



四川理工学院课程实施大纲

课程名称： 仪器分析/Instrumental analysis

授课班级： 化学工程与工艺专业二年级学生

任课教师： 雷英

工作部门： 化工学院

联系方式： 邮箱 lynnely1209@sina.com,

联系电话： 15708136913， 校内短号 62200

四川理工学院 制

2018年9月

《仪器分析》课程实施大纲

基本信息

课程代码：03241002

课程名称：仪器分析/Instrumental analysis

学 分：1.5

总 学 时：24

学 期：化工工程学院学生第 4 学期。

上课时间：教务处具体安排

上课地点：教务处具体安排

答疑时间和方式：课前答疑，电子邮件答疑

答疑地点：在上课教室课前答疑

授课班级：化学工程与工艺专业二年级学生

任课教师：雷英

学 院：化工工程学院

邮 箱：lynnely1209@sina.com

联系电话：15708136913，校内短号 62200

目 录

1. 教学理念	1
2. 课程介绍	2
2.1 课程的性质	
2.2 课程在学科专业结构中的地位、作用	
2.3 课程的历史与文化传统	
2.4 课程的前沿及发展趋势	
2.5 课程与经济社会发展的关系	
2.6 课程内容可能涉及到的伦理与道德问题	
2.7 学习本课程的必要性	
3. 教师简介	3
3.1 教师的职称、学历	
3.2 教育背景	
3.3 研究兴趣（方向）	
4. 先修课程	3
5. 课程目标	3
5.1 知识与技能方面	
5.2 过程与方法方面	
5.3 情感、态度与价值观方面	
6. 课程内容	4
6.1 课程的内容概要	
6.2 教学重点、难点	

6.3 学时安排

7.课程实施.....7

7.1 教学单元一.....7

7.1.1 教学日期

7.1.2 教学目标

7.1.3 教学内容（含重点、难点）

7.1.4 教学过程

7.1.5 教学方法

7.1.6 作业安排及课后反思

7.1.7 课前准备情况及其他相关特殊要求

7.1.8 参考资料

7.2 教学单元二.....9

7.2.1 教学日期

7.2.2 教学目标

7.2.3 教学内容（含重点、难点）

7.2.4 教学过程

7.2.5 教学方法

7.2.6 作业安排及课后反思

7.2.7 课前准备情况及其他相关特殊要求

7.2.8 参考资料

7.3 教学单元三.....12

7.3.1 教学日期

7.3.2	教学目标	
7.3.3	教学内容（含重点、难点）	
7.3.4	教学过程	
7.3.5	教学方法	
7.3.6	作业安排及课后反思	
7.3.7	课前准备情况及其他相关特殊要求	
7.3.8	参考资料	
7.4	教学单元四.....	17
7.4.1	教学日期	
7.4.2	教学目标	
7.4.3	教学内容（含重点、难点）	
7.4.4	教学过程	
7.4.5	教学方法	
7.4.6	作业安排及课后反思	
7.4.7	课前准备情况及其他相关特殊要求	
7.4.8	参考资料	
7.5	教学单元五.....	21
7.5.1	教学日期	
7.5.2	教学目标	
7.5.3	教学内容（含重点、难点）	
7.5.4	教学过程	
7.5.5	教学方法	

7.5.6 作业安排及课后反思	
7.5.7 课前准备情况及其他相关特殊要求	
7.5.8 参考资料	
7.6 教学单元六.....	24
7.6.1 教学日期	
7.6.2 教学目标	
7.6.3 教学内容（含重点、难点）	
7.6.4 教学过程	
7.6.5 教学方法	
7.6.6 作业安排及课后反思	
7.6.7 课前准备情况及其他相关特殊要求	
7.6.8 参考资料	
7.7 教学单元七.....	30
7.7.1 教学日期	
7.7.2 教学目标	
7.7.3 教学内容（含重点、难点）	
7.7.4 教学过程	
7.7.5 教学方法	
7.7.6 作业安排及课后反思	
7.7.7 课前准备情况及其他相关特殊要求	
7.7.8 参考资料	
7.8 教学单元八.....	34

7.8.1 教学日期	
7.8.2 教学目标	
7.8.3 教学内容（含重点、难点）	
7.8.4 教学过程	
7.8.5 教学方法	
7.8.6 作业安排及课后反思	
7.8.7 课前准备情况及其他相关特殊要求	
7.8.8 参考资料	
7.9 教学单元九.....	37
7.9.1 教学日期	
7.9.2 教学目标	
7.9.3 教学内容（含重点、难点）	
7.9.4 教学过程	
7.9.5 教学方法	
7.9.6 作业安排及课后反思	
7.9.7 课前准备情况及其他相关特殊要求	
7.9.8 参考资料	
7.10 教学单元十.....	41
7.10.1 教学日期	
7.10.2 教学目标	
7.10.3 教学内容（含重点、难点）	
7.10.4 教学过程	

7.10.5 教学方法	
7.10.6 作业安排及课后反思	
7.10.7 课前准备情况及其他相关特殊要求	
7.10.8 参考资料	
7.11 教学单元十一.....	52
7.11.1 教学日期	
7.11.2 教学目标	
7.11.3 教学内容（含重点、难点）	
7.11.4 教学过程	
7.11.5 教学方法	
7.11.6 作业安排及课后反思	
7.11.7 课前准备情况及其他相关特殊要求	
7.11.8 参考资料	
7.12 教学单元十二.....	60
7.12.1 教学日期	
7.12.2 教学目标	
7.12.3 教学内容（含重点、难点）	
7.12.4 教学过程	
7.12.5 教学方法	
7.12.6 作业安排及课后反思	
7.12.7 课前准备情况及其他相关特殊要求	
7.12.8 参考资料	

8. 课程要求.....	67
8.1 学生自学要求	
8.2 课外阅读要求	
8.3 课堂讨论要求	
8.4 课程实践要求	
9. 课程考核.....	67
9.1 出勤（迟到、早退等）、作业、报告等的要求	
9.2 成绩的构成与评分规则说明	
9.3 考试形式及说明	
10. 学术诚信.....	69
10.1 考试违规与作弊处理	
10.2 杜撰数据、信息处理等	
10.3 学术剽窃处理等	
11. 课堂规范.....	69
11.1 课堂纪律	
11.2 课堂礼仪	
12. 课程资源.....	69
12.1 教材与参考书	
12.2 专业学术著作	
12.3 专业刊物	
12.4 网络课程资源	

12.5 课外阅读资源	
13. 教学合约	70
13.1 教师作出师德师风承诺	
13.2 阅读课程实施大纲，理解其内容	
13.3 同意遵守课程实施大纲中阐述的标准和期望	
14. 其他说明	70

1. 教学理念

1.1 关注学生的发展

教学的目的是为了帮助学生更好地成长，协助学生探索自我，发现自我，进而实现自我，提高学生的全面素质。关注学生的“主体地位”，发展人的主观能动性，追求人的全面发展。在教学过程中，注意角色的分配互换，培养学生自主学习的能力，体现以学生为本的教学理念。

1.2 关注教学的有效性

教学活动是“教”与“学”的有机统一，要使教学活动顺利有效进行，就要求教师和学生双方具有足够的热情。“兴趣是最好的老师”，授课过程中，教师必须要有激情，才能激发学生的听课兴趣，才能有效提高学生学习的效果。教师要创设各种情境诱发学生的求知欲；教师是提出矛盾，引起学生的疑惑；教师以生动的实例，描述枯燥的概念，使比较抽象的内容变得通俗形象；教师利用思辨问题或实验结论作引导，这样既可激发学生的学习兴趣又可启发学生的思考。

1.3 关注教学的策略

在课堂教学中，我将运用各种有效策略，激发学生求知欲，使学生爱学，使学生能学，提高课堂教学效益，为学生终身发展奠定良好的基础。系统的分析教材，准确地把握知识之间的纵横联系，把握每个知识点在教材系统中所处的位置，在充分理解后，做出准确定位。创造宽松的教學环境，实现良好的教学互动，注重学生学习情感体验的及时反馈。

1.4 关注教学价值观

在强调学习基本知识的过程中，潜移默化地培养学生积极的人生态度，正确的价值观、人生观和科学的世界观，使学生在知识学习的过程中学会正确的价值选择，逐步具有社会责任感，努力为人民服务，树立远大理想。教师应该在思想观念上实现重大转变，充分利用教材和各种有用信息对学生培养。以宽松的课堂教學氛围，以幽默的话语、尊重和赞赏，正确引导与启发学生，使学生在会心的笑容中轻松掌握知识与方法，并敢于表达自己的情感体验及对自己、同伴、或老师作出合理的评价，使每个学生在这方面都能得到更好的发展。

2. 课程介绍（课程描述）

2.1 课程的性质

仪器分析是分析化学最为重要的组成部分，是应用化学、精细化学品生产技术的一门重要专业基础课。本课程涉及分析方法是依据物质的物理性质或物理化学性质对物质的组成、结构、信息进行表征和测量而建立起来的，是学生必须掌握的现代分析测试技术。本课程对学生知识的学习、运用能力和综合素质的培养具有十分重要的作用。

2.2 课程在学科专业结构中的地位、作用

仪器分析课程作为材料化学与工艺专业的必修课程，使学生掌握现代实验室测试及表征的常规分析方法，是有利的分析检测工具，为其他学科提供丰富的检测数据，进而为其提供直接的实验理论依据。要求学生熟练掌握各类仪器分析方法的基本原理、测定方法以及仪器的重要的组成部分，并了解分析方法的对象和过程，为以后工作、科研及进一步深造做好必要的铺垫。

2.3 课程的前沿及发展趋势

随着科技的发展和社会的进步，分析化学将面临更深刻、更广泛和更激烈的变革。现代分析仪器的更新换代和仪器分析新方法、新技术的不断创新与应用，是这些变革的重要内容。因此，仪器分析在高等院校分析化学课程中所处的地位日趋重要。现代仪器分析的发展也正想着更高灵敏度、复杂体系的快速分离分析、微型化及微型环境的测定、生物大分子的实时在线无损检测、自动化智能化等方向飞速发展。

2.4 学习本课程的必要性

仪器分析是化学、医学、生命科学等相关专业的重要基础课程,该课程的教学对于培养学生的实践能力和独立创新能力的培养具有重要作用。也是大学毕业生以后从事相关分析测试工作、科研及进一步深造所必备的一项基本能力，因此，熟练掌握各类仪器分析方法的基本原理、测定方法以及仪器的重要的组成部分，对当代大学生来讲，是很有必要的。

3. 教师简介

3.1 教师的职称、学历

任课教师：雷英；职称：讲师；学历：博士

3.2 教育背景

2010/09-2015/07，四川大学，应用化学系，工学博士；

2006/09-2010/07，太原理工大学，应用化学，工学学士。

3.3 研究方向（兴趣）

新型无机纳米材料与储能器件

材料化学

4. 预修课程（先修课程）

先修课程为《分析化学》、《无机化学》、《物理化学》、《有机化学》等。

5. 课程目标

5.1 知识与技能方面

通过本门课程的学习，掌握仪器分析的基础知识、基本理论、基本技能，受到一定的科学实验训练，具备运用所学知识正确选择分析方法的能力，以及进行简单分析方法研发的能力。

1. 通过本课程知识的系统学习，培养学生解决实际问题的能力，具备运用所学知识正确选择分析方法的能力，依据实际工作需要，研究开发简单的新分析方法的能力；

2. 通过学习一些不同模块的基本分析方法，具备在不同场合选用不同分析方法处理实际问题的能力；

3. 通过对基本原理、基本实验的讲授，培养学生从分析方法的基本原理出发，观察、分析、综合、归纳众多影响因素，从中找出问题的主要方面，运用所学知识解决分析问题的科学思维能力和创新思维能力；

4. 通过本课程学习，培养学生的自学能力和独立工作能力，能根据所处理问题的需要，寻找、阅读有关手册、参考书、文献资料并理解其内容。

5.2 过程与方法方面

通过本课程的学习，让学生了解仪器分析在科学研究中的作用以及仪器分析的发展趋势。课程的基本任务是使学生掌握基本的仪器分析方法和原理，能根据实际任务合理

选择分析方法和测试条件，解决生产和科研中的测试问题。通过本课程的学习，使学生了解一个问题从基础理论到解决方案实现的过程，培养学生的思维能力，使学生在运用所学知识处理实际问题具有科学的方法和手段。

5.3 情感、态度与价值观方面

培养学生学习的兴趣，探究科学问题的精神，积极进取和实事求是的学习态度。

6. 课程内容

6.1 课程的内容概要

说明：针对不同专业的学生，讲授的具体内容将根据实际情况有所微调。

表 1 仪器分析课程的内容概要

章节	教学内容
第一章 绪论	<ol style="list-style-type: none"> 1.仪器分析的内容和分类； 2.仪器分析方法的特点； 3.仪器分析在科学研究中的作用以及仪器分析的发展趋势。
第二章 原子吸收光谱法	<ol style="list-style-type: none"> 1.原子吸收光谱分析概述； 2.原子吸收光谱分析基本原理； 3.原子吸收分光光度计； 4.定量分析方法。
第三章 紫外可见吸收光谱分析	<ol style="list-style-type: none"> 1.概述； 2.光吸收的基本定律； 3.分光光度法及仪器； 4.显色反应及其影响因素； 5.光度测量误差和测量条件的选择； 6.常用几种定量分析方法； 7.光度法测定络合物的组成及弱酸的离解常数。

<p>第四章 气相色谱分析</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1.气相色谱法概述; 2.气相色谱分析理论基础; 3.色谱分离条件的选择; 4.固定相及其选择; 5.气相色谱检测器; 6.气相色谱定性方法; 7.气相色谱定量方法。
<p>第五章 高效液相色谱分析</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1.高效液相色谱法的特点; 2.高效液相色谱法的主要类型; 3.液相色谱法固定相; 4.液相色谱法流动相; 5.高效液相色谱仪。
<p>第六章 电位分析法</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 电位分析法概要; 2.指示电极与参比电极; 3.电位法测定溶液的 pH 值; 4.测定离子活（浓）度的方法; 5.电位滴定法。

6.2 教学重点、难点及参考学时

表2 仪器分析课程教学重点、难点及参考学时

章节	参考学时	教学重点、难点
第一章 绪论	2学时	<p>重点、难点： 仪器分析的概念、仪器分析的分类。</p> <p>重点：</p> <p>1.原子吸收光谱分析的原理过程及定量分析方法。</p>
第二章 原子吸收光谱法	2学时	<p>难点：</p> <p>1.峰值吸收测量原理；</p> <p>2.定量分析方法。</p> <p>重点：</p> <p>1.吸收定律；</p>
第三章 紫外可见吸收光谱分析	6学时	<p>2.摩尔吸光系数；</p> <p>3.定量分析法。</p> <p>难点：</p> <p>1.吸收定律；</p> <p>2.光度测量误差和测量条件的选择；</p> <p>3.光度法测定络合物的组成及弱酸的离解常数。</p> <p>重点：</p> <p>1.气相色谱分析法的原理过程；</p>
第四章 气相色谱分析	6学时	<p>2.气相色谱定性及定量分析方法；</p> <p>3.操作条件的选择。</p> <p>难点：</p> <p>1.色谱基本理论；</p> <p>2.定性、定量分析方法；</p> <p>3.气相色谱检测器。</p>

第五章 高效液 相色谱 分析	2 学时	重点: 1.高效液相色谱分析法的原理过程; 2.固定相和流动相的选择原则。 难点: 1.固定相和流动相的选择原则。
第六章 电位分 析法	4 学时	重点: 1.参比电极; 2.指示电极; 3.pH 实用定义。 难点: 1.离子选择性电极的分类及响应机理; 2.测定离子活度(浓度)的方法。
复习、习 题课	2 学时	总复习, 作业题分析讲解

7. 课程教学实施

7.1 教学单元一

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷 英	现代仪器 分析	1.5/24	专业必修	1/2	
本讲教学目标						
(1) 了解本课程是主要涉及的主要内容以及在日常生活中的作用; (2) 了解仪器分析方法的分类及特点和局限性; (3) 了解仪器分析法在科学研究中的应用; (4) 了解仪器分析法的发展趋势, 不同方法联用, 各学科互相渗透。						
本讲教学内容						

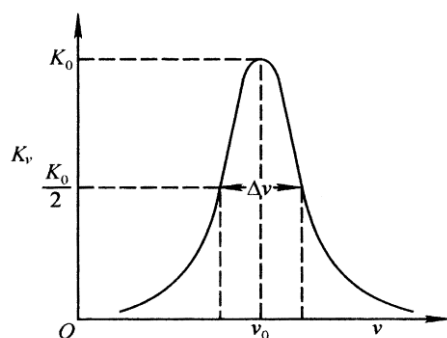
<p>知识点： 仪器分析方法的分类及特点，仪器分析方法与传统化学分析的联系。</p> <p>重点： 仪器分析相关概念。</p> <p>难点： 仪器分析法的发展趋势。</p>
<p>本讲教学过程及教学方法</p> <p>用幻灯片给出知识要点：</p> <ul style="list-style-type: none"> • 什么是仪器分析 • 仪器分析与化学分析的关系 • 仪器分析的分类 • 仪器分析的特点 <p>(1) 介绍仪器分析的概念（讲授法）</p> <p>(2) 介绍仪器分析的发展史（讲授法）</p> <p>(3) 介绍仪器分析与化学分析的关系（启发式，讲授法）</p> <p>(4) 介绍仪器分析的内容（举例法）</p> <p>对学生的基本要求：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.做好笔记； 2.课后要复习，课前要预习； 3.按时完成作业。
<p>本讲师生互动</p> <p>引导学生学习仪器分析课程的兴趣，从化学分析着手引入仪器分析的概念，向学生传达这样的理念：仪器分析是现代工业生产和科学研究不可或缺的手段。作为工科化学化工专业学生，应对仪器分析方法有一定程度的了解。</p>
<p>本讲作业安排及课后反思</p> <p>课后作业： 1.仪器分析的特点。</p> <p>2.举例说明仪器分析在实际生活中的应用。</p> <p>作业递交时间： 下一次课前交。</p> <p>课后反思： 学习仪器分析的目的是什么，如何有效地学习仪器分析课程？</p>
<p>课前准备情况及其他相关特殊要求</p> <p>要求学生回顾分析化学的相关知识。</p>
<p>本讲教学单元的参考资料</p>

本课程使用教材： 第一章“绪论”部分， Page 1-3。

7.2 教学单元二

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷 英	仪器分析	1.5/22	专业必修	2/2	
本讲教学目标						
(1) 了解原子吸收光谱分析的基本原理；						
(2) 了解原子吸收光谱定量分析方法。						
本讲教学内容						
知识点：						
(1) 原子吸收光谱法的概念、方法特点和应用、发展过程、仪器特点。						
(2) 原子吸收光谱分析的基本原理。						
(3) 原子吸收光谱定量分析方法。						
重点：						
(1) 原子吸收光谱分析的基本原理；						
(2) 原子吸收光谱分析的定量分析方法；						
难点：						
(1) 峰值吸收测量原理；						
(2) 校准曲线法和标准加入法。						
本讲教学过程及教学方法						
教学方法： 多媒体教学、Flash 动画结合书面板书，课堂提问。						
教学过程：						
(1) 原子吸收光谱分析概述						
利用物质的气态原子对特定波长的光的吸收来进行分析的方法。						
(2) 原子吸收光谱分析基本原理						
原子吸收的过程：适当波长的光通过含有基态原子的蒸气时，基态原子就可以吸收某些波长的光而从基态被激发到激发态，从而产生原子吸收光谱。						

原子吸收线的形状（或轮廓）：



吸收线轮廓与半宽度

K 为吸收系数，表示单位体积内原子对光的吸收值； ν 为频率；吸收最大处所对应的频率叫中心频率；最大吸收值叫峰值吸收；最大吸收值的一半处所对应的宽度叫谱线宽度，用 $\Delta\nu$ 表示。

原子的吸收光谱线变宽的原因有以下几个：

①谱线的自然宽度：

自然宽度（约在 10^{-5}nm 数量级）。

②多普勒变宽（热变宽）：

由于多普勒效应而导致的谱线变宽。其宽度约为 10^{-3}nm 数量级。

③压力变宽：由于同类原子或与其它粒子（分子、原子、离子、电子等）相互碰撞而造成的吸收谱线变宽。其宽度也约为 10^{-3}nm 数量级。

（3）原子的吸收与原子浓度的关系

积分吸收与原子浓度的关系：

$$\int K_v d\nu = kN$$

峰值吸收与原子浓度的关系：

$$K_0 = kN$$

（4）原子吸收的测量：

锐线光源：光源发射线的中心频率与吸收线的中心频率一致，而且发射线的半宽度比吸收线的半宽度小得多时，则发射线光源叫做锐线光源。

原子吸收的测量：

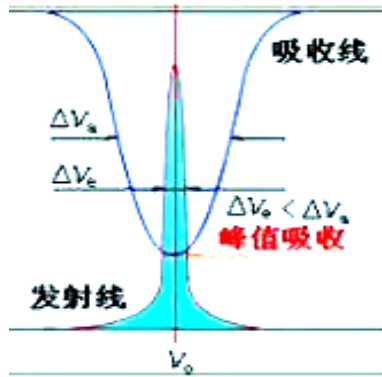
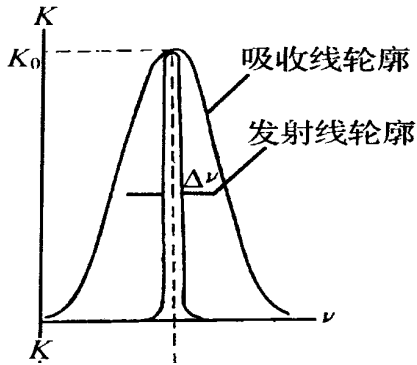
在使用锐线光源的条件下原子蒸气的吸光度与峰值吸收有如下关系：

$$A = \lg I_0/I = 0.4343K_0L$$

吸光度与试液中待测元素的 C 也成正比，可简单的用下式表示：

$$A = KC$$

K 包含了所有的常数。此式就是原子吸收光谱法进行定量分析的理论基础。



(5) 原子吸收分光光度计

(6) 定量分析方法

原子吸收光谱法是一种元素定量分析方法，它可以用于测定 60 多种金属元素和一些非金属元素的含量。

标准曲线法：

配制一系列不同浓度的待测元素标准溶液，在选定的条件下分别测定其吸光度，以测得的吸光度 A 为纵坐标，浓度为横坐标作图，得到标准曲线。

标准加入法：

取两份体积相同的试样溶液，设为 A 和 B，在 B 中加入一定量的待测元素，然后分别将 A 和 B 稀释到相同体积，再分别测定其吸光度。

干扰及其消除：谱线干扰、背景吸收、化学干扰物理、干扰电离干扰。

测定条件的选择：

① 分析线的选择：一般以共振线作分析线。

② 灯电流：保证稳定和适当光强度输出的条件下，尽量选用较低的工作电流。

③ 原子化条件：

火焰法主要是选择适当的火焰。对于分析线在 200 nm 以下的元素，不宜选用乙炔火焰。对于易电离的元素，宜选用低温火焰。而对于易生成难离解化合物的元素，则宜选用高温火焰。

石墨炉法则应选择合适的干燥、灰化和原子化温度。

④ 燃烧器高度：

对于不同的元素，自由原子的浓度随火焰高度的分布是不同的。所以测定时，应调节其高度使光束从原子浓度最大处通过。
⑤狭缝宽度：由于原子吸收光谱法谱线的重叠较少，一般可用较宽的狭缝，以增强光的强度。但当存在谱线干扰和背景吸收较大时，则宜选用较小的狭缝宽度。
本讲师生互动
课堂提问： 原子吸收光谱法中为什么使用锐线光源？
本讲作业安排及课后反思
作业：教材 p222 习题 1、6。 课后反思：原子吸收光谱法建立的基础，它为什么可以实现对元素的定量分析？
课前准备情况及其他相关特殊要求
课前准备：查阅物质与光的相互作用
本讲教学单元的参考资料
张扬祖编.《原子吸收光谱分析应用基础》(第一版)上海：华东理工大学出版社，2007，116-138. 郭明才主编.《原子吸收光谱分析应用指南》，青岛：中国海洋大学出版社，2012

7.3 教学单元三

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷 英	仪器分析	1.5/24	专业必修	3/2	
本讲教学目标						
(1) 掌握光吸收的基本定律：朗伯-比尔定律；						
(2) 了解分光光度仪的工作过程和构造。						
本讲教学内容						
知识点：						
1.光的概念；						
2.光吸收的基本定律；						
3.分光光度法及仪器构成。						
重点和难点： 朗伯-比尔定律的物理意义的理解和应用。						
本讲教学过程及教学方法						

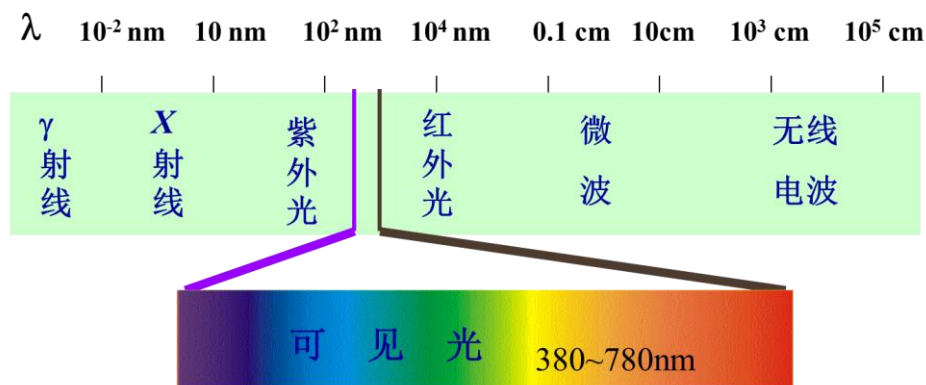
教学方法：多媒体教学结合书面板书，课堂提问。

教学过程：

通过提问的方式回顾上次课的内容，接下来开始讲授光分析。

1.电磁波的基本性质；（讲授法）

电磁波谱是将各种电磁辐射按照波长或频率的大小顺序排列所成的图或表。



2.分子吸收光谱的产生；（讲授法）

分子光谱产生于分子能级的跃迁，分子能级比较复杂，因而分子光谱也比较复杂。根据光谱产生的机理不同，分子光谱可分为分子吸收光谱、分子发光光谱和拉曼光谱。

3.有机化合物的紫外—可见吸收光谱；（讲授法）

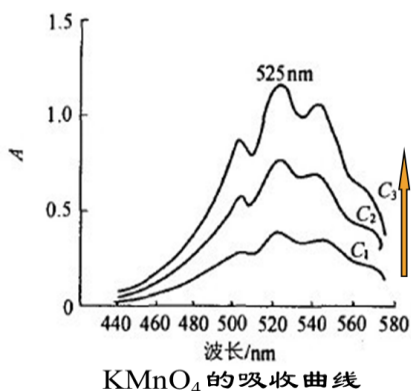
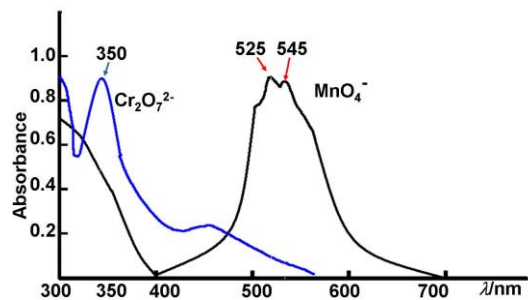
分子的紫外-可见光谱法是利用物质的分子对紫外和可见光谱区（一般认为 200~780nm）辐射能的吸收来研究物质的组成和结构的一种仪器分析方法。

分子在紫外-可见光区的吸收与其电子结构紧密相关，这种分子吸收光谱产生于价电子和分子轨道上的电子在电子能级间的跃迁，故属于电子光谱。

4.吸收曲线（吸收光谱）及最大吸收波长；（举例法、讲授法、提问启发式方法）

吸收曲线：每一种物质对不同波长光的吸收程度是不同的。如果我们让各种不同波长的光分别通过被测物质，分别测定物质对不同波长光的吸收程度。以波长为横坐标，吸收程度为纵坐标作图所得曲线。

例： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ $\lambda_{\text{max}} = 350\text{nm}$ ， MnO_4^- $\lambda_{\text{max}} = 525\text{nm}$ 其吸收曲线如下图所示：



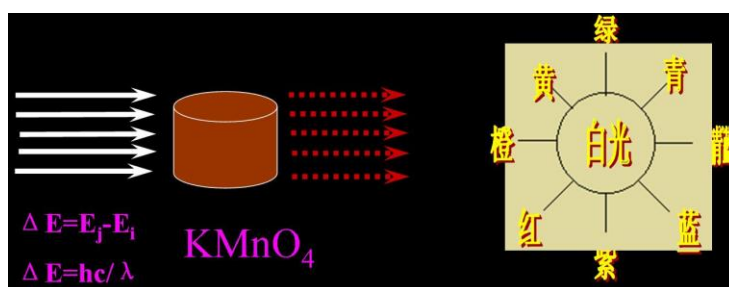
- 不同物质，结构不同，对应不同的吸收曲线？(定性)
- 不同浓度下得到的吸收曲线峰形一样，但峰强度不同，吸光度A与浓度c如何建立对应关系的？(定量)

可见，吸收曲线的作用：定性和定量分析的基础。

5. 光的选择性吸收与物质颜色的关系：(启发式，重点介绍)

提问：为什么不同的溶液由颜色差别，如为什么高锰酸钾呈现紫色、硫酸铜为蓝色？

引入单色光、复合光以及互补色光的概念，引导学生分析物质颜色的产生。



物质颜色的产生：是由其主要吸收光的互补色光决定的。

6. 光吸收的基本定律——朗伯—比耳定律：(讲解和板书结合)

基本概念：当强度为 I_0 的一定波长的单色入射光束通过装有均匀待测物的溶液介质时，该光束将被部分吸收 I_a ，部分反射 I_r ，余下的则通过待测物的溶液 I_t ，即有：

$$I_0 = I_a + I_t + I_r$$

如果吸收介质是溶液(测定中一般是溶液)，式中反射光强度主要与器皿的性质及溶液的性质有关，在相同的测定条件下，这些因素是固定不变的，并且反射光强度一

般很小。所以可忽略不记，这样：

$$I_0 = I_a + I_t$$

即：一束平行单色光通过透明的吸收介质后，入射光被分成了吸收光和透过光。

待测物的溶液对此波长的光的吸收程度可以透光率 T 和吸光度 A 用来表示。

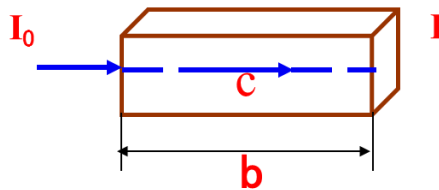
透光率——透光率表示透过光强度与入射光强度的比值，用 T 来表示，

计算式为： $T = I_t / I_0$ ， T 常用百分比 ($T\%$) 表示。

吸光度——透光率的倒数的对数叫吸光度。用 A 表示： $A = -\lg T$

朗伯—比耳定律的物理意义：（重点讲述）

单色光通过单一均匀、非散射的吸光物质溶液时，溶液的吸光度 A 与吸光物质的浓度 c 及液层厚度 b 成正比。（讲授法）



$$A = -\lg T = Kbc;$$

式中： A —吸光度（无量纲）； K —吸光系数

b —液层厚度（cm）； c —有色溶液的浓度

（1）关于朗伯-比尔定律的两种数学表示形式的讨论：（板书）

随着浓度 c 的单位不同， K 的具体表示不同

①若 c 的单位为 g L^{-1} ，此时表达式为 $A = abc$

其中， a —吸光系数 ($\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$)； b —液层厚度 (cm)； c —溶液的浓度 (g L^{-1})

②若浓度 c 的单位为 mol L^{-1} ，则 $K = \epsilon$ ，此时 $A = \epsilon bc$

ϵ —摩尔吸光系数 ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)； b —液层厚度 (cm)； c —溶液的浓度 (mol L^{-1})；

（2）关于摩尔吸光系数 ϵ 的讨论

① ϵ 在数值上等于浓度为 1 mol L^{-1} 、液层厚度为 1 cm 时该溶液在某一波长下的吸光度，是吸光物质吸光能力的标志。

② ϵ 越大，测定的灵敏度越高。

③ 入射光波长、溶液性质、温度一定时， ϵ 为一常数。

7. 吸收定律的适用条件：（讲授法）

（1）必须是使用单色光为入射光；

（2）溶液为稀溶液；

（3）吸收定律能够用于彼此不相互作用的多组分溶液。它们的吸光度具有加合性，且对每一组分分别适用，即：

$$A_{\text{总}} = A_1 + A_2 + A_3 \dots + A_n = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \epsilon_3 bc_3 \dots + \epsilon_n bc_n$$

（3）吸收定律对紫外光、可见光、红外光都适用。

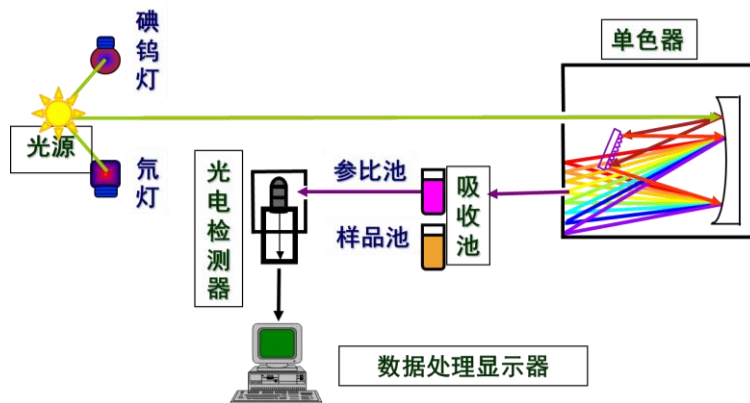
例题讲解：

（1）用双硫脲光度法测定 Pb^{2+} 。 Pb^{2+} 的浓度为 $0.0800\text{mg}/50\text{mL}$ ，用 2cm 比色皿在 520nm 下测得 $T=53\%$ ，求 ϵ 。若改用 3cm 比色皿时， T ， A ， ϵ 各为多少？

（2） 0.08mg Fe^{3+} 用硫氰酸盐显色后，定容至 50mL ，用 1cm 比色皿，在波长 480nm 处测得 $A=0.740$ 。求吸光系数 a 及摩尔吸光系数 ϵ 。

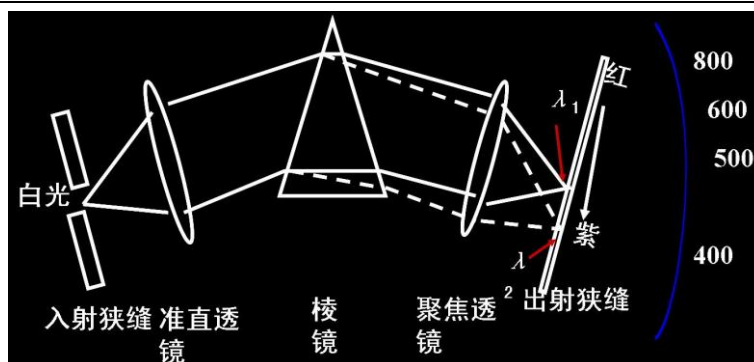
（3）某显色化合物，测得其吸光度为 A_1 ，经第一次稀释后，测定吸光度为 A_2 ，再稀释一次测得吸光度为 A_3 。已知 $A_1 - A_2 = 0.500$ ， $A_2 - A_3 = 0.250$ ，试求透射比比值 $T_3 : T_1$ 。

8. 分光光度法及仪器：（图片显示）



工作原理及仪器结构示意图

9. 分光光度计的主要部件和工作原理。（图片显示）



本讲师生互动

课堂提问：朗伯-比尔定律的适用条件？实际的吸光度曲线偏离直线的原因？

讨论：如何通过光吸收曲线的对物质进行分析？在测试具体的样品之前为什么要确定最大吸收波长？

本讲作业安排及课后反思

1.作业：教材 p44 思考题：1 和 2。递交作业时间：下一次课课前。

2.课后反思：紫外-可见光吸收的基本原理是什么？

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：要求学生预习光分析的概念、基本原理的相关内容。

本讲教学单元的参考资料

王炳强主编.《仪器分析-光谱与电化学分析技术》(第一版).北京:化学工业出版社,2010,第二章.

朱明华,胡坪主编.《仪器分析》(第四版).高等教育出版社,2009,第九章

7.4 教学单元四

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	仪器分析	1.5/24	专业必修	4/2	

本讲教学目标

- (1) 掌握显色反应及其影响因素；
- (2) 掌握光度测量误差和测量条件的选择。

本讲教学内容

知识点:

- (1) 显色反应及其影响因素;
- (2) 光度测量误差和测量条件的选择;
- (3) 常用的几种定量分析方法。

重点和难点:

- (1) 显色反应及其影响因素;
- (2) 光度测量误差。

本讲教学过程及教学方法

教学方法: 多媒体教学结合书面板书, 启发式。

教学过程:

对朗伯-比尔定律物理意义和表达式做简单的回顾, 接下来进行下面内容的讲授:

1. 显色反应和显色剂

问题引导: 为什么可见光光度法分析样品的制备要有显色反应这个步骤, 哪些样品必须要进行显色处理?

概念: (1) 显色反应: 在光度分析中将试样中的待测组分转变成有色化合物的反应叫显色反应。

(2) 显色剂: 与待测组分反应生成有色化合物的试剂叫显色剂。

知识点: 显色反应的种类, 显色剂的种类。(教材 p25-26)

2. 选择显色反应的标准

- (1) 选择性要好;
- (2) 灵敏度要高;
- (3) 有色化合物的组成要恒定, 化学性质稳定;
- (4) 显色剂的颜色与有色化合物的颜色差别要大;
- (5) 反应的条件要易于控制。

3. 影响显色反应的因素

- (1) 显色剂用量;
- (2) 溶液酸度;
- (3) 显色时间;
- (4) 温度;
- (5) 溶剂的影响;
- (6) 干扰离子的影响和消除方法。

以上影响因素对显色反应的具体影响是什么?

对学生进行提示：任何分析方法都有误差，上述因素对测量的影响属于什么误差？（答案：化学因素引起的误差。）

4.光度测量误差和测量条件的选择

光度分析的误差来源于两方面：一方面是各种化学因素引入的误差；另一方面是仪器测量不准引入的误差。对于化学因素，前面已经讲过，现在我们来看仪器测量不准引入的误差。

光度计的测量误差：

$$\frac{dc}{c} = \frac{dT}{T \ln T}$$

下图给出了在不同透光率所对应的浓度误差：

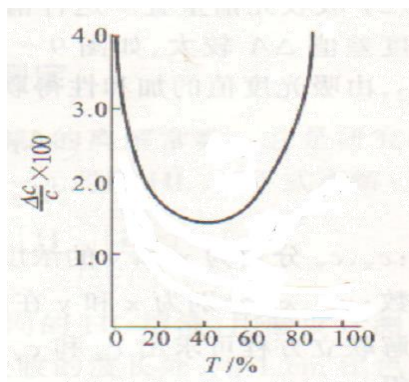


图. 浓度相对误差与透光率的关系

由图可见，在透光率等于 0.368 时，误差最小。在实际操作中，**透光率应控制在 20~60%，或吸光度控制在 0.2~0.7。**

5.常用几种定量分析方法

(1) 单组份定量方法

单组份定量方法常用的是标准曲线法

标准曲线法：

配制一系列浓度不同的标准溶液，显色后，用相同规格的比色皿，在相同条件下测定各标液的吸光度，然后以标液浓度为横坐标，吸光度为纵坐标作图，理论上应该得到一条过原点的直线，称为标准曲线。然后取被测试液在相同条件下显色、测定，根据测得的吸光度在标准曲线上查出其相应浓度从而计算出含量。

(2) 多组分定量方法

由于吸光度具有加合性，因此可以在同一试样中测定多个组分。X、Y 组分最大吸收波长不重叠，相互不干扰，可以按两个单一组分处理。X、Y 相互干扰，此时可

通过解联立方程组求得 X 和 Y 的浓度。

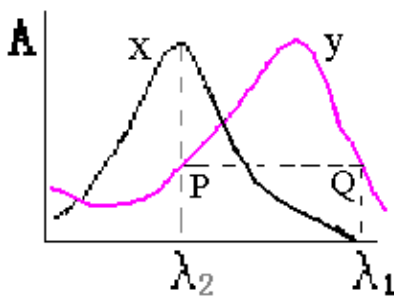


图.多组分测得的相互叠加的吸收曲线

习题讲解:

(1) 用吡啶类显色剂光度法测定 Cu^{2+} , $\epsilon = 2.00 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. 试液中 Cu^{2+} 浓度在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 范围内, 使用 1cm 比色皿进行测定, 吸光度和透光率的范围如何? 若光度计的透光率读数误差 ΔT 为 0.005, 可能引起的浓度测量相对误差为多少? (提示从浓度相对误差与透光率的关系方面考虑)

(2) 某有色溶液以试剂空白做参比, 用 1cm 吸收池在最大波长处测得 $A=1.12$, 已知有色溶液的 $\epsilon = 2.5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. 若用示差法测定上述溶液, 使其测量误差最小, 则参比溶液的浓度为多少? (提示: 思考测量误差最小时吸光度 A 为多少?)

本讲师生互动

课堂提问: (1) 显色反应的作用是什么? 加深学生对分光光度基本分析步骤的理解。

(2) 具体测量时, 透光率在什么值时, 误差最小?

本讲作业安排及课后反思

作业: 教材 p44 思考题 5; 习题 4、7、9。提交时间: 下一次课课前。

综合训练: 查阅资料, 设计测试方案: 紫外分光光度法测定苯甲酸含量, 要求写出实验方法、原理、分析步骤、数据处理方法。

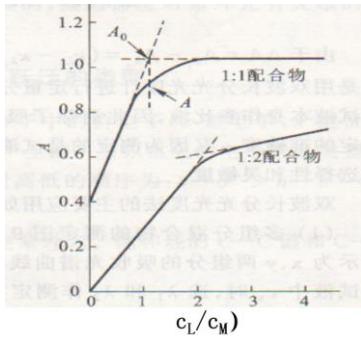
课前准备情况及其他相关特殊要求

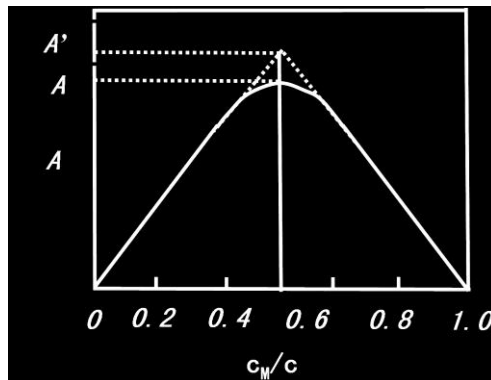
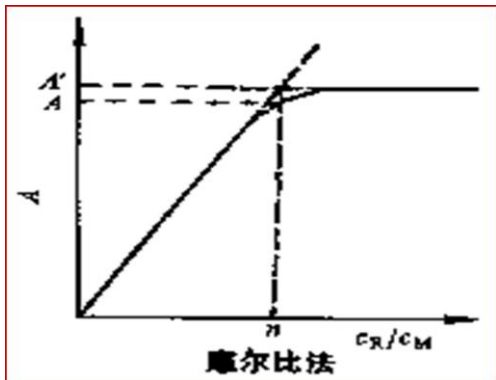
课前准备: 简单回顾上一个教学单元的内容。

本讲教学单元的参考资料

王炳强主编. 《仪器分析-光谱与电化学分析技术》(第一版). 北京: 化学工业出版社, 2010, 第二章.

7.5 教学单元五

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	仪器分析	1.5/24	专业必修	5/2	
本讲教学目标 (1) 掌握光度法测定络合物的组成及弱酸的离解常数。						
本讲教学内容						
知识点: (1) 光度法测定络合物的组成; (2) 光度法测定弱酸的离解常数。 重点和难点: (1) 光度法测定弱酸的离解常数。						
本讲教学过程及教学方法						
教学方法: 多媒体教学结合书面板书, 课堂提问。 教学过程: 以发问的方式带领学生回顾上一讲的内容, 接下来进行下面内容的讲授: (1) 络合物组成的测定 饱和法指固定金属离子 M 的浓度, 改变络合剂 L 的浓度, 得到一系列比值不同的溶液, 并配置相应的试剂空白作为参比液, 分别测定吸光度, 得到吸光度 $A \sim c_L/c_M$ 图。  连续变化法 (图片显示)						



应用：络合物离解常数的测定：

$$\text{离解度： } \alpha = \frac{A - A'}{A}$$

络合物的条件稳定常数： $MR \rightleftharpoons M + R$

总浓度 c

平衡浓度 $c(1-\alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha$

$$K'_{\text{稳}} = \frac{[MR']}{[M'] \times [R']} = \frac{1-\alpha}{c\alpha^2}$$

(2) 弱酸弱碱离解常数的测定（重点讲授）

在分析化学中所用的指示剂或显色剂大多是有机弱酸或弱碱，若它们的酸色形和碱色形的吸收曲线不重叠，就可能用分光光度法测定其离解常数。该法特别适用于溶解度较小的有机弱酸或弱碱。

设有一元弱酸 HA ，其离解反应如下：



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

$$pK_a = pH - \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$c_{HA} = [HA] + [A^-]$$

$$[HA] = \frac{c_{HA} \times [H^+]}{K_a + [H^+]}$$

$$[A^-] = \frac{c_{HA} \times K_a}{K_a + [H^+]}$$

分光光度法测离解常数：（难点，推导过程需详细介绍）

设用 1.0 cm 吸收池，在特定波长下测得试液的吸光度为 A ，则：

$$A = \varepsilon_{HA} \times [HA] + \varepsilon_{A^-} \times [A^-] = \varepsilon_{HA} \times \frac{c_{HA} \times [H^+]}{K_a + [H^+]} + \varepsilon_{A^-} \times \frac{c_{HA} \times K_a}{K_a + [H^+]}$$

其中， c_{HA} 为分析浓度，令 $A_{HA} = \varepsilon_{HA} \times c_{HA}$ ， $A_{A^-} = \varepsilon_{A^-} \times c_{A^-}$ ，分别为弱酸在高酸度和强碱性时的吸光度，溶液中该弱酸则几乎全部分别以 HA 或 A 形式存在（此处强调为什么可以这样推导）。吸光度可以写做：

$$A = \frac{A_{HA} \times [H^+] + A_{A^-} \times K_a}{K_a + [H^+]} \Rightarrow K_a = \frac{A_{HA} - A}{A - A_{A^-}} \times [H^+] \Rightarrow pK_a = -\lg\left(\frac{A_{HA} - A}{A - A_{A^-}}\right) + pH$$

根据上述公式，引导学生思考：用分光光度法测得弱酸离解常数需要测定哪些参数，如何设计测定方案？

例题：

（1）在 $Zn^{2+} + 2Q^{2-} \rightarrow ZnQ_2$ 显色反应中，当螯合物浓度超过阳离子 40 倍以上时，可以认为 Zn^{2+} 全部生成 ZnQ_2 ，在选定的波长下，用 2cm 吸收池，测得两种显色反应溶液的吸光度如下，求该配合物的稳定常数。

Zn^{2+} 初始浓度	Q^{2-} 初始浓度	A
$8.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$4.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	0.364
$8.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$2.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	0.273

本讲师生互动

课堂提问：（1）饱和法和连续变化法的适用条件？

本讲作业安排及课后反思

教材 p44 习题 11。本章结束，对本章内容进行小结。递交时间：下一次课课前。

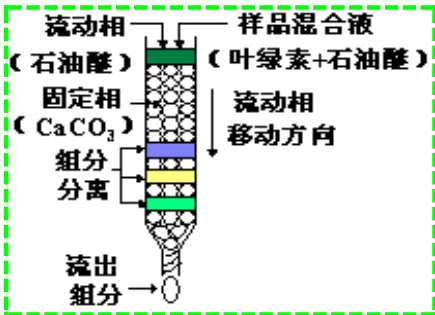
课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：简单回顾上一教学单元内容。

本讲教学单元的参考资料

王炳强主编. 《仪器分析-光谱与电化学分析技术》(第一版). 北京: 化学工业出版社, 2010, 第二章.

7.6 教学单元六

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	仪器分析	1.5/24	专业必修	6/2	
<p>本讲教学目标</p> <p>(1) 掌握气相色谱分析理论中的基本概念，气相色谱分离的基本原理；</p> <p>(2) 了解色谱分离条件的选择。</p>						
<p>本讲教学内容</p> <p>知识点：</p> <p>(1)气相色谱法概述；</p> <p>(2)气相色谱分析理论基础；</p> <p>(3)色谱分离条件的选择。</p> <p>重点：</p> <p>(1) 色谱分离原理；</p> <p>(2) 色谱流出曲线及相关术语，塔板理论，速率理论；</p> <p>(3) 色谱分离条件的选择。</p> <p>难点：</p> <p>(1) 分配系数的概念；</p> <p>(2) 塔板理论，分离度的概念，色谱柱性能评价；</p> <p>(3) 分离条件选择（固定液选择）。</p>						
<p>本讲教学过程及教学方法</p> <p>教学方法： 多媒体教学结合书面板书，课堂提问。</p> <p>教学过程：</p> <p>(1) 气相色谱法概述 （以纸层析法引出色谱法，同时引导学生了解色谱分离的概念）</p>						
						
<p>Tsweet 分离叶绿素示意图</p>						

概念：色谱法是一种高效能的物理分离技术，将它用于分析化学并配合适当的检测手段，就成为色谱分析法。

气相色谱过程：待测物样品被蒸发为气体并注入到色谱分离柱柱顶，以惰性气体（指不与待测物反应的气体，只起运载蒸汽样品的作用，称载气）将待测物样品蒸汽带入柱内分离。

其分离原理是基于待测物在气相和固定相之间的吸附-脱附（气固色谱）和分配（气液色谱）来实现的。因此可将气相色谱分为气固色谱和气液色谱。

气固色谱：利用不同物质在固体吸附剂上的物理吸附-解吸能力不同实现物质的分离。

由于活性（或极性）分子在这些吸附剂上的半永久性滞留(吸附-脱附过程为非线性的)，导致色谱峰严重拖尾，因此气固色谱应用有限。只适于较低分子量和低沸点气体组分的分离分析。

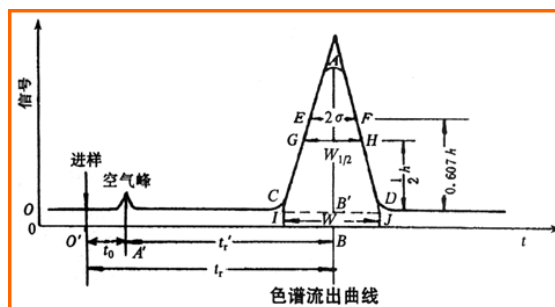
气液色谱：通常直接称之为气相色谱。它是利用待测物在气体流动相和固定在惰性固体表面的液体固定相之间的分配原理实现分离。

分配系数 K （难点和重点，色谱分离的基础）

$$K = \frac{\text{组分在固定相中的浓度}}{\text{组分在流动相中的浓度}} = \frac{c_s}{c_m}$$

(2) 气相色谱分析理论基础

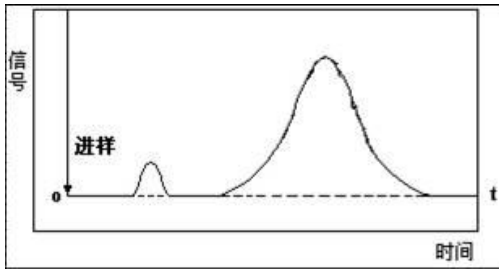
色谱流出曲线：试样经色谱柱获得分离，按先后次序经过检测器时，检测器就将流动相中各组分浓度变化转变成电信号，由记录仪记录下信号—时间曲线，称为色谱流出曲线或色谱图。



色谱相关术语

由色谱流出曲线可直接得到的相关术语：

基线：色谱操作条件下，仅有流动相通过检测器时，由记录仪得到的信号—时间曲线。
基线漂移：基线随时间定向缓慢地变化。



基线



基线漂移

色谱峰：流动相带着组分通过检测器时，由记录仪得到的信号—时间曲线。

峰底(Peak base)：从峰的起点到峰的终点之间连线。

峰高(Peak height)：峰的顶点至峰底的距离,用 h 表示。

峰面积 (Peak area)：峰与峰底所包围的面积，用 A 表示。

色谱峰区域宽度(Peak width)。

色谱时间

色谱时间主要有：

死时间 t_M ：不被固定相吸附或溶解的惰性组分，从进样到出峰的峰顶点之间测得的时间，用 t_M 表示。

保留时间 t_R ：从进样到组分的峰顶点出现时所用的时间，用 t_R 表示。

调整保留时间 t_R' ：调整保留时间是指从组分的保留时间扣除死时间后的时间，用 t_R' 表示。 $t_R' = t_R - t_M$

色谱体积

色谱体积主要有：

死体积：死体积指色谱柱填充固定相后的空隙体积，又指在死时间内流动相流经色谱柱的体积。死体积通常用 V_m 表示。

$$V_m = t_M \times F_C$$

F_C 表示流动相的体积流速 (mL/min)

保留体积：保留体积指从进样开始，到检测器中样品浓度最大时，流动相流经色谱柱的体积。通常用 V_R 表示。

$$V_R = t_R \times F_C$$

调整保留体积：调整保留体积指保留体积扣除死体积后的体积。通常用 V_R' 表示。

$$V_R' = t_R' \times F_C$$

相对保留值

相对保留值指某组分 i 与基准组分 s 的调整保留值之比。通常用 r_{is} 表示。也叫选择因子 k

$$r_{is} = \frac{t'_{R(i)}}{t'_{R(s)}} = \frac{V'_{R(i)}}{V'_{R(s)}}$$

色谱的流出曲线图可以解决的主要问题

- 1) 色谱峰出现的位置决定于物质的性质，根据色谱峰的位置可对组分进行定性；
- 2) 色谱峰的面积和峰高是组分浓度或含量的量度，故根据色谱峰的面积或峰高，可对组分进行定量；
- 3) 根据色谱峰的位置及其宽度，可以对色谱柱的分离情况进行评价。
- 4) 色谱峰数——样品中组分的最少个数；
- 5) 色谱峰间距——固定相或流动相选择是否合适的依据。

(2) 色谱柱效能

(重点介绍)

(3) 塔板理论

(重点介绍)

基本假设

柱效能指标:

$$n_{\text{理论}} = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2$$

理论塔板高度 H 为:

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

由于死时间的存在，常用有效塔板 $n_{\text{有效}}$ 或有效塔板高度 $H_{\text{有效}}$ 作为色谱柱的效能指标，其计算公式为:

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t_R - t_M}{Y_{1/2}} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t'_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t'_R}{Y} \right)^2$$

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}}; \quad R = \frac{t'_{R(2)} - t'_{R(1)}}{\frac{1}{2}(Y_1 + Y_2)}$$

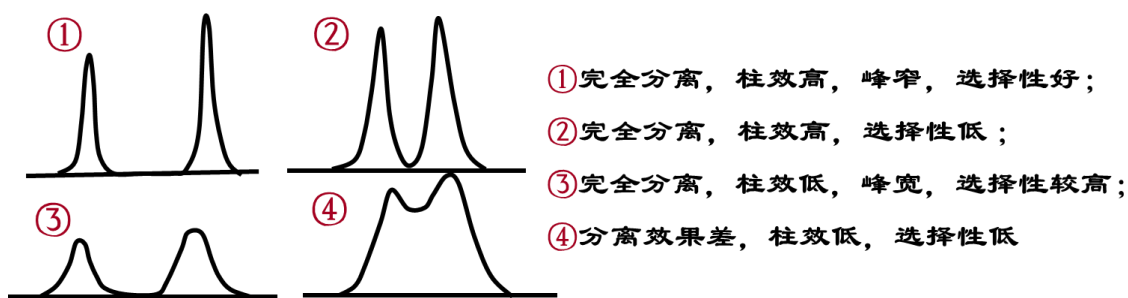
分离度 R : 相邻两组分色谱峰的调整保留时间(t'_R)之差与色谱峰底宽总和之半的比值。

当 $R=0.8$ 时，二组分分离程度可达 89%。

当 $R=1.0$ 时，二组分分离程度可达 98%，只有很少部分重合，可认为二组分刚好分开；

当 $R=1.5$ 时，二组分分离程度可达 99.7%，可认为二组分已完全分离。

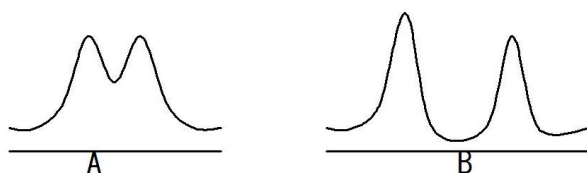
相邻两组份峰的分度程度可以下图表示:



分离度的影响因素

分离度 R 的定义并没有反映影响分离度的诸因素。实际上，分离度受理论柱效 (n)、选择因子 (α) 又叫相对保留值) 和容量因子 (k) 三个参数的控制。

两相邻组分怎样才算达到完全分离？第一是两峰之间必须有足够的距离。但若两峰之间有一定的距离，而每一个峰很宽，以致彼此严重交叠，如下图 A，则二组分仍无法分离。所以第二是峰必须很窄。只有同时满足两个条件，二组分才算达到完全的分，如下图 B。



色谱分离两种情况

①两峰间的距离由两组分在两相间的分配系数所决定。对于确定的组分，在一定的温度条件下，分配系数的大小取决于固定相的性质。即两峰间的距离受热力学因素控制。色谱峰宽度由色谱柱效能所决定。即：

两峰间距离——受色谱柱内热力学因素控制(与组分在体系中分配相关)

谱峰宽度——受色谱柱内动力学因素决定(组分在体系两相间扩散和传质)

②柱效能的高低与组分在色谱柱中的运动情况有关，为了控制组分的分离，必须全面考虑色谱热力学和色谱动力学这两个因素，正确的选择固定相和色谱分离操作条件。

(如何理解热力学因素和动力学因素?)

提示：塔板理论是一种半经验性理论。它用热力学的观点定量说明了溶质在色谱柱中移动的速率，解释了流出曲线的形状，并提出了计算和评价柱效高低的参数。但是，色谱过程不仅受热力学因素的影响，而且还与分子的扩散、传质等动力学因素有关，因此塔板理论只能定性地给出板高的概念，却不能解释板高受哪些因素影响；也不能

说明为什么在不同的流速下，可以测得不同的理论塔板数，因而限制了它的应用。

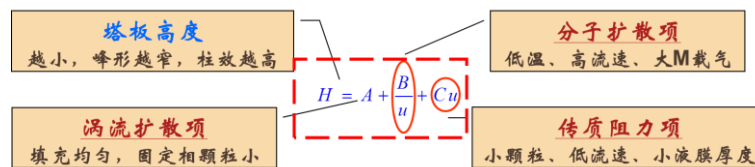
速率理论

荷兰学者范第姆特（Van Deemter）于1956年提出了速率理论，指出涡流扩散、分子扩散及组分在气相中和液相中的传质阻力是造成色谱峰扩张使得柱效下降的原因。并从理论上归纳出了联系各影响因素的速率理论方程式：

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

速率理论中 A, B, C 三项的具体含义：

H-理论塔板高度；u-载气线速度(cm/s)；涡流扩散系数；B-分子扩散系数；C-传质阻力系数



可见，当 A、B/u 以及 Cu 三项较小，H 减小，峰形变窄，柱效可提高

(3) 色谱分离条件选择

载气及其流速的选择

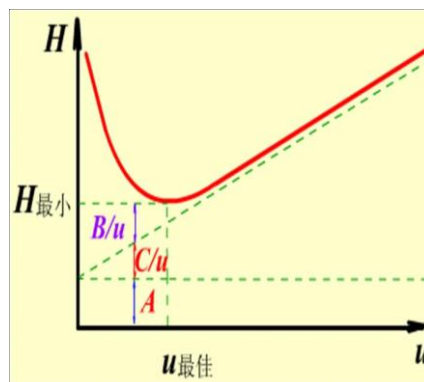
载气流速与柱效-最佳流速

载气流速低时：

分子扩散项成为影响柱效的主要因素，流速↑，柱效↓（如曲线的左边）。

载气流速较高时：

传质阻力项是影响柱效的主要因素，流速↑，柱效↓（如曲线的右边）。



H-u 曲线与最佳流速：

$$u_{\text{最佳}} = \sqrt{\frac{B}{C}} \quad H_{\text{最小}} = A + 2\sqrt{BC}$$

<p>柱温的选择：使柱温控制在固定液的最高使用温度和最低使用温度范围之内。</p> <p>低沸点组分峰易产生重叠，柱温一般选择接近或略低于组分平均沸点时的温度。</p> <p>程序升温。</p> <p>担体粒度的选择</p> <p>柱长和柱内径的选择</p>
本讲师生互动
<p>课堂提问：</p> <p>(1) 色谱的概念？</p> <p>(2) 色谱流出曲线的作用？</p> <p>(3) 最佳流速的推导。</p>
本讲作业安排及课后反思
<p>作业：教材 p64 习题 6、7、17 和 18。下一次课上课之前交。</p> <p>课后反思：色谱分析的本质是什么，根据色谱流出曲线可以得到哪些结果？</p>
课前准备情况及其他相关特殊要求
<p>课前准备：简单回顾上一单元的教学内容。</p>
本讲教学单元的参考资料
<p>苏立强主编. 《色谱分析法》(第一版).北京：清华大学出版社，2009，第二章.</p>

7.7 教学单元七

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷 英	仪器分析	1.5/24	专业必修	7/2	
本讲教学目标						
<p>(1) 气相色谱仪的构造；</p> <p>(2) 了解气相色谱检测器的种类和适用样品条件。</p> <p>(2) 了解气相色谱固定相及其选择；</p>						
本讲教学内容						
知识点：						
<p>(1) 固定相及其选择；</p> <p>(2) 气相色谱检测器；</p> <p>(3) 程序升温技术。</p>						

重点和难点:

- (1) 固定液的选择;
- (2) 各种检测器的检测原理;
- (3) 程序升温技术。

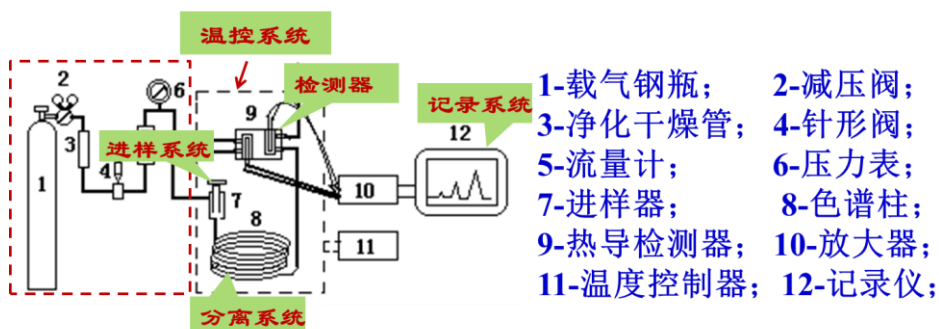
本讲教学过程及教学方法

教学方法: 多媒体教学结合书面板书, 课堂提问。

教学过程:

(1) 气相色谱仪的构造

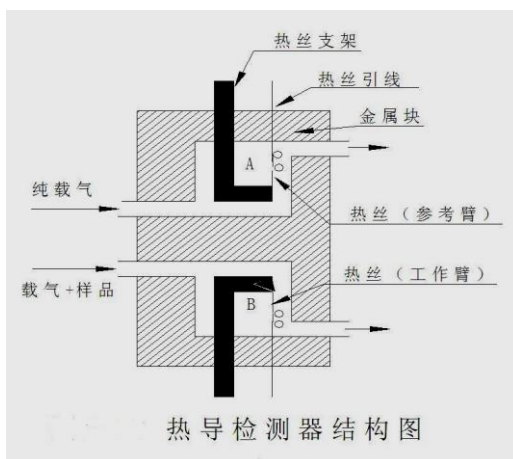
气相色谱仪流程由气路系统、进样系统、分离系统、检测系统、信号放大记录系统和温度控制系统组成, 其中分离系统和检测系统是色谱分析的重点。



(2) 气相色谱检测器

热导池检测器: 热导池检测器(TCD)是利用被测组分和载气的导热系数不同而响应的浓度型检测器。

(图示法讲解)



热导池检测器的特点:

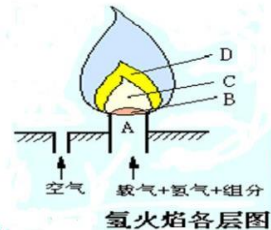
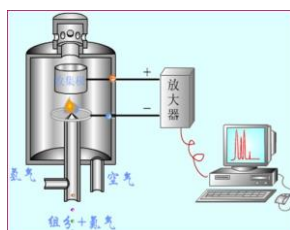
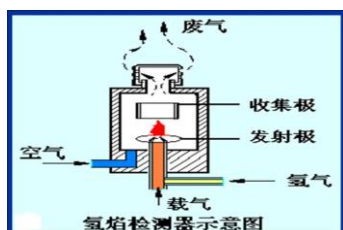
- 结构简单;
- 灵敏度适宜;

稳定性好；

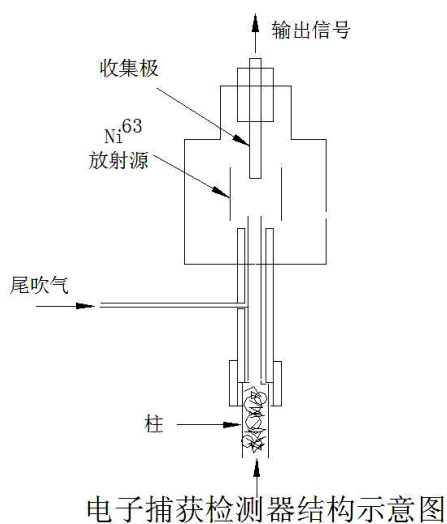
线性范围广；

检测挥发性的无机物和有机物。

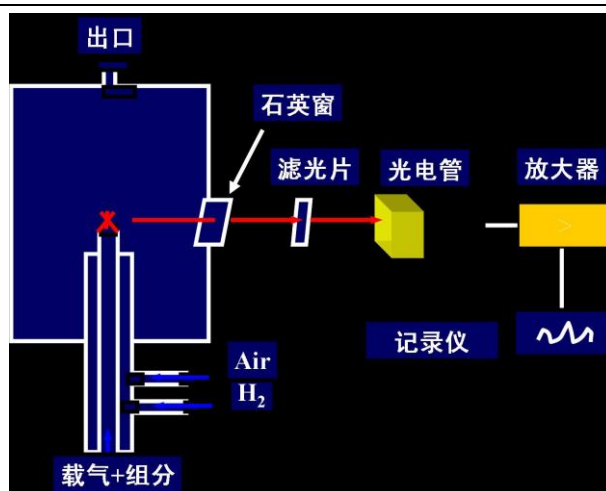
氢火焰离子化检测器：氢火焰离子化检测器（FID）简称氢焰检测器，是目前应用最广泛，比较理想的一种质量型检测器。（图示法讲解）



电子捕获检测器：电子捕获检测器（ECD）是目前气相色谱中广泛应用的一种高灵敏度，高选择性的检测器。高选择性是指对具有电负性（分子或原子捕获电子产生负离子的机率）的物质，如含有卤、硫、磷、氮的物质有信号。（图示法讲解）

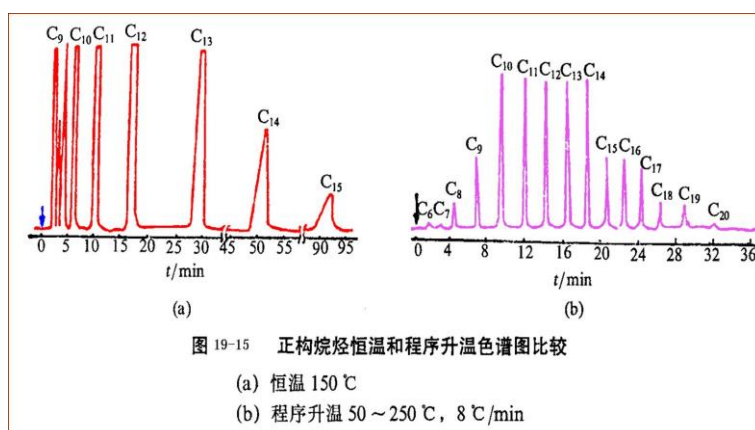


火焰光度检测器（FPD）：火焰光度检测器是一种对含硫、含磷化合物具有高选择性和高灵敏度的检测器，它能检测 ppm 和 ppb 级的硫、磷化合物，可用于大气中痕量污染物，特别是硫化合物的分析，对农产品和水中痕量有机硫、磷农药残余物的分析。（图示法讲解）



(3) 程序升温技术: 程序升温是指按预先设定的程序对色谱柱箱进行控温操作 (温度由低到高)。

优点: 可兼顾高沸点和低沸点的样品的分离效果和分析时间, 使不同沸点组分都在一个合适的柱温下分离, 可大大改善分离效果。



(4) 气相色谱固定相

固体固定相

液体固定相

固定液

(此处重点介绍)

① 固定液的特点: 固定液品种繁多, 能得到较好的对称峰, 固定液的用量可以任意变化, 又易于涂敷组分保留值的重现性较好, 色谱柱的寿命较长。

② 固定液具备的条件:

- 1) 蒸汽压要低, 热稳定性要好——流失少;
- 2) 化学稳定性要好——不与其它物质反应;
- 3) 溶解度要大——分配系数 K 适当;

<p>4) 选择性要高。</p> <p>5) 粘度和凝固点要低。</p> <p>③ 组分与固定液分子间的相互作用力：静电力，诱导力，色散力，氢键力。</p> <p>④固定液的特性及分类</p> <p>⑤固定液的选择：根据相似相溶原理选择。</p>
<p>本讲师生互动</p>
<p>课堂提问：</p> <p>(1) 固定液的选择原理是什么？</p> <p>(2) 程序升温技术有何优点？</p>
<p>本讲作业安排及课后反思</p>
<p>作业：教材 p103 习题 3、12。递交时间：下一次上课之前交。</p> <p>课后反思：各类检测器的特点和各自适用样品种类。</p>
<p>课前准备情况及其他相关特殊要求</p>
<p>课前准备：回顾上一单元教学内容，督促学生提交作业。</p>
<p>本讲教学单元的参考资料</p>
<p>苏立强主编. 《色谱分析法》(第一版).北京：清华大学出版社，2009，第三章.</p>

7.8 教学单元八

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷 英	仪器分析	1.5/24	专业必修	8/2	
本讲教学目标						
<p>(1) 了解气相色谱定性方法；</p> <p>(2) 掌握气相色谱定量方法。</p>						
本讲教学内容						
<p>知识点：</p> <p>(1) 气相色谱定性方法；</p> <p>(2) 气相色谱定量方法。</p> <p>重点：</p> <p>(1) 归一法和内标法。</p>						

本讲教学过程及教学方法

教学方法：多媒体教学结合书面板书，课堂提问。

教学过程：

(1) 气相色谱定性方法

(课堂讲授)

利用保留时间和保留体积定性

利用相对保留值定性

利用加入已知物增加峰高定性

利用双柱定性

利用文献的保留值数据定性

$$I_x = 100 \left[\frac{\lg t'_{R_x} - \lg t'_{R_z}}{\lg t'_{R_{z+1}} - \lg t'_{R_z}} + z \right]$$

利用选择性检测器进行定性分析

与其它仪器结合定性

(2) 气相色谱定量方法

(课堂讲授结合板书)

色谱定量分析的依据：在一定的操作条件下，检测器的响应信号（色谱图上的峰面积或峰高）与进入检测器的组分*i*的重量或浓度成正比。

即： $A_i = s_i m$ 或 **峰面积的测量方法** $m_i = A_i / s_i = f_i A_i$

定量方法

① 归一化法

$$\text{计算公式为： } P_i \% = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_n} \times 100\% = \frac{f_i'}{\sum_{i=1}^n (f_i' A_i)} \times 100\%$$

式中：为几个组分中*i*组分的峰面积校正因子。

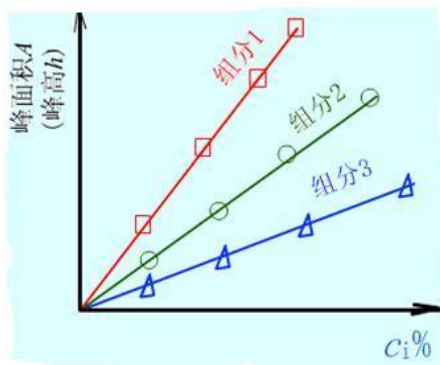
② 内标法：

试样中加入内标物重量 m_s 已知，称取的试样重 m 已知，故样品中 $\frac{m_s}{m}$ 是已知的。

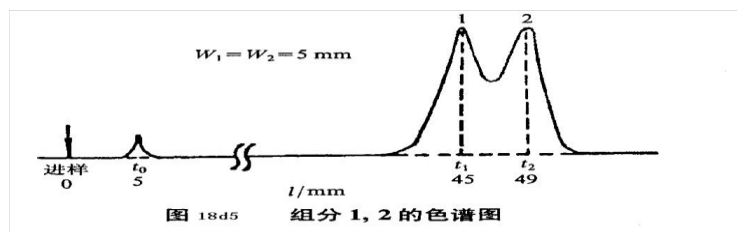
$$\begin{aligned} m_i &= f_i \cdot A_i & m_s &= f_s \cdot A_s \\ \frac{m_i}{m_s} &= \frac{A_i \cdot f_i}{A_s \cdot f_s} & m_i &= \frac{A_i \cdot f_i}{A_s \cdot f_s} \cdot m_s \end{aligned}$$

$$C_i \% = \frac{m_i}{m} \times 100\% = \frac{A_i \cdot f_i \cdot m_s}{A_s \cdot f_s \cdot m} \times 100\%$$

③ 外标法：外标法又称已知样校正法或**标准曲线法**。



习题讲解：(1) 有一根 1m 长的柱子，分离组分 1 和 2 得到如图。图中横坐标 1 为记录笔走纸距离。若欲得到 $R=1.2$ 的分离度，有效塔板数应为多少？色谱柱要加到多长？



(2) 已知物质 A 和 B 在一个 30.0cm 柱上的保留时间分别为 16.40 和 17.63min.不被保留组分通过该柱的时间为 1.30 分钟.峰宽为 1.11 和 1.21min,计算:

- ①柱分辨率;
- ②柱的平均理论塔板数目;
- ③塔板高度;
- ④达到 1.5 分离度所需的柱长度;
- ⑤在较长柱上把物质 B 洗脱所需要的时间.

本讲师生互动

课堂提问:

- (1) 校正因子的概念，为什么要引入校正因子？
- (2) 归一法和内标法的适用条件是什么？

本讲作业安排及课后反思

作业：教材 p64 习题 14、20、21。本章结束，做小结。布置学生查阅资料，了解气相色谱的应用。

课后反思：色谱分析的步骤和方法。

课前准备情况及其他相关特殊要求
课前准备：回顾上一单元教学内容，提出本讲的主要教学内容。
本讲教学单元的参考资料
苏立强主编. 《色谱分析法》（第一版）.北京：清华大学出版社，2009，第二章，第三章.

7.9 教学单元九

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷 英	仪器分析	1.5/24	专业必修	9/2	
本讲教学目标						
(1) 高效液相色谱分析法的分离原理； (2) 定性定量分析方法。						
本讲教学内容						
知识点： (1) 高效液相色谱法的特点； (2) 高效液相色谱法的主要类型； (3) 液相色谱法固定相； (4) 液相色谱法流动相； (5) 高效液相色谱仪。						
重点： (1) 高效液相色谱分析法的原理过程； (2) 固定相和流动相的选择原则。						
难点： (1) 固定相和流动相的选择原则； (2) 正相色谱和反相色谱的概念。						
本讲教学过程及教学方法						
教学方法： 多媒体教学结合书面板书，课堂提问。 教学过程： (1) 高效液相色谱法的特点						

表 1.经典液相色谱和高效液相色谱的比较

	经典 LC	HPLC
固定相	粗粒 75~600 μm	多孔微粒 <15 μm (3~10)
色谱柱	玻璃 10~200cm 内径 10~50mm	不锈钢 10~25cm 内径 4~5mm
流动相输送	仅靠重力	高压输液泵
入口压力	0.001~0.1MPa	2~20MPa
柱效/n(块/m)	2~50	$2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$
分析时间/h	1~20	0.05~1
进样量/g	1~10	$10^{-6} \sim 10^{-2}$

高效液相色谱法是适合高沸点、热不稳定化合物及生化试样的高效分离分析方法。

表 2、高效液相色谱法和气相色谱法之间的差异

	气相色谱法	高效液相色谱法
使用条件	高温	室温下即可
样品要求	需要先气化处理； 适用于挥发性大、热稳定性好，无腐蚀性样品	只需在流动相中有一定溶解度即可； 适于分离沸点高、极性高、热稳定性差的化合物
不能分析	难挥发，热稳定性差， 有腐蚀性的样品	在流动相中无溶解度的样品
提高选择性的方法	改变流动相不能达到， 只有更换固定相或柱子	改变流动相或固定相可提高选择性
色谱峰变宽因素	涡流扩散、分子扩散、 传质阻力	主要受传质阻力影响
直接分离	占有机的15%-20%	80%左右都可以进行分离



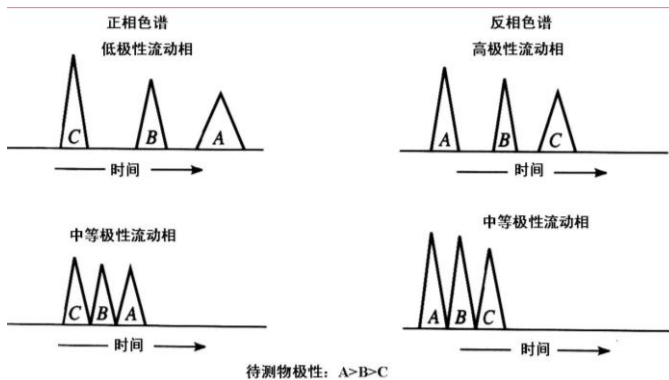
(2) 高效液相色谱法的主要类型

反相与正相高效液相色谱

·反相高效液相色谱：固定相极性<流动相极性

·正相高效液相色谱：固定相极性>流动相极性

正、反相色谱中极性和保留时间的关系



表给出了正相色谱和反相色谱的比较

色谱操作	正相色谱	反相色谱
固定相	极性	非(弱)极性
流动相	非(弱)极性	极性
流出次序	极性组分, k 大, 慢	极性组分, k 小, 快
流动相极性影响	极性增加, k 减小	极性增加, k 增大

离子交换色谱：是在有机高聚物或硅胶上接枝有机季胺或磺酸基团的阴、阳离子交换剂，以含盐的水溶液作流动相的色谱方法。

离子色谱：分析无机和有机离子的重要方法。

其它高效液相色谱模式：离子对色谱、体积排阻色谱、疏水作用色谱、胶束液相色谱等。

(3) 液相色谱法固定相

液固吸附色谱固定相：极性和非极性

液液分配色谱固定相：类似于 GC 填充柱的固定相

键合相色谱固定相：“固定液”是以化学键的形式与基体结合

离子色谱固定相

排阻色谱固定相

(4) 液相色谱法流动相

流动相的选择

流动相的特性

流动相类别

(5) 高效液相色谱梯度洗脱技术

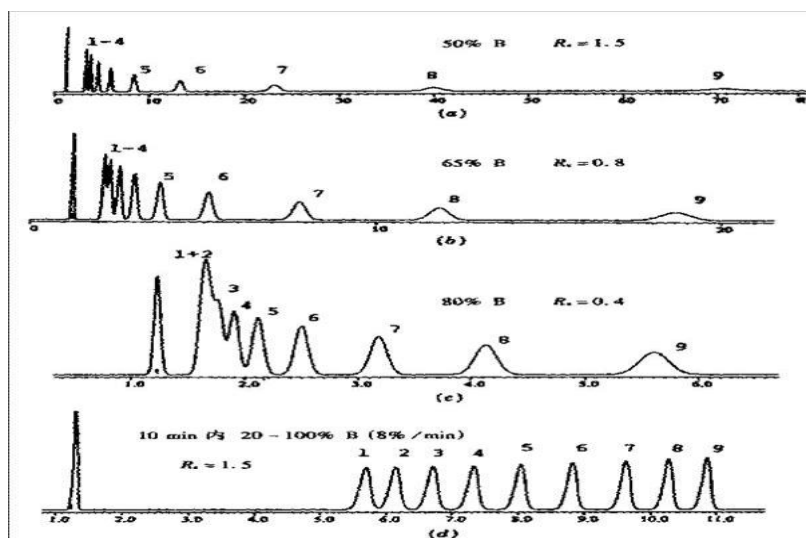
单一洗脱剂：

等度洗脱：流动相的 k 值恒定

梯度洗脱：改变流动相的 k 值

梯度变化速率

梯度范围

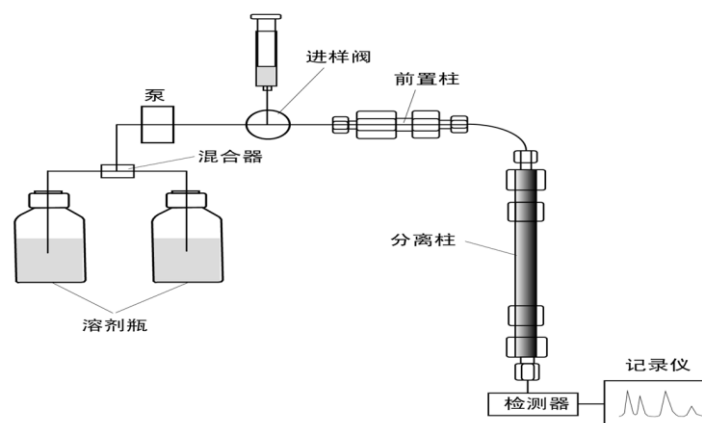


等度洗脱和梯度洗脱分离度对比

注意：提示学生梯度洗脱与程序升温类似的作用但又不同

(6) 高效液相色谱仪

高效液相色谱仪器结构：色谱仪器的流程由液体流动相的输液系统、进样系统、分离系统、检测系统、信号放大记录系统组成，其中高压泵、色谱柱和检测系统是高效液相色谱的主要部件。



高效液相色谱示意图

本讲师生互动

课堂提问：

(1) 正相色谱和反相色谱的流出顺序比较？

本讲作业安排及课后反思

作业安排：教材 p129 习题 6、7、9、12。

课后反思：液相色谱和气相色谱的分离条件的选择有何不同？

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：回顾气相色谱的相关知识，提出本讲的主要内容。

本讲教学单元的参考资料

苏立强主编. 《色谱分析法》(第一版).北京：清华大学出版社，2009，第四章.

7.10 教学单元十

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工	雷英	仪器分析	1.5/24	专业必修	10/2	

本讲教学目标

(1) 巩固前面色谱的基本原理的内容

(2) 巩固气相色谱仪和液相色谱的构造的区别和联系;

(3) 了解气相色谱检测器的种类和适用样品条件。

(4) 几种常见的气相色谱法及其适用条件

本讲教学内容

知识点:

(1) 进一步巩固并加深对色谱基础理论的掌握;

(2) 加深对气相和高效液相色谱仪器构造的了解

(3) 掌握几种主要的检测器及其适用范围 (a.紫外检测器、b.示差折光检测器
c.荧光检测器、d.电化学检测器);

(4) 几种常见的液相色谱法 (吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法、体积排阻
色谱法);

重点:

(1) 色谱基础理论的应用;

(2) 几种常用的液相色谱仪检测器及其检测范围。

难点:

(1) 检测器的适用范围、条件;

(2) 几种常见的液相色谱方法。

本讲教学过程及教学方法

教学方法: 多媒体教学结合书面板书, 课堂提问。

教学过程:

1. 色谱基础理论

(1) 色谱分析法需要解决的问题:

色谱分离过程的热力学和动力学问题。

影响分离及柱效的因素与提高柱效的途径, 柱效与分离度的评价指标及其关系。

(2) 组分保留时间为何不同? 色谱峰为何变宽?

组分保留时间: 色谱过程的热力学因素控制;

(组分和固定相的结构和性质)

色谱峰变宽: 色谱过程的动力学因素控制;

(两相中的运动阻力, 扩散)

(3) 两种色谱理论：塔板理论和速率理论

踏板理论的理解应注意：

(a)当色谱柱长度一定时，塔板数 n 越大(塔板高度 H 越小)，被测组分在柱内被分配的次数越多，柱效能则越高，所得色谱峰越窄。

(b)不同物质在同一色谱柱上的分配系数不同，用有效塔板数和有效塔板高度作为衡量柱效能指标时，应指明测定物质。

理论的不足：

(c)柱效不能表示被分离组分的实际分离效果，当两组分的分配系数 K 相同时，无论该色谱柱的塔板数多大，都无法分离。

(d)塔板理论无法指出影响柱效的因素及提高柱效的途径。

速率理论的理解应注意：

(a)组分分子在柱内运行的多路径与涡流扩散、浓度梯度所造成的分子扩散及传质阻力使气液两相间不能瞬间达到分配平衡是造成色谱峰扩展柱效下降的主要原因。

(b)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。

(c)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。

(4) 定性和定量分析方法

定量方法

归一化法：适用于所有组分都出峰

$$P_i\% = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_n} \times 100\% = \frac{f_i \cdot A_i}{\sum_{i=1}^n (f_i \cdot A_i)} \times 100\%$$

内标法：适用于当混合物中所有组分不能全部流出色谱柱，或只需测定混合物中某几个组分时，可采用内标法定量。

$$P_i\% = \frac{m_i}{m} \times 100\% = \frac{f_i \cdot A_i \cdot m_s}{f_s \cdot A_s \cdot m} \times 100\%$$

外标法：有标样且待测样品浓度变化范围不太大的情况下

例题：[例 1] 有一根 1 m 长的柱子，分离组分 1 和 2 如下图。图中横坐标 1 为记录笔走纸距离。

若欲得到 $R=1.2$ 的分离度，有效塔板数应为多少？色谱柱要加到多长？

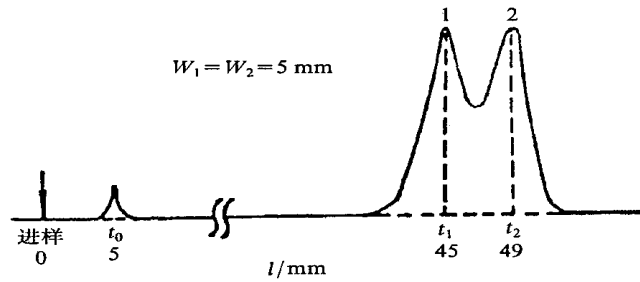


图 18d5 组分 1, 2 的色谱图

解: 组分 2 对组分 1 的相对保留值 r_{21}

$$r_{12} = \frac{t'_{r_2}}{t'_{r_1}} = \frac{49 - 5}{45 - 5} = 1.1$$

若使 $R_2 = 1.2$, 所需塔板数 n_2 可计算:

$$n_2 = 16R_2^2 \left(\frac{r_{21}}{r_{21} - 1} \right)^2 = 16 \times 1.2^2 \times \left(\frac{1.1}{1.1 - 1} \right)^2 = 2788 \text{ 块}$$

$$R = \frac{2(t_{r_2} - t_{r_1})}{w_1 + w_2}$$

$$R_1 = \frac{2 \times (49 - 45)}{5 + 5} = 0.8$$

由 $\left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 = \frac{L_1}{L_2}$, 可得:

$$L_2 = L_1 \times \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2 = 2.25 \text{ m}$$

$$\Delta L = 2.25 - 1 = 1.25 \text{ m}$$

【例 2】 已知一色谱柱在某温度下的速率方程的 $A = 0.08 \text{ cm}^2/\text{s}$; $B = 0.65 \text{ cm}^2/\text{s}$; $C = 0.003 \text{ s}$, 求最佳线速度 u 和最小塔板高 H .

解: 欲求 u 最佳和 H 最小, 要对速率方程微分, 即

$$dH/du = d(A + B/u + Cu)/du$$

$$= -B/u^2 + C = 0$$

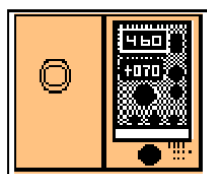
而, 最佳线速: $u_{\text{最佳}} = (B/C)^{1/2}$

最小板高: $H_{\text{最小}} = A + 2(BC)^{1/2}$

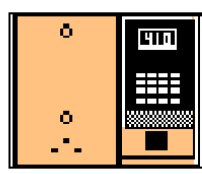
可得 $u_{\text{最佳}} = (0.65/0.003)^{1/2} = 14.7 \text{ cm/s}$

$$H_{\text{最小}} = 0.08 + 2(0.65 \times 0.003)^{1/2} = 0.1683\text{cm}$$

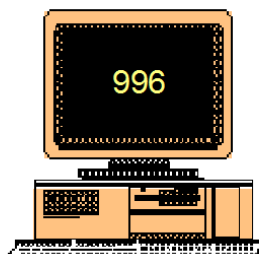
(2) 高效液相色谱法的检测器



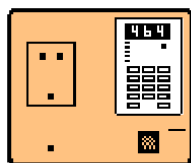
电化学



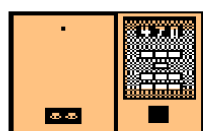
示差折光



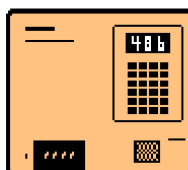
光电二极管矩阵



脉冲安培

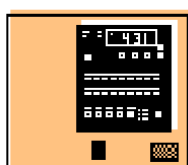


荧光

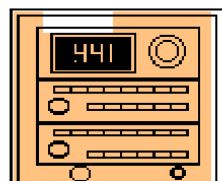


可调波长紫外/可见

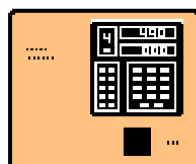
其他：放射性、质谱
热能、LALLS
蒸发质量、粘度



电导



固定波长紫外



可编程紫外/可见

主要的检测器：p112

- a. 紫外检测器
- b. 示差折光检测器
- c. 荧光检测器
- d. 电化学检测器
- a. 紫外检测器

应用最广，对大部分有机化合物有响应。

特点：灵敏度高；

线性范围宽；

对流动相的流速和温度变化不敏感,可用于梯度洗脱；

波长可选，易于操作。

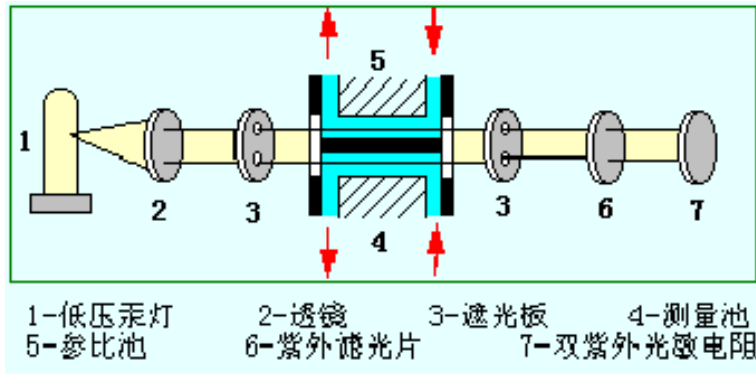


图 1.紫外检测器的构造与基本工作示意图

b.示差折光检测器

除紫外检测器之外应用最多的，浓度型通用检测器。

通过连续检测参比池和样品池中流动相之间的折光指数差值，折光指数差值与浓度线性关系： $\Delta n=(n_2-n_1)c$ 。

- ✓ 每种物质具有不同的折光指数,因此该检测器是通用型检测器；
- ✓ 对温度、组分敏感，不能用于梯度洗脱。

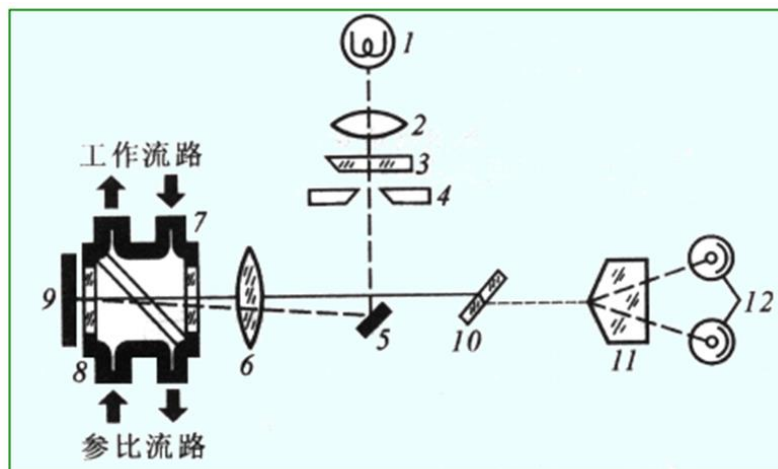


图 偏转式差示折光检测器光路图

1. 钨丝灯光源 2. 透镜 3. 滤光片 4. 遮光板 5. 反射镜
6. 透镜 7. 工作池 8. 参比池 9. 平面反射镜
10. 平面细调透镜 11. 棱镜 12. 光电管

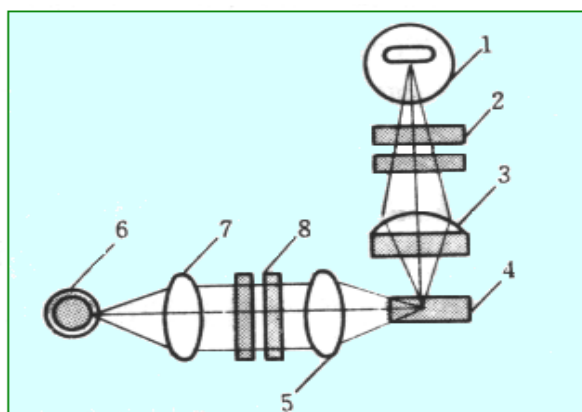
图 2、示差折光检测器构造示意图

c.荧光检测器

基本原理：溶液受到紫外光照射后，吸收紫外光而被激发到激发态，然后辐射出荧光，荧光强度与组分浓度呈正比。

高灵敏度、高选择性；

对多环芳烃，卟啉类化合物、农药、药物、氨基酸、甾类化合物等有快速响应；



荧光检测器示意图

1—光电倍增管；2—发射滤光片；3—透镜；
4—样品流通池；5—透镜；6—光源；7—透镜
8—激发滤光片。

图 3. 荧光检测器构造示意图

d. 电化学检测器

基于导电性质 离子溶液电导率测定离子浓度（离子色谱）；

氧化还原反应 测量电位、电流、电量来确定待测物浓度

- ✓ 灵敏度高，检出限 $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$
- ✓ 选择性高，只对电活性物质有响应；
- ✓ 线性范围宽，一般 4~5 个数量级；
- ✓ 结构简单，检测池体积小，柱外效应好，响应速度快

表 1. 灵敏度、选择性及适应能力

	示差折光	紫外	荧光	电化学
响应	通用	选择性	选择性	选择性
灵敏度/g	10^{-3}	10^{-9}	10^{-12}	10^{-12}
流速敏感	是	否	否	是
温度敏感	是	否	否	是
梯度洗脱	×	√	√	脉冲可以

3、几种常见的液相色谱法

(1) 吸附色谱法（硅胶色谱）

常用的固定相（极性固定相）：

硅胶、氧化铝、羟基磷灰石、分子筛等。

常用流动相（非极性、弱极性流动相）：

非极性有机溶剂，如己烷

添加少量乙酸等弱极性有机溶剂。

分离原理：基于样品的极性差异。

样品在硅胶色谱柱中的保留作用受两个因素控制：

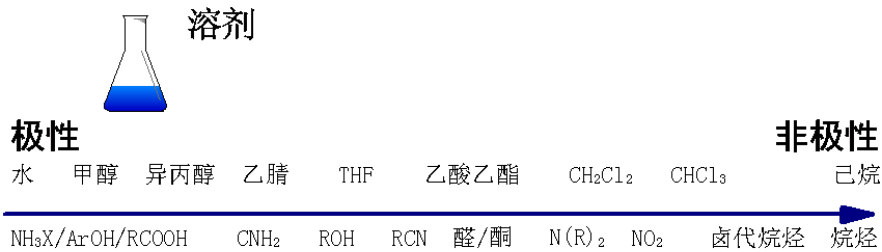
a. 样品分子和流动相分子对硅胶表面基团的竞争吸附

流动相极性大，与硅胶的相互作用强，则组分的吸附越弱，保留值小。

b. 流动相对样品的溶解能力

若流动相对组分有较大溶解度，组分在流动相中分配比例大，则组分的保留时间短。

常用溶剂的极性顺序：



- ✓ 在吸附色谱中决定样品分子吸附强弱的首要因素是样品分子的官能团，官能团极性增加或极性官能团增多，样品与硅胶的吸附作用增强。
- ✓ 吸附色谱对同系物的选择性小，对具有不同官能团的化合物的分离以及异构体的分离选择性高。

(2) 分配色谱法

由固定液的分布方式，分配色谱可分为：

- ✓ **液液色谱法**：固定液涂渍在载体上。流动相易将固定液冲洗下，造成柱流失。因此液液色谱法发展受限制。
- ✓ **键合相色谱**：固定液以化学键合在载体（硅胶）表面。目前，HPLC 中键合相色谱占 80%。

分离原理：

根据被分离的组分在流动相和固定相中溶解度不同而分离。分离过程实际上是一个分配平衡过程。

分配色谱法的分类 p126:

✓ 正相液相色谱法 (NPLC)

固定相极性较流动相强的液相色谱法。

✓ 反相液相色谱法 (RPLC)

固定相极性较流动相弱的液相色谱法。

正相色谱分离 基于极性相互作用

固定相: 极性键合相 (如氨基、氰基); 流动相: 以非极性烃类溶剂为主

应用: 主要用于甾醇类、类脂化合物、磷脂类、酚类、羰基类

反相分配色谱 基于溶质和极性溶剂之间的斥力, 而不是非极性溶质与固定相间微弱的非极性作用力。

应用: 有机物、药物、氨基酸、核苷酸、肽、分子量不大的蛋白质等。

(3) 离子交换色谱法

IEC 的流动相: 缓冲溶液, 如磷酸盐、甲酸盐、柠檬酸盐等。

固定相: 离子交换树脂 (苯乙烯与二乙烯交联形成的聚合物骨架)

应用特点: 分离离子型化合物

组分的保留值主要通过改变流动相 pH 值或流动相中盐的浓度来控制。

分离原理: 树脂上可电离离子与流动相中具有相同电荷的离子及被测组分的离子进行可逆交换, 根据各离子与离子交换基团具有不同的电荷吸引力而分离。

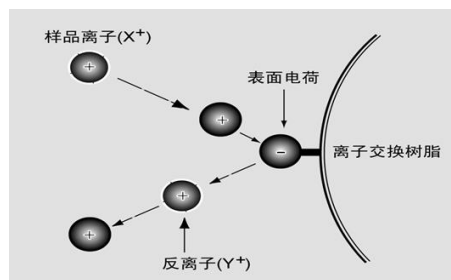


图 4、离子交换色谱中所进行的离子交换过程

分离基于离子的带电特性

影响洗脱次序的多种因素:

- ✓ 填料 (离子交换树脂) 的种类: 阴/阳, 强/弱, 交换基团
- ✓ 样品分子特性
- ✓ 流动相中盐的种类、浓度

✓ 温度及 pH 值

应用：无机物的分离。目前，许多有机离子型化合物都可用 IEC 进行分离。

IEC 在氨基酸、蛋白质、核糖核酸、有机胺、有机酸以及药物方面的应用越来越广。

(4) 体积排阻色谱法

体积排阻色谱法是根据分子在溶液中的体积大小来实现分离，一般用化学惰性的多孔物质（凝胶）为固定相，常见的凝胶有：

软质凝胶：葡聚糖凝胶、琼脂凝胶等，多孔网状结构。

半硬质凝胶：苯乙烯-二乙烯基苯交联共聚物，有机凝胶；

硬质凝胶：多孔硅胶、多孔玻璃珠等；

化学稳定性、热稳定性好、机械强度大，流动相性质影响小，可在较高流速下使用。

分离的基本原理：

分离原理：基于分子在溶液中的体积大小

洗脱次序：大分子先被洗脱

流动相不参与分离

分离效率低

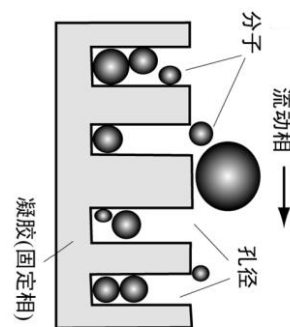


图 5、体积排阻色谱法分离过程

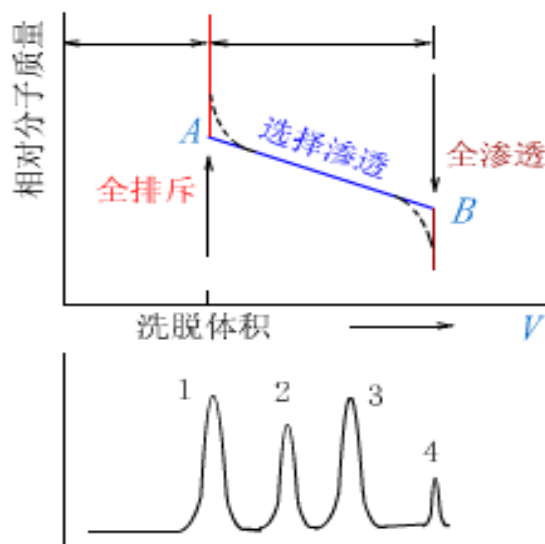


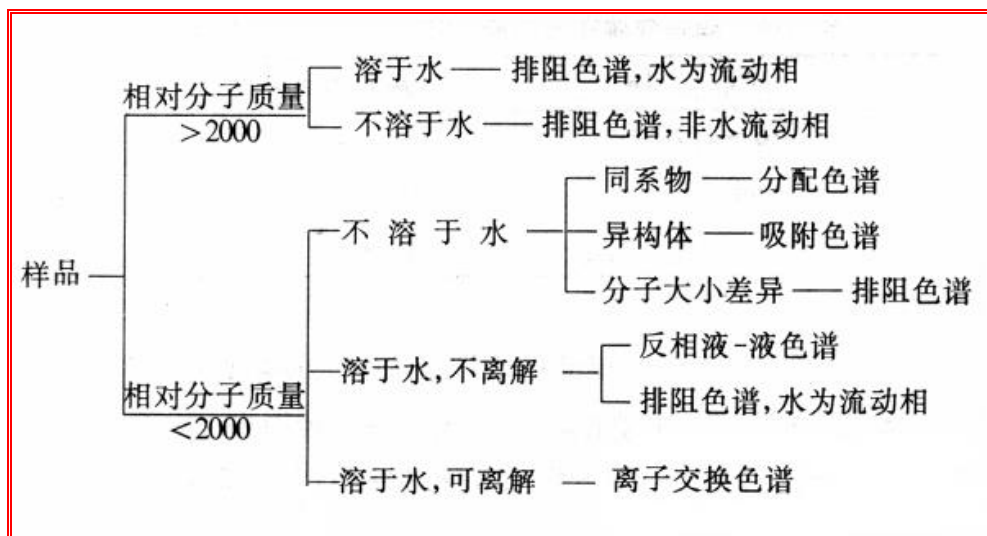
图 6、体积排阻色谱法的流出曲线

表 2、四种 HPLC 法的应用范围

分离类型	分离对象			备注
	相对分子质量	极性	溶解性	
吸附色谱法	$10^2 \sim 5 \times 10^3$	非极性或弱极性	溶于非极性溶剂，在水中溶解度很差	可以用于 异构体的分离
分配色谱法		极性较弱	溶于烃类、氯仿等有机溶剂，油溶液样品、同系物	可用于 同系物的分离
		极性范围较广	可溶于水、醇等极性溶剂	
离子交换色谱法		离子型	溶于水且能离解，或不溶于水，但溶于HCl溶液或NaOH溶液	分离 离子型化合物
体积排除色谱法	$10^3 \sim 10^6$	离子型	溶于低极性的有机溶剂	合成高聚物
		非离子型	溶于水	天然高分子

如何选择合适的分离方法？

根据所分析样品的分子量、尺寸大小、溶解性、电解情况来综合选择分离方法。



本讲师生互动

课堂提问：

- (1) 与一般的液相色谱法、气相色谱法相比，高效液相色谱法的高效体现在哪里？
- (2) 梯度洗脱一般选择何种检测器？

本讲作业安排及课后反思

作业安排：思考题

- 1.与气相色谱法相比，高效液相色谱法的优势在于哪些？

2.液相色谱仪的主要组成部分有哪些？输液系统的作用？液相色谱常用的检测器有哪些？
3. 比较正相色谱法和反相色谱法的固定相和流动相有何不同？
课前准备情况及其他相关特殊要求
课前准备：回顾气相色谱的相关知识，引出本讲的主要内容。
本讲教学单元的参考资料
苏立强主编. 《色谱分析法》（第一版）.北京：清华大学出版社，2009，第四章.

7.11 教学单元十一

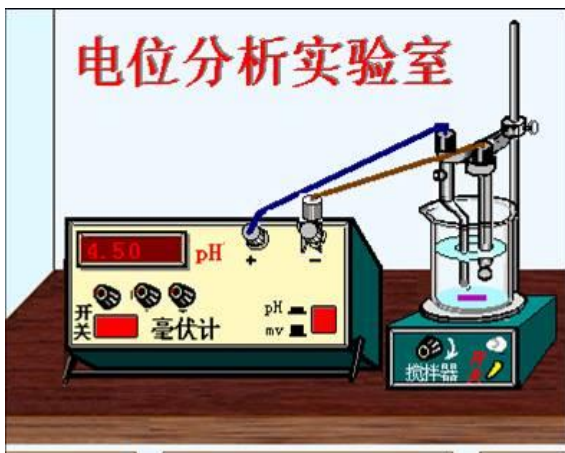
学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	仪器分析	1.5/24	专业必修	11/2	
本讲教学目标						
(1) 掌握指示电极与参比电极的概念； (2) 掌握电位法测定溶液的 pH 值。						
本讲教学内容						
知识点：						
(1) 电位分析法的原理； (2) 指示电极与参比电极。						
重点：						
(1) 电位分析法的概念，能斯特方程式； (2) 参比电极；指示电极； (3) 电位法测定溶液的 pH 值。						
难点：						
(1) 能斯特方程，电位的概念； (2) 膜电位的响应机理，离子选择性电极的性能参数； (3) pH 的测定原理，pH 的实用定义。						
本讲教学过程及教学方法						
教学方法： 多媒体教学结合书面板书，课堂提问。						
教学过程：						
(1) 电位分析法概要						

以测定化学电池两电极间的电位差或电位差的变化为基础的电化学分析法叫电位分析法。

电位分析法的种类：

直接电位法：根据电极电位与待测组分活度之间的关系，利用测得的电位差值（或电极电位值）直接求得待测组分的活度（或浓度）的方法。

电位滴定法：当滴定反应平衡常数较小，滴定突跃不明显，或试液有色、浑浊，用指示剂终点法有困难时，可以采用电位滴定法，即根据滴定过程中等当点附近的电位突跃来确定终点。



(2) 电位分析法的理论基础

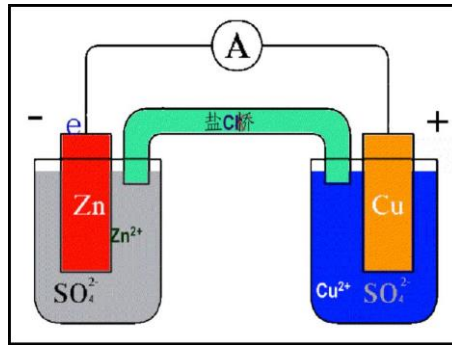
电位分析法是利用电极的电极电位与待测组分的活度之间的关系来进行测定的。

能斯特方程式：

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a a_B^b \dots}{a_C^c a_D^d \dots}$$

电极电位的产生（举例法）

两种导体接触时，其界面的两种物质可以是固体-固体，固体-液体及液体-液体。因两相中的化学组成不同，故将在界面处发生物质迁移。若进行迁移的物质带有电荷，则在两相之间产生一个电位差。如锌电极浸入 ZnSO_4 溶液中，铜电极浸入 CuSO_4 溶液中。



因为任何金属晶体中都含有金属离子自由电子，一方面金属表面的一些原子，有一种把电子留在金属电极上，而自身以离子形式进入溶液的倾向，金属越活泼，溶液越稀，这种倾向越大；另一方面，电解质溶液中的金属离子又有一种从金属表面获得电子而沉积在金属表面的倾向，金属越不活泼，溶液浓度越大，这种倾向也越大。这两种倾向同时进行着，并达到暂时的平衡：

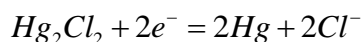
若金属失去电子的倾向大于获得电子的倾向，达到平衡时将是金属离子进入溶液，使电极上带负电，电极附近的溶液带正电；反之，若金属失去电子的倾向小于获得电子的倾向，结果是电极带正电而其附近溶液带负电。因此，在金属于电解质溶液界面形成一种扩散层，亦即在两相之间产生了一个电位差，这种电位差就是电极电位。实验表明：金属的电极电位大小与金属本身的活泼性，金属离子在溶液中的浓度，以及温度等因素有关。铜与 CuSO_4 界面所产生的电极电位小于锌与 ZnSO_4 界面所产生的电极电位。 $\text{Zn}^{2+}(\text{Cu}^{2+})$ 浓度越大，则平衡时电极电位也越大。

(3)指示电极与参比电极（重点讲授，难点在于如何理解指示电极和参比电极的概念，为什么在电位分析中要用到参比电极和指示电极，其作用是什么。）

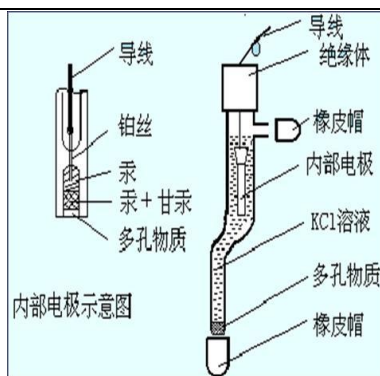
参比电极

·甘汞电极

$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{固}) \mid \text{KCl}$



$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{Cl}^-}^2$$

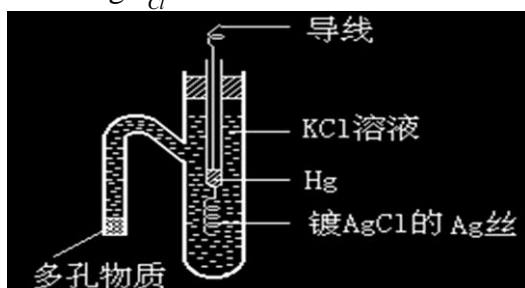


银-氯化银电极

$\text{Ag, AgCl (固)} \mid \text{KCl}$

$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$



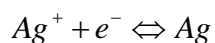
指示电极

(特别强调, 参比电极和指示电极的作用)

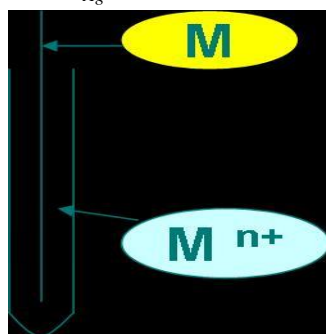
金属-金属离子电极

第一类电极: 金属与其离子的溶液处于平衡状态所组成的电极。用 $(\text{M} \mid \text{Mn}^+)$ 表示。电极反应为: $\text{Mn}^{n+} + \text{ne}^- = \text{M}$

- 其电极电位可由下式计算:
- $E_{\text{Mn}^+/\text{M}} = E_0 + (0.059/n) \lg a_{\text{Mn}^+}$
- 例如 $\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$ 电极



$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0.059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$



金属-金属难溶盐电极

属于第二类电极：由金属及其难溶盐及与含有难溶盐相同阴离子溶液所组成的电极。表示为 $M/MnX_m, X^n$ ，电极反应为： $MnX_m + me = nM + mX^{n-}$

- 常用的有 $Ag/AgCl$ 、甘汞电极 (Hg/Hg_2Cl_2 电极)。
- 对于甘汞电极，其电极反应为：
- $Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$

$$\varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} = \varphi^{\theta}_{Hg_2Cl_2/Hg} - 0.05916 \lg a(Cl^-)$$

甘汞电极的电极电位取决于电极内参比溶液中的 a_{Cl^-} ，当 a_{Cl^-} 一定，甘汞电极的电极电位恒定。

第三类电极

- ❖ 由金属与两种具有相同阴离子的难溶盐或难解离的配离子组成的电极体系
- ❖ 如：汞-草酸亚汞-草酸钙-钙离子电极
- ❖ $Hg | Hg_2C_2O_4 | CaC_2O_4 | Ca^{2+}$
- ❖ 存在如下平衡：
- ❖ $Hg_2C_2O_4 \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + C_2O_4^{2-}$
- ❖ $Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$
- ❖ $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4$

三式相加 $Hg_2C_2O_4 + Ca^{2+} + 2e^- = 2Hg + CaC_2O_4$

- ❖ 25°C 时电极电位

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^{\theta}_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{0.059}{2} \lg a(Hg^{2+}) \\ &= \varphi^{\theta}_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{0.059}{2} \lg a \frac{K_{SP1}}{a(C_2O_4^{2-})} \\ &= \varphi^{\theta}_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{0.059}{2} \lg K_{SP1} - \frac{0.059}{2} \lg a(C_2O_4^{2-}) \\ &= \varphi^{\theta}_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{0.059}{2} \lg K_{SP1} - \frac{0.059}{2} \lg K_{SP2} + \frac{0.059}{2} \lg a(Ca^{2+}) \\ &= K + \frac{0.059}{2} \lg a(Ca^{2+}) \end{aligned}$$

零类电极

由惰性金属与含有可溶性的氧化和还原物质的溶液组成的电极，称为零类电极。

电极反应 $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^{\theta}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.05916 \lg \frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})}$$

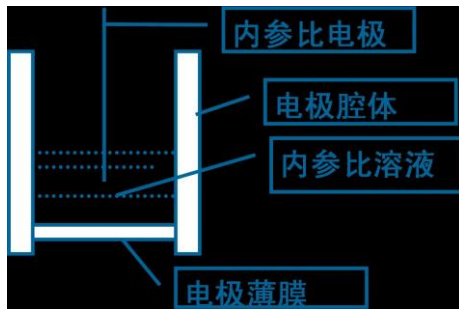
与前两类不同，惰性电极不参加电子得失，只转递电子。

膜电极（离子选择性电极）（重点，着重讲授 pH 玻璃膜电极）

基本概念：离子选择性电极是一类具有薄膜的电极。其电极薄膜具有一定的膜电位，膜电位的大小就可指示出溶液中某种离子的活度，从而可用来测定这种离子。

电极构造：

离子选择性电极基本上都是由薄膜、内参比电极、内参比溶液、电极腔体构成。



离子选择性电极的电极电位：对阳离子，电极电位为：

$$E = K + \frac{0.059}{n} \lg a_M$$

对阴离子，电极电位为：

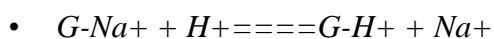
$$E = K - \frac{0.059}{n} \lg a_N$$

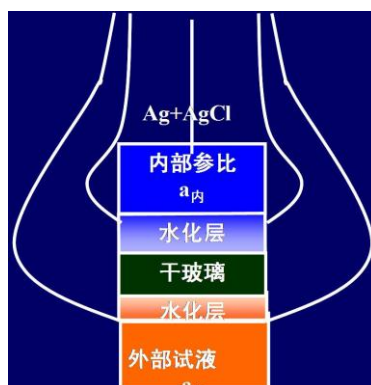
式中：E 为离子选择性电极的电极电位；K 为常数； a_M 、 a_N 为阳离子和阴离子的活度； n 为离子的电荷数。

玻璃膜电极

响应机理（膜电位的产生）：

当球状玻璃膜的内外玻璃表面与水溶液接触时， Na_2SiO_3 晶体骨架中的 Na^+ 与水中的 H^+ 发生交换：





$$\begin{aligned}
 E_{\text{膜}} &= E_{\text{外}} - E_{\text{内}} \\
 &= (K_1 + 0.0592 \lg \frac{a_{H^+ \text{外}}}{a_{H^+ \text{外表面}}}) \\
 &\quad - (K_2 + 0.0592 \lg \frac{a_{H^+ \text{内}}}{a_{H^+ \text{内表面}}}) \\
 &= K + 0.0592 \lg a_{H^+ \text{外}} = K - 0.0592 \text{pH}
 \end{aligned}$$

pH 玻璃电极的电极电位:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{玻}} &= E_{\text{内参}} + E_{\text{膜}} = \\
 &E_{\text{内参}} + K - 0.0592 \text{pH}_{\text{试}}
 \end{aligned}$$

·电位法测定溶液 pH 的基本原理:

电位法测定溶液的 pH，是以玻璃电极作指示电极，饱和甘汞电极作参比电极，浸入试液中组成原电池:

$$E = E_{\text{甘}} - E_{\text{玻}}$$

$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{甘}} - K_{\text{玻}} + 0.0592 \text{pH}_{\text{试}} \\
 &= K' + 0.0592 \text{pH}_{\text{试}}
 \end{aligned}$$

难溶盐晶体膜电极

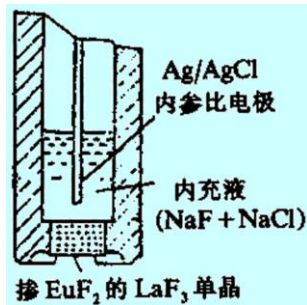
晶体膜电极的敏感膜一般为难溶盐加压或拉制成的薄膜。

根据膜的制备方法可分为单晶膜电极和多晶膜电极两类。

单晶膜电极: 电极的整个晶体膜是由一个晶体组成, 如 F^- 电极;

多晶膜电极: 电极的整个晶体膜是由多个晶体在高压下压制组成, 如 Cl^- , Br^- , I^- , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 等离子选择性电极的晶体膜分别用相应的卤化银或硫化物晶体压制而成。

氟离子选择性电极是目前最成功的单晶膜电极。结构为:



将氟化镧单晶片封在硬塑料管的一端，内充溶液为 0.1~0.01mol/L NaF 和 0.1mol/L NaCl，内参比电极为 Ag/AgCl 电极。

它的电极电位可由下式计算：

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

酸度影响：OH⁻与 LaF₃ 反应释放 F⁻，使测定结果偏高；H⁺与 F⁻反应生成 HF 或 HF²⁻降低 F⁻活度，使测定偏低。

(4) 选择性系数 K_{ij} :

$$\varphi_{\text{膜}} = K \pm \frac{0.059}{n} \lg [a_i + K_{ij} (a_j)^{\frac{z_i}{z_j}}]$$

(5) 电位法测定溶液的 pH 值

pH 的实用定义(比较法确定待测溶液的 pH):

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{2.303RT/F}$$

本讲师生互动

课堂提问：(1) 电位分析与光度分析的区别？

(2) 玻璃膜电极的机理是什么？

讨论：

a. 对阳离子响应的电极， K 后取正号；对阴离子响应的电极， K 后取负号；

b. K_{ij} 称之为电极的选择性系数；其意义为：在相同的测定条件下，待测离子和干扰离子产生相同电位时待测离子的活度 a_i 与干扰离子活度 a_j 的比值：

$$K_{ij} = a_i/a_j$$

c. 通常 $K_{ij} \ll 1$, K_{ij} 值越小，表明电极的选择性越高。

例如： $K_{ij} = 0.001$ 时，意味着干扰离子 j 的活度比待测离子 i 的活度大 1000 倍时，两者产生相同的电位。

d. 选择性系数严格来说不是一个常数，在不同离子活度条件下测定的选择性系数值各不相同。

e. K_{ij} 仅能用来估计干扰离子存在时产生的测定误差或确定电极的适用范围。

$$\text{相对误差}\% = K_{ij} (a_j)^{\frac{z_i}{z_j}} / a_i \times 100\%$$

本讲作业安排及课后反思

教材 p189 思考题 1、2、3，习题 7。递交时间：下一次课课前。

课后反思：如何利用电位分析法测定水中的氟离子浓度？

提醒学生下一堂课将进行中期小测验，时间为 20 分钟。

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：简单回顾电化学相关知识。

本讲教学单元的参考资料

王炳强主编. 《仪器分析-光谱与电化学分析技术》(第一版). 北京: 化学工业出版社, 2010, 第五章.

7.12 教学单元十二

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	仪器分析	1.5/24	专业必修	12/2	

本讲教学目标

- (1) 掌握吸光光度法章节基本概念和重要理论知识
- (2) 掌握色谱分析的基本原理、仪器构成、操作的注意事项
- (3) 掌握电分析中的一些基本概念参比电极、指示电极，电分析的基本原理，电分析测定 pH 值的原理。

本讲教学内容

知识点：

1. 光的概念；光吸收的基本定律；分光光度法及仪器构成；掌握显色反应及其影响因素；掌握光度测量误差和测量条件的选择。
- 2、(1)气相色谱法概述；(2)气相色谱分析理论基础；(3)色谱分离条件的选择。
- (4) 气相色谱仪的构造；(5) 了解气相色谱检测器的种类和适用样品条件。
- (6) 了解气相色谱固定相及其选择；(7) 气相色谱定性方法，气相色谱定量方法。

3、1) 电位分析法的原理；(2) 指示电极与参比电极。(3) 电位分析法的概念，能斯特方程式；(4) 电位法测定溶液的 pH 值。

重点和难点：

(1) 光吸收的基本定律；光度法测定弱酸的离解常数。

(2) 色谱分析的基本理论（塔板理论和速率理论）；气相色谱检测器的种类和适用样品条件；气相色谱定性方法，气相色谱定量方法

(3) 指示电极与参比电极，pH 值的概念和测定方法，电化学分析的基本原理

本讲教学过程及教学方法

教学方法：多媒体教学结合书面板书，课堂提问。

教学过程：

以发问的方式带领学生回顾本学期所学的基本内容，接下来进行下面内容的讲授：

光学分析章节内容总结：

1. 原子光谱的定义。

气态原子发生能级跃迁时，能发射或吸收**一定频率**（波长）的电磁辐射，经过光谱仪所得到的一条条分立的**线状光谱**，称为原子光谱。

2. 说明原子光谱图与分子光谱图的主要不同之处。

性质	原子光谱	分子光谱
对象	气态原子	气态或液态分子
性状	分立的线状	带状
连续性	非连续	连续

分子的外层电子能级和电子跃迁相对复杂，不仅存在不同的电子能级，而且存在不同的振动和转动能级，多种类型的能级跃迁耦合所得到的为连续谱带。

3、吸光光度法

1) 吸光光度法建立的**基础**是物质对光的选择性吸收，

其定性分析的依据：

不同物质，分子结构不同，吸收曲线形状不同，最大吸收波长 λ_{\max} 不同，吸收峰的数目也不同。

2) 定量分析的依据：

依据物质吸收的基本定律 朗伯-比尔定律即 $A=abc$ 或者 $A=\epsilon bc$

3) 什么是透光度? 什么是吸光度? 二者间的关系? 朗伯-比尔定律的物理意义是什么?

○ 透光度也叫透光率 (T): 单一均匀的、非散射的吸光物质溶液透过光的能力, 即 $T=I/I_0$

○ 吸光度: 是指光线通过溶液或某一物质前的入射光强度与该光线通过溶液或物质后的透射光强度比值的以 10 为底的对数 (即 $\lg(I_0/I)$)

二者关系: $A = -\lg T$

○ 2. 朗伯-比尔定律的物理意义是当一束平行单色光通过单一均匀、非散射的吸光物质溶液时, 溶液的吸光度与吸光物质的浓度 c 及液层厚度 b 成正比。朗伯-比尔定律数学表达式: $A=abc$ 或 $A=\epsilon bc$

A 为吸光度, a 吸光系数 ($L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$);

ϵ 为摩尔吸收系数 ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)。

c 为吸光物质的浓度; b 为吸收层 (液层) 厚度 (cm)。

例题: $0.08mg Fe^{3+}$ 用硫氰酸盐显色后, 定容至 $50mL$, 用 $1cm$ 比色皿, 在波长 $480nm$ 处测得 $A=0.740$ 。求吸光系数 a 及摩尔吸光系数 ϵ 。

[解] 已知: $b=1cm$; $A = 0.74$;

$c = 5 \times 10^{-4} g L^{-1}$; $M_{Fe} = 56 g mol^{-1}$

$$c_{Fe^{3+}} = \frac{m_{Fe^{3+}}}{V} = \frac{0.08mg}{50mL} = 1.6 \times 10^{-3} g L^{-1}$$

$$\text{根据 } A = abc, a = \frac{A}{bc} = \frac{0.74}{1 \times 1.6 \times 10^{-3}} = 462.5 L g^{-1} \cdot cm^{-1}$$

根据 $\epsilon = Ma$, $\epsilon = 56 \times 462.5 = 25900 L mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

色谱分析基础、气相和液相色谱基本内容:

1. 色谱柱如何实现混合组分的分离? (分离基础是什么?)

由于混合物中各组分在性质和结构上的差异, 各组分与固定相间发生的溶解、吸附、渗透或离子交换作用不同, 样品在两相间反复多次地分配过程, 使得分配系数具有微小差异的各组分在固定相中的移动速度不同, 使得各组分被固定相保留的时间不同, 最后流出顺序不同。

2. 概念

1) 分配系数 $K =$ 分配比 (容量因子) $k =$

- 2) 写出死时间 t_M , 保留时间 t_R , 调整保留时间 t'_R 三者之间的关系式:
 3) 写出组分 2 相对于组分 1 的相对保留值 r_{21} 与二者保留时间 t_1 , t_2 以及死时间 t_M 的关系:

$$r_{21} = \frac{t_2 - t_M}{t_1 - t_M}$$

- 4) 色谱柱长度 L , 塔板数 n , 塔板高度 H 三者之间的关系式?
 5) 总体分离效能的指标是什么? 定义如何? 什么情况下可以说明两组分完全分离?

- 6) 有效塔板数 n 与峰底宽度 W_b , 调整保留时间 t'_R 三者间关系式:

- 7) 塔板数 n 与分离度 R 、相对保留值 r_{21} 间的关系?

- 8) 速率理论描述的塔板高度(柱效) H 与线速度 u 的关系式:

$H=A+B/u+Cu$ (其中 A 、 B 、 C 均为已知的常数) 最佳线速度 u 等于多少? (H 取得最小值时)。 $u=(B/C)^{1/2}$

$$u=(B/C)^{1/2}$$

- 9) 定性的分析方法有哪些?

保留指数定性

$$I_x = 100 \left[\frac{\log t'_{R_x} - \log t'_{R_z}}{\log t'_{R_{z+1}} - \log t'_{R_z}} + z \right]$$

t'_R 为调整保留时间; x 为被测物;

z 为具有 z 个碳原子的正构烷烃; $z+1$ 为具有 $z+1$ 个碳原子的正构烷烃。

10) 色谱定量的三种方法

归一化法: 所有分析组分都出峰, 且都能被检测器所检测到

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

内标法: 只有少数组分出峰, 且其他组分不需要检测时

$$P_i \% = \frac{m_i}{m} \times 100 \% = \frac{A_i f_i m_s}{A_s f_s m} \times 100 \%$$

外标法：工厂分析，浓度差别不太大时

3、气相色谱分析法

1) 气相色谱仪的主要由几大系统构成？ 哪些系统处于温控系统内部？

气路系统、进样系统、分离系统、检测系统、温控系统和显示记录系统

其中进样系统、分离系统、检测系统处于温控系统内部需要严格温度控制。

2) 固定液选择的原则有哪些？

应对被分离试样中的各组分具有不同的溶解能力，较好的热稳定性，

并且不与被分离组分发生不可逆的化学反应。

根据“相似相溶”，选择与试样性质相近的固定相

3) 气相色谱法中四种主要的检测器是哪些？ 他们的主要特点和各自适合的检测对象是哪些？

名 称	特 点
热导池检测器	广普型，对所有物质都有响应。
氢火焰离子化检测器	质量型，对有机化合物具有很高的灵敏度；对无机气体、水、四氯化碳等含氢少或不含氢的物质灵敏度低或不响应，灵敏度高于 TCD，检测下限可达 $10^{-12} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。
电子捕获检测器	电负性物质即含有 S、P、N 或 O 或卤素的物质有响应，电负性越大响应越灵敏
火焰光度检测器	只对含硫、磷化合物具有高选择性和高灵敏度；用于痕量组分的分析。

4) 与普通的填充柱气相色谱法相比毛细管气相色谱法有哪些优点？

- ① 不装填料，阻力小，固定液直接涂在管壁上，涂层很薄，则气相和液相传质阻力大大降低，防止了色谱峰变宽，利于提高柱效；
- ② 气流单途径通过柱子，消除了组分在柱中的涡流扩散。色谱峰窄、峰形对称。
- ③ 毛细管色谱柱柱效高达每米 3000~4000 块理论塔板，柱效远远高于填充柱（10~100 倍）。

4、高效液相色谱法

1) 高效液相色谱法的特点?

- ✓ 高柱效 (一般为 微粒柱, $n > 30000$) ;
- ✓ 高压输液使得其提分析速度大大高, 分析时间极短;
- ✓ 检测灵敏度高 (1~10 L 足以完成全分析)
- ✓ 可分析样品广泛, 试样只需在流动相中有一定溶解度即可直接进行高效液相色谱分析 (可分析样品约占 80%);
- ✓ 不受样品挥发性和热稳定性限制, 适于分离沸点高、极性高、热稳定性差的化合物;
- ✓ 分离条件可调节性大。可通过改变流动相和固定相提高选择性;

2) 液相色谱仪的主要组成部分有哪些? 输液系统的作用? 液相色谱常用的检测器有哪些?

输液系统、进样系统、分离系统和检测系统和显示记录系统

输液系统作用: 向分离系统提供分离流动相溶液并保证液体流动相在其中能连续和稳定运行

主要的检测器有 a.紫外检测器、b.示差折光检测器、c.荧光检测器、d.电化学检测器

电化学分析章节内容:

1. 电极电位、液接电位的概念, 标准电极电位概念;

电极电位 金属插入到该金属离子溶液中, 在金属与电解质溶液界面形成扩散双电层, 两相之间产生的这个电位差被叫作电极电位。

液接电位 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, 该电位称为液接电位。

标准电极电位: 在 298.15 K 时, 以水为溶剂, 当氧化态和还原态的活度等于 1 时的电极电位称为标准电极电位。

2、常用的参比电极、三种指示电极, 标准氢电极

最准确的参比电极是标准氢电极(NHE) , 基准, 电位值为零(任何温度)。但实际中几乎不用, 制备过程繁杂。

常用的参比电极: 甘汞电极、银-氯化银电极

注意:

- ① 参比电极是测量电池电动势, 计算电极电位的基础;
- ② 参比电极的电极电位已知且恒定, 测量中微小电流通过, 电位仍保持不变;
- ③ 与待测试液间液接电位差很小

3、三类指示电极

第一类电极：金属浸入含有该金属离子的溶液组成，如 Ag^+/Ag 组成的银电极

第二类电极：金属与该金属离子的难溶盐及相应的阴离子溶液组成的电极。如：

$\text{Ag}-\text{AgCl}-\text{Cl}^-$ ；甘汞电极 $\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{Cl}_2-\text{Cl}^-$

零类电极：惰性金属（铂、金、石墨碳等）与含有同一元素的均相的氧化和还原物质的溶液组成的电极，称为零类电极。如石墨棒插入 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 混合液中

4. 总离子强度缓冲液的作用

- 1) 保持较大且相对稳定的离子强度，使活度系数恒定；
- 2) 维持溶液在适宜的 pH 范围内，满足离子电极的要求；
- 3) 掩蔽干扰离子。

5. 玻璃膜电位形成是由于 离子的相对移动（或离子的迁移）

6. 滴定终点的确定方法（三种）

- ① E-V 曲线法的拐点
- ② $\Delta E/\Delta V - V$ 曲线的极值点
- ③ $\Delta^2 E/\Delta V^2 - V$ 曲线的零点

本讲师生互动

课堂提问：

- （1）光吸收的基本定律和适用条件
- （2）色谱分析中色谱流出曲线涉及到的基本术语，色谱分析涉及的两大基本理论是什么？
- （3）参比电极、指示电极的概念？常用的参比电极、指示电极有哪些？电化学分析基本原理

本讲作业安排及课后反思

系统整理所学过的知识点，争取列出自己的知识网络

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：简单回顾前面三章中的教学内容。

本讲教学单元的参考资料

王炳强主编.《仪器分析-光谱与电化学分析技术》（第一版）.北京：化学工业出版社，2010
方慧群，余晓东，史坚.《仪器分析学习指导》（第一版）北京：科学出版社，2004

8. 课程要求

8.1 学生自学要求

要求学生在课前做预习，并对过去的关联课程做复习。

8.2 课外阅读要求

要求学生阅读紫外吸收光谱法、电位法、色谱法、原子吸收光谱分析相关的文献或专著，并写出读书报告。

8.3 课堂讨论要求

教师提问，学生进行回答；学生提问，教师进行讲解。

8.4 课程实践要求

本课程主要讲述仪器分析方法的原理，在实践方面还要结合仪器分析实验这门课程进行。

9. 课程考核方式及评分规程

9.1 出勤、作业、报告

一、出勤要求

课堂是学习的主要场所，课堂学习是学生获取知识、培养能力、提高素质的主要渠道。学生的高出勤率是创造良好学习氛围、形成良好学习风气、提高综合素质的必要条件。所以，本课程对学生的出勤做出如下具体要求：

a) 学生须按时上课。因故不能按时上课的，事先必须请假，不得事后补假。未请假或请假未准而擅自不出勤者，均以旷课论。旷课一次考勤成绩为零分；累计旷课两次者取消考试资格。

b) 学生不得迟到或无故早退，迟到或无故早退一次扣考勤成绩相应分值，迟到或无故早退累计达三次视为旷课一次，即考勤成绩为零分。

二、作业及报告要求

任课教师根据讲课内容及进度，适当布置习题作业，要求题目多样化，尽量避免布置简单套用公式的习题，学生通过完成习题来掌握本课程的知识，并达到课程教学目标的要求。在习题数量方面，建议2学时课堂教学对应1-2道习题的课后作业。

学生必须按时完成作业（报告），且须保质保量，不得抄袭，若发现雷同作业（报告），则当次作业（报告）计为零分。此外作业最好做在作业本上，要求字迹工整清晰。出勤、作业、报告作为平时成绩的依据，出勤占30%、作业占50%、报告占20%。

9.2 成绩的构成及评分规则说明

(1) 作为专业必修课：平时作业考查，期终卷面考试。

平时成绩占 30-40%，期末考试卷面成绩占 70-60%。以百分制计分，60 分为及格，满分为 100 分。上述两项成绩均以百分制记录。其中，平时成绩根据考勤、课堂互动及作业完成情况评定，任课教师可灵活掌握此三项的计分形式及其所占权重。

(2) 作为专业选修课：平时成绩占 100%。分五级制：优秀、良好、中等、及格、不及格。

9.3 考试形式及说明

本课程采取书面、笔试、闭卷考试形式，卷面满分 100 分，试卷考试时间为 120 分钟。在课程教学全面结束约一周后，由教学管理部门统一安排考试时间及地点。

试卷命题应根据本课程授课内容的范围进行。命题要求严谨、难度适宜，应有适当内容的覆盖面，注重综合知识与应用能力的考核。试卷格式必须符合学校教务处的规范要求。

试卷考核层次由以下四个部分组成：

(1) 认识与记忆 ① 对仪器分析课程中的基本概念、定义、名词的重现与表述；
② 对仪器分析课程的基础知识、基本理论的认识与记忆。

(2) 理解与判断 ① 准确理解仪器分析课程的基本理论知识。② 能正确区分仪器分析课程中易混淆的概念，能运用基本知识和基本理论对仪器分析课程的一些理化检验问题做出准确的判断。

(3) 掌握与应用 ① 牢固掌握仪器分析课程基本知识；② 牢固掌握仪器分析课程基本理论和基本技能，并能熟练运用于样品的理化检验工作。

(4) 分析与综合 ① 能从仪器分析课程基本知识和基本理论出发，运用演绎归纳等方法推论、分析、论证解决某些实际问题。② 掌握各类理化检验方法，能针对实际样品的采集、检验设计较合理的采样方法或检测方法。

本课程的补考规定按照学校相关要求执行，补考对象如下：

(1) 学期期末考试成绩低于 60 分者参加（重修者除外）。

(2) 学期期末成绩达到 60 分到 74 分的学生也可以自愿参加，最终成绩取最高成绩，学生成绩中有补考记录。

(3) 办理缓考手续者。

(4) 因特殊原因没能参加期末考试者。

10. 学术诚信规定

考试作弊、协助他人作弊、杜撰数据信息、抄袭（包括抄袭他人作业、抄袭教辅资料答案）、学术剽窃，这些行为皆视为违反学术诚信，其中作弊是指任何利用或企图利用不诚实、欺诈或未经认可的手段以力图获得学分的行为；抄袭是指窃取他人的作品当作自己的，包括完全照抄他人作品和在一定程度上改变其形式或内容的行为。学术剽窃是指把他人的观点表达成自己的，而不注明引用来源的行为。

学术诚信问题零容忍，学生抄袭或其他欺诈行为一经证实，该课程成绩将被判不及格，

情节严重者将上报学校。请同学们高度重视学术诚信问题，对自己负责，严格要求自己，遵守四川理工学院相关的管理规范要求。

11. 课堂规范

11.1 学生课堂纪律与礼仪：依据四川理工相关规定

11.2 任课教师课堂规范：依据四川理工相关规定

12. 课程资源

12.1. 建议教材：朱明华、胡坪主编、《仪器分析》（第四版）。高等教育出版社，2010.

12.2. 参考书：

【1】董慧茹等，《仪器分析》。化学工业出版社，2000.

【2】夏之宁主编，《光分析化学》。重庆大学出版，2004.

【3】赵藻藩主编，《仪器分析》。北京：高等教育出版社，1990.

12.3. 专业学术专著：

[1]D. A. Skoog, 《Principles Of Instrumental Analysis》(5th ed.), Harcourt College, 1998.

[2]《原子吸收光谱分析的原理、技术和应用》，清华大学出版社，2004.

[3]傅若农，顾峻岭. 近代色谱分析. 北京：国防工业出版社，1998.

[4]陈培榕，邓勃. 现代仪器分析实验与技术. 北京：清华大学出版社，1999.

[5]李景虹，《自组装膜电化学》，高等教育出版社，2002.

[6]王俊德，商振华，郁蕴璐. 高效液相色谱法. 北京：中国石化出版社，1992.

12.4. 专业刊物

本课程主要相关的中文专业期刊包括：

《色谱》、《现代科学仪器》、《波谱学杂志》、《分析化学》、《应用化学》、《分析仪器》、

《波谱学杂志》、《光谱学与光谱分析》等，

英文刊物包括：

Talanta、Journal of Molecular Spectroscopy、Analytica Chimica Acta、Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy、Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy、Analytical Chemistry、Chromatographia、Ultramicroscopy、Journal of Chromatography A-B 等

建议学有余力的学生选择其中的刊物阅读，借此拓宽自身知识面和学术视野。

12.5. 网络课程资源

浙江师范大学仪器分析精品课程：

<http://course.zjnu.cn/inanal/>

中山大学分析化学精品课程：<http://ce.sysu.edu.cn/echemi/ac/instrumentalviedo/Index.aspx>

清华大学精品课程：

<http://qcourse.tsinghua.edu.cn/eol/jpk/course/layout/frame/index.jsp?courseId=1223>

郑州大学《仪器分析》精品课程网站：

<http://wuhua.zzu.edu.cn/public/course.asp?sta=3>

12.6. 课外阅读资源：

中国知网，美国化学会期刊，英国皇家化学会期刊

13. 教学合约

13.1. 教师作出师德师风承诺；

13.2 合作双方阅读课程实施大纲，理解其内容；

13.3. 合作双方同意遵守课程实施大纲中的各项内容，并签字。

14. 其他必要说明

由于本门课程内容涵盖量较广泛，知识点较为繁杂，建议适当增加课时量。