



四川轻化工大学课程实施大纲

课程名称：仪器分析/**Instrumental Analysis**

授课班级：能源化工 2016 级本科生

任课教师：胡震

工作部门：化学工程学院

联系方式：huz88888@126.com

联系电话：159-8318-1732，校内短号 62157

四川轻化工大学 制

2018 年 9 月

《仪器分析》课程实施大纲

基本信息

课程代码: 16233004

课程名称: 仪器分析 (Instrumental Analysis)

学 分: 1.5

总 学 时: 24

学 期: 2018-2019 第 1 学期

上课时间: 第 1-7 周, 周二 9, 10 节, 周四 9, 10 节

上课地点: N1-505

答疑时间和方式: 课前、课间或平时;

课堂、电话或 QQ 答疑

答疑地点: 授课教室或第二实验楼 5089

授课对象: 能源化工 2016 级本科生

任课教师: 胡 震

工作部门: 化学工程学院

QQ 号 码: 55015674

联系电话: 15983181732, 校内短号 62157; 微信: 15983181732.

目 录

1. 教学理念.....	1
1.1 关注学生的发展.....	1
1.2 关注教学的有效性.....	1
1.3 关注教学的策略.....	1
1.4 关注教学价值观.....	1
2. 课程介绍.....	2
2.1 课程的性质.....	2
2.2 课程在学科专业结构中的地位与作用.....	2
2.3 课程的前沿及发展趋势.....	2
2.4 学习本课程的必要性.....	2
3. 教师简介.....	2
3.1 教师的职称和学历.....	2
3.2 教育背景.....	2
3.3 研究方向(兴趣).....	3
4. 先修课程.....	3
5. 课程目标.....	3
6. 课程内容.....	3
6.1 课程的内容概要.....	3
6.2 教学重点、难点及参考学时.....	5
7. 课程教学实施.....	7
7.1 教学内容 第一讲.....	7
7.2 教学内容 第二讲.....	9
7.3 教学内容 第三讲.....	13
7.4 教学内容 第四讲.....	17
7.5 教学内容 第五讲.....	20
7.6 教学内容 第六讲.....	27
7.7 教学内容 第七讲.....	31
7.8 教学内容 第八讲.....	36
7.9 教学内容 第九讲.....	41
7.10 教学内容 第十讲.....	45
7.10 教学内容 第十一讲.....	48
8. 课程要求.....	54
9. 课程考核方式及评分规程.....	54
10. 学术诚信规定.....	56
11. 课堂规范.....	56
12. 课程资源.....	56
13. 其他必要说明.....	57
14. 课程修读备忘录.....	58

1. 教学理念

1.1 关注学生的发展

大学教育围绕一个“育人目标”核心，着眼于人的全面发展需要，重点培养学生的自学能力、实践能力和创新能力。学生是学习的主体，开展教学是实现学生自我发展的主要手段。教师开展教学的目的是更好的为学生服务，提升学生自身的科学文化素质和专业文化素质，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，避免剥夺学生自主学习的权力，体现以学生为本的教学理念。

1.2 关注教学的有效性

在所有的教学活动中，“教”与“学”的有机统一和密不可分的，要使教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，相互合作，最终保证教学过程的顺利实施。授课过程中，教师必须要有激情，才能激发学生的听课兴趣，因为学习兴趣会直接影响一节课的教学效果，俗话说“兴趣是最好的老师”。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。另一方面，同样要要求学生有足够的求知渴望，发挥自我的主观能动性，学习观念由“要我学”转变为“我要学”。最终保证教学过程的有效进行。

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。毛泽东说过：“策略是党的生命”，同样在教学过程中，策略也发挥着关键作用。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进行培养。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、或老师做出合理评价，使每个学生在这方面都能得到更好的发展。

2. 课程介绍

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、环境安全工程、化学工程与工艺专业的生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与作用

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 教师的职称和学历

任课教师：胡震；职称：副教授；学历：工学博士；硕士生导师。

3.2 教育背景

2014/09-2017/12，四川大学，材料学，工学博士；

2003/09-2006/07，辽宁石油化工大学，应用化学，工学硕士；

1999/09-2003/07，辽宁石油化工大学，应用化学，工学学士。

3.3 研究方向(兴趣)

- (1)石油产品添加剂;
- (2)表面活性剂的开发;
- (3)废弃物资源化研究;
- (4)新材料的研究。

4. 先修课程

《分析化学》、《无机化学》、《物理化学》、《有机化学》、《高等数学》、《普通物理》以及《化工原理》。

5. 课程目标

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地选择分析方法的能力,以及进行简单分析方法的研发能力。

(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,开发简单新分析方法的能力;

(2)通过学习一些基本分析方法,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原因所在,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,进行寻找、阅读相关手册、参考书和文献资料,并理解其内容,整理出合理解决问题的方案。

6. 课程内容

6.1 课程的内容概要

表 1 仪器分析课程的内容概要

章节	教学内容	教学要求
----	------	------

第一章 绪论	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; 4. 仪器分析法的发展趋势。	了解仪器分析的发展历程、发展趋势; 掌握仪器分析的定义, 分类及仪器分析方法的特点。
第二章 紫外可见吸收光谱分析	1. 基本概述; 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、弱酸和弱碱的离解常数。	了解吸收光谱的定义; 掌握吸收定律的公式、应用及摩尔吸光系数的物理意义; 掌握紫外可见分光光度计的基本结构及测定原理; 了解显色反应过程及影响因素; 掌握光谱定量分析方法; 了解光谱法测定弱酸和弱碱的离解常数。
第三章 电位分析法	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。	了解电位分析法基本原理; 掌握电极分类、指示电极、参比电极概念及特点; 掌握溶液 pH 值测定方法; 了解膜电位、离子选择性电极和选择性系数。
第四章 气相色谱分析	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。	了解气相色谱的发展概述; 掌握色谱分析的基本术语、分离原理及定性和定量分析方法; 了解塔板理论、速率理论、色谱仪器部件及色谱操作条件的选择; 了解流动相和固定相及色谱检测器的限制和性能。
第五章 高效液相色谱分析	1. 高效液相色谱法的特点; 2. 高效液相色谱法的分类; 3. 液相色的固定相; 4. 液相色谱的流动相; 5. 高效液相色谱仪。	掌握液相色谱的基本原理以及固定相和流动相的种类和选择原则; 了解液相色谱的部件和流程及其在工业生产和科学研究中的应用。
第六章 原子吸收光谱法	1. 原子吸收光谱分析的基本概述; 2. 原子吸收光谱分析的基本原理; 3. 原子吸收分光光度计; 4. 定量分析方法。	掌握原子吸收光谱的定义、分析原理(峰值吸收); 了解原子吸收的特点和应用, 以及标准曲线测定方法。

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	重点： 仪器分析的分类和特点； 难点： 仪器分析的基本概念。
第二章 紫外-可见吸收光谱法	6 学时	重点： 1.吸收定律； 2.摩尔吸光系数； 3.定量分析法。 难点： 1.吸收定律； 2.光度测量误差和测量条件的选择； 3.光度法测定络合物的组成及弱酸的离解常数。
第三章 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（浓度）的方法。
第四章 气相色谱分析	8 学时	重点： 1.气相色谱分析法的原理过程； 2.气相色谱定性和定量分析方法； 3.操作条件的选择。 难点： 1.色谱基本理论； 2.定性和定量分析方法； 3.气相色谱检测器。
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 原子吸收光谱法	2 学时	重点： 1.原子吸收光谱的分析原理； 2.原子吸收光谱的定量分析方法。 难点： 1.峰值吸收测量原理； 2.定量分析方法。


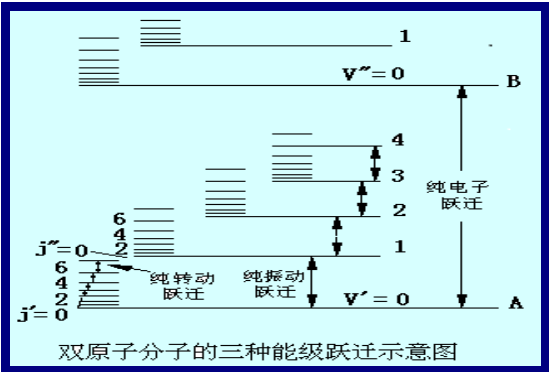
7. 课程教学实施

7.1 教学内容 第一讲

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	胡震	仪器分析	1.5/24	专业必修	1/2	2018.9.4
本讲教学目标						
(1)了解本门课程性质及学习本门课程的重要性和必要性; (2)掌握仪器分析的定义、分类及特点; (3)了解仪器分析学科的发展过程; (4)了解仪器分析法的特点,应用领域和发展趋势。						
本讲教学内容						
知识点: (1)仪器分析法的定义和分类; (2)仪器分析法的优点和缺点; (3)仪器分析法的应用。 重 点: 仪器分析的定义及分类。 难 点: 仪器分析法的发展过程及发展趋势。						
本讲教学过程及教学方法						
1.学习《仪器分析》的重要性(提问法) 列举当前我国影响较大的食品安全事件,各个生产企业对产品把关的手段。(案例分析法) (1)我国在奶粉方面发生过哪些非常严重的事件,有毒奶粉中主要有害物质有哪些?如何检测? (2)新闻屡次报道假冒白酒中毒事件,是否有快速检测白酒是否合格的微型仪器,如何方便市民使用? (3)最近几年频繁出现的雾霾天气,空气中有哪些危害物?如何分析? 2.仪器分析的定义及分类(讲授法,图示法) 主要介绍每一大类仪器分析法的作用,并列举出每一大类仪器分析法的分类。						

<p>3.仪器分析的发展历程(列举法)</p> <p>4.仪器分析的特点(讲授法和引导法)</p> <p>引导学生对常见分析仪器的优势和缺陷进行思考,今后在分析样品时,怎样从众多仪器分析方法中进行筛选?如何规避仪器分析方法的缺点。</p> <p>5.仪器分析的发展趋势(提问法)</p> <p>①当你在开发一种电化学分析方法时,应该考虑到哪些因素?比如:仪器的体积、灵敏度;一机多能或多机联用;GC-MS、LC-MS、FTIR-MS、NMR-MS等;</p> <p>6.本章小结(归纳法)</p>
<p>本讲师生互动</p>
<p>课堂提问:</p> <p>(1)我国在奶粉方面发生过哪些非常严重的事件,有毒奶粉中主要有害物质有哪些?如何检测?</p> <p>(2)新闻屡次报道假冒白酒中毒事件,是否有快速检测白酒是否合格的微型仪器,如何方便市民使用?</p> <p>(3)最近几年频繁出现的雾霾天气,空气中有哪些危害物?如何分析</p> <p>引导学生思考:</p> <p>对常见分析仪器的优势和缺陷进行思考,今后在分析样品时,怎样从众多仪器分析方法中进行筛选?如何规避仪器分析方法的缺点。</p>
<p>课后思考</p> <p>(1)学习仪器分析的目的是什么?</p> <p>(2)在今后的工作中,如何选择哪一种仪器分析方法比较适合?</p>
<p>本讲作业安排</p> <p>[1] 名词解释:分析化学;仪器分析法;</p> <p>[2] 解述:仪器分析的特点和局限性;</p> <p>[3] 计算:含铁量为0.001%的试样(Fe^{2+}),若用滴定法测定,称量1.0000 g试样,仅含铁0.01 mg,用$1.6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$标准溶液来滴定,需消耗$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$标准溶液多少 mL?计算结果说明了什么?</p>
<p>课前准备及其他相关要求</p> <p>(1)要求学生回顾分析化学的相关知识;</p> <p>(2)预习下次课主讲的内容:吸收曲线和朗伯-比尔定律。</p>
<p>本讲教学单元的参考资料</p>
<p>本课程使用教材;第一章“绪论”部分,P1-3。</p>

7.2 教学内容 第二讲

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	胡震	仪器分析	1.5/24	专业必修	2/2	2018.9.6
本讲教学目标						
(1)理解吸收曲线； (2)掌握光吸收的基本定律：朗伯-比尔定律。						
本讲教学内容						
知识点： (1)光的概念； (2)光吸收的基本定律； (3)紫外-可见分光光度法及仪器结构。 重 点： 吸收曲线； 难 点： 朗伯-比尔定律。						
本讲教学过程及教学方法						
1. 复习上次课的知识点（ 提问法 ） (1)什么是仪器分析法？ (2)在众多仪器分析方法中哪一种方法的分离功能最强大？ 2. 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。 γ 射线→X射线→紫外光→可见光→红外光→微波→无线电波 <div style="text-align: center;">  <p>波长增大</p> </div> 引导学生思考电磁波具有怎样的属性，并比较各种电磁波的频率是如何变化的。 3. 分子吸收光谱的产生（ 讲授法和图示法 ） 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。 <div style="text-align: center;">  <p>双原子分子的三种能级跃迁示意图</p> </div>						
3. 有机化合物的紫外-可见吸收光谱（ 讲授法和提问法 ）						

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。

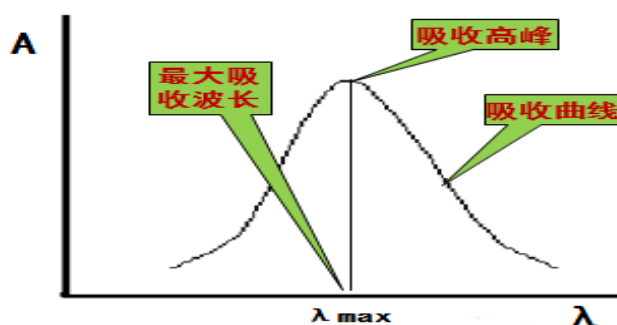
提问：

(1)紫外光和可见光的波长分别是多少？哪一种波长的光更加容易观察到？

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。**(此处特别强调)**

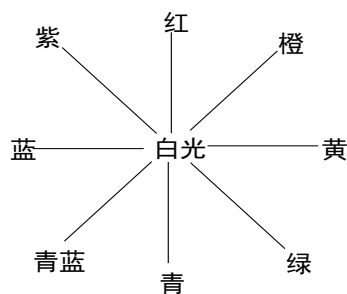
4. 吸收曲线（吸收光谱）及最大吸收波长；**(讲授法和图示法)**

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，示意图如下图所示：



特别提示：吸收曲线的作用：定量和定性分析的基础。

5. 光的选择性吸收与物质颜色的关系 **(图示法)**



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-比尔定律 **(讲授法和引导法)**

$$A = -\lg T = \epsilon bc$$

从朗伯-比尔定律引申出透光率和吸光度的概念：

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：

$$I_0 = I_a + I_t + I_r$$

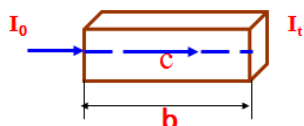
如果吸收介质是溶液，式中反射光强度主要与器皿的性质及溶液的性质有关，在相同测定条件下，这些因素是固定不变的，并且反射光强度一般很小。所以可忽略不

记，即：

$$I_0 = I_a + I_t$$

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： $T = I_t / I_0$



引导学生思考 T 与 A 有怎样的联系？

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：

$$A = -\lg T$$

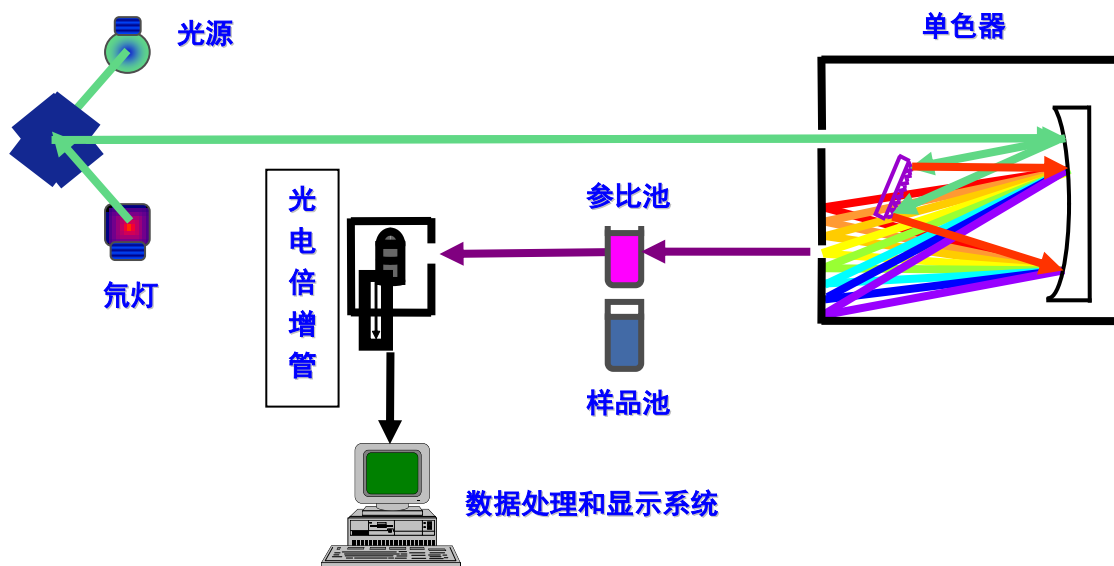
7. 吸收定律的适用条件：（讲授法和提问法）

- (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；
- (4) 吸收定律对紫外光、可见光和红外光都适用。

提问：

(1) 当测定一个溶液时测定的吸光度 A 值，是在特定测定波长条件下一个组分的吸光度，还是多个组分的吸光度之和？

8. 分光光度计的工作原理（图片显示法）



分光光度计的工作原理

9. 分光光度计的结构示意图（图片显示法）



分光光度计的结构示意图

本讲师生互动

课堂提问：

- (1)紫外光和可见光的波长分别是多少？哪一种波长的光更加容易观察到？
- (2)当测定一个溶液时测定的吸光度 A 值，是在特定测定波长条件下一个组分的吸光度，还是多个组分的吸光度之和？
- (3)在测试具体的样品之前为什么要确定最大吸收波长？

引导学生思考：

- (1)分光光度法中 T 与 A 有怎样的联系？

本讲作业安排

[1]某矿样含有大量的 MgO, CaO, SiO₂ 及微量的 Cr₂O₃, 现欲分析此矿样中的 Cr₂O₃ 含量, 下述方法中选择一种:

A. 气相色谱法; B. 络合滴定法; C. 氧化还原滴定法; D. 分光光度法。

[2]紫外及可见分光光度计与可见分光光度计比较, 有什么不同之处? 为什么?

[3]取钢样 1.00 g, 溶解, 将其中锰氧化成高锰酸盐, 准确配制成 250 mL, 测得其 A 为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ 溶液 A 的 1.5 倍。计算钢样中锰的百分含量。

[4]测定水样中 Mg 的含量, 移取水样 20.00 mL 置于 50 mL 容量瓶中, 加入 HCl 溶液酸化后, 稀至刻度, 选择原子吸收光谱法最佳条件, 测得其吸光度 0.200, 若另取 20.00 mL 水样于 50 mL 容量瓶中, 再加入含 Mg 为 2.00 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液 1.00 mL 并用 HCl 溶液酸化后, 稀至刻度。在同样条件下, 测得吸光度为 0.225, 试求水样中含镁量 (mg/L)。

课后思考

- (1)紫外-可见光吸收光度法的基本原理是什么?
- (2)紫外-可见光吸收光度法分析的对象是哪些?

课前准备情况及其他相关要求

- (1)课前准备: 要求学生预习光分析的相关内容。
- (2)预习下次课主讲内容: 显色反应及其影响因素; 光度测量误差和测量条件的选择; 常用几种定量分析方法。

本讲教学单元的参考资料

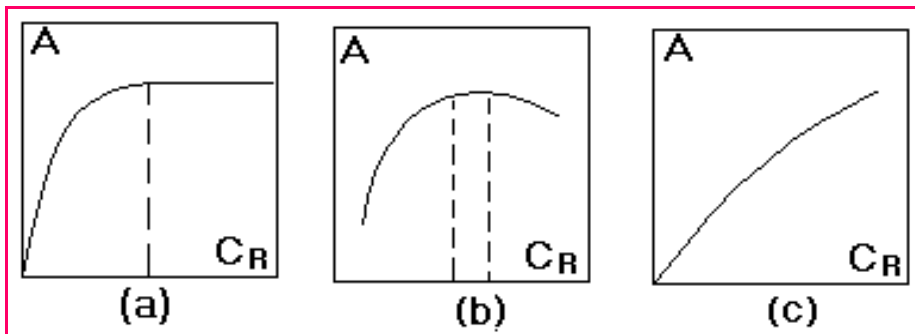
王炳强主编. 《仪器分析-光谱与电化学分析技术》(第一版). 北京: 化学工业出版社, 2010, 第二章.

7.3 教学内容 第三讲

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	胡震	仪器分析	1.5/24	专业必修	3/2	2018.9.11
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)常用几种定量分析方法。 重点： (1)显示反应条件的选择； (2)测量条件的选择； 难点： (1)参比溶液的选择； (2)测定的吸光度的有效范围。						
本讲教学过程及教学方法						
1. 复习上次课的知识点（ 提问法 ） (1)紫外-可见光吸收光度法的基本原理是什么？ (2)为了使测量误差最小，吸光度 A 值一般取多大？ 2. 显色反应和显色剂（ 引导法和讲授法 ） 引导 学生思考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。 3. 选择显色反应的标准（ 例举法 ） (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。						

4. 影响显色反应的因素（例举法和提问法）

- (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。



提问：

以上影响因素对显色反应的具体影响是什么？上述对学生进行提示：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。）

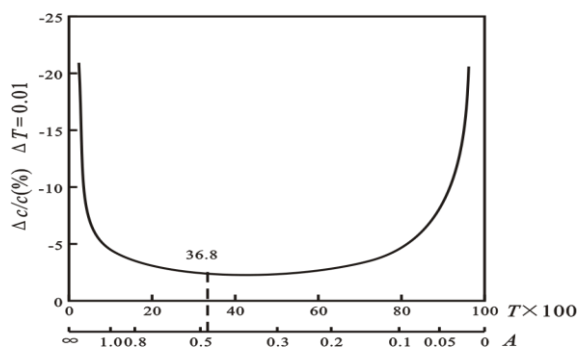
5. 光度测量误差和测量条件的选择（讲授法和提问法）

光度分析的误差来源于两方面：一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。

光度计的测量误差：

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

下图列出了在一定 ΔT 时不同透光率所对应的浓度误差：



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**。

提问：T=0.368 时，A=?

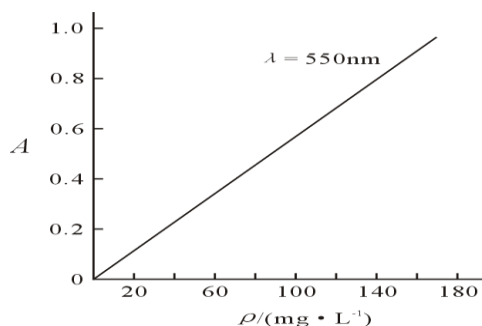
5.常用几种定量分析方法（讲授法，练习法）

(1)单组份定量方法

单组份定量方法包括标准曲线法和标准对比法。

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，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，如图所示。



(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。

练习：

[1]已知某化合物的相对分子量为 251，将此化合物用乙醇作溶剂配成浓度为 0.150 mmol L⁻¹ 溶液，在 480 nm 处用 2.00 cm 吸收池测得透光率为 39.8%，求该化合物在上述条件下的摩尔吸光系数和吸光系数。

本讲师生互动

课堂提问：

- (1)显色因素对显色反应的具体影响是什么？
- (2)显色反应的作用是什么？
- (3)具体测量时，透光率在什么值时，误差最小？溶液透光率接近 100%，怎么办？

引导学生思考：

(1)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？

本讲作业安排

[1]含铁约 0.2%的试样，用邻二氮菲光度法 ($\epsilon=1.1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 测定。试样溶解后稀释至 100 mL，用 1.00 cm 比色皿，在 508 nm 波长下测定 A。

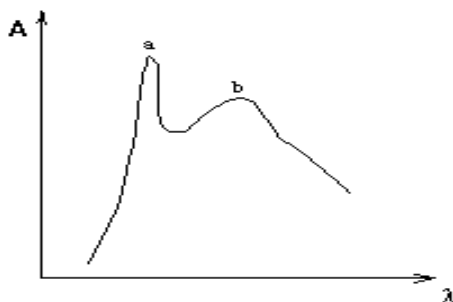
- ①为使 A 测量引起的浓度相对误差最小，应当称取试样多少克？
- ②如果所用光度计透光度最适宜范围为 0.200 至 0.650，测定时应控制含铁的浓

度范围为? (铁的原子量为 55.85)

[2]在紫外-可见光度分析中极性溶剂会使被测物吸收峰:

A. 消失; B. 精细结构更明显; C.位移; D.分裂.

[3]吸光光度分析中选择测定波长的原则是什么? 若某一种有色物质的吸收光谱如下图所示, 你认为选择哪一种波长进行测定比较合适? 说明理由。



[4]解释下列名词: ①光的吸收曲线; ②最大吸收波长。

课后思考

(1)要是在一个特定的波长下进行分析一个样品, 要是有多组组分同时也对该波长有不同程度的吸收, 该怎么办?

课前准备情况及其他相关要求

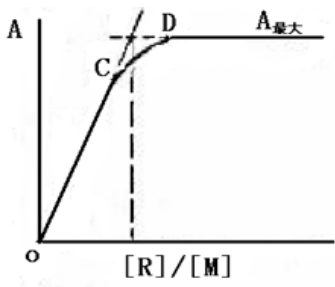
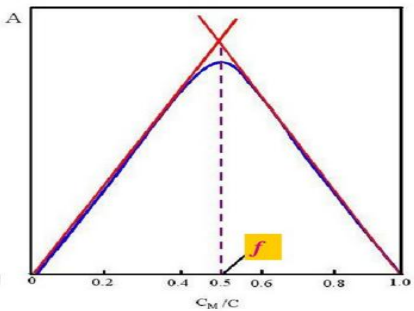
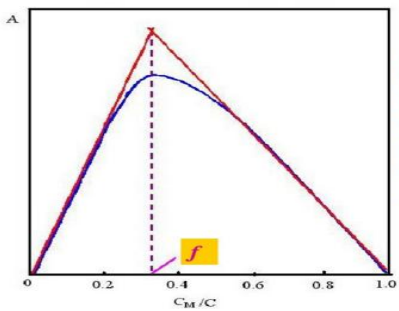
(1)课前准备: 简单回顾上一节课的内容。

(2)预习下次课主讲内容: 光度法测定络合物的组成测定; 光度法测定弱酸弱碱的离解常数测定。

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.

7.4 教学内容 第四讲

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	胡震	仪器分析	1.5/24	专业必修	4/2	2018.9.13
本讲教学目标 (1)掌握光度法测定络合物的组成方法; (2)掌握弱酸弱碱的离解常数测定方法。						
本讲教学内容 知识点: (1)光度法测定络合物的组成测定; (2)光度法测定弱酸弱碱的离解常数测定。 重 点: (1)光度法测定弱酸弱碱的离解常数时, 其推导过程。 难 点: (1)光度法测定络合物的组成测定中确定络合剂与金属离子反应达到终点时刻。						
本讲教学过程及教学方法 1. 复习上次课的知识点 (提问法) (1)显色反应有哪些要求? (2)测定条件有哪些? 在测定过程中有哪些注意事项? 2. 络合物组成的测定 (讲授法, 提问法) (1)饱和法 <div style="text-align: center;">  </div> (2)连续变化法 <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> 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: $MR \Leftrightarrow M + R$

总浓度 c

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

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

提问:

在用饱和法和连续变化法测定络合物组成时,如何确定络合反应达到反应终点?

3. 弱酸弱碱离解常数的测定 (讲授法, 引导法)

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:

$$\begin{aligned} HA &\Leftrightarrow H^+ + A^- \\ K_a &= \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \\ pK_a &= pH - \lg \frac{[A^-]}{[HA]} \\ c_{HA} &= [HA] + [A^-] \\ [HA] &= \frac{c_{HA} \times [H^+]}{K_a + [H^+]} \\ [A^-] &= \frac{c_{HA} \times K_a}{K_a + [H^+]} \end{aligned}$$

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:

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

引导学生根据上述公式, 启发思考: 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?

4. 本章小结(归纳法)

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？

引导学生思考：

(1)启发思考用分光光度法分析弱酸离解常数时需要测定哪些参数，如何设计？

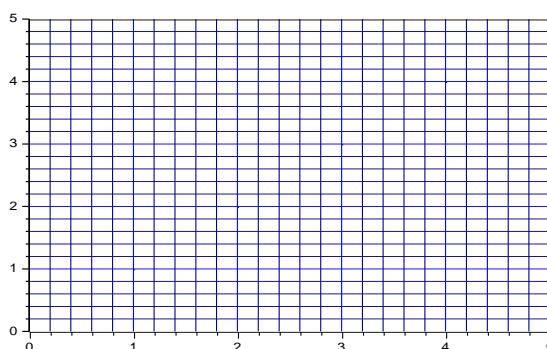
本讲作业安排

[1] 指出下列哪种因素对朗伯-比尔定律不产生偏差？ A.溶质的离解作用； B.杂散光进入检测器； C.溶液的折射指数增加； D.改变吸收光程长度。

[2] Mn^{2+} 与络合剂 R^- 反应形成有色络合物，用摩尔比法测定其络合物组成及稳定常数。为此，固定 Mn^{2+} 浓度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ，而 R^- 的浓度则是变化的。用 1 cm 比色皿在 525 nm 处得如下数据：

$C_{R^-}/\text{mol.L}^{-1}$	A_{525}	$C_{R^-}/\text{mol.L}^{-1}$	A_{525}
0.500×10^{-4}	0.112	2.50×10^{-4}	0.449
0.750×10^{-4}	0.162	3.00×10^{-4}	0.463
1.00×10^{-4}	0.216	3.50×10^{-4}	0.470
2.00×10^{-4}	0.372	4.00×10^{-4}	0.470

求：(1)络合物的化学式；(2)络合物在 525 nm 处的 ϵ ；(3)络合物的 $K_{\text{稳}}$ 。



课后思考

(1)分光光度法是否能够测定所有的络合物？

(2)络合物中金属阳离子和络合剂是否可以取分数或者小数？

课前准备情况及其他相关要求

(1)课前准备：回顾上一节课所学内容。

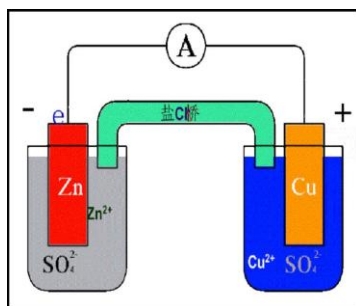
(2)预习下次课主讲内容：电位分析法的原理；指示电极与参比电极。

本讲教学单元的参考资料

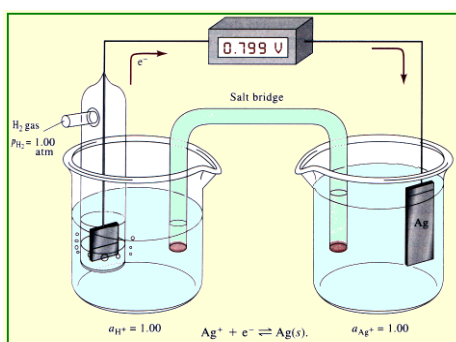
王炳强主编.《仪器分析-光谱与电化学分析技术》(第一版).北京:化学工业出版社,2010,第二章.

7.5 教学内容 第五讲

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	胡震	仪器分析	1.5/24	专业必修	5/2	2018.9.18
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 1. 复习上次课的知识点（ 提问法 ） (1) 饱和法和连续变化法的适用条件？ (2) 络合物中金属阳离子和络合剂是否可以取分数或者小数？ 2. 电位分析法定义（ 讲授法 ） 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。 3. 电位分析法的理论基础（ 讲授法 ） 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： $\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{M^{n+}}$ 4. 电极电位的产生（ 讲授法，图示法 ） 两种导体接触时，其界面的两种物质的化学组成不同，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：

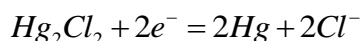
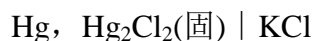


若金属失去电子的倾向大于获得电子的倾向，达到平衡时将是金属离子进入溶液，使电极上带负电，电极附近的溶液带正电；反之，若金属失去电子的倾向小于获得电子的倾向，结果是电极带正电而其附近溶液带负电。因此，在金属于电解质溶液界面形成一种扩散层，亦即在两相之间产生了一个电位差，这种电位差就是电极电位。实验表明：金属的电极电位大小与金属本身的活泼性，金属离子在溶液中的浓度，以及温度等因素有关。铜与 CuSO_4 界面所产生的电极电位小于锌与 ZnSO_4 界面所产生的电极电位。 Zn^{2+} (Cu^{2+}) 浓度越大，则平衡时电极电位也越大。

5. 指示电极与参比电极（讲授法，提问法）

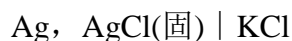
参比电极：

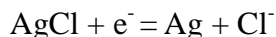
(1) 甘汞电极



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

(2) 银-氯化银电极





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

指示电极（讲授法，举例法）

(1) 金属-金属离子电极

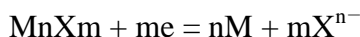
第一类电极：金属与其离子的溶液处于平衡状态所组成的电极。用(M | Mn+)表示。电极反应为： $\text{Mn}^+ + \text{ne} = \text{M}$

其电极电位可由下式计算：

$$E_{\text{Mn}^+/\text{M}} = E_0 + (0.059/n) \lg a_{\text{Mn}^+}$$

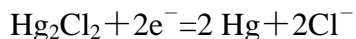
(2) 金属-金属难溶盐电极

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/MnXm, Xⁿ⁻, 电极反应为：



常用的有 Ag/AgCl、甘汞电极 (Hg/Hg₂Cl₂ 电极)。

对于甘汞电极，其电极反应为：



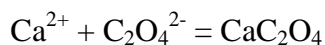
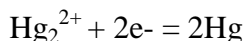
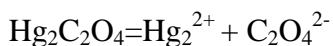
甘汞电极的电极电位取决于电极内参比溶液中的 a_{Cl⁻}，当 a_{Cl⁻}一定，甘汞电极的电极电位恒定。

(3) 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



存在如下平衡：



三式相加 $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + \text{CaC}_2\text{O}_4$

(4) 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 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0.059 \lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}$$

与前两类不同，惰性电极不参加电子得失，只转递电子。

提问：

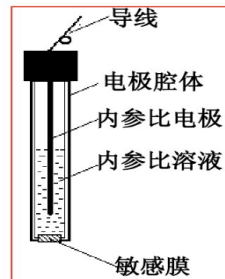
为什么在电位分析中要用到参比电极和指示电极？其作用是什么？参比电极与

指示电极有什么区别？

膜电极（讲授法，提问法）

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：

$$E_{\text{膜}} = K + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{阳离子}}$$

对阴离子，电极电位为：

$$E_{\text{膜}} = K - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{阴离子}}$$

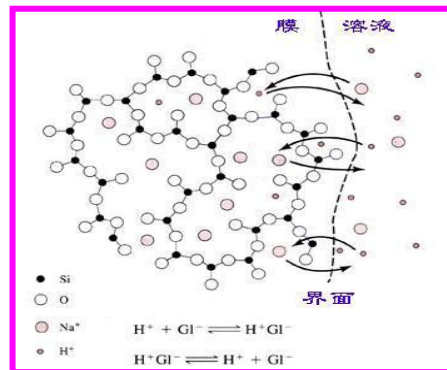
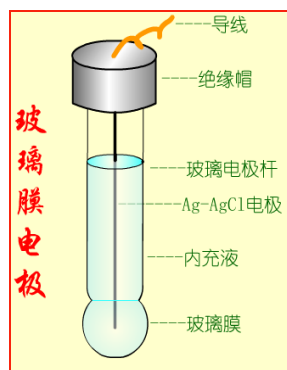
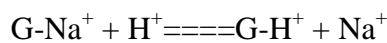
式中：E 为离子选择性电极的电极电位；K 为常数； a_M 、 a_N 为阳离子和阴离子的活度；n 为离子的电荷数。

提问：

(1)在用膜电极测定溶液时有什么优势？适合测定哪些物质？

玻璃膜电极（图示法，讲授法，提问法）

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：



$$E_{\text{膜}} = E_{\text{外}} - E_{\text{内}}$$

$$= k_2 + 0.059 \lg(a_1 / a_1') - k_1 - 0.059 \lg(a_2 / a_2')$$

$$= 0.059 \lg(a_1 / a_2)$$

pH 玻璃电极的电极电位:

$$E_{\text{膜}} = K \pm 0.059 \text{ pH}_{\text{试液}}$$

电位法测定溶液 pH 的基本原理:

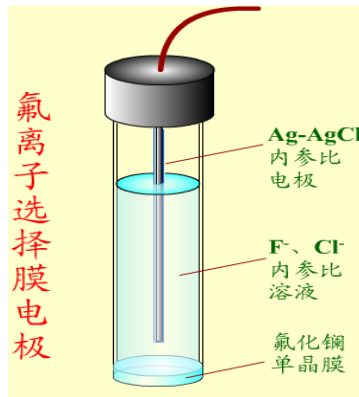
电位法测定溶液的 pH, 是以玻璃电极作指示电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 浸入试液中组成原电池:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{甘}} - E_{\text{玻}} \\ &= K \pm 0.059 \text{ pH}_{\text{试液}} \end{aligned}$$

提问: 玻璃膜电极的机理是什么? 实质是什么? 玻璃膜能测定哪些物质?

氟离子选择性电极 (讲授法, 引导法)

氟离子选择性电极是目前最成功的单晶膜电极, 其结构为:



将氟化镧单晶片封在硬塑料管的一端, 内充溶液为 0.1~0.01 mol/L NaF 和 0.1 mol/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 LaF_3 反应释放 F^- , 使测定结果偏高; H^+ 与 F^- 反应生成 HF 或 HF_2^- 降低 F^- 活度, 使测定偏低。

引导 学生从三氟化镧晶体膜电极在组成和测定范围角度进一步深入思考, 是否可以改变晶体膜电极的组成, 从而可以测定其他离子? 并具有专一性?

6. 晶体膜电极电势 (归纳法, 提问法, 练习法)

$$E_{\text{膜}} = K \pm \frac{RT}{nF} \ln \left[a_i + K_{ij} (a_j)^{\frac{z_i}{z_j}} \right]$$

归纳:

- ① 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;
- ② 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: $K_{ij} = a_i / a_j$
- ③ 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。

④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。

⑤ 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。

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

练习：

用 pNa 玻璃膜电极($K_{Na^+, K^+}=0.001$)测定 pNa=3 的试液时，如试液中含有 pK=2 的钾离子，则产生的误差是多少？

本讲师生互动

课堂提问：

(1)电位分析法与分光光度法的区别在哪里？

(2)玻璃膜电极检测的机理是什么？实质是什么？玻璃膜能测定哪些物质？

引导学生思考：

(1)从三氟化镧晶体膜电极在组成和测定范围角度进一步深入思考，是否可以改变晶体膜电极的组成，从而可以测定其他离子？并具有专一性？

本讲作业安排

[1] 直接电位法中，对二价离子每 1 mV 的电动势测量误差产生的浓度相对误差约：

A. $\pm 2\%$ ； B. $\pm 4\%$ ； C. $\pm 6\%$ ； D. $\pm 8\%$ 。

[2] $M_1 | M_1^{n+} || M_2^{m+} | M_2$ 在上述电池的图解表示式中，规定左边的电极为()

A 正极； B 参比电极； C 阴极； D 阳极； E 负极

[3] 离子选择性电极的电位选择性系数越大，表明

A. 共存离子的干扰程度越大； B. 共存离子的干扰程度越小；

C. 电极的线性响应范围越大； D. 电极的线性响应范围越小。

[4] 晶体膜氯电极对 CrO_4^{2-} 选择性系数为 0.002， H_2CrO_4 的 $K_{a1} = 0.18$ ， $K_{a2} = 3.2 \times 10^{-7}$ 。当氯电极用于测定 $\text{pH} = 6$ 的 0.01 mol/L 铬酸钾溶液中的 5×10^{-4} mol/L 氯离子时，不考虑离子强度的影响，估计方法的相对误差为多大？

课后思考

(1)如何利用电位分析法测定水中的氟离子浓度？

课前准备情况及其他相关要求

(1)课前准备：简单回顾电化学相关知识。

(2)预习下次课主讲内容：电位分析法的原理；电位滴定终点的确定方法。

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.

7.6 教学内容 第六讲

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	胡震	仪器分析	1.5/24	专业必修	6/2	2018.9.20
本讲教学目标 (1)掌握指测定离子活(浓)度的方法; (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)电位滴定终点的确定方法。 重 点: (1)标准曲线法、标准加入法; 难 点: (1)电位滴定终点的确定方法。						
本讲教学过程及教学方法 1. 复习上次课的知识点 (提问法) (1)玻璃膜电极的机理是什么? 玻璃膜能测定哪些物质? (2)为什么在电位分析中要用到参比电极和指示电极? 2. 电位分析法测定 pH 原理与方法 (讲授法, 引导法) 指示电极: pH 玻璃膜电极 参比电极: 饱和甘汞电极 $\underbrace{\text{Ag, AgCl} \text{HCl}}_{\varphi_{\text{玻璃}}} \text{玻璃膜} \underbrace{\text{试液溶液}}_{\varphi_{\text{液接}}} \underbrace{\text{KCl(饱和)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{固}), \text{Hg}}_{\varphi_{\text{甘汞}}}$ <p>pH 的实用定义(比较法确定待测溶液的 pH): 两种溶液: pH 已知的标准缓冲溶液 s 和 pH 待测的试液 x, 测定各自的电动势为:</p> $E_s = K'_s + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_s; \quad E_x = K'_x + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_x$ <p>若测定条件完全一致, 则 $K'_s = K'_x$, 两式相减得:</p> $\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{2.303RT / F}$ <p>引导学生思考 pH 的实用定义法在操作上比直接法更容易获得准确的 pH。</p> 3. 测定离子活(浓)度的方法 (讲授法, 提问法, 举例法)						

(1) 标准曲线法

用测定离子的纯物质配制一系列不同浓度的标准溶液,并用总离子强度调节缓冲溶液(Total Ionic Strength Adjustment Buffer 简称 TISAB)保持溶液的离子强度相对稳定,分别测定各溶液的电位值,并绘制 $E - \lg c_i$ 关系曲线。

总离子强度调节缓冲溶液(Total Ionic Strength Adjustment Buffer 简称 TISAB)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。

举例:典型组成(测 F⁻): 1 mol/L 的 NaCl,使溶液保持较大稳定的离子强度; 0.25 mol/L HAc 和 0.75 mol/L NaAc,使溶液 pH 在 5 左右; 0.001 mol/L 的柠檬酸钠,掩蔽 Fe³⁺、Al³⁺等干扰离子。

(2) 标准加入法

设某一试液体积为 V_0 ,其待测离子浓度为 c_x ,测定的工作电池电动势为 E_1 ,则:

$$E_1 = K + \frac{2.303RT}{nF} \lg(x_i \gamma_i c_x)$$

式中: χ_i 为游离态待测离子占总浓度的分数; γ_i 是活度系数, c_x 是待测离子总浓度。

往试液中准确加入一小体积 V_s (约为 V_0 的 1/100)的用待测离子的纯物质配制的标准溶液,浓度为 c_s (约为 c_x 的 100 倍)。由于 $V_0 > V_s$,可认为溶液体积基本不变。

浓度增量: $\Delta c = c_s V_s / V_0$

再次测定工作电池的电动势为 E_2 :

$$E_2 = K + \frac{2.303RT}{nF} \lg(x_2 \gamma_2 c_x + x_2 \gamma_2 \Delta c)$$

可以认为 $\gamma_2 \approx \gamma_1$, $\chi_2 \approx \chi_1$,则电位变化量:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{2.303RT}{nF} \lg\left(1 + \frac{\Delta c}{c_x}\right)$$
$$\text{令: } S = \frac{2.303RT}{nF};$$

$$\text{则: } \Delta E = S \lg\left(1 + \frac{\Delta c}{c_x}\right)$$

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

提问:

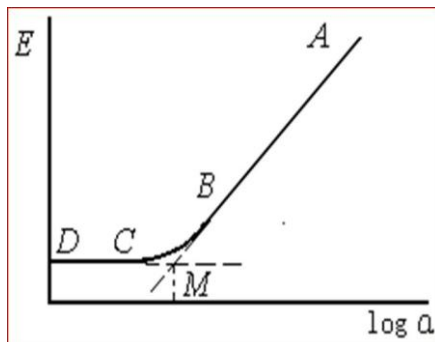
(1)为什么往试液中添加的标准溶液的体积 V_s 只有待测溶液的体积 V_0 的 1/100?

3. 电位滴定法 (图示法, 练习法)

每滴加一次滴定剂,平衡后测量电动势。滴定过程的关键:确定滴定反应的化学

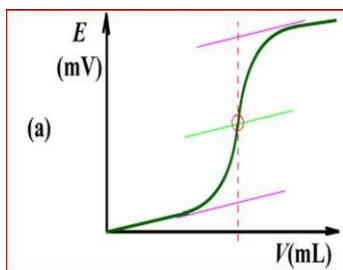
计量点时，所消耗的滴定剂的体积。

突跃范围内每次滴加体积控制在 0.1 mL，滴定剂用量(V)和相应的电动势数值(E)，作图得到滴定曲线。将滴定的突跃曲线上的拐点作为滴定终点，该点与化学计量点非常接近，得到电位滴定曲线

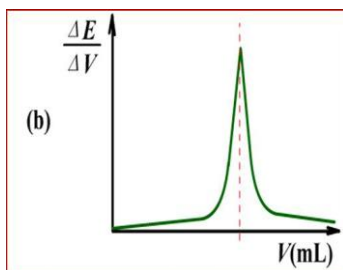


电位与活度关系曲线

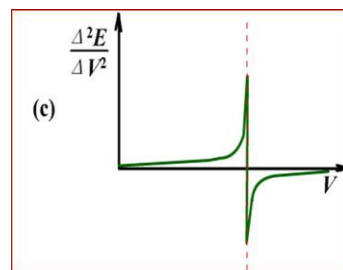
通常采用三种方法来确定电位滴定终点：



E-V 曲线法



$\Delta E/\Delta V - V$ 曲线法



$\Delta^2 E/\Delta V^2 - V$ 曲线法

练习：

[1]将钙离子选择电极和饱和甘汞电极插入 100.00 mL 水样中，用直接电位法测定水样中的 Ca^{2+} 。25 °C时，测得钙离子电极电位为 - 0.0619 V(对 SCE)，加入 0.0731 mol/L 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液 1.00 mL，搅拌平衡后，测得钙离子电极电位为 - 0.0483 V(对 SCE)。试计算原水样中 Ca^{2+} 的浓度？

4. 本章小结(归纳法)

本讲师生互动

课堂提问：

- (1)总离子强度调节缓冲溶液的作用？
- (2)当测的是阴离子时，标准加入法浓度公式的表达式是什么？

本讲作业安排

[1] 用 pH 玻璃电极测定 pH=5 的溶液，其电动势.0435 V；测定另一未知试液时，电动势则为+0.0145 V。电极的响应斜率为 58.0 mV/pH，计算未知液的 pH 值。

[2] 已知用缬氨霉素作的钾离子选择性电极对铵离子的电位选择性系数为 2×10^{-2} ，若在实际测量体系中， $a_{\text{K}^+} = 0.01 \text{ mol/L}$ ， $a_{\text{NH}_4^+} = 0.02 \text{ mol/L}$ ，计算可能引起的测定误差为

多少?

课后思考

(1) pH 的实用定义, 如何利用电位分析法测定离子的活度。

(2) 乙酸的电位滴定分析及其离解常数的测定, 设计实验方案, 写出实验原理、步骤、数据处理。

课前准备情况及其他相关要求

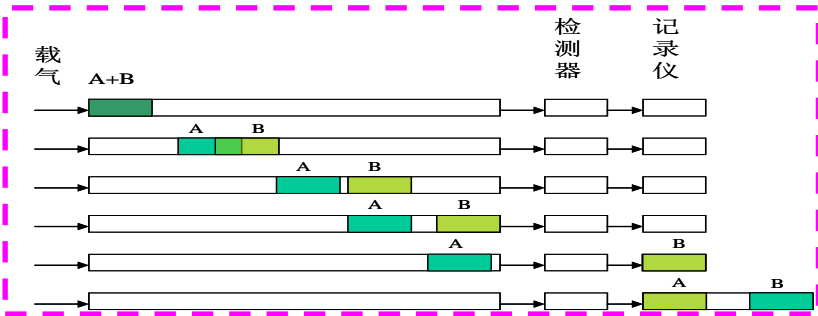
(1) 课前准备: 简单回顾上一单元的教学内容。

(2) 预习下次课主讲内容: 气相色谱法基本概述; 气相色谱法的理论基础。

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, 第五章.

7.7 教学内容 第七讲

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	胡震	仪器分析	1.5/24	专业必修	7/2	2018.9.25
本讲教学目标 (1)掌握气相色谱分析法的基本概念； (2)弄清气相色谱的原理过程及特点。						
本讲教学内容 知识点： (1)气相色谱法基本概述； (2)气相色谱法的理论基础。 重 点： (1)色谱分离原理； (2)色谱流出曲线及相关术语。 难 点： (1)分配系数的概念； (2)气相色谱分离过程。						
本讲教学过程及教学方法 1. 复习上次课的知识点（ 提问法 ） (1)总离子强度调节缓冲溶液有哪些作用？每一组分分别起到什么作用？ (2)当测的是阴离子时，标准加入法浓度公式的表达式是什么？ (3)测定溶液 pH 值时，为什么采用实用定义法进行测定？ 2. 气相色谱法概述（ 讲授法，引导法 ） 概念：色谱法也叫层析法，它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，也称载气）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。

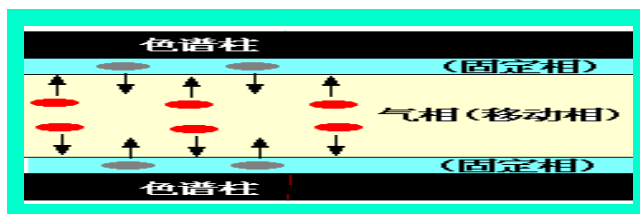
气固色谱：利用不同物质在固体吸附剂上的物理吸附-解吸能力不同实现物质的分离。

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

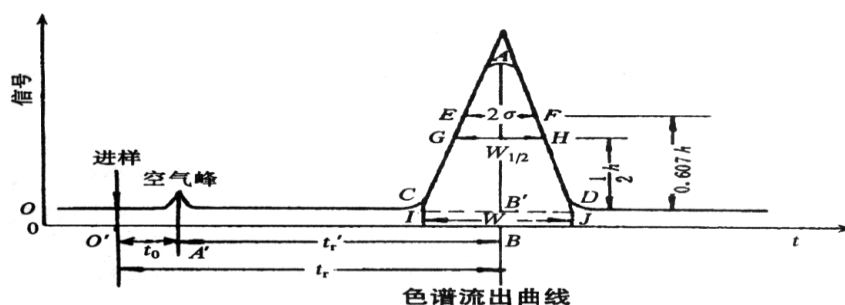
$$K = \frac{\text{组分在固定相中的浓度}}{\text{组分在流动相中的浓度}} = \frac{c_s}{c_m}$$



引导学生了解色谱分离的概念，色谱分离与常规萃取、蒸馏的区别。

3. 气相色谱分析理论基础（讲授法，图示法，提问法）

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。



4. 色谱相关术语（分类法，引导法）

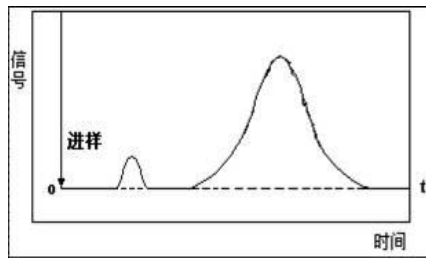
由色谱流出曲线可直接得到的相关术语：

(1)基线：在色谱操作条件下，仅有流动相通过检测器时，由记录仪得到的信号—时间曲线。

(2)基线漂移：基线随时间定向缓慢地变化。

提问：

①在色谱流出曲线中,为什么会出现基线噪音? 是什么因素引起的? 如何消除?

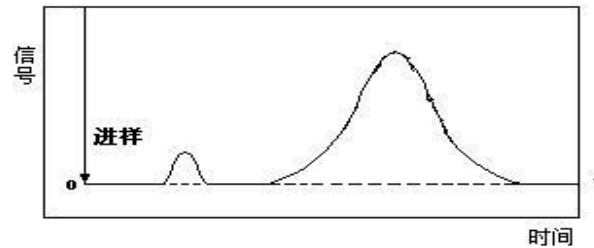


基线



基线漂移

(3)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): 用 W 表示。

(4)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, $t_R' = t_R - t_M$

(5)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。

$$V_R = t_R \times F_C$$

引导学生思考当保留体积发生了变化后，保留时间是否会跟随一起发生变化？

5.相对保留值（讲授法）

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

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

6.色谱的流出曲线图可以解决的主要问题（归纳法，提问法）

(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**。

提问：

当一个色谱流出曲线上有 5 个峰，请问这个样品中含有最少几种物质？

本讲师生互动

课堂提问：

(1) 色谱分析法名字的由来是什么？

(2) 色谱流出曲线的作用有哪些？

(3) 在色谱流出曲线中为什么会出现基线噪音？是什么因素引起的？如何消除？

(4) 当一个色谱流出曲线上有 5 个峰，请问这个样品中含有最少几种物质？

引导学生思考：

(1) 了解色谱分离的概念，色谱分离与常规萃取、蒸馏的区别。

(2) 当保留体积发生了变化后，保留时间是否会跟随一起发生变化？

本讲作业安排及课后思考

[1] 现有甲、乙、丙和丁四种组分，在气相色谱柱上分配系数分别为 360、490、430、460，则该四种组分流出色谱柱的先后顺序是()。

A. 甲、乙、丙、丁；

B. 乙、甲、丙和丁；

C. 甲、丙、丁和乙；

D. 甲、丙、乙和丁。

[2] 色谱流出曲线可解决的问题有 ()。

A. 色谱峰出现的位置决定于物质的性质，据此可对组分定性；

B. 色谱峰面积/峰高是组分浓度的量度，据此可对组分定量；

C. 根据色谱峰的位置及宽度，可对色谱柱的分离情况进行评价；

D. 物质的结构。

课后思考：

(1)色谱分析的本质是什么？

(2)根据色谱流出曲线可以得到哪些信息？

课前准备情况及其他相关要求

(1)课前准备：简单回顾上一单元的教学内容。

(2)预习下次课主讲内容：气相色谱分析的理论基础；色谱分离条件的选择；气相色谱仪器的仪器结构。

本讲教学单元的参考资料

苏立强主编，《色谱分析法》(第一版)，清华大学出版社，北京，2009，第二章。

7.8 教学内容 第八讲

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	胡震	仪器分析	1.5/24	专业必修	8/2	2018.9.27
本讲教学目标						
(1) 弄清气相色谱分析法的相关理论； (2) 了解色谱分离条件的选择。 (3) 气相色谱仪的构造；						
本讲教学内容						
知识点： (1) 气相色谱分析的理论基础； (2) 色谱分离条件的选择； (3) 气相色谱仪器的仪器结构。 重 点： (1) 色谱分析法的塔板理论和速率理论； (2) 色谱分离条件的选择。 难 点： (1) 塔板理论和速率理论； (2) 分离度的概念，色谱柱的性能评价。						
本讲教学过程及教学方法						
1. 复习上次课的知识点（ 提问法 ） (1) 色谱分析的本质是什么？ (2) 根据色谱流出曲线可以得到哪些信息？ 2. 塔板理论的基本假设（ 讲授法，提问法 ） (1) 每一个平衡过程间隔，平衡可迅速达到； (2) 将载气看作成脉动（间歇）过程； (3) 试样组分沿色谱柱方向的扩散可忽略； (4) 每次分配的分配系数相同。 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 有效或有效塔板高度 H 有效作为色谱柱的效能指标，其计算公式：						

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

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

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。

提问：

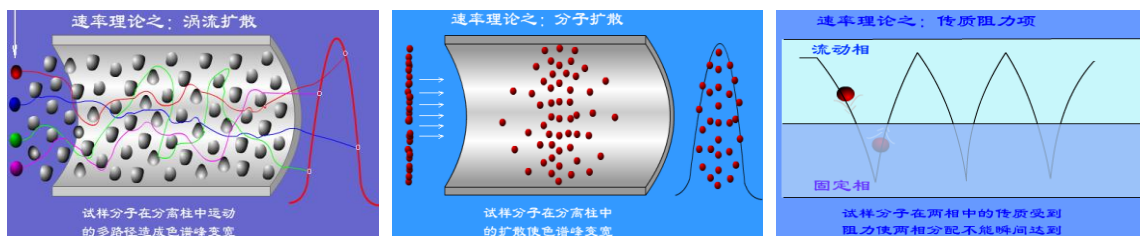
(1) 当一个样品在适当的色谱条件下进行分离，能不能用有效塔板数来确定该样品是否被有效分离开？

3. 速率理论（讲授法，图示法）

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。



A—涡流扩散项

B—分子扩散项

C—传质阻力项

4. 色谱分离条件选择（讲授法，图示法）

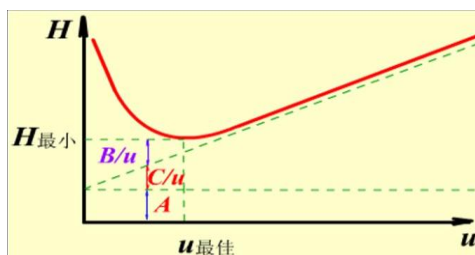
(1) 载气及其流速的选择

载气流速高时：

传质阻力项是影响柱效的主要因素，流速↑，柱效↓，下图曲线的右边。

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↓，下图曲线的左边。



$H-u$ 曲线与最佳流速:

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

(2)柱温的选择:

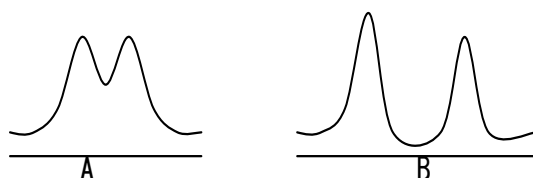
使柱温控制在固定液的最高使用温度和最低使用温度范围之内。低沸点组分峰易产生重叠,柱温一般选择接近或略低于组分平均沸点时的温度。

5. 组分分离的评价依据 (讲授法, 引导法)

两相邻组分怎样才算达到完全分离?

1. 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。

2. 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离,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?)

引导学生思考组分的分离效果可以从两峰间距离和谱峰宽度这两个角度进行评价,这个手段能是不是真实有效的?

6. 分离度 R (讲授法, 提问法和练习法)

$$R = \frac{t'_{R(2)} - t'_{R(1)}}{\frac{1}{2}(Y_1 + Y_2)}$$

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。

提问:

(1)分离度的影响因素有哪些? 各个影响因素会对分离度带来怎样的影响?

练习:

[例 1]在一定条件下,两个组分的调整保留时间分别为 85 s 和 100 s, 要达到完全分离, 即 $R=1.5$ 。计算需要多少块有效塔板。若填充柱的塔板高度为 0.1 cm, 柱长是多少?

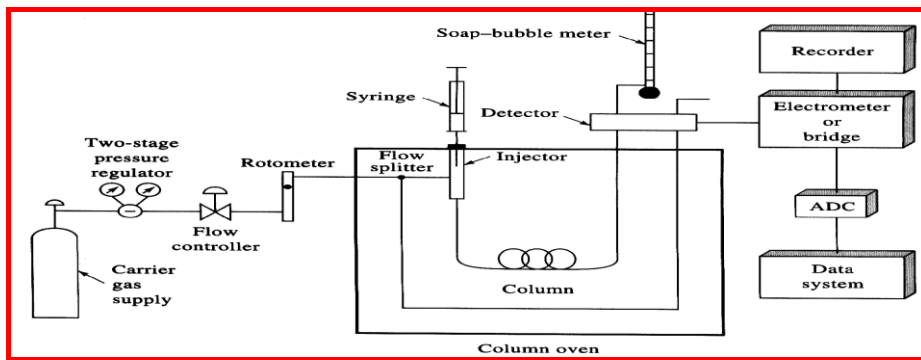
[例 2] 已知一色谱柱在某温度下的速率方程的 $A = 0.08 \text{ cm}$; $B = 0.65 \text{ cm}^2/\text{s}$; $C = 0.003 \text{ s}$, 求最佳线速度 u 和最小塔板高 H 。

[例 3]已知物质 A 和 B 在一个 30.0 cm 柱上的保留时间分别为 16.40 和 17.63 min。不被保留组分通过该柱的时间为 1.30 min, 峰宽为 1.11 和 1.21 min, 计算:

- (1)柱的分离度;
- (2)柱的平均有效塔板数目;
- (3)平均有效塔板高度。

7. 气相色谱仪的构造 (图示法)

气相色谱仪器流程由气路系统、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。



本讲师生互动

课堂提问:

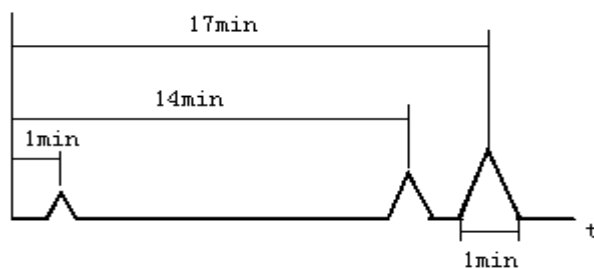
- (1)分离度的影响因素有哪些? 各个影响因素会对分离度带来怎样的影响?
- (2)当一个样品在适当的色谱条件下进行分离, 能不能用有效塔板数来确定该样品是否被有效分离开?
- (3)气相色谱仪中最关键的部件是哪一个? 有哪些作用?

引导学生思考:

(1)组分的分离效果可以从两峰间距离和谱峰宽度这两个角度进行评价, 这个手段是不是真实有效的?

本讲作业安排

[1]用 3 m 长的填充柱得到如图所示的分离, 为了得到 1.5 的分辨率, 柱子长度最短需多少?



[2]某一气相色谱柱，速率方程中 A, B, C 的值分别为 0.15 cm , $0.36 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 和 $4.3 \times 10^{-2} \text{ s}$ ，计算最佳流速和最小塔板高度。

课后思考

(1)除了用分离度来评价色谱柱对样品分离效果外，是否还有其他更好的手段？

课前准备情况及其他相关要求

(1)课前准备：简单回顾上一单元的教学内容。

(2)预习下次课主讲内容：固定相及其选择；气相色谱检测器；程序升温技术。

本讲教学单元的参考资料

苏立强主编.《色谱分析法》(第一版),清华大学出版社,北京,2009,第二章.

7.9 教学内容 第九讲

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	胡震	仪器分析	1.5/24	专业必修	9/2	2018.10.9
本讲教学目标 (1)了解气相色谱固定相及其选择; (2)了解气相色谱检测器的种类和适用样品条件。						
本讲教学内容 知识点: (1)固定相及其选择; (2)气相色谱检测器; (3)程序升温技术。 重 点: (1)固定液的选择。 难 点: (1)各种检测器的检测原理; (2)程序升温技术。						
本讲教学过程及教学方法 1.复习上次课的知识点 (提问法) (1)分离度的影响因素有哪些? 各个影响因素会对分离度带来怎样的影响? (2)当一个样品在适当的色谱条件下进行分离, 能不能用有效塔板数来确定该样品是否被有效分离开? (3)气相色谱仪中最关键的部件是哪一个? 有哪些作用? 2.气相色谱固定相 (讲授法, 提问法) (1)固定液 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 ; 4)选择性要高。 5)粘度和凝固点要低。 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。 ④固定液的特性及分类						

⑤固定液的选择：相似相溶原理选择。

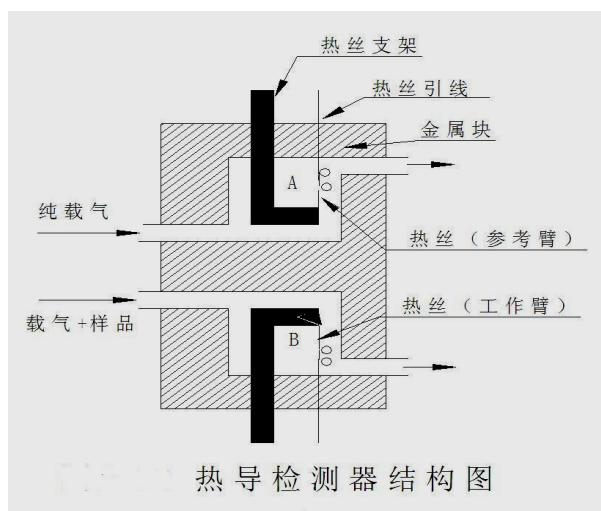
提问：

- (1) 固定液的选择原理是什么？
- (2) 固体固定相与液体固定相有哪些区别？

3.气相色谱检测器（讲授法，图示法，比较法）

(1)热导池检测器(TCD)：（图示法）

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。

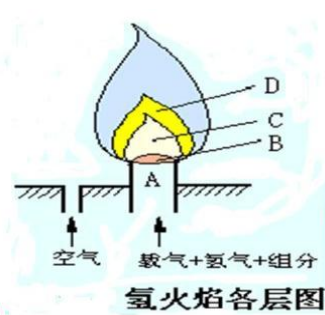
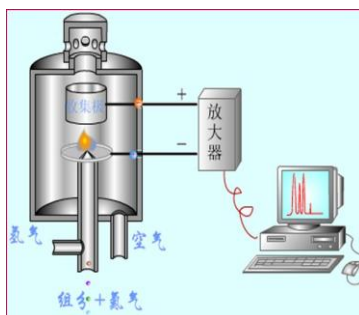
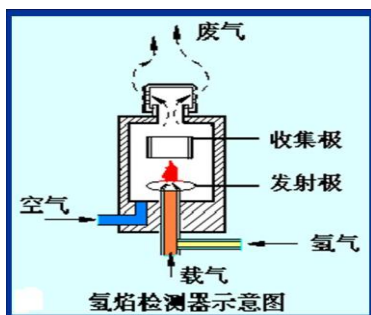


热导池检测器的特点：

- ①结构简单；
- ②灵敏度适宜；
- ③稳定性好；
- ④线性范围广；
- ⑤检测挥发性的无机物和有机物。

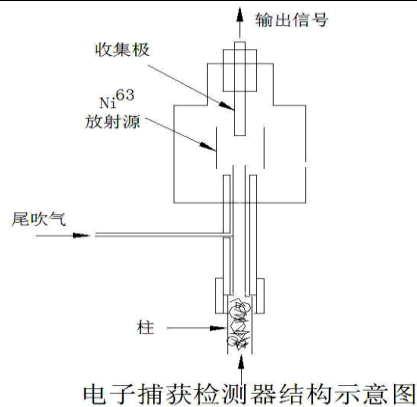
(2)氢火焰离子化检测器（FID）（图示法）

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。



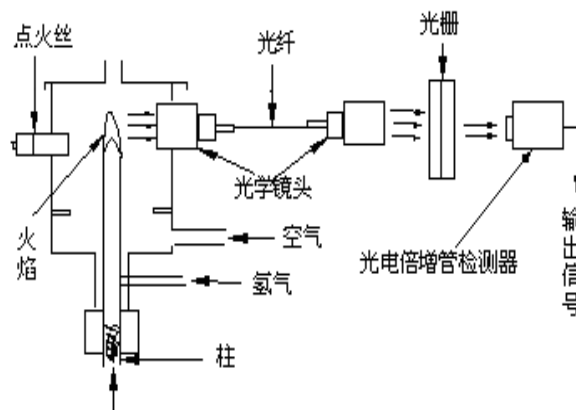
(3)电子捕获检测器（ECD）：（图示法）

是气相色谱广泛应用的一种高灵敏度，高选择性的检测器。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。



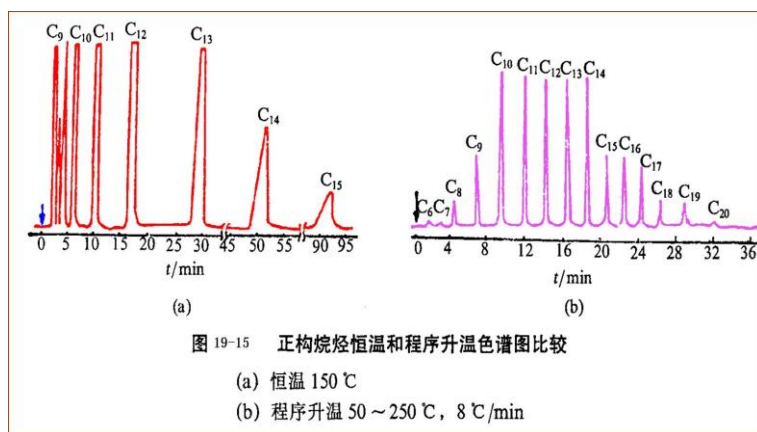
(4) 火焰光度检测器 (FPD) (图示法)

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。



4. 程序升温技术 (图示法和提问法)

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。



提问:

- (1) 在气相色谱中采用程序升温技术，柱温由低到高，还是由高到低？
- (2) 程序升温技术有何优点？

本讲师生互动

课堂提问:

- (1) 固定液的选择原理是什么?
- (2) 固体固定相与液体固定相有哪些区别?
- (3) 在气相色谱中采用程序升温技术, 柱温由低到高, 还是由高到低?
- (4) 程序升温技术有何优点?

本讲作业安排

[1] 气相色谱中, 当两种组分保留时间完全一样时, 应采用哪种操作方法能将其分开 ()?

- | | |
|------------|------------|
| A. 增加色谱柱长; | B. 改变载气流速; |
| C. 减少填料粒度; | D. 改变柱温。 |

[2] 用极性固定液分离非极性组分时, 固定液与组分分子间的作用力主要是 ()。

- | | | | |
|---------|---------|---------|---------|
| A. 色散力; | B. 静电力; | C. 诱导力; | D. 化学键。 |
|---------|---------|---------|---------|

[3] 用热导池检测器作为气相色谱检测器时, 提高灵敏度最有效的方法是适当()。

- | | |
|------------|--------------|
| A. 提高载气流速; | B. 降低检测器室温度; |
| C. 提高桥路电流; | D. 采用氢作载气。 |

[4] 为什么程序升温技术能够有效地分离复杂样品中各组份?

课后思考

- (1) 各种检测器分别适合检测哪些样品?
- (2) 为什么程序升温技术分离的效果要好于传统的柱温技术?

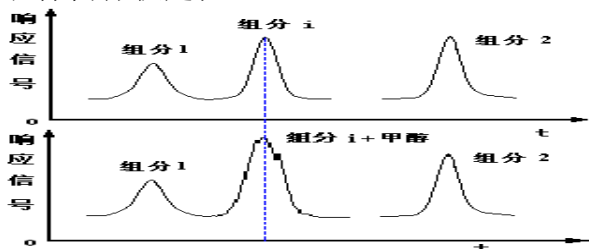
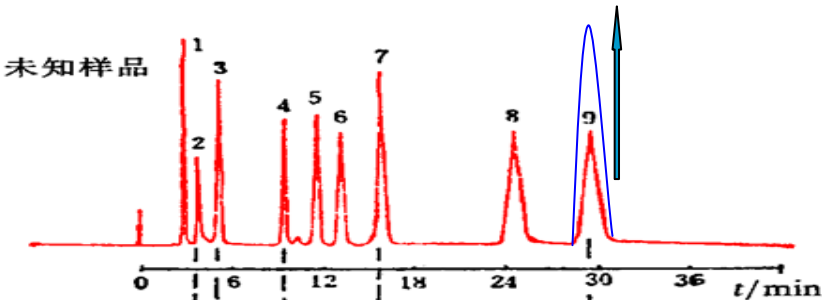
课前准备情况及其他相关要求

- (1) 课前准备: 回顾上一单元教学内容, 督促学生提交作业。
- (2) 预习下次课主讲内容: 气相色谱定性方法; 气相色谱定量方法。

本讲教学单元的参考资料

苏立强主编. 《色谱分析法》(第一版), 清华大学出版社, 北京, 2009, 第三章.

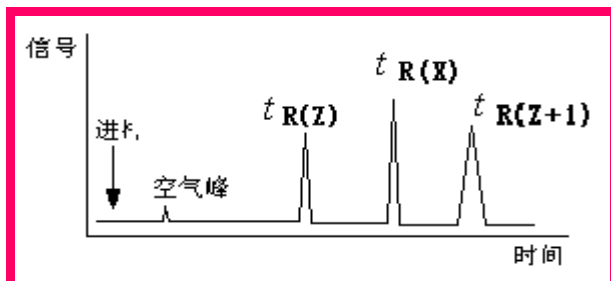
7.10 教学内容 第十讲

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	胡震	仪器分析	1.5/24	专业必修	10/2	2018.10.11
本讲教学目标 (1)了解气相色谱定性方法; (2)掌握气相色谱定量方法。						
本讲教学内容 知识点: (1)气相色谱定性方法; (2)气相色谱定量方法。 重 点: (1)归一法和内标法。 难 点: (1)校正因子的计算方法。						
本讲教学过程及教学方法 1. 复习上次课的知识点 (提问法) (1)固定液的选择原理是什么? (2)固体固定相与液体固定相有哪些区别? (3)在气相色谱中采用程序升温技术,柱温由低到高,还是由高到低? 2. 气相色谱定性方法 (讲授法, 图示法) ①利用保留时间和保留体积定性  ②利用相对保留值定性 ③利用加入已知物增加峰高定性 						

④利用双柱定性

⑤利用文献的保留值数据定性

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



3. 气相色谱定量方法（讲授法，提问法）

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：

$$A_i = s_i m \quad m_i = A_i / s_i = f_i A_i$$

①归一化的计算公式：

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

式中：为几个组分中 i 组分的峰面积校正因子。

②内标法：

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

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

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。

③外标法：外标法又称已知样校正法或标准曲线法。

提问：

(1)归一法和内标法的使用条件是什么？

(2)外标法往往需要测定几组数据才能满足数据的合理性和科学性？

本讲师生互动

课堂提问：

(1)校正因子的概念？

(2)归一法和内标法的使用条件是什么？

(3)外标法往往需要测定几组数据才能满足数据的合理性和科学性？

本讲作业安排

[1]在一色谱柱上，测得各峰的保留时间如下：

组分	空气	辛烷	壬烷	未知峰
t_R/min	0.6	13.9	17.9	15.4

求未知峰的保留指数。

[2]在测定甲苯、乙苯、邻二甲苯的峰高校正因子时，称取的各组分的纯物质质量，以及在一定色谱条件下所得色谱图上各组分色谱峰的峰高分别如下：求各组分的峰高校正因子，以苯为标准。

组分	苯	甲苯	乙苯	邻二甲苯
质量/g	0.5967	0.5478	0.6120	0.6680
峰高/mm	180.1	84.4	45.2	49.0

[3]准确称取一定质量的色谱纯对二甲苯、甲苯、苯及仲丁醇，混合后稀释，采用氢火焰检测器，定量进样，并测量各物质所对应的峰面积，数据如下表：

组分	苯	仲丁醇	甲苯	对二甲苯
$m/\mu\text{g}$	0.4720	0.6325	0.8149	0.4547
A/cm^2	2.60	3.40	4.10	2.20

以仲丁醇为标准，计算各物质的相对质量校正因子。

[4]在法庭上，涉及到审定一种非法的药品，起诉表明该非法药品经气相色谱分析测得的保留时间在相同条件下，刚好与已知非法药品的保留时间相一致，而辩护证明有几个无毒的化合物与该非法药品具有相同的保留值，最宜采用的定性方法为()。

- A. 用加入已知物增加峰高的方法；
B. 利用相对保留值定性；
C. 用保留值双柱法定性；
D. 利用保留值定性。

课后思考

(1)当你用色谱分析一个样品时，首先应该考虑到哪些步骤和因素？

(2)增加峰高法可以快速地进行定性分析，该方法存在哪些缺点？

课前准备情况及其他相关要求

(1)课前准备：回顾上一单元教学内容。

(2)预习下次课主讲内容：高效液相色谱法的特点；高效液相色谱法的主要类型；液相色谱法固定相；液相色谱法流动相；高效液相色谱仪。

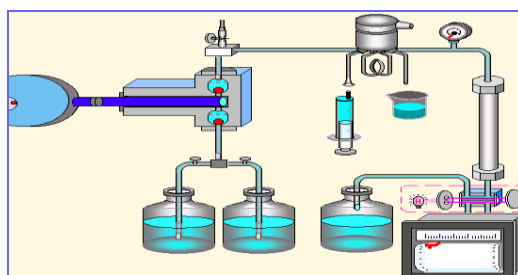
本讲教学单元的参考资料

苏立强主编.《色谱分析法》(第一版). 清华大学出版社, 北京, 2009, 第二章和第三章.

7.10 教学内容 第十一讲

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	胡震	仪器分析	1.5/24	专业必修	11/2	2018.10.16
本讲教学目标						
(1)高效液相色谱法的分离原理； (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						
1.复习上次课的知识点（ 提问法 ）						
(1)归一法和内标法的使用条件是什么？ (2)外标法往往需要测定几组数据才能满足数据的合理性和科学性？ (3)当你用色谱分析一个样品时，首先应该考虑到哪些步骤和因素？						
2.高效液相色谱法的特点(与气相色谱相比)（ 讲授法，比较法 ）						
(1)气相色谱法分析对象只限于分析气体和沸点较低的化合物，它们仅占有机物总数的 20%。对于占有机物总数近 80%的那些高沸点、热稳定性差、摩尔质量大的物质，目前主要采用高效液相色谱法进行分离和分析。						
(2)气相色谱采用流动相是惰性气体，它对组分没有亲和力，即不产生相互作用力，仅起运载作用。而高效液相色谱法中流动相可选用不同极性的液体，选择余地大，它对组分可产生一定亲和力，并参与固定相对组分作用的剧烈竞争。因此，流动相对分离起很大作用，相当于增加了一个控制和改进分离条件的参数，这为选择最佳分离条件提供了极大方便。						
(3)气相色谱一般都在较高温度下进行的，而高效液相色谱法则经常可在室温条件						

下工作。



3. 高效液相色谱法的主要类型（讲授法，提问法）

可分为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；

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。

提问：

(1) 各种液相色谱分析法有哪些差异？及分析的对象有什么不同？

4. 液相色谱法固定相（讲授法，分类法）

① 液固吸附色谱固定相：极性和非极性；

② 液液分配色谱固定相：类似于 GC 填充柱的固定相；

③ 键合相色谱固定相：“固定液”是以化学键的形式与基体结合；

④ 离子色谱固定相；

⑤ 排阻色谱固定相。

5. 液相色谱法流动相（讲授法，分类法）

流动相的选择；流动相的特性；流动相类别。

6. 高效液相色谱梯度洗脱技术（讲授法，引导法）

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

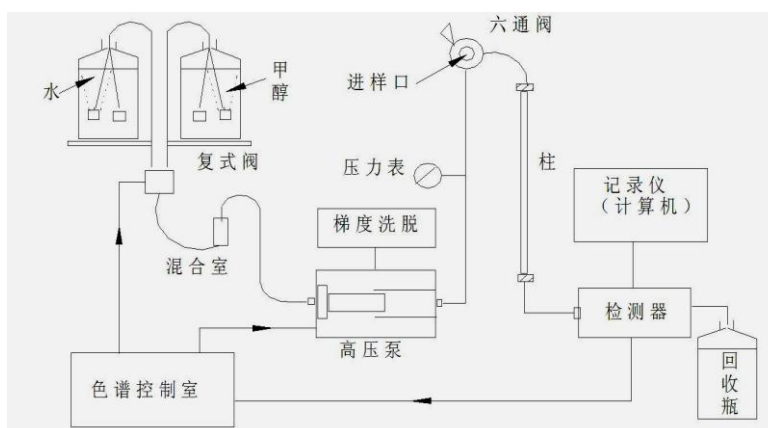
梯度变化速率，梯度范围。

引导 学生思考梯度洗脱与程序升温技术的区别，这两种技术分别适合分析哪些样品。

7. 高效液相色谱仪（讲授法，图示法）

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。



8. 本章小结(归纳法)

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？
- (2)各种液相色谱分析法有哪些差异？及分析的对象有什么不同？

引导学生思考：

(1)引导学生思考梯度洗脱与程序升温技术的区别，这两种技术分别适合分析哪些样品。

本讲作业安排

[1] 对固定液有哪些要求？

[2] 试比较程序升温技术与梯度洗脱技术的相似点和区别。

课后思考

(1)液相色谱和气相色谱分离条件的选择有何不同？

(2)分析不同样品，流动相的极性如何选择？

课前准备情况及其他相关要求

(1)课前准备：回顾气相色谱的相关知识。

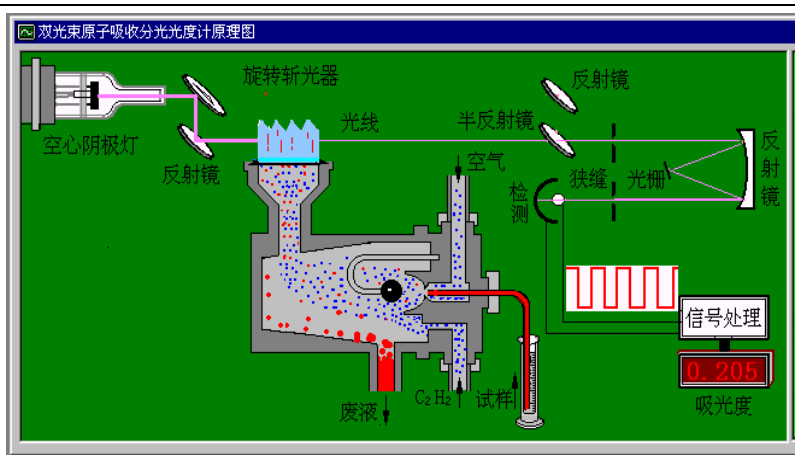
(2)预习下次课主讲内容：原子吸收光谱法的峰值吸收原理；原子吸收光谱分析的原子化装置；原子吸收光谱定量分析方法（标准曲线法和标准加入法）。

本讲教学单元的参考资料

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

7.10 教学内容 第十二讲

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	胡震	仪器分析	1.5/24	专业必修	12/2	2018.10.18
本讲教学目标						
(1) 了解原子吸收光谱分析的基本原理； (2) 了解原子吸收光谱仪的主要构件； (3) 了解原子吸收光谱定量分析方法。						
本讲教学内容						
知识点：						
(1) 原子吸收光谱法的峰值吸收原理； (2) 原子吸收光谱分析的原子化装置； (3) 原子吸收光谱定量分析方法（标准曲线法和标准加入法）。						
重 点：						
(1) 原子吸收光谱分析的原理过程； (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) 标准加入法。						
本讲教学过程及教学方法						
1. 复习上次课的知识点（ 提问法 ） (1) 正相色谱和反相色谱的流出顺序比较？ (2) 各种液相色谱分析法有哪些差异？及分析的对象有什么不同？ (3) 梯度洗脱与程序升温技术有哪些区别？ 2. 原子吸收光谱分析概述（ 讲授法，图示法 ） 原子吸收光谱法（AAS）是基于被测元素的基态原子在蒸气状态时对其特征谱线的吸收程度而建立的分析方法。 优点： ①检出限低、灵敏度高，约为 $10^{-10} \sim 10^{-14}$ g； ②准确度高； ③选择性好； ④测定元素多； ⑤用样量少，分析速度快。 缺点： ①测定不同元素用不同的灯，不太方便； ②多数非金属不能直接测定。						



3. 原子吸收光谱分析基本原理 (讲授法, 提问法)

光源发射待测元素的特征谱线, 通过原子化器中待测元素的原子蒸汽时, 部分被吸收, 透过部分经分光系统和检测系统即可测得该特征谱线的吸收程度即吸光度。根据吸光度与浓度的线性关系, 即可求出待测物质的含量。

提问:

(1)原子吸收光谱分析法与紫外可见分光光度法的原理有哪些相似和区别之处?

4. 原子吸收的测量 (讲授法)

锐线光源: 能够发射谱线宽度很窄的原子线光源, 使吸收线和发射线变成同类线, 强度相近, 吸收前后发射线的强度变化明显, 准确测量。

要求: ①发射线宽度小于吸收线(小); ②辐射足够强(强); ③辐射足够稳定(稳); ④辐射光谱足够纯(纯)。

5. 定量分析方法 (讲授法, 引导法)

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。

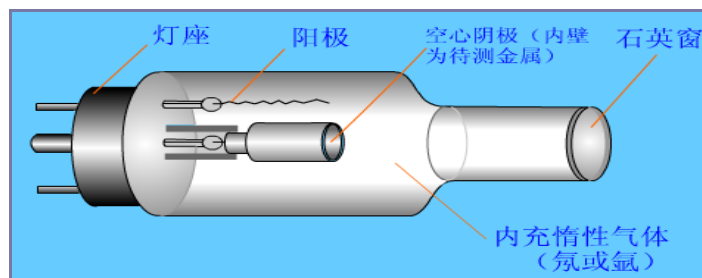
标准加入法: 取两份体积相同的试样溶液, 设为 A 和 B, 在 B 中加入一定量的待测元素, 然后分别将 A 和 B 稀释到相同体积, 再分别测定其吸光度。

引导学生思考原子吸收光谱分析法与紫外可见分光光度法在进行定量分析时都会用测定吸光度, 两者的吸光度的测定有什么区别?

6. 仪器的主要四大部件 (讲授法, 图示法)

- 1)光源: 发射待测元素的特征谱线, 常用空心阴极灯;
- 2)原子化器: 将待测元素转化为基态原子。
 - ①火焰原子化: 火焰加热;
 - ②石墨炉原子化: 电加热。
- 3)分光系统: 将待测元素的分析线和干扰线分开。

4)检测系统：将分出的光信号转为电信号，并以吸光度的形式显示出来，常用光电倍增管。



本讲师生互动

课堂提问：

(1)原子吸收光谱分析法与紫外可见分光光度法的原理有哪些相似和区别之处？

引导学生思考：

(1)原子吸收光谱分析法与紫外可见分光光度法在进行定量分析时都会用测定吸光度，两者的吸光度的测定有什么区别？

本讲作业安排

[1]原子吸收光谱仪由哪几部分组成？各部分的作用是什么？

[2]原子吸收光谱中多普勒变宽与温度（T）的关系为()。

A. 与 T 成正比； B. 与 $T^{1/2}$ 成正比； C. 与 T 成反比； D. 与 $T^{1/2}$ 成反比。

课后思考

(1)在用原子吸收光谱法分析样品时为什么要选择锐线光源作为测定光源？

课前准备情况及其他相关要求

课前准备：回顾分光光度法的相关知识。

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). 华东理工大学出版社, 上海, 2007, 116-138.

8. 课程要求

我将根据自己多年来的学习经验总结与同学们交流分享如何学好《仪器分析》这门专业课，希望能给同学们的学习提供一些启发。

8.1 学生预习

预习可以是自己能快速有效的跟上老师的教学思路，事先完成对教科书及其他相关资料的阅读，才能更好的理解老师所讲所做，才能在课堂中提出问题并有效解决问题。

8.2 课外阅读要求

课后根据自己的兴趣适当地阅读与本课程相关书籍、论著以及资料等，这不仅能激发学习兴趣，还可以拓展知识面。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 课堂学习与讨论

上课时做好笔记，以备后续复习查阅们注意重点记下教科书中未出现而老师却一再强调的内容及知识点，积极参与课堂提问及课堂讨论，这是对所学知识加深理解的重要途径。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。

8.5 问题

遇到问题时，多问几个为什么，尽量依靠自己的能力解决这些问题。在解决问题的过程中会学到包括查阅文献资料、利用各种软件在内的各种知识。同时也可在保持自己意见的情况下与同学进行讨论。学会使用集体的力量解决问题，当然，也可以及时与老师讨论解决问题。

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。

(1)出勤：本课程的学习中，选课同学应该主动遵守四川轻化工大学学生管理条例中关于出勤的相关政策规定。本课程将采用倒扣分的形式，即对无故缺席的同学（包括课后补假的同学），每缺席1次平时成绩扣5分，直至扣完。此外，本课程允许每一位同学有恰当理由请假2次，但需在授课前提交请假条。

(2)迟到与早退：上课铃后进入教室的同学算迟到，下课铃前擅自离开教室的同学算

早退。5次无故迟到10分钟及10分钟以内的同学算缺席1次，1次无故迟到10分钟及10分钟以上的同学算缺席1次；1次无故早退的同学算缺席1次。

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1-3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%，期末考试卷面成绩占70%。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、名词的重现与复述；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，遵守四川轻化工大学相关的管理规范要求。

11. 课堂规范

教学过程中应遵守必要的道德礼仪规范，请同学尽量做到以下几点：

- (1) 上课期间请不要把玩手机，请关闭手机，或将手机调至振动模式；
- (2) 请注意服装礼仪，无故穿拖鞋、背心的同学请不要进入教室；
- (3) 上课期间请不要说话或大声喧哗，干扰其他同学听课与思考；
- (4) 迟到的同学请安静地找座位坐下，并认真听讲；
- (5) 若在课堂期间有私事需要处理，请安静离开，到教室外解决后安静地回到座位上；
- (6) 课堂讲授过程中若需表达自己的观点前，请举手示意，得到允许后发言；
- (7) 课堂提问过程中请不要随意提醒或帮答，若想阐述自己的观点，需在答题同学言毕后，举手示意，得到允许后发言；
- (8) 课堂讨论过程中请注意聆听别人的观点，发表自己观点时不许涉及人身攻击。

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，北京，2010.

12.2. 推荐参考书

[1] 董慧茹等，《仪器分析》. 化学工业出版社，北京，2000.

[2] 夏之宁主编，《光分析化学》. 重庆大学出版社，重庆，2004.

[3]赵藻藩主编,《仪器分析》.高等教育出版社,北京,1990.

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,北京,2004.

[3]傅若农,顾峻岭.《近代色谱分析》.国防工业出版社,北京,1998.

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

[5]李景虹,《自组装膜电化学》,高等教育出版社,北京,2002.

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

12.4. 专业刊物

中文刊物:

《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:

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

(1)浙江师范大学仪器分析精品课程: <http://course.zjnu.cn/inanal/>.

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

(3)清华大学精品课程: <http://qcourse.tsinghua.edu.cn/eol/jpk/course/layout/frame/index.jsp?courseId=1223>.

(4)郑州大学《仪器分析》精品课程网站: <http://wuhua.zzuedu.cn/public/course.asp?sta=3>.

(5)小木虫论坛: <http://emuch.net/bbs>.

(6)海川化工论坛: <http://bbs.hcbbs.com>.

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. 其他必要说明

由于本门课程内容繁杂,建议适当增加课时量。如果同学们有对本课程实施的意见和建议,欢迎大家提出。

14. 课程修读备忘录

- (1) 我已经认真阅读了《仪器分析》课程实施大纲，并清楚理解其中所陈述的内容；
- (2) 任课教师已预备足够的时间让我咨询课程实施大纲的相关内容；
- (3) 我认同任课教师针对课程实施所提的课程标准；
- (4) 我同意遵守本课程实施大纲中所阐述的课程考核方式、学术诚信规定、课堂规范等规定；

签名：

日期：

备注：《课程修读备忘录》请务必在2018年5月7日前签名并返还任课教师。