
- (2) 扩散导致色谱峰变宽, $H \uparrow (n \downarrow)$, 分离变差;
- (3) 分子扩散项与流速有关, 流速 \downarrow , 滞留时间 \uparrow , 扩散 \uparrow ;
- (4) 扩散系数: $D_g \propto (M_{\text{载气}})^{-1/2}$; $M_{\text{载气}} \uparrow$, B 值 \downarrow 。



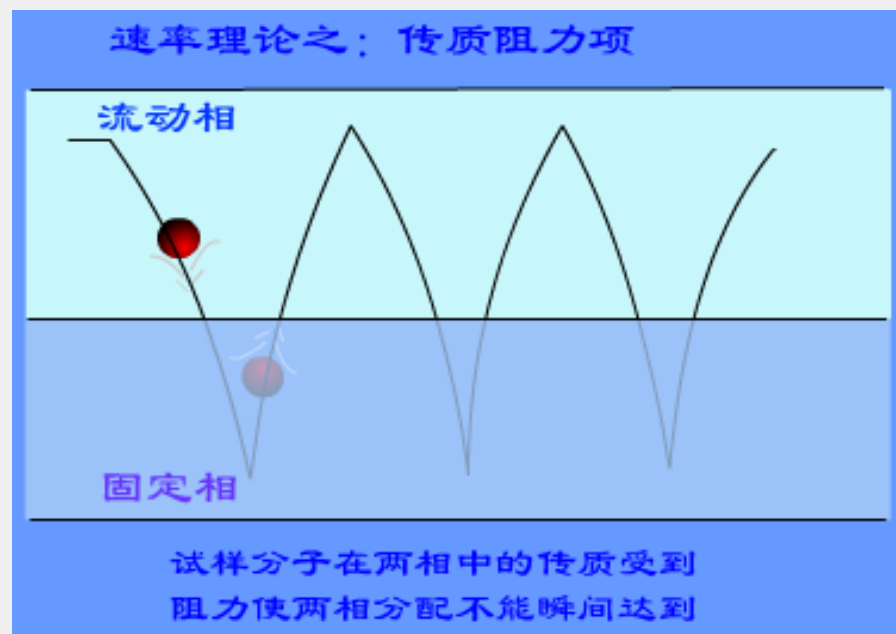
$C \cdot u$ — 传质阻力项

传质阻力包括气相传质阻力 C_g 和液相传质阻力 C_L 即：

$$C = (C_g + C_L)$$

$$C_g = \frac{0.01k^2}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_p^2}{D_g}$$

$$C_L = \frac{2}{3} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_L}$$



k 为容量因子； D_g 、 D_L 为扩散系数。

减小固定相粒度，选择小分子量的气体作载气，可降低传质阻力。

3. 速率理论的要点

(1) 组分分子在柱内运行的多路径造成的**涡流扩散**、浓度梯度所造成的**分子扩散**及**传质阻力**使气液两相间的分配不能瞬间达到平衡等因素是造成色谱峰扩展柱效下降的主要原因。

◦ (2) 通过选择适当的固定相粒度、载气种类、液膜厚度及载气流速可提高柱效。

(3) 速率理论为色谱分离和操作条件选择提供了理论指导。阐明了流速和柱温对柱效及分离的影响。

(4) 各种因素相互制约，如载气流速增大，分子扩散项的影响减小，使柱效提高，但同时传质阻力项的影响增大，又使柱效下降；柱温升高，有利于传质，但又加剧了分子扩散的影响，选择最佳条件，才能使柱效达到最高。

分离度的表达式:

$$R = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{Y_2 + Y_1}$$

R=1: 分离程度98%; (基本分离)

R=1.5: 达99.7% (完全分离)。

难分离物质对的分离度大小受色谱过程中两种因素的综合影响:

保留值之差——色谱过程的热力学因素;

区域宽度——色谱过程的动力学因素

令 $Y_2=Y_1=Y$ （相邻两峰的峰底宽近似相等），引入相对保留值和塔板数，可导出下式：

$$R = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{Y_2 + Y_1} = \frac{t'_{R(2)} - t'_{R(1)}}{Y} = \frac{(t'_{R(2)} / t'_{R(1)} - 1) \cdot t'_{R(1)}}{Y}$$
$$= \frac{(r_{21} - 1)}{t'_{R(2)} / t'_{R(1)}} \cdot \frac{t'_{R(2)}}{Y} = \frac{(r_{21} - 1)}{r_{21}} \sqrt{\frac{n_{\text{有效}}}{16}}$$

$$n_{\text{有效}} = 16R^2 \left(\frac{r_{21}}{r_{21} - 1} \right)^2$$

$$L = 16R^2 \left(\frac{r_{21}}{r_{21} - 1} \right)^2 \cdot H_{\text{有效}}$$



$$L \propto R^2$$

色谱定性与定量分析方法

色谱定性方法：

1. 利用纯物质定性的方法

利用保留值定性：在色谱条件一定时，通过对比试样中具有与纯物质相同保留值的色谱峰，来确定试样中是否含有该物质及在色谱图中的位置。该方法不适用于不同仪器上获得的数据之间的对比。

利用加入法定性：将纯物质加入到试样中，观察各组分色谱峰的相对变化。

2. 利用文献保留值定性

利用相对保留值 r_{21} 定性

相对保留值 r_{21} 仅与柱温和固定液性质有关。在色谱手册中都列有各种物质在不同固定液上的保留数据，可以用来进行定性鉴定。

色谱定量方法

参数：峰面积

定量校正因子

♣ 试样中各组分质量与其色谱峰面积或峰高成正比，即：

$$m_i = f_i^A A_i \quad m_i = f_i^h h_i$$

绝对校正因子：单位面积或高度对应的物质质量：

相对校正因子：即组分的绝对校正因子与标准物质的绝对校正因子之比。

$$f_{is}^A = \frac{f_i}{f_s} = \frac{m_i / A_i}{m_s / A_s} = \frac{m_i}{m_s} \cdot \frac{A_s}{A_i}$$

当 m_i 、 m_s 以摩尔为单位时，所得相对校正因子称为相对摩尔校正因子；当 m_i 、 m_s 用质量单位时，称为相对质量校正因子。

定量方法

(1) 归一化法:

$$w_i \% = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \cdots + m_n} \times 100 = \frac{f_{is}^A \cdot A_i}{\sum_{i=1}^n (f_{is}^A \cdot A_i)} \times 100$$

特点及要求:

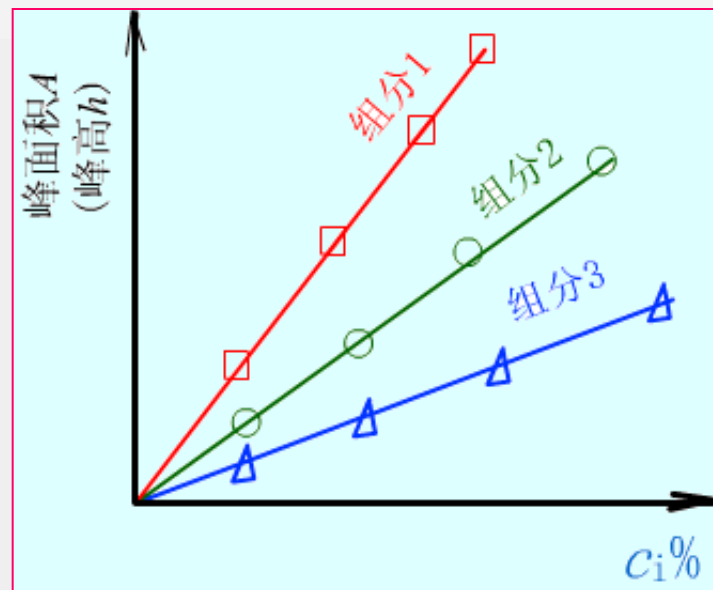
- ❖ 归一化法简便、准确;
- ❖ 进样量的准确性和操作条件的变动对测定结果影响不大;
- ❖ 仅适用于试样中所有组分全出峰的情况。

(2) 外标法

外标法也称为标准曲线法。

特点及要求：

- ♥ 外标法不使用校正因子，准确性较高，
- ♥ 操作条件变化对结果准确性影响较大。
- ♥ 对进样量的准确性控制要求较高，适用于大批量试样的快速分析。



(3) 内标法

内标物要满足以下要求：

- (a) 试样中不含有该物质；
- (b) 与被测组分性质比较接近；
- (c) 不与试样发生化学反应；
- (d) 出峰位置应位于被测组分附近，且对组分峰没有影响。

试样配制：准确称取一定量的试样 W ，加入一定量内标物 m_S

计算式:

$$f_{is} = \frac{f_i}{f_s} = \frac{A_s m_i}{A_i m_s} \Rightarrow m_i = \frac{A_i}{A_s} \cdot m_s \cdot f_{is}$$

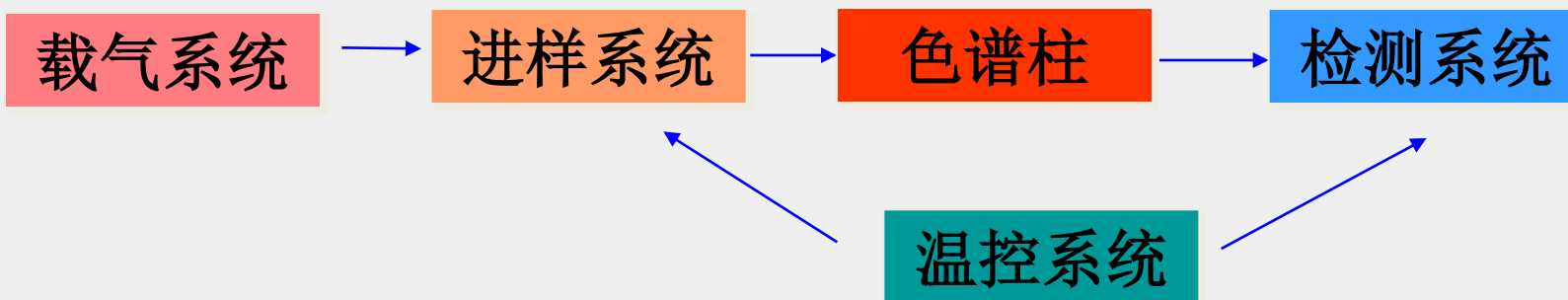
$$w_i = \frac{m_i}{m} \times 100\% = \frac{A_i}{A_s} \cdot \frac{m_s}{m} \cdot f_{is} \times 100\%$$

内标法特点

- (a) 内标法的准确性较高，操作条件和进样量的稍许变动对定量结果的影响不大。
- (b) 若将内标法中的试样取样量和内标物加入量固定，则：

$$c_i \% = \frac{A_i}{A_S} \times \text{常数}$$

气相色谱分析流程



常用的载气有：氢气、氮气、氦气

(2) 选择的基本原则

“相似相溶”，选择与试样性质相近的固定相。

① 分离非极性组分时，通常选用非极性固定相。各组分按沸点顺序出峰，低沸点组分先出峰。

② 分离极性组分时，一般选用极性固定液。各组分按极性大小顺序流出色谱柱，极性小的先出峰。

③分离非极性和极性的（或易被极化的）混合物，一般选用极性固定液。此时，非极性组分先出峰，极性的（或易被极化的）组分后出峰。

气相色谱检测器

检测器类型 (按响应特性来分)

浓度型检测器:

测量的是载气中通过检测器组分浓度瞬间的变化，检测信号值与组分的浓度成正比。热导检测器；电子俘获检测器；

质量型检测器:

测量的是载气中某组分进入检测器的速度变化，即检测信号值与单位时间内进入检测器组分的质量成正比。FID；

几种典型的气相色谱检测器

1.热导池检测器 (TCD)

特点 结构简单，性能稳定，线性范围宽，灵敏度适宜。

试样性质 所有物质

应用范围 无机气体、有机物

载气 H_2

2.氢火焰离子化检测器 (FID)

特点 结构简单、灵敏度高、死体积小、响应快、线性范围宽、稳定性好。

试样性质 仅对含碳氢有机化合物灵敏

应用范围 有机物及痕量分析

载气 N_2 或 H_2

3.电子捕获检测器 (ECD)

特点 高选择性检测器

试样性质 仅对仅对含有卤素、磷、硫、氧等元素的化合物有很高的灵敏度，对大多数烃类没有响应。

应用范围 较多应用于农副产品、食品及环境中农药残留量的测定。

载气 N_2

载气种类和流速的选择

1. 载气种类的选择

- ♠ 载气种类的选择应考虑**三个方面**：载气对柱效的影响、检测器要求及载气性质。
- ♠ 载气摩尔质量大，可抑制试样的纵向扩散，提高柱效。载气流速较大时，传质阻力项起主要作用，采用较小摩尔质量的载气（如 H_2 ，He），可减小传质阻力，提高柱效。
- ♠ 热导检测器需要使用热导系数较大的氢气有利于提高检测灵敏度。在氢焰检测器中，氮气仍是首选目标。
- ♠ 在载气选择时，还应综合考虑载气的安全性、经济性及来源是否广泛等因素。

柱温的选择

❖ 柱温控制在固定液的最高使用温度（超过该温度固定液易流失）和最低使用温度（低于此温度固定液以固体形式存在）范围之内。

❖ 柱温 \uparrow ，被测组分的挥发度 \uparrow ，即被测组分在气相中的浓度 \uparrow ， $K\downarrow$ ， $t_R\downarrow$ ，低沸点组份峰易产生重叠。

❖ 柱温 \downarrow ，柱选择性 \uparrow ，分析时间 \uparrow 。但对难分离物质对，两组分的相对保留值增大的同时，两组分的峰宽也在增加，当后者的增加速度大于前者时，两峰的重叠更为严重。

❖ 组分复杂，沸程宽的试样，采用**程序升温**。

程序升温优点：提高分离效率，缩短分离时间。

例 已知某组分峰的底宽为40s，保留时间为400s，

(1) 计算此色谱柱的理论塔板数；

(2) 若柱长为1.00m，求此理论塔板高度；

解： (1) $\because n = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$

\therefore 此色谱柱的理论塔板数为： $n = 16 \times \left(\frac{400s}{40s} \right)^2 = 1600$

(2) 由 $n = \frac{L}{H}$ 得，

$$H = \frac{L}{n} = \frac{1.00m}{1600} = 6.25 \times 10^{-4} m$$

例题:

在一根3.0m的色谱柱上, 分离一个样品的结果如下所示:
: $t_m=1.0\text{min}$, $t_{R1}=14.0\text{min}$, $t_{R2}=17.0\text{min}$, $Y_2=1.0$, 试计算

- (1) 两组分的调整保留时间?
- (2) 用组分2计算色谱柱的有效塔板数及有效塔板高度?
- (3) 两组分的容量因子?
- (4) 他们的分配系数比及分离度
- (5) 若使两组分的分离度为1.5, 问所需的最短柱长? (已知死时间和两组分色谱峰的峰宽均为1.0cm)

解： (1) $t_{R1}' = t_{R1} - t_M = 14.0 - 1.0 = 13.0 \text{ min}$

$$t_{R2}' = t_{R2} - t_M = 17.0 - 1.0 = 16.0 \text{ min}$$

(2)

$$n_{\text{有效}} = 16 \cdot \left(\frac{t_{R2}'}{Y_2} \right)^2 = 16 \times \left(\frac{16}{1} \right)^2 = 4096 \text{ 块}$$

$$H = \frac{L}{n_{\text{有效}}} = \frac{3.0}{4096} = 7.3 \times 10^{-4} \text{ m}$$

(3)

$$k_1 = \frac{t_{R1}'}{t_m} = \frac{13.0}{1.0} = 13$$

$$k_2 = \frac{t_{R2}'}{t_m} = \frac{16.0}{1.0} = 16$$

(4)

$$\text{分配系数比} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{16}{13} = 1.2$$

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{Y_1 + Y_2} = \frac{2 \times (17.0 - 14.0)}{1.0 + 1.0} = 3.0$$

(5)

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\sqrt{L_1}}{\sqrt{L_2}} \Rightarrow L_2 = L_1 \cdot \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 = 3.0 \times \left(\frac{1.5}{3.0}\right)^2 = 0.75m$$

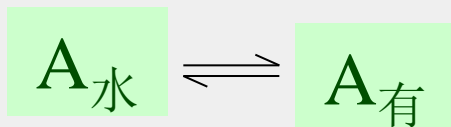
分析化学期末复习

- 误差及分析数据的统计处理
- 酸碱滴定法
- 电位分析法
- 吸光光度法
- 原子吸收光谱法
- 红外光谱法
- 气相色谱法
- 分析化学的分离与富集方法

分配系数，分配比和萃取效率

1. 分配系数

萃取是溶质在两相中经过充分振摇，达到平衡后按一定比例重新分配的过程。分配系数：



$$K_D = \frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}}$$

2. 分配比和萃取效率

分配系数用于描述溶质为单一形式存在的情况，如果有多种存在形式，则引入分配比：

$$D = \frac{c_{\text{有}}}{c_{\text{水}}}$$

$c_{\text{有}}$ 、 $c_{\text{水}}$ 分配平衡后，溶质（包括所有的存在形式）分别在有机层、水层中的总浓度。

当溶质以单一形式存在时， $K_D = D$

萃取效率

当溶质A的水溶液用有机溶剂萃取时, 则萃取效率 E 应该等于:

$$E = \frac{\text{A在有机相中的总含量}}{\text{A在两相中的总含量}} \times 100\%$$

$$= \frac{c_{\text{有}} V_{\text{有}}}{c_{\text{有}} V_{\text{有}} + c_{\text{水}} V_{\text{水}}} \times 100\% = \frac{\frac{c_{\text{有}} V_{\text{有}}}{c_{\text{水}} V_{\text{有}}}}{\frac{c_{\text{有}} V_{\text{有}}}{c_{\text{水}} V_{\text{有}}} + \frac{c_{\text{水}} V_{\text{水}}}{c_{\text{水}} V_{\text{有}}}} \times 100\%$$

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}} \times 100\%$$

萃取效率由分配比 D 和体积比 $V_{\text{水}}/V_{\text{有}}$ 决定。

多次间歇萃取 (少量多次)

A在水溶液 $V_{\text{水}}$ 中的浓度为 c_0 ，以有机溶剂($V_{\text{有}}$)萃取，平衡后A在水相中浓度 c_1 及在有机相中浓度 c_1' ，

$$c_0 V_{\text{水}} = c_1 V_{\text{水}} + c_1' V_{\text{有}} = c_1 V_{\text{水}} + c_1 D V_{\text{有}}$$

萃取一次后水溶液中
A的浓度 c_1 :

$$c_1 = \frac{c_0 V_{\text{水}}}{V_{\text{水}} + D V_{\text{有}}} = \frac{c_0 (V_{\text{水}} / V_{\text{有}})}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D}$$

第二次萃取时，以有机溶剂($V_{\text{有}}$)萃取，平衡后A在水相中浓度 c_2 及在有机相中浓度 c_2' ，萃取二次后水溶液中A的浓度 c_2 ：

$$c_1 V_{\text{水}} = c_2 V_{\text{水}} + c_2' V_{\text{有}} = c_2 V_{\text{水}} + c_2 D V_{\text{有}}$$

萃取两次后：

$$c_2 = \frac{c_1 (V_{\text{水}} / V_{\text{有}})}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D} = c_0 \cdot \left(\frac{V_{\text{水}} / V_{\text{有}}}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D} \right)^2$$

萃取三次后：

$$c_3 = \frac{c_1 (V_{\text{水}} / V_{\text{有}})}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D} = c_0 \cdot \left(\frac{V_{\text{水}} / V_{\text{有}}}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D} \right)^3$$

萃取n次后，水中剩余的待分析物的浓度为：

$$c_n = c_0 \left(\frac{V_{\text{水}} / V_{\text{有}}}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D} \right)^n$$

萃取n次后，萃取效率为：

$$E = \frac{C_0 - C_n}{C_0} = \frac{C_0 - C_0 \left(\frac{V_{\text{水}} / V_{\text{有}}}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D} \right)^n}{C_0} = 1 - \left(\frac{V_{\text{水}} / V_{\text{有}}}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D} \right)^n$$

例 25°C时，Br₂在CCl₄和水中的分配比为29.0，水溶液中的溴用（1）等体积的CCl₄萃取；（2）1/2体积的CCl₄萃取；（3）1/2体积的CCl₄萃取两次时，萃取效率各为多少？

解：已知：
$$D = \frac{[\text{Br}_2]_o}{[\text{Br}_2]_w} = 29.0$$

(1) 当 $V_o = V_w$ 时，

$$E = \frac{D}{D+1} = \frac{29.0}{29.0+1} = 96.7\%$$

(2) $V_w : V_o = 2 : 1$ 时，

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_w}{V_o}} = \frac{29.0}{29.0 + \frac{2}{1}} = 93.5\%$$

(3) $V_w : V_o = 2:1$, 萃取两次后, 水溶液中待测物的质量为 m_2 , Br_2 总质量为 m_0 , 则

$$m_2 = m_0 \times \left(\frac{V_w}{DV_o + V_w} \right)^2 = m_0 \times \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_w}} \right)^2$$

$$m_0 - m_2 = m_0 \times \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_w}} \right)^2$$

$$E_2 = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \times 100\% = \frac{m_0 - m_0 \times \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_w}} \right)^2}{m_0} \times 100\%$$

$$= 1 - \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_w}} \right)^2 = 1 - \left(\frac{1}{1 + 29.0 \times \frac{1}{2}} \right)^2 = 99.6\%$$

例某弱酸HA的 $K_a=2 \times 10^{-5}$,它在某种有机溶剂和水中的分配系数为30.0,当水溶液的(1) $pH=1$;
(2) $pH=5$ 时,分配比各为多少?用等体积的有机溶剂萃取,萃取效率各为多少?

解: $\frac{[HA]_o}{[HA]_w} = K_D = 30.0$

因水溶液中HA发生解离,所以

$$D = \frac{[HA]_o}{[HA]_w + [A]_w} = \frac{K_D}{1 + \frac{[A]_w}{[HA]_w}} = \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$$

(1) 当pH = 1时,

$$D = \frac{30.0}{1 + \frac{2 \times 10^{-5}}{0.1}} = 30$$

$$E = \frac{D}{D+1} = \frac{30}{30+1} = 0.968 = 96.8\%$$

(2) 当pH = 5时,

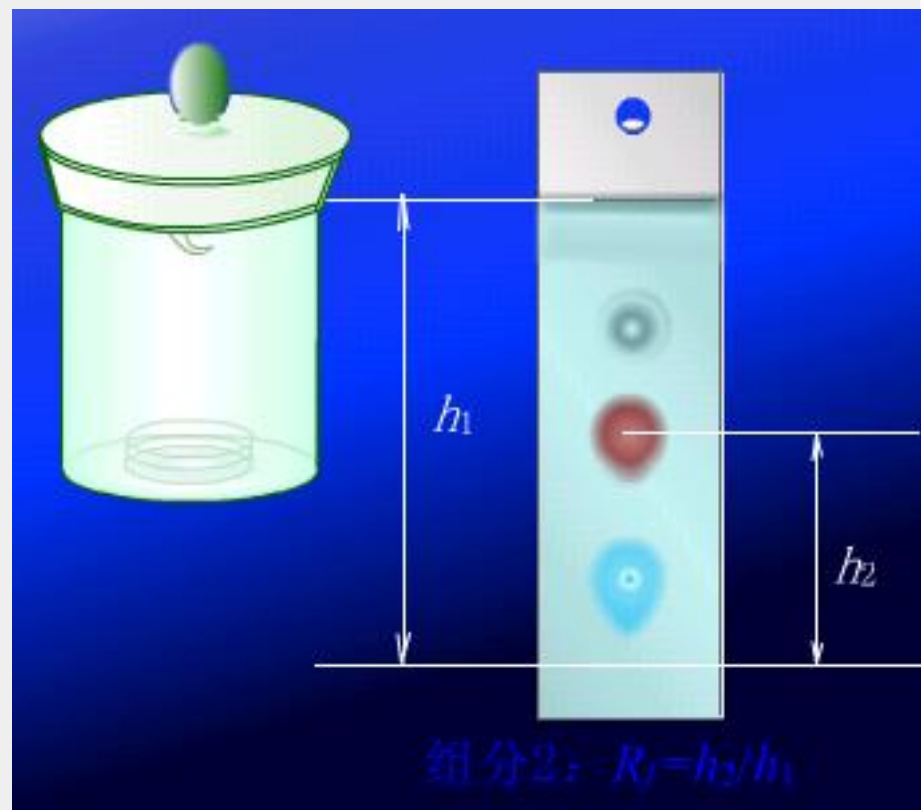
$$D = \frac{30.0}{1 + \frac{2 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-5}}} = 10$$

$$E = \frac{D}{D+1} = \frac{10}{10+1} = 0.909 = 90.9\%$$

相对比移值 R_f

$$R_f = \frac{\text{斑点中心移动距离}}{\text{溶剂前缘移动距离}}$$

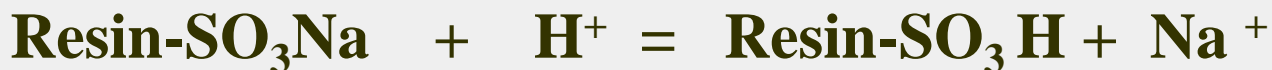
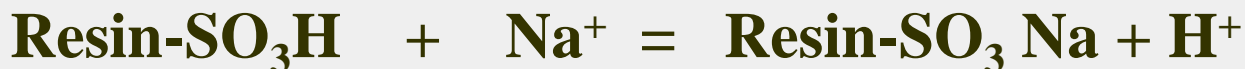
R_f 值与溶质在固定相和流动相间的分配系数有关。在一定条件下，某组分的 R_f 值一定。可以进行定性鉴定。



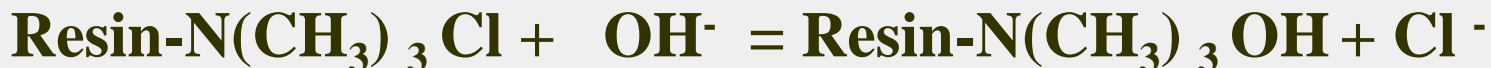
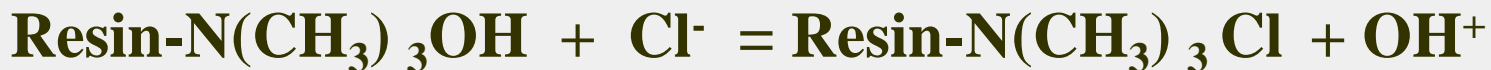
离子交换分离法

利用离子交换剂与溶液中的离子之间发生交换反应来进行分离的方法。

阳离子交换反应:



阴离子交换反应:



离子交换亲和力

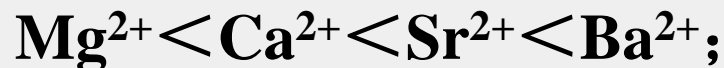
$$K_p = \frac{c_{R-M}}{c_{M^{n+}}}$$

分配系数 K_p 反映了离子与树脂的亲和力大小。

不同离子对树脂的亲和力大小具有如下规律：

(1) 稀溶液中，离子电荷越大，亲和力越大；

(2) 相同电荷时，水合半径越小，亲和力越大；



课堂练习及课后作业的参考答案在网络课程
“每章课件与习题”栏目中。