# 第四章紫外

1. 波长200~400nm的电磁辐射称为 紫外光 ，波长400~760nm的电磁辐射称为 可见光 。
2. 摩尔吸光系数(e)是吸光物质的重要特性，它与 物质的性质 、 入射光波长 和 溶剂等因 素有关，而与 浓度和 液层厚度无关。
3. 与吸光系数*a*的换算关系是 F)MH)(J9V%0XPI6NN]BV2EA
4. 影响吸光物质最大吸收波长入林的因素有 物质的结构 和 溶剂的极性 。
5. 根据Lambert-Beer定律，当液层厚度*b* 一定时，吸光度4与溶液浓度c呈 线性关系。 但实验表明，当c 升高 时,4-c标准曲线会发生弯曲，为了减小误差，定量分析时应在标准曲线 的 线性范围内进行。
6. 用2cm比色皿测某有色溶液的吸光度为2.0,若要减小光度误差，可釆用以下两种措施

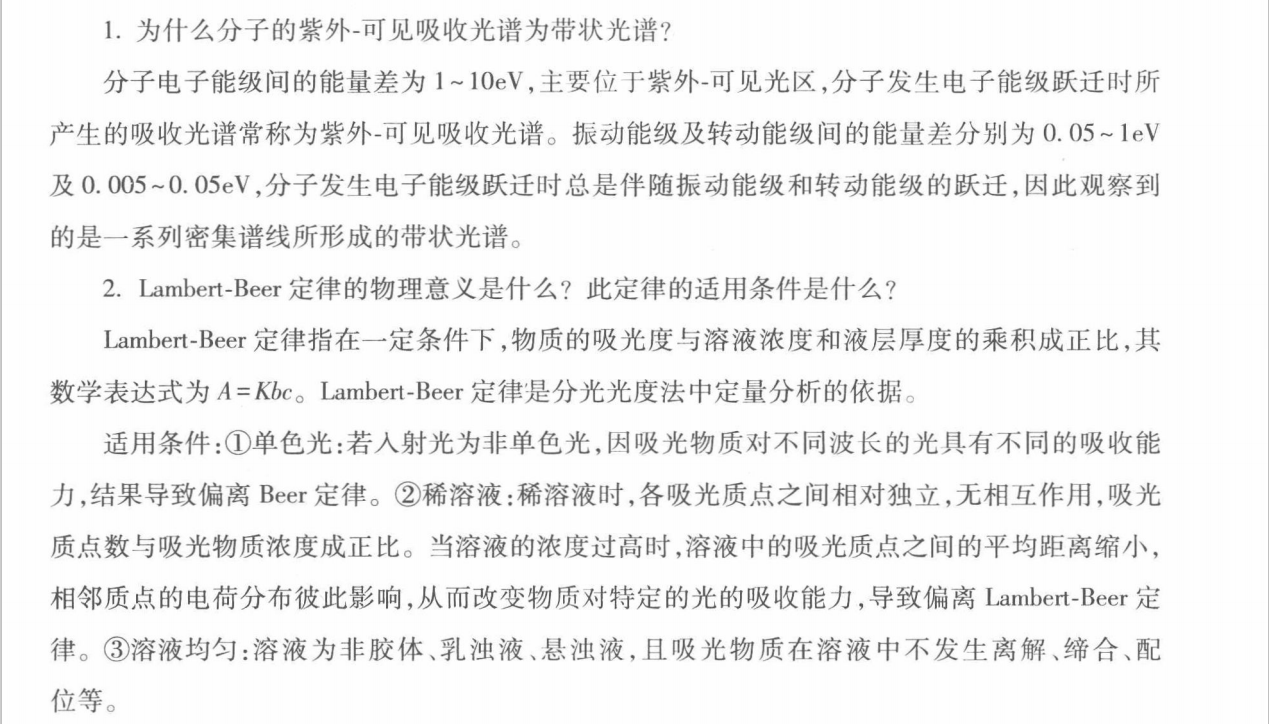
降低浓度，减小光程

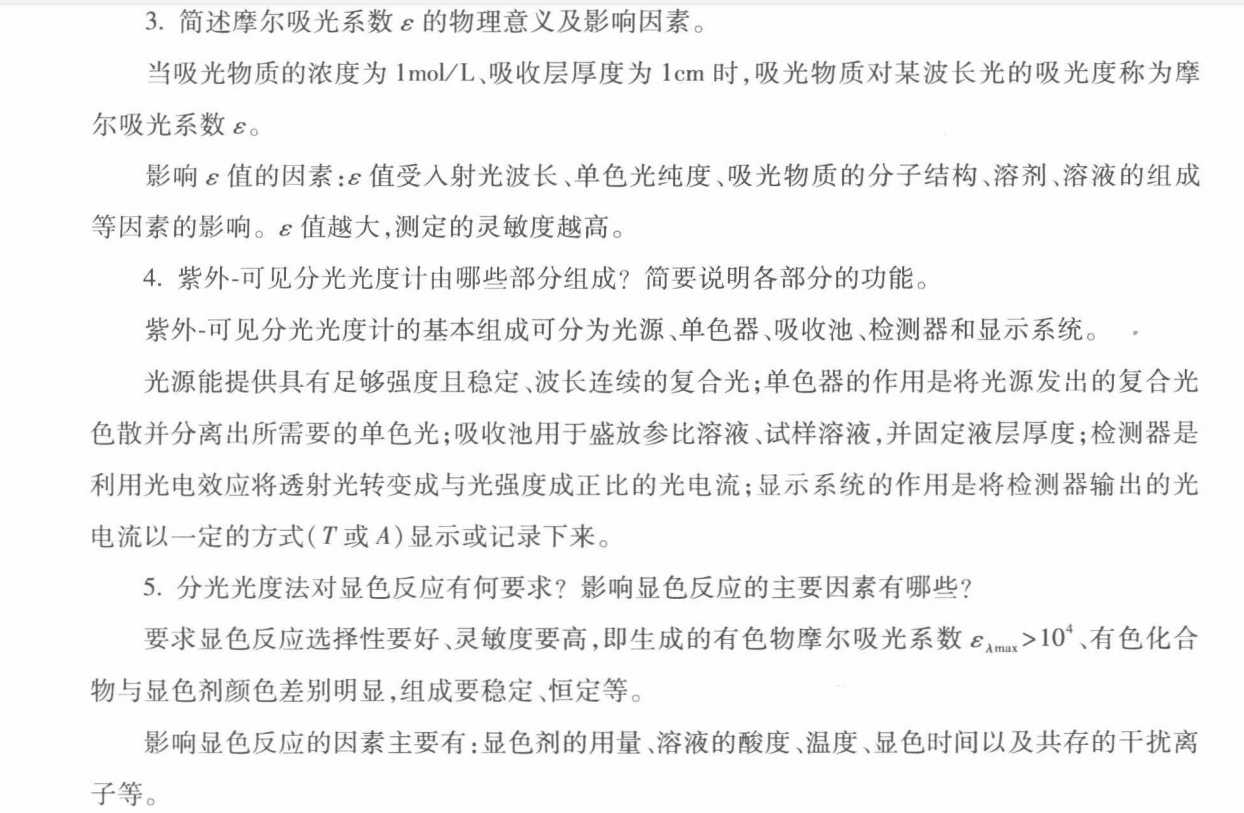
1. 固定吸光物质的浓度，增大溶液的液层厚度，则透光率 越小，而吸光度 越大
2. 紫外-可见分光光度计的基本组成有 光源、 单色器、 吸收池、 检测器 和 显示系统。分光光度计中常用的色散元件有 棱镜和 光栅
3. 某有机化合物溶液在254nm处有最大吸收峰，分光光度计测定时应使用 氢灯或氘灯光源, 石英吸收池。
4. 分光光度法中，影响显色反应的主要因素有 显色剂用量、 溶液酸度、 显色时间、

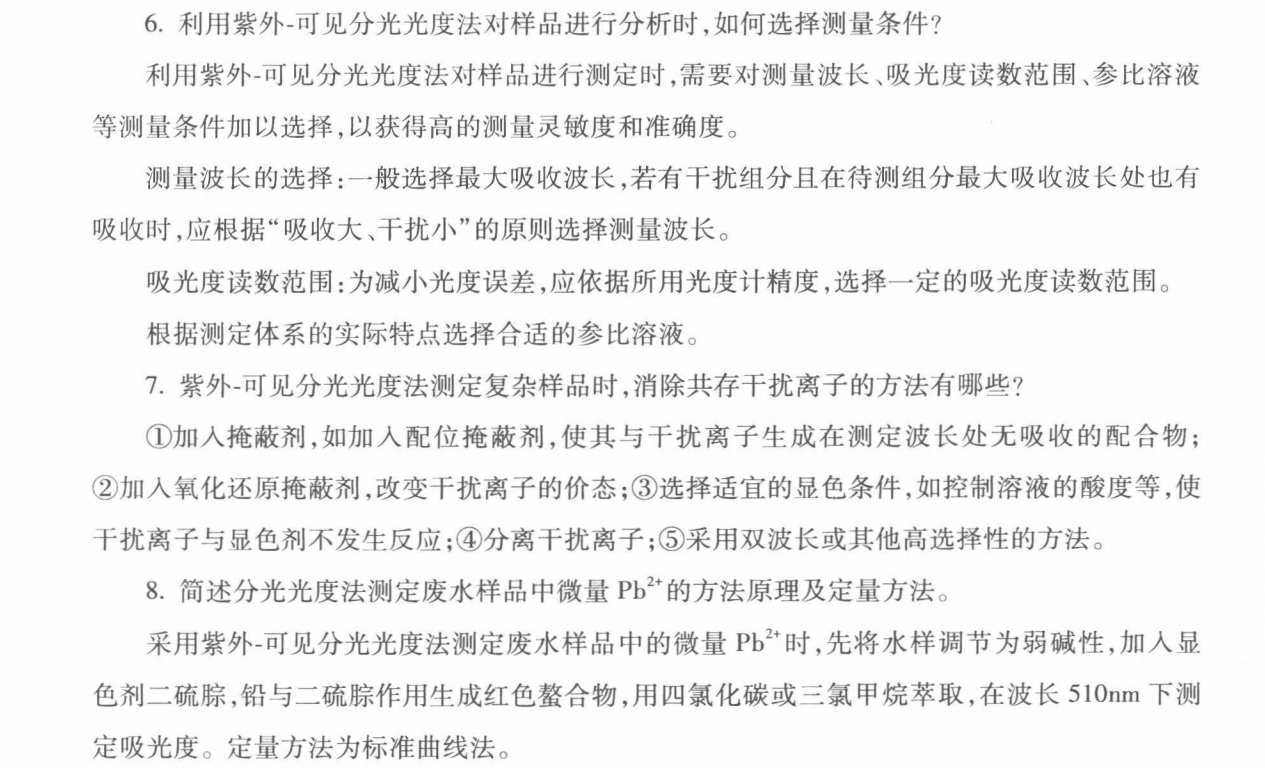
显色温度，共存干扰离子

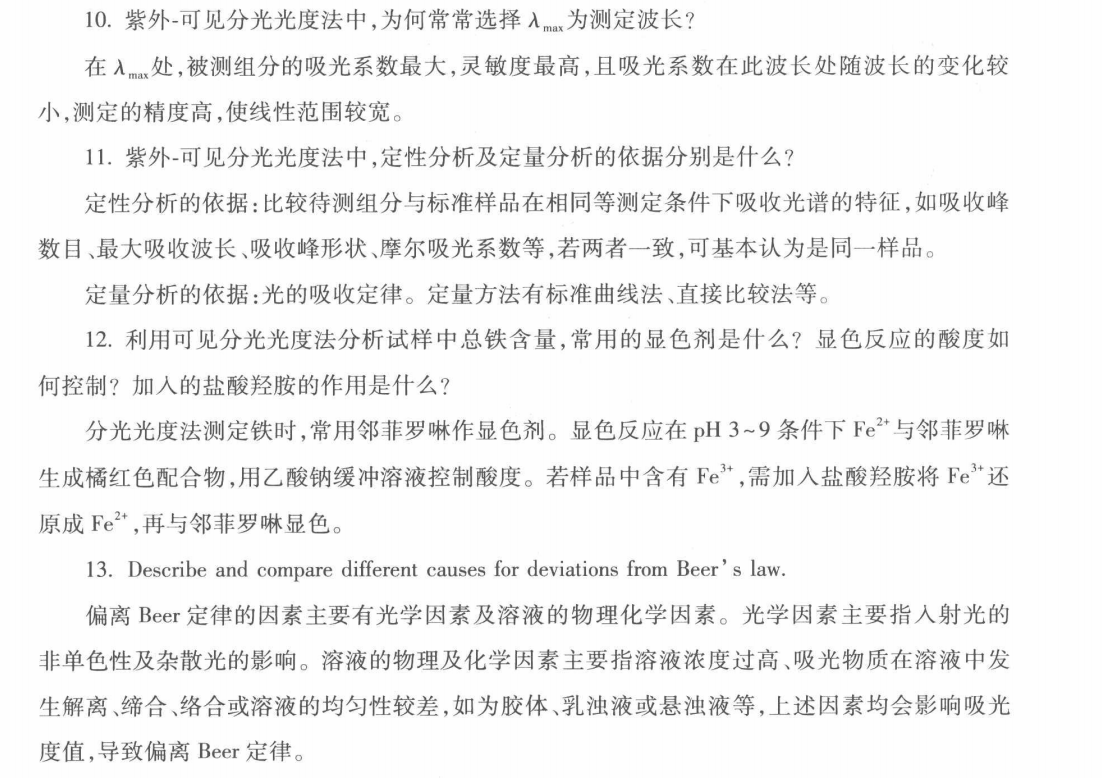
1. 在可见分光光度法中，一般显色剂的加入量要 适当过量且定量，需通过 实验来 确定最佳用量。
2. 利用分光光度法间接测定试样中待测离子含量时，应消除样品溶液中共存离子的干扰。 常用消除方法包括 加入配位掩蔽剂、 加入氧化剂或者还原剂、 选择适宜酸度、 分离干扰离子o
3. 参比溶液有溶剂参比、试剂参比及 试样参比、 平行操作参比。如果只有样品基体对测定 波长的单色光有干扰吸收，应选用 试样参比消除误差。
4. 紫外-可见分光光度法定量测定波长的选择原则是 吸收大 、 干扰小，测定时溶液的吸 光度一般控制在 0.2~0.8范围内，目的是 提高测量精准度
5. 紫外-可见分光光度法定性分析的重要参数是ZZFT(E@)PJFPH~C@%%C1XE0
6. 物质的吸收光谱一般均具有一些特征： 吸光度最大处且呈峰形叫吸收峰、 峰与峰之间吸光度最小叫 谷、 短波端不呈峰形的强吸收叫末端吸收。
7. 紫外-可见分光光度法主要用于定量分析，定量分析的依据是 Lambert-Beer定律，定量分析的方法有 标准曲线法、 直接比较法及双波长分光光度法。
8. 分光光度法中，某物质溶液的吸收曲线描绘的是 吸光度随 波长的变化曲线，而工 作曲线表示了 吸光度随 浓度的变化关系。

简答题

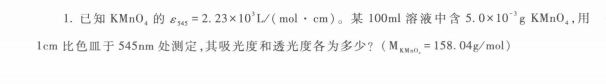


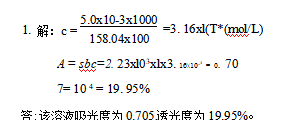




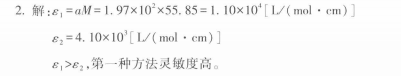


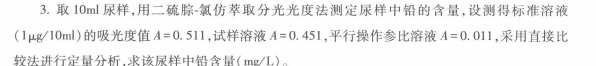
计算题

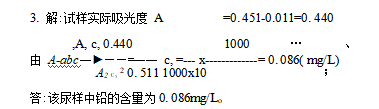




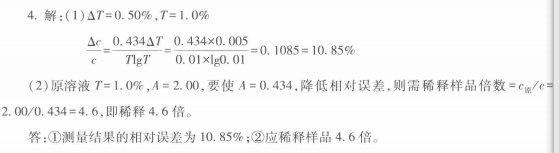
![~5OUQ4I{A](W(L5``GAG@TI](data:image/png;base64,)

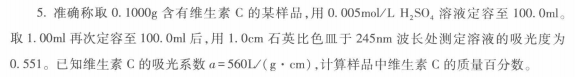


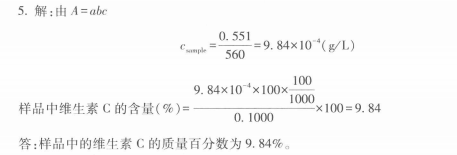




4.测定某样品中Fe的含量，称样0. 20g配成一定浓度的溶液，测得*T=* 1. 0%,若仪器透光度 读数误差为0. 50% ,试计算:①测量结果的相对误差为多少？②欲使测得的4值为0. 434,以提高 测量的准确度，应将样品溶液稀释多少倍？







# 质谱

1.在有机化合物的质谱图上，常见离子有 分子，离子，同位素离子，碎片离子，多电荷离子。

2.质谱图的横坐标是 离子的质荷比，纵坐标是离子的相对丰度 o

3.色谱-质谱联用技术，对某种物质进行定性分析时，主要的定性指标有 保留时间、 分子离子 和碎片离子。

4.气相色谱-质谱联用仪常用的接口（这里指的是分子分离器）的作用有 使气相色谱仪出口的压力适应质谱仪真空的需要 和 提高样品与载气比例*。*

5.质谱法中用于定量分析的主要参数是 离子强度

6.质谱仪的分辨本领是指分开相邻质量数离子的能力

大题

简答题

1. 以均匀磁场单聚焦质谱仪为例，简述质谱的工作原理。

其基本原理:利用各种离子化技术（如电子流轰击、强电场作用、化学电离等）作用下，使原 子形成离子,或者使分子形成带电荷的分子离子，在离子化过程中所使的能量超过分子离子化所 需能量，会使分子离子的某些化学键有规律断裂而形成碎片离子。带电离子在电场及磁场的作 用下,根据其质荷比的差异在质量分离器中得到分离。以离子的相对强度为纵坐标,m/z为横坐标作图即得质谱图。根据所得质谱图对 物质进行定性、定量分析。

1. 质谱仪由哪几部分组成？主要核心部件的作用是什么？

质谱仪的基本组成包括高真空系统、样品导入系统、离子源、质量分析器、检测器、计算机控 制与数据处理系统六大部分，其中，离子源和质量分析器是质谱仪的两个核心部件。

离子源使试样分子或原子离子化，同时具有聚焦和准直作用，使离子汇聚成具有一定几何形 状和能量的离子束。常用的离子源有电子轰击源、化学电离源及电喷雾源等。质量分析器的作 用是将离子源产生的离子按*m/z*的大小分离聚集。常用的有单聚焦质量分析器、双聚焦质量分 析器、四极杆质量分析器、离子阱质量分析器、飞行时间质量分析器等。

1. 简述ICP-MS技术的优点。

ICP-MS的优点是:①应用范围广，可用于元素周期表中几乎所有元素的分析,且可进行多元 素同时定性、定量分析;②检出限低，灵敏度高;③选择性好，精密度和准确度高，谱线简单，容易 解读;④分析速度快，对一个样品进行全谱分析只需不到5分钟;⑤具有很宽的动态线性范围，有 的高达9个数量级;⑥可与气相和液相色谱仪联用，进行元素形态分析;⑦能给出同位素及其比 率信息，可应用同位素稀释技术实现同位素的准确测定。

1. 简述GC-MS的基本结构和常用接口的主要作用。

气相色谱-质谱联用仪由进样系统、色谱柱、检测器（GC/MS联用，质谱仪就是检测器）及控 制色谱条件的微处理机组成。

气相色谱-质谱联用仪常用的接口（这里指的是分子分离器）是GC/MS的重要组成部分，其 作用有两方面:①使气相色谱仪出口的压力适应质谱仪真空的需要;②提高样品与载气比例。

1. 简述LC-MS常用的接口技术及其特点。

LC-MS最常用的接口技术是电喷雾源（electrospray ionization, ESI） o ESI既是液-质接口，也 是电离源，电喷雾电离接口工作过程由电喷雾、形成离子、传递离子三步完成。ESI接口的主要 特点是:①属于软电离方式，电离过程通常不发生分解，较易得到分子离子峰;②主要给出准分子 离子、多电荷离子分析信息,较少碎片离子信息;③适合于强极性、热稳定性差的高分子有机化合 物的分析测定，一般不适合于非极性化合物的分析。

1. 误差分析
2. 标准物质：标准物质是一种很好地确定了其一个或多个特性值、足够均匀和稳定的材料或物质，用于校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值。
3. 加标回收率：加标回收率（%）=（加标试样测定值-试样测定值）÷加标量\*100%
4. 有效数字：有效数字是指在测量中能测得到的有实际意义的数字。在记录实验数据时， 要根据分析方法和测量仪器的精度正确记录，记录的数据中只有最后一位是可疑的。
5. systematic error:即系统误差，是由某些确定的原因引起，包括方法误差、仪器和试剂误 差、操作误差。系统误差的特点是具有单向性、重复性和可测性，其大小、正负可以测定并加 以消除。
6. accuracy：即准确度，是指测量值与真值之间的接近程度，一般以相对误差表示。
7. precision：即精密度，是指对同一均匀试样多次平行测定结果之间的分散程度，用标准偏 差或相对标准偏差表示。
8. random error：即随机误差，是由某些偶然的、无法避免的或不可控制的因素造成的，没有固定的方向，大小、正负不固定。
9. 在定量分析中，分析结果的准确度是指 测量值 和 真值 的符合程度，一般以 相对误差表示。
10. 系统 误差是定量分析中误差的主要来源，它影响分析结果的 准确度
11. 通常将测定误差分为 系统误差 和 随机误差 。
12. 定量分析中 系统 误差主要影响测定结果的准确度， 随机 误差影响测定结果的精密度。
13. 同一组测量值的标准偏差比平均偏差 大 （大或小），平均值的标准偏差比单次测量值的标准偏差 小 （大或小）。
14. 0. 02025是 4 位有效数字;2. 30x103是 3 位有效数字。

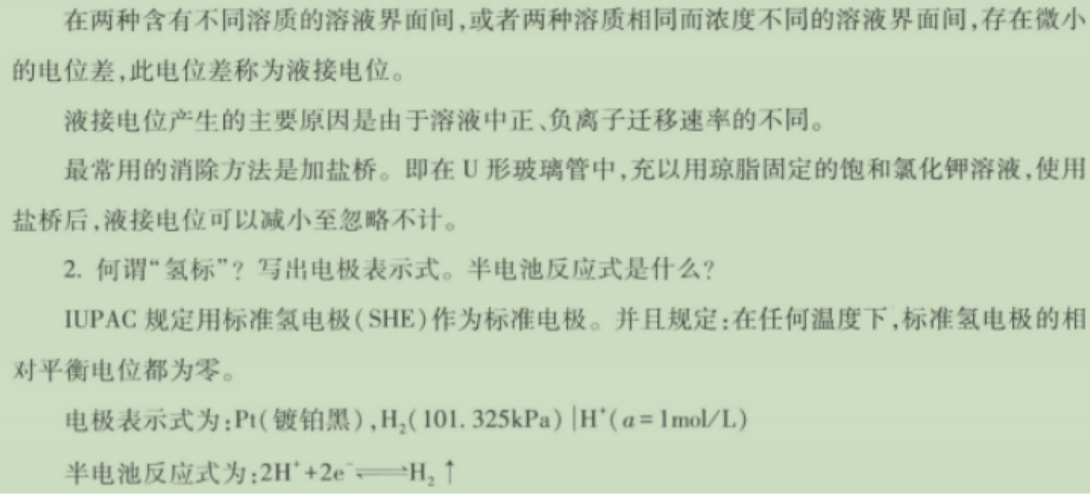
第九章 电位分析法

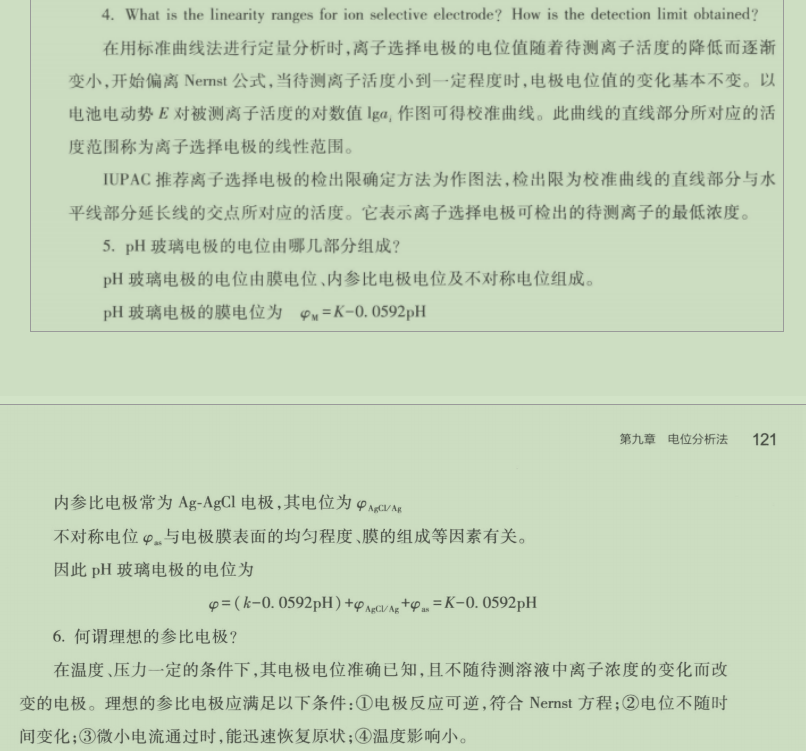
1. potentiometry ：BP电位分析法,在通过电池的电流接近零的条件下，测定电池的电动势或电极电位，利用电极电位与浓度的关系来测定物质浓度的一种电化学方法。
2. 电极斜率:在线性范围内，当待测离子活度变化一个数量级（或10倍）时，所引起的电极 电位变化值。
3. 电极响应时间：电极浸入试液后达到稳定电位（±l mV以内）所需的时间。
4. SHE：即标准氢电极.IUPAC规定,在任何温度下，标准氢电极的电极电位都等于零伏。
5. 电极电位：当金属插入到相应的金属盐溶液中时，在电极上形成的电位差称为电极电位。
6. reference electrode :即参比电极，在温度、压力一定的条件下，其电极电位值准确已知,并保持不变。
7. 指示电极：电极电位随着被测溶液中待测离子的活度变化而改变的电极。
8. 原电池:能自发地将本身的化学能变成电能的化学电池称为原电池。
9. electrolytic cell ：即电解池，实现电化学反应所需要的能量由外电源供给，这种化学电池称为电解池。
10. 离子选择电极:一类电化学传感器，它的电位与溶液中给定的离子活度的对数值呈线性关系。
11. TISAB：即总离子强度调节缓冲剂，测定氟离子时，为了保持试液离子强度稳定,pH在一定范围、同时消除Fe2+、Al3+等离子的干扰，将惰性电解质、pH缓冲剂、掩蔽剂混合在一起配成混合溶液。
12. 电极检出限:校准曲线的直线部分与水平部分延长线的交点所对应的待测离子活度。
13. 液接电位：在含有两种不同离子或者离子相同而浓度不同的溶液界面上，存在着较小的电位差，称为液接电位。
14. SCE：即饱和甘汞电极，甘汞电极内的KC1溶液浓度不同时，甘汞电极的电极电位也不同。如果使用饱和KCI溶液,此电极称为饱和甘汞电极。
15. 电化学电池分为 原电池 和 电解池 两大类。
16. 原电池表示式中，以“|| ”表示 盐桥 。
17. IUPAC规定，不论是原电池还是电解池，凡是发生氧化反应的称为 阳极 ，凡发生还原 反应的称为 阴极 。
18. 参比电极的电极电位是由 氯化钾溶液中的氯离子 的离子浓度决定的。
19. 离子选择电极由 敏感膜 、 内参比电极 和 内参比溶液 构成。
20. 一支新的pH玻璃电极，使用前必须 水化，即将电极浸泡在纯水中24小时以上 。
21. TISAB由 离子强度调节剂 、 pH缓冲剂 和 掩蔽剂 三部分构成。
22. 用于表示电极电位与待测离子活度关系的公式是 能斯特方程 o
23. 电位分析法的实质是通过在 准零电流 条件下测定 指示电极和参比电极 两电极间的电位差, 其理论基础是 能斯特方程 。
24. 以pH玻璃电极测量pH<l的溶液时,测量值往往偏 高 ，这种现象被称为 酸差 。
25. 在直接电位法中，通常要向待测液中加入 离子强度调节剂 以保证活度系数恒定。
26. 用氟离子选择电极测溶液中的厂浓度，假如溶液的pH = 3,则测定的结果会 偏低 ，原因

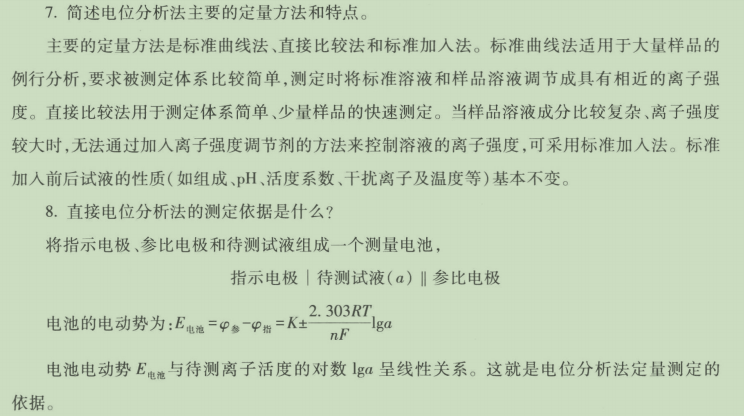
是 氟离子和氢离子反应生成的产物氟离子电极不响应

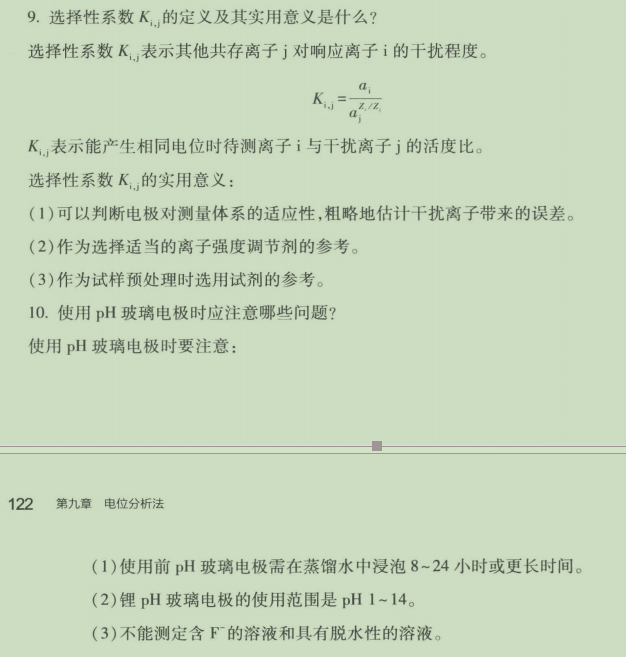
1. 电位分析中常用的指示电极是 离子选择电极 o .
2. 电极选择性是指电极对 被测离子 和 干扰离子 响应差异的特性。用Ki,j表示。
3. 电位法测定溶液的pH,通常以 玻璃电极 作为指示电极, 饱和甘汞电极 作为参比电极。
4. 玻璃电极的电位包括 内参比电极 、 电位膜电位 和 不对称电位 .
5. 离子选择电极的响应斜率在25℃时的理论值为 0.0592/n（V） 。
6. 电位法测量所用的仪器称为 电位差计（或酸度计） 。
7. 已知i离子和j离子均为一价离子，且aj100倍于*ai*时,j离子所提供的电位等于i离子 所提供的电位，此时离子选择系数Ki,j= 0.01 。
8. 离子选择电极的内充液通常含有 氯 离子和 被测 离子。

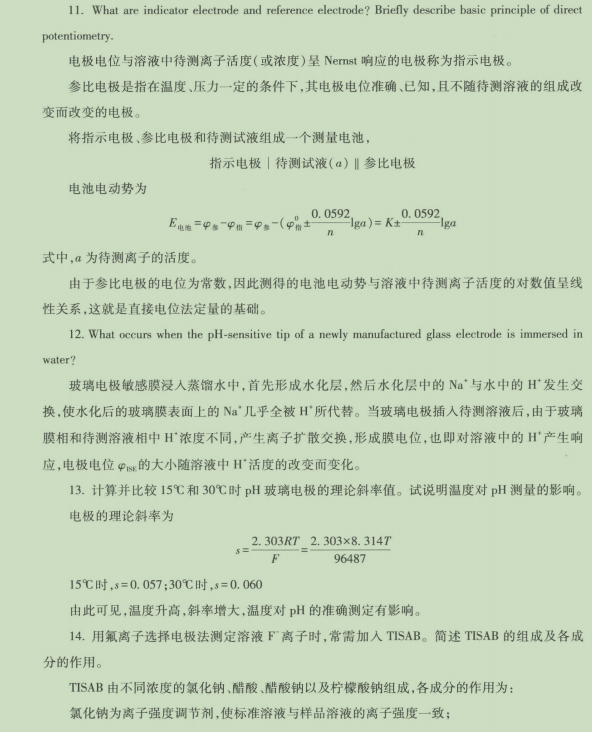
**What is liquid junction potential? Briefly describe how to produce and how to eliminant?**

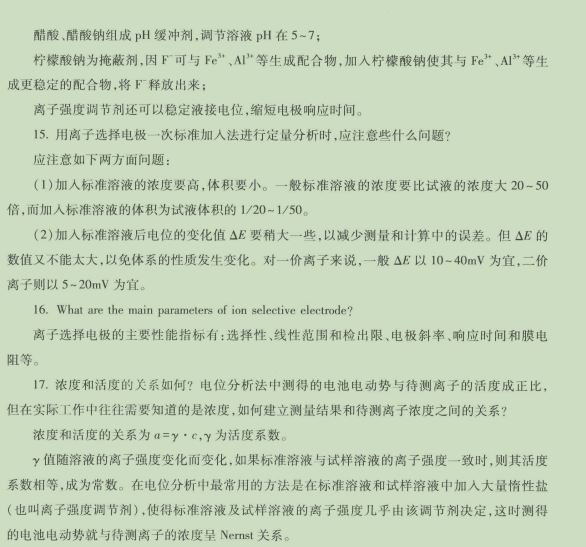






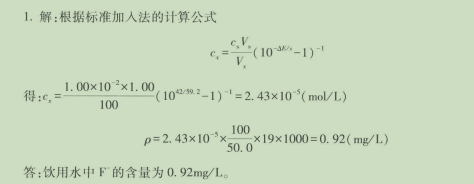


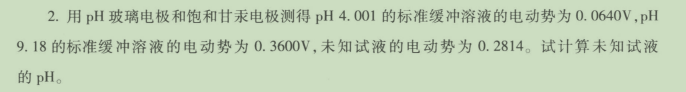


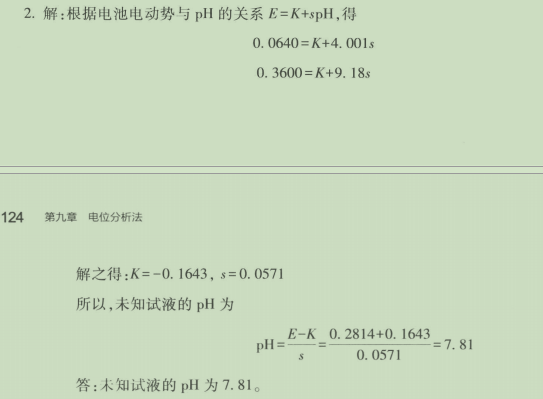


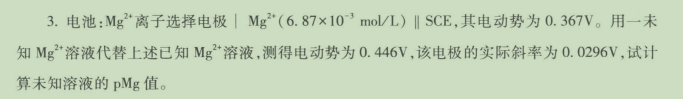
计算题

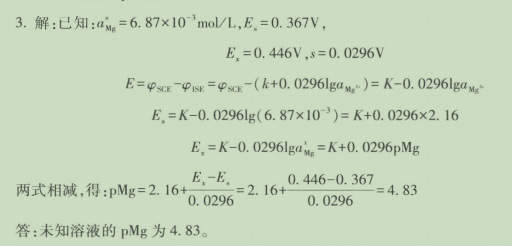
1. 用氟离子选择电极测定饮用水中F-的含量。移取试样50. 0ml于100ml容量瓶中，加入 10ml TISAB,稀释至刻度，测得电动势为-192mV。在此溶液中加入1.00x 10-2mol/L的氟标准溶 液1.00ml,测得电动势为-150mV。试计算饮用水中F-的含量（mg/L）。

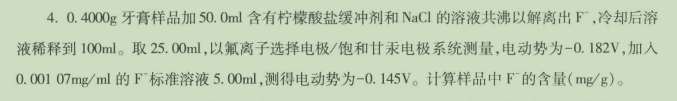
****

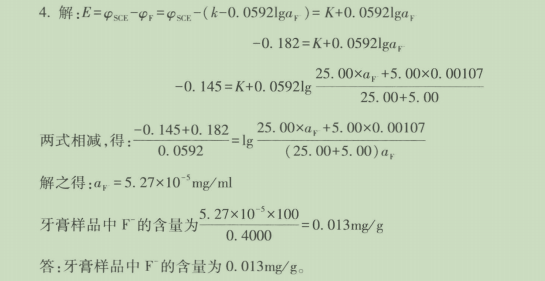
****

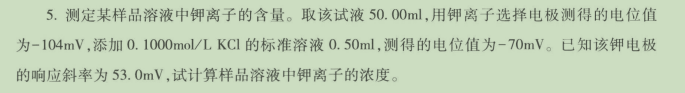
****

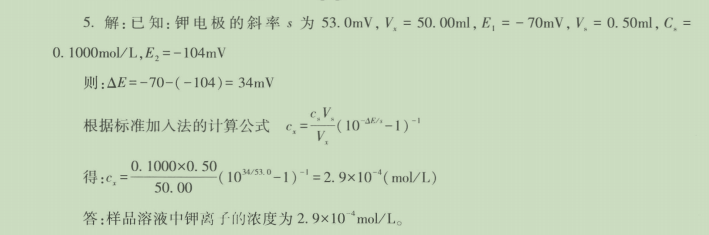


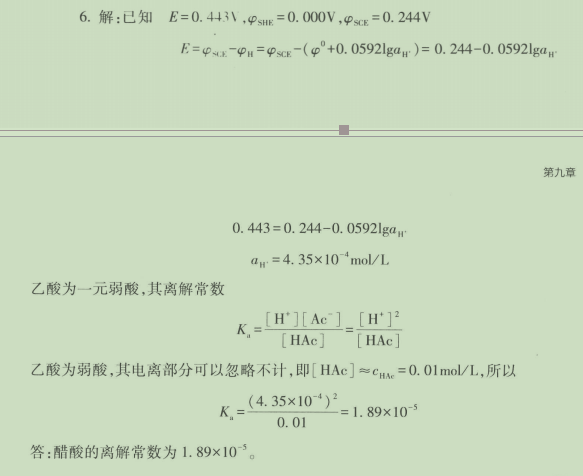
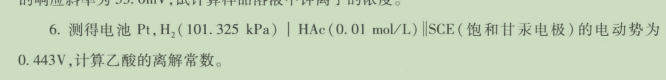












分子荧光分析法

1.stokes shift：（斯托克斯位移）荧光波长比激发光波长更长的现象。

2.fluorescence quenching agent：（荧光猝灭剂）引起荧光熄灭的物质称为荧光熄灭剂，如卤素离子、重金属离子、氧分子等。

3.intersystem crossing:（体系间跨越）处于激发态分子的电子发生自旋反转而使分子的多重性发生变化的过程。

4.Rayleigh scattering light ：（瑞利散射光）其波长与激发光波长相同的散射光。

5.荧光:荧光物质吸收紫外-可见光被激发后，由第一电子激发态的最低振动能级跃迁返回 到基态的各振动能级，发出的光称为荧光。

6.fluorescence quenching:（荧光猝灭）荧光强度下降或荧光强度与浓度不呈线性的现象称为荧光熄灭。

7.激发光谱：固定荧光测定波长，连续改变激发光波长，测定不同激发光波长下的荧光强 度，以荧光强度对激发光波长作图所得的光谱图称为激发光谱。

8.emission spectra：（荧光光谱）固定激发光波长，连续改变荧光检测波长，测定不同荧光波长下的荧光强 度，以荧光强度对荧光波长作图，所得的光谱图称为荧光光谱。

9.拉曼散射光:波长与激发光不同的散射光称为拉曼散射光。

10.fluorescence efficiency ：（荧光效率）指激发态分子发射荧光的光子数与基态分子吸收激发光的光子数之比。

填空题

1.荧光测定中激发光的选择，一方面要考虑较强的灵敏度，另一方面要避开溶剂**散射**光的干扰。

2.荧光分析法和紫外-可见分光光度法相比较，前者测定的是**发射光**的强度，后者测定的是**吸收光**的程度。

3.荧光分析中可利用**激发光谱**和**荧光（发射）光谱**作为定性鉴定物质的依据。

4.测定荧光的仪器需有两个**单色器，**第一个在光源和样品池之间，其作用是 **用于选择激发光波长**，第二个放在样品池和检测器之间，以**滤去非特征波长的激发光反射光和由溶液中杂质产生的荧光**，让**待测物的荧光 通过**。

5.处于激发态的分子除了可通过荧光发射回到基态外，还可能通过**振动弛豫**、**内转移**、**外转移**回到基态。

6.荧光物质一般是**弱酸**或**弱碱性**物质，荧光强度会受溶液pH的影响。

7.进行荧光测定时，要选择两个不同波长的光，一个是**激发光**，另一个是吸收光后发出**荧光发射波长**

9.散射光对荧光测定有干扰,尤其是 **波长比激发光还长的拉曼散射光** 。

10.测定荧光强度时,只有在**溶液极稀（abc小于等于0.05）时**，溶液的荧光强度才与溶液浓度呈线性关系。

11.荧光波长比激发光波长稍长的原因是**无辐射跃迁能量损失**。

简答题

**1.荧光强度与被测物浓度成正比的条件是什么？**

荧光强度与荧光物质的浓度成正比,这种线性关系只有在极稀的溶液中(abc小于等于0.05 ) 一定浓度范围内，在一定温度下，当激发光波长、强度和液层厚度都一定时才成立，这是荧光定量分析的依据。

**2.哪些外部因素会影响荧光波长和强度？在分析测定中如何减小或消除这些因素的影响？**

影响荧光强度的外部因素有：

(1)温度：降低温度，有利于荧光测定。

(2)溶液的酸度:酸度对荧光强度的影响主要表现在两方面:①影响荧光物质的存在形式;

②影响荧光配合物的生成。控制合适的酸度,保证有较强的荧光。

(3)溶剂：溶剂极性不同，会影响荧光光谱及强度。需要进行溶剂的选择。

(4)散射光:有瑞利散射光与拉曼散射光两种，对测定有影响的主要是长波长的拉曼散射光，可通过选择适当激发光波长的方法予以消除。

(5)荧光熄灭的影响:可通过降低浓度、分离或通过反应去除荧光熄灭剂。

**3.如何区别荧光和磷光、瑞利光和拉曼光？如何减少拉曼散射光对荧光测定的干扰？**

荧光：是某些物质吸收一定的紫外光或可见光后，基态分子跃迁到激发单线态的各个不 同能级，然后经过振动弛豫回到第一激发态的最低振动能级，在发射光子后，分子跃迁返回基 态的各个不同振动能级。这时分子发射的光称为荧光。荧光的波长比原来照射的紫外光的 波长更长。

磷光：是有些物质的激发分子通过振动弛豫下降到第一激发态的最低振动能层后，经过体系间跨越至激发三重态的高振动能层上，再通过振动弛豫降至三重态的最低振动能层，然后发出光辐射跃迁至基态的各个振动能层，这种光辐射称为磷光。磷光的波长比荧光更长。

瑞利光:光子和物质分子发生弹性碰撞时，不发生能量的交换，仅是光子运动的方向发生改变，这种散射光叫作瑞利光，其波长和入射光相同。

拉曼光:光子和物质分子发生非弹性碰撞时，在光子运动方向发生改变的同时，光子与物质 分子发生能量交换，使光子能量发生改变。当光子将部分能量转给物质分子时，光子能量减少， 波长比入射光更长；当光子从物质分子得到能量时，光子能量增加，波长比入射光为短。这两种 光均称为拉曼光。

为消除拉曼光的影响，可选择适当的溶剂和选用合适的激发光波长。

**4.试解释为什么荧光分析法比紫外-可见分光光度法的灵敏度高？**

荧光分析法中与浓度相关的参数是荧光物质发射的荧光强度，测量的方式是在入射光的直 角方向，即在黑暗背景下检测所发射光的强度信号，因此可釆用增强入射光强度或增大检测信号 的放大倍数来提高灵敏度。在分光光度法中与浓度相关的参数是吸光度,A=LgI0/It，如果增大入 射光强度，相应也增大了透射光强度，其比值不会变化;如果增大检测器的放大倍数，检测到的入射光强度和透射光强度也同时增大，同样不能提高其比值,也就不能达到提高灵敏度的目的。所以，荧光分析法的灵敏度比紫外分光光度法高,一般要高两到三个数量级。

**5.一般无机元素不发荧光,可通过哪些荧光分析方法的应用来测定无机物？**

(1)直接荧光法:主要依赖于待测元素与有机试剂所形成的能发射荧光的配合物，通过检测配合物的荧光强度以测定该元素的含量。

(2)荧光猝灭(熄灭)法:某些元素虽不与有机试剂形成能发光的配合物，但它们可能会从发荧光的金属离子-有机试剂配合物中取代金属离子或有机试剂，组成更稳定的不发荧光的配合物 或难溶化合物，而导致溶液荧光强度降低，由荧光强度降低的程度来测定该元素的含量，这种方 法称为荧光猝灭法。有些情况下，金属离子与能发荧光配位体反应，生成不发荧光的配位体，导 致荧光配位体的荧光猝灭，同样可以测定金属离子的含量。

(3)间接荧光法:常用于某些阴离子如F\CN'等的分析。它们可以从某些不发射荧光的金 属有机配合物中夺取金属离子，而释放出能发射荧光的配位体，从而测定这些阴离子的含量。

(4)催化荧光法:某些反应的产物虽能发荧光，但反应速度很慢，荧光微弱，难以测定，若在 某些金属离子的催化作用下，反应将加速进行，利用这些催化动力学的性质，可以测定金属离子 的含量。

6.为什么对于高度对称的有机分子的荧光光谱与吸收光谱呈镜像对称关系？

荧光为第一电子激发单重态的最低振动能级跃迁到基态的各个振动能级而形成，即其形状 与基态振动能级分布有关。激发光谱是由基态最低振动能级跃迁到第一电子激发单重态的各个 振动能级而形成，即其形状与第一电子激发单重态的振动能级分布有关。由于第一激发单重态 和基态的振动能级分布具有相似性，因而激发光谱与荧光光谱呈镜像对称关系。

7.Why is fluorescence spectrophotometry potentially more selective than ultraviolet-visible spectro­photometry ?

荧光分析法的选择性比紫外-可见分光光度法高的原因是:能吸收光的物质不一定都能发荧 光;不同物质吸收某一相同波长的光后发射的荧光波长也不尽相同，可以通过选择适当的荧光测 定波长，避免共存物质的干扰，从而提高选择性。

原子吸收分光光度法

名词解释

1.原子吸收光谱:处于基态的气态原子吸收一定的电磁辐射从基态跃迁到激发态产生的光谱线。

2.共振线:电子从基态跃迁到能量最低的激发态（称为第一电子激发态）时，要吸收一定频 率的光，由此产生的吸收谱线称为共振吸收线，简称共振线，它是元素的特征谱线。

3.吸收线半宽度：指吸收系数极大值一半处，谱线轮廓上两点之间频率或波长的距离。

4.吸收线的中心频率:原子吸收谱线轮廓中最大吸收系数所对应的频率称为原子吸收线的 中心频率。

5.谱线轮廓:指原子吸收光谱线有相当窄的频率或波长范围，即有一定宽度，称为谱线轮廓。若将吸收系数对频率作图，所得曲线为吸收线轮廓。

6.压力展宽：又称洛伦兹展宽，是被测元素原子与其他元素原子或分子等相互碰撞引起的 谱线展宽。

7.多普勒展宽：又称热展宽,是由于原子的无规则热运动所引起的谱线展宽。

8-峰值吸收:是直接测量吸收线轮廓的中心频率或中心波长所对应的峰值吸收系数（K。）， 从而确定蒸气中原子的浓度。

9.积分吸收:指在吸收线轮廓内，吸收系数的积分称为积分吸收，它表示吸收的全部能量。 从理论上可以得出，积分吸收与原子蒸气中吸收辐射的原子数成正比。

10.锐线光源:指发射谱线半宽度很窄的光源。光源发射线半宽度远小于吸收线半宽度，发 射线与吸收线的中心频率一致。

H.空心阴极灯:是一种锐线光源，能发射待测元素的特征谱线。

12.原子化:是将试样中待测元素转化为能吸收特征谱线的基态原子蒸气的过程。

13-光谱干扰:指谱线重叠引起的干扰。主要来自两方面：①分析线与邻近线不能完全分 开,使灵敏度降低，工作曲线弯曲；②待测元素的吸收线与共存元素的吸收线相距很近，甚至重叠。

14.电离干扰:在高温条件下，原子会电离，使基态原子数减少，吸光度下降，这种干扰称为 电离干扰。

15.化学干扰:是由于被测元素原子与共存组分发生化学反应生成稳定的化合物，从而降低 被测元素的原子化效率而引起的干扰。

16.背景吸收:是一种来自原子化器的连续光谱干扰。它包括分子吸收，光的散射、折射和 火焰气体的吸收等。一般背景吸收使吸光度增加，导致分析结果偏高。

17.释放剂：是在原子吸收光谱法测定时,用于消除化学干扰的试剂。它能与干扰组分形成 更稳定或更难挥发的化合物，使待测元素释放出来。

18.保护剂:是在原子吸收光谱法测定时,用于消除化学干扰的试剂。它能与待测组分形成 稳定的化合物，阻止待测元素与干扰组分结合成难离解或难挥发的化合物,且保护剂与待测元素 形成的稳定化合物在原子化条件下易离解和原子化。

19.消电离剂：是比待测元素电离电位低的元素。在相同条件下，消电离剂首先电离，产生大量的电子，抑制待测元素的电离。

20,特征浓度:是指产生1%吸收或0. 0044吸光度所对应的被测元素的浓度或量。 元素在一定条件下的分析灵敏度。

填空

1.电子从基态跃迁至第一电子激发态所产生的吸收谱线称为 **共振吸收线**，它是元素的 **特征** 谱线，对大多数元素来说，它是元素的  **最灵敏（或分析线）线。**

2.空心阴极灯能发射出 **待测元素** 的特征谱线。

3.原子吸收线不是严格的几何线,而是具有一定的宽度，称为  **谱线轮廓** 。

4.谱线半宽度是指 **最大吸收系数一半（或最大发射线强度一半）**处谱线轮廓上两点之间的频率差Av或波长差AXO

5.1955年A. Walsh提出了采用  **锐线光源** ，通过测量 **峰值** 吸收的方法代替 **积分** 吸收,成功地解决原子吸收测量的困难。

6.原子吸收谱线的 **峰值吸收** 系数与吸收辐射的基态原子数成正比。

7.实现原子吸收的峰值吸收测量，必须满足的两个条件是：① **光源发射线半宽度远小于吸收线半宽度** ; ② **发射线与吸收线的中心频率一致**

8.紫外-可见分光光度法和火焰原子吸收分光光度法都是利用物质对光的选择性吸收原理, 但本质不同,前者是 **分子** 吸收，而后者是 **原子** 吸收。

9.原子吸收分光光度计是由 **光源 、原子化系统 、分光系统 、检测系统 和显示系统** 五部分组成。

10.空心阴极灯的阴极材料是  **待测金属元素的纯金属或合金**，管内充有**惰性气体氖或氩** ,操作参数是**灯** **电流** 。

11.原子化器主要有: **火焰**原子化器、**石墨炉**原子化器和**氢化物发生**原子化器三类，原子化器的作用是将试样中的**待测元素**转变为**基态原子**蒸气。

12.火焰原子化器中，火焰温度主要取决于燃气与助燃气的**种类**和**流量比**。

13.火焰原子化器一般由**雾化器**、**雾化室** 、**燃烧器**三部分组成。

14.火焰原子化器是利用**化学火焰的温度和气氛**实现待测元素的原子化;而石墨炉原子化器以**电热产生的高温**实现原子化。

15.石墨炉原子化过程分为**干燥、灰化** 、**原子化**和**净化**四个阶段程序升温。

16.石墨炉原子化法比火焰原子化法灵敏度高的原因是**原子化效率高。**

17.AAS法主要存在的干扰为**光谱干扰、电离干扰、化学干扰 、物理干扰和背景吸收。**采用标准加入法 只能消除**物理干扰**。

18.在原子吸收光谱法中，当吸收为1%时，其吸光度A为**0.0044**

19.在用火焰原子吸收法测定钠时，预先加入1%CsC12可排除 **电离干扰**。

20.在原子吸收法中，采用标准加入法定量时，绘制的校准曲线**不经过**坐标原点。

（五）简答题

**1.试述原子吸收分光光度法的基本原理，试从原理和仪器装置两方面比较AAS法与UV-Vis 法的异同点。**

原子吸收分光光度法的基本原理:光源发射的特征谱线通过被测物质的原子蒸气时，被待测 元素的基态原子吸收，在一定条件下被吸收程度与基态原子浓度成正比，从而进行元素定量分析。

紫外-可见分光光度法是基于物质分子对紫外-可见光区电磁辐射的吸收特征和吸收程度建 立起来的分析方法。



**2.在原子吸收分光光度法中，为什么常选择共振线作为分析线？**

原子吸收光谱是具有一系列特定波长的吸收谱线，或称特征谱线。从基态到第一电子激发 态的跃迁最容易，对大多数元素来说，共振线是元素的最灵敏线，因此，常作为分析线。

**3.简述引起原子吸收谱线展宽的原因。**

引起谱线展宽的原因可分为两类:一类是由原子的性质决定的，如自然线宽；另一类是外界 因素引起的，如热展宽、碰撞展宽等。自然线宽是无外界条件影响时的谱线宽度，多数情况下可 以忽略;热展宽（多普勒展宽）是原子在空间做无规则热运动所引起的变宽，它随温度升高而展 宽增加，是引起谱线展宽的主要原因之一;碰撞展宽可分为洛伦兹展宽（压力展宽）、霍尔兹马克 展宽（共振展宽）两类，是粒子间相互碰撞引起的谱线展宽，其中洛伦兹展宽是引起谱线展宽的 又一主要原因。此外，还有因外界电场引起的斯塔克展宽和磁场引起的塞曼展宽。但场致变宽 通常很小，可以忽略。

**4.原子吸收分光光度法的定量依据是什么？为什么元素的基态原子数可以代表其原子 总数？**

原子吸收分光光度法定量的依据是Lambert-Beer定律。当一束频率为V,强度为I0的共振辐 射通过厚度为L的原子蒸气时，一部分光被吸收,对共振辐射的吸收程度符合Lambert-Beer定律： A=Kc。K是与实验条件有关的常数。当实验条件一定时，吸光度与待测元素的浓度呈线性关系，这就是原子吸收分光光度法定量依据。

在原子蒸气中，会有基态原子与激发态原子共同存在。根据热力学的原理，在一定温度下达 到热平衡时,待测元素的激发态的原子数N,和基态原子数No的比值遵循Boltzmann分布定律。

实际工作中，T通常小于3000K、大多数元素的最强共振线都低于600nm，故对大多数元素来说Nj/N0

均小于1%，Nj与N0相比可忽略不计，基态的原子数N0可认为就是原子总数。

**5.单光束原子吸收分光光度计由哪几部分构成？简要说明各部分的作用。**

单光束原子吸收分光光度计由光源、原子化器、分光系统、检测系统和显示系统五部分组成。

光源的作用是发射待测元素的特征谱线；原子化器的作用是试样中的待测元素转变为基态 原子蒸气;分光系统的作用是将待测元素所需的共振线与邻近谱线分开;检测系统的作用是使光 信号转变为电信号，经过放大器放大，输入到读数装置中进行测量；显示系统的作用是把测定结 果显示、记录和进行数据处理。

**6.原子吸收分光光度法的光源应当符合哪些条件？为什么空心阴极灯能发射半宽度很窄的谱线？**

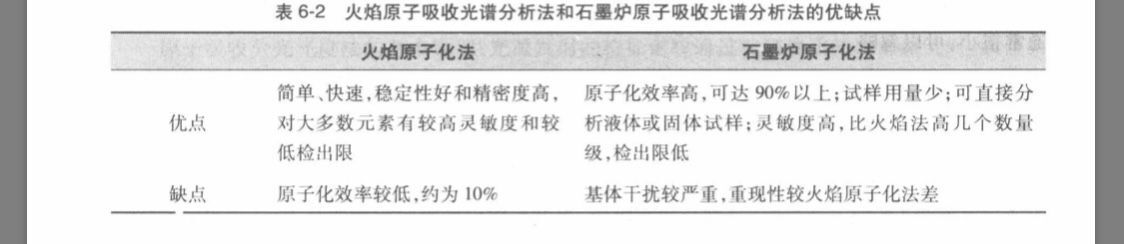
原子吸收分光光度法的光源应当符合以下条件:①发射线与吸收线的中心频率相同，发射线 的半宽度要明显小于吸收线的半宽度;②辐射的强度大;③稳定性好，使用寿命长等。空心阴极 灯能发射谱线半宽度很窄的谱线，这与灯的构造和工作参数有关。从构造上说，它是低压的，故 压力展宽小；工作条件上，灯电流较低，热展宽和自吸展宽较小。正是由于灯的压力展宽、热展宽 和自吸展宽较小，所以灯发射的谱线半宽度很窄。

**7.如何正确使用空心阴极灯？**

空心阴极灯的发光强度与工作电流有关。使用灯电流过小，放电不稳定；灯电流过大，溅射 作用增强，原子蒸气密度增大，谱线变宽，甚至引起自吸,导致测定灵敏度降低，灯的寿命缩短。 因此在实际工作中应选择合适的工作电流。

**8.试比较火焰原子吸收光谱分析法和石墨炉原子吸收光谱(GF-AAS)分析法的优缺点，并说明GF-AAS法绝对灵敏度高的原因。**

火焰原子吸收光谱分析法和石墨炉原子吸收光谱分析法的优缺点



石墨炉原子化法的灵敏度比火焰原子化的灵敏度高的原因：因为试样直接注入石墨管内，样品几乎全部蒸发并参与吸收，原子化效率可达90%。试样原子化是在惰性气体保护下，在还原性 气体的石墨管内进行的，有利于难熔氧化物的分解和自由原子的形成，自由原子在石墨管内平均 滞留时间长，因此管内自由原子密度高，绝对灵敏度达10-12~10-15g。比火焰法高几个数量级。

**9.原子吸收分光光度法中，用标准加入法进行定量分析时，应注意哪几点？**

标准加入法又称为直线外推法。①外推法所依据的是吸光度的加和性。因此，只适用于浓 度和吸光度呈线性关系的浓度区间。且只适用于A = Kc,而不适用于A = Kc+b。②至少应有4个 点，并且Cx,和C8最好比较接近。③加入的标准溶液必须与试样中待测元素的状态相同。标准加入法只能消除物理干扰以及与浓度无关的化学干扰,这两种干扰只影响曲线斜率，不会使标准曲线弯曲。④试剂空白值要用标准加入法求得，然后扣除。

**10.什么是背景吸收？怎样消除背景吸收？**

背景吸收是一种来自原子化器的连续光谱干扰，它包括分子吸收，光的散射、折射和火焰气体的吸收等。

消除背景吸收的方法有:改用高温火焰；采用长波分析线；分离或转化共存物。现代原子吸收分析仪都配有扣除背景吸收的装置，常用的有氘灯背景校正、塞曼效应背景校正。

**H.简述原子吸收分光光度法的主要干扰有哪些？如何消除或减少这些干扰？**

原子吸收分光光度法的主要干扰有光谱干扰、电离干扰、化学干扰、物理干扰和背景吸收等。

消除光谱干扰的方法有另选分析线、减小狭缝宽度，或预先分离试样中的干扰元素。

消除电离干扰的方法是加入消电离剂。

抑制化学干扰的方法有:加入释放剂、保护剂或缓冲剂。另外，还有提高原子化温度、化学分离等方法。

消除物理干扰的办法:配制与被测试样组成相近的标准溶液或采用标准加入法。若试样溶液的浓度高，还可釆用稀释法。

消除或减少背景吸收的方法:一般釆用仪器校正背景方法，有邻近非共振线背景校正、氘灯背景校正、塞曼效应背景校正和自吸效应背景校正法。

**12.简述氘灯扣除背景的原理。**

当空心阴极灯发射的特征谱线通过原子吸收区时，测得的是原子吸收和背景吸收的总和。当 笊灯光源通过吸收区时，测得的主要是宽带的背景吸收，即连续光源——氘灯的辐射，由于连续光源的带宽远大于待测元素的吸收线，所以待测元素吸收减弱的光强度相对于入射光强度可忽略不计，此时测得的吸收值为背景吸收，将两次测定结果相减,其差值就是扣除背景吸收的净原子吸收。

**色谱法分析概论**

（-）名词解释

1. chromatography:即色谱法，是利用混
2. 合物中各组分在两相（固定相和流动相）中吸附、分 配、离子交换、亲和力、分子尺寸等差异,使固定相对各组分的保留作用不同，当两相做相对运动 时，不同组分产生反复多次的差速迁移而进行分离分析的方法。
3. differential migration:即差速迁移，在色谱分离过程中，当流动相携带试样对固定相做相对 运动时，由于试样中各组分在固定相和流动相之间的作用力（如吸附力、溶解力、离子交换力、分 子排阻力和亲和力等）有微小差别，使得不同组分被流动相运载移动的速率不同，致使性质有微 小差异的不同组分被分离的现象。

3- partition chromatography:即分配色谱法，利用被分离组分在互不相溶的固定相和流动相中 溶解度不同而实现分离的方法。

1. adsorption chromatography:即吸附色谱法，根据吸附剂对样品中各组分吸附能力的不同而 实现分离的方法。
2. ion exchange chromatography:即离子交换色谱法，以离子交换剂作为固定相，利用不同待测 离子对固定相交换能力的差别而实现分离的色谱法。
3. size exclusion chromatography：即尺寸排阻色谱法，以多孔性凝胶为固定相，按照分子大小 顺序对试样中各组分进行分离的色谱法。
4. 边缘效应:是指同一组分的斑点在薄层板中部比在边缘处移动速度慢，即同一组分板中 部的&值比边缘两侧的*R,*值小的现象。
5. 相对比移值:原点至待测样品斑点中心的距离0）与原点至参考物质斑点中心的距离（a） 之比，用馬表示，即*R,=*—。

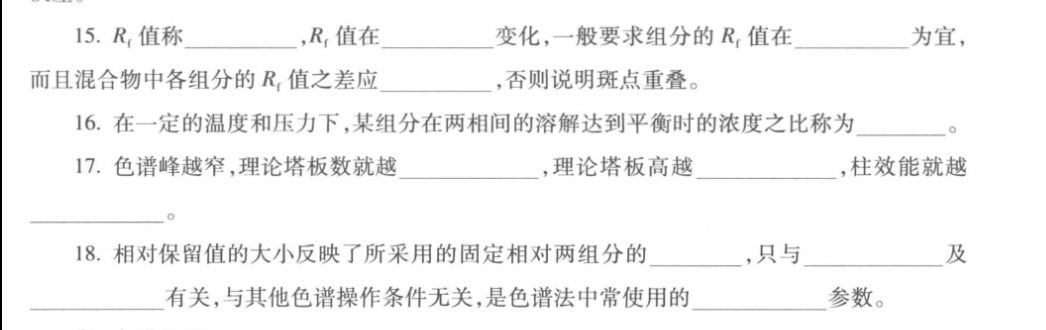
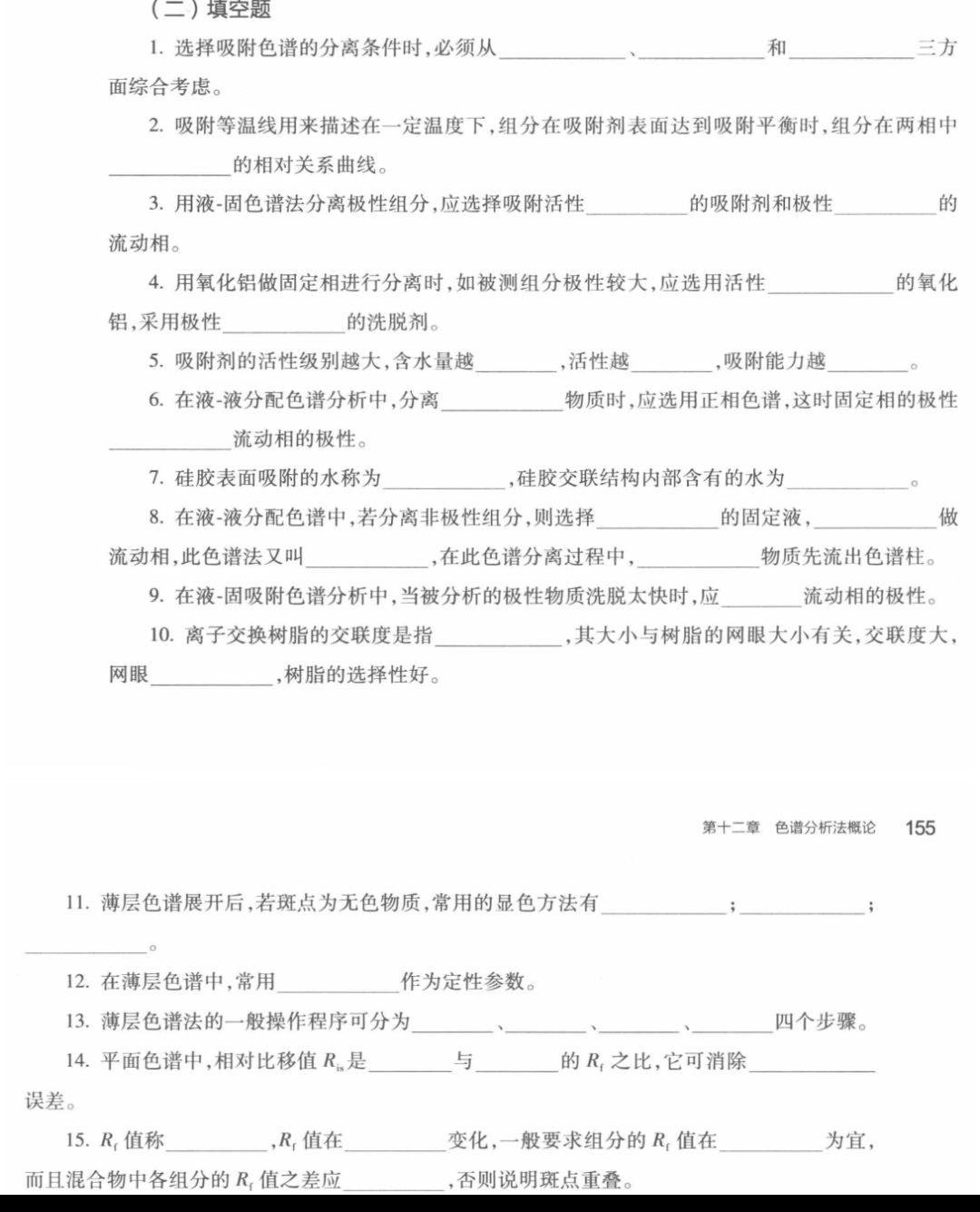
*a*

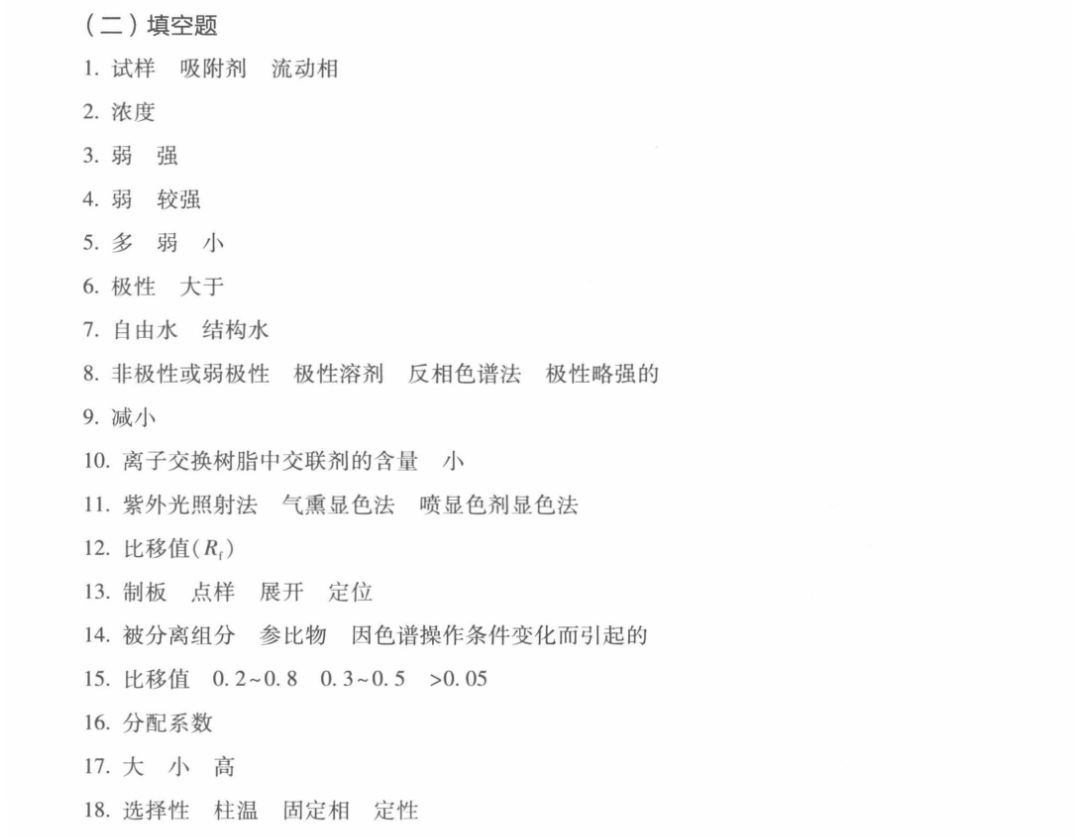
1. 吸附等温线:在一定温度下，组分分子在吸附剂表面被吸附达到平衡时，在两相中浓度之 间的关系的曲线。
2. 基线：在一定色谱条件下，没有组分、仅有流动相进入检测系统时产生的信号 曲线。

1.选择吸附色谱的分离条件时，必须从 试样、吸附剂、流动相

面综合考虑。

1. 吸附等温线用来描述在一定温度下，组分在吸附剂表面达到吸附平衡时，组分在两相中 浓度 的相对关系曲线。





3（五）简答题

1. **色谱峰的峰宽有几种表示方法，它们之间有什么关系？**

色谱峰的峰宽有3种表示方法：

（1） 基线宽度（wb）：又称峰底宽度，通过色谱峰两侧的拐点做切线，切线与基线交点间的 距离。

（2） 半高峰宽（WI/2）:为峰高一半处做基线的平行线与峰两侧交点间的距离。

（3） 标准偏差：为呈正态分布的色谱峰上两侧拐点间距离的一半，即0. 607倍峰高处峰 宽的一半。

它们之间有以下关系：

Wb = 4\*标准偏差 WI/2 = 2.354标准偏差

1. **液相柱色谱法按分离原理可分为几类？在实际操作过程中如何选择固定相和流动相？**

色谱法按分离原理主要分为吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法和尺寸排阻色谱 法等。

对于吸附色谱法，分离极性小的物质，一般选用吸附能力强的吸附剂，分离极性强的物质，应 选用吸附能力弱的吸附剂。然后根据“相似相溶”原理选择流动相，即分离弱极性或非极性的组 分，选用弱极性或非极性洗脱溶剂，分离强极性或中等极性的组分，选用强极性或中等极性的 溶剂。

对于分配色谱法，固定相与流动相（两分配相）的选择要注意两个方面:①两个分配相的极 性应相差较大，且彼此互不相溶;②样品中各组分在固定液中溶解度应较大，在流动相中的溶解 度要相对小些。

对于离子交换色谱法,分离阳离子时，选用阳离子交换树脂做固定相;分离阴离子时，选用阴 离子交换树脂做固定相。流动相大多釆用水溶液和一定pH的缓冲溶液。

对于尺寸排阻色谱法，根据分离化合物的分子量大小,选择不同种类和型号的凝胶做固定 相，流动相需根据固定相性质选择，要与色谱仪匹配。

1. **离子交换色谱法中，影响组分离子保留情况的主要因素是什么？**

离子交换色谱法中,影响组分离子保留情况的主要因素有两个:一是流动相溶液的pH。pH 对弱酸或弱碱的保留尤其重要，因为pH将影响其主要存在形式，即主要以离子形式存在,还是以 未解离的分子形式存在。另外PH的改变会影响交换平衡，进而影响被分离离子的竞争交换能 力。为了得到好的分离效果，常通过选用各种缓冲溶液控制流动相的pH,使之恒定在最佳的pH 范围内。二是流动相的离子强度，增大流动相的离子强度,将减弱试样组分离子的竞争交换能 力，使试样组分离子的保留值降低。

1. **组分在硅胶薄层板A上展开，其比值为0. 41,在硅胶薄层板B上,用同样的溶剂系统展 开，其比移值值为0.55,能否说明A板的活性大于B板的活性？为什么？**

能说明A板的活性大于B板的活性。因为在展开溶剂系统相同的情况下，组分A板上的*R,* 值为0. 41,在B板上的*R,*值为0. 55,说明A板的吸附剂对组分的吸附能力比B板吸附剂对组分 的吸附能力强。吸附剂吸附能力的强弱可以用吸附剂的活性大小表示W吸附能力越强，吸附剂 的活性越大。

1. **薄层色谱的显色方法有哪些？**

常用方法有紫外光照射法、气熏显色法和喷洒显色法3种。

1. **硅胶中具有吸附活性的基团是什么？影响其吸附活性的因素又是什么？**

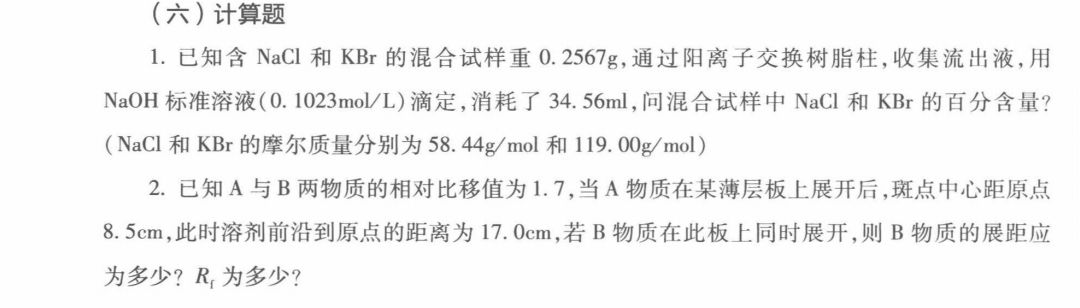
I

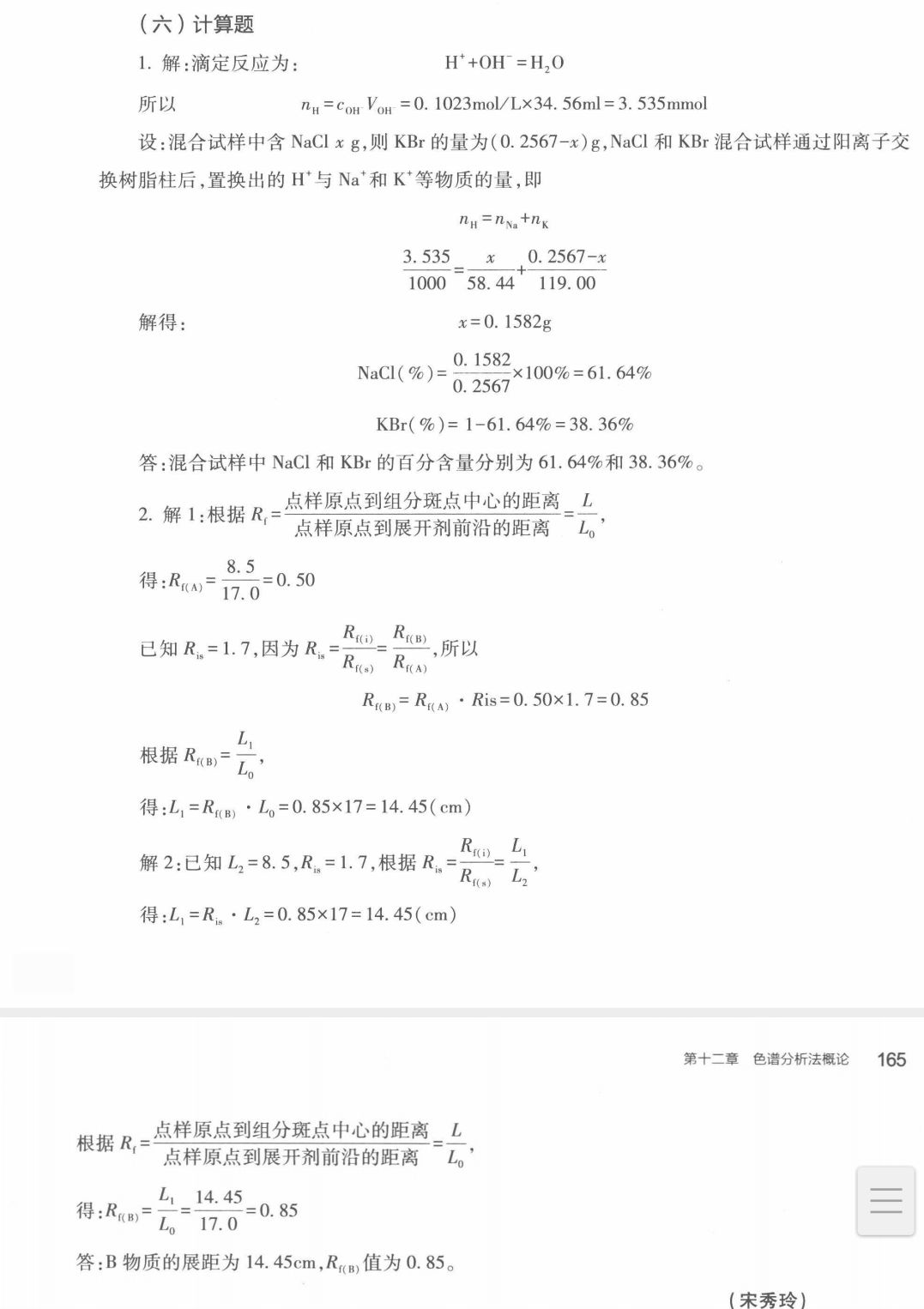
硅胶中具有吸附活性的基团是硅羟基（―Si—OH）,硅羟基对不同极性的物质具有不同的 吸附能力，影响其吸附活性的因素主要是含水量，含水量高，则吸附力下降。

8.**下表是用薄层色谱法分离A+B两混合组分的情况,A、B两组分哪一个极性大?**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品** | **展开剂 -** | *R,* | | **结果** |
| A | B |
| A+B | 苯 | 0. 45 | 0. 42 | 分不开 |
| A+B | 苯+乙醇 | 0. 38 | 0. 52 | 可分开 |

B的极性大。因为展开剂极性加大时,极性大的组分&增大(根据相似相溶原理)。





**气相色谱法**

(-)名词解释

1. 容量因子:分配比或容量比，是指一定温度、压力下，组分在两相间达到分配平衡时，组分 在固定相与流动相中的质量之比。
2. 基线:在一定色谱条件下，没有组分、仅有流动相进入检测系统时产生的信号曲线。
3. 分离度:又称分辨率，为相邻两色谱峰保留值之差与两峰宽平均值之比值,是衡量色谱柱 总分离效能的指标。
4. 校正因子:表示单位峰面积或峰高所代表的物质的质量。分绝对校正因子和相对校正因 子。绝对校正因子是指单位峰面积或峰高所代表组分的质量。绝对校正因子会随色谱实验条件 而改变。相对校正因子是指某物质与所选定的基准物质的绝对校正因子之比，实际工作中所指 的校正因子一般是指相对校正因子。
5. 保留时间:指组分从进样到出现峰最大值所需要的时间。它包括组分随流动相流经色谱 柱的时间和被固定相滞留的时间。是色谱定性的依据。
6. 相对保留值(r21):指在相同操作条件下，组分2与组分1的调整保留值之比，即它表示色谱柱 固定相对不同组分的选择性。
7. 死时间：指不被固定相保留的组分，从进样到出现峰最大值所需要的时间。反映流动相 通过色谱柱所用时间。
8. 调整保留时间(tr’)：等于组分的保留时间减去死时间，即*t'R = tK-tao*它反映组分被固定相滞留的时间。
9. 峰底宽度(*WJ* :指在峰两侧拐点处做切线与峰底相交两点间的距离。
10. 半峰宽(r1/2):指峰高一半处的峰宽。
11. 峰面积 用W表示，指色谱峰与峰底包围的面积。是定量参数。
12. 峰高 用人表示,指色谱峰最大值到峰底间的距离。是定量参数。

**表13-1常用气相色谱检测器**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **名称 类型** | | **检测原理** | **特点及应用范围** |
| 火焰离子化检测器  (FID) | 质量型 | 利用有机物在氢火焰的作用下化学电 离成离子,并于高压电场中形成离子流 电信号 | 对绝大多数有机物有较高的灵敏 度，线性范围宽，响应快且稳定性 好,适合痕量有机物分析 |
| 电子捕获检测器  (ECD) | 浓度型 | 利用辐射源所产生的放射线使氮气分 子离子化，形成稳定的基流，当色谱柱 分离后的含电负性基团(如含卤素、硫、 磷、氮等)组分通过检测器时，俘获电 子，使基流变化而产生信号 | 对含电负性基团物质灵敏度高。 特别适合于痕量药物、农药及含电 负性基团环境污染物的分析 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 续表 | | |
| **名称** | **类型** | **检测原理** | **特点及应用范围** |
| 火焰光度检测器  （FPD） | 质量型 | 利用在富氢火焰中，含硫、磷化合物被 激发，发出特定波长的光，经光电倍增 管将光信号转化成电信号 | 对含硫或磷化合物灵敏度高，其响 应信号与浓度在双对数坐标纸上 呈线性。特别适用于含痕量硫、磷 化合物的分析 |
| 热离子检测器  （TID） | 质量型 | 又称氮磷检测器。利用在火焰离子化 检测器的喷嘴附近放置碱金属化合物， 使含氮或含磷待测组分生成离子增加， 从而使电信号增强 | 对含氮、含磷化合物灵敏度高。特 别适合于含氮或含磷的药物及其 代谢产物等的痕量分析 |

1-在GC分析中，为改善对宽沸程样品的分离效果和缩短分析周期，常采用 程序升温 方法。

1. 理论塔板数反映了 柱的效能 。
2. 正辛烷在某色谱柱上的保留时间为815秒，半峰宽为41. 3秒，则其理论塔板数是 2158
3. 在气-液色谱中，分离非极性物质，一般选用 非极性 固定液，此吋试样中各组分按 沸点高低的顺序 流出色谱柱, 沸点低 的先流出， 沸点高 的后流出。
4. 在GC分析中，为了测定试样中的烷煙化合物，可釆用的检测器为 FID 。
5. 气-液色谱分析中，柱温升高,分离度\_降低\_\_\_\_\_\_\_\_ ，保留时间 \_缩短\_\_\_\_\_。
6. GC分析中的总分离效能指标是 分离度 ，它受 柱效能 、柱选择性 和 柱容量 三个参数控制。
7. 在GC分析中，选择固定液的原则是 相似相溶 ，选择柱温的原则是 \_\_在使最难分离物质对得到分离的前提下，尽量釆用较低柱温\_\_\_。
8. Van Deemter方程式*为H=A+B/u+Cu,*三项分别指 涡流扩散项 、分子扩散项 和 传质阻力项。
9. ECD检测器常用的载气是 高纯氮气 ，用于 含有电负性基团 物质的测定。
10. 仅有载气通过色谱柱时,检测器的响应信号随时间的变化曲线称为 基线 。
11. 色谱分析中，若r. = 1,表示固定相对两组分 不具有选择性 ，两组分 没有 分离。
12. 气相色谱仪由 气路系统 、进样系统 、 分离系统 、和检测系统 记录系统 五部分组成。
13. 色谱峰的 峰宽 反映了分离过程的动力学因素，而色谱峰的 保留值 取决 于色谱分离过程的热力学因素。
14. 从范氏方程的分子扩散项考虑，要提高柱效，柱温应 较低 ，载气流速应 较高 ，选用的载气分子量应 较大 *。*
15. 选择汽化室温度时，一般是要求在该温度下，能使 试样瞬间汽化而不分解 ，所以通常选在高于

试样沸点

1. 色谱定量方法中，对进样量要求严格的是 外标法 定量方法。
2. 在气-液色谱中，流动相是 气体 ，固定相是 液体 的色谱法，样品和固定相间的作用机制是 溶解 ;被分离组分分子与固定相性质越近，则它们之间的作用力越 大 ，该组分在柱中的分配系数*K*就越 大 ,组分在柱中停留的时间越 长 ,流出越 慢 。
3. 色谱柱装好后，一般都需老化一定时间。其目的是 使固定液均匀分布在载体表面 和 除去剩余溶剂和挥发性杂质 。
4. 组分的分配系数越大，在色谱柱中保留时间越 长 。
5. 选择柱温时，若分离是主要矛盾，宜用 较低 的柱温;若分析速度是主要矛盾，宜用 \_\_\_\_较高 的柱温。
6. 在GC分析中，若汽化温度过低，样品不能迅速汽化，则峰形变 宽 ;若升高柱 温,则保留时间变 短 ,峰形变 窄 。色谱分析选择载气主要考虑 检测器 的特性，其次考虑对 分析速度 和 柱效 的影响。载气的性质对柱效的影响主要表现在 扩散 系数上。
7. 某组分在色谱柱中的如=184s,已知妬=58s,则此组分的X 2.17 。
8. 简述气相色谱法的分离过程，并说明两组分分离的首要条件是什么？

气相色谱法分离过程:样品被载气携带进入色谱柱，由于柱内固定相对样品各组分有不同的 吸附或溶解能力，当样品各组分随载气通过色谱柱时，就会产生差速迁移而逐渐分离。

两组分分离的首要条件:两组分分配系数或容量因子（分配比）不同。

1. 什么是分离度？为什么可以用分离度作为色谱柱的总分离效能指标？

分离度*R*定义为相邻两组分保留值之差与其色谱峰峰底宽度平均值之比。

当上=1时，表示两组分的调整保留时间相等，这时，无论怎样提高柱效也无法使两组分分 离。因此,孔尹1是两组分分离的前提条件。但是，上越大，只说明两组分的保留时间相差比越 大，即两组分色谱峰的峰顶已分开。如果柱效不高，即色谱峰很宽，则两组分的色谱峰仍得不到 良好分离。因此，单独用柱效或选择性不能真实反映组分在色谱中的分离情况，而犬是既能反映 柱效又能反映选择性的综合指标，因此*R*可以作为色谱柱的总分离效能指标。

1. 气相色谱分析的实验条件选择包括哪些方面？

气相色谱分析的实验条件选择应包括固定相的选择、载气种类及流速的选择、色谱柱箱温 度、检测器和汽化室的温度选择、检测器和进样方式的选择等。

1. 评价检测器的性能指标有哪些？

评价检测器的性能指标有灵敏度、敏感度、线性范围等。

1. 何谓程序升温？程序升温有什么优点？什么样品霞要程序升温？

在气相色谱中，柱温按照设置的程序连续地随时间线性或非线性升高的过程。其优点是:可以使 宽沸程混合物中各组分都能在适宜的柱温下进行分离、各组分在色谱柱中都有适宜的保留、色谱峰峰 形窄、分析速度快。对于宽沸程混合物,由于低沸点组分会因柱温太高而使色谱峰互相重叠,高沸点组 分因柱温太低而出峰很慢，峰形宽且平，甚至不出峰。对于这类样品需要采用程序升温分析。

1. 何谓内标法？它有什么特点和用途？如何选择内标物？

内标法是将一定量按要求选定的纯物质作为内标物，加入到准确称量的试样中，根据被测试 样和内标物的质量比及其相应的色谱峰面积之比，来计算被测组分的含量。

内标法的优点：测定的结果较为准确，由于是通过测量内标物及被测组分的峰面积的相对值 来进行计算的，因而在一定程度上消除了操作条件等的变化所引起的误差。内标法的缺点:操作 程序较为麻烦，每次分析时内标物和试样都要准确称量，有时寻找合适的内标物也有困难。内标 法适宜于复杂试样及微量组分的定量分析。

对于内标法定量分析来说，内标物的选择是极其重要的。它须满足以下条件：

内标物应是该试样中不存在的纯物质;能溶于试样中;其色谱峰应与试样中其他组分的色谱 峰分开，且在待测组分附近出峰；内标物的加入量应与待测组分的含量接近。

1. 用气相色谱分析法定量测定时，常需用校正因子校正响应值以或人），为什么？是否每种 定量方法都需用校正因子加以计算？

在气相色谱分析中，相同量的同一种物质在不同检测器上往往有不同的响应灵敏度;相同量 的不同物质在同一检测器上的响应灵敏度也往往不同，产生不同的峰面积或峰高。也就是说，试 样中各组分峰面积或峰高的相对百分数并不等于试样中各组分的百分含量。因此，有必要引入 校正因子，使校正后的峰面积或峰高可以定量地代表物质的量。

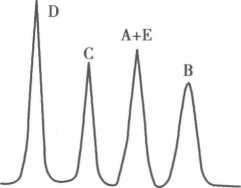
气相色谱常用定量方法中的归一化法和内标法需要用校正因子加以计算。

8-气相色谱分析中计算理论塔板数和有效塔板数的方法有何不同？两种方法哪一种更符 合实际情况，为什么？

相对于理论塔板数，有效塔板数扣除了组分不参与分配的死时间，因此，用有效塔板数反映 的柱分离作用完全是固定相对组分的作用，更加真实地反映了色谱柱效能的高低。

1. 在一根色谱柱上，欲将含A、B、C、D、E五个组分的混合试样分离。查得各组分的分配系数大小如:*KB >k. >Kc >kd , ke=ka* ,试定性地画出它们的色谱流出曲线图，并说明其理由。

色谱流出曲线如下



色谱流出曲线

根据tr=tm（1+k）=tm（1+K\*Vs/Vm），因为，在一定条件下，tm为定值，即tr与K成正比,K越大， tr越大,组分在柱中停留的时间越长，因此出峰次序为K小的先出,K大的后出。

1. 气相色谱分析常用的检测器有哪几种？各主要适用于测定哪些物质？

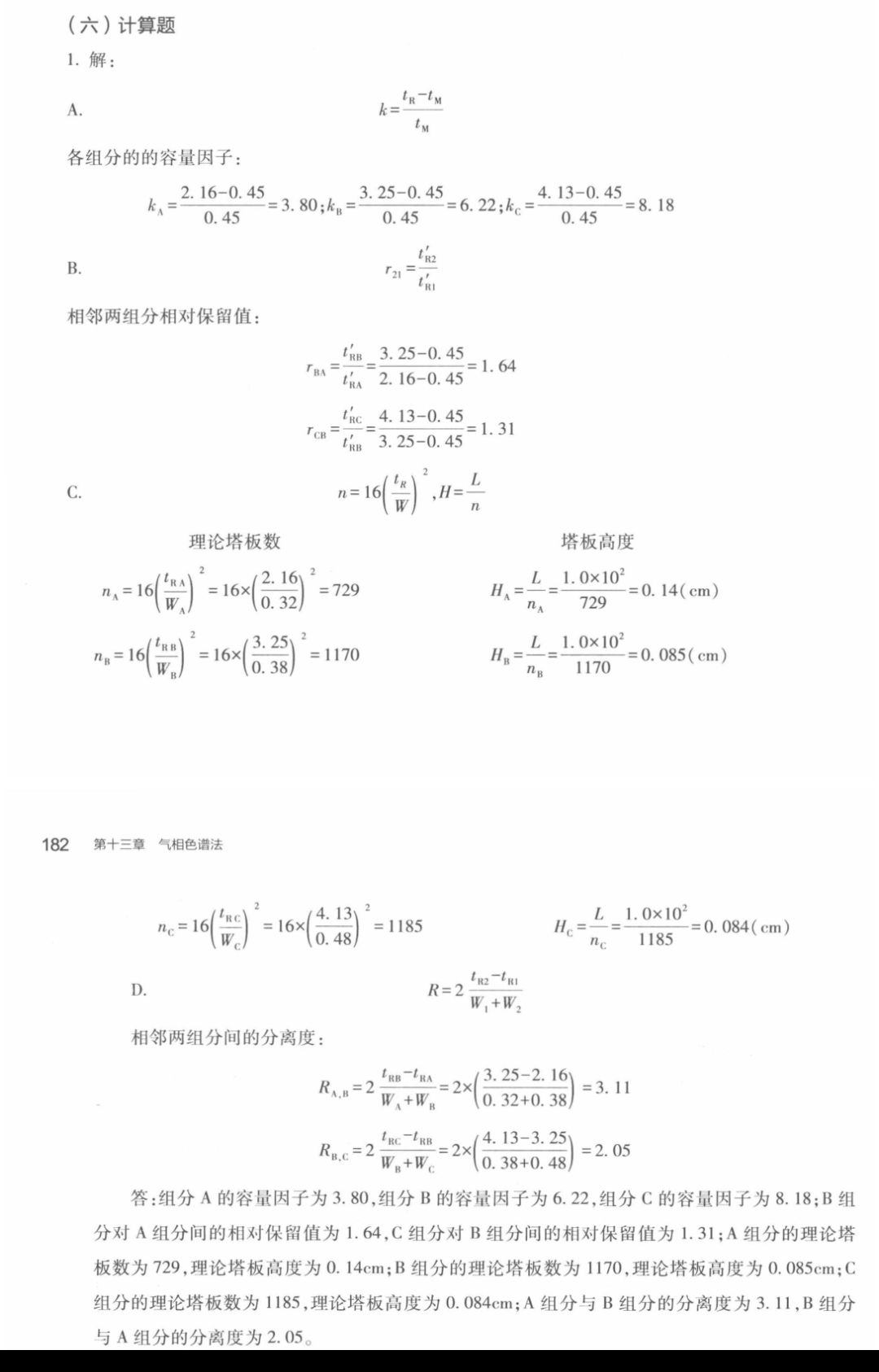
气相色谱常用检测器有：

1. 火焰离子化检测器(FID)：又称氢火焰离子化检测器。对绝大多数有机物有很高的灵敏 度，线性范围宽，响应快且稳定性好，适合痕量有机物分析。
2. 电子捕获检测器(ECD)：特别适合于痕量药物、农药及含电负性基团环境污染物的 分析。
3. 火焰光度检测器(FPD)：特别适用于含痕量硫、磷化合物的分析。
4. 热离子检测器(TID)：又称氮磷检测器。多用于痕量含氮、磷环境污染物的分析。
5. 热导检测器(TCD)：利用被测组分与载气的热导率不同来检测组分浓度的变化。通用 型检测器，但灵敏度较低。
6. 计算题
7. **Below data of a GLC column ( L = 1. 0m) were given under operating conditions:**

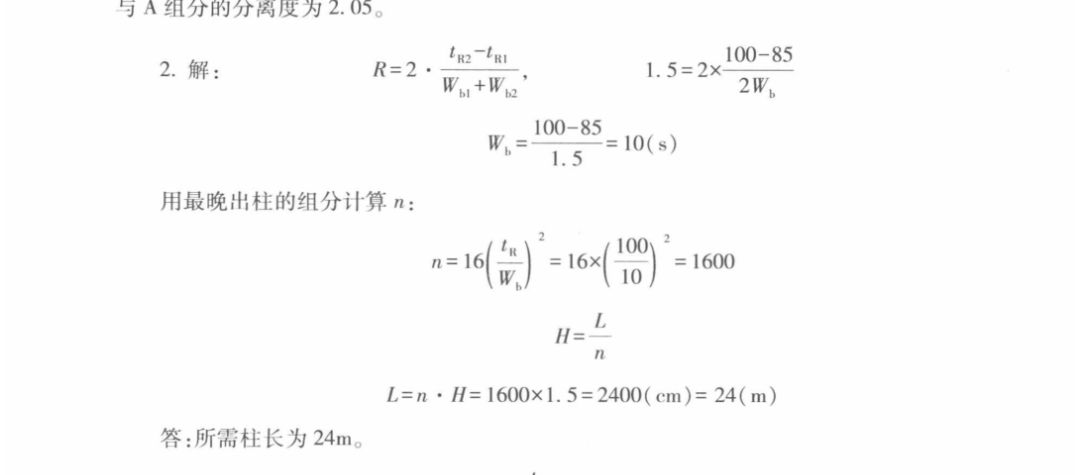
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Compound** | **Retention time (min)** | **Peak width at base (min)** |
| **A** | **2. 16** | **0. 32** |
| **B** | **3. 25** | **0. 38** |
| **C** | **4. 13** | **0. 48** |

**Calculate:**

1. ***k* of each compound (ZM = 0. 45min)**
2. **rjs value of each adjacent pair of compound**
3. **the number of theoretical plates and plate height for each compound**
4. **the resolution for each adjacent pair of compound**

****

1. **It is desired to just resolve*{R =* 1. 5 ) two gas-chromatographic peaks with retention times of 85s and 100s, respectively, using a column that has an *H* value of 1. 5cm/plate under the operating condi­tions. What length column is required ? Assume the two peaks have the same base width.**

****

1. **在一个柱效相当于4200有效塔板数的色谱柱上，十八烷及a-甲基十七烷的调整保留时 间分别为15. 05分钟及14. 82分钟，求:①这两个化合物在此色谱柱上的分离度是多少？②欲使 分离度*R*达到1. 5,则需多少有效塔板数？**

两组分相对保留值为 r21=t'r2/t'r1=15.05/14.82=1.02

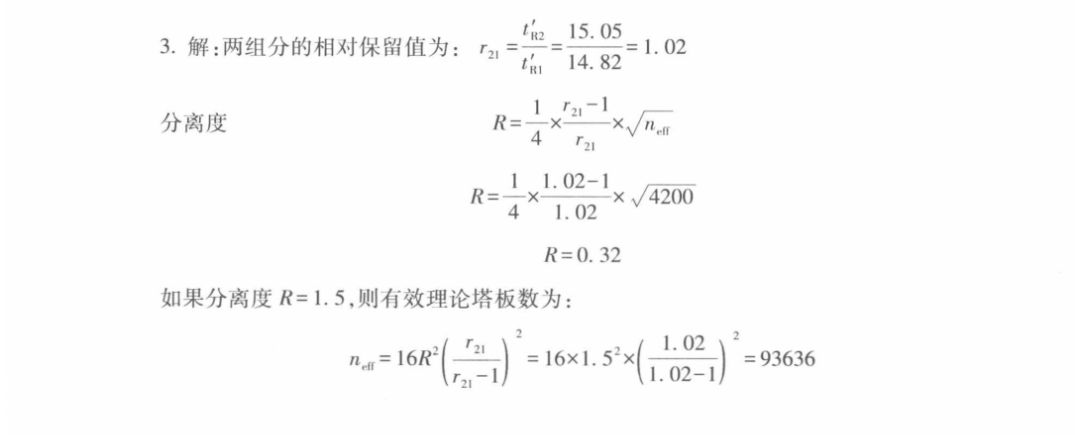
分离度 R=1/4\*(r21-1/r21)\*根号下neff

R=1/4\*（1.02-1/1.02）根号下4200

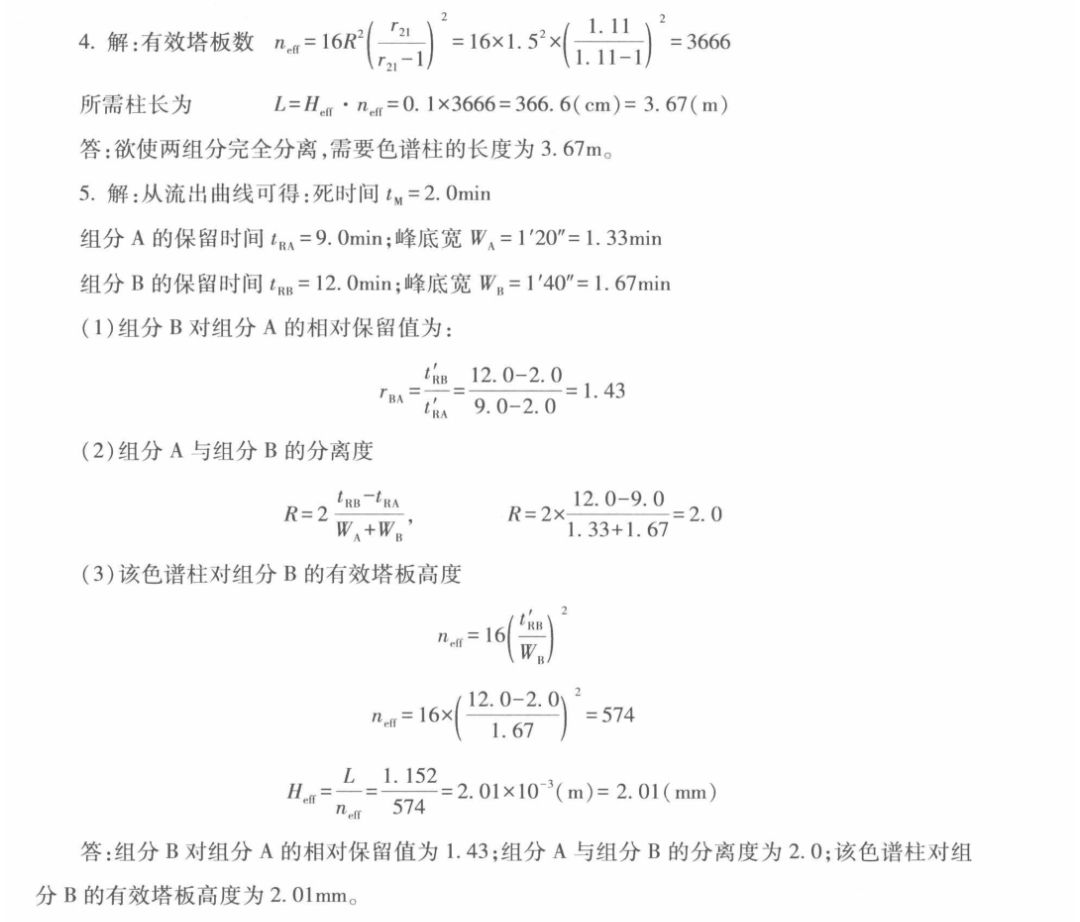
R=0.32

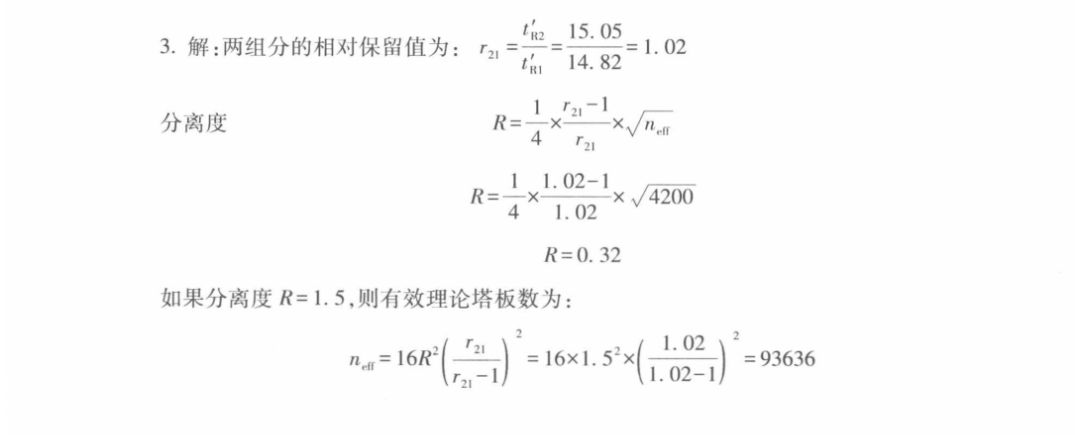
如果分离度为1.5，则有效理论塔板数为

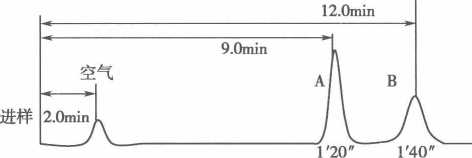
Neff=16R^2\*(r21/r21-1)^2=16\*1.5\*1.5\*(1.02/1.02-1)^2=93636

****

1. **分析某样品吋，已知两组分相对保留值r21 = 1.11,欲使两组分完全分离，需要多长的色谱 柱？(Heff=0.1cm)**

****

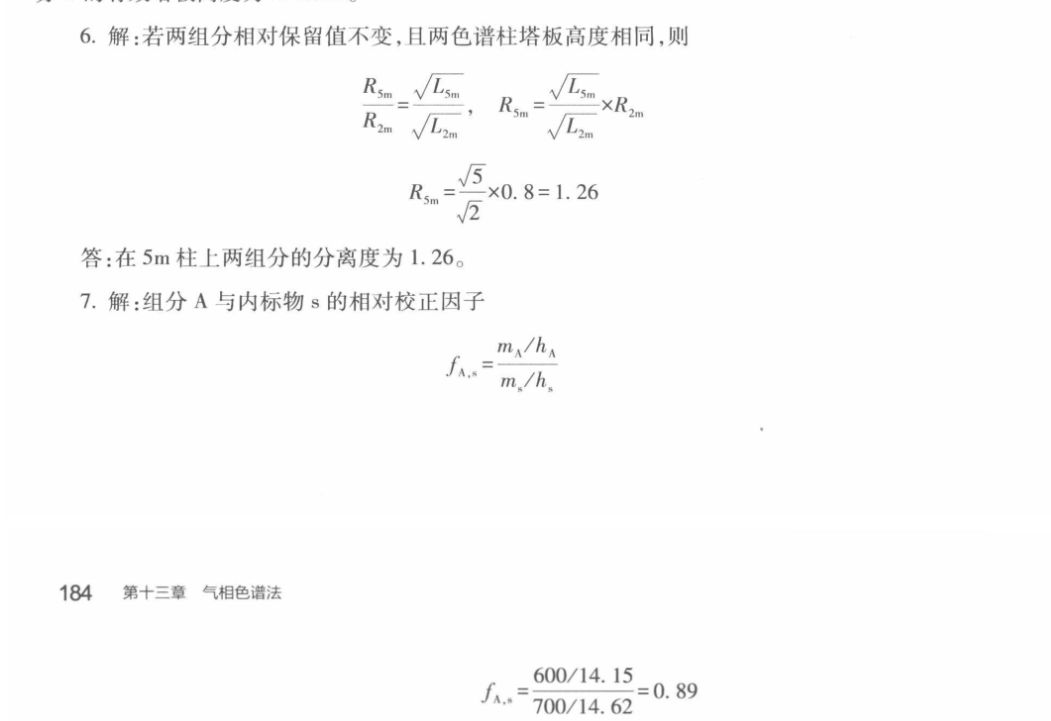
1. **在某1. 15m长的色谱柱上分离样品得如下色谱图**

****

**试计算:①组分B对组分A的相对保留值;②组分A与组分B的分离度;③该色谱柱对组分**

**B的有效塔板高度。**

1. **2m色谱柱上两组分的分离度为0. 8,如果使其相对保留值不变,那么在5m的色谱柱上的 分离度是多少？假设两根色谱柱塔板高度相同。**
2. **用GC法测定样品中A组分的含量，用A组分的纯物质和内标物配制溶液,使物质A含 量为600微克/ ml,内标物含量为700微克/ml,进样得峰高为14.15cm和14.62cm。称取样品 0. 2500g,配成溶液，加入内标物4. OOmg,进样得组分A峰高21. 87cm,内标峰高19. 96cmo求样 品中组分A的含量。**



**高效液相色谱法**

1. gradient elution：§P梯度洗脱。在分离过程中按一定程序改变流动相中各种溶剂的配比， 以改变流动相的极性、离子强度或pH等，使样品中各组分都能在最佳的人下出峰，既能使复杂样 品中各组分都能达到良好分离，又可以缩短分析周期，提高分析速度。梯度洗脱适用于容量因子 *k*范围很宽的复杂样品的分离分析。
2. 溶剂强度参数e°：吸附色谱中，表征溶剂在选定吸附剂上相对极性的大小，以及溶剂分子 对吸附剂亲和程度的参数。数值越大，表明溶剂极性越强，溶剂与吸附剂的亲和能力越强，则越 易从吸附剂上将被吸附的溶质洗脱下来，即对溶质的洗脱能力越强，从而使溶质在固定相上的容 量因子*k*减小舟减小。

3.化学键合相:利用化学反应把各种不同类型的有机基团键合到载体（如硅胶）表面而制成 的固定相称为化学键合固定相

填空

1. 高效液相色谱仪一般由 高压输液系统 、 进样系统 、 分离系统 、 检测系统 和数 据记录与处理系统组成。
2. 高效液相色谱仪中常用的检测器有 紫外可见光检测器 、 电化学检测器 、 荧光检测器 、 蒸发光散射检测器和示差折光检测器。
3. 根据HPLC分离机制的不同，可将其分类为 液固吸附色谱 、 液液分配色谱 、 离子色谱 、 尺寸排阻色谱 等。
4. 液-液色谱中，流动相极性 小于 固定相极性的称为正相分配色谱。
5. 高效液-固色谱中，待测组分与极性吸附中心的相互作用力，会随待测组分中官能团极性 的 增加 或极性官能团数目的 增加而增加，使待测组分的保留时间 增大 O
6. 高效液相色谱中，分配色谱的固定相多采用 化学键合固定相 。
7. 高效液相色谱的发展趋势是减小 填料粒度 和 柱内径 以提高柱效。
8. 高效液相色谱中，通过改变流动相 组成 以改变其 极性 和 ＰＨ , 可调整岀峰时间并改善分离度。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 9.高效液相色谱中,Van Deemter方程中的分子扩散 | | 项很小，可忽略不计，该方程式可写 | |
| 成H=A+Cu 。 |  |  |  |
| 10.利用 化学反应 | 把各种不同类型的有机基团 | 键合到 载体 | 表面而制成的 |

固定相称为化学键合固定相。

1. 与涂渍固定液的固定相相比，化学键合相固定相的优点有:① 传质速度快 ，柱效高; ②固定液不流失,增加了 色谱柱的稳定性和使用寿命 ；③由于可以键合不同性质的官能团，改善固定相的性能， 所以提高了 选择性 ，适用于分离几乎所有类型的化合物;④通过利用 梯度 洗脱方 式，对*k*值较宽的样品也能得到很好的分离效果。
2. 反相键合相色谱中,通常以 ODS 为固定相。流动相的主体成分是 化学键合相 O 为改善分离选择性，通常加入的极性改性剂有 水 、 甲醇 和 乙腊四氢味喃 *。*
3. 以凝胶为固定相，利用凝胶的 孔径 对样品中各组分分子 体积 阻滞作 用的差别实现分离的色谱法，称为分子排阻（凝胶）色谱法。其中，以水溶液作为流动相的尺寸 排阻色谱法称为 凝胶过滤色谱 ，以有机溶剂作为流动相的尺寸排阻色谱法称为 凝胶渗透色谱 。 凝胶色谱的选择性只能通过选择合适的 固定相 来实现。分子量 较大 的分子 先出峰。
4. 以硅胶为载体的化学键合相填料，其合适的pH使用范围是 2-8.5 。过低或过高 的pH将导致键合相的脱落或硅胶基体溶解。
5. 反相色谱中，流动相极性 大于 固定相极性。 极性相对较大 的组分先出峰。
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 变的是流动相溶剂的配比，以改变流动相的 极性 或 ＰH 而不是温度。
7. 高效液相色谱中，引起色谱峰展宽的因素可分为 柱内展宽 和 柱外展宽 两种。
8. 吸附柱色谱法中流动相的选择一般采用 相似相溶 原理。

19、流动相的处理主要包括 纯化 和 脱气 。

简答

1. **依据常用溶剂极性参数表，将下列常用溶剂按极性大小顺序进行排列：水、乙醍、乙腊、甲 醇、丙酮、苯。**

水〉乙月青〉甲醇〉丙酮〉乙醍〉苯。

1. **在HPLC分析中，选用键合十八烷基为固定相，乙腊及水为流动相，判断下列组分的流出 顺序,并说明理由。**

A.苯甲酸；B.苯甲酸甲酯;C.苯甲酸丁酯;D.苯甲酸乙酯

使用键合十八烷基作为固定相，乙月青和水作为流动相，该色谱为反相化学键合色谱。该色谱 条件下，样品中组分极性较大的先出峰。因为碳链越长，极性越小，所以各组分的极性大小顺序 为:A>B>D>C,则流出顺序为:A->B—>DtC。

1. **分别列出下列两组化合物在正相色谱和反相色谱中的洗脱顺序。**

①正庚烷、正己醇、苯;②乙酸乙酯、乙醍、硝基丁烷。

1. 流动相极性小于固定相极性的色谱，称为正相色谱。正相色谱中，极性小的组分先流 出，极性大的组分后流出。两组化合物的流出顺序分别为:①正庚烷＞苯＞正己醇;②乙醍〉乙酸 乙酯〉硝基丁烷。
2. 流动相极性大于固定相极性的色谱，称为反相色谱。反相色谱中，极性大的组分先流 出，极性小的组分后流出。两组化合物的流出顺序分别为：①正己醇＞苯＞正庚烷;②硝基丁烷〉 乙酸乙酯〉乙醍。
3. **流动相为什么要预先脱气，常用的脱气方法是什么？**

流动相中所溶解的气体可造成流动相流速的不稳定,使谱图上的参数发生变化；当气泡进入 检测器，可引起光吸收及电信号的变化，基线波动，干扰检测；溶解在溶剂中的气体进入色谱柱 时,可能与流动相、固定相或样品中某些组分发生化学反应，给分离和分析结果带来误差。因此， 流动相在使用前必须进行脱气处理。常用的脱气法有超声波振荡脱气法。

1. 在硅胶柱上，以甲苯为流动相,某组分的保留时间为20分钟。若改用四氯化碳或乙醍为 流动相，该组分的保留时间将如何改变？为什么？(已知：甲苯、四氯化碳及乙醒在硅胶柱上的溶 剂强度参数分别是0.29.0. 18,0.43)

以极性吸附剂硅胶为固定相的吸附色谱，通常以极性较小的溶剂作为流动相，用于分离 具有极性基团的化合物。溶剂的溶剂强度参数越大，其极性越大，对组分的洗脱强度越大，组 分的保留时间越小。因为甲苯、四氯化碳及乙醍的溶剂强度参数分别是0. 29,0. 18,0. 43,所 以流动相极性较大的乙醍将使组分的保留时间减小，流动相极性较小的四氯化碳将使组分的 保留时间增大。

1. **什么是化学键合固定相，与涂渍固定液的固定相相比它有哪些优点？**

利用化学反应把各种不同类型的有机基团键合到载体(如硅胶)表面而制成的固定相称为 化学键合固定相。

与物理涂渍固定相相比，化学键合固定相具有下述优点:①传质速度快，柱效高;②固定液不 易流失，增加了色谱柱的稳定性和使用寿命;③可以键合不同性质的官能团，改善固定相的性能， 提高了选择性，适用于分离不同极性的化合物;④可用于梯度洗脱,使复杂样品获得较好的分离 效果，并提高分析效率。

1. **为什么高效液相色谱的流动相用水要求高纯度，且是新鲜制备的？**

高效液相色谱流动相用水一般为双蒸水或超纯水。纯度不达标，其中的杂质可能会在检测 器中产生响应，或者与样品中的待测组分发生理化反应而影响检测结果。之所以要求新鲜配制, 主要是因为长时间放置以后，水中可能会有微生物的滋生，一方面使流动相变性，另一方面积聚 浓集在柱头而使柱效降低甚至堵塞色谱柱，还可能影响以后的分析。临用前使流动相通过孔径 小于0. 45|im的滤膜是一种有效的防护措施。

1. **现有流动相:水-甲醇、异丙酷-己烷；固定相为硅胶。欲测定某产品A中微量杂质B,应 选用哪种固定相、流动相？为什么？（已知A组分的极性大于B组分的极性）**

为了对杂质有较好的检出效果，通常先让杂质出峰，并使其与主成分有良好分离。已知A组 分的极性大于B组分的极性。欲使极性较小的组分B先岀峰，需采用极性较低的流动相。故应 选异丙醍-己烷为流动相。

H.反相化学键合相色谱中，一般要考虑哪些分离操作条件,该如何设定？

①固定相的选择:首先选择粒度小、筛分范围窄的固定相，然后依据样品的极性选择相应的 固定相，如样品极性较小，选C”,样品极性略大，选q。②流动相的选择:选择低黏度的、与检测 器相匹配的溶剂作为流动相。如果一种溶剂不能满足要求，可选择两种或两种以上溶剂，必要时 可进行梯度洗脱。③流动相流速的调控:在满足分离度要求的前提下可适当提高流速。④柱温 的控制：通常在室温下操作，也可适当提高柱温，但要保持温度的恒定。

1. **选择何种溶剂作为反相键合色谱法流动相的主体？常加的极性改性剂及其作用？**

反相键合相色谱一般多以水或无机盐缓冲液为流动相的主体，常加入的极性改性剂有甲 醇、乙睛、四氢吠喃等。加入合适的极性改性剂，不仅可获得较理想的上值，还可以改善分离的 效果。

1. **何谓梯度洗脱？其有何特点？**

梯度洗脱是在分离过程中，通过按一定程序连续或阶段改变流动相的配比，使溶剂极性、离 子强度或酸度逐渐改变的洗脱方式。其特点是可以改进复杂样品分离，改善峰形，减少拖尾，缩 短分析时间，提高分离效率。在对复杂样品进行分离时，往往采用梯度洗脱方式。

1. **在高效液相色谱中，提高柱效的途径有哪些？其中最有效的途径是什么？**

根据Van Deemter方程式为*H^A+Cu,*在高效液相色谱中，影响柱效的主要因素是色谱柱的 填充技术及传质阻力。因此,提高柱效的途径主要有：改进固定相粒度(减小粒度，减小粒度范 围)；柱内填料装填的均匀性;选择浅孔道的表面多孔型载体或全多孔微粒型载体;选用低黏度的 流动相;适当提高柱温。其中，减小粒度是提高柱效的最有效途径。

1. **简述高效液相色谱法与经典液相色谱法的主要异同点**。

两者均为采用液体作为流动相的液相色谱法。主要差别在于分离效率高低和是否分离分析 一体化。具体来说,两者在固定相的性质、形状及粒度，输液设备和检测手段等方面有较大的 差异。

1. 填料的差异:经典液相色谱的填料颗粒较粗(粒径＞100pLm)、形状不规则、粒度范围宽， 因而存在分离效率差的缺陷；高效液相色谱采用了颗粒细(3~10nm)、粒度范围窄的高效固定 相，涡流扩散项和传质阻力都非常小,分离效率极高。
2. 流动相的推动力：经典液相色谱一般是依靠重力让溶剂流下，分离速度慢，分析时间长； 高效液相色谱釆用高压泵输送流动相，可准确控制流速,分析速度快。
3. 检测方式:经典液相色谱主要用于混合物的分离，一般分离和检测是独立的(离线检 测)；高效液相色谱将柱分离技术与检测器联用，使得液相色谱由最初的以分离为主，发展为可以 同时完成分离和分析的一类重要仪器分析方法。高效液相色谱的高重现性和连续的定量检测 (在线检测)导致了定性和定量分析结果具有较高的准确性和精密度。
4. 自动化程度:经典液相色谱柱需要人工操作，自动化程度不高；智能化的色谱专家系统 结合H动进样技术等，使高效液相色谱从进样、分离、检测、数据采集和处理完全自动化。
5. 样品用量:经典液相色谱的样品用量在几毫升到几十毫升；高效液相色谱的用样量则少 得多,一般为几微升或几十微升。
6. **从分离原理、仪器结构及应用范围上比较高效液相色谱法与气相色谱法的主要异同。**

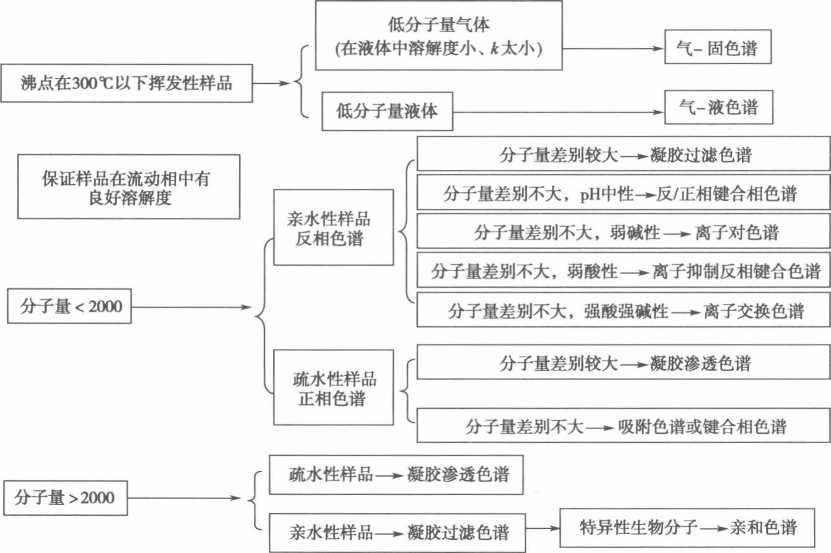
二者都是根据样品组分与流动相和固定相相互作用力的差别进行分离的，均具分离能力高、 灵敏度高、分析速度快，操作方便等优点。气相色谱一般在高温下进行，且对控温要求比较高；高 效液相色谱一般在室温下进行,对控温要求也不高。

从仪器构造上看，二者都是由五大部分组成，只是高效液相色谱的高压输液系统代替了气相 色谱的气路系统。尽管二者都有分离系统，但高效液相色谱所采用的固定相种类要比气相色谱 丰富得多，分离方式也比较多样。气相色谱的检测器主要釆用热导检测器、氢焰检测器和火焰光 度检测器等。而高效液相色谱则多使用紫外检测器、荧光检测器及电化学检测器等。但是二者 均可与质谱等联用。

气相色谱不适用于高沸点、难挥发或热稳定性差的物质的分离分析。对于高效液相色谱法, 只要试样能够制成溶液即可进行分离分析，因此，其应用范围更加广泛。

1. **如何依据样品中待测组分的性质选择色谱分析方法?**

样品色谱分析方法的选择参照下图



1. **欲测定饮料中山梨酸和苯甲酸两种防腐剂的含量，请设计HPLC分析操作条件（提示: 从固定相、流动相、检测器几方面考虑）。**

山梨酸和苯甲酸均为弱极性或中等极性化合物，且均对紫外光有吸收，因而在反相液液分配 色谱中的保留时间不同，按照极性顺序先后出柱，并可由紫外检测器测定。可选用C出化学键合 固定相进行分离分析，釆用紫外-可见光检测器检测。操作条件：

固定相：ODS；流动相：甲醇/水；检测器：紫外-可见光检测器