

教育部师范教育司组织编写
中学教师进修高等师范本科(专科起点)教材

仪 器 分 析

曾泳淮 主编
闫吉昌 江崇球 宋丹丹 编

高等教育出版社

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》。行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

现公布举报电话及通讯地址:

电 话 (010)84043279 13801081108

传 真 (010)64033424

E-mail: dd@hep.com.cn

地 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮 编 :100009

责任编辑	应丽贞
封面设计	张楠
责任绘图	朱静
版式设计	张岚
责任校对	胡晓琪
责任印制	

内容提要

本书是教育部师范教育司组织编写、中学教师进修高等师范本科(专科起点)的化学专业的仪器分析教材。

本书根据教育部中学教师进修高等师范本科(专科起点)教学计划编写,内容包括两大部分。第一部分为课堂讲授部分,共分16章,对光谱分析、电化学分析、色谱分析和质谱分析等常用的各种仪器分析方法的基本原理、仪器结构、方法特点及应用范围作了简明扼要的阐述。根据本学科的发展,还对某些仪器分析方法的最新进展作了简要的介绍。每章附有思考题、习题和本章小结。书末附有部分习题的参考答案。第二部分为实验,对15个基础仪器分析实验作了详尽的讲解。

本书除可作为化学专业专科起点进修本科的仪器分析课程的教材,也可供高等院校化学、应用化学专业和其他高等理工科院校的相关专业参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/曾泳淮主编. —北京:高等教育出版社, 2003.6

ISBN 7-04-011977-3

I. 仪... II. 曾... III. 仪器分析 IV. 0657

中国版本图书馆CIP数据核字(2002)第110777号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社 址	北京市东城区沙滩后街55号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100009	网 址	http://www.hep.edu.cn
传 真	010-64014048		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
排 版			
印 刷			
开 本	850×1168 大32	版 次	年 月第 版
印 张	16.625	印 次	年 月第 次印刷
字 数	410 000	定 价	20.80元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

本书是参照教育部师范教育司《中学教师进修师范本科(专科起点)教学计划》编写的。全书分为两个部分。第一部分为课堂讲授部分,共分16章。第二部分为实验部分,包括15个基础仪器分析实验。为了使本书能适应师范专升本教育教学的实际需要,体现在职、成人及“专升本”教育的特点,在编写时着重注意了以下一些问题。

1. 力求体现少而精、简而明、内容新的特点。以阐述各种仪器分析方法的基本理论、基本仪器和基本应用为重点,注重基本技能和解决实际问题能力的培养和训练,为今后从事教学和研究工作打下良好的基础。

2. 考虑到学科发展的需要和适应各校不同的教学要求,本书在传统的光分析、电分析、色谱分析等仪器分析方法的基础上,加强了有机化合物结构分析和分子特效分析的内容。分子发光分析法、核磁共振波谱法和质谱法等章的内容,在广度和深度上均较教学计划规定的内容有所扩充。此外,还适当反映了一些仪器分析发展的较新内容,如光电直读等离子体发射光谱仪;化学修饰电极、超微电极和光谱电化学;高效毛细管电泳、离子色谱及超临界流体色谱;色-质联用和快原子轰击离子源(FAB)等。

3. 对于数学公式,省去了繁杂的推导过程,着重于对其所得结论的物理意义、单位和使用条件及应用范围的阐明。

4. 力求条理清晰、重点突出、概念准确;各大类方法编写了导论,讲述了必要的准备知识;注意归纳对比,以利于阅读和理解。

5. 文字力求通俗易懂、深入浅出,便于自学。正文中引入一些计算实例,各章附有简明的小结,书末附有部分习题参考答案。

参加编写的有北京师范大学曾泳淮(第1章、第9~12章),山东师范大学江崇球(第2~4章、第8章),华中师范大学宋丹丹(第5~6章),东北师范大学闫吉昌(第7章、第13~16章)。最后由曾泳淮通读全书并修改、整理、定稿。

本书初稿由北京大学叶宪曾教授审阅,对书稿提出了许多宝贵的意见和修改建议。高等教育出版社耿承延同志为本书的出版付出了辛勤的劳动,责任编辑应丽贞同志对本书的手稿进行了极为细致的全面的加工,并对一些内容的修改提出了看法。在此一并致以衷心的感谢。

限于编者的学识和水平,谬误和疏漏在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2002年12月

本课程讲授总学时为 54 学时,实验总学时为 36 学时,建议作如下分配(表 1、表 2):

表 1 仪器分析课程学时分配

课程内容	学时分配					实验
	脱产	业余	函授			
			面授	自学	合计	
绪论	1	1	1	2	3	
光学分析法导论	1	1	1	2	3	
原子发射光谱法	4	4	3	6	9	6
原子吸收光谱法	4	4	3	6	9	3
紫外-可见吸收光谱法	4	4	3	6	9	3
红外光谱法	4	4	3	6	9	3
核磁共振波谱法	5	5	3	6	9	3
分子发光分析法	3	3	2	4	6	3
电化学分析法导论	2	2	1	2	3	
电位分析法	5	5	3	6	9	3
电解与库仑分析法	2	2	1	2	3	3
伏安法和极谱法	6	6	4	8	12	3
色谱法导论	4	4	3	6	9	
气相色谱法	4	4	3	6	9	6
高效液相色谱法	1	1	1	2	3	
质谱法	4	4	3	6	9	
合计	54	54	38	76	114	36

表 2 仪器分析所需主要仪器一览表

仪器名称	需要数量 台/100人	仪器名称	需要数量 台/100人
1. 摄谱仪	2	7. pH计	2
2. 原子吸收分光光度计	2	8. 气相色谱仪	1
3. 紫外分光光度计	2	9. 红外吸收光谱仪	1
4. 单扫描示波极谱仪	2	10. 核磁共振波谱仪	1
5. 库仑计	2	11. 高效液相色谱仪	1
6. 离子活度计	2	注:仪器型号和规格由各校自行选购	

目 录

第 1 章 绪论	1
1-1 化学分析与仪器分析	1
1-2 仪器分析的分类	2
1-3 仪器分析的特点	4
1-4 21 世纪的仪器分析	5
第 2 章 光学分析法导论	7
2-1 电磁辐射的基本性质	7
2-2 光学分析法的分类	9
2-3 光谱法仪器	13
思考题与习题	23
本章小结	23
第 3 章 原子发射光谱法	25
3-1 原子发射光谱法概述	25
3-2 基本原理	27
3-3 仪器	32
3-4 分析方法	44
思考题与习题	53
本章小结	54
第 4 章 原子吸收及原子荧光光谱法	56
4-1 原子吸收光谱法概述	56
4-2 基本原理	59
4-3 仪器	66
4-4 分析方法	75
4-5 干扰及其抑制方法	81
4-6 灵敏度与检出限	86
4-7 原子荧光光谱法	89
思考题与习题	92
本章小结	94

第 5 章 紫外 - 可见吸收光谱法	96
5-1 紫外 - 可见吸收光谱法概述	96
5-2 朗伯 - 比尔定律	100
5-3 有机化合物的紫外 - 可见吸收光谱	106
5-4 紫外 - 可见分光光度计	114
5-5 紫外 - 可见吸收光谱法的应用	117
思考题与习题	123
本章小结	124
第 6 章 红外光谱法	126
6-1 红外光谱法概述	126
6-2 红外光谱法基本原理	129
6-3 基团频率与分子结构的关系	136
6-4 红外光谱仪	145
6-5 红外光谱样品的制备	148
6-6 红外光谱法的应用	150
思考题与习题	155
本章小结	157
第 7 章 核磁共振波谱法	159
7-1 核磁共振的基本原理	160
7-2 弛豫过程	165
7-3 化学位移	167
7-4 自旋耦合和自旋裂分	174
7-5 一级谱及高级谱	177
7-6 核磁共振波谱仪	184
7-7 核磁共振波谱法的应用	189
7-8 ^{13}C 核磁共振波谱简介	192
思考题与习题	193
本章小结	198
第 8 章 分子发光分析法	201
8-1 分子荧光和磷光分析法	201
8-2 化学发光分析法	216
思考题与习题	218
本章小结	220
第 9 章 电化学分析法导论	222

9-1	化学电池	222
9-2	电极电位	226
9-3	液体接界电位	233
9-4	电极的极化和超电位	235
9-5	电极类型	236
	思考题与习题	241
	本章小结	242
第 10 章	电位分析法	244
10-1	电位法测量溶液的 pH	245
10-2	离子选择性电极的响应机理	254
10-3	离子选择性电极的主要类型	256
10-4	离子选择性电极的性能参数	265
10-5	直接电位法	268
10-6	电位滴定法	275
	思考题与习题	279
	本章小结	281
第 11 章	电解与库仑分析法	283
11-1	电解分析的基本原理	284
11-2	电解分析方法及其应用	288
11-3	库仑分析的基本原理	291
11-4	库仑分析方法及其应用	293
	思考题与习题	299
	本章小结	300
第 12 章	伏安法和极谱法	302
12-1	经典极谱法的基本原理	302
12-2	极谱定量分析基础——尤考维奇方程式	309
12-3	干扰电流及其消除方法	311
12-4	极谱定量分析方法	317
12-5	极谱定性分析的依据——半波电位	320
12-6	单扫描极谱法	326
12-7	循环伏安法	331
12-8	脉冲极谱法	335
12-9	电分析化学的新进展	339
	思考题与习题	351

本章小结	354
第 13 章 色谱法导论	356
13-1 色谱法基本概念	356
13-2 色谱法基本理论	362
思考题与习题	371
本章小结	373
第 14 章 气相色谱法	376
14-1 气相色谱仪	376
14-2 气相色谱固定相	378
14-3 气相色谱最佳实验条件的选择	383
14-4 气相色谱检测器	388
14-5 气相色谱法定性、定量分析及应用	398
思考题与习题	403
本章小结	406
第 15 章 高效液相色谱法	408
15-1 高效液相色谱法分类	409
15-2 高效液相色谱法流动相	417
15-3 高效液相色谱仪	418
15-4 高效毛细管电泳	422
15-5 超临界流体色谱法	424
思考题与习题	428
本章小结	429
第 16 章 质谱分析法	431
16-1 质谱法概述	431
16-2 质谱仪	432
16-3 离子的类型	442
16-4 质谱法的应用	446
16-5 色谱-质谱联用技术	453
思考题与习题	456
本章小结	458
仪器分析实验	460
实验 1 原子发射光谱定性分析	460
实验 2 火焰原子吸收光谱法测定自来水中的钙和镁	463
实验 3 荧光分析法测定维生素 B ₂	465

实验 4	紫外吸收光谱法间接测定食品添加剂乳酸亚铁中 Fe^{3+} 含量	469
实验 5	聚苯乙烯、苯甲酸和苯乙酮的红外光谱的测绘	471
实验 6	酸度计主要性能检验和溶液 pH 的测定	473
实验 7	电位滴定法测定碘离子浓度	478
实验 8	氟离子选择性电极测定饮用水中的氟	481
实验 9	库仑滴定法测定痕量砷	484
实验 10	直流极谱法测定混合金属离子溶液中的镉	488
实验 11	单扫描示波极谱法测定痕量铅	490
实验 12	色谱柱温对保留值的影响	493
实验 13	氢火焰离子化检测器性能的测试	495
实验 14	茶叶中咖啡因的高效液相色谱测定	497
实验 15	核磁共振波谱法鉴定典型的氢质子	500
主要参考文献		503
附录		507
附录 1	部分习题参考答案	507
附录 2	基本物理常数	513
附录 3	元素的相对原子质量(A_r)表(1997年)	514
附录 4	国际单位制(SI)的基本单位	515
附录 5	SI 单位制的词头	515
附录 6	原子发射光谱法中各种元素的重要分析线	515
附录 7	原子吸收光谱法中元素的主要吸收线	518

第 1 章 绪 论

分析化学是人们获得物质组成、结构和其他信息的科学,即表征与测量的科学。分析化学在 20 世纪内经历了三次重大的变革。当今分析化学正在成长为一门建立在化学、物理学、数学、计算机科学、精密仪器制造科学等学科之上的综合性的边缘科学——分析科学。1991 年国际纯粹化学和应用化学联合会(IUPAC)召开了国际分析科学会议(IUPAC ICAS '91)。会上,大会主席东京大学 E. NiKi 教授明确指出:未来的 21 世纪是光明还是黑暗大大地取决于人类在各种信息、能源、资源(材料)、环境和健康领域中科学和技术上取得的进步,而解决这些领域中的问题的关键因素将是分析科学。21 世纪分析化学将面临巨大的挑战和机遇。

1-1 化学分析与仪器分析

分析化学包括化学分析和仪器分析两大部分。以物质的化学反应及其计量关系为基础的分析方法称为化学分析法。其内容包括定性分析、滴定分析和重量分析等方法。测定时一般只需用化学试剂、天平、玻璃器皿和其他普通实验室器具。这类方法发展较早,应用广泛,是分析化学的基础,所以又有经典分析化学之称,主要应用于物质成分的定性分析和定量分析。

仪器分析是以物质的物理和物理化学性质为基础而建立起来的分析方法。其内容十分广泛,测定时除需上述器具外,还需要用到一些较为精密、特殊或昂贵的仪器,故称之为仪器分析法。仪器分析是 20 世纪 40 年代发展起来的一类分析方法。它除用于成分的定性和定量分析之外,还可用于物质的结构、价态和状态分析,

表面、微区和薄层分析,化学反应有关参数的测定以及为其他学科提供各种有用化学信息等。因此,仪器分析不仅是重要的分析测试方法,而且是强有力的科学研究手段,是分析化学的发展方向。

仪器分析是化学专业必修的基础课程之一。通过本课程的学习,使学生能基本掌握常用仪器分析方法的基本原理和仪器的简单结构,要求学生初步具有根据分析的目的,结合学到的各种仪器分析方法的特点和应用范围,选择适宜的分析方法的能力。

1-2 仪器分析的分类

物质的物理或物理化学性质是多种多样的,所以仪器分析内容非常丰富。根据所测量(或分析中所用)物质属性的不同,将常用仪器分析法分为光学分析法、电化学分析法、色谱法、质谱法和热分析法等。

一、光学分析法

光学分析法是根据物质发射的电磁辐射或电磁辐射与物质相互作用而建立起来的一类分析方法的统称。这些电磁辐射包括从 γ 射线到无线电波的所有电磁波谱范围,而不只局限于光学光谱区。因此,属于光学分析法范畴的方法有很多,一般可分为光谱法和非光谱法两大类。

光谱法是通过检测样品光谱的波长和强度来进行分析的。因为这些光谱是物质的原子或分子的特定能级的跃迁所产生的,它带有结构的信息,所以根据特征谱线的波长可以进行定性分析,而光谱强度与物质的含量有关,故可进行定量分析。属于这一类的方法有:原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法、X荧光光谱法、分子荧光光谱法、分子磷光光谱法、化学发光法和激光拉曼光谱法等。

非光谱法不涉及光谱的测量,亦即不涉及能级的跃迁。它是通过测量电磁辐射与物质相互作用后,某些(如折射、反射、干涉、衍射和偏振等)基本性质的变化来进行分析的。属于这类的方法有折射法、干涉法、旋光法、X射线衍射法和电子衍射法等。

二、电化学分析法

电化学分析法是根据电化学原理和溶液的电化学性质而建立的一类分析方法。溶液的电化学现象一般发生于化学电池中,所以测量时要将试液构成化学电池的组成部分。通过测量该电池的某些电参数,如电阻(电导)、电位、电流、电量的变化等对被测物质进行分析。根据测量参数的不同,可分为电导分析法、电位分析法、电解和库仑分析法以及伏安法和极谱法等。

三、色谱法

色谱法是利用混合物各组分在互不相溶的两相(固定相和流动相)中的吸附能力、分配系数或其他亲和作用的差异而建立的分 离分析方法。用气体作为流动相的称为气相色谱法,用液体作为流动相的称为液相色谱法。

四、其他仪器分析方法

(1)质谱法。通过将样品转化为运动的气态离子,然后利用离子在电场或磁场中运动性质的差异,将其按质荷比(m/z)大小进行分离记录,即得质谱图。根据谱线的位置和谱线的相对强度来进行分析。

(2)热分析法。通过测定物质的质量、体积、热导或反应热与温度之间的关系而建立起来的一种分析方法。包括热重量法、差热分析法等。

1-3 仪器分析的特点

仪器分析的内容十分广泛,而且各种方法相互比较独立,可以自成体系,每种方法都有自己的特点。然而若将仪器分析作为一个整体与化学分析相比较,则可看出它有如下几个主要特点。

(1) 仪器分析方法的灵敏度高,其绝对灵敏度可达 $1 \times 10^{-9} \text{g}$, 甚至 $1 \times 10^{-12} \text{g}$, 远高于化学分析法。样品用量由化学分析的 mL、mg 级降低到仪器分析的 μL 、 μg 级,甚至更低。因此,仪器分析比较适合于微量、痕量和超痕量组分的测定。

(2) 仪器分析方法多数选择性比较好。由于许多电子仪器对某些物理或物理化学性质的测试,有较高的分辨能力,可以通过选择或调整测试条件,使对共存组分的测定相互间不产生干扰。

(3) 操作简便,分析速度快,易于实现自动化。一般在数秒或几分钟内就可完成一项测试工作。有些仪器还配有自动记录装置,以及应用微型电子计算机采集和处理数据,这都会使分析工作大大缩短时间,及时报告分析结果,特别适合于控制生产过程的在线分析。

(4) 相对误差较大。多数仪器分析方法相对误差较大,一般为 5% 左右,有的甚至更大。这样的准确度对常量组分的分析显然是不适宜的,但对痕量组分的测定,因其含量极低,还是相当理想的(因为绝对误差较小)。

(5) 适应性强,应用广泛。仪器分析方法种类繁多,方法功能各不相同,所以仪器分析的适应性很强,不仅可以作定性定量分析,还可以用于结构状态、空间分布、微观分布等有关特征分析,还可以进行微区、纵深分析以及遥测、遥控分析等等。

(6) 需要价格比较昂贵的仪器。从仪器分析的特点看,它比化学分析有许多优点,但两者之间并无截然区分的界限。在仪器分析中使用仪器进行测试只是分析过程中的一个重要环节。在进

进行测试之前,一般还要对样品进行一系列的化学处理,如样品的溶解、共存组分的掩蔽、分离或化学富集等,主要是化学分析步骤。另外,绝大部分仪器分析法都是相对分析法,即未知物的分析结果都是通过与已知标准物作比较(校准曲线法或标准加入法)而确定的。所用标准物的含量都要用化学分析法来确定。所以,仪器分析与化学分析是相辅相成的。在学习仪器分析时,应继续巩固和进一步熟练掌握化学分析部分所学的有关知识和实验技能,这样才能全面掌握仪器分析法。

1-4 21 世纪的仪器分析

纵观分析化学三次巨大变革的历史可以看出,学科之间相互渗透与相互促进是分析化学发展的基本规律。16 世纪出现了第一个使用天平的试金实验室,使分析化学有了科学的内涵。20 世纪初期,由于物理化学的发展,为分析化学提供了理论基础,建立了四大平衡理论,使分析化学从一门技术发展成一门科学——经典化学分析,这是第一次。第二次变革发生在第二次世界大战前后直到 20 世纪 60 年代。物理学、电子学、半导体及原子能工业的发展促进了分析中物理方法的大发展,分析化学突破了以经典分析化学为主的局面,开创了仪器分析的新时代。从 70 年代到现在,以计算机应用为主要标志的信息时代的来临,给科学技术的发展带来巨大活力。分析化学正处在第三次变革时期。

21 世纪是生命科学和信息科学的世纪,正探求可持续发展的道路。分析化学面临巨大的机遇和挑战。21 世纪仪器分析的发展趋势可归纳为以下几个方面。

(1) 计算机技术在仪器分析中的应用将更加普遍和深入。分析仪器实现自动化、数字化和计算机化并向智能化、信息化的纵深发展,智能化的仪器分析方法将逐渐成为常规分析的重要手段。

(2) 仪器分析方法的灵敏度和选择性将进一步提高,许多新

的痕量与超痕量分析方法(ng/g 至 pg/g 以及 fg/g 和 ag/g ,甚至 zg/g)将逐步建立。

(3) 发展各种仪器分析方法的特长 ,实行不同仪器分析方法的联用 ,特别是分离与检测方法的联用。例如气相、液相或超临界流体色谱和光谱技术(质谱、核磁共振、傅里叶红外或原子光谱等)相结合。这两种技术的各自缺点(色谱识别缺乏可靠性及光谱技术需要高纯的分析物)由其优点互补(色谱分离的高效能和光谱识别的可靠性)。如 ,气相色谱 - 质谱联用(GC - MS) ,GC - 傅里叶变换红外(FTIR) ,GC - 原子发射检测器(AES) ,液相色谱(LC) - MS ,LC - FTIR ,以及 LC - 核磁共振波谱(NMR)联用等。

(4) 目前仪器分析进行的大多数仍然是离线(off line)分析检测 ,所得结果绝大多数都是静态的非直接现场数据 ,不能瞬时直接准确地反映生产实际和生命环境的情景实况 ,以致不能及时控制生产、生态和生物过程。这显然不能适应 21 世纪人类社会和科技发展的需要。因此 ,运用先进的科学技术发展新的分析原理并研究建立有效而实用的原位(in situ) ,在体(in vivo) ,实时(real time) ,在线(on line)和高灵敏度、高选择性的新型动态分析检测和无损探测方法及多元多参数的检测监视方法 ,从而研制出相应的新型分析仪器已势在必行 ,这将是 21 世纪仪器分析发展的主流 ,也是分析化学第三次变革的主要内容。

第 2 章 光学分析法导论

光学分析法(Optical Methods of Analysis)是根据物质发射的电磁辐射或电磁辐射与物质相互作用而建立起来的一类分析方法的统称。它是仪器分析方法的重要组成部分。为了更好地学习光学分析法,首先必须了解电磁辐射的基本性质、电磁辐射与物质间的相互作用及光学分析法的分类和仪器等。

2-1 电磁辐射的基本性质

电磁辐射是一种以巨大速度通过空间,不需要任何物质作为传播媒介的能量。它包括无线电波、微波、红外光、可见光、紫外光、X射线和 γ 射线等形式。电磁辐射具有波动性和粒子性。

一、电磁辐射的波动性

电磁辐射的传播以及反射、折射、散射、衍射及干涉等现象表现出电磁辐射具有波的性质,如图 2-1 所示,波的电矢量和磁矢量与传播方向相互垂直,并能与物质中电子相互作用,而形成物质

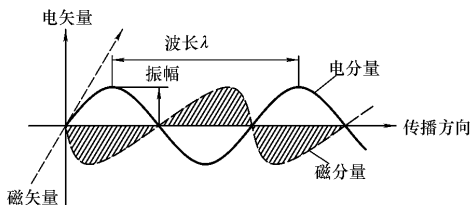


图 2-1 电磁波

特有的光谱。电磁波可用下列波参数描述。

1. 周期 T 正弦波中相邻两个波峰或波谷通过空间某一固定点所需要的时间间隔称为周期,单位为秒(s)。

2. 频率 ν 单位时间内通过传播方向上某一点波峰或波谷的数目,即每秒钟内电磁场振动的次数称为频率,它等于周期 T 的倒数,即 $1/T$,单位为赫兹(Hz)。频率与辐射传播的介质无关,对于一个确定的电磁辐射,它是一个确定的特征量。

3. 波长 λ 相邻两个波峰或波谷之间的距离。不同的电磁波谱区可采用不同的波长单位,常用的单位有米(m)、厘米(cm)、微米(μm)或纳米(nm)。其换算关系为 $1\text{ m} = 10^2\text{ cm} = 10^6\ \mu\text{m} = 10^9\text{ nm}$ 。波长与辐射传播的介质有关。

4. 波数 σ 每厘米内波的振动次数,它等于以厘米为单位波长的倒数, $\sigma = \frac{1}{\lambda}$,单位为 cm^{-1} 。

5. 传播速度 v 电磁波在每秒钟内通过的距离, $v = \lambda\nu$ 。所有的电磁辐射在真空中的传播速度都相同,其数值等于光速 $c = 2.998 \times 10^{10}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

二、电磁辐射的粒子性

光具有粒子性,表现在电磁辐射与物质相互作用所产生的吸收和发射现象时,物质吸收或发射的辐射能量是不连续的能量微粒,它是由光子或光量子所组成。光子所具有的能量取决于其电磁辐射的频率,可以用普朗克关系式表示为

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2-1)$$

式中 E 代表每个光子的能量; ν 为频率; c 为光速; h 为普朗克常数,其数值为 $6.626 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$ 。

普朗克关系式成功地将属于粒子概念的光量子能量与属于波动概念的频率或波长联系起来。波长越长或频率越低,则光子具

有的能量越小。例如 530 nm 的绿色光,其波数为

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{530 \times 10^{-7} \text{ cm}} = 1.89 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

其频率为

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.997 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{530 \times 10^{-7} \text{ cm}} = 5.65 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

光子的能量为

$$\begin{aligned} E &= h \frac{c}{\lambda} \\ &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.997 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{530 \times 10^{-7} \text{ cm}} \\ &= 3.75 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

因为 $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$, 所以,光子的能量为

$$E = \frac{3.75 \times 10^{-19} \text{ J}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} = 2.34 \text{ eV}$$

三、电磁波谱

将各种电磁辐射按照波长或频率大小的顺序排列就得到电磁波谱。表 2-1 列出各电磁波谱区的名称、波长范围、能量大小及相应能级跃迁类型。不同文献所提供的不同波谱区的界限往往略有不同。这些不同区的辐射均可用于物质的分析。

2-2 光学分析法的分类

光学分析法是根据物质发射的电磁辐射或电磁辐射与物质相互作用而建立起来的一类分析方法。它可分为光谱法和非光谱法两大类。光谱法是基于能量与物质作用时,测量由物质内部发生量子化的能级之间的跃迁而产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度进行分析的方法。光谱法可分为原子光谱和分子光谱。原子光谱是由原子外层或内层电子能级的变化产生的,它的表现形

表 2-1 电磁波谱

波谱区名称	波长范围*	波数/cm ⁻¹	频率/MHz	光子能量/eV**	跃迁能级类型	光学方法	
γ射线	10 ⁻⁴ ~10 ⁻³ nm	1×10 ¹¹ ~1×10 ¹⁰	3×10 ¹⁵ ~3×10 ¹⁴	1.2×10 ⁷ ~1.2×10 ⁶	核能级跃迁	γ射线光谱、穆斯堡尔光谱法	
X射线	10 ⁻³ ~10 nm	1×10 ¹⁰ ~1×10 ⁶	3×10 ¹⁴ ~3×10 ¹⁰	1.2×10 ⁶ ~1.2×10 ²	内层电子能级跃迁	X射线光谱法	
光学光谱区	远紫外光	10~200 nm	1×10 ⁶ ~5×10 ⁴	3×10 ¹⁰ ~1.5×10 ⁹	1.2×10 ² ~6.2	原子及分子外层电子能级跃迁	紫外-可见吸收光谱法 原子发射光谱法 原子吸收光谱法
	近紫外光	200~400 nm	5×10 ⁴ ~2.5×10 ⁴	1.5×10 ⁹ ~7.5×10 ⁸	6.2~3.1		
	可见光	400~750 nm	2.5×10 ⁴ ~1.3×10 ⁴	7.5×10 ⁸ ~4.0×10 ⁸	3.1~1.7		
	近红外光	0.75~2.5 μm	1.3×10 ⁴ ~4×10 ³	4.0×10 ⁸ ~1.2×10 ⁸	1.7~0.5	分子转动、电子自旋能级跃迁	红外光谱法
	中红外光	2.5~25 μm	4 000~400	1.2×10 ⁸ ~1.2×10 ⁷	0.5~0.05		
	远红外光	25~1 000 μm	400~10	1.2×10 ⁷ ~10 ⁵	0.05~4×10 ⁻⁴		
微波	0.1~100 cm	10~0.01	10 ⁵ ~10 ²	4×10 ⁻⁴ ~4×10 ⁻⁷	分子转动、电子自旋能级跃迁	微波谱、顺磁共振波谱法	
射频	1~1 000 m	0.01~10 ⁻⁵	10 ² ~10 ⁻¹	4×10 ⁻⁷ ~4×10 ⁻¹⁰	核自旋能级跃迁	核磁共振波谱法	

* 1 nm(纳米)=10⁻⁹ m, 1 Å=10⁻¹⁰ m, 1 μm(微米)=10⁻⁶ m 波长单位也可用 pm(皮米), 1 pm=10⁻¹² m

** 1 eV(电子伏特)=1.602×10⁻¹⁹ J(焦耳) 相当于频率 $\nu=2.4186\times 10^{14}$ Hz 或波长 λ 为 1.240×10^{-4} cm 或波数 σ 为 3.067×10^3 cm⁻¹ 的光子所具有的能量

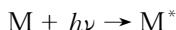
式为线光谱。属于这类分析方法的有原子发射光谱法(AES)、原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)以及X射线荧光光谱法(XFS)等。分子光谱是由分子中电子能级、振动和转动能级的变化产生的,表现形式为带光谱。属于这类分析方法的有紫外-可见吸收光谱法(UV-Vis)、红外光谱法(IR)、分子荧光光谱法(MFS)和分子磷光光谱法(MPS)等。

非光谱法是当物质与辐射相互作用时,测量辐射的某些性质,如折射、散射、干涉、衍射和偏振等变化的分析方法。非光谱法不涉及物质内部能级的跃迁,电磁辐射只改变了传播方向、速度或其他某些物理性质。属于这类分析方法的有折射法、光散射法、干涉法、衍射法、偏振法、旋光法和圆二向色性法等。

本书主要介绍光谱法。如果按照电磁辐射和物质相互作用的结果,可以分为发射、吸收和联合散射三种类型的光谱。

一、吸收光谱法

当辐射能通过固体、液体或气体样品中的一个透明层时,组成样品的粒子M(分子、原子或离子)会选择性地吸收某种频率的辐射能,从低能态M(基态)跃迁至高能态M*(激发态),这种现象称为辐射的吸收。通常表示为



为了使吸收现象发生,电磁辐射的能量必须与吸收粒子的基态与激发态的能级差相当。由于各种粒子的结构不同,造成能级差不尽相同,根据普朗克关系式

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda} \quad (2-2)$$

所以各种粒子吸收线的波长或频率不同。因此,对吸收线波长及强度的研究,可以提供样品的性质、结构及含量的信息。这种利用待测物质与电磁辐射相互作用时产生的特征吸收光谱来进行分析的方法,称为吸收光谱法。根据吸收光谱所在的光谱区及吸收粒

子的差别,主要可分为:紫外-可见吸收光谱法、原子吸收光谱法及红外光谱法,此外还有核磁共振波谱法及 X 射线吸收光谱法。各类吸收光谱法的主要特点见表 2-2。

表 2-2 吸收光谱法

方法名称	辐射能	作用物质	检测信号
紫外-可见吸收光谱法	紫外、可见光	分子外层的电子	吸收后的紫外、可见光
原子吸收光谱法	紫外、可见光	气态原子外层的电子	吸收后的紫外、可见光
红外光谱法	红外光	分子的振动	吸收后的红外光
核磁共振波谱法	0.1~100 MHz 射频	磁性原子核($I \neq 0$) 有机化合物分子的质子	吸收
X 射线吸收光谱法	X 射线	$Z > 10$ 的重元素	吸收后的 X 射线
穆斯堡尔光谱法	放射性同位素辐射	原子的内层电子	吸收后的 γ 射线
激光吸收光谱法	激光	原子核 分子(溶液)	吸收

二、发射光谱法

当粒子(分子、原子或离子)吸收能量后,从低能态跃迁至高能态,处于高能态的粒子是不稳定的,在短暂的时间内(约 10^{-8} s),又从高能态返回低能态或基态,在此过程中,将吸收的能量释放出来,若以光的形式释放能量,则得到发射光谱。通常表示为



由于各种元素的原子结构或化合物的分子结构不同,造成能级差不同,发射光谱的特征波长也各不相同。通过测定待测物质的发射光谱来进行分析的一类方法称为发射光谱法。根据发射光谱所在的光谱区和激发方法的不同以及待测物质粒子的差别,主要可分为:原子发射光谱法、原子荧光光谱法及分子荧光光谱法,

此外还有 X 射线荧光分析法、磷光光谱法及化学发光分析法等。各类发射光谱法的主要特点见表 2-3。

表 2-3 发射光谱法

方法名称	激发方式	作用物质或机理	检测信号
原子发射光谱法	电弧、火花、等离子炬等	气态原子的外层电子	紫外、可见光
原子荧光光谱法	高强度紫外、可见光	气态原子的外层电子	原子荧光
分子荧光光谱法	紫外、可见光	分子	荧光(紫外、可见光)
分子磷光光谱法	紫外、可见光	分子	磷光(紫外、可见光)
化学发光法	化学能	分子	可见光
X 射线荧光分析	X 射线(0.01 ~ 2.5 nm)	原子内层电子的逐出,外层能级电子跃入空位(电子跃迁)	特征 X 射线(X 射线荧光)

三、拉曼(Raman)散射光谱法

当用单色光照射到透明样品时,大部分光按原来方向透射,而一小部分光则按不同的角度散射开来,这种现象称为光的散射。如果由于辐射与待测物质分子相互作用时发生能量交换、引起分子振动能级的变化并有辐射能量的增加或减小,因而产生与入射光波长不同的散射光,这种散射称为拉曼散射。根据拉曼散射光谱而建立起来的分析方法称为拉曼光谱法。

2-3 光谱法仪器

尽管各种光谱法所依据的原理不同,但它们均包含 3 个主要过程 (i) 光源提供能量 (ii) 能量与待测物质发生相互作用; (iii) 检测相互作用时产生的信号。因此,各类光谱法所用仪器的

基本部件大致相同,但部件的结构、排布及光路略有不同。图 2-2 列出了三种光谱仪结构的示意图,它们都是由 5 部分组成:(i)光源(ii)单色器(iii)样品池(iv)检测器(v)信号显示和记录系统。

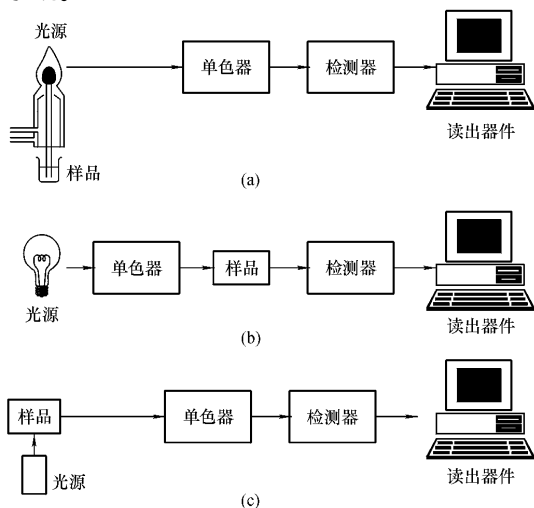


图 2-2 各类光谱仪部件

(a)发射光谱仪 (b)吸收光谱仪 (c)荧光和散射光谱仪

一、光源

光源可分为连续光源和线光源两大类。选择的光源必须具有足够的输出功率和较好的稳定性。

(一)连续光源

连续光源是指在较宽波长范围内发射强度平稳的具有连续光谱的光源。它主要应用于分子光谱。

1. 紫外光源 紫外光区最常用的连续光源是氢灯或氘灯,其

连续光谱的波长范围为 $160 \sim 375 \text{ nm}$ 。氙灯光谱强度比氢灯大 $3 \sim 5$ 倍,寿命也比氢灯长。

2. 可见光源 可见光区最常用的连续光源是钨丝灯,光谱的波长范围为 $340 \sim 2500 \text{ nm}$ 。另外还有卤钨灯和氙灯。

在紫外-可见分光光度计上,常用氢灯或氙灯作紫外光源,用钨灯或卤钨灯作可见光源。在分子荧光光度计上常用氙灯($250 \sim 700 \text{ nm}$)作为连续光源。

3. 红外光源 常用的红外光源是一种电加热到温度在 $1500 \sim 2000 \text{ K}$ 之间的惰性固体所产生的红外连续光。在红外分光光度计上,常用硅碳棒或能斯特灯作为红外光源。

(二) 线光源

线光源是指能发射出数条分开谱线的光源。它主要应用于原子吸收、原子荧光和拉曼(Raman)光谱法等。

1. 空心阴极灯 由各种元素作为空心阴极组成的各种空心阴极灯都能发射出它们各自的特征谱线。

2. 金属蒸气灯 汞灯在波长范围为 $254 \sim 734 \text{ nm}$ 内有数条波长分开的谱线,如 $253.7, 265.0, 313.5, 365.0, 546.0$ 及 579.0 nm 。钠灯主要有 589.0 和 589.6 nm 一对谱线。

3. 激光 激光的强度非常高,方向性和单色性好,作为一种新型光源在拉曼光谱、荧光光谱及发射光谱等领域备受重视,主要应用于紫外-可见光区。

二、单色器

光学分析仪器几乎都有单色器,它的作用是将复合光分解成按波长顺序排列的单色光,通过改变棱镜的角度或转动光栅平台可以得到一定波长的单色光或有一定宽度的谱带。单色器是由入射狭缝、透镜、色散元件和出射狭缝组成,如图 2-3 所示。

(一) 棱镜的色散

棱镜是利用光的折射现象进行色散作用的,构成棱镜的光学

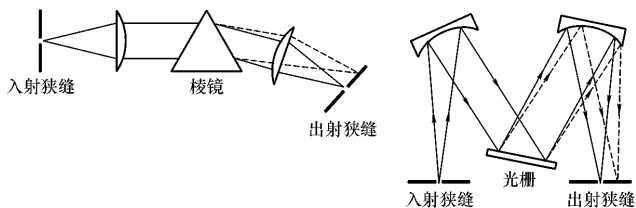


图 2-3 单色器

材料对不同波长的光具有不同的折射率,在紫外-可见光区,可用下式表示

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (2-3)$$

式中 n 为折射率; λ 为波长; A, B, C 为常数。由式(2-3)可见,波长短的折射率大,波长长的折射率小。因此,当包含不同波长的复合光通过棱镜时,不同波长的光就会因折射率的不同而分开,经聚焦后在焦面的不同位置上成像,得到按波长顺序排列的光谱,这种作用称为棱镜的色散作用。棱镜的色散能力常用色散率和分辨率来表征。

1. 色散率 棱镜的角色散率用 $\frac{d\theta}{d\lambda}$ 表示,其物理意义是指两条波长相差为 $d\lambda$ 的谱线被分开角度的大小,角色散率越大,波长相差很小的两条谱线分得越开。

取一个顶角为 α 的等边棱镜,入射线与折射线的夹角叫做偏向角 θ 。当入射线射入棱镜后,折射线与棱镜底边平行时,入射角与出射角相等,此时偏向角最小,如图 2-4 所示。这时棱镜的角色散率为

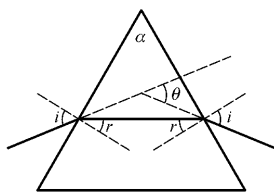


图 2-4 棱镜的最小偏向角位置

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{2\sin\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2\sin^2\frac{\alpha}{2}}} \times \frac{dn}{d\lambda} \quad (2-4)$$

由式(2-4)可见,棱镜的角色散率与折射率 n 有关,所以也与波长有关。因此经棱镜色散所得的光谱是按波长顺序排列不均匀的光谱。

2. 分辨率 棱镜的分辨率 R 是指将两条靠得很近的谱线分开的能力,如图 2-5 所示。 R 可用下式表示

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} \quad (2-5)$$

式中 $\Delta\lambda$ 为刚好能分开的两条谱线间的波长差, $\bar{\lambda}$ 为两条谱线的平均波长。 R 值越大,仪器的分辨能力越强。一般光谱仪的分辨率在 5 000~60 000 之间。例如要分辨铯的 460.20 nm 和 460.30 nm 两条谱线,则要求该棱镜的分辨率:

$$R = \frac{(460.30 \text{ nm} + 460.20 \text{ nm})}{2 \times (460.30 \text{ nm} - 460.20 \text{ nm})} = 4.6 \times 10^3$$

(二) 光栅的色散

光栅实际上就是一组相距很近、等距、等宽、平行排列的狭缝阵列。光栅分为透射光栅和反射光栅,用得较多的是反射光栅。反射光栅又可分为平面反射光栅(或称闪耀光栅)和凹面反射光栅两种,前者在普通的光谱仪中使用较多,后者在光电直读等离子体发射光谱仪(ICP-AES)中广泛使用。

1. 平面反射光栅的色散作用 图 2-6 表示平面反射光栅的色散作用。如果一束均匀的平行光束射到光栅的主截面上,光波就在每条刻线上产生光的衍射现象,使光分布在一个较大的角度内。每条刻线所衍射的光又会互相干涉。如果刻线数目增多,干

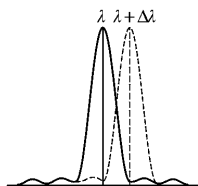


图 2-5 两条刚可分的谱线

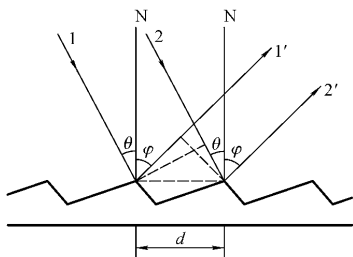


图 2-6 平面反射光栅的衍射

d —光栅常数 ; N —光栅法线 ; 1 2 —入射光束 ;

$1'$ $2'$ —衍射光束 ; θ —入射角 ; φ —衍射角

涉条纹也就更明锐 这些按波长顺序排列的干涉条纹就构成了光栅光谱。光栅的色散作用可用光栅公式表示

$$d(\sin\varphi + \sin\theta) = K\lambda \quad (2-6)$$

式中 θ 为入射角 取正值 ; φ 为衍射角 ,与入射角在法线同一侧时为正 ,异侧时为负 ; d 为光栅常数 ,即相邻两刻痕间的距离 ; K 为光谱级次 ; λ 为谱线波长 ,即衍射光的波长。

由光栅方程式(2-6)可以得出以下结论 :

(1) 当 $K=0$ 时 ,即零级光谱 ,则 $\varphi = -\theta$,且 λ 可取任意值。在这种情况下 ,光栅就好似一面反射镜 ,入射光中所有波长的光都沿同一方向衍射 ,叠加在一起 ,不会产生色散。

(2) 当 K 取整数时 ,若 θ 不变 ,对于确定的 K 值 , φ 为 λ 的函数。在这种情况下 ,光栅能把不同波长的光衍射到不同方向上获得光栅光谱 ,这就是光栅的色散原理。

2. 光栅的色散率 将光栅方程式(2-6)对波长微分 ,可得光栅的角色散率

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{K}{d\cos\varphi} \quad (2-7)$$

在法线附近 ,衍射角很小 , $\cos\varphi \approx 1$,因而角色散率近似地认为

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{K}{d} \quad (2-8)$$

在这种情况下,角色散率几乎与衍射角无关,亦即与波长无关。并且,光谱级数 K 越大,光栅常数 d 越小,则光栅的角色散率越大,即谱线分得越开。

在实际工作中常用线色散率 $\frac{dl}{d\lambda}$ 来表示,其物理意义为波长相差 $d\lambda$ 的两条谱线在焦面上分开的距离 dl ,公式为

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{d\varphi}{d\lambda} \cdot f = \frac{Kf}{d \cos\varphi} \quad (2-9)$$

式中 f 为投影物镜的焦距。由式(2-9)可见,光栅的线色散率与波长无关,即经光栅色散后可以得到按波长顺序均匀排列的光谱,这也是光栅色散优于棱镜色散的一个重要方面。

3. 分辨率 光栅光谱仪的分辨率 R 为

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = KN \quad (2-10)$$

式中 K 为光谱级次; N 为光栅的总刻线数。由此可见,分辨率与光谱级次和光栅的总刻线数成正比,与波长无关。在实际工作中,要提高分辨率,最现实的方法是采用大块的光栅,以增加总刻线数。目前,有些光谱仪采用 254 mm 尺寸的光栅,分辨率高达 6×10^5 。

例 2-1 若光栅宽度为 50 mm,刻线数为 1 200 条/mm,计算:

- (1) 此光栅的理论分辨率(取 $K=1$),
- (2) 能否将铈 309.418 nm 和 309.271 nm 的两条谱线分开?

解:应用式(2-10)得光栅的理论分辨率

$$R = KN = 1 \times 50 \text{ mm} \times 1200 \text{ 条/mm} = 60000$$

要将铈的两条谱线分开,则要求分辨率

$$R' = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = \frac{(309.418 \text{ nm} + 309.271 \text{ nm})}{2 \times (309.418 \text{ nm} - 309.271 \text{ nm})} = 2104$$

由于仪器的分辨率远远大于将两条谱线分开所要求的分辨率,所以能将铈的两条谱线分开。

三、样品池

样品池是由光透明材料制成的。在紫外光区,采用石英材料的样品池;在可见光区,采用玻璃材料的样品池;在红外光区,可选用 NaCl 或 KBr 制成样品池的窗口。在原子发射光谱法中,可将样品直接引入光源中;在原子吸收和原子荧光光谱中,可将样品溶液引入原子化器中。

四、检测器

检测器可分为两类,一类是对光子有响应的光电检测器,另一类是对热有响应的热检测器。

(一) 光电检测器

光电检测器必须在一个较宽的波长范围内对光辐射有响应,且在低辐射功率时反应敏感,对光辐射的响应快,产生可以很快被放大的电信号,噪音小,更重要的是产生的电信号必须与入射光束的强度 I 成正比,即

$$G = KI + D_c \quad (2-11)$$

式中: G 为检测器以电流、电阻或电动势表示的电信号;常数 K 取决于检测器的灵敏度; D_c 为没有入射光时的暗电流,一般可以补偿电路加以解决,使其减小到零。因此,在一般情况下式(2-11)可以写成

$$G = K'I \quad (2-12)$$

常用的光电检测器有光电管和光电倍增管。

1. 光电管 光电管是一种真空或充有少量惰性气体的二极管。它是在玻璃或石英泡内装有两个电极,阴极为半圆筒状金属片,内表面涂有一层光电发射材料,阳极通常为一个镍丝或镍片,如图 2-7 所示。当光照射到光电管的阴极上时,阴极涂层就放出电子,并在外加电压作用下流向阳极,形成光电流,光电流的大小与入射光强度成正比。随组成光电管阴极涂层材料的不同,光电

管有红敏(阴极表面为银和氧化铯)和蓝敏(阴极表面为铯铷)两种。在测定可见光谱时,使用对红光敏感的红敏光电管,测定紫外光谱时则使用对紫外光敏感的蓝敏光电管。

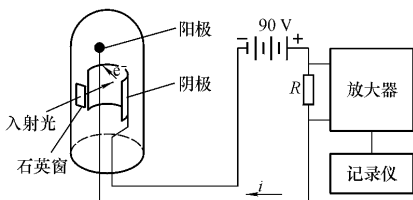


图 2-7 光电管结构示意图

2. 光电倍增管 光电倍增管是目前最常用的精确测量微弱光辐射的一种灵敏的光电转换元件,如图 2-8 所示。它的外壳由玻璃或石英制成,内部抽真空。阴极为涂有能发射电子的光敏物质(Sb-Cs 或 Ag-O-Cs 等)的电极。在阴极 K 和阳极 A 之间装有一系列次级电子发射极,即电子倍增极 D_1 、 D_2 、... 等。阴极 K 和阳极 A 之间加有约 1 000 V 的直流电压。当光照射在阴极上时,光敏物质发射出电子,该光电子被电场加速落在第一倍增极 D_1 上,撞击出更多的二次电子。依次类推,阳极最后收集到的电

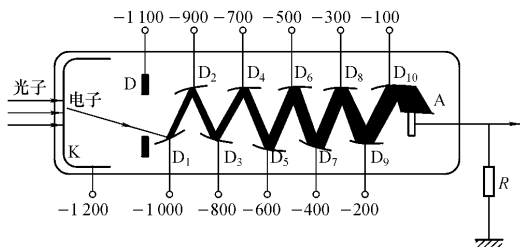


图 2-8 光电倍增管工作原理图

K—光敏阴极 D—聚焦极 $D_1 \sim D_{10}$ —电子倍增极 A—阳极

子数将是阴极发出的电子数的 $10^5 \sim 10^8$ 倍。

光电倍增管的输出电流随外加电压的增加而增加。因为每个倍增电极获得的增益取决于加速电压,因此,总增益对外加电压的变化极为敏感。所以光电倍增管的电源电压必须严加控制。即使没有光照射在阴极上,光电倍增管也有输出电流,这就是暗电流。光电倍增管暗电流越小,质量越好。光电倍增管适用的波长范围取决于涂敷阴极的光敏材料。

(二) 热检测器

热检测器是吸收辐射并根据吸收引起的热效应来检测入射辐射的强度的。它们主要应用于测量红外辐射的强度。因红外辐射光子能量较低,不足以引起光电子发射,所以不能用光电检测器检测。常用的有真空热电偶和热释电检测器等。

1. 真空热电偶 真空热电偶是目前红外光谱仪最常用的一种检测器。它是根据热电偶的两端点由于温度不同产生温差热电势这一原理,让红外光照射热电偶的一端,此时两端点间的温度不同,产生电势差,在回路中有电流通过,而电流的大小则随照射的红外光的强弱而变化。为了提高灵敏度和减少热传导的损失,热电偶

是密封在一个高真空的玻璃容器内(见图 2-9),它以一小片涂黑的金箔,其表面沉积了一层绒毛状的金黑)作为红外辐射的接受面。在金箔的另一面焊有两种不同的金属、或合金或半导体作为热电偶的“热端”。“冷端”是热偶丝与较大铜接线柱联接处构成(图中未画出)。为了让红外线通过,容器壁开了一个盐窗(用 KBr 、 CsI 或 $KRS-5$)。

2. 热释电检测器 利用某些晶体如氘化硫酸三萘钽(DTGS)

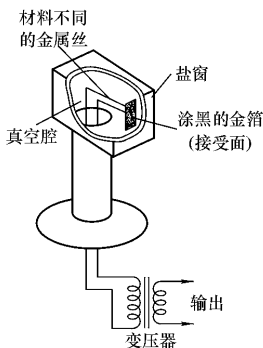


图 2-9 真空热电偶

硫酸三甘氨酸酯、钽酸锂等具有温敏偶极矩的性质,把这些晶体放在两块金属板之间,当红外辐射照射到晶体上时,晶体表面电荷分布发生变化,由此测量红外辐射的强度。

五、信号处理与读出装置

由检测器将光信号转变为电信号后,可用检流计、记录仪、数字显示器或加入适当的电子线路信号处理系统,来显示或记录测定结果。

思考题与习题

- 2-1 简述电磁辐射的基本性质及其表征。
- 2-2 简述吸收光谱和发射光谱产生的机理。
- 2-3 可见光(400~750 nm)相应的能量为多少 eV? 频率范围为多少 MHz?
- 2-4 铜的共振线激发电位为 3.824 eV,其波长为多少? 波数为多少?
- 2-5 由光的色散效果来比较光栅和棱镜的区别。
- 2-6 棱镜能分辨开 589.0 nm 和 589.6 nm 的 Na 的二条谱线,该棱镜的分辨率为多少?
- 2-7 若光栅的宽度为 60 mm,总刻线数为 1 500 条/mm,计算
 - (1)此光栅的理论分辨率;
 - (2)能否将铁的 310.0671 nm、310.0369 nm 和 309.997 nm 的三条谱线分开?

本章小结

本章讲述了电磁辐射的基本性质、光学分析法的分类和光谱法仪器。

1. 电磁辐射是以巨大速度通过空间、不需要以任何物质作为传播媒介的一种能量。它具有波粒二象性,普朗克关系式 $E = h\nu$

$= h \frac{c}{\lambda}$ 将两者联系起来。

2. 光学分析法可分为光谱法和非光谱法两大类。本课程主要研究光谱法,其内容包括原子发射光谱法(AES)、原子吸收光谱法(AAS)、紫外-可见吸收光谱法(UV-Vis)、红外光谱法(IR)、核磁共振波谱法(NMR)和分子发光分析法等。

3. 光谱法仪器由(i)光源、(ii)单色器、(iii)样品池、(iv)检测器、(v)信号显示和记录系统等5部分组成。但应注意到不同的光谱方法其部件的排布、结构和功能又有自己的特点。

第 3 章 原子发射光谱法

原子发射光谱法(Atomic Emission Spectrometry , AES)是根据待测物质的气态原子或离子被激发时所发射的特征谱线的波长及其强度来测定物质元素组成和含量的一种分析方法。

3-1 原子发射光谱法概述

一、原子发射光谱分析过程

在进行发射光谱分析时 , 必须通过下列过程 :

1. 样品蒸发并被激发产生辐射 首先将样品引入激发光源中 , 样品获得足够的能量 , 经过蒸发、离解、原子化后 , 再激发气态原子使之产生特征辐射。蒸发、激发和产生特征辐射的过程是在激发光源中产生的 , 所需能量由光源发生器提供。

2. 色散分光形成光谱 经激发产生的特征辐射是包括各种波长的复合光 , 还需要进行分光才能获得便于观察和测量的、按波长顺序排列的光谱。该过程是通过分光系统完成的 , 分光系统的主要部件是光栅(或棱镜) , 其作用就是分光。

3. 根据光谱进行定性定量分析 检测光谱的方法有摄谱法和光电直读法。通过辨认光谱中待测元素的特征谱线是否存在来进行定性分析 ; 测量光谱中待测元素特征谱线的强度来进行定量分析。

二、原子发射光谱的特点和应用

原子发射光谱法是光学分析法中产生与发展得最早的一种。

它对科学的发展起过重要作用。在建立原子结构理论的过程中,提供了大量的、最直接的实验数据。在元素周期表中,有不少元素是利用发射光谱发现或经光谱法鉴定而被确认的。例如碱金属中的铷、铯, 稀散元素中的镓、铟、铊, 惰性气体中的氦、氖、氩、氪、氙及一部分稀土元素等。

在近代的各种材料的定性与定量分析中,原子发射光谱法发挥了重要作用。特别是近年来,由于新型光源的研制和计算机的应用,使原子发射光谱分析获得了新的发展,成为仪器分析方法中最重要的方法之一。其主要特点如下:

1. 具有多元素同时检测的能力并且分析速度快 每一个样品一经激发后,其中各种不同的元素都发射出特征谱线,这样就可以同时测定一个样品中的多种元素。若利用光电直读光谱仪,可在几分钟内同时对几十种元素进行定量分析。分析样品不需经过化学处理,固体和液体样品都可以直接测定。

2. 选择性好 每种元素因原子结构不同,发射各自不同的特征谱线。所以对于化学性质极相似的元素的分析具有特别重要的意义。例如,铈和钽、锆和钪以及十几种稀土元素,用其他方法都很难分析,而利用原子发射光谱法可以毫无困难地将它们区分开来,并分别加以测定。

3. 检出限低 一般光源的检出限可达 $0.1 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 绝对检出限可达 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{g}$ 。采用新型电感耦合高频等离子体(ICP)的检出限可达 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 数量级。

4. 准确度较高 使用一般光源进行定量分析的相对误差约为 $5\% \sim 10\%$,而使用 ICP 光源的相对误差可以在 1% 以下。

5. 样品用量少 一般只需几毫克至几十毫克样品,可对样品中多种元素同时进行分析,或全分析(定性或定量),优于其他仪器分析方法。

原子发射光谱法是多元素定性、定量分析的主要方法,在各个领域中获得了广泛应用。可以测定周期表中 70 余种元素。特别

是在地质勘探、冶金、化工和环保等方面的应用更为广泛。

原子发射光谱法的不足之处在于它只能用于元素分析,而不能确定这些元素在样品中存在的化合状态和结构;对于一些常见的非金属元素如氧、硫、氮和卤素等难以测定;另外仪器价格昂贵,推广受到限制等。

3-2 基本原理

一、原子发射光谱的产生

各种物质在常温下多是以固体、液体或气体状态存在的,并且一般都是处于分子状态,而不是原子状态。所以要获得原子发射光谱必须首先将固体或液体样品引入激发光源中使其获得能量后,经过蒸发过程转变成气态,并使气态的分子进一步离解成原子状态。在一般情况下,原子是处于能量最低的基态,而基态原子是不会发射光谱的。但当原子受到外界能量(如热能、电能等)作用时,原子由于与高速运动的气态粒子和电子相互碰撞而获得能量,使原子中外层电子从基态跃迁到更高的能级上,处于这种状态的原子称为激发态。这种将原子中外层电子从基态激发至激发态所需要的能量称为激发电位(E_j),以电子伏特(eV)为单位表示。处于激发态的原子是不稳定的,它的寿命小于 10^{-8} s,当它从激发态返回基态或较低的能态时,若以辐射的形式释放出多余的能量,便产生原子发射光谱。

当外加的能量足够大时,可以把原子中的外层电子激发至无穷远处,即脱离原子核的束缚而逸出,使原子成为带正电荷的离子,这种过程称为电离。使原子电离所需的最小能量称为电离电位,以电子伏特(eV)为单位表示。原子失去一个电子,称为一次电离,一次电离后的离子再失去一个电子,称为二次电离,依此类推。这些离子中的外层电子也能被激发,其所需要的能量即为

相应离子的激发电位。电离的原子受激发时所发射的谱线,称为离子线。在原子谱线表中,罗马数字 I 表示中性原子发射的谱线, II 表示一次电离离子发射的谱线, III 表示二次电离离子发射的谱线等。如 Mg I 285.21 nm 为原子线, Mg II 280.27 nm 为一次电离的离子线。由于原子与离子具有不同的能级态,所以原子线与离子线的波长不相同,其谱线波长 λ 是由产生跃迁的高(E_2)低(E_1)两能级的能量差决定的,即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} \quad (3-1)$$

由式(3-1)可以看出:

1. 每一条发射线的波长取决于跃迁前后的两个能级的能量之差 ΔE 。由于原子或离子的各个能级是不连续的(量子化的),电子在能级间的跃迁也是不连续的,因此得到的原子或离子光谱不是连续光谱,而是线光谱。

2. 由于原子的激发态能级很多,且存在能级分裂的现象,原子在被激发时,其外层电子可以在不同能级间跃迁,产生一系列具有不同波长的特征谱线或谱线组。由最低激发态向基态跃迁所发射的谱线称为共振线。共振线具有最小的激发电位,因此最容易被激发,是该元素的最强的谱线。如钠双线(Na I 589.5 nm 和 Na I 588.99 nm)是钠原子的两条共振线。

3. 不同元素的原子,由于原子结构不同,发射谱线的波长也不相同,故谱线的波长是光谱定性分析的依据。

二、谱线的强度

谱线的强度特性是原子发射光谱定量测定的基础。在激发光源的高温作用下,原子由某一激发态 j 返回基态或较低能级态 i 时,发射谱线的强度 I_{ij} 与激发态原子数成正比,如下式所示

$$I_{ij} = N_j A_{ij} h \nu_{ij} \quad (3-2)$$

式中: A_{ij} 为两个能级间的跃迁概率; ν_{ij} 为发射谱线的频率; h 为普

朗克常数 ; N_j 为单位体积内激发态原子数。

若激发是处于热力学平衡状态下 ,单位体积内激发态原子数 N_j 与基态原子数 N_0 之间遵守波兹曼分布定律

$$N_j = N_0 \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (3-3)$$

式中 : E_j 为激发电位 ; k 为波兹曼常数 ;其值为 $1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$; T 为激发温度 (K) ; g_j/g_0 为激发态和基态统计权重之比。

将式 (3-3) 代入式 (3-2) 中 ,得谱线强度公式为

$$I_{ij} = \frac{g_j}{g_0} A_{ij} h\nu_{ij} N_0 e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (3-4)$$

由式 (3-4) 可以看出 ,谱线强度与下列因素有关 :

1. 激发电位 谱线强度与激发电位成负指数关系 ,所以激发电位越高 ,谱线强度就越弱。这是由于随着激发电位的增高 ,处于该激发态的原子数减少的缘故。因为每一种元素都有不同的激发电位 ,所以每一种元素产生不同波长辐射时 ,其谱线的强度也是不相同的。激发电位最低的共振线通常是所有谱线中最强的谱线。

2. 跃迁概率 跃迁是指原子的外层电子从高能级态跳跃到低能级态发射出光量子的过程。跃迁概率是指电子在两个特定能级态 E_j 和 E_i 间的跃迁占所有可能发生的跃迁中的概率。它可以通过实验数据计算得到 ,一般 A_{ij} 的数值在 $10^6 \sim 10^9 \text{s}^{-1}$ 之间。谱线强度与跃迁概率成正比。跃迁概率与激发态原子平均寿命 τ 成反比 ,即原子处于激发态的时间越长 ,跃迁概率就越小 ,产生谱线的强度就越弱。如 Na I 330.032 nm 谱线的跃迁概率比共振线 Na I 588.996 nm 谱线的跃迁概率小约 22 倍 ,因而谱线强度也相应弱得多。

3. 统计权重 整体原子的能级状态可以用原子光谱项来表示。光谱项是用 n, S, L, J 四个量子数表征。 n 为主量子数 , S 为总自旋量子数 , L 为总角量子数 , J 为内量子数。其光谱项符号为 $n^{2S+1} L_J$ 。由于具有相同 n, L, J 值的能级在有外加磁场时可

以分裂成 $2J + 1$ 个能级,而一般在没有外加磁场时,这个能级就不会发生分裂,这时可以认为这个能级是由 $2J + 1$ 个不同能级合并而成的 ($2J + 1$)这个数值称为简并度或统计权重。例如钠原子的两条最强线 Na I 588.996 nm 是由 $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$ 跃迁产生的,Na I 589.593 nm 是由 $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$ 跃迁产生的,这两个高能级的权重分别为

$$g_{j,1} = 2 \times \frac{3}{2} + 1 = 4$$

$$g_{j,2} = 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$$

基态的统计权重为

$$g_0 = 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$$

所以两条谱线统计权重的比值分别为 2 和 1。

谱线强度与激发态与基态的统计权重之比成正比。在其他条件均相同时,钠原子的 588.996 nm 谱线的强度应是 589.593 nm 谱线强度的 2 倍,与实测结果十分接近。

4. 激发温度 温度升高,谱线强度增大。但是由于温度升高,体系中被电离的原子数目也会增多,造成中性原子数减少,致使原子谱线的强度减弱,离子线强度增大。温度再升高时,一次电

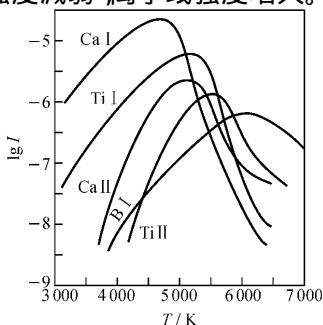


图 3-1 谱线强度和温度关系

离的离子线的强度也下降,如图 3-1 所示。因此每一条谱线都有一个最合适的温度,在此温度时,谱线强度最大。

5. 基态原子数 在一定的实验条件下,上述影响因素均为常数,则谱线强度与基态原子数成正比。由于在固定的实验条件下,基态原子数与样品中该元素的浓度成正比,所以谱线强度与待测元素浓度成正比,这就是光谱定量分析的依据。

三、谱线的自吸与自蚀

原子发射光谱是通过样品的蒸发、解离、激发、跃迁后,能量辐射出弧层而得到的。在激发光源的弧焰中心区域,温度高,激发态原子数多;在弧焰的边缘区,温度较低,因而处于基态或较低能级的同类原子较多。当某元素的激发态原子从中心区域发射谱线时,必须通过弧层边缘到达检测器。此时,发射的电磁辐射就可能被处在弧焰边缘的同种原子的基态或较低能级态的原子所吸收,造成检测器接受到的谱线强度减弱。这种现象,称为自吸现象。如图 3-2 所示。

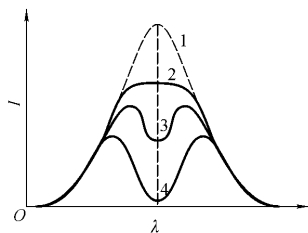


图 3-2 有自吸自蚀的谱线轮廓

1—无自吸 2—有自吸 3—自蚀 4—严重自蚀

自吸现象对谱线的中心强度影响很大。当元素含量很低时,不表现出自吸。当含量增大时,自吸现象增加。当自吸现象非常严重时,谱线中心的辐射都被吸收了,好像是两条谱线,这种现象称为自蚀。在谱线表上, r 表示有自吸的谱线, R 表示自蚀。基态

原子对共振线的自吸最为严重,并且常产生自蚀。自吸现象是定量分析中必须注意的问题。

3-3 仪 器

原子发射光谱法所用仪器主要由激发光源、光谱仪和观测设备等组成。

一、激发光源

激发光源的作用主要是提供样品蒸发和激发所需要的能量,使其发射光谱。光谱分析要求光源提供足够的能量,以获得良好的灵敏度。其次,光源的稳定性和重现性也是十分重要的。常用的光源有直流电弧、交流电弧、高压电火花和电感耦合高频等离子体等。

(一) 直流电弧

直流电弧发生器的原理见图 3-3。直流电源 E 由全波整流器供给,电压为 $220\sim 380\text{ V}$,电流 $5\sim 30\text{ A}$,镇流电阻 R 用于稳定和调节电弧电流的大小;电感 L 用于减小电流的波动; G 为分析间隙,由两个电极组成,上电极为碳电极(阴极),下电极为工作电极(阳极),两电极之间留一分析间隙,相距约 $4\sim 6\text{ mm}$ 。

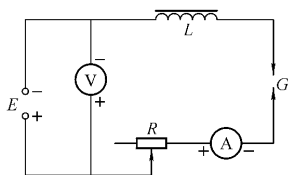


图 3-3 直流电弧发生器

E —直流电源; V —直流电压表; L —电感;
 R —镇流电阻; A —直流电流表; G —分析间隙

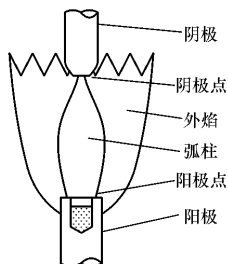


图 3-4 直流电弧结构

电弧的点燃方式有高频引弧法和接触引弧法两种。其作用原理是电极间隙气体电离形成导体,将气体加热而形成电弧放电(图3-4)。在碳作电极的情况下,电弧柱温度可达 $4\,000\sim 7\,000\text{ K}$,可将样品充分蒸发并激发发光。

直流电弧的特点是电极的温度高,有利于难融化合物的蒸发;分析的绝对灵敏度很高,适用于痕量元素的定性和半定量分析。其缺点是电弧放电的稳定性差,分析重现性不好。

(二) 低压交流电弧

低压交流电弧光源的原理见图3-5。图中(II)为低压电弧电路,由交流电源(220 V)、可变电阻 R_1 、电感线圈 L_2 、放电间隙 G_2 与旁路电容 C_2 组成,与直流电弧电路基本相同。(I)为高频引燃电路,由可变电阻 R_2 、变压器 B_1 、放电盘 G_1 、高压振荡电容 C_1 及电感 L_1 组成。(I)(II)两个电路借助于 L_1 、 L_2 (变压器 B_2)耦合起来。

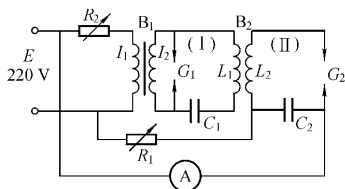


图3-5 低压交流电弧发生器

(I)—高频引燃电路 (II)—低压电弧电路

E —交流电源 B_1 、 B_2 —变压器 ; R_1 、 R_2 —可变电阻 ; C_1 —振荡电容 ;

C_2 —旁路电容 ; G_1 —放电盘 ; G_2 —分析间隙 ; A —交流电流表

低压交流电弧不能像直流电弧那样一经点燃后可持续放电。因为交流电随时间以正弦波形式发生周期性变化,每半周经过一次零点,因此低压交流电弧必须采用高频引燃装置,不断地“击穿”电极间的气体,造成电离,维持导电。对频率为 50 Hz 的交流电,每秒钟必须“点火”100次,才能维持电弧不灭。高频引燃电路

(I) 的电源接通后 , 变压器 B_1 在次级线圈上可得到约 3 000 V 的高电压 , 并向电容器 C_1 充电 , 放电盘 G_1 与 C_1 并联 , C_1 电压增高 , G_1 电压也增高。当 G_1 电压高至引起火花击穿时 , $G_1 - C_1 - L_1$ 构成一个振荡回路 , 产生高频振荡 , 得到高频电流。这时在变压器 B_2 的次级线圈 L_2 上产生的高频电压可达 10 kV , 旁路电容 C_2 对高频电流的阻抗很小 , L_2 的高压将 G_2 放电间隙击穿 , 引燃电弧。引燃后 , 低压电路便沿着导电的气体通道产生电弧放电。放电很短的瞬间 , 电压降低直至电弧熄灭。在下半周高频引燃作用下 , 电弧重新被点燃 , 如此反复进行 , 交流电弧维持不熄。

交流电弧除具有电弧放电的一般特性外 , 还有以下特点 : (i) 交流电弧电流具有脉冲性 , 电流密度比直流电弧大 , 因此电弧温度高 , 激发能力强 (ii) 交流电弧的稳定好 , 分析的重现性与精密度较好 , 适于定量分析 (iii) 交流电弧的电极温度较低 , 这是由于放电的间隙性所致 , 蒸发能力略低。

(三) 高压火花

高压火花发生器线路图见图 3-6 , 220 V 交流电压经变压器 B 升压至 8 000 ~ 12 000 V 高压 , 通过扼流线圈 D 向电容 C 充电。当电容 C 两端的充电电压达到分析间隙 G 的击穿电压时 , 通过电感 L 向分析间隙放电 , G 被击穿产生火花放电 , 并伴随有爆裂声。在交流下半周时 , 电容 C 又重新充电与放电。这一过程重复不

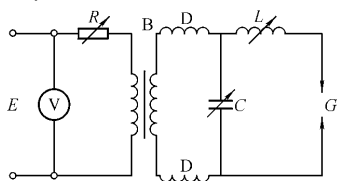


图 3-6 高压火花发生器

E—电源 ; R—电阻 ; B—变压器 ; D—扼流圈 ;

C—电容器 ; L—电感 ; G—分析间隙

断,维持火花放电而不熄灭。

高压火花光源的特点 (i) 由于放电瞬间释放出很大的能量,放电间隙的电流密度很高,因此弧焰温度很高,可达 10 000 K 以上,具有很强的激发能力,适用于一些难激发元素的分析,所得谱线大多为离子线 (ii) 放电的稳定性好,因为火花放电的各项参数均可精密地加以控制。因此分析的重现性好,适合于做定量分析; (iii) 电极温度较低,这是由于放电间歇时间略长,放电通道窄小之故,适合做熔点较低的金属与合金分析,而且它们自身可做电极; (iv) 灵敏度较差,但可做高含量分析,噪音较大,做定量分析时,需要有预燃时间。所以高压火花光源主要用于难激发元素或易熔金属、合金试样分析以及高含量元素的定量分析。

(四) 电感耦合高频等离子体(ICP)

电感耦合高频等离子体是目前原子发射光谱法中广泛应用的新型光源。等离子体是一种由自由电子、离子、中性原子与分子所组成的电离度大于 0.1% 而总体上呈电中性的气体。ICP 是指高频电能通过电感耦合到等离子体所得到的外观上类似火焰的高频放电光源。

1. ICP 的结构 ICP 装置原理见图 3-7。它是由高频发生器和感应圈、等离子体炬管和供气系统、样品引入系统三部分组成。

高频发生器的作用是产生高频磁场,以供给等离子体能量,频率大多采用 27.12 MHz,最大输出功率通常是 2~4 kW。感应线圈一般是以圆形或方形铜管绕成的 2~5 匝水冷线圈。

等离子体炬管由 3 层同心石英管组成。在最外层石英管中通冷却气流(Ar 气),目的是使等离子体离开外层石英管内壁,以避免烧毁石英管。采用切线方向引入 Ar 气并螺旋上升,目的是利用离心作用在炬管中心产生低气压通道,以利于引入样品溶液。中层石英管做成喇叭形,通入 Ar 气起维持等离子体的作用。内层石英管内径约 1~2 mm 左右,通入载气(Ar 气)载带样品的气溶胶注入等离

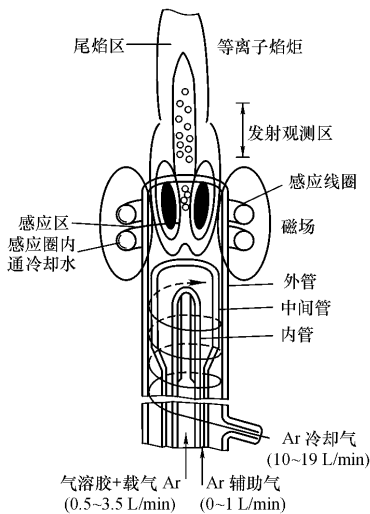


图 3-7 ICP 装置示意图

子体内。样品的气溶胶由气动雾化器或超声雾化器产生。

2. ICP 的形成 当有高频电流通过线圈时,在炬管的轴线方向上形成一个高频磁场,管外的磁场方向为椭圆形。此时,若向炬管内通入 Ar 气,并用一感应圈产生电火花引燃,则气体触发产生电离粒子。当这些带电粒子不断增多达到足够的导电率时,在垂直于管轴方向的截面上就会感应出环形涡电流。这股几百安培的感应电流瞬间就会将气体加热到近万度的高温,并在管口形成一个火炬状的稳定的等离子体。整个系统就像一个变压器,感应线圈是初级线圈,等离子体相当于单匝的闭合次级绕组。高频电能不断地通过感应线圈耦合到等离子炬中,并维持等离子炬。当载气载带着样品的气溶胶通过等离子炬时,被后者迅速加热至 6 000~7 000 K 进行蒸发,原子化和激发,产生样品的原子发射光

谱。

3. ICP 的分析特性

(1) ICP 光源的温度高,有利于难激发元素的激发,样品的气溶胶在等离子体中有较长的平均停留时间(约 ms 级,比电弧、电火花 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ ms)长得多)。高的温度和长的平均停留时间,能使样品充分地原子化,既能提高测定的灵敏度,又能有效地消除化学干扰。

(2) ICP 有一个环形加热区,其中心是一个温度较低的中心通道。经中心通道进入的气溶胶受到加热而离解和原子化,产生的原子和离子限制在中心通道内而不扩散到 ICP 的周围,避免了自吸现象,同样也能提高测定的灵敏度,工作曲线线性范围变宽,达 4~6 个数量级。

(3) 样品在惰性气氛中激发,没有电极玷污,样品组成的变化对 ICP 的影响很小,因此,光谱的背景小,并且具有良好的稳定性。

由于 ICP 光源具有优良的分析特性,所以它是液体样品的最佳光源,可测定 70 多种元素,检出限可达 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mg/L 数量级,精密度好,适用于高、低、微含量金属和难激发元素的分析测定。其缺点是不能用于测定卤素等非金属元素。另外,仪器的价格昂贵,运转费用高。

表 3-1 常用光源性能比较

光源	蒸发温度	激发温度/K	放电稳定性	应用范围
直流电弧	高	4 000~7 000	稍差	定性、半定量分析;矿石中难熔微量元素的定量分析
交流电弧	中	4 000~7 000	较好	金属、合金中低含量元素的定量分析
高压电火花	低	瞬间 10 000	好	难激发、低熔点金属合金分析;高含量定量分析
ICP	很高	6 000~8 000	很好	溶液定量分析

二、光谱仪

凡是能将不同波长的复合光分解为按波长顺序排列的单色光并能进行观测记录的仪器均称为光谱仪。

常见的光谱仪有棱镜摄谱仪、光栅摄谱仪和光电直读光谱仪。

(一) 棱镜摄谱仪

棱镜摄谱仪是用棱镜作色散元件,用照相的办法记录谱线的光谱仪。其光学系统是由照明系统、准光系统、色散系统和记录系统组成的,如图 3-8 所示。

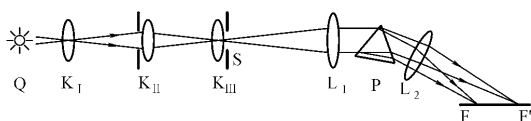


图 3-8 Q-24 中型石英棱镜摄谱仪光路示意图

Q—光源 ; K_I 、 K_{II} 、 K_{III} —照明系统 ; S —狭缝 ; L_I —准直镜 ;

L_{II} —成像物镜 ; P —色散棱镜 ; FF' —焦面(感光板位置)

1. 照明系统 一般采用三透镜照明系统,其作用是使光源发出的光能均匀地照明入射狭缝 S 的全部面积,使感光板上的谱线黑度均匀。

2. 准光系统 包括狭缝 S 及准直镜 L_I ,其作用是把经狭缝入射的光由准直镜变成平行光束照射到棱镜 P 上。

3. 色散系统 由一个或多个棱镜组成。其作用是分光,即把具有各种波长的平行光束按波长顺序分散成单色平行光束。

4. 记录系统 由成像物镜 L_{II} 和感光板 F 组成。其作用是把单色平行光束聚焦在焦面 FF' 上的不同部位,于是便得到按波长展开的光谱。感光板的作用是接收与记录谱线。

(1) 感光板与谱线黑度。感光板由感光层与支持体(玻璃板)组成。感光层又称乳剂层,它是由感光物质卤化银(常用 $AgBr$)

明胶和增感剂等物质组成。摄谱时元素发射出的光谱线使感光板感光,然后在暗室显影、定影,感光层中的金属银析出,形成黑色的光谱线。

感光板上谱线的黑度与曝光量有关,曝光量越大,谱线越黑。曝光量 H 等于乳剂所接受光的照度 E 与曝光时间 t 的乘积,而照度又与辐射光的强度 I 成正比,所以,曝光量与光的强度成正比,即

$$H = E \cdot t = KI t \quad (3-5)$$

式中 K 为比例常数。

谱线黑度 S 是指谱线在感光板上变黑的程度,用谱线处透射比的倒数的对数值来表示(见图 3-9)

$$S = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} \quad (3-6)$$

式中 I_0 为感光板未曝光处(无谱线部位)透过光的强度; I 为已曝光处(有谱线部位)透过光的强度。谱线处透射比 $T = I/I_0$ 。黑度的测量在测微光度计上进行。

(2) 乳剂特性曲线。感光板上谱线的黑度与曝光量之间的关系较为复杂,很难用简单的数学公式表达,通常用图解法表示,即以 S 为纵坐标, $\lg H$ 为横坐标作图得到乳剂特性曲线,如图 3-10 所示。

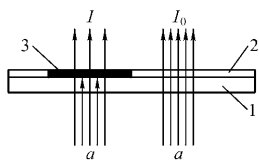


图 3-9 黑度的测量

1—玻璃板 2—乳剂未曝光部分;
3—乳剂已曝光部分; a —测量光束强度

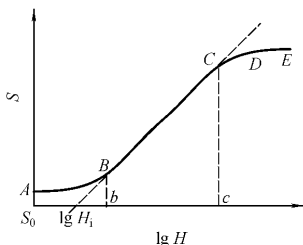


图 3-10 乳剂特性曲线

乳剂特性曲线可分为四部分: AB 为曝光不足部分, 其黑度随曝光量的增大而逐渐增大; BC 为正常曝光部分, 黑度与曝光量的对数呈线性关系; CD 为曝光过度部分, 随曝光量对数的增加, 黑度也缓慢增加, 但不呈线性关系; DE 为负感部分, 黑度随曝光量对数的增加反而减小。在光谱定量分析中, 通常需要利用乳剂特性曲线的正常曝光部分 BC 段, 由于它是一条直线, 其斜率为

$$\gamma = \frac{S}{\lg H - \lg H_i}$$

$$S = \gamma (\lg H - \lg H_i) = \gamma \lg H - \gamma \lg H_i = \gamma \lg H - i \quad (3-7)$$

式中 γ 表示乳剂特性曲线 BC 直线部分的斜率, 称为感光板的反衬度。它表示感光板上的谱线在曝光量改变时, 黑度改变的程度。 H_i 是感光板的情延量, 它决定了感光板的灵敏度, H_i 越大, 则感光板越不灵敏。式中 $i = \gamma \lg H_i$ 。直线 BC 部分在横轴上的投影 bc 称为乳剂特性曲线的展度, bc 段在一定程度上决定了用这种感光板作定量分析时, 能分析元素含量范围的大小。

(二) 光栅摄谱仪

光栅摄谱仪是用光栅作色散元件, 用照相干板记录谱线的光谱仪。其光学系统是由照明系统、准光系统、色散系统和记录系统组成。图 3-11 是国产 WSP-1 型平面光栅摄谱仪的光路图。

由光源 B 发射出的光经过三透镜照明系统 L 后照射到狭缝 S 上, 再经平面反射镜 P 折向凹面反射镜 M 下方的准光镜 O_1 上, 经 O_1 反射以平行光束照射到光栅 G 上, 经光栅色散后, 按波长顺序分开, 不同波长的光再经凹面反射镜上方的物镜 O_2 聚焦于感光板 F 上, 得到按波长顺序展开的光谱。旋转光栅转台 D 可同时改变光栅的入射角和衍射角, 得到所需波长范围和改变光谱级数。

棱镜摄谱仪和光栅摄谱仪的光学特性可用色散率和分辨率来表征。有关内容见第 2 章。

光栅摄谱仪与棱镜摄谱仪相比, 前者具有适用波长范围广泛,

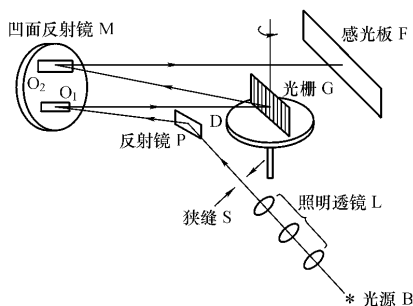


图 3-11 WSP-1 型平面光栅光路示意图

色散率和分辨率较大,色散几乎与波长无关等优点,因而现在的商品仪器多为光栅摄谱仪。

(三) 光电直读光谱仪

1. 光电测量方法原理 光电直读光谱仪是利用光电测量方法直接测定光谱线强度的光谱仪。它与摄谱仪的主要区别是不用感光板来接收谱线,而是让光谱线通过焦面处的出射狭缝,用光电倍增管接收光辐射。一个出射狭缝和一个光电倍增管构成一个光的通道,可检测一条谱线。每一个光电倍增管都连接一个积分电容器,由光电倍增管输出的光电流向电容器充电,曝光时间就是光电管向积分电容器充电的时间,曝光完毕通过测量积分电容器上的电压来测定谱线强度。

光电倍增管输出的光电流 i 与入射辐射(即光谱线)的强度 I 成正比,即

$$i = KI \quad (3-8)$$

式中 K 为比例常数。在曝光时间 t 内积累谱线强度,即接收到的总能量 E 为

$$E = \int_0^t I dt = \frac{1}{K} \int_0^t i dt \quad (3-9)$$

光电流 i 向积分电容器充电时间 t 后,在电容器上积累电荷 Q 为

$$Q = \int_0^t i dt \quad (3-10)$$

电容器的电压 U 为

$$U = \frac{Q}{C} = \frac{\int_0^t i dt}{C} = \frac{KE}{C} \quad (3-11)$$

式中电容器的电容 C 是固定的,因此 K 与 C 之比也是常数,令 $K/C = k$, 则

$$U = kE$$

在一定曝光时间 t 内,谱线强度是不变的,则

$$E = It \quad (3-12)$$

$$U = kIt \quad (3-13)$$

式(3-13)表明,积分电容器的充电电压与谱线强度成正比。积分电容器充电是对于各元素同时进行的,测量结果按预定顺序打印出来。一般事先将各元素的校准曲线输入计算机可直接给出含量。

2. 光电直读等离子体发射光谱仪

光电直读光谱仪过去在钢铁等冶炼部门应用较多,大多用于炉前快速分析及金属材料的质量监测。目前由于 ICP 光源的广泛使用,光电直读光谱仪才被大规模地应用,现在商品 ICP 光谱仪中,光电直接光谱仪已占主要地位。光电直读光谱仪有两种基本类型。一种是多道固定狭缝式;另一种是单道扫描式,它只有一个通道,可转动光栅在不同的时间检测不同波长的谱线。本章主要讨论目前常用的多道固定狭缝式,它又称为光量计。

多道仪器安装多个(20~70个)固定的出射狭缝和光电管,可接收多种元素的谱线进行多元素测定。图3-12为一多道 ICP 光量计示意图。从光源 ICP 炬管发出的待测元素光辐射经入射狭缝投射到凹面光栅(既起色散作用,又起聚焦作用)上,经色散后不

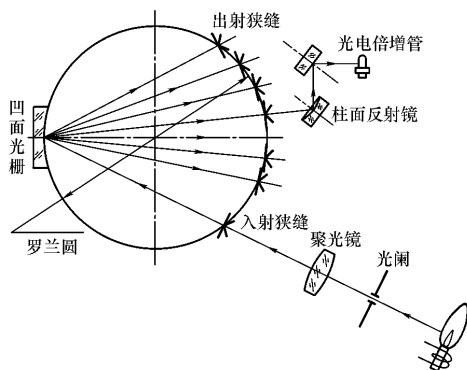


图 3-12 多道型光电直读等离子体光谱仪示意图

同波长的光分别聚焦在预先设定的、排在罗兰(Rowland)圆^①上的不同的出射狭缝上,然后由反射镜反射至各自对应的光电倍增管上进行检测。全部过程除进样外都是微型计算机自动控制进行的。

光电直读等离子发射光谱仪的优点是 (i)分析速度快。一次样品分析仅用几分钟即可得到欲测十或数十种元素的含量值 ; (ii)准确度高。相对误差约为 1% (iii)线性范围宽。由于光电倍增管对信号放大能力强,对强弱不同谱线可用不同的放大倍率,相差可达 10 000 倍。因此浓度测量的线性范围宽,可作高含量分析。还可在同一分析条件下,对样品中多种含量范围差别很大的元素同时进行分析。其缺点是出射狭缝和能分析的元素固定,改换分析线和增加分析元素都有困难;仪器昂贵,对环境的要求较高,运转维护费用高。

① 曲率半径为 R 的凹面反射光栅,其中心点与直径为 R 的圆相切,入射狭缝在圆上,则不同波长的光都成像在这个圆上,即光谱在这个圆上,称为罗兰圆。

3-4 分析方法

一、光谱定性分析

光谱定性分析一般采用摄谱法,通过一次摄谱可将样品中含有的数十种元素同时定性检出。它是目前进行元素定性检出的最好方法。

(一) 定性分析的依据

每种元素的原子都有其各自的原子结构,在激发光源的作用下,样品中每种元素都发射自己的特征谱线。其波长由元素的原子结构决定,而与元素的化合形式和物理状态无关,这些特征谱线是区别元素的重要标志,是光谱定性分析的依据。

1. 灵敏线与最后线 灵敏线是指一些激发电位低、跃迁概率大的谱线,一般说来,灵敏线多是一些共振线。最后线是指样品中某元素的含量逐渐减少时而最后消失的谱线。例如,含有 10% Cd 溶液的光谱中,可以出现 14 条 Cd 谱线;当 Cd 的含量为 0.1% 时,出现 10 条谱线;在 0.01% 时,出现 7 条谱线;而到 0.001% 时仅出现一条谱线(226.5 nm),因此,这条谱线就是 Cd 的最后线。在多数情况下,最后线就是该元素的最灵敏线。

各元素灵敏线的波长可由光谱线波长表^①中查到。

2. 分析线 在实际光谱分析中,由于样品中含有多种元素,摄谱仪的分辨能力又有限,可能会造成元素的谱线交错重叠,因此不能仅凭一条灵敏线或最后线的出现来判断该元素的存在。例如,Zn 有 330.26 nm 和 330.29 nm 的两条谱线与 Na 元素的 330.23 nm 和 330.30 nm 两条谱线互相干扰。因此,为了判断某元素是否存在,所选用的谱线不仅灵敏度要高而且选择性要好,这样

^① 冶金工业部科技产品标准研究所编译《光谱线波长表》,中国工业出版社,1971

的谱线称为分析线。

(二) 定性分析的方法

1. 元素光谱图比较法 若要进行光谱定性全分析或同时进行多元素鉴定时,常采用“元素光谱图”比较法。“元素光谱图”是在一张张放大 20 倍的不同波段的铁光谱图上,将 68 种元素的灵敏线按波长位置标插在铁光谱图的相应位置上,再配有波长标尺制成,如图 3-13 所示。由于铁的光谱在 210~660 nm 波长范围内有约 4 600 条谱线,分布均匀,且每条谱线的波长都已作了精确的测定,并在各个波段上均有容易辨认的特征谱线组,所以,将铁光谱作为波长比较的标尺是很适宜的。

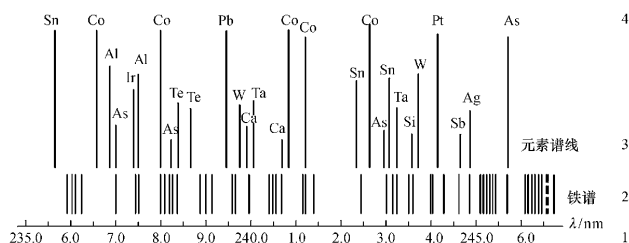


图 3-13 某一波长范围的元素光谱图

1—标尺 2—铁光谱 3—元素灵敏线 4—元素符号

在进行光谱定性分析时,首先将纯铁和样品运用哈特曼光阑并列摄谱于同一块感光板上,然后将谱片置于映谱仪上放大 20 倍与“元素光谱图”进行比较。使“元素光谱图”上的铁光谱与同映在映谱仪白色视屏上的铁光谱完全重合后,再逐一检查样品中欲定性鉴定元素的灵敏线。若样品光谱中的某一元素的谱线与“元素光谱图”上标明的某一灵敏线相重合,则表明样品中存在该元素。需要强调的是,当样品组成复杂时,常发生谱线的重叠干扰,因此,不能仅靠检查一条谱线就做出结论,通常应在光谱图上找出 2~3 条待测元素的灵敏线才可确认某元素的存在。

2. 标准样品光谱比较法 将要检出元素的纯物质或纯化化合物与样品并列摄谱于同一感光板上,然后在映谱仪上比较两者的光谱。如果样品的光谱中有谱线与元素纯物质光谱的谱线出现在同一波长位置,表明样品中存在该元素。此法适用于只检查几种指定的元素,且这几种元素的纯物质容易获得。

(三) 定性分析工作条件的选择

1. 光谱仪 一般选用中型摄谱仪,因为其色散率较为适中,可将待测元素一次摄谱,便于检出。对于十分复杂的样品,谱线干扰严重,可选用大型摄谱仪。

2. 激发光源 选用直流电弧光源,因为其电极头的温度高,有利于样品的蒸发,绝对灵敏度较高。

3. 电流控制 为了减少易挥发和难激发元素谱线的相互干扰,可采用分段摄谱法。即先用较小电流(5~6 A),激发产生易挥发元素的光谱,然后再用大电流(6~20 A),激发产生难激发元素的光谱。这样同一个样品可在不同电流下摄得两张光谱图,分别识谱,可以保证易挥发元素与难激发元素都能很好地被检出。

4. 狭缝 为了减小谱线的相互重叠干扰和提高分辨率,摄谱时,应采用较小的狭缝,一般为5~7 μm 。

5. 运用哈特曼光阑 光谱定性分析时,为了避免摄谱时因感光板的移动机构带来的机械误差,而造成摄取的光谱与样品光谱波长位置不一致,在摄取每组互相比对的光谱时,可运用哈特曼光阑。哈特曼光阑是由金属制成的多孔板,如图3-14所示。它位于摄谱仪狭缝前面的导槽内。摄谱时哈特曼光阑在导槽内移动位置,光阑上的不同方孔截取狭缝的不同位置,因而能使摄得的光谱落在感光板的不同位置。由于狭缝位置不变,只是光阑对其不同高度的截取,限制了谱线的高度,所以得到该组光谱的谱线位置固定不变,便于相

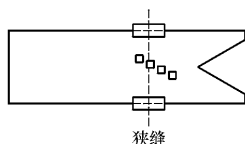


图3-14 哈特曼光阑

互比较波长 ,查找谱线 ,保证定性分析结果准确可靠。

6. 感光板 选用适用于定性分析中灵敏度较高的紫外 II 型感光板。

二、光谱半定量分析

发射光谱的半定量分析可以简便、快速地估计样品中组分的大致含量 ,例如 ,它在钢材、合金的分类、矿石品位的评定以及光谱定性分析时除需给出样品中存在何种元素外 ,还需要指出其大致含量等情况下 ,得到广泛应用。

发射光谱半定量分析的依据是 ,谱线的黑度及数目与元素含量的大小密切相关。元素的含量越高 ,谱线越黑 ,元素所呈现谱线的数目越多。常用的半定量分析方法是摄谱法中的谱线黑度比较法。将样品与已知不同含量的标准样品在相同实验条件下 ,在同一块感光板上并列摄谱 ,于映谱仪上确定样品中被测元素的灵敏线 ,然后用目视法直接比较被测样品与标准样品系列的同一灵敏线的黑度。若黑度相同 ,则表明样品中待测元素的含量近似等于该标准样品中待测元素的含量。例如 ,在分析铅锌矿中的锆时 ,可采用 265.118 nm 或 265.158 nm 作分析线进行黑度比较。将含有锆分别为 0.01%、0.03%、0.05%、0.1% 和 0.2% 的标准样品与样品并列摄谱。如果样品中的分析线与 0.01% 标样的分析线黑度相近 ,则样品中锆的含量为 0.01% ;若样品中分析线的黑度介于 0.03% 和 0.05% 的标样分析线的黑度之间 ,则样品中锆的含量约为 0.04%。

三、光谱定量分析

(一) 光谱定量分析的基本关系式

光谱定量分析是根据谱线强度与待测元素浓度的关系来进行的 ,如 3-2 节中所述。当实验条件一定时 ,谱线强度 I 与待测元素浓度 c 成正比 ,即

$$I = ac$$

当考虑到谱线自吸时,有如下关系式

$$I = ac^b \quad (3-14)$$

或 $\lg I = b \lg c + \lg a \quad (3-14')$

此即光谱定量分析的基本关系式,又称赛伯(Schiebe G)-罗马金(Lomakin BA)公式。式中 a 是与样品的蒸发、激发过程和样品的组成、形态等因素有关的一个参数; b 为自吸系数, b 随浓度 c 增加而减小,当浓度很小无自吸时, $b=1$ 。反之,有自吸时, $b < 1$,而且自吸越大, b 值越小。研究结果表明,由于某些实验条件(如蒸发、激发条件,样品组成形态等)很难严格控制恒定不变,因此直接利用式(3-14)测定谱线的绝对强度进行定量分析是困难的,故在实际工作中通常用内标法。

(二)内标法

内标法是通过测量分析线对相对强度来进行定量分析的方法。具体做法是:在待测元素的光谱中选一条谱线作为分析线;在基体元素(或加入定量的其他元素)的光谱中选一条谱线作为内标线,这两条谱线组成分析线对。分析线与内标线的绝对强度的比值称为相对强度。然后根据分析线对的相对强度与待测元素含量之间的关系进行定量分析。这样可以使谱线强度由于光源波动而引起的变化得到补偿。

设分析线和内标线的光强度分别为 I_1 和 I_2 ,待测元素与内标元素的含量分别为 c_1 和 c_2 ,由式(3-14)得

$$I_1 = a_1 c_1^{b_1}$$

$$I_2 = a_2 c_2^{b_2}$$

分析线对的强度之比 R 称为相对强度,则

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{a_1 c_1^{b_1}}{a_2 c_2^{b_2}} = A c_1^{b_1} \quad (3-15)$$

当内标元素含量为一定值时, c_2 为常数;设内标线无自吸,则 $b_2 =$

1. 此时,若保持实验条件一定,则 $A = \frac{a_1}{a_2 c_2^{b_2}}$ 为常数。以 c 和 b 代替 c_1 和 b_1 ,将式(3-15)取对数,得

$$\lg R = \lg A + b \lg c \quad (3-16)$$

式(3-16)是内标法光谱定量分析的基本关系式。

(三) 摄谱法光谱定量分析

用摄谱法进行光谱定量分析时,是利用感光板上所记录谱线的黑度来量度谱线的强度,因此需要确定谱线的相对强度与黑度间的关系。当分析线对的谱线黑度均落在乳剂特性曲线的直线部分时,如式(3-7)所示,分析线的黑度 S_1 和内标线的黑度 S_2 用下式表示

$$S_1 = \gamma_1 \lg H_1 - i_1 = \gamma_1 \lg I_1 t_1 - i_1$$

$$S_2 = \gamma_2 \lg H_2 - i_2 = \gamma_2 \lg I_2 t_2 - i_2$$

因为在同一块感光板上的同一条谱带上,曝光时间相同,分析线对的波长比较接近,且谱线黑度均落在乳剂特性曲线的直线部分,故

$$t_1 = t_2, i_1 = i_2 = i, \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$$

将 S_1 减去 S_2 可得

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma_1 \lg I_1 - \gamma_2 \lg I_2 = \gamma \lg \frac{I_1}{I_2} = \gamma \lg R$$

由内标法已知

$$\lg R = \lg \frac{I_1}{I_2} = \lg A + b \lg c$$

故

$$\Delta S = \gamma \lg A + \gamma b \lg c \quad (3-17)$$

式(3-17)表明,分析线对的黑度差与待测元素的浓度的对数呈线性关系。这就是基于内标法的原理,以摄谱法进行光谱定量分析的基本关系式。

用摄谱法进行光谱定量分析时,最基本和最常用的方法是三标准样品法。将三个或三个以上含有不同浓度待测元素的标准样品(其基体组成与样品相似)和样品在完全相同的实验条件下,于

同一感光板上摄谱。在测微光度计上测定各个标准样品和样品的黑度差 ΔS 。以标准样品的 ΔS 对各自相应的 $\lg c$ 作图,绘制校准曲线(见图 3-15),然后根据未知样品的 ΔS 从校准曲线上查得样品中该组分的含量。

例 3-1 铜合金中的锌的测定。选取四个已知锌含量的标准样品,每个样品摄谱三次。选 Zn 330.3 nm 作分析线,Cu 330.8 nm 作内标线,测得下列数值:

标准样品编号	Zn 含量/%	$\Delta S = S_{Zn} - S_{Cu}$	ΔS 平均值
1	3.8	-0.52, -0.54, -0.56	-0.54
2	4.9	-0.43, -0.43, -0.45	-0.44
3	6.9	-0.25, -0.25, -0.32	-0.27
4	8.9	-0.18, -0.12, -0.12	-0.14

在相同实验条件下,测得未知样品的 ΔS 平均值为 -0.20。计算铜合金中锌的含量。

解 根据题给实验数据,以 ΔS 平均值对 $\lg c$ 作图,得校准曲线,见图 3-15。从校准曲线上查得未知样品对应的 $\lg c = 0.90$,即铜合金中锌的含量为 7.9%。

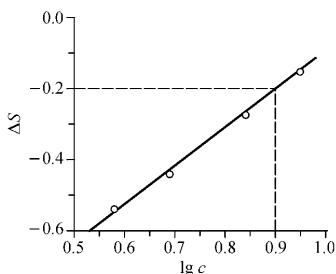


图 3-15 校准曲线

(四) 光电直读法光谱定量分析

光电直读光谱定量分析法是利用光电测量直接测定待测元素含量的方法。由式(3-13)可知,积分电容器的充电电压与谱线强度成正比,即

$$U = kIt$$

由于积分时间 t 为常数,将式(3-14) $I = ac^b$ 代入上式得

$$U = ktac^b$$

$$U = Ac^b \quad (3-18)$$

或 $\lg U = b \lg c + A \quad (3-19)$

式(3-18)和式(3-19)是光电直读法定量分析的基本公式。由于ICP光源稳定性好,激发产生的光谱线强度也稳定,所以,一般可以不用内标法。但有时因为试液黏度等的差异会引起样品导入的不稳定,也可采用内标法。设分析线的强度为 I ,内标线的强度为 I_r ,根据内标法原理和式(3-13)可得

$$\frac{U}{U_r} = \frac{I}{I_r} = R \quad (3-20)$$

或 $\lg \frac{U}{U_r} = \lg \frac{I}{I_r} = \lg R$

由式(3-16)可得光电直读光谱分析内标法关系式为

$$\lg \frac{U}{U_r} = b \lg c + \lg A \quad (3-21)$$

ICP光电直读光谱仪商品仪器上带有内标通道,可自动进行内标法测定。光电直读法中,在相同条件下激发样品与标样的光谱,测量标准样品的电压值 U 和 U_r (U 、 U_r 分别为分析与内标线的电压值),再绘制 $\lg U - \lg c$ 或 $\lg(U/U_r) - \lg c$ 校准曲线;最后根据样品 $\lg U$ 或 $\lg(U/U_r)$ 值,从校准曲线上查出被测元素的含量。这些都由计算机自动完成。

(五) 光谱定量分析工作条件的选择

1. 光谱仪 对一般谱线不太复杂的样品,可选用中型光谱

仪,对谱线较为复杂的元素(如稀土等)则应选用色散率大的大型光谱仪,例如测定高纯 Y_2O_3 中微量稀土杂质元素。

2. 光源 可根据待测元素的含量、特性及分析要求,参照表 3-1 选择适宜的光源。

3. 狭缝 在定量分析时,使用的狭缝宽度要比定性分析中的宽,一般可达 $20 \mu m$ 左右。这是由于狭缝宽时,感光板上乳剂的不均匀性所引入的误差就会小些。

4. 内标元素与内标线 内标元素和内标线的选择将直接影响内标法定量分析的准确度,所以内标元素和内标线的选择必须符合下列要求:

(1) 内标元素的含量必须固定。如果内标元素是外加的,则在原分析样品中应不含或极少含有内标元素,定量加入的内标物质中应不含被测元素。若样品中基体元素的含量固定,有时亦可选用基体元素作内标元素。例如,在金属材料的光谱分析中,一般选基体元素作内标元素。如在钢铁分析中,内标元素选用铁。而在矿石光谱分析中,由于组分变化很大,又因基体元素的蒸发行为与待测元素的蒸发行为也大多不相同,故一般不用基体元素作内标元素,而是定量加入其他元素作内标元素,如在测定矿石中的 Ti 时,通常加入定量的 Zr 作为内标元素,选用 $\lambda_{Ti} = 334.9 \text{ nm}$ 和 $\lambda_{Zr} = 332.7 \text{ nm}$ 组成分析线对。

(2) 内标元素与分析元素要有尽可能类似的蒸发特性。在蒸发过程中,当电极温度发生变化时,它们的蒸发速度之比几乎不变,因而分析线对的相对强度之比受电极温度变化的影响很小。

(3) 用原子线组成分析线对时,要求两条谱线的激发电位相近,若选用离子线组成分析线对,则不仅要求两条谱线的激发电位相近,还要求两种元素的电离电位也相近。应使分析线对的波长接近,且其黑度值必须落在乳剂特性曲线的直线部分。不能用一条原子线与一条离子线组成分析线对。

(4) 分析线和内标线应没有自吸或自吸很小,且不受其他谱

线的干扰。

5. 光谱缓冲剂 样品的组成变化会影响弧焰的温度,弧焰温度又直接影响待测元素的谱线强度。因此,为了减少样品组成对弧焰温度的影响,使弧焰温度稳定,常在样品中加入一些能够稳定弧焰温度的物质,这些物质称为光谱缓冲剂。它们都是一些具有低的熔点和低电离电位的物质。例如,常用氯化钠作为测定易挥发元素的缓冲剂,碱土金属的氯化物常作为测定中等挥发元素的缓冲剂。碳粉也是缓冲剂的常用组分,它起着稀释样品,减少样品与标样在组成及性质上的差别的作用。特别是在矿石的光谱分析中,光谱缓冲剂的作用是不能忽视的。

思考题与习题

3-1 试述原子发射光谱分析的主要过程。

3-2 激发光源的主要作用是什么?有哪几种类型?它们各有什么特点?在实际工作中,如何正确选择?

3-3 光栅摄谱仪和棱镜摄谱仪的色散作用有何区别?两者相比,前者具有什么优点?

3-4 试画出一条乳剂特性曲线,说明什么叫乳剂特性曲线的情延量、反衬度和展度?

3-5 试述光谱定性分析的基本原理和分析方法。

3-6 光谱定量分析为什么要用内标法?简述其原理,并说明如何选择内标元素和内标线,写出内标法定量分析的关系式。

3-7 在下列情况下,应选择什么激发光源?

(1) 矿石的定性、半定量分析;

(2) 炼钢炉前 12 种元素的快速定量分析;

(3) 头发中各元素的定量分析;

(4) 污水中 Cr, Mn, Cu, Fe, Al, Ni 等的分析;

(5) 合金中的 Cu ($\sim x\%$) 的测定。

3-8 测定合金钢中的锰。实验测得数据如下:

测定对象	$w_{\text{Mn}}/\%$	$S_{\text{Mn}} 293.93 \text{ nm}$	$S_{\text{Fe}} 292.66 \text{ nm}$
标准钢样 1	0.105	0.238	1.516
标准钢样 2	0.425	1.325	1.427
标准钢样 3	0.680	1.253	1.033
未知钢样		1.027	1.509

计算合金钢中锰的含量。

3-9 测定植物中的 Zn ,用 Cd 作内标 标准 Zn 的浓度及所测 Zn 和 Cd 谱线的强度如下。计算样品中锌的浓度。

标准 Zn 的浓度($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}	1.0	样品
I_{Zn}	7.6	9.0	9.9	10.7	9.0
I_{Cd}	4.2	4.5	4.4	4.2	4.3

3-10 测定锡合金中铅的含量时 实验测得数据如下：

测定对象	$w_{\text{Pb}}/\%$	$S_{\text{Sn}} 276.1 \text{ nm}$	$S_{\text{Pb}} 283.3 \text{ nm}$
标准样品 1	0.126	1.567	0.259
标准样品 2	0.316	1.571	1.013
标准样品 3	0.708	1.443	1.546
标准样品 4	1.334	0.825	1.427
未知样品		0.920	0.669

计算锡合金中铅的含量。

本章小结

原子发射光谱是气态原子经过激发所发射的特征线状光谱。本章主要讨论了原子发射光谱法的基本原理、基本仪器 ,以及光谱定性、半定量和定量分析的依据、方法和应用。

1. 在一般情况下 ,原子处于最低能量状态(基态) 。当原子在光源中获得能量后就会使外层的电子从基态或低能态激发至高能态(激发态) 。原子外层电子处于激发态时是不稳定的 ,寿命小于 10^{-8}s 。当它从激发态跃迁回到基态或低能态时将释放出多余的能量 ,若此能量以光的形式出现 ,即得到原子发射光谱。

2. 激发光源主要作用是提供分析物蒸发和激发所需能量,以产生光谱信号。原子发射光谱的光源有直流电弧、交流电弧、高压火花和电感耦合高频等离子体炬(ICP)等。各种光源有其不同的性能和分析特性。与其他光源相比,ICP具有稳定性好,基体效应小,检出限低,线性范围宽等特点,因而被广泛应用,是目前公认的最有活力、前途广阔的激发光源。

3. 光谱仪有棱镜摄谱仪、光栅摄谱仪和光电直读等离子体光谱仪(ICP-AES)。后两种为目前最常用的光谱仪。

4. 元素的原子结构不同,它们被激发后所产生的光谱也各不相同,也即不同元素的原子产生各自的特征光谱。根据谱线的波长进行定性分析,常用的定性方法是元素光谱图比较法。

5. 根据谱线的强度进行定量分析。光谱定量分析的基本关系式如下:

(1) 光谱定量分析的基本公式

$$I = ac^b$$

或
$$\lg I = b \lg c + \lg a$$

(2) 内标法光谱定量分析原理

$$R = \frac{I_1}{I_2} = Ac^b$$

或
$$\lg R = \lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg c + \lg A$$

(3) 摄谱法光谱定量分析原理

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma \lg \frac{I_1}{I_2} = \gamma b \lg c + \gamma \lg A$$

三标准样品法是最基本、最常用的摄谱法光谱定量分析方法。

(4) 光电直读光谱分析原理

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

或
$$\lg \frac{U}{U_r} = b \lg c + \lg A$$

第 4 章 原子吸收及原子荧光光谱法

原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)和原子荧光光谱法(Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS)同属原子光谱的范畴,在仪器构造方面有不少相似之处。然而,从原理上看它们又是两种截然不同的分析方法。前者是基于气态基态原子对共振辐射的吸收;后者则是原子受激发后荧光的发射。本章主要讨论原子吸收光谱法的原理、仪器和定量分析方法。

4-1 原子吸收光谱法概述

一、原子吸收光谱法的分析过程

原子吸收光谱法是以测量待测元素的气态基态原子外层电子对其特征谱线的吸收作用来进行定量分析的方法。以测定试液中镉离子的含量为例,说明原子吸收光谱法的分析过程,见图 4-1。

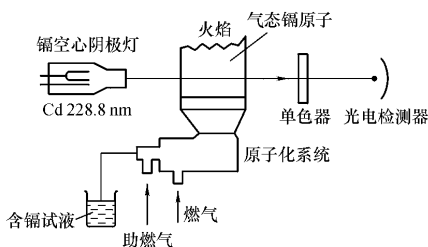


图 4-1 原子吸收分析示意图

先将试液喷射成雾状进入燃烧火焰中,含镉盐的细雾在高温

火焰中蒸发、挥发并解离成镉的基态原子蒸气。再用镉空心阴极灯作为光源,它能辐射出波长为 228.80 nm 的镉特征谱线的光,当光通过具有一定厚度的镉原子蒸气时,部分光被蒸气中的镉基态原子吸收而减弱,透过光通过单色器分光后,由检测系统测得镉特征谱线减弱的程度,即吸光度,然后根据吸光度与试液浓度之间的线性关系,可求得试液中镉的含量。

二、原子吸收光谱法与紫外-可见吸收光谱法的比较

原子吸收光谱法与紫外-可见吸收光谱法同属吸收光谱的范畴。这两种吸收光谱分析方法的原理、仪器及应用等方面既有相同之处,又存在明显的差异。图 4-2 是这两种分析方法的比较示意图。

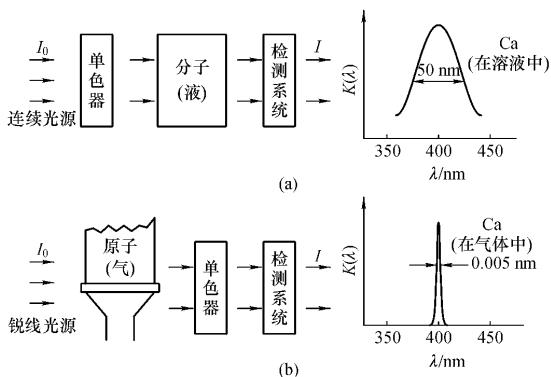


图 4-2 紫外-可见吸收光谱法与原子吸收光谱法的比较

(a) 紫外-可见吸收光谱法 ; (b) 原子吸收光谱法

紫外-可见吸收光谱法是基于溶液中的分子、离子对光的吸收。分子吸收光谱是一种宽带吸收,其半宽度一般从几纳米到几十纳米,所以紫外-可见吸收光谱法使用的是能发射出连续光谱

的光源,如钨灯、氢灯等,再通过单色器选择适宜的波长照射到待测溶液中,被分子吸收,而原子吸收光谱法的吸收本质是原子吸收,原子光谱具有线光谱的特征,吸收线的半宽度仅为 10^{-3} nm 数量级,因而要检测原子吸收,必须使用锐线光源,如空心阴极灯。此外还必须将样品原子化,转化成基态原子蒸气,一般多用高温火焰或石墨炉来实现。由于两种分析方法吸收机理的差异,所以它们所使用的分析仪器、分析条件及分析方法的特点和应用有许多不同之处。但两种分析方法对光的吸收都遵循朗伯-比尔定律。现归纳列表如下:

表 4-1 原子吸收光谱法与紫外-可见吸收光谱法的比较

方法	不同点					相同点	
	吸收机理	光源	样品存在状态	仪器排布	应用	定量分析依据	工作波长范围
紫外-可见吸收光谱法	分子吸收带状光谱	连续光源 钨灯、氢灯等	分子或离子的溶液	光源→单色器→吸收池→检测系统	定性分析,定量分析,结构分析	$A = Kbc$	190 ~ 900 nm
原子吸收光谱法	原子吸收线光谱	锐线光源 空心阴极灯	气态基态原子	锐线光源→原子化器→单色器→检测系统	定量分析	$A = Kc$	190 ~ 900 nm

三、原子吸收光谱法的特点及应用

原子吸收光谱法是一种重要的成分分析方法,可对七十种以上的元素进行定量测定。该法具有如下优点:检出限低,火焰原子吸收法可达 10^{-9} g/mL 级,石墨炉原子吸收法可达到 $10^{-10} \sim 10^{-14}$ g; 准确度高,火焰原子吸收法的相对误差 $< 1\%$,石墨炉原子吸收法约为 $3\% \sim 5\%$; 选择性好,在大多数情况下,共存元素对被测元素不产生干扰; 分析速度快; 仪器比较简单,价格较低廉,一般实验室都可

配备。因此 原子吸收光谱法已成为一种常规的分析测试手段 ,得到广泛的应用。原子吸收光谱法的局限性为 :测定一些难熔元素 :如稀土元素、锆、钨、铌、钽等以及非金属元素不能令人满意 ;测一种元素就得换一个空心阴极灯 ,使多元素的同时分析受到限制。

4-2 基本原理

一、原子吸收光谱的产生

一个原子可以具有多种能级状态 ,当有辐射通过基态原子蒸气时 ,如果入射辐射的频率等于原子中外层电子由基态跃迁至激发态(一般情况下都是第一激发态)所需要的能量频率 ,原子就会从辐射场中吸收能量产生共振吸收 ,电子从基态跃迁至激发态 ,同时使入射辐射减弱 ,产生原子吸收光谱。使电子从基态跃迁至第一激发态时所产生的吸收谱线称为共振吸收线 ;反之 ,当它再返回基态时 ,会发射出相同频率的谱线 ,称为共振发射线 ,统称为共振线。由于共振线激发时所需的能量最低 ,跃迁概率最大 ,因此对大多数元素来说 ,共振线是元素的灵敏线。

二、原子吸收光谱的性质

(一) 原子吸收光谱的波长

原子对辐射的吸收是有选择性的 ,这种选择性由原子的能级结构决定。由于各种元素的原子结构及外层电子的排布不同 ,其能级结构也不同 ,因而各种元素的共振线各具有其特征波长 ,所以共振线是元素的特征谱线。由于原子外层电子产生共振吸收跃迁所需的能量一般在 $1\sim 20$ eV ,依据普朗克关系式

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda} \quad (4-1)$$

得到所对应共振线的波长位于紫外 - 可见光区。

(二) 原子吸收线的轮廓与吸收线变宽

原子吸收线并不是一条严格几何意义上的线,而是占据着有限的、相当窄的频率或波长范围,即谱线具有一定宽度和轮廓。吸收线可用吸收系数 K_ν 与频率的关系图来表示,见图 4-3。原子吸收线常用其中心频率 ν_0 (或中心波长 λ_0) 和半宽度 $\Delta\nu$ (或 $\Delta\lambda$) 来表征。

与最大吸收对应的频率 ν_0 称为中心频率,其值由原子能级决定。中心频率对应的吸收系数 K_0 称为峰值吸收系数。吸收线的半宽度是指吸收系数等于 $K_0/2$

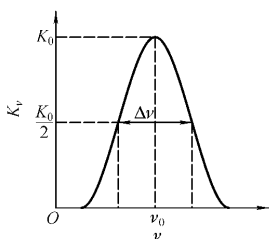


图 4-3 吸收线轮廓与半宽度

处吸收线轮廓上两点之间的频率或波长差 $\Delta\nu$ 或 $\Delta\lambda$,简称吸收线的宽度,约为 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ nm。同样发射线也具有一定的宽度。原子吸收线的宽度受诸多因素的影响,一是与原子自身的性质有关,而更主要的是受外界因素的影响造成谱线变宽。

1. 自然宽度 无外界条件影响时的谱线宽度称为自然宽度,以 $\Delta\lambda_N$ 表示。它与产生跃迁的激发态原子的平均寿命有关,平均寿命愈长,谱线愈窄。不同元素原子的吸收线有不同的自然宽度,多数情况下 $\Delta\lambda_N$ 约为 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ nm。

2. 多普勒(Doppler)变宽 由于原子在空间作无规则的热运动所引起的谱线变宽,又称为热变宽,以 $\Delta\nu_D$ 或 $\Delta\lambda_D$ 表示。根据多普勒效应,无规则热运动的发光原子的运动方向趋向检测器时,检测器接受到光的频率较静止原子发出光的频率高;反之,发光原子背离检测器运动时,检测器接受光的频率较静止原子发出光的频率低。在原子吸收光谱中,气态原子是处于无规则的热运动状态,既有趋向又有背离检测器的运动,所以检测器接受到的频率是 $(\nu + d\nu)$ 和 $(\nu - d\nu)$ 之间的各种频率,故谱线变宽。谱线的多普勒

变宽由下式决定

$$\Delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{A_r}} \quad (4-2)$$

或

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{A_r}} \quad (4-3)$$

式中 ν_0 和 λ_0 分别为谱线的中心频率和中心波长; T 为热力学温度; A_r 为相对原子质量。

从式(4-2)或(4-3)可见,随着温度升高、谱线波长变长和相对原子质量减小,多普勒变宽增大,见表4-2。多普勒变宽可达 10^{-3} nm 数量级。

3. 碰撞变宽 是指吸光气态原子与蒸气中原子或分子相互碰撞引起的变宽。原子之间相互碰撞导致激发态原子平均寿命缩短,引起谱线变宽,根据与其碰撞的粒子不同,又可分为两种。

(1) 洛伦兹(Lorentz)变宽:指被测元素原子与其他种粒子碰撞引起的变宽,它随原子区内气体压力增大和温度升高而增大。

(2) 赫尔兹马克(Holtzmark)变宽:指待测元素的激发态原子与基态原子(同种原子)相互碰撞而引起的谱线变宽,又称共振变宽。只有在待测元素浓度高时才起作用,在原子吸收光谱法中可以忽略不计。

碰撞变宽也可达 10^{-3} nm 数量级,见表4-2。

表4-2 某些元素的多普勒变宽 $\Delta\lambda_D$ 及洛伦兹变宽 $\Delta\lambda_L$ (10^{-4} nm)

元素	相对原子质量	λ nm	$T=2\ 000\text{ K}$		$T=2\ 500\text{ K}$		$T=3\ 000\text{ K}$	
			$\Delta\lambda_D$	$\Delta\lambda_L$	$\Delta\lambda_D$	$\Delta\lambda_L$	$\Delta\lambda_D$	$\Delta\lambda_L$
Na	22.99	589.0	39	32	44	29	48	27
Mg	24.31	285.2	18		21		23	
Ca	40.08	422.7	21	15	24	13	25	12
Fe	55.85	371.99	16	13	18	11	19	10
Cu	63.54	324.76	13	9	14	8	16	7
Ba	137.24	553.55	15	32	17	28	15	26
Au	196.97	267.59	6		7		7.5	

4. 场致变宽 在外界电场或磁场作用下,将引起原子能级的分裂,从而导致谱线变宽,这称为场致变宽。在多数情况下,由此引起的谱线宽度约为 10^{-5} nm 数量级。

综上所述,在通常原子吸收的实验条件下,影响吸收线变宽的主要因素是多普勒变宽和洛伦兹变宽。

三、积分吸收与峰值吸收

(一) 积分吸收

基态原子蒸气所吸收的全部能量在原子吸收光谱法中称为积分吸收,即图 4-3 中原子吸收线下面所包括的整个面积。曲线积分 $\int K_{\nu} d\nu$ 可用下式表示

$$\int K_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} f N_0 \quad (4-4)$$

式中 e 为电子电荷; m 为电子质量; c 为光速; f 为振子强度,它代表每个原子能被光源辐射激发的平均电子数,在一定条件下,对于一定元素, f 可视为一常数; N_0 为单位体积内原子蒸气中吸收辐射的基态原子数。

式(4-4)表明,谱线的积分吸收与基态原子数成正比。所以,若能测得积分吸收值,便可计算出待测元素的含量。但是由于原子吸收线的半宽度仅为 10^{-3} nm 数量级,若要准确测定积分吸收值,就要精确地对原子吸收线的轮廓进行扫描,为此就需要高分辨率的单色仪。它的分辨率高达 50 万^①,是一般仪器所达不到的,这也正是原子吸收现象早在 100 多年前就被发现,但一直未用于定量分析的原因。直到 1955 年澳大利亚物理学家沃尔什(Walsh)

^① 若需要分辨半宽度为 10^{-3} nm,波长为 500 nm 的谱,单色器分辨率可估算如下

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{500}{10^{-3}} = 500\,000$$

提出采用锐线光源辐射测量峰值吸收的方法来代替积分吸收才解决了上述困难,使原子吸收光谱法得到广泛应用。

(二) 峰值吸收

所谓锐线光源是指能发射出谱线半宽度很窄的发射线的光源,一般来说,它只有吸收线半宽度的 $1/5$ 。在原子吸收光谱法中,采用待测元素制成的空心阴极灯作为锐线光源,发射的发射线比吸收线半宽度小得多且中心频率一致,如图4-4所示。在这种条件下,峰值吸收系数 K_0 与原子化器中待测元素的基态原子数 N_0 之间存在简单的线性关系,这样 N_0 值可由测定 K_0 值而得到,这种方法称为峰值吸收法。

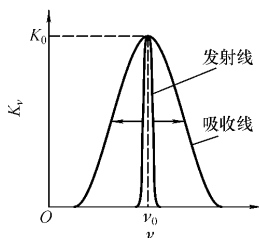


图 4-4 发射线与吸收线

1. 峰值吸收系数 K_0 与基态原子数 N_0 的关系 由图4-3中原子吸收线的轮廓可以看出,在一定的近似下,峰值吸收系数与积分吸收有如下关系

$$\int K_{\nu} d\nu = \frac{K_0 \Delta\nu}{2b} \quad (4-5)$$

式中 b 为比例常数,其值与谱线变宽的物理因素有关。

将式(4-4)代入式(4-5)可得

$$K_0 = \frac{2b}{\Delta\nu} \frac{\pi e^2}{mc} f N_0 \quad (4-6)$$

在一定条件下,式中 b 、 $\Delta\nu$ 和 $\frac{\pi e^2}{mc} f$ 均为常数,得

$$K_0 = K' N_0 \quad (4-7)$$

在一定条件下,式中 K' 仍为常数,因此峰值吸收系数 K_0 与基态原子数 N_0 成正比。所以可用峰值吸收代替积分吸收。

2. 峰值吸收的测量 使用锐线光源进行峰值吸收的测量时,光源发射谱线的半宽度 $\Delta\nu_e$ 小于吸收线的半宽度 $\Delta\nu_a$ 且中心频率

一致,在吸收线中心频率 $\Delta\nu_e$ 范围内,测量吸收前后发射线发射强度的变化,便可求出待测元素的含量。

根据吸光度的定义

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (4-8)$$

式中 I_0 和 I 分别表示在 $\Delta\nu_e$ 频率范围内入射光和透射光的强度。

在 $\Delta\nu_e$ 频率范围内,它们的积分光强分别为

$$I_0 = \int_0^{\Delta\nu_e} I_{0,\nu} d\nu \quad (4-9)$$

$$I = \int_0^{\Delta\nu_e} I_{\nu} d\nu = \int_0^{\Delta\nu_e} I_{0,\nu} e^{-K_{\nu}L} d\nu \quad (4-10)$$

于是

$$A = \lg \frac{\int_0^{\Delta\nu_e} I_{0,\nu} d\nu}{\int_0^{\Delta\nu_e} I_{0,\nu} e^{-K_{\nu}L} d\nu} \quad (4-11)$$

由于 $\Delta\nu_e$ 很小,可以近似地认为吸光系数 K_{ν} 在积分限内不随频率而改变,并可合理地使之等于峰值吸收系数 K_0 ,式(4-11)中指数项 $K_{\nu}L$ 为常数,用 K_0L 代替,整理得

$$A = \lg \frac{1}{e^{-K_0L}} = 0.434K_0L \quad (4-12)$$

再将式(4-7)代入式(4-12),得

$$A = 0.434K'N_0L \quad (4-13)$$

式中 K' 为一常数, L 表示基态原子蒸气的厚度。上式表明,当使用锐线光源,实验条件保持不变时,峰值吸收测量的吸光度 A 与待测元素的基态原子数 N_0 成正比。

四、基态原子数 N_0 与激发态原子数 N_j 的关系

在原子吸收光谱法中,大都采用火焰或石墨炉原子化器,常用温度低于 3 000 K,此时大多数化合物经过一系列过程转变成气态

基态原子,其中可能有极小部分热激发为激发态原子。在一定温度下,当处于热力学平衡时,激发态原子数 N_j 与基态原子数 N_0 之比服从玻耳兹曼分布定律

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (4-14)$$

式中 g_j 和 g_0 分别为激发态和基态的统计权重; E_j 为激发能; T 是热力学温度; k 为玻耳兹曼常数 $1.381 \times 10^{-23} \text{J/K}$ 。

在原子光谱中,对于一定波长的谱线, g_j/g_0 和 E_j 都是已知值,只要火焰温度确定,就可以计算出 N_j/N_0 值。表 4-3 列出了几种元素共振线的 N_j/N_0 值。

表 4-3 几种元素共振线的 N_j/N_0 值

元素	波长	$\frac{g_j}{g_0}$	激发能	N_j/N_0		
	nm		eV	2 000 K	2 500 K	3 000 K
Na	589.0	2	2.104	0.99×10^{-5}	1.14×10^{-4}	5.83×10^{-4}
K	766.43	2	1.617	1.68×10^{-4}	1.10×10^{-3}	3.84×10^{-3}
Ca	422.67	3	2.932	1.22×10^{-7}	3.67×10^{-6}	3.55×10^{-5}
Mg	285.21	3	4.346	3.35×10^{-11}	5.20×10^{-9}	1.50×10^{-7}
Cu	324.75	2	3.817	4.82×10^{-10}	4.04×10^{-8}	6.65×10^{-7}
Zn	213.86	3	5.795	7.45×10^{-15}	6.22×10^{-12}	5.50×10^{-10}
Au	267.59	1	4.632	2.12×10^{-12}	4.66×10^{-10}	1.68×10^{-8}

由式(4-14)及表 4-3 可以看出, N_j/N_0 值随温度而变化,温度越高,比值越大;在相同温度下,激发能越小,共振线的波长越长, N_j/N_0 值越大。所以在原子吸收光谱分析中,当火焰温度低于 3 000 K 时, N_j 与 N_0 相比总是很小的。就是说,处于激发态的原子数与基态原子数相比,可以忽略不计。所以,可以用基态原子数代替原子蒸气中的原子总数 N ,于是式(4-13)可以写成

$$A = 0.434K'NL \quad (4-15)$$

即吸光度与原子蒸气中待测元素的原子总数成正比。

五、原子吸收光谱法定量分析的依据

当实验条件一定时,试液中待测元素含量 c 与原子蒸气中待测元素的原子总数成正比,即

$$N = \alpha c \quad (4-16)$$

将式(4-16)代入式(4-15),并将所有常数合并为 K ,得

$$A = Kc \quad (4-17)$$

式(4-17)表明:在一定实验条件下,峰值吸收测量的吸光度与待测元素的浓度呈线性关系,这就是原子吸收光谱法定量分析的依据。

4-3 仪 器

原子吸收光谱法所用的测量仪器称为原子吸收分光光度计。它是由锐线光源、原子化器、分光系统和检测系统等4个基本部件组成的,如图4-1所示。

一、锐线光源

(一) 锐线光源的作用

锐线光源的作用是发射待测元素的共振辐射。对光源的要求是:发射线的半宽度要明显小于吸收线的半宽度;辐射强度足够大;稳定性好;背景小和使用寿命长等。空心阴极灯是符合上述要求的理想锐线光源。

(二) 空心阴极灯的构造

空心阴极灯的构造如图4-5所示。它由一个用待测元素材料制成的空心圆筒形阴极和一个由钨、钽或其他材料制成的阳极组成。阴极和阳极密封在带有石英窗口的硬质玻璃壳内,内充低压惰性气体氖或氩。

(三) 空心阴极灯的工作原理



图 4-5 空心阴极灯

当在空心阴极灯的阴极和阳极之间施加 100~400 V 电压时可产生辉光放电。阴极发射出的电子在电场作用下高速射向阳极的途中,可与内充惰性气体的原子碰撞并使之电离。荷正电的惰性气体的离子从电场中获得动能,高速撞击阴极表面,就可以使阴极表面待测元素的原子获得能量从晶格能的束缚中逸出而进入空腔,这种现象称为阴极的“溅射”。溅射出来的待测元素的原子,在空腔内再与电子、惰性气体的原子或离子相互碰撞而获得能量被激发,返回基态时发射出待测元素的特征谱线(其中也混杂有内充气及阴极材料中杂质的谱线)。因此用不同的待测元素作为阴极材料时,可以制成各相应待测元素的空心阴极灯,发射出各自的特征谱线。为了避免光谱干扰,在制灯时,必须选用纯度很高的金属或合金,以使待测元素的共振线附近没有内充气或杂质元素的强谱线。

二、原子化器

原子化器的作用是提供能量,使样品中待测元素转变成气态基态原子,实现原子吸收。样品中待测元素的原子化过程是一个复杂的物理、化学过程。它包括试液的输送和雾化、干燥、蒸发、解离并原子化等过程,如图 4-6 所示。

对原子化器的基本要求是:必须有足够高的原子化效率、良好的稳定性和重现性以及低的干扰水平等。常用的原子化器有火焰原子化器和非火焰原子化器。

(一) 火焰原子化器

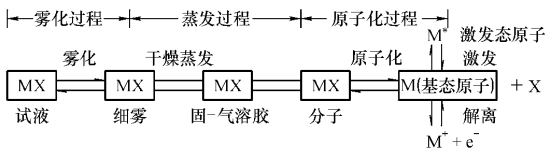


图 4-6 待测元素原子化过程示意图

火焰原子化器由喷雾器、雾化室和燃烧器三个部分组成,如图 4-7 所示。

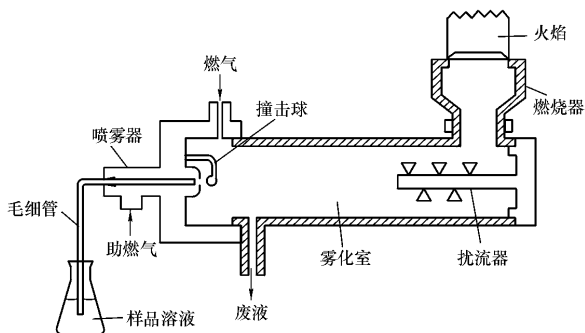


图 4-7 预混合型燃烧器

1. 喷雾器 喷雾器的作用是将样品溶液雾化,使之成为微米级的细雾。如图 4-7 所示,当高压助燃气体由外管高速喷出时,在内管管口形成负压,试液由毛细管吸入并被高速气流分散成雾滴,喷出的雾滴再撞击到撞击球上,进一步分散成细雾(气溶胶)。要求喷雾器喷雾稳定,而且喷出的雾滴细小、均匀,雾化效率高。

2. 雾化室 雾化室的作用是使燃气、助燃气与试液的细雾在雾化室内充分混合均匀,以保证得到稳定的火焰;同时也使未被细化的较大雾滴在雾化室内凝结为液珠,沿室壁流入泄漏管内排走。

3. 燃烧器 燃烧器的作用是形成火焰,使进入火焰的待测元素的化合物经过干燥、熔化、蒸发、解离及原子化过程转变成基态原子蒸气。要求燃烧器的原子化程度高,火焰稳定,吸收光程长及噪声小。

火焰的温度和性质取决于燃气与助燃气的种类及其化学计量比,见表 4-4。

表 4-4 几种常用火焰的组成及温度

燃气	助燃气	化学反应	燃烧速度/ ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	最高温度/ $^{\circ}\text{C}$
乙炔	空气	$\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2}\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	160	2 300
乙炔	氧气	$\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2}\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1 130	3 060
乙炔	氧化亚氮	$\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{N}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 5\text{N}_2$	180	2 955
氢气	空气	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	320	2 050
氢气	氧气	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	900	2 700
煤气	空气	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	55	1 840
煤气	氧气	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$		2 730

根据燃气与助燃气化学计量比不同,可将火焰分为三类:

(1) 化学计量性火焰。这种火焰的燃气与助燃气的比与它们之间化学反应的化学计量关系相近。它具有温度高、稳定性好、干扰少及背景低等特点。适用于大多数元素的测定。

(2) 富燃性火焰。当燃气与助燃气的比大于化学计量关系时,就形成富燃性火焰。这种火焰由于燃烧不完全,火焰呈黄色,温度稍低,火焰具有较高的还原性,背景高,干扰较多,不如化学计量性火焰稳定。它适用于易形成难解离氧化物的元素(如铍、钽、铅)的测定。

(3) 贫燃性火焰。当燃气与助燃气的比小于化学计量关系时,就形成贫燃性火焰。这种火焰燃烧完全,火焰呈蓝色,温度较低,火焰具有较强的氧化性。它适用于测定易解离、易电离的元

素,如碱金属等。

(二) 非火焰原子化器

目前应用最广泛的非火焰原子化器是管式石墨炉原子化器,它主要由加热电源、炉体和石墨管组成,如图 4-8 所示。

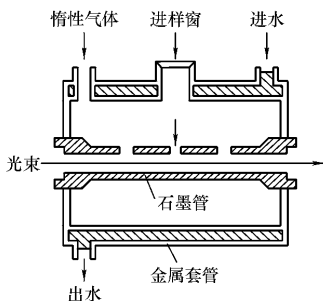


图 4-8 石墨炉原子化器

1. 加热电源 加热电源的作用是提供样品中待测元素原子化所需的能量。一般采用低电压(10 V)、大电流(300~500 A)的供电设备,使石墨管迅速加热,达到 2 000 °C 以上的高温,并能根据需要进行调节。

2. 炉体 为了防止样品及石墨管氧化,要不断地通入惰性气体,以保护石墨管不被烧蚀,保护已原子化的原子不再被氧化以及能有效地除去干燥和灰化过程中所产生的基体蒸气。水冷却外套是为了确保炉体在切断电源后,炉体能迅速降至室温。两端为石英窗口。

3. 石墨管 石墨管的内径约 8 mm,长约 28 mm,管中央开一小孔为进样孔,两端用铜电极夹住向石墨管通电,样品用微量进样器直接由进样孔注入石墨管中,经过干燥、灰化、原子化和高温除残四个程序升温过程,实现样品中待测元素转变成基态原子蒸气。

与火焰原子化器相比,石墨炉原子化器的特点是:具有较高且

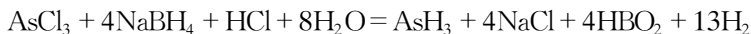
可以控制的温度,原子化效率高达 90%;气态原子在吸收区的停留时间长达 0.1~1 s 数量级,比在火焰中长 100~1 000 倍;样品消耗量小,通常液体样品体积为 1~50 μL ,固体样品为 0.1~1 mg 数量级;绝对灵敏度比火焰法高约 100~1 000 倍,可达 10^{-9} ~ 10^{-12} g,尤其适用于难挥发、难原子化元素和微量样品的分析。其缺点是测量精密度比火焰法差,基体影响大,干扰较复杂,另外其操作也不如火焰法简便。表 4-5 对两种原子化器进行了比较。

表 4-5 火焰原子化器与石墨炉原子化器的性能比较

	火焰原子化器	石墨炉原子化器
原子化原理	火焰热	电热
最高温度	2 955 $^{\circ}\text{C}$ (乙炔-氧化亚氮火焰)	3 000 $^{\circ}\text{C}$
原子化效率	约 10% ,低	约 90% ,高
试液体积	约 1~5 mL	5~100 μL
灵敏度	低 对 Cd 0.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 对 Al 20 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	高 对 Cd 0.002 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 对 Al 0.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
相对标准偏差	0.5%~1.0% 精密度好	1.5%~5% 精密度差
基体效应	小	大

(三) 低温原子化法

1. 氢化物原子化法 氢化物原子化法用来测定易形成氢化物的元素,如 As, Sb, Pb, Ge, Se 等。该法利用这些元素的化合物在酸性溶液中能被强还原剂 NaBH_4 还原成极易挥发的氢化物的特性。例如对于测砷,其反应为



然后利用载气将氢化物导入石英吸收管中,可在较低的温度下 ($<1\ 000\ ^{\circ}\text{C}$) 实现原子化。

该法的一个显著特点是,形成氢化物气体的过程也是一个分离过程,因此基体干扰和化学干扰较少,并且具有较高的灵敏度,比火焰原子化法高约 3 个数量级。

2. 冷原子吸收法测汞 选择适当的还原剂(如 SnCl_2),在常

温下将样品中汞离子还原为金属汞,然后用空气将汞蒸气带入具有石英窗口的气体吸收管中,测量汞蒸气对汞发射线 253.7 nm 的原子吸收。如果样品中含有有机汞,则在还原前先在酸性条件下,用高锰酸钾等的强氧化剂将其破坏成汞离子,除去过量的高锰酸钾后,再用 SnCl_2 还原。该法设备简单,操作方便,干扰少,且灵敏度高(可检出 $0.01\mu\text{g}$ 的汞),是定量分析汞的好方法。

三、分光系统

分光系统的作用是将待测元素的共振线与邻近谱线分开。它由光栅、反射镜和狭缝组成,又称单色器,如图 4-9 所示。

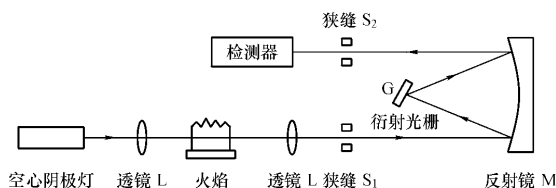


图 4-9 单道单光束型仪器分光系统示意图

从光源辐射出的光经火焰中基态原子吸收后,由透镜 L 聚焦到入射狭缝 S_1 射入,被凹面镜 M 反射并准直成平行光束射到光栅 G 上,经光栅衍射分光后再被凹面镜 M 反射聚焦在出射狭缝 S_2 处,经出射狭缝后进入检测器。通过转动光栅可选择适宜的波长检测。

当光源强度一定时,选择具有适当色散率的衍射光栅与狭缝宽度相配合,就构成了适用于检测器测定的光谱通带 W ,它们之间的关系可表示如下

$$W = D \cdot S \quad (4-18)$$

式中: W 为光谱通带,是指通过单色器出射狭缝后的光束波长区间的宽度(nm); D 为色散元件光栅的倒线色散率(nm/mm); S 为

出射狭缝宽度(mm)

由上式可见 ,当单色器的光栅一定时 ,可以通过调节狭缝的大小来改变光谱通带的宽窄。如图 4 - 10 及 4 - 11 给出了在 250 nm 到 253 nm 范围内硅的 6 条发射线以及选择不同的狭缝宽度对校准曲线的影响。

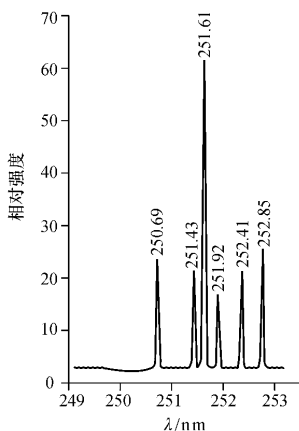


图 4 - 10 250 nm 到 253 nm 范围内硅的各条共振线

若要选择测定硅的共振线 251.61 nm 的吸收 ,为消除其他邻近谱线的干扰 ,则硅的光谱通带 $W = (251.61 - 251.43) \text{ nm} = 0.18 \text{ nm}$,若光栅的倒线色散率为 1.5 nm/mm ,则 S 为

$$S = \frac{W}{D} = \frac{0.18 \text{ nm}}{1.5 \text{ nm/mm}} = 0.12 \text{ mm}$$

所以选择狭缝宽度小于 0.12 mm 就可以消除其他所有邻近谱线的干扰。而且随着狭缝宽度的减小 ,光谱通带变小 ,灵敏度明显提高 ,校准曲线的线性关系也得以改善。

与紫外 - 可见分光光度计不同 ,在原子吸收分光光度计中 ,由于是采用锐线光源和测量峰值吸收的方法 ,而且吸收光谱本身也

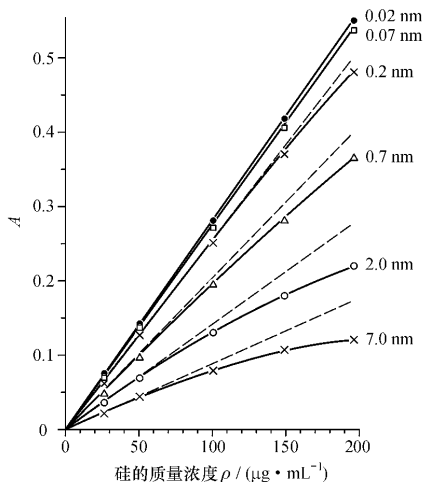


图 4-11 不同光谱通带宽度对硅共振线 251.6 nm 测定的影响

比较简单,因此不要求光栅有很高的色散率,并且将单色器放在原子化器之后,以阻止来自原子化器内所有不需要的辐射进入检测器。

四、检测系统

检测系统的作用是将单色器分光后微弱的光信号转换为电信号,最后以吸光度显示其检测结果。检测系统主要由光电倍增管(见第 2 章)放大器和读数记录系统组成。

五、仪器类型

在原子吸收分光光度计中,使用最普遍的是单道单光束和单道双光束两种类型。

(一) 单道单光束原子吸收分光光度计

单道单光束是指仪器只有一个单色器,外光路只有一束光,其光学系统结构原理如图 4-9 所示。该仪器结构简单,共振线在外光路损失少,灵敏度较高,能满足一般分析工作的要求。缺点是不能消除光源波动引起的基线漂移。因此,空心阴极灯应充分预热,并在测量时经常校正零吸收。

(二) 单道双光束原子吸收分光光度计

这类仪器的基本构造原理如图 4-12 所示。它将空心阴极灯辐射的共振线用切光器 1 分成两束光。一束光通过火焰产生共振吸收;另一束光绕过火焰,两光束在切光器 2 处相会,并分别交替进入单色器和检测器。获得的信号是对两束光进行比较的结果,即两束光的强度比或吸光度之差。因此可以消除光源和检测器不稳定引起的基线漂移。但它仍不能消除原子化器不稳定和背景产生的影响。

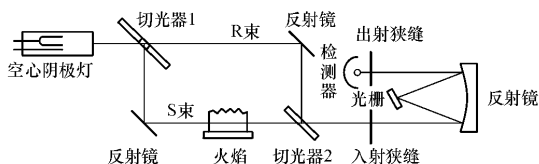


图 4-12 单道双光束型仪器光学系统示意图

4-4 分析方法

一、测定条件的选择

1. 分析线 通常选用待测元素的共振线作为分析线,因为这样可使测定具有较高的灵敏度。例如,测金(共振线 242.80 nm)时,选用不同的分析线灵敏度变化如下:

Au 的吸收线 λ/nm	242.80	267.60	274.83	312.28
火焰法灵敏度(mg/L)	0.2	0.4	250	240

在测定高含量元素时,为了避免样品溶液过度稀释并减少污染,可选用灵敏度较低的非共振线作为吸收线。对于 As, Se, Hg 等元素,共振线位于 200 nm 左右,在此处空气-乙炔火焰的组分也有明显的吸收,可选用其他非共振线作为分析线。原子吸收光谱法中元素的主要吸收线,见本书附录 7。

2. 空心阴极灯的工作电流 空心阴极灯一般需要预热 15 min 以上才能有稳定的光强输出。灯电流过小,放电不稳定,光强输出小;灯电流过大,造成被气体离子激发的金属原子数增多,由于热变宽和碰撞变宽的影响,使发射线明显变宽,灯内自吸现象增大,导致灵敏度下降,灯寿命缩短。选用灯电流的一般原则是:在保证稳定和合适光强输出的情况下,尽量使用较低的工作电流。通常以空心阴极灯上标注的最大工作电流(约 5~10 mA)的 40%~60% 为宜。

3. 原子化条件的选择

(1) 火焰的种类。在火焰原子化器中,火焰的种类和燃助比是影响原子化效率的主要因素。选择的一般原则是:对于易电离、易挥发的元素(如碱金属和部分碱土金属)及易与硫化合的元素(如 Cu, Ag, Cd, Sn, Zn 等)可使用较低温度的火焰,如空气-乙炔火焰;对于难挥发和易生成难解离氧化物的元素(如 Al, Si, Ti, W, B 等)可使用高温火焰,如氧化亚氮-乙炔火焰;对于分析线位于 200 nm 左右的元素,如 As, Se 等可选用空气-氢气火焰。

对于确定火焰种类的火焰,可以通过改变燃助比来改变火焰的温度及性质。一般说来,富燃性火焰适用于易形成难解离氧化物元素的测定;贫燃性火焰有利于测定易解离、易电离的元素,如碱金属等;化学计量性火焰适用于多数元素的测定。

(2) 燃烧器高度。由于在火焰的不同区域,火焰的温度和性

质不同,所以基态原子不是均匀地分布在火焰中,而是较密集地分布在燃烧完全、温度较高的原子化区,如图 4-13 所示。实验中通过调节燃烧器的高度,使来自空心阴极灯的发射线从基态原子浓度最大的原子化区通过,以期得到最大的灵敏度。

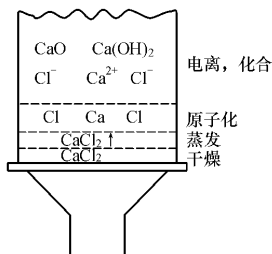


图 4-13 预混合火焰结构

4. 狭缝宽度 选择适宜的狭缝宽度,一方面要保证将共振吸收线与非吸收线分开,另一方面又要考虑适宜的光强输出。一般对于谱线较简单的元素,如碱金属、碱土金属等,宜选用较宽的狭缝;而对于谱线复杂的元素,如过渡元素、稀土元素等,宜选用较窄的狭缝。

二、定量分析方法

(一) 校准曲线法

配制一系列标准溶液,在同样的测量条件下,测定标准溶液和样品溶液的吸光度,绘制吸光度与标准溶液浓度间的校准曲线,然后从校准曲线上依据样品的吸光度查得待测元素的浓度或含量。该法简单、快速,适用于大批量、组成简单或组成相似样品的分析。为确保分析准确,应注意以下几点:

(1) 待测元素浓度高时,会出现校准曲线弯曲的现象,因此,所配制标准溶液的浓度范围应服从比尔定律。最佳分析范围的吸光度应在 0.1~0.5 之间。绘制校准曲线的点应不少于 4 个。

(2) 标准溶液与样品溶液应该用相同的试剂处理,且应具有相似的组成。因此,在配制标准溶液时,应加入与样品组成相同的基体。

(3) 使用与样品具有相同基体而不含待测元素的空白溶液将

仪器调零,或从样品的吸光度中扣除空白值。

(4) 应使操作条件在整个分析过程中保持不变。

(二) 标准加入法

当配制与待测样品组成相似的标准溶液遇到困难时,可采用标准加入法。分取几份($n \geq 4$)等量的待测样品溶液,分别加入含有不同量待测元素的标准溶液,其中一份不加入待测元素的标准溶液,最后稀释至相同体积,使加入的标准溶液浓度为 $0, c_s, 2c_s, 3c_s, \dots$ 。然后在选定的实验条件下,分别测定它们的吸光度。以吸光度 A 对待测元素标准溶液的加入量(浓度或体积)作图,得到标准加入法的校准曲线。外延曲线与横坐标相交,交点至原点的距离所相应的浓度 c_x 或体积 V_x ,可再计算出样品中待测物质的含量。

例 4-1 用原子吸收光谱法测定水样中的钴。分别取 10.0 mL 水样于 5 个 100 mL 容量瓶中,每只容量瓶中加入质量浓度为 10.0 mg/L 的钴标准溶液,其体积如下表所示。用水稀释至刻度后,摇匀。在选定实验条件下,测定的结果见下表。根据这些数据求出水样中钴的质量浓度(以 mg/L 表示)。

编号	水样体积/mL	加入钴标准溶液的体积/mL	吸光度 A
0	0.0	0.0	0.042
1	10.0	0.0	0.201
2	10.0	10.0	0.292
3	10.0	20.0	0.378
4	10.0	30.0	0.467
5	10.0	40.0	0.554

解:首先将 1~5 号的吸光度扣除空白溶液的吸光度分别得:0.159, 0.250, 0.336, 0.425 和 0.512。以此为纵坐标,以钴标准溶液的体积为横坐标作图,见图 4-14。曲线不通过原点,外推曲线与横坐标相交,其值等于 17.2 mL。

$$\text{水样中钴的浓度} = \frac{17.2 \text{ mL} \times 10.0 \text{ mg/L}}{10.0 \text{ mL}} = 17.2 \text{ mg/L}$$

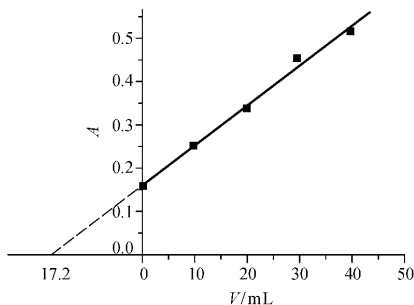


图 4-14 标准加入法的校准曲线

使用标准加入法应注意以下几点：

(1) 标准加入法是建立在待测元素浓度与其吸光度成正比的基础上，因此待测元素的浓度应在此线性范围内。

(2) 为了得到较为准确的外推结果，最少应采用 4 个点来作外推曲线。加入标准溶液的量应适当，以保证曲线的斜率适宜，太大或太小的斜率，会引起较大的误差。

(3) 本法能消除基体效应带来的影响，但不能消除背景吸收的干扰。如存在背景吸收，必须予以扣除，否则将得到偏高的结果。

三、应用示例

(一) 直接原子吸收光谱法

利用原子吸收光谱法可以直接测定 70 余种元素，见表 4-6。

(二) 间接原子吸收光谱法

间接原子吸收光谱法指对于不能直接测定的物质，有时可以通过另外的化学反应间接地进行测定。例如：

1. 利用沉淀反应 例如，氯化物与硝酸银反应生成氯化银沉淀，沉淀经过滤、洗涤后溶于氨水，用原子吸收法测定银，便可间接

地定量测定氯化物的含量。

2. 利用络合反应 例如,硫氰酸根与吡啶和 Cu^{2+} 生成络合物 $\text{Cu}_2(\text{Py})_2(\text{SCN})_2$,用氯仿萃取络合物后,用原子吸收光谱法测定铜,便可间接地测定硫氰酸根的含量。

3. 利用氧化还原反应 例如,在碱性条件下,用糖还原 $\text{Cu}(\text{II})$ 生成 Cu_2O 沉淀,过滤后,用原子吸收光谱法测定溶液中未参加反应的 Cu^{2+} ,从而间接地测定糖的含量。

由上述可见,利用间接原子吸收光谱法可以测定阴离子及某些有机化合物,从而进一步扩大其应用范围。

4-5 干扰及其抑制方法

由于原子吸收光谱法使用的是锐线光源和测量峰值吸收的方法,干扰相对较少。但实际上干扰不仅存在,有时在某些情况下,表现得还相当严重。干扰主要有光谱干扰、化学干扰、电离干扰及物理干扰。

一、光谱干扰

光谱干扰是指与光谱发射和吸收有关的干扰,它主要来自光源和原子化器,也与共存元素有关。包括谱线干扰和背景干扰等。

(一) 谱线干扰

谱线干扰是指单色器的光谱通带内存在着非吸收线。

1. 吸收线与相邻谱线分不开 这种情况多见于多谱线元素。例如图 4-10 是硅空心阴极灯的发射光谱,可见在硅的共振吸收线 251.61 nm 附近还有多条硅的发射线,如 251.43 nm, 251.92 nm 等。

2. 待测元素的吸收线与共存元素的谱线分不开 例如测定铁中的锌时,若选用锌的分析线 213.856 nm,则铁的 213.859 nm 谱线与之相邻,会产生谱线重叠。

当这些不被待测元素气态基态原子吸收的非吸收线不能被单色器阻挡而进入检测系统时,将导致测定的灵敏度降低,校准曲线弯曲,如图4-11所示。此时,可用减小狭缝宽度,降低灯电流或选用其他分析线等方法来消除干扰。

(二) 背景干扰

背景干扰是指来自原子化器的一种干扰,包括分子吸收和光散射。

1. 分子吸收 分子吸收干扰是指在原子化过程中生成的气态分子或氧化物、氢氧化物及盐类等分子对光的吸收而引起的干扰,它是一种宽频带吸收。例如碱金属的卤化物在紫外区的大部分波段均有吸收,如图4-15所示;又如在空气-乙炔火焰中,Ca形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,大约在 $540 \sim 620 \text{ nm}$ 有几个吸收带,干扰Ba 553.5 nm 和Na 589.0 nm 的测定。分子吸收与干扰元素的浓度有关,浓度越大,分子吸收越强烈。它还与火焰的温度和种类有关。

消除分子吸收干扰可利用高温火焰。例如在空气-乙炔火焰

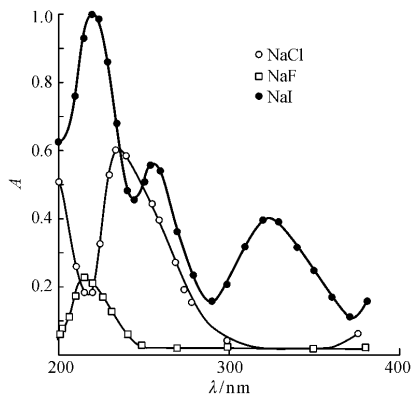


图4-15 钠化合物的分子吸收

中碱金属卤化物的吸收就不存在；在乙炔－氧化亚氮火焰中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对 Ba 的分子吸收干扰就消除了。这是由于在高温火焰中不存在干扰物质的分子。

2. 火焰气体吸收 火焰气体对光谱线也有吸收，波长越短，吸收越强烈。如乙炔－空气火焰在小于 250 nm 时开始有明显的吸收，如图 4-16 所示。火焰气体吸收与火焰的种类及燃助比有关。

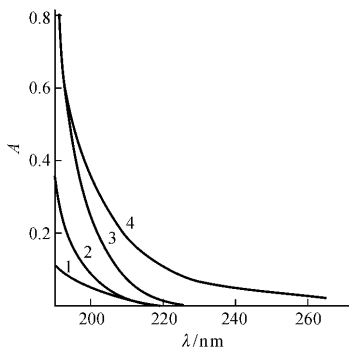


图 4-16 不同火焰的背景吸收

- 1— $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 焰 (N_2O 7 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, C_2H_2 6 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) ;
 2— $\text{Ar}-\text{H}_2$ 焰 (Ar 8.6 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, H_2 10 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) ;
 3—空气— H_2 焰 (空气 10 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, H_2 28 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) ;
 4—空气— C_2H_2 焰 (空气 10 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, C_2H_2 2.3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)

火焰气体吸收对分析结果影响不大时，可以利用零点扣除来消除干扰。如果严重时，会影响信号的稳定性。在测定 As (193.7 nm), Se (196.0 nm), Zr (213.8 nm), Cd (228.8 nm) 等短波段吸收线的元素时，可改用空气－氢气火焰。

3. 光散射 光散射是指在原子化过程中产生的固体微粒对光产生散射现象，导致被散射的光偏离光路而不为检测器检测，造成吸光度值增加，引起干扰。一般采用“调零”的方法来消除干扰。

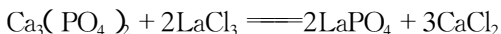
现在很多商品仪器都附有氘灯自动背景校正装置,它适用于在氘灯辐射较强的波段 190.0~350.0 nm 区间内的背景吸收扣除。近年来又发展起来了校正背景吸收效果极佳的塞曼效应技术和自吸校正背景技术。

二、化学干扰

化学干扰是指由于待测元素与共存元素发生化学反应,生成了更稳定的化合物,从而降低了待测元素的原子化效率,形成干扰。产生化学干扰的主要原因有两个。其一是待测元素与共存元素之间形成了更稳定的难解离的化合物,如在空气-乙炔火焰中测定钙时,磷酸根或硫酸根的存在使钙生成了 CaSO_4 (熔点 1 723 K)、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (熔点 1 950 K),远远高于 CaCl_2 (熔点 1 045 K) 的熔点,严重影响了钙的原子化效率,使测钙的灵敏度降低;另一个原因是待测元素在火焰中形成了难熔的氧化物,因而难以原子化。

消除化学干扰的方法有:

1. 加入释放剂 当待测元素与共存元素在火焰中能生成稳定化合物时,加入另一种物质使之与共存元素作用生成更稳定更难挥发的化合物,从而使待测元素从与共存元素形成的化合物中释放出来。这种加入的物质称为释放剂。例如磷酸盐干扰钙的测定,加入氯化镧作释放剂,镧与磷酸盐生成更稳定的化合物而将钙释放出来。



2. 加入保护剂 保护剂大多是络合剂,能与待测元素或共存元素形成稳定的络合物,从而消除化学干扰。例如磷酸盐干扰钙的测定,加入保护剂 EDTA,此时钙转化成易原子化的 $\text{Ca}-\text{EDTA}$ 络合物,抑制磷酸盐的干扰。

3. 加入缓冲剂 在被测样品和标准样品中均加入过量的干扰元素,使干扰作用达到恒定,这种含有干扰元素的试剂称为缓冲

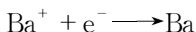
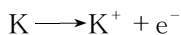
剂。例如在 $N_2O-C_2H_2$ 火焰中测定 Ti 与 V 时,Al 抑制 Ti, V 的吸收,但是当 Al 的质量浓度大于 200 mg/L 时,吸收趋于稳定,可以消除 Al 对 Ti, V 测定的干扰。

4. 使用高温火焰 对于在低温火焰中易生成难熔氧化物的元素,可以通过使用高温火焰来消除干扰。例如 Al, Ti, Si 等元素在空气-乙炔火焰中测定时灵敏度很低,当使用 $N_2O-C_2H_2$ 火焰时,可大大提高灵敏度。

5. 化学分离 采用化学分离的方法不仅能消除干扰,而且还能达到使被测元素富集的目的,有利于提高测定的灵敏度。但化学分离手续较为复杂。

三、电离干扰

某些易电离的元素在高温火焰中发生电离,使基态原子数减少,灵敏度降低,这种现象称为电离干扰。电离干扰在碱金属和碱土金属的测定中较为严重,且火焰温度越高,电离干扰越严重。可以加入消电离剂来抗干扰。例如测定钡时(Ba 的电离能为 5.21 eV),加入消电离剂—— $2g \cdot L^{-1} KCl$ (K 的电离能 4.3 eV),由于钾先电离,产生的大量电子可以抑制 Ba 的电离。即



另外,采用低温火焰也可以减少电离干扰的影响。

四、物理干扰

物理干扰是指由于样品溶液和标准溶液的物理性质如表面张力、黏度、密度、温度等之间的差异而引起的干扰。例如,试液黏度的改变影响试液喷入火焰的速度;表面张力的不同影响试液形成雾滴的大小及分布;雾化气体的压力影响喷入量的多少;试液中所含盐类在火焰中蒸发、解离时需要能量,影响火焰的温度等。上述这些因素都将影响进入原子化器中的待测元素的原子数量,因而

影响吸光度的测定。

物理干扰可以通过稀释试液,使样品溶液与标准溶液具有相同的基体组成,或者采用标准加入法等来消除干扰。

4-6 灵敏度与检出限

灵敏度和检出限是评价分析方法与分析仪器的重要指标。IUPAC 对此作了建议规定或推荐命名。

一、灵敏度

1975 年 IUPAC 规定,灵敏度 S 的定义是分析标准函数的一次导数。分析标准函数为

$$x = f(c) \quad (4-19)$$

式中 x 为测量值; c 为被测元素或组分的浓度或含量。则灵敏度

$$S = \frac{dx}{dc} \quad (4-20)$$

可见,灵敏度就是分析校准曲线的斜率。当 c 很小时, S 通常是常数。 S 大,即灵敏度高,它意味着当被测元素或组分的浓度或质量改变一个单位时,测量值变化就很大,这正是我们所希望的。

1. 特征浓度 在火焰原子法中常用特征浓度(Characteristic Concentration)来表征灵敏度,所谓特征浓度是指能产生 1% 吸收(即吸光度值为 0.0044)信号时所对应的被测元素的质量浓度($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}/1\%$)或质量分数($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}/1\%$)。显然它相当于 dc/dA ,与 IUPAC 的灵敏度定义不一致。所以, IUPAC 建议将这种习惯的表示方法称之为特征浓度。特征浓度 c_c 的计算公式为

$$c_c = \frac{c_x \times 0.0044}{A} \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}/1\% \quad (4-21)$$

式中 c_x 为某待测元素质量浓度($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$); A 为多次测量的吸光

度值。例如 $3.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铜溶液,测得其吸光度为 0.132,则铜的特征浓度为

$$c_c = \frac{3.0 \times 0.0044}{0.132} \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}/1\% = 0.1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}/1\%$$

2. 特征质量 在石墨炉原子吸收法中,由于测定的灵敏度取决于加到原子化器中样品的质量,此时采用特征质量 m_c 表征元素测定的绝对灵敏度。把能产生 1% 吸收(即吸收值为 0.0044)时所对应的被测元素的质量定义为特征质量(以 $\text{g}/1\%$ 表示)。特征质量 m_c 的计算公式为

$$m_c = \frac{c_x V \times 0.0044}{A} \text{g}/1\% \quad (4-22)$$

式中: c_x 为试液的质量浓度($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$); V 为试液进样体积(mL); A 为试液的吸光度。可以看出,特征浓度或特征质量愈小,测定的灵敏度愈高。

二、检出限

检出限 D (Detection Limit, D. L.) 是指以特定的分析方法,以适当的置信水平被检出的最低浓度或最小量。在原子吸收光谱法中,检出限 D 表示被测定元素所产生的信号强度为空白值的标准偏差的 3 倍 (3σ) 时所相应的质量浓度或质量。单位用 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 或 g 表示。

设 D 为元素的检出限($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), c_x 为试液浓度, \bar{A} 为试液的平均吸光度, σ 为空白溶液或接近空白的标准溶液 10 次以上连续测定测得的吸光度值的标准偏差。则

$$\bar{A} = Kc_x$$

$$3\sigma = KD$$

因此,火焰原子吸收光谱法相对检出限为

$$D = \frac{c_x \times 3\sigma}{A} \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} \quad (4-23)$$

同理,石墨炉原子吸收光谱法绝对检出限为

$$D = \frac{c_x V \times 3\sigma}{A} g \quad (4-24)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_j - \bar{x})^2}{n-1}}$$

式(4-24)中, c_x 为试液的质量浓度($g \cdot mL^{-1}$), V 为进样体积(mL)。

显然,检出限比特征浓度有更明确的意义。因为当样品信号小于3倍仪器噪声时,将会被噪声所掩盖而检不出。检出限越低,说明仪器的性能越好,对元素的检出能力越强。表4-7列出了原子吸收法常用元素的灵敏度和检出限。

表4-7 原子吸收光谱法常用元素的灵敏度与检出限

元素	分析线 波长 nm	火焰原子吸收法			石墨炉原子吸收法	
		特征浓度 $\mu g \cdot mL^{-1} / 1\%$	检出限 $\mu g \cdot mL^{-1}$	火焰*	特征质量 g/1%	绝对检出限 g
Ag	328.1	0.06	0.002	1	5.0×10^{-12}	1.0×10^{-13}
Al	309.3	1.0	0.03	2	5.0×10^{-11}	5.0×10^{-12}
As	193.7	2.0	0.05	3	2.5×10^{-11}	2.0×10^{-11}
Au	242.8	0.05	0.01	1	2.0×10^{-11}	1.0×10^{-11}
Ba	553.6	0.4	0.01	1	1.5×10^{-10}	5.0×10^{-11}
Be	234.9	0.03	0.02	2	2.0×10^{-12}	5.0×10^{-13}
Ca	422.7	0.07	0.005	1	4.0×10^{-12}	4.0×10^{-13}
Cd	228.8	0.025	0.002	1	8.0×10^{-14}	3.0×10^{-15}
Co	240.7	0.15	0.002	1	4.0×10^{-11}	5.0×10^{-12}
Cr	357.9	0.1	0.003	1	2.0×10^{-11}	1.0×10^{-11}
Cu	324.7	0.1	0.001	1	3.0×10^{-11}	2.0×10^{-12}
Fe	248.3	0.1	0.005	1	2.5×10^{-11}	5.0×10^{-12}
Mg	285.2	0.007	0.0001	1	4.0×10^{-14}	4.0×10^{-14}
Mn	280.1	0.05	0.001	1	2.0×10^{-13}	3.0×10^{-14}
Pb	283.3	0.5	0.01	1	5.3×10^{-12}	2.0×10^{-12}

元素	分析线 波长 nm	火焰原子吸收法			石墨炉原子吸收法	
		特征浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}/1\%$	检出限 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	火焰*	特征质量 g/1%	绝对检出限 g
Pt	265.9	2.0	0.1	1	3.0×10^{-10}	3×10^{-11}
Ni	232.0	0.1	0.002	2	1.7×10^{-11}	9.0×10^{-12}
Zn	213.8	0.015	0.001	1	3.0×10^{-14}	1.0×10^{-13}

* 火焰 1. 空气-乙炔 2. 氧化亚氮-乙炔 3. 氩气-氢气

4-7 原子荧光光谱法

一、原子荧光光谱法基本原理

(一) 原子荧光光谱的产生及其类型

当气态基态原子被具有特征波长的共振线光束照射后,此原子外层的电子吸收辐射能,从基态或低能态跃迁到高能态,大约在 10^{-8} s内又返回基态或低能态,同时发射出与照射光(激发光)相同或不同波长的光,这种现象称为原子荧光。这是一种光致发光,当激发光停止照射后,荧光也不再发射。原子荧光主要分为三类:共振荧光、非共振荧光和敏化荧光,见图4-17所示。

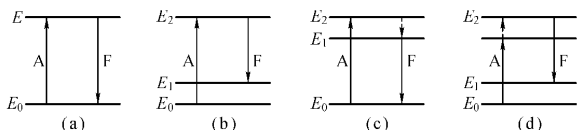


图4-17 原子荧光的类型

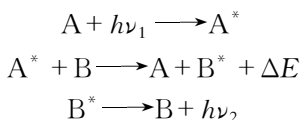
(a) 共振荧光 (b) 直跃线荧光 (c) 阶跃线荧光 (d) 阶跃激发荧光

1. 共振原子荧光 共振原子荧光是指气态基态原子吸收共振线后再发射出与共振线相同波长的荧光。由于共振跃迁的概率

比其他跃迁的概率大得多,因此共振荧光的强度最大。例如,锌、镍和铅分别吸收和再发射 213.86 nm, 232.00 nm 和 283.31 nm 的共振线,如图 4-17(a)所示。

2. 非共振原子荧光 非共振原子荧光是指气态基态原子吸收激发光后再发射出与激发光不同波长的荧光。若荧光波长大于激发光的波长称为斯托克斯荧光;反之,小于激发光的波长称为反斯托克斯荧光。非共振原子荧光又可分为直跃线荧光、阶跃线荧光和阶跃激发荧光等几种类型,如图 4-17(b)(c)(d)所示。

3. 敏化原子荧光 敏化原子荧光产生的机理是首先激发某种原子 A 成为激发态原子 A^* , 然后激发态原子 A^* 与另一种原子 B 碰撞时,将能量转移给 B 原子,使待测元素 B 原子被激发成激发态原子 B^* , 然后激发态原子 B^* 返回基态或低能态时发射敏化原子荧光,这一过程可用下式表示



例如,铊与高浓度汞蒸气混合,汞原子首先被 253.65 nm 的激发光激发成 Hg^* , 然后被激发的 Hg^* 再与铊原子相碰撞,将吸收的辐射能传递给铊原子。铊原子被激发再发射出 377.57 nm 和 535.05 nm 的敏化原子荧光。产生这类荧光要求 A 原子的浓度很高,因此在火焰原子化器中难以实现,在非火焰原子化器中可以得到。

(二) 原子荧光强度

同其他光分析方法类似,当气态基态原子浓度较低时,检测器所检测的原子荧光强度可用下式表示

$$I_f = \phi A I_0 \epsilon L N \quad (4-25)$$

式中: ϕ 为荧光量子效率,表示发射荧光光量子数与吸收激发光量子数之比; A 为受光源照射后在检测系统中观察到的有效面积; I_0 为单位面积上接受入射光的强度; L 为吸收光程长; ϵ 为峰

值吸收系数 ; N 为能够吸收辐射的基态原子的浓度。

在实际工作中 ,仪器参数和实验测试条件保持不变 ,即 $\phi , A , I_0 , \epsilon , L$ 均为常数 ,即可认为 ,原子荧光强度与基态原子的浓度成正比。由于原子浓度与待测元素浓度 c 成正比 ,所以可得

$$I_f = Kc \quad (4-26)$$

式中 K 为一常数。式(4-26)表明 :在实验条件一定时 ,原子荧光强度与待测元素浓度成正比 ,这是原子荧光光谱法定量分析的基本关系式。

二、原子荧光光谱仪

原子荧光光谱仪与原子吸收分光光度计的构造大致相同 ,其主要区别在于原子吸收分光光度计的锐线光源、原子化器、单色器和检测系统位于同一条直线上。而原子荧光光谱仪的锐线光源、原子化器和单色器、检测系统处于直角状态 ,如图 4-18 所示。因为只有这样 ,才能避免光源的辐射进入单色器和检测系统 ,影响荧光信号的检测。

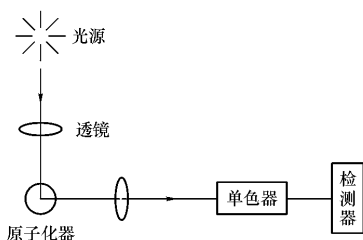


图 4-18 原子荧光分光光度计示意图

由式(4-25)可知 ,适当增大光源强度 ,有利于提高测定的灵敏度 ,所以在原子荧光光谱仪中 ,常使用高强度空心阴极灯或无极放电灯作为锐线光源 ;对原子化器的要求与原子吸收分光光度计

相同 ;由于原子荧光光谱较简单 ,所以不需要高分辨能力的单色器 ,但要求有较强的聚光本领 ;检测器应对光辐射有很高的灵敏度。

三、原子荧光光谱法的特点及应用

原子荧光光谱法的特点 (i) 有较低的检出限 ,较高的灵敏度 特别是对锌、镉有相当低的检出限 ,分别可达 0.5 和 0.04 $\mu\text{g/L}$ (ii) 线性范围宽 ,在低浓度范围内 ,校准曲线可在 3 到 5 个数量级内呈线性关系 ,而原子吸收光谱法仅有 1 到 2 个数量级 ; (iii) 由于原子荧光是向各个方向发射的 ,这样有利于制作多道仪器同时进行多元素测定。

虽然原子荧光光谱法具有以上优点 ,但由于荧光淬灭效应的影响 ,致使测定复杂样品及高含量样品时 ,尚有一定的困难。另外 ,散射光的干扰也是原子荧光光谱法应用中的一个问题。因此 ,原子荧光光谱法在应用方面尚不如原子吸收光谱法广泛。

思考题与习题

4-1 原子吸收光谱是如何产生的 ?

4-2 影响谱线变宽的主要因素有哪些 ? 试加以说明。

4-3 什么叫积分吸收 ? 什么叫峰值吸收 ? 为什么原子吸收光谱法采用峰值吸收而不应用积分吸收 ?

4-4 说明原子吸收光谱法定量分析的基本关系式 ,并说明其应用条件。

4-5 试画出原子吸收分光光度计的结构框图 ,各部件的作用是什么 ? 在构造上与紫外 - 可见分光光度计有什么不同 ?

4-6 试画出空心阴极灯结构示意图并简要说明其工作原理和特点。

4-7 说明火焰的组成及燃助比不同对火焰的性质及温度有何影响 ? 其适用情况如何 ?

4-8 原子吸收光谱法有几种干扰 ? 怎么产生的 ? 如何消除干扰 ?

4-9 原子吸收的测量条件有哪些?应如何选择?

4-10 标准加入法的特点是什么?如何正确运用该方法进行测定?

4-11 原子荧光光谱是怎样产生的?有哪几种类型?

4-12 试从原理、仪器、应用三个方面对原子发射、原子吸收和原子荧光三种光谱法加以比较说明。

4-13 欲测定下述物质,应选用哪一种原子光谱法,并说明其理由:

(1) 血清中锌和镉的测定($Zn\ 2\mu\text{g/mL}$, $Cd\ 0.003\mu\text{g/mL}$);

(2) 鱼肉中汞的测定($\sim 10^0\text{ mg/g}$);

(3) 水中砷的测定($\sim 10^{-1}\text{ mg/L}$);

(4) 矿石中 La, Ce, Pr, Nd, Sm 的测定 ($\sim (10^{-3}\% \sim 10^{-1}\%)$);

(5) 废水中 Fe, Mn, Al, Ni, Co, Cr 的测定 ($\sim (10^{-4}\% \sim 10^0\%)$);

4-14 已知某原子吸收分光光度计的倒线色散率为 1.5 nm/mm , 测定 Mg 时选用 285.2 nm 的共振线, 为了避免 285.5 nm 谱线的干扰, 宜选用狭缝宽度为多少?

4-15 欲测 $Co\ 240.73\text{ nm}$ 吸收线的吸光度, 为防止 $Co\ 240.63\text{ nm}$ 谱线的干扰, 应选择的狭缝宽度为多少? 已知仪器的倒线色散率为 2.0 nm/mm 。

4-16 测得浓度为 $2\ \mu\text{g/mL}$ 的铍标准溶液 $T=0.35$, 则该仪器测铍的灵敏度为多少?

4-17 A, B 两个仪器厂生产的原子吸收分光光度计, 对浓度为 $0.2\ \mu\text{g/mL}$ 镁标准溶液进行测定, 测得 A 分别为 0.042 和 0.056 , 其灵敏度分别为多少? 哪个厂仪器的灵敏度高?

4-18 测定硅酸盐样品中的钛。称取 1.000 g 样品, 经溶解处理后, 转移到 100 mL 容量瓶中, 稀释到刻度。吸取 10.0 mL 试液于 50 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。取一系列不同体积的钛标准溶液 ($10.0\ \mu\text{g/mL}$) 于 50 mL 容量瓶中, 同样用水稀释至刻度, 测得 A 如下。计算样品中钛的质量分数。

V_{Ti}/mL	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	样品溶液
A	0.112	0.224	0.338	0.450	0.561	0.238

4-19 用原子荧光光谱法分析废水中的镉。在 228.8 nm 处测得 $CdCl_2$ 标准溶液和样品溶液的荧光强度如下表, 试计算废水中镉的摩尔浓度。

编号	1	2	3	4	5	样品液
$c_{\text{Cd}}/10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2.5	5.0	7.5	1.0	1.25	
相对荧光强度	13.6	30.2	45.3	60.7	75.3	50.5

4-20 用冷原子吸收法测定排放废水中的微量汞,分别吸取试液 10.0 mL 于一组 25 mL 容量瓶中。加入浓度为 $0.40 \mu\text{g}/\text{mL}$ 标准汞溶液的体积如下 稀释到刻度 测得吸光度如下。计算水样中汞的含量,以 $\mu\text{g}/\text{L}$ 表示。

编号	0	1	2	3	4	5	6
水样体积 (mL)	0.00	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
标准汞溶液体积 (mL)	0.00	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
吸光度 A	0.015	0.082	0.160	0.237	0.309	0.386	0.460

本章小结

本章主要讲述了原子吸收光谱法的基本原理、基本仪器装置和定量分析方法,还简要介绍了原子荧光光谱法。

1. 原子吸收光谱法是测量气态基态原子对空心阴极灯发射的待测元素特征谱线(共振线)的吸收程度来进行定量分析的方法。

2. 空心阴极灯发射的待测元素特征谱线的半宽度远小于原子吸收线的半宽度,且两者的中心频率一致,实现峰值吸收测量。在实际工作中,通过测量待测元素的气态基态原子对其特征谱线的吸光度,依据 $A = Kc$ 定量分析关系式,利用校准曲线法或标准加入法进行定量分析。

3. 原子吸收分光光度计由锐线光源、原子化器、单色器和检测系统组成。

4. 在原子吸收光谱分析实验中,必须选择适宜的工作条件来提高方法的精密度和准确度。

5. 元素的特征浓度(c_c)、特征质量(m_c)和检出限(D)是评价分析方法和分析仪器的重要指标。

$$c_c = \frac{c_x \times 0.0044}{A} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}/1\%$$

$$m_c = \frac{c_x V \times 0.0044}{A} \text{g}/1\%$$

$$D = \frac{c_x \times 3\sigma}{A} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$D = \frac{c_x V \times 3\sigma}{A} \text{g}$$

6. 原子荧光光谱法是通过测量待测元素的气态基态原子在吸收特征谱线辐射能被激发后所产生的荧光强度来进行定量分析的方法。它与原子吸收光谱法的仪器组成相似,其主要区别是锐线光源、原子化器与单色器、检测系统处于直角状态,避免透过光影响荧光信号的检测。

第 5 章 紫外 - 可见吸收光谱法

5-1 紫外 - 可见吸收光谱法概述

紫外 - 可见吸收光谱法 (Ultraviolet - Visible Absorption Spectrometry, UV - Vis) 是根据溶液中物质的分子或离子对紫外和可见光谱区辐射能的吸收对物质进行定性、定量和结构分析的方法, 也称作紫外可见分光光度法 (Ultraviolet - Visible Spectrophotometry), 它包括比色分析法 (Colorimetric Analysis) 和紫外 - 可见分光光度法。比较有色物质溶液颜色深浅来确定物质含量的方法称为比色分析法, 它属于可见吸收光度法的范畴。使用分光光度计进行吸收光谱分析的方法称作分光光度法 (Spectrophotometry)。

紫外光是波长为 $10 \sim 400 \text{ nm}$ 的电磁辐射, 分为远紫外光 ($10 \sim 200 \text{ nm}$) 和近紫外光 ($200 \sim 400 \text{ nm}$)。由于空气中的氧、二氧化硫及水蒸气等都吸收远紫外光, 因此要研究物质分子对远紫外光的吸收必须在真空条件下进行, 所以远紫外区又称为真空紫外区。鉴于真空紫外需要昂贵的真空紫外光谱仪器, 故其应用受到限制。通常所说的紫外 - 可见光谱法, 实际上是指近紫外 - 可见吸收光谱法。

紫外 - 可见吸收光谱法具有如下特点:

(1) 灵敏度较高。它既可用于含量在 $1\% \sim 50\%$ 的常量组分的分析, 又可用于微量 ($1\% \sim 10^{-3}\%$) 或痕量 ($10^{-4}\% \sim 10^{-5}\%$) 组分的测定。

(2) 准确度高。一般紫外 - 可见光谱的相对误差为 $2\% \sim$

5% ,在仪器设备和其他测量条件较好的情况下 ,其相对误差可减少到 1% ~ 2% 。虽然相对误差比重量法和滴定法要大 ,但对微量组分的测定已能满足要求。

(3) 相对于其他光谱分析方法来说 ,其仪器设备和操作都比较简单 ,费用少 ,分析速度快。

(4) 应用范围广。可以测定绝大多数无机离子和许多有机化合物(特别是含有生色团和共轭体系的有机物) ,是鉴定有机化合物结构的重要辅助工具 ,还可用于测定某些物理化学常数 ,如相对分子质量、络合物组成及稳定常数等。在化学、化工、冶金、环境保护、医药及地质等诸多领域 ,紫外 - 可见光谱法都得到了广泛的应用。

一、分子吸收光谱的产生及其类型

分子吸收光谱形成的机理是基于电子在不同能级之间的跃迁。根据分子轨道理论 ,分子中的电子总是处在一定能级的分子轨道中。这些电子吸收外来辐射的能量时 ,即从能量较低的能级跃迁至另一能量较高的能级。但是由于分子内部运动所涉及的能级变化比较复杂 ,分子光谱也就比较复杂。分子内部除具有电子相对于原子核的运动能量 $E_{\text{电子}}$ 外 ,还包括分子内原子在其平衡位置附近的相对振动能量 $E_{\text{振动}}$ 及分子本身围绕重心的转动能量 $E_{\text{转动}}$ 。这三种运动的能量都是量子化的 ,并对应有一定的能级。若不考虑各运动形式之间的相互作用 ,可近似地认为分子的能量 $E_{\text{分子}}$ 为

$$E_{\text{分子}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}} \quad (5-1)$$

当分子由较低能级 E 跃迁至较高的能级 E' 时 ,所需吸收的辐射能量 $\Delta E_{\text{分子}}$ 为

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{分子}} &= E' - E \\ &= (E'_{\text{电子}} - E_{\text{电子}}) + (E'_{\text{振动}} - E_{\text{振动}}) + (E'_{\text{转动}} - E_{\text{转动}}) \end{aligned}$$

$$= \Delta E_{\text{电子}} + \Delta E_{\text{振动}} + \Delta E_{\text{转动}} \quad (5-2)$$

分子中电子能级间的能量差 $\Delta E_{\text{电子}}$ 一般为 $1 \sim 20 \text{ eV}$,分子的振动能级间的能量差 $\Delta E_{\text{振动}}$ 在 $0.05 \sim 1 \text{ eV}$ 之间 ,分子的转动能级间的能量差 $\Delta E_{\text{转动}}$ 通常小于 0.05 eV ,即 $\Delta E_{\text{电子}} > \Delta E_{\text{振动}} > \Delta E_{\text{转动}}$ 。如果用能量远小于 $\Delta E_{\text{电子}}$ 及 $\Delta E_{\text{振动}}$ 而接近 $\Delta E_{\text{转动}}$ 的远红外光 ($250 \sim 25 \mu\text{m}$ 相当能量约为 $0.005 \sim 0.05 \text{ eV}$) 照射分子 ,则不会引起电子能级和振动能级的跃迁 ,只能引起转动能级的跃迁 ,所得光谱称为转动光谱或远红外光谱。

若以能量远小于 $\Delta E_{\text{电子}}$ 但接近 $\Delta E_{\text{振动}}$ 的红外光 ($25 \sim 1.25 \mu\text{m}$ 相当能量约为 $0.05 \sim 1 \text{ eV}$) 照射分子 ,则此电磁辐射能量

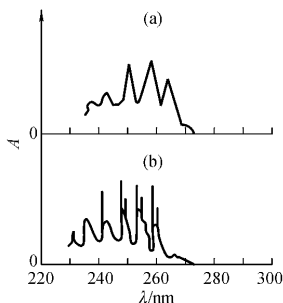


图 5-1 苯的紫外吸收光谱

(a) 己烷溶液 (b) 苯蒸气

不足以引起电子能级的跃迁 ,只能引起振动能级和转动能级的跃迁 ,由此所得的吸收光谱称为振动-转动光谱或红外光谱。

若以能量与电子能级间的能量差 $\Delta E_{\text{电子}}$ 相当的紫外光或可见光 ($12.5 \sim 0.06 \mu\text{m}$ 相当能量约为 $1 \sim 20 \text{ eV}$) 照射分子 ,则必然引起伴有转动能级与振动能级变化的电子能级间的跃迁 ,相应的光谱称为紫外-可见吸收光谱或电子光谱。

紫外-可见吸收光谱属于分子光谱 ,它与原子光谱的窄吸收

带不同,每种电子能级的跃迁会伴随若干振动和转动能级的跃迁,使分子光谱呈现出比原子光谱复杂得多的宽带吸收。因此在仪器上观察到的分子的电子光谱是由若干条谱带合并而成的连续带状光谱。图 5-1 是实验上得到的苯的紫外吸收光谱。吸收光谱上的各个小峰就是由许多非常相近的振动能级、转动能级跃迁产生的吸收带叠加到电子能级跃迁上形成的光谱精细结构。这种精细结构只有对于气态分子或在惰性溶剂中或采用高分辨分光光度计才能观察到。

二、光谱吸收曲线

各种物质都有其特征的分子能级,内部结构的差异决定了它们对光的吸收是具有选择性的。如果将各种波长的单色光,依次通过一定浓度的某物质溶液,测量该溶液对各种光的吸收程度,然后以波长为横坐标,以物质的吸光度为纵坐标作图,即可以得到一条曲线,称为该物质的吸收光谱(或称吸收曲线)。图 5-2 绘出了不同浓度的抗坏血酸溶液的紫外吸收曲线。

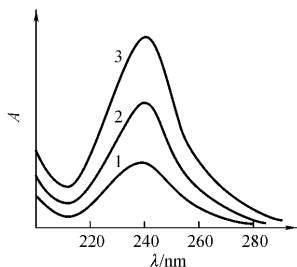


图 5-2 不同浓度的抗坏血酸溶液的紫外吸收曲线

1—10 mg/L 2—20 mg/L 3—30 mg/L

吸收曲线中显示各个峰称为吸收峰,其最大吸收峰对应的

波长称为最大吸收波长,用 λ_{\max} 表示。不同浓度的同一物质,其最大吸收波长 λ_{\max} 位置不变,吸收光谱的形状相似但吸光度的差值在 λ_{\max} 处最大,所以通常选择在 λ_{\max} 进行物质含量的测定,以期获得较高的灵敏度。吸收曲线描述了物质对不同波长光的吸收能力,具有不同特征的光谱吸收曲线,反映了物质分子能级的变化,因而吸收曲线的形状和 λ_{\max} 位置以及吸收强度(常用摩尔吸光系数 ϵ_{\max} 表示)等与分子的结构有着密切的关系,为研究物质的内部结构提供重要信息。

5-2 朗伯-比尔定律

一、吸光度与透射比

当一束平行单色光垂直照射到一均匀非散射的溶液时,光的一部分被溶液中的吸光质点吸收,一部分透过溶液,还有一部分被器皿的表面反射。设入射光强度为 I_0 ,吸收光强度为 I_a ,透过光强度为 I_t ,反射光强度为 I_r ,则

$$I_0 = I_a + I_t + I_r \quad (5-3)$$

在吸收光谱分析中,盛装待测试液和参比溶液的吸收池是采用相同质料和厚度的光学玻璃制成, I_r 基本不变,且其值很小,其影响可以相互抵消,式(5-3)可简化为

$$I_0 = I_a + I_t \quad (5-4)$$

由式(5-4)可见,当入射光强度 I_0 一定时,溶液透过光的强度 I_t 越大,则溶液吸收光的强度 I_a 就越小;相反,溶液透过光的强度越小,溶液吸收光的强度就越大,表明溶液对光的吸收能力越强。透过光强度 I_t 与入射光强度 I_0 之比称为透射比,用 $T(\%)$ 表示

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad \text{或} \quad T = \frac{I_t}{I_0} \times 100\% \quad (5-5)$$

定义吸光度为入射光强度与透过光强度之比的对数值,用符号 A 表示,则

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} \quad (5-6)$$

由式(5-5)和(5-6)可知,吸光度与透射比的关系为

$$A = \lg \frac{1}{T} = -\lg T \quad (5-7)$$

二、朗伯-比尔定律

实验证明,溶液对光的吸收程度,与该溶液的液层厚度、浓度等因素有关。朗伯与比尔分别研究了光的吸收与溶液的液层厚度及浓度之间的定量关系,为吸光度法奠定了定量测定的理论基础。

(一) 朗伯定律

当一束强度为 I_0 的平行单色光垂直照射到均匀、非散射、厚

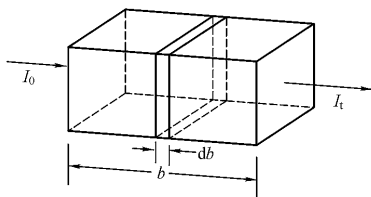


图 5-3 光的吸收示意图

度为 b 的液层(见图 5-3)时,由于溶液中吸光质点的吸收,通过液层后光的强度减弱为 I_t 。如果将溶液分成厚度为 db 的无限小的相等薄层,设照射到薄层上的入射光强度为 I_b ,当光通过薄层后,其强度减弱 dI ,则 $-dI$ 与照射到薄层上的光强度 I_b 成正比,

也与液层厚度 db 成正比,即

$$-dI \propto I_b db$$

或

$$-dI = K_1 I_b db$$

$$-\frac{dI}{I_b} = K_1 db \quad (5-8)$$

负号表示光强度减弱, K_1 为比例系数,将式(5-8)积分得:

$$\int_{I_0}^{I_t} -\frac{dI}{I_b} = \int_0^b K_1 db$$

$$-\ln \frac{I_t}{I_0} = K_1 b \quad (5-9)$$

将自然对数变换为常用对数得

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = \frac{K_1}{2.303} \cdot b = K'_1 b \quad (5-10)$$

根据吸光度的定义,式(5-10)可表示为

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = K'_1 b \quad (5-11)$$

式(5-11)为朗伯定律的数学表达式。

(二) 比尔定律

当一束平行单色光垂直照射到厚度一定的均匀、非散射的溶液时,其入射光强度的减弱程度随溶液中吸光质点浓度的增大而成比例地增加。设入射光通过溶液后其强度减弱为 dI , 溶液中吸光质点的浓度增大 dc , 则 $-dI$ 与照射到溶液上的光强度 I_c 及 dc 成正比,即

$$-dI \propto I_c \cdot dc$$

$$-dI = K_c I_c \cdot dc$$

$$-\frac{dI}{I_c} = K_c \cdot dc \quad (5-12)$$

用推导式(5-9)的方法处理,不难得出

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = K'_2 \cdot c$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = K'_2 \cdot c \quad (5-13)$$

式(5-13)为比尔定律的数学表达式。

(三) 朗伯-比尔定律

如果同时考虑溶液的液层厚度 b 和浓度 c 对吸光度的影响, 可将式(5-11)和式(5-13)合并为

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \frac{1}{T} = K \cdot b \cdot c \quad (5-14)$$

此即朗伯-比尔定律的数学表达式。

朗伯-比尔定律的物理意义是, 当一束平行单色光垂直通过某一均匀非散射的吸光物质时, 其吸光度 A 与吸光物质的浓度 c 及吸光层厚度 b 成正比。这就是吸光光谱法进行定量分析的理论依据。朗伯-比尔定律是光吸收的基本定律, 适用于所有的电磁辐射和所有的吸光物质(气体、固体、液体、原子、分子和离子)。同时应当指出, 朗伯-比尔定律成立是有前提的, 即(1)入射光为平行单色光且垂直照射(2)吸收光物质为均匀非散射体系(3)吸光质点之间无相互作用(4)辐射与物质之间的作用仅限于光吸收过程, 无荧光和光化学现象发生。

三、吸光系数

式(5-14)中的比例系数 K 的值及单位与 c 和 b 采用的单位有关。 b 的单位通常以 cm 表示, 因此 K 的单位主要决定于浓度 c 用什么单位。 c 以 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 为单位时, K 称为吸光系数, 以 a 表示, 式(5-14)变为

$$A = abc \quad (5-14a)$$

a 的单位为 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。当 c 以 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为单位时, K 称为摩尔吸光系数, 用 ϵ 表示, 单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 这时式(5-14)变为

$$A = \epsilon bc \quad (5-14b)$$

ϵ 比 a 更常用, 因为有时吸收光谱的纵坐标用 ϵ 或 $\lg\epsilon$ 表示, 并以最大摩尔吸光系数 ϵ_{\max} 表示吸光强度。摩尔吸光系数的物理意义是: 当吸光物质的浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸收层厚度为 1 cm 时, 吸光物质对某波长光的吸光度。摩尔吸光系数在特定波长和溶剂的情况下是吸光质点的一个特征常数, 是物质吸光能力的量度, 可作为定性分析的参考, 也可用于大致估计定量分析方法的灵敏度。 ϵ 值越大, 方法的灵敏度越高。如 ϵ 为 10^4 数量级时, 测定该物质的浓度范围可以达到 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 灵敏度比较高; 当 $\epsilon < 10^3$ 时, 其测定浓度范围在 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 灵敏度就要低得多。

显然在实际工作中, 不能直接取 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 这样高浓度的溶液来测定 ϵ , 而是在适宜的低浓度时测量其吸光度 A , 然后据 $\epsilon = A/bc$ 计算而求得。

例 5-1 已知含铁 (Fe^{2+}) 为 $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液, 用邻二氮菲分光光度法测定。吸收池厚度为 2 cm , 在 510 nm 处测得其吸光度 $A = 0.380$, 计算其摩尔吸光系数。

解 已知 Fe 的相对原子质量为 55.85

$$c = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{55.85} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\epsilon_{510} = \frac{A}{bc} = \frac{0.380}{2 \times 1.8 \times 10^{-5}} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1} = 1.1 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

在化合物组成不明的情况下, 物质的摩尔质量无法知道, 此时式 (5-14) 中的溶液浓度 c 可采用质量浓度 ($\text{g}/100 \text{ mL}$) 为单位。如果液层厚度 b 以 cm 为单位, 这时比例常数 K 就用 $A_1^{1\%}$ 表示, 称为比吸光系数。它的含义是: 在入射光波长一定时, 溶液浓度为 $1 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 及液层厚度为 1 cm 时的吸光度。因此

$$A = A_1^{1\%} bc \quad (5-15)$$

这种表示方法在未知化合物的定性鉴定以及相对分子质量的测定时应用较多。

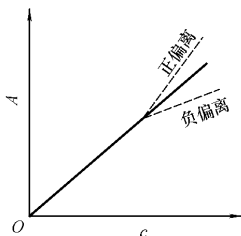
ϵ 与 $A_1^{1\%}$ 的换算关系为

$$\epsilon = 0.1 M_r A_{1\text{cm}}^{1\%}$$

M_r 为被分析物质的相对分子质量。

四、偏离朗伯 - 比尔定律的因素

根据朗伯 - 比尔定律,当吸收池厚度不变,以吸光度对浓度作图时,应得到一条通过原点的直线。但在实际工作中吸光度与浓度之间常常偏离线性关系,即对比尔定律发生偏离,见图 5-4,一般以负偏离的情况居多。



产生偏离的主要因素有：

1. 仪器因素 朗伯 - 比尔定律仅适用于单色光。但在实际上,经单色器分光后通过仪器的出射狭缝投射到被测溶液的光,并不是理论上要求的单色光。这种非单色光是所有偏离比尔定律的因素中较为重要的一个。因为实际用于测量的是一小段波长范围的复合光,由于吸光物质对不同波长的光的吸收能力不一样,就导致了对比尔定律的负偏离。在所使用的波长范围内,吸光物质的吸收能力变化越大,这种偏离就越显著。

图 5-4 比耳定律的偏离

2. 样品溶液因素 朗伯 - 比尔定律是建立在吸光质点之间没有相互作用的前提下的,它只适用于稀溶液。但随着溶液浓度的增大,吸光质点间的平均距离减小,彼此间相互影响和相互作用加强,就会改变吸光质点的电荷分布,从而改变它们对光的吸收能力,即改变物质的摩尔吸光系数,导致对比尔定律的偏离。此外,溶液中的化学反应,如吸光物质发生解离、缔合、形成新化合物或互变异构等作用,都会使被测组分的吸收曲线发生明显改变,吸收峰的位置、高度以及光谱的精细结构等都会不同,从而破坏了原来的吸光度与浓度的函数关系,偏离了朗伯 - 比尔定律。

5-3 有机化合物的紫外-可见吸收光谱

一、电子跃迁类型

有机化合物的紫外-可见吸收光谱取决于分子中外层电子的分布和结合情况。与紫外-可见吸收光谱有关的外层电子有形成单键的 σ 电子、形成双键的 π 电子以及氧、氮、硫和卤素等杂原子上未成键的 n 电子(孤对电子)。不同轨道上的电子具有不同的能量。处于基态的分子吸收紫外或可见辐射后,分子中的成键电子和未成键电子可被激发跃迁至能量较高的 σ^* 和 π^* 反键轨道。有机化合物在紫外-可见光谱区域内,经常遇到的跃迁类型有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$,各种跃迁所需的能量顺序(见图 5-5)为:

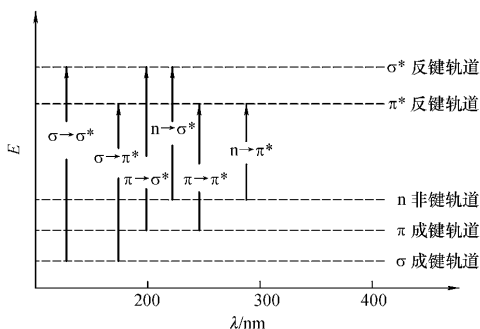


图 5-5 常见电子能级和跃迁类型

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* \geq \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$

(一) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁是分子中的成键 σ 电子跃迁至 σ^* 反键轨道。由于

σ 键键能很高,所以实现 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需吸收的辐射能量最大,吸收的辐射波长最短。饱和有机化合物中所有的键都是 σ 键,只能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,吸收光谱都在小于 200 nm 的远紫外区。例如,甲烷的最大吸收峰波长 λ_{\max} 为 122 nm,乙烷的最大吸收峰波长 λ_{\max} 为 135 nm。因此烷烃在近紫外及可见光区没有吸收带,在测定紫外-可见光谱时可以用作溶剂。

(二) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

$n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁是分子中的未成键 n 电子激发到 σ^* 轨道上去。所有含杂原子(如 N、S、O、P 和卤素原子等)的饱和烃类衍生物都可能发生这种跃迁。实现 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量小于 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,吸收峰的波长一般在 150~250 nm,强度较弱。大多数吸收峰仍出现在 200 nm 以下的远紫外区。例如甲醇的吸收带也在远紫外区,其 $\lambda_{\max} = 183 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

由于上面两种类型跃迁产生的吸收光谱一般需要真空紫外技术才能观察到,实际应用价值不大。

(三) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

含有杂原子的双键(如 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{N}=\text{O}$ 等)化合物大多会发生这种未成键轨道(n 轨道)向反键 π^* 轨道的跃迁。 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量较低,对应的波长范围一般在近紫外区。 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带较弱,其摩尔吸光系数 $\epsilon_{\max} < 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。例如酮基 $\text{C}=\text{O}$ 在 300 nm 附近有一个弱吸收带。

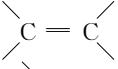



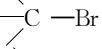

(四) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

任何具有不饱和键(如双键、三键或芳香环)的有机化合物分子中都可能发生电子从 π 轨道向反键 π^* 轨道的跃迁,对应的波长范围较宽。非共轭 π 轨道的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,对应的波长范围为 160~190 nm。两个或两个以上 π 键共轭, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量降低,对应波长移至近紫外光区甚至可见光区。例如,乙烯的吸收峰在 185 nm 以下,丁二烯就移到 217 nm 的紫外区。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的摩尔吸光系数很大,具有单个不饱和键化合物的摩尔吸光系数 ϵ_{\max} 大约在

$10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的紫外 - 可见吸收光谱对有机化合物的分析非常重要,紫外光谱研究的对象主要就是共轭体系。由于 n 电子和 π 电子比较容易激发, π^* 轨道的能量又比较低,所以这两类跃迁所产生的吸收峰波长一般在大于 200 nm 的近紫外区或可见光区。它们都要求化合物分子中含有不饱和键或结构体系(如 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$ 等)以提供 π 轨道。因此,把含有 π 键的不饱和基团称为生色团。一些常见生色团的吸收特性列于表 5-1。

表 5-1 某些生色团的吸收特性

生色团	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}}/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	跃迁类型
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	175	8 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	190	9 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	280	20	$n \rightarrow \pi^*$
	190	2 000	$n \rightarrow \sigma^*$
	160		$\pi \rightarrow \pi^*$
$-\text{COOH}$	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
$-\text{COOR}$	205	50	$n \rightarrow \pi^*$
	165	4 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	500	10	$n \rightarrow \pi^*$
	240	9 000	
$-\text{N}=\text{N}$	340	10	$n \rightarrow \pi^*$
	240		$n \rightarrow \pi^*$
	210	2 000	
	200	300	$n \rightarrow \sigma^*$
	260	500	$n \rightarrow \sigma^*$

二、生色团的共轭作用


当化合物分子中含有两个或两个以上的生色团时,按相互间

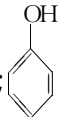
的位置可分为共轲和非共轲两种情况:当两个生色团处于非共轲状态时,各个生色团彼此独立地产生吸收,吸收峰由各生色团的吸收峰加和而成,若两个生色团彼此相邻形成共轲体系,则生色团原有的吸收峰可能会消失而产生新的吸收峰。由于共轲后的 π 电子具有更大的自由度在新结构中运动,使得 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量变小,所以共轲作用产生的新吸收峰向长波方向移动,即发生红移,同时吸收强度也显著增加,这一现象称为生色团的共轲效应。共轲的不饱和键越多,红移现象越明显。表 5-2 表明了共轲作用对一些多烯化合物吸收的影响。

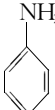
表 5-2 共轲作用对多烯化合物吸收的影响

化合物	乙烯基数目	λ_{\max}/nm	$\epsilon_{\max}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1	193	5 000
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2	217	20 900
$\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{H}$	3	258	35 000
十碳五烯	5	335	118 000
2-羟基- β -胡萝卜素	8	415	210 000
β -胡萝卜素	11	480	139 000
去氢番茄色素	15	504	15 000

还有一些基团,它们本身在近紫外区并不产生吸收峰,如 $-\text{NH}_2$, $\text{RNH}-$, $\text{R}_2\text{N}-$, $-\text{OH}$ 以及卤素等。这些基团中都含有未成键 n 电子,它们能够同生色团上的不饱和键发生共轲作用,使生色团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量降低,引起生色团吸收峰红移、吸收强度增大。这些基团称为助色团,例如:

例如:  : $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} =$

$200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$;  : $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 1 450 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$;

 : $\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 1 430 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。这是由于 $-\text{OH}$ 和

$-\text{NH}_2$ 的未成键 n 电子参加形成多电子共轭 π 键,使分子轨道间的能级差变小,导致分子激发能降低,所以波长向长波方向移动。

三、有机化合物的吸收带

在紫外-可见吸收光谱中,吸收峰在光谱中的波带位置称为吸收带。根据电子及分子轨道的种类,可将吸收带分为四种类型。

(一) R 吸收带

R 带是由化合物的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的。例如 $\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$ 等具有杂原子和双键结构的基团将产生 R 吸收带。R 带的特征是呈平滑带状,对称性强,由于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量小,一般 λ_{max} 在 270 nm 的长波方向,吸收强度比较弱 ($\epsilon_{\text{max}} < 100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),有时易被附近的强吸收峰所掩盖。

(二) K 吸收带

K 带是由共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的。共轭双烯、 α, β -不饱和醛酮、芳香醛酮等含有共轭生色团的化合物的吸收光谱均会出现这个特征吸收带。其特点是吸收峰波长比 R 带短,一般 $\lambda_{\text{max}} > 200 \text{ nm}$,但吸收强度大(摩尔吸光系数 $\epsilon_{\text{max}} > 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

(三) B 吸收带

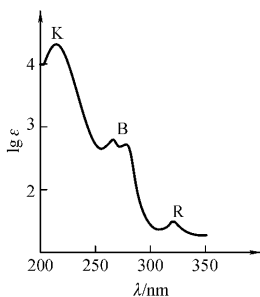
B 带是由芳香环内共轭双键 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和苯环的振动跃迁叠加而产生的,具有清晰的振动精细结构,是芳香族化合物的特征吸收带。其特点是在 230~270 nm 有一系列弱吸收峰。其 $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$, ϵ_{max} 约为 $200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(四) E 吸收带

E 带也是芳香族化合物的特征吸收带,由芳香环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生。例如,苯的 E_1 带落在远紫外区,约在 184 nm,吸收强度特别大(摩尔吸光系数 = $50\,000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); E_2 带在 204 nm,吸

收强度比较大,次于 E_1 带(摩尔吸光系数 $= 7\,400\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)。当苯环上引入生色团或助色团时, E_2 带受到影响而发生红移,吸收强度有所增加。如果 E_2 带红移超过 210 nm ,将衍变为 K 带。

图 5-6 为苯乙酮在正庚烷溶剂中的紫外吸收光谱。苯乙酮的三个吸收峰分别为 K 带: $\lambda_{\text{max}} = 240\text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 1\,300\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; B 带: $\lambda_{\text{max}} = 278\text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 1\,100\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; R 带: $\lambda_{\text{max}} = 319\text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 50\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。



E_1 、 E_2 带和 B 带均是由芳香环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所致,是芳香族化合物的紫外吸收光谱中三个特征吸收谱带,常用于芳香族化合物的鉴定。

图 5-6 苯乙酮在正庚烷中的紫外吸收光谱

表 5-3 某些苯衍生物的吸收特性

化合物	分子式	溶 剂	吸收峰			$\epsilon_{\text{max}} / (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$
			λ/nm	λ/nm	λ/nm	
苯	C_6H_6	碳氢化合物	254	250	204	8 800
甲 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	碳氢化合物	262	260	208	7 900
六甲基苯	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$	碳氢化合物	271	230	221	10 000
氯 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	碳氢化合物	267	200	210	7 400
碘 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	碳氢化合物	258	660	207	7 000
苯 酚	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	碳氢化合物	271	1 260	213	6 200
酚盐离子	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	稀 NaOH 溶液	286	2 400	235	9 400
苯甲酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	乙 醇	272	855	226	9 800
苯 胺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	甲 醇	280	1 320	230	7 000
苯胺盐离子	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	稀 酸	254	160	203	7 500

四、溶剂对紫外 - 可见光谱的影响

紫外 - 可见光谱的测定大多在溶液中进行。溶剂的极性对物质的紫外 - 可见光谱的峰形、强度及最大吸收波长都有影响。一般说来,随溶剂极性增加,由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收峰发生红移;而 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收峰向短波方向移动,即发生蓝移(或称紫移)。

对于大多数能发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的基团,其激发态的极性总是大于基态的极性。溶剂极性增大使激发态能量降低的程度大,从而使基态和激发态的能量差减小,吸收峰红移。能发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的基团,未成键 n 电子与极性溶剂间形成较强的氢键,使 n 轨道的能量降低,而激发态能量降低较小,所以随溶剂极性增大,轨道能量差增大,吸收峰蓝移。

极性溶剂除对吸收带波长有影响外,还影响光谱精细结构和吸收强度。当物质处于低压气态时,分子间的相互作用极弱,其振动(甚至转动)光谱精细结构清晰可见。当它溶于非极性溶剂时,溶剂化作用限制了分子的自由转动,转动光谱就不能表现出来,谱带精细结构不明显。随着溶剂极性的增大,分子间的相互作用加强了,分子振动也受到限制,以致振动精细结构逐渐消失而呈现宽而低的谱带形式。

图 5-7 是四氮杂苯在不同测量条件下的紫外吸收光谱。从光谱 1 可清楚地看到振动和转动能级跃迁产生的光谱精细结构;光谱 2 尚可分辨出振动效应的谱带,而在光谱 3 中,精细结构完全消失,得到的是很宽的吸收带。

在测定有机化合物的紫外 - 可见吸收光谱时,溶剂的选择是十分重要的。在溶解度允许范围内,应尽可能选择非极性溶剂,以获得物质吸收光谱的特征精细结构。与标准谱图进行光谱对照时,必须采用相同的溶剂。所选溶剂在所研究的光谱区域内应该没有明显的吸收,并且不含有其他干扰物质,与溶质没有相互作用

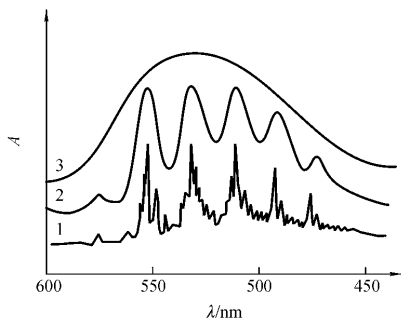


图 5-7 四氮杂苯的紫外吸收光谱

1—在蒸气中 2—在环己烷中 3—在水中

用, 否则会使谱线产生移动、变宽和偏离比尔定律。

常用溶剂使用的波长范围见表 5-4。当测定波长低于此波长时, 溶剂的吸收不可忽略。

表 5-4 紫外-可见光谱常用溶剂使用的波长范围

溶剂	使用波长范围/nm	溶剂	使用波长范围/nm
乙腈	>190	乙醚	>215
己烷	>195	二氯甲烷	>232
环己烷	>205	氯仿	>245
甲醇	>205	四氯化碳	>265
乙醇	>204	二甲亚砜	>265
1-丙醇	>205	N,N-二甲基乙酰胺	>268
2-丙醇	>205	苯	>280
水	>210	丙酮	>330

5-4 紫外-可见分光光度计

一、仪器主要部件的性能与作用

紫外-可见分光光度计主要由光源、单色器、吸收池、检测器和信号显示器组成。

(一) 光源

光源是提供入射光的装置,其基本要求是在仪器的工作波长范围内发射具有足够强度和良好稳定性的连续光谱,且辐射能量随波长无明显变化。在可见光区最常用的光源是钨丝灯和碘钨灯,可使用的波长范围在 $340\sim 2\,500\text{ nm}$ 。氢灯和氘灯是紫外光区常用的连续光源,它们适用的波长范围在 $160\sim 375\text{ nm}$ 。在相同的操作条件下,氘灯的光谱分布与氢灯类似,但光强度比氢灯约大 $3\sim 5$ 倍。紫外-可见分光光度计同时配有可见和紫外两种光源。

(二) 单色器

单色器是一种能将光源辐射的复合光分解为单色光的装置。通常由入射狭缝、准直镜、色散元件、聚焦透镜和出射狭缝等部件组成。其核心部分是色散元件。单色器的性能主要取决于色散元件的质量。常用的色散元件有棱镜和光栅。由于光栅在紫外、可见及近红外光谱区域内具有良好而均匀一致的色散能力,因此,现在的商品仪器几乎都用光栅作为色散元件。

(三) 吸收池

吸收池是用于盛装溶液并提供一定吸光厚度的器皿。它由透明的光学玻璃或石英材料制成,以透过所研究光谱区域的辐射。因此,在可见光区可以用玻璃吸收池,在紫外光区进行测定时用石英吸收池。

(四) 检测器

检测器是测量单色光透过溶液后光强度变化的装置。现在使用的分光光度计多使用光电管或光电倍增管作为检测器。它们通过光电效应将照射在检测器上的光信号转变为电信号(详见本书第2章)。

(五) 信号显示器

信号显示器的作用是将放大信号以适当方式显示或记录下来。简易型分光光度计通常采用悬镜式光电反射检流计测量光电流。较高档的分光光度计采用函数记录仪、数字显示器或微处理机显示结果。

二、紫外 - 可见分光光度计的类型

根据仪器的光学系统可以将紫外 - 可见分光光度计分为单波长分光光度计和双波长分光光度计。其中,单波长分光光度计又有单光束和双光束之分。

(一) 单波长单光束分光光度计

目前广泛采用的简易型单光束分光光度计是国产 721 型分光光度计。它的基本结构如图 5-8 所示。由光源发出的复合光经单色器分光后得到单色光,此单色光通过参比溶液或样品溶液后照射在光电检测器上转变为电信号,再经放大后在显示器上以吸光度或透射比的形式显示出来。

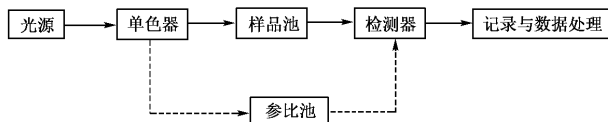


图 5-8 单光束分光光度计结构示意图

国产 751, 752, 722, 724 型以及英国 UNICAM SP-500 型、美国 Beckman DU-8 型等仪器均属此类。

(二) 单波长双光束分光光度计

图 5-9 是一种双光束分光光度计的结构示意图。

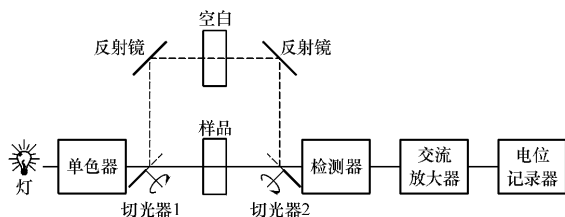


图 5-9 双光束分光光度计的结构示意图

它在单色器后、样品吸收池前有一个转动扇轮镜(或前平面镜)作为切光器(光束分裂器),将同一波长的单色光分解为强度相等的两束光,经过同步反射镜调制以极快的速度交替通过参比溶液和样品溶液,并交替到达同一检测器。如果两束光的辐射功率相同,则交流放大器无信号输出。如果两束光的辐射功率不同,则交流放大器产生不平衡信号,经对数转换将其转换成吸光度或透射比并作为波长的函数记录下来。

双光束分光光度计对参比信号和样品信号的测量几乎是同时进行的,能自动消除并补偿由于光源强度不足和电子检测系统的波动等引起的误差,提高了测量的精密度和准确度。双光束分光光度计一般都能自动记录吸收光谱曲线,适用于在较宽的光谱区域研究复杂吸收光谱的定性分析。此类仪器有国产 730 型和 740 型,日本岛津 UV-340 型和美国 PERKIN ELMER Lambda 9 型等。

(三) 双波长分光光度计

双波长分光光度计与单波长分光光度计的主要差别在于使用双单色器,如图 5-10 所示。

将同一光源发出的光分为两束,分别经过两个单色器后得到两束强度相同、波长分别为 λ_1 和 λ_2 的单色光。利用切光器使两

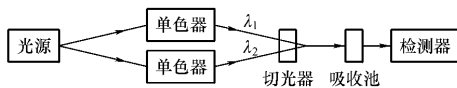


图 5-10 双波长分光光度计工作原理图

光束以一定的频率交替地照射到同一吸收池溶液,然后检测其透过光强度,得到的信号经系统处理后显示出两个波长下的吸光度之差值(ΔA)。根据 $\Delta A = (\epsilon_{\lambda_1} - \epsilon_{\lambda_2})bc$ 进行定量分析。

双波长分光光度法的优点是它不需用参比溶液,可以通过波长的选择方便地消除由于样品浑浊产生的背景干扰或共存组分的吸收干扰,校正由于光源强度变化引起的误差,使测定的准确度显著提高,适用于浑浊液和多组分混合物的定量分析。

5-5 紫外-可见吸收光谱法的应用

紫外-可见吸收光谱在某种程度上反映了化合物的性质和结构,主要用于有机化合物的定性、定量和结构分析。此外,紫外-可见吸收光谱法还可以用来研究化合物的组成及测定某些化合物的物理化学参数。

一、化合物的鉴定

利用标准样品或标准谱图对未知化合物进行鉴定时,可采用吸收光谱对照法,即在相同的测量条件下,测定未知化合物的吸收光谱和标准样品的吸收光谱,或将未知化合物的吸收光谱与文献上提供的标准吸收光谱进行对照。如果两者吸收光谱的形状、吸收峰的数目、最大吸收波长以及吸收带强度等完全一致,则可初步确定在它们的分子结构中,存在相同的生色团(如羰基、苯环和共轭双键体系等)。常用的标准吸收谱图可采用 Sadtler Research Laboratories 编著的《The Sadtler Standard Spectra—Ultraviolet》,

自 1964 年的第一卷至 1991 年的第 150 卷,共收集了 4.36 万张标准紫外图谱。由于大多数有机化合物的紫外-可见吸收光谱比较简单,谱带宽且数目少,缺乏精细结构特征,而且很多生色团的吸收峰几乎不受分子中其他非吸收基团的影响,因此,仅依据紫外-可见吸收光谱数据来鉴定未知化合物具有较大局限性,必须与其他方法如红外光谱法、核磁共振波谱法和质谱法等相配合,才能对未知化合物进行准确的鉴定。

二、化合物纯度检验

利用紫外-可见吸收光谱法检查化合物纯度,也是一种简便而有效的方法。例如,在药物分析中常常需要检查阿司匹林片剂中是否存在水杨酸。阿司匹林(ASA)在空气中容易吸收水分而产生水杨酸(SA),前者在 280 nm 处有一强吸收带,后者的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带在 312 nm。因此,只要检查在 312 nm 处是否出现吸收峰,即可判断阿司匹林片剂中是否存在水杨酸。

三、有机化合物的结构分析

由紫外-可见吸收光谱可以得到各吸收带的最大吸收波长 λ_{\max} 和相应的摩尔吸光系数 ϵ_{\max} 两种重要数据,它们反映了分子内共轭体系的特征,虽不能反映整个分子结构,但对于推测与鉴定化合物中的官能团和共轭体系还是有一定价值的。

如果某化合物的紫外可见光谱在 200~400 nm 范围内无吸收,说明该化合物可能为饱和直链烃、脂环烃或其他饱和的脂肪族化合物或是只含一个双键的烯烃等。

若化合物在 210~250 nm 范围有强吸收带,其 $\epsilon_{\max} > 10^4$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (这是 K 带的特征),表示该化合物分子可能存在共轭双键(共轭二烯或 α, β 不饱和醛、酮)。如在 260 nm, 300 nm 和 330 nm 左右有高强度吸收峰,则表明分子中含有更大的共轭 π 键体系。

如果化合物在 230~270 nm 范围有中等强度吸收带 $\epsilon_{\max} = 10^2 \sim 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 或显示不同程度的振动精细结构(B 带)表明分子中有苯环存在。此外,苯环在 184 nm 和 202 nm 处还有很强的 E 吸收带。

若在 270~300 nm 有一个随溶剂的极性增加而蓝移的弱吸收带则表明有羟基存在。

此外,还可以根据化合物可能的分子结构,配合经验计算来推断其紫外-可见吸收峰的位置 λ_{\max} , 并与实测值对照,以确定预测的化合物结构是否正确。

四、定量分析

(一) 单组分化合物的分析

若样品溶液中只含有一种组分,或者混合物溶液中待测组分的吸收峰与其他共存组分的吸收峰不互相重叠时,可采用校准曲线法进行定量测定。

校准曲线法是紫外-可见分光光度法中最常用的分析方法之一。首先绘制待测组分的吸收曲线,由此选择最大吸收波长作为测定波长。然后配制一系列不同浓度的标准溶液,以试剂空白溶液为参比,在选定波长下分别测定它们的吸光度 A 。然后在坐标纸上以吸光度 A 为纵坐标,以标准溶液的浓度 c 为横坐标绘制校准曲线。当溶液的浓度符合朗伯-比尔定律的线性范围时,校准曲线是一条通过原点的直线。在相同条件下测定待测组分的吸光度 A_x ,从校准曲线上即可求得待测组分的浓度 c_x 或含量,如图 5-11 所示。

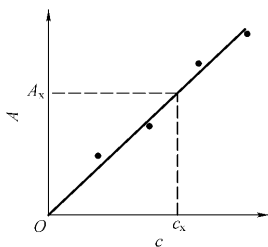


图 5-11 单组分化合物的校准曲线

此外,还可以利用计算

机或计算器求出校准曲线的一元线性回归方程,由该方程即可求得未知物浓度。其方法是根据一系列吸光度-浓度数据求出回归方程。其公式如下

$$A_x = Kc_x + B$$

式中

$$K = \frac{n \sum c_i A_i - \sum c_i \sum A_i}{n \sum c_i^2 - (\sum c_i)^2},$$

$$B = \frac{\sum c_i^2 A_i - \sum c_i \sum c_i A_i}{n \sum c_i^2 - (\sum c_i)^2}, \quad c_x = \frac{A_x - B}{K}$$

c_i 和 A_i 分别为所配制标准溶液浓度及所对应的吸光度值, c_x 和 A_x 为未知物浓度和吸光度。

(二) 混合物中多组分的测定

如果溶液中含有两个或两个以上吸光组分,它们的吸收光谱在测定波长处互相重叠时,只要各组分的吸光性能符合朗伯-比尔定律,就可根据吸光度的加和性原则测定各个组分的浓度。所谓吸光度的加和性,是指在测定波长下,含有多种吸光组分的溶液,只要各组分间不存在着相互作用,总吸光度为各个组分的吸光度之和,即

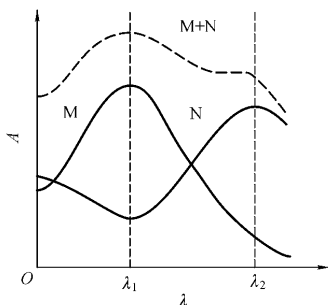


图 5-12 两组分混合物的吸收光谱

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n \quad (5-16)$$

图 5-12 是两个组分 M 和 N 各自的吸收光谱和它们混合后的吸收光谱。设 λ_1 和 λ_2 各为两组分的最大吸收波长, A_{λ_1} 和 A_{λ_2} 分别是混合物在 λ_1 和 λ_2 处的总吸光度, 设吸收池厚度为 1 cm, 根据吸光度的加和性原则, 可得到如下的联立方程组

$$\begin{cases} A_{\lambda_1} = \epsilon_{\lambda_1}^M \cdot c_M + \epsilon_{\lambda_1}^N c_N \\ A_{\lambda_2} = \epsilon_{\lambda_2}^M \cdot c_M + \epsilon_{\lambda_2}^N c_N \end{cases} \quad (5-17)$$

式中 c_M 和 c_N 分别为混合物中组分 M 和 N 的浓度, $\epsilon_{\lambda_1}^M$, $\epsilon_{\lambda_1}^N$, $\epsilon_{\lambda_2}^M$ 和 $\epsilon_{\lambda_2}^N$ 分别为 M 和 N 在波长 λ_1 和 λ_2 处的摩尔吸光系数。解此联立方程组, 即可求出 c_M 和 c_N 。

联立方程组法也可用于两种以上吸光组分的同时测定。但该方法的测定误差随测定组分的增多而增大。近年来, 由于使用微处理器控制的附有测量和数据处理软件的分光光度计, 使更复杂的多组分体系可由仪器直接给出测定结果。

(三) 双波长等吸收测定法

当吸收光谱互相重叠的两组分共存时, 利用双波长法可以消除共存组分的干扰, 对单个组分或同时对两个组分进行测定。

例如两组分 (X+Y) 混合体系中, 各组分的吸收光谱如图 5-13 所示。若测定组分 X 的含量, 则组分 Y 的干扰可通过选择对 Y 组分为等吸收的两个波长 λ_1 和 λ_2 加以消除。一般选择被测组分 X 的最大吸收波长为测量波长 λ_2 , 于 λ_2 处作垂线与 Y 的吸收光谱曲线相交于 P 点, 由此交点作 λ 轴的平行线与 Y 的吸收曲线交于另一点 Q, 选取此点对应的波长 λ_1 为参比波长。则组分 Y 在 λ_1 和 λ_2 具有相等的吸光度。对混合物进行测定, 可得到如下方程

$$\begin{cases} A_{\lambda_1} = A_{\lambda_1}^X + A_{\lambda_1}^Y \\ A_{\lambda_2} = A_{\lambda_2}^X + A_{\lambda_2}^Y \end{cases} \quad (5-18)$$

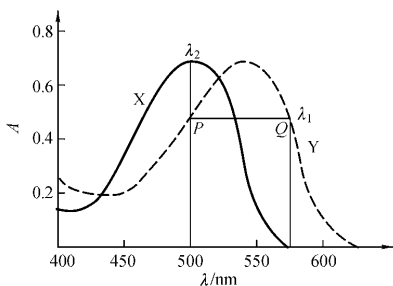


图 5-13 双波长等吸收测定
法选择波长 λ_1 λ_2 示意图

$$\Delta A = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2} = A_{\lambda_1}^X + A_{\lambda_1}^Y - A_{\lambda_2}^X - A_{\lambda_2}^Y$$

由于干扰组分 Y 在 λ_1 和 λ_2 处具有等吸收, 即

$$A_{\lambda_1}^Y = A_{\lambda_2}^Y$$

故

$$\Delta A = A_{\lambda_1}^X - A_{\lambda_2}^X = (\epsilon_{\lambda_1}^X - \epsilon_{\lambda_2}^X)bc \quad (5-19)$$

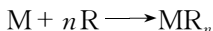
对于被测组分 X 来说 $(\epsilon_{\lambda_1}^X - \epsilon_{\lambda_2}^X)$ 为一定值, 吸收池厚度 b 也是固定的, 所以, 双波长法测得的 ΔA 与组分 X 的浓度 c 成正比, 而与干扰组分无关, 这就是双波长等吸收测定法的定量理论基础。同理, 适当选择组分 X 具有等吸收的两个波长, 也可以对组分 Y 进行定量测定。

(四) 络合物组成的测定

应用吸收光谱法测定络合物的组成有多种方法, 这里仅介绍摩尔比法。

摩尔比法又称饱和法。它是根据在络合反应过程中金属离子被配位显色剂所饱和的原理来测定络合物组成的。

设络合反应为



式中 M 为金属离子, R 为配位显色剂, MR_n 为待测络合物。 M 与 R 对 MR_n 的吸收均不干扰, 设两者的分析浓度分别为 c_M 、 c_R ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

测定时, 固定金属离子浓度, 改变显色剂的浓度, 配制一系列 c_R/c_M 值不同的溶液, 以相应的试剂空白为参比, 在选定波长下测量各溶液的吸光度 A , 然后以吸光度 A 为纵坐标, c_R/c_M 为横坐标作图(图 5-14)。

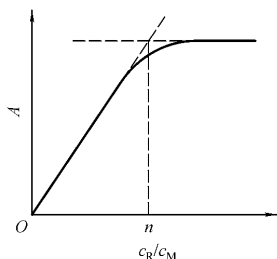


图 5-14 摩尔比法示意图

当加入的显色剂 R 还未能使金属离子定量转化为 MR_n 时, 曲线显示直线部分, 当加入的显色剂使 M 定量转化为 MR_n 并稍有过量时, 曲线便出现转折, 加入的显色剂继续过量时, 吸光度不再增大, 曲线便成水平直线。此时表明溶液中的金属离子全部形成络合物。若络合物比较稳定, 则曲线的转折点明显; 反之, 则不明显, 这时可采用外推法求两直线的交点。交点对应的 c_R/c_M 值即是有色络合物 MR_n 的配位数 n 值。

这种方法操作简便, 适用于配比单一、离解度小、配位数高的络合物组成的测定。

思考题与习题

5-1 分子吸收光谱有哪几种类型? 都是怎样产生的? 各有什么特点?

5-2 为什么有机化合物的紫外-可见光谱大都是带状光谱? 在什么条件下才可以看到紫外-可见光谱的精细结构?

5-3 与有机化合物的紫外-可见光谱有关的电子跃迁类型有哪些? 能量高低顺序如何? 和有机化合物的结构有什么关系?

5-4 写出朗伯-比尔定律的数学表达式, 并指出每个符号的物理意义

和单位。

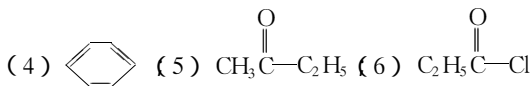
5-5 说明朗伯-比尔定律适用的前提和范围,简述偏离朗伯-比尔定律的原因。

5-6 将 2.0 mg 的某化合物溶于 25 mL 水溶液中,在 1.0 cm 的吸收池中测定。在最大吸收波长处测得吸光度为 0.73。已知该化合物的摩尔质量为 $120.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$,求其摩尔吸光系数。

5-7 有机化合物的紫外吸收光谱中有哪几种类型的吸收带?它们各具有什么特点?代表哪些基团的吸收特性?

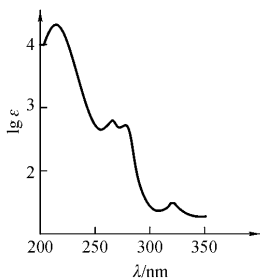
5-8 指出下列化合物可能产生的电子跃迁类型

(1) $-\text{CH}=\text{CH}-$ (2) $-\text{N}=\text{N}-$ (3) $\text{HC}\equiv\text{CH}$;



5-9 某化合物在 286 nm 处有最大吸收。将样品配制成 $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液,用 2 cm 吸收池测得透射比为 50%。计算摩尔吸光系数。

5-10 有一分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ 的化合物,测得其紫外光谱如下图所示。结合图示说明该化合物有几个不同的吸收带?都是什么带?分子中可能有何种生色团?试确定分子的结构式。



5-11 已知相对分子质量为 168 的某化合物在最大吸收波长处的摩尔吸光系数 $\epsilon_{\text{max}} = 1.4 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。现将 0.250 mg 的该化合物配制成 100 mL 的乙醇溶液,用 0.5 cm 的吸收池测得吸光度 A 为 0.950。求该化合物的含量。

本章小结

本章主要讲述了分子吸收光谱的产生、朗伯-比尔定律、紫外-可见分光光度计和紫外-可见吸收光谱法在定性、定量及结构分析

中的应用。

1. 紫外 - 可见吸收光谱是分子中电子能级跃迁产生的电子光谱。电子能级的跃迁必然伴随振动能级和转动能级的跃迁。因此分子光谱比原子光谱复杂的多, 往往呈现带状。

有机化合物的紫外 - 可见吸收光谱与其分子结构密切相关。与紫外 - 可见吸收光谱有关的电子跃迁有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。其中, 实现 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需吸收的辐射能量处于波长大于 200 nm 的近紫外或可见光区。所以, 紫外 - 可见吸收光谱法是研究含有不饱和基团和共轭体系的有机化合物的重要手段。

2. 在紫外 - 可见吸收光谱中, 根据吸收峰在谱带中的位置分为不同的吸收带。R 吸收带由 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生, 波长较长, 但强度很弱; K 吸收带是由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的, 含有共轭生色团的化合物紫外吸收光谱都呈现这类谱带, 随共轭体系增长, K 带向长波方向移动; B 吸收带是由芳香环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的, 在 230 ~ 270 nm 处呈现一系列较弱的、具有精细结构的吸收带, 是识别苯环的重要标志; E 吸收带也是芳香族化合物的特征吸收带。识别上述几种吸收带对推断有机化合物的结构很有帮助。

3. 紫外 - 可见分光光度计主要由光源、单色器、吸收池、检测器和信号显示器五部分组成。本章简述了单波长单光束、双光束和双波长分光光度计的工作原理。

4. 根据物质的紫外 - 可见吸收光谱可以对有机化合物进行定性、定量和结构分析。根据紫外 - 可见吸收光谱的吸收峰形状、最大吸收峰波长和峰强度, 采用光谱对照法可以对有机化合物进行鉴定和结构分析。在定量分析中, 对单组分的测定可采用校准曲线法; 对多组分, 当其吸收光谱在测定波长处相互重叠时, 只要各组分的吸光性质能符合朗伯 - 比尔定律, 就可依据吸光度的加合性原则, 用联立方程的求解方法测定各组分的浓度, 此外还可采用双波长等吸收测定法进行定量分析。

第 6 章 红外光谱法

红外光谱法(Infrared Spectrometry, IR)是根据物质对红外辐射的选择性吸收特性而建立起来的一种光谱分析方法。分子吸收红外辐射后发生振动和转动能级的跃迁,故红外光谱又称为分子振动-转动光谱。所以,红外光谱法实质上是一种根据分子内部原子间的相对振动和分子转动等信息来鉴别化合物和确定物质分子结构的分析方法。

6-1 红外光谱法概述

一、红外光区的划分

红外辐射(或称红外光)是波长接近于可见光但能量比可见光低的电磁辐射,红外辐射就是因为其能量低于可见光区的红光而得名。红外光的波长范围约为 $0.75 \mu\text{m} \sim 1\,000 \mu\text{m}$ 。根据所采用的实验技术以及获得信息的不同,将红外光按波长划分为三个区域(见表 6-1)。

表 6-1 红外光谱的三个波区

区域	$\lambda/\mu\text{m}$	σ/cm^{-1}	能级跃迁类型
近红外区(泛频区)	0.75~2.5	13 158~4 000	OH、NH 及 CH 键的倍频吸收
中红外区(基频区)	2.5~25	4 000~400	分子中原子振动和分子转动
远红外区(转动区)	25~1 000	400~10	分子转动、骨架振动

由于绝大多数有机物和无机物的基频吸收带都出现在中红外区,因此中红外区是研究和应用最多的区域,积累的资料也最多,仪器技术最为成熟。通常所说的红外光谱即指中红外光谱。

二、红外光谱的表示方法

当用一定频率的红外光作用于物质分子时,物质分子将吸收一定频率的红外辐射。当物质分子中某个基团的振动频率和红外光的频率一致时,二者发生共振,分子吸收能量,由原来的振动(转动)基态能级跃迁到能量较高的振动(转动)能级。将分子吸收红外辐射的情况用仪器记录下来,即得红外光谱图。

一般用 $T-\sigma$ 曲线或 $T-\lambda$ 曲线来表示红外光谱。在红外光谱图中,横坐标表示吸收峰的位置,通常有波长(λ)及波数(σ)两种标度,其单位分别为 μm 和 cm^{-1} , λ 与 σ 的关系为:

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (6-1)$$

由于辐射能 E 与波数 σ 呈线性关系($E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \sigma$),用波数描述吸收谱带位置较为简单,且便于与拉曼(Raman)光谱进行比较,所以近年来的红外光谱均采用波数等间隔分度。纵坐标一般用透射比 $T(\%)$,因而吸收峰向下,波谷向上,见图 6-1

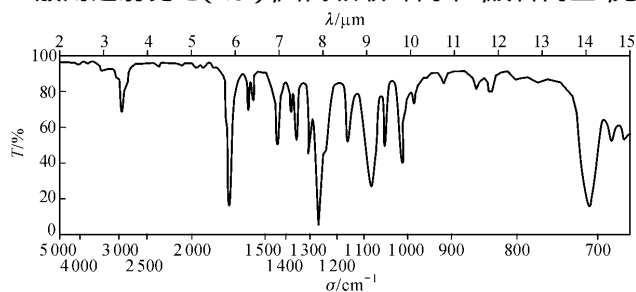


图 6-1 苯甲酸乙酯的红外光谱图

三、红外光谱法的特点和应用

(1) 红外光谱与紫外 - 可见吸收光谱同属于分子光谱范畴, 但它们的产生机制、研究对象和使用范围不尽相同。紫外 - 可见光谱是电子 - 振动 - 转动光谱, 研究的主要对象是不饱和有机化合物, 特别是具有共轭体系的有机化合物。而红外光谱是振动 - 转动光谱, 主要研究在振动中伴随有偶极矩变化的化合物。因此除了单原子分子和同核分子, 如 Ne, He, O₂, N₂, Cl₂ 等少数分子外, 几乎所有化合物均可用红外光谱法进行研究, 研究对象和适用范围更加广泛。

(2) 红外光谱最突出的特点是具有高度的特征性, 除光学异构体外, 每种化合物都有自己特征的红外光谱。它作为“分子指纹”被广泛地用于分子结构的基础研究和化学组成的分析上。红外吸收谱带的波数位置、波峰的数目及强度, 反映了分子结构上的特点, 可以用来鉴定未知物的分子结构组成或确定其化学基团, 而吸收谱带的吸收强度与分子组成或其化学基团的含量有关, 可用于进行定量分析或纯度鉴定。

(3) 红外光谱法对气体、液体、固体样品都可测定, 具有样品用量少、分析速度快、不破坏样品等特点。

(4) 自 20 世纪 70 年代以来, 随着计算机的高速发展以及傅里叶变换红外光谱仪和各种联用技术的出现, 大大拓宽了红外光谱的应用范围。例如, 红外与色谱联用可以进行多组分样品的分离和定性; 与显微红外联用可进行微区(10 μm × 10 μm)和微量(10⁻¹² g)样品的分析鉴定; 与热失重联用可进行材料的热稳定性研究; 与拉曼光谱联用可得到红外光谱弱吸收的信息。这些新技术为物质结构的研究提供了更多的手段。因此, 红外光谱成为现代分析化学和结构化学不可缺少的工具, 红外光谱法被广泛地应用于有机化学、高分子化学、无机化学、化工、催化、石油、材料、生物、医药和环境保护等领域。

6-2 红外光谱法基本原理

一、红外光谱产生的条件

物质分子吸收红外辐射发生振动和转动能级跃迁,必须满足以下两个条件:一是辐射光子的能量与发生振动和转动能级间的跃迁所需的能量相等;二是分子振动必须伴随有偶极矩的变化,辐射与物质之间必须有相互作用。由于分子的振动导致分子中电荷分布发生改变即偶极矩发生有规则的变化时,会产生一个与红外辐射电磁场相互作用的交变电磁场。当红外辐射的频率与分子振动能级差所对应的辐射频率相匹配时,分子与辐射相互作用(振动耦合)而发生能量交换,从而使分子振动的振幅增大,即吸收红外辐射,发生振动能级的跃迁。因此,并非所有的振动都会产生红外吸收,只有偶极矩发生变化的振动才能引起可观测的红外吸收,这种振动称为红外活性振动,偶极矩等于零的分子振动不能产生红外吸收,称为红外非活性振动。例如,CO分子周围的电荷分布是不对称的,其中一个原子的电荷密度大于另一个原子,因此当两原子中心间距发生改变即发生振动时,将产生一个可与辐射电磁场相互作用的振动电磁场。若辐射频率与分子固有振动频率相一致,就会有能量转换而使分子振动发生变化,而吸收辐射后,不对称分子围绕其质心的转动也会引起周期性的偶极矩变化,因此也可以与辐射发生相互作用。而O₂、N₂或Cl₂这样一些同核双原子分子发生振动和转动时,没有偶极矩的变化,因此这些分子不吸收红外辐射,是非红外活性的。

综上所述,当一定频率的红外辐射照射分子时,如果分子中某个基团的振动频率和它一致,两者就产生共振,此时的光子能量通过分子偶极矩的变化而传递给分子,被其基团吸收而产生振动跃迁,如果红外辐射频率与分子基团振动频率不一致,则该部分的红

外辐射就不被吸收。研究在不同频率照射下分子吸收前后辐射强度的变化可得到红外吸收光谱。

二、双原子分子的振动

为简便起见,首先讨论双原子分子的振动光谱。忽略分子的转动,可将双原子分子中的两个原子视为质量为 m_1 和 m_2 的刚体小球,而把连接两原子的化学键设想为质量可以忽略不计的弹簧如图 6-2 所示。两原子沿着键轴方向在平衡位置附近以非常小的振幅作周期性的伸缩振动,称为简谐振动。双原子分子的振动方式可近似地看作是谐振子的简谐振动。

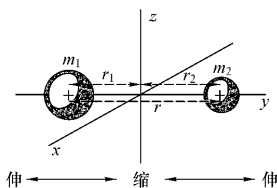


图 6-2 双原子分子谐振子的简谐振动模型

根据经典力学的虎克(Hooke)定律,双原子分子简谐振动的频率可按下式计算

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6-2)$$

或用波数表示

$$\sigma = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6-3)$$

式中 σ 为化学键振动频率(cm^{-1}); k 为弹簧的力常数,在此为连结两个原子的化学键力常数,单位为 $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ (牛顿·厘米 $^{-1}$),其定义为将两原子由平衡位置伸长单位长度时的恢复力。单键的力常数约为 $5 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$,双键和参键的力常数分别近似为单键的 2 倍和 3 倍,见表 6-2。 c 为光速; μ 为振动双原子的折合质量, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$,以原子质量(u)为单位。

表 6-2 一些化学键的键力常数 k

键型	$k/(\text{N}\cdot\text{cm}^{-1})$	键型	$k/(\text{N}\cdot\text{cm}^{-1})$	键型	$k/(\text{N}\cdot\text{cm}^{-1})$
H—F	9.7	$\equiv\text{C—H}$	5.9	C—C	4.5
H—Cl	4.8	$=\text{C—H}$	5.1	C—O	5.4
H—Br	4.1	$-\text{C—H}$	4.8	C—F	5.9
H—I	3.2	$-\text{C}\equiv\text{N}$	18	C—Cl	3.6
O—H	7.7	$-\text{C}=\text{C}$	15.6	C—Br	3.1
N—H	6.4	$=\text{C}=\text{O}$	12	C—I	2.7
S—H	4.3	C=C	9.6		

将有关常数代入式(6-3)中,化简后得

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = 1303 \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6-4)$$

式(6-3)和(6-4)称为分子振动方程式。由此可知,作简谐振动的双原子分子的基本振动频率与化学键的常数及相对原子质量有关。化学键的力常数 k 越大,折合质量 μ 越小,则化学键的基本振动频率越高,红外吸收谱带将出现在高波数区域。例如 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 和 C—C 三种键结构的相对原子质量相同,键力常数大小顺序是三键 > 双键 > 单键,因此 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的吸收峰出现在约 2222 cm^{-1} ,而 $\text{C}=\text{C}$ 约在 1667 cm^{-1} , C—C 在 1429 cm^{-1} 附近。对于化学键相同的基团,相对原子质量越大,化学键的振动频率越低,红外吸收谱带将产生在低波数区域。如 C—C , C—O , C—N 三种键的力常数相近,但相对原子折合质量不同: $\text{C—C} < \text{C—N} < \text{C—O}$,因而它们的基频振动峰分别出现在 1430 , 1330 和 1280 cm^{-1} 附近。

例 6-1 计算 C—H 伸缩振动吸收峰的频率。(已知键力常数 $k_{\text{C—H}} =$

$$\textcircled{1} \quad \sigma = \frac{1}{2 \times 3.1416 \times 2.997 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}} \cdot \sqrt{\frac{k(\text{N}\cdot\text{cm}^{-1})}{\mu \times 1.6606 \times 10^{-27} \text{ kg}}}$$

因为

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$$

所以

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = 1303 \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

5.1 N·cm⁻¹)

解 键力常数

$$k_{\text{C-H}} = 5.1 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$$

折合质量

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1.0 \times 12.0}{1.0 + 12.0} \text{ u} \\ &= 0.92 \text{ u}\end{aligned}$$

$$\sigma = 1303 \sqrt{\frac{5.1}{0.92}} \text{ cm}^{-1} \approx 3068 \text{ cm}^{-1}$$

从实验上观察到的 C—H 伸缩振动吸收峰在此频率附近,同计算值基本符合。由于氢原子质量小,所以含氢原子的单键基本振动频率都出现在中红外的高频区,例如氯仿 CHCl₃ 的 C—H 伸缩峰在 2915 cm⁻¹。由于各种有机化合物的结构不同,它们的原子质量和化学键力常数各不相同,就会出现不同的吸收频率,因而有其各自的红外吸收光谱。从而说明把双原子分子的伸缩振动近似地看作是谐振子的简谐振动,基本能够反映分子振动光谱的主要特征。应该指出的是,上述用经典力学方法处理分子的振动是宏观处理方法,或是近似处理方法,事实上一个真实分子的振动能量变化是量子化的。另外,一个分子中基团与基团之间,基团中的化学键之间都存在着相互影响,因此基本振动频率除了决定于化学键两端的原子质量、化学键的力常数外,还与内部因素(结构因素)及外部因素(化学环境)有关。

三、多原子分子的振动

上述双原子分子的振动是最简单的,它只有一种振动形式,即沿键轴的伸缩振动。多原子分子的振动则要复杂得多,但可以把它们的振动分解成许多简单的基本振动,即简正振动。

(一) 简正振动

简正振动是分子的基本振动,它是指分子质心保持不变,整体不转动,每个原子都在其平衡位置附近做简谐振动,其振动频率和位相都相同,即每个原子都在同一瞬间通过其平衡位置或达到最大位移值。分子中任何一个复杂振动都可以看成是这些简正振动

的线性组合。

(二) 简正振动的基本形式

简正振动有多种形式,大体上可分为两类,即伸缩振动和弯曲振动。

1. 伸缩振动 原子沿键轴方向伸缩,使键长发生变化而键角不变的振动称为伸缩振动,用符号 ν 表示。按其对称性的不同,它又可分为对称伸缩振动(ν_s)和不对称伸缩振动(ν_{as})。前者是指振动时各个键同时伸长或缩短,以符号 ν_s 表示;后者是指有的键伸长、有的键缩短,以符号 ν_{as} 表示。对同一基团而言,不对称伸缩振动的频率及吸收强度总是高于对称伸缩振动。

2. 弯曲振动 弯曲振动又叫变形振动,是一种基团键角发生周期性地变化而键长不变的振动形式,它又可分为面内弯曲振动和面外弯曲振动两种类型。面内弯曲振动的振动方向位于分子平面内,而面外弯曲振动是垂直于分子所在平面的一种弯曲振动。

面内弯曲振动又分为剪式弯曲振动和平面摇摆振动。剪式弯曲振动是指两个原子在同一平面内彼此相向弯曲的振动形式,以符号 δ 表示。平面摇摆振动是指两个原子作为一个整体在分子平面内左右摆动的振动,以符号 ρ 表示。

面外弯曲振动也分为两种。一种是面外摇摆振动,是基团作为一个整体在垂直于分子对称平面的前后摇摆,键角基本不发生变化,以符号 ω 表示。另一种是面外扭曲振动,即两个原子在垂直于分子平面的方向上前后相反地来回扭动,以符号 τ 表示。

图 6-3 所示为亚甲基的几种振动形式。

(三) 振动自由度

多原子分子振动形式的多少可用振动自由度来描述。每个振动自由度相应于红外光谱上一个基频吸收带。对于单个原子,如果不考虑其中电子的运动(即将电子的整体看成一个质点),则描述其在三维空间里的运动需用 xyz 三个坐标来描述,即每个原子在空间的运动有三个自由度, N 个原子组成的分子则有 $3N$ 个自

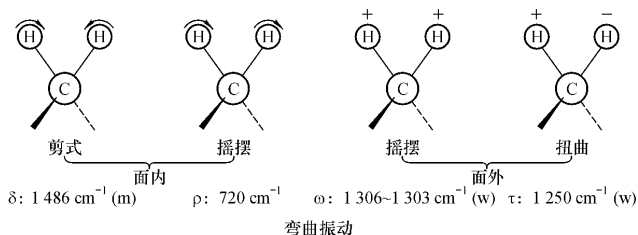
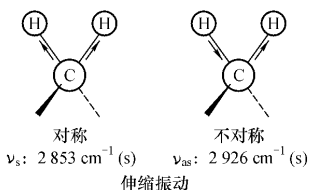


图 6-3 亚甲基的简正振动形式

+ 表示垂直于纸面向上运动；- 表示垂直于纸面向下运动

由度。这些原子由化学键联结为一个整体，作为整体的分子，其运动状态有三种，除振动自由度外还有质心沿 xyz 三个坐标方向的平动自由度和整个分子绕 xyz 轴转动的转动自由度。由 $3N$ 个运动自由度扣除平动和转动自由度后为分子的振动自由度或分子的简正振动数目。因而对于非线性分子，其振动自由度为 $3N - 6$ ；对于直线型分子，若以 x 轴为键轴，则整个分子只能绕 yz 轴转动，所以其振动自由度为 $3N - 5$ 。

例如，水分子是非线性分子，振动自由度为 $3 \times 3 - 6 = 3$ ，其三种基本振动形式如图 6-4 所示。这三种振动形式都是红外活性振动，在红外光谱上产生三个吸收峰。

又如 CO_2 分子为线性分子，振动自由度为 $3N - 5 = 3 \times 3 - 5$ ，即有四种基本振动形式，如图 6-5 所示

从理论上讲，各种振动形式都有其特定振动频率，在红外光谱

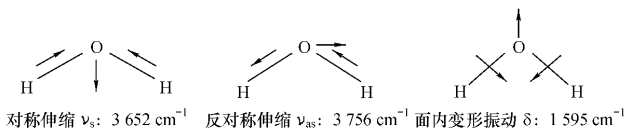


图 6-4 水分子基本振动形式

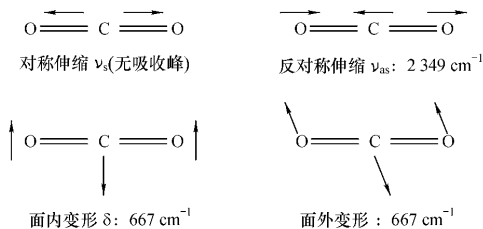


图 6-5 CO_2 基本振动形式

图中都应有其相应的吸收谱带,但实际上并非如此。绝大多数化合物在红外光谱图上出现的基频吸收带数目往往小于理论上计算的振动自由度。其原因主要有:

1. 红外非活性振动 例如 CO_2 分子的对称伸缩振动(ν_s : $1\ 388\ \text{cm}^{-1}$)使它的两个键偶极矩方向相反,大小相等,正负电中心重合,没有伴随偶极矩的变化,所以不产生红外吸收。

2. 简并 不同振动形式有相同的振动频率,如 CO_2 分子的面内和面外弯曲振动因频率完全相同而发生简并,故在其红外光谱中只能看到一个 $667\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收谱带。

3. 仪器分辨率不高 难以分辨那些频率十分接近和强度很弱的吸收峰,或有的吸收峰不在仪器检测范围之内。

在中红外光谱中,除了有基团由基态向第一振动激发态跃迁所产生的基频峰外,还有由基态跃迁到第二、第三激发态等所产生

的吸收峰,称为倍频峰。除倍频峰外,尚有合频峰 $\nu_1 + \nu_2$, $2\nu_1 + \nu_2$, ... 差频峰 $\nu_1 - \nu_2$, $2\nu_1 - \nu_2$, ... 等。倍频峰、合频峰和差频峰统称为泛频峰。泛频谱带一般较弱,且多出现在指纹区,使光谱变得复杂,增强了红外光谱鉴别复杂结构的特征性。

四、吸收谱带的强度

红外谱带的强度是一个振动跃迁概率的量度,而跃迁概率与分子振动时偶极矩的变化大小有关。化学键的极性越强,振动时偶极矩变化越大,吸收谱带越强。例如 $C=O$ 和具有强极性的基团 $Si-O$, $C-Cl$ 等都具有很强的红外吸收谱带,而 $C=C$, $C-C$, $C-N$ 等弱极性基团,其伸缩振动吸收带较弱。

分子的对称性越高,振动时偶极矩变化越小,吸收谱带越弱。例如三氯乙烯结构不对称,在 1585 cm^{-1} 处有 $\nu_{C=C}$ 的弱吸收带,而四氯乙烯结构对称,其 $C=C$ 键作全对称伸缩振动,没有偶极矩变化,跃迁概率等于零,红外光谱就没有 $\nu_{C=C}$ 吸收带。红外吸收光谱的强度一般比紫外光谱小 $2\sim 3$ 个数量级,定性地用很强(vs)、强(s)、中等(m)、弱(w)和很弱(vw)来表示。

6-3 基团频率与分子结构的关系

一、基团频率区和指纹区

在研究了大量化合物的红外光谱后发现,不同分子中同一类型基团的振动频率是非常相近的,例如, $C=O$ (任何含 $C=O$ 化合物)的伸缩振动吸收峰均出现在 $1900\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 附近, $-CH_3$ 基团的特征频率在 $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 附近, $-CN$ 的吸收峰在 2250 cm^{-1} 附近, $-OH$ 伸缩振动的强吸收谱带在 $3200\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 等。通常将这种出现在一定波数位置,能代表某种基团的存在

在 ,且有较高强度的吸收谱带称为基团特征吸收谱带 ,其吸收最大值的波数位置称为基团特征频率 ,简称为基团频率。最有分析价值的基团频率在 $4\ 000\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 之间 ,称为基团频率区或特征区。区内的峰是由伸缩振动产生的吸收带 ,受分子其余部分的影响较少 ,比较稀疏 ,易于辨认 ,常用于鉴定官能团。

分子的某些振动与分子的整体结构有关。如 C—C 单键的伸缩振动 ,C—H 等键的弯曲振动等 ,大多受到分子其余部分结构的强烈影响。这些振动的吸收带频率常出现在 $1\ 300\sim 600\ \text{cm}^{-1}$ 之间。当分子结构稍有不同时 ,该区吸收就有细微的差异 ,并显示出分子的特征。这犹如人的指纹各不相同一样 ,因此称为指纹区。指纹区对于认证结构相似的化合物很有帮助 ,而且可以作为某种基团存在与否的辅助证据。

(一) 基团频率区($4\ 000\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$)

基团频率区又可分为以下几个区域。

1. X—H 伸缩振动区($4\ 000\sim 2\ 500\ \text{cm}^{-1}$) (X 代表 O、N、C 或 S 原子)

(1) O—H 伸缩振动出现在 $3\ 650\sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 范围内 ,它可作为判断有无醇类、酚类、有机酸和水分子的重要依据。醇与酚以游离态存在浓度小于 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 ,其 O—H 键的伸缩振动频率在 $3\ 650\sim 3\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 范围内 ,有中等强度吸收 ,峰形尖锐 ,且没有其他吸收峰干扰 ,易于识别。随着溶液浓度的增加 ,分子间氢键的形成 ,醇或酚以二聚态或多聚态存在 ,结果使 $\nu_{\text{O—H}}$ 向低波数位移 ,且出现多条谱带。多聚态的醇或酚伸缩振动大约在 $3\ 550\sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 范围内出现 ,谱带形状变宽且吸收强度增加。

羧酸中游离 O—H 键伸缩振动谱带在 $3\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 附近。在液体或固体状态下 ,以及在极性溶剂或浓度大于 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的非极性溶剂中 ,羧酸一般因形成分子间氢键而以二聚体的形式存在。因此 ,O—H 键伸缩振动移至 $3\ 300\sim 2\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 范围 ,中心频率约为 $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$,其谱带较醇、酚的谱带宽 ,是羧酸存在的重要标志

之一。

(2) N—H 伸缩振动在 $3\,500 \sim 3\,300\text{ cm}^{-1}$,强度中等。伯胺基(—NH₂)因振动耦合呈现双峰 ;仲胺基(—NHR)为单峰 ;脂肪胺谱带强度较弱 ,芳香胺峰较强 ,峰形也较尖锐。

(3) C—H 伸缩振动。不饱和 C—H 伸缩振动 $3\,300 \sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$;饱和 C—H 伸缩振动 $< 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 。醛基上的 C—H 伸缩振动呈现为弱双峰 , $\sim 2\,820\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 2\,720\text{ cm}^{-1}$ (W) ,是鉴别醛基的特征频率。

2. 三键和累积双键区($2\,500 \sim 1\,900\text{ cm}^{-1}$) 主要包括 C≡C、C≡N 三键等的伸缩振动和 C=C=C、C=C=O 等累积双键的不对称伸缩振动 ,中等强度吸收或弱吸收 ,此峰区干扰少 ,谱带易于识别。

3. 双键伸缩振动区($1\,900 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$) 该区主要包括 C=O、C=C、C=N 和 N=O 等的伸缩振动和苯环的骨架振动产生的吸收带 ,以及芳香族化合物倍频吸收带。

C=O 伸缩振动。 $1\,900 \sim 1\,650\text{ cm}^{-1}$,是红外光谱中最具特征的吸收谱带 ,由于在这一区域内其他吸收峰干扰很少而容易识别 ,是判断有无羰基存在的主要依据。

C=C 伸缩振动。烯烃的 $\nu_{\text{C=C}}$ 为 $1\,680 \sim 1\,620\text{ cm}^{-1}$,它的强度一般较弱 ,并取决于烯烃是否对称。对称性强 ,甚至可能转为红外非活性振动。单核芳烃的 C=C 伸缩振动出现在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 附近 ,有 2~4 个峰 ,这是芳环的骨架振动 ,用于确认有无芳核的存在。

苯生物物的泛频吸收带出现在 $2\,000 \sim 1\,650\text{ cm}^{-1}$ 范围 ,是 C—H 面外和 C=C 面内弯曲振动的泛频吸收 ,虽然强度很弱 ,但吸收峰的数目和形状与苯环的取代类型直接有关。利用该区的吸收峰与 $900 \sim 600\text{ cm}^{-1}$ 区域苯环的 C—H 面外弯曲振动吸收峰 ,共同确定苯环的取代类型是很可靠的。图 6-6 给出了几种不同的苯环取代类型在这两个区域的光谱。

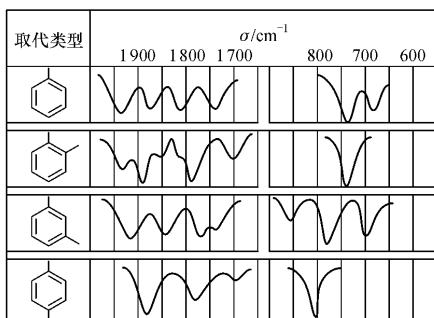


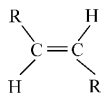
图 6-6 苯的衍生物在 $2\,000\sim 1\,667\text{ cm}^{-1}$ 和 $900\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 的红外吸收谱

4. X—H 弯曲振动区 ($1\,650\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$) 该区域包括 C—H、N—H 弯曲振动。甲基在 $1\,380\sim 1\,370\text{ cm}^{-1}$ 出现一个特征的弯曲振动吸收峰,对于判断甲基十分有用。当一个碳原子上存在两个甲基时,两个甲基的弯曲振动互相耦合,使 $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰发生分裂,出现两个吸收峰。

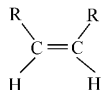
(二) 指纹区 ($1\,300\sim 400\text{ cm}^{-1}$)

指纹区的吸收峰是由于 C—H、N—H 键的弯曲振动, C—O、C—N 和 C—X (卤素原子) 等键的伸缩振动以及 C—C 骨架振动所引起。由于各种单键的强度大体相同,相邻单键之间的相互作用,使得这个区域内的吸收光谱变得非常复杂,并对分子结构上的变化十分敏感,分子结构的细微差异(如同系物、同分异构体和空间构象差异等)将引起该区吸收光谱明显变化。因此,除极少数较强特征峰外,一般难以确定吸收带的具体归宿,但可视为整体分子的特征,对鉴别化合物十分有用。

在指纹区内,也存在几种基团的特征吸收峰。如烯烃的 $=\text{C—H}$ 面外弯曲振动的吸收峰,根据双键取代情况,反式构型



吸收峰在 $990 \sim 970 \text{ cm}^{-1}$;而顺式构型



则

出现在 $730 \sim 675 \text{ cm}^{-1}$ 附近。据此可作为烯烃顺反异构体的判断。苯环的 C—H 面外弯曲振动在 $900 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收谱带对于确定苯环取代类型是很特征的(图 6-6)。C—O 伸缩振动出现在 $1300 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$,是该区域的最强峰,也较易识别。

以上按区域简单讨论了一些基团的红外吸收谱带,更为详细的资料可参看有关教材或专著。

二、影响基团频率的因素

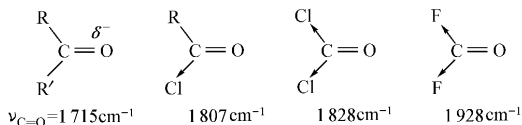
分子中各基团的振动并不是孤立的,要受到分子中其余部分,特别是邻近基团的影响,有时还会受到溶剂、测定条件等外部因素的影响。因此同样的基团在不同的分子和不同的外界环境中,基团频率可能会在一较大的范围内变化。了解影响基团频率的因素,对解析红外光谱和推断分子结构是十分有用的。

影响基团频率位移的因素大致可分为内部因素和外部因素两类。下面以羰基为例进行讨论。

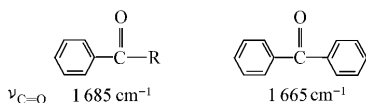
(一) 内部因素

1. 诱导效应 具有不同电负性的取代基团,通过静电诱导作用使分子中电子云的密度发生变化,从而改变了键力常数,引起基团特征频率发生位移。诱导效应常常使吸收谱带向高频方向移动。例如,丙酮的羰基 $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) 谱带位置在 1715 cm^{-1} 处,而当丙酮的一个甲基被卤素原子取代后,由于卤素原子的吸电子作用,使电子云由氧原子移向羰基 $\text{C}=\text{O}$ 双键中间,化学键常数增大,因而振动吸收谱带向高波数方向移动,如乙酰氯的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 为 1807 cm^{-1} 。

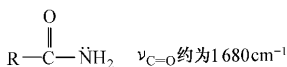
随着取代基电负性增强或数目增多,羰基的伸缩振动吸收进一步向高频方向移动。



2. 共轭效应 由于分子中 $\pi-\pi$ 共轭或 $n-\pi$ 共轭的结果,使共轭体系中电子云密度趋于均匀化,使单键具有双键特性,双键具有单键特性。因此,当一个羰基 $C=O$ 和 $C=C$ 双键共轭后,其单键特性必然增加,键力常数减小,从而使 $C=O$ 的伸缩振动频率向低频方向移动。例如,苯乙酮 $\nu_{C=O}$ 降为 1685cm^{-1} ,二苯丙酮的 $\nu_{C=O}$ 更降低为 1665cm^{-1} 。



当具有孤对电子的原子(O、N、S等)接在多重键上时,也会发生类似共轭效应的作用,常称为 $p-\pi$ 共轭。例如,酰胺

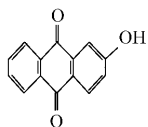


当氮原子接在羰基 $C=O$ 上时,氮原子的 p 电子与 $C=O$ 双键形成 $p-\pi$ 共轭。氮原子的孤对电子向 $C=O$ 基方向移动,引起 $C=O$ 基上的电子向氧原子方向移动,这时 $C-N$ 单键的电子云密度增加,而 $C=O$ 双键上的电子云密度降低,双键性减弱,键力常数减小,因而使 $\nu_{C=O}$ 降低。

如果在同一个化合物分子中,同时存在诱导效应和共轭效应的影响,则基团特征频率的移动方向取决于哪一种效应占优势。

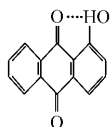
3. 氢键效应 羟基 OH 与羰基 $C=O$ 之间易形成分子内氢键,从而使 $\nu_{C=O}$ 、 ν_{O-H} 向低频方向位移。如下列化合物,羰基 $C=O$ 的伸缩振动有较大差异,由此可判断分子中羟基的位置。

分子间形成的氢键主要存在于醇、酚及羧酸类化合物中。



$$\nu_{\text{C=O}} \begin{cases} 1676 \text{ cm}^{-1} \\ 1673 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

$$\nu_{\text{OH}} \sim 3610 \text{ cm}^{-1}$$



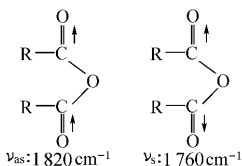
$$\nu_{\text{C=O}} \begin{cases} 1622 \text{ cm}^{-1} \\ 1675 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

$$\nu_{\text{OH}} 2843 \text{ cm}^{-1} (\text{宽})$$

例如,乙醇(游离)中 ν_{OH} 位于 3640 cm^{-1} ,因分子间形成氢键而产生的二聚体或多聚体,它们的伸缩振动谱带频率分别移至 3515 cm^{-1} 和 3350 cm^{-1} 。分子间氢键随着溶液浓度的降低而减弱。若采用稀溶液进行测定,分子间氢键可能会消失,但分子内氢键则不受溶液浓度的影响,因此用红外光谱很容易区别这两类氢键。

无论在分子内或分子间形成氢键,均使氢原子周围的电子云密度发生变化,其键能和伸缩振动频率也随之降低,强度加大,谱带变宽。

4. 振动耦合 当两个频率相似的基团联结在分子中同一个原子上时,其振动吸收带由于相互作用而发生裂分,形成双峰,其频率分别高于和低于正常频率,这就是振动耦合效应。例如,酸酐的二个羰基,振动耦合而分裂成两个峰



其他的结构因素还有空间效应、环的张力效应和 Fermi 共振等,可参阅有关专著。

(二) 外部因素

影响基团频率位移的外部因素主要是指样品状态、制样方法以及溶剂极性等。同一化合物由于状态不同,分子间的相互作用力不同,测得的红外光谱也不同。一般在气体状态下测定的谱带频率最高,还可观察到伴随振动光谱的转动精细结构。在液态和固态下测定的谱带波数相对较低。通常在非极性溶剂的稀溶液中

表 6-3 典型有机化合物的重要基团频率 (σ/cm^{-1})

区域	基团	吸收频率 cm^{-1}	振动形式	吸收强度	说明
基 频 区	—OH (游离)	3 650~3 580	伸缩	m, sh	判断有无醇类、酚类和有机酸的重要依据
	—OH (缔合)	3 400~3 200	伸缩	s, b	
	—NH ₂ , —NH (游离)	3 500~3 300	伸缩	m	
	—NH ₂ , —NH (缔合)	3 400~3 100	伸缩	s, b	
	X—SH	2 600~2 500	伸缩		
	不饱和 C—H	3 000 以上	伸缩		
	≡C—H	3 300 附近	伸缩		
	=C—H	3 010~3 040	伸缩	s	末端=C—H 在 3 085 cm^{-1} 附近 强度比饱和 C—H 稍弱, 但谱带较尖锐
	苯环中 C—H	3 030 附近	伸缩	s	
	饱和 C—H	3 000~2 800	伸缩		
	—CH ₃	2 960 ± 5	不对称伸缩	s	三元环中的  CH ₂ 出现在 3 050 cm^{-1}  —C—H 出现在 2 890 cm^{-1} , 很弱
	—CH ₃	2 870 ± 10	对称伸缩	s	
	—CH ₂	2 930 ± 5	不对称伸缩	s	
—CH ₃	2 850 ± 10	对称伸缩	s		
三 键 区	—C≡N	2 260~2 220	伸缩	s	针状, 干扰少
	—N≡N	2 310~2 135	伸缩	m	
	—C≡C—	2 600~2 100	伸缩	v	R—C≡C—H 在 2 100~2 140 cm^{-1} ; R'—C≡C—R 在 2 190~2 260 cm^{-1} 若 R'=R, 对称分子, 无红外谱带
	—C=C=C—	1 950 附近	伸缩	v	

区域	基团	吸收频率 cm^{-1}	振动形式	吸收强度	说明
基 频 区	双键 伸缩 振动区	C=C	伸缩	m, w	苯环的骨架振动 其它吸收谱带干扰少,是判断羰基 (酮、酸、酯、酸酐等)的特征频率,位置 变动大
		芳环中 C=C	伸缩	v	
	—C=O	1 850~1 600	伸缩	s	
	—NO ₂	1 600~1 500	不对称伸缩	s	
	—NO ₂	1 300~1 250	不对称伸缩	s	
	S=O	1 220~1 040	伸缩	s	
X H 弯 曲 振 动 区	—CH ₃ , —CH ₂	1 460 ± 10	CH ₃ 不对 称弯曲	m	大部分有机化合物都含 CH ₃ 、CH ₂ 基,故 此峰经常出现
			CH ₂ 剪式弯曲	m	
	—CH ₃	1 380~1 370	对称弯曲	s	烷烃中 CH ₃ 基的特征吸收
	—NH ₂	1 650~1 560	弯曲	$m \sim s$	
指 纹 区	C—O	1 300~1 000	伸缩	s	C—O 键(酯、醚、醇)的极性很强,故强度 大,常成为谱图中最强的吸收 醚类中 ν_{as} 在 $(1\ 100 \pm 50)\text{cm}^{-1}$,是最强的 吸收 ν_{s} 在 $1\ 000 \sim 900\text{cm}^{-1}$,较弱
	C—O—C	1 150~900	伸缩	s	
	C—F	1 400~1 000	伸缩	s	
	C—Cl	800~600	伸缩	s	
	C—Br	800~600	伸缩	s	
	C—I	500~200	伸缩	s	
	=CH ₂	910~890	面外摇摆	s	
—(CH ₂) _n —	720	面内摇摆	v	$n > 4$	

注 ① s —强吸收 b —宽吸收带 m —中等强度吸收 w —弱吸收 sh —尖锐吸收峰 v —吸收强度可变;

② 由 4 个原子组成的基团,它的弯曲振动也有对称和不对称之分,例如甲基。

得到的光谱重现性较好,而在极性溶剂中,溶质分子的极性基团的伸缩振动频率随溶剂极性的增加而向低波数方向移动,并且强度增大。因此在红外光谱测定中,尽量采用非极性溶剂,而在查阅标准谱图时应注意样品的状态和制样方法。

三、常见有机化合物的基团特征频率

用红外光谱来确定化合物中某种基团是否存在时,需熟悉基团频率。应先在基团频率区观察它的特征峰是否存在,同时也应找到它们的相关峰作为旁证。例如醇羟基,除了 O—H 键伸缩振动($3\ 700\sim 3\ 200\text{ cm}^{-1}$)强吸收谱带之外,还有面内弯曲($1\ 410\sim 1\ 260\text{ cm}^{-1}$)、C—O 伸缩振动($1\ 250\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$)和面外弯曲($750\sim 650\text{ cm}^{-1}$)等谱带。用一组相关峰确认一个基团的存在,是红外光谱解析的一条重要原则。表 6-3 列出了一些有机化合物的重要基团频率。

6-4 红外光谱仪

目前主要有两类红外光谱仪,即色散型红外光谱仪和傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)。

一、色散型红外光谱仪

(一)工作原理

色散型红外光谱仪的组成与紫外-可见分光光度计相似,也是由光源、单色器、吸收池、检测器和记录显示系统等部分组成。但由于两种仪器的工作波长范围不同,因此各部件的结构,所用材料及性能,各部件排列顺序也略有不同。红外光谱仪的样品池是放在光源和单色器之间,而紫外-可见分光光度计是放在单色器之后。

图 6-7 是色散型红外光谱仪原理示意图。

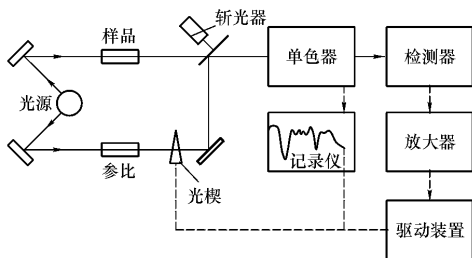


图 6-7 色散型红外光谱仪原理示意图

由光源发射的红外光被分成强度相等的两束光,一束通过样品吸收池,称为样品光束;另一束通过参比吸收池,称为参比光束。它们随斩光器(扇面镜)的调制交替通过单色器,然后被检测器检测。当样品有吸收,使两束光强度不等时,检测器产生交流信号,驱动光楔进入参比光路,使参比光束减弱直至与样品光束强度相等。显然被衰减的参比光束能量就是样品吸收的辐射能,与光楔相连的记录笔就可以直接记录下在不同波数范围的吸收峰。

(二) 仪器主要部件

1. 光源 红外光源应能发射高强度的连续红外辐射。常用的是能斯特灯或硅碳棒。能斯特灯是以锆和钇等稀土金属氧化物混合烧结而成的中空棒,高温下导电并发射红外线。它具有高的电阻温度系数,在室温下不导电。使用前需要预热至 700°C 以上,灯发光后切断预热电流。能斯特灯的优点是发光强度高,使用寿命长,稳定性好,不需水冷,在短波范围辐射效率高于硅碳棒。硅碳棒由碳化硅烧结而成,其发光面积大,坚固,不需预热,在长波范围辐射效率高于能斯特灯。

2. 吸收池 红外吸收池的透光窗片常用 NaCl , KBr , CsI 等透光材料制成。使用时需注意防潮。固体样品常与纯 KBr 混匀

压片,直接测定。

3. 单色器 单色器主要由色散元件、准直镜和狭缝构成。目前常用的色散元件是复制反射光栅,特点是具有线性色散,分辨率高,易于维护,对环境条件要求不高。

4. 检测器 多数红外分光光度计采用真空热电偶、热释电检测器等作为检测元件。其原理是利用照射在检测器上的红外辐射产生热效应,转变为电压或电流信号而被检测。

5. 记录系统 红外分光光度计一般都有记录仪自动记录红外图谱。新型的仪器还配备有微处理机或小型计算机,实现了仪器的操作控制,谱图中各种参数的计算及谱图的检索等。

二、傅里叶变换红外光谱仪

20世纪70年代由于计算机技术和快速傅里叶变换技术的发展,出现了第三代的红外光谱仪,这就是基于干涉调频分光的傅里叶变换红外光谱仪,该仪器与色散型IR仪的主要区别是用迈克尔逊(Michelson)干涉仪取代了单色器,主要由光源(硅碳棒)、迈克尔逊(Michelson)干涉仪、检测器、计算机和记录仪等组成(见图6-8),其核心部分是Michelson干涉仪。

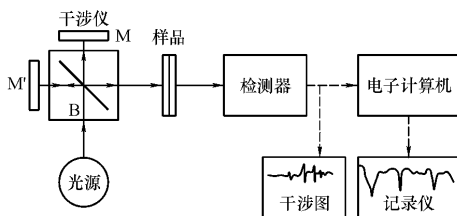


图6-8 傅里叶变换红外光谱仪工作原理示意图

干涉仪主要由互相垂直排列的固定反射镜M、可移动反射镜M'以及与两反射镜成 45° 角的光束分裂器B组成。光源发出的红

外光先进入干涉仪,光束分裂器 B 使照射在它上面的入射光分裂成等强度的两束,50%透过,50%反射。两束光分别被 M 和 M' 反射后,再经光束分裂器 B 反射或透射到达检测器。当到达检测器的两束光的光程差为 $\lambda/2$ 的偶数倍时,发生相长干涉,光程差为 $\lambda/2$ 的奇数倍时,发生相消干涉。改变干涉仪中可移动反射镜 M' 的位置,并以检测器所接收的光强度对可移动镜的移动距离作图,即得一干涉图。如果在光路中放入样品,由于样品对特定频率的红外辐射产生吸收,干涉图就会发生变化。变化后的干涉图经计算机进行复杂的傅里叶变换处理,就可得到常规的红外吸收光谱图。

该仪器具有如下优点:

(1) 扫描速度快,可在 1s 内完成全光谱扫描,得到多张 IR 谱。

(2) 分辨率高,便于观察气态分子的精细结构。

(3) 测定光谱范围宽($10^4 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$),一台傅里叶变换红外光谱仪,只要相应地改变光源,分光束和检测器的配置可以得到整个红外区的光谱。

(4) 傅里叶变换红外光谱仪不再采用狭缝装置,消除了狭缝对所通过的光能的制约,可以同时获得光谱所有频率的全部信息,因而可以检测透射比较低的样品。便于利用不同的附件,如漫反射、镜面反射、表面反射等附件,并能检测不同的样品,如气体、固体、液体、薄膜和金属镀膜等,可用于已知化合物结构分析,未知化合物结构的鉴定,以及生物大分子、药物中基团的分析。

6-5 红外光谱样品的制备

一、红外光谱法对样品的要求

红外光谱的样品可以是固体、液体和气体,一般应符合以下要

求：

(1) 样品纯度应不小于 98% ,以便于与纯化合物的标准光谱进行对照。多组分样品在测定前有必要进行分离提纯 ,否则 ,各组分光谱相互重叠 ,难于解析。

(2) 样品不应含水(结晶水或游离水) ,水有红外吸收 ,与羟基峰干扰 ,而且会侵蚀吸收池的盐窗 ,所以样品应当经过干燥处理。

(3) 样品的浓度和测试厚度应适当选择 ,以使光谱中大多数吸收峰的透射比处于 10% ~80% 范围内。

二、制样实验技术

1. 固体样品

(1) KBr 压片法。将 1~2 mg 样品与 200 mg 纯 KBr 共同在玛瑙研钵中研细混匀 ,置于模具中经油压机压成一定直径和厚度的透明薄片 ,即可置于光路中进行测定。纯 KBr 在中红外区无吸收 ,因此可获得样品的全波段红外光谱图。KBr 极易吸水 ,故需进行干燥处理 ,该法是测定固体样品经常采用的一种方法。

(2) 石蜡糊法。将干燥后的样品研细 ,与液体石蜡油混合 ,调成糊状 ,夹在两块盐窗片之间进行测定。液体石蜡油的红外光谱比较简单 ,但此法不能用来测定饱和烷烃的吸收情况。

(3) 薄膜法。主要用于高分子化合物的测定。将样品溶解在易挥发的溶剂中 ,涂在盐片上 ,待溶剂挥发成膜测定。对熔点低且熔融时不分解的样品 ,可将它们直接加热熔融后涂渍或压制成均匀薄膜。

2. 液体样品

(1) 液膜法。将一滴液态样品滴在两块盐片之间 ,形成液膜放入光路中测定。该法适用于沸点较高且不易清除的液体样品。

(2) 溶液法。易挥发或红外吸收很强的液体可以先配成溶液 ,再用注射器注入封闭的液体池中测定。所选择的溶剂应能很好地溶解样品 ,且自身的吸收不干扰样品的吸收 ,不侵蚀盐窗 ,与

样品没有氢键反应。因此,分子简单,极性较小的 CS_2 , CCl_4 , CHCl_3 等是最常用的红外溶剂。其中 CS_2 适于低波数区域的测定, CCl_4 适用于高波数区域。

3. 气体样品 气体样品可在玻璃气体池内进行测定,气体池的两端附有红外透光的 NaCl 或 KBr 窗片,分析前先抽成真空,再将样品注入。

6-6 红外光谱法的应用

红外光谱法广泛应用于有机化合物的定性鉴定和结构分析。

一、定性分析

1. 已知物的鉴定 将样品的谱图与标样的谱图进行比较,如果两张谱图各吸收峰的位置和形状完全相同,峰的数目以及相对强度一致时,即可认为样品与该已知纯物质为同一化合物。

2. 未知化合物结构的测定 测定未知物的结构,是红外光谱法定性分析的一个重要用途。如果只是为了核对一下未知物是否为某种物质,则比较简单。只要由它的分子式或化学名称就可以利用标准光谱的谱带索引,查出该物质的标准谱图,将其与测定的未知物谱图进行对照核实即可。如果样品是完全未知的,则需进行红外光谱解析,判断样品可能的结构,然后由化学分类索引查找标准谱图对照核实。解析的一般程序如下:

(1) 了解样品来源及收集样品的有关资料和数据。解析光谱之前,应当了解样品的来源、元素分析的结果、相对分子质量、熔点、沸点、溶解度、折光指数等物理常数以估计样品可能是哪类化合物,这样可以缩小结构的推测范围,并作定性分析的旁证。

(2) 计算化合物的不饱和度。由元素分析和质谱数据确定化合物的分子式并计算不饱和度(Unsaturation Number, UN)

$$UN = 1 + n_4 + \frac{n_3 - n_1}{2} \quad (6-5)$$

式中： n_4 、 n_3 和 n_1 分别为四价(如 C, Si)、三价(如 N, P)和一价(如 H, F, Cl, Br, I)原子的数目。二价原子如硫、氧等不参加计算。当计算得 $UN=0$ 时,表示分子是饱和的,应为链状烃及其不含双键的衍生物; $UN=1$ 时,可能有一个双键或脂环; $UN=2$ 时,可能有两个双键或脂环,也可能有一个三键; $UN=4$,可能有一个苯环。

(3) 推断分子的结构。首先分析红外光谱图基团频率区的最强谱带的位置和形状,推测未知物分子中可能含有的基团和结构单元,再结合指纹区的吸收情况作进一步的验证,用一组相关峰来确认一个基团的存在。对于简单化合物,确认几个基团后,便可初步确定其分子结构,然后查对标准光谱核实。

3. 标准谱图的检索 在红外定性分析中,无论是已知物的验证,还是未知物的鉴定,往往都需借助纯物质的红外标准谱图作最后的对比核定。最广泛应用的标准谱图是美国 Sadtler 研究实验室编集和出版的大型光谱集《Sadtler Reference Spectra Collections》。它收集的图谱最多并备有各种索引,使用甚为方便。

4. 有机化合物结构分析举例

例 6-1 分子式为 C_6H_{14} 的化合物,其红外光谱如图 6-9,说明产生各种吸收的基团的振动形式。

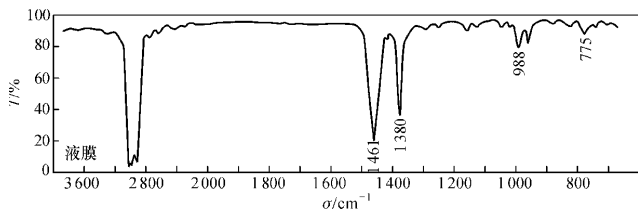


图 6-9 化合物 C_6H_{14} 的红外光谱图

解:分子式 C_6H_{14} , 化合物的不饱和度 $UN=0$, 为饱和烃类化合物。

谱图中 $3\ 000\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$ 强吸收带为饱和 C—H 伸缩振动的特征吸收。 $1\ 461\text{ cm}^{-1}$ (s)为 CH_3 的不对称弯曲振动和 CH_2 面内弯曲振动吸收谱带。 $1\ 380\text{ cm}^{-1}$ 由 CH_3 的对称弯曲振动产生, 中等强度吸收带, 该谱带无裂分。 775 cm^{-1} 弱带为 CH_2 的面内摇摆振动。该振动频率随分子内 CH_2 数目的增加而向低波数移动。

例 6-2 分子式为 C_8H_7N 的化合物, 红外光谱如图 6-10, 试推导其结构。

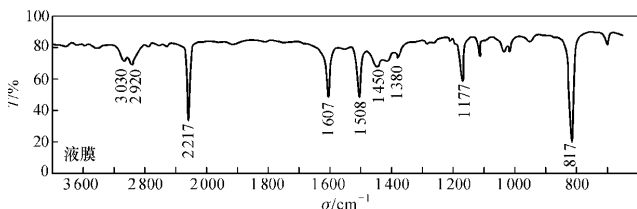
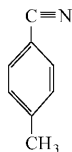


图 6-10 化合物 C_8H_7N 的红外光谱图

解:由分子式计算不饱和度。 $UN=1+8+\frac{1}{2}(1-7)=6$, $UN>4$, 表明分子中可能含有苯基和三键。

红外光谱分析 $3\ 500\sim 3\ 100\text{ cm}^{-1}$ 范围无吸收带, 表示无 $N-H$ 、 $\equiv C-H$ 存在。 $3\ 030\text{ cm}^{-1}$ 弱吸收带为 $\equiv C-H$ 或苯环的 C—H 伸缩振动, 结合 $1\ 607\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 508\text{ cm}^{-1}$ 中等强度吸收带, 由苯环的 C=C 骨架振动引起, 确定苯基的存在。 817 cm^{-1} 强而尖的特征吸收带为苯环上相邻两个氢的面外弯曲振动, 表明苯是对位取代($860\sim 800\text{ cm}^{-1}$)。 $2\ 217\text{ cm}^{-1}$ 中等强度尖峰, 经判断为 C—N 伸缩振动, 且与苯基相连($2\ 260\sim 2\ 210\text{ cm}^{-1}$)。 $2\ 920$ 弱吸收带为 CH_3 的 C—H 伸缩振动, $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 380\text{ cm}^{-1}$ 两个弱带是 CH_3 的 C—H 弯曲振动所致。由此可见, 该化合物的结构为



该结构式与分子式吻合,与谱图相符。

例 6-3 分子式为 C_8H_8O 化合物的红外光谱如图 6-11,试解析其结构。

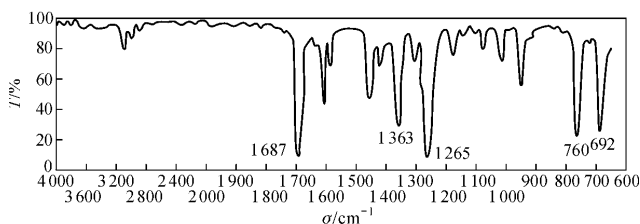


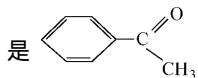
图 6-11 化合物 C_8H_8O 的红外光谱图

解:由分子式计算不饱和度

$$UN = 1 + 8 + \frac{1}{2}(0 - 8) = 5$$

$UN > 4$ 表明分子中可能存在一个苯环和一个双键。谱图 3050 cm^{-1} 弱吸收带是苯环及 CH_3 的 $C-H$ 伸缩振动; 1600 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} 三个中等强度吸收带是苯环 $C=C$ 骨架振动所致; 指纹区 760 cm^{-1} 和 690 cm^{-1} 处的两个吸收强带, 是苯环的 $C-H$ 面外弯曲振动, 说明该化合物为单取代苯。在 1687 cm^{-1} 处的强特征吸收带是明显的 $C=O$ 伸缩振动所致, 并且与苯环共轭 ($1695 \sim 1680\text{ cm}^{-1}$)。结合以上分析, 推测化合物很可能是芳香酮。这与不饱和度的计算结果也是一致的。此外, 1363 cm^{-1} 和 1430 cm^{-1} 的吸收带分别是 CH_3 的 $C-H$ 对称和不对称弯曲振动, 而 1363 cm^{-1} 是甲基

酮基 ($-C(=O)CH_3$) 特有的振动吸收。综上所述, 初步推断此化合物的结构



。进一步比较化合物的红外光谱和苯乙酮的标准红

外谱图 结果完全一致,证明上述推断正确。

二、定量分析

红外光谱定量分析的依据是朗伯-比尔定律。红外光谱用于定量分析是由于有较多的特征吸收峰可选择,有利于消除干扰。对于混合物,如果分别测定其特征谱带的吸收,甚至可不经分离就进行分别定量。在测定某些物质如异构体、过氧化物、高分子化合物等,红外定量法比常用的气相色谱法更为有利。

红外光谱定量时,吸光度的测定常采用基线法,见图 6-12。画一条与吸收带两肩相切的线 KL 作为基线,如果通过峰值波长处的垂线与这一基线相交于 M 点,则这一波长的吸光度为 $A = \lg \frac{I_0}{I}$,然后绘制 A 对浓度的关系曲线,用校准曲线法或联立方程求解等方法进行定量分析。

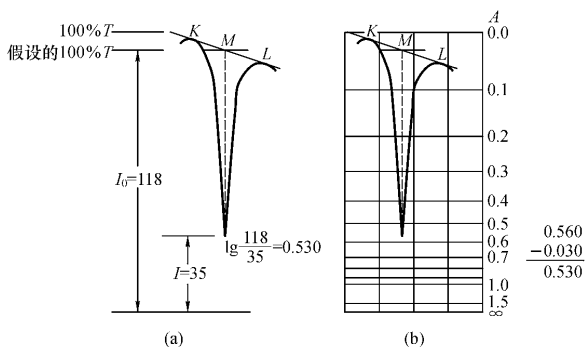


图 6-12 用基线法测定吸光度

(a) 线性透射比纵坐标 (b) 非线性纵坐标

思考题与习题

6-1 为什么说红外光谱是振动-转动光谱?

6-2 分子吸收红外辐射的条件是什么?为什么在 CO_2 的红外光谱中没有波数为 $1\,388\text{ cm}^{-1}$ 的对称伸缩振动谱带?

6-3 O_2 有几个振动自由度?有无红外活性?

6-4 计算 SO_2 分子的振动自由度。在红外光谱中可观察到几个吸收带?是由何种振动方式引起的?

6-5 什么是基团振动频率?哪一类基团的何种振动方式在下列范围内产生红外吸收?

(1) $3\,700\sim 3\,100\text{ cm}^{-1}$;

(2) $2\,500\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$;

(3) $1\,900\sim 1\,650\text{ cm}^{-1}$;

(4) $1\,680\sim 1\,610\text{ cm}^{-1}$;

(5) $1\,600\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$;

(6) $1\,950\text{ cm}^{-1}$ 附近。

6-6 根据下列键力常数,计算各化学键的基本振动频率(cm^{-1}):

(1) C—H 键 $k = 5.07\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$;

(2) C=O 键 $k = 12.06\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$;

(3) C=C 键 $k = 9.77\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$;

(4) C≡N 键 $k = 17.5\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

6-7 某个基团的伸缩振动波长为 $6.7\mu\text{m}$, 计算其波数。

6-8 苯环的骨架振动在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$, $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 处有红外吸收, 分别计算其对应的波长(μm)。

6-9 计算下列分子的不饱和度, 并说明所含化学键类型。

(1) C_6H_{10} ;

(2) $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$;

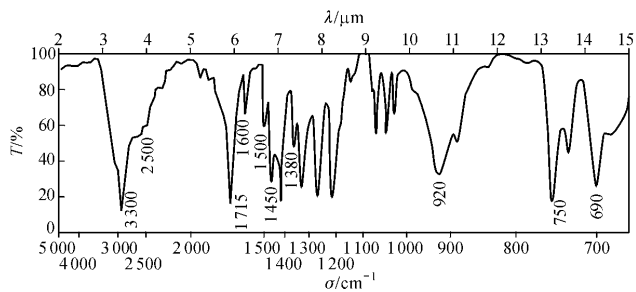
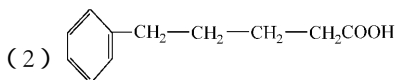
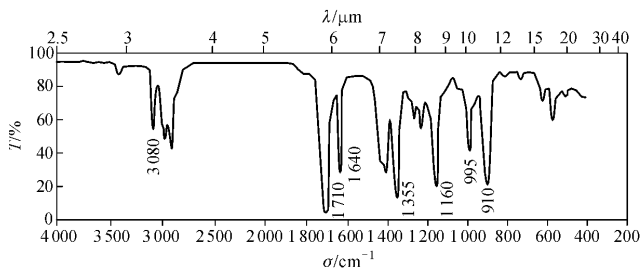
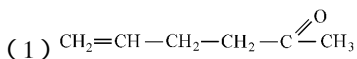
(3) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$;

(4) $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$;

(5) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$;

(6) $C_7H_7NO_3$ 。

6-10 说明下列红外光谱中主要吸收带的振动方式。



本章小结

红外吸收光谱法是根据物质对红外辐射的选择性吸收特性而建立起来的一种光谱分析法。本章主要讲述了红外光谱法的基本原理、红外光谱仪、红外光谱与有机化合物分子结构的关系及其在有机化合物定性鉴定和结构分析中的应用。

1. 分子吸收红外辐射必须满足两个条件 (1) 辐射光子具有的能量与发生振动、转动能级跃迁所需要的能量相等 (2) 分子振动必须伴随偶极矩的变化。具有偶极矩变化的分子振动称为红外活性振动 ($\Delta\mu \neq 0$) ; 偶极矩不发生变化的分子振动不能产生红外吸收, 称为红外非活性振动 ($\Delta\mu = 0$) 。

2. 在常温下绝大多数分子处于基态 ($\nu = 0$) , 由基态跃迁到振动激发态 ($\nu = 1$) 所产生的吸收谱带, 称为基频吸收谱带。

双原子分子的振动只能发生在连接两个原子的直线上, 并且只有一种振动方式, 其基本振动频率可用分子振动方程式表述

$$\sigma = 1303 \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

多原子分子有 $3N - 6$ (线性分子为 $3N - 5$) 种简正振动, 每种简正振动代表一种振动方式, 每种振动方式都有自己的振动频率。

3. 中红外光谱区的划分

基团频率区 $4000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 是基团伸缩振动出现的区域, 它对鉴定基团最有价值;

指纹区 $1300 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 是单键的伸缩振动和弯曲振动产生的复杂图谱区, 当分子结构稍有不同时, 该区的吸收就有细微的差异, 对于区别结构类似的化合物很有帮助。

4. 红外光谱仪有色散型红外光谱仪和傅里叶变换红外光谱仪。

5. 利用红外光谱法对已知物进行鉴定时, 可采用与已知纯物

质的红外谱图或文献上的标准谱图相比较的方法。如果两张谱图各吸收峰的位置和形状完全相同,峰的数目以及相对强度一致时,即可认为该样品与该已知纯物质为同一化合物。对未知物结构的鉴定,主要依据图谱推测未知物分子的基团和结构单元,初步确定分子结构,最后用标准图谱核实。

第 7 章 核磁共振波谱法

在光谱分析法中,用不同的电磁波照射样品会使分子能级或原子能级发生跃迁,而产生吸收光谱。在紫外-可见光谱法中,用波长 $200\sim 750\text{ nm}$ 的电磁波照射样品,使样品分子的价电子发生跃迁。在红外光谱法中,用波长 $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$ 的电磁波照射样品,使样品中的原子或原子团发生振动跃迁。若用波长 $10\sim 100\text{ m}$ (频率相当于 MHz 数量级)的电磁波照射样品,由于电磁波波长较长,能量较低,不能引起价电子跃迁和原子或原子团的振动跃迁。但这样的电磁波能够与放置在磁场中一定数量样品的原子核相互作用,发生磁性原子核能级的跃迁。产生核磁共振信号,记录其共振跃迁信号位置和强度,就是核磁共振波谱。如图 7-1 所示。图中上部的阶梯式曲线是积分线,它是将各组吸收峰面积加以积分而得。积分曲线高度代表了积分值的大小。由于图谱上吸收峰面积与引起该吸收峰的氢核数目成正比,因此用积分曲线的高度可确定各基团的质子比。积分曲线的画法是由低磁场移向高磁场,而积分曲线的起点到终点的总高度(用小方格数或厘米表示),与分子中所有质子的数目成正比。由此可以根据分子中质子的总数,确定每一组吸收峰质子的个数。以此原理建立起来的分析方法称为核磁共振波谱法(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)。

1946 年斯坦福大学的 Bloch 和哈佛大学的 Purcell 各自独立地发现了核磁共振现象。1956 年 Varian 制造出第一台高分辨核磁共振谱仪。核磁共振波谱法现已广泛应用在有机化学、无机化学及生物化学等领域中,为人们提供有关分子结构、分子构型、分子运动等多种信息。与其他分析方法(如质谱、红外光谱等)相比,

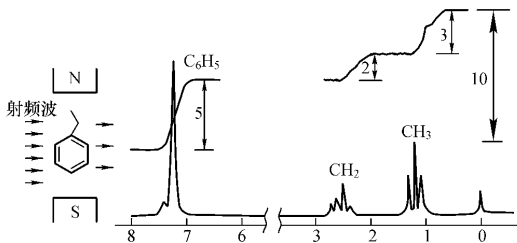


图 7-1 电磁波与磁场中样品的原子核相互作用形成的核磁共振谱

NMR 的灵敏度相对较低,但它所提供的原子水平上的结构信息是其他方法所无法比拟的。因此,NMR 法已成为研究有机分子微观结构不可缺少的工具。

7-1 核磁共振的基本原理

一、原子核的自旋和磁矩

(一) 原子核的自旋

原子核由质子和中子组成。质子带正电荷,中子不带电,因此原子核带正电,其电荷数等于质子数。通常表示为 ${}^A_Z X$,其中 X 为元素的化学符号, A 是质量数, Z 是原子序数。 Z 相同, A 不同的元素称同位素。例如 ${}^1_1\text{H}$ 和 ${}^2_1\text{H}$ 及 ${}^{12}_6\text{C}$ 和 ${}^{13}_6\text{C}$ 等。

实验研究表明,大多原子核都在绕某轴作自旋运动,运动产生了动量矩,称为自旋角动量,其数值用 P 表示。按照量子力学理论,自旋角动量是量子化的

$$P = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)} \quad (7-1)$$

式中 h 为普朗克常数, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$; I 为原子核的自旋量子数, I 值可以为 $0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ 等。它只能是整数,半整数或

零, 并与原子的质量数(A)和原子序数(Z)有关。如表 7-1 所示。

表 7-1 自旋量子数与原子的质量数及原子序数的关系

质量数 A	原子序数 Z	自旋量子数 I	NMR 信号	实 例
偶数	偶数	0	无	$^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{32}_{16}\text{S}$, $^{28}_{14}\text{Si}$, ^4_2He
偶数	奇数	整数	有	^2_1H , ^6_3Li , $^{14}_7\text{N}$, $I = 1$; $^{10}_5\text{B}$, $I = 3$
奇数	奇数或偶数	半整数	有	^1_1H , $^{13}_6\text{C}$, $^{19}_9\text{F}$, $^{31}_{15}\text{P}$, $^{15}_7\text{N}$, $I = \frac{1}{2}$; $^{11}_5\text{B}$, $^{35}_{17}\text{Cl}$, $^{79}_{35}\text{Br}$, $^{81}_{35}\text{Br}$, $I = \frac{3}{2}$; $^{17}_8\text{O}$, $^{127}_{53}\text{I}$, $I = \frac{5}{2}$

(二) 原子核的磁矩

质量数与原子序数其中之一为奇数的核, $I \neq 0$, 具有自旋现象, 例如 ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{15}N , ^{35}Cl 等核, 带有一定的正电荷, 这些电荷围绕着自旋轴旋转产生环形电流, 环形电流就会产生磁场。因此, 凡是 $I \neq 0$ 的原子核都会产生核磁矩 μ 。

$$\mu = \gamma P \quad (7-2)$$

^1H 核 $\mu = 2.7927$ 核磁子, ^{13}C 核 $\mu = 0.7022$ 核磁子。核磁子是磁矩的最小单位, 为 $5.050 \times 10^{-27} \text{J} \cdot \text{T}^{-1}$ 。式(7-2)中 γ 为核的磁旋比, 每种核都具有其特定值。

磁矩 μ 的方向垂直于环形电流的平面, 并与自旋角动量 P 的方向重合, 核磁矩的大小与自旋角动量 P 的大小成正比。这类具有磁性的原子核可以产生 NMR 信号。

$I = 0$, $P = 0$ 的核不作自旋运动, 因而没有核磁矩, 这类核称为非磁性核, 不能产生 NMR 信号。

$I > 1/2$ 的原子核, 其电荷在核上的分布不是球形对称的, 这类核的 NMR 研究要复杂很多。 $I = 1/2$ 的原子核, 电荷在核上呈球形对称分布, 这类核易得到高分辨 NMR 谱, 是目前研究的主要

对象。表 7-2 列出了在 NMR 研究中比较重要的原子核的 NMR 特性。其中研究最多,应用最广的是 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振谱。

表 7-2 常用核的 NMR 性质

同位素	自旋量子数	天然丰度/%	磁 矩 (核磁子)	2.35 T 时 NMR 频率/MHz
^1H	1/2	99.98	2.7927	100.0
^2H	1	0.02	0.8574	15.4
^{13}C	1/2	1.07	0.7021	25.2
^{14}N	1	99.64	0.4037	7.2
^{19}F	1/2	100	2.6273	94.1
^{31}P	1/2	100	1.1305	40.5

二、自旋核在磁场中的行为

(一)核磁矩在外磁场中的取向

若将具有自旋的原子核放入磁感应强度为 B_0 的磁场中,由于自旋核的磁矩和磁场相互作用,核自旋角动量在外磁场中受到力矩的作用进行不同的定向排列,根据量子力学理论,各取向是量子化的,可用磁量子数 m 表示, m 可为下列数值:

$$m = I, I-1, I-2, \dots, 0, \dots, -I$$

共 $2I+1$ 个,即核磁矩在外磁场中的取向数目有 $2I+1$ 个。例如, ^1H 核的 $I=1/2$, $m = +1/2$ 及 $-1/2$,核磁矩有两种取向,对 ^2H 核 $I=1$, $m = 1, 0, -1$,核磁矩有三种取向,见图 7-2。

(二)核磁能级

根据电磁理论,在磁感应强度为 B_0 的外磁场中核磁矩与外磁场作用产生的势能叫核磁能 E ,可由下式计算

$$E = -m\mu\beta B_0/I \quad (7-3)$$

式中负号表示: μ 与 B_0 反向时,核磁能级能量高; μ 与 B_0 同向,能量低; B_0 为磁感应强度,单位为 T; β 是一个常数,称为核磁子,等于 $5.050 \times 10^{-27} \text{J} \cdot \text{T}^{-1}$; μ 是以核磁子为单位表示的核的磁矩。在

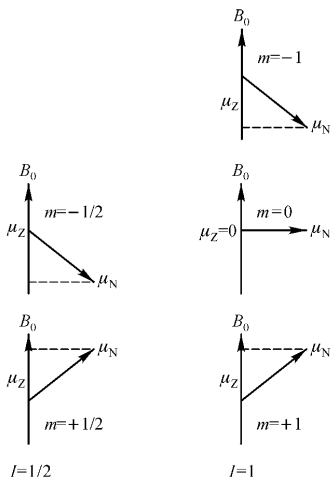


图 7-2 核磁矩在外磁场方向的投影

无外磁场存在时,核磁矩 μ 只有一个简并的能级,只有在外磁场的作用下, μ 才由原来简并的能级分裂为 $2I + 1$ 个能级。

^1H 在外磁场中只有 $m = +1/2$ 和 $m = -1/2$ 两种取向,这两种状态的能量为

当 $m = +1/2$,

$$E_{+1/2} = -m\mu\beta B_0/I = -(1/2\mu\beta B_0)(1/2) = -\mu\beta B_0$$

当 $m = -1/2$,

$$E_{-1/2} = -m\mu\beta B_0/I = -(-1/2\mu\beta B_0)(1/2) = +\mu\beta B_0$$

对于低能态($m = +1/2$)核磁矩方向与外磁场同向;对于高能态($m = -1/2$)核磁矩与外磁场方向相反,因此高低能态能量差 ΔE 为

$$\Delta E = E_{-1/2} - E_{+1/2} = 2\mu\beta B_0 \quad (7-4)$$

在通常情况下,自旋量子数为 I 的核,由式(7-3)可得相邻核磁能级差 ΔE 为

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{(m=I-1)} - E_{(m=I)} \\ &= -[(I-1)\hbar\mu\beta B_0]I - [-I\hbar\mu\beta B_0]I \\ &= [(-I\mu\beta B_0) + (\mu\beta B_0)]I + [I\hbar\mu\beta B_0]I\end{aligned}$$

所以

$$\Delta E = \mu\beta B_0/I \quad (7-5)$$

三、核磁共振条件方程式

当照射样品的射频能 $h\nu$ 正好等于两个核磁能级的能量差 ΔE 时,低能级的核就会吸收频率为 ν 的射频电磁波而跃迁到高能级,从而产生核磁共振吸收信号。发生核磁共振时, $h\nu = \Delta E$,代入(7-5)式,所吸收的频率 ν 为

$$\nu = \Delta E/h = \mu\beta B_0/(Ih) \quad (7-6)$$

式(7-6)称为核磁共振条件方程式,它是核磁共振的数学理论基础。

核磁共振条件方程式的意义为:

(1)对于不同的原子核,核磁矩 μ 及核自旋量子数 I 不同,发生共振时的外加磁感应强度 B_0 或吸收射频波的频率 ν 不同。当固定 B_0 时,不同的核共振,频率 ν 不同;固定 ν 时,不同的核共振,磁感应强度 B_0 不同。用某一射频频率照射样品时,只能观测到某一种核的吸收,不存在各种原子核的共振信号的互相干扰。据此,可以鉴定各种元素和同位素。例如,用核磁共振方法测定重水中的 H_2O 的含量, D_2O 和 H_2O 的化学性质十分相似,但两者的核磁共振频率却相差极大。因此 NMR 法是一种非常敏感而准确的方法。

(2)对同一种原子核,共振频率 ν 与外加磁感应强度成正比,每给定一个 ν ,则必有一个对应的 B_0 如:

ν/MHz	40	60	100
B_0/T	0.9400	1.492	2.3500

例 7-1 已知 ^1H 核磁矩 μ 为 2.7927 核磁子,求外加磁感应强度为 2.3488T 时的共振频率。

解:应用公式(7-6)得

$$\nu = (2.7927 \times 5.050 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \times 2.3488 \text{ T}) / (6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 1/2) = 100 \text{ MHz}$$

7-2 弛豫过程

一、玻耳兹曼分布

若将一些自旋核置于均匀的外磁场中,核能级分裂。对 $I = 1/2$ 的核只可能有两个能级,在热平衡状态下,两能级的自旋核数,即高能态的核数 n_2 与低能态的核数 n_1 的比率服从玻耳兹曼分布,即

$$n_2/n_1 = e^{-\Delta E/kT} \quad (7-7)$$

式中 ΔE 为核磁能级差; k 为玻耳兹曼常数 $1.380 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为热力学温度。

例 7-2 计算在 1.4092 T 磁场存在下,室温 25 $^\circ\text{C}$ 时 ^1H 的两种能级的自旋核数目比(n_2/n_1)。

解:

$$\begin{aligned} \frac{n_2}{n_1} &= e^{-\Delta E/kT} = e^{-\mu\beta\frac{B_0}{T}} / (kT) \\ &= e^{-2.7927 \times 5.050 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \times \frac{1.4092 \text{ T}}{1/2}} / (1.380 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}) \\ &= 0.99999 \end{aligned}$$

这说明在常温下,低能态的 ^1H 核数仅比高能态的 ^1H 核数多十万分之一。核磁共振正是依据这微弱过量的低能态核吸收射频

能跃迁到高能态而产生核磁共振信号的,因此核磁共振的灵敏度低。如果没有有效途径使高能态核回到低能态,那么在射频照射样品时,很快就会使两能态的粒子数相等而达到饱和,不再产生核磁共振信号。但实际上,无论射频波照射样品多久,总会产生核磁共振信号,这是由于弛豫过程的存在。

二、弛豫过程

高能态的原子核通过非辐射形式放出能量而回到低能态的过程叫弛豫过程。在核磁共振中有两种弛豫过程。

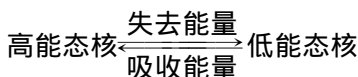
(一) 自旋-晶格弛豫

高能态的自旋核把能量以热能形式传递给周围的粒子而回到低能态称为自旋-晶格弛豫。周围的粒子,对固体样品是指晶格;对液体样品是指周围的同类分子,或溶剂分子。对全体核而言能量下降,因此,也称为纵向弛豫。

一个体系通过自旋-晶格弛豫过程而达到热平衡状态所需要的时间称纵向弛豫时间,通常以激发态(即高能态核)的半衰期 T_1 表示。 T_1 越小,表示自旋-晶格弛豫过程效率越高; T_1 越大则效率越低,越容易达到饱和。固体及黏滞性液体由于流动性差, T_1 很大,有时可达几小时或更长;气体和液体的流动性好, T_1 很小,一般在 $0.01 \sim 100$ s 之间。

(二) 自旋-自旋弛豫

高能态核与低能态核之间相互交换能量的过程,称为自旋-自旋弛豫,即



在这种弛豫过程中,体系中核的总能量未变,所以也称横向弛豫。

自旋-自旋弛豫时间以 T_2 表示。一般气体、液体的 T_2 为

1 s左右。在固体及高黏度样品中,由于各个核的相互位置比较固定,有利于相互能量的转移,故 T_2 极小,可低至 10^{-4} s。即在固体中各个磁性核在短时间内迅速往返于高能态与低能态之间,其结果使共振吸收峰的宽度增大,分辨率较低。因此为得到高分辨的核磁共振谱,在核磁共振分析中固体样品应先配成溶液。

7-3 化学位移

一、化学位移产生的原因

由式(7-6)可知,质子的共振频率由外加磁感应强度和磁矩决定。例如前面曾计算过 ^1H 核在2.3488 T磁场中,发生共振吸收的频率为100 MHz。这种关系是仅对孤立氢核而言的。但实际情况是,在分子中原子核不是“裸核”,都被不断运动着的电子所包围。在外磁场作用下,按照楞次定律,核外电子会产生环电流,

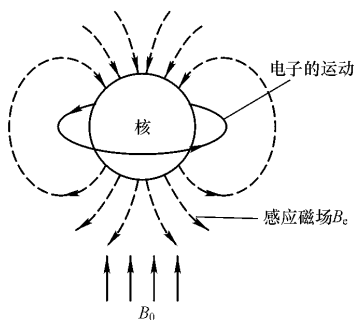


图 7-3 电子对核的磁屏蔽效应

并产生一个与外磁场反向的感应磁场,如图7-3所示。使原子核实际上受到的磁感应强度降低,这种对抗外磁场的作用称为电子

的屏蔽效应,因此该感应磁场也称屏蔽磁场。屏蔽磁场的磁感应强度 B_e 与外加磁场磁感应强度 B_0 成正比

$$B_e = \sigma B_0 \quad (7-8)$$

式中 σ 为比例常数,称为原子核的磁屏蔽常数。 σ 值的大小取决于给定核的核外电子的密度,约为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 数量级。核外电子的密度越大,产生的感应磁场的强度就越大,即屏蔽效应越大。核外电子的密度显然与该原子核在分子中所处的不同化学环境有关。

原子核实际上受到的磁感应强度 $B_{\text{有效}}$ 为

$$B_{\text{有效}} = B_0 - B_e = (1 - \sigma)B_0 \quad (7-9)$$

相应的共振频率为

$$\nu = \mu\beta B_{\text{有效}} / (hI) = \mu\beta(1 - \sigma)B_0 / (hI) \quad (7-10)$$

因此,存在屏蔽效应时,产生核磁共振的条件为:若射频频率 ν 固定,则必须增大外加磁场磁感应强度才能达到共振条件,即吸收峰的位置位移到不考虑磁屏蔽效应时的较高磁感应强度一端, σ 值越大,吸收峰向高磁场方向位移得越多;若外加磁感应强度 B_0 固定,则必须降低射频频率才能达到共振条件,即吸收峰的位置位移到不考虑磁屏蔽效应时的较低频率一端, σ 值越大,吸收峰向低频方向位移得越多。这种由于屏蔽效应使共振磁感应强度或共振频率发生位移的现象称为化学位移。化学位移的大小与原子核所处的化学环境密切相关,因此化学位移能提供有机化合物的分子结构信息。

二、化学位移的表示方法

化学位移 δ 在扫场时可用磁感应强度的改变来表示。在扫频时可用频率的改变来表示。从理论上讲某核的化学位移应以其裸核为基准进行测定,这显然是办不到的。又因为化学位移与磁感应强度有关,同一种核用不同磁感应强度或不同射频频率的仪

器来测定时,化学位移不同,无法相互比较。所以实际应用中通常采用某种公认标准物质作标准,以样品与标准物质中指定核的共振频率($\nu_{\text{样品}}$ 与 $\nu_{\text{标准}}$)或磁感应强度($B_{\text{样品}}$ 与 $B_{\text{标准}}$)的相对差值,来表示样品中该核的化学位移。由于化学位移是一个很小的数值,为了使用的方便,在相对值上乘以 10^6 ,即

$$\delta = \frac{B_{\text{标准}} - B_{\text{样品}}}{B_{\text{标准}}} \times 10^6 \approx \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准}}}{\nu_{\text{标准}}} \times 10^6 \quad (7-11)$$

由于 $B_{\text{标准}}$ 与 $\nu_{\text{标准}}$ 与波谱仪的工作磁感应强度 B_0 及工作频率 ν_0 相差甚小,因此分母中 $B_{\text{标准}}$ 和 $\nu_{\text{标准}}$ 可近似用 B_0 和 ν_0 代替。上式可改写为

$$\delta = \frac{B_{\text{标准}} - B_{\text{样品}}}{B_0} \times 10^6 \approx \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准}}}{\nu_0} \times 10^6 \quad (7-12)$$

目前公认的内标物是四甲基硅烷($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, TMS),人为地规定 TMS 的 ^1H 核共振吸收峰的峰位为零,即 $\delta_{\text{TMS}} = 0$ 。

用 TMS 作标准是由于下列几个原因 (1)结构对称, TMS 中 12 个氢核处于完全相同的化学环境中, ^1H 核信号只有一个尖峰; TMS 中质子的屏蔽常数要比大多数其他化合物中 ^1H 大,因此,其峰位比一般有机化合物中的 ^1H 核吸收峰处在更高的磁场 (2)由于硅的电负性小于碳,使 TMS 质子的电子密度很高,以此为标准,使绝大多数有机物的质子吸收峰不会与 TMS 峰重合, δ 值为正 (3)沸点低(26.5°C)易除去,回收样品容易,便于测定稀有和贵重样品 (4)TMS 易溶于大多数有机溶剂中 (5)TMS 为惰性非极性化合物,不会与样品发生化学反应或缔合。

δ 表示相对位移是量纲为一的量。对于给定的峰,不管采用 40, 60, 100 还是 300 MHz 的仪器, δ 都是相同的。大多数质子峰的 δ 在 1~12 之间。

三、化学位移与有机物结构的关系

化学位移是确定分子结构的重要信息,主要用于基团鉴定。

处在同一类基团中的氢核,其化学位移相似,共振峰在一定范围内出现。所以,各基团的化学位移具有一定的特征性,可借以鉴定有机化合物的结构。表 7-3 列出常见各种基团中质子的化学位移近似值。

表 7-3 各种化学环境的质子化学位移 δ 范围表

基团*	化学位移	基团*	化学位移
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0	CH_3O^-	3.3~4.0
R_2NH	0.4~5.0	RCH_2X (X = Cl, Br, OR)	3.4~3.8
ROH(单体 稀溶液)	0.5	ArOH(聚合的)	4.5~7.7
RNH_2	0.5~2.0	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$	4.6~7.7
CH_3C	0.7~1.3	$\text{RCH}=\text{CR}_2$	5.0~6.0
HCCNR_2	1.0~1.8	$\text{HNC}=\text{O}$	5.5~8.5
CH_3CX (X = F, Cl, Br, I, OH, OR, OAr, N, SH)	1.0~2.0	ArH	6.0~9.5
RCH_2R	1.2~1.4	RHN^{+**}	7.1~7.7
RCHR_2	1.5~1.8	苯	7.27
$\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$	1.6~1.9	HCOO	8.0~8.2
$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$	1.9~2.6	ArHN ⁺	8.5~9.5
$\text{HC}\equiv\text{C}$	2.0~3.1	ArCHO	9.0~10.5
CH_3Ar	2.1~2.5	RCHO	9.4~12.0
CH_3S^-	2.1~2.8	RCOOH(二聚体,非极性溶液)	9.7~13.2
CH_3N	2.1~3.0	ArOH(分子内氢键)	10.5~15.5
ArSH	2.8~4.0	HO_3S^-	11.0~13.0
ROH(聚合的)	3.0~5.2	RCOOH(单体)	12.0
		烯醇	15.0~16.0

* R 代表一个饱和取代基或 H。

** 溶于三氟乙酸。

四、影响化学位移的因素

化学位移是由原子核外电子云引起的,因此,凡是能引起核外电子云密度发生变化的因素都会影响化学位移。

(一) 诱导效应

诱导效应是指吸电子基团或原子对化学位移的影响。在化合物分子中,与 ^1H 核相邻的原子或原子团的电负性会直接作用于该类 ^1H 核外围的电子云密度。原子团的电负性大,其吸电子能力强,则 ^1H 核外围的电子云密度变小,磁屏蔽常数 σ 变小,共振吸收峰移向低场,化学位移 δ 增大。

1. 原子的电负性越大,相邻 ^1H 核的化学位移就越大。

例如,原子	Si	H	I	Br	C	F
电负性	1.8	2.2	2.5	2.8	3.2	4.0
化合物	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	CH_4	CH_3I	CH_3Br	CH_3Cl	CH_3F
δ_{H}	0	0.23	2.16	2.68	3.05	4.26

又如,原子	C	N	O
电负性	2.5	3.0	3.5
化合物	$\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{N}-\text{CH}_3$	$\text{O}-\text{CH}_3$
δ_{H}	0.77~1.88	2.12~3.10	3.24~4.02

2. ^1H 核距电负性元素越近,则其 δ 值越大。

例如,在乙醚分子中, $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 由于吸电子原子——氧原子的影响,使次甲基质子的外围电子云密度低于甲基质子的外围电子云密度,屏蔽常数 $\sigma_{\text{CH}_3} > \sigma_{\text{CH}_2}$,所以 $\delta_{\text{CH}_3} < \delta_{\text{CH}_2}$,出现了两个吸收峰。

3. ^1H 核相邻的电负性原子数越多,则其 δ 值越大。

例如,化合物	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3
δ_{H}	3.05	5.33	7.24

(二) 磁各向异性效应

当考查重键化合物(如双键、叁键及芳香族化合物)的核磁共

振时,用诱导效应不能解释它们的质子出现的峰位,即化学位移。例如,炔基的氢有一定的酸性,其外围电子云密度较低。根据诱导效应,其质子峰应出现在烯基氢质子峰的低场方向。但实验事实相反,它们的化学位移为:

化合物	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6
δ_H	2.9	5.25	0.9

磁各向异性效应通过空间起作用,能解释重键化合物的化学位移。如果在外磁场的作用下,一个基团中的电子环流取决于它相对于磁场的取向,则该基团具有磁各向异性效应。而电子环流将会产生一个次级磁场(右手定则),这个附加磁场与外加磁场共同作用,使相应质子的化学位移发生变化。

1. 双键化合物 π 电子云垂直于双键平面。当外磁场方向垂直于双键平面时, π 电子云在外磁场 B_0 作用下产生电子环流,电子环流又感应产生一个与外磁场方向相反的感应磁场 B_e ,见图 7-4。

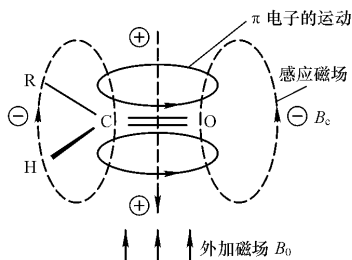


图 7-4 双键的磁各向异性效应

因为感应磁力线具有闭合的性质,双键区内感应磁场 B_e 与外磁场 B_0 反向,称此区域为屏蔽区,以 \oplus 号标记。在屏蔽区,实际磁感应强度减小,为 $B_0 - B_e$ 。相反,在双键两侧连接基团的

B_e, B_0 同向, 称此区域为去屏蔽区, 以 \ominus 号标记。在去屏蔽区, ^1H 核实受磁感应强度增大, 为 $B_0 + B_e$, 共振吸收信号移向低场, δ 值增大。

$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 中的四个 ^1H 核均位于去屏蔽区, 所以, 其化学位移 ($\delta = 5.25$) 要比乙烷的化学位移 ($\delta = 0.9$) 大得多。醛质子的 δ 值在 $7.8 \sim 10.5$ 范围内, 又比乙烯质子的 δ 值大得多。这是因为醛质子既受到双键的磁各向异性效应的去屏蔽作用, 又受到氧原子的诱导效应作用之故。

2. 叁键化合物 $\text{C} \equiv \text{C}$ 叁键的 π 电子云是以叁键键轴为中心呈圆柱体对称分布, 见图 7-5。在外磁场方向平行于叁键键轴时, π 电子云在外磁场作用下形成绕键轴的电子环流, 此电子环流所产生的感应磁场 B_e 使位于键轴上下方的质子处于屏蔽区, 见图 7-6, 因而共振吸收峰移向高场区, 所以乙炔质子的 δ 值比电负性预测的要小。

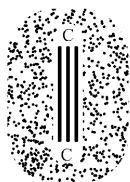


图 7-5 叁键的电子云分布

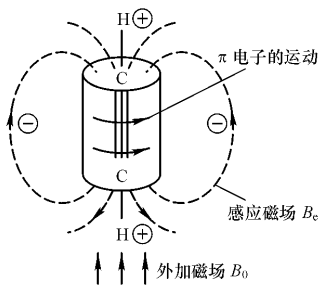


图 7-6 乙炔的磁各向异性效应

3. 芳香烃 苯环的电子云对称地分布于苯环平面的上下方。当外磁场方向垂直于苯环平面时, 在苯环上下方各形成一个 π 电子环流。 π 电子环流产生的感应磁场 B_e 使苯环周围的 ^1H 核处于

去屏蔽区,见图 7-7。所以其共振吸收峰位于低磁场区, δ 值大,为 7.30。

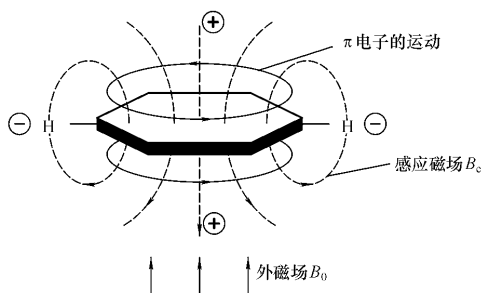


图 7-7 苯环的磁各向异性效应

(三) 氢键的影响

与杂原子相连的氢,如 ROH, ArOH, RSH, ArSH, RNH₂ 及 RCOOH 等易形成分子间氢键,如 R—X—H...XH—R,吸电子基团 X 会使氢键上¹H核外电子移向氢键,核外电子云密度减小,屏蔽常数 σ 变小,使质子的化学位移值 δ 变大。由于氢键与样品的浓度、溶剂的性质及温度等因素有关,致使杂原子上质子吸收峰的 δ 值也同样受这些因素影响而发生变化。例如,苯酚的四氯化碳溶液随浓度变化 δ 值发生变化:

$w/\%$	100	20	10	5	2	1
δ_{H}	7.5	6.8	6.5	6.0	4.9	4.4

7-4 自旋耦合和自旋裂分

化学位移阐明了核磁共振谱中吸收峰的数目及峰位,但为什么一个吸收峰常常会以多重峰出现?自旋耦合能说明形成多重峰的问题。

从 $\text{ClCH}_2\text{CHCl}_2$ 的 NMR 谱图(见图 7-8)可以看到, $-\text{CH}_2-$ 峰是个二重峰, $-\text{CH}-$ 峰是个三重峰, 这种峰的裂分是由于质子之间相互作用所引起的, 这种作用称自旋-自旋耦合, 简称自旋耦合。由自旋耦合所引起的谱线增多的现象称自旋-自旋裂分, 简称自旋裂分。耦合表示质子间的相互作用, 裂分表示谱线增多的现象。

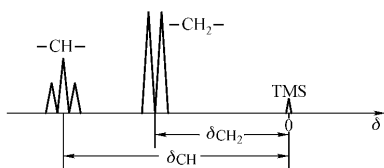


图 7-8 $\text{ClCH}_2\text{CHCl}_2$ 的 NMR 谱图

一、自旋耦合产生的原因

以 $\text{ClCH}_2\text{CHCl}_2$ 为例, 存在两种质子 $\text{Cl}-\text{H}_b\text{CH}_b-\text{H}_a\text{CCl}_2$, 即 H_a (结合在一个碳原子上, 组成 $-\text{CH}-$ 基) 和 H_b (组成 $-\text{CH}_2-$ 基)。发生核磁共振时, 在 $-\text{CH}-$ 基上的 H_a 除了受外磁场的作用外, 还受到相邻碳原子上 H_b 的影响。由于质子是不断自旋的, 自旋的质子产生一个小磁场, 对于 H_a 来说, 在相邻碳原子上有两个 H_b , 也就是说对 H_a 常存在着两个小磁场, 通过成键的价电子的传递, 就必然要对 H_a 产生影响, 使 H_a 受到的磁感应强度发生改变。由于质子的自旋有两种取向, 两个 H_b 的自旋就有三种不同的组合, 即

① $+1/2, +1/2$; ② $-1/2, -1/2$; ③ $+1/2, -1/2$; $-1/2, +1/2$

① 这种情况产生的核磁场与外界磁场方向一致, 使 H_a 受到的磁场增强, 于是 H_a 的共振信号将出现在比原来稍低的磁感应强度处。

② 与外磁场方向相反,使 H_a 受到的磁场降低,于是使 H_a 的共振信号出现在比原来稍高的磁感应强度处。

③ 对于 H_a 共振不产生影响,共振峰仍在原处出现。

因此由于 H_b 的影响, H_a 的共振峰一分为三,形成三重峰。又由于③这种组合出现的概率两倍于①或②,于是中间的共振峰的强度也将两倍于①或②。如图 7-8 所示,其强度为 1:2:1。同样情况 H_a 也影响 H_b 的共振。 H_a 的自旋有两种取向,一种取向与外磁场方向平行,另一种反平行。因此它产生的自旋磁场,一种使邻近的 H_b 实受磁感应强度增大,另一种使 H_b 实受磁感应强度减弱,形成二重峰。因为质子的两种取向概率相等,所以 H_b 质子裂分的二重峰面积相等。

一般来说,多重峰数目 $N = n + 1$,式中 n 为相邻基团上 1H 核的数目。即二重峰表示相邻碳原子上有 1 个质子;三重峰表示有 2 个质子;四重峰则表示有 3 个质子等。而裂分各组多重峰的强度比为:二重峰 1:1;三重峰 1:2:1;四重峰 1:3:3:1 等。即比例数为 $(a + b)^n$ 展开后各项的系数。

自旋耦合进一步说明了磁核之间的相互作用,可提供相互作用的磁核数目、类型及相对位置,为有机化合物结构的分析提供了更丰富的信息。

二、耦合常数

自旋耦合产生的多重线间的距离叫耦合常数,用 J 表示,单位为 Hz。

(1) 耦合裂分是质子之间相互作用引起的, J 值的大小表示了相邻质子间相互作用力的大小。与化学位移不同, J 与外部磁感应强度无关。它受外界条件如溶剂、温度、浓度变化等的影响也很小。

(2) 由于耦合作用是通过成键电子传递的,因此 J 值的大小

与两个(组)氢核之间的碳数有关。当质子相隔三个键时,这种力比较显著,随着结构的不同 J 值在 $1 \sim 20\text{Hz}$ 之间;如相隔四个单键或四个以上单键,相互作用力已经很小, J 值减小至 1Hz 左右或趋近于零。根据相互耦合的氢核之间相隔键数,可将耦合作用分为同碳耦合(相隔二个键),邻碳耦合(相隔三个键)和远程耦合(相隔三个键以上),并用 2J , 3J , ... 分别表示同碳和邻碳耦合等(见表 7-4)。

表 7-4 质子自旋-自旋耦合常数

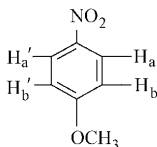
类 型	J_{ab}/Hz	类 型	J_{ab}/Hz
$\begin{array}{c} >C \begin{array}{l} \nearrow H_a \\ \searrow H_b \end{array} \end{array}$	10~15	$\begin{array}{c} H_a >C=C \begin{array}{l} \nearrow H_b \\ \searrow \end{array} \end{array}$	6~12
$\begin{array}{c} H_a - C - CH_b \\ \quad \end{array}$	6~8	$\begin{array}{c} H_a C >C=C \begin{array}{l} \nearrow CH_b \\ \searrow \end{array} \end{array}$	1~2
$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ H_a C - C - C - CH_b \\ \quad \quad \quad \end{array}$	0	$\begin{array}{c} >C=C \begin{array}{l} \nearrow CH_a \\ \searrow H_b \end{array} \end{array}$	4~10
$\begin{array}{c} \\ H_a C - OH_b \\ \\ \text{(无交换)} \end{array}$	4~6	$\begin{array}{c} H_a >C=C \begin{array}{l} \nearrow CH_b \\ \searrow \end{array} \end{array}$	0~2

7-5 一级谱及高级谱

一、核的等价性

(一) 化学等价核

有相同化学环境的核具有相同的化学位移,这样的核称为化学等价核。例如,乙醚的六个甲基质子在分子中的化学环境完全相同,化学位移都一样,为一组化学等价核。同样,四个次甲基质子为另一组化学等价核。又如,在对硝基苯甲醚中:



H_a 和 H'_a (或 H_b 和 H'_b) 的化学环境相同,化学位移相同,它们是化学等价的,苯环上,六个氢的化学位移相同,它们是化学等价的。

化学位移不同的核称化学不等价核。例如,乙醚中的甲基质子和次甲基质子分别处于不同的化学环境中,具有不同的化学位移,称为化学不等价核。

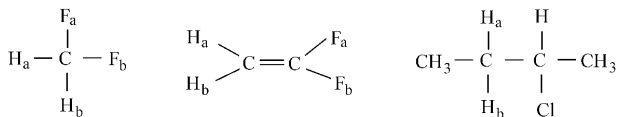
(二) 磁等价核

分子中的一组氢核化学位移相同,而且对组外任何一个原子核的耦合常数也相同,称磁等价核。化学位移不同或化学位移相同,但与同一邻近核的耦合常数不同的一组核叫磁不等价核。例如乙醚中的六个甲基质子的化学位移都相同,与四个次甲基质子耦合时使次甲基质子裂分的多重峰间距(即 J 值)都相等,为磁等价核。又如,在二氟甲烷中, H_a 和 H_b 质子的化学位移相同,并且它们对 F_a 或 F_b 的耦合常数也相同,即 $J_{H_a F_a} = J_{H_b F_a}$, $J_{H_b F_b} = J_{H_a F_b}$ 。因此 H_a 和 H_b 称为磁等价核。它们之间虽有自旋干扰,但并不产生峰的分裂,而只有磁不等价的核之间发生耦合时,才会产生峰的分裂。

化学等价的核不一定是磁等价的,而磁等价核一定是化学等价的。例如,在二氟乙烯中,两个 1H 和两个 ^{19}F 虽然化学环境相同,是化学等价的,但是由于 H_a 和 F_a 是顺式耦合,与 F_b 是反式耦合,同理 H_b 和 F_b 是顺式耦合,与 F_a 是反式耦合。所以 H_a 和 H_b 是磁不等价的。

另外,在同一碳原子上的质子,不一定是磁等价的。事实上,与手性碳原子相连的 $-CH_2-$ 上的2个氢核,就是磁不

等价的。例如,在化合物 2-氯丁烷中, H_a 和 H_b 是磁不等价的。



在分析 NMR 谱时,必须清楚某组质子是化学等价还是磁等价,才能正确解析图谱。

二、一级图谱

在自旋耦合系统中,通常以相互耦合 1H 核的两个裂分共振吸收峰的频率差 $\Delta\nu$ 与其耦合常数 J 的比值是否大于或小于 10 来分类。若 $\Delta\nu/J \geq 10$,则为一级谱,是几组吸收峰位置相距较远,而多重峰间距又较小的磁等价核所构成的自旋体系,为弱耦合;若 $\Delta\nu/J < 10$,则为高级谱,是吸收峰位置相距较近,而多重峰间距又较大的几组磁等价核所构成的自旋系统,为强耦合。

一级谱的自旋系统符号用字母表上相距较远的字母组合来表示。例如,AX, A_mX_n , AMX 等。高级谱的自旋体系符号用字母表上相距较近的字母组合来表示。例如,AB, XY, ABC, XYZ, $AA'BB'$ 等。磁等价的核可以用完全相同的字母表示。如 A_2 , B_3 等。只是化学等价而不是磁等价的核则以 AA' , BB' 等符号表示。

(一) 一级谱的两个特征

(1) $\Delta\nu/J \geq 10$;

(2) 化学位移相同的同一组的核,均为磁等价的,则 $J_{AX} =$

J_{XA} 。

(二) 一级谱解析

(1) 吸收峰裂分的数目由相邻基团磁核数目 n 决定,计算式

为 $(2nI + 1)$ 。这里 I 为核的自旋量子数。对于氢核而言, $I = 1/2$, 多重峰数目计算式为 $n + 1$, 各峰的化学位移为中心对称分布。在乙醇分子中, 亚甲基峰的裂分数由邻近的甲基质子数目确定, 即 $(n + 1) = 4$, 为四重峰; 甲基质子峰的裂分数由邻近的亚甲基质子数确定, 即 $(2 + 1) = 3$, 为三重峰。

(2) 自旋裂分峰的相对强度(即多重峰中各峰的峰面积之比), 为二项式 $(X + 1)^n$ 的展开式中各项的系数之比。这里的 n 与 $n + 1$ 中的 n 相同。例如, 在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 中, 右侧的甲基质子与其他质子被 3 个以上的键分开, 因此只能观察到一个峰。中间的 $-\text{CH}_2-$ 质子则具有 $(3 + 1) = 4$ 重峰, 且四重峰的相对强度, 即面积之比为 $(X + 1)^3 = X^3 + 3X^2 + 3X + 1$ 的各项系数之比为 $1:3:3:1$ 。左侧甲基质子则有 $2 + 1 = 3$ 重峰, 其强度之比为 $1:2:1$ 。

三、高级谱

(一) 高级谱的特征

(1) $\Delta\nu/J < 10$;

(2) 由于发生了附加裂分, 谱线裂分的数目不再像一级图谱那样符合 $(2nI + 1)$ 规则;

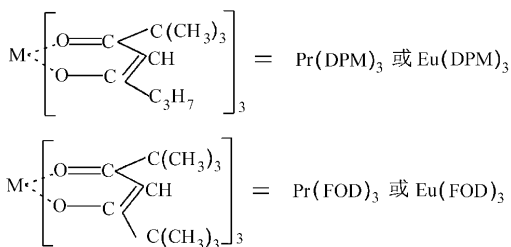
(3) 多重峰强度比不符合二项式展开后的各项系数比;

(4) δ 值不一定在一组裂分峰的中心, J 值一般不等于裂分峰间的距离, 因此不能在共振图谱上直接读取 δ 和 J 值。

高级谱的谱线相互重叠, 图谱解析十分困难。量子力学虽有解析方法, 但计算繁杂。现在一般是从技术上采取措施, 使高级图谱简化为近似的一级谱, 以便解析。

(二) 高级图谱的简化方法

1. 增大 δ 值使重叠峰彼此分离 不增加外磁场, 用位移试剂可使样品质子的信号发生位移。实验发现, 于样品中加入配合物 $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ 或 $\text{Eu}(\text{DPM})_3$, 通式为



配合物中的 Eu^{3+} 或 Pr^{3+} 具有强烈的吸电子能力,能与样品分子中带孤对电子的原子(如 $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}=\text{O}$ 等)配位生成配合物,使邻近的 ^1H 核受到较大的位移试剂的磁各向异性效应的去屏蔽作用, δ 值显著增大,相距较远的 ^1H 核所受的去屏蔽作用小, δ 值增大不多,于是就会使原来重叠的化学位移相互分离。这种配合物称为化学位移试剂。

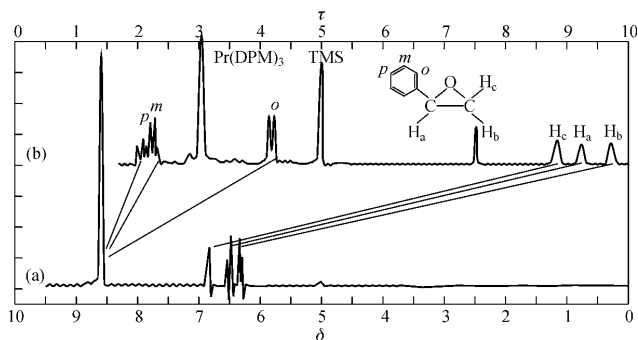


图 7-9 氧化苯乙烯加入位移试剂前后的共振谱
(a) CCl_4 溶液;(b)在(a)中加入 0.25mol 的 $\text{Pr}(\text{DPM})_3$

图 7-9 是氧化苯乙烯的核磁共振谱图。未加位移试剂时,峰密集,加入位移试剂 $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ 以后,整个谱图大为展开。这是由

于 Pr^{3+} 与氧化苯乙烯中的氧原子配位,引起了化学位移的变化;苯环上邻位质子离中心离子的距离较间位和对位近,所以邻位质子化学位移的变化比间位和对位大。而靠近配位中心的 H_a , H_b 和 H_c 的化学位移改变更大。整个图谱变得十分清晰简单,可按一级谱近似处理。

2. 自旋-自旋去耦法 自旋去耦法的原理:设 A, B 两组质子相互耦合引起谱线裂分,为使其去耦,需要同时使用两个射频振荡器。第一个振荡器产生低强度的射频,通过扫描使 A 组质子产生共振吸收;第二个振荡器产生高强度的射频,通过扫描使 B 组质子产生共振吸收,并达到饱和,此时 B 组质子由于饱和而不再产生净吸收,于是 B 组质子峰消失。同时由于 B 组质子在 高能级与低能级间迅速跃迁,使产生的自旋磁场相互对消,于是也不再裂分 A 组质子,因此, A 组质子呈一单峰。这种技术称去耦法或双照射法。去耦法不仅可以简化图谱,而且,可以确定哪些核与去耦质子有耦合关系。

例如, 1-硝基丙烷波谱如图 7-10(a)所示。如用不同的 ν_2 分别照射 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ 中的 $-\text{CH}_2-\text{NO}_2$, $-\text{CH}_2-$ 和 CH_3- 的质子就可得到图 7-10 中(b)(c)(d)简化图。

3. 使用高磁感应强度的仪器简化高级谱 由于 $\Delta\nu = \nu_{\text{样}} - \nu_{\text{TMS}} = \mu\alpha(\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{样}})B_0/(hI)$, 两共振吸收峰的频率差 $\Delta\nu$ 正比于外磁感应强度 B_0 。因此,增大外加磁感应强度 B_0 能大大增大 $\Delta\nu$ 值,而耦合常数 J 不随 B_0 的改变而变化。所以,加大 B_0 ,可以增加 $\Delta\nu/J$ 的值,直到 $\Delta\nu/J \geq 10$,使复杂的高级谱简化为一级谱,便于剖析。这就促使人们不断去设计制造尽可能大的磁感应强度的核磁共振仪。超导核磁共振波谱仪的出现为此目的的实现提供了条件。如: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ 在 60 MHz 仪器(对应磁感应强度为 1.4092 T)上为 ABC 自旋系统,但在 220 MHz 仪器(对应磁感应强度为 5.1700 T)上就变为 AMX 自旋系统,见图 7-11。

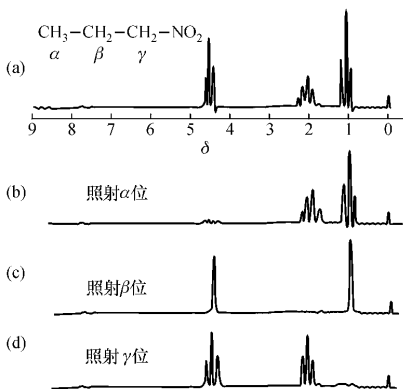


图 7-10 1-硝基丙烷 NMR 图

(a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ 的 NMR 谱 (b) 用第二射频 ν_2 照射 α 位产生的 NMR 谱 (c) 用第二射频 ν_2 照射 β 位产生的 NMR 谱 (d) 用第二射频 ν_2 照射 γ 位产生的 NMR 谱

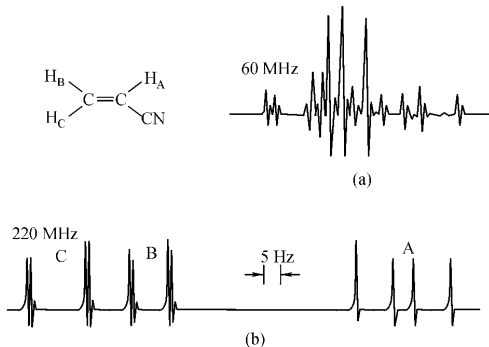


图 7-11 磁感应强度对 NMR 波谱的影响

(a) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ 在 60 MHz 仪器上为 ABC 自旋系统；
(b) 在 220 MHz 上变为 AMX 自旋系统

7-6 核磁共振波谱仪

按施加射频的方式,核磁共振波谱仪可分为连续波核磁共振波谱仪和脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪两大类。按磁场设备可分为电磁铁的,永久磁铁的及超导磁体的核磁共振波谱仪三类。

一、连续波核磁共振波谱仪

连续波核磁共振波谱仪由磁铁、射频振荡器、探头、射频接收器及记录显示单元组成。见图 7-12。

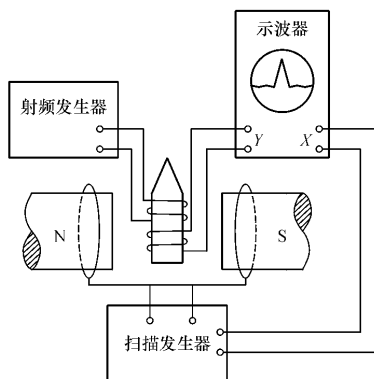


图 7-12 连续波核磁共振波谱仪示意图

(一) 磁场部分

1. 对磁场的要求

(1) 磁感应强度应尽可能大。由 $\Delta E = \mu\beta B_0/h$ 可知,因为磁感应强度 B_0 大,分裂的能级差 ΔE 大。按玻尔兹曼分布 n_2/n_1

$= e^{-\Delta E/kT}$), 低能级¹H核数目 n_1 多,核磁共振的灵敏度就大。另外, B_0 大,所获得的 NMR 波谱就越类似于一级谱,波谱解析越简单。

(2) 质子核磁共振波谱仪的分辨率要求达到 0.3 Hz 左右,因此要求磁场的稳定性应达到 10^{-9} 。如果稳定性为 10^{-8} ,对于 60 MHz 仪器,相当于 $10^{-8} \times 60 \times 10^6 \text{ Hz} = 0.6 \text{ Hz}$,超过了 0.3 Hz 的要求。因此要求磁感应强度稳定、均匀,这是获得高分辨的必要条件。

(3) 磁感应强度连续变化,这是进行磁感应强度连续扫描的要求。

2. 磁铁 磁铁是核磁共振波谱仪最重要的组成部分。为使磁性原子核的核磁能级分裂并获得足够灵敏度的核磁共振信号,要求磁铁提供的磁感应强度应大于 1 T。常用的磁铁有:永久磁铁、电磁铁和超导磁体三种。

永久磁铁可达 2.1 T,必须安装在 $(35 \pm 0.002)^\circ\text{C}$ 的恒温槽内,恒温需三、四天。

电磁铁可达 2.3 T,对温度不敏感,磁场能较快达到稳定,但消耗电功率大,散热多,需水冷系统,可提供对应于氢核的共振频率为 60 MHz, 90 MHz 和 100 MHz。

超导磁体是用超导材料铌钛合金绕制成螺线管,放在液氮(4 K)杜瓦瓶中。此时导线电阻接近于零,导线很细,匝数很多,通电后电流即循环不止,产生很强的磁场,其磁感应强度可达 12 T,常用 5.8 T,仪器昂贵且运行和维持费用亦很高,目前可提供对应于氢核的共振频率为 800 MHz。

(二) 探头

探头是将样品保持在磁场中某一固定点的部件,它包括样品管、发送线圈及接收线圈。样品管容积为 $25 \mu\text{L} \sim 0.5 \text{ mL}$ 。样品管带有一个旋转装置,可使样品管高速旋转,以便样品各部分所受磁感应强度均匀化。发送线圈的作用是把射频振荡器产生的射频

加到样品上,使之被磁性原子核吸收,发生核磁能级跃迁,产生核磁共振信号。接收线圈的作用是接收核磁共振信号,它起着无线电天线一样的作用。

为避免磁场相互干扰,发送线圈、接收线圈和外磁场 B_0 分别装在 x, y, z 轴互相垂直的方向上,如图 7-13。

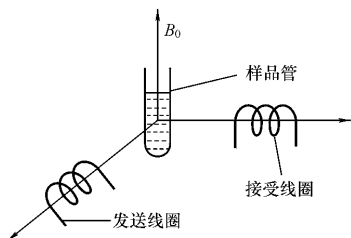


图 7-13 发送线圈、接收线圈及 B_0 的排列关系

(三) 扫描单元

扫描方式有两种:一种是保持频率恒定,线性地改变磁场,称为扫场;另一种是保持磁场恒定,线性地改变频率,称为扫频。许多仪器同时具有这两种扫描方式。

(四) 接收单元

从探头预放大器得到的载有核磁共振信号的射频输出,经检波和放大后(约 10^5 倍)加以记录。

(五) 记录处理单元

现代 NMR 仪都配有计算机,具有多次重复扫描并将信号进行累加的功能。NMR 最大的缺点是灵敏度低,可以通过把多次采集的信号进行累加来提高灵敏度。还可以画出一系列积分线阶梯,各阶梯的高度,代表其相应的吸收峰峰面积。

连续波 NMR 仪兴盛于 20 世纪 60 年代,在 PFT-NMR 问世后其重要性大大下降。但由于其结构简单,易于操作,价格相对较

低,仍不失为专用于丰核 NMR 的常规分析仪器。

二、脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪(PFT-NMR)

连续波 NMR 仪仅适于自然丰度较大, NMR 信号比较强的核,如 ^1H , ^{19}F , ^{31}P ,它们的丰度分别是 99.98%,100%,100%。对丰度仅约为 1.1%的 ^{13}C 就不适用了。连续波 NMR 仪采用的是单频发射和接收方式,在某一时刻,只能记录谱图中的很窄一部分信号,即单位时间内获得的信号很少,使用累加技术,也得不到良好效果。为提高单位时间的信息量,可采用多道发射机同时发射多种频率,使处于不同化学环境的核同时共振,再采用多道接收装置同时得到所有的共振信息。

例如,在 100 MHz 核磁共振仪中,质子共振信号化学位移范围为 10 时,相当于 1000 Hz。若扫描速度为 2 Hz/s,则连续波 NMR 仪需 500 s 才能扫完全谱。而具有 1 000 个频率间隔 1 Hz 的发射机和接收机同时工作时,只要 1 s 可扫完全谱。

脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪(PFT-NMR)用短而强的射频脉冲(约 50 μs)照射样品,此射频脉冲包含一系列频率成分,相当于“多道发射机”,使样品中所选的核同时被激发,得到自由感应衰减信号(FID)。FID 是复杂的频率干涉图,其强度随时间逐渐衰减,为时间函数。然后以快速傅里叶变换作为“多道接收机”,变换出各条谱线在频率中的位置及其强度(见图 7-14)。这就是 PFT-NMR 仪的原理,PFT-NMR 仪示意图见图 7-15。

三、样品

通常 NMR 法要求样品是非黏滞性液体,溶液浓度在 2%~15%,需纯样 15~30 mg。若样品是固体或气体,则溶解在适当的溶剂中转为溶液,若样品为非纯品,则需用合适的方法将被测组分提取出来。对 PFT-NMR 仪样品可大大减少, ^1H 谱可少至几微

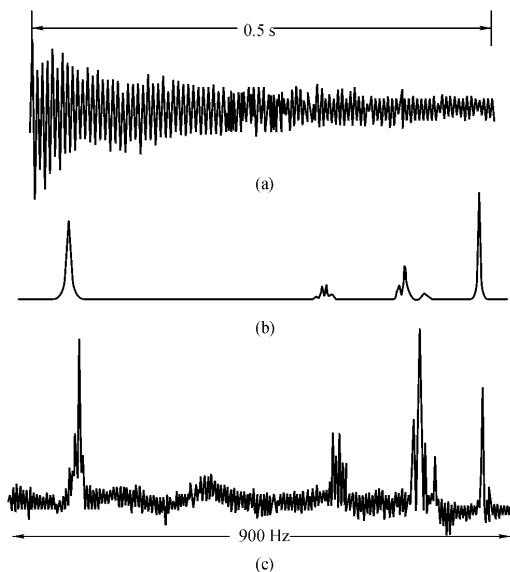


图 7-14 0.1% 乙基苯的 PFT-NMR 谱图
 (a) 自由感应衰减信号 (b) 累加 1000 次后 a 的变换图;
 (c) 连接波 NMR 谱图

克 ^{13}C 需要几到几十毫克样品。

理想的溶剂应不含质子, 沸点低, 非极性及化学惰性。常用四氯化碳和二硫化碳, 但对大多数化合物溶解度小。也可用氯仿、丙酮、二甲亚砜、苯等含氢溶剂, 为避免其中质子信号的干扰, 可采用它们的氘代衍生物。对于盐类及水溶性物质, 多以重水作溶剂, 也可用三氯乙酸。

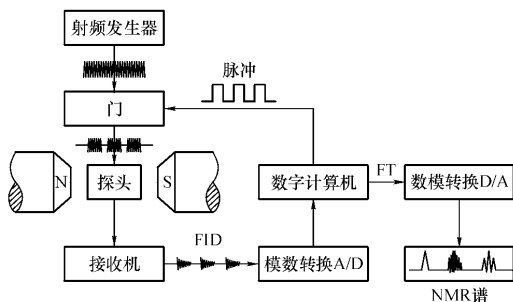


图 7-15 脉冲傅里叶变换 NMR 谱仪示意图

7-7 核磁共振波谱法的应用

NMR 法以其特征的测定结果:化学位移、自旋裂分、耦合常数及积分曲线高度等,在有机化合物的结构鉴定中发挥着重要作用,常承担仲裁分析的重任。

一、有机化合物的结构鉴定

NMR 法所提供的数据与有机化合物的结构有密切关系,和红外光谱类似,对简单分子,根据一级谱图,用化学位移值鉴别质子的类型,即可鉴定或确认化合物。对于复杂分子,可以配合红外光谱、紫外光谱、质谱、元素分析等鉴定其结构。

^1H -NMR 谱图解析,一般包括下列步骤:

- (1) 检查整个 ^1H -NMR 谱图的外形、信号的对称性、分辨率、噪声和被测样品的信号等;
- (2) 应注意所用溶剂的信号和杂质峰等;
- (3) 确定 TMS 的位置,若有偏移应对全部信号进行校正;
- (4) 根据分子式计算不饱和度;

(5) 从积分曲线计算质子数。在正确记录下来的 NMR 波谱中,共振吸收峰的峰面积和 H 核数成正比,各峰峰面积之比即为各类 H 核数之比。不知道分子式,可根据各峰的积分线高度比求得各类 H 核的相对数目;

(6) 解析单峰;

(7) 确定是否有关芳香族化合物。如在 6.5~8.5 范围内有信号,则表示芳香族质子存在。如出现 AA'BB' 的谱形说明有芳香邻位或对位二取代;

(8) 解析多重峰。按照一级谱的规律,根据各峰之间的相互关系,确定有何基团。如果峰的强度太小,可把局部进行放大测试,增大各峰的强度;

(9) 把图谱中所有峰的化学位移与文献值对照,确定是何官能团,并预测质子的化学环境;

(10) 用重水交换确定有无活泼氢。由于活泼氢($-\text{OH}$, $-\text{NH}$)易形成氢键及发生化学交换,使 δ 值在很大范围内变化,使 δ 值无法确认。确认活泼氢的简单办法是在样品中加入重水,使活泼氢与氘核发生化学交换: $:\text{OH}(\text{或 NH}) + \text{D}_2\text{O} = \text{OD}(\text{或 ND}) + \text{HOD}$,进行前后谱图对照,如加重水后对应的峰变小或消失,则可以认为有此类活泼氢存在;

(11) 连接各基团,推出结构式,并用此结构式对照该图谱,判定其是否合理。再对照已知化合物的标准谱图,确定结构式。

例 7-3 一含有碳氢及氧的化合物,元素分析含碳 62.2%,含氢 10.3%,其 NMR 波谱数据如下,推断其结构。

峰号	δ	重峰数	积分线高度/格
a	1.2	1	11.8
b	2.2	1	6.2
c	2.6	1	4.1
d	4.0	1	2.0(能与 D_2O 交换)

解析：原子数比 $C:H:O = \frac{62.2}{12} : \frac{10.3}{1} : \frac{100 - 62.2 - 10.3}{16} = 3:6:1$ ，可见

化合物的化学式为 $(C_3H_6O)_n$ 。能与重水发生化学交换，可推断为—OH 质子峰，四类 1H 核数之比 $a:b:c:d = 11.8:6.2:4.1:2.0 = 6:3:2:1$ 。因此，化合物分子式中应含有 12 个氢原子，化学式为 $C_6H_{12}O_2$ ，不饱和度为 1，含有一个双键，因为 a, b, c 三峰的 δ 值均小于 4.5，为烷基峰，所以，此双键为 $-C=O$ ； a 峰， $\delta = 1.2$ ，有 6 个 1H 原子，单峰，应为孤立的 $-CH_3$ ，即有 CH_3-C-CH_3 结构单元存在； b 峰，有 3 个 1H 原子，单峰，为孤立的 $-CH_3$ 质子峰； c 峰，有 2 个 1H 原子，单峰，为孤立的 $-CH_2-$ 质子峰。综上所述，可推断化合物的结构式为 $(CH_3)_2COHCH_2COCH_3$ 。

例 7-4 某化合物的摩尔质量为 $134g \cdot mol^{-1}$ ，核磁共振谱图如图 7-16，试求出该化合物的结构式。

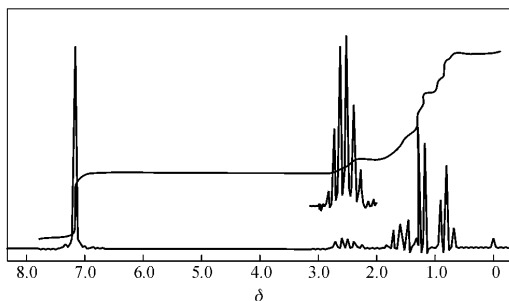


图 7-16 例 7-4 的 NMR 谱图

解：由核磁共振谱图可知该化合物可能有芳环，其 δ 值为 7.1，从其单峰说明可能是单取代苯，为 C_6H_5 ；相对分子质量还有 57，可能是 C_4H_9 ，与谱图相吻合，所以该化合物的分子式为 $C_{10}H_{14}$ 。计算不饱和度等于 4，积分高度共 37，每个质子相当于 2.64 格高度。列表格如下：

δ	分裂峰	面积比	质子数	基团	相邻基团
0.8	三重峰	8	3	CH_3	CH_2
1.2	二重峰	7.5	3	CH_3	CH

δ	分裂峰	面积比	质子数	基团	相邻基团
1.5	多重峰	6	2	CH ₂	CH ₃
2.5	六重峰	3	1	CH	CH ₃ , CH ₂
7.15	单重峰	13	5	C ₆ H ₅ —	

从以上分析可知第一种与第三种质子相互耦合,第一种峰被分裂为三重峰,但第三种质子除了 CH₃ 对它耦合之外,还有 CH。因此该化合物的结构只能是 C₆H₅CH(CH₃)CH₂CH₃。

二、定量分析

核磁共振波谱法的定量依据是积分曲线高度与引起该组峰的核数成正比。用 NMR 法进行定量不需引入校正因子或绘制工作曲线,可直接根据各共振峰的积分高度的比值,求算该自旋核的数目。但是,往往 NMR 法可以定量的样品,用别的方法也可以方便地完成,NMR 仪器价格和运行费用又高,应用不十分广泛。

7-8 ¹³C 核磁共振波谱简介

由于¹³C核的天然丰度很低,仅占1.1%,磁旋比 $\gamma = 6.73 \times 10^7 \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,约为¹H核 γ 的1/4,¹³C核磁共振信号的灵敏度约为¹H核灵敏度的1/6000,难以测定。因此,¹³C谱长期未得到广泛应用。随傅里叶变换核磁共振技术的发展,提高了灵敏度,¹³C核磁共振技术才成为常规测试方法。

由于¹³C核自旋量子数 $I = 1/2$,其核磁共振的原理与¹H核基本相同。

由于¹³C-NMR的化学位移 δ 范围为0~300(¹H-NMR δ 的范围为0~12),比¹H-NMR大20多倍,因此图谱分辨能力高,

几乎所有的碳核都能够被观测到。另外,氢谱广泛存在着自旋-自旋耦合,对大多数 ^1H 核,导致共振吸收带加宽和重峰裂分现象。在碳谱中,自旋-自旋裂分实际上不存在,图谱比较简单。

^{13}C 自旋-晶格弛豫时间 T_1 可以判断结构归属,进行构象测定。在液体条件下, ^{13}C 核的 T_1 大约在 $10^{-3} \sim 10^2$ s 内,即使在同一化合物中,处于不同环境的 ^{13}C 核,它们的 T_1 值可以相差两个数量级,因此, T_1 可以作为结构鉴定的波谱参数。

从 ^{13}C -NMR谱中还可以直接观测不带氢的含碳官能团的信息,如碳基($>\text{C}=\text{O}$)、腈基($-\text{C}\equiv\text{N}$)和季碳原子。

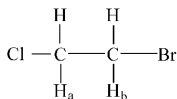
^{13}C -NMR谱图的解析首先推断碳原子数及确定裂分峰数,再利用化学位移范围找出各共振信号的归属。

思考题与习题

7-1 试指出下列核中,哪些核的自旋量子数 I 为零,为整数和半整数?

^{19}F , ^{12}C , ^{16}O , ^1H , ^7Li , ^{14}N , ^4He , ^{31}P

7-2 在下面化合物中,哪个质子具有较大的 δ 值?为什么?



7-3 试问 60 MHz 的核磁共振仪磁感应强度为多少?

7-4 写出化合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 中各质子峰分裂数目。

7-5 已知化合物的结构,根据图 7-17—图 7-20 所示的 NMR 波谱指出各吸收峰的归属。

7-6 图 7-21 为某化合物的 NMR 波谱,确定它是下列化合物中的哪一种?

A CH_3COCH_3 ; B $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$; C $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOH}$; D $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; E $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$

7-7 图 7-22 与下列哪种化合物的结构相对应,为什么?

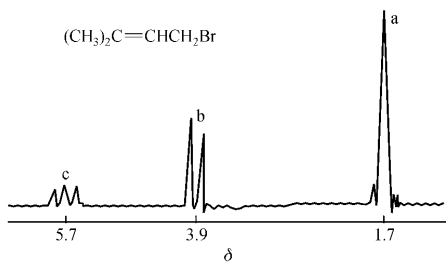
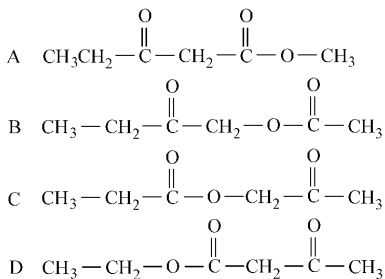


图 7-17 习题 7-5 的 NMR 波谱一

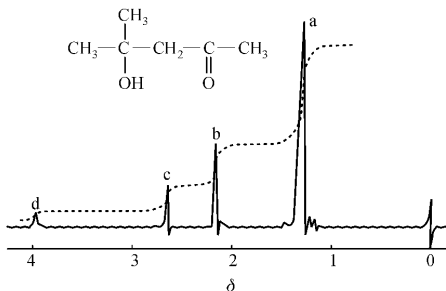


图 7-18 习题 7-5 的 NMR 波谱二

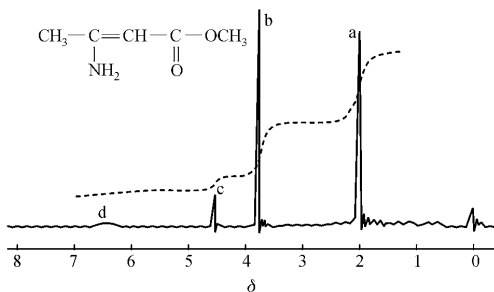


图 7-19 习题 7-5 的 NMR 波谱三

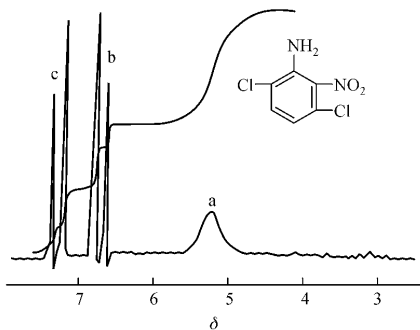


图 7-20 习题 7-5 的 NMR 波谱四

7-8 某化合物含有碳、氢、氧及氮,其核磁共振波谱如图 7-23 所示,图中由左到右峰面积比为 2:2:3,推断该化合物的结构。

7-9 化合物 C_8H_{10} 有两种异构体,其 NMR 波谱见图 7-24 和 7-25,试鉴定之。

7-10 某化合物分子式为 C_7H_8 ,其 NMR 谱如图 7-26。试指出该化合物的结构。

7-11 化合物的相对分子质量为 176,分子式为 $C_{11}H_{12}O_2$ 。试通过图 7

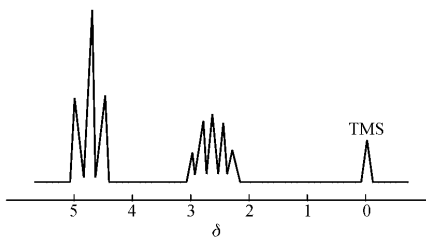


图 7-21 习题 7-6 的 NMR 波谱

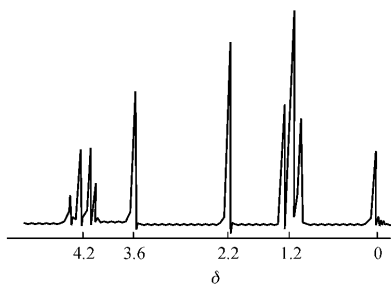


图 7-22 习题 7-7 的 NMR 波谱

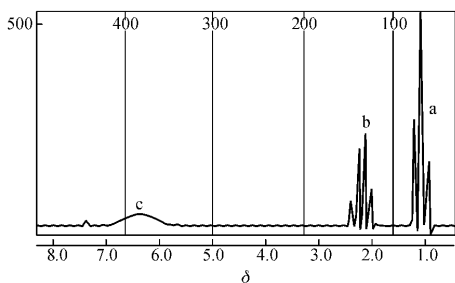


图 7-23 习题 7-8 的 NMR 的波谱

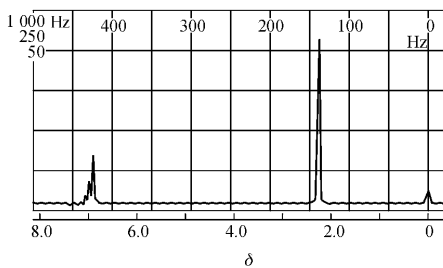


图 7-24 习题 7-9 的 NMR 波谱之一

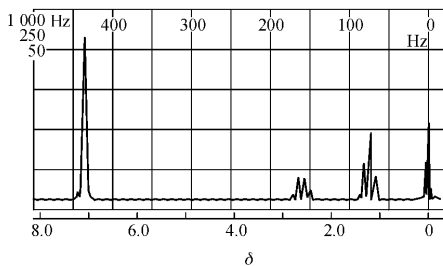


图 7-25 习题 7-9 的 NMR 波谱之二

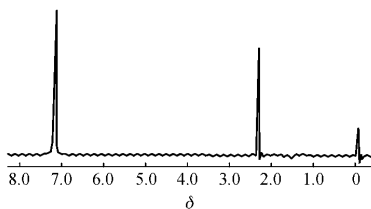


图 7-26 式 C_7H_8 化合物 NMR 谱图

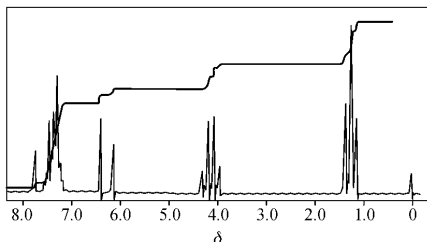


图 7-27 习题 7-11 的 NMR 谱图

本章小结

将磁性原子核在磁场中对射频能量吸收产生的共振信号与射频频率对应记录下来,即得到核磁共振谱。本章主要讲述了核磁共振波谱法的原理、波谱参数、核磁共振仪及应用。

1. 核磁共振 自旋量子数 $I > 0$ 的自旋核具有核磁矩 μ 。在磁感应强度为 B_0 的外加磁场中,由于 μ 与 B_0 相互作用,原来简并的核自旋能级分裂成 $(2I + 1)$ 个分立的核磁能级。当照射样品的射频能 $h\nu$ 恰好等于相邻两个核磁能级的能量差 ΔE 时,低能级的核就会吸收频率为 ν 的射频电磁波而跃迁到高能级,从而产生核磁共振吸收信号。核磁共振条件方程式为

$$h\nu = \Delta E$$

或

$$\nu_{\text{共振}} = \mu\beta B_0 / I\hbar$$

分子中的原子核不是“裸核”,是由电子云包围着的。若考虑电子屏蔽效应的影响,核磁共振条件方程应改写为

$$\nu_{\text{共振}} = \mu\beta B_{\text{有效}} / (I\hbar) = \mu\beta(1 - \sigma)B_0 / (I\hbar)$$

因此,屏蔽常数 σ 不同的核,其共振将分别出现在核磁共振谱的

不同频率区域或不同磁感应强度区域。

2. 化学位移 由于电子屏蔽效应使产生共振的磁感应强度或共振频率发生位移的现象称为化学位移。

为了统一起见,化学位移 δ 采用一个量纲为一的相对差值来表示。又因氢核的 δ 值数量级为百万分之几到十几,因此常在相对差值上乘以 10^6 ,即

$$\delta = \frac{B_{\text{TMS}} - B_{\text{样品}}}{B_0} \times 10^6 \approx \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \times 10^6$$

凡是使核外电子云密度改变的因素,都能影响化学位移。影响因素有内部的,如诱导效应、共轭效应和磁的各向异性效应等;外部的如溶剂效应、氢键的形成等。一般说来,诱导效应、共轭效应以及分子形成氢键时使核的共振频率向低场移动。电负性基团的电负性越大,向低场移动越大。

3. 自旋耦合和自旋分裂 一般说来,一级图谱自旋-自旋裂分的吸收峰数目,相对强度和排列次序遵守下列规则:

(1) 一个峰被分裂成多重峰时,多重峰的数目将由相邻原子中磁等价的核数 n 来确定,其计算式为 $(2n + 1)$;

(2) 裂分峰的面积之比为二项式 $(X + 1)^n$ 展开式中各项系数之比。多重峰通过其中点作对称分布,其中心位置即为化学位移值。

4. 核磁共振波谱仪 按施加射频的方式可分为连续波核磁共振波谱仪和脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪两大类。1953年制成第1台连续波方式的商业谱仪,并普及了 ^1H -NMR波谱法;20世纪60至70年代,脉冲技术以及计算机和计算技术的引用,发展成脉冲傅里叶变换方式的谱仪。从而NMR波谱法从丰核(主要是 ^1H 核)的测量向稀核,尤其是 ^{13}C -NMR发展,并使之成为常规的测量方法,极大地方便了有机分子结构的确定。

5. 从质子共振谱图上,可以获得如下信息:

(1) 吸收峰的组数,对一级谱图而言,说明分子中化学环境不

同的质子有几组；

- (2) 质子的化学位移值,说明分子中的基团情况；
- (3) 峰的分裂个数及耦合常数,说明基团间的连接关系；
- (4) 阶梯式积分曲线高度,说明各基团的质子比。

核磁共振波谱法是鉴定有机化合物结构和构象的重要工具之

一。

第 8 章 分子发光分析法

分子发光包括荧光、磷光、化学发光、生物发光等。本章讨论分子荧光(Molecular Fluorescence),分子磷光(Molecular Phosphorescence)和化学发光(Chemiluminescence)分析法。

8-1 分子荧光和磷光分析法

一、基本原理

(一) 荧光和磷光的产生

荧光和磷光的产生涉及光子的吸收和再发射两个过程,如图 8-1 所示。

1. 激发过程 分子吸收辐射使电子能级从基态跃迁到激发态能级,同时伴随着振动能级和转动能级的跃迁。在分子能级跃迁的过程中,电子的自旋状态也可能发生改变。应用于分析化学中的荧光和磷光物质几乎都含有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收过程,它们都含有偶数电子。根据泡里不相容原理,在同一轨道上的两个电子的自旋方向要彼此相反,即基态分子的电子是自旋成对的,净自旋为零,即 $S=0$,则光谱多重态 $2S+1=1$,这种电子都配对的分子电子能态称为单重态。当分子吸收能量后,在跃迁过程中不发生电子自旋方向的变化,这时分子处于激发的单重态,如果在跃迁过程中还伴随着电子自旋方向的改变,这时分子便有两个自旋不配对的电子,即 $S=1$,则 $2S+1=3$,这时分子处于激发三重态,如图 8-2 所示。

图 8-1 中符号 S_0 表示分子的基态, S_1 、 S_2 分别表示第一和第二

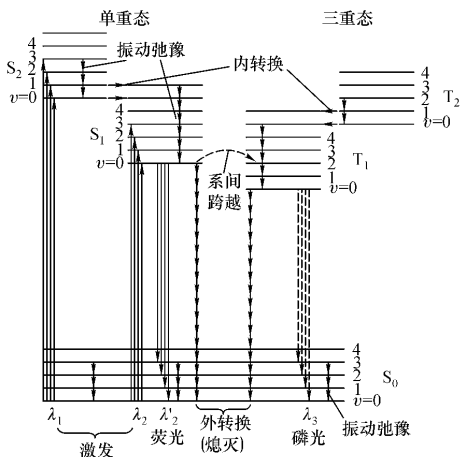


图 8-1 荧光和磷光体系能级图

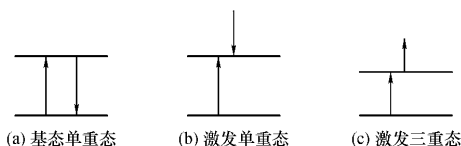


图 8-2 单重态及三重态激发示意图

二激发单重态； T_1 、 T_2 分别表示第一和第二激发三重态。

2. 发射荧光的过程 处于激发态的分子是不稳定的，通常以辐射跃迁和无辐射跃迁方式的去活化过程失去能量再返回基态。辐射跃迁的去活化过程，发生光子的发射，即产生荧光和磷光；无辐射跃迁的去活化过程则是以热的形式失去其多余的能量，它包括振动弛豫、内转换、系间跨越及外转换等过程。

(1) 振动弛豫 (Vibration Relaxation, VR) 它是指在同一电子

能级上,电子由高振动能级转移至低振动能级的无辐射跃迁过程。发生振动弛豫的时间约为 10^{-12} s 数量级。

(2) 内转换(Internal Conversion, IC)。是指两个电子能级非常靠近以致其振动能级有重叠时,常发生电子由高能级转移至低能级的无辐射跃迁过程。内转换取决于过程的两个电子能级之间的相对能量差。激发单重态与基态之间能量差较大,内转换是一个低效率过程($S_1 \rightarrow S_0$)。然而,在两个电子能级非常靠近以致其能级相耦合时,内转换很容易发生。两个激发单重态或两个激发三重态之间能量差较小,并且它们的振动能级相耦合,耦合处具有相同的位能。显然这两种能态之间易发生内转换。

(3) 系间跨越(Intersystem crossing, ISC)是指不同多重态间的无辐射跃迁,同时伴随着受激电子自旋状态的改变,如 $S_1 \rightarrow T_1$ 。

(4) 外转换(External Conversion, EC)是指激发分子通过与溶剂或其他溶质分子间的相互作用使能量转换,而使荧光或磷光强度减弱甚至消失的过程。这一现象又称为“熄灭”或“淬灭”。

下面结合荧光和磷光的产生,进一步说明各种能量传递方式在其中所起的作用。

假设分子外层电子吸收辐射后被激发到 S_2 以上的某个激发态的不同振动能级上。处于高振动能级上的电子,很快地发生振动弛豫降到该电子能级上的最低振动能级上,此后又经过内转换和振动弛豫降落到 S_1 电子能级的最低振动能级上。处于 S_1 电子能级最低振动能级的激发态分子,其分子的去活化过程有如下 3 个途径 (i)发生 $S_1 \rightarrow S_0$ 的辐射跃迁,产生荧光 (ii)发生 $S_1 \rightarrow S_0$ 的外转换过程 (iii)发生 $S_1 \rightarrow T_1$ 的系间跨越,接着发生快速的振动弛豫而到达 T_1 激发三重态最低振动能级上,当没有其他过程同它竞争时,则可能发生 $T_1 \rightarrow S_0$ 的辐射跃迁而产生磷光。

(二) 激发光谱和发射光谱

任何荧光或磷光化合物都具有两种特征的光谱:激发光谱和

发射光谱。

1. 荧光激发光谱 荧光为光致发光现象,所以必须选择合适的激发光波长。荧光激发光谱反映了不同激发光波长引起荧光的相对效率。激发光谱的测绘方法为:固定荧光的最大发射波长,然后改变激发光的波长。根据所测得的荧光强度与激发光波长的关系作图,得到激发光谱曲线,见图 8-3A。激发光谱曲线上的最大荧光强度所对应的波长,称为最大激发波长,用 λ_{ex} 表示。它表示在此波长处,分子吸收的能量最大,处于激发态分子的数目最多,因而能产生最强的荧光。

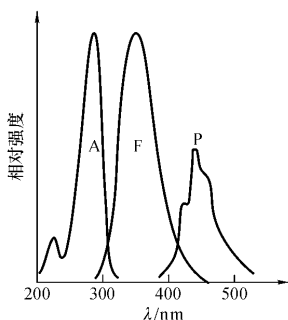


图 8-3 萘的激发光谱(A)
荧光(F)和磷光光谱(P)

2. 荧光发射光谱 又称荧光光谱。选择最大激发波长作为激发光波长,然后测定不同发射波长时所发射的荧光或磷光强度,得到荧光或磷光光谱曲线,见图 8-3 F,P。其最大荧光或磷光强度处所对应的波长称为最大发射波长,用 λ_{em} 表示。

由图 8-3 可见,分子荧光的发射波长总是大于激发光波长,即 $\lambda_{em} > \lambda_{ex}$,且荧光光谱的形状与激发光波长无关,但其荧光强度与激发光波长有关。所以,在荧光分析中,一般选择 λ_{ex} 作为激发

光波长,通过测量荧光光谱中 λ_{em} 处的荧光强度来进行定量分析。

(三) 影响荧光强度的因素

物质分子吸收辐射后,能否发生荧光取决于分子的结构。荧光强度的大小不但与物质的分子结构有关,也与环境因素有关。

1. 量子产率 又称荧光效率,通常用下式表示:

$$\phi_f = \frac{\text{发射荧光的光量子数}}{\text{吸收的光量子数}}$$

它表示物质发射荧光的能力, ϕ 越大,发射的荧光越强。由前面已经提到的荧光产生的过程中可以明显地看出,物质分子的荧光产率必然由激发态分子去活化过程的各个相对速率决定。若用数学式来表达这些关系,得到

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + \sum k_i}$$

式中: k_f 为荧光发射的速率常数, $\sum k_i$ 为其他无辐射跃迁速率常数的总和。显然,凡是能使 k_f 升高而其他 k_i 值降低的因素都可使荧光增强;反之,荧光就减弱。 k_f 的大小主要取决于化学结构,而受环境的影响甚微;其他 k_i 值强烈地受环境的影响,也轻微地受化学结构的影响。




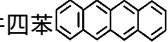
2. 荧光与分子结构的关系

(1) 跃迁类型与共轭效应。实验证明, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁是产生荧光的主要跃迁类型,所以绝大多数能产生荧光的物质都含有芳香环或杂环。此外,增加体系的共轭度,荧光效率一般也将增大,并使荧光波长向长波方向移动。如表 8-1 所示。共轭效应使荧光增强的原因,主要是由于增大荧光物质的摩尔吸光系数, π 电子更容易被激发,产生更多的激发态分子,使荧光增强。

(2) 刚性平面结构。荧光效率高的物质,其分子多是平面构型,且具有一定的刚性。例如荧光素和酚酞结构十分相似,荧光素呈平面构型,是强荧光物质,而酚酞没有氧桥,其分子不易保持平面,不是荧光物质。又如芴和联苯,芴在强碱溶液中的荧光效率接

近 1 ,而联苯仅为 0.20 ,这主要是由于苄中引入亚甲基 ,使苄刚性增强的缘故。再有萘和维生素 A 都有 5 个共轭双键 ,萘是平面刚性结构 ,维生素 A 为非刚性结构 ,因而萘的荧光强度是维生素 A 的 5 倍。

表 8-1 几种线状多环芳烃的荧光

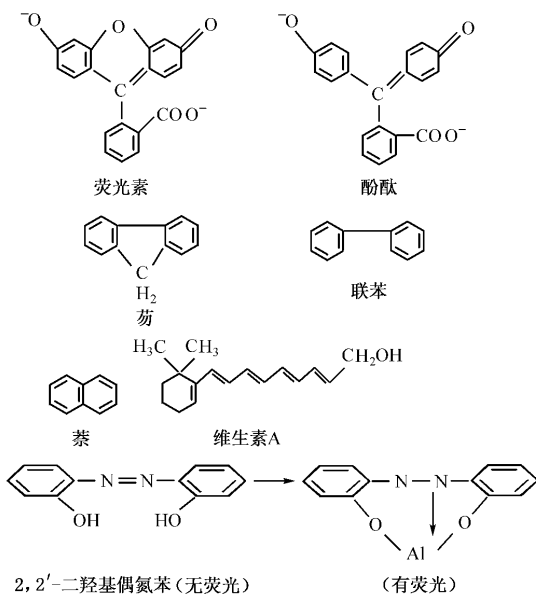
化 合 物	ϕ_f	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm
苯 	0.11	205	275
萘 	0.29	286	321
蒽 	0.48	365	400
并四苯 	0.60	390	480

刚性结构还可以解释由有机试剂与金属离子形成配合物时荧光增强的现象。例如 2,2'-二羟基偶氮苯虽然具有共轭双键 ,但由于不是刚性结构 ,分子处于非同一平面 ,因而不产生荧光。但与 Al^{3+} 形成配合物后 ,随着分子的刚性增强 ,平面结构增强 ,便能产生强荧光。

一般说来 ,分子结构刚性增强 ,共平面性增加 ,荧光增强。这主要是由于增加了 π 电子的共轭度 ,同时减少了分子的内转换和系间跨越过程以及分子内部的振动等非辐射跃迁的能量损失 ,增强了荧光效率。

(3) 取代基效应。芳烃和杂环化合物的荧光光谱和荧光强度常随取代基而改变。表 8-2 列出了部分基团对苯的荧光效率和荧光波长的影响。一般说来 ,给电子取代基如 $-OH$, $-NH_2$, $-OR$, $-NR_2$ 等能增强荧光。这是由于 n 电子的电子云几乎与芳环上 π 轨道平行 ,产生了 $p \sim \pi$ 共轭作用 ,增强了 π 电子的共轭程度 ,导致荧光增强 ,荧光波长红移。而吸电子取代基如 $-NO_2$, $-COOH$, $-C=O$, 卤素离子等使荧光减弱。这类取代基也都含有 n 电子 ,然而其 n 电子的电子云不与芳环上 π 电子共平面 ,不能

扩大 π 电子共轭程度, 反而使 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间跨越增强, 导致荧光减弱, 磷光增强。例如苯胺和苯酚的荧光较苯强, 而硝基苯则为非荧光物质。



卤素取代基随卤素相对原子质量的增加, 其荧光效率下降, 磷光增强。这是由于在卤素重原子中能级交叉现象比较严重, 使分子中电子自旋轨道耦合作用加强, 使 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间跨越明显增强的缘故, 称为重原子效应。

3. 环境因素对荧光光谱和荧光强度的影响

(1) 溶剂的影响。一般地讲, 许多共轭芳香族化合物的荧光强度随溶剂极性的增加而增强, 且发射峰向长波方向移动。如图 8-4 所示 8-巯基喹啉在四氯化碳、氯仿、丙酮和乙腈 4 种不同极

性溶剂中的荧光光谱。

表 8-2 苯环上接不同取代基的荧光相对强度*

化合物	分子式	荧光波长/nm	荧光的相对强度
苯	C_6H_6	270~310	10
甲 苯	$C_6H_5CH_3$	270~320	17
丙 基 苯	$C_6H_5C_3H_7$	270~320	17
氟 代 苯	C_6H_5F	270~320	10
氯 代 苯	C_6H_5Cl	275~345	7
溴 代 苯	C_6H_5Br	290~380	5
碘 代 苯	C_6H_5I	—	0
苯 酚	C_6H_5OH	285~365	18
酚 离 子	$C_6H_5O^-$	310~400	10
苯 甲 醚	$C_6H_5OCH_3$	285~345	20
苯 胺	$C_6H_5NH_2$	310~405	20
苯胺离子	$C_6H_5NH_3^+$	—	0
苯 甲 酸	C_6H_5COOH	310~390	3
苯 基 氰	C_6H_5CN	280~360	20
硝 基 苯	$C_6H_5NO_2$	—	0

* 乙醇溶液。

这是由于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量在极性溶剂中增大,而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量降低,从而导致荧光增强,荧光峰红移。

在含有重原子的溶剂如碘乙烷和四氯化碳中,与将这些成分引入荧光物质中所产生的效应相似,导致荧光减弱,磷光增强。

(2) 温度的影响。一般说来,温度升高并不影响辐射过程,但无辐射跃迁去活化过程将因碰撞概率增加而增大,从而导致荧光强度下降。

(3) pH 的影响。大多数芳香族化合物带有酸性或碱性取代基时,溶液 pH 的变化,将导致电离平衡发生移动。由于弱酸或弱碱分子与离子的电子构型不同,从而使分子和离子的荧光强度和荧光光谱发生明显变化。例如,苯酚为一弱酸,在酸性溶液中是以

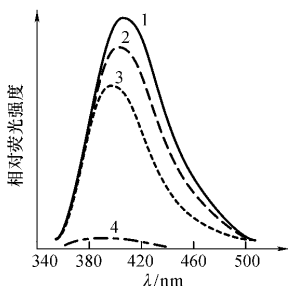


图 8-4 8-巯基喹啉在不同溶剂中的荧光光谱

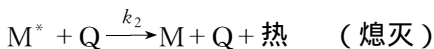
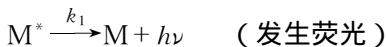
(浓度 1×10^{-3} mol/L 24°C)

1—乙腈 2—丙酮 3—氯仿 4—四氯化碳

分子状态呈现荧光的,但在 $\text{pH} \geq 12$ 时,苯酚转变为阴离子而不呈现荧光。因此,在荧光分析中要注意控制溶液的 pH。

(4) 荧光的熄灭。它是指荧光物质分子与溶剂分子或其他溶质分子的相互作用引起荧光强度降低的现象。这些引起荧光强度降低的物质称为熄灭剂。

(i) 碰撞熄灭。碰撞熄灭是荧光熄灭的主要原因。它是指处于激发单重态的荧光分子 M^* 与熄灭剂 Q 相互碰撞后,激发态分子以无辐射跃迁的方式返回基态,产生熄灭作用。这一过程可以表示如下



式中 k_1, k_2 为相应的反应速率常数。显然,荧光熄灭的程度取决于 k_1 和 k_2 的相对大小及熄灭剂的浓度。

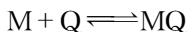
此外,不难理解,碰撞熄灭将随温度的升高而增加;将随溶液

黏度的减小而增大。

(ii) 能量转移。它是指处于激发单重态的荧光分子 M^* 与熄灭剂相互作用后,发生能量转移,使熄灭剂得到激发,其反应如下



(iii) 组成化合物的熄灭。它是指熄灭剂和荧光分子在基态时发生配合反应,生成不发荧光的配合物



由此可见,熄灭剂的浓度越大,荧光熄灭的程度越大。

(iv) 自熄灭和自吸收。当荧光物质浓度较大时,常会发生自熄灭现象,这可能由于激发态分子之间的碰撞引起能量损失。假如荧光物质的吸收光谱和发射光谱有较大的重叠,由荧光物质发射的荧光,有一部分可能会被它自身的基态分子所吸收,这种现象称为自吸收。随荧光物质浓度的增加,自吸收现象将会加剧。

(四) 荧光分析法定量分析的依据

荧光强度 I_f 正比于吸收激发光强 I_a 与荧光效率 ϕ_f

$$I_f = \phi_f I_a \quad (8-1)$$

又根据比尔定律,得

$$I_a = I_0 - I_t = I_0(1 - 10^{-\epsilon bc}) \quad (8-2)$$

式中, I_0 和 I_t 分别为入射光强和透射光强。将式(8-2)代入式(8-1)得

$$I_f = \phi_f I_0(1 - 10^{-\epsilon bc})$$

展开上式,得

$$I_f = \phi_f I_0(2.3\epsilon bc - \frac{(2.3\epsilon bc)^2}{2!} + \frac{(2.3\epsilon bc)^3}{3!} - \dots)$$

对于稀溶液 $\epsilon bc = A \leq 0.05$ 时,上式可简化为

$$I_f = 2.3\phi_f I_0 \epsilon bc \quad (8-3)$$

当入射光强度 I_0 和 b 一定时, ϕ_f 和 ϵ 也是常数,得

$$I_f = Kc \quad (8-4)$$

由此可见,在稀溶液中,荧光强度与荧光物质的浓度呈线性关系,

且增大入射光的强度,可以增大荧光的强度。对于较浓的溶液,由于荧光熄灭和自吸收等原因,使荧光强度与溶液的浓度不呈线性关系。

二、荧光分析仪器

荧光分析所用的仪器可分为目视、光电和分光三种类型。它们通常都是由激发光源、单色器或滤光片、样品池和检测系统四个部分组成。如图 8-5 所示。

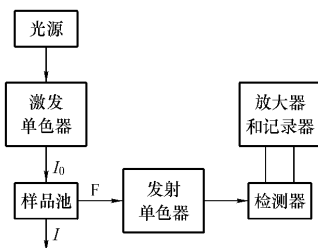


图 8-5 荧光光度计示意图

(一) 激发光源 荧光分析要求激发光源应有较强和稳定的光强输出。常用氙灯和高压汞灯。

氙灯是连续光源,可用于 200~700 nm 波长范围。

高压汞灯发射不连续光谱,在荧光分析中常用 365, 405, 436 nm 3 条谱线。

(二) 单色器

荧光计有两个单色器:激发单色器和发射单色器。在荧光分光光度计中常用光栅作为色散元件。

(三) 样品池

样品池采用低荧光、不吸收紫外光的石英材料制成。

(四) 检测系统

选用具有较高灵敏度的光电倍增管检测荧光信号。

由激发光源发出的光,经激发单色器后得到所需要的激发光波长 λ_{ex} , 设其强度为 I_0 。通过样品池后,由于一部分光被荧光物质所吸收,其透射光强度减为 I_t 。荧光物质被激发后,将向四面八方发射荧光。为了消除入射光和散射光的影响,荧光的测量应在与激发光成直角的方向上进行。因此利用发射单色器,选择适宜的发射光波长,消除来自溶液中可能存在的其他谱线的干扰,利用检测器可获得最大的荧光强度。

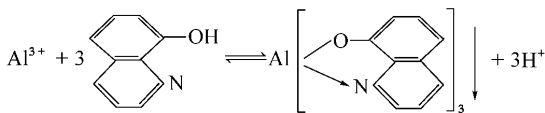
三、荧光分析法的特点及其应用

荧光分析法的优点是灵敏度高(一般比紫外-可见吸收光谱法高 2~3 个数量级),选择性好,工作曲线线性范围宽,且能提供分子的激发光谱、荧光光谱、荧光寿命、荧光效率及荧光强度等诸多信息。因此,它不但已成为一种重要的痕量分析技术,还能从不同角度为研究分子结构提供信息,使其在生物化学和药物学方面的研究发挥重大作用。

(一) 无机化合物的分析

无机化合物能直接产生荧光并用于测定的很少,但与有机试剂形成络合物后进行荧光测定的元素目前已达到 60 多种。其中铝、铍、镓、硒、钙、镁及某些稀土元素常用荧光法测定。

1. 直接荧光法 利用金属离子或非金属离子与有机络合剂生成能发荧光的络合物,通过测量络合物的荧光强度进行定量分析。例如 Al^{3+} 与 8-羟基喹啉所生成的配合物的 CHCl_3 萃取液,会产生绿色荧光,反应如下



选择 $\lambda_{\text{ex}} = 520 \text{ nm}$, 测定 $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$ 波长处的荧光强度,可定量

测定浓度范围为 $0.002 \sim 0.24 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的铝。

2. 荧光熄灭法 某些无机离子不能形成荧光络合物,但它可以从金属离子与有机试剂生成的荧光络合物中夺取金属离子或与有机试剂形成更稳定的络合物,使荧光络合物的荧光强度降低,测量荧光强度减弱的程度可以确定该无机离子的含量。荧光熄灭法广泛地应用于测定阴离子。例如,利用铝-8-羟基喹啉荧光熄灭法,可定量测定浓度范围为 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的氟离子。

(二) 有机化合物的分析

1. 脂肪族有机化合物的分析 在脂肪族有机化合物中,本身会产生荧光的并不多,如醇、醛、酮、有机酸及糖类等。但可以利用它们与某种有机试剂作用后生成会产生荧光的化合物,通过测量荧光化合物的荧光强度来进行定量分析。例如,甘油三酸酯是生理化验的一个项目,人体血浆中甘油三酸酯含量的增高被认为是心脏动脉疾病的一个标志。测定时,首先将其水解为甘油,再氧化为甲醛,甲醛与乙酰丙酮及氨反应生成会发荧光的 3,5-二乙酰基-1,4-二氢卢剔啶,其激发峰在 405 nm,发射峰在 505 nm,测定浓度范围为 $400 \sim 4000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

具有高度共轭体系的脂肪族化合物,如维生素 A、胡萝卜素等本身能产生荧光,可直接测定。例如,血液中维生素 A,可用环己烷萃取后,以 345 nm 为激发光,测量 490 nm 波长处的荧光强度,可以测定其含量。

2. 芳香族有机化合物的分析 芳香族化合物具有共轭的不饱和体系,多能产生荧光,可直接测定。例如,3,4-苯并芘是强致癌芳烃之一。它在 H_2SO_4 介质中用 520 nm 激发光测定 545 nm 波长处的荧光强度,可测定其在大气及水中的含量。

此外,药物中的胺类、甾体类、抗生素、维生素、氨基酸、蛋白质、酶等大多具有荧光,可用荧光法测定。

在研究生物活性物质与核酸的作用及蛋白质的结构和机能方面,荧光分析法是重要的手段之一。

四、磷光分析法

(一) 概述

磷光产生的机理在 8-1 节中已讨论过,其仪器和应用也与分子荧光分析法相似。与荧光分析法相比,磷光分析法具有以下三个特点 (i) 磷光的发射波长大于荧光的发射波长。这是因为分子激发三重态 T_1 能量比激发单重态 S_1 能量低 (ii) 磷光的寿命比荧光长,由于荧光是 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁产生的,这种跃迁是自旋许可的跃迁,因而 S_1 态的辐射寿命通常在 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ s,磷光是 $T_1 \rightarrow S_0$ 跃迁产生的,这种跃迁属于自旋禁阻的跃迁,其速率常数要小得多,因而辐射寿命较长,大约 $10^{-4} \sim 10$ s (iii) 由于磷光是由激发三重态经禁阻跃迁返回基态,很容易受其他辐射或无辐射跃迁的干扰而使磷光减弱,甚至完全消失。为了获得较强的磷光,宜采取下列一些措施:

1. 低温磷光 在低温如液氮(77 K)甚至在液氦(4 K)的冷冻下,使样品冷冻为刚性玻璃体。这时振动耦合和碰撞等无辐射去活化作用降到最低限度,磷光增强。

2. 固体磷光 在室温条件下,测量吸附在固体基质上(如滤纸、硅胶等)的待测物质所发射的磷光,称为固体磷光法。这样可以减少激发三重态的碰撞熄灭等无辐射跃迁的去活化作用,获得较强的磷光。

3. 分子缔合物的形成 在试液中,表面活性剂与待测物质形成胶束缔合物后,可增加其刚性,减少了激发三重态的内转化及碰撞熄灭等无辐射跃迁去活化作用,增加了激发三重态的稳定性,获得较强的磷光。

4. 重原子效应 如前所述,在含有重原子的溶剂中,将使待测物质的荧光减弱,磷光得到加强。

(二) 磷光分析仪器

在荧光光度计上配上磷光附件,即可用于磷光测定。磷光附

件包括：

1. 液槽 为了实现在低温下测量磷光,需将样品溶液放置在盛液氮的石英杜瓦瓶内。

2. 磷光镜 有些物质能同时产生荧光和磷光,为了能在荧光发射的情况下测定磷光,通常必须在激发单色器与液槽之间以及在液槽和发射单色器之间各装一个磷光镜,并由一个同步电动机带动,如图 8-6 所示。现以转盘式磷光镜为例说明其工作原理。当两个磷光镜调节为同相时,荧光和磷光一起进入发射单色器,测到的是荧光和磷光的总强度;当两个磷光镜调节为异相时,激发光被挡住,此时,由于荧光寿命短,立即消失,而磷光的寿命长,所以测到的仅是磷光信号。

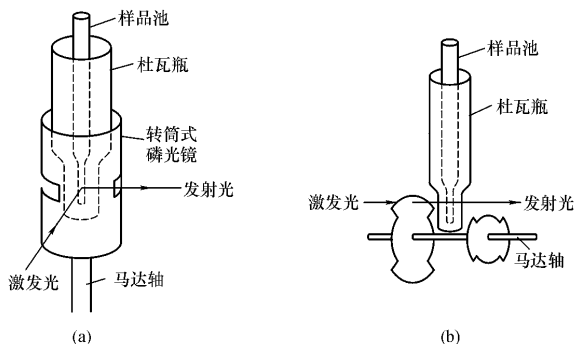


图 8-6 转筒式磷光镜(a)和转盘式磷光镜(b)

(三) 磷光分析法及其应用

与荧光分析法相同,磷光物质在低浓度时,其磷光强度与待测物质的浓度成正比,如下式所示:

$$I_p = 2.3 \phi_p I_0 \epsilon bc \quad (8-5)$$

磷光分析法主要用于测定有机化合物,在石油化工、生物、医

药、农药及临床检验等领域中得到广泛应用。表 8-3 列出了一些有机化合物的磷光分析实例。

表 8-3 一些有机化合物的磷光分析

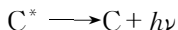
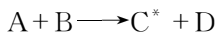
测定物质	样品	测定范围($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
阿司匹林	血清或血浆	10~1000
普鲁卡因	血液	0.030~30
柯卡因	血或尿	0.030~3.0
苯巴比妥	血	10~1000
阿托品	尿	8~80
对硝基苯酚	尿	0.0028~1.40
犬尿烯酸	尿	10~200

8-2 化学发光分析法

一、化学发光分析的基本原理

(一) 化学发光的产生

化学发光是基于化学反应所提供足够的能量,使其中一种产物的分子的电子被激发成激发态分子,当其返回基态时发射一定波长的光,称为化学发光。表示如下



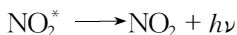
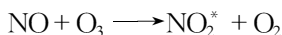
化学发光包括吸收化学能和发光两个过程。为此,它应具备下述条件:

(1) 化学发光反应必须能提供足够的化学能。

(2) 要有有利的化学反应历程,以使所产生的化学能用于不断地产生激发态分子。

(3) 激发态分子能以辐射跃迁的方式返回基态,而不是以热的形式消耗能量。

例如,一氧化氮与臭氧的气相化学发光反应有较高的化学发光效率,其反应机理如下



上述反应可用于测定大气中 $10^{-2} \sim 10^4$ mg/L 的 NO。

(二) 化学发光分析定量分析的依据

化学发光反应的化学发光效率 ϕ_d ,它取决于生成激发态产物的化学激发效率 ϕ_{ce} 和激发态分子的发光效率 ϕ_{cm} 这两个因素。可用下式表示:

$$\phi_d = \frac{\text{发射光子的分子数}}{\text{参加反应的分子数}} = \phi_{ce} \times \phi_{cm}$$

化学发光的发光强度 I_d ,以单位时间内发射的光子数来表示,它等于化学发光效率与单位时间内起反应的被测物浓度 c_A 的变化 $\frac{dc_A}{dt}$ (以微分表示)的乘积,即

$$I_d(t) = \phi_d \times \frac{dc_A}{dt} \quad (8-6)$$

式中 $I_d(t)$ 表示 t 时刻的化学发光强度。如果反应是一级动力学反应,此时反应速率可表示为

$$\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (8-7)$$

式中 k 为反应速率常数。由此可得:在合适的条件下, t 时刻的化学发光强度与该时刻的分析物浓度成正比,可以用于定量分析,也可以利用总发光强度 S 与被分析浓度的关系进行定量分析。此时将式(8-6)积分,得到

$$S = \int_{t_1}^{t_2} I_d(t) dt = \phi_d \int_{t_1}^{t_2} \frac{dc_A}{dt} dt = \phi_d \cdot c_A \quad (8-8)$$

如果取 $t_1 = 0$, t_2 为反应结束时的时间, 则得到整个反应产生的总发光强度与分析物的浓度呈线性关系。

二、化学发光的测量仪器

化学发光分析法的测量仪器比较简单, 主要包括样品室、光检测器、放大器和信号显示记录系统, 如图 8-7 所示。

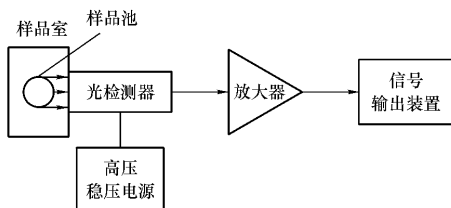


图 8-7 化学发光测试仪原理方框图

化学发光反应在样品室中进行, 样品和试剂的混合方式有间歇式不连续加样混合方式和流动注射式连续进样混合方式。从样品室中产生的化学发光直接进入检测系统进行光电转换, 再通过放大器处理输出信号。

三、化学发光分析法的特点及应用

化学发光分析法最显著的特点是灵敏度高, 又能进行快速连续的分析, 已广泛地应用于痕量元素的分析、环境监测、生物学及医学分析的各个领域。

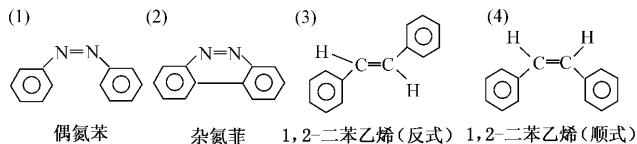
思考题与习题

8-1 试从原理和仪器两方面比较分子荧光、磷光及化学发光的异同点。

8-2 解释下列名词:

(1) 荧光效率 (2) 荧光熄灭 (3) 重原子效应 (4) 荧光的自吸收;
(5) 激发光谱与发射光谱。

8-3 下列两对化合物中[(1)和(2)](3)和(4)],预期哪一种的荧光量子产率较高,为什么?



8-4 在下列何种溶剂中,萘将具有最大的荧光、氯丙烷、溴丙烷或碘丙烷,为什么?

8-5 苯胺的荧光在 pH=3 还是 pH=10 时更强?为什么

8-6 简述无机离子形成荧光化合物的条件。

8-7 解释 2-苯胺基-6-萘磺酸在不同溶剂中的荧光光谱为何不一样?见图 8-8。

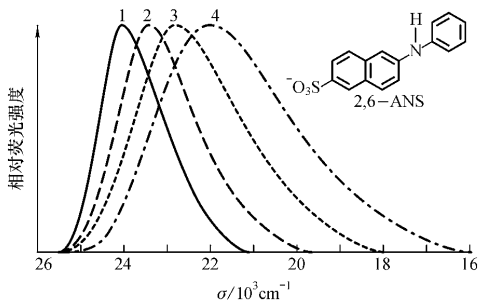


图 8-8 2-苯胺基-6-萘磺酸在不同溶剂中的荧光光谱
1—乙腈 2—乙二醇 3—30%乙醇-70%水 4—水

8-8 还原态的 NADH 是一种具有荧光的辅酶。在 $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 465 \text{ nm}$ 条件下,测得荧光强度如下表所示,求未知液中辅酶的物质浓度。

NADH/(10^{-6} mol/L)	I_f	NADH/(10^{-6} mol/L)	I_f
0.100	13.0	0.500	59.7
0.200	24.6	0.600	71.2
0.300	37.9	0.700	83.5
0.400	49.0	未知液	42.3

本章小结

本章讲述了分子荧光、分子磷光和化学发光分析法的基本原理、仪器及其应用。

1. 处于基态的分子在吸收适当能量(光能、电能、热能、化学能、生物能等)后,其价电子从成键轨道跃迁到反键轨道上去,这就是分子激发态产生的本质。激发态不稳定,将很快衰变到基态。若返回基态时伴随光子的辐射,这种现象称为“发光”。分子荧光和分子磷光都属于光致发光,两者的根本区别是:荧光是由激发单重态(S_1)最低振动能级至基态(S_0)各振动能级的跃迁产生的;而磷光是由激发三重态(T_1)的最低振动能级至基态各振动能级间跃迁产生的。荧光辐射的波长比磷光短,荧光的寿命($10^{-9} \sim 10^{-7}$ s)比磷光($10^{-4} \sim 10$ s)短。

2. 在一定光源强度下,若保持荧光(磷光)最大发射波长(λ_{em})不变,改变激发光的波长,测量荧光强度的变化。以激发光波长为横坐标、荧光强度为纵坐标作图,即得到荧光(磷光)化合物的激发光谱。如果将激发光波长固定在最大激发波长(λ_{ex})处,然后改变(扫描)发射波长,测定不同发射波长处的荧光(磷光)强度,即得到荧光(磷光)发射光谱。

3. 荧光效率 ϕ_f 是发射荧光的光量子数与吸收的光量子数之比。其值取决于辐射跃迁和无辐射跃迁相对速率的大小。辐射跃迁的相对速率大,发射荧光强。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁是产生荧光的主要跃迁类型,增加体系的共轭程度,荧光效率也会增大,并使荧光波长

向长波方向移动 ;具有刚性平面结构的有机化合物分子或金属配合物荧光增强 ;引入吸电子基团会使荧光减弱 ;此外 ,还应注意环境因素对荧光强度的影响。

4. 对于低浓度溶液而言 ,一定 λ_{ex} 和 λ_{em} 条件下测得的荧光 (磷光) 强度 I_f (I_p) 可表示为

$$I_f = 2.303 \phi_f I_0 \epsilon cb$$

$$I_p = 2.303 \phi_p I_0 \epsilon cb$$

由此可见 ,只要发光物质的浓度不是太大 ($\epsilon cb < 0.05$) ,在一定条件下 ,其荧光 (磷光) 强度与其浓度成正比 ,是荧光 (磷光) 分析定量分析的基础。

5. 荧光分光光度计与紫外分光光度计类似 ,由光源 ,单色器 ,样品池和检测器等部分组成。但有两点不同 :其一 ,光源不同 ,荧光计多采用高强度的高压汞灯、氙灯和激光作光源。其二 ,荧光测量多采用激发光和发射光成直角的光路 ,仪器的布置有所不同。

6. 化学发光是由化学反应提供激发能 ,激发产物分子或其他共存分子产生光辐射。它与荧光、磷光主要区别是激发能不同 ,而它们的光谱是十分相似的。化学发光最大特点是灵敏度高 ,对气体和痕量金属离子的检出限都可达 ng/mL 。

第 9 章 电化学分析法导论

电化学分析法(Electrochemical Methods)是根据电化学原理和物质在溶液中的电化学性质而建立起来的一类分析方法的统称。这类方法的特点是 ,将待测试液以适当的形式作为化学电池的一部分 ,选配适当的电极 ,然后通过测量电池的某些参数 ,如电阻(电导)、电极电位、电量和电流等 ,或者测量这些参数在某个过程中的变化情况来求分析结果。根据所测量的电参量不同 ,电化学分析法可分为 :电导法、电位法、电解分析法、库仑分析法、伏安法和极谱法等。

电化学分析法是仪器分析的一个重要分支 ,不仅可以应用于各种样品的成分分析 ,而且还可以用于理论研究 ,为实验提供重要信息。它具有仪器设备简单 ,分析速度快 ,灵敏度高 ,选择性好 ,易于实现自动化等优点 ,所以得到广泛应用。

无论使用哪一种电化学分析法 ,都必须对化学电池的基本原理和实际操作有一定的了解。本章的目的是从分析化学的角度阐明有关电化学的某些基本概念。

9-1 化学电池

化学电池是一种电化学反应器 ,大多数电分析方法都是通过化学电池来实现的。如果化学电池自发地将本身的化学能变成电能 ,此化学电池称为原电池。如果实现电化学反应所需要的能量是由外部电源供给的 ,则这种化学电池称为电解池。上述两种化学电池在电化学分析中均有应用。

一、原电池

将 Zn 和 ZnSO_4 与 Cu 和 CuSO_4 溶液分开为两个半电池,即 Zn 半电池和 Cu 半电池,外电路用导线接通,半电池用盐桥沟通,这样就得到了一个为大家熟知的 Cu-Zn 原电池(图 9-1)。产生电流的大小和方向可由检流计指示。

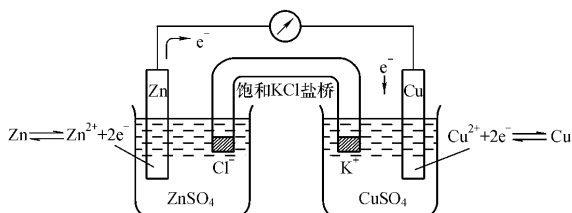
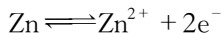
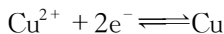


图 9-1 Cu-Zn 原电池

由于 Zn 比 Cu 的标准电极电位更负,因此 Zn 较 Cu 活泼,Zn 原子易失去电子,氧化成 Zn^{2+} 进入溶液相。Zn 原子将失去的电子留在 Zn 电极上,通过外电路流到 Cu 电极上。 Cu^{2+} 离子接受流来的电子,成为金属铜沉积在铜电极上。因此 Zn 电极上发生的是氧化反应,是阳极



Cu 电极上发生的是还原反应,是阴极



电池的总反应方程式为



外电路电子流动的方向是,电子由 Zn 电极流向 Cu 电极。电流的方向与此相反,由 Cu 电极流向 Zn 电极。所以 Cu 电极的电位较高为正极,Zn 电极的电位较低为负极。

反应发生后,在 Zn 半电池中,由于 Zn^{2+} 增加,正电荷过剩;在

Cu 半电池中,由于 Cu^{2+} 减少, SO_4^{2-} 相对增加,负电荷过剩。盐桥可以沟通两个半电池,保持其电荷平衡,使反应继续进行。在盐桥中,离子运动的总方向是 Cl^- 向 Zn 半电池移动, K^+ 向 Cu 半电池运动,从而使锌盐和铜盐溶液维持电中性。

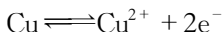
二、电解池

将外电源接到 Cu-Zn 原电池上,如果外电源的电压稍大于 Cu-Zn 原电池的电动势,且方向相反,则外电路电子流动方向只能按外电源的极性而定。此时,两极的电极反应与原电池的情况恰恰相反(见图 9-2)。

Zn 电极上发生的是还原反应,是阴极



Cu 电极上发生的是氧化反应,是阳极



电池的总反应方程式为



显然,上述反应是不能自发进行的。这种由外加电能所引起的电化学反应的电池,称为电解池。它实质上是将电能转化为化学能的一种电化学反应器。

从上面的讨论可以看出,任何电池中都有两个电极。阳极和阴极的区分是根据电极反应的性质来确定的,凡是起氧化反应的电极为阳极,起还原反应的电极为阴极;正极和负极的区分则是根据电极电位的正负程度来确定,即比较两个电极的实际电位,凡是电位较正的电极(即电子贫乏的极)为正极,电位较负的电极(即电子丰富的极)为负极。

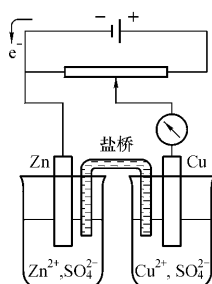


图 9-2 电解池

三、电池的表示式

按国际纯粹化学和应用化学联合会(IUPAC)的规定,电池书写方法要遵循以下一些规则。

(1)“||”代表盐桥或多孔隔膜,其两边各为电池的一个半电池(即电极),其间进行的反应称为半电池反应。

(2)发生氧化反应的阳极写在左边,发生还原反应的阴极写在右边。

(3)写出电极的化学组成和物态。溶液应注明活(浓)度,气体要注明分压和所处的温度,当不加标注时即表示该气体的分压为 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$, 25°C ;固体和纯液体的活度认为是 1。

(4)用竖“|”或逗号表示相界面。

(5)气体或均相的电极反应,反应物本身不能直接作为电极,要用惰性材料(如铂、金和碳等)作电极,以传导电流。

按上述规则,图 9-1 所示 Cu-Zn 电池可表示为



四、电池的电动势

电池的电动势是指当流过电池的电流为零或接近于零时两电极间的电位差。习惯地将阳极写在左边,阴极写在右边,电池电动势 $E_{\text{池}}$ 为右边电极的电位 $\varphi_{\text{右}}$ 减去左边电极的电位 $\varphi_{\text{左}}$,即

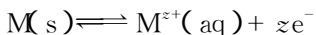
$$E_{\text{池}} = \varphi_{\text{右(阴)}} - \varphi_{\text{左(阳)}} = \varphi_{+} - \varphi_{-} \quad (9-1)$$

根据电池电动势的符号可判断该电池的性质,比如式(9-1)所得 $E_{\text{池}}$ 是正值,即表示电池反应能自发地进行,是一个原电池;若得到的 $E_{\text{池}}$ 为负值,则表示此化学电池内电极反应不能自发进行,要使其电池反应进行,必须外加一个大于该电池电动势的外加电压,构成一个电解池。

9-2 电极电位

一、电极电位的产生

将金属插入含有该金属离子的溶液中所组成的体系称为电极。当金属与溶液接触后,金属晶格上的原子因被液相中水分子极化吸引,最终有可能脱离晶格并以水合离子的状态进入溶液,即



同样,溶液中的金属离子,也有被吸附到金属表面上的可能。这些荷电粒子在两相间的转移倾向与金属的活性及溶液的活(浓)度有关。当达到平衡时,净结果是金属原子以正离子的形式进入溶液,此时由于固相表面积累了过剩的电子而荷负电,溶液中的正离子被吸引而分布在金属表面的附近。于是在紧挨两相之间的界面层形成了一个双电层,如图9-3所示。因双电层电性相反,故两相间必存在一定的界面电位差,亦称相间电位差。金属与溶液之间的相间电位差是电极的绝对电位。所以,电极电位来源于不同相之间的相间电位差。

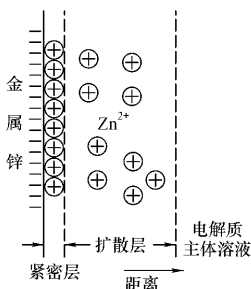


图9-3 双电层结构示意图

二、电极电位的测量

单个电极与电解质溶液界面的相间电位差(即绝对电极电位),迄今为止还无法直接进行测量。因为目前用电化学方法测量电位差都要用两根导线从测量仪器上引出,一根与待测电极的金

属相连,这是容易办到的。而另一根则需插入溶液的双电层处,这就产生了困难。因为导线只要一插入溶液,就必然形成一个固/液界面,构成第二个电极。这时测量的电位差就不是所要测量的电位差,而是两个电极组成的电位差了。所以,绝对电极电位无法从实验测定。因此,采用相对电极电位概念。

按照 IUPAC 的建议,将标准氢电极(Standard Hydrogen Electrode, SHE)作为发生氧化反应的负极,待定电极作为正极,组成一个电池(图 9-4)。

标准氢电极(SHE) || 待定电极

该电池电动势的数值和符号,就是待定电极的相对电极电位的数值和符号,简称电极电位,以符号 φ 表示。

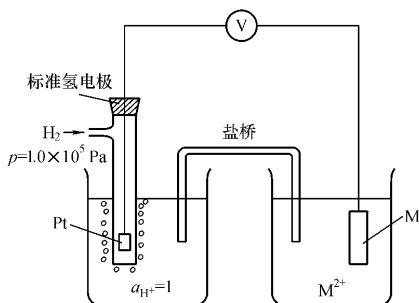
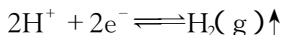


图 9-4 以 SHE 为标准时电极电位的测量

标准氢电极结构见图 9-4。它是将一片镀铂黑的铂片,浸入活度为 1 的 H^+ 溶液中构成的。通 H_2 使铂电极上不断有气泡通过,以保证电极表面和溶液都为 H_2 所饱和。在液相上面, H_2 的分压保持在 1.0×10^5 Pa,铂黑并不参加电极反应,但由于它有很大的表面积可以在电极表面吸附 H_2 ,可以保证反应

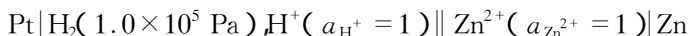


在电极表面上快速而可逆地进行。

电极表示式为



国际上统一规定在任何温度下标准氢电极的电位为0.0000 V。在 298.15 K 时,以水为溶剂,当氧化态和还原态活度等于 1 时的电极电位称为标准电极电位。如 Zn 电极构成下列电池



测得该电池电动势为 -0.763 V ,所以 Zn 的标准电极电位为 -0.763 V 。

一个电池由两个电极组成。每个电极可以看作半个电池,称为半电池。一个发生氧化反应,另一个发生还原反应。按以上惯例,电极电位的符号适用于写成还原反应的半电池。标准电极电位见表 9-1。

表 9-1 标准电极电位及条件电位(vs. SHE)

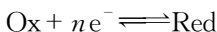
电 极 反 应	标准电极 电位 φ^\ominus/V	条件(介质条件) 电位 $\varphi^\ominus'/\text{V}$
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07	
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2.0	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.77	
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$	1.61	1.74(1mol/L HClO ₄) 1.45(0.5mol/L H ₂ SO ₄) 1.28(1mol/L HCl)
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.5	
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51	
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.44	
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1.358	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33	1.03(1mol/L HClO ₄) 1.15(4mol/L H ₂ SO ₄) 1.00(1mol/L HCl)

电极反应	标准电极 电位 φ^{\ominus}/V	条件(介质条件) 电位 φ^{\ominus}/V
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1.229	
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2 + 6H_2O$	1.19	
$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	1.08	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	0.94	
$Hg^{2+} + 2e^- = 2Hg$	0.845	
$Ag^+ + e^- = Ag$	0.7994	
$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	0.792	
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0.771	0.75(1mol/L HClO ₄) 0.70(1mol/L HCl) 0.68(1mol/L H ₂ SO ₄) 0.51(1mol/L HCl - 0.25mol/L H ₃ PO ₄)
$F(CN)_6^{3-} + e^- = F(CN)_6^{4-}$	0.355	0.56(0.1mol/L HCl) 0.72(1mol/L HClO ₄)
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0.69	
$2HgCl_2 + 2e^- = Hg_2Cl_2 + 2Cl^-$	0.63	
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	0.588	
$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	0.57	
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- = HAsO_2 + 2H_2O$	0.56	
$I_3^- + 2e^- = 3I^-$	0.54	0.545(0.5mol/L H ₂ SO ₄)
$I_2(s) + 2e^- = 2I^-$	0.535	
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0.34	
$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	0.268	
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	0.17	
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	0.17	
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	0.15	0.14(1mol/L HCl)
$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	0.14	

电极反应	标准电极 电位 φ^{\ominus}/V	条件(介质条件) 电位 φ^{\ominus}/V
$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	0.09	
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.00	
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0.14	
$Tl(VI) + e^- = Tl(III)$	0.1	-0.01(0.2mol/L H_2SO_4) 0.15(5mol/L H_2SO_4) 0.10(3mol/L HCl)
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0.403	
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.44	
$S + 2e^- = S^{2-}$	-0.48	
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.7628	
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0.93	

三、能斯特(Nernst)方程式

能斯特方程式表示了电极电位 φ 与溶液中对应离子活度之间的关系。对于一个可逆的氧化还原体系



则有

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (9-2)$$

式中： φ^{\ominus} 为标准电极电位； R 为摩尔气体常数(8.3145J/(mol·K))； T 为热力学温度(K)； F 是法拉第(Faraday)常数(96485C/mol)； n 为电极反应中转移的电子数； a_{Ox} 和 a_{Red} 为氧化态和还原态的活度。把各常数值代入并转换成常用对数，在 298 K 时，方程式(9-2)可写成

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (9-3)$$

能斯特方程式是电化学分析中最重要的公式之一。它是电位

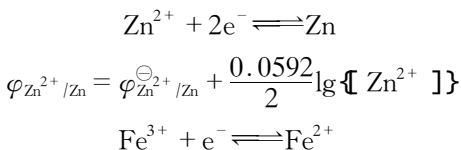
分析法的理论基础,通过能斯特方程可以计算电极电位、电池电动势和有关的常数。应用时要注意下面几点。

(1) 在分析中一般要测定的是物质的浓度,可采取下述方法处理:其一,可通过活度系数 γ 将能斯特方程中活度项转化为浓度项,具体方法可参考有关书籍;其二,在实际工作中(如电位法绘制校准曲线),常设法使标准溶液与被测溶液的离子强度相同,活度系数不变,这时可以用浓度代替活度;其三,当溶液很稀时,可近似地用浓度代替活度进行一般的计算。

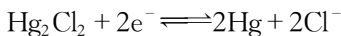
(2) 用式(9-3)进行有关计算时,首先要正确地写出反应方程式并配平;其次,要明确氧化态(或还原态)一项中应包括电极反应中氧化态(或还原态)所在一边的其他参与反应的全部物质;第三,如果反应物(或产物)为固态或为不与溶剂互溶的液态或溶剂时,它们的活度都可视为 1,如在水溶液中水的活度;使用滴汞电极时,汞的活度等。若为气态,则其活度用它的分压(p)代替。

(3) 关于电池电动势的计算,有几条规则如下:首先,对于给定的电池,其左边(负极)为阳极,发生氧化反应;右边(正极)为阴极,发生还原反应。据此可写出电池两个电极的反应,将其合并可得出电池反应;第二,一律按还原电极电位用能斯特方程式计算 $\varphi_{\text{阴}}$ 和 $\varphi_{\text{阳}}$ 。由 $E_{\text{池}} = \varphi_{\text{右}(+)} - \varphi_{\text{左}(-)} = \varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}}$ 计算其电池电动势;第三,若得 $E_{\text{池}} > 0$,表明该电池为原电池,其电池反应可自发进行;若 $E_{\text{池}} < 0$,则为电解池,其电池反应为非自发反应,必须外加一个至少同 $E_{\text{池}}$ (负值)数值相等,方向相反的外加电压,电极反应方可进行。

下面举几个典型电极反应为例,说明能斯特方程的使用方法({ } 表示不带量纲的数值)。

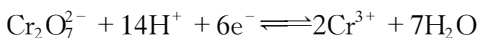


$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.0592 \lg \left\{ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right\}$$

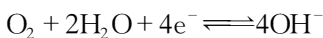


$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg \left\{ \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right\}$$

$$= \varphi^{\ominus} - 0.0592 \lg [\text{Cl}^-]$$



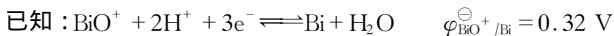
$$\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{6} \lg \left\{ \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right\}$$



$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\ominus} + \frac{0.0592}{4} \lg \left\{ \frac{p_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4} \right\}$$

例 9-1 对下述电池

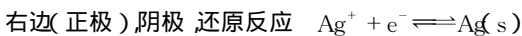
$\text{Bi} | \text{BiO}^+ (0.040 \text{ mol/L}), \text{H}^+ (2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}) || \text{I}^- (0.20 \text{ mol/L}), \text{AgI}$
(饱和) | Ag



$K_{\text{sp, AgI}} = 8.3 \times 10^{-17}$

- (1) 写出两个电极上的半电池反应;
- (2) 计算电池的电动势;
- (3) 判定该电池是原电池还是电解池。

解:(1)按电池布置规则



(2)用还原电极电位,计算 $\varphi_{\text{阴}}$ 、 $\varphi_{\text{阳}}$

$$\varphi_{\text{阴}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + 0.0592 \lg [\text{Ag}^+]$$

$$= 0.799 + 0.0592 \lg K_{\text{sp}} - 0.0592 \lg [\text{I}^-]$$

$$= [0.799 + 0.0592 \lg (8.3 \times 10^{-17})] - 0.0592 \lg 0.20 \text{ V}$$

$$= -0.112 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{阳}} = \varphi_{\text{BiO}^+/\text{Bi}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{3} \lg [\text{BiO}^+ [\text{H}^+]^2]$$

$$= \left\{ 0.32 + \frac{0.0592}{3} \lg [0.04 \times (2.00 \times 10^{-2})^2] \right\} \text{V}$$

$$= 0.225 \text{ V}$$

$$E_{\text{池}} = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}} = \varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}} = (-0.112 - 0.225) \text{V} = -0.337 \text{ V}$$

(3) 因 $E_{\text{池}} < 0$, 该电池为电解池。

四、条件电位

在实际工作中, 为了方便也可用氧化态、还原态的浓度代替它们的活度。这时能斯特方程式中的标准电极电位 φ^{\ominus} 要改用条件电位 $\varphi^{\ominus'}$ 。所谓条件电位, 是指半电池反应中参加反应各物质浓度均为 1 mol/L 时, 在某一特定条件下测得的电极电位(见表 9-1)。它是把所有由于离子强度改变造成的活度系数的变化, 络合作用, 络合作用, 酸碱电离, 液接电位等影响都考虑在内的一种实用的标准电极电位。但目前仍缺乏许多条件下条件电位的数据, 故实际应用受到一定限制。

9-3 液体接界电位

一、液接电位

在两个组成不同或浓度不同的电解质溶液互相接触的液/液界面间所产生的电位差, 称为液体接界电位, 简称液接电位(φ_L)。它是由于电解质溶液中离子扩散的速率不同引起的, 故又称扩散电位。

图 9-5 中 I, II 是两种浓度不同的 HCl 溶液相接触, HCl 浓度大的溶液 II 中的 H^+ 和 Cl^- 将向 I 中扩散。由于 H^+ 的扩散速率比 Cl^- 大, 因而越过相界的 H^+ 比 Cl^- 多, 使 (I) 相带“+”电, (II) 相带“-”电, 因而在相间产生电位差。这电位差一经产生, 对 H^+ 的进一步扩散起到阻碍作用, 对 Cl^- 的扩散起促进作用, 直到

最后两种离子的扩散速率相等，建立一个稳定的电位差，这就是液接电位产生的原因。

二、液接电位的消除——盐桥的作用

实际的液接电位是难以准确计算和单独测量的。而所研究的化学电池往往需要两种不同的溶

液相接触。因此为了准确测定电池电动势，必须设法消除液接电位，或尽量降低到最小程度。通常采用的方法是在两个溶液之间设置“盐桥”。盐桥可以这样制备：在饱和 KCl 溶液中加入约 3% 的琼脂，加热使琼脂溶解，趁热吸入 U 形玻璃管中，冷却成凝胶。使用时将它的两端分别插入两个溶液中。盐桥消除或降低液接电位的原因见图 9-6。饱和 KCl 溶液的浓度高达 4.2 mol/L，当盐桥与浓度不大的电解质溶液接触时，主要是盐桥中 K^+ 和 Cl^- 扩散到插入的溶液中， K^+ 和 Cl^- 的扩散速率相近，使盐桥与溶液接触产生的液接电位很小，一般为 1~2 mV。

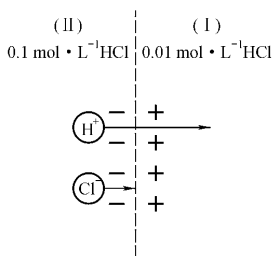


图 9-5 液接电位的产生

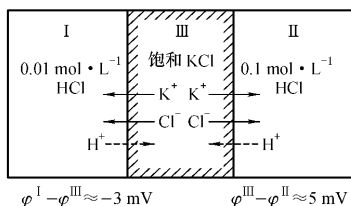


图 9-6 液接电位的消除

9-4 电极的极化和超电位

一、电极的极化

当电极上无净电流通过时,电极处于平衡态,与之相对应的电位是平衡可逆电位 $\varphi_{\text{平}}$ 。当电极上有净电流通过,且随着电流密度的增加,电极的不可逆程度越来越大,其电位值($\varphi_{\text{实}}$)对平衡可逆电位的偏离也越来越大。当电极上有净电流流过时,电极电位偏离其平衡值的现象称为电极的极化或极化作用。电池的两个电极都可以发生极化。当电子从外电路大量流入金属相,破坏了原来金属与含该金属离子溶液两相间的平衡电位,使电极电位变得更负,这就是阴极的极化。如果外电路接通后,金属相的电子大量流失,同样破坏了原来的平衡电位,使电极电位变得更正,这就是阳极极化。

根据极化作用产生的原因不同,可以把极化作用分为浓差极化和电化学极化两类。

1. 浓差极化 浓差极化是由电解过程中电极表面附近溶液的浓度和本体溶液(指离开电极较远,浓度均匀的溶液)浓度间的差异引起的。如电解时在阴极发生 $M^{+} + ne^{-} \rightleftharpoons M$ 的电极反应,使电极表面附近离子的浓度迅速降低,离子的扩散速率又有限,得不到很快的补充。因此阴极表面的离子浓度就比本体溶液中的离子浓度小。这种差别称为浓差。因为电极表面的离子浓度较小,由能斯特方程可知,其电极电位比平衡可逆电位要负一些。而且电流密度越大,电极电位负移越显著。如果发生的是阳极反应,由于金属的溶解,使阳极表面金属离子浓度比本体溶液大得多,而使阳极电位变得更正一些(正移)。这种由浓差所引起的极化称为浓差极化。

2. 电化学极化 电化学极化是由于电极反应的速率较慢而

引起的。电极上进行的反应是分步进行的。其中某一步反应速率较慢,它对整个电极反应起着决定作用。这一步反应需要比较高的活化能才能进行。对于阴极反应,必须使阴极电位比平衡可逆电位更负,以克服其活化能的增加,让电极反应进行。对于阳极反应,则相反,需要更正的电位。

二、超电位

由于极化现象存在,实际电极电位($\varphi_{\text{实}}$)与平衡可逆电位($\varphi_{\text{平}}$)之间产生一个差值。这个差值称为超电位(过电位、超电压)。一般用 η 表示。 η_c 表示阴极超电位, η_a 表示阳极超电位。超电位的大小可以作为电极极化程度的量度。超电位的数值无法从理论上进行计算,只能根据实验归纳出一些规律 (i)超电位随电流密度的增大而增大 (ii)超电位随温度升高而降低 (iii)超电位与电极材料有关,电极的化学成分不同,超电位明显不同 (iv)产物是气体的电极过程,超电位一般较大,金属电极和仅仅是离子价态改变的电极过程,超电位一般较小。

9-5 电极类型

在电化学分析法中要用到各种电极。按电极电位的形成机制,电极可分为金属基电极和离子选择性电极。按电极在电化学分析中的用途可分为指示电极,参比电极,工作电极和辅助电极等。

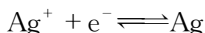
一、按电极电位形成机制分类

(一) 金属基电极

这类电极以金属为基体,共同特点是电极上有电子交换反应,即氧化还原反应存在。它可以分为以下4种。

1. 第一类电极(活性金属电极) 它是由金属与该金属离子

溶液所组成的电极体系 $M|M^{z+}(x \text{ mol/L})$ 。如将洁净光亮的银丝插入含有 Ag^+ 如 AgNO_3 的溶液中,其电极反应为

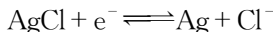


电极电位在 25°C 时为

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0592 \lg a_{\text{Ag}^+} \quad (9-4)$$

构成第一类电极常见的金属有 Ag 、 Cu 、 Zn 、 Cd 、 Hg 和 Pb 等。

2. 第二类电极(金属/难溶盐电极) 它是由金属、该金属的难溶盐和该难溶盐的阴离子溶液组成。如银-氯化银电极($\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{Cl}^-(x \text{ mol/L})$)其电极反应为



Ag/Ag^+ 电极的电位在 25°C 时如式(9-4)所示。当存在 AgCl 时, a_{Ag^+} 将由溶液中 Cl^- 活度 a_{Cl^-} 和 AgCl 的溶度积 $K_{\text{sp}, \text{AgCl}}$ 来决定

$$a_{\text{Ag}^+} = K_{\text{sp}, \text{AgCl}} / a_{\text{Cl}^-}$$

代入式(9-4)可得

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0592 \lg K_{\text{sp}, \text{AgCl}} - 0.0592 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (9-5)$$

或

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus - 0.0592 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (9-6)$$

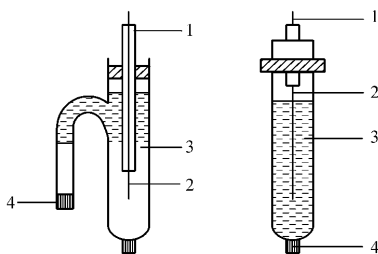


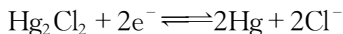
图 9-7 银-氯化银电极

1—导线 2— $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 丝 3— KCl 溶液 4—素烧瓷芯

当 a_{Cl^-} 一定时,其电极电位稳定,电极反应可逆。在测量其他电极的相对电位时,常用它来代替标准氢电极(SHE)作参比电极用。

它克服了氢电极条件要求苛刻和使用氢气的不便,又比较容易制备。在电化学分析中将它作为二级标准电极。实验室常用的市售银-氯化银电极结构如图 9-7。

属于这类电极的还有实验室常用的甘汞电极($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Cl}^-(x\text{mol/L})$)其电极反应为



在 25 °C 时电极电位为

$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus - 0.0592 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (9-7)$$

由此可见,甘汞电极的电位在一定温度下只取决于 Cl^- 的活度,按所采用 KCl 浓度不同而制备各种类型的甘汞电极。常应用饱和 KCl, 1mol/L KCl, 0.1mol/L KCl 溶液而制得饱和甘汞电极(Saturated Calomel Electrode, SCE), 1mol/L 甘汞电极(摩尔甘汞电极, MCE)和 0.1mol/L 甘汞电极(0.1MCE)。实验室常用的市售饱和甘汞电极见图 9-8。在 25 °C 下各类甘汞电极和银-氯化银电极的电位值见表 9-2。

表 9-2 甘汞电极和银-氯化银电极的电位(25 °C)

电 极		电极电位 φ (vs. SHE) /V
甘汞电极	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$	
	0.10mol/L KCl	0.334
	1.0mol/L KCl	0.282
	饱和 KCl	0.242
银-氯化银	$\text{Ag} \text{AgCl}, \text{Cl}^-$	
	0.10mol/L KCl	0.288
	1.0mol/L KCl	0.228
	饱和 KCl	0.199

3. 第三类电极 这类电极是由金属与两种具有相同阴离子的难溶盐(或难离解的络合物),再与含有第二种难溶盐(或难离解的络合物)的阳离子组成的电极体系。例如,由金属铅、 PbC_2O_4

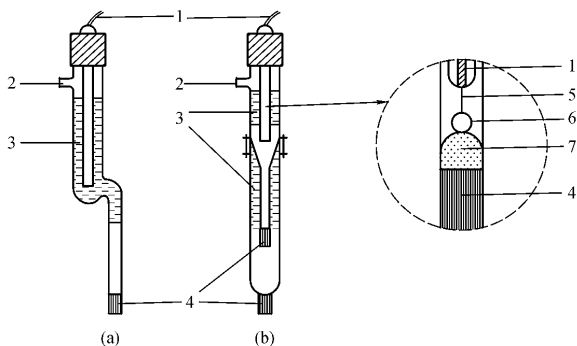
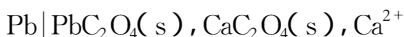
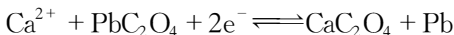


图 9-8 甘汞电极 (a) 232 型 (b) 217 型
 1—导线 2—加液口 3—KCl 溶液 4—素烧瓷芯;
 5—铂丝 6—Hg 7—Hg₂Cl₂

(固) CaC₂O₄(固) 及 CaCl₂ 溶液组成的半电池



其电极反应为



铅离子的活度受 PbC₂O₄ 和 CaC₂O₄ 两个难溶盐的溶解平衡所控制

$$a_{\text{Pb}^{2+}} = K_{\text{sp, PbC}_2\text{O}_4} / a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

$$a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = K_{\text{sp, CaC}_2\text{O}_4} / a_{\text{Ca}^{2+}}$$

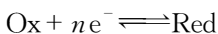
在 25 °C 时电极电位为

$$\varphi = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{K_{\text{sp, PbC}_2\text{O}_4}}{K_{\text{sp, CaC}_2\text{O}_4}} + \frac{0.0592}{2} \lg a_{\text{Ca}^{2+}} \quad (9-8)$$

这类电极由于涉及三个相间的平衡, 达到平衡的速度很慢, 所以实际应用较少。

4. 零类电极 这类电极是将惰性金属(如铂电极或金电极)

浸入氧化态与还原态同时存在的溶液中所构成的体系。它能指示同时存在于溶液中的氧化态和还原态的比值。如 $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$; $\text{Pt}|\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}$; $\text{Pt}|\text{I}_3^-, \text{I}^-$ 等。其电极反应为



25 °C 时电极电位为

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (9-9)$$

零类电极还包括氢电极、氧电极和卤素电极。零类电极中的惰性金属本身并不参加电化学反应,仅起传导电子的作用。

(二) 离子选择性电极

离子选择性电极(Ion Selective Electrode, ISE)也称膜电极,是 20 世纪 60 年代发展起来的一种新型电化学传感器。它有选择地响应待测离子的浓度(活度),而对其他离子不响应或很少响应,其电极电位与它的所敏感的离子活度的对数呈线性关系,并遵循或近似遵循能斯特公式。这类电极的电位不是由于氧化或还原反应(电子交换)所形成的。因此它与金属基电极在基本原理上有本质的区别。第 10 章将详细介绍。

二、按电极的用途分类

(一) 指示电极和工作电极

在电化学电池中凡是借以反映待测离子活度或响应激发信号,但在整个测试期间它却不引起待测溶液本体成分发生可觉察的变化的电极均可称之为指示电极。例如,测定溶液 pH 的 pH 玻璃电极,以及电位法中的离子选择性电极等。极谱分析中的滴汞电极,尽管有很微小的电流通过,但在试验期间一般并不引起待测主体溶液成分明显的变化,故滴汞电极及伏安法中使用的固体电极都是指示电极。死停终点法中的两个微铂电极也是指示电极。

凡因电解池中有电流通过,使本体溶液成分发生显著变化的电极称为工作电极。例如,电解分析中待测定物质在上面析出的

电极,以及恒电流库仑滴定中电解产生滴定剂的电极等都是工作电极。

(二) 参比电极

在恒温恒压条件下,电极电位不随溶液中被测离子活度的变化而变化,具有基本恒定电位值的电极称为参比电极。在测量过程中,提供电位标准,其电位基本不变。最常用的参比电极是饱和甘汞电极(SCE),银-氯化银电极等。

(三) 辅助电极或对电极

它们是提供电子传导的场所,与工作电极组成电池,形成电流通路,但电极上进行的电化学反应并非实验中所需研究或测试的。当通过的电流很小时,一般直接由工作电极和参比电极组成电池。但当通过的电流较大时,参比电极将不能负荷,其电位不再稳定;或者当体系的 $i \cdot R$ 降太大,难以克服。此时需要再采用辅助电极(让电流在辅助电极和工作电极间通过)即构成所谓三电极系统来测量或控制工作电极的电位。在不用参比电极的两电极系统中,与工作电极配对的电极称为对电极。但有时把辅助电极也称为对电极,两者常不严格区分。

思考题与习题

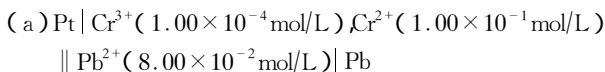
9-1 解释下列名词

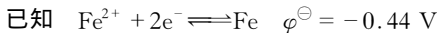
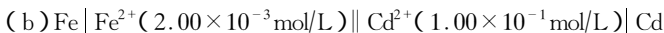
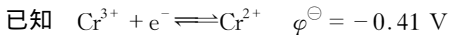
原电池,电解池,电池电动势,电极电位,液接电位,标准电位,条件电位;平衡电位,浓差极化,电化学极化,超电位,指示电极,参比电极,工作电极。

9-2 简述盐桥可以消除液接电位的原理。

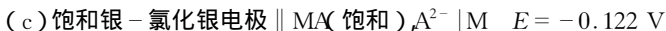
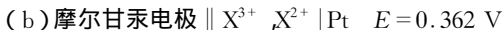
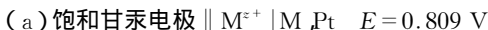
9-3 正极是阳极,负极是阴极的说法对吗?阳极和阴极,正极和负极的定义是什么?

9-4 对下述电池(1)写出两个电极上的半电池反应(2)计算电池电动势(3)按题中的写法,该电池是原电池还是电解池。

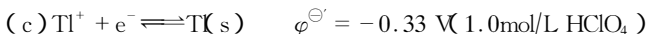
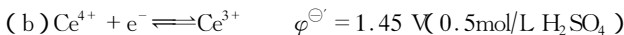
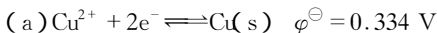




9-5 根据下列电池测得的电池电动势数值,计算右边电极相对于SHE的电极电位



9-6 将下列电极电位转换成相对于饱和甘汞电极的电位



本章小结

本章讲述了原电池、电解池、电极电位、液接电位、电极的极化和超电位等基本概念,为后面电分析各章作准备。

1. 电化学分析法是根据电化学原理和物质在溶液中的电化学性质而建立起来的分析方法。大多数电分析方法都是通过化学电池来实现的。化学电池分为原电池和电解池两类。电池电动势 $E_{\text{池}} = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}} = \varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}}$ 。若 $E_{\text{池}} > 0$,表示该电池为原电池,电池反应从左到右自发进行;若 $E_{\text{池}} < 0$,表示电池反应不能自发进行,若要使其进行必须从外电路输入电能构成一个电解池。

2. 化学电池的阴极和阳极是根据电极反应性质划分的。凡是发生氧化反应的电极称阳极,发生还原反应的电极称阴极。而正极和负极是根据电极电位的正负程度区分的。凡是电位较正的电极(即电子贫乏的电极)称正极,电位较负(电子丰富的电极)称负极。

3. 因单个电极的电位无法直接测量,所以某电极的电位等于该电极与标准氢电极(SHE)构成电池的电动势。一般用饱和甘汞电极(SCE)作为测量电位的次级标准,这时在电位值后面加(vs. SCE)符号表示。

4. 能斯特(Nernst)方程是电化学分析中最重要的基本方程之一。必须熟练掌握其各种形式的应用。用该公式进行计算时,一律按 $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$, $\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$, $E_{池} = \varphi_{阴} - \varphi_{阳}$ 处理。

5. 液接电位 φ_L 是两个组成不同或浓度不同的电解质溶液互相接触的液/液界面的电位差。它是由于离子扩散速率不同所引起,故又称扩散电位。用盐桥将两半电池沟通,可以使 φ_L 最大限度地减小。

6. 当电极上有净电流通过时,电极电位偏离其平衡电位值的现象称为电极的极化。极化使阴极电位变得更负,阳极电位变得更正。极化可分为浓差极化和电化学极化两类。超电位是极化程度的量度,极化是超电位产生的原因。

7. 金属基电极电位的产生是基于电子交换反应;而离子选择性电极(膜电位)则是由相界面处发生的离子交换和扩散的结果。从不同角度出发,电极有不同的分类。

第 10 章 电位分析法

电极电位与溶液中相应离子的活度之间的关系,可用能斯特方程式表示

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (10-1)$$

在一定条件下,活度可近似地用浓度代替,则 25 °C 时,上式可写为

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (10-2)$$

由此可见,通过测量电极电位,就可确定离子的活度(浓度)。在此基础上建立起来的一类分析方法称为电位分析法(Potentiometric Analysis)。

由于单个电极的电位是无法测量的,必须由一个能指示被测离子活度变化的指示电极和另一个与被测物无关的,电位稳定的,能提供电位测量标准的参比电极组成一个化学电池。在通过电路的电流接近于零的条件下,测量电池的电动势,然后用适当的方法求出被测物质的浓度。

电位分析法可分为两类,一类是根据测得的电池电动势求出被测离子活度(浓度)的直接电位法(Direct Potentiometry);另一类则向试液中滴加能与被测物质发生化学反应的已知浓度的试剂(滴定剂),并观测滴定过程中电池电动势的变化(或指示电极电位的变化),以确定滴定终点,从所消耗的滴定剂的体积及其浓度计算出被测物质的含量,这类方法称为电位滴定法(Potentiometric Titration)。

在 20 世纪 60 年代以前,可用于定量分析的电极并不多,电位法只用于测定 pH 及少数离子。60 年代以后,由于离子选择性电

极的兴起和发展,使电位法有了新的突破。目前已有几十种离子选择性电极可供使用,分析应用范围大大扩展。电位分析法还可以测定其他方法难以测定的许多离子,如碱金属和碱土金属离子,阴离子和有机离子等,而且使用的仪器非常简单,操作方便,又易于实现分析的自动化。在研究溶液平衡方面,电位法也是不可缺少的手段。

本章主要讨论使用离子选择性电极作指示电极的直接电位法,即离子选择电极法,并对电位滴定的原理和终点的确定方法作一简介。

10-1 电位法测量溶液的 pH

电位法测定溶液的 pH 是直接电位法的一个典型例子。用 pH 玻璃电极作指示电极测量溶液的 pH 是目前测量溶液 pH 的最好方法。pH 玻璃电极是使用最早,研究最多,应用最为广泛的离子选择性电极。通过对 pH 测定的讨论,特别是对 pH 玻璃电极响应机理的探讨,可以对直接电位法的基本原理及电极响应机理有所了解。

一、pH 玻璃电极

20 世纪初,1906 年克莱姆(M. Cremer)发现当玻璃膜置于两种不同组成的水溶液之间,会产生一个电位差,这个电位差值受溶液中氢离子浓度的影响。其后,许多学者对此相继进行了研究。1929 年麦克英斯(D. A. McInnes)等制成了有实用价值的 pH 玻璃电极。这是直接电位法的历史性的第一次突破。

(一) pH 玻璃电极的构造

pH 玻璃电极的构造见图 10-1。电极的主要部分是下端部由特殊成分的玻璃(摩尔分数: Na_2O 0.22, CaO 0.06, SiO_2 0.72)吹制而成的球状敏感膜,其厚度约为 0.05~0.1 mm。球内装有内

参比溶液(含 NaCl 的 pH7 缓冲溶液)并插入 Ag - AgCl 电极作为内参比电极,其内参比电极电位恒定,与待测溶液 pH 无关。

玻璃电极作为指示电极,其作用主要在玻璃膜上。当玻璃电极插入被测溶液时,玻璃膜处于内部溶液(氢离子活度为 $a_{H^+,内}$)和待测溶液(氢离子活度为 $a_{H^+,试}$)之间,这时跨越玻璃膜产生一电位差 $\Delta\varphi_m$,这种电位差称之为膜电位,它与待测溶液氢离子活度之间的关系符合能斯特公式。

(二) pH 玻璃电极的响应机理

1. pH 玻璃电极对 H^+ 活度有响应 以及其响应的选择性主要决定于膜的结构和结构 实验表明,由纯 SiO_2 制成的石英玻璃,没有响应,不具有膜电极的功能。如果在 SiO_2 中加入一定比例的 Na_2O 后制成的玻璃薄膜,则对 H^+ 有选择性的响应。这可由膜的结构加以说明。

纯 SiO_2 石英玻璃结构为 $\begin{array}{c} | \\ -Si(IV)-O-Si(IV)- \\ | \end{array}$ S(IV) 处

在正四面体中心,分别以共价键与处于正四面体的顶角氧原子键合,形成 SiO_4 正四面体。 $Si-O$ 键在空间不断重复,形成大分子石英晶体。这种稳定结构没有可供离子交换的带电荷的点(即定域体),在溶液中与 H^+ 没有作用,因而没有膜电极的性质。

在加入 Na_2O 后制成钠硅酸盐玻璃晶格中, $Na(I)$ 取代了晶格中部分 S(IV) 的位置,使部分 $Si-O$ 键断裂,形成了固定的带负电荷

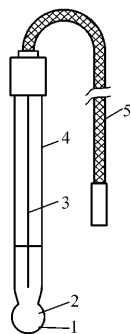


图 10-1 玻璃电极

1—敏感膜;2—内参比溶液 (pH7 缓冲溶液);3—内参比电极 (Ag/AgCl);4—电极杆;5—带屏蔽的导线

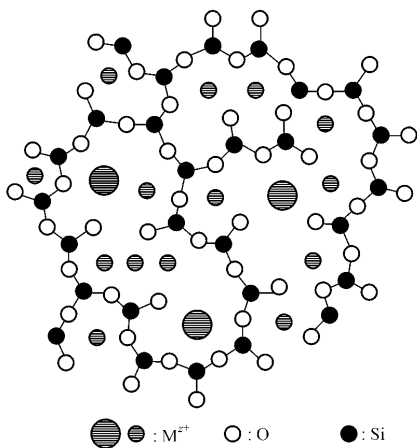


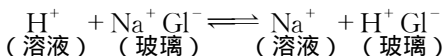
图 10-2 硅酸盐玻璃结构平面示意图

的硅-氧骨架(见图 10-2),即得 $\text{—Si(IV)—O}^- \text{Na}^+$ 。Na(I)

与 O 的键合为离子键,形成了可供离子交换的定域体。溶液中的 H^+ 能进入晶格代替 Na^+ 的点位,但其他负离子却被带负电荷的硅-氧晶格所排斥。二价和高价正离子也不能进出晶格。这是 pH 玻璃电极对 H^+ 有选择性响应的原因。

2. 必须水化 玻璃电极在使用前必须在水中浸泡一定的时间,浸泡时玻璃膜表面形成一层很薄的水化层,这是电极起作用的主要部分。

当玻璃膜浸泡在水中时,由于硅氧结构与 H^+ 的键合强度远远大于其与 Na^+ 的强度(约为 10^{14} 倍),因此发生如下的离子交换反应



反应平衡常数很大,有利于反应朝正方向进行,使得玻璃表面的点位在酸性或中性溶液中,几乎全为 H^+ 所占据。当玻璃膜长时间浸在水中或溶液中时, H^+ 将继续渗透到玻璃中,达到平衡后,形成类似硅酸($H^+ Si^-$)的,其厚度约为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mm 的水化胶层。在水化胶层的最外表面 Na^+ 的点位全部被 H^+ 占有。水化胶层的内部, H^+ 数目逐渐减少, Na^+ 数目相应增加。在玻璃膜的中间部分为干玻璃区(厚度 $\approx 10^{-1}$ mm),其点位全部被 Na^+ 所占据。图 10-3 给出一个浸泡好的玻璃电极截面的示意图。

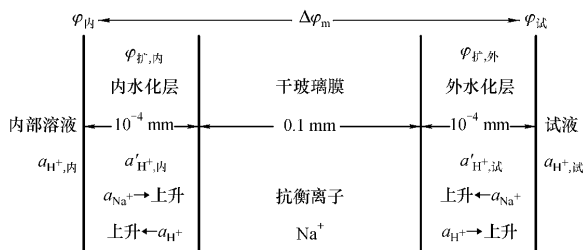
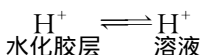


图 10-3 一个浸泡好的玻璃膜示意图

3. 膜电位 $\Delta\phi_m$ 的产生 当把泡好的玻璃电极浸入待测溶液中时,水化胶层与外部试液接触,由于水化胶层表面和溶液 H^+ 活度不同,两者之间存在着浓度差,因此 H^+ 从活度大的一方向活度小的一方扩散,并建立如下平衡



这样就改变了膜外表面与试液两相界面的电荷分布,形成了双电层,从而产生了外相间电位 $\phi_{外}$ 。同理,膜内表面与内参比溶液两相界也产生内相间电位 $\phi_{内}$ 。由热力学可以证明, $\phi_{外}$ 、 $\phi_{内}$ 与每个相界的 H^+ 活度有关,并遵守能斯特方程。于是

$$\phi_{外} = k_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+, 试}}{a'_{H^+, 试}} \quad (10-3)$$

$$\varphi_{\text{内}} = k_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+ \text{, 内}}}{a'_{\text{H}^+ \text{, 内}}} \quad (10-4)$$

式中 $a_{\text{H}^+ \text{, 试}}$ 和 $a_{\text{H}^+ \text{, 内}}$ 分别为外部试液和内参比溶液的 H^+ 活度; $a'_{\text{H}^+ \text{, 试}}$ 和 $a'_{\text{H}^+ \text{, 内}}$ 分别为外水化层和内水化层中的 H^+ 活度; k_1 和 k_2 分别为玻璃外、内膜表面性质决定的常数。假设膜内、外两个表面性质完全相同, 具有相同数目的交换点位, 则 $k_1 = k_2$ 。若表面上原有 Na^+ 已全部被 H^+ 所取代, 则 $a'_{\text{H}^+ \text{, 试}} = a'_{\text{H}^+ \text{, 内}}$ 。

在每一个水化层中, 仍存在着一个扩散电位 ($\varphi_{\text{扩外}}, \varphi_{\text{扩内}}$)。这是由于在水化层中, 靠近溶液一侧的表面交换点位全部为 H^+ 所占据, 靠近干玻璃一侧的交换点位全部为 Na^+ 所占据。而两种离子 (Na^+, H^+) 在水化胶层中的流动性不同, 于是在水化胶层中产生电荷分离, 因而形成了扩散电位。对特定组成的玻璃, 其扩散电位为一常数, 由图 10-3 可见, 外水化层扩散电位 $\varphi_{\text{扩外}}$ 和内水化层扩散电位 $\varphi_{\text{扩内}}$, 其大小相等、符号相反, 故 $\varphi_{\text{扩外}} + \varphi_{\text{扩内}} = 0$ 。

pH 玻璃电极的膜电位是膜内外两个相间电位和膜内扩散电位的代数和。设膜对外部试液的电位为正, 又因净扩散电位值为零, 则

$$\Delta\varphi_{\text{m}} = \varphi_{\text{外}} - \varphi_{\text{内}} \quad (10-5)$$

将式 (10-3) 和式 (10-4) 代入式 (10-5), 因 $k_1 = k_2$, $a'_{\text{H}^+ \text{, 试}} = a'_{\text{H}^+ \text{, 内}}$, 所以可得

$$\Delta\varphi_{\text{m}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+ \text{, 试}}}{a_{\text{H}^+ \text{, 内}}} \quad (10-6)$$

因内参比溶液的 H^+ 活度 ($a_{\text{H}^+ \text{, 内}}$) 为一定值, 所以

$$\Delta\varphi_{\text{m}} = K + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+ \text{, 试}} \quad (10-7)$$

因 pH 的理论定义为 $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, 所以

$$\Delta\varphi_{\text{m}} = K - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_{\text{试}} \quad (10-8)$$

由此可见, 在一定温度下, pH 玻璃电极的膜电位与被测试液的 pH

呈线性关系。

根据 pH 玻璃电极的构造可知, pH 玻璃电极的电位 $\varphi_{\text{玻}}$ 为

$$\varphi_{\text{玻}} = \Delta\varphi_{\text{m}} + \varphi_{\text{AgCl/Ag}} = \varphi_{\text{AgCl/Ag}} + K - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_{\text{试}} \quad (10-9)$$

由于内参比 AgCl/Ag 电极电位 $\varphi_{\text{AgCl/Ag}}$ 为定值, 令 $\varphi_{\text{AgCl/Ag}} + K = K_{\text{玻}}$, 则

$$\varphi_{\text{玻}} = K_{\text{玻}} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_{\text{试}} \quad (10-10)$$

式中 $K_{\text{玻}}$ 为常数, 它取决于玻璃电极本身的性能。从式(10-10)可以看出, 只要通过测量 $\varphi_{\text{玻}}$, 就可以测出被测试液中 H^+ 的活度。这是 pH 玻璃电极测定溶液 pH 的理论依据。

(三) pH 玻璃电极的性能

1. 钠差(碱差)和酸差 普通 pH 玻璃电极的膜材料为 Na_2O , CaO 和 SiO_2 , 其测定范围一般为 pH 1~9。当用此电极测定 pH 值大于 9 的强碱性溶液时, pH 测定值低于真实值, 产生负误差, 称为碱差或钠差。产生钠差的原因是由于溶液中 H^+ 浓度很低, Na^+ 浓度很大, 水化胶层表面的点位没有全部为 H^+ 所占据, 而 Na^+ 进入胶层占据了部分点位, 代替 H^+ 产生电极响应, 使 H^+ 表观活度变大, 测得 pH 偏低。如果用 Li_2O 代替 Na_2O 制作玻璃膜, 由于锂玻璃的硅氧网络中的空间较小, 而钠离子的半径较大, 不易进入与氢离子交换, 因而避免了钠离子的干扰。实验证明, 这种电极可用于测量 pH 1~13.5 的溶液。当溶液 $\text{pH} < 1$ 时, pH 玻璃电极的响应也有误差, 称为酸差。酸差使测得的 pH 偏高。

2. 不对称电位 从式(10-6)可知, 当 pH 玻璃电极膜内外溶液的 pH 值相等时, 即 $a_{\text{H}^+, \text{试}} = a_{\text{H}^+, \text{内}}$ 时 $\Delta\varphi_{\text{m}} = 0$ 。如果内外参比电极使用相同电极, 则原电池的电动势也应为零。但实际上电动势不为零, 仍有 1~30 mV 左右。这一电位称为不对称电位 $\varphi_{\text{不}}$ 。它主要是由于玻璃膜的电极膜内外两个表面的结构和性能不完全一致所造成的。它对 pH 测定的影响, 只能用标准缓冲溶液来进行

校正,即对电极电位进行定位的办法来加以消除。仪器上的“定位调节”即为此目的而设置的。

3. 电极的内阻 玻璃电极和一般的离子选择性电极的内阻都很高,通常高达 $50 \sim 500 \text{ M}\Omega$, 所以其电极电位不能使用一般的电位差计或伏特计进行测量,否则会引入较大的测量误差。因此,在使用 pH 玻璃电极或离子选择性电极测量溶液 pH 和离子活度时,应该使用具有高输入阻抗的 pH 计或离子计以减小测量误差。

4. pH 玻璃电极的优点 响应范围广,如 231 型 pH 玻璃电极在 pH 1~13 的范围内有良好的线性响应;准确度高,pH 玻璃电极不受氧化剂和还原剂的影响,也不受能毒害其他 H^+ 指示电极的 H_2S 、 KCN 、砷化物等的影响;可用于有色、浑浊或胶体溶液的 pH 的测量,也可用于酸碱滴定中作指示电极。pH 玻璃电极操作时,不易沾污试液,但玻璃电极易损坏,且不能用于含氟离子的溶液。

二、电位法测定溶液 pH 的基本原理

电位法测定溶液的 pH,常用 pH 玻璃电极作为 H^+ 活度的指示电极,饱和甘汞电极作为参比电极,浸入待测试液中组成工作电池。用于测量溶液 pH 的典型电极体系如图 10-4 所示。

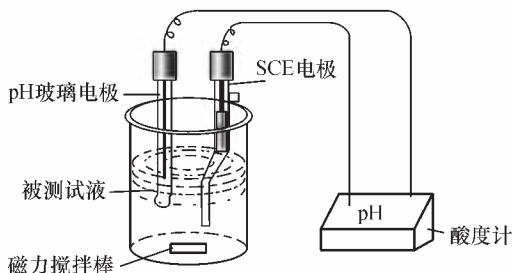
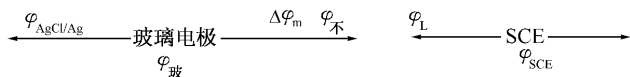


图 10-4 测定 pH 的工作电池示意图

电池可表示为

Ag|AgCl(s), 含NaCl pH7缓冲液|玻璃膜|试液||KCl(饱和), Hg₂Cl₂(s)|Hg



在此原电池中,以玻璃电极为负极,饱和甘汞电极为正极,则所组成电池的电动势 E 为

$$E = \varphi_{\text{右}(+)} - \varphi_{\text{左}(-)} = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{玻}} \quad (10-11)$$

若考虑 pH 玻璃电极的不对称电位 $\varphi_{\text{不}}$ 和 SCE 与溶液接触所产生的液接电位 φ_L 对电池电动势的影响,则上述原电池的电动势应为

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{玻}} + \varphi_{\text{不}} + \varphi_L \\ &= \varphi_{\text{SCE}} + \varphi_{\text{不}} + \varphi_L - \left(K_{\text{玻}} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_{\text{试}} \right) \end{aligned}$$

令 $\varphi_{\text{SCE}} + \varphi_{\text{不}} + \varphi_L - K_{\text{玻}} = K'$, 得

$$E = K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_{\text{试}} \quad (10-12)$$

式(10-12)中 K' 在一定条件下为一常数,故原电池的电动势与溶液的 pH 之间呈线性关系,其斜率为 $2.303 RT/F$,此值与温度有关。在 25 °C 时为 0.05916 V,即溶液 pH 变化一个单位时,电池电动势将改变 59.16 mV(25 °C)。这就是电位法测定溶液 pH 的理论依据。

式(10-12)中的常数 K' 的值不能由理论计算求得。可采用标准校准法将常数项互相抵消。即在测量被测溶液 pH 之前,先用标准 pH 缓冲溶液校准仪器,然后再测被测溶液,这样便可直接测得其 pH。其原理如下:

根据式(10-12)可得出标准 pH 缓冲溶液和被测试液的电池电动势分别为

$$E_s = K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_s \quad (10-13)$$

$$E_x = K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_x \quad (10-14)$$

将式(10-14)减式(10-13),得

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{2.303RT/F} \quad (10-15)$$

式(10-15)称为 pH 的实用定义(或操作定义)。这种以标准缓冲溶液的 pH_s 为基准,通过比较电动势 E_x 和 E_s 的值,求出待测试液的 pH_x 的方法,通常又称之为 pH 标度法。测定 pH 用的仪器——pH 计(酸度计)就是根据这一原理设计制造的。

在实际测量中,为了减小测定误差,应该选用 pH 与待测试液的 pH 接近的标准溶液为基准,并在测量过程中尽可能使溶液温度保持恒定。又因为所选用的标准 pH 缓冲溶液是测量的基准,所以标准缓冲溶液的配制(配制方法见本书实验 6)及其 pH 的确定是非常重要的。标准缓冲溶液的 pH 见表 10-1。

表 10-1 标准缓冲溶液的 pH

温度 / $^{\circ}\text{C}$	草酸氢钾 $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.05mol/L)	酒石酸氢钾 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (25 $^{\circ}\text{C}$, 饱和)	邻苯二甲酸氢钾 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (0.05mol/L)	KH_2PO_4 (0.025mol/L) Na_2HPO_4 (0.025mol/L)	硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0.01mol/L)	氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (25 $^{\circ}\text{C}$, 饱和)
0	1.666	—	4.003	6.984	9.464	13.423
10	1.670	—	3.998	6.923	9.332	13.003
20	1.675	—	4.002	6.881	9.225	12.627
25	1.679	3.557	4.008	6.865	9.180	12.454
30	1.683	3.552	4.015	6.853	9.139	12.289
35	1.688	3.549	4.024	6.844	9.102	12.133
40	1.694	3.547	4.035	6.838	9.068	11.984

与 pH 计能直接测量溶液的 pH 相类似,各种离子计可用来直接测量试液的 pM 。为此,使用不同的离子选择性电极和相应的

标准溶液来校准仪器的刻度。

10-2 离子选择性电极的响应机理

一、离子选择性电极

离子选择性电极 (Ion Selective Electrode, ISE) 是近代发展起来的一种新型的电化学传感器。它有选择地响应待测离子的活度 (浓度), 而对其他离子不响应或很少响应。离子选择性电极的电位与它所敏感离子的活度的对数呈线性关系, 并遵循或近似遵循能斯特公式。这类电极所指示的电极电位, 不是由于氧化还原 (电子交换) 所形成的, 这与金属基电极有本质区别。它们都具有一个敏感膜, 故又称膜电极。

离子选择性电极的结构随敏感膜不同而略有不同, 但一般都由下列四部分组成 (见图 10-5)。

敏感膜——或称传感膜, 是离子选择性电极最关键的部分。制膜的材料是对某离子能选择性地响应的活性材料, 如一定组成的硅酸盐玻璃, 单晶或难溶盐压片, 液态离子交换剂和中性载体等。用适当方法将活性材料制成一定大小的膜片, 将其固定在电极杆末端。敏感膜的作用是将溶液中给定离子的活度转变成可测量的电位信号。

内导体系——包括内参比溶液 (一般由响应离子的强电解质和氯化物组成) 和内参比电极 (常用银-氯化银), 起将膜电位引出的作

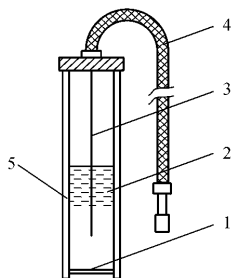


图 10-5 氟离子选择性电极

1—氟化镧单晶膜 2—内参比溶液 (NaF + NaCl) 3—内参比电极 (Ag/AgCl) 4—带屏蔽的导线 5—塑料管或玻璃管

用。

电极杆——起着固定和支持敏感膜的作用。常用高绝缘的，化学稳定性好的塑料或玻璃制成。

带屏蔽的导线——将内导体系传输出的膜电位输送至仪器的输入端。为了防止周围交流电场及静电感应对测定的干扰，故使用聚乙烯金属隔线作导线。

二、离子选择性电极的响应机理

离子选择性电极一般是由敏感膜、内参比溶液和内参比电极组成，膜材料和内参比溶液中均含有与待测溶液相同的离子，其膜电位产生的机理与前面讨论的 pH 玻璃电极相类似，是基于敏感膜和溶液界面间的离子交换及扩散作用。当电极插入含有某些离子的溶液中时，其中那些具有适合电荷和适合大小的离子将与薄膜中某种离子起离子交换反应，从而扰乱了两相界面原有的电荷分布，因而形成了双电层，产生了一个稳定膜电位。由于内参比电极电位固定，内参比溶液中有关离子的活度恒定，所以离子选择性电极电位 φ_{ISE} 只随溶液中待测离子的活度变化而变化，且二者的关系符合能斯特方程

$$\varphi_{\text{ISE}} = K \pm \frac{2.303RT}{zF} \lg a \quad (10-16)$$

式中： z 为离子电荷数； a 为被测离子活度； K 值与电极结构有关，它包括膜内界面的相间电位、内参比电极电位及不对称电位。对于同一只电极，测量条件恒定， K 为常数；式中右边第二项前边的符号，对阳离子为正，对阴离子为负。

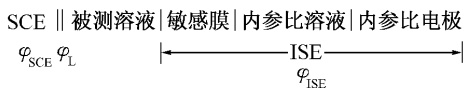
三、离子选择性电极的测量原理

离子选择性电极电位 φ_{ISE} 不能直接测出，通常是以离子选择性电极作为指示电极，饱和甘汞电极作为参比电极，插入被测溶液

组成原电池^①：

参比电极 | 盐桥 | 被测溶液 | 指示电极

即



$$\begin{aligned} E_{\text{池}} &= \varphi_{\text{ISE}} - \varphi_{\text{SCE}} + \varphi_{\text{L}} \\ &= K + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}} - \varphi_{\text{SCE}} + \varphi_{\text{L}} \end{aligned}$$

式中 φ_{L} 为液接电位, 令 $K - \varphi_{\text{SCE}} + \varphi_{\text{L}} = K'$ 则

$$E_{\text{池}} = K' + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}} \quad (\text{对阳离子 } \text{M}^{z+}) \quad (10-17)$$

同理, 测定阴离子 R^{z-} , $E_{\text{池}}$ 可表示为

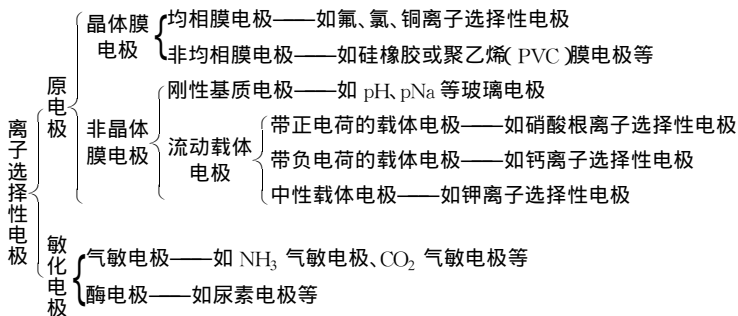
$$E_{\text{池}} = K' - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{R}} \quad (10-18)$$

式(10-17)和式(10-18)表明, 在一定条件下, 原电池的电动势与被测离子活度的对数呈线性关系。因此, 通过测量原电池电动势, 便可对被测离子进行定量分析, 这就是离子选择性电极的测量原理。

10-3 离子选择性电极的主要类型

1976年 IUPAC 基于离子选择性电极绝大多数都是膜电极这一事实, 依据膜的组成、结构和响应机理, 将离子选择性电极分类如下。

^① 按照 IUPAC 1953 年的推荐, $E_{\text{池}} = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}}$ 。常用的离子计是按 $E_{\text{池}} = \varphi_{\text{指示}} - \varphi_{\text{参比}}$ 设计的, 故上面的电池表达式是按此顺序写的。但许多 pH 计是按 $E_{\text{池}} = \varphi_{\text{参比}} - \varphi_{\text{指示}}$ 设计的, 此时电池表达式则应将 SCE 写在右边(参见本书 10-1 二)



原电极是指敏感膜直接与试液接触的离子选择性电极,又称基本电极。敏化电极则是以原电极为基础组装而成的离子选择性电极。

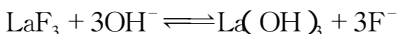
一、晶体膜电极

这类电极的敏感膜由难溶盐的单晶或多晶沉淀压片制成。并不是所有难溶盐晶体都能做电极的敏感膜。它们必须具备两个条件 (i) 溶解度要小 (ii) 常温下能导电,即只有固体离子导体才能做成电阻不太大及电位稳定的敏感膜。其中最典型、最成功的晶体膜电极是氟离子选择性电极,其构造见图 10-5。其敏感膜由 LaF₃ 单晶片制成。为改善导电性能,晶体中还掺杂了少量的 EuF₂ 和 CaF₂。膜导电由离子半径小,带电荷较少的晶格离子 F⁻ 来担任。Eu²⁺, Ca²⁺ 代替了晶格点阵中的 La³⁺, 形成了较多空的 F⁻ 点阵,降低了晶格的电阻。

当氟电极浸入被测溶液中时,溶液中的 F⁻ 与膜上的 F⁻ 进行离子交换,并通过扩散进入膜相,而膜相中由于晶格缺陷产生的 F⁻ 也可扩散进入溶液相。这样在晶体膜外层与溶液接触的界面上形成了双电层,产生相间电位。同理,膜内表面与内参比溶液之间亦产生相间电位,两者之差为膜电位。氟离子选择性电极的电位与被测溶液中 F⁻ 活度的关系符合能斯特方程

$$\varphi_F = K - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{F^-} \quad (10-19)$$

氟电极对 F^- 响应的线性范围为 $10^{-6} \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$, 检出限为 10^{-7} mol/L 。电极对 F^- 有良好的选择性。一般的阴离子除 OH^- 外均不干扰电极对 F^- 的响应。 OH^- 的干扰是因为它在电极表面发生如下反应



释放出来的 F^- 为电极所响应, 使表观 F^- 浓度增大, 测定结果偏高。当 pH 较低时, 由于形成 HF 、 HF_2^- 或 HF_3^{2-} 等, 降低了 F^- 浓度使分析结果偏低。实验表明, 测定时需控制溶液的 pH 值在 5~6 之间为宜。

硫化银膜电极是另一种常用的晶体膜电极。它是由 Ag_2S 晶体粉末压制成坚实的薄片而制成的敏感膜。晶体膜中可移动离子是 Ag^+ , 所以电极对 Ag^+ 敏感, 其电位与被测溶液中 Ag^+ 活度的关系符合能斯特方程

$$\varphi = K + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{Ag^+} \quad (10-20)$$

据此, 硫化银电极可用于溶液中 a_{Ag^+} 的测定, 它是银离子电极。

当 Ag_2S 电极接触试液时, 存在 Ag^+ 与 S^{2-} 的活度之间由溶度积所决定的平衡关系

$$\begin{aligned} Ag_2S &\rightleftharpoons 2Ag^+ + S^{2-} \\ a_{Ag^+}^2 \cdot a_{S^{2-}} &= K_{sp, Ag_2S} \\ a_{Ag^+} &= \sqrt{\frac{K_{sp, Ag_2S}}{a_{S^{2-}}}} \end{aligned} \quad (10-21)$$

将式(10-21)代入式(10-20), 合并有关常数为 K' , 则

$$\varphi = K' - \frac{2.303RT}{2F} \lg a_{S^{2-}} \quad (10-22)$$

可见硫化银电极同时能用作硫离子电极。

难溶盐 Ag_2S 和 AgX (X^- 为 Cl^- , Br^- , I^-) 以及 Ag_2S 和 MS

(M^{2+} 为 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) 也可制成电极。这些电极是将难溶盐的粉末在每平方厘米 $10^8 \sim 10^9$ Pa 的压力下, 压成致密的薄片。

一些常用的晶体膜电极性能见表 10-2。

表 10-2 常用晶体膜电极的性能

电极	膜材料	线性响应浓度范围 $c/(mol \cdot L^{-1})$	适用 pH 范围	主要干扰离子
F^-	$LaF_3 + E^{2+}$	$5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$	5~6.5	OH^-
Cl^-	$AgCl + Ag_2S$	$5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	2~12	Br^- , $S_2O_3^{2-}$, I^- , CN^- , S^{2-}
Br^-	$AgBr + Ag_2S$	$5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$	2~12	$S_2O_3^{2-}$, I^- , CN^- , S^{2-}
I^-	$AgI + Ag_2S$	$1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$	2~11	S^{2-}
CN^-	AgI	$1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$	>10	I^-
Ag^+ , S^{2-}	Ag_2S	$1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$	2~12	Hg^{2+}
Cu^{2+}	$CuS + Ag_2S$	$5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$	2~10	Ag^+ , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cl^-
Pb^{2+}	$PbS + Ag_2S$	$5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$	3~6	Cd^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cl^-
Cd^{2+}	$CdS + Ag_2S$	$5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$	3~10	Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}

二、非晶体膜电极

非晶体膜电极是出现最早应用最广泛的一类离子选择性电极。根据其基质的性质可分为两类:一类是刚性基质电极(玻璃电极);另一类是流动载体电极(液膜电极)。

(一) 刚性基质电极(玻璃电极)

这类电极的敏感膜是由玻璃材料制成,由于各种玻璃电极的玻璃膜组成不同,因此不同玻璃电极就会对不同离子产生选择性响应。除了前面讲的 pH 玻璃电极外,还有可测定 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Li^+ 等离子的玻璃电极。这类玻璃电极的结构和外形都与 pH 玻璃电极相似,内参比电极大多用 $Ag - AgCl$ 电极,内参比溶液为待测离子的氯化物溶液。对 Na^+ 选择性电极,亦可简称为 pNa 玻璃电极。

几种玻璃电极的化学组成和性能见表 10-3。

表 10-3 几种玻璃电极膜的组成和性能

主要响应离子	玻璃膜的组成(摩尔分数/%)	范围 pM	选择性系数
H ⁺	Na ₂ O 21.4 - CaO 6.4 - SiO ₂ 72.2	1~9	$K_{H^+, Na^+} = 10^{-9}$
	Li ₂ O 18.2 - CaO 9.6 - SiO ₂ 72.2	1~13	$K_{H^+, Na^+} = 10^{-12}$
Na ⁺	Na ₂ O 11 - Al ₂ O ₃ 18 - SiO ₂ 71	1~5	$K_{Na^+, K^+} = 4 \times 10^{-4}$ (pH 11) $K_{Na^+, K^+} = 3 \times 10^{-3}$ (pH 7)
K ⁺	Na ₂ O 27 - Al ₂ O ₃ 4 - SiO ₂ 69	1~4	$K_{K^+, Na^+} = 5 \times 10^{-2}$
Ag ⁺	Na ₂ O 28.8 - Al ₂ O ₃ 19.1 - SiO ₂ 52.1		$K_{Ag^+, H^+} = 1 \times 10^{-5}$
	Na ₂ O 11 - Al ₂ O ₃ 18 - SiO ₂ 71		$K_{Ag^+, Na^+} = 1 \times 10^{-3}$
Li ⁺	Li ₂ O 15 - Al ₂ O ₃ 25 - SiO ₂ 60		$K_{Li^+, Na^+} = 0.3$;
			$K_{Li^+, K^+} = 1 \times 10^{-3}$

(二) 流动载体电极(液膜电极)

流动载体与玻璃电极不同,玻璃电极的载体($\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—O}^- \\ | \end{array}$ 骨架)是固定不动的,流动载体电极的载体则可在膜内流动,但不能离开膜,而待测离子可以自由穿过膜。因为这类电极的膜是液态,所以又称液膜电极。其膜是由某种有机液体离子交换剂(活动载体)填充在惰性微孔支持体(聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、纤维素渗析膜或垂熔玻砂片、素烧陶瓷片等)内而形成。有机相的膜将试液和内参比溶液分开,膜中的离子交换剂与膜两边水相中的待测离子分别发生离子交换反应,从而改变了膜内外两个相界面上的电荷分布,产生膜电位。

Ca²⁺ 离子选择性电极是这类电极的典型例子,其结构如图 10-6 所示。电极内装有两种溶液,一种是内部溶液(0.1 mol/L CaCl₂ 水溶液),其中插入内参比电极(Ag - AgCl 电极);另一种是液体离子交换剂的非水溶液,如 0.1 mol/L 二癸基磷酸钙的苯基膦酸二辛酯溶液,底部用多孔性膜材料如纤维素渗析膜与外部溶液(试液)隔开。在由液体离子交换剂充分浸入到多孔膜中所形成的离子交换薄膜即敏感膜内外界面发生如下离子交换反应

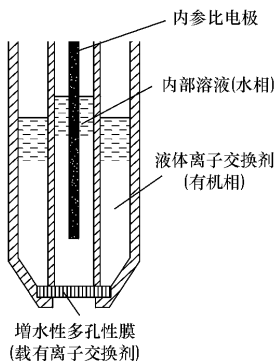
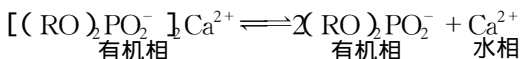


图 10-6 液膜电极



$R = \text{C}_8 \sim \text{C}_{16}$, 若为癸基, 则 $R = \text{C}_{10}$ 。

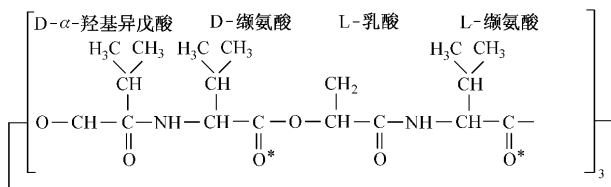
进行离子交换反应时, Ca^{2+} 可以自由通过水相和有机相膜, 而带负电荷的载体 $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$ (因此 Ca^{2+} 电极又称带负电荷的流动载体电极) 则被限制在膜相内, 但在膜内可以自由活动。这点与固态膜不同, 固态膜与试液中的离子进行交换作用的点位 (即定域体) 是不能移动的。由于上述反应的结果改变了两相界面的电荷分布, 产生了膜电位。 Ca^{2+} 选择性电极电位与溶液中 Ca^{2+} 活度的关系符合能斯特方程

$$\varphi = K + \frac{2.303RT}{2F} \lg a_{\text{Ca}^{2+}} \quad (10-23)$$

NO_3^- 选择性电极是带正电荷的, 如季胺类硝酸盐。将其溶于邻硝基十二烷醚中, 将此溶液再与含有 5% PVC (聚氯乙烯) 的四氢呋喃溶液 (1:5), 在平板玻璃上制成薄膜, 构成电极, 其电极电位

$$\varphi = K - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{NO}_3^-} \quad (10-24)$$

K^+ 选择性电极的流动载体是中性有机大分子,如缬氨霉素。
此抗菌素的结构为



缬氨霉素

它是一个具有 36 元环的环状缩酚酞,与 K^+ 络合时,带 * 号的六个羧基氧原子与 K^+ 键合而生成 1:1 络合物。将其溶于有机溶剂如二苯醚、硝基苯等中,可制成对 K^+ 有选择性的液膜,能在 10^4 倍 Na^+ 的存在下测定 K^+ 。

一些常用的流动载体电极性能见表 10-4。

表 10-4 带电荷的流动载体电极

离子电极	膜组成	线性响应浓度范围 $c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	主要干扰离子
Ca^{2+}	二(正辛基苯基)磷酸钙溶于苯基磷酸二辛酯	$1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}
水硬度 ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$)	二癸基磷酸钙溶于癸醇	$1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}
NO_3^-	四(十二烷基)硝酸铵	$5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$	NO_2^- , Br^- , I^- , ClO_4^-
ClO_4^-	邻二氮杂菲铁(II)配合物	$1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$	OH^-
BF_4^-	三庚基十二烷基氟硼酸铵	$1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$	I^- , SCN^- , ClO_4^-

三、气敏电极

气敏电极是基于界面化学反应的敏化电极,它是指示电极和参比电极装置在一个电极腔内的电池整体。它包括 (i) 憎水的透气膜,只让气体透过不让离子透过 (ii) 内电解质溶液 (iii) 指示电极,它与透气膜间有一薄层内电解质溶液 (iv) 参比电极。目前用得较多的是 NH_3 电极和 CO_2 电极,其他还有 SO_2 , H_2S , NO_2 , HF 和 Cl_2 , Br_2 , I_2 等气敏电极。

氨气敏电极是这类电极的典型例子,其结构见图 10-7。它是以平□形 pH 玻璃电极为指示电极, $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极为参比电极,内电解质溶液为 0.01 mol/L 的 NH_4Cl 溶液,透气膜为聚偏氟乙烯。当试液中的溶解 NH_3 通过憎水的透气膜扩散到内电解质薄层中并达到扩散平衡时(即外部试液中和内电解质溶液薄层中的 NH_3 的分压相等), NH_3 在内电解质溶液中存在以下平衡



其平衡常数表达式为

$$K_b = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{p_{\text{NH}_3}}$$

因为内电解质溶液中含有大量的 NH_4Cl ,可以认为 $a_{\text{NH}_4^+}$ 是固定不变的,故上式可写为

$$a_{\text{OH}^-} = K \cdot p_{\text{NH}_3} \quad (10-25)$$

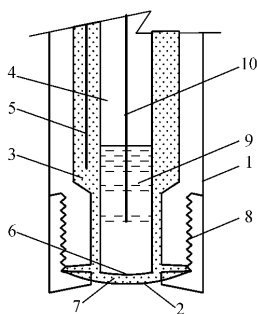


图 10-7 氨气敏电极的结构示意图

- 1—电极管 2—透气膜 3,7— 0.01 mol/L NH_4Cl 溶液; 4—pH 玻璃电极;
5— Ag/AgCl 参比电极 6—玻璃膜;
8—可卸电极头 9—内参比溶液;
10—内参比电极

即
$$\frac{K_w}{a_{H^+}} = K \cdot p_{NH_3}$$

所以
$$a_{H^+} = K' / p_{NH_3} \quad (10-26)$$

如果以 pH 玻璃电极来指示内电解质溶液中 pH 的变化, 则间接地表征了 NH_3 分压的大小, 即可达到测 NH_3 的目的。因为 pH 玻璃电极电位 φ 为

$$\varphi = K + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{H^+}$$

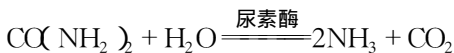
所以
$$\varphi = K'' - \frac{2.303RT}{F} \lg(p_{NH_3} / Pa) \quad (10-27)$$

而内电解质溶液中 NH_3 的分压 p_{NH_3} 与被测溶液中的 NH_3 浓度成正比, 于是 pH 玻璃电极电位与试液中 NH_3 浓度的关系符合能斯特方程

$$\varphi = K''' - \frac{2.303RT}{F} \lg([NH_3]_{试} / mol \cdot L^{-1}) \quad (10-28)$$

四、酶电极

酶电极也是一种基于界面化学反应的敏化电极, 酶在界面反应中起催化作用, 而催化反应的产物是一种能被离子选择性电极所响应的物质。测定尿素的酶电极是一个典型例子。尿素酶用凝胶固定, 然后直接涂在氨气敏电极的透气膜上。当电极与试液接触时, 尿素扩散到酶层中, 并在尿素酶的催化下发生下列反应



生成的 NH_3 可由氨电极检测, 从而测得尿素的含量。

10-4 离子选择性电极的性能参数

一、选择性系数

离子选择性电极除对某特定离子有响应外,溶液中共存离子对电极电位也有贡献。这时电极电位可写成

$$\varphi = K \pm \frac{2.303RT}{z_i F} \lg(a_i + K_{i,j}^{\text{pot}} a_j^{z_i/z_j}) \quad (10-29)$$

式中 i 为特定离子, j 为干扰离子, z 为电荷数, 等式右端第二项的符号阳离子取+, 阴离子取-; $K_{i,j}^{\text{pot}}$ 为电位选择性系数, 表示选择性系数是用电位法测得的, 通常简写为 $K_{i,j}$ 。

从式(10-29)可见, 在一定实验条件下, 离子选择性电极的电位是由特定离子 i 和干扰离子 j 共同贡献的结果。当两者对电位贡献相等时, 即

$$a_i = K_{i,j} a_j^{z_i/z_j} \quad (10-30)$$

则

$$K_{i,j} = \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}} \quad (10-31)$$

所以 $K_{i,j}$ 的涵义为: 当其他条件相同时, 引起离子选择性电位有相同变化所需特定(被测)离子的活度与干扰离子活度的比值。例如某 pH 玻璃电极的选择性系数 $K_{\text{H}^+, \text{Na}^+} = 10^{-12}$, 这表示当 H^+ 活度为 10^{-12} 时, 对电位的贡献与 Na^+ 的活度为 1 时相同, 即此电极对 H^+ 的敏感性是对 Na^+ 敏感性的 10^{12} 倍。若 $K_{i,j} = 10^2$, 则与 i 比较, j 是电极的主要响应离子。显然, $K_{i,j}$ 越小越好。选择性系数越小, 说明 j 离子对 i 离子干扰越小, 即此电极对待测离子的选择性越好。

必须指出, $K_{i,j}$ 虽为常数, 其数值也可从某些手册查到, 但无

严格的定量关系,常与实验条件有关。因此,它不能用于校正干扰值,但在估计电位分析的误差和允许干扰离子最高存在量等方面具有实用价值。

选择性系数 K_{ij} 的值常用固定干扰法测定。方法如下:配一系列的试液,其中所含干扰离子 j 的活度固定,改变被测离子 i 的活度。分别测定离子选择性电极和参比电极所组成的电池电动势 E , 绘制 $E - \lg a_i$ 曲线(见图 10-8)。当 a_i 显著大于 a_j 时,电极对 i 呈能斯特响应,此时 j 的影响可以忽略不计,得到直线 CD 段。

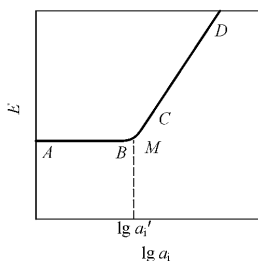


图 10-8 固定干扰法

$$E_i = \text{常数} + \frac{2.303RT}{z_i F} \lg a_i \quad (10-32)$$

当 a_i 降到 $a_i \ll a_j$, a_i 可忽略,这时电位由 a_j 决定,固定不变为直线 AB 段,则

$$E_j = \text{常数} + \frac{2.303RT}{z_j F} \lg(K_{ij} a_j^{z_i/z_j}) \quad (10-33)$$

AB , DC 延长线的交点 M 处, $E_i = E_j$, 可得

$$a_i' = K_{ij} a_j^{z_i/z_j} \quad (10-34)$$

即

$$K_{ij} = \frac{a_i'}{a_j^{z_i/z_j}} \quad (10-35)$$

二、能斯特响应、线性范围及检测下限

以离子选择性电极的电位 ϕ (或电池电动势 E) 对响应离子活度的对数作图(见图 10-9), 所得曲线称为校准曲线。在一定浓度范围内, 校准曲线呈直线(CD), 当活度较低时, 曲线就逐渐弯曲

(DG)。此校准曲线的直线部分所对应的离子活度范围称为离子选择性电极响应的线性范围。直线 CD 的斜率为电极的响应斜率。当斜率与理论值 $2.303 \times 10^3 RT/zF$ ($\text{mV}/\text{p}a_i$) 基本一致时,就称为电极具有能斯特响应。

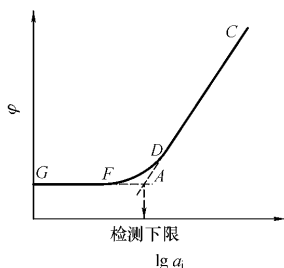


图 10-9 电极校准曲线

检测下限是灵敏度的标志,在实际应用中,将其定义为 CD 与 GF 延长线交点 A 所对应的活度值。

三、响应时间

响应时间是指离子选择性电极和参比电极一起从接触试液开始到电极电位变化稳定(波动在 1 mV 以内)所经过的时间。该值主要决定于敏感膜的性质。另外还与待测离子、干扰离子浓度及溶液搅拌速度有关。常常通过搅拌溶液来缩短响应时间。

四、内阻

离子选择性电极的内阻主要是膜内阻,也包括内充液和内参比电极的内阻。各种类型的电极其数值不同。晶体膜较低,玻璃电极的电阻高达 $10^7 \sim 10^9 \Omega$ 。电极的电阻越高,要求测量仪器的输入阻抗越高,而且越容易受外界噪音的干扰,造成测量上的困难和误差。

10-5 直接电位法

因为液接电位、不对称电位的存在,以及活度系数难以计算,所以一般不能从电池电动势数据通过能斯特方程来计算被测离子的浓度。被测离子的含量还需通过下列方法来测定。

一、分析方法

(一) 校准曲线法

配制一系列含不同浓度被测离子的标准溶液,用选定的指示电极和参比电极插入以上溶液,分别测定其电池电动势 E 。作 $E - \lg c$ 或 $E - \text{pM}$ 图。然后,在相同条件下,测定由试液和电极所组成电池的电动势,并从校准曲线上求出待测液中所含被测离子的浓度。

校准曲线法操作简便,特别适合于大批样品的分析,但它要求标准溶液的组成与样品溶液的组成相近,溶液的离子强度相同。因此,在配制标准系列和样品溶液时都必须加入适当的“总离子强度调节缓冲剂”(TISAB),以确保样品溶液和标准溶液的离子强度一致,并起到控制溶液的 pH 值和掩蔽干扰离子的作用。例如测 F^- 时, TISAB 的组成为: 0.1 mol/L NaCl (控制离子强度); $0.25 \text{ mol/L HAc} - 0.75 \text{ mol/L NaAc}$ (pH 缓冲调节剂)和 0.001 mol/L 柠檬酸钠(掩蔽干扰离子 Al^{3+} , Fe^{3+} 等)。

(二) 标准比较法

对浓度为 c_x 的某一离子未知液进行定量分析时,首先配制一浓度为 c_s 的标准溶液(使 c_s 同 c_x 相近),两者都加入同量的 TISAB。在相同条件下,分别测得未知液和标准溶液的电池电动势为 E_x 和 E_s , 则

$$E_x = K \pm S \lg c_x \quad (10-36)$$

$$E_s = K \pm S \lg c_s \quad (10-37)$$

两式相减得

$$E_x - E_s = \Delta E = \pm S \lg \frac{c_x}{c_s}$$

ΔE 为未知液和标准溶液电池电动势之差,对上式取反对数,得

$$c_x = c_s \cdot 10^{\pm \Delta E / S} \quad (10-38)$$

式(10-38)是标准比较法的计算公式,对阳离子取+号,对阴离子取-号。 S 为电极的响应斜率,由实验测得。此法适合于个别样品的分析。

(三) 标准加入法

如果样品的组成比较复杂,用校准曲线法有困难,此时可采用标准加入法。该法通常是将小体积的标准溶液加到已知体积的未知试液中。根据加标样前后电池电动势的变化计算试液中被测离子的浓度。标准加入法测定分两步进行。

设待测离子的浓度为 c_x , 体积为 V_x , 活度系数为 γ_x , 测得其电池电动势为 E_x , 则

$$E_x = K_1 \pm S \lg(\gamma_x \cdot c_x) \quad (10-39)$$

然后向待测的样品试液中加入浓度为 c_s 、体积为 V_s 的标准溶液(一般 $c_s \gg c_x$; $V_s \ll V_x$)。加入标准溶液后,待测离子的活度系数为 γ'_x 。搅拌均匀后,在相同条件下再测量电池电动势 E_{x+s} , 则

$$E_{x+s} = K_2 \pm S \lg\left(\gamma'_x \frac{c_x V_x + c_s V_s}{V_x + V_s}\right) \quad (10-40)$$

由于所加标准溶液体积 $V_s \ll V_x$, 可以认为标准溶液加入前后试液的其余组分基本不变,离子强度基本不变,所以可认为 $\gamma_x \approx \gamma'_x$; 又因为测定时使用同一支电极,故 $K_1 = K_2$ 。由式(10-40)与式(10-39)相减,可得

$$\Delta E = E_{x+s} - E_x = \pm S \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{c_x (V_x + V_s)}$$

$$\pm \Delta E/S = \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{c_x (V_x + V_s)}$$

因 $V_s \ll V_x$, 所以 $V_x + V_s \approx V_x$, 则上式可表示为

$$\pm \Delta E/S = \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{c_x V_x}$$

取反对数

$$10^{\pm \Delta E/S} = \frac{c_x V_x + c_s V_s}{c_x V_x} = \frac{c_s V_s}{c_x V_x} + 1$$

所以

$$c_x = \frac{c_s V_s}{V_x} (10^{\pm \Delta E/S} - 1)^{-1} \quad (10-41)$$

式中 S 为电极响应斜率(理论斜率 $S = \frac{2.303RT}{zF}$); 右端指数项的符号, 对阳离子取 + 号, 阴离子取 - 号。电极的响应斜率应由实验测得。其方法为: 取两份浓度不同的标准溶液 c_1 和 c_2 , 且 $c_1 > c_2$, 在实验条件下, 用同一支电极分别测其电池电动势 E_1 和 E_2 , 则电极的实际斜率为

$$S = \frac{E_1 - E_2}{\lg c_1 - \lg c_2} \quad (10-42)$$

所以只要求得 ΔE 和 S 后, 便可根据式(10-41)计算出待测离子的浓度。该法的准确度较高, 适合于组成较为复杂, 以及份数不多的样品的分析。

(四) 格氏(Gran)作图法

格氏作图法又称连续标准加入法, 其实验方法与标准加入法相似。在测量过程中连续多次加入标准溶液, 同时进行一系列不同加入量下的电池电动势测量。根据 E 和加入的标准溶液体积的关系式, 用作图法求待测离子的浓度。

设待测离子浓度为 c_x , 体积为 V_x , 加入标准溶液浓度为 c_s , $\sum V_i$ 为第 i 次加标准溶液后, 在试液中加入的标准溶液的总体积。

设活度系数变化不大。电池电动势可表示为

$$E_i = K + S \lg \frac{c_x V_x + c_s \Sigma V_i}{V_x + \Sigma V_i} \quad (\text{对阳离子}) \quad (10-43)$$

上式经整理重排可得

$$(V_x + \Sigma V_i) \cdot 10^{E_i/S} = 10^{K/S} (c_x V_x + c_s \Sigma V_i) \quad (10-44)$$

式(10-44)是格氏作图法的基本公式。 $(V_x + \Sigma V_i) \cdot 10^{E_i/S} - \Sigma V_i$ 呈直线关系。在测定时通常向试液中连续加4~5次标准溶液,每加一次标准溶液,测一次 E_i 值并计算相应的 $(V_x + \Sigma V_i) \cdot 10^{E_i/S}$ 值,然后以它为纵坐标, ΣV_i 为横坐标作图,得一直线。延长直线与横轴相交于 V_e (为负值),在此点

$$(V_x + \Sigma V_i) \cdot 10^{E_i/S} = 0$$

由式(10-44)可得

$$10^{K/S} (c_x V_x + c_s \Sigma V_i) = 0$$

用 V_e 代替 ΣV_i ,则

$$c_x V_x + c_s V_e = 0$$

所以
$$c_x = - \frac{c_s V_e}{V_x} \quad (10-45)$$

由图中找出 V_e 后,根据式(10-45)可计算 c_x 。

例如,用 F^- 电极测 F^- 浓度。已知 $V_x = 100$ mL,加入5次 $c_s = 2 \times 10^{-3}$ mol/L F^- 的标准溶液于试液中,每次添加1.0 mL。测得电动势值如下表。

加入标准液 ΣV_i /mL	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
测得 E_i /mV	95.8	89.0	82.6	78.2	74.0	70.6
$(V_x + \Sigma V_i) 10^{-E_i/S}$	2.23	2.95	3.84	4.62	5.51	6.37

根据表列数据,作 $(V_x + \Sigma V_i) 10^{E_i/S} - \Sigma V_i$ 图(见图10-10),由图查得 $V_e = -2.50$ mL,代入式(10-45)得 $c_{F^-} =$

$5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

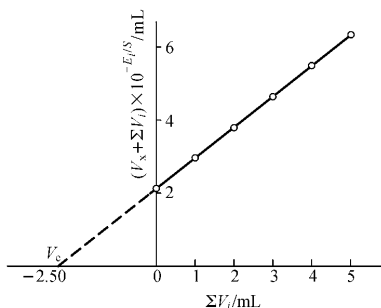


图 10-10 Gran 作图法

为了省去每次计算 $(V_x + \sum V_i) 10^{E_i/S}$ 的麻烦,专门设计了 Gran 坐标纸。这是一种半反对数坐标纸,纵坐标表示实测电位 E_i (对一价离子每大格为 5 mV,对二价离子每大格为 2.5 mV); 横坐标表示实际加入的标准溶液的体积 $\sum V_i$ (mL),并带 10% 稀释体积校正 (V_x 取 100 mL,横坐标一大格为 1 mL)。这样可根据

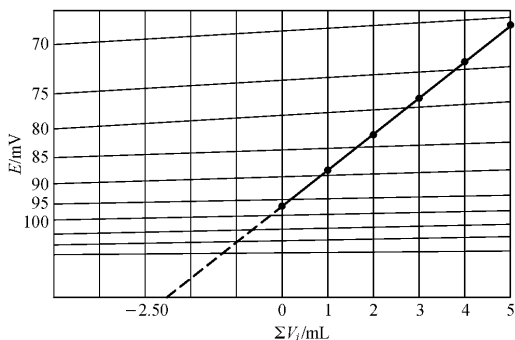


图 10-11 格氏作图纸法

加入标准溶液后所测得的 E_i 对 ΣV_i 直接作图,外推直线可得 V_c ,本例的实验结果见图 10-11。

二、直接电位法的准确度

影响直接电位法准确度的因素较多,如电极性能,电池电动势的测量,温度和溶液组成等。下面讨论电极选择性和电动势测量所带来的误差。

(一) 电极选择性带来的误差

通过前面的讨论可以看出,离子选择性电极的响应没有绝对的专一性,只有相对的选择性。离子选择性电极除能对被测离子响应外,对某些共存的干扰离子也有不同程度的响应。这种响应程度的差异用选择性系数 K_{ij} 来表示, K_{ij} 越小,离子选择性电极对被测离子的选择性越好,那么干扰离子所带来的误差就越小。因此,可以根据选择性系数来估算干扰离子给测定结果带来的误差的大小。

设待测离子活度为 a_i ,干扰离子活度为 a_j ,从式(10-29)可以看出,离子选择性电极的电位是被测离子和干扰离子共同贡献的结果。干扰离子对电位的影响体现在公式中对数符号后的第二项,可以这样来理解该项的含义,即对 i 离子敏感的 i 电极,误把活度为 a_j 的干扰离子 j 当成活度为 $K_{ij} a_j^{z_i/z_j}$ 的待测离子来响应了,于是响应活度增加了 $K_{ij} a_j^{z_i/z_j}$ 。因此,引起浓度测量相对误差为

$$\text{相对误差} = \frac{\Delta c}{c} \times 100\% = \frac{K_{ij} a_j^{z_i/z_j}}{a_i} \times 100\% \quad (10-46)$$

例 10-1 用 Ca^{2+} 选择性电极测定 4.0×10^{-4} mol/L 的 CaCl_2 溶液的浓度,若溶液中存在 0.20 mol/L 的 NaCl ,计算

(1) 由于 NaCl 的存在所引起的相对误差为多少(已知 $K_{\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+} = 0.0016$)?

(2) 若要使误差减少至 2%,允许 NaCl 的最高浓度是多少?

解:(1)应用式(10-46)

$$\text{相对误差} = \frac{0.0016 \times (0.20)^2}{4.0 \times 10^{-4}} \times 100\% = 16.0\%$$

(2) 同样应用式(10-46)

$$a_j = \sqrt{\frac{\text{相对误差} \times a_i}{K_{ij}}} = \sqrt{\frac{2\% \times 4 \times 10^{-4}}{0.0016}} = 7.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

当 NaCl 浓度低于 7.1×10^{-2} mol/L 时, 由此产生的误差小于 2%。

(二) 电动势测量误差

电动势测量的准确度(即测量系统的误差)直接影响测定的准确度。电动势测量误差 $\Delta\varphi$ 与浓度测量相对误差 $\Delta c/c$ 的关系可根据能斯特公式导出。

$$\varphi = K + \frac{RT}{zF} \ln a = K + \frac{RT}{zF} \ln \gamma + \frac{RT}{zF} \ln c \quad (10-47)$$

将上式两边微分

$$d\varphi = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{dc}{c}$$

若测量误差 $\Delta\varphi$ 很小, 可用有限的增量 $\Delta\varphi$ 和 Δc 代替 $d\varphi$ 和 dc , 则得

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{\Delta c}{c}$$

将 $R(8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$, $F(96485.309 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})$ 值代入上式, 温度用 25°C , φ 的单位换算成 mV, 则

$$\Delta\varphi = \frac{25.69}{z} \cdot \frac{\Delta c}{c}$$

浓度测量的相对误差为

$$\text{相对误差} = \frac{\Delta c}{c} \times 100\% \approx (4z\Delta\varphi)\% \quad (10-48)$$

从式(10-48)可见, 如果电动势测量误差 $\Delta\varphi$ 为 ± 0.5 mV 时, 对一价离子产生的相对误差约为 $\pm 2\%$, 二价离子约为 $\pm 4\%$, 三价离子约为 6% 。所以, 直接电位法适合于低价态离子的测定。为降低分析误差, 在测定高价离子时, 设法将其转变为电荷数较低的形式再测量是较为有利的。例如, 测 B(III), 将 B(III) 转化为

BF_4^- 后,再用 BF_4^- 液膜电极测定,测 S^{2-} 时,加入过量 Ag^+ ,使之形成 Ag_2S 沉淀,再测剩余的 Ag^+ 等。从式(10-48)还可看出,结果的相对误差同浓度本身无关,因此相对来说,离子选择电极法用于低浓度试液的分析较为有利。

因此,为了尽量避免产生电动势测量误差,要求测量电位的仪器(高阻抗输入的毫伏计、pH计或离子计)必须具有高的灵敏度和相当的准确度。目前已有 $\Delta E = \pm 0.1 \text{ mV}$ 的商品离子计出售,这样可使电动势测量误差引起的浓度相对误差小于 $\pm 0.5\%$ 。

直接电位法的测量误差除了与电极的选择性、干扰离子、电动势测量精度有关外,还与测量条件有关,如温度、pH、溶液浓度等。另外,还与电极的响应时间、迟滞效应等有关。所以,在测定过程中,要控制好实验条件,以提高分析的准确度。

10-6 电位滴定法

电位滴定法是根据滴定过程中电池电动势的变化来确定滴定终点的滴定分析法。进行电位滴定时,在被测溶液中插入指示电极和参比电极组成一工作电池。随着滴定剂的加入,被测离子与滴定剂发生化学反应,离子浓度的改变引起电位的改变。在滴定达到终点前后,离子浓度变化较大,引起电位的突跃。因此测量电池电动势的变化,就可以确定滴定的终点。被测组分的含量通过消耗滴定剂的量计算。电位滴定基本装置见图 10-12。

电位滴定的最大优点是,它可以应用于不能使用指示剂滴定的场合(例如待测试液浑浊、有色或者缺乏合适的指示剂等),并且便于实现自动化。

进行电位滴定时,每加一次滴定剂,测量一次电动势,直至超过化学计量点为止。这样就得到一系列的滴定剂用量(V)和相应的电动势(E)数据。滴定终点可用图解法或二阶微商内插法计算求得。

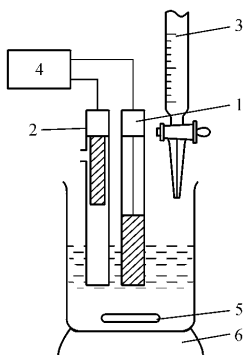


图 10-12 电位滴定装置

1—指示电极 2—参比电极 3—滴定管 4—pH-mV 计；
5—磁力搅拌棒 6—电磁搅拌器

一、电位滴定终点的确定方法

以 $0.1000 \text{ mol/L AgNO}_3$ 标准溶液滴定含 2.433 mmol Cl^- 的溶液为例。用银电极作指示电极，以 SCE 为参比电极，滴定过程中获得数据见表 10-5。表中第一、二栏为实验测定值；三、四栏为相邻两次电池电动势和体积数值之差；第五栏为一阶微商值，其值等于 ΔE 除以 ΔV 之商；第六栏为两相邻体积数的算术平均值；第七栏为相邻一阶微商之差；第八栏为二阶微商值，其值等于相邻一阶微商之差除以对应的平均体积 (\bar{V} , mL) 之差。

(一) 图解法确定终点

1. $E-V$ 曲线法 根据表 10-5 中第一、二栏数据作 $E-V$ 曲线(滴定曲线)，曲线的拐点即滴定终点。具体方法为：首先在滴定曲线下方作一条与横轴交角为 45° 的切线 1；然后作 1 的平行线 2，并使切线 2 与滴定曲线上方相切；最后在两平行线间作平行等分线 3，它与滴定曲线的交点即为拐点，其所对应的毫升数即为终

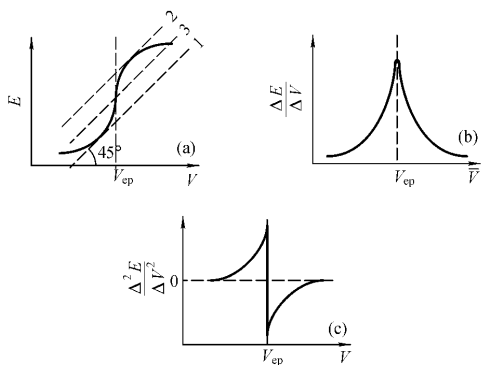


图 10-13 电位滴定曲线

(a) $E - V$ 曲线 (b) $\Delta E / \Delta V - \bar{V}$ 曲线 (c) $\Delta^2 E / \Delta V^2 - V$ 曲线

点 此例 $V_{ep} = 24.34 \text{ mL}$ (见图 10-13(a))。

2. $\Delta E / \Delta V - \bar{V}$ 曲线法 一阶微商值 $\Delta E / \Delta V$ 对相邻两次平均体积 \bar{V} 作图(图 10-13(b)), 曲线的极大处所对应的体积为终点。

3. $\Delta^2 E / \Delta V^2 - V$ 曲线法 用 $\Delta^2 E / \Delta V^2$ 对 V 作图, 得二阶微商曲线(图 10-13(c))。二阶微商等于零的点所对应的滴定剂体积 V_{ep} 为终点。

(二) 二阶微商内插法确定终点

用图解法求终点既费时又不一定准确, 所以常用二阶微商内插法计算终点。首先计算出终点附近的几组二阶微商数据, 然后在 $\Delta^2 E / \Delta V^2$ 数值刚好出现符号变化所对应的两个体积之间进行内插, 求出二阶微商等于零的点所对应的体积即为终点 V_{ep} 。从表 10-5 可知,

加入 24.30 mL 滴定剂时,

表 10-5 以 0.1000 mol/L AgNO₃ 溶液滴定 NaCl 溶液

一	二	三	四	五	六	七	八		
$\frac{V_{\text{AgNO}_3}}{\text{mL}}$	$\frac{E(\text{SCE})}{V}$	$\frac{\Delta E}{V}$	$\frac{\Delta V}{\text{mL}}$	$\frac{\Delta E/\Delta V}{V/\text{mL}}$	平均体积 \bar{V}/mL	$\frac{\Delta}{(\Delta E/\Delta V)} \frac{1}{V/\text{mL}}$	$\frac{\Delta^2 E/\Delta V^2}{V/\text{mL}^2}$		
5.0	0.062	0.023	10	0.002	10.00				
15.0	0.085		5	0.004	17.50				
20.0	0.107	0.016	2	0.008	21.00				
22.0	0.123	0.015	1	0.015	22.50				
23.0	0.138	0.008	0.50	0.016	23.25				
23.50	0.146	0.015	0.30	0.050	23.65				
23.80	0.161	0.013	0.20	0.065	23.90				
24.00	0.174	0.009	0.10	0.09	24.05				
24.10	0.183	0.011	0.10	0.11	24.15				
24.20	0.194	0.039	0.10	0.39	24.25			+0.28	+2.8
24.30	0.233	0.083	0.10	0.83	24.35			+0.44	+4.4
24.40	0.316	0.024	0.10	0.24	24.45			-0.59	-5.9
24.50	0.340	0.011	0.10	0.11	24.55			-0.13	-1.3
24.60	0.351	0.007	0.10	0.07	24.65			-0.04	0.4
24.70	0.358	0.015	0.30	0.05	24.85				
25.00	0.373	0.012	0.50	0.024	25.25				
25.50	0.385	0.011	0.50	0.022	25.75				
26.0	0.396	0.030	2.00	0.015	27.00				
28.0	0.426								

$$\Delta^2 E / \Delta V^2 = +4.4 \text{ V/mL}^2$$

加入 24.40 mL 滴定剂时，

$$\Delta^2 E / \Delta V^2 = -5.9 \text{ V/mL}^2$$

将其对应关系表示在图 10-14 中。

由图可见其 $\Delta^2 E / \Delta V^2 = 0$ 的点对应的

的滴定剂体积为

$$V_{\text{ep}} = \left(24.30 + \frac{24.40 - 24.30}{4.4 + 5.9} \times 4.4 \right) \text{ mL} = 24.34 \text{ mL}$$

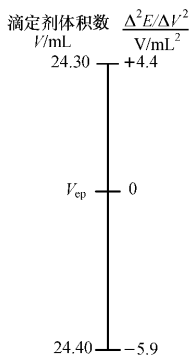


图 10-14 内插法求
滴定终点

二、电位滴定指示电极的选择

电位滴定法应用较广，可用于各种滴定分析。但对不同类型的滴

定应该选用相适应的指示电极。一般说来，酸碱滴定可选用 pH 玻璃电极；氧化还原滴定可选用铂电极；沉淀滴定可根据不同的滴定反应选择合适的指示电极。例如，以 AgNO_3 滴定 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 时，可选 Ag 电极；以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 滴定稀土硫酸盐时，可选用 Pb^{2+} 选择性电极；络合滴定可选用离子选择性电极、铂电极和 pM 电极等。

思考题与习题

10-1 电位法的依据是什么？它可以分成哪两类？

10-2 在构成电位分析法的化学电池中的两个电极的名称是什么？各自的特点是什么？

10-3 离子选择性电极的定义是什么？它的一般构造如何？

10-4 什么是膜电位？薄膜电极的膜电位是怎么产生的？

10-5 简述 pH 玻璃电极的响应机理。

10-6 流动载体电极与玻璃电极或晶体膜电极的主要区别是什么？

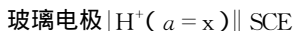
10-7 气敏电极在构造上与一般离子选择性电极的不同之处是什么?

10-8 离子选择性电极的选择性系数的含义是什么?它是如何测得的? K_{ij} 有何用处?

10-9 画出电位法测定溶液 pH 装置示意图并注明电极和仪器的名称。

10-10 什么是 pH 的理论定义?什么是 pH 的操作定义?

10-11 当下列电池中的溶液是 pH 等于 4.00 的缓冲溶液时,在 25 °C 测得的电池电动势为 0.209 V。



当缓冲溶液由三种未知液代替时,测得电动势分别为(a) 0.312 V;(b) 0.088 V;(c) -0.017 V。试计算每种未知溶液的 pH。

10-12 将一个 Na^+ 选择性玻璃电极(pNa 玻璃电极)浸入浓度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ Na^+ 的溶液,测得电池电动势为 0.587 V。当同一电极浸入 Na^+ 和 H^+ 的浓度均为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的溶液时,电池电动势为 0.625 V。计算此电极的选择性系数 $K_{\text{Na}^+, \text{H}^+}$ 。

10-13 NO_3^- 选择性电极和参比电极 SCE 浸入浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 硝酸盐溶液中,测得 NO_3^- 选择性电极电位为 -122.4 mV(vs. SCE)。将同一对电极浸入硝酸盐和氯化钠浓度均为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的溶液中,则 NO_3^- 选择性电极电位为 -124.8 mV。若两溶液的温度均为 25 °C,试计算 $K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-}$ 。

10-14 配制一系列浓度不同的高氯酸盐标准溶液,每份标液中均含浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的硝酸盐。当以 ClO_4^- 离子选择性电极为指示电极,以 SCE 为参比电极,测得所组成一系列电池的电动势如下表所示。试求 ClO_4^- 离子选择性电极的选择性系数 $K_{\text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-}$ 。

$c_{\text{ClO}_4^-} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	E/V	$c_{\text{ClO}_4^-} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	E/V
1.0×10^{-2}	0.5143	1.0×10^{-4}	0.6282
5.0×10^{-3}	0.5321	5.0×10^{-5}	0.6293
1.0×10^{-3}	0.5735	1.0×10^{-5}	0.6315
5.0×10^{-4}	0.5885		

10-15 设溶液中 $\text{pBr} = 3.0$, $\text{pCl} = 1.0$ 。如果用 Br^- 选择性电极测定

Br^- 浓度,将产生多大误差?已知 $K_{\text{Br}^-\text{Cl}^-} = 6 \times 10^{-3}$ 。

10-16 某钠电极的 $K_{\text{Na}^+\text{H}^+} = 30$ 。如用此电极测定 pNa 等于 3.0 的 Na^+ 溶液,并要求误差小于 3%,试液的 pH 必须大于多少?

10-17 用液膜电极测定溶液中 Ca^{2+} 浓度。于 0.010 mol/L Ca^{2+} 溶液中,插入 Ca^{2+} 电极和另一参比电极测得的电池电动势为 0.250 V。于同样的电池中,放入未知浓度的 Ca^{2+} 溶液,测得的电动势为 0.271 V。两种溶液的离子强度相同,计算未知 Ca^{2+} 溶液的浓度。

10-18 用标准加入法测定离子浓度时,于 100 mL 铜盐溶液中添加 0.10 mol/L 硝酸铜溶液 1.00 mL 后,电池电动势增加 4 mV,计算原液中铜离子的浓度。

10-19 在干净烧杯中,准确加入试液 $V_x = 50.00$ mL,用钙离子选择性电极和另一参比电极测得其电动势为 -0.0225 V。然后,向试液中加入 Ca^{2+} 浓度为 0.10 mol/L 的标准溶液 0.50 mL。在搅拌均匀后,测得电池电动势为 -0.0145 V。计算原试液中 Ca^{2+} 的浓度。

本章小结

本章以 pH 玻璃电极为重点,讲述了离子选择性电极的构造、响应机理及其应用等。对电位滴定法确定滴定终点的方法进行了简要介绍。

1. 电位法的理论根据是能斯特方程。其实质是在零电流条件下,测定由指示电极、参比电极和待测试液所组成的电池的电动势。测试所用仪器为高输入阻抗的毫伏计、 pH 计或离子计等。

2. 电位法中所使用的指示电极主要是各类离子选择性电极 (ISE),参比电极均为饱和甘汞电极 (SCE)。ISE 是一类电化学传感器,它的电位与溶液中给定离子活度的对数呈线性关系,其电位的产生是基于敏感膜与溶液界面间的离子交换和扩散的结果。 pH 玻璃电极是 H^+ 选择性电极,是发明最早、研究应用最多、典型的 ISE,搞清楚其响应机理对于认识和理解其他离子选择性电极具有重要意义。对其他类型 ISE 则重点了解其有代表性电极的

结构和主要特点,如晶体膜电极的氟离子电极、流动载体电极的钙离子选择电极、气敏电极的氨气敏电极和酶电极的尿素电极等。

3. 离子选择性电极的电位表达式

$$\varphi_{\text{ISE}} = K \pm \frac{RT}{zF} \ln a_M \quad (\text{对阳离子取} + \text{号, 阴离子取} - \text{号})$$

当待测离子为 i , 干扰离子为 j 时

$$\varphi_{\text{ISE}} = K \pm \frac{RT}{zF} \ln [a_i + K_{i,j} a_j^{z_i/z_j}]$$

测定由 ISE(右)与 SCE(左)组成的电池,其电池电动势为

$$E_{\text{池}} = K' \pm \frac{RT}{zF} \ln a_M$$

当存在干扰离子 j 时

$$E_{\text{池}} = K' \pm \frac{RT}{zF} \ln [a_i + K_{i,j} a_j^{z_i/z_j}]$$

4. 选择性系数 $K_{i,j}$ 是 ISE 性能的重要参数。它表示,当待测离子与干扰离子对电位贡献相等时,所需待测离子的活度与干扰离子活度的比值。 $K_{i,j}$ 的值一般用固定干扰法测定,它是实验测定值,在一定条件下为一常数,但不能用于校正分析结果,可以用其估计干扰离子存在时所引起的分析误差。

5. 由于液接电位、不对称电位的存在,以及活度系数难以计算等困难,所以一般不能从 $E_{\text{池}}$ 的数据通过能斯特方程直接计算出被测离子的浓度。通常采用的分析方法有校准曲线法、标准比较法、标准加入法和格氏作图法等。

6. 电位滴定是一种利用电位法判断终点的滴定分析法。它特别适合于有色、混浊及其他难于使用指示剂指示终点的体系,具有独到之处。

第 11 章 电解与库仑分析法

电解分析法和库仑分析法是两种不同的分析方法,但它们都是以电解为基础而建立的分析方法。

电解分析法(Electrolytic Analysis)是根据电解的原理而建立起来的测定和分离元素的方法,包括电重量法(Electrogravimetry)和汞阴极电解法(Mercury Cathodic Electrolysis)。电重量法是应用外加电源电解试液,通过电极反应将试液中的待测组分以纯金属或难溶化合物的形式定量地沉积在电极上,然后通过称量沉积物的质量来确定被测组分的含量。汞阴极电解法是以汞为阴极,将溶液中易还原的金属在汞电极上析出,从而达到与溶液中其他金属分离的目的。

库仑分析法(Coulometric Analysis)是通过测量待测物质定量地进行某一电极反应,或在它与某一电极反应产物定量地进行化学反应的过程中所消耗的电量(库仑数)来进行定量分析的方法。包括恒电位库仑分析法和恒电流库仑分析法。该法与电重量法不同,被测物质不一定在电极上沉积,但要求其电流效率为 100%。

电解分析法和库仑分析法不仅在原理上相似,它们还有一些共同特点。例如,都不需要使用基准物质和标准溶液;准确度较高,相对误差一般为 0.1%~0.01%,常被用作标准分析法或仲裁分析法。电解分析法特别适合于高含量成分的分析,同时也可作为一种分离元素的重要手段。而库仑分析法还可以用于痕量物质的分析。

11-1 电解分析的基本原理

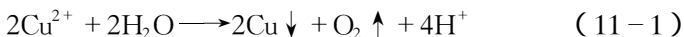
一、电解现象

在电解池的两个电极上,加一直流电压使溶液中有电流通过,在两个电极上便发生电极反应而引起物质的分解,称为电解。例如,在 $0.1 \text{ mol/L CuSO}_4 - 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中(设电解池内阻 $R = 0.5 \Omega$),浸入两个铂电极,电极通过导线分别与直流电源的正、负两极相连,构成如图 11-1 的电解装置。

在图 11-1 中, E 为直流电源,以电压表 V 测量两个铂电极间的电压,用电流表 A 测量电流的大小。调节变阻器 R ,逐步增加两极间的电压,观察电流随电压的变化。当外加电压从零开始逐渐增加时,开始没有明显的电流,或只有很小的残余电流,直到铂电极两端达到足够大的电压时,通过电解池的电流显著增大,同时可以观察到有明显的电极反应产生:



电池总反应为



于是阳极上有氧气放出,阴极上有金属铜析出,形成金属镀层。

电解池的负极为阴极,它与外电源的负极相连,电解时阴极上发生还原反应;电解池的正极为阳极,它与外电源的正极相连,电

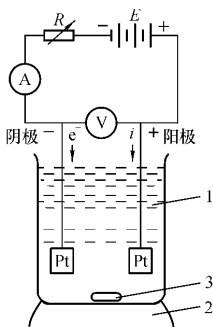


图 11-1 电解装置

1— $0.1 \text{ mol/L CuSO}_4 - 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液; 2—电磁搅拌器;
3—磁力搅拌棒

解时阳极上发生氧化反应。

二、分解电压和析出电位

(一) 分解电压

由上述可知,电解需由外电路供给电能,那么对一定的电解过程来说,究竟要外加多大的电压才能使电解开始进行呢?下面仍以电解硫酸铜溶液为例来说明这个问题。

按图 11-1 所示装置,外加电压从零开始逐渐增大,观察电流随电压的变化情况,可以得到如图 11-2 中所示曲线 1。图中 D 点的电压为引起电解质电解的最低外加电压,称为该电解质的分解电压,它是实际测得的,所以又称为实际分解电压,以 $U_{\text{分实}}$ 表示。图中 D' 点的电压称为理论分解电压,以 $U_{\text{分理}}$ 表示。

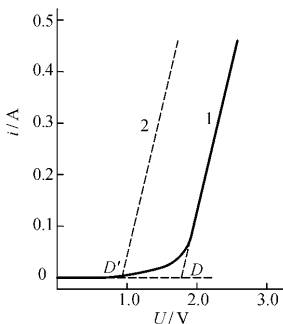


图 11-2 电解 $\text{Cu}(\text{II})$ 溶液的
电流-电压曲线

1—实测曲线 2—理论计算曲线

理论分解电压是根据可逆电极电位计算的。如本例中:

$$\begin{aligned} \text{阴极电位 } \varphi_c &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \left[0.337 + \frac{0.059}{2} \lg(0.100) \right] \text{V} \\ &= 0.307 \text{ V} \end{aligned} \quad (11-2)$$

$$\begin{aligned} \text{阳极电位 } \varphi_a &= \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} \\ &= \left(1.229 + \frac{0.059}{4} \lg \left\{ \frac{[\text{O}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \right\} \right) \text{V} \end{aligned}$$

大气中氧的压力分数约为 0.21, H_2O 的浓度可视为 1 $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$, 所以

$$\varphi_a = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.219 \text{ V} \quad (11-3)$$

化学电池的电动势

$$\begin{aligned} E_{\text{池}} &= \varphi_{\text{c}} - \varphi_{\text{a}} = (0.307 - 1.219) \text{ V} \\ &= -0.912 \text{ V} \end{aligned} \quad (11-4)$$

这里负号表明式(11-1)所示电池反应为非原电池反应,不能自发进行,必须从外电路输入电能。要使电解进行,至少得外加一个和 -0.912 V 方向相反的电动势,即外电压 $+0.912 \text{ V}$ 。然后再继续增大电压,电解电流随之增加。所以理论分解电压应为

$$U_{\text{分理}} = \varphi_{\text{a}} - \varphi_{\text{c}} \quad (11-5)$$

从图11-2可见, $U_{\text{分实}}$ 比 $U_{\text{分理}}$ 大,原因有二:一是由于电解质溶液有一定的电阻,欲使电流通过必须用一部分电压克服 $i \cdot R$ 电位降(i 为电解电流, R 为电解回路总电阻),一般这是较小的;二是主要用于克服因极化而产生的超电位, η_{a} 表示阳极超电位, η_{c} 表示阴极超电位。所以,实际分解电压为

$$U_{\text{分实}} = (\varphi_{\text{a}} + \eta_{\text{a}}) - (\varphi_{\text{c}} + \eta_{\text{c}}) + iR \quad (11-6)$$

故要使电解进行的外加电压为

$$U_{\text{外}} \geq (\varphi_{\text{a}} + \eta_{\text{a}}) - (\varphi_{\text{c}} + \eta_{\text{c}}) + iR \quad (11-7)$$

式(11-7)称为电解方程式。它表明要使电解过程正常进行,外加电压必须等于或大于阳、阴极实际电位的差值与电解电路中 iR 降之和。

若电解时,铂电极面积为 100 cm^2 ,电流为 0.10 A ,则电流密度为 0.001 A/cm^2 时, O_2 在铂电极上的超电位是 0.72 V , Cu 的超电位在加强搅拌的情况下可以忽略。所以

$$U_{\text{分实}} = [(1.219 + 0.72) - 0.307 + 0.10 \times 0.50] \text{ V} = 1.68 \text{ V}$$

(二) 析出电位

从式(11-6)可以看出,分解电压是对整个电解池而言的,包含了 iR 降和超电位等因素的影响,而超电位是和电极过程的不可逆性相联系的,受很多因素的影响。实际工作中往往只需要考虑某一工作电极的电位,即析出电位。析出电位是指物质在阴极

上产生迅速的、连续不断的电极反应而被还原析出时,所需最正的阴极电位;或在阳极上被氧化析出时,所需最负的阳极电位。从理论上讲,某一物质的析出电位,对于可逆过程来说,等于其平衡时的电极电位。对于上述电解 CuSO_4 的例子, Cu^{2+} 在阴极上的析出电位 $\varphi_{\text{析}}$ 为

$$\varphi_{\text{析}} = \varphi_{\text{平}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg([\text{Cu}^{2+}]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (25^{\circ}\text{C})$$

(11-8)

如果,外加电压恰好使阴极电位 φ_c 等于平衡电位 $\varphi_{\text{平}}$,则电极反应处于平衡状态。当 φ_c 比 $\varphi_{\text{平}}$ 稍负一点,则上述电极反应的平衡就被破坏。为了维持在新的阴极电位下新的反应平衡,则 $[\text{Cu}^{2+}]$ 必须减小,使之符合能斯特公式关系的要求,即在电极上产生 Cu^{2+} 还原为金属铜的电极反应。

在阴极上,析出电位越正的组分,越易还原;在阳极上,析出电位越负的组分,越易氧化。

三、电解时离子的析出顺序及完全程度

电解分析法进行计量的依据是电解析出物质的质量。因此,电解析出物质是否纯净和是否完全析出是影响测定结果准确度的关键。当电解某种金属离子使其析出时,共存离子有无干扰取决于两者析出电位相差的大小。

例如,含有 $1 \text{ mol/L Cu}^{2+} - 0.01 \text{ mol/L Ag}^+$ 的混合液,以 Pt 为电极进行电解。由于 Cu 和 Ag 在 Pt 电极上的超电位都很小,可以忽略不计,则在 25°C 时:

Cu 的析出电位为

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{析,Cu}} &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg([\text{Cu}^{2+}]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \\ &= \left(0.337 + \frac{0.0592}{2} \lg 1.0 \right) \text{V} \end{aligned}$$

$$= 0.337 \text{ V}$$

Ag 的析出电位为

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{析, Ag}} &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + 0.0592 \lg([\text{Ag}^+]_{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}) \\ &= (0.799 + 0.0592 \lg 0.01) \text{ V} \\ &= 0.681 \text{ V} \end{aligned}$$

由于 Ag 的析出电位较 Cu 析出电位正, 所以 Ag^+ 先在阴极上析出。当其浓度降至 10^{-6} mol/L 时, 一般认为 Ag^+ 已电解完全。此时阴极的电极电位应为

$$\begin{aligned} \varphi_c &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + 0.0592 \lg 10^{-6} \\ &= 0.444 \text{ V} \end{aligned}$$

此时的阴极电位尚较 Cu 的析出电位为正, Cu^{2+} 尚不致电解析出。由于 Ag 和 Cu 两者析出电位相差较大, Ag 的析出电位较 Cu 为正, 即便 Ag^+ 的浓度较 Cu^{2+} 小两个数量级, 尚能分离完全。

一般说来, 假如金属离子的超电位可以忽略不计, 要使甲金属离子和乙金属离子借电解法定量分离时, 必须满足下列条件: 若两离子均为一价时, 两者析出电位必须相差 0.35 V 以上; 对二价离子, 其析出电位必须相差 0.18 V 以上。

11-2 电解分析方法及其应用

一、恒电流电解分析法

恒电流电解法是在恒定的电流条件下进行电解, 使待测物质以单质或氧化物的形式在阴极或阳极上定量析出, 然后称量求得电极上析出物质的质量来进行分析测定的一种电重量法。

恒电流电解法的基本装置见图 11-3。用直流电源作电解电源, 加于电解池的电压用变阻器 R 调节, 并用电压表 V 指示, 通过电解池的电流由电流表 A 显示。在电解池中移入电解液, 通常以铂丝网作为阴极, 较粗的螺旋铂丝作为阳极, 并兼作搅拌棒, 电解时阳

极用搅拌器电机带动不断转动,使溶液充分搅拌,以提高电流效率。

在电解时,通过电解池的电流是恒定的,一般控制在 $0.5 \sim 2\text{A}$ 。随着电解的进行,被电解的待测组分不断析出,其浓度不断减小,电解电流随之降低,所以在电解过程中要不断地提高外加电压以保持电流恒定。

恒电流电解法的主要优点是:仪器装置简单,测定速度较快,准确度较高,方法的相对误差 $< 0.1\%$ 。该方法的准确度在很大程度上决定于沉积物的物理性质。沉积物必须牢固地附着于电极表面,以防在洗涤、烘干和称量等操作中脱落散失。电解时电极表面的电流密度越小,沉积物的性质越好。电流密度过高,沉积速度过

快,沉积物不致密,附着力差且易夹带杂质。为了获得光滑致密的电沉积物,不能使用太大的电流,充分搅拌溶液或使电解物质处于络合状态,以便控制适当的电解速度,改善电沉积物的物理性质。

恒电流电解法的主要缺点是选择性差,只能分离电动序中氢以上与氢以下的金属。电解时氢以下的金属先在阴极上析出,当这类金属完全被分离析出后,再继续电解就析出氢。所以在酸性溶液中电动序在氢以上的金属就不能析出,而达到分离的目的。所以一般来说,恒电流电解法适用于溶液中只有一种较氢易于还原的金属离子的测定。如果两种金属的还原电位相差不大,则不能用此法分离。对纯铜及铜合金中大量铜的测定,此法至今仍是常用的精密测定方法。除铜外,用此法还可以测定镉、钴、铁、镍、锡、银、锌、铈、铋等金属元素,有些元素要在碱性条件或络合剂存

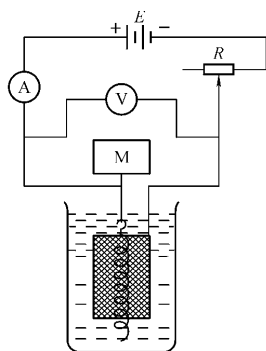


图 11-3 恒电流电解法的基本装置
(M 搅拌器电机)

在下才能测定。

二、控制电位电解分析法

控制电位电解分析法是在控制工作电极(阴极或阳极)电位为一恒定值的条件下进行电解的分析方法。恒电位的选定是根据共存组分的析出电位的差别。例如,在前一节中所讨论的 $0.01 \text{ mol/L Ag}^+ - 1 \text{ mol/L Cu}^{2+}$ 混合溶液,由于 Ag 的析出电位为 $+0.681 \text{ V}$, Cu 的析出电位为 $+0.337 \text{ V}$, Ag 比 Cu 的析出电位更正,电解时 Ag 先于 Cu 在电极上析出。当控制电解的阴极电位使其负于 Ag 的析出电位而正于 Cu 的析出电位,取 $+0.444 \text{ V}$ 时,则 Ag 离子可完全析出,而 Cu 则不能析出,从而达到分离 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的目的。

控制阴极电位的电解装置如图 11-4 所示。它与恒电流电解

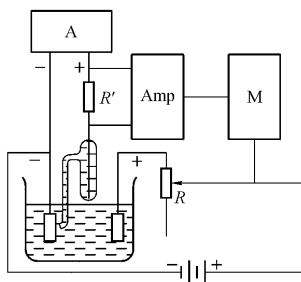


图 11-4 自动控制电极电位装置

A—辅助电压;Amp—放大器;

M—可逆电机

的不同之处,在于它具有测量和控制阴极电位的装置。在电解过程中,阴极电位可用电位计或电子毫伏计准确测量,并通过变阻器 R 来调节加于电解池的电压,使阴极电位保持为一定值,或使之

保持在某一特定的电位范围之内,使电极反应只限于在此电位下的一种离子还原,以达到分离测定的目的。

在恒电位电解过程中,被电解的只有一种物质,随着电解的进行,该物质在电解液中的浓度逐渐减小,因此电解电流也随之越来越小。当该物质被电解完全后,电流趋近于零,可以此作为完成电解的标志。

控制阴极电位法的主要特点是选择性高,可用于分离并测定 Ag(与 Cu 分离),Cu(与 Bi,Pb,Ag,Ni 等分离),Bi(与 Pb,Sn,Sb 等分离),Cd(与 Zn 分离)等。

三、汞阴极电解法

电解时以汞为阴极,以铂为阳极,这种方法称为汞阴极电解法。该法主要用于除掉共存的大量组分,有利于对微量组分的测定,所以也叫做汞阴极电解分离法。其特点如下:

(1) 很多金属容易和汞生成汞齐,使其析出电位变正,易于分离。

(2) 氢在汞上的超电位特别大(约 0.8 V),因此在水溶液中,在氢析出之前,除铝、钛、碱金属和碱土金属等难还原的金属离子外,许多重金属离子都可在汞阴极上还原析出。在弱酸性溶液中可电解分离的金属有:Fe,Cr,Mo,Ni,Co,Zn,Cd,Cu,Sn,Bi,Hg,Au,Ag,Pt,Ga,In,Ti 等。

汞的密度大,易挥发,有毒性,不利于干燥和称重,故这种电解法只作分离手段,而不作为电重量法应用。

11-3 库仑分析的基本原理

库仑分析法是建立在电解分析的基础上,以电解过程中所消耗的电量作为测量对象的一种分析方法。因此必须使通过电解池的电量全部用于电解被测物质,即在工作电极上除了用于测定的电极反应之外,不得有其他副反应或次级反应存在。电极反应必须

单纯,用于测定的电极反应必须具有 100% 的电流效率,这是库仑分析的先决条件。库仑分析定量的依据是法拉第电解定律。

一、法拉第电解定律

法拉第(Faraday)电解定律表示在电解反应时,在电极上发生化学变化的物质的质量 m 与通过电解池的电量 Q 成正比。其数学表达式为

$$m = \frac{M}{nF} Q = \frac{M}{nF} it \quad (11-9)$$

式中: m 为在电极上发生化学变化的物质的质量(g); M 为物质的摩尔质量(g/mol); n 为电极反应中的电子转移数; F 为法拉第常数(96485 C/mol); Q 为电解消耗的电量(C,1A 电流通过溶液 1s 的电量为 1C); i 为通过电解池的电流强度(A); t 为电解进行的时间(s)。

法拉第定律是自然科学中最严密的定律之一,它不受温度、压力、电解质浓度、电极材料和形状、溶剂的性质等因素的影响。

二、电流效率

库仑分析的电流效率(η_e)是指电解待测物质所消耗的电量(Q_s)与通过电解池总电量(Q_t)之比。总电量包括 Q_s 和副反应消耗的电量 Q_b 以及溶液和样品中电活性杂质消耗的电量 Q_{imp} ,故电流效率可表示为

$$\eta_e = \frac{Q_s}{Q_t} \times 100\% = \frac{Q_s}{Q_s + Q_b + Q_{imp}} \times 100\% \quad (11-10)$$

为了使电流效率尽可能接近 100%,必须尽量避免各种电极副反应的发生,尽可能采用较高纯度的试剂和溶剂。在实际工作中,必须注意下列因素的影响。

1. 溶剂的电极反应 将工作电极的电极电位控制在溶剂和

其离子不发生电解的范围内,这样可降低 Q_b ,提高 η_e 。常用溶剂为水,可利用控制工作电极电位和溶液 pH 的办法,防止水电解消耗电量。

2. 电活性杂质的电极反应 试剂及溶剂中微量易还原或易氧化的杂质在电极上发生反应会影响电流效率。可采用提纯试剂或作空白校正加以消除。

3. 试液中可溶性气体的电极反应 试液中可溶性气体主要是空气中的氧气,它会在阴极上还原为 H_2O 或 H_2O_2 。通常采用通入惰性气体(如氮气)法驱除之。

4. 电极自身参与反应 如电极本身参与反应,可用惰性电极或其他材料制成的电极。

5. 电极产物的再反应 常见的是在两个电极上的电解产物会相互反应,或一个电极上的反应产物又在另一个电极上反应。防止的办法是选择合适的电解液或电极;采用隔膜套筒将阳极和阴极隔开;或采用双池式的办法,将辅助电极置于另一容器内,用盐桥相连接等。

6. 共存元素的电解 若样品中共存元素与被测离子同时在电极上反应,则应预先加以分离。

11-4 库仑分析方法及其应用

一、恒电位库仑分析法

(一)原理和装置

恒电位库仑分析法是建立在控制电位电解基础上的库仑分析法。该法在电解过程中控制工作电极的电位保持恒定值,使被测物质以 100% 的电流效率进行电解。当电流趋近于零时,表示该物质已被电解完全。根据库仑计或其他方法测得所消耗的电量,用法拉第定律算出被测物质的质量。

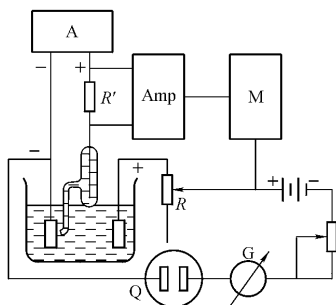


图 11-5 控制电位库仑分析装置示意图

A—辅助电压 ;Amp—放大器 ;

M—可逆电机 ;Q—库仑计 ;G—检流计

恒电位库仑分析法的仪器装置与控制阴极电位电解法类似，只是在电路中串联了一个库仑计，以测量电解中消耗的电量（见图 11-5）。

（二）电量的测定

在恒电位电解时，工作电极的电位保持不变，通过电解池的电流随时间而衰减，电解过程中消耗的电量不能简单地根据电流与时间的乘积来计算。一般用库仑计或作图法进行测量。

1. 氢氧库仑计 氢氧库仑计就是水电解器。从电解水产生的氢氧混合气体的体积来计算工作电极上有多少物质起反应。氢氧库仑计的构造如图 11-6 所示。它由一支带有活塞和两个铂电极 3 的电解管 1 与一支刻度试管 2 以橡胶管相连接，电极管放在恒温水浴套 4 中。管中充以 $0.5 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$ （或 Na_2SO_4 ）

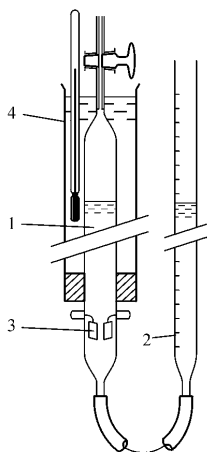


图 11-6 氢氧库仑计

1—电解管 2—刻度试管 ;
3—铂电极 ;4—恒温水浴套

电解液。打开活塞,上提 2 管使 1 管充满溶液后,关闭活塞。当有电流通过时,铂阴极上析出氢气,铂阳极上析出氧气。两种气体均收集在电解管中,以刻度管电解前后的液面差读出电解所得到混合气体的体积。在 273.15 K,101 325 Pa 下,每库仑电量析出 0.174 1 mL 氢氧混合气体。若测得库仑计中氢氧混合气体的体积(已校正为 273.15 K,101 325 Pa 下) $V(\text{mL})$, 则被测物质的质量为

$$m = \frac{VM}{0.1741 \text{ mL} \cdot \text{C}^{-1} \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times z}$$

$$= \frac{VM}{16798 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} \times z} \quad (11-11)$$

例 11-1 用恒电位库仑法测定溶液中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的含量,使 Fe^{3+} 定量地在铂电极上还原成 Fe^{2+} 。当电解完毕时,库仑计中氢氧混合气体的体积为 39.3 mL(23°C,101 992 Pa)。计算 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的毫克数。

解:将混合气体体积换算成标准状况下的体积

$$V = 39.3 \text{ mL} \times \frac{101992 \text{ Pa}}{101325 \text{ Pa}} \times \frac{273 \text{ K}}{296 \text{ K}} = 36.5 \text{ mL}$$

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量为

$$m = \frac{36.5 \text{ mL} \times 400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{16798 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2} = 0.435 \text{ g} = 435 \text{ mg}$$

2. 作图法 在恒电位电解过程中,电解电流 i 随电解时间 t 呈负指数衰减

$$i_t = i_0 e^{-kt} \quad (11-12)$$

式中 i_0 为电解开始时的电流; i_t 为时间 t 时的电流; k 为与电极面积、电解池体积、搅拌速率等有关的常数。

电解至时间 t , 流过电解池的电量 Q_t 可以积分求得

$$Q_t = \int_0^t i dt = \int_0^t i_0 e^{-kt} dt = \frac{i_0}{2.303 k} (1 - 10^{-kt})$$

$$(11-13)$$

随 t 的增加, 10^{-kt} 减小,当 $kt > 3$ 时, 10^{-kt} 项可以忽略不计。所以,当 t 相当大时

$$Q = \frac{i_0}{2.303k} \quad (11-14)$$

将式(11-12)两边取对数,得

$$\lg i_t = \lg i_0 - \frac{k}{2.303} t$$

可见,用 $\lg i_t$ 对 t 作图,可得一直线(图 11-7)。从斜率可求得 k 。在 $t=0$ 时的纵轴上的截距为 $\lg i_0$, 将 i_0 和 k 值代入式(11-13)或(11-14), 便可求得电解所耗的总电量。为了计算 i_0 和 k , 只需绘制部分直线即可, 因此不必要电解完全。但此法的准确度较差, 所以一般都用库仑计测量电量。

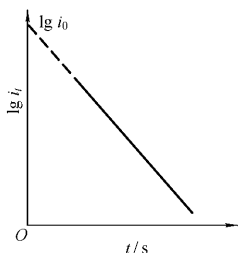


图 11-7 控制电位库仑分析的 $\lg i_t - t$ 关系曲线

(三) 特点和应用

(1) 恒电位库仑法既灵敏又有选择性, 可测定微克级物质, 可用于测定多种金属离子及卤素离子。

(2) 可用于电极反应生成物不是固态物质的测定。例如, 可以利用亚砷酸 (H_3AsO_3) 在铂阳极上氧化成砷酸 (H_3AsO_4) 的反应测定砷, 铁(II) 在一定的电位下转变为 $\text{Fe}(\text{III})$ 来测定铁(II) 等。

(3) 可用于电极反应机理的研究, 如测定电极反应的电子转移数等。

二、恒电流库仑分析(库仑滴定)法

(一) 原理与装置

恒电流库仑分析法是建立在控制电流电解过程基础上的库仑分析法。用恒定强度的电流通过电解池, 以 100% 的电流效率电解溶液中的某物质(亦称辅助电解质), 在电极附近由于电极反应而产生一种试剂(相当于滴定分析中的“滴定剂”), 这个试剂瞬间即

与被测物质进行定量的化学反应,当被测物质作用完毕,反应终点可借助于化学指示剂法、电流法、电势法、分光光度法等任何一种方法确定,但通常采用的是电化学指示法。作分析时,记录电解时间和电流强度,根据法拉第定律计算被测物质的含量。

从以上的讨论不难看出,恒电流库仑法与恒电位库仑法的主要区别在于:恒电位库仑法是直接将待测物质在一定的电位下电解的方法,所以又称之为原级库仑分析法;而恒电流库仑法是在一定的电流下电产生出中间体,再定量地与待测物质进行反应的方法,所以又称之为次级库仑分析法或库仑滴定法。

现列举一种库仑滴定的仪器装置如图 11-8 所示。它包括发生系统(也称电解系统)和终点指示系统两部分。前者的作用是提供一个数值已知的恒电流,产生滴定剂并准确记录电解时间;后者的作用是指示滴定终点,以控制电解的结束。

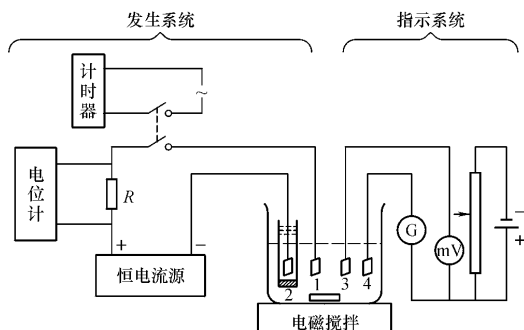


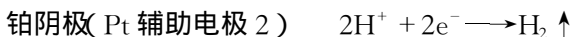
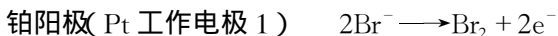
图 11-8 库仑滴定装置

1—Pt 工作电极 2—Pt 辅助电极(置于有烧结玻片的玻管中);
3 4—Pt 指示电极

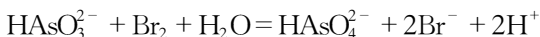
(二) 指示终点的方法

1. 双铂电极电流法(死停终点法) 以库仑滴定法测定砷为

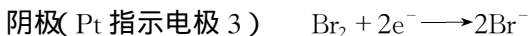
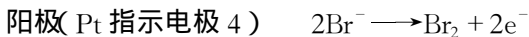
例,说明库仑滴定及双铂电极电流法指示终点的原理。库仑滴定法测 As(III) 是在酸性条件下,用恒电流电解称之为辅助电解质的 KBr 溶液,在溶液中电解产生的滴定剂溴分子,立即与 As(III) 发生定量的化学反应。在电解系统的工作电极上发生的反应为



电解产生的 Br_2 与溶液中 As(III) 反应为



滴定终点采用双铂电极电流法指示,即在电解池中插入一对铂电极(见图 11-8 指示系统 Pt 电极 3,4)作指示电极,加上一个很小的直流电压(一般为 $10 \sim 200 \text{ mV}$)。由于 $\text{As(V)}/\text{As(III)}$ 电对为不可逆电对,其电极反应速率很慢。在此条件下该电对不会在电极上发生电极反应,因此在终点前指示系统无电流通过,检流计 G 的光点指示为零(即死停在原点零的位置)。而在终点后,溶液中有了过量的溴,这时溶液中同时存在一个氧化还原可逆电对的两种状态 Br_2 和 Br^- ,在此条件下它们可以在指示电极上发生如下的可逆电极反应



因而通过指示电极的电流明显增大,检流计 G 的光点突然有较大的偏转,表示终点到达。

2. 化学指示剂法 在一般的滴定分析中使用的化学指示剂,只要体系合适仍能在此使用。仍以库仑滴定法测 As(III) 为例,用 KBr 作为辅助电解质,用甲基橙作指示剂。当电产生滴定剂 Br_2 与 As(III) 完全反应后,过量的 Br_2 便与甲基橙作用使其褪色,此时表示终点已经到达。

(三) 特点和应用

(1) 既准确又灵敏。方法的相对误差约为 0.5% 。如果采用

精密库仑滴定法,由计算机程控确定滴定终点准确度可达 0.01% 以下,可用作标准方法。它是目前最准确的常量分析方法,又是高灵敏度的痕量分析方法,当被测物质少至 $10^{-3} \mu\text{g}$ 时仍可准确测定。

(2) 不需标准物质,应用广泛。由于库仑滴定法所用的滴定剂是由电解产生的,边产生,边滴定,所以该法不存在滴定剂的配制、标定、储存及其是否稳定等问题。即使不稳定的物质如 Mn^{3+} , Br_2 , Cl_2 , Cu^+ 等,也可以作为滴定剂使用。扩大了滴定分析的应用范围。在滴定分析中的各类反应,如中和、沉淀、络合以及氧化还原反应等都可以进行库仑滴定。

(3) 取样量少,分析速度快,仪器设备简单,易于实现自动化,可作为在线分析仪表和环境监测仪器等。

思考题与习题

11-1 名词解释:分解电压;析出电位;恒电流电解法;控制电位电解法;电流效率;恒电位库仑分析法;恒电流库仑滴定法;死停终点法。

11-2 什么是电解分析和库仑分析?它们的共同点是什么?不同点是什么?

11-3 库仑分析的基本原理是什么?基本要求又是什么?

11-4 恒电位库仑分析法与库仑滴定法在分析原理上有什么不同?

11-5 在含 CdSO_4 溶液的电解池的两极上施加电压,同时测得相应的电流值,获得如下一组数据,试以作图法求 CdSO_4 的分解电压。

U/V	0.5	1.0	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	3.0
i/A	0.002	0.004	0.007	0.008	0.028	0.069	0.110	0.192

11-6 某电解池由两支铂电极组成,它的内阻为 0.60Ω ,铂电极的面积为 100cm^2 。将两支铂电极插入 $20\text{mL } 0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 0.1mol/L Ag^+ 溶液中进行电解。已知:通过电解池的电流为 1.80A ; $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.799\text{V}$, $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus = 1.229\text{V}$; 电流密度为 $0.010\text{A}/\text{cm}^2$ 时, O_2 在铂电极上的超电势为

0.85 V。

(1) 写出电池的图解表达式；

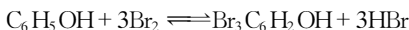
(2) 计算电解 Ag^+ 的理论分解电压和开始沉积 Ag 时需要的外加电压。

11-7 如果要用电解法从组成为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L Ag}^+$ 2 mol/L Cu^{2+} 的溶液中,使 Ag^+ 完全析出(电解液中残留浓度达 10^{-6} mol/L)而与 Cu^{2+} 分离,铂阴极的电位应控制在什么数值上?(vs. SCE,不考虑超电位)。

11-8 将含有 Cd 和 Zn 的矿样 1.06 g 完全溶解后,在氨性溶液中用汞阴极沉积。当阴极电位维持在 -0.95 V (vs. SCE)时,只有 Cd 沉积,在该电位下电流趋近于零时,与电解池串联的氢氧库仑计收集到混合气体的体积为 44.61 mL (25°C , 101325 Pa)。在 -1.3 V 时, Zn^{2+} 还原,与上述条件相同,当 Zn 电解完全时,收集到的氢氧混合气体为 31.30 mL 。求该矿中 Cd 和 Zn 的质量分数。

11-9 将 9.14 mg 纯苦味酸($M_{\text{苦味酸}} = 228.93 \text{ g/mol}$)样品以 1 mol/L HCl 完全溶解后,全部移入汞阴极池中,用恒电位库仑法[-0.65 V (vs. SCE)]进行电解。当电解完全,与电解池相串联的库仑计求得的电量为 65.7 C ,求此还原反应的电子转移数 n ?

11-10 用库仑滴定法测定某炼焦厂下游河水中酚的含量。取 100 mL 水样,酸化后加入过量 KBr ,电解产生的 Br_2 与酚发生如下反应



通过恒定的电流为 15.0 mA ,经 $8 \text{ min}20 \text{ s}$ 到达终点。计算水中酚的含量(以 mg/L 表示)。已知: $M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 94.11 \text{ g/mol}$ 。

11-11 用库仑滴定法测某有机酸的 $m(1 \text{ mol})/z$ 值。溶解 0.0231 g 纯净样品于乙醇-水混合溶剂中,以电解产生的 OH^- 离子滴定此溶液,用酚酞作指示剂进行滴定。当达终点时,电解时间为 402 s ,电解电流为 0.0427 A 。计算此有机酸的 $m(1 \text{ mol})/z$ 值。

本章小结

本章讲述了电解分析法和库仑分析法的基本原理、仪器装置和各种方法的特点及应用。

1. 在电解池的两极上加直流电压,使溶液中有电流通过,物

质在电极上发生氧化、还原反应而分解的过程称电解。电解法包括电重量法和汞阴极电解法。库仑分析法是根据电解过程中所消耗的电量求被测物质的含量的方法。库仑分析的关键是所用的电极反应必须单纯,必须具有 100% 的电流效率。利用法拉第电解定律计算结果。

2. 分解电压是使被电解物质在两电极上产生迅速的、连续不断的电极反应所需的最小的外加电压。它是实验测得值,记为 $U_{\text{分实}}$ 。而理论分解电压为阳、阴极可逆电极电位之差

$$U_{\text{分理}} = \varphi_a - \varphi_c$$

式中, φ_a 、 φ_c 分别表示阳极和阴极可逆电极电位,亦即阳极析出电位与阴极析出电位。考虑 iR 降和超电位,则

$$U_{\text{分实}} = (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_c + \eta_c) + iR$$

所以要使电解进行 $U_{\text{外}} \geq U_{\text{分实}}$,即电解方程为

$$U_{\text{外}} \geq (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_c + \eta_c) + iR$$

3. 恒电流电解法,电解时维持电流恒定,不断提高外加电压,电解时间短,分析速度快,但选择性差。一般适合于只有一种较氢易还原的金属离子的测定。

控制阴极电位电解法,电解时控制阴极电位,被电解只有一种物质,选择性好。电解至 $i \rightarrow 0$ 时,电解结束,耗时较长。

4. 恒电位库仑分析法是在控制电位的电解线路中,串联一个测量电量的库仑计。常用氢氧库仑计,在 273.15 K, 101.325 Pa 下每通过 1 C 电量析出 0.174 1 mL 氢氧混合气体。

恒电流库仑滴定法是利用电解时所产生的“滴定剂”,与溶液中被测物质发生定量的化学反应,借适当的方法指示反应的终点以控制电解的时间。由于电解时间 t 和电解电流 i 均可精确测定,所以该法准确度高。

第 12 章 伏安法和极谱法

伏安法 (Voltammetry) 和极谱法 (Polarography) 都是以测定电解过程中所得的电压 - 电流 (或电位 - 时间) 曲线为基础的电化学分析方法。它们和同类的其他电化学分析法的区别在于电解池中使用一个极化电极和一个去极化电极。伏安法与极谱法的区别在于极化电极的不同。凡使用滴汞电极或其他表面能够周期性更新的液体电极者称为极谱法 ; 凡使用表面静止的液体或固体电极者称为伏安法。

极谱法是捷克斯洛伐克化学家 Heyrovsky 于 1922 年创立的。几十年来极谱分析获得了巨大发展 , 除经典直流极谱外 , 还出现了单扫描极谱、交流极谱、方波极谱、脉冲极谱、溶出伏安法、方波伏安法、半微分半积分极谱、极谱催化波和交流示波极谱等新型快速灵敏的极谱技术和方法。目前极谱分析已成为电化学分析中最重要、最成功和应用最广泛的一种分析方法。凡在汞电极上能被还原或氧化的无机物和有机物一般均可用极谱法测定。极谱法不仅是一种应用广泛的微量分析方法 , 它还是化学反应机理、电极过程动力学及平衡常数等基础理论研究的重要手段。

12 - 1 经典极谱法的基本原理

一、极谱法的基本装置

极谱法是一种特殊的电解方法。其实验装置(图 12 - 1)与普通的电解装置一样由三部分组成。第一部分是电压装置。它是由直流电源 E 、均匀的滑线电阻 AD 和伏特计 V 组成。通过改变接

触点 C 的位置,可以改变加在两个电极上的电压,一般变化幅度为 $0\sim 2\text{ V}$,这一电压的大小通过伏特计 V 来指示。第二部分是灵敏检流计 G ,用以测量通过电解池的电流(μA 级)。第三部分是电解池。它是由两个电极和待测试液组成。

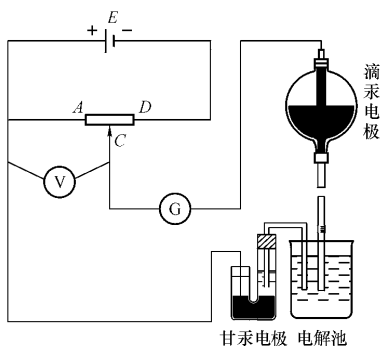


图 12-1 极谱分析的基本装置

极谱分析与电解分析的不同主要在电极形式和电解条件等方面。首先,电解分析通常采用面积较大的阴极和阳极。而极谱分析则是采用一个面积很大的饱和甘汞电极(Saturated Calomel Electrode, SCE)作阳极,一个面积很小的滴汞电极(Dropping Mercury Electrode, DME)作阴极。滴汞电极的上端为一贮汞瓶,瓶中的汞通过厚壁塑料管进入长度为 10 cm 、内径为 0.05 mm 的毛细管,汞在毛细管中周期地长大滴落,周期为 $3\sim 5\text{ s}$ 。滴汞电极面积很小,电解时电流密度很大,易于产生浓差极化,其电极电位完全受外加电压的控制,因此叫做极化电极。而饱和甘汞电极的面积很大,电解时的电流密度则很小,没有浓差极化,其电极电位基本保持不变,因此叫做去极化电极,它是测量电极电位的标准,故又称为参比电极。其次,一般电解分析时,往往要搅拌溶液,尽量减小浓差极化,而极谱分析中电解溶液保持静止,不搅拌。第

三,电解分析是通过称量电极上析出物质的质量来进行定量分析的,它主要应用于常量组分的分析,而极谱分析是根据电解过程中获得的电流-电压曲线(极谱图)来进行定量和定性分析的,它主要适合微量组分的测定。

二、极谱法的基本原理

(一) 滴汞电极的电位完全受外加电压的控制

极谱分析是以电解为基础的分析方法。因此,极谱电解过程中外加电压、电极电位以及电解电流等之间的关系,可根据电解方程式(11-6)表示为

$$U = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{DME}} + \eta + iR \quad (12-1)$$

式中: U 为加到极谱电解池两极上的外加电压; φ_{SCE} 和 φ_{DME} 分别为饱和甘汞电极和滴汞电极的电极电位; η 为超电位,金属在滴汞电极析出时的超电位一般很小,所以极谱电解中 η 可以忽略不计; iR 为电解池的内阻引起的电压降。因为极谱电解电流很小(μA 数量级),并且电解液中含有大量支持电解质,所以 iR 项也很小,也可忽略不计,于是

$$U = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{DME}} \quad (12-2)$$

在极谱分析中,阳极通常采用大面积的饱和甘汞电极,由于电解通过电解池的电流很小,所以饱和甘汞电极表面的电流密度很小,在其表面上所发生的汞的氧化作用所引起的 a_{Cl^-} 的变化是不致察觉的,故可以认为 φ_{SCE} 在电解过程中保持恒定。当以饱和甘汞电极为标准,即视 $\varphi_{\text{SCE}} = 0$,以 vs. SCE 为表示符号,则

$$U = -\varphi_{\text{DME}}(\text{vs. SCE}) \quad (12-3)$$

式(12-3)有两个重要意义(1)表明滴汞电极电位完全受外加电压控制,随外加电压的变化而变化。滴汞电极电位 $\varphi_{\text{DME}}(\text{vs. SCE})$ 和外加电压数值相等、符号相反。因此,极谱电解过程是一个比较完善的控制电极电位的电解过程(2)同时还表明,当 iR 降可以

忽略不计时,从实验中得到的电流-外加电压($i-U$)曲线与作为理论研究基础的电流-滴汞电极电位($i-\varphi_{\text{DME}}$)曲线(负值向右方)是完全等同的。在以后的讨论中不再严格区分这两种曲线。

(二) 极谱波的形成

以电解 CdCl_2 稀溶液为例,说明极谱波的产生过程。

将 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 CdCl_2 溶液加入电解池中,同时加入大量 KCl (支持电解质),使其浓度达 0.1 mol/L ,再加入几滴 0.5% 的动物胶(极大抑制剂),并通入氮气或氢气数分钟,以除去溶液中的溶解氧。调节贮汞瓶的高度,使汞滴以每 $3 \sim 5 \text{ s}$ 一滴的速度滴下。以滴汞电极为阴极、饱和甘汞电极为阳极,在溶液保持静止的条件下进行电解。通过移动接触点 C 的位置,使外加电压从零逐渐增加。记下不同电压时相应的电流值,绘制电流-电压关系曲线,如图 12-2 所示。下面分段讨论之。

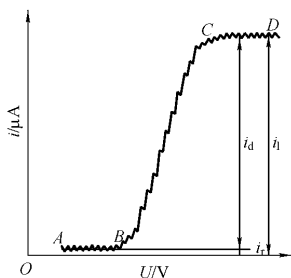


图 12-2 镉离子的极谱图

1. 残余电流部分 当外加电压尚未达到 Cd^{2+} 的分解电压时,滴汞电极电位较 Cd^{2+} 的析出电位为正,电极上没有 Cd^{2+} 被还原,应该没有电流通过电解池。但此时仍有极微小的电流通过,这种电流称为残余电流 i_r ,即极谱图上的 AB 部分。

2. 电流上升部分 当外加电压增加到 Cd^{2+} 分解电压时,即

滴汞电极电位变负到等于 Cd^{2+} 的析出电位时(在 $-0.5 \sim -0.6 \text{ V}$ 之间), Cd^{2+} 开始在滴汞电极上还原为金属镉,并与汞结合为汞齐



在阳极甘汞电极上,汞氧化为 Hg_2^{2+} ,并与溶液中的 Cl^- 离子生成甘汞



于是就有 Cd^{2+} 还原的电解电流通过电解池,即图上的 B 点。此时滴汞电极的电位可用下式表示

$$\varphi_{\text{DME}} = \varphi_{\text{析}(\text{Cd})} = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg \frac{c_s}{c_a} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (12-4)$$

式中: φ^\ominus 为体系的标准电极电位; c_s 为电极表面 Cd^{2+} 的浓度; c_a 为电极表面 $\text{Cd}(\text{Hg})$ 中 Cd 的浓度。

当外加电压继续增加,使滴汞电极电位较 Cd^{2+} 的析出电位稍负时,从式(12-4)可知, φ_{DME} 变负,则 c_s/c_a 的值将变小,这样就使得滴汞电极表面的 Cd^{2+} 迅速地被还原,产生电解电流。因为电解是在静止条件下进行的,所以使得滴汞电极表面的 Cd^{2+} 浓度 c_s 小于本体溶液的 Cd^{2+} 离子浓度 c 。此浓度差将使溶液本体中的 Cd^{2+} 向电极表面扩散。扩散到电极表面的 Cd^{2+} 又在电极上还原,形成持续不断的电解电流。由于电极反应的速率是很快的,而扩散速率则相对较慢,所以电流的大小决定于扩散速率。这种为扩散过程所决定的电流,称为扩散电流。扩散速率又决定于溶液本体的浓度和电极表面浓度的差别,于是可以得出如下关系

$$i \propto \text{扩散速率} \propto (c - c_s)$$

$$\text{或} \quad i = K(c - c_s) \quad (12-5)$$

K 为比例常数。

当外加电压继续增加,滴汞电极电位更负时, c_s 就变得更小, Cd^{2+} 在溶液本体和电极表面之间的浓差就更大,因此扩散电流也随着增加,即极谱图中 BC 段。

3. 极限扩散电流部分 当外加电压继续增加,使滴汞电极电位负到一定数值后, c_s 趋近于零。这时溶液本体和电极表面之间的浓度差达到极限情况,即达到完全浓差极化。这时电流不再随外加电压的增加而增加,曲线呈一平台,即图中 CD 段。这种情况下产生的扩散电流称为极限扩散电流

$$i_d = Kc \quad (12-6)$$

可见,极限扩散电流与待测组分的浓度成正比,这就是极谱定量分析的基础。

极谱图上的极限电流 (i_l),不完全由浓差极化而得,它包含了残余电流,因此极限电流减去残余电流即得极限扩散电流,其大小与被测物质的浓度成正比。

从上面的讨论可见,完全浓差极化是极谱分析的基础。因此在极谱分析中必须创造产生完全浓差极化的条件。其主要包括:

(i) 工作电极上的电流密度必须很大,这样单位面积上起电极反应的离子数量就多, c_s 就易于趋近于零。这就是极谱分析中使用小面积滴汞电极的重要原因 (ii) 溶液中被测离子浓度要低, c_s 也就易于趋近于零 (iii) 溶液静止不搅拌,有利于电极表面建立扩散层。

当极谱波的扩散电流值等于极限扩散电流的一半时,它所对应的滴汞电极的电位称为半波电位,以 $\varphi_{1/2}$ 为表示符号。在一定条件下,每种物质的半波电位是个固定值,不因该物质在电解液中所含的浓度不同而有变化(图 12-3),这是极谱定性分析的依据。

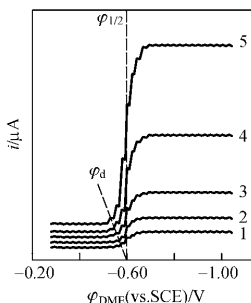


图 12-3 不同浓度 Cd^{2+} 在 1 mol/L KCl 溶液中的极谱波
 1— 2.8×10^{-4} mol/L; 2— 5.6×10^{-4} mol/L
 3— 1.1×10^{-3} mol/L; 4— 2×10^{-3} mol/L
 5— 5×10^{-3} mol/L

(三) 滴汞电极的特点

在极谱分析中,常用滴汞电极作工作电极。这不仅是由于滴汞电极的面积很小,电解时电流密度很大,容易达到浓差极化,而且还由于滴汞电极具有下述其他固体微电极所不具备的特点:

(1) 由于汞滴不断生长和落下,电极表面始终是新鲜的,接触的溶液也是新鲜的。从而保证了同一外加电压下的不同汞滴上的电流数值的一致性,故分析结果的重现性很高。如果使用固体微电极,由于电解时电极上析出物不断积累,改变了电极表面性质,将得不到重现性好的结果。

(2) 氢在汞电极上的超电位比较大,一般当滴汞电极电位达 -1.3 V (vs. SCE) 时,还不会有氢气析出,因此可以在酸性溶液中对很多物质进行极谱测定。滴汞电极的最大局限性是易被氧化,当用滴汞电极作阳极时,电位一般不能超过 $+0.40\text{ V}$ (vs. SCE),否则,汞自身被氧化,所产生的电流会掩盖掉溶液中其他可氧化组分的极谱波。故滴汞电极只能用来分析可还原或很易氧化的物质。其次,滴汞电极还有汞蒸气有毒、电极的制备较麻烦和使用中毛细管易堵塞等缺点。

三、极谱法的特点和应用

(1) 经典极谱法测定的浓度下限为 10^{-5} mol/L ,相对误差一般为 $\pm 2\% \sim 5\%$,但采用近代极谱法和新极谱技术,如单扫描极谱法、极谱催化波法、溶出伏安法、脉冲极谱法或微分脉冲溶出伏安法等,可提高灵敏度至 $10^{-7} \sim 10^{-12}\text{ mol/L}$ 。

(2) 在合适的条件下,可以在一份试液中同时测定几个元素,如在氨性溶液中 Cu 、 Cd 、 Ni 、 Zn 、 Mn 可同时测定,而无需事先分离。

(3) 进行极谱测定时,通过溶液的电流很小,因此经过分析后的溶液,其浓度基本上没有变化,可反复进行测定。

(4) 应用广泛。凡在滴汞电极上可起氧化或还原反应的物质,大部分可以用极谱法测定;一些不起氧化或还原反应的物质也

可设法应用间接法如络合吸附法等进行测定。既可测定无机物质,例如,元素周期表上大多数元素都可用极谱法测定,最常用极谱法测定的金属元素有 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Sb, As, Bi 等;又可测定有机物质,如共轭不饱和化合物、羰基化合物、有机卤化物、含氮化合物、亚硝基化合物、偶氮化合物、含硫化合物等。在药物分析方面有各种抗生素、维生素、激素、生物碱、咪喃类和异烟肼等。此外,还可以测定络合物离子的离解常数和配位数。从尤考维奇方程可以测定金属离子在溶液中的扩散系数,通过对极谱波作对数分析等手段来判断电极过程的可逆性等。

12-2 极谱定量分析基础—— 尤考维奇方程式

一、尤考维奇方程式

前已述及,滴汞电极上的极限扩散电流遵守下式

$$i_d = Kc$$

式中的比例常数 K ,在滴汞电极上称为尤考维奇(D. Ilkovič)常数,它等于

$$K = 607nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

故

$$\bar{i}_d = 607nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c \quad (12-7)$$

上式即经典极谱法的扩散电流公式,是极谱法定量分析的理论基础。它是用捷克学者尤考维奇的姓命名的,以纪念尤考维奇首先推导出这个公式。式中 \bar{i}_d 为汞滴上的平均极限扩散电流(μA),代表汞滴自形成至落下过程中汞滴上的平均电流; n 为电极反应中电子的转移数; D 为电极上起反应的物质在溶液中的扩散系数(cm^2/s); m 为滴汞电极毛细管中汞的流速(mg/s); t 为在测量 \bar{i}_d 的电压时的滴汞周期(s); c 为在电极上起反应的物质的浓度

二、影响极限扩散电流的因素

从尤考维奇方程式(12-7)可以看出,影响极限扩散电流的因素有:

1. 电活性物质的浓度 当 m 和 t 一定时,即用同一根毛细管且汞柱高度保持不变时,对给定的被测溶液,平均极限扩散电流与被测物质浓度成正比

$$\bar{i}_d = Kc \quad (12-8)$$

这是极谱定量分析的基础。对于完全受扩散控制的可逆极谱波,在一定浓度范围内 \bar{i}_d 与 c 存在良好的线性关系。当被测物质浓度太大,或电极反应速率较慢,或溶液中除扩散外还有其他化学反应时, \bar{i}_d 和 c 的关系就偏离线性。因此,当采用式(12-8)进行定量分析时,首先验证 \bar{i}_d 和 c 是否呈线性关系是必要的。这也是判断完全受扩散控制的电流的一个实验依据。

\bar{i}_d 与 c 的线性关系也受滴汞周期 t 的影响。在 t 小于 2 s 时,由于汞滴下落对溶液的搅动,干扰了扩散层,使电流变大, \bar{i}_d 与 c 偏离线性关系;当 t 太大,检流计周期与滴下时间之比小于 2 时,检流计的振荡太大,使平均极限扩散电流测定不准确,也会造成偏差。所以最合适的 t 值为 3~5 s。

2. 毛细管特性 $m^{2/3} t^{1/6}$ 从尤考维奇方程式可见 \bar{i}_d 与 $m^{2/3} t^{1/6}$ 成正比。因此 m 与 t 的任何改变都会引起 \bar{i}_d 的变化。由于 m 和 t 决定于毛细管孔的大小和汞柱的压力,均为毛细管特性,所以 $m^{2/3} t^{1/6}$ 称为毛细管常数。

汞流速度 m 与汞柱压力 p 成正比

$$m = k_1 p$$

而滴汞周期 t 与汞柱压力 p 成反比

$$t = k_2 / p$$

于是
所以

$$m^{2/3} t^{1/6} = (k_1^{2/3} k_2^{1/6}) p^{1/2}$$
$$\bar{i}_d \propto m^{2/3} t^{1/6} \propto p^{1/2}$$

汞柱压力通常是以贮汞瓶中的汞面与滴汞电极玻璃毛细管末端之间的垂直高度(即汞柱高度) h 来表示,且

$$p \propto h$$
$$\bar{i}_d \propto h^{1/2}$$

即

$$\bar{i}_d = kh^{1/2} \quad (12-9)$$

从式(12-9)可见,在一定的实验条件下,平均极限扩散电流与汞柱高度的平方根成正比。该关系常用来作实验验证极谱波是否为扩散波。

3. 扩散系数 D 从尤考维奇方程式可知 \bar{i}_d 与 $D^{1/2}$ 成正比,而扩散系数 D 与溶液的黏度有关。黏度越大, D 越小, \bar{i}_d 也随之减小。而溶液的黏度与溶液的组分有关。所以在极谱分析中,必须保证标准溶液和样品溶液组成相同或相近。

如果 m 和 t 由实验测出, n 及电活性物质浓度 c 已知,由 \bar{i}_d 可以求出电活性物质在不同溶液中的实际扩散系数。

4. 温度 在尤考维奇方程式中,除 n 外,其他各项均受温度的影响。扩散电流的温度系数 α 约为 $0.013/^\circ\text{C}$,如果 $\alpha > 0.02/^\circ\text{C}$ 则电流就可能不完全是由扩散所控制。因此,温度系数 α 也可用来验证某一极谱电流是否只受扩散速率所控制。

5. 电极反应的电子数 n 电极反应的电子数 n 越大, \bar{i}_d 越大。如果由实验得毛细管常数, D 已知,可以从方程式中估算电极反应的电子数 n 。

12-3 干扰电流及其消除方法

在极谱电解过程中,除了扩散电流之外,还有其他因素引起的电流,如残余电流、迁移电流、极谱极大和氧波等。这些电流与被

测物质的浓度无关,但影响极限扩散电流的准确测量,故称干扰电流,必须设法加以消除。

一、残余电流

在极谱电解过程中,外加电压尚未达到被测物质的分解电压时,仍有微小的电流通过电解池,这种电流称为残余电流。

残余电流是由电容电流和杂质电流两部分组成的。杂质电流是试剂中痕量杂质(如金属离子)在滴汞上还原产生的,它可以通过试剂的提纯来减小;电容电流是滴汞电极表面双电层的充电作用所产生的充电电流,它是残余电流的主要成分。现对此作进一步讨论。

按图 12-4 的装置,电解池中为已仔细除尽溶解氧的 0.1 mol/L KCl 溶液,由此得到的极谱曲线如图 12-5 所示。

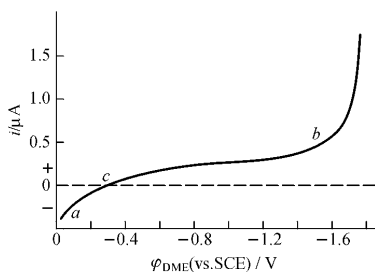
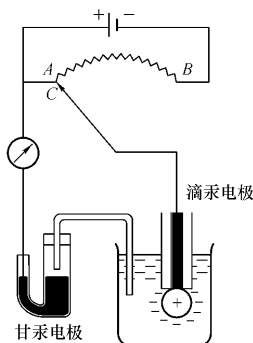


图 12-4 电容电流的产生 图 12-5 0.1 mol/L KCl 溶液的残余电流

由图 12-5 可见,由 a 到 b 是残余电流。当溶液中没有可以在电极上起反应的杂质时,残余电流全部是电容电流。 b 以上是钾离子的还原电流。当滴汞电极未与外加电源或甘汞电极相连接时,

滴汞电极是不带电荷的,这时汞滴的电位与溶液的电位一致。当外加电压装置的接触点 C 与 A 接触时(见图 12-4),外加电压虽然为零,但却使滴汞电极与甘汞电极短路。由于甘汞电极表面带正电荷,向滴汞电极充正电而使汞滴表面带正电荷,并从溶液中吸引负离子而形成双电层。如果汞滴的面积不变化,这个充电过程在一霎间即告完成,即对双电层充电而使其达到甘汞电极的电位时,甘汞电极上的正电荷便停止流入,因此这个电流只是瞬时的。但是,在滴汞电极上,由于汞滴面积的不断改变,电容电流是连续不断的。这是外加电压为零的情况。当外加电压逐渐增大(即图中接触点 C 由 A 向 B 端移动)时,由于滴汞电极与外加电压的负极相连,汞滴从外加电压取得负电荷,抵消了一部分正电荷,所以汞滴的正电荷逐渐减小,因而电容电流逐渐减小。当外加电压达到图 12-5 上的 c 点时,汞滴上的正电荷完全消失,汞滴不带电荷(此点称为零电点),电容电流就消失。当外加电压继续增大时,汞滴上带负电荷,电容电流又产生了,不过这时的电容电流的方向与上述在零电点前所产生的相反而为正电流^①。以后,随外加电压增大,电容电流也相应地增加(如图 12-5)。

电容电流的大小约为 10^{-7} A 数量级,相当于 10^{-5} mol/L 一价金属离子产生的极限扩散电流。当测定小于 10^{-5} mol/L 的物质时,由于此时极限扩散电流比电容电流还小,使测量发生困难。所以,电容电流是限制经典极谱法灵敏度提高的主要因素。为了解决电容电流的问题,促使了新的极谱技术,如方波极谱、微分脉冲极谱的产生和发展。方波极谱和微分脉冲极谱都在电容电流衰减完毕的时刻才记录电解电流,消除电容电流的影响,提高极谱方法的灵敏度。

残余电流与被测离子的浓度无关。在定量分析时,必须将残

^① 1975 年 IUPAC 规定还原电流为负电流,氧化电流为正电流。但极谱文献中习惯把还原电流定为正电流,氧化电流为负电流。本章采用习惯用法。

余电流从极限电流中扣除。扣除残余电流一般采用作图法,或利用极谱仪器上的残余电流补偿装置将残余电流抵消。

二、迁移电流

迁移电流是由于电解池的正极和负极对被分析离子的静电吸引力或排斥力,使离子迁移到电极表面而产生电极反应所形成的电流。例如, Cd^{2+} 在滴汞电极上的还原,由于浓度梯度, Cd^{2+} 由溶液本体扩散到电极表面,产生电极反应形成扩散电流。同时 Cd^{2+} 还受电场的作用,作为负极的滴汞电极对正离子的静电吸引作用,使 Cd^{2+} 移向电极表面而被还原,产生迁移电流。迁移电流的大小与被分析物质的浓度之间并无定量关系,故应加以消除。

消除迁移电流的方法是在溶液中加入大量的惰性电解质,它在溶液中电离为正离子和负离子,负极对所有正离子都有静电引力。这时负极表面被电解质的正离子所包围,因此对溶液中少量的欲测离子的静电引力就大大地减弱了,以致由静电力引起的迁移电流趋近于零而被消除。这种加入的电解质称为支持电解质。它在欲测离子可还原的电位范围内并不起电极反应,故又称为惰性电解质。常用的支持电解质有 KCl , KNO_3 , NH_4Cl , $\text{HAc} - \text{NaAc}$, HCl , H_2SO_4 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 和 NaOH 等。支持电解质的浓度通常为被测离子浓度的 50~100 倍。

三、极谱极大

在极谱分析中,常会出现一种特殊现象,即当外加电压达到被测物质的分解电压后,极谱电流随外加电压的增高而迅速增大到极大值,随后又下降到极限扩散电流的正常值。极谱波上出现的这种极大电流的畸峰称为极谱极大(图 12-6)。除个别离子外,大多数离子的极谱波一般都会出现极大。但半波电位接近于毛细管电荷零点时,极谱波一般没有极大。使用表面固定的电极代替滴汞电极时,也没有极大。

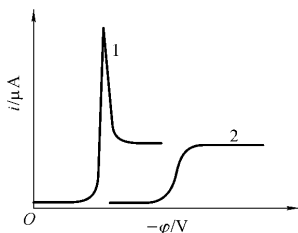


图 12-6 极谱极大

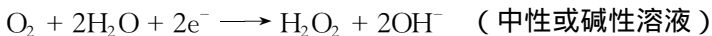
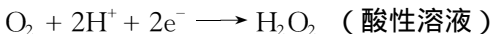
1—0.1 mol/L NaCl—Pb²⁺ ; 2—1+0.1 mL
0.1% 动物胶

显然,由于极大的发生,将影响半波电位及极限扩散电流的正确测量,因此必须加以消除。除去极大的最常用的方法是在溶液中加入少量的极大抑制剂。极大抑制剂一般是表面活性剂。常用的有动物胶、Triton X-100 和聚乙烯醇等。必须注意,加入极大抑制剂的量要少,例如加入动物胶的量一般不超过 0.01%,否则会降低扩散系数,影响扩散电流,甚至会引起极谱波变形。

四、氧波

室温时,氧在水中或溶液中的溶解度约为 8 mg/L,浓度为 2.5×10^{-4} mol/L,这样的浓度在极谱分析中还是相当可观的。溶解氧在滴汞电极上还原时产生的极谱波称为氧波。氧的还原分两步进行,产生两个高度相等的极谱波,见图 12-7。

第一个波常伴有极大,是氧分子还原为 H₂O₂



$$\varphi_{1/2}(\text{vs. SCE}) = -0.05 \text{ V}$$

第二个波是 H₂O₂ 还原为 H₂O

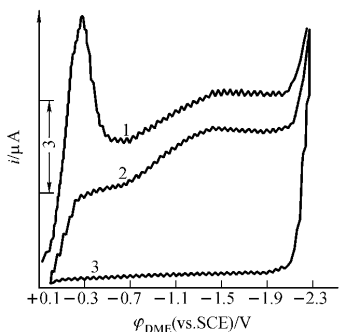
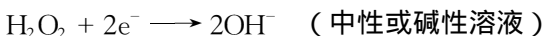
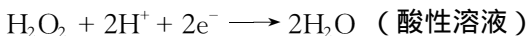


图 12-7 氧的极谱波

1—以空气饱和的 0.05 mol/L KCl 溶液的氧波；

2—1 + 微量甲基红；3—2 用 N_2 除 O_2



$$\varphi_{1/2}(\text{vs. SCE}) = -0.94 \text{ V}$$

这两个氧波，波形倾斜，延伸的电位范围很宽，从 -0.05 V 直到 -1.3 V 左右，大多数金属离子是在这个电位范围内还原，氧波重叠在被测物质的极谱波上将严重干扰测定，因此必须除去溶液中的溶解氧。除氧的方法有：

1. 用极谱惰性气体除氧 一般可将 N_2 、 H_2 和 CO_2 气体通入溶液一定时间，借以驱除溶解的 O_2 。 N_2 和 H_2 可用于所有溶液，而 CO_2 则只能用于酸性溶液。

2. 用化学方法除氧 在中性或碱性溶液中可加入 Na_2SO_3 还原 O_2 。在弱酸性或碱性溶液中也可加入抗坏血酸还原 O_2 。

为了防止试液重新吸收氧气，分析过程还可在氮气保护下进行。

12-4 极谱定量分析方法

一、底液的选择

尤考维奇方程式是极谱定量分析的基础,准确测量平均极限扩散电流是定量分析的关键。为此要设法消除或尽量减小各种干扰电流的影响。除了残余电流可用作图法扣除外,其他各种干扰电流的消除都是在被分析溶液中想办法解决。在极谱分析中,把电解池内的溶液体系称为底液。它包括支持电解质、极大抑制剂、除氧剂以及为消除干扰和改善极谱波所需加入的试剂,如 pH 缓冲剂、络合剂等。要根据样品和被测组分的性质,通过条件试验来选择最佳的底液组成。通常考虑的一般原则是,灵敏度高,极谱波形好,极限扩散电流与被测物质浓度的线性关系好,体系的稳定性和重现性好,干扰少、成本低和便于配制等。

二、极谱波高的测量

极谱定量分析中,常用极谱波的波高来表示极限扩散电流的大小,一般只需测量相对波高数值 h (以 mm 或记录纸格子数表示),而不必测量极限扩散电流的绝对值。准确地测量波高是保证定量分析结果准确度的重要因素之一。

1. 平行线法 若极谱波的波形良好,极限电流部分与残余电流部分互相平行,可用平行线法测量波高。其方法是:通过极限电流和残余电流部分的锯齿形波纹中心,分别作互相平行的直线 AB 和 CD ,再作垂直于横轴的直线,此直线在平行线 AB 和 CD 间的高度 h ,即为所求的波高(见图 12-8a)。

2. 三切线法 当极谱波的极限电流部分与残余电流部分不平行时,可用三切线法测量波高。其方法是:通过极限电流部分和残余电流部分的波纹中心分别作直线 AB 和 CD ,并作起波部分的

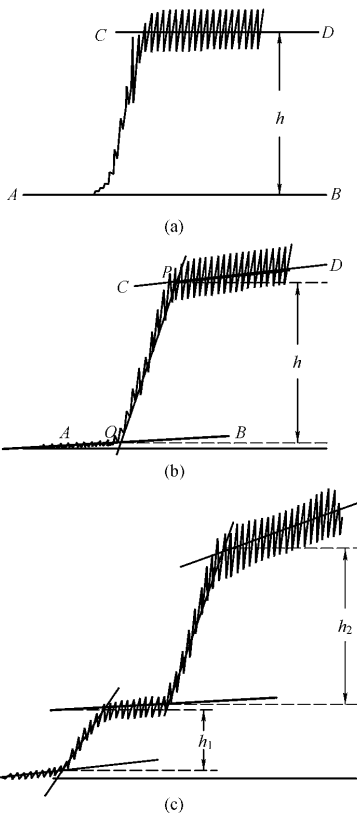


图 12-8 测量波高的方法
 (a)平行线法 (b)(c)三切线法

切线 OP 交 AB 于 O 交 CD 于 P 。过 O 、 P 分别作平行横轴的直线 则此两条平行线间的垂直距离 h 即为所求的波高(见图

连续测定两种以上组分所得的极谱波,也可采用上述方法测量出各相应组分的波高(见图 12-8c)。

三、定量分析方法

常用的极谱定量分析法有:直接比较法、校准曲线法和标准加入法等。

1. 直接比较法 将浓度为 c_s 的标准溶液和浓度为 c_x 的未知溶液在同一实验条件下,分别测得其极谱波高 h_s 和 h_x ,因为

$$h_x = Kc_x$$

$$h_s = Kc_s$$

在相同条件下 K 相同,两式相除得

$$c_x = \frac{h_x}{h_s} \cdot c_s \quad (12-10)$$

求出未知液的浓度 c_x 。测定应在同一条件下进行,即应使两个溶液的底液组成、温度、毛细管、汞柱高度等保持一致。此外,标准溶液和未知溶液的浓度应尽量接近。

2. 校准曲线法 配制一系列含有不同浓度的被测离子的标准液,在相同的实验条件下(底液组成、温度、毛细管、汞柱高度)绘制极谱图。以波高对浓度作图,得一通过原点的校准曲线。在上述条件下测定未知液的波高,从校准曲线上查得样品的浓度。

3. 标准加入法 先测得试液体积为 V_x 的被测物质的极谱波的波高 h ;然后在电解池中加入浓度为 c_s ,体积为 V_s 的被测物质的标准溶液,在同一实验条件下再测定其极谱波高 H 。则

$$h = Kc_x$$

$$H = K \frac{V_x c_x + V_s c_s}{V_x + V_s}$$

消去比例系数 K ,即可求得 c_x

$$c_x = \frac{c_s V_s h}{H(V_x + V_s) - hV_x} \quad (12-11)$$

12-5 极谱定性分析的依据——半波电位

前已述及,当电流等于极限扩散电流一半时的滴汞电极电位称为半波电位($\varphi_{1/2}$),其最重要的特征是在一定实验条件下(如支持电解质的组成与浓度以及溶液的温度保持不变), $\varphi_{1/2}$ 的数值与被测离子的浓度无关(见图12-3),是极谱定性分析的依据。在讨论半波电位以前,先讨论极谱波方程式。所谓极谱波方程式是指极谱波上任一点滴汞电极的电位与电流的关系式。这里仅讨论可逆电极反应中简单金属离子还原为汞齐的极谱波方程式。

一、简单金属离子还原为汞齐的极谱波方程式

若金属离子 M^{n+} 在滴汞电极上还原为金属M后溶于汞,形成汞齐 $M(Hg)$,电极反应可以写成



由于研究的体系是很稀的溶液,活度系数可近似认为是1,溶于汞中金属的活度系数也近似认为是1。假设电极反应是可逆的,滴汞电极的电位与电极表面上反应物质浓度的关系,可用能斯特公式表示

$$\varphi_{DME} = \varphi^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]_s}{[M(Hg)]_s} \quad (12-12)$$

式中: φ^\ominus 为该电极反应的标准电极电位; $[M^{n+}]_s$ 是电极表面金属离子的浓度; $[M(Hg)]_s$ 是电极表面汞齐中金属的浓度。

由于电极反应速率很快,极谱电流*i*受扩散过程控制,扩散电流与溶液本体金属离子浓度和电极表面金属离子浓度的梯度成正比

$$i = K_s([M^{n+}] - [M^{n+}]_s) \quad (12-13)$$

式中 $K_s = 607nD_s^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$; D_s 是金属离子在溶液中的扩散系数。金属离子在汞滴表面的浓度随电流的增加而减小,当电流达到极限扩散电流时 $[M^{n+}]_s$ 趋于零,故

$$\bar{i}_d = K_s [M^{n+}] \quad (12-14)$$

由式(12-13)可得到极谱波上任一点上 $[M^{n+}]_s$ 的表示式,并将式(12-14)代入得

$$[M^{n+}]_s = \frac{\bar{i}_d - i}{K_s} \quad (12-15)$$

另一方面,极谱波上任一点在电极表面汞齐中金属离子的浓度与扩散电流成正比

$$i = K_a [M(Hg)]_s$$

$$[M(Hg)]_s = \frac{i}{K_a} \quad (12-16)$$

式中 $K_a = 607nD_a^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$; D_a 是金属在汞中的扩散系数。

将式(12-15)和(12-16)代入式(12-12),得

$$\varphi_{DME} = \varphi^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_a}{K_s} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_d - i}{i} \quad (12-17)$$

式(12-17)为简单金属离子还原为汞齐的极谱波方程式。它表示极谱波上任一点滴汞电极电位与扩散电流的关系。根据半波电位的定义,当 $i = \bar{i}_d/2$ 时, $\varphi_{DME} = \varphi_{1/2}$ 则

$$\begin{aligned} \varphi_{1/2} &= \varphi^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_a}{K_s} \\ &= \varphi^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_a^{1/2}}{D_s^{1/2}} \end{aligned} \quad (12-18)$$

在一定实验条件下, φ^\ominus , D_a , D_s 均为常数,所以半波电位 $\varphi_{1/2}$ 是一个常数,与离子浓度无关,可作极谱定性分析的依据。

将式(12-18)代入式(12-17),得到简单金属离子的极谱还原波方程,即

$$\varphi_{\text{DME}} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_d - i}{i} \quad (12-19)$$

二、半波电位的测定和电极反应可逆性的判断

根据极谱波方程式(12-19)可以准确测定 $\varphi_{1/2}$ 。通常以 $\lg \frac{i}{\bar{i}_d - i}$ 为纵坐标, φ_{DME} 为横坐标绘图, 得一直线, 其斜率为 $n/0.059$ (25°C)。在这直线上 $\lg \frac{i}{\bar{i}_d - i} = 0$ 时的电位为半波电位, 并且从直线的斜率可以求出电极反应电子数 n 值。这种方法称为极谱波的对数分析法。图 12-9 为 $10^{-3} \text{ mol/L Tl}^+$ 离子在 0.9 mol/L KCl 溶液中所得 $i - \varphi_{\text{DME}}$ 曲线和 $\lg [i/(\bar{i}_d - i)] - \varphi_{\text{DME}}$ 图, 由图求得 $n = 1, \varphi_{1/2} = -0.48 \text{ V}$ 。

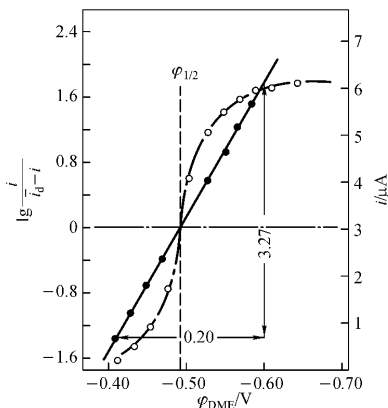


图 12-9 对数作图法

对极谱波进行对数分析还可以判断电极反应的可逆性。如用上述方法作图时, 若得到良好的直线, 求得的 n 值非常接近整数,

则电极反应是可逆的。若作图时得不到很好的直线,或求得的 n 值与整数偏离较大,则电极反应是不可逆的。

三、半波电位及其影响因素

半波电位 $\varphi_{1/2}$ 是极谱分析的重要常数。当支持电解质的种类和浓度以及温度一定时, $\varphi_{1/2}$ 与被测物质的浓度无关。从理论上来说,半波电位可以作为极谱定性分析的依据。然而由于极谱分析可以使用的电极电位的范围有限(一般不过 2 V),许多物质的氧化还原电位都集中在很窄的电位范围内,而且有许多物质的半

表 12-1 某些金属离子在不同底液中的半波电位
(V vs. SCE)

金属离子	1 mol/L KCl	1 mol/L HCl	1 mol/L KOH (NaOH)	2 mol/L HAc + 2 mol/L NH ₄ Ac	1 mol/L NH ₃ ·H ₂ O + 1 mol/L NH ₄ Cl
Al ³⁺	-1.75	—	—	—	—
Fe ³⁺	>0	>0	—	>0	—
Fe ²⁺	-1.30	—	1.46 (-0.9)	—	1.49 (-0.34)
Cr ³⁺	-0.85 -1.47	-0.99 -1.26	-0.92	-1.2	-1.43 -1.71
Mn ²⁺	-1.51	—	-1.70	—	-1.66
Co ²⁺	-1.30	—	-1.43	-1.14	-1.29
Ni ²⁺	-1.10	—	—	-1.10	-1.10
Zn ²⁺	-1.00	—	-1.48	-1.10	-1.35
In ³⁺	-0.60	-0.60	-1.09	-0.71	—
Cd ²⁺	-0.64	-0.64	-0.76	-0.65	-0.81
Pb ²⁺	-0.44	-0.44	-0.76	-0.50	—
Tl ⁺	-0.48	-0.48	-0.46	-0.47	-0.48
Cu ²⁺	+0.04 -0.22	+0.04 -0.22	-0.41	-0.07	-0.24 -0.51
Bi ³⁺	—	-0.09	-0.6	-0.25	—

注 括号内为氧化波,两个数值的表示两级还原, —表示在氢波后或发生水解、沉淀现象。

波电位相差不大或甚至重叠,因此用极谱半波电位作定性分析的实际意义不大。但掌握各种物质在不同底液中的半波电位和影响半波电位的因素仍然是很重要的。因为通过半波电位,可以了解在某种溶液体系下,各种物质产生极谱波的电位,所以对选择合适的分析条件,避免共存物质的干扰等是有意义的。表 12-1 列出了某些金属离子在不同底液中的半波电位数据。

影响半波电位的主要因素有:

1. 支持电解质的种类和浓度 同一物质在不同支持电解质溶液中半波电位常不相同,即使在相同的支持电解质中,因支持电解质浓度不同,半波电位也有差异。例如 Pb^{2+} 在 0.1 M 和 3 mol/L KCl 溶液中的半波电位分别为 -0.386 V , -0.431 V 和 -0.483 V 。这主要是支持电解质浓度不同引起离子强度的变化,影响被测定物质的活度系数,因而影响极谱波的半波电位。

2. 溶液的酸度 不少极谱波的半波电位与溶液酸度有关。例如电极反应: $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$, 在酸性溶液中,半波电位为 -0.97 V , 而在中性溶液中则为 -1.85 V 。这是因为在酸性溶液中,氢离子浓度较大,有利于电极反应的进行,所以半波电位较正。

3. 络合物的形成 在极谱分析中,有些支持电解质与被测离子有络合作用。有时为了消除干扰,要在溶液中加入适当的络合剂,使被测离子生成络合物,这都会影响半波电位的数值。当络合剂浓度一定时,形成的络合物越稳定,即 $K_{\text{稳}}$ 越大,半波电位向负移动越多。例如 Cd^{2+} 在 0.1 mol/L KNO_3 - 1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0.01% 明胶和在 0.1 mol/L KNO_3 - 1 mol/L KCN - 0.01% 明胶的底液中,其半波电位分别为 -0.78 V 和 -1.16 V (vs. SCE)。这是因为 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ 比 $\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$ 稳定得多的缘故。当络合物的 $K_{\text{稳}}$ 一定时,络合剂的浓度越大,半波电位向负方向移动越多。例如, Cd^{2+} 在 0.1 mol/L NH_4NO_3 - 0.1 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 mol/L

$\text{NH}_4\text{NO}_3 - 2 \text{ mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的支持电解质中,半波电位分别为 -0.67 V 和 -0.85 V (vs. SCE),这显然是因为在后一种溶液中,络合剂 NH_3 的浓度较大所致。

4. 温度 一般温度升高 1 K ,半波电位向负方向移动 1 mV 。可见,温度对半波电位影响不大。但是,在温度变化较大时,则应对半波电位进行校正。

四、不可逆极谱波

前面讨论的是可逆极谱波,它们的电极反应是可逆反应,电极反应速率很快,电流的大小完全受扩散所控制。当电极反应速率较慢而成为控制步骤时,极谱电流受电极反应速率控制,这类极谱波称为不可逆波。

不可逆波的电极反应是不可逆的,其波形倾斜,如图 12-10。在 AB 段电位不够负时,电极反应速率很慢,没有明显电流通过。波的 BC 段,电位逐渐变负,超电位逐渐被克服,电极反应速率增加,电流也增加。波的 CD 段,电位足够负,电极反应速率加快,形成完全浓差极化,即此时的电流仍然是受扩散控制的,因此仍然可以用来作定量分析。

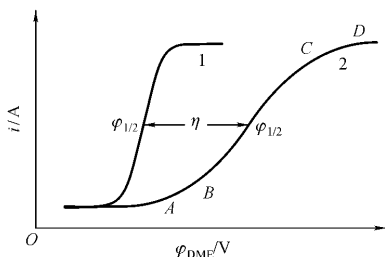


图 12-10 可逆波与不可逆波

1—可逆波 2—不可逆波

12-6 单扫描极谱法

单扫描极谱法(Single-Sweep Polarography)与经典极谱法相似,加到电解池两极间的也是直流电压,也是根据电流-电压曲线来进行分析的。所不同的是加到电解池两电极的电压扫描速率不同。经典极谱加电压速率缓慢,一般为 0.2 V/min ,获得一个极谱波需要近百滴汞。这样对于一个滴汞来说,它的电位变化很小,因此这种方法也称为恒电位极谱法。而单扫描极谱法是在一滴汞生长的后期,将一锯齿形脉冲电压加在电解池的两个电极上进行电解,电压扫描速率很快,一般为 0.25 V/s ,在一滴汞上就可获得一个完整的极谱波。由于电压扫描的速率特别快,只有采用长余辉的阴极射线示波器才能在一个汞滴上观察其电流-电压曲线,故这种方法也称为单扫描示波极谱法。又因为在这种方法中加在每一滴汞上的电位是随时间线性变化的,因此又将此法称为线性变位极谱法。IUPAC推荐称为单扫描极谱法。

一、基本原理

单扫描极谱法的基本装置如图12-11所示。 V 为极化电压(锯齿波电压或线性电压)发生器。由极化电压发生器产生的随时间作线性变化的扫描电压,加在置于电解池试液中的DME和Pt辅助电极上,待测物质在滴汞电极上还原后所产生的极谱电流在电阻 R 上产生电位降 iR 。将此电位降经放大器(图中未画出)放大后,加到示波器的垂直偏向板上,因此垂直偏向板代表电流坐标。另外,把DME与SCE之间的电位差经放大后加到示波器的水平偏向板上,因此水平偏向板代表工作电极(DME)的极化电压。于是,在示波器的荧光屏上直接显示电流(i)-电位(φ_{DME})峰形曲线,如图12-12所示。由于这种方法外加电压变化速率很快,当达到可还原物质分解电压时,电极表面附近的被测物质在电

极上迅速地起电化学反应,因此电流急剧增加。随后,当电压再增加时,电极表面附近去极剂(在极化电极上起反应的物质)显著贫乏,扩散层厚度增加,电流又迅速下降。因而 $i - \varphi_{\text{DME}}$ 曲线出现峰形。峰电流的最大值称为峰值电流,即峰电流,以 i_p 表示。峰值电流所对应的电位称峰值电位,即峰电位,以 φ_p 表示。

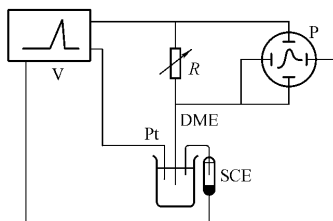


图 12-11 单扫描极谱仪的基本电路
V—极化电压;R—可调电阻;P—示波器;DME—滴汞电极;SCE—甘汞电极;Pt—辅助电极

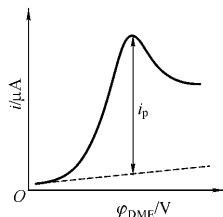


图 12-12 单扫描极谱波形

由于汞滴面积随时间的变化而变化,因此当加上锯齿波扫描电压时,不可能得到一个稳定的图形。为了解决此问题,国产 JP 系列示波极谱仪是控制汞滴下落的时间间隔为 7 s,前 5 s 不扫描,在滴汞寿命的最后 2 s 进行扫描。扫描完毕,汞滴同时落下,然后开始第二滴汞的成长和扫描。为此,仪器中设有定时和同步线路,每 7 s 强制汞滴滴下,并开始计时,前 5 s 为静止时间,即保持在起始电压 U_i (U_i 可任意控制),不扫描;接着扫描 2 s,扫描电压为 0.5 V。这样就达到了汞滴定时,扫描同步,使每滴汞的 $i - \varphi_{\text{DME}}$ 曲线有良好的重现性。另外,因每次扫描都是在滴汞生长后期 2 s 内进行的,此时汞滴的表面积最大,且面积的变化率最小,电容电流较小。所以,得到的极谱电流中电解电流的成分较大,电容电流较小。这就是单扫描极谱法的灵敏度比经典极谱法灵敏度高的原因。单扫描极谱法整个工作过程中滴汞电极面积、电解电流及电

容电流随时间的变化情况如图 12-13 所示。

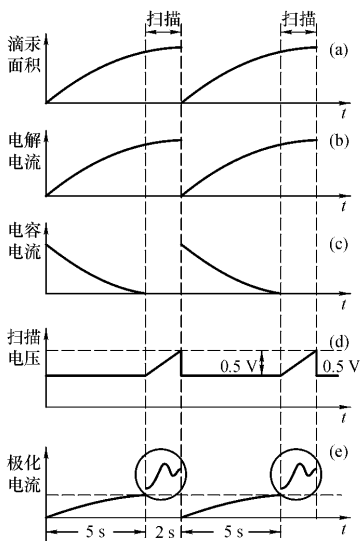


图 12-13 单扫描极谱法原理示意图

从图 12-11 可见,单扫描极谱仪采用了三电极系统电解池。目前各国生产的各种极谱仪大都采用三电极系统(图 12-14),除工作电极 W、参比电极 R 外,尚有一个辅助电极 C(又称对电极),辅助电极一般为铂丝电极。三电极系统的作用如下:当回路的电阻较大(如使用市售陶瓷塞甘汞电极或在非水介质中进行测定)或电解池电流较大时,电解池的 iR 降便相当大,此时工作电极的电位就不能简单地用外加

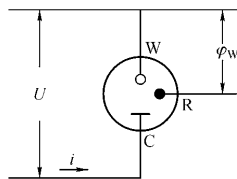


图 12-14 三电极极谱仪电路示意图

电压来表示了。引入辅助电极,在极谱电解池系统中,外加电压 U 加到工作电极 W 和辅助电极 C 之间,如果 U 足够大,则可引起此回路中有电解电流 i 通过,此时

$$U = \varphi_C - \varphi_W + iR \quad (12-20)$$

极谱波实际上就是 i 与 φ_W 的关系曲线。 i 很容易由 W 和 C 电路中求得。困难是如何准确地测定 φ_W ,而不受 φ_C 和 iR 降的影响。为此在电解池中放置第三个电极,即参比电极,将它与工作电极和运算放大器等电子元件(图中未画出)组成一个电位监测回路。由于此回路中的阻抗甚高,所以实际上没有明显的电流通过,回路中的电压降可以忽略。监测回路随时显示电解过程中工作电极对参比电极的电位 φ_W 。

二、电流-电位曲线

单扫描极谱的可逆波的峰电流 i_p 符合兰德尔斯(J. E. B. Randles)-休维奇(A. Sevcik)方程式

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} m^{2/3} t_p^{2/3} v^{1/2} c \quad (25^\circ\text{C}) \quad (12-21)$$

式中: i_p 为峰电流(μA); n 为电极反应电子转移数; D 为扩散系数(cm^2/s); m 为汞通过毛细管的质量流速(mg/s); t_p 为电流峰出现的时间(从汞滴开始生成时算起, s); v 为扫描速率(mV/s); c 为被测物质浓度(mmol/L)。

从式(12-21)可见,在一定的底液及实验条件下,峰电流与被测物质的浓度成正比

$$i_p = Kc \quad (12-22)$$

这是单扫描极谱法定量分析的基础。

同时还可看出,峰电流与 $v^{1/2}$ 成正比,扫描速率大,有利于峰电流增大,但电容电流也随 v 增大,故 v 也不能太大,否则将降低信噪比。为了进一步提高分辨率,仪器设有导数装置,可以进行一阶、二阶导数测定。

在 25°C 时 ,单扫描极谱可逆波的峰电位 φ_p 与相应经典极谱的半波电位 $\varphi_{1/2}$ 的关系为

$$\begin{aligned}\varphi_p &= \varphi_{1/2} \pm 1.1 \frac{RT}{nF} \\ &= \varphi_{1/2} \pm \frac{0.028}{n} \text{ V}\end{aligned}\quad (12-23)$$

式(12-23)右端第二项的符号 ,对还原波用“ - ”号 ,对氧化波用“ + ”号 ,即还原过程 φ_p 较 $\varphi_{1/2}$ 负 $0.028/n(\text{V})$,对氧化过程 φ_p 比 $\varphi_{1/2}$ 正 $0.028/n(\text{V})$ 。因此 ,可逆波的还原峰电位与氧化峰电位相差 $0.056/n(\text{V})$ 。

三、单扫描极谱法的特点和应用

(1) 方法快速。只在一滴汞上通过一次电压扫描即可直接在荧光屏上读取峰高值 ,数秒钟可完成一次测量 ,特别适合于大批量样品的常规分析。

(2) 灵敏度高。测定灵敏度一般可达 10^{-7} mol/L ,比经典极谱法约高两个数量级。若配合以平行催化或形成络合物产生吸附富集等手段 ,其检出限可达 10^{-8} mol/L ,甚至可达 10^{-9} mol/L ,因此可直接测定天然水中的阴、阳离子和一般微量或痕量有机污染物等。

(3) 分辨率较好。由于极谱波呈峰形 ,两组分峰电位相差 0.1 V ,就可分开 ,采用导数波分辨率更高。

(4) 由于氧在滴汞电极上的还原是不可逆的 ,其干扰作用大为降低 ,当被测物质浓度较高时或使用导数波时 ,往往可以不必除氧 ,实验中一般不加极大抑制剂。若遇有极大现象出现(如氨性底液中进行测定)时 ,加入少量极大抑制剂也是必要的。

一般地说 ,经典极谱法能测定的物质 ,单扫描极谱法也能测定。有时经典极谱法测定有困难的 ,单扫描极谱法也可以测定。例如钢铁中钛的测定 ,单扫描极谱法可以在不分离铁的情况下直

接测定钛,但经典极谱法则不可能。因此,单扫描极谱法在各种工作领域中,对金属或非金属元素以及各类有机物的分析测试已经得到广泛应用。

12-7 循环伏安法

一、基本原理

循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)与单扫描极谱法相似,都是以快速线性扫描的方式施加电压。其不同之处是单扫描极谱法施加的是锯齿波电压,而循环伏安法施加的是三角波电压,如图 12-15 所示。当线性扫描由起始电压 φ_i 开始,随时间按一定方向作线性扫描,达到终止电压

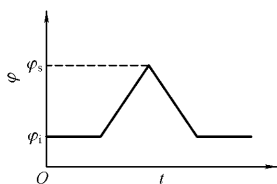


图 12-15 三角波扫描电压

φ_s 后,将扫描反向,以相同的扫速返回到原来的起始扫描电压 φ_i 。如果前半部扫描(电压上升部分)为去极剂在电极上被还原的阴极过程,则后半部扫描(电压下降部分)为还原产物重新被氧化的阳极过程。因此,一次三角波扫描完成一个还原过程和氧化过程的循环。同时,所使用的工作电极是表面固定的微电极(如悬汞电极、汞膜电极或其他固体电极等),所以叫做循环伏安法。所得的 $i-\varphi$ 曲线称为循环伏安图(图 12-16)。图中有两个峰电流,阴极峰电流 i_{p_c} 和阳极峰电流 i_{p_a} ;两个峰电位,阴极峰电位 φ_{p_c} 和阳极峰电位 φ_{p_a} ,其峰电位之差用 $\Delta\varphi_p$ 表示。两个峰电流值、两个峰电流的比值和两个峰电位值及其差 $\Delta\varphi_p$ 是循环伏安法中最重要的参数。

设还原过程

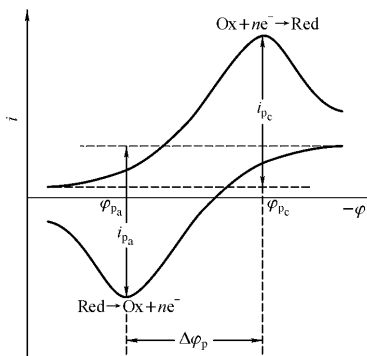
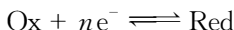


图 12-16 循环伏安图



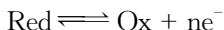
为可逆过程, 则峰电流可用 Randles - Sevcik 方程式 (12-21) 表示

$$i_{pc} = 269 n^{3/2} A D_{\text{Ox}}^{1/2} v^{1/2} c \quad (12-24)$$

其峰电位 φ_{pc} 与半波电位 $\varphi_{1/2}$ 的关系由式 (12-23) 可得

$$\varphi_{pc} = \varphi_{1/2} - \frac{28}{n} \text{ mV } (25^{\circ}\text{C}) \quad (12-25)$$

设其氧化过程



也为可逆过程, 则峰电流仍可用式 (12-21) 表示

$$i_{pa} = 269 n^{3/2} A D_{\text{Red}}^{1/2} v^{1/2} c \quad (12-26)$$

其峰电位 φ_{pa} 与半波电位 $\varphi_{1/2}$ 的关系为

$$\varphi_{pa} = \varphi_{1/2} + \frac{28}{n} \text{ mV } (25^{\circ}\text{C}) \quad (12-27)$$

由式 (12-24) (12-26) 可得 阳、阴极峰电流之比值 (设 $D_{\text{Ox}} = D_{\text{Red}}$) 为

$$\frac{i_{p_a}}{i_{p_c}} = 1 \quad (12-28)$$

由式(12-25)和式(12-27)可得,阳、阴极峰电位之差 $\Delta\varphi_p$ 为

$$\Delta\varphi_p = \varphi_{p_a} - \varphi_{p_c} = \frac{56}{n} \text{ mV} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (12-29)$$

这些是可逆体系的循环伏安图的特征值。

二、应用

循环伏安法通常不用来作成分分析,成分分析用单向扫描就可完成。循环伏安法一般用于研究电极过程,如判断电极过程的可逆性,电极吸附现象以及电极反应的机理等,是电化学基础理论研究的手段。

1. 电极过程可逆性的研究 对于可逆体系, $\Delta\varphi_p = \frac{56}{n} \text{ mV}$ (25°C), $i_{p_a}/i_{p_c} \approx 1$; 对于不可逆体系, $\Delta\varphi_p > \frac{56}{n} \text{ mV}$, $i_{p_a}/i_{p_c} < 1$, 两峰相隔越远,两峰电流比值越小,越不可逆。图 12-17 为 0.1 mol/L KCl 中 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的循环伏安图。可见, Cd^{2+} 的电极过程是可逆的,而 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 是不可逆的。

2. 电极吸附性的研究 电极上的吸附现象往往使循环伏安

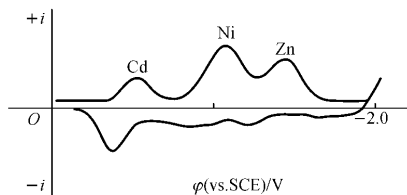


图 12-17 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的循环伏安图,
底液 0.1 mol/L KCl

图变形或分裂出新的峰。若反应物或产物在电极表面上弱吸附，伏安图形变动不大，仅使峰电流值增加(图 12-18(a)(b))。若反应物或产物在电极上为强吸附，则在正常峰之后或之前产生新的吸附峰(图 12-18(c)(d))。如果反应物强吸附，则在主峰后产生一小吸附峰(图 12-18(c))。若产物为强吸附，则小峰发生在主峰之前(图 12-18(d))，其吸附峰电流的大小决定于反应物的浓度、吸附自由能的大小和扫描速率等。

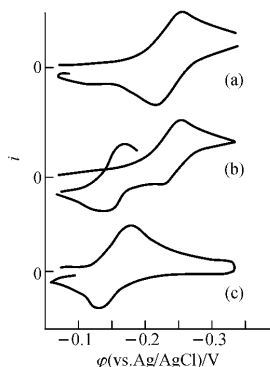
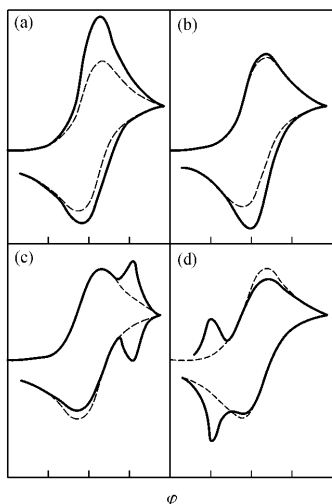


图 12-19 循环伏安图

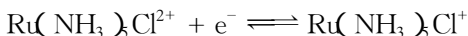
(a) 10^{-3} mol/L $\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^{2+}$ ，循环扫描时间 100 ms (b) 溶液同 a，循环扫描时间为 500 ms；(c) 10^{-3} mol/L $\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}^{3+}$ ，循环扫描时间 100 ms 支持电解质均为 0.171 mol/L 甲苯磺酸，25°C

图 12-18 电极反应中反应物或产物吸附的循环伏安图

(a) 反应物弱吸附 (b) 产物弱吸附；(c) 反应物强吸附；(d) 产物强吸附
——有吸附时；- - - - - 不存在吸附时

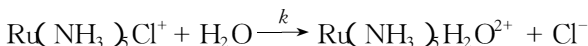
3. 电化学-化学耦联反应过程的研究 例如，在研究无机化

合物一氯五氨络钌离子 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ 的电极反应机理时得到循环伏安图(图 12-19)。在扫描速率很高的情况下,从图 12-19(a)可以看出,只出现一阴极波和一阳极波。其电极反应为



阴极波为 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ 的还原,阳极波为 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^+$ 的氧化。

在扫速较慢的情况下,从图 12-19(b)可见,除原来的一对阴、阳极峰外,在较正的电位处出现一对新的氧化还原峰。这是因为当扫速较慢时,反应产物 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^+$ 生成水合络离子



由于有较长的时间,使得这一化学反应得以进行,所以在电极表面溶液中形成较多的水合络离子,能在较正的电位处发生电极反应,出现阴极峰和阳极峰

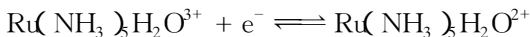


图 12-19(c)为 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ 溶液的循环伏安图。它证实了图 12-19(b)中较正电位处的峰是水合钌离子还原及其产物氧化的结果。

12-8 脉冲极谱法

一、基本原理

脉冲极谱法(Pulse Polarography, PP)是在滴汞电极每滴汞生成后期即将滴下之前的很短时间间隔中,施加一个低频率的矩形脉冲电压,然后记录通过电解池的脉冲电解电流与电位的关系曲线。由于加电压和读取电流的方式不同,分为微分脉冲极谱和常规脉冲极谱。

(一) 微分脉冲极谱(Differential Pulse Polarography, DPP)

微分脉冲极谱法是用滴汞电极为工作电极。在滴汞电极上除了加一个像直流极谱一样缓慢变化的直流电压(一般为 0.1 V/min)外,滴汞生长到后期(汞滴滴下时间 t_d 一般为 $0.5 \sim 5 \text{ s}$)叠加一个脉冲高度(ΔU)为 $10 \sim 100 \text{ mV}$ 的脉冲电压。脉冲的持续时

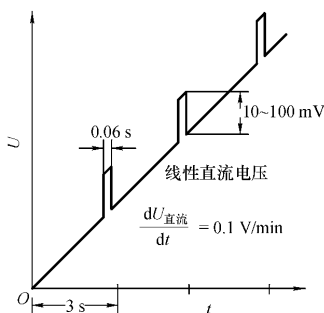


图 12-20 微分脉冲极谱施加的电压波形

间为 $40 \sim 80 \text{ ms}$ (例如 60 ms),如图 12-20 所示。当直流扫描电压到达被测物质的分解电压时,所加的脉冲电压就使电极产生脉冲电解电流和电容电流。由于电容电流以 $e^{-t/Rc}$ 关系衰减,电解电流以 $t^{-1/2}$ 关系衰减,因此经适当延时(例如 60 ms)后,电容电流几乎衰减为零,而电解电流仍相当大。如果在脉冲加入前 20 ms 和终止前 20 ms 之内测量电流(如图 12-21 所示的 t_1 和 t_2),则两次测量的电流差值 Δi ,便是扣除了电容电流后的纯脉冲电解电流。如此在相同时间区间里记录其 Δi ,即得微分脉冲极谱波,其图形呈峰形。因为当脉冲电压叠加在直流极谱波的残余电流或极限电流部分时,都不会使电解电流发生显著的变化,故 Δi 值均很小。当脉冲电压叠加在半波电位附近时,将使电解电流发生很大的变化,故 Δi 就比较大,所以得到图 12-22 所示 DPP 图。通过测量峰高可进行定量分析。

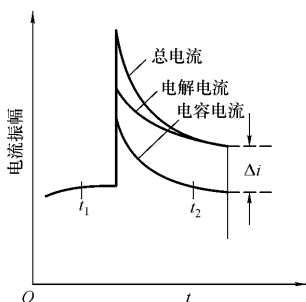


图 12-21 微分脉冲极谱的电流-时间曲线

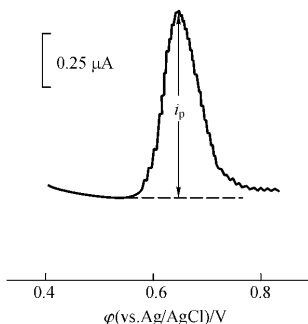


图 12-22 Cd^{2+} 的 DPP 图

0.04 mol/L 邻苯二甲酸氢钾 - 8.9×10^{-6} mol/L Cd^{2+}

(二) 常规脉冲极谱 (Normal pulse Polarography, NPP)

常规脉冲极谱的工作原理与微分脉冲极谱基本相同。不同之处在于加电压和读取电流的方式等。常规脉冲极谱向电解池加压的方式如图 12-23 所示。它是在一个不发生电极反应的、恒定的某一起始电压 U_i 的基础上, 叠加一个振幅随时间线性增加的

阶梯形脉冲电压,即在加脉冲电压前每一滴汞上的电位是相同的;加脉冲电压后每一滴汞上的电位是不同的,后一滴汞上的电位比前一滴汞上的电位负一个固定值 ΔU (对还原过程)或正一个固定值 ΔU (对氧化过程)。脉冲振幅可以在 $0\sim 2\text{ V}$ 间选择,脉冲的持续时间为 $40\sim 80\text{ ms}$ 。在脉冲后期测量电流,经放大记录,即得常规脉冲极谱波(见图 12-24)。因为采用这种形式的脉冲电压,每一个脉冲所提供的电解电流都是受扩散过程所控制,所记录的电流为扩散电流,因此 NPP 图与经典(直流)极谱相似,为一台阶波。通过测量平台的波高,可以进行定量分析。

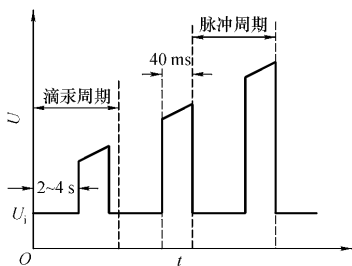


图 12-23 NPP 的脉冲电压

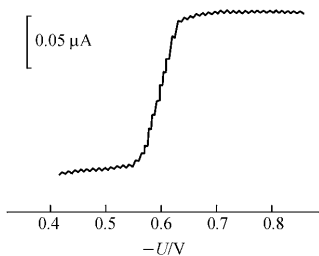


图 12-24 Cd^{2+} NPP 图

0.04 mol/L 邻苯二甲酸氢钾 - $8.9 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ Cd^{2+}

二、特点和应用

(1) 灵敏度高。由于采用了加脉冲电压的方法,大大降低了电容电流,提高了信噪比,使灵敏度大大提高。对电极反应可逆的物质灵敏度可达 10^{-8} mol/L,对不可逆的物质可以达到 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ mol/L。如果与溶出伏安方法相结合,可高达 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ mol/L,是目前灵敏度最高的极谱方法。

(2) 分辨力强。微分脉冲极谱法对两个峰电位相差 $25 \sim 30$ mV 的电流峰即可分开。同时,使前波的影响也大为减小,提高了方法的选择性。

(3) 应用广泛。由于该法具有灵敏度高、选择性好,并有效地消除了支持电解质中杂质的影响,在极稀的底液中也可得到良好的波形,对不可逆波的灵敏度亦很高等优点。所以,在矿石、合金及高纯物质中微量痕量组分的测定、有机物及药物和环境污染物的分析测定以及在病理、生理的研究等方面都获得了广泛的应用。

12-9 电分析化学的新进展

电分析化学是电化学和分析化学学科的重要组成部分。它的内容极为丰富、方法多样而灵活,被广泛应用于各种研究领域。近年来,电分析化学在方法、技术和应用等方面取得长足发展,并呈蓬勃上升趋势。本章将在化学修饰电极、超微电极和光谱电化学等方面进行一些简单介绍。

一、化学修饰电极

化学修饰电极(Chemically Modified Electrodes, CMEs)是由导体或半导体制作的电极,在电极表面涂敷了单分子的、多分子的、离子的或聚合物的化学物薄膜,借 Faraday(电荷消耗)反应而呈现出此修饰薄膜的科学的、电化学的以及/或光学的性质。

与电分析化学中所使用的其他电极相比, CMEs 最突出的特性是, 在电极表面接着或涂敷了具有选择性化学基团的一层薄膜(从单分子层到几微米)。它是按人们意图设计的, 并赋予了电极某种预定的性质, 如化学的、电化学的、光学的、电学的和传输性等, 从而有选择地进行所期望的反应, 在分子水平上实现了电极功能设计。因此, 化学修饰电极可以理解为电极表面经分子设计、其表面被人工剪裁过的任何电极。在电分析化学中, 一般所用的电极如汞、铂、金和碳等, 它们长期以来仅仅为电化学反应提供一个电子得失的场所, 即只有电子授受的单一作用。而化学修饰电极的表面性质比一般电极和离子选择性电极(ISE)要宽广得多, 它概括了有意图设计的最高形式, 设计相界面, 设计电极表面和电极之间的膜中分配和传输性质。CMEs 和 ISE 不同点还在于, CMEs 一般用安培法, 利用 Faraday(电荷转移) 反应进行实验测定或研究。而 ISE 一般总是用电位法测定相界电位(界面电位差) 来进行分析的。

1975 年 Miller 和 Murray 分别独立地报道了按人为设计对电极表面进行化学修饰的研究, 标志着化学修饰电极的正式问世。经过 20 多年的发展, 化学修饰电极不仅成为近代电化学、电分析化学的最新成就之一, 而且也为整个化学学科的发展显示出美好的前景。

化学修饰电极的基底材料主要是碳(包括石墨、热解石墨和玻璃碳 GC) 和贵金属及半导体。这些固体电极在实施修饰步骤之前, 必须首先经过表面的清洁处理。目的是为获得一种新鲜的、活性的和重现性好的电极表面状态, 以利于后继的修饰步骤进行。另一个重要目的, 为取得溶液中氧化还原体在裸电极上反应的电化学参数, 以期与接着在电极表面上的行为比较。处理步骤分两步, 第一步是机械研磨和抛光。用金刚砂纸、 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末在粒度降低的顺序下机械研磨、抛光至镜面程度; 第二步是化学法和电化学法处理。特别是电化学的处理, 是最常用来清洁、活化电极

表面的手段。电化学法常用强的矿物酸或中性电解质溶液,有时也用弱的配合性缓冲溶液(如醋酸和磷酸)在恒电位、恒电流或循环电位扫描下极化,取决于扫描电位终止的电位不同,可获得氧化的、还原的或干净的电极表面。电化学方法还能在试液中直接进行电极处理,方法简便易行。

(一) 化学修饰电极的制备和类型

化学修饰电极的制备是开展这个领域研究的关键步骤。电极表面的修饰方法依其类型、功能和基底电极材料的性质和要求而不同。按修饰电极表面上微结构的尺度分类,有单分子层和多分子层(以聚合物薄膜为主)两大类型,此外还有组合型等。制备单分子层主要有共价键法、吸附法、欠电位沉积法及近年提出的 LB(Langmuir-Blodgett)膜法和 SA(Self-Assembling)膜法。制备多分子层修饰电极的主要方法是聚合物薄膜法,还有气相沉积法。在前一种方法中,又分为从单体出发和从聚合物出发制备聚合物薄膜电极两种途径。化学修饰电极的制备和类型见图 12-25。

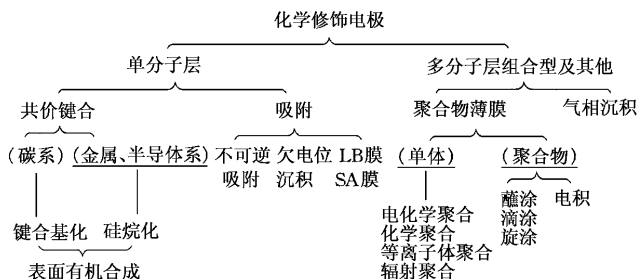




图 12-25 化学修饰电极的制备和类型示意图

1. 共价键合型修饰电极 这类电极是将被修饰的分子通过共价键的连接方式结合到电极表面。修饰一般分两步进行,第一步是电极表面的预处理,以引入可供键合的基;第二步是进行表面有机合成,通过键合反应把预定功能团接着在电极表面。这类电

极较稳定,寿命长。电极材料有碳电极、金属和金属氧化物电极。

Anson 将磨光的碳电极在高温下与 O_2 作用,形成较多的含氧基团,如羧基、羟基、酸酐和羰基等。然后用 $SOCl_2$ 跟这些含氧基团作用,形成了 $\text{---C}(=\text{O})\text{---Cl}$ 。由于 $\text{---C}(=\text{O})\text{---Cl}$ 是活泼的,所以一旦接上去后,会立刻与所需要接上去的物质如 $H_2NCH_2\text{---}$  反应,结果

得到 $\text{---C}(=\text{O})\text{---NH---CH}_2\text{---}$  ,于是通过酰胺键把吡啶基接到了电极

表面。再用电活性物质 $(NH_3)_5RuH_2O]^{2+}$ 与吡啶基配合,得到活

性物质 $(NH_3)_5RuH_2O]^{2+}$ 与吡啶基配合,得到活

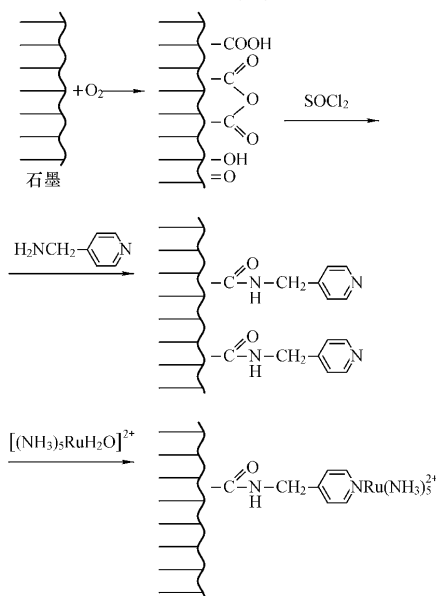


图 12-26 分子接着过程

性的电极表面,见图 12-26。

金属和金属氧化物电极的表面一般有较多的羟基—OH,它可以被利用来进行有机硅烷化,引入—NH₂等活性基团,然后再结合上电活性的官能团。

Murray 在 Pt 电极表面利用—OH 与硅烷试剂乙二胺硅烷氧基硅烷的作用生成伯胺基。它能与含羰基或酸性氯化物的化合物反应,将电活性物质键合到电极表面,如图 12-27 所示。其中 DCC 是双环己基二亚胺,它是生成酰胺键的促进剂。

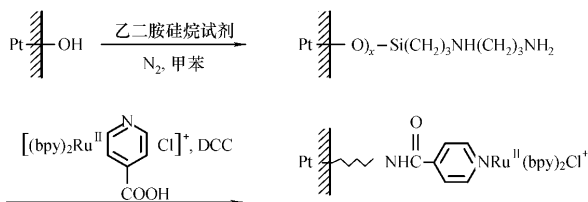


图 12-27 用硅烷化试剂的分子接着过程

共价键合的单分子层一般只有 $(0.1 \sim 1) \times 10^2 \text{ nm}$ 厚,修饰后电极的导电性较好,官能团接着较牢固,但其修饰步骤繁琐、费时,最终能接上的官能团的覆盖量也较低。

2. 吸附型修饰电极 吸附型修饰电极是利用基体电极的吸附作用,将有特定官能团的分子修饰到电极表面。它可以是强吸附物质的平衡吸附,也可以是离子的静电引力,还可以是 LB 膜的吸附方式。LB 膜的吸附是将具有脂肪疏水端和亲水端基团的双亲分子溶于挥发性的有机溶剂中,铺展在平静的气-水界面上,待溶剂挥发后沿水面横向施加一定的表面压,这样溶质分子便在水面上形成紧密排列的有序单分子膜,其亲水基伸向水相,而疏水基伸向气相,见图 12-28。然后将膜转移到固体电极表面,得到 LB 膜修饰电极。

吸附型修饰电极的修饰物通常为含有不饱和键,特别是苯环

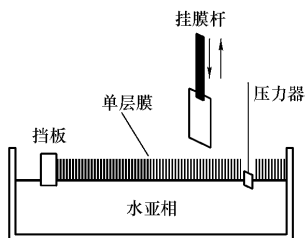


图 12-28 制备 LB 膜的装置示意图

等共轭双键结构的有机试剂和聚合物,因其 π 电子能与电极表面交叠、共享而被吸附。硫醇、二硫化物和硫化物能借 S 原子与金的作用,在金的表面形成有序的单分子膜,称为自组装(Self-Assembling, SA)膜。

被吸附修饰的试剂很多是配合剂,它对溶液中的组分可以进行选择性的富集,大大提高测定的灵敏度。如玻碳电极修饰 8-羟基喹啉后可用于 Tl^+ 的测定。修饰物也能对某些反应起催化作用,如 Anson 将双面钴卟啉吸附于石墨电极表面,它能在酸性溶液中催化还原 O_2 为 H_2O 。

3. 聚合物型修饰电极 聚合物型修饰电极的聚合层可通过电化学聚合、有机硅烷缩合和等离子体聚合连接而成。所谓电化学聚合是将单体在电极上电解氧化或还原,产生正离子自由基或负离子自由基,它们再进行缩合反应制成薄膜;有机硅烷缩合是利用有机硅烷化试剂易水解,发生水解聚合生成分子层;等离子体聚合是将单聚体的蒸气引入等离子反应器中进行等离子放电,引发聚合反应,在基体上形成聚合物膜。

除上述方法以外,将聚合物溶于适当的低沸点的溶液中,得到聚合物溶液,可用蘸涂法(将基底电极浸入到聚合物稀溶液中足够长的时间,靠吸附作用自然形成薄膜)、滴涂法(取数微升聚合物稀

溶液,滴加到电极表面,并使其挥发成膜)和旋涂法(用微量注射器取少许聚合物稀溶液,滴加到正在旋转的圆盘电极中心处,此时过多的溶液被抛出电极表面,余留部分在电极表面干燥成膜)等涂敷在电极上。该法在氧化还原型和离子交换型聚合物薄膜电极的制备方面应用广泛。

(二) 化学修饰电极在电分析中的应用

1. 化学修饰电极在提高选择性和灵敏度方面具有独特的优越性。化学修饰电极表面上的微结构可以提供多种能利用的势场,使待测物能进行有效的分离富集,借控制电位又能进一步提高选择性,而且还能把测定方法(如脉冲伏安法、溶出伏安法等)的灵敏度和修饰电极的选择性相结合,可以认为化学修饰电极是把分离、富集和选择性三者合而为一的理想体系。例如,柄山正树等在玻碳电极(GC)上分别以共价键合修饰了亚胺二乙酸(IDD)、乙二胺四乙酸(EDTA)和3,6-二氧环辛基-1,8-乙氨基-N,N,N',N'-四乙酸(GEDTA)。这类修饰电极用于循环伏安法测定Ag(I)时,可以大大提高分析的灵敏度(见表12-2)。

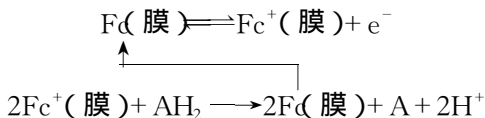
表 12-2 不同电极测定 Ag(I)的结果

电极	$i_{p_a}/\mu A$	φ_{p_a}/V	峰面积/cm ²
GC	0.08	0.220	0.120
GC/IDA	3.30	0.300	3.96
GC/EDTA	2.60	0.320	2.61
GC/GEDTA	3.50	0.300	4.29

2. 利用修饰电极制成各种电化学传感器。Lamiello 和 Yacynych 将 L-氨基酸氧化酶(LAAO)共价键合在玻碳电极表面形成化学修饰的酶电极。它可作为一些 L-氨基酸的电位传感器。电极对 L-苯基丙氨酸、L-蛋氨酸、L-亮氨酸在 $10^{-2} \sim 10^{-5}$ mol/L 范围有线性响应。

3. 修饰电极的催化作用。董绍俊等制备了聚乙烯二茂铁

(Fc)修饰电极,对水溶液中的抗坏血酸(AH₂)在较宽的pH和浓度范围内有良好的催化作用



这是平行催化过程,如此循环,电极电流大大增加,提高了测定AH₂的灵敏度。

二、超微电极

超微电极(Ultramicroelectrode)是指电极直径在nm~μm数量级的电极。其种类很多,按电极材料不同,可分为超微铂、金、汞电极和碳纤维电极,按其形状不同,可分为超微盘电极、环电极、球电极和组合式电极。组合式微电极由许多超微电极组合起来,构成微电极簇,具有超微电极的特征,总的电流又比较大。经常使用的Pt、Au、碳纤维电极是将这些材料的极细的丝封入玻璃毛细管中,然后抛光露出盘形端面而制成。

(一)超微电极的基本特征

1. 具有极小的电极半径和体积 在一般情况下,它的半径*r*在50μm以下,最小的已制成纳米级,能穿过单细胞膜达到其内部细胞质而进行检测,并且不破坏体内原有的平衡。它已成为研究神经系统中传导机理、生物体循环和器官功能跟踪检测的很好手段。

2. 具有很小的*iR*降 由于超微电极的表面积很小,相应电流的绝对值也很小(一般为nA至pA数量级),因此电解池的*iR*降常小至可以忽略不计。这样,在电阻较高的溶液中,如某些有机溶剂和未加支持电解质的水溶液中测量时,也可以用双电极体系代替为消除*iR*降而设计的三电极体系。

3. 具有很低的响应时间常数 由于超微电极面积积极小,而电极的双电层电容*C*又正比于电极面积,即*C*∝*r*²;而溶液阻抗

$R \propto \frac{1}{r}$, 所以时间常数 $RC \propto r$ (一般 $RC < 1 \mu\text{s}$)。这大大提高了电极响应速度和信噪比, 可用于快速的暂态研究, 可检测一般电化学方法难以检测的一些半衰期短的反应中间产物。

4. 易于达到稳定的电流 这是由于电极具有超微的几何尺寸及在溶液中的边缘效应(图 12-29)造成的。从图 12-29 可以看出, 物质在超微电极上的扩散面很快由平面转向球面。径向的扩散大大提高了传质效率。当扫描进行时, 扩散层很快就达到稳态, 因此易于达到稳定的电流。所以超微电极特别适合研究快速的电荷转移或快速电极反应的动力学。

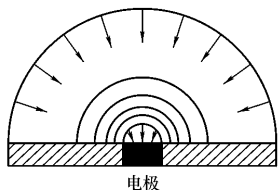


图 12-29 超微圆盘电极上的等浓度线

(二) 超微电极的应用

由于超微电极在生物体研究中, 不会损坏组织, 不因电解破坏测定体系的平衡, 适合单细胞水平的检测, 因此在生物分析及生命科学的研究中得到广泛的应用。如在活体分析中, 超微电极用作电化学探针, 检测动物脑神经组织中多巴胺及儿茶胺等物质浓度的变化。通过铂微电极测定血清中的抗坏血酸, 确定生物器官的循环障碍。用微型碳纤维电极植入动物体内进行活体组织的连续测定, 如对 O_2 的连续测定, 时间可达一月之久。

在痕量分析中, 碳纤维电极具有很高的信噪比, 电流虽小, 但检出限仍达到 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ mol/L}$, 甚至可达 10^{-10} mol/L 。如钨的检出限为 10^{-9} mol/L 。在流动体系中溶液的流速对微电极的影响很小, 用作流动注射的检测器充分显示微电极的优越性。不受 iR 降的影响, 可在高阻抗溶剂甚至非极性溶剂中检测, 在 HPLC 中常用的低极性、高阻抗的有机溶剂, 采用常规电极的电化学检测器难以检测, 而微电极可以构成性能优良的电化学检测器。在反应

动力学研究中,应用扫描速率 10000 V/s 的微电极可以观察到寿命仅 $1 \mu\text{s}$ 的物种,使电化检测进入微秒区。微电极响应速度快的独特性能,在光谱电化学的测量上已经显示出光辉的应用前景。

三、光谱电化学

光谱电化学(Spectroelectrochemistry)法是各种光谱技术与电化学方法结合的一种交叉学科方法。其中现场光谱电化学法是最重要的内容。

现场光谱电化学法是把光谱技术和电化学方法结合起来,在一个电解池内同时进行测量的方法。通常,用电化学方法产生激发信号,而体系对激发信号的响应,则以光谱技术进行监测,两者密切结合发挥了各自的优点,如用电化学方法容易控制调整物质的状态,能定量产生试剂等,而用光谱的方法则有利于识别物质。这样所取得的光谱信息直接反映电极上发生的电化学变化,使得从分子水平研究电极过程成为可能。目前,光谱电化学已在研究无机、有机、生物体氧化还原反应及电极表面等方面得到了公认。

光谱电化学方法一般按光入射电极方式可分两类,即光透射法(图 12-30(a)(b))和光反射法(图 12-30(c)(d))。光透射法是入射光横穿过电极和其邻接的溶液,这里又可因电解方式不同,而有半无限扩散(图 12-30(a))和薄层耗竭性电解(图 12-30(b))两种。光反射法按其反射方式的不同,分为全内反射(图 12-30(c))和镜面反射两种。前者是入射光束通过电极的背面,

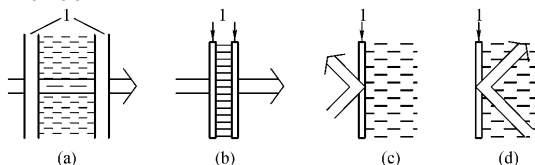


图 12-30 光谱电化学方法的类型

(a)(b)光透射法 (c)(d)光反射法 ; \uparrow —光透电极

射到电极和溶液的界面,当其入射角刚大于临界角时,产生光谱全反射;后者是入射光从溶液侧面射向电极表面。

(一) 电极与电池结构

光谱电化学使用光透电极(Optical Transparent Electrode, OTE),它要求有很好的透光性,又要求电阻值低。电极通常分为薄膜电极和微栅电极两类。

薄膜电极是将导电材料 SnO_2 , In_2O_3 , Au , Pt 等涂或镀到透明体(玻璃或石英)上。电极的膜越薄,透光性越好,但导电性差,即电阻较大。

微栅电极是由金属丝编制成网状而成。光可以从大量的细小网孔中通过。微栅电极经一定时间电解后,其扩散层厚度比小孔的尺寸要大得多,整个电极可看作平板电极。

按实际用途,光透薄层电池的结构有多种类型,图 12-31 为最常用的夹心式金网栅薄层电池。这种电池很容易在实验室自己

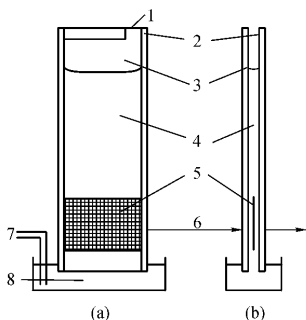


图 12-31 光透薄层电池(金网栅)

(a) 正视图;(b) 侧视图

1—吸溶液口;2—聚四氟乙烯胶带;3—玻璃片;4—溶液;5—透光金网栅;6—入射光的光程;7—参比电极和辅助电极;8—贮液器

组装。被测溶液由贮液器吸入到薄层电池的顶端。金网栅电极所覆盖的溶液只有 $40 \mu\text{L}$ 左右,液层厚度约为 0.2 mm ,这是为保持薄层电解特性给出的最大光程所允许的值。电解很短的时间,就能观察到物质明显的变化。

(二) 光谱电化学的应用

光谱电化学是研究电极反应机理的很好的手段。如测定体系的标准电极电位 φ^\ominus 和电子转移数 n 。薄层光谱电化学能借控制电位而快速准确地调整小体积溶液中的氧化态和还原态的浓度比,而且用光谱的方法同时就地测定。体系的电极电位可用 Nernst 方程表示为

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{O}]}{[\text{R}]} \right)_{\text{表面}} \quad (12-30)$$

式中 $\left(\frac{[\text{O}]}{[\text{R}]} \right)_{\text{表面}}$ 是指电极表面附近的氧化态和还原态的浓度比。

在薄层电解的情况下,电解开始很短时间(一般 $\leq 60 \text{ s}$),整体溶液中的 $\frac{[\text{O}]}{[\text{R}]}$ 值迅速调整到同样比,达到平衡时

$$\left(\frac{[\text{O}]}{[\text{R}]} \right)_{\text{表面}} = \left(\frac{[\text{O}]}{[\text{R}]} \right)_{\text{溶液}} \quad (12-31)$$

例如,邻二甲基二胺基联苯(OTLD),在 $+0.80 \text{ V}$ 和 $+0.40 \text{ V}$ 间,出现一清晰的氧化还原波。当外加电压由 $+0.40 \text{ V}$ 向正方向扫描,每改变一次电压,待平衡后,记录一次吸收光谱,求得光吸收值 A 。当电压为 $+0.40 \text{ V}$ 时 $[\text{O}]/[\text{R}] < 0.001$,为完全还原态的光吸收 A_1 ;当电压为 $+0.80 \text{ V}$ 时 $[\text{O}]/[\text{R}] > 1000$ 为完全氧化态的光吸收 A_3 。溶液中氧化态和还原态浓度比可由下式关系计算

$$\frac{[\text{O}]}{[\text{R}]} = \left(\frac{A_2 - A_1}{\epsilon b} \right) / \left(\frac{A_3 - A_2}{\epsilon b} \right) = \frac{A_2 - A_1}{A_3 - A_2} \quad (12-32)$$

式中, A_2 为氧化态和还原态混合物的光吸收; ϵ 是 OTLD 的摩尔吸收系数, b 为光程。

将式 (12-32) 代入式 (12-30) 得

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_2 - A_1}{A_3 - A_2}$$

25°C 时

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{A_2 - A_1}{A_3 - A_2} \quad (12-33)$$

以 φ 对 $\lg \frac{[O]}{[R]}$ 即 φ 对 $\lg \frac{A_2 - A_1}{A_3 - A_2}$ 作图, 如图 12-32 得一直线。由其斜率可求得 n , 由截距可求得 φ^{\ominus} 。上述体系的斜率为 30.8, 求出 $n = 1.92 \approx 2$, 即 2 个电子反应。截距为 0.612 V (vs. SCE) 相当于 $\varphi^{\ominus} = 0.854$ V (vs. SHE)。

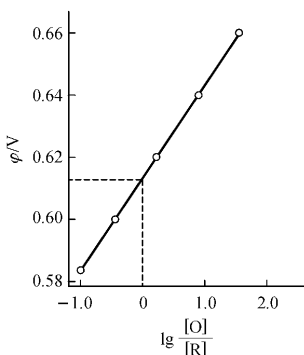



图 12-32 外加电位 φ 与 $\lg \frac{[O]}{[R]}$ 的关系图

思考题与习题

- 12-1 极谱法是一种特殊的电解方法, 其特殊性表现何在?
 12-2 请画出经典极谱法基本装置图, 并指明各主要元件的名称和作

用。

12-3 说明  形极谱波形成的原因。

12-4 尤考维奇方程式的数学表达式是什么？每个符号的意义和单位是什么？从尤考维奇方程式可以看出影响平均极限扩散电流的因素有哪些？

12-5 $\varphi_{1/2}$ 是什么？它有什么特点和用途？

12-6 极谱分析中主要干扰电流有哪些？各种干扰电流如何消除？

12-7 什么是极谱波的对数分析？它有什么用途？

12-8 什么是可逆波和不可逆波？它们的主要特点是什么？不可逆波能否用于极谱定量分析？

12-9 单扫描极谱法与经典极谱法的主要区别是什么？解释单扫描极谱波呈峰状的原因？

12-10 什么是循环伏安法？它的用途有哪些？

12-11 经典极谱的局限性是什么？单扫描极谱和脉冲极谱在这方面有什么改进？

12-12 某未知浓度的 Pb^{2+} 溶液，以直流极谱法测得平均极限扩散电流为 $4.0 \mu\text{A}$ ，加入 10.0 mL 浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Pb^{2+} 标准溶液于 10.0 mL 该待测试液后，再行测定，得到平均极限扩散电流为 $6.0 \mu\text{A}$ 。计算未知液 Pb^{2+} 的浓度。

12-13 根据下列实验数据计算试液中 Pb^{2+} 的质量浓度(以 mg/L 表示)

编号	电 解 液	在 -0.65 V 处测得电流 $i/\mu\text{A}$
1	$25.0 \text{ mL } 0.40 \text{ mol/L KNO}_3$ 稀释至 50 mL	12.4
2	$25.0 \text{ mL } 0.40 \text{ mol/L KNO}_3$ 加 10.0 mL 试液 稀释至 50.0 mL	58.9
3	$25.0 \text{ mL } 0.40 \text{ mol/L KNO}_3$ 加 10.0 mL 试液 加 $5.0 \text{ mL } 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L Pb}^{2+}$ 稀释至 50 mL	81.5

12-14 在 0.1 mol/L KCl 溶液中， Pb^{2+} 浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ，极谱分析时得到铅的平均极限扩散电流为 $20.0 \mu\text{A}$ ，所用毛细管的常数 $m^{2/3} t^{1/6}$ 为 $2.50 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{1/6}$ 。若铅离子还原成金属状态，计算 Pb^{2+} 在此介质中的扩散系数。

12-15 在稀的水溶液中氧的扩散系数为 $2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。在 0.01 mol/L KNO_3 溶液中氧的浓度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ，在 $\varphi_{\text{DME}}(\text{vs. SCE}) = -1.50 \text{ V}$ 处，所得平均极限扩散电流为 $5.8 \mu\text{A}$ ， m 及 t 分别为 1.85 mg/s 和 4.09 s 。在此条件下氧还原成什么状态？

12-16 某待测液为含 $4.20 \text{ mmol/L KNO}_3$ 的二甲基甲酰胺溶液，在 25°C 进行极谱电解时获得一还原波，在极谱波平台处（达到极限扩散电流时），10 滴汞的总滴落时间为 34.9 s ，20 滴汞的总质量为 0.1296 g ，平均极限扩散电流 (\bar{i}_d) 为 $14.25 \mu\text{A}$ ，并在极谱波的上升部分取得以下一系列数据，确定 NO_3^- 在二甲基甲酰胺 (DMF) 中极谱波的 $\varphi_{1/2}$ 以及 n 和 D 值。

$\varphi_{\text{DME}}(\text{vs. Ag/AgCl})/\text{V}$	$i/\mu\text{A}$	$\varphi_{\text{DME}}(\text{vs. Ag/AgCl})/\text{V}$	$i/\mu\text{A}$
-2.400	1.00	-2.460	6.00
-2.420	2.28	-2.480	9.00
-2.440	3.50	-2.500	11.17

12-17 在 25°C 时，应用极谱法测得某一体系极谱波的平均极限扩散电流 (\bar{i}_d) 为 $3.24 \mu\text{A}$ ，并在极谱波上升的部分得到如下的一系列数据。试求该体系极谱波的半波电位 ($\varphi_{1/2}$) 并判断其是否为可逆波，如为可逆波则求出其电极反应的电子转移数 (n) 值。

$\varphi_{\text{DME}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$i/\mu\text{A}$	$\varphi_{\text{DME}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$i/\mu\text{A}$
-0.395	0.48	-0.422	1.94
-0.406	0.97	-0.431	2.43
-0.415	1.40	-0.445	2.92

12-18 什么是化学修饰电极？与电分析中所使用的其他电极相比较有何突出的特点？

12-19 简述共价键合型、吸附型和聚合物型化学修饰电极的修饰方法。

12-20 举例说明化学修饰电极在电分析化学中的应用。

12-21 超微电极与一般微电极（如滴汞电极）相比较，其突出的特点是什么？它能应用于分析化学的哪些领域？为什么？

12-22 何谓光谱电化学？它是如何将光谱技术与电化学方法结合在

一起的？它可用来研究哪些电分析问题？

本章小结

本章主要讲述了经典极谱法、单扫描极谱法、循环伏安法和脉冲极谱法的基本原理及特点和应用。对电分析化学的某些新进展，如化学修饰电极、超微电极和光谱电化学等作了简要介绍。

1. 极谱法是特殊条件下的电解方法。它使用两个性质完全相反的电极，在静止的条件下电解被测物质的稀溶液，根据电解所得电流—电压曲线来进行定性、定量分析。

2. 尤考维奇方程是极谱定量分析的基础，必须牢记公式的基本形式 $\bar{i}_d = 607nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$ ，明确每个符号的物理意义及其单位，并能熟练地进行各种相关的计算。

3. 残余电流由电容电流（充电电流）和杂质电流组成。电容电流是提高经典（直流）极谱灵敏的主要障碍。迁移电流、极大和氧波都是极谱分析的干扰电流。分别用作图法、加入大量的支持电解质、加入极大抑制剂和通 N_2 除氧等办法加以消除。

4. 半波电位 $\varphi_{1/2}$ 在一定条件下是物质的特性为一常数，是极谱定性的依据。

5. 单扫描极谱法是在每一滴汞生长后期（此时汞滴面积变化率最小，电容较小）加一个快速扫描的锯齿波电压，得到一峰形极谱图。由于扫描的速率很快，只能用长余辉的阴极射线示波器观察极谱波，所以又称为单扫描示波极谱法。其灵敏度可达 10^{-7} mol/L，分析速度快，设备简单，获得广泛应用。

6. 循环伏安法是施加一个三角波扫描电压，当线性扫描电压从起始电压 φ_i 开始，按一定方向扫描到终止电压 φ_s 后，将扫描反向，以相同速率返回 φ_i 。如前半部扫描为去极剂在电极上被还原的阴极过程，则后半部扫描为还原产物重新被氧化的阳极过程。因此，一次三角波电压扫描完成一个还原过程和氧化过程的循环。

同时,因它所使用的电极为表面固定的微电极(如悬汞电极或固体微电极),故称循环伏安法,是研究电极过程的重要手段。

7. 脉冲极谱法是在滴汞电极每滴汞生长后期即将落下之前的极短时间内,施加一个低频率的矩形脉冲电压。然后记录通过电解池的脉冲电解电流与电位的关系曲线。由于加电压和读取电流的方式不同,可分为微分脉冲极谱(DPP)和常规脉冲极谱(NPP)。由于采取了加脉冲电压的方法,大大降低了电容电流,提高了信噪比,使灵敏度大大提高,可达 10^{-8} mol/L,是目前灵敏度最高的极谱法。

8. 1975年问世的化学修饰电极突破了电极上电子授受的单一作用和以往电化学家研究的范畴。通过物理的、化学的手段,在电极表面接上一层化学基团,造成某种微结构,以赋予电极预定的功能,从而有选择地进行所期望的反应,在分子水平上实现了电极功能设计。

9. 超微电极的电极面积积极小,呈现出传质快,响应迅速, iR 降小以及信噪比高等优良的电化学性质,适合于微区和痕量分析及进行快扫伏安和电极过程动力学的研究。

10. 现场光谱电化学法是把光谱技术和电化学方法结合在同一电解池内进行。测试时电极处于工作状态,所取得的光谱信息直接反映电极上发生的电化学变化,使得从分子水平研究电极过程成为可能。

第 13 章 色谱法导论

13-1 色谱法基本概念

一、色谱法定义和发展简史

色谱法(Chromatography)也称色层法或层析法,是一种物理化学分离分析方法。近几十年飞速发展,形成一门独立的科学,称色谱学,成为多组分混合物的最重要的分析方法。它利用混合物中各组分在两相间分配系数的差异,当两相相对移动时,各组分在两相间进行多次分配,从而使各组分得到分离。

1903年俄国植物学家茨维特(ЦВЕТ)在一根填充碳酸钙的玻璃管中,倒入植物叶子的提取液,然后加入石油醚自上而下淋洗,沿着石油醚的流动方向形成一圈圈带颜色的谱带。茨维特称该方法为色谱法。玻璃管称色谱柱,碳酸钙称为固定相,石油醚称为流动相。后来知道色谱法不仅可分离有色物质,也适用于分离无色物质。但色谱法这个名称一直沿用下来。1941年,马丁(Martin)等提出了塔板理论,发展了液-液色谱,开创了分配色谱新阶段,获得了1952年的诺贝尔化学奖。

1957年戈雷发明了毛细管气相色谱,使柱效达到 $10^5 \sim 10^6$ 理论塔板数,配合高灵敏度检测器,可以测定低于 10^{-14} g级的痕量组分。20世纪60~70年代,气相色谱-质谱(GC-MS)、气相色谱-傅里叶变换红外光谱(GC-FTIR)等联用技术的成功,70年代计算机技术的应用,使其成为分离、鉴定、剖析复杂混合物的最有效工具。

40年代对石油馏分进行全分析,采用精馏法,一个样品需要几个月乃至一年以上时间。现在应用GC-MS联机分析,200余个组分几个小时即可完成。色谱法已广泛应用在化工、环境、医药卫生、农业、食品、空间研究等各个领域。

二、色谱法分类

从不同的角度,有不同的分类方法,可将色谱法分类如下。

(一)按流动相与固定相状态分类

流动相可以是气体、液体、超临界流体,分别称为气相色谱法(GC)、液相色谱法(LC)、超临界流体色谱法(SFC)。固定相可以是固体或液体(液态固定液涂渍在固体载体表面上),相对应气相色谱可分为气-固色谱法(GSC)、气-液色谱法(GLC);液相色谱可分为液-固色谱法(LSC)、液-液色谱法(LLC)。如果用滤纸或是涂在玻璃板上的吸附剂做固定相,分别称纸色谱或薄层色谱法(TLC)。

(二)按分离机理分类

利用组分在吸附剂(固定相)上的吸附能力的差别而分离的方法,称吸附色谱法(AC)。利用组分在液态固定相中溶解度不同而分离的方法,称分配色谱法(PC)。LIC与GLC都属于PC法范围。利用组分分子大小不同在多孔固定相(凝胶)中的选择渗透而分离的方法,称凝胶渗透色谱法(GPC)或空间排阻色谱法(SEC)。利用在离子交换剂上的亲和力的差别而分离的方法,称为离子交换色谱法(IEC),其中,用于分离分析离子的IEC称离子色谱法(IC)。样品在毛细管的液体介质中,在电场力作用下得到分离的方法,称毛细管电泳法(CE)。

(三)按色谱技术分类

为提高多组分的分离效能,采取了许多技术措施。为此有程序升温气相色谱法、反应色谱法、裂解色谱法、顶空气相色谱法、毛细管气相色谱法、多维气相色谱法等。常见的色谱法见图13-1。

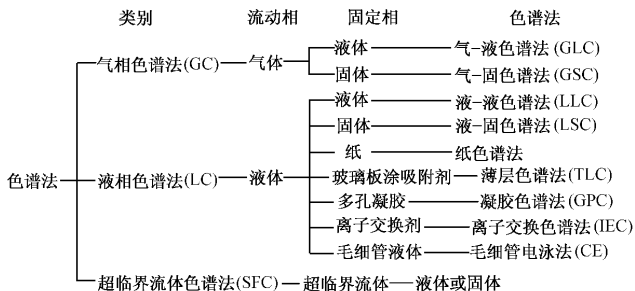


图 13-1 常见色谱法分类

三、色谱法的特点

(1) 应用广泛,可用于有机物、无机物、低分子量或高分子化合物、生物活性分子的分离;可分析气体、液体、固体样品;可在化学、化工、石油、食品、卫生、生物、医药、材料、环境、农业、刑侦、军事等领域中应用。

(2) 分离效率高,应用毛细管色谱仪柱效可达几十万理论塔板数。

(3) 分析速度快,一般用几分钟到几十分钟就进行一次复杂样品的分离和分析。

(4) 灵敏度高,可测定 10^{-12} g 微量组分。

(5) 样品用量少,用 mg, μ g 级样品即可完成一次分离和测定。

(6) 在分析仪器中,价格不算太高,易于普及。

(7) 定性方法还需要加强研究,以提高可靠性。

四、色谱图及基本概念

(一) 色谱图

以组分的浓度变化(信号)为纵坐标,组分流出现时间为横坐标,所得曲线为色谱流出曲线,通常称为色谱图。

组分从柱后流出、浓度达到最大值所形成的部分称色谱峰。在一定条件下,色谱峰是对称的。

(二) 基线

在操作条件下,没有进样,只有流动相通过检测器时所得到的响应讯号称为基线。当色谱仪稳定时,应为一条平滑的水平曲线,如图 13-2 中 OT 所示的直线。因而,基线的形状可以用来判断实验和仪器是否正常。

(三) 峰高 h

色谱峰顶点与基线之间的垂直距离,如图 13-2 中的 AB 。

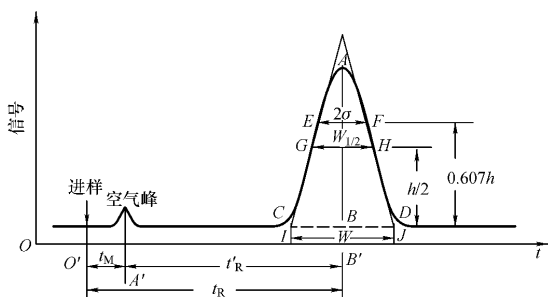


图 13-2 色谱流出曲线

(四) 标准偏差 σ

即 0.607 倍峰高处色谱峰宽度的一半,如图 13-2 中的 EF 的一半。

(五) 半峰宽 $W_{1/2}$

即峰高一半处对应的峰宽,如图 13-2 中 GH ,它与标准偏差 σ 的关系为

$$W_{1/2} = 2\sigma \sqrt{2\ln 2} = 2.354\sigma \quad (13-1)$$

(六) 峰底宽度 W

即色谱峰两侧拐点(是指流出曲线上二阶导数为零的那两个点)经计算拐点位于 $0.607 h$ 处,即图 13-2 中的 E 和 F 点)上的切线在基线上截距间的距离。如图 13-2 中 IJ ,它与标准偏差 σ 的关系为

$$W = 4\sigma \quad (13-2)$$

可以用 σ 、 $W_{1/2}$ 、 W 这三种方式来描述色谱峰的区域宽度。区域宽度是衡量柱效能的重要指标,我们希望越窄越好。

(七) 保留值

1. 死时间 t_M 不被固定相吸附或溶解的组分,从进样到出现峰极大值所需的时间称死时间。如图 13-2 中 $O'A'$ 。

2. 保留时间 t_R 组分从进样到出现峰最大值所需时间。如图 13-2 中 $O'B'$ 。 t_R 可用时间单位(如 min)或长度单位(如 cm)表示。

3. 调整保留时间 t'_R 组分的保留时间扣除死时间后,称为该组分的调整保留时间,如图 13-2 中 $A'B'$ 即

$$t'_R = t_R - t_M \quad (13-3)$$

4. 死体积 V_M 色谱柱未被固定相占据的空间,以及色谱柱进样系统、检测系统的空间的总体积。等于死时间乘以载气流速 F_0 (mL/min)

$$V_M = t_M \cdot F_0 \quad (13-4)$$

5. 保留体积 V_R 从进样到组分色谱峰极大值出现时,所通过的载气体积。可用保留时间乘以载气流速求得。

$$V_R = t_R \cdot F_0 \quad (13-5)$$

6. 调整保留体积 V'_R 组分的保留体积扣除死体积即为调整保留体积。

$$V'_R = V_R - V_M \quad (13-6)$$

7. 相对保留值 $r_{2,1}$ 组分 2 的调整保留值与组分 1 的调整保

留值之比,即为相对保留值。

$$r_{2,1} = \frac{t'_{R(2)}}{t'_{R(1)}} = \frac{V'_{R(2)}}{V'_{R(1)}} \times \frac{t_{R(2)}}{t_{R(1)}} \times \frac{V_{R(2)}}{V_{R(1)}} \quad (13-7)$$

由于 $r_{2,1}$ 只与柱温及固定相性质有关,而与柱长、柱内径、填充情况及流动相流速无关,因此,可作为定性的依据。

在定性分析中,通常固定一个色谱峰为标准(s),然后再求其他峰(i)对这个峰的相对保留值,此时可用符号 α 表示,即

$$\alpha = \frac{t'_{R(i)}}{t'_{R(s)}} \quad (13-8)$$

式中 $t'_{R(i)}$ 为后出峰的调整保留时间,所以 α 总是大于 1 的。相对保留值往往可作为衡量固定相选择性的指标,又称选择性因子。

(八) 分配系数 K

在一定温度和压力下组分在固定相和流动相之间分配达到平衡时的浓度之比。即

$$K = \text{组分在固定相中的浓度} / \text{组分在流动相中的浓度} = c_s / c_m \quad (13-9)$$

不同的组分 a 和 b 在两相之间的分配系数 K_a 和 K_b 不同。在相同温度下若 K_a 大于 K_b ,每次分配后组分 b 在流动相中的浓度 $c_{n(b)}$ 大于组分 a 在流动相中的浓度 $c_{n(a)}$ 。因此,经多次分配,组分 b 和组分 a 分离开来,组分 b 比组分 a 较早的流出色谱柱。

(九) 分配比 k

在一定温度和压力下,组分在两相间分配达平衡时,分配在固定相和流动相中的质量比,称为分配比。即

$$k = \text{组分在固定相中的质量} / \text{组分在流动相中的质量} = m_s / m_m \quad (13-10)$$

k 值越大,说明组分在固定相中的量 m_s 越大,相当于柱的容量大。因此, k 又称容量因子,与流动相及固定相的体积有关。

$$k = \frac{m_s}{m_m} = \frac{c_s V_s}{c_m V_m} \quad (13-11)$$

式中 c_s, c_m 分别为组分在固定相和流动相中的浓度。 V_m 为柱中流动相的体积, 近似等于死体积, V_s 为柱中固定相的体积, 在不同类型色谱中有不同的含义。在分配色谱中, V_s 表示固定液的体积, 在排阻色谱中, 则表示固定相的孔体积。 k 可从色谱图求得

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t'_R}{t_M} \quad (13-12)$$

$$t'_R = k \cdot t_M, \text{ 又 } t_R = t'_R + t_M$$

$$t_R = k \cdot t_M + t_M = t_M(1 + k) \quad (13-13)$$

分配系数 K 和分配比 k 的关系

$$K = \frac{c_s}{c_m} = \frac{m_s/V_s}{m_m/V_m} = k \cdot \frac{V_m}{V_s} \quad (13-14)$$

式(13-14)中, 流动相体积 V_m 和固定相体积 V_s 之比 β 称为相比, 即

$$\beta = V_m/V_s \quad (13-15)$$

于是
$$K = k \cdot \beta \quad (13-16)$$

分配系数 K 及分配比 k 与选择因子 α 的关系, 根据式(13-8)和(13-14)得

$$\alpha = \frac{t'_{R(i)}}{t'_{R(s)}} = \frac{K_{(i)}}{K_{(s)}} = \frac{k_{(i)}}{k_{(s)}} \quad (13-17)$$

从式(13-17)中可见, 若 i 和 s 两组分的 K 或 k 值相等, 则 $\alpha = 1$ 。 i 和 s 色谱峰必然重合, 分不开, K 或 k 值相差越大, 分离越好。

13-2 色谱法基本理论

色谱法是一种分离技术, 两峰间的距离必须足够远, 才能分开。两峰间的距离是由组分在两相间的分配系数决定的, 即与色谱过程的热力学性质有关。但相邻两峰都很宽, 以致彼此重叠, 也不能分开。峰的宽度反映了组分在色谱柱中的运动情况, 与色谱

过程的动力学性质有关。因此,应该从热力学和动力学两个方面来讨论色谱行为。

一、塔板理论

Martin 等人提出的塔板理论把色谱柱比作精馏塔,由一系列塔板组成,在每一块塔板上,即在每一小段柱内,组分可以在两相间迅速达到平衡。这一段柱长称为理论塔板高度,用 H 表示。由于不同的组分结构不同,性质不同,分配系数不同,在两相中的分配则不同。在流动相推动下向前移动进入下一块塔板,再进行一次新的分配平衡,只要各组分的分配系数有微小差别,经过多次分配各组分将得到分离。如前所述,分配系数小的组分比分配系数大的组分先流出色谱柱,先出峰。

假设色谱柱长为 L , n 为理论塔板数(即分配次数),则

$$n = \frac{L}{H} \quad (13-18)$$

显然 n 越大塔板数越多,分配次数越多; H 越小,塔板高度越小; L 越长,组分分离越好。在 $n > 50$ 时,可得到基本对称的峰形。一般色谱柱的 n 约为 $10^3 \sim 10^6$,因而色谱流出曲线趋于正态分布。

由塔板理论可以导出 n 与 $W_{1/2}$ 及 W 的关系

$$n = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (13-19)$$

式中 t_R , $W_{1/2}$, W 采用同一单位(时间或距离)。从式(13-19)可看出,色谱峰越窄($W_{1/2}$ 、 W 小), n 越大。当色谱柱长 L 一定时, H 越小,柱效能越高。在实际分析测定时,由于死时间(死体积)没有参加柱内分配,扣除后,能更准确地反映色谱柱的分离效能,因此常用有效塔板数 $n_{\text{有效}}$ 表示柱效

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(t'_R / W_{1/2} \right)^2 = 16 \left(t'_R / W \right)^2 \quad (13-20)$$

有效塔板高为

$$H_{\text{有效}} = L/n_{\text{有效}} \quad (13-21)$$

例 13-1 已知两组分 A 和 B, 色谱分离后峰底宽分别为 $W_A = 40$ s, $W_B = 50$ s, 保留时间分别为 $t_{R(A)} = 400$ s, $t_{R(B)} = 600$ s, 计算理论塔板数 n_A 和 n_B 。

解:
$$n_A = 16(t_R/W)^2 = 16 \times (400/40)^2 = 1600 \text{ 块}$$

$$n_B = 16 \times (600/50)^2 = 2304 \text{ 块}$$

从例 13-1 可知, 在相同色谱条件下, 不同的物质在一支色谱柱上色谱行为不同(t_R 不同), 计算出的塔板数不同。因此, 在说明柱效时, 应指出用什么物质来进行测量的。

例 13-2 某色谱柱, 固定相体积为 0.5 mL, 流动相体积为 2 mL。流动相的流速为 0.6 mL/min, 组分 A 和 B 在该柱上的分配系数分别为 12 和 18, 求 A 和 B 的保留时间和保留体积。(流动相的体积即为死体积 V_M)

解:

$$t_R = t_M(k+1) \quad (1)$$

$$k = K \cdot V_s/V_M \quad (2)$$

$$V_M = t_M F_0, t_M = V_M/F_0 \quad (3)$$

将(2)(3)代入(1)得

$$t_R = V_M/F_0(K \cdot V_s/V_M + 1)$$

$$t_{R(A)} = 2/0.6(12 \times 0.5/2 + 1) \text{ min} = 13.33 \text{ min}$$

同理

$$t_{R(B)} = 2/0.6(18 \times 0.5/2 + 1) \text{ min} = 18.33 \text{ min}$$

$$V_{R(A)} = t_{R(A)} \cdot F_0 = 13.33 \times 0.6 \text{ mL} = 8 \text{ mL}$$

$$V_{R(B)} = t_{R(B)} \cdot F_0 = 18.33 \times 0.6 \text{ mL} = 11 \text{ mL}$$

例 13-3 在 2 m 长的色谱柱上, 测得某组分保留时间(t_R) 6.6 min, 峰底宽(W) 0.5 min, 死时间(t_M) 1.2 min, 载气流速(F_0) 40 mL/min, 固定相体积(V_s) 2.1 mL, 求:

- (1) 容量因子 k ;
- (2) 死体积 V_M ;
- (3) 调整保留体积 V'_R ;
- (4) 分配系数 K ;
- (5) 有效塔板数 $n_{\text{有效}}$;

(6) 有效塔板高度 $H_{\text{有效}}$ 。

解：(1) $k = t'_R / t_M = (6.6 - 1.2) / 1.2 = 4.5$

(2) $V_M = t_M \times F_0 = 1.2 \times 40 \text{ mL} = 48 \text{ mL}$

(3) $V'_R = (t_R - t_M) \times F_0 = (6.6 - 1.2) \times 40 \text{ mL} = 216 \text{ mL}$

(4) $K = k \times (V_M / V_s) = 4.5 \times (48 / 2.1) = 103$

(5) $n_{\text{有效}} = 16 \times (t'_R / W)^2 = 16 \times [(6.6 - 1.2) / 0.5]^2 = 1866$

(6) $H_{\text{有效}} = L / n_{\text{有效}} = (2000 / 1866) \text{ mm} = 1.07 \text{ mm}$

塔板理论用热力学观点形象地描述了色谱分离的原理，成功地解释了流出曲线的形状，还提出了计算和评价柱效的参数。但是，色谱过程不仅受热力学因素的影响，还与分子扩散、传质阻力等动力学因素有关。因而，塔板理论是不全面的。它不能解释造成谱带变宽的原因和影响板高的各种因素，更无法提出提高柱效，降低塔板高度的途径。

二、速率理论

1956年荷兰学者范第姆特(van Deemter)等提出了速率理论，他们吸收了塔板理论中塔板高度的概念，并充分考虑影响塔板高度的动力学因素，指出理论塔板高度 H 是峰展宽的量度，导出了塔板高度 H 与流动相线速度 u 的关系

$$H = A + B/u + Cu \quad (13-22)$$

式中 u 为流动相的线速度(m/s)； A 、 B 、 C 分别代表涡流扩散系数、分子扩散系数和传质阻力系数。可以看出，当 u 一定时， H 受 A 、 B 、 C 三种因素的影响，只有 A 、 B 、 C 较小时， H 才能小，柱效高。反之则柱效低，色谱峰变宽。

(一) 涡流扩散系数 A

在填充柱中，流动相带着组分通过固定相颗粒空隙时，方向不断改变，使组分形成涡流式的流动，如图 13-3 所示。

由于固定相颗粒大小与形状不同，使组分在固定相中运动的路径有长有短，使同时进入色谱柱的相同组分流出色谱柱的时间

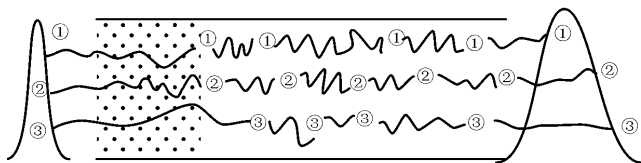


图 13-3 组分涡流扩散示意图

不一,引起色谱峰变宽。变宽程度由下式决定

$$A = 2\lambda d_p \quad (13-23)$$

该式表明, A 与固定相颗粒的平均直径 d_p 的大小和固定相填充不规则因子 λ 呈正比,与流动相的性质、线速度和组分性质无关。使用粒度小而均匀的固定相,填充均匀,是减少涡流扩散,降低塔板高度 H ,提高柱效的有效途径。令 $A=0$,这就是空心毛细管柱柱效高的原因之一。

(二) 分子扩散系数 B

当组分刚进入色谱柱时呈“塞子”形状,在流动相的推动下,组分沿色谱柱运动必然产生纵向扩散,使“塞子”变长,见图 13-4 所

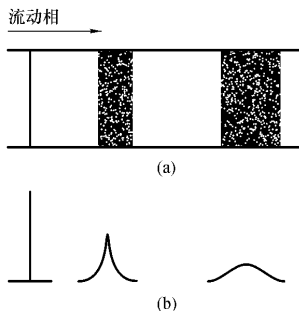


图 13-4 纵向分子扩散使峰变宽
(a) 柱内谱带构型;(b) 相应的响应信号

示,造成色谱峰变宽。 B 值由下式决定

$$B = 2\gamma D_g \quad (13-24)$$

式中 γ 是填充柱内流动相分子扩散路径的弯曲因子,它表示固定相颗粒形状对分子运动的阻碍情况; D_g 为组分在流动相中的扩散系数,单位为 cm^2/s , D_g 与流动相及组分性质有关,分子质量相对大的组分 D_g 小, D_g 随温度增高而增加。另外,组分在色谱柱中停留时间长,纵向扩散就大。因此,为降低 B ,要加大载气流速,使用分子质量较大的载气(如 N_2),选择低柱温。

(三) 传质阻力系数 C

传质阻力指组分在色谱柱中迁移时影响运动速度的阻力。传质阻力系数 C 包括气相传质阻力系数 C_g 和液相传质阻力系数 C_l ,即

$$C = C_g + C_l \quad (13-25)$$

对于气相色谱填充柱,气相传质阻力系数 C_g 为

$$C_g = \frac{0.01k^2}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_p^2}{D_g} \quad (13-26)$$

k 为容量因子。从上式可以看出, C_g 与填充物粒度的平方 d_p^2 成正比,与组分在载气中的扩散系数 D_g 成反比。因此采用粒度小的填充物和分子量相对小的气体(如 H_2 , He)作载气,可减小 C_g ,从而降低 H ,提高柱效。

液相传质阻力系数 C_l 为

$$C_l = \frac{2}{3} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_l} \quad (13-27)$$

由上式可见, C_l 与固定液的膜厚度平方 d_f^2 成正比,与组分在液相中的扩散系数 D_l 成反比。因此降低固定液的含量,减小液膜厚度,加快组分在液相中的扩散,可减小 C_l ,降低 H ,提高柱效。

将 A 、 B 、 C 代入式 13-22 中,得到范第姆特塔板高方程式

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_g}{u} + \left[\frac{0.01k^2}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_p^2}{D_g} + \frac{2kd_f^2}{3(1+k)^2 D_l} \right] u \quad (13-28)$$

范第姆特方程对色谱条件的选择具有实际指导意义,和塔板理论一起,是色谱法的理论基础。

(四) 流速 u 对塔板高度 H 的影响

根据范第姆特方程 $H = A + B/u + Cu$, 作 $H - u$ 的关系曲线,可以得到一条双曲线,见图 13-5。

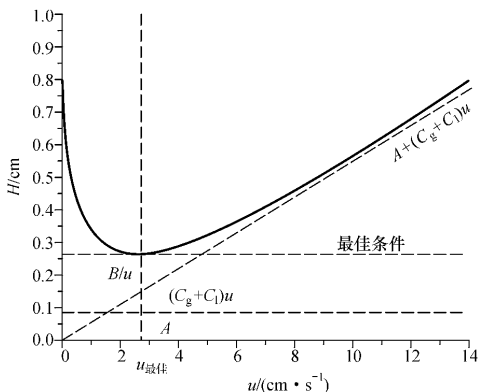


图 13-5 GC 的 $H - u$ 关系曲线

从图可以看到, $H - u$ 关系曲线有最低点, 该点流速所对应的最小塔板高 $H_{\text{最小}}$, 柱效最高。这点对应的流速即为最佳流速

$u_{\text{最佳}}$ 。

$u_{\text{最佳}}$ 和 $H_{\text{最小}}$ 还可通过对式 (13-22) 进行微分后求得

$$u_{\text{最佳}} = (B/C)^{1/2} \quad (13-29)$$

将 $u_{\text{最佳}}$ 代入式 (13-22), 得到

$$H_{\text{最佳}} = A + 2(BC)^{1/2} \quad (13-30)$$

例 13-4 色谱柱温为 150°C ,在范氏方程中 , $A = 0.08 \text{ cm}$, $B = 0.65 \text{ cm}^2/\text{s}$, $C = 0.003 \text{ s}$ 求该柱 $u_{\text{最佳}}$ 及 $H_{\text{最小}}$ 。

解 根据式 13-29 和式 13-30 得

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

$$H_{\text{最小}} = A + 2(BC)^{1/2} = (0.08 + 2(0.65 \times 0.003)^{1/2}) \text{ cm} = 0.17 \text{ cm}$$

(五) 分离度

色谱法是一种分离技术。两组分能否分开应满足两个条件：一是两组分的色谱峰之间的距离必须足够大；二是两峰必须足够窄。否则，彼此会重叠。如图 13-6。

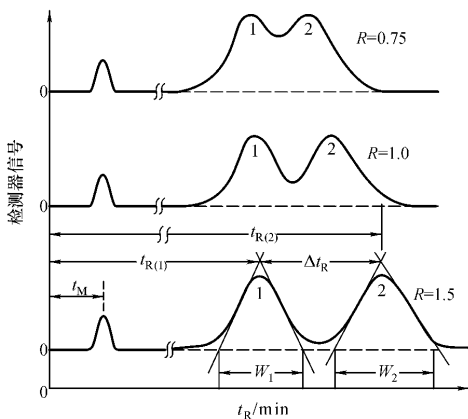


图 13-6 不同分离度时色谱峰分离的程度

为描述相邻两峰的分离程度，引入综合指标分离度(也称分辨率) R ，定义为相邻两组分色谱峰保留值之差与两个组分色谱峰峰底宽度总和之半的比值

$$R = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{1/2(W_1 + W_2)} = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{W_1 + W_2} \quad (13-31)$$

R 值越大，意味着相邻两组分分离得越好。当 $R = 1$ 时，两峰

分离程度可达 98% ;当 $R < 1$ 时 ,两峰有部分重叠 ;当 $R = 1.5$ 时 ,分离程度可达 99.7%。常用 $R = 1.5$ 作为相邻两组分完全分开的标志。见图 13-6。

对于相邻两物质对 ,他们的分配系数差别不大 ,可合理地假设 $k_1 = k_2 = k$, $W_1 = W_2 = W$ 。

由式 (13-31) 得

$$R = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{1/2(W_1 + W_2)} = \frac{2(t'_{R(2)} - t'_{R(1)})}{W_1 + W_2} = \frac{t'_{R(2)} - t'_{R(1)}}{W}$$

$$W = \frac{t'_{R(2)} - t'_{R(1)}}{R} \quad (13-32)$$

将式 (13-32) 代入式 (13-20) 中

$$n_{\text{有效}} = 16(t'_{R(2)}/W)^2 = 16[t'_{R(2)} \cdot R / (t'_{R(2)} - t'_{R(1)})]^2$$

$$n_{\text{有效}} = 16R^2 [r_{2,1} / (r_{2,1} - 1)]^2 \quad (13-33)$$

$$L = 16R^2 [r_{2,1} / (r_{2,1} - 1)]^2 \cdot H_{\text{有效}} \quad (13-34)$$

由式 (13-19) (13-20) 得 $n/n_{\text{有效}} = (t_R/t'_R)^2$,再代入式 (13-12) (13-13) 得

$$n/n_{\text{有效}} = [t_M(1+k) / (t_M \cdot k)]^2 = [(1+k)/k]^2 \text{ , 所以}$$

$$n = n_{\text{有效}} [(1+k)/k]^2 \quad (13-35)$$

比较式 (13-33) 和 (13-35) 得

$$n = 16R^2 [r_{2,1} / (r_{2,1} - 1)] [(1+k)/k]^2 \quad (13-36)$$

当视组分 2 为 (i) 组分 1 为 (s) 时 ,见式 (13-7) 和 (13-8) , $r_{2,1}$ 即为 α ,从 (13-33) 式有

$$n_{\text{有效}} = 16R^2 [\alpha / (\alpha - 1)]^2 \quad (13-37)$$

从 (13-36) 式有

$$n = 16R^2 [\alpha / (\alpha - 1)] [(1+k)/k]^2 \quad (13-38)$$

称式 (13-37) (13-38) 为色谱分离方程式 ,可完成多种计算。

例 13-5 在 1 m 长的填充柱上 ,某镇静药 A 及其异构体 B 的保留时间分别为 5.80 min 和 6.60 min ,峰底宽度分别为 0.78 min 及 0.82 min ,空气通

过色谱柱需 1.10 min。计算：

- (1) 载气的平均线速度；
- (2) 组分 B 的分配比；
- (3) A 及 B 的分离度；
- (4) 该色谱柱的平均有效理论塔板数和塔板高度；
- (5) 分离度为 1.5 时，所需的柱长；
- (6) 在长柱上 B 的保留时间为多少？

解：

(1) 应用 $u = L/t_M$

$$u = L/t_M = 100/1.10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1} = 90.90 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$$

(2) 应用式 (13-12)

$$k = t'_R/t_M = (6.60 - 1.10)/1.10 = 5.00$$

(3) 应用式 (13-32)

$$\begin{aligned} R &= 2(t_{R(2)} - t_{R(1)})/(W_1 + W_2) \\ &= 2 \times (6.60 - 1.10)/(0.78 + 0.82) = 1.00 \end{aligned}$$

(4) 应用式 (13-20) 和 (13-21)

$$n_1 = 16(t'_R/W)^2 = 16 \times [(5.80 - 1.10)/0.78]^2 = 581$$

$$n_2 = 16 \times [(6.60 - 1.10)/0.82]^2 = 720$$

$$n_{\text{平均}} = (581 + 720)/2 = 650$$

$$H_{\text{有效}} = L/n = (100/650) \text{ cm} = 0.15 \text{ cm}$$

(5) 应用式 (13-18) 和 (13-36)

$$\begin{aligned} L &= 16R^2 [r_{2,1}/(r_{2,1} - 1)]^2 H_{\text{有效}} = \{16 \times (1.5)^2 \times \\ & [5.5/4.7/(5.5/4.7 - 1)]^2 \times 0.15\} \text{ cm} \\ &= 256 \text{ cm} \\ &= 2.56 \text{ m} \end{aligned}$$

(6) 应用式 (13-18) 和 (13-38)

$$\begin{aligned} t_{R(B)} &= (16R^2 H_{\text{有效}}) u [r_{2,1}/(r_{2,1} - 1)]^2 (1+k)^3/k^2 \\ &= 16 \times 1.5^2 \times 0.15/90.9 \times [1.17/(1.17 - 1)]^2 \times (1+5)^3/5^2 \\ &= 24.33 \text{ min} \end{aligned}$$

思考题与习题

13-1 色谱法作为分析方法的最大的特点是什么？

13-2 衡量色谱柱柱效能的指标是什么?衡量色谱柱选择性的指标是什么?

13-3 色谱峰流出曲线可以说明什么问题?

13-4 在一根理论塔板数为 8 100 的色谱柱上,测得异辛烷和正辛烷的调整保留时间为 810 s 和 815 s,则该柱分离上述两组分所得到的分离度为多少?

13-5 已知某色谱柱的理论塔板数为 2 500 块。组分 a 和 b 在该柱上的保留时间分别为 25 mm 和 36 mm。求组分 a 和 b 的峰底宽。

13-6 有一根长 3 m 的色谱柱,分离两组分得它们的调整保留时间分别为 13 min 和 16 min,且后者的峰底宽度为 1 min。如果使两组分的分离度达 1.5,应用多长的色谱柱?

13-7 在某色谱分析中得到下列数据:保留时间(t_R)为 5.0 min,死时间(t_M)为 1.0 min,液相体积(V_s)为 2.0 cm^3 ,柱出口载气流速(F_0)为 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 试计算:

- (1)分配比 k ;
- (2)死体积 V_M ;
- (3)分配系数 K ;
- (4)保留体积 V_R 。

13-8 长度相等的两根色谱柱,其 van Deemter 常数如下:

	A	B	C
柱 1	0.18 cm	$0.40 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	0.24 s
柱 2	0.05 cm	$0.50 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	0.10 s

(1)如果载气流速是 $0.50 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$,那么,这两根柱子给出的理论塔板数哪一个大?

(2)柱 1 的最佳流速是多少?

13-9 已知某组分峰底宽为 40 s,保留时间为 400 s,

- (1)计算此色谱柱的理论塔板数;
- (2)若柱长为 1.00 cm,求此理论塔板高度。

13-10 在某气液色谱柱上组分 A 流出需 15.0 min,组分 B 流出需 25.0 min,而不溶于固定相的物质 C 流出需 2.0 min,问:

- (1)B 组分相对于 A 的相对保留时间是多少?
- (2)A 组分相对于 B 的相对保留时间是多少?

(3) 组分 A 在柱中的容量因子是多少？

(4) 组分 B 流出柱子需 25.0 min ,那么 ,B 组分通过固定相的平均时间是多少？

13-11 组分 P 和 Q 在某色谱柱上的分配系数分别为 490 和 460 ,那么 ,哪一个组分先流出色谱柱？

13-12 某色谱峰峰底宽为 50 s ,它的保留时间为 50 min ,在此情况下 ,该柱子有多少块理论塔板？

13-13 改变如下条件 ,对板高有何影响？

(1) 增加固定液的含量；

(2) 减慢进样速度；

(3) 增加气化室的温度；

(4) 增加载气的流速；

(5) 减小填料的颗粒度；

(6) 降低柱温。

13-14 在一个柱效相当于 4 200 有效塔板数的色谱柱上 ,测得十八烷及 2-甲基十七烷的调整保留时间分别为 15.05 min 及 14.82 min。计算：

(1) 十八烷及 2-甲基十七烷的相对保留值；

(2) 这两个化合物在此色谱柱上的分离度是多少？

(3) 如果要求分离度 $R=1.0$,则需要多少块有效塔板？

本章小结

色谱法是一种高效的分离分析混合物的技术 ,根据混合物中各组分在流动相和固定相中具有不同的分配系数 ,各组分在两相中进行多次分配 ,得到分离 ,依次流出色谱柱。根据色谱流出曲线的各种参数 ,对各组分进行定性和定量分析。

1. 色谱名词术语

分配系数

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

分配比(k) 又称为分配容量、容量因子或容量比。

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

分配比与分配系数的关系

$$k = K \cdot \beta^{-1}$$

相比(β)

$$\beta = \text{流动相体积} / \text{固定相体积} = V_m / V_s$$

2. 保留值

保留时间 包括死时间(t_M)、保留时间(t_R)、调整保留时间(t'_R)

$$t'_R = t_R - t_M$$

保留体积 包括死体积(V_M)、保留体积(V_R)、调整保留体积(V'_R)

$$V'_R = V_R - V_M = F_0(t_R - t_M)$$

F_0 为流动相流速(mL/min)

相对保留值($\gamma_{2,1}$)

$$\gamma_{2,1} = t'_{R(1)} / t'_{R(2)} = V'_{R(2)} / V'_{R(1)}$$

式中 $t'_{R(1)}$, $t'_{R(2)}$, $V'_{R(1)}$, $V'_{R(2)}$ 为组分 1、组分 2 的调整保留时间及调整保留体积。

区域宽度 通常度量色谱峰区域宽度有三种方法,标准偏差(σ)、半峰宽($W_{1/2}$)、峰底宽(W)

3. 色谱法基本理论

(1) 塔板理论 塔板理论把色谱柱看作一个蒸馏塔,借用蒸馏塔中“塔板”的概念来描述组分在两相间的分配行为。理论塔板数可作为评价柱效能高低的一种量度。

理论塔板数(n)及有效理论塔板数($n_{\text{有效}}$)

$$n = 5.54(t_R / W_{1/2})^2 = 16(t_R / W)^2$$

$$n_{\text{有效}} = 5.54(t'_R / W_{1/2})^2 = 16(t'_R / W)^2$$

塔板高度(H)及有效塔板高度($H_{\text{有效}}$)

$$H = L / n$$

L 为色谱柱长

$$H_{\text{有效}} = L/n_{\text{有效}}$$

(2) 速率理论 速率理论提出, 色谱峰受涡流扩散、分子扩散、气液两相间的传质阻力等因素控制, 速率理论方程式或称 van Deemter 方程式为

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

此式, A 为涡流扩散项, B/u 为分子扩散项, Cu 为传质阻力项, A, B, C 为三个常数。

将常数项的关系式代入简化式(简式)得气相色谱速率理论方程式

$$H = 2\lambda d_p + 2\gamma D_g/u + \{0.01k^2(1+k)^2 \cdot (d_p^2/D_g) + 2kd_i^2[\alpha(1+k)^2 D_1]\}u$$

最佳线速 $u_{\text{最佳}}$ 、最小板高 $H_{\text{最小}}$

$$u_{\text{最佳}} = (B/C)^{1/2}$$

$$H_{\text{最小}} = A + \alpha BC)^{1/2}$$

4. 分离度 R 分离度是定量描述相邻两组分在色谱柱区分离情况的指标

$$R = \alpha(t_{R(2)} - t_{R(1)})/(W_1 + W_2)$$

基本分离方程

$$n = 16R^2[\alpha/(\alpha - 1)]^2[(1+k)/k]^2$$

第 14 章 气相色谱法

以气体为流动相的色谱法称气相色谱法(Gas Chromatography, GC)。由所用固定相的状态不同,又分为气-固色谱(GSC)和气-液色谱(GLC)。由于气相色谱法分析速度快,灵敏度高,可以分离复杂的多组分混合物,因而在化工、医药、生物、食品、环境、农业等各个领域有十分广泛的应用。

14-1 气相色谱仪

一、气相色谱流程

气相色谱流程如图 14-1 所示。由高压钢瓶 1 供给气体做流动相(载气),载气经减压阀 2 降低压力,经净化器 3 除去杂质,经压力、流量调节装置 4,5(流量调节阀,转子流量计或电子调节系

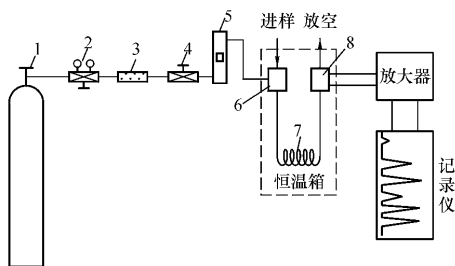


图 14-1 气相色谱过程示意图

- 1—载气钢瓶;2—减压阀;3—净化器;4—气流调节阀;
5—转子流量计;6—气化室;7—色谱柱;8—检测器

统)调载气的压力和流量。样品由气化室 6 进入,随载气通过色谱柱 7 分离后,进入检测器 8 转变为电信号,经放大由记录器记录下来,得到色谱图。样品通过检测器后放空。

二、气相色谱仪的构造

气相色谱仪由五大系统组成:气路系统、进样系统、分离系统、检测系统和记录系统(色谱工作站)。

(一)气路系统

其功能是为气相色谱仪提供稳定、纯净的载气,携带样品在气相色谱仪中运行全过程,为动力源。新型气相色谱仪配置电子气路控制,可以完成程序升压(或升流)即所谓EPC功能。气相色谱常用氮气做载气,也可以根据具体要求使用氢气、氦气和氩气。氢气易燃,要注意安全。载气要通过装有活性炭、硅胶和分子筛的净化管,以除去载气中的水、氧气、烃类等杂质。氧气和水分会使固定相,特别是在高温条件下,快速产生降解。氧、水和烃的单个浓度不应超过 1~2 mg/L。氮气、氦气和氢气纯度应为 99.995%~99.999%。

(二)进样系统

其功能是将样品瞬间气化,稳定而不分解,快速而无记忆效应,定量而不损失地进入色谱柱中。液体样品常用手动微量注射器,规格有 1 μL 、5 μL 、10 μL 等。若进行批量分析可使用自动进样器,由程序控制自动洗针、排气、吸样、进样。准确,重复性好。

在进样器中常酌情配有分流/不分流、隔垫吹扫、冷柱头进样装置等,功能更加完善。

(三)分离系统

分离系统主体即色谱柱,是气相色谱仪的核心部分。混合物的分离在这里完成。色谱柱分填充柱和空心毛细管柱两大类。填充柱由不锈钢或玻璃制成,内径为 2~4 mm,长度为 1~10 m,U形或螺旋型,柱容量大,用于定量分析,重复性好,但分离效能低。

空心毛细管柱由石英或玻璃制成,内径为 0.2~0.5 mm,长度为 25~300 m,盘成螺旋状。分离效能高,塔板数可达 10^6 。用于复杂混合物分离。

(四) 检测系统

其功能是把经色谱柱分离后的组分按性质和含量的变化转化成电信号。

(五) 程序控制数据采集处理系统即色谱工作站

按设定色谱条件通过计算机控制色谱仪,在分析过程中采集数据,分析结束后处理数据,做出报告。

14-2 气相色谱固定相

气相色谱的分离过程在色谱柱内完成,分离效能如何,取决于色谱柱内的固定相。填充柱中固定相分两类:①气-固色谱柱用的是固体吸附剂;②气-液色谱柱用的是载体表面涂高沸点有机物——固定液。空心毛细管柱内壁涂渍固定液。

一、气-固色谱固定相——固体吸附剂

气-固气相色谱填充柱中的固体吸附剂由于对各种气体吸附能力不同,能使气体得到很好的分离。所以在分离和分析永久性气体及气态烃类时,多选用固体吸附剂作固定相。固体吸附剂主要有强极性的硅胶、弱极性的氧化铝、非极性的活性炭和特殊作用的分子筛等。常用的固体吸附剂见表 14-1。

二、气-液色谱固定相

气-液色谱固定相由载体(担体)和固定液构成,载体为固定液提供一个大的惰性表面,以承担固定液,使它能在表面展成薄而均匀的液膜。

(一) 载体(担体)

表 14-1 气-固色谱法常用的几种吸附剂及其性能

吸附剂	主要化学成分	最高使用温度 / $^{\circ}\text{C}$	性质	活化方法	分离特征	备注
活性炭	C	<300	非极性	粉碎过筛,用苯浸泡几次,以除去其中的硫黄、焦油等杂质;然后在 350°C 下通入水蒸气,吹至乳白色物质消失为止,最后在 180°C 烘干备用	分离永久性气体及低沸点烃类,不适于分离极性化合物	商品色谱用活性炭,可不用水蒸气处理
石墨化炭黑	C	>500	非极性	同上	分离气体及烃类,对高沸点有机化合物也能获得较对称峰形	
硅胶	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	<400	氢键型	粉碎过筛后,用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 浸泡 $1 \sim 2 \text{ h}$,然后用蒸馏水洗到没有氯离子为止。在 180°C 烘箱中烘 $6 \sim 8 \text{ h}$ 。装柱后于使用前在 200°C 下通载气活化 2 h	分离永久性气体及低级烃	商品色谱用硅胶,只需在 200°C 下活化处理
氧化铝	Al_2O_3	<400	弱极性	$200 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 烘烤活化	分离烃类及有机异构物,在低温下可分离氢的同位素	
分子筛	$x(\text{MO}) \cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot z(\text{SiO}_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	<400	极性	粉碎过筛后,用前在 $350 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 下活化 $3 \sim 4 \text{ h}$,或在 350°C ,真空下活化 2 h	特别适用于永久性气体和惰性气体的分离	

1. 对载体的要求 载体是一种化学惰性、多孔性的固体颗粒,起支持固定液的作用。首先,要求载体的表面呈化学惰性,即表面没有吸附性或吸附很弱,更不能与被测物质起化学反应;其次,具有足够大的表面积和良好的孔穴结构,使固定液与样品的接触面较大;第三,热稳定性好,有一定的机械强度,不易破碎;第四,粒度细小均匀,有利于提高柱效,但颗粒过细,阻力过大,使柱压增大,对操作不利,一般选用40~60目,60~80目或80~100目等。

2. 载体类型 大致可分为硅藻土和非硅藻土两类。硅藻土类载体是由天然硅藻土煅烧而成,它又分为红色载体和白色载体两种:①红色载体因其中含少量氧化铁使颗粒呈红色,如国产6201型载体和201载体等。其优点是表面孔穴密集,孔径较小,比表面积大,机械强度高,缺点是表面有吸附活性中心,不宜涂极性固定液,故一般适用于分析非极性或弱极性物质。②白色载体因天然硅藻土煅烧前加入少量 Na_2CO_3 助熔剂,煅烧时氧化铁转变为无色铁硅酸钠,而呈白色多孔性颗粒物,如101型白色载体等。白色载体机械强度差,比表面积小;但其表面极性小,吸附性小,故一般用于分析极性物质。

一般对硅藻土类型的载体在使用前需进行预处理,使其表面钝化。常用的处理方法有酸洗(除去碱性作用基团)、碱洗(除去酸性作用基团)和硅烷化(消除氢键结合力)等。目前已有经过预处理的载体出售,可以直接使用。

非硅藻土类型载体有氟载体、玻璃微球载体、高分子多孔微球等,多在特殊情况下使用。

(二)固定液

可作为气-液色谱用的固定液种类繁多,主要是高沸点有机物。由于组成、性质不同,对不同的样品分离性能不同,有极为广泛的应用。

1. 固定液和被分离组分分子之间的作用力 这种分子间的

作用力,不像化学键力那么强。它包括色散力、诱导力、定向力、氢键作用力。有时固定液与被分离组分分子间生成松散的化学加成物或形成络合物。

2. 固定液分类 色谱柱内所涂渍的固定液决定了色谱柱性能。文献报道,用于色谱的固定液已有千余种。目前,一般按固定液的化学组成和极性来分类。

(1) 按固定液化学组成分类

烃类 包括烷烃、芳烃以及它们的聚合物。常用的有角鲨烷(异三十烷)阿皮松等。此类固定液适于非极性化合物的分析。这是极性最弱的一类固定液,对组分的保留能力主要取决于瞬时偶极作用力,混合物组分在此固定液上大多按沸点序流出。

醇类 包括一元醇、多元醇及其聚合物,糖类及其衍生物等。它们含有羟基或醚键,是广泛应用的固定液之一。此类固定液常用的有正十八烷醇、聚乙二醇、聚乙二醇壬基苯基醚等。醇类固定液一般适于极性化合物或芳烃分析。这是一类极性较强的固定液,对组分的保留能力主要取决于氢键的作用力,一般对含有极性官能团的化合物有较强的保留能力。

腈类 包括腈和腈醚。如 *p,p*-氧二丙腈、芳基腈、1,2,3-三(2-氰乙氧基)丙烷等。此类固定液常用于分析极性化合物和可极化的化合物(例如不饱和物),有些腈类固定液能分离几何异构物。这是一类强极性固定液,对组分的保留能力主要取决于诱导偶极作用力或氢键作用力,能从醇类混合物中分离伯醇,从烃类混合物中分离不饱和烃、芳烃和环烷烃,从卤代烃混合物中分离极性较强的卤代烃,从含醛酮混合物中分离出醛和酮等。

酯类 包括有机酸酯和无机酸酯及其聚酯。是应用很广的一类固定液,如邻苯二甲酸二壬酯、聚碳酸酯树脂等。它们可用于分析很多种类的化合物。酯类固定液大部分具有中等极性,对组分的保留能力往往取决于氢键作用力。聚酯类的热稳定性好,有的聚酯能将饱和和不饱和脂肪酸分离。

胺类 包括胺、酰胺及其聚合物等。如脂肪伯胺、二苯基甲酰胺、聚酰胺树脂等。常用于分析极性化合物及其异构体。此类固定液大部分有较高的极性,对组分的保留能力往往取决于氢键作用力。胺和酰胺因其使用温度较低,仅适于分析分子量较低的化合物,而其聚合物则具有较高的热稳定性,可用于分析高级醇、胺、含硫和含氮化合物、甾族化合物和水等极性化合物。

聚硅氧烷 包括聚甲基硅氧烷、苯基聚硅氧烷、氰烷基聚硅氧烷、卤烷基聚硅氧烷和聚碳硼烷硅氧烷等,是目前使用最广泛的一种固定液。常用的有 SE 系列、OV 系列、DC 系列、XE 系列等,广泛用于分析各类化合物。这类固定液具有各种不同的极性,对大多数有机物有很好的分离性能,故有通用型固定液、广谱型固定液之称。这类色谱柱工作温度范围宽、黏度小、热稳定性高、蒸气压低、流失少、柱效率高。

(2)按固定液的极性分类 此法以 β, β -氧二丙腈的相对极性为 100,角鲨烷的相对极性为 0,其他固定液的相对极性 $P_{\text{极}}$ 按下式计算

$$P_{\text{极}} = 100 - 100(Q_1 - Q_x)(Q_1 - Q_2) \quad (14-1)$$

式中, Q_1 为丁二烯和正丁烷在氧二丙腈柱上相对保留值的对数值; Q_2 为丁二烯和正丁烷在角鲨烷柱上相对保留值的对数值; Q_x 为丁二烯和正丁烷在被测固定液柱上的相对保留值的对数值。

这样得到的相对极性都在 0~100 之间,然后以 20 单位为一级,共分为五级,分别以 +1~+5 表示,而非极性(即相对极性为 0)则以“-1”表示。此分类法的示例见表 14-2。

3. 固定液的选择 一般可按“相似相溶”原则来选择固定液,即固定液的性质和被测组分性质相似时,其溶解度较大,因为这时分子间作用力强,选择性高,分离效果好。

(1)分离非极性样品选用非极性固定液。样品中各组分按沸点从低到高依次流出。

(2)分离极性样品选极性固定液。样品中的各组分按极性次

序分离。极性小的先流出,极性大的后流出。

(3) 分离非极性和极性混合样品,选用极性固定液。非极性组分先流出,极性组分后流出。

(4) 分离能形成氢键的样品,一般选用极性或氢键型固定液。样品中各组分按与固定液分子间形成氢键能力的大小先后流出。不易形成氢键的先流出,易形成氢键的后流出。

(5) 复杂难分离样品,可选两种或两种以上混合固定液,也可以串联两根不同固定液色谱柱进行分离。

表 14-2 常用固定液的极性数据

固定液	相对极性	级别	固定液	相对极性	级别
角鲨烷	0	-1	XE-60	52	+3
阿皮松	7~8	+1	新戊二醇丁二酸聚酯	58	+3
SE-30, OV-1	13	+1	PEG-20M	68	+3
DC-550	20	+2	PEG-600	74	+4
己二酸二辛酯	21	+2	己二酸聚乙二醇酯	72	+4
邻苯二甲酸二辛酯	28	+2	己二酸二乙二醇酯	80	+4
邻苯二甲酸二壬酯	25	+2	双甘油	89	+5
聚苯醚 OS-124	45	+3	TCEP	98	+5
磷酸三甲酚酯	46	+3	β, β' -氧二丙腈	100	+5

14-3 气相色谱最佳实验条件的选择

一、色谱柱的选择

前已述及,一个样品分离是否完全,主要取决于色谱柱。选择色谱柱首先是选择固定液,见 14-2 节。其次是柱长和内径。由于分离度 R 与柱长 L 成正比,因此增加柱长可以提高分离度。但增加柱长会使各组分保留时间增加,拖长分析时间。因此,在满足一定分离度的情况下,应尽可能使用短柱子。一般填充柱为 2~

6 m,毛细管柱 12~30 m。遇到难分离物质或多组分混合物,当然应选用 50~100 m 长毛细管柱,而分析时间的长短则成为次要矛盾,不必过多考虑。

减小柱内径,柱效提高,分离能力强;增加柱内径,会使柱效下降,但可以增加柱容量,增大进样量,可减小相对误差。填充柱一般用 3~6 mm 内径;毛细管柱常用内径 0.1~0.5 mm。

二、柱温的选择

柱温是一个重要的色谱分析参数,它对分离效能和分析速度影响很大。显然,柱温不能高于固定液最高使用温度,否则会造成固定液流失,柱效降低,直至失效。升温可以增加气相和液相的传质速率,提高柱效能,缩短分析时间,但使各组分靠拢,不利于分离;降低柱温可使选择性增大,但过低会使被分离组分在两相间的扩散速率大大减小,不能迅速达到平衡,峰形变宽,并延长了分析时间。因此,应综合考虑在最难分离的组分能分开的前提下,采取适当低的柱温,但应以保留时间适宜、峰形不拖尾为度。

在色谱实验中,一般根据样品的沸点选择柱温,同时也要考虑固定液的用量(表 14-3)。

表 14-3 根据沸点选择柱温及固定液用量

样品沸程	柱温	固定液用量(膜厚)
300~400℃	200~300℃	1%~3%
200~300℃	100~200℃	5%~10%
100~200℃	70~140℃	10%~15%
气体烃	-50℃~室温	15%~25%

程序升温 通常把柱温恒定在样品各组分的平均沸点,称恒温色谱法。对于沸点范围较宽的样品,则低沸点组分因柱温太高而使色谱峰互相重叠;高沸点组分又因柱温太低,流出很慢,峰形宽而平,有些甚至不能流出。对这种样品应采用程序升温的办法。

即按一定的加热速率,柱温随时间增加,使混合物各组分在最佳温度下流出色谱柱,得到良好分离,如图 14-2 (a)为柱温恒定在 45 °C,只有五个组分流出色谱柱,低、中沸点的组分分离较好 (b)为柱温恒定在 120 °C,因柱温较高,保留时间缩短,低沸点组分峰密集,分离不好 (c)从 30 °C 开始,升温速率为 5 °C/min,低沸点及高沸点组分都能在各自己的适宜温度下得到良好分离。

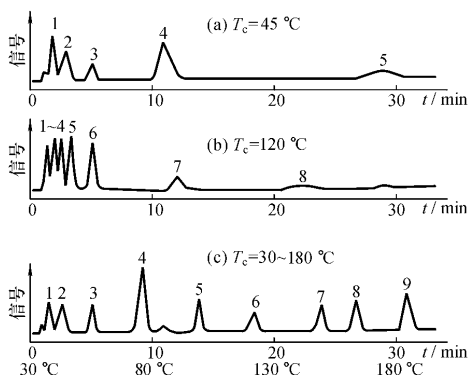


图 14-2 宽沸程样品在恒定柱温及程序升温时的分离结果比较

1—丙烷($-42\text{ }^\circ\text{C}$); 2—丁烷($-0.5\text{ }^\circ\text{C}$); 3—戊烷($36\text{ }^\circ\text{C}$); 4—己烷($68\text{ }^\circ\text{C}$); 5—庚烷($98\text{ }^\circ\text{C}$); 6—辛烷($126\text{ }^\circ\text{C}$); 7—溴仿($150.5\text{ }^\circ\text{C}$); 8—间氯甲苯($161.6\text{ }^\circ\text{C}$); 9—间溴甲苯($183\text{ }^\circ\text{C}$)

三、载气流速的选择

见 13-2 节。在实验条件下,做一条塔板高度 H 和载气流速 u 曲线,在曲线最低点,找到最佳流速 $u_{\text{最佳}}$,此时,塔板高 H 最小,柱效最高。毛细管柱由于受内径的限制,一般流量最大为 1.0~2.0 mL/min。

为了保证定量分析结果的准确性和重复性,应该准确测量载气压力和流速。载气压力指载气进入色谱柱前的压力。载气流速则指载气经过色谱柱,色谱柱出口流速(称为柱体积流速或柱后流速)。

色谱柱前载气压力是通过安装在色谱仪上的标准压力表或电子流量计来测量的。从表上可直接读出载气进入色谱柱前的压力,单位是 MPa(兆帕),该压力直接影响着柱子的分离效果。

载气流速的大小,通常从仪器上的转子流量计或载气刻度指示阀上读出。转子流量计刻度单位是 mL/min,表示每分钟进入柱子的载气的毫升数。该流速是载气进入柱子前的流速,并非柱体积流速。柱体积流速可从下式中算出

$$F_0 = f_0(1 + P_i) \quad (14-2)$$

式中: F_0 为柱体积流速(mL/min); f_0 为柱前流速(从转子流量计上读 mL/min); P_i 为柱前压力(从柱前压力表上读,MPa)。

以上结果是近似值。为了准确测量柱体积流速,用皂膜流量计最好。皂膜流量计制作十分简单。用一支碱式滴定管,连接一支玻璃三通管,下端接一内装适量肥皂水的小橡皮球(如洗耳球或乳胶管),另一端用乳胶管连接柱的出口。测量流速时用手挤压橡皮球,载气顶着皂膜沿刻度玻璃管自上而下移动,用秒表测量一定时间内皂膜移动的距离,可用下式计算柱体积流速

$$F_0 = \frac{v}{t} \quad (14-3)$$

式中: F_0 为柱体积流速(mL/min); v 为皂膜移动的距离(mL); t 为皂膜移动的时间(min)。

当用体积流速计算色谱仪检测器灵敏度的时候,这时的体积流速还要考虑温度、水的饱和蒸气压及柱压的影响,必须加以校正才更精确。可用下式校正

$$F'_0 = kF_0 \cdot \frac{p_0 - p_w}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T_r} \quad (14-4)$$

式中： F'_0 为精确柱体积流速 (mL/min)； F_0 为近似柱体积流速 (mL/min)； p_0 为柱后压力 (Pa)； p_w 为测得时水的饱和蒸气压 (Pa)； k 为压力梯度校正因子

$$k = \frac{3}{2} \left[\frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \right] \quad (14-5)$$

P_i 为柱前压力 (Pa)； T_0 为柱温 (K, 即 $T_0 = 273 \text{ K} + t_0 (\text{K}/^\circ\text{C})$), t_0 表示温度计读数 ($^\circ\text{C}$)； T_r 为室温 (K)；

有时只考虑温度对体积流速的影响, 则上式可简化为

$$F'_0 = F_0 \cdot \frac{T_0}{T_r} \quad (14-6)$$

此外, 用氮气转子流量计测氢气时, 因氢气的气体黏度比氮气小一倍, 故指示值就低一倍。例如: 氮气流量指示为 20 mL/min, 若测氢气流量, 转子高度一样, 则氢气流量应为 40 mL/min。

目前, 新型气相色谱仪多配置电子气路控制 (EPC), EPC 是 20 世纪 90 年代初出现的新技术, 通过计算机来实现压力和流量的自动控制。这种技术用于 GC 的主要优点是: 流量控制准确, 重现性好; 可以实现载气的多模式操作; 有利于优化分离条件; 仪器自动化程度更高等。

四、进样量、进样方式及进样时间的选择

进样量应较少。液体样品一般在 $1 \mu\text{L}$ 左右。若进样量太多, 由于容量有限, 当样品浓度较大时, 某些组分会重叠分不开, 应采取分流进样方式, 将绝大部分样品从分流装置中排出, 极小部分进到柱中, 两者之比称为分流比。一般为 10:100 到 200 或更大, 这样分离效果会大大提高。

当样品浓度很小时, 采取不分流进样。进样量太小, 会使含量少的组分不出峰。

进样速度必须很快。若时间过长, 样品峰原始宽度变大, 峰形必然变宽。一般进样时间应在 1 s 以内。

五、气化温度的选择

进样后要有足够的气化温度,使样品迅速气化后被载气带入柱中。一般选择气化温度比柱温高 50°C 左右。但要注意,提高气化温度不能使样品分解。

六、检测器的选择(见 14-4 节)

14-4 气相色谱检测器

检测器是把经色谱柱分离后的各组分按其性质和含量转换成易测量的信号(如电阻、电流、电压、离子流、频率、光波等)的装置。这些信号送到数据处理系统被记录下来,得到色谱图。

一、检测器分类

目前检测器多达 50 多种,根据检测原理的不同,可将检测器分为浓度型和质量型检测器两种。浓度型检测器,测量的是载气中组分浓度的变化,即响应信号与样品中组分的浓度成正比。如热导检测器(TCD),光电离检测器(PID),红外检测器(IRD),电子捕获检测器(ECD)。质量型检测器测量的是单位时间进入检测器的组分质量的变化,即响应信号与样品中组分的质量成正比。如火焰离子化检测器(FID),火焰光度检测器(FPD),氮磷检测器(NPD),质谱检测器(MSD)。还可根据在检测过程中组分的分子形式是否被破坏,分为破坏型检测器(如 FID, NPD, FPD, MSD)和非破坏型检测器(如 TCD、PID、IRD)。

二、检测器的性能指标

(一)灵敏度 S

一定进样量 Q 通过检测器,就产生一定的响应信号 R 。灵敏

度就是响应信号对进样量的变化率,以 S 表示。

1. 浓度型检测器灵敏度 S_c 可按式计算

$$S_c = \frac{\Delta R}{\Delta c} = \frac{A \cdot C_1 \cdot F_0}{C_2 \cdot m} \quad (14-7)$$

式中, A 为峰面积(cm^2); C_1 为记录仪或数据处理仪灵敏度(mV/mm); C_2 为记录仪纸速(cm/min); F_0 为载气流速(mL/min); m 为样品质量(mg)。

2. 质量型检测器灵敏度 S_m , 可按式计算

$$S_m = \frac{60 \times C_1 \cdot A}{C_2 \cdot m} \quad (14-8)$$

式中符号意义同前。由于 S_m 的单位可为 $\text{mV} \cdot \text{s}/\text{g}$, 因此式中的 m 的单位应用 g ; 当 C_2 的单位为 cm/min 时, 为了换算成 s , 须乘以 60。

表 14-4 浓度型、质量型检测器的灵敏度符号、单位及含义

检测器	灵敏度	符号	单位	含义
TCD, ECD	浓度型检测器灵敏度	S_c	$\text{mV} \cdot \text{mL}/\text{mg}$	每毫升载气中含有 1 mg 样品时, 检测器所产生的毫伏数
FID, FPD	质量型检测器灵敏度	S_m	$\text{mV} \cdot \text{s}/\text{g}$	有 1 g 样品通过检测器时, 每秒钟所产生的毫伏数

(二) 检出限 D

当无组分通过检测器时, 由各种原因引起的基线波动称为噪声。它是一种本底信号。在灵敏度计算中没有考虑噪声。信号只有超过噪声足够大时, 才能鉴别出信号。通常认为能鉴别的响应信号至少应等于检测器噪声的 3 倍。因此, 定义检出限 D 为

$$D = \frac{3N}{S} \quad (14-9)$$

式中 N 为检测器的噪声(mV), 指基线波动的毫伏数; S 为检测器灵敏度。将产生 3 倍噪声信号时, 单位体积的载气或单位时间内

需向检测器进入的组分量称为检出限 D 。

对于浓度型检测器 检出限 D_c (单位为 mg/mL) 为

$$D_c = \frac{3N}{S_c} \quad (14-10)$$

质量型检测器 检出限 D_m (单位为 g/s) 为

$$D_m = \frac{3N}{S_m} \quad (14-11)$$

(三) 最小检测量 m^0

在实际分析中 检测器不能单独使用 总是与柱、记录器、气化室等组成色谱体系。最小检测量是指产生 3 倍噪声信号时 色谱体系(色谱仪)所需的进样量。对于浓度型检测器色谱仪 最小检测量 m_c^0 单位为 mg 为

$$m_c^0 = 1.065 \times W_{1/2} \cdot F_0 \cdot D_c \quad (14-12)$$

质量型检测器色谱仪 最小检测量 m_m^0 单位为 g 为

$$m_m^0 = 1.065 \times 60 \times W_{1/2} \cdot D_m \quad (14-13)$$

式中半峰宽 $W_{1/2}$ 以时间表示。可以看出 m^0 与 D 是两个不同的概念。检出限 D 只用来衡量检测器的性能 而最小检测量 m^0 不仅与检测器性能有关 还与色谱柱效和操作条件有关。半峰宽 $W_{1/2}$ 越窄 m^0 就越小。

(四) 线性范围

检测器的线性范围指被测物浓度与信号之间保持线性关系的范围 用最大允许进样量和最小检测量的比值来表示。例如 若在线性范围内 样品的浓度上下限分别为 10^7 和 10 则检测器的线性范围为 10^6 。FID 线性范围可达 10^7 ,TCD 则在 10^5 左右。线性范围越宽 越有利于定量。

例 14-1 进样 $0.5 \mu\text{L}$ 纯苯 得色谱峰高 $h = 6.25 \text{ cm}$,半峰宽 $W_{1/2} = 0.25 \text{ cm}$ 苯的密度为 $0.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,记录纸走速 $C_2 = 0.5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$,检测器入口处载气流速 $F_0 = 30 \text{ mL/min}$,记录仪满量程为 10 mV ,满量程宽度 25 cm ,求热导检测器的灵敏度。

解： $m = 0.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \times 0.88 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3} = 0.44 \text{ mg}$

$$C_1 = 10 \text{ mV} / 25 \text{ cm} = 0.4 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$A = 1.065 h W_{1/2} = 1.065 \times 6.25 \text{ cm} \times 0.25 \text{ cm}$$

将以上各式代入式(14-2)得

$$\begin{aligned} S_c &= (1.065 \times 6.25 \text{ cm} \times 0.25 \text{ cm} \times 0.4 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \times \\ & 30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}) (0.44 \text{ mg} \times 0.5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}) \\ &= 90.8 \text{ mV} \cdot \text{mL} \cdot \text{mg}^{-1} \end{aligned}$$

三、气相色谱检测器的原理及构造

(一) 热导检测器(TCD)

热导检测器是根据不同的物质具有不同的热导系数的原理制成的,采用热敏元件进行检测,属物理常数检测方法。热导检测器的结构简单,性能稳定,几乎对所有物质都有响应,通用性好,线性范围宽,价格便宜,因此在气相色谱中得到广泛应用。其主要缺点是灵敏度较低。

1. 热导池的结构和工作原理 热导池是由池体和惠斯顿电桥电路构成的(图14-3),图14-3下部为进样器与色谱柱,中部为热导池体,上部为惠斯顿检测电路图。载气经参比池、进样器、色谱柱,通过测量池后排出。 R_1 、 R_2 为固定电阻,且阻值相等, $R_1 = R_2$; R_3 、 R_4 分别为参比臂和测量臂热敏电阻丝电阻,且阻值相等, $R_3 = R_4$ 。它们组成惠斯顿电桥。热敏元件对热敏感,当温度发生微小变化时,电阻值则发生变化。

TCD处于调试状态时,纯载气以一定速度通过两臂,由电源E流出电流I,在A点分成两路至B点汇合,而后回到电源。TCD加热达到热平衡时,两臂温度不变,阻值不变。此时电桥处于平衡状态: $R_1 \cdot R_2 = R_3 \cdot R_4$,M、N两点电位相等,电位差为零,此时记录仪上记录的是一条直线(基线)。当从进样口2进样,经色谱柱分离后的组分进入测量臂时,这时的气体由载气和组分组成,其导热系数不同于纯载气,引起测量臂热敏电阻丝上的温度发

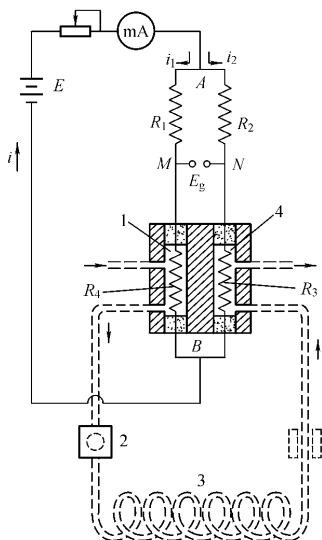


图 14-3 TCD 工作原理

1—参考池；2—进样器；3—色谱柱；4—测量池

生变化,其阻值也随之改变,破坏了电桥的平衡, M 与 N 两点间的电位不等,产生电位差,输出信号,记录仪上出现色谱峰。上述这种装置为二臂热导池,若将 R_1 和 R_2 也以热敏元件代替,分别作为测量池和参比池,构成四臂热导池,灵敏度提高一倍。目前,都采用四臂热导池。

2. 提高 TCD 灵敏度的方法

(1) 桥电流。增加桥电流,使热敏丝温度提高,热敏丝和热导池体的温差加大,气体就容易将热量传出去,灵敏度就提高。TCD 的灵敏度 S 与桥电流的三次方成正比。提高桥电流可迅速提高灵敏度。但电流过大,噪声加大,基线不稳,精密度下降,桥流越

高,热丝越易被氧化,金属丝寿命大大缩短。

(2)载气。载气与样品的导热系数相差越大,灵敏度越高。 He 或 H_2 的导热系数远远大于其他化合物,因此,选氢或氦作载气有利于灵敏度的提高。如用氮作载气,有些样品(如甲烷)的导热系数比它大,就会出倒峰,见表14-5。选 He 安全,但价格昂贵,选 H_2 做载气灵敏度最高,但易燃,在操作中要注意安全,还要考虑样品可能与 H_2 反应。用99.999%超纯 H_2 比用99%普通 H_2 灵敏度高3%~16%。

表14-5 某些气体与蒸气的导热系数(λ)

气体或蒸气	$\lambda/10^{-4} \text{J} \cdot (\text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$		气体或蒸气	$\lambda/10^{-4} \text{J} \cdot (\text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$	
	0°C	100°C		0°C	100°C
空气	2.17	3.14	正己烷	1.26	2.09
氢	17.41	22.4	环己烷		1.80
氦	14.57	17.41	乙烯	1.76	3.10
氧	2.47	3.18	乙炔	1.88	2.85
氮	2.43	3.14	苯	0.92	1.84
二氧化碳	1.47	2.22	甲醇	1.42	2.30
氨	2.18	3.26	乙醇		2.22
甲烷	3.01	4.56	丙酮	1.01	1.76
乙烷	1.80	3.06	乙醚	1.30	
丙烷	1.51	2.64	乙酸乙酯	0.67	1.72
正丁烷	1.34	2.34	四氯化碳		0.92
异丁烷	1.38	2.43	氯仿	0.67	1.05

(3)热敏元件。TCD的灵敏度正比于热敏元件的电阻值和电阻温度系数。应选择阻值大和电阻温度系数高的热敏元件,如钨丝、铼钨丝等。HP6890型,岛津GC-17A型气相色谱仪的TCD均用铼钨丝。

(4)池体温度。TCD的灵敏度与热丝和池体间的温度差成

正比。降低池体温度,可使池体和钨丝温差变大,可以提高 TCD 的灵敏度。但池体温度过低,被测样品可能冷凝在检测器中。一般池体的温度应高于柱温。

(二) 氢火焰离子化检测器(FID)

氢火焰离子化检测器是利用氢火焰作能源,使有机物产生离子,在外电场作用下形成微电流而产生响应的检测器,简称氢焰检测器。FID 的突出优点是对几乎所有的有机物均有响应,特别是对烃类化合物灵敏度高,且响应与碳原子数成正比;检出限低,可达 $10^{-12} \text{g} \cdot \text{s}^{-1}$;比 TCD 的灵敏度高 10^3 倍;它的线性范围宽,可达 10^6 ;死体积小,响应速度快,结构简单,操作维护方便,是目前应用最广泛的色谱检测器之一。它对永久气体、水、 CO 、 CO_2 、 CS_2 、氮氧化物、 H_2S 不响应或响应信号很弱。

1. 氢火焰离子化检测器的结构和流程 氢火焰离子化检测器的结构如图 14-4 所示。

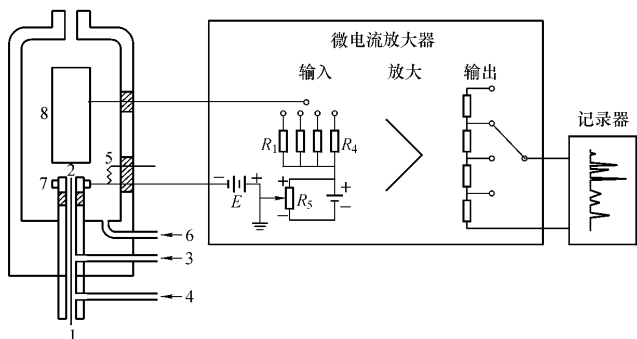


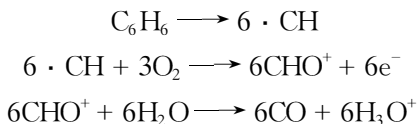
图 14-4 FID 系统示意图

1—毛细管柱;2—喷嘴;3—氢气入口;4—尾吹气入口;5—点火灯丝;
6—空气入口;7—极化极;8—收集极

由色谱柱 1 后流出的载气携带样品在喷嘴 2 处与从 3 进入的

氢和 6 进入的空气混合 ,用点火器 5 点燃氢火焰。在极化极 7 和收集极 8 间加直流电压 ,形成一个静电场。样品随载气进入火焰 ,发生离子化反应 ,燃烧生成正负离子 ,在电场作用下向收集极和极化极定向移动而形成电流 ,经放大 ,由记录仪记录得色谱图。

2. 火焰离子化机理 火焰离子化机理现在还在深入研究中 ,目前 ,化学电离机理为更多的人所接受。有机物在火焰中燃烧先生成 $\text{CH}\cdot$ 自由基 ,然后与 O_2 反应生成正离子和电子 ,再同火焰中的 H_2O 反应生成 H_3O^+ 。在电场作用下 , CHO^+ 、 H_3O^+ 等正离子与电子分别向两极移动形成离子流(微电流) ,经放大得到色谱峰。以苯为例 ,在火焰中以下式电离 :



在火焰中不电离的物质如 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 SO_2 、 CS_2 、 NH_3 、 H_2O 、 SiCl_4 、 SiF_4 、 HCHO 和无机酸等 ,不能用 FID 直接测定。对烃类的检出限达 10^{-12} g/s。

3. FID 操作条件的选择

(1) 载气。 N_2 、 Ar 、 H_2 、 He 均可作 FID 的载气 , N_2 载气灵敏度高 ,线性范围宽 ,且价格便宜 ,故常用 N_2 载气。对一定的色谱柱和样品 ,要找到最佳流速 ,分离效果好。

(2) 氢气。 氢气流量和载气流量之比影响火焰温度及样品的电离过程。 氢气流量低 ,火焰温度低 ,样品分离电离数目少 ,灵敏度低 ,氢气流量太高 ,噪声过大。 一般 H_2 与 N_2 流量比为 $1:1 \sim 1:1.5$ 。

(3) 空气。 空气是助燃气 ,并为生成 CHO^+ 提供 O_2 。 空气流量在一定范围内对响应值有响应。 一般氢气与空气流量比为 $1:10$ 。

(4) 极化电压。 极化电压较低时 ,响应值随极化电压升高而

增加,然后趋于饱和值。一般选 100~300 V 之间。

(三) 电子捕获检测器(ECD)

见图 14-5,由柱流出的载气(如 N_2)进入 ECD 池,在放射源(一般为 ^{63}Ni)放出的 β 射线轰击下被电离,生成游离基和大量电子

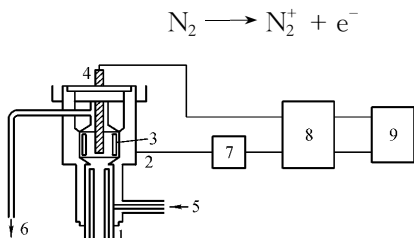


图 14-5 ECD 系统示意图

- 1—色谱柱;2—阴极;3—放射源;4—阳极;5—吹扫气;
6—气体出口;7—电源;8—微电流放大器;9—记录器或
数据处理系统

这些电子在电场作用下,向正极流动。形成恒定的电流即基流,约为 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ A。当电负性物质进入 ECD 后,捕获这些电子,使基流下降,产生负信号,形成倒峰。通过极性转换即为正峰。

ECD 是一个高灵敏度、高选择性的检测器。组分中电负性元素的电负性越强,捕获电子的能力越大,倒峰也越大。因此,对含有电负性元素组分(如含卤素、硫、磷、氟等)的检测有很高灵敏度,检出限可达 $10^{-14} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。应用于农药残留量、大气和水质污染物以及生化、医学、药学和环境监测等领域中。它的缺点是线性范围窄($10^2 \sim 10^4$),重复性差。

(四) 火焰光度检测器(FPD)

见图 14-6,FPD 是利用富氢火焰使含硫、磷有机物燃烧时,发射出特征波长的光,记录这些特征光谱,以检测硫和磷。

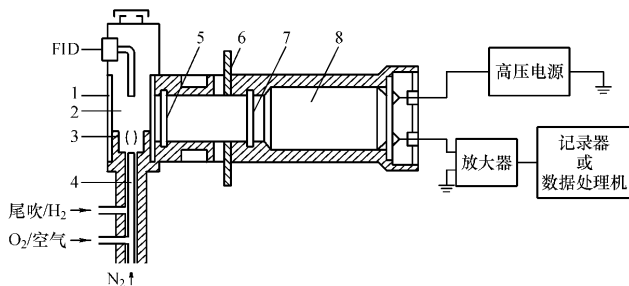
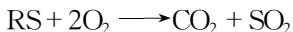


图 14-6 FPD 系统示意图

1—石英管；2—发光室；3—遮光罩；4—燃烧器；5—石英窗；6—散热片；7—滤光片；8—光电倍增管

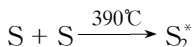
含硫有机物 RS ，在富氢焰中 ($H_2 : O_2 > 3 : 1$) 首先被氧化成 SO_2



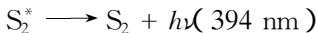
然后被 H_2 还原成 S 原子



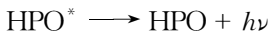
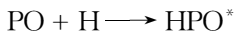
在适当温度下，生成激发态 S_2^* 分子



当激发态的 S_2^* 分子回到基态时，发出波长为 394 nm 的特征光



对于含磷化合物，先被氧化成磷的氧化物，然后被 H 还原成 HPO^* ，被激发的磷碎片发射出 526 nm 特征光



四种常用检测器的性能指标见表 14-6。

表 14-6 四种常用检测器的性能指标

检测器性能	热导	火焰离子化	电子捕获	火焰光度
类型	浓度型	质量型	浓度型	质量型
通用性或选择性	通用	通用	选择	选择
灵敏度	$10^4 \text{ mV} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$	$10^{-2} \text{ mV} \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$	$800 \text{ A} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$400 \text{ mV} \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$
检出限	$2 \times 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$	$10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-14} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ (对 P) $10^{-11} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ (对 S)
最小检测浓度	$0.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$0.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$
线性范围	10^4	10^7	$10^2 \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^4$ (对 P) 10^2 (对 S)
适用范围	有机物和无机物	含碳有机物	卤素及亲电子物质、农药	含硫、磷化合物、农药残留物

14-5 气相色谱法定性、定量分析及应用

一、定性分析

气相色谱法定性分析就是确定每个色谱峰代表何种物质,主要是依据保留值,并同标准样品对照来进行定性。

(一) 利用标准样品直接对照定性

在具有已知标准物质的情况下,将未知物和标准样品在同一色谱柱上,用相同的色谱条件进行分析,得到两张色谱图,比较它们的保留时间。若保留时间相同,可以推测未知样可能是这种标准样品,见图 14-7。这种方法要求实验条件不得有微小变化,以防止保留时间的波动。

(二) 利用相对保留值定性

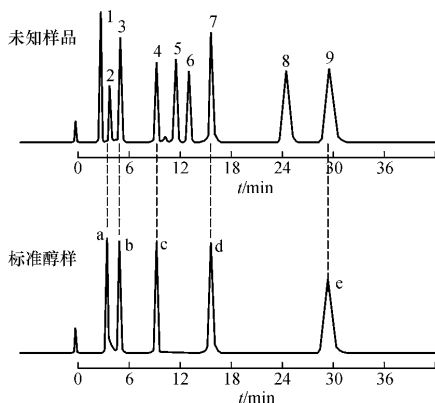


图 14-7 用已知纯物质与未知样品对照比较进行定性分析

1~9—未知物的色谱峰；a—甲醇峰；b—乙醇峰；c—正丙醇峰；d—正丁醇峰；e—正戊醇峰

相对保留值是在相同色谱操作条件下，组分与基准物的调整保留值之比。只要检测器和固定相柱温相同，相对保留值为定值。用其定性较为可靠。

(三) 用已知物增加峰高法定性

先测得未知样的色谱图。在未知样品中加入已知纯物质，在同色谱条件下测色谱图。对比这两张色谱图，哪个峰加高了，则该峰就是加入的已知纯物质。这是确认复杂样品中是否含有某一组分的较好办法。

(四) 利用文献值对照定性

上述办法需要有多种已知标准物质，这往往很难找到。当没有待测组分的标准样品时，可用文献值定性。文献报导的分析数据，主要是保留指数。保留指数由匈牙利色谱学家 Kovats 提出，

因此,又称科瓦茨指数。它规定:正构烷烃的保留指数为其碳数乘100,如正庚烷和正辛烷的保留指数分别为700和800。其他物质的保留指数则可采用两个相邻正构烷烃保留指数进行标定。测定时将碳数为 n 和 $n+1$ 的正构烷烃加于样品 x 中进行分析,若测得它们的调整保留时间分别为 $t'_{R(n)}$ 、 $t'_{R(n+1)}$ 和 $t'_{R(x)}$ 。被测物 x 的 $t'_{R(x)}$ 应恰在 $t'_{R(n)}$ 和 $t'_{R(n+1)}$ 之间。

则被测物 x 的保留指数 I_x 用下式计算

$$I_x = 100 \left[n + \frac{(\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(n)})}{(\lg t'_{R(n+1)} - \lg t'_{R(n)})} \right] \quad (14-14)$$

利用上式求出未知物的保留指数,然后与文献值对照,即可实现未知物的定性。保留指数仅与柱温和固定相有关,与色谱条件无关。不同实验室测定的保留指数的重现性较好,精度可达 ± 0.03 个指数单位,用其定性有一定的可靠性。

(五) 利用双柱或多柱定性

未知物与纯化合物在性能不同的两根或多根色谱柱上有完全相同的保留值(在不同柱上的保留时间不同),则这两个化合物基本上可以认定为同一个化合物。使用的柱子越多,可信度越高。

(六) 联机定性

气相色谱与质谱联机是目前解决复杂样品定性分析的最优秀最可靠的方法之一(见第16章)。

二、定量分析

(一) 定量校正因子

1. 绝对校正因子 气相色谱法定量分析的依据是,检测器对组分 i 产生的响应信号(峰面积 A_i 或峰高 h_i)与组分 i 的质量(m_i)成正比

$$m_i = f_i^A A_i$$

$$m_i = f_i^h h_i$$

式中 f_i^A 和 f_i^h 分别为组分 i 的峰面积和峰高的绝对校正因子。显然，

$$f_i^A = m_i/A_i \quad (14-15)$$

$$f_i^h = m_i/h_i \quad (14-16)$$

可见，绝对校正因子是指组分 i 通过检测器的质量与检测器对该组分的响应信号之比，即单位峰面积或单位峰高相当于组分 i 的质量。由于同一检测器对不同物质有不同的响应值，即对不同物质，检测器的灵敏度不同，所以两个相等质量的不同物质在同一个检测器上不一定具有相等的峰面积。因此，在计算时需将面积乘上一个换算系数 f_i^A ，使组分的面积转换成相应物质的质量。即

$$m_i = f_i^A A_i \quad (14-17)$$

当物质质量分别用质量(g)、摩尔(mol)、体积(L)表示时，校正因子分别称为质量校正因子(f_m)、摩尔校正因子(f_m)、体积校正因子(f_v)。

绝对校正因子受仪器及操作条件的影响很大，应用受到限制。在实际应用中，一般采用相对校正因子。

2. 相对校正因子 相对校正因子是指组分 i 与基准物 s 的绝对校正因子之比，即

$$f_{is}^A = f_i^A/f_s^A = A_s m_i/A_i m_s \quad (14-18)$$

式中 f_{is}^A 为组分 i 的峰面积相对校正因子， f_s^A 为基准物 s 的峰面积绝对校正因子。

3. 相对响应值(S_{is}) 相对响应值即检测器灵敏度，与相对校正因子互为倒数

$$S_{is} = \frac{1}{f_{is}^A} \quad (14-19)$$

4. 响应信号(h, A)的测量 峰高 h 即峰顶到基线之间的距离。对称峰的峰面积

$$A = 1.065 \times h \times W_{1/2} \quad (14-20)$$

不对称峰的峰面积

$$A = \frac{1}{2} h (W_{0.15} + W_{0.85}) \quad (14-21)$$

$W_{0.15}$ 和 $W_{0.85}$ 分别为峰高 0.15 和 0.85 处的峰宽。

(二) 定量方法

1. 外标法 即校准曲线法。将欲测组分的标准样品配制成不同浓度 ($c_1 \sim c_5$) 的溶液, 进行色谱测定, 得到不同浓度标准样品的峰面积 ($A_1 \sim A_5$) 或峰高 ($h_1 \sim h_5$)。以浓度对峰面积或峰高作图, 应是一条通过原点的直线。测定未知样品时, 在完全相同的实验条件下, 测得未知样的峰面积 (A_x) 或峰高 (h_x), 通过校准曲线即可查得其浓度 (c_x)。

作校准曲线时选择的标准溶液浓度应和未知样浓度相近, 且在校准曲线的线性范围内。此法简单易行, 适于工厂控制分析和大量样品分析。但要求实验条件稳定, 进样技术高, 否则重现性差, 给测定带来较大误差。使用自动进样器进样将使准确度大大提高。

2. 内标法 选择适宜的物质作为欲测组分 i 的参比物, 即所谓内标物 s , 定量加到样品中, 依据欲测组分和内标物在检测器上的响应值 (峰面积 A_i 、 A_s 或峰高 h_i 、 h_s) 之比及内标物加入的量 (m_s) 求出欲测组分的量 (m_i) 称内标法。由于

$$\frac{m_i}{m_s} = \frac{A_i \cdot f_{is}^A}{A_s \cdot f_{ss}^A}$$

$$m_i = \frac{A_i \cdot f_{is}^A \cdot m_s}{A_s \cdot f_{ss}^A}$$

所以

$$\omega_i = \frac{m_i}{m} \times 100\% = \frac{A_i f_{is}^A m_s}{A_s f_{ss}^A m} \times 100\% \quad (14-22)$$

式中 ω_i 为被测组分的质量分数; m 为样品质量; f_{is}^A 、 f_{ss}^A 分别为被

测组分和内标物的相对质量校正因子。在实际工作中,一般以内标物作为基准,故 $f_{ss}^A = 1$, 此时式(14-22)简化为

$$\omega_i = \frac{A_i}{A_s} \cdot \frac{m_s}{m} \cdot f_{is}^A \times 100\% \quad (14-23)$$

由式 14-23 可见,内标法是通过测量内标物及欲测组分响应的比来进行计算,因而进样量的微小变化、色谱条件的变化对内标法影响不大。

内标法适于样品中所有组分不能全部出峰时,或只需测定样品中某几个组分时使用。该法选择的内标物要求出峰不能离欲测组分太远,又得分开,加入量要准确,因此操作比较麻烦。但是,显然内标法比外标法定量的准确度和精密度都要好。

3. 归一化法 当样品中所有组分均能出峰并可测量时,把所有出峰的组分含量之和按 100% 计算,某组分 i 的含量可按下式计算

$$\omega_i = \frac{A_i f_{is}^A}{A_1 f_{1s}^A + A_2 f_{2s}^A + A_i f_{is}^A + \dots + A_n f_{ns}^A} \times 100\% \quad (14-24)$$

该法适于多组分样品的分析测定,简便准确;操作条件变化时,对测定结果影响不大。

思考题与习题

- 14-1 试用方框图说明气相色谱仪的流程。
- 14-2 热导池、氢火焰检测器是根据何种原理制成的?
- 14-3 要实现气相色谱的快速分析,如何选择色谱操作条件?
- 14-4 在气相色谱法中,可以利用文献记载的保留数据进行定性分析,目前最有参考价值的是哪一种?
- 14-5 在气-液色谱中,色谱柱使用的上限温度取决于什么?使用的下限温度又取决于什么?
- 14-6 在气相色谱法定量分析中,如果采用火焰离子化检测器测定相

对校正因子,应选用哪种物质为基准物?如果采用热导池为检测器,应选用何种基准物呢?

14-7 对气相色谱柱分离度影响的最大因素是什么?

14-8 下列色谱操作条件,如改变其中的一个条件,色谱峰形将会发生怎样变化?

- (1) 柱长增加一倍;
- (2) 固定相颗粒变粗;
- (3) 载气流速增加;
- (4) 柱温降低。

14-9 热导池检测器的灵敏度测定:进纯苯 $0.2 \mu\text{L}$,苯的色谱流出峰高为 15.4 mV ,半峰宽为 0.30 cm ,柱出口载气流速为 58 mL/min ,苯密度 $0.88 \text{ mg}/\mu\text{L}$,记录纸速 5 mm/min ,记录仪灵敏度 0.2 mV/cm ,衰减信号 $1/2$,求该检测器的灵敏度。

14-10 氢焰检测器灵敏度的测定:注入含苯 0.05% 的 CS_2 溶液 $1 \mu\text{L}$,苯的色谱峰高 10 cm ,半峰宽为 0.5 cm ,记录仪纸速为 1 cm/min ,记录纸每厘米宽为 0.2 mV ,噪音为 0.02 mV ,求其灵敏度和检测限。

14-11 在某一色谱分析条件下,把含 A 和 B 以及相邻的两种正构烷烃的混合物注入色谱柱进行分析。A 在相邻的两种正构烷烃之间流出,它们的保留时间分别为 10 、 11 和 12 min ,最先流出的正构烷烃的保留指数为 800 ,而组分 B 的保留指数为 882.3 ,求组分 A 的保留指数。试问 A 和 B 有可能是同系物吗?

14-12 在气相色谱分析中,为了测定下面组分,宜选用哪种检测器?

- (1) 农作物中含氯农药的残留量;
- (2) 酒中水的含量;
- (3) 啤酒中微量硫化物;
- (4) 苯和二甲苯的异构体。

14-13 已知 CO_2 气体体积含量分别为 80% 、 40% 、 20% 时,其峰高分别为 100 、 50 、 25 mm (等体积进样),试作出外标曲线。现进一个等体积的样品, CO_2 的峰高为 75 mm ,问此样品中 CO_2 的体积分数是多少?

14-14 试计算下列化合物的保留指数 I ,

- (1) 丙烷, $t'_R = 1.29 \text{ min}$;
- (2) n -丁烷, $t'_R = 2.21 \text{ min}$;

- (3) n -戊烷 $t'_R = 4.10$ min ;
 (4) n -己烷 $t'_R = 7.61$ min ;
 (5) n -庚烷 $t'_R = 14.08$ min ;
 (6) n -烷 $t'_R = 25.11$ min ;
 (7) 甲苯 $t'_R = 16.32$ min ;
 (8) 异丁烷 $t'_R = 2.67$ min ;
 (9) 甲基乙基酮 $t'_R = 8.40$ min ;
 (10) 环己烷 $t'_R = 6.94$ min ;
 (11) n -丁醇 $t'_R = 9.83$ min。

14-15 测得石油裂解气的各组分的色谱数据如下：

组分 参数	空气	甲烷	二氧化碳	乙烯	乙烷	丙烯	丙烷
相对响应值	1.19	1.35	1.00	1.00	0.95	0.79	0.73
峰面积/mm ²	34	214	4.5	278	77	250	47.3
衰减档	1/4	1/4	1/4	1/4	1/1	1/1	1/1

用归一法定量, 求出各组分的质量分数。

14-16 有一样品含有甲酸、乙酸、丙酸及水等, 称取样品 1.055 g, 将 0.190 g 环己酮加到样品中作为内标, 混合均匀后, 吸取此溶液 1 μ L 进行分析, 得到如下数据：

组分 参数	甲酸	乙酸	环己酮	丙酸
峰面积/mm ²	14.8	72.6	133	42.4
响应值 S_{is}	0.261	0.562	1	0.938

求样品中甲酸、乙酸、丙酸的质量分数各为多少。

14-17 分析脱高炔塔顶气中丙炔、丁二烯和乙烯基乙炔三组分的含量, 用标准丁二烯为外标。

(1) 取标准丁二烯 1 mL, 浓度为 73.8 μ g/mL, 注入色谱仪, 测得峰高为 14.0 cm, 半峰宽为 0.6 cm, 求丁二烯的 K 值(每平方厘米峰面积相当丁二烯的量, 以 μ g/mL 表示);

(2) 取样品 1 mL 在同样条件下进行色谱分析, 得到下列数据, 求各组分

质量浓度(以 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 表示)

组分 参数	丁二烯	丙炔	乙烯基乙炔
峰高/cm	12.6	1.2	0.6
半峰宽/cm	0.6	0.7	1.4
相对响应值 S_{is}	1.00	0.75	0.98

本章小结

以气体为流动相的色谱法为气相色谱法。其中,气-液色谱由于可选择的固定液种类很多;气体做流动相,扩散速率高;气相色谱检测器种类多,灵敏度高,因此应用十分广泛。本章主要讲述了气相色谱仪的组成、气相色谱柱、分离条件的选择和定性与定量的分析方法。

1. 气相色谱仪

(1) 气相色谱仪由五大部分组成:气路系统、进样系统、分离系统、检测和记录系统。

(2) 气相色谱主要有热导池检测器(TCD)、电子捕获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)和氢火焰离子化检测器(FID)。其中FPD和FID为质量型检测器。

(3) 检测器的性能指标主要有灵敏度(S)、检出限(D)、最小检测量(m^0)、线性范围等。不同类型的检测器,性能指标计算方式不同。

浓度型检测器灵敏度(S_c)的计算公式为

$$S_c = A \cdot C_1 \cdot F_0 / (C_2 \cdot m)$$

质量型检测器灵敏度(S_m)的计算公式为

$$S_m = 60 \cdot C_1 A / (C_2 \cdot m)$$

浓度型检测器的最小检测量(m_c^0)

$$m_c^0 = 1.065 \times W_{1/2} \cdot F_0 \cdot D_c$$

质量型检测器的最小检测量(m_m^0)

$$m_m^0 = 1.065 \times 60 \times W_{1/2} \cdot D_m$$

2. 气相色谱柱

(1) 气相色谱柱有填充柱和毛细管柱,后者对复杂多组分的分离更为有效。

(2) 固定液种类繁多,要有规律地选择固定液必须将其分类,一般按固定液的化学组成和相对极性来分类。

(3) 保留指数(I_x) 主要用于表征固定液的极性和定性分析

$$I_x = 100 \left[n + \frac{(\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(n)})}{(\lg t'_{R(n+1)} - \lg t'_{R(n)})} \right]$$

3. 气相色谱分离条件的选择 根据 van Deemter 方程式,正确选择载气与线速、柱温、色谱柱及柱长、载体及其粒度、固定液配比以及样品量。

4. 定性和定量分析

(1) 定性分析 有以下几种:利用保留值定性;利用相对保留值定性;利用多柱定性;用经验规律定性;联用技术定性等。

(2) 定量分析 色谱定量分析的依据是在一定的色谱条件下,分析组分的质量或其在流动相中的浓度与检测器响应信号(峰面积 A_i 或峰高 h_i)成正比。

$$m_i = f_i^A \cdot A_i \text{ 或 } m_i = f_i^h \cdot h_i$$

定量方法有归一化法、内标法和外标法等。

归一化法计算公式为

$$\omega_i = \frac{A_i f_{is}^A}{A_1 f_{1s}^A + A_2 f_{2s}^A + \dots + A_i f_{is}^A + \dots + A_n f_{ns}^A} \times 100\%$$

内标法计算公式为

$$\omega_i = \left(\frac{m_i}{m} \right) \times 100\% = \frac{A_i f_{is}^A m_s}{A_s f_{ss}^A m_i} \times 100\%$$

第 15 章 高效液相色谱法

流动相为液体的色谱法称为液相色谱法(Liquid Chromatography, LC)。液相色谱包括传统的柱色谱、薄层色谱和纸色谱。在 20 世纪 60 年代末期,在经典液相色谱和气相色谱法的基础上,在液相柱色谱中,采用极细颗粒的高效固定相,全部分离过程由计算机控制完成,由此发展起来的新型分离分析技术,称为高效液相色谱法。目前已成为应用极为广泛的分离分析的重要手段。

高效液相色谱法与气相色谱法比较,具有以下特点:

(1) 气相色谱法分析的样品限于气体和沸点较低的具有挥发性的化合物。液相色谱法分析的样品不受样品挥发性和热稳定性的限制,适合于分离生物大分子、不稳定的天然产物、离子型化合物以及高沸点的高分子化合物。这类化合物占有机物总数的大多数。

(2) 气相色谱采用的流动相是惰性气体,它对被分离组分不产生相互作用力,仅起运载作用。而液相色谱中的流动相可选用多种多样的不同极性的液体,它对被分离组分可产生一定的作用力,这就为提高分离效能比气相色谱多了一个可选择的参数。

(3) 气相色谱分析一般在较高的温度下进行,而高效液相色谱法则经常在室温条件下工作,并可对分析样品回收和纯化制备。

尽管如此,由于气相色谱分析速度快,更灵敏,更简便,消耗较低,在实际应用中,凡是能用气相色谱法分析的样品一般不用液相色谱法。另外,高效液相色谱法不能完成柱效要求高达 10^5 块理论塔板数以上的复杂样品的分离,如多沸程石油产品分析,只能用毛细管柱气相色谱法。

15-1 高效液相色谱法分类

通常高效液相色谱法依据溶质(样品)在固定相和流动相的分离机理不同,分为以下几种类型:液-固吸附色谱法,液-液分配色谱法,离子交换色谱法,尺寸排阻色谱法和亲和色谱法。

一、液-固吸附色谱法(LSC)

液-固色谱法是液相色谱中发展历史最长的一种方法,它是由茨维特在20世纪初提出的,成功地用于植物色素分离,从而开创了色谱分离法。液固色谱法的固定相为固体吸附剂,是一些多孔的固体颗粒物质,在它们的表面上存在着吸附中心。不同的分子由于在固定相上的吸附作用不同而得到分离,因此,也称为吸附色谱。

(一)分离原理

当流动相分子(S)和溶质分子(X)进入色谱柱,通过固定相时,溶质分子和流动相分子在吸附剂表面上的吸附中心竞争吸附,可用下式表示



式中 S_a 和 S_m 分别表示被吸附在固定相表面上的溶剂分子和在流动相中的溶剂分子, X_m 和 X_a 分别表示在流动相中和被吸附的溶质分子。 n 是被吸附的溶剂分子数。溶质分子 X_m 被吸附,将取代固定相表面上的溶剂分子 S_a , 这种竞争吸附达到平衡时,有

$$K_A = \frac{[X_a][S_m]^n}{[X_m][S_a]^n} \quad (15-2)$$

式中 K_A 为吸附平衡常数。 K_A 值的大小由溶质和吸附剂分子间相互作用的强弱决定。 K_A 值大表示组分在吸附剂上保留强,难于洗脱; K_A 值小则保留弱,易于洗脱。样品中各组分据此得以分

离。

(二) 固定相

液-固色谱中的固定相吸附剂可分为极性和非极性两大类。极性吸附剂为各种无机氧化物,如:硅胶、氧化铝、氧化镁、硅酸镁及分子筛等;非极性吸附剂最常见的是活性炭。

溶质分子与极性吸附剂吸附中心的相互作用,会随溶质分子上官能团极性的增加或官能团数目的增加而增加,这会使溶质在固定相上的保留值增大。不同类型的有机化合物,在极性吸附剂上的保留顺序如下:

氟碳化合物 < 饱和烃 < 烯烃 < 芳烃 < 有机卤化物 < 醚 < 硝基化合物 < 腈 < 酯、酮、醛 < 醇 < 羧酸。

目前,由于硅胶线性容量高,机械性能好,不溶胀,与大多数样品不发生化学反应,是使用最多的固定相。

二、液-液分配色谱法(LLPC)

流动相和固定相都是液体的色谱法,称液-液色谱法。作为固定相的液体涂在惰性载体表面上形成一层液体膜,与流动相不相溶。

(一) 分离原理

溶质(样品)分子进入色谱柱后,分别在流动相和固定相的液膜上溶解,在两相进行分配,如同液液萃取一样。当达到平衡时,分配系数 K_p 为(见“色谱基本概念”)

$$K_p = \frac{c_s}{c_m} \quad (15-3)$$

式中 c_s 和 c_m 分别表示溶质在固定相和流动相中的浓度。每种组分在两相的溶解度不同,分配系数不同。在同一色谱条件下,两种组分中分配系数大的组分在固定相中的浓度相对较大,分配系数小的组分在固定相中的浓度相对较小,经多次分配,两组分得到分离。

(二) 固定相

液-液色谱固定相由两部分组成,一部分是作为载体的惰性微粒,另一部分是涂在载体表面上的固定液。原则上凡是在气-液色谱中使用的固定液,在液-液色谱中都可以使用。但由于液-液色谱流动相与被分离物质相互作用,流动相极性的微小变化,都会使组分的保留值出现较大的改变。因此,在液-液色谱中,只需用几种极性不同的固定液即可。常用 β 、 β' -氧二丙腈、聚乙二醇、角鲨烷等。

在液-液色谱中,固定液只是机械的涂抹在载体上,由于流动相的溶解作用或冲洗作用而容易流失。结果将导致被分离组分保留值的变化,不能采用梯度洗脱,同时还污染样品。因此,20世纪80年代初,研制成功的一种新型固定相——化学键合固定相,得到了广泛应用。

三、化学键合固定相色谱法(BPC)

用化学反应的方法通过化学键把固定液有机分子结合到载体表面。一般都采用硅胶为载体。利用硅胶表面的硅羟基($\equiv\text{Si}-\text{OH}$)与多种有机分子成键,可以得到各种性能的化学键合固定相。应用范围最广泛的是硅烷化($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}$)键合固定相。制备反应如下



这类键合固定相的特点是制备简单;具有良好的热稳定性;不易吸水,耐有机溶剂,不易流失;能在 70°C 以下, $\text{pH}=2\sim 8$ 的较宽范围内正常工作;可以键合不同官能团,能灵活地改变选择性;可用于梯度洗脱。

化学键合固定相的分离原理:由于键合基团不能全部覆盖具有吸附能力的载体,所以既不是典型的液液分配过程,也不是全部吸附过程,而是双重机理兼而有之,只是按键含量的多少而各有侧重。应用于多环芳烃的分离测定,可以得到令人十分满意的效果,

见图 15-1。

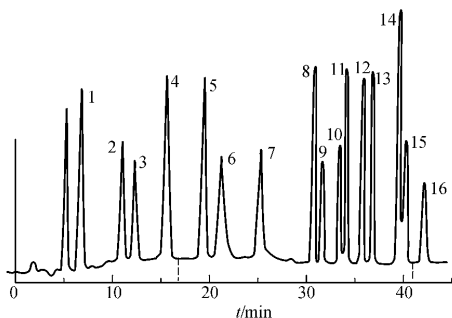


图 15-1 PAHs 标样的色谱图

色谱柱:十八烷基硅胶键合柱 流动相:乙腈水溶液 梯度洗脱;

检测器:可变波长荧光检测器

1—萘;2—1,2-亚二氢萘;3—二氢萘;4—芴;5—菲;6—蒽;
7—荧蒽;8—芘;9—苯并[a]蒽;10— \square ;11—苯并[b]荧蒽;
12—苯并[k]荧蒽;13—苯并[a]芘;14—二苯并[a, h]蒽;15—苯
并[g, h, i]菲;16—茚并[1,2,3]芘

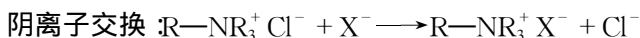
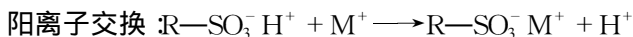
四、离子交换色谱法(IEC)

利用离子交换剂做固定相的液相色谱法称为离子交换色谱法。凡是在溶液中能够电离的物质,通常都可用离子交换法进行分离,也可用于有机物的分离,如氨基酸、核酸、蛋白质等生物大分子,应用比较广泛。

(一) 分离原理

离子交换剂是一种有带电荷官能团的固体。带 $-\text{SO}_3^-$ 等负电荷官能团的称阳离子交换剂。带 $-\text{NR}_3^+$ 等正电荷官能团的称阴离子交换剂。它们都带有可游离的离子。当被分析物质进入色谱柱后产生的阳离子 M^+ 和阴离子 X^- 可与离子交换剂上可游离

的离子进行交换,反应通式如下



达平衡时,平衡常数(离子交换反应的选择系数)

$$K_{B/A} = \frac{[B][A]}{[B][A]} \quad (15-4)$$

式中 $[A]$ 、 $[B]$ 分别代表交换剂中洗脱离子 A 和样品离子 B 的浓度 $[A]_B$ 则代表它们在溶液中的浓度。选择性系数 $K_{B/A}$ 表示样品离子 B 对于 A 型交换剂亲和力的大小。 $K_{B/A}$ 越大,说明 B 离子交换能力越大,越易保留而难于洗脱。

(二) 固定相

常用的离子交换剂的固定相有:

1. 多孔型离子交换树脂,它是聚苯乙烯和二乙烯苯基的交联聚合物,直径约为 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

2. 离子交换键合固定相,它是用化学反应将离子交换基团键合到惰性载体表面。它的优点是机械性能稳定,可使用小粒度固定相和高柱压来实现快速分离。成功地应用的分析实例见图 15-2。

五、离子色谱法 (Ion Chromatography, IC)

离子交换色谱的流动相是电解质溶液,对于可检测电解质溶液的通用型检测器——电导检测器来说,样品以电解质溶液为背景,而被测物的浓度又大大小于流动相电解质的浓度,这样难以测量由于样品离子的存在而产生的微小电导的变化。长时间以来没有一种可以和电导检测器相配合的分离模式。直到 1975 年 Small 在分析柱和检测器之间增加了一个“抑制柱”,消除洗脱液中离子本身带来的本底电导,这一方法叫做“离子色谱”。这一方法提出

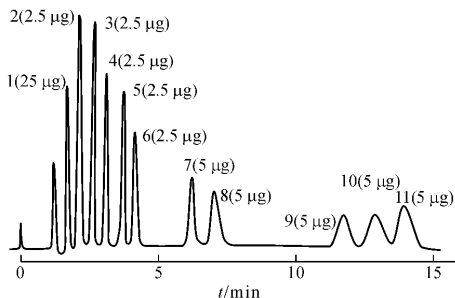


图 15-2 糖醇和糖的离子色谱法分离图

色谱柱：阴离子交换柱；淋洗剂：0.15 mol/L NaOH，1 mL/min；
电化学检测器。

1—木糖醇；2—山梨糖醇；3—鼠李三糖；4—阿戊糖；5—葡萄糖；
6—果糖；7—乳糖；8—蔗糖；9—棉子糖；10—水苏糖；11—麦芽糖

之后受到普遍的重视，20 多年来得到了长足的发展，成为分析无机和有机离子十分重要的方法，在各领域中得到广泛的应用。

在离子色谱中，利用抑制柱可以除去流动相中的高浓度电解质，把背景电导加以抑制。现以硫酸钠和硝酸钠的分离为例说明双柱离子色谱的分离原理：以阴离子交换树脂做固定相，以碳酸钠溶液为流动相，可以有效地把两种阴离子分开。洗脱液在进入检测器之前，经过抑制柱，在抑制柱（填充有氢离子型阳离子交换剂）中把洗脱液中的高电导碳酸钠交换为难解离的碳酸溶液，与此同时硝酸根离子和硫酸根离子在抑制柱中也转化为相应的酸。硝酸和硫酸与碳酸不同，比其盐类有更高的导电性，经分离柱分离后，被电导检测器检测出。

80 年代之前离子色谱仅限于用电导检测器来分析简单的无机阴阳离子。目前离子色谱已经发展成为多种分离方式和多种检测方法，成为无机阴阳离子和有机离子的分析中重要而灵敏的方法。近几年来发展了离子色谱用的新型高效分离柱、灵敏的电化

学和光学检测器、梯度泵和耐腐蚀的全塑系统,使离子色谱跨进了一个新时代。离子色谱目前在环境科学、生命科学、食品科学领域中获得了广泛的应用。

六、离子对色谱法(IPC)

离子交换色谱法和离子色谱法都是用离子交换剂做固定相分离离子型混合物的方法,而离子对色谱法是用正相或反相色谱柱分离离子和中性化合物混合物的方法。离子对色谱法的出现源于离子对萃取。它是一种液-液分配分离离子化合物的技术,这种萃取方法是选择合适的反电荷离子加入到水相中,与被分离的化合物形成离子对,离子对表现为非离子性的中性物质,被萃取到有机相中。在 60 年代初期,把它引入到液相色谱中。

现代离子对色谱主要分为两类:正相离子对色谱和反相离子对色谱。现在最常用的是反相离子对色谱。反相离子对色谱兼有反相色谱和离子色谱的特点,它保持了反相色谱的操作简便、柱效高的优点,而且能同时分离离子型化合物和中性化合物。

反相离子对色谱常以非极性疏水固定相如 ODS(或 C_2 、 C_8) 做填料,流动相是含有对离子(如 B^-) 的极性溶液,当样品(含有被分离的离子 A^+) 进入色谱柱之后, A^+ 和 B^- 相互作用生成中性化合物 AB,AB 就会被疏水性固定相分配或吸附,按照它和固定相及流动相之间的作用力大小被流动相洗脱下来。

反相离子对色谱在许多领域中得到应用,如无机阴离子、阳离子、生物碱、维生素、抗菌素以及其他药物的分析,在生物化学、石油、石油化工等方面也有很多应用。

七、尺寸排阻色谱法(Size - exclusion Chromatography , SEC)

尺寸排阻色谱法是利用多孔凝胶的特性,基于样品分子的尺寸大小和形状不同来实现分离的方法,也称凝胶渗透色谱法。根据所用凝胶性质,可分为使用水溶液的凝胶过滤色谱法(GFC)和

使用有机溶剂的凝胶渗透色谱法(GPC)。

(一) 分离原理

尺寸排阻色谱法的填充剂是凝胶,它是一种表面惰性、含有许多不同尺寸的孔穴的物质。对于大分子,由于不能进入孔穴而被排阻,首先被流动相洗脱出来;中等大小的分子能进入一些适当的孔穴中,但不能进入更小的微孔,在柱中受到滞留,较慢地从柱中洗脱出来;小分子可进入凝胶的绝大部分孔穴,而不受到排阻,会更慢地被洗脱出来,因而实现分离。分配系数 K_D 为

$$K_D = \frac{[X_s]}{[X_m]} \quad (15-5)$$

式中 $[X_s]$ 为样品分子在多孔凝胶固定相中的平衡浓度 $[X_m]$ 为样品分子在流动相中的平衡浓度。

当凝胶固定相中所有孔穴都能接受样品分子时 $[X_s] = [X_m]$ 则 $K_D = 1.0$, 此即为凝胶的渗透极限。若凝胶固定相的所有孔穴都不能使样品分子进入, 则 $[X_s] = 0$, $K_D = 0$, 此即为凝胶的排阻极限。因此在尺寸排阻色谱中, 不同尺寸样品分子的分布系

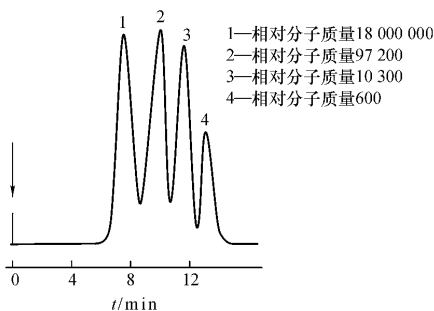


图 15-3 凝胶色谱法分离聚乙烯标样

固定相: 多孔玻璃球 流动相: 四氢呋喃 流速: 1 mL/min;

检测器: 紫外检测器

数 K_D 总保持在 $0 \sim 1.0$ 之间。

(二) 固定相

尺寸排阻色谱固定相的种类很多,依机械强度不同可分为软性(如聚苯乙烯)、半刚性(交联聚乙烯醋酸酯)和刚性凝胶(多孔玻璃珠)三类。所谓凝胶,是指含有大量液体(一般是水)的柔软而富于弹性的物质,它是一种经过交联而具有主体网状结构的多聚体。可以研究高分子化合物的分子量分布。应用实例见图 15-3。

15-2 高效液相色谱法流动相

在气相色谱中,可供选择的流动相——载气只有三、四种,要提高选择性,主要是改变固定相的性质。在液相色谱中,可选择的流动相种类和配比很多,能显著地影响分离效果。

一、对流动相的要求

(1) 流动相与固定相不互溶,以免固定相流失。

(2) 作为流动相的溶剂的纯度要高,必要时要经过纯化,以除去杂质。

(3) 所选用的溶剂应与所使用的检测器相匹配。如使用紫外检测器,就不能用有紫外吸收的溶剂。

(4) 选用的溶剂对样品有足够的溶解能力,以提高灵敏度。

(5) 应使用低黏度溶剂,可减小溶质的传质阻力,有利于提高柱效。

(6) 应尽量避免使用有毒性的溶剂,以保证人员安全。

二、流动相的极性

在液相色谱中为避免固定液的流失,流动相与固定相的极性差别越大越好。如果采用流动相的极性小于固定相的极性,称为正相分配色谱,它适于极性化合物的分离。其流出顺序是极性小

的先流出,极性大的后流出。如果采用流动相的极性大于固定相的极性,称为反相分配色谱。它适于非极性化合物的分离,其流出顺序与正相色谱相反。常用溶剂极性顺序如下:

水 > 乙腈 > 甲醇 > 乙醇 > 丙酮 > 乙醚 > 苯 > 二硫化碳 > 环己烷

为了获得合适的极性,常采用二元或多元组合的溶剂系统作为流动相。离子交换色谱主要用含水流动相。组分的保留值用流动相中盐的浓度和 pH 来控制。体积排阻色谱所用的溶剂必须与凝胶本身非常相似,这样才能润湿凝胶并防止吸附作用。

15-3 高效液相色谱仪

高效液相色谱仪结构示意见图 15-4。一般由五大部分组成 (i) 高压载液系统 (ii) 进样系统 (iii) 分离系统 (iv) 检测系统; (v) 数据处理系统。高压泵将贮液器中流动相溶剂经过进样器进入色谱柱,经分离的组分依次进入检测器,由数据处理系统记录下色谱图。

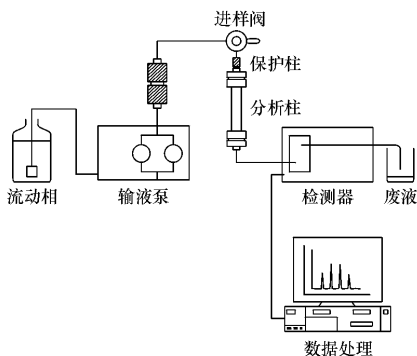


图 15-4 高效液相色谱仪示意图

一、高压载液系统

液相色谱与气相色谱流动相不同,为液体。液相色谱柱固定相又是固体微粒(3~7 μm),因此需要高压输液设备,即高压泵。它是现代高效液相色谱的主要部件。泵性能应是:泵材质抗化学腐蚀,一般使用优质不锈钢;输出压力达40~50 $\text{MPa}\cdot\text{cm}^{-2}$,无脉冲;流量恒定,可调,重现性好;泵腔体积小,可快速更换溶剂。常用恒流泵和恒压泵,应用最多的是机械往复泵。

为了提高分离能力,现代液相色谱仪都备有梯度洗脱装置。在分析复杂样品时,流动相不只用一种模式,而是将两种或两种以上不同极性但可以互溶的溶剂,随着运行时间改变而按一定比例混合,以连续改变色谱柱中流动相的极性、离子强度或pH值等,从而改变被测组分的保留值,提高分离度。显然,液相色谱的梯度洗脱和气相色谱中的程序升温作用相似,都是为了使复杂样品得到较好分离。不过,气相色谱是通过改变柱温,而液相色谱是通过改变流动相的组成而达到分离的目的。

二、进样系统

现代高效液相色谱仪常配有六通阀进样装置,或带有自动进样器。

1. 六通阀进样装置 六通阀体为不锈钢,死体积小,密闭性好。在“取样”位置,用平头注射器进样入定量管,此时与柱系统隔断。旋转手柄置“进样”位置,与色谱柱连通,样品进入色谱柱。重现性好,可耐20 MPa 高压。

2. 自动进样器 自动进样器由计算机自动控制定量阀,按预先编制注射样品的操作程序工作,取样、进样、清洗和样品盘转动,全部自动进行,一次可连续进几十个或上百个样品。重复性好,适于大量的样品分析。但价格较贵。在HP1100 高效液相色谱仪中已广泛应用。

三、分离系统

液相色谱柱一般采用不锈钢材质,耐高压。长 10~50 cm,直径 4~5 mm,直形以减小阻力。当填料粒度为 5~10 μm 时,柱效可达 5 000~10 000 块/m 理论塔板数。

填充色谱柱的方法,有干法和湿法。当填充粒的微粒大于 20 μm 时用干法,边填充边敲打和震动。填充 10 μm 以下的微粒,先将填粒制成悬浮液,用高压泵打入。

四、检测系统

液相色谱检测器需要检测的对象是液体,可分为两类:只对分离组分的物理或物理化学性质有响应,如紫外检测器(UVD)、二极管阵列检测器(PDAD)、荧光检测器(FD)、电化学检测器、称溶质性检测器;对样品和洗脱液总的物理或物理化学性质有响应,如示差折光检测器(RRD)、电导检测器(ECD)称总体检测器。性能指标如表 15-1 所示。PDAD 是 20 世纪 80 年代发展起来的新

表 15-1 检测器性能指标

检测器性能	可变波长 紫外吸收	示差折光	荧光	电导
测量参数	吸光度 (AU)	折光指数 (RIU)	荧光强度 (AU)	电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
池体积/ μL	1~10	3~10	3~20	1~3
类型	选择性	通用性	选择性	选择性
线性范围	10^5	10^4	10^3	10^4
最小检出浓度/(g/mL)	10^{-10}	10^{-7}	10^{-11}	10^{-3}
最小检出量	$\approx 1 \text{ ng}$	$\approx 1 \mu\text{g}$	$\approx 1 \text{ pg}$	$\approx 1 \text{ mg}$
噪声(测量参数)	10^{-4}	10^{-7}	10^{-3}	10^{-3}
用于梯度洗脱	可以	不可以	可以	不可以
对流量敏感性	不敏感	敏感	不敏感	敏感
对温度敏感性	低	$10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$	低	$2\% / \text{ }^\circ\text{C}$

型紫外吸收检测器,它与 UVD 的区别在于进入流通池的不再是单色光,获得的检测信号不是在单一波长上,而是全部紫外光波长上的色谱信号。因此它不仅可进行定量检测,还可提供组分的光谱定性信息。

五、数据处理系统

现代液相色谱仪均配有色谱工作站,它具有下列功能 (i)自行诊断 (ii)全部操作参数控制 (iii)智能化数据和谱图处理 (iv)进行计量认证(判定是否符合计量认证标准) (v)控制多台仪器; (vi)网络运行。可以预料,随计算机技术的发展,工作站的功能将更加丰富和完善。

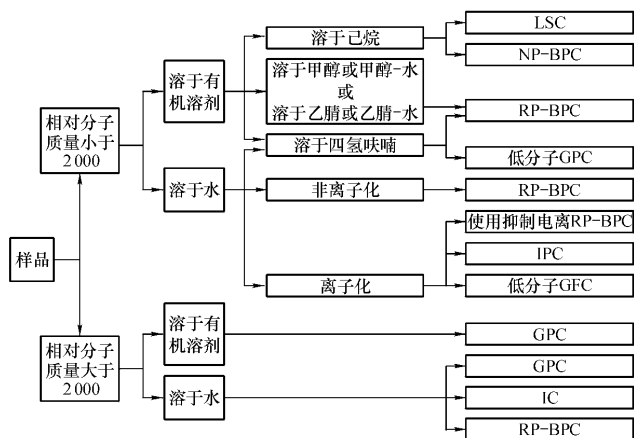


图 15-5 选择高效液相色谱分离方法参考图

LSC—液—固色谱法;NP-BPC—正相键合相色谱法;RP-BPC—反相键合相色谱法;GPC—凝胶渗透色谱法;GFC—凝胶过滤色谱法;IPC—离子对色谱法;IC—离子色谱法

六、方法选择

在充分考虑分析样品的溶解度、分子量、分子结构和极性差异的基础上,确定高效液相色谱分离方法。图 15-5 可作为方法选择时的参考。

15-4 高效毛细管电泳

一、高效毛细管电泳的特点

高效毛细管电泳(High Performance Capillary Electrophoresis, HPCE)是指溶质以电场为推动力,在毛细管中按淌度差别而实现的高效、快速分离的新型电泳技术。和传统电泳技术及现代色谱相比,HPCE 的突出特点是:

(1) 仪器简单,操作方便,容易实现自动化。高效毛细管电泳仪器基本组成极其简单,只要有一个高压电源、一根毛细管、一个检测器和两个缓冲溶液瓶。

(2) 分离效率高,分析速度快。由于毛细管能抑制溶液对流,并具有良好的散热性,允许在很高的电场下(可达 400 V/cm 以上)进行电泳,因此可在很短时间内完成高效分离。例如可以在 3.1 min 内分离 36 种无机及有机阴离子。把碱金属和镧系元素的 24 种阳离子完全分离仅需 4.1 min ,塔板数可达 $10^5 \sim 10^7$ 块/m。

(3) 操作模式多,分析方法开发容易。只要更换毛细管内填充溶液的种类、浓度、酸度或添加剂等,就可以用同一台仪器实现多种分离模式。

(4) 实验成本低,消耗少。因为进样为 nL 级或 ng 级,分离在水介质中进行,消耗的大多是价格较低的无机盐类,毛细管长度仅 $50 \sim 70 \text{ cm}$,内径 $20 \sim 75 \mu\text{m}$,容积仅几微升。

(5) 应用范围极广。由于 HPCE 具有高效、快速、样品用量少

等特点,所以广泛用于分子生物学、医学、药学、材料学以及与化学有关的化工、环保、食品、饮料等各个领域,从无机小分子到生物大分子,从带电物质到中性物质都可以用 HPCE 进行分离分析。

二、HPCE 的几种模式

1. 毛细管区带电泳 毛细管区带电泳(Capillary Zone Electrophoresis,简称 CZE)是指溶质在毛细管内的背景电解质溶液中以不同速度迁移而形成一个一个独立的溶质带的电泳模式,其分离基础是淌度的差别。因为中性物质的淌度差为零,所以不能分离中性物质。CZE 模式是 HPCE 中最简单、应用最广的一种操作模式,是其他操作模式的基础。

2. 胶束电动色谱 胶束电动色谱(Micelle Electrokinetic Chromatography,简称 MECC 或 MEKC)是把电泳与色谱相结合,不仅可分离离子型化合物,而且也能分离中性化合物,从而大大拓宽了电泳的应用范围。MEKC 的实验操作与 CZE 相同,惟一差别是在操作缓冲溶液中加入表面活性剂。

3. 毛细管凝胶电泳 毛细管凝胶电泳(Gel Capillary Electrophoresis,简称 GCE)是毛细管内填充凝胶或其他筛分介质,如交联或非交联的聚丙烯酰胺。荷质比相等,但分子的大小不同的分子,在电场力的推动下在凝胶聚合物构成的网状介质中电泳,其运动受到网状结构的阻碍。大小不同的分子经过网状结构时受阻不同,大分子受到的阻力大,在毛细管中迁移的速度慢;小分子受到的阻力小,在毛细管中迁移的速度快,从而使它们得以分离。

4. 毛细管等电聚焦 等电聚焦(Isoelectric Focusing,简称 IEF)是一种根据等电点的差别分离生物大分子的电泳技术。等电聚焦电泳在毛细管中行进,就是毛细管等电聚焦(Capillary Isoelectric Focusing,简称 CIEF)。两性物质以电中性状态存在时的 pH 叫等电点,用 pI 表示。如氨基酸、蛋白质、多肽等在其等电点时为电中性,淌度为零,溶解度最小。当所处环境的 pH 大于其等

电点时,两性物质以带负电形式存在;当所处环境的 pH 小于其等电点时,两性物质以带正电形式存在。利用两性物质在等电点时呈电中性、淌度等于零的特性,建立了等电聚焦电泳。

所谓“聚焦”是当两性物质在毛细管中形成 pH 梯度时,不同等电点的溶质在外电场的作用下,分别向其等电点的 pH 范围迁移,此过程叫聚焦。当溶质迁移到等于其等电点的 pH 范围时,就不再移动,形成一个很窄的溶质带。由于不同两性物质的等电点不同,聚焦的 pH 范围不同,可以形成一个独立的溶质带而彼此分开。

5. 毛细管等速电泳 毛细管等速电泳(Capillary Isotachopheresis,简称 CITP)用两种淌度差别大的缓冲体系分别构成前导离子和尾随离子,将样品像夹心饼干一样夹在二者之间,在一次电泳中可以同时分离正离子或负离子。

前导电解质用淌度大于样品中所有负离子的电解质组成,尾随离子由淌度小于样品中所有负离子的电解质组成。所有溶质都按前导离子的速度等速前移。由阴极进样,在阳极检测。当加电压后,所有负离子都向阳极迁移。因前导离子淌度最大,迁移最快,走在最前,其后是淌度次之的负离子,他们都以前导离子的速度迁移,并逐渐形成独立的溶质区带而得到分离。

6. 毛细管电色谱 毛细管电色谱(Capillary Electrochromatography,简称 CEC)是把毛细管电泳和毛细管液相色谱结合起来的一种分离技术,是用装有固定相的毛细管柱(或有固定相涂层的空心毛细管柱)以电渗流为驱动力,使样品在两相间进行分配的色谱。普遍使用的是装 ODS 的毛细管填充柱(50~100 μm)装在毛细管电泳仪上,以电渗流作驱动力,让样品在固定相和流动相之间进行分配。

15-5 超临界流体色谱法

超临界流体色谱法(Supercritical Fluid Chromatography,

SFC)是以超临界流体作为流动相的一种色谱方法。所谓超临界流体,是指既不是气体也不是液体的一些物质,它们的物理性质介于气体和液体之间。超临界流体色谱技术是20世纪80年代发展起来的一种崭新的色谱技术。由于它具有气相和液相色谱所没有的优点,并能分离和分析气相和液相色谱不能解决的一些对象,发展十分迅速。至今约有全部难分离的25%的物质,通过超临界流体色谱能取得较为满意的结果。

1. 超临界流体的特性

(1)物质的临界点。我们知道,某些纯物质具有三相点和临界点。纯物质的相图见图15-6。由三相图看出:物质在三相点时,气、液、固三相处于平衡状态。而在物质的临界点,其气相和液相具有相同的密度。当处于临界温度以上,则不管施加多大压力,气体也不会液化。在临界温度和临界压力以上,物质是以超临界流体状态存在。即在超临界状态下,随温度和压力的升降,流体的密度会变化。此时的物质既不是气体也不是液体,却始终保持为流体。临界温度通常高于物质的沸点和三相点。

(2)超临界流体的特性。超临界流体具有对于分离极其有利的物理性质。它们的这些性质恰好介于气体和液体之间(见表15-2)。超临界流体的扩散系数和黏度接近于气相色谱,因此溶质的传质阻力小,可以获得快速高效的分离。另一方面,其密度与

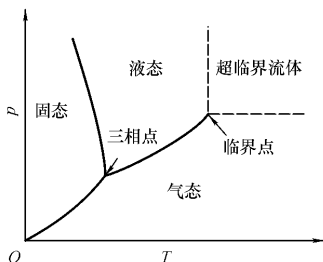


图 15-6 纯物质的相图

液相色谱类似,这样就便于在较低温度下分离和分析热不稳定或相对分子质量大的物质。

表 15-2 超临界流体与气体、液体的物理性质比较*

	气 体	超临界流体	液 体
密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$(0.6\sim 2)\times 10^{-3}$	0.2~0.5	0.6~2
扩散系数/($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	$(1\sim 4)\times 10^{-1}$	$10^{-3}\sim 10^{-4}$	$(0.2\sim 2)\times 10^{-5}$
黏度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$(1\sim 3)\times 10^{-4}$	$(1\sim 3)\times 10^{-4}$	$(0.2\sim 3)\times 10^{-2}$

* 全部数据均以数量级表示。

另外,超临界流体的物理性质和化学性质,如扩散、黏度和溶剂力等,都是密度的函数。因此,只要改变流体的密度,就可以改变流体的性质,从类似气体到类似液体,无需通过气液平衡曲线。超临界流体色谱中的程序升密度相当于气相色谱中的程序升温度和液相色谱中的梯度淋洗。

通常作为超临界流体色谱流动相的一些物质,其物理性质列在表 15-3 中。

表 15-3 一些超临界流体的性质

流体	超临界温度/ $^{\circ}\text{C}$	超临界压力/ 10^6 Pa	超临界点的密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	在 $4\times 10^7\text{ Pa}$ 下的密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
CO_2	31.1	72.9	0.47	0.96
N_2O	36.5	71.7	0.45	0.94
NH_3	132.5	112.5	0.24	0.40
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	152.0	37.5	0.23	0.50

表中提供的数据表明,这四种流体的临界温度和压力,在通常的实验室中很易实现;另外,这些流体的高密度特性,使它们具有足够能力溶解大量非挥发性分子。其中 CO_2 流体在超临界流体色谱中的应用尤为普遍, CO_2 流体能很好溶解含 5~30 个碳原子的正烷烃和各种多环芳烃。

2. 超临界流体色谱仪 1985 年出现第一台商品型的超临界

流体色谱仪。图 15-7 表示了超临界流体色谱仪的一般流程。图中很多部分类似于高效液相色谱仪,但有两点重要差别:

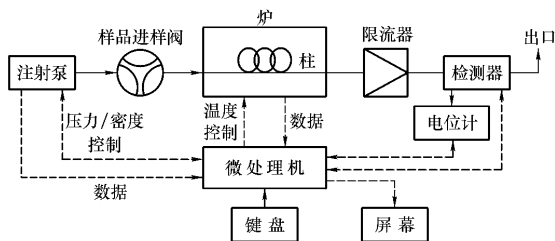


图 15-7 超临界流体色谱仪流程图

(1) 具有一根恒温的色谱柱。这点类似于气相色谱中的色谱柱,目的是为了提供对流动相的精确温度控制。

(2) 带有一个限流器。目的在用以对柱维持一个合适的压力,并且通过它使流体转换为气体后,进入检测器进行测量。

3. 压力效应 在 SFC 中,压力的变化对容量因子 k 值产生显著的影响,由于以超临界流体作为流动相,它的密度随压力增加而增加,而密度的增加引起流动相溶剂效率的提高,同时可缩短淋洗时间。例如,采用 CO_2 流体作为流动相,当压力由 $7.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 增加到 $9.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 时,对于十六碳烷烃的淋洗时间可由 25 min 缩短到 5 min。在 SFC 中,通过程序升压实现了流体的程序升密度,达到改善分离的目的。

4. 固定相和流动相 用于 SFC 中的色谱柱可以是填充柱也可以是毛细管柱。

在 SFC 中,最广泛使用的流动相是 CO_2 流体,它无色、无味、无毒、易获取并且价廉,对有机分子是一种好的溶剂。它在紫外区是透明的,临界温度 31°C ,临界压力 $7.29 \times 10^6 \text{ Pa}$;在色谱分离中, CO_2 流体允许对温度、压力有宽的选择范围。有时可在流体中引

入 1%~5% 甲醇,以改进分离的选择因子 α 值。除 CO_2 流体外,可作流动相的还有乙烷、戊烷、氨、氧化亚氮、二氯二氟甲烷、二乙基醚和四氢呋喃等。

5. 检测器 在高效液相色谱仪中经常采用的检测器,如紫外、荧光、火焰光度检测器等都能在 SFC 仪中很好应用。但 SFC 比起 HPLC 还具有一个主要优点是可采用 GC 中的火焰离子化检测器(FID)。我们知道,FID 对一般有机物分析具有较高的灵敏度,这也就提高了 SFC 对有机物测定的灵敏度。

6. 超临界流体色谱法与其他色谱法的比较

(1)与高效液相色谱法比较。SFC 的柱效一般比 HPLC 要高;当平均线速度为 $0.6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,SFC 的柱效可为 HPLC 的 3 倍左右,SFC 的分离时间也比 HPLC 短。这是由于流体的低黏度使其流动速度比 HPLC 快,有利于缩短分离时间。

(2)与气相色谱法比较。由于超临界流体的扩散系数与黏度介于气体和液体之间,因此 SFC 的谱带展宽比 GC 要小;另外 SFC 中流动相的作用类似 LC 中流动相,流体作流动相不仅载带溶质移动,而且与溶质会产生相互作用力,参与选择竞争。我们把溶质分子溶解在超临界流体中看作类似于挥发,这样,大分子物质的分压很大,因此可采用比 GC 低得多的温度,实现对大分子物质、热不稳定性化合物、高聚物等的有效分离。

(3)应用范围的比较。SFC 比起 GC 测定相对分子质量的范围要大出好几个数量级,基本与 LC 法相当。当然,尺寸排阻色谱法(SEC)所测相对分子质量范围是所有色谱法中最大的。

超临界流体色谱法被广泛应用于天然物、药物、表面活性剂、高聚物、多聚物、农药、炸药和火箭推进剂等物质的分离和分析。

思考题与习题

15-1 高效液相色谱法与气相色谱法有哪些相同和不同?

- 15-2 LLSC ,LLPC ,BPC ,IEC 和 SEC 五种方法的基本原理是什么？
- 15-3 对高效液相色谱的流动相有何要求？如何选择？
- 15-4 简述紫外、示差折光、荧光和电导检测器的原理和应用范围。
- 15-5 何谓梯度淋洗 ,适用于哪些样品？与 GC 的程序升温有何相同与不同？
- 15-6 什么叫化学键合色谱？与液-液色谱相比有何优点？
- 15-7 什么叫正相色谱和反相色谱？应用范围如何？
- 15-8 液相色谱和气相色谱检测器 检测的对象有何不同？
- 15-9 已知物质 A 和 B 在水和正己烷中的分配系数 $K = c_{\text{H}_2\text{O}}/c_{\text{hex}}$ 分别为 6.50 和 10 ,在一带水硅胶柱中分离 ,用正己烷做流动相。已知相比为 2.37。试计算：
- (1) 两物质的分配比；
 - (2) 选择性系数；
 - (3) 欲得到分离度为 1.5 时 ,需多少塔板数？
 - (4) 若柱长为 806 cm ,流动相的流速为 $7.10 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$,则需多长时间可冲洗出各物质？

本章小结

液体做流动相的色谱法称为液相色谱法。适合于分子量较大、热不稳定样品的分离测定。本章主要讲述了不同类型的高效液相色谱和高效液相色谱仪的原理。

1. 高效液相色谱与气相色谱的异同点。
2. 高效液相色谱的类型。高效液相色谱主要有 :液-固吸附色谱、液-液分配色谱、化学键合色谱、离子交换色谱 ,离子对色谱、离子色谱和尺寸排阻色谱(凝胶色谱)。
3. 高效液相色谱仪由高压输液系统、进样系统、分离系统、检测系统和数据处理系统等五个部分组成。根据需要配备梯度淋洗、自动进样装置。
4. 高压输液泵是高效液相色谱仪的关键部件之一 ,按其工作

原理分为恒流泵和恒压泵两大类。

5. 常用的高效液相色谱检测器主要是 :紫外吸收检测器、示差折光检测器、荧光检测器、电化学检测器。

6. 高效液相色谱中的梯度洗脱技术类似于气相色谱中的程序升温 ,不过前者连续改变的是流动相的极性、pH 或离子强度而不是温度。

7. 高效液相色谱固定相是一种颗粒小而均匀 ,并有一定机械强度的多孔物质。常用的有表面多孔型、全多孔微球型和化学键合型。根据固定相和流动相极性的情况 ,分为正相色谱和反相色谱。

第 16 章 质谱分析法

16-1 质谱法概述

质谱分析法(Mass Spectrometry, MS) ,是通过对样品离子的质荷比和强度的测定来进行定性和定量分析的一种分析方法。质谱分析的过程是:首先将样品气化为气态分子或原子,然后将其电离失去电子,成为带电离离子,再将离子按质荷比(即离子质量与所带电荷之比,以 m/z 表示)大小顺序排列起来,测量其强度,得到质谱图,见图 16-1。横坐标为质荷比,纵坐标为每种带电离子的相对丰度。通过质荷比可以确定离子的质量,从而进行样品的定性分析和结构分析,通过每种离子的峰高可以进行定量分析。

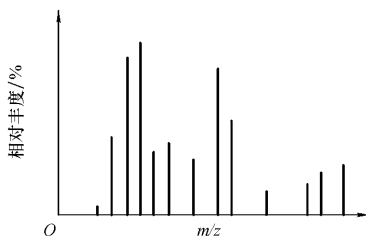


图 16-1 标准质谱图

图中强度最大的 m/z 为基峰,以其为 100%,然后用基峰去除其他各峰的高度,这样得到的百分数称为相对丰度。图 16-1 这种形式称为标准质谱图,也称棒图。实际上由记录仪记录的真实质谱是一个个尖峰,称为峰形质谱图或原始质谱图,见图 16-2。

为便于解析,把峰形图整理归一化为棒图形式,更加简单明了。离子质量 m 采用原子质量单位(atomic mass unit,符号 u)度量。

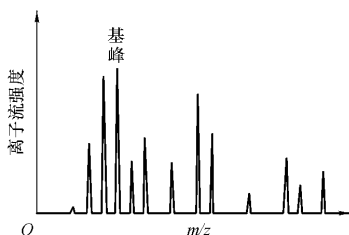


图 16-2 峰形质谱图

质谱法原理发现于 1886 年,1913 年汤姆逊(Thomson,英国)利用质谱法测定了氖同位素 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 。20 世纪 40 年代有机质谱促进了石油工业的发展。

16-2 质谱仪

一、质谱仪的基本组成

质谱仪是能产生离子,并将这些离子按它们的质荷比顺序进行分离记录的仪器。它由六大部分组成:Ⅰ进样系统;Ⅱ离子源;Ⅲ质量分析器;Ⅳ检测器;Ⅴ质谱工作站;Ⅵ真空系统。见图 16-3。

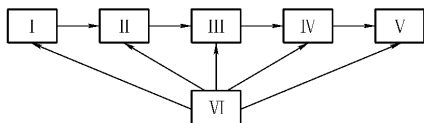


图 16-3 质谱仪组成方框图

二、质谱仪的技术指标

这些指标是衡量质谱仪性能优劣的标准,是实验者操作必须

掌握的基础数据。

(一) 分辨率

分辨率是指仪器对离子质量的鉴别能力。分辨率的定义为：对两个强度相等的已经分开的相邻峰，其分辨率 R 用下式计算

$$R = m_2 / (m_2 - m_1) = m_2 / \Delta m \quad (16-1)$$

式中 m_1 、 m_2 为质量数，且 $m_1 < m_2$ 。通常认为：相邻两峰的重叠小于峰高的 10%，就认为“已经分开”，如图 16-4 所示。从式 (16-1) 可以看出：两峰质量差越小 (Δm 越小)，分析测试的质量越大 (m_2 越大) 需要的仪器的分辨率 R 越大。在实际的工作中，找到“两个强度相等的相邻峰”也非易事。由于应用分辨率 R 常常是用来考查可否分开的可能性，因此“强度相等”可取近似值。

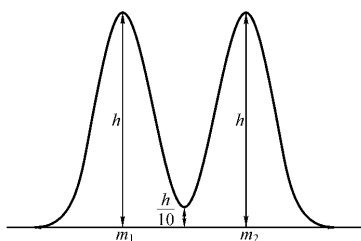


图 16-4 质谱仪 10% 峰谷分辨率

质谱仪按分辨率大小可分为低、中、高三个级别，低分辨质谱仪只能给出离子质量的整数位，中分辨质谱仪可以给到小数点后四位，高分辨质谱仪可以精确到小数点后第五位， R 值可达 100 000，能对有机物的精细结构给出准确信息。 R 值在 500 左右即可满足一般有机分析的要求。高分辨质谱仪价格要比低分辨质谱仪价格高出 3~4 倍。

(二) 灵敏度

在一定的操作条件下，质谱仪能给出定性信息(信噪比)时，所需样品的最小量(克)称为该仪器的灵敏度。显然，在进行灵敏度

测试时,尤其是当对不同的质谱仪进行比较时,应明确是在什么操作条件下,用什么样品,信噪比标准定为多少。应使用相同操作条件,才具有可比性。某公司质谱仪标出:使用 EI 源,全扫描方式(SCAN)进样 1pg 八氟萘,信噪比 $S/N > 10:1$ 。另一公司质谱仪标出:使用 EI 源,SCAN 方式,进样 10pg 的八氟萘, $S/N > 40:1$ 。显然,第一家公司的质谱仪灵敏度较高。

(三) 质量范围

指质谱仪所能测量的离子质荷比范围。如果离子只带一个电荷,可测的质荷比范围实际上就是可测的分子质量或原子质量的范围。HP 5973 台式质谱仪的质谱范围为 3~800u。

三、质谱仪的主要部件

(一) 进样系统

目前用于有机分析的进样装置主要有直接进样器、气相色谱仪和液相色谱仪。

(1) 直接进样器也称探针,如图 16-5。把少量样品(纯净的液体或固体样品)放在探针头的小舟中,直接插入离子源,升温,气化,离子化,得到质谱图。对于纯物质分析简便、易行、灵敏度高。

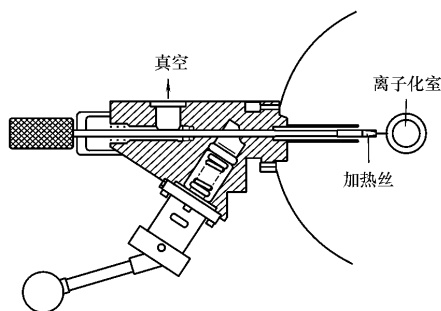


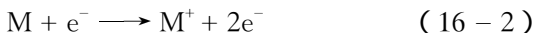
图 16-5 直接探针引入进样系统

(2) 将气相色谱仪(GC)和液相色谱仪(LC)当作进样装置和质谱仪(MS)连接,成为GC-MS和LC-MS联机,使色谱强有力的分离能力和质谱的高鉴别能力结合起来,是目前分析复杂有机混合物的最有效的方法之一。近些年来,联机这一手段得到了迅速发展,由于引入计算机使之更加成熟和可靠。

(二) 离子源

离子源是产生离子的装置。它的作用是使样品的中性分子转化为带电的离子,并把离子引出、聚焦和加速。它的性能对质谱仪的灵敏度和分辨率有很大影响。常用的离子源有电子轰击(EI)源、化学离子化(CI)源、火花离子化(SI)源、场致离子化(FI)源、快速原子轰击(FAB)源等。下面介绍应用较多的EI源、CI源和FAB源。

1. EI源 EI源的原理是样品的蒸气分子或原子受到一定能量的电子轰击,失去电子,形成了带正电的离子。对于复杂的样品分子,还常得到碎片离子。这个过程称为电子轰击离子化。



M代表分子, M^+ 表示失去一个电子的分子离子。原则上看,轰击电子的能量只要高于样品分子的离子化能,就能使样品分子电离,不过这时离子化效率会很低。实验表明,电子加速电压在50~100V(一般为70V)之间时,形成的离子流比较稳定,离子化效率较高。因此,一般都采用70V的质谱做为标准谱,制成质谱数据库。图16-6为电子轰击源示意图。

气化的样品分子(或原子)由进入孔进入电离室,受到灯丝(钨丝或钨丝)发射的电子束的轰击,失去电子而生成带正电荷的离子,在推斥极(带正电)和加速电极(带负电)的作用下,通过一组狭缝聚焦形成离子束进入质量分析器。灯丝发射的多余电子被收集极(带正电)吸收。

与其他离子源相比,EI源结构比较简单,操作方便,电离效率高,离子能量分数小,从而保证了质谱仪有较高的灵敏度和分辨率,是质谱仪广泛采用的电离方式。不足之处是样品必须气化为

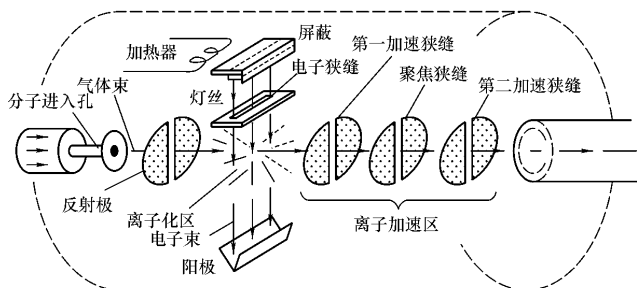
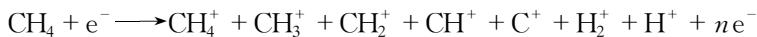


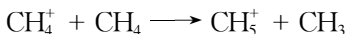
图 16-6 电子轰击源结构图

分子状态进入电离室,方可实现电离,不适于热不稳定和不易挥发的样品。有时还得不到分子离子峰,对确定分子质量和结构分析不利。

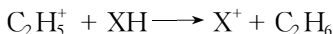
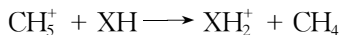
2. CI 源 CI 源是利用样品的蒸气分子和反应气体的离子相互反应,而使样品的分子离子化。现以甲烷 CH_4 作反应气, XH 为样品分子为例,说明化学电离的过程。在电离室中,控制样品分子含量为反应气分子的千分之一。因此,在电子的轰击下,主要是反应气 CH_4 电离

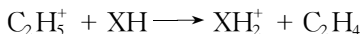


由质谱测定可以看到,其中 CH_4^+ 和 CH_3^+ 占全部离子的 90% 左右。这些离子进一步与反应气 CH_4 作用,生成新的离子



生成的 CH_5^+ 和 C_2H_5^+ 离子不与中性甲烷进一步反应,但可和样品分子 XH 发生下列反应





由此可见在化学离子化过程中产生了 XH_2^+ 和 X^+ 离子,比分子离子 XH^+ 多一个或少一个 H,称 XH_2^+ 和 X^+ 为准分子离子。在确定分子质量的时候注意减 1 或加 1。使用 CI 源时需将样品气化后进入离子源,因此不适用于难挥发、热不稳定或极性较大的有机物的分析。

3. FAB 源 快速原子轰击源(FAB 源)是一种新型的离子源,是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新型软电离技术。如图 16-7 所示。在放电源 1 中,氩原子 Ar 被电离为氩离子 Ar^+ 。然后被加速通过一个充中性 Ar 气的碰撞室 2,快速的 Ar^+ 与静止的 Ar 碰撞,发生电荷交换得到高能氩原子流,射向靶面,轰击敷在靶 3 上的样品,使样品失去电子而变成离子,离子被加速后进入质量分析器 4。在此过程中,由碰撞室射出的 Ar 中含有部分 Ar^+ ,经偏转电极 5 除去 Ar^+ ,仅使快速 Ar 射向靶面。

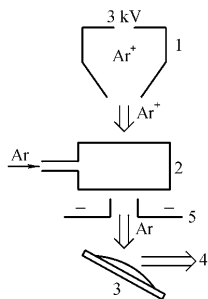


图 16-7 快速原子轰击离子化源(FAB)示意图

- 1—放电源;2—碰撞室;
3—靶;4—质量分析器;
5—偏转电极

FAB 源是在室温下操作,电离过程中不必加热气化,因此适合大分子量、难气化、热稳定性差的样品的分析,例如肽类、低聚糖、天然抗生素、有机金属化合物等。样品用量少且可回收。通常极性大的化合物具有较高的灵敏度,有人用 FAB 源测定多肽样品,检出限达到 2 ng。

(三) 质量分析器

质量分析器的作用是把不同质荷比的离子分开。主要类型有磁分析器、四极滤质器、飞行时间分析器等。

1. 磁分析器 最常用的类型之一是扇形电磁铁,离子束经加

正电极电压 U ($800 \sim 8\,000\text{ V}$) 的作用,使质量为 m , 电荷为 z 的正离子获得 v 的速度进入磁场,其动能为

$$zU = \frac{1}{2} m v^2 \quad (16-3)$$

由于磁场的作用,飞行轨道发生弯曲,作圆周运动。见图 16-8。设离子运动半径为 R , 则运动离心力 $m v^2/R$ 必然和磁场施加的向心力 $Bz v$ 相等,故

$$Bz v = m v^2/R \quad (16-4)$$

式中 B 为磁感应强度。合并式(16-3)和式(16-4),得

$$m/z = B^2 R^2 / (2U) \quad (16-5)$$

式中各物理量单位为: m 为 kg ; z 为 C ; B 为 T ; R 为 m ; U 为 V 。

式(16-5)称为质谱方程。由此式可见,离子在磁场内运动半径 R 与 m/z 、 B 、 U 有关。只有在一定的 U 和 B 的条件下,某些具有一定质荷比 m/z 的正离子才能以运动半径 R 的轨道到达检测器。

若固定 B 和 R , m/z 与 $1/U$ 成正比,只要连续改变加速电压 U (电压扫描);或固定 U 和 R , m/z 与 B^2 成正比,连续改变 B (磁感应强度扫描),就可使具有不同 m/z 的离子顺序到达检测器,得到分离。

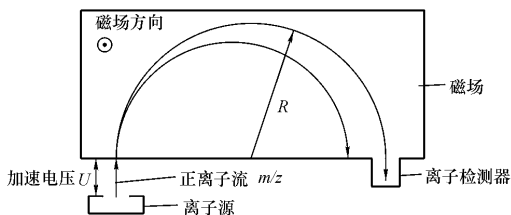


图 16-8 磁分析器原理图

例 16-1 试计算在运动半径为 10 cm 的 1.2 T 的磁场中,加速电压为 $6.94 \times 10^3\text{ V}$, 质量为多少的一价正离子到达检测器? 一个电子的电荷或单

位正电荷为 1.60×10^{-19} C。

解：据式(16-5)

$$\begin{aligned} m &= B^2 R^2 z / 2U = \{ [1.2^2 \times (0.10)^2 \times 1.60 \times 10^{-19} \{2 \times 6.94 \times 10^3\}] \} \text{kg} \\ &= 1.66 \times 10^{-25} \text{ kg} \\ &= (1.66 \times 10^{-25} / 1.66 \times 10^{-27}) u = 100 u \end{aligned}$$

2. 四极滤质器 四极滤质器由四根平行的金属电极组成,见图 16-9。在四极加直流电压和射频电压,在极间形成一个射频场。离子进入此射频场后,受到电场力的作用作横向摆动。在一定的直流电压和射频电压下,只有一种质荷比的离子以稳定的振荡通过四极场到达检测器,其他离子以不稳定的振荡在运动过程中撞击到电极上被真空泵抽走。如果进行电压扫描(其他条件不变)就可使不同质荷比的离子依次得到稳定振荡而通过四极场,如同一种离子得到过滤。

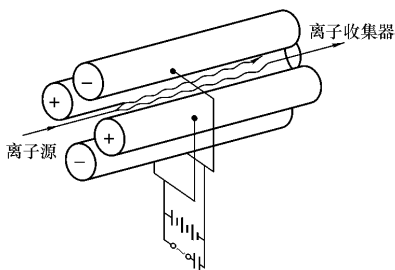


图 16-9 四极滤质器示意图

四极滤质器以四支电极代替了笨重的电磁铁,具有体积小、结构简单的特点,近年来发展很快。

3. 飞行时间分析器 由示意图 16-10 可见,正离子飞出离子源被栅极 G 上的直流负电压 U (如 -2.8 kV) 加速而获得动能,以速度 v 飞越长度为 L 的无电场又无磁场的漂移空间,离子向前运动的速度 v 与离子的 m/z 有关,以不同的速度运动着,质量越

小的离子运动越快,先到达检测器。离子能量为

$$m v^2/2 = zU \quad (16-6)$$

则离子速度为

$$v = (2zU/m)^{1/2} \quad (16-7)$$

离子飞行长度为 L 的漂移空间所需时间 $t = L/v$ 。故可得

$$t = L(m/2zU)^{1/2} \quad (16-8)$$

式中： L 为飞行长度单位(m)； t 为飞行时间(s)； U 为加速电压(V)。在 L 、 z 和 U 一定值时，离子由离子源到达检测器的飞行时间 t 和离子质量的平方根成正比。

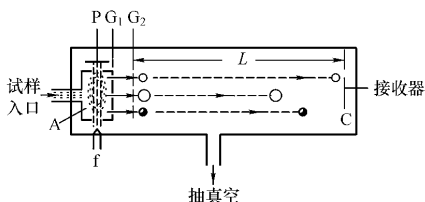


图 16-10 飞行时间质谱仪示意图

f—阴极；A—电离室；P—收集极； G_1 、 G_2 —栅极

飞行时间分析器工作原理简单，不需要磁场和电场，只需要直线漂移空间，仪器设备结构也比较简单，增长漂移路程 L 就可以提高分辨率。

(四) 离子检测器

电子倍增器是现代质谱仪广泛使用的离子检测装置。工作原理如图 16-11 所示，一般具有 10~20 个电极(镀铜合金或其他材料)。从质量分析器射出的具有一定能量的离子，打在第一极上并产生数量较多的二次电子，这些电子打在第三极上又产生数量更多的二次电子，在每一极上都重复这一过程。这样经过多级使电子不断倍增，最后被检测。假如一个 16 级电子倍增器，每个电极的效率相同，每次碰撞产生 3 个二次电子，则 $3^{16} \approx 4 \times 10^7$ ，具有

10^7 增益。电子倍增器响应快,灵敏度高。随着使用时间的延长,电极会老化,增益会降低,具有一定的寿命。

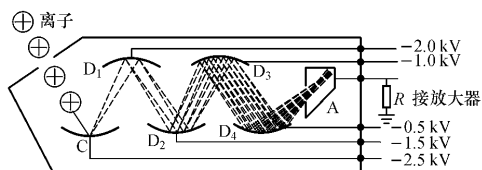


图 16-11 电子倍增器示意图

(五) 质谱工作站

现代质谱仪一般都配有高性能计算机,应用功能强大的操作软件,设置仪器工作参数,采集和处理数据,打印出报告。

(六) 真空系统

质谱仪的离子产生和经过系统必须处于高真空状态,一般应在 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa。要求高真空的理由主要是:

- (1) 真空度差,过多的氧气将损耗、直至烧毁离子源中的灯丝;
- (2) 高本底气压将干扰质谱图形;
- (3) 电离空气压过高,会发生离子-分子反应,改变碎片谱图形;
- (4) 离子源内的高气压将干扰电子束的正常调解;
- (5) 电离气或离子源内的高气压,可能引起高达数千伏的离子加速电压放电。

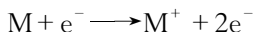
目前,质谱仪都采用机械泵预抽真空(压力降到 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Pa)后,再用高效率的扩散泵或分子涡轮泵连续地抽气以达到并保持高真空状态(压力降到 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa)。

16-3 离子的类型

样品分子在离子源中可以发生各种电离,产生多种离子。使质谱图中有许多峰,提供的信息十分丰富。主要有:分子离子峰、同位素离子峰、碎片离子峰、重排离子峰、亚稳离子峰等。

一、分子离子

样品分子电离失去一个电子成带正电荷的离子称为“分子离子”。



M表示分子, M^+ 表示分子离子或母离子。分子离子的 m/z 值相当于该化合物的分子质量。在质谱图中分子离子所呈现的峰称为分子离子峰。几乎所有的有机分子都可以设法在质谱中得到分子离子峰,显然,在正常情况下,它的位置应在质谱图的最右端。

(一) 形成分子离子峰的难易程度

在有机化合物中,分子离子产生的顺序与化合键失去电子的难易程度有关。一般说来,含有杂原子的有机分子,其杂原子上的未成键电子最易失去,其次是 π 键,再次是碳碳相连的 σ 键,而后是碳氢相连的 σ 键。即失去电子的顺序为:



(二) 增强分子离子峰的方法

分子离子峰在质谱解析中十分重要。然而由于样品本身性质的原因、仪器本底的干扰、实验条件不当等,有时无分子离子峰,或分子离子峰的强度过低,很难识别。常采用下列一些方法增强分子离子峰:

1. 降低电子轰击能量 电子轰击的能量过高,碎片离子增加,分子离子必然相对减少。因此降低轰击能量使分子离子进一步发生裂解的可能性减少,而增强分子离子峰。如图 16-12 所

示,图中 m/z 60 强度明显增加,它是分子离子峰,而 m/z 73 峰是杂质峰。

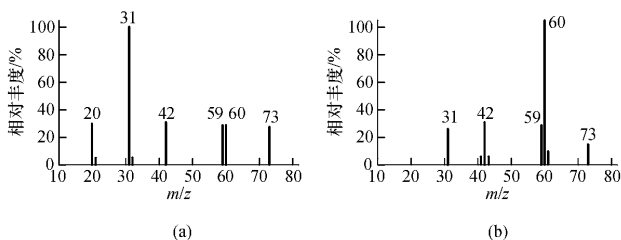


图 16-12 不同电子轰击能量下所获得的正丙醇的质谱图

(a) 轰击能量为 70 eV ;(b) 轰击能量为 18 eV

2. 针对不同的样品分子选择适合的电离方式 对于低挥发性或热不稳定的分子,可以通过改变离子化方式得到分子离子峰。如采用 FAB 源或 CI 源。

3. 制备易挥发衍生物 有助于增强分子离子峰的强度。例如:有机羧酸、磺酸、胺类、多羟基化合物、两性化合物(如氨基酸)等样品的蒸气压很低。为了获得其质谱不得不提高蒸发温度,结果又往往导致分解,得不到分子离子峰。制备高蒸气压的衍生物可以在低的蒸发温度下获得理想的质谱图。羧酸可以制成酯,磺酸制成砒,胺类乙酸化,多羟基化合物制成乙酸酯,尤其是三甲基硅醚的衍生物因挥发性好、裂解规律明显而被广泛应用。

二、同位素离子

在质谱图中,我们常常看到一些比分子离子或碎片离子峰高 1 2 或更高的原子质量单位的峰,称之为同位素离子峰。它们的强度与离子中所含同位素的种类和它的相对丰度有关。表 16-1 列出了有机化合物中常见元素的天然同位素丰度。在质谱中,其 m/z 为 $M+1$ 、 $M+2$ 等的同位素峰称第一、第二同位素峰,依此

类推。

表 16-1 常见元素的稳定同位素相对丰度

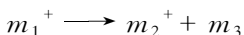
元素	质量数	相对丰度/%	峰类型	元素	质量数	相对丰度/%	峰类型
H	1	100.00	M	Li	6	8.11	M
	2	0.015	M+1		7	100.00	M+1
C	12	100.00	M	B	10	25.00	M
	13	1.08	M+1		11	100.00	M+1
N	14	100.00	M	Mg	24	100.00	M
	15	0.36	M+1		25	12.66	M+1
O	16	100.00	M		26	13.94	M+2
	17	0.04	M+1	K	39	100.00	M
18	0.20	M+2	41		7.22	M+2	
S	32	100.00	M	Ca	40	100.00	M
	33	0.80	M+1		44	2.15	M+4
	34	4.40	M+2	54	6.32	M	
Cl	35	100.00	M	Fe	56	100.00	M+2
	37	32.5	M+2		57	2.29	M+3
Br	79	100.00	M	Ag	107	100.00	M
	81	98.0	M+2		109	92.94	M+2

三、碎片离子

当轰击电子的能量超过分子电离所需的能量时(一般为 50~70 eV),分子离子进一步裂解产生质量数较低的碎片,称“碎片离子”。碎片离子峰在质谱上位于分子离子峰的左侧。

四、亚稳离子

在离子源的电离室中,有质量为 m_1 的离子,它可以进一步断裂,生成正离子 m_2^+ 和中性碎片 m_3 。即



如果断裂发生在电离室到接收器的飞行途中,则 m_2^+ 就称为亚稳离子。 m_1^+ 在电离室中和在飞行途中断裂虽然都生成质量相同的 m_2^+ 离子,但在亚稳断裂中生成的 m_2^+ 的动能总是小于电离室内产生的 m_2^+ 的动能。故在质谱图上,亚稳断裂产生的 m_2^+ 峰,出现在较低质量 m^* 处,如图 16-13 所示。它们三者的关系可以下式计算: $m^* = (m_2)^2 / m_1$ 。

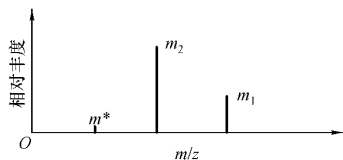


图 16-13 亚稳离子峰质谱图

由于在自由区飞行途中裂解的离子不能聚焦于一点,故在质谱图上,亚稳离子的峰形宽而矮小,通常 m/z 为非整数,比较容易识别,用来阐明有机分子的裂解机理。

五、重排离子

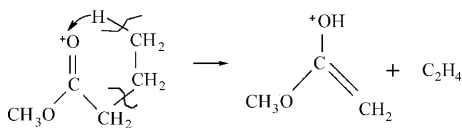
在质谱中分子离子裂解为碎片离子时,有些碎片离子不是仅通过简单的键的断裂,而是还通过分子内原子或基团从一个位置转移到另一个位置后而形成的,称为重排离子。

重排的途径很多,其中最常见的一种是麦氏(McLafferty)重排,其通式为



这里 B, X, Y, Z 可以是 C, O, N, S 的任意组合, A 可以是 H, R,

OH OR, NR₂ 等。可以发生这类重排的化合物有：酮、醛、酸、酯、酰胺、腈、烯等。可以看出，发生这类重排所需的结构特征是，分子中有双键， γ 位置上有氢原子。例如



16-4 质谱法的应用

应用质谱法对有机物进行鉴定，是最有力的方法之一。用计算机进行检索鉴定，方便、快捷、准确。近几年来，质谱数据库发展很快，常见的 NIST 库已达 7.5 万个化合物质谱图，WILEY 库已收入 27 万张质谱图。另外，还有药物、毒物、农药和环境污染数据库、热裂解用的专业质谱库。检索结果可以给出化合物的名称、分子式、相对分子质量，有的化合物还可以给出结构式。

对尚未收入谱库的未知化合物，只有进行人工质谱解析。一般可通过如下步骤：

一、尽量搜集样品的有关资料

如样品的来源、类别、状态、相对分子质量范围及其他分析测试结果等等。

二、确认分子离子峰

分子离子峰是质谱图中最重要的信息。根据它可以确定一个化合物的相对分子质量。

(一) 分子离子峰

分子离子峰一般应该是质谱图中最高的质荷比峰，但要注意到样品中的杂质和本底的干扰。最高质荷比离子峰和它最靠近的

碎片峰的质量差,应该符合合理的裂解规律。通常一个有机化合物受到电子轰击后,可以失去 1~3 个 H,但不能同时失去 4~13 个 H;可以失去 14~20 个质量单位的结构碎片,但不能失去 21~25 个质量单位的碎片。因此,两者之间的质量差值,不能落在 4~13 21~25 之间。否则,最高质量数峰不是分子离子峰,很可能是一个杂质峰。

(二) 分子离子峰必须符合氮规则

氮规则的内容是: 1. 只由 C、H、O 组成的有机化合物,其分子离子峰的 m/z 值一定是偶数; 2. 在含有 N 的有机化合物中, N 的原子个数为奇数时,其分子离子峰的 m/z 值一定为奇数, N 的原子数为偶数时,其分子离子峰的 m/z 值一定是偶数。这是因为在由 C、H、O、N、P、卤素等元素组成的有机分子中,只有氮原子的化合价为奇数而质量数为偶数。

(三) 注意与 M+H 峰或 M-H 峰的区别

M+H, M-H 也称准分子离子峰。凡是在 M+1 峰的位置上其强度超过正常同位素峰的情况,即认为是 M+H 峰,是分子-离子反应的结果。醚、酯、胺、醇等,它们的分子离子容易质子化。同样,有些化合物,如脘、醛、含氮杂环等分子容易失去一个质子形成 M-H 离子。例如,六氢吡啶的 M-H 峰比 M 峰高得多。

(四) 利用亚稳离子判断分子离子峰

若有亚稳峰存在,利用 $m^* = (m_2)^2/m_1$ 的关系式,找到 m_1 和 m_2 ,推断出 $m_1 \rightarrow m_2$ 的断裂过程。例如,在高质量区有 2 个峰,它们的 m/z 分别为 172 和 187,并有 1 个亚稳离子峰 m/z 为 170.6。如果认为 187 是分子离子,经 $172^2/187 = 158.2$ 计算,亚稳离子为 158.2。但实际上 $m^* = 170.6$ 。经计算 $187^2/170.6 = 205.0$ 。分子离子应为 205.0。

三、分子式的确定

(一) 碳、氢、氧、氮原子数的计算

分子离子峰和同位素峰的相对强度是可以估算的,利用同位素比计算分子式。对于含有碳、氢、氧和氮元素组成的有机化合物,其分子式可写成 $C_w H_x N_y O_z$ 。采用下式能近似计算其 $(M+1)/M$ 和 $(M+2)/M$ 的值

$$(M+1)/M \times 100 = 1.08w + 0.015x + 0.36y + 0.42z \quad (16-9)$$

$$(M+2)/M \times 100 = (1.08w + 0.015x)^2/200 + 0.20z \quad (16-10)$$

上述计算式中的系数:1.08,0.015,0.36,0.20 分别是 ^{13}C , ^2H , ^{15}N , ^{18}O 相对于它们最大丰度同位素的相对丰度(见表 16-1)。

贝农(Beynon)等人根据式(16-9)和(16-10)计算了相对分子质量 500 以下,只含 C、H、N 和 O 的化合物的 $M+2$ 和 $M+1$ 峰与分子离子峰 M 的相对强度,并编成文献,见表 16-2 贝农表。在求分子式时,只要在质谱图上得到的 M , $M+1$, $M+2$ 都能准确测定(计算机采集数据可以给出准确数据),计算 $M+1$ 和 $M+2$ 峰相对于 M 的百分数后,查贝农表,便可确定分子可能的经验式。

表 16-2 贝农表 ($M=102$ 部分数据)

分子式	$M+1$	$M+2$	分子式	$M+1$	$M+2$
$C_5H_{10}O_2$	5.62	0.53	$C_6H_{14}O$	6.75	0.39
$C_5H_{12}NO$	6.02	0.35	C_7H_2O	7.64	0.45
$C_5H_{14}N_2$	6.39	0.17	C_7H_4N	8.01	0.28
$C_6H_2N_2$	7.28	0.23	C_8H_6	8.74	0.34

(二) 氯、溴元素的识别和数量的确定

在分子中含有 Cl、Br 等元素时,在分子离子峰附近出现的同

位素峰的强度可由下式计算：

$$(a + b)^n \quad (16-11)$$

式中 a 是轻同位素的相对丰度, b 是重同位素的相对丰度, n 是分子中该元素的原子数目。由 $(a + b)^n$ 展开后的各项数字即为各同位素峰的相对强度。

例 16-2 氯仿中含有三个氯原子, 即 $n = 3$, 又 $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 100 : 32.5 \approx 3 : 1$, 故 $a = 3$, $b = 1$ 。因此

$$(a + b)^n = (3 + 1)^3 = a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3 = 27 + 27 + 9 + 1$$

这说明, $M : (M + 2) : (M + 4) : (M + 6) = 27 : 27 : 9 : 1$

例 16-3 某化合物分子含有三个溴原子, 即 $n = 3$, 又 $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 100 : 98 \approx 1 : 1$, 故 $a = 1$, $b = 1$, 因此

$$(a + b)^n = (1 + 1)^3 = 1 + 3 + 3 + 1$$

这也意味着

$$M : (M + 2) : (M + 4) : (M + 6) = 1 : 3 : 3 : 1$$

对于在一个分子中含有 1~3 个氯原子(或溴原子或氯和溴混合原子)时, 可以根据它们的丰度比来判断未知化合物中, 是否含有氯、溴以及确定它们的数量是多少。

(三) 硫的识别和数量的确定

硫的存在主要靠 $M + 2$ 峰来识别。例如, 有一化合物, 其分子中含有一个硫原子, 如果把它的分子离子峰的强度规定为 100 的话, 那么它的 $M + 2$ 峰的强度就应为 4.4。如果化合物的分子中含几个硫原子, 则 $M + 2$ 峰的强度至少应为 $n \times 4.4$, 由此从 $M + 2$ 峰的强度可以推算出该化合物的分子中所含硫原子的个数。

四、计算不饱和度

不饱和度(UN)也称环加双键数, 根据确定的分子式, 可按式(6-5)进行计算

$$UN = 1 + n_4 + (n_3 - n_1) / 2 \quad (6-5)$$

五、研究低质量数区的碎片离子峰

低质量数区的碎片离子峰能更多地反映化合物的类别, 如果

配合其他光谱数据,如紫外、红外光谱等,可以最终确定化合物的类别。表 16-3 列出了一些常见化合物的离子系列和低质量碎片峰。这些低质量的碎片离子主要是二次裂解形成的峰,及重排后形成的特征峰,在较高质量数区的个别峰代表初级断裂产物,它们是特定结构特性的标志。

表 16-3 根据离子质量推断化合物结构类型

离子质量	元素组成	化合物的结构类型
29	CHO	醛
30	CH ₂ NH ₂	伯胺
43	CH ₃ CO, C ₃ H ₇	甲基酮,丙基取代物
29, 43, 57, 71 等	C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ 等	正烷烃
39, 50, 51, 52, 65, 77	芳香族裂解产物	羧酸, 醋酸酯类
60	CH ₃ COOH	芳环类
91	C ₆ H ₅ CH ₂	苄基
105	C ₆ H ₅ CO	苯甲酰基

六、研究高质量数区碎片峰

高质量数区的碎片峰主要反映化合物骨架上取代基的性质,某些化合物的高质量碎片峰能反映骨架本身的一些特点。表 16-4

表 16-4 根据失去碎片的情况判断化合物结构类型

离子	失去的碎片	化合物的结构类型
M-1	H	醛类(一些醚或胺类)
M-15	CH ₃	甲基取代物
M-18	H ₂ O	醇类
M-28	C ₂ H ₄ , CO, N ₂	C ₂ H ₄ (麦氏重排), CO(从脂环酮等脱掉)
M-29	CHO, C ₂ H ₅	醛类,乙基取代物
M-34	H ₂ S	硫醇
M-35, M-36	Cl, HCl	氧化物
M-43	CH ₃ CO, C ₃ H ₇	甲基酮,丙基取代物
M-45	COOH	羧酸类
M-60	CH ₃ COOH	醋酸酯类

列出了部分常见的化合物的中性碎片,分子离子失去中性碎片形成高质量数区的碎片峰都与分子结构相关。所以表中也列出了失去中性碎片与化合物结构类型的关系,碎片离子二次裂解失去中性碎片也使用此表。

七、注意重要的特征离子峰

在质谱图中有很多特殊质量数的峰,它们只对应少数特殊结构的基团。这类特征离子特别有助于推测分子的可能碎片,如胺的 m/z 30,苯基的 m/z 77,苯酰基的 m/z 105 及邻苯二甲酸酯的 m/z 149 等。掌握这些特征离子可以直观快速地做出判断。

下面举例说明质谱解析。

例 16-4 4 个未知化合物 A、B、C、D 的质谱数据如下表。试推断它们的结构。

化合物	A	B	C	D
质荷比 m/z	相对丰度/%			
15	30.5	—	3.6	3.1
18	—	—	12.8	3.0
27	7.5	58.2	4.7	6.7
28	—	69.0	—	12.7
29	—	100	4.3	3.0
30	—	5.7	100	100
31	—	2.9	3.0	—
43	100	11.2	5.3	—
44	—	3.1	4.3	—
57	—	10.8	—	—
58	33.1 [M ⁺]	37.4 [M ⁺]	—	—
59	1.1	1.3	—	8.2 [M ⁺]
60	0.10	0.10	3.0 [M ⁺]	0.32
61	—	—	0.09	—

解:

化合物 A:

该化合物分子离子峰 $m/z = 58$ [$M + 1$] [M]和[$M + 2$] [M]分别为 3.32 和 0.30。查 Beynon 表可知该化合物的可能分子式为 C_3H_6O 。不饱和度为 1。从质谱数据中可得到如下信息：

m/z 43 是 CH_3CO^+ 或 $C_3H_7^+$ 根据分子式不可能为后者；

m/z 15 是 $-CH_3^+$ ；

m/z 27 是 $-C_2H_3^+$ ；

综上所述，该化合物为丙酮： CH_3COCH_3 。

化合物 B：

分子离子峰 $m/z = 58$ [$M + 1$] [M]和[$M + 2$] [M]分别为 3.47 和 0.27。查 Beynon 表，可知该化合物的可能分子式为 C_3H_6O 。不饱和度为 1。从质谱数据中可得到如下信息：

m/z 43 是分子离子失 $-CH_3$ 为 $-CH_2CHO^+$ ；

m/z 29 是 $-CHO^+$ 或 $-CH_2CH_3^+$ ；

m/z 27 是 $-C_2H_3^+$ ；

综上所述，该化合物为正丙醛： CH_3CH_2CHO 。

化合物 C：

该化合物分子离子峰 $m/z = 60$ [$M + 1$] [M]为 3.00。根据氮规则，该化合物只可能含 0 或 2 个氮原子。查 Beynon 表，可知该化合物的可能分子式为 $C_2H_8N_2$ 。不饱和度为 0。从质谱数据中可得到如下信息：

m/z 30 是 $-CH_2NH_2^+$ ；

m/z 18 是 NH_4^+ ；

综上所述该化合物为乙二胺： $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 。

化合物 D：

该化合物分子离子峰 $m/z = 59$ [$M + 1$] [M]为 3.90。根据氮规则，该化合物只可能含 1 或 3 个氮原子。查 Beynon 表可知该化合物的可能分子式为 C_3H_9N ，不饱和度为 0。从质谱数据中可得到如下信息：

m/z 30 是 $-CH_2NH_2^+$ ；

m/z 28 是 $-CH_2CH_2^+$ ；

m/z 18 是 NH_4^+ ；

综上所述该化合物为正丙胺： $CH_3CH_2CH_2NH_2$ 。

例 16-5 某化合物的分子式为 $C_6H_{12}O$ ，试根据质谱图(图 16-14)推

断结构。

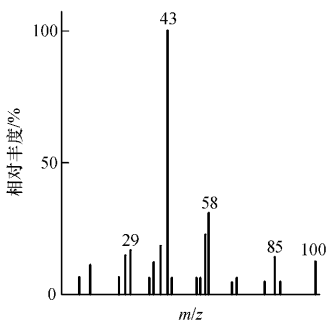


图 16-14 例 16-5 题质谱图

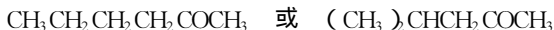
解：计算该化合物的不饱和度：

$$UN = 1 + n_4 + \frac{n_3 - n_1}{2} = 1 + 6 + \frac{0 - 12}{2} = 1$$

从质谱图可知：

m/z 100 为分子离子峰，分别为 29、43、85 的峰符合烷烃或酮类化合物的系列峰，但该化合物含氧原子，又有一个不饱和度，故此化合物为酮。

该化合物的分子离子峰为偶数，不含 N，故 m/z 58 峰为奇电子离子峰，奇电子离子峰的出现，常常意味着发生了重排或消去反应。 m/z 58 峰符合酮类麦氏重排峰通式 $44 + 14n$ ，该化合物存在 γ -H（产生麦氏重排的必要条件），故可能有如下两种结构：



16-5 色谱-质谱联用技术

一、概述

质谱法是一种卓有成效的鉴定方法，以其丰富直观的质谱峰信息，提供可靠的定性分析和结构分析结果。但它不具备分离功

能,对有机混合物分析无能为力。而色谱法是各种分离技术中效率最高,应用范围最广的一种方法,但在进行定性分析时显得牵强,而不令人完全信服。若将两者结合起来,先通过色谱仪进行分离,然后,对分离后的每一个组分进行质谱鉴定,充分发挥两者的优势,可同时完成复杂有机混合物的分离、定性和定量分析。自1957年实现气相色谱-质谱联用以来,特别是计算机的应用,产生了气相色谱-质谱-计算机联用装置(GC-MS)。该技术发展极为迅速,日臻完善,成为分析复杂有机混合物迄今为止最优秀的技术之一。现在生产的先进质谱仪,几乎都带有与之联用的色谱仪。GC-MS系统示意图如图16-15。

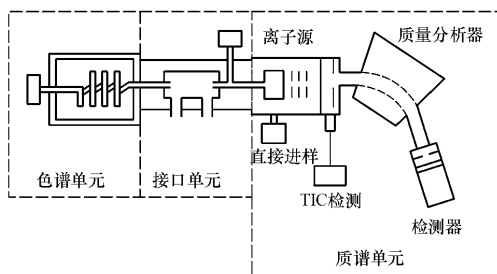


图 16-15 GC-MS 系统示意图

实现联用技术的主要问题有二 (i)常压的色谱仪和高真空的质谱仪的连接问题,要求把色谱的常压变为质谱的高真空 (ii)大量数据的高速采集,处理和贮存问题,要求在色谱出峰时间内,完成质谱鉴定。目前,已得到较好解决。

二、色谱-质谱接口

色谱柱的出口为常压而质谱仪至少在 10^{-5} Pa 气压下工作。因此必须将色谱柱的载气(GC)或载液(LC)压力降低 8~10 个数量级,并将样品中的分析目标物送入质谱仪。

在所有联用技术中,GC-MS是目前最成熟的应用最广泛的一种联用技术,在商品质谱仪销售中占有绝对多数的地位。从毛细管气相色谱柱中流出的样品和载气可直接引入质谱仪的离子源,见图16-16。

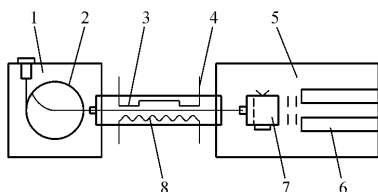


图16-16 毛细管柱直接导入型接口

1—气相色谱仪;2—毛细管色谱柱;3—直接导入接口;4—温度传感器;5—质谱仪;6—四极滤质器;7—离子源;8—加热器

但填充柱必须经过一个分子分离器降低气压,并将载气与样品分子分开,见图16-17。

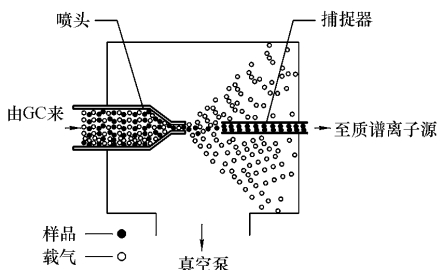


图16-17 喷射式分子分离器

在分子分离器中,从色谱柱来的样品分子和载气经一个小孔加速喷出。具有较大质量的样品分子将在惯性作用下继续直线运

动经捕集器进入离子源。载气(通常为氦气)由于质量小扩散速度快被真空泵抽走,样品被浓缩进入离子源,而压力则由 1.0×10^5 Pa 降至 1.3×10^{-2} Pa。

LC-MS 联用技术近年来得到较大发展。LC 分离要使用大量的流动相,如何有效的除去流动相,而不损失样品,是该联用技术的难题之一。现在广泛使用的离子喷雾和电喷雾技术较好地实现了 LC 与 MS 的联结。

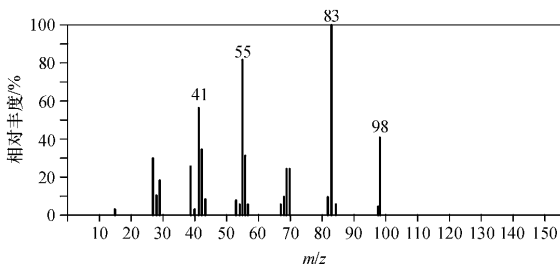
GC-MS 和 LC-MS 等联用技术在环境污染、石油化工、食品和香料分析、医疗诊断、药物代谢、公安刑侦、兴奋剂和毒品检验中有广泛的应用。

思考题与习题

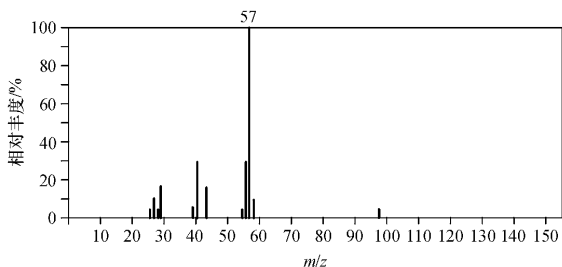
16-1 一台质谱仪的质量分析器半径为 12.7 cm,磁感应强度为 240 mT,如果进行质荷比 20~200 之间的扫描,问加速电压多大?

16-2 某化合物的质谱图有 m/z 为 33.8, 39, 51, 56.5, 77, 105, 136 等峰。试解释各离子间的关系,各亚稳离子的质量是多少?

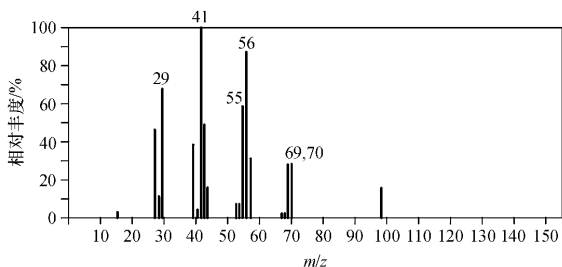
16-3 某烷烃的分子离子峰的 m/z 为 98,得到质谱图如下。试推测出该化合物的结构式。



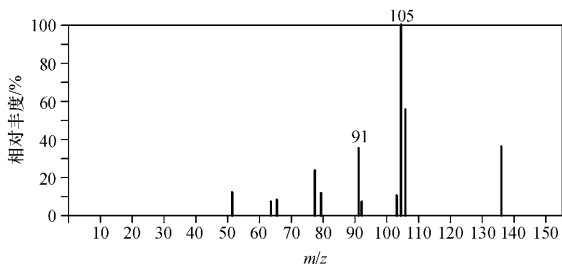
16-4 在一个分子式为 C_8H_{18} 的烷烃的质谱中可观察到 m/z 为 57 处是基峰。说明该化合物结构的特点,写出它的结构式。



16-5 化合物质谱图如下,从 M^+ 的 m/z 为 98 及各峰的 m/z 判断该化合物的结构式。



16-6 某醇的分子式为 $C_9H_{12}O$,质谱图如下。其中 $m/z = 105$ 是基峰,红外光谱 3300 cm^{-1} 左右有一宽的强峰,指纹区光谱证实为间位取代苯。写出该化合物的结构式。



本章小结

质谱法是把样品分子或原子变成离子,再按质荷比排列起来,测定其强度,从而实现定性、定量分析的方法。本章主要讲述了质谱仪的工作原理、离子的类型及质谱解析。

1. 质谱仪的工作原理。不同质荷比(m/z)的离子,在质量分析器中运动时的圆周半径不同,从而使质量数不同的离子在此得到分离。

$$m/z = B^2 R^2 / 2U$$

此即质谱方程式(16-5)。值得注意的是,在使用该式进行有关计算时,式中各物理量的单位均需采用SI制。在质谱中通常说质荷比 m/z 的单位是 u /基本电荷,必须使用 $1 u = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$, 1 基本电荷 $= 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$ 进行换算。

2. 质谱仪的分辨本领,是指其分开相邻质量数离子的能力。分辨率 R 可用下式计算

$$R = m_2 / (m_2 - m_1) = m_2 / \Delta m$$

式中 m 为质量数,且 $m_1 < m_2$ 。

3. 离子的类型 有分子离子峰、同位素离子峰、碎片离子峰、重排离子峰、亚稳离子峰等。从这些离子峰可得到如下信息:

分子离子峰 从分子离子峰的质荷比 m/z 可得到该化合物的相对分子质量,其相对强度可以大致指示被测化合物的类型。

同位素离子峰和分子离子峰的强度比 对于分子式为 $C_w H_x H_y O_z$ 的化合物,可采用下式计算同位素离子峰($M+1, M+2$)和分子离子峰的相对强度比

$$(M+1)/M \times 100 = 1.08w + 0.015x + 0.36y + 0.42z$$

$$(M+2)/M \times 100 = (1.08w + 0.015x)^2 / 200 + 0.20z$$

对于含氯和溴的卤素有机化合物,采用二项展开式 $(a+b)^n$ 的系数,可以计算分子离子峰和同位素离子峰的强度比。

亚稳离子峰 在离开电离室到达收集器之前的飞行过程中,发生分解而形成低质量的离子,产生亚稳离子峰。母离子 m_1 、子离子 m_2 、亚稳离子 m^* 三者 in 质谱图上的关系可用下式计算

$$m^* = (m_2)^2 / m_1$$

最主要的重排是麦氏重排,发生这类重排所需的结构特征是:分子中有一个双键以及在 γ 位置上有氢原子,故酮、醛、酸、酯羰基化合物,以及烯烃类和含苯环等化合物可产生麦氏重排。

仪器分析实验

实验 1 原子发射光谱定性分析

一、实验目的

(1) 学会使用摄谱仪进行摄谱的操作技术、暗室处理感光板的方法及映谱仪的使用方法。

(2) 掌握利用“元素光谱图”进行光谱定性分析的方法。

二、实验原理

每种元素都有其特征的光谱线,具有较低激发电位的谱线,称为灵敏线。根据待测元素 2~3 条灵敏线是否出现,就可以判断样品中该元素是否存在。为了便于识别谱线波长的位置,通常用铁光谱作为波长标尺。在实验中,将纯铁与样品并列摄谱于同一块感光板的不同高度位置上,然后在映谱仪上将感光板上的光谱放大 20 倍与“元素光谱图”进行比较,进行定性分析。

三、仪器与试剂

WPG-100 型(或 WP₁ 型)平面光栅摄谱仪;直流电弧发生器;WTY 型映谱仪;光谱纯石墨电极;秒表;天津紫外 II 型感光板;显影液;定影液;未知样品;已知样品(如纯 Mg、Cu、Al 等)。

四、实验步骤

1. 摄谱前的准备工作

(1) 加工电极和装样。上电极为光谱纯石墨电极加工成锥形状,下电极为光谱纯石墨电极,加工成平头状,中间有深 4 mm,直径约 3 mm 的孔穴。将样品、铁粉分别装入下电极的孔穴中,并压紧、编号,插在电极盘上备用。

(2) 装感光板。在暗室的红灯下,启封感光板,取出一张,其余的随即严密包好。按暗盒的大小裁割好感光板。裁板前,用手指轻轻触摸感光板的边角,发涩的一面为乳剂面。确定乳剂面并将其向下,垫以干净柔软的纸或布,用金刚刀在玻璃面上划痕、折断。将裁好的感光板乳剂面朝向挡板,放入暗盒中,关好暗盒挡板,装在摄谱仪的暗盒架上。

2. 摄谱

(1) 将上下电极装在电极架的电极夹子上,调整好电极之间的距离,一般为 1~4 mm。接好光源线路,用照明灯使上、下电极成像于遮光板孔的两侧。

(2) 设置摄谱的工作条件:狭缝 10 μm ;遮光板 3.2 mm;电弧电流 5 A;哈特曼光阑:光阑高度 1 mm。

(3) 拉出暗盒挡板,准备摄谱。

(i) 摄制铁谱。将哈特曼光阑置于 2 5 8 处,控制电流 5 A 左右,曝光时间约 15 s,摄制三条铁光谱。

(ii) 摄制样品谱。将下电极换成样品电极,再将哈特曼光阑置于 1 3 4 6 7 9 处,控制电流约 6 A,曝光时间约 30 s,摄制多条样品的光谱。

摄谱完毕,推进暗盒挡板,取下暗盒。

3. 感光板的冲洗

准备好 3 只搪瓷盘,分别倒入显影液、水和定影液。调节温度约为 18~20 $^{\circ}\text{C}$ 。显影液和定影液的配制方法采用天津感光板厂推荐的配方。

显影液 水(35~45 $^{\circ}\text{C}$) 350 mL,米吐尔 0.5 g,无水亚硫酸钠 3 g;对苯二酚 2.5 g,无水碳酸钠 10 g,溴化钾 0.5 g,加入水至 500 mL。

定影液 :水(35 ~ 45 °C)350 mL ;海波 120 g ;无水亚硫酸钠 7.5 g ;冰醋酸(98%)7.5 mL ;硼酸 3.8 g ;钾明矾 7.5 g ,加水至 500 mL。

各种试剂按上述顺序先后加入 ,一种试剂完全溶解后再加入下一种试剂。

在暗室的红灯下 ,将感光板从暗盒中取出 ,乳剂面朝上放入显影液中 ,轻轻摇动瓷盘 ,显影 3 min ;取出感光板 ,放在水中漂洗 30 s ,再放在定影液中定影 10 min 左右 ,直至谱板透明即可取出用水冲洗 10 min ,放在感光板架上 ,晾干。

4. 识谱

(1)将光谱板置于映谱仪的谱片台上 ,调整映谱仪 ,使谱线清晰地呈现在白色视屏上。

(2)识别铁光谱。将光谱板从短波长向长波长移动 ,使“元素光谱图”中的铁谱线与谱板上的铁谱线相重合。

(3)指定元素的分析。在波长表(见附录 6)中查出待测元素的灵敏线 ,根据其灵敏线所在的波段 ,用“元素光谱图”上的谱线与谱板上的谱线比较 ,如果某元素的 2~3 条灵敏线出现 ,则可确定该元素的存在。

(4)全分析。首先观察全光谱 ,找出谱片上出现的粗黑谱线 ,并与“元素光谱图”对照 ,以确定样品中存在的主要元素。然后从短波长向长波长方向 ,依次查找出现的谱线 ,并与“元素光谱图”对照 ,记录下谱线的波长、元素。最后根据出现的灵敏线 ,并排除可能出现的干扰 ,即可报出全分析的结果。

五、注意事项

(1)激发光源为高电压、高电流装置 ,接通激发光源时 ,不要接触电极架 ,以免触电。

(2)电弧辐射很强的紫外光 ,切勿直接观察 ,以免伤害眼睛。

(3)根据样品的组成情况 ,实验中可选定几种元素如 Pb、Mg、

Si、Cu 等进行分析。

六、结果处理

根据识谱结果,列出样品中可能存在的元素。

七、思考题

(1) 原子发射光谱定性分析的原理是什么?

(2) 在光谱定性分析中,拍摄铁谱的作用是什么?拍摄铁谱和样品光谱时,为什么要使用哈特曼光阑?

(3) 摄谱仪狭缝宽度对光谱定性分析有什么影响?

实验 2 火焰原子吸收光谱法测定 自来水中的钙和镁

一、实验目的

(1) 理解原子吸收光谱法的原理。

(2) 了解原子吸收光谱仪的构造,并学会其使用方法。

(3) 掌握校准曲线法在实际样品分析中的应用。

二、实验原理

原子吸收定量分析的依据是在使用锐线光源的条件下,待测元素的基态原子蒸气对共振线的吸收符合比尔定律,由此可得

$$A = Kc$$

对组成简单的大批样品,用校准曲线法进行定量分析较方便;对组成复杂的样品,应利用标准加入法。

三、仪器和试剂

WFX-1C 型原子吸收分光光度计,钙和镁的空心阴极灯。

钙标准溶液 0.100 mg/mL ,镁标准溶液 0.050 0 mg/mL。

四、实验步骤

(1)按仪器的操作规程开启仪器并点燃火焰。按下列数据,设置测量条件:测钙的分析线 422.7 nm ;灯电流 5 mA ;狭缝宽度 0.2 mm ;燃烧器高度 9 mm ;燃助比适宜。

(2)用 5 mL 吸量管分别吸取 0.0 ,1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 mL 0.100 mg/mL Ca 标准溶液于 6 个 50 mL 容量瓶中 ;再用 5 mL 吸量管分别吸取 0.0 ,1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 mL 0.050 0 mg/mL Mg 标准溶液于上述 6 个 50 mL 容量瓶中 ,用去离子水稀释至刻度 ,摇匀。

(3)自来水样的制备。用 5 mL 吸量管吸取 5.0 mL 水样于 50 mL 容量瓶中 ,以去离子水稀释至刻度 ,摇匀。

(4)校准曲线法测定自来水中的钙。按设定的测量条件 ,先用第一个容量瓶中的溶液作为空白溶液调节仪器的吸光度为零 ;然后由稀至浓逐个测量系列钙的标准溶液的吸光度 ;最后测定自来水样的吸光度。每当改变试液 ,测定一个新数值前 ,必须先喷入去离子水至吸光度为零(以下实验均相同)。

(5)校准曲线法测定自来水中的镁。首先更换成镁空心阴极灯 ,设定测量条件 :镁的分析线 285.2 nm ;灯电流 4 mA ;狭缝宽度 0.2 mm ;燃烧器高度 9 mm ;燃助比适宜。再用第一个容量瓶中的溶液作为空白溶液 ,调节仪器的吸光度为零 ;然后由稀至浓逐个测量系列镁标准溶液的吸光度 ;最后测定自来水样的吸光度。

五、注意事项

(1)乙炔为易燃、易爆气体 ,必须严格按照操作规程进行。在点燃乙炔火焰之前 ,应先开空气 ,后开乙炔气 ,乙炔钢瓶阀门旋开不超过 1.5 转 ,否则丙酮逸出。实验结束后 ,喷入去离子水 3~5 min 后 ,先关乙炔气 ,再关空气。

(2) 由于仪器型号不尽相同,在测定前,最好应先选择适宜的测定条件。在测定过程中,不可中途改变设置好的测定条件。如有改变,则应全部重测。

(3) 各地水样的 Ca 、 Mg 含量不同,在测定时,应使水样的吸光度位于标准曲线的中段,否则,应改变水样的稀释倍数。

六、数据处理

(1) 于方格坐标纸上分别绘制 Ca 和 Mg 的校准曲线。

(2) 确定水样中 Ca 、 Mg 的质量浓度(以 mg/L 表示)。

七、思考题

(1) 使用火焰原子吸收分光光度计进行测量时,应选择哪些测量条件?为什么?怎样选择?

(2) 在全部试液测定前均先喷去离子水,待吸光度为零时(或记录仪基线平稳后),再喷试液,为什么?

(3) 在原子吸收光谱法中,为什么要用待测元素的空心阴极灯作为光源?可否用氙灯或钨灯代替?为什么?

实验 3 荧光分析法测定维生素 B_2

一、实验目的

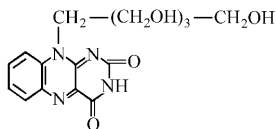
(1) 理解荧光分析法的原理。

(2) 学习测绘维生素 B_2 的激发光谱和荧光光谱以及荧光分析法测定维生素 B_2 的含量。

(3) 了解 RF-540 荧光仪的结构、性能及操作。

二、实验原理

维生素 B_2 (核黄素, Vitaminum B_2) 的结构如下



由于其母核上 N_1 和 N_5 间具有共轭双键,增加整个分子的共轭程度,是一种具有强烈荧光特性的化合物。其水溶液在 $\text{pH} = 6 \sim 7$ 时荧光最强,其最大的激发波长为 $\lambda_{\text{ex}} = 465 \text{ nm}$,最大发射波长为 $\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$ 。在低浓度时,于 $\lambda_{\text{ex/em}} = 465/520 \text{ nm}$ 处测得的荧光强度与维生素 B_2 的浓度成正比,即

$$I_F = Kc$$

采用校准曲线法可测定维生素 B_2 片剂中维生素 B_2 的含量。

三、仪器与试剂

RF-540 型荧光光度计;石英荧光池。

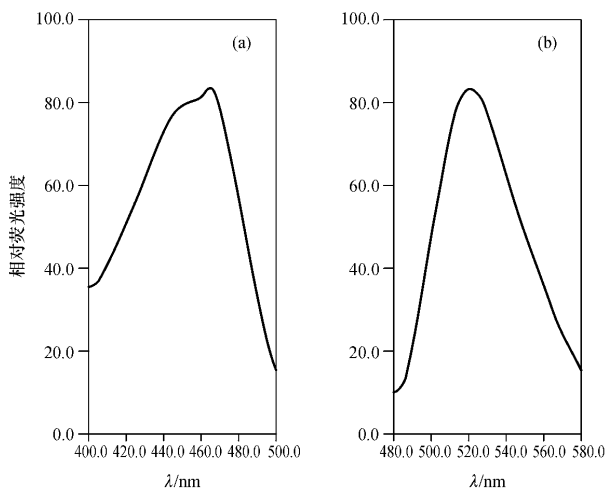
维生素 B_2 标准溶液 $10.0 \mu\text{g}/\text{mL}$:称取 10.0 mg 核黄素于小烧杯中,加入少量 1% 醋酸水溶液溶解后,转移至 1000 mL 容量瓶中,用 1% 醋酸水溶液定容至刻度,摇匀。溶液应贮存于棕色瓶中,置于冰箱中冷藏保存。

四、实验步骤

1. 测绘维生素 B_2 的激发光谱和荧光光谱

于 1 只 25 mL 容量瓶中,用吸量管加入 2.0 mL 维生素 B_2 标准溶液,用 1% 醋酸水溶液冲稀至刻度,摇匀。选择适当的仪器测量条件,如灵敏度、狭缝宽度、扫描速度及纵坐标和横坐标等。将溶液倒入石英荧光池中,放在仪器的池架上,关好样品室盖。首先任意确定激发波长,如 400 nm ,在 $480 \sim 580 \text{ nm}$ 区间范围内扫描荧光光谱,从获得溶液的荧光光谱中,确定最大发射波长 $\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$;再固定 $\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$,在 $400 \sim 500 \text{ nm}$ 区间范围内扫描荧

光激发光谱,从获得的荧光激发光谱中,确定最大激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 465 \text{ nm}$ 。如实验图 3-1 所示。



实验图 3-1 维生素 B₂ 的激发光谱 (a) 和荧光光谱 (b)

2. 制作标准曲线

于 5 只 25 mL 容量瓶中,用 2 mL 吸量管分别加入 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 维生素 B₂ 标准溶液 0.40, 0.80, 1.20, 1.60, 2.00 mL,用 1% 醋酸水溶液冲稀至刻度,摇匀。将激发波长固定在 465 nm,发射波长为 520 nm,测量系列标准溶液的荧光强度。

3. 维生素 B₂ 片剂中维生素 B₂ 含量的测定

取 2 片维生素 B₂ 片剂于小烧杯中,加入少量 1% 醋酸水溶液,用平头玻棒轻轻压碎,搅拌使其溶解,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用 1% 醋酸水溶液冲稀至刻度,摇匀,静止片刻。吸取上述溶液 1.00 mL(平行 2~3 份)于 25 mL 容量瓶中,用 1% 醋酸水溶液

冲稀至刻度,摇匀。在与系列标准溶液相同的测量条件下,测量荧光强度。

五、注意事项

(1) 维生素 B₂ 的水溶液较稳定,但在光线作用下极不稳定,分解速度随温度的升高和 pH 的增高而加速,维生素 B₂ 在强酸或强碱溶液中分解,荧光消失。

(2) 在测量前,应仔细阅读仪器的使用说明书,选择适宜的测量条件。在测定过程中,不可中途改变设置好的测定条件,如有改变,则应全部重做。

(3) 由于维生素 B₂ 片剂产地不同,含量不同,因此配制样品溶液时应使其荧光强度位于标准曲线的中段。

六、数据处理

(1) 从测绘的维生素 B₂ 的激发光谱和荧光光谱上,确定它的最大激发波长 λ_{ex} 和最大发射波长 λ_{em} 。

(2) 于方格坐标纸上绘制维生素 B₂ 的校准曲线,并从校准曲线上确定样品溶液中维生素 B₂ 的浓度,最后计算出维生素 B₂ 片剂中维生素 B₂ 的含量(mg/片),并将测定值与药品说明书上的标示量比较。

七、思考题

(1) 结合荧光产生的机理,说明为什么荧光物质的最大发射波长总是大于最大激发波长?

(2) 为什么测量荧光必须和激发光的方向成直角?

(3) 根据维生素 B₂ 的结构特点,进一步说明能发生荧光的物质,应具有什么样的分子结构?

实验 4 紫外吸收光谱法间接测定食品添加剂 乳酸亚铁中 Fe^{3+} 含量

一、实验目的

(1) 学习紫外吸收光谱法间接测定食品添加剂中 Fe^{3+} 含量的实验方法。

(2) 掌握紫外-可见分光光度计的使用方法。

二、实验原理

乳酸亚铁广泛用于各种食品中作为铁质强化剂。由于 Fe^{3+} 的含量是影响乳酸亚铁产品质量的重要指标,因此在食品添加剂国家标准中对乳酸亚铁中 Fe^{3+} 的含量作了严格的规定。

本实验根据 Fe^{3+} 能将抗坏血酸定量氧化的特性,通过测定反应前后体系在紫外区 245 nm 处吸光度值的差值,间接测定样品中 Fe^{3+} 的含量。 Fe^{3+} 含量在 0~200 $\mu\text{g}/25\text{ mL}$ 范围内服从比尔定律。测定前加入 NH_4F 以掩蔽溶液中存在的 Fe^{3+} 及 Fe^{2+} 。

三、仪器与试剂

751 GW 型紫外分光光度计。

Fe^{3+} 标准溶液:准确称取 0.432 0 g 分析纯硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 30 mL $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸中,加水至 1 000 mL,摇匀后即为 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 标准溶液。

$100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 抗坏血酸溶液:称取 0.25 g 抗坏血酸溶液于 pH5.2 的 Clark-Lubs 缓冲液中,稀释至 2 500 mL。

四、实验步骤

1. 抗坏血酸及其氧化产物的紫外吸收光谱的测绘

取 2.0 mL $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 抗坏血酸溶液于 25 mL 比色管中, 放置 5 min 后, 迅速加入 2.0 mL 20% NH_4F , 加水至刻度。

准确移取 3.0 mL Fe^{3+} 标准溶液于 25 mL 比色管中, 加入 2.0 mL 抗坏血酸溶液, 摇匀, 反应 5 min 后, 加入 2.0 mL 20% NH_4F 溶液, 加水至刻度。

以蒸馏水为参比, 用 1 cm 的吸收池, 在 210~310 nm 范围内, 测绘上述抗坏血酸及其氧化产物的紫外吸收光谱。比较两者在 245 nm 处的吸收情况。

2. 校准曲线绘制

准确移取 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 mL Fe^{3+} 标准溶液 ($50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 分别置于 25 mL 比色管中, 各加入 2.0 mL 抗坏血酸溶液, 摇匀, 反应 5 min 后, 加入 2.0 mL 20% NH_4F 溶液, 加水至刻度。以试剂空白溶液为参比, 用 1 cm 吸收池, 在 245 nm 处分别测定各溶液的吸光度。以吸光度值为纵坐标, Fe^{3+} 含量为横坐标, 绘制校准曲线。

3. 样品测定

称取乳酸亚铁样品 1.0 g, 溶于 30 mL $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸中, 加水稀释至 250 mL。取 2 支 25 mL 比色管, 其中一支加入 2.0 mL 试液, 3.0 mL 抗坏血酸溶液, 摇匀并放置 5 min 后, 加入 2.0 mL 20% NH_4F , 加水至刻度; 另一支加入 2.0 mL 试液后, 立即加入 2.0 mL 20% NH_4F 溶液, 摇匀后再加入 3.0 mL 抗坏血酸溶液, 加水至刻度, 分别测定两管的吸光度, 计算吸光度差值, 从校准曲线上查出对应的 Fe^{3+} 含量。

五、思考题

(1) 在校准曲线的绘制中, 为什么必须以试剂空白溶液为参比? 以蒸馏水为参比是否可以?

(2) 在样品测定中, 为什么一支比色管中加入试液后, 先加入

抗坏血酸溶液 ,再加入 NH_4F 溶液? 而另一支比色管中则顺序相反?

实验 5 聚苯乙烯、苯甲酸和苯乙酮的 红外光谱的测绘

一、实验目的

- (1) 学会红外光谱的校正方法及红外分光光度计的使用。
- (2) 掌握固体样品和液体样品的制样方法与操作。
- (3) 根据红外光谱图的特征频率 ,采用已知标准物对照法和标准谱图对照法 ,对物质进行红外光谱定性分析。

二、实验原理

在红外光谱定性分析中 ,无论是已知物的验证 ,还是未知物的鉴定 ,往往都需要借助纯物质的红外标准谱图作最直观的对比核定。一般可根据待测样品的来源、物理常数、分子式及实测谱图中的特征频率谱带 ,查对常用的标准谱图集 ,如萨特勒(Sadtler)红外标准谱图集(即 Sadtler , Catalog of Infrared Standard Spectra)来确定化合物。如果缺乏红外标准谱图集 ,还可采用已知标准物对照法进行定性 ,在相同的工作条件下 ,分别测绘出已知标准样品和样品的红外光谱。如果两张谱图各吸收峰的位置和形状完全相同 ,峰的数目以及相对强度一致时 ,即可认为是同一化合物。

三、仪器与试剂

IR-408 型红外分光光度计 ;压片机 ;玛瑙研钵 ;可拆式液体池 ;氯化钠盐片 ;红外灯。

苯甲酸 ;苯乙酮 ;聚苯乙烯 ; KBr (AR) ;无水乙醇(AR) ; CCl_4 (AR) ;滑石粉。

四、实验步骤

1. 仪器波数的校正

将标准聚苯乙烯薄膜插入仪器的样品窗口前,从 $4\,000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 测绘标准膜的红外吸收谱图。将测得的聚苯乙烯薄膜的吸收光谱与仪器说明书上的谱图对照。对 2851 、 1601 及 907 cm^{-1} 的吸收峰进行检验。在 $4\,000\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内,波数误差不大于 $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ 。在 $2\,000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 范围内,波数误差不大于 $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ 。

2. 测绘聚苯乙烯溶液的红外吸收光谱(薄膜法)

用滴管吸取浓度为 12% 的聚苯乙烯四氯化碳溶液于洁净的玻璃板上,立即用二端缠有细铜丝的玻棒将溶液推平,自然风干约 2 h 。然后将玻板浸于水中,用镊子小心地揭下薄膜,用滤纸吸去膜上的水,置于红外灯下烘干。将待测聚苯乙烯薄膜安装在固定架上,插入光路中,测绘其红外吸收谱图。比较标准聚苯乙烯膜与所测定的聚苯乙烯膜的谱图,讨论它们的主要吸收峰。

3. 测绘液体样品苯乙酮的红外吸收光谱(液膜法)

(1)可拆式液体样品池的准备。在红外灯下,用少许滑石粉加几滴无水乙醇抛光氯化钠盐片的表面。用软纸吸干水分后,滴加 $1\sim 2$ 滴无水乙醇,再用软纸擦干净。反复数次,使盐片表面抛光、干净,然后将盐片置于红外灯下烘干备用。

(2)液体样品的测试。将一滴苯乙酮滴于两块盐片之间,将盐片夹紧,形成一层薄的液膜。将盐片置于可拆式液体样品池的金属池板上,一同放入样品池的光路中,按照仪器操作方法从 $4\,000\text{ cm}^{-1}$ 扫谱至 650 cm^{-1} 。将扫谱得到的苯乙酮红外吸收光谱与已知标准谱图进行对照,找出主要吸收峰的归属。

4. 测绘固体样品苯甲酸的红外吸收光谱(压片法)

取 $1\sim 2\text{ mg}$ 苯甲酸样品与 200 mg 纯 KBr 共同在玛瑙研钵中研细混匀,颗粒度约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。取出约 100 mg 混合样品置于模具

中,在压片机上,在 29.4 MPa 压力下压制 1 min,制成透明样品薄片(其透射比应超过 40%)。将样品薄片装在样品架上,插入仪器的样品池光路中,以空气为参比,按仪器操作方法从 $4\,000\text{ cm}^{-1}$ 扫谱至 650 cm^{-1} 。将扫谱得到的苯甲酸红外吸收光谱与已知标准谱图相比较,确定主要吸收峰的归属。

五、注意事项

(1)可拆式液体池的氯化钠盐片应保持干燥透明,每次测定前后均应反复抛光,不能用水冲洗。在红外灯下烘干后放入干燥器中保存。

(2)固体样品在红外灯下研磨后,仍需要防止吸水,否则压出的薄片易沾附于模具上。

(3)KBr 极易吸水,故需进行干燥处理。

六、思考题

(1)用压片法制样时,为什么要将固体样品研磨到颗粒度在 $2\ \mu\text{m}$ 左右?为什么样品及 KBr 均应干燥,避免吸水?

(2)简要说明薄膜法、液膜法和压片法的操作程序及各自的适用范围。

(3)简要说明芳香族化合物红外吸收光谱的特征频率谱带的位置。

实验 6 酸度计主要性能检验和溶液 pH 的测定

一、实验目的

(1)了解直接电位法测量溶液 pH 的原理。

(2)掌握用酸度计测量 pH 的方法。

(3)学会检验酸度计主要性能的方法。

标准缓冲溶液 pH_s 值的准确度。常见几种标准缓冲溶液见本书表 10-4。

2. 酸度计主要性能的检验

酸度计实质上是一台具有高输入阻抗的毫伏计,主要用于测量溶液的 pH 外,还可用于各种毫伏级的电位测量,尚可用于电位滴定,是电位分析中的主要仪器。所以,学会其主要性能的检验方法是化学工作者必备的基本技能。

对于使用中的仪器,通常只检验仪器外观、示值准确性和示值重现性。修理后的仪器还应增加指示器刻度正确性,温度补偿器正确性和仪器输入阻抗的检定。本书只介绍使用中的仪器的检定方法。

仪器示值准确性以基本误差表示。仪器用 pH_1 标准缓冲溶液校准后,去测量 pH_2 标准缓冲液(pH_1 、 pH_2 相差约 3 个 pH 单位)的 pH ,所得示值与该温度下 pH_2 标准缓冲溶液的标准值之差称为基本误差。

仪器示值重现性的检定,先用标准缓冲溶液校准仪器,再测量另一种标准缓冲溶液的 pH ,如此重复 5 次,5 次测量值间的最大差值(极差)为重复性误差。

三、仪器与试剂

PHS-2 型酸度计;231 型 pH 玻璃电极、232 型饱和甘汞电极。

$\text{pH}=4.00$ 标准缓冲溶液(0.05 mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液):称取在 $(115 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下烘干 2~3 h 的优级纯邻苯二甲酸氢钾, ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 10.13 g,溶于去离子水中,用 1 L 容量瓶定容。

$\text{pH}=6.86$ 标准缓冲溶液(0.025 mol/L 磷酸二氢钾、0.025 mol/L 磷酸氢二钠溶液):称取在 $(115 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下烘干 2~3 h 的分析纯 KH_2PO_4 3.39 g, Na_2HPO_4 3.53 g,溶于无 CO_2 的去离子水

中,在 1 L 容量瓶中定容。

pH=9.18 标准缓冲溶液(0.01 mol/L 硼砂溶液)称取优级纯 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 3.80 g,溶于无 CO_2 去离子水中,在 1 L 容量瓶中定容,于塑料瓶中密封保存。

四、实验步骤

1. 酸度计外观检查

(1) 仪器各旋钮应能灵活调节,各紧固件应无松动。

(2) 玻璃电极应无裂纹,Ag/AgCl 内参比电极应浸入内充液中。

(3) 饱和甘汞电极内,饱和 KCl 溶液应充满容积的 2/3 以上,并有少许 KCl 晶体。KCl 溶液能缓慢渗出。

2. 酸度计示值准确性的检定

(1) 按 PHS-2 仪器说明书测 pH 的操作步骤调试好 pH 计。

(2) 用 pH=6.86 的标准溶液“定位”校准仪器,测量、记录 pH=4.00 缓冲液的实测 pH。

将此两项的“定位校准”、“测量”两步重复 3 次,把 3 次实测值的平均值记为 $\overline{\text{pH}}_{\text{测}}$ 。

(3) 测量被测缓冲液的温度,从表 10-4 查出该温度下被测缓冲液的标准 pH(以 pH_s 示),按下式求出仪器示值准确性的基本误差(以 ΔpH 示)

$$\Delta\text{pH} = \overline{\text{pH}}_{\text{测}} - \text{pH}_s$$

ΔpH 不应超过表 1 的规定值。

3. 酸度计示值重现性的检定

(1) 以 pH=4.00(25 °C)标准溶液定位校准仪器。

(2) 测量记录 pH=6.86 缓冲液的实测值。

(3) 将(1)、(2)两步重复 5 次。所得 5 次实测值间的极差即为重复性误差。它不应超过表 1 的规定值。

4. 未知试液 pH 的测定

用 pH 试纸初步测试试液的 pH, 选用适当 pH 标准缓冲液定位, 准确测出未知试液的 pH。测定重复 3 次取平均值作为分析结果。

表 1 酸度计检定项目和要求

仪器级别	最小分度值 (pH)	仪器示值准确性(基本误差)			仪器示值现性(重复性误差)
		pH < 3	3 < pH < 10	pH > 10	
0.02	0.02	±0.03	±0.02	±0.06	0.01*
0.05	0.05	±0.05	±0.05	±0.08	0.03
0.1	0.1	±0.1	±0.1	±0.1	0.05

* 用 25 °C 饱和氢氧化钙溶液检定时为 0.02pH

五、注意事项

(1) 酸度计是高输入阻抗仪器, 因此要特别注意保持输入端电极插头、插孔内的清洁及干燥。在不测量时, 应将接续器插入指示电极插孔内, 以防灰尘和湿气侵入。

(2) pH 玻璃电极敏感膜极薄, 在使用时应特别小心, 切勿与烧杯等相碰。安装时玻璃电极相对甘汞电极而言要高一些, 以防搅拌磁子碰到玻璃电极。

使用前应浸泡在蒸馏水中不少于 48 h, 忌用浓硫酸或铬酸洗液洗涤电极的薄膜部分, 不可在无水或脱水的液体(如四氯化碳、无水乙醇)中浸泡电极。

(3) 每次测试后都要用蒸馏水冲洗电极, 用干滤纸条小心地吸干后, 再进行下一次测量。使用完毕后, 将玻璃电极洗净并浸泡在蒸馏水中。

(4) 甘汞电极下端瓷蕊有时阻塞, 电极内饱和 KCl 溶液量有时也会不足而产生断路, 因此要随时注意处理。

六、数据处理

将仪器性能检定数据和计算结果列表, 并与表 1 相对照, 说明

酸度计是否合格。报告所测未知液的 pH。

七、思考题

(1) 什么是 pH 的理论定义? 什么是 pH 的实用(操作)定义? pH 的实用定义说明什么问题?

(2) 为什么不能用普通的毫伏计测 pH?

(3) 在测溶液 pH 时, 既然有用标准缓冲溶液“定位”这一操作步骤, 为什么在酸度上还要有温度补偿装置?

实验 7 电位滴定法测定碘离子浓度

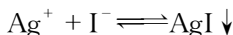
一、实验目的

(1) 学习电位滴定的基本原理和实验操作。

(2) 掌握电位滴定数据处理的方法。

二、实验原理

用电位滴定法测定 I^- 浓度, 通常用 $AgNO_3$ 溶液作滴定剂, 以银电极作指示电极(负极), 双液接饱和甘汞电极作参比电极(正极), 插入试液中组成电池。滴定反应为



在滴定过程中, 电池电动势可根据沉淀的溶度积和被测离子浓度(或银离子浓度), 由能斯特方程算出

$$E = \varphi_{SCE} - \varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi_{SCE} - (\varphi_{Ag^+/Ag}^\ominus + 0.0592 \lg [Ag^+]) \quad (5)$$

25 °C 时, $\varphi_{SCE} = 0.242 \text{ V}$, $\varphi_{Ag^+/Ag}^\ominus = 0.799 \text{ V}$, 代入得

$$E = -0.557 \text{ V} - 0.0592 \text{ V} \lg [Ag^+] \quad (6)$$

化学计量点前, Ag 电极的电位决定于 I^- 浓度

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp, AgI}}{[I^-]} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{[I^-]} \quad (7)$$

将式(7)代入式(6)得

$$E = 0.394 \text{ V} + 0.0592 \text{ V} \lg [I^-] \quad (8)$$

化学计量点时

$$[Ag^+] = [I^-] = \sqrt{K_{sp, AgI}} = \sqrt{8.3 \times 10^{-17}} = 9.1 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \quad (9)$$

将式(9)代入式(8)得

$$E_{ep} = -0.082 \text{ V}$$

化学计量点后, Ag 电极电位决定于过量的滴定剂 Ag^+ 的浓度, 电池电动势可用式(6)求出。

由此可见, 随着滴定剂的加入, 待测离子和 Ag^+ 的浓度在不断变化, 化学计量点前后 Ag^+ 浓度的突变将使电池电动势(亦即 Ag 电极相对参比电极的电位)呈现明显突跃, 因此可借助于作图法或二阶微商内插法确定其终点, 求出 I^- 浓度。

三、仪器与试剂

ZD-2 型自动电位滴定计或 PHS-2 型酸度计; 电磁搅拌器; 银电极, 双液接饱和甘汞电极。

0.100 mol/L $AgNO_3$ 溶解 8.5 g $AgNO_3$ 于 500 mL 不含 Cl^- 的蒸馏水中, 将溶液转入棕色试剂瓶中置暗处保存。准确称取 1.461 g 基准 $NaCl$, 置于小烧杯中, 用蒸馏水溶解后转入 250 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。准确移取 25.00 mL $NaCl$ 标准溶液于锥形瓶中, 加 25 mL 水, 加 1 mL 15% K_2CrO_4 , 在不断摇动下, 用 $AgNO_3$ 溶液滴定至呈现砖红色即为终点。根据 $NaCl$ 标准溶液的浓度和滴定中所消耗 $AgNO_3$ 的体积(mL), 计算 $AgNO_3$ 的浓度。

含约 0.1 mol/L KI 未知液。

四、实验步骤

(1) 接通 ZD-2 型自动电位滴定计电源, 预热仪器 15 min, 然

后按下读数键,调节旋钮,使指针对准表中央,然后放开读数键(即调仪器零点)。

(2) 将 Ag 电极打光、洗净、接于仪器的正极上,将 217 型双液接饱和甘汞电极(套管内充饱和 KNO_3 溶液)接于负极上。

(3) 在 100 mL 烧杯中,用移液管加入未知液 5.00 mL,加水约 40 mL,放入搅拌磁子,插入 Ag 电极和饱和甘汞电极,按下读数键,开动搅拌器,溶液应稳定而缓慢转动。

(4) 用 AgNO_3 标准溶液进行滴定。记录各点所用 AgNO_3 标准溶液的 mL 数和相应电池电动势的 mV 数。开始时,每加 1 mL 滴定剂记录一次,化学计量点前后 1 mL 时,每加 0.1 mL 标液记录一次。过终点后,再加 0.5, 1 mL AgNO_3 , 滴定结束。

(5) 再移取未知液 5.00 mL,按上述步骤平行滴定,其滴定结果相对误差在 1% 以内即可。

(6) 实验完毕,用镜头纸擦去电极上的沉淀,并用水洗净保存。银盐不得倒入下水道,应回收。

五、数据处理

(1) 按表 2 格式记录和处理数据。

表 2 电位滴定法测定碘离子浓度

滴入 AgNO_3 V/mL (vs. SCE)	电动势 E/mV	ΔE /mV	ΔV /mL	$\Delta E/\Delta V$ (mV/mL)	平均体积 \bar{V} /mL	$\Delta\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)$ (mV/mL)	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ (mV/mL ²)

(2) 作 $E \sim V$, $\Delta E/\Delta V \sim \bar{V}$, $\Delta^2 E/\Delta V^2 \sim V$ 曲线,标明终点

体积 V_{ep} 。

(3) 在 $E \sim V$ 曲线上用 45° 切线等分法(参见本书 10-5)求出终点时 AgNO_3 溶液体积, 求出样品溶液中 I^- 的质量浓度(以 mg/L 表示)。

六、思考题

- (1) 为什么本实验中要使用双液接饱和甘汞电极?
- (2) 电位滴定与一般容量滴定有何不同?

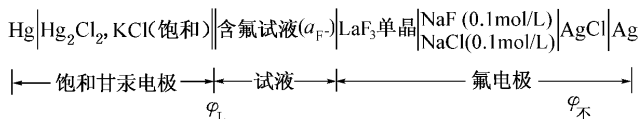
实验 8 氟离子选择性电极测定饮用水中的氟

一、实验目的

- (1) 掌握电位法的基本原理。
- (2) 掌握离子选择性电极法测定的原理、方法及实验操作。
- (3) 了解总离子强度调节缓冲液(TISAB)的意义和作用。

二、实验原理

氟离子选择性电极是以氟化镧单晶片为敏感膜的电位法测氟离子活度的指示电极, 它对溶液中的氟离子具有良好的选择性响应。测定时氟电极、饱和甘汞电极和含氟试液组成下列电池



该电池电动势为

$$E_{\text{电池}} = \varphi_{\text{F}} - \varphi_{\text{SCE}} = (\varphi_{\text{膜}} + \varphi_{\text{AgCl/Ag}}) - \varphi_{\text{SCE}}$$

若考虑氟电极的不对称电位 $\varphi_{\text{不}}$ 及液接电位 φ_L 的影响, 则 $E_{\text{池}}$ 应写作

$$E_{\text{池}} = (\varphi_{\text{膜}} + \varphi_{\text{AgCl/Ag}}) - \varphi_{\text{SCE}} + \varphi_{\text{不}} + \varphi_{\text{L}}$$

$$= \left(K_{\text{F}} - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{F}} \right) - \varphi_{\text{SCE}} + \varphi_{\text{不}} + \varphi_{\text{L}}$$

令 $K_{\text{F}} - \varphi_{\text{SCE}} + \varphi_{\text{不}} + \varphi_{\text{L}} = K'$ 得

$$E_{\text{池}} = K' - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{F}} \quad (10)$$

式(10)中 K' 在一定实验条件下为一常数,故上述电池的电动势 $E_{\text{池}}$ 与试液中氟离子活度的对数呈线性关系。这就是电位法测定 F^- 的理论依据。

用离子选择性电极测量的是溶液中的离子活度,而通常定量分析需要测量的是离子的浓度,不是活度。所以必须控制试液的离子强度。如测量试液的离子强度维持一定,则式(10)可表示为

$$E_{\text{池}} = K' - 0.0592 \lg c_{\text{F}} (25^\circ\text{C}) \quad (11)$$

用离子选择电极测量 F^- 时,最适宜 pH 范围为 5~6。pH 过低,易形成 HF 、 HF_2^- 等在氟电极上不响应的型体,降低 F^- 的活度;pH 过高,易引起单晶膜中 La^{3+} 的水解,形成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 。同时因 OH^- 浓度增大, OH^- 在氟电极上会与 F^- 产生竞争响应,都会干扰电极的响应。此外,能与 F^- 形成络合物的阳离子如 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Th}(\text{IV})$ 等,以及能与 $\text{La}(\text{III})$ 形成络合物的阴离子对测定也有不同程度的干扰。因此,为了控制溶液的离子强度、pH 及消除金属离子的干扰,通常加入适量的离子强度调制剂(如 KNO_3 、 NaCl)、pH 缓冲剂($\text{HAc} - \text{NaAc}$)和络合剂(柠檬酸钾、EDTA)的混合溶液,即总离子强度缓冲调制剂(TISAB)。

三、仪器与试剂

PHS-2 型酸度计或离子计,氟离子选择性电极,使用前应在去离子水中浸泡 1~2 h,饱和甘汞电极,电磁搅拌器。

TISAB 溶液:102 g KNO_3 、83 g NaAc 、32 g K_3Cit 放入 1L 烧杯中,再加入冰醋酸 14 mL,加 600 mL 去离子水溶解。溶液的 pH

应为 5.0~5.5,如超出此范围应加 NaOH 或 HAc 调节,调好后加去离子水至总体积为 1 L。

0.100 mol/L NaF 标准溶液 称取 2.100 g NaF(已在 120 °C 烘干 2 h 以上)放入 500 mL 烧杯中,加入 100 mL TISAB 溶液和 300 mL 去离子水移至 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,保存于聚乙烯塑料瓶中备用。

四、实验步骤

(1) 将氟电极和甘汞电极分别与 pH/mV 计(或离子计)相接,用“-mV”档,预热仪器。氟电极在去离子水中的电极电位应达到本底值方可使用(该电位值由电极的生产厂标明)。

(2) 标准溶液系列的配制 取 5 个 50 mL 容量瓶,在第一个容量瓶中加入 10 mL TISAB,其余加入 9 mL TISAB 溶液。用 5 mL 移液管吸取 5.0 mL 0.100 mol/L NaF 标准溶液,放入第一个容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀即得 1.0×10^{-2} mol/L F^{-} 溶液。 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ mol/L F^{-} 溶液逐一稀释配制。

(3) 校准曲线的绘制:将标准溶液分别倒出部分于干燥的 50 mL 塑料烧杯中,放入搅拌磁子,插入洗净的电极,搅拌 3~4 min 后读取稳定的电位值。按顺序从低至高浓度依次测量,每测 1 份试液,无需清洗电极,仅需用滤纸吸去附着的溶液即可。测量结果列表记录。

(4) 水样的测定:用 2 个 50 mL 容量瓶,分别加入 10 mL TISAB 溶液,加自来水至刻度,摇匀。

将电极在去离子水中洗净,使其在纯水中的电位与起始的本底电位值相接近时,方能用来测定水样中氟的含量。清洗方法为:取去离子水 50~60 mL 于 100 mL 烧杯中,放入搅拌磁子,插入氟电极和饱和甘汞电极。搅拌 2~3 min 后,若读数大于起始本底值,则更换去离子水,继续清洗,直至读数与本底电位接近时为止。

倒出部分水样于干燥的 50 mL 塑料烧杯中,放入搅拌磁子,

插入干净的电极,按操作(3)方法读取稳定电位值。

五、数据处理

(1)用系列标准溶液的数据,以测得的电位值(mV)为纵坐标,以 $\lg c_{F^-}$ 为横坐标,绘制 $E \sim \lg c_{F^-}$ 曲线。

(2)根据水样测得的电位值,在校准曲线上查出样品溶液的 c_{F^-} 值,再换算成自来水中的含氟量,并以mg/L表示。

六、思考题

(1)以本实验所用的TISAB溶液各组分所起的作用为例,说明离子选择电极法中用TISAB溶液的意义。

(2)氟离子选择性电极在使用时应注意哪些问题?

实验9 库仑滴定法测定痕量砷

一、实验目的

(1)学习和掌握库仑滴定法的基本原理。

(2)练习简易库仑滴定仪的安装、使用和滴定操作。

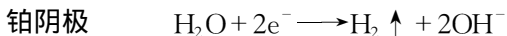
(3)了解双铂极电流法指示滴定终点的原理。

二、实验原理

库仑滴定法是由电解产生的滴定剂来测定微量或痕量物质的一种分析方法。该法要求电极反应的电流效率为100%,电极反应产物与被测物质在溶液中的化学反应能定量进行,并且能有灵敏的指示终点的方法。

本实验是在酸性条件下用恒电流电解KBr溶液,产生滴定剂 Br_2 来测定As(III),电解池工作电极上的反应为





为了防止阴极产物干扰分析,通常将阴极置于一具有微孔底板的隔离膜套筒内(或用分池式装置将阴极和阳极分开,用盐桥联接)。阳极上产生的 Br_2 与溶液中 As(III) 反应为



滴定终点采用双铂电极电流法(永停终点法)指示,即在电解池中插入一对铂电极(见图 9-1 指示系统 3)作指示电极,加上一个很小的直流电压(一般为 $10 \sim 200 \text{ mV}$)。由于 $\text{As(V)}/\text{As(III)}$ 电对为不可逆电对,其电极反应速率很慢,在此条件下该电对不会在电极上发生电极反应,因此在终点前指示系统无电流通过,检流计 G 的光点指示为零(即永停在原点零的位置)。在终点后,溶液中有了过量的溴,这时溶液中同时存在一个氧化还原可逆电对的两状态 Br_2 和 Br^- ,在此条件下,它们可以在指示电极上发生可逆电极反应



因而通过指示电极的电流明显增大,检流计 G 的光点突然有较大的偏转表示终点到达。

砷的含量可以从电解电流 $I(\text{A})$ 和电解时间 $t(\text{s})$ 按法拉第电解定律算出

$$m_{\text{As}} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{As}}}{n \times 96485 \text{ C/mol}} \quad (12)$$

式中, M_{As} 是砷的摩尔质量(74.92 g/mol); n 是 As(III) 氧化为 As(V) 失去的电子数, 96485 是法拉第常数(C/mol)。

三、仪器与试剂

干电池或直流稳压电源(45 V 以上);甲电池(1.5 V)1 个;精密直流毫安表(30 mA , 0.5 级);直流伏特表(量程 1.5 V)检流计

(灵敏度 10^{-9} A/mm);可变电阻器(约 5 000 Ω),单刀开关,导线;铂片电极(作工作电极),铂丝电极及隔离管;电磁搅拌器;库仑池;秒表。

0.2 mol/L KBr;浓 H_2SO_4 (AR); $100\mu\text{g}/\text{mL}$ As (III)溶液:准确称取三氧化二砷 0.132 0 g,置于 100 mL 烧杯中,加 5 mL $200\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH,温热至 As_2O_3 全部溶解后,以酚酞为指示剂,用 1 mol/L H_2SO_4 中和至无色,再过量 10 mL,转入 1 L 容量瓶中用蒸馏水稀释至刻度备用。

四、实验步骤

(1)将两对铂电极置于热的 1:1 HNO_3 溶液中浸数分钟,再用蒸馏水冲洗干净。

(2)按实验图 9-1 接好实验装置。将搅拌磁子放入电解池中,加入 0.2 mol/L KBr 溶液 100 mL,浓 H_2SO_4 1 mL,搅拌均匀后,取部分置于阴极隔膜套筒内,其量应保证筒内液面略高于电解池液面。

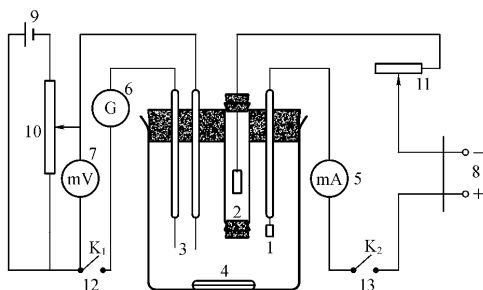
(3)接通 K_1 ,调节滑线电阻 10,使加在双铂丝指示电极上的电压为 150 mV 左右,转动检流计 6 的“零点”调节器使光点指示为“0”。

(4)接通 K_2 ,调节滑线电阻 11,使电解电流在 8~10 mA 左右。此时,因在铂工作电极阳极上有 Br_2 产生,从而使指示电极上的检流计光点发生偏转。所以应当注意观察光点的移动,并立即断开 K_2 。

(5)调节检流计 6 的“灵敏度”分档开关,使光点达到最大偏转,然后逐滴加入 $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 砷试液,使检流计光点回零。

(6)接通 K_2 ,当检流计光点恰好移至刻度值为 50 格的瞬间立即断开 K_2 (此即预定滴定终点)。

(7)用移液管准确加入砷试液 5.00 mL 于电解池溶液中,在



实验图 9-1 简易库仑滴定装置

- 1—铂片电极 2—铂片电极与阴极隔离室 3—铂丝指示极对；
 4—搅拌磁子 5—精密直流毫安表(30 mA, 0.5 级) 6—检流计
 (灵敏度 10^{-9} A/mm) ;7—直流伏特表(量程 1.5 伏) 8—直流电源；
 9—甲电池 1.5 伏 ;10、11—滑线电阻 ;12、13—开关 K_1 , K_2

接通 K_2 的同时开动秒表计时,进行库仑滴定,记录恒电流 I 的数值,并注意观察检流计的光点。当光点移至预定终点值时,立即停止秒表并断开 K_2 ,记下电解滴定时间。重复上述实验 3 次。

五、数据处理

(1) 实验数据记录

砷试液体积 V (mL):

电解电流 I (A):

电解时间 t (s):

(2) 按式(12)计算砷的含量;分别计算 3 次滴定测得砷试液的浓度($\mu\text{g/mL}$) ,求其平均值。

六、思考题

(1) 本实验的电解电路是怎样获得恒定的电流的?

- (2) 试说明双铂极电流法指示滴定终点的原理。
- (3) 实验中为什么要预定滴定终点？其目的何在？

实验 10 直流极谱法测定混合金属离子溶液中的镉

一、实验目的

- (1) 掌握直流极谱法的基本原理及实验技术。
- (2) 测定铜、镉、镍、锌离子在氨性底液中的极谱半波电位。
- (3) 掌握标准加入法定量测定的原理和方法。

二、实验原理

极谱分析法是以小面积滴汞电极作指示电极(极化电极),以大面积饱和甘汞电极作参比电极(去极化电极),在静置条件下电解被测物质的稀溶液,根据所获得的电流-电压曲线进行物质的定量或定性分析。

极谱定量分析的依据是尤考维奇方程式

$$\bar{i}_d = 607nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

在一定实验条件下, $\bar{i}_d = Kc$ 。 $\varphi_{1/2}$ 是电活性物质的特性,是定性分析的基础。

极谱分析中为了消除迁移电流、极谱极大和氧波等的干扰,分别采取加入支持电解质、极大抑制剂和除氧剂(或通 N_2)等方法。但电容电流在经典极谱中无法消除,故它成为提高经典极谱灵敏度的主要障碍。

本实验是在 $1 \text{ mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 为支持电解质的溶液,用 Na_2SO_3 除氧,加入少量动物胶抑制极大,测定 $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ 四种离子的连续极谱波,用作图法求其半

波电位。用标准加入法测定未知溶液中 $\text{Cd}(\text{II})$ 的浓度。

三、仪器与试剂

883 型笔录式极谱仪。

2 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液 ; 浓度均为 5.0×10^{-3} mol/L 的 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 4 种离子混合液 ; 1.0×10^{-2} mol/L Cd^{2+} 标准溶液 ; 0.5% 动物胶 ; 无水 Na_2SO_3 。

四、实验步骤

在 20 mL 烧杯中 , 加入 2 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 5.00 mL 和未知混合溶液 2.5 mL , 加水稀释至 10.00 mL , 加少许无水 Na_2SO_3 和 1~2 滴动物胶 , 摇匀 , 放置 3~5 min 后 , 在极谱仪上自 $-0.2 \sim -1.8$ V 作极谱图。

在上述溶液中 , 加入浓度为 1.0×10^{-2} mol/L Cd^{2+} 标准溶液 0.5 mL , 摇匀 , 在相同实验条件下 , 自 $-0.5 \sim -1.8$ V 作极谱图。

五、数据处理

(1) 在记录纸上标明测试的溶液条件和所使用的仪器的各项参数值及实验日期。

(2) 从所得极谱图上分别测量出 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 的半波电位 $\varphi_{1/2}$, 并与文献数据(本书表 12-1)比较。

(3) 测量在加入标准溶液前、后 Cd^{2+} 的极谱波峰高 , 用下列公式计算混合溶液中 Cd^{2+} 的浓度

$$c = \frac{c_s V_s h}{H(V + V_s) - hV}$$

式中 : c 为未知溶液浓度(mol/L) ; c_s 为标准溶液浓度(mol/L) ; h 为欲测离子的波高(mm) ; H 为加入标准溶液后的波高(mm) ; V 为被测溶液的体积(mL) ; V_s 为加入标准溶液的体积(mL)。

六、思考题

- (1) 电活性物质的半波电位随哪些条件而变化？
- (2) 极谱底液通常包括哪些组分？各起什么作用？
- (3) 在极谱定量分析时，要保持哪些实验条件不变？
- (4) 用标准加入法进行极谱测定，有哪些优点？

实验 11 单扫描示波极谱法测定痕量铅

一、实验目的

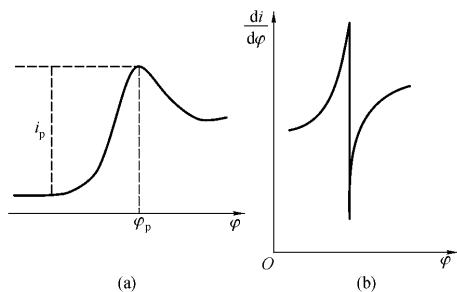
- (1) 熟悉单扫描示波极谱法的基本原理和特点。
- (2) 掌握示波极谱仪的使用方法。

二、实验原理

单扫描示波极谱法是为克服经典极谱法的不足而发展起来的快速电分析测量技术之一。它与经典极谱法的主要区别是：扫描速率不同，经典极谱法比较慢，一般约为 0.2 V/min ；而单扫描示波极谱法比较快，一般约为 0.25 V/s 。施加极化电压的方式和记录极谱图的方法不同，经典极谱极化电压施加在连续滴落的多滴汞上才完成一个极谱图，用笔录方法记录阶梯形极谱波，而单扫描示波极谱法仅施在一滴汞生长后期，当汞滴面积基本恒定，将电极电位从一个数值线性改变到另一个数值，用阴极射线示波管法观察峰形的极化曲线（实验图 11-1）。另外，两者定量分析依据的电流方程也不同，经典极谱法服从尤考维奇（Ilkovič）方程，而单扫描示波极谱法则服从兰德斯-休维奇（Randles-Sevcik）方程。

对可逆电极反应过程，在示波极谱仪上峰电流 i_p 与可还原物质浓度的关系可用 Randles-Sevcik 方程表示

$$i_p = kn^{3/2} D^{1/2} m^{2/3} t_p^{2/3} \nu^{1/2} c$$



实验图 11-1 单扫描极谱波
(a) 常规波 (b) 导数波

式中 i_p 为峰电流 (A); n 为电子转移数; D 为扩散系数 (cm^2/s); m 为汞流量 (mg/s); t_p 为汞滴生长至电流峰出现的时间 (s); v 为扫描速率 (V/s); c 为被测物质浓度 (mol/L)。

当底液及其他条件相同时

$$i_p = Kc$$

即峰电流与被测物质的浓度成正比, 这是定量分析的依据。

在稀 HCl 中, $\text{Pb}(\text{II})$ 的还原为一可逆波, 峰电位在 -0.4 V (vs. SCE) 左右。本实验用此法测定分析纯氧化锌试剂中的痕量铅。由于样品的主体元素是锌, 故用标准加入法测定。

三、仪器与试剂

JP-1 型或 JP-2 型示波极谱仪; 三电极系统, 饱和甘汞电极 为参比电极, 铂丝电极为辅助电极。

$1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{L}$ $\text{Pb}(\text{II})$ 标准溶液: 称取 3.312 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加几滴 HNO_3 , 用蒸馏水溶解后转移至 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。使用时稀释至含 $\text{Pb}(\text{II})$ $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ 的溶液; 氧化锌: 分析纯试剂。

四、实验步骤

(1) 按仪器说明书调试好仪器,起始电位为 -0.20 V 。

(2) 称取氧化锌约 0.8 g 两份,分别用 $25\text{ mL } 1\text{ mol/L HCl}$ 溶解后转移到 100 mL 容量瓶中,用水定容,得 0.1 mol/L ZnCl_2 试液。

(3) 移取 ZnCl_2 试液 10.00 mL 于 15 mL 烧杯中,通 N_2 除氧 5 min 在极谱仪上测试其常规波和导数波,读取峰电位值和波高值。两份试液同时做平行试验。

(4) 在上述试液中加入 $0.10\text{ mL } 2.00 \times 10^{-4}\text{ mol/L Pt(II)}$ 标准溶液,通 N_2 5 min 后测其极谱波,读取波高值。共加 3 次 $0.10\text{ mL } 2.00 \times 10^{-4}\text{ mol/L Pt(II)}$ 标液。

(5) 测试完毕,用蒸馏水充分冲洗电极,并用滤纸擦干水,放下贮汞瓶,关闭仪器电源。

五、注意事项

(1) 单扫描示波极谱仪绝不允许在电极浸入电解池中的情况下开机或关机。由于在开机或关机的一瞬间,电解池两端会出现很高的电压,使浸在电解池中的毛细管立即遭到破坏。只能在开机之后,荧光屏上已出现扫描线,才能放心地将电极浸入电解池。

(2) 每次开机之前应当检查甘汞电极的下端是否有气泡。若有气泡应设法排除。甘汞电极中饱和 KCl 溶液的液面,必须和电极芯接触。如液面降低过多,应添注 KCl 溶液。

(3) 测定之前应注意调节贮汞瓶高度,使汞滴的下落与仪器周期同步。电极放入样品中之后,轻轻转动烧杯,使溶液搅拌均匀,静止片刻再测定。

(4) 由于氧在汞电极上的还原是不可逆的,其电极反应速率很慢。而单扫描示波极谱法的扫描速率很快,当被测离子发生电极还原的瞬间,氧来不及发生电极反应,因此溶解氧产生的干扰甚微。当被测物质浓度较大时,可以不必除氧。但在高灵敏度测定

时,除氧仍是必要的。

六、数据处理

在坐标纸上以极谱波高为纵坐标,加入 Pb(II) 标液 mL 数为横坐标作图。将直线外推与横坐标相交,读出交点的 mL 数(V)。按下式计算样品中 Pb(II) 的摩尔分数。

$$x_{\text{Pb(II)}} = \frac{2.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times V}{c_{\text{ZnCl}_2} \times 10.0 \text{ mL}} \times 100\%$$

式中 c_{ZnCl_2} 为试液中 ZnCl_2 的浓度。分析纯 ZnO 试剂中 Pb(II) 的最高允许量为 0.01% ,从测定结果看该试剂是否合格?

七、思考题

(1) 单扫描示波极谱法与经典极谱法相比较,其主要区别是什么?

(2) 单扫描极谱波为什么呈峰形?

(3) 在库仑滴定中,滴定池和电极只要洗净而无需干燥,有时甚至可以不更换电解液,直接加入样品进行第二个样品测定。在单扫描示波极谱法中是否也可以这样做?为什么?

实验 12 色谱柱温对保留值的影响

一、实验目的

(1) 理解固定液极性与组分蒸气压对分离的影响。

(2) 理解柱温的改变对组分的保留值的影响。

二、实验原理

柱温严重影响分配系数,进而影响组分的分离度。一般地说,柱温降低,分配系数增大,分离改进。因此若选择了合适极性的固

定液和合适柱温等实验参数,就可以使一对本来难以分离的物质获得令人满意的分离。分离度的计算方法如下

$$R = 2(t_{R(2)} - t_{R(1)}) / (W_1 + W_2)$$

三、仪器与试剂

(1) 仪器 气相色谱仪 热导检测器 色谱柱 OV-210 $2\text{ m} \times 3\text{ mm}$ 微量注射器 秒表。

(2) 试剂 二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳。以上试剂均为分析纯。每组试剂按一定比例配制成混合样品。

四、实验步骤

(1) 按操作说明书使色谱仪正常运行,并调节至如下条件:柱温和检测器温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$;汽化温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$;热导池电流 100 mA ;载气柱前压力 0.1 MPa 。

(2) 分别改变柱温至 $50, 70, 80, 90\text{ }^\circ\text{C}$ 。每改变一次柱温后,注入 $1.0\mu\text{L}$ 卤代烃混合样,记下保留时间,观察分离情况。

五、注意事项

(1) 改变柱温时,需旋转温控旋转,但必须慢慢改变,否则易造成超温,因为水银温度计受热膨胀有一过程,它不可能与指示灯明暗同步。若柱温已超过规定值,为尽快冷却,可将温控电源切断,将调温旋转逆时针转动一定距离。打开柱箱门冷却后,再重新调温。

(2) 样品易挥发,严禁敞开容器。注射器吸样后应立即注入色谱柱。吸入卤代烃的注射器,实验结束时应用丙酮抽洗干净。

(3) 若发生二氯甲烷峰尖开叉,可能是由于注射速度过慢或汽化温度过高造成的,应加以调整。

六、结果处理

分别计算不同柱温时三氯甲烷和四氯化碳分离度,并解释分离度差别的原因。

七、思考题

试分析柱温的改变,对范氏方程中的哪些因素有影响?如何影响?

建议:若两组同学分别采用 OV-210 和 SE-30 柱进行实验,并对结果进行比较,收益更大。

实验 13 氢火焰离子化检测器性能的测试

一、实验目的

- (1) 学习气相色谱仪的使用方法。
- (2) 理解灵敏度、检出限的定义及测试方法。
- (3) 理解色谱体系的最小检测量。

二、原理

一个优良的检测器首先必须具备灵敏度高、检出限低的优点。氢火焰离子化检测器属质量型检测器,其灵敏度按下式计算

$$S_m = 60C_1 A / (mC_2)$$

用灵敏度并不能全面评价检测器的性能,能全面评价性能指标是检出限(D)

$$D_m = 3N/S_m$$

检测器不能单独使用,总是与柱、气化器、连接管道、记录器组成一个色谱体系。因此人们最关心的是所使用的色谱体系能检测的最小组分,即色谱体系的最小检测量(m_m^0)。

$$m_m^0 = 1.065 \times 60 \times W_{1/2} D_m$$

三、仪器与试剂

(1) 仪器 气相色谱仪 ;氢火焰离子化检测器 ;色谱柱 OV - 210 2 m × 3 mm ;微量注射器 ;秒表。

(2) 试剂 苯(AR) ;二硫化碳(AR) ,并以二硫化碳为溶剂 ,配成 0.05% 的苯 - 二硫化碳溶液。

四、实验步骤

(1) 按操作说明书使色谱仪正常运行 ,并调整至如下条件 :柱温 80 °C ;检测器温度 :120 °C ;气化温度 :100 °C ;载气、氢气和空气流量分别为 30 ,50 和 500 mL/min。

(2) 注入苯 - 二硫化碳溶液 0.5 μL 进行分离。

(3) 再重复步骤 2 两次。

(4) 将“灵敏度”旋钮置于最高档 ,空走基线数分钟 ,以便求取 R_N 。

(5) 记下记录器灵敏度与走纸速度。

(6) 按操作说明书关好仪器。

五、注意事项

(1) 必须遵守实验步骤 2 3 5 6。

(2) 点燃氢火焰时 ,应将氢气流量开大 ,以保证顺利点燃。判明氢火焰已点燃 ,再将氢气流量缓慢地降至规定值。氢气降得过快 ,会熄火。

(3) 氢火焰是否点燃 ,可这样判断 :旋下检测器帽 ,将冷金属物置于出口上方 ,若有水气冷凝在金属表面 ,表明氢火焰已燃着 ;或改变氢气流量 ,氢火焰发生变化 ,则记录笔应移动 ,表明氢火焰已点燃。

(4) 注入样品的体积必须准确、重现。每次插入和拔出注射

器的动作应保持一致。

(5) 若使用‘衰减’旋钮,计算峰高时必须考虑。

六、结果处理

(1) 由记录的色谱峰,计算灵敏度和检测限。

(2) 计算色谱体系最小检测量。

七、思考题

(1) 根据 14-4 内容,为什么灵敏度与载气流量无关?若测试热导检测器灵敏度时,为什么又与载气流量有关?提示:从质量型与浓度型检测器的特征去考虑。

(2) 灵敏度、检出限与色谱体系的最小检出限的本质区别在哪里?

实验 14 茶叶中咖啡因的高效液相色谱测定

一、目的要求

(1) 学习高效液相色谱仪的使用方法。

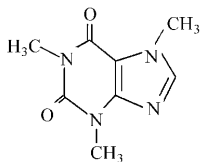
(2) 了解反相色谱的原理和应用。

(3) 掌握校准曲线定量法。

二、原理

咖啡因又称咖啡碱,属黄嘌呤衍生物,化学名称为 1,3,7-三甲基黄嘌呤,是由茶叶或咖啡中提取而得的一种生物碱。它能兴奋大脑皮层,使人精神兴奋。咖啡中含咖啡因约为 1.2% ~ 1.8%,茶叶中约含 2.0% ~ 4.7%。可乐饮料、APC 药片等中均含咖啡因。其分子式为 $C_8H_{10}O_2N_4$ 结构式见下页。

样品在碱性条件下用氯仿定量提取,采用 Econosphere C_{18} 反



相液相色谱柱进行分离,以紫外检测器进行检测,以咖啡因标准系列溶液的色谱峰面积对其浓度做校准曲线,再根据样品中的咖啡因峰的面积,由校准曲线算出其浓度。

三、仪器与试剂

1. 仪器

液相色谱仪;数据处理机;色谱柱:Econosphere C_{18} (3 μm), 10 cm \times 4.6 cm;平头微量注射器。

2. 试剂

(1) 甲醇(色谱纯);二次蒸馏水;氯仿(AR);1 mol/L NaOH; NaCl(AR); Na_2SO_4 (AR);咖啡因(AR);茶叶。

(2) 1 000 mg/L 咖啡因标准贮备溶液:将咖啡因在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 1 h。准确称取 0.100 0 g 咖啡因,用氯仿溶解,定量转移至 100 mL 容量瓶中,用氯仿稀释至刻度。

四、实验步骤

(1) 按操作说明书使色谱仪正常工作,色谱条件为:柱温:室温;流动相:甲醇/水=60/40;流动相流量:1.0 mL/min;检测波长:275 nm。

(2) 咖啡因标准系列溶液配制:分别用吸量管吸取 0.40, 0.60, 0.80, 1.00, 1.20, 1.40 mL 咖啡因标准贮备液于 6 只 10 mL 容量瓶中,用氯仿定容至刻度,浓度分别为 40, 60, 80, 100, 120, 140 mg/L。

(3) 样品处理如下:准确称取 0.30 g 茶叶,用 30 mL 蒸馏水

煮沸 10 min,冷却后,将上层清液转移至 100 mL 容量瓶中,并按此步骤再重复 2 次,最后用蒸馏水定容至刻度。将样品溶液进行干过滤(即用干漏斗、干滤纸过滤),弃去前过滤液,取后面的过滤液。吸取样品过滤液 25.00 mL 于 125 mL 分液漏斗中,加入 1.0 mL 饱和氯化钠溶液,1 mL 1 mol/mL NaOH 溶液,然后用 20 mL 氯仿分 3 次萃取(10 mL,5 mL,5 mL)。将氯仿提取液分离后经过装有无水硫酸钠的小漏斗(在小漏斗的颈部放一团脱脂棉,上面铺一层无水硫酸钠)脱水,过滤于 25 mL 容量瓶中,最后用少量氯仿多次洗涤无水硫酸钠小漏斗,将洗涤液合并至容量瓶中,定容至刻度。

(4) 绘制校准曲线:待液相色谱仪基线平直后,注入咖啡因标准系列溶液 10 μ L,重复 2 次,要求 2 次所得的咖啡因色谱峰面积基本一致,否则,继续进样,直至每次进样色谱峰面积重复,记下峰面积和保留时间。

(5) 样品测定:分别注入样品溶液 10 μ L,根据保留时间确定样品中咖啡因色谱峰的位置,再重复 2 次,记下咖啡因色谱峰的面积。

(6) 实验结束后,按要求关好仪器。

五、注意事项

(1) 咖啡因的传统测定方法是先经萃取,再用分光光度法测定。由于一些具有紫外吸收的杂质同时被萃取,所以测定结果具有一定误差。液相色谱法先经色谱柱高效分离后再检测,消除了其他杂质的干扰,测定结果准确。实际样品成分往往比较复杂,如果不先萃取而直接进样,虽然操作简单,但会影响色谱柱寿命。

(2) 不同牌号的茶叶中咖啡因含量不大相同,称取的样品量可酌量增减。

(3) 若样品和标准溶液需保存,应置于冰箱中。

(4) 为获得良好结果,标准溶液和样品的进样量要严格保持一致。

六、结果处理

(1) 根据咖啡因标准系列溶液的色谱图, 绘制咖啡因峰面积与其浓度的校准曲线。

(2) 根据样品中咖啡因色谱峰的峰面积, 由校准曲线计算茶叶中咖啡因的质量浓度(用 mg/g 表示)。

七、思考题

(1) 用校准曲线法定量的优缺点是什么?

(2) 根据结构式, 咖啡因能用离子交换色谱法吗? 为什么?

(3) 若校准曲线用咖啡因浓度对峰高作图, 能给出准确结果吗? 与本实验的校准曲线相比, 何者优越? 为什么?

(4) 在样品干过滤时, 为什么要弃去前过滤液? 这样做会不会影响实验结果? 为什么?

实验 15 核磁共振波谱法鉴定典型的氢质子

一、实验目的

(1) 通过测定汽油及一系列卤代烷烃的 $^1\text{H-NMR}$, 熟悉几种不同化学环境氢质子的化学位移值。

(2) 了解电负性元素对邻近氢质子化学位移值的影响。

(3) 学习核磁共振谱仪的使用方法。

二、实验原理

用 $^1\text{H-NMR}$ 波谱图上化学位移值 δ , 可以区别汽油中存在的 5 种以上不同化学环境的氢质子。它们是 (i) 芳香环上的氢质子 (ii) 与不饱和碳原子直接相连的氢质子 (iii) 与芳香环直接相连的 $-\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}_3$ 上氢质子; (iv) 与不饱和碳原子相连的

$-\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}_3$ 上的氢质子 (ν) 正构烷烃、支链和环烷烃上的氢质子。

化学位移的产生是由于电子云的屏蔽作用,因此凡能影响电子云密度的因素均会影响化学位移值。如氢质子与电负性元素相邻接时,由于电负性元素对电子的诱导效应,使质子外电子云密度不同程度的减小,导致其化学位移向低磁场强度方向移动,随着电负性元素的电负性增加,向低磁场方向移动的距离就越大。

三、仪器与试剂

(1) 仪器: 60 MHz NMR 谱仪; NMR 管: 5 mm 外径, 0.5 mL, 0.1 mL 移液管。

(2) 试剂: CDCl_3 和四甲基硅烷; 两种优质汽油样品; 一氯乙烷、一溴乙烷、一碘乙烷分别溶在氘代氯仿中, 配成的 7% 溶液。

四、实验步骤

(1) 认真阅读 NMR 谱仪的操作说明书。

(2) 在教师指导下, 启动 NMR 谱仪。

(3) 取两种优质汽油各 0.03 mL 分别放入两根 NMR 管中, 再分别加入 0.5 mL 氘代氯仿及 2 滴四甲基硅烷。

(4) 将 3 种 7% 的卤代烷烃溶液分别放入 3 根 NMR 管中, 并加少许四甲基硅烷。

(5) 分别记录上述 5 种溶液的 NMR 谱图。

(6) 如果汽油样品中的某些峰强度太小, 可将纵坐标放大后, 再绘制 NMR 谱图。

五、注意事项

(1) 调节好磁场均匀性是提高仪器分辨率、做好实验的关键。为了调好匀场, 首先, 必须保证样品管以一定转速平稳旋转。转速太高, 样品管旋转时会上下颤动; 转速太低, 则影响样品所感受磁

场的平均比 ;其次 ,匀场旋钮要交替、有序的调节 ;第三 ,调节好相位旋钮 ,保证样品峰前峰后在一条直线上。

(2) 仪器示波器和记录仪的灵敏度是不同的。在示波器上观察到大小合适的波谱图 ,在记录仪上 ,幅度起码衰减 10 倍 ,才能记录到适中的图形。

(3) 温度变化时会引起磁场漂移 ,所以记录样品图前必须不定时检查 TMS 零点。

(4) NMR 波谱仪是大型精密仪器 ,实验中应特别仔细 ,以防损坏仪器。

六、数据处理

(1) 根据化学位移值及耦合情况 ,确定每一组峰所代表的氢质子类型。

(2) 测定 3 种卤代乙烷的化学位移值和耦合常数 J ,并列成表格。

七、思考题

(1) 化学位移是否随外加磁场而改变 ? 为什么 ?

(2) 取代基的电负性对耦合常数 J 有何影响 ?

(3) 电负性元素对邻近氢质子化学位移的影响与其之间相隔的键数有何关系 ?

主要参考文献

- 1 北京大学化学系仪器分析教学组. 仪器分析教程. 北京: 北京大学出版社, 1997
- 2 赵藻藩, 周性尧, 张悟铭, 赵文宽. 仪器分析. 北京: 高等教育出版社, 1990
- 3 林树昌, 曾泳淮. 分析化学(仪器分析部分). 北京: 高等教育出版社, 1994
- 4 朱明华. 仪器分析. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2000
- 5 邓勃, 宁永成, 刘密新. 仪器分析. 北京: 清华大学出版社, 1991
- 6 李启隆, 迟锡增, 曾泳淮, 云自厚, 李惠琳. 仪器分析. 北京: 北京师范大学出版社, 1990
- 7 奚治文, 曾永昌, 向立人, 周在德. 仪器分析. 成都: 四川大学出版社, 1992
- 8 杨根元, 金瑞祥, 应武林. 实用仪器分析. 第2版. 北京: 北京大学出版社, 1997
- 9 刘立行主编. 仪器分析. 北京: 轻工业出版社, 1989
- 10 汪尔康主编. 21世纪的分析化学. 北京: 科学出版社, 1999
- 11 北京师范大学基础仪器分析实验编写组. 基础仪器分析实验. 北京: 北京师范大学出版社, 1985
- 12 北京大学化学系分析化学教学组. 基础分析化学实验. 第2版. 北京: 北京大学出版社, 1998
- 13 陈培榕, 邓勃主编. 现代仪器分析实验与技术. 北京: 清华大学出版社, 1999

- 14 赵文宽,张悟铭,王长发,周性尧等. 仪器分析实验. 北京: 高等教育出版社, 1997
- 15 武汉大学. 仪器分析习题精解. 北京: 科学出版社, 1999
- 16 施荫玉,冯亚非. 仪器分析解题指南与习题. 北京: 高等教育出版社, 1998
- 17 Skoog D A, West D M. 仪器分析原理. 第 2 版. 金钦汉译. 上海: 上海科技出版社, 1988
- 18 Kellner R, Mermet J - M, Otto M, Widmer H M, et al. Analytical Chemistry: the authentic text to the FECS Curriculum analytical chemistry. Berlin: Wiley - VCH, 1998
- 19 Robert D Braun. Introduction to Instrumental Analysis. New York: McGraw - Hill Book Company, 1987
- 20 Skoog D A, Leary J L. Principles of Instrumental Analysis. 4th edn. New York: Saunders College Publishing, 1992
- 21 Willard H H, et al. Instrumental Methods of Analysis. 7th edn. Wadsworth Publishing Company, 1988
- 22 Lambert J B, Shurvell H F, et al. Organic Structural Analysis. Collier Macmillan Publishers, 1976
- 23 Karjalainen E J, Hesso A E, Jalonen J E, Karjalainen U P. Advances in Mass Spectrometry. Vol. 14. Elsevier, 1998
- 24 发射光谱分析编写组. 发射光谱分析. 北京: 冶金工业出版社, 1979
- 25 寿曼立. 发射光谱分析. 北京: 地质出版社, 1980
- 26 辛仁轩. 电感耦合等离子体光源——原理、装置和应用. 北京: 光谱实验室编辑部, 1984
- 27 武内次夫, 铃木正己著. 原子吸收分光光度分析. 王玉珊等译. 北京: 科学出版社, 1981
- 28 李果等. 原子荧光光谱法. 北京: 地质出版社, 1983
- 29 陈国珍等. 紫外 - 可见分光光度法. 上册. 北京: 原子能出

版社,1983

30 王宗明等.实用红外光谱学.第2版.北京:石油化学工业出版社,1990

31 宁永成.有机化合物结构鉴定与有机波谱学.北京:清华大学出版社,1989

32 陈洁,宋启泽.有机波谱分析.北京:北京理工大学出版社,1997

33 梁晓天.核磁共振.北京:科学出版社,1982

34 洪山海.光谱解析法在有机化学中的应用.北京:科学出版社,1981

35 陈国珍等.荧光分析法.第2版.北京:科学出版社,1990

36 高小霞等.电分析化学导论.北京:科学出版社,1986

37 海洛夫斯基 J,库达 J 著.极谱学基础.汪尔康译.北京:科学出版社,1966

38 高鸿,张祖训.极谱电流理论.北京:科学出版社,1986

39 俞汝勤.离子选择性电极分析法.北京:人民教育出版社,1980

40 严辉宇.库仑分析.北京:新时代出版社,1985

41 Anson F.电化学和电分析化学.黄慰曾等编译.北京:北京大学出版社,1983

42 董绍俊,车广礼,谢远武.化学修饰电极.北京:科学出版社,1995

43 蒲国刚,袁倬斌,吴守国.电分析化学.合肥:中国科学技术大学出版社,1993

44 傅若农,顾峻岭.近代色谱分析.北京:国防工业出版社,2000

45 斯奈德 L R,柯克兰 J J.现代液相色谱法导论.陈新民,高虹译.北京:化学工业出版社,1988

46 朱彭龄,云自厚,谢光华.现代液相色谱.兰州:兰州大学

出版社,1989

47 于世林. 高效液相色谱方法及应用. 北京: 化学工业出版社, 2000

48 孙传经. 气相色谱分析原理与技术. 北京: 化学工业出版社, 1985

49 詹益兴. 实用气相色谱分析. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1983

50 中华人民共和国国家标准, 气相色谱术语. GB4946-85

51 季欧. 质谱分析法(上册). 北京: 原子能出版社, 1978

52 陈耀祖. 有机分析. 北京: 高等教育出版社, 1981

53 陈德恒. 有机结构分析. 北京: 科学出版社, 1985

54 魏复盛, 徐晓白, 闫吉昌. 水和废水监测分析指南. 北京: 中国环境科学出版社, 1997

附 录

附录 1 部分习题参考答案

第 2 章

2-3 $3.1 \sim 1.7 \text{ eV}$ $7.5 \times 10^8 \sim 4.0 \times 10^8 \text{ MHz}$

2-4 324.7 nm $3.08 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

2-6 982

2-7 (1) 90 000 (2) 能

第 3 章

3-8 0.277%

3-9 $0.021 \mu\text{g/mL}$

3-10 0.462%

第 4 章

4-14 $< 0.2 \text{ mm}$

4-15 $< 0.05 \text{ mm}$

4-16 $0.019 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

4-17 $0.021 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ $0.016 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 出厂高

4-18 0.021%

4-19 $8.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

4-20 $17.2 \mu\text{g/L}$

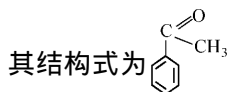
第 5 章

5-6 $1.1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

5-8 (1) $\pi \rightarrow \pi^*$ (2) $\pi \rightarrow \pi^*$ (3) $\pi \rightarrow \pi^*$ (4) $\pi \rightarrow \pi^*$ (5) $n \rightarrow \pi^*$ (6) $n \rightarrow \sigma^*$

5-9 $1.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

5-10 有 3 种吸收带,分别是 K 带($\lambda_{\max} = 240 \text{ nm}$);B 带($\lambda_{\max} = 278 \text{ nm}$);R 带($\lambda_{\max} = 319 \text{ nm}$)。分子中可能含有 $\text{C}=\text{O}$,




5-11 95.0%

第 6 章

6-3 振动自由度为 1,无红外活性

6-4 振动自由度为 4 红外光谱中可观察到 3 个吸收带

6-5 (1) $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动 (2) $\text{C}\equiv\text{C}$ 的伸缩振动; (3) $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动 (4) $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动 (5) $-\text{NO}_2$ 的不对称伸缩振动 (6)  $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动

6-6 (1) $3\ 039 \text{ cm}^{-1}$ (2) $1\ 727 \text{ cm}^{-1}$ (3) $1\ 661 \text{ cm}^{-1}$; (4) $2\ 142 \text{ cm}^{-1}$

6-7 $1\ 493 \text{ cm}^{-1}$

6-8 $6.25 \mu\text{m}$ $6.67 \mu\text{m}$ $6.90 \mu\text{m}$

6-9 (1) $\text{UN}=2$,分子中可能含有的化学键类型为两个双键或一个三键 (2) $\text{UN}=4$,含有一个苯环 (3) $\text{UN}=5$,含有一个苯环和一个双键 (4) $\text{UN}=6$,含有一个苯环和两个双键 (5) $\text{UN}=1$,含有一个双键

6-10 (1) $1\ 710 \text{ cm}^{-1}$,羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动; $3\ 080$

第 8 章

8-3 (2)和(3)

8-4 氯丙烷

8-5 pH10

8-8 0.34×10^{-6} mol/L

第 9 章

9-4 (a)0.429 V (b)0.087 V

9-5 (a)1.051 V (b)0.644 V (c)0.077 V

9-6 (a)0.092 V (b)1.21 V (c)-0.572 V

第 10 章

10-11 (a)5.74 (b)1.95 (c)0.18

10-12 3.33

10-13 0.10

10-14 0.12

10-15 60%

10-16 pH>6

10-17 0.052 mol/L

10-18 2.74×10^{-3} mol/L

10-19 1.13×10^{-3} mol/L

第 11 章

11-6 0.49 V 2.43 V

11-7 0.13~0.19 V (vs·SCE)

11-8 Cd 12.92% Zn 5.58%

11-9 17

11-10 12.19 mg/L

11-11 129.8

第 12 章

12-12 1.00×10^{-3} mol/L

12-13 362.6 mg/L

12-14 1.09×10^{-5} cm²/s

12-15 用尤考维奇方程求 $n = 3.93 \approx 4$,还原成 OH⁻ 状态

12-16 -2.466 V ,1, 1.70×10^{-6} cm²/s

12-17 -0.416 V ,可逆波 2

第 13 章

13-4 0.44

13-5 2.00 mm 2.88 mm

13-6 0.75 m

13-7 (1)4.0 ;(2)50 mL ;(3)100 ;(4)250 mL

13-8 (1)相等 ;(2)1.29 cm/s

13-9 (1)1 600 ;(2)0.625 mm

13-10 (1)177 ;(2)0.75 ;(3)6.5 ;(4)23.0 min

13-11 Q

13-12 57 600 块

13-14 (1)1.015 ;(2)0.25 ;(3) 6.9×10^4

第 14 章

14-9 91 mV·mL/mg

14-10 1.36×10^8 mV·s/g , 1.47×10^{-10} g/s

14-11 $I_A = 852.3$,不是

14-13 60%

14-14 300 400 500 600 700 800 724 431 616 585 642

14-15 4.88 27.0 0.77 47.5 3.45 13.7 2.75

14-16 77, 17.3, 6.1

14-17 $K = 8.54, 64.6, 9.6, 7.2$

第 15 章

15-9 (4)提示:应用式(13-16), 求出 $K_A = K \cdot \beta^{-1} = 2.74$, $K_B = K \cdot \beta^{-1} = 2.66$

应用式(13-17) 求出 $\alpha = K_{(i)}/K_{(s)} = 1.030$

根据式(13-38), 求出 $n = 16R^2 \{ \alpha / (\alpha - 1) \}^2 \{ (1 + K_A) / K_A \}^2 = 7.9 \times 10^4$

$t_M = L / F_0 \div 60 = 1.89 \text{ min}$

由式(13-12) $K_A = (t_{R(A)} - t_M) / t_M$ 得

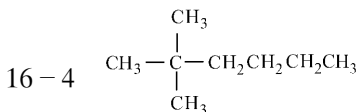
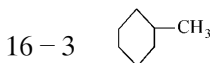
$$t_{R(A)} = K_A t_M + t_M = 7.07 \text{ min}$$

同理: $t_{R(B)} = 6.92 \text{ min}$

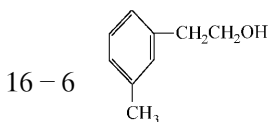
第 16 章

16-1 m/z 20 时为 2, 240 V, 200 时为 224 V

16-2 51, 77



16-5 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$



附录 2 基本物理常数

名 称	符 号	数 值 和 单 位
理想气体摩尔体积	V_m	$22.414\ 10 \pm 0.000\ 19\ \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$ (273.15 K, 101.3 kPa) $22.711\ 08 \pm 0.000\ 19\ \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$ (273.15 K, 1 bar)
标准压力	p^\ominus	1 bar = 10^5 Pa
摩尔气体常数	R	$8.314\ 510(70)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Boltzmann 常数	k	$1.380\ 658(12) \times 10^{-23}\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Avogadro 常数	N_A	$6.022\ 136\ 7(36) \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
水的三相点	$T_{\text{tp}}(\text{H}_2\text{O})$	273.16 K
水的沸点	$t_{\text{b}}(\text{H}_2\text{O})$	99.975 °C (1990.1.1)
Faraday 常数	F	$9.648\ 530\ 9(29) \times 10^4\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Planck 常数	h	$6.626\ 075\ 5(40) \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}$
真空光速	c_0	$299\ 792\ 458\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
电子电荷	e	$1.602\ 177\ 33(49) \times 10^{-19}\ \text{C}$
电子质量	m_e	$9.109\ 389\ 7(54) \times 10^{-31}\ \text{kg}$
Rydberg 常数	R_∞	$10\ 973\ 731.534(13)\ \text{m}^{-1}$
Bohr 半径	a_0	$5.291\ 772\ 49(24) \times 10^{-11}\ \text{m}$
Bohr 磁子	μ_B	$9.274\ 015\ 4(31) \times 10^{-24}\ \text{J} \cdot \text{T}^{-1}$
真空电容率	ϵ_0	$8.854\ 187\ 816 \times 10^{-12}\ \text{Fm}^{-1}$
原子质量常数 $\frac{1}{12} m(^{12}\text{C})$	u	$1.660\ 540\ 2(10) \times 10^{-27}\ \text{kg}$
核磁子	β	$5.050\ 786\ 6(17) \times 10^{-27}\ \text{J} \cdot \text{T}^{-1}$

附录3 元素的相对原子质量 (A_r) 表(1997年)

元素	符号	A_r	元素	符号	A_r	元素	符号	A_r
银	Ag	107.868 2(2)	氦	He	4.002 602(2)	铂	Pt	195.078(2)
铝	Al	26.981 538(2)	铪	Hf	178.49(2)	铷	Rb	85.467 8(3)
氩	Ar	39.948(1)	汞	Hg	200.59(2)	铼	Re	186.207(1)
砷	As	74.921 60(2)	铥	Ho	164.930 32(2)	铈	Rh	102.905 50(2)
金	Au	196.966 55(2)	碘	I	126.904 47(3)	钌	Ru	101.07(2)
硼	B	10.811(7)	铟	In	114.818(3)	硫	S	32.06(6)
钡	Ba	137.327(7)	铱	Ir	192.217(3)	锑	Sb	121.760(1)
铍	Be	9.012 182(3)	钾	K	39.098 3(1)	钪	Sc	44.955 910(8)
铋	Bi	208.980 38(2)	氪	Kr	83.80(1)	硒	Se	78.96(3)
溴	Br	79.904(1)	镧	La	138.905 5(2)	硅	Si	28.085 5(3)
碳	C	12.010 7(8)	锂	Li	6.941(2)	钐	Sm	150.36(3)
钙	Ca	40.078(4)	镱	Lu	174.967(1)	锡	Sn	118.710(7)
镉	Cd	112.411(8)	镁	Mg	24.305 0(6)	锶	Sr	87.62(1)
铈	Ce	140.116(1)	锰	Mn	54.938 049(9)	钽	Ta	180.947 9(1)
氯	Cl	35.452 7(9)	钼	Mo	95.94(1)	铽	Tb	158.925 34(2)
钴	Co	58.933 200(9)	氮	N	14.006 74(7)	碲	Te	127.60(3)
铬	Cr	51.996 1(6)	钠	Na	22.989 770(2)	钍	Th	232.038 1(1)
铯	Cs	132.905 45(2)	铌	Nb	92.906 38(2)	钛	Ti	47.867(1)
铜	Cu	63.546(3)	钆	Nd	144.24(3)	铊	Tl	204.383 3(2)
镝	Dy	162.50(3)	氖	Ne	20.179 7(6)	铥	Tm	168.934 21(2)
铒	Er	167.26(3)	镍	Ni	58.693 4(2)	铀	U	238.028 9(1)
铕	Eu	151.964(1)	氧	O	15.999 4(3)	钒	V	50.941 5(1)
氟	F	18.998 403 2(5)	锇	Os	190.23(3)	钨	W	183.84(1)
铁	Fe	55.845(2)	磷	P	30.973 761(2)	氙	Xe	131.29(2)
镓	Ga	69.723(1)	镤	Pa	231.035 88(2)	钇	Y	88.905 85(2)
钆	Gd	157.25(3)	铅	Pb	207.2(1)	镱	Yb	173.04(3)
锗	Ge	72.61(2)	钯	Pd	106.42(1)	锌	Zn	65.39(2)
氢	H	1.007 94(7)	镨	Pr	140.907 65(2)	锆	Zr	91.224(2)

注 括号内的数字指末位数字的不确定度。

附录 4 国际单位制 (SI) 的基本单位

量	单位名称		单位符号
	中 文	英 文	
长 度	米	metre	m
质 量	千克 (公斤)*	kilogram	kg
时 间	秒	second	s
电 流 强 度	安培]	Ampere	A
热力学温度	开尔文]	Kelvin	K
物质的量	摩尔]	mole	mol
发光强度	坎德拉]	candela	cd

* 按《中华人民共和国法定计量单位》规定 [] 内的字,是在不致引起混淆的情况下,可以省略的字 () 内的字为前者同义词,下同。

附录 5 SI 单位制的词头

表示的因数	词头名称	词头符号	表示的因数	词头名称	词头符号
10^{18}	艾可萨]	E (exa)	10^{-1}	分	d (deci)
10^{15}	拍它]	P (peta)	10^{-2}	厘	c (centi)
10^{12}	太拉]	T (tera)	10^{-3}	毫	m (milli)
10^9	吉咖]	G (giga)	10^{-6}	微	μ (micro)
10^6	兆	M (mega)	10^{-9}	纳诺]	n (nano)
10^3	千	k (kilo)	10^{-12}	皮可]	p (pico)
10^2	百	h (hecto)	10^{-15}	飞母托]	f (femto)
10^1	十	da (deca)	10^{-18}	阿托)	a (atto)

附录 6 原子发射光谱法中各种元素的重要分析线

元素	分析线波长/nm			
Ag	328.068	338.289		
Al	309.271	308.216	394.403	396.153
As	228.812	234.984	278.020	
Au	242.795	267.595		
B	249.678	249.773		
Ba	455.404	493.409		
Be	234.861	313.042	313.107	332.134

元素	分析线波长/nm			
Bi	306.772	289.798		
C	247.857			
Ca	393.367	396.847	422.673	
Cd	228.802	326.106	340.365	
Ce	429.668	413.765		
Co	340.512	345.351	346.580	
Cr	425.435	427.480	428.972	
Cs	455.536	459.318	(852.111)	(894.350)
Cu	324.754	327.396		
Dy	313.537	389.854		
Er	326.479			
Eu	272.778			
Fe	248.327	259.940	302.064	
Ga	294.364	287.424		
Gd	301.014			
Ge	265.118	303.906	326.949	
Hf	263.871	264.141	277.336	282.022
Hg	253.652	365.015		
Ho	342.535	345.600		
In	303.936	325.609		
Ir	322.078	292.479		
K	404.414	404.720	(766.490)	(769.896)
La	333.749	433.374		
Li	323.261	(670.784)		
Lu	261.542			
Mg	285.213	279.553	280.270	
Mn	257.610	259.373	279.482	279.827
Mo	313.259	317.035		
Na	330.232	330.299	(588.995)	(589.592)
Nb	313.079	292.781	295.088	
Nd	430.357			
Ni	305.082	341.477		

元素	分析线波长/nm			
Os	290.906	305.866		
P	253.401	253.565	255.328	255.493
Pb	283.307	280.200		
Pd	340.458	342.124		
Pr	422.298	422.533		
Pt	265.945	306.471		
Rb	420.185	421.556		
Re	346.047	345.188	346.473	
Rh	343.489	332.309	339.685	
Ru	343.674	349.894	359.618	
Sb	252.854	259.806	287.792	
Sc	335.373	424.683		
Se	241.352			
Si	251.612	288.158		
Sm	442.434	428.078		
Sn	283.999	286.333	317.502	
Sr	407.771	421.552	460.733	
Ta	268.511	271.467	331.116	
Tb	332.440	321.995		
Te	238.325	238.576	253.070	
Th	283.231	283.730	287.041	
Ti	308.803	334.904	337.280	
Tl	351.924	276.787	322.975	
Tm	286.922			
U	424.167	424.437		
V	318.341	318.898	318.540	
W	289.645	294.440	294.698	
Y	324.228	437.494		
Yb	398.799	328.985		
Zn	330.259	330.294	334.502	
Zr	327.305	339.198	343.823	349.621

附录 7 原子吸收光谱法中元素的主要吸收线

元素	λ/nm	元素	λ/nm
Ag	328.07 338.29	Cd	228.80 326.11
Al	309.27 308.22	Ce	520.00 369.70
As	193.70 197.20	Co	240.71 242.49
Au	242.80 267.60	Cr	357.87 359.35
B	249.68 249.77	Cs	852.11 455.54
Ba	553.55 455.40	Cu	324.75 327.40
Be	234.86	Dy	421.17 404.60
Bi	223.06 222.83	Er	400.80 415.11
Ca	422.67 239.86	Eu	459.40 462.72
Fe	248.33 252.29	Rb	780.02 794.76
Ga	287.42 294.42	Re	346.05 346.47
Gd	368.41 407.87	Rh	343.49 339.69
Ge	265.16 275.46	Ru	349.89 372.80
Hf	307.29 286.64	Sb	217.58 206.83
Hg	253.65	Sc	391.18 402.04
Ho	410.38 405.39	Se	196.03 203.99
In	303.94 325.61	Si	251.61 250.69
Ir	209.26 208.88	Sm	429.67 520.06
K	766.49 769.90	Sn	224.61 286.33
La	550.13 418.73	Sr	460.73 407.77
Li	670.78 323.26	Ta	271.47 277.59
Lu	335.96 328.17	Tb	432.65 431.89
Mg	285.21 279.55	Te	214.28 225.90
Mn	279.48 403.08	Th	371.9 380.3
Mo	313.26 317.04	Ti	364.27 337.15
Na	589.00 330.30	Tl	276.79 377.58
Nb	334.37 358.03	Tm	409.4 410.58
Nd	463.42 471.90	U	351.46 358.49
Ni	232.00 341.48	V	318.40 385.58
Os	290.91 305.87	W	255.14 294.74
Pb	216.70 283.31	Y	410.24 412.83
Pd	247.64 244.79	Yb	398.80 346.44
Pr	495.14 513.34	Zn	213.86 307.59
Pt	265.95 306.47	Zr	360.12 301.18

