

高校 **经典** 化学教材配套



考研辅导系列

仪器分析考研辅导

—— 考点、题库、精解

(武汉大学 主编 · 高教版 · 第五版)

王莹 刘丽艳 于湛 编

- 难点辨析 ●
- 例题分析 ●
- 真题解析 ●
- 强化训练 ●

化学工业出版社

高校 经典 化学教材配套



考研辅导系列

仪器分析考研辅导

—— 考点、题库、精解

(武汉大学 主编 · 高教版 · 第五版)

王 莹 刘丽艳 于 湛 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是《高校经典化学教材配套考研辅导系列》的一个分册,以“内容全面,难度适中,例题典型,解答精炼”为原则,努力地帮助广大考研学生有效掌握课程内容,提高学习效率。全书共分10章,第1章~第4章为光化学部分,第5章~第7章为电化学部分,第8章为色谱部分,第9章、第10章为核磁共振和质谱部分。书中附有习题答案,以利自学。

本书可作为理工科化学、化工、环境类考研学生的辅导书,也可供相关专业本科生学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析考研辅导——考点、题库、精解/王莹,刘丽艳,于湛编. —北京:化学工业出版社,2011.5
高校经典化学教材配套考研辅导系列
ISBN 978-7-122-10853-1

I. 仪… II. ①王…②刘…③于… III. 仪器分析-研究生-入学考试-自学参考资料 IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 048793 号

责任编辑:成荣霞
责任校对:宋夏

文字编辑:刘志茹
装帧设计:王晓宇



出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张17 $\frac{3}{4}$ 字数438千字 2011年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00元

版权所有 违者必究

前言

仪器分析是分析化学最为重要的组成部分,也是分析化学的发展方向,其主要内容包括光谱分析法、色谱分析法、质谱分析法、电化学分析法等。近年来,为适应各层次的教学需要,各地相继出版了多个版本的仪器分析教材,但是与之相关的学习指导和习题资料还为数不多。《仪器分析考研辅导——考点、题库、精解》是为仪器分析课程教学与分析化学考研复习而编写的一本参考书。本书是在编写和收集涵盖整个仪器分析内容的大量习题后,逐一进行分类,筛选,仔细推敲后编辑而成。本书内容全面、难度适中、例题典型、解答精炼、符合仪器分析课程教学要求,是帮助广大学生有效掌握课程内容,提高学习效率,准备考研复习的一本有益的参考书。

本书基本上依高等教育出版社出版的面向 21 世纪课程教材,由武汉大学主编的《仪器分析》(第五版)为蓝本来编写。共分四个部分内容:第一部分是仪器分析各章基本框架与基本内容,总结概括本章所有主要内容;第二部分是要点及疑难点辨析,旨在引导读者如何审题和解题,以巩固和掌握仪器分析的基本原理和基础知识;第三部分为考点与常考题型解题方法,通过例题详解阐述每一章的重点与难点问题,主要解决学习与考试中经常遇到的核心问题;第四部分内容是强化及自测练习,通过各种典型习题检验学生的学习效果,提高学生的解题能力。书后还附有 3 套硕士学位研究生入学仪器分析模拟考试试卷及其参考答案。

本书由王莹、刘丽艳和于湛共同编写。王莹编写第 1~6 章;刘丽艳编写第 7, 8 章;于湛编写第 9, 10 章。编写者都是具有多年分析化学考前辅导经验的主讲教师,相信通过阅读本书可以使广大考生复习起来有的放矢,适应各种题型,提高应试水平,增强分析化学应试能力。

本书在编写过程中,得到了分析化学教研室全体同仁的大力支持与帮助,高倩倩、马勤超、张鲜、张鹤小、高薇、胡青、沙雯雯等在查阅资料与试题解答方面做了大量工作,在此一并衷心感谢。

由于编者水平所限及时间仓促,书中难免存在疏漏及不妥之处,恳请各位读者不吝批评指正。

编 者

2011 年 4 月

目录

第1章 原子发射光谱法	1
1.1 本章框架与基本要求	1
1.1.1 本章框架	1
1.1.2 基本要求	1
1.2 要点及疑难点辨析	1
1.2.1 要点	1
1.2.2 疑难点辨析	4
1.3 考点与常考题型解题方法	7
1.3.1 考点	7
1.3.2 常考题型解题方法	7
1.4 强化及自测习题	12
强化及自测习题答案	17
第2章 原子吸收光谱法与原子荧光光谱法	25
2.1 本章框架与基本要求	25
2.1.1 本章框架	25
2.1.2 基本要求	25
2.2 要点及疑难点辨析	26
2.2.1 要点	26
2.2.2 疑难点辨析	28
2.3 考点与常考题型解题方法	30
2.3.1 考点	30
2.3.2 常考题型解题方法	30
2.4 强化及自测习题	32
强化及自测习题答案	42
第3章 紫外-可见分光光度法	51
3.1 本章框架与基本要求	51
3.1.1 本章框架	51
3.1.2 基本要求	52
3.2 要点及疑难点辨析	52
3.2.1 要点	52
3.2.2 疑难点辨析	55
3.3 考点与常考题型解题方法	56

3.3.1 考点	56
3.3.2 常考题型解题方法	56
3.4 强化及自测习题	57
强化及自测习题答案	65
第4章 红外吸收光谱法	73
4.1 本章框架与基本要求	73
4.1.1 本章框架	73
4.1.2 基本要求	73
4.2 要点及疑难点辨析	73
4.2.1 要点	73
4.2.2 疑难点辨析	76
4.3 考点与常考题型解题方法	78
4.3.1 考点	78
4.3.2 常考题型解题方法	78
4.4 强化及自测习题	80
强化及自测习题答案	92
第5章 电位分析法	100
5.1 本章框架与基本要求	100
5.1.1 本章框架	100
5.1.2 基本要求	101
5.2 要点及疑难点辨析	101
5.2.1 要点	101
5.2.2 疑难点辨析	104
5.3 考点与常考题型解题方法	105
5.3.1 考点	105
5.3.2 常考题型解题方法	105
5.4 强化及自测习题	107
强化及自测习题答案	124
第6章 极谱分析法	141
6.1 本章框架与基本要求	141
6.1.1 本章框架	141
6.1.2 基本要求	141
6.2 要点及疑难点辨析	142
6.2.1 要点	142
6.2.2 疑难点辨析	145
6.3 考点与常考题型解题方法	148
6.3.1 考点	148

6.3.2 常考题型解题方法	148
6.4 强化及自测习题	151
强化及自测习题答案	160
第7章 电解及库仑分析	174
7.1 本章框架与基本要求	174
7.1.1 本章框架	174
7.1.2 基本要求	174
7.2 要点及疑难点辨析	174
7.2.1 要点	174
7.2.2 疑难点辨析	175
7.3 考点与常考题型解题方法	176
7.3.1 考点	176
7.3.2 常考题型解题方法	176
7.4 强化及自测习题	178
强化及自测习题答案	184
第8章 色谱法	194
8.1 本章框架与基本要求	194
8.1.1 本章框架	194
8.1.2 基本要求	194
8.2 要点及疑难点辨析	195
8.2.1 要点	195
8.2.2 疑难点辨析	198
8.3 考点与常考题型解题方法	200
8.3.1 考点	200
8.3.2 常考题型解题方法	200
8.4 强化及自测习题	208
强化及自测习题答案	218
第9章 核磁共振波谱法	229
9.1 本章框架与基本要求	229
9.1.1 本章框架	229
9.1.2 基本要求	229
9.2 要点及疑难点辨析	229
9.2.1 要点	229
9.2.2 疑难点辨析	231
9.3 考点与常考题型解题方法	232
9.3.1 考点	232
9.3.2 常考题型解题方法	232

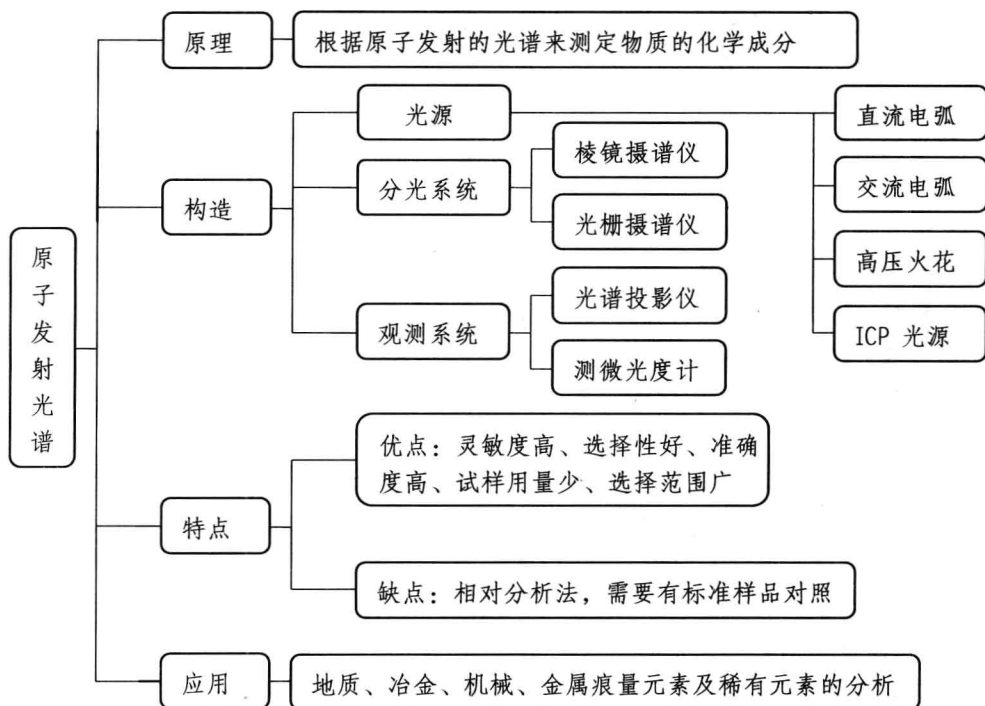
9.4 强化及自测习题	234
强化及自测习题答案	240
第10章 质谱分析法	245
10.1 本章框架与基本要求	245
10.1.1 本章框架	245
10.1.2 基本要求	245
10.2 要点及疑难点辨析	245
10.2.1 要点	245
10.2.2 疑难点辨析	246
10.3 考点与常考题型解题方法	249
10.3.1 考点	249
10.3.2 常考题型解题方法	250
10.4 强化及自测习题	252
强化及自测习题答案	258
附录 硕士学位研究生入学仪器分析模拟考试试卷及其参考答案	263
硕士学位研究生入学仪器分析模拟考试试卷 (A 卷)	263
硕士学位研究生入学仪器分析模拟考试试卷 (B 卷)	265
硕士学位研究生入学仪器分析模拟考试试卷 (C 卷)	268
硕士学位研究生入学仪器分析模拟考试试卷参考答案 (A 卷)	271
硕士学位研究生入学仪器分析模拟考试试卷参考答案 (B 卷)	272
硕士学位研究生入学仪器分析模拟考试试卷参考答案 (C 卷)	273
参考文献	274

第1章

原子发射光谱法

1.1 本章框架与基本要求

1.1.1 本章框架



1.1.2 基本要求

本章要求学生掌握原子光谱法中的一些基本概念；了解棱镜和光栅等分光元件的光学特性；直流电弧、交流电弧、高压火花、电感耦合等离子体光源（ICP）等光源的作用原理、特点及应用范围；光谱定性分析和定量分析法的方法和依据；重点掌握原子发射光谱分析的基本原理、仪器构造、特点和应用方法。

1.2 要点及疑难点辨析

1.2.1 要点

1.2.1.1 基本概念

① 原子发射光谱法 是依据每种化学元素的原子或离子在热激发或电激发下，发射出

特征的电磁辐射,进行元素定性、半定量和定量分析的方法。它是光学分析中产生与发展最早的一种分析方法。

② 原子发射光谱的产生 通常情况下,原子处于最低能量状态即基态,原子从光源中得到能量后就会使外层的电子从基态或者低能态激发到高能态即激发态。原子的外层电子处于激发态时是不稳定的,其寿命小于 10^{-8}s ,当它从激发态跃迁回基态和低能态的时候就会释放出多余的能量,如果这种能量以光的形式出现,那么就得到了原子发射光谱。

③ 非共振线 激发态与激发态之间跃迁形成的光谱线称为非共振线。

④ 共振线 凡是由电子激发态与电子基态能级之间的跃迁所产生的谱线,叫共振线。由激发态跃迁回基态所产生的谱线称为发射共振线。由基态跃迁到激发态所产生的谱线称为吸收共振线。

⑤ 主共振线 在共振线中,从第一激发态跃迁至基态所发射的谱线。

⑥ 谱线的自吸 原子在高温时被激发,发射某一波长的谱线,而处于低温状态的同类原子又能吸收这一波长的辐射,这种现象称为自吸现象。

⑦ 谱线的自蚀 当自吸现象非常严重时,谱线中心的辐射将完全被吸收,这种现象称为自蚀。

⑧ 共振变宽 自吸现象严重的谱线,往往具有一定的宽度,这是由于同类原子的互相碰撞而引起的,称为共振变宽。

⑨ 分析线 在分析元素的谱线中选一根谱线,称为分析线。

⑩ 内标线 从内标元素的谱线中选一条谱线称为内标线,这两条谱线组成分析线对。

⑪ 均称线对 分析线和内标线组成分析线对。激发电位和电离电位相等的分析线对称为均称线对。

⑫ 元素的灵敏线 是指元素特征光谱中强度较大的谱线,通常是具有较低激发电位和较大跃迁概率的共振线。

⑬ 元素的最后线 谱线强度与试样中元素的含量有关,当元素的含量逐渐减少时,其谱线数目亦相应减少,随着元素含量减少而最后消失的谱线称为该元素的最后线。最后线往往就是元素的最灵敏线,即元素的主共振线。

⑭ 谱线的强度 常用辐射强度用 I 表示,即单位体积的辐射功率,它是群体光子辐射总能量的反映,是光谱定量分析的依据。

⑮ 黑度 谱线变黑的程度简称为黑度,黑度用 S 表示。谱线的黑度用测微光度计测量,是利用还原银越多,越不透明的光学性质而测量的。

⑯ 原子线 在光谱中,原子发射的谱线称为原子线。

⑰ 离子线 离子发射的谱线称为离子线。

⑱ 跃迁概率 跃迁是指原子的外层电子从高能态跳跃到低能态发射光量子的过程。跃迁概率是指两个能级间的跳跃在所有可能发生跃迁中的概率。

⑲ 乳剂特性曲线 如果谱线的记录方式为感光板显影记录时,实验测量到的参数为谱线黑度值 S ,此黑度与光谱线强度之间的关系与感光板的性质有关,它们之间的记录响应曲线就叫做“乳剂特性曲线”。

⑳ 分辨率 指分开相邻谱线的能力。

㉑ 光谱载体 进行光谱的定量分析时,在试样中加入一些有利于分析的高纯度物质称为光谱载体。

1.2.1.2 基本原理和公式

① 原子发射光谱的波长 单个光子的辐射能量取决于跃迁前后两能量差, 即

$$\lambda = \frac{hc}{E_1 - E_2} = \frac{hc}{\Delta E}$$

② 光栅公式

$$m\lambda = b(\sin i \pm \sin \gamma)$$

式中, b 为光栅常数; i 为入射光和光栅平面法线的夹角, 即入射角; γ 为衍射光和光栅平面法线的夹角, 即衍射角; λ 为入射光的波长; m 为光谱级次, 它的值可取 $\pm 1, \pm 2, \dots$ 当 i 和 γ 角在法线的同侧时, 取正值; 当 i 和 γ 在法线的异侧时, 取负值。

③ 分辨率公式

$$R_{理} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN$$

式中, m 为衍射的级次; N 为受照射的刻线数。因此, 刻画面积越大, 级次越高, 光栅的分辨能力也越大。

④ 谱线强度 是原子发射光谱定量分析的依据。

设 i, j 两个能级间跃迁所产生的谱线强度 I_{ij} :

$$I_{ij} = N_i A_{ij} h\nu_{ij}$$

式中, N_i 为处于较高激发态的原子数; A_{ij} 为两个能级间的跃迁概率; ν_{ij} 为发射谱线的频率。

当体系在一定的温度下达到平衡时, 原子在不同状态的分布也达到了平衡, 分配在各激发态和基态的原子密度应该遵守玻耳兹曼分布规律。各个状态的原子数由温度 T 和激发能量 E 决定。

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

式中, N_i 、 N_0 为处于 i 能态和基态原子密度; g_i 、 g_0 为 i 能态和基态的权重; k 为玻耳兹曼常数, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。 N_i 与 E_i 成反比, 能量越高, 处于该状态的粒子数越少。

将玻耳兹曼方程式代入谱线强度的公式中可得:

$$I_{ij} = \frac{g_i}{g_0} A_{ij} h\nu_{ij} N_0 e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

此公式原子线和离子线均适用。

⑤ 光谱定量分析原理

a. 光谱定量分析的基本原理 谱线强度与元素含量的关系可用罗马金经验公式表示

$$I = ac^b \text{ (谱线无自吸, } b=1)$$

$$\lg I = b \lg c + \lg a$$

这种方法称为绝对强度法。

式中, b 为自吸系数, b 随浓度 c 的增加而减小, 当浓度很小无自吸时, $b=1$ 。 a 值受试样组成、形态及放电条件的影响。

b. 内标法光谱定量分析原理 通常采用内标法来消除工作条件变化对分析结果的影响, 提高光谱定量分析的准确度。分析线与内标线相对强度比为 R 为



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

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

c. 摄谱法光谱定量分析原理 分析线对的浓度差:

$$\Delta S = \gamma b \lg c + \gamma \lg A$$

d. 光电直读光谱定量分析原理 利用光电测量直接测定待测元素含量的方法, 积分电容器的充电电压与谱线强度成正比。

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

⑥ 光谱定性分析方法:

- a. 标准光谱图比较法;
- b. 标准试样光谱比较法。

⑦ 光谱仪。

作用: 将光源发射的电磁辐射经色散后, 得到按波长顺序排列的光谱, 并对不同波长的辐射进行检测与记录。

按照使用色散元件的不同分为: 棱镜光谱仪和光栅光谱仪。

按照光谱记录与测量方法的不同分为: 照相式摄谱仪、光电直读光谱仪。

⑧ 原子发射光谱的干扰及消除方法。

在原子发射光谱中的干扰类型分为: 光谱干扰、非光谱干扰。

光谱干扰: 发射光谱中最重要的光谱干扰是背景干扰。

背景干扰的来源:

- a. 分子的辐射;
- b. 连续辐射;
- c. 谱线的扩散;
- d. 电子与离子复合过程也产生连续的背景;
- e. 光谱仪器中的杂散光也造成不同程度的背景。

校准背景干扰的基本原则: 谱线的表观强度 I_{l+b} 减去背景强度 I_b 。

校准背景的方法: 校准法、等效浓度法。

非光谱干扰: 主要来源于试样组成对谱线强度的影响。这种影响与试样在光源中的蒸发和激发过程有关, 也称为“基体效应”。

基体效应的抑制方法: 实际分析过程中, 应尽量采用与试样基体一致的标准试液, 以减少测定误差。但这种误差是只能减少, 不能消除。

1.2.2 疑难点辨析

(1) 光谱仪作用原理

光谱仪分为棱镜光谱仪、光栅光谱仪和光电直读光谱仪, 其中后两种为最常用的光谱仪。

① 棱镜光谱仪的结构由照明系统、色散系统、准光系统和投影系统组成。色散元件是棱镜, 它的分光原理是利用光的折射现象进行分光的, 它的色散作用可以用柯希经验公式来说明:





$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

式中, n 为折射率; A 、 B 、 C 为与棱镜材料有关的常数。

当复合光通过棱镜时, 不同波长因为折射率不同而被分开。色散能力用色散率以及分辨率来表示。

色散率表达式为

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{dn}{d\lambda} \frac{2\sin A}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{A}{2}}}$$

此式为角色散率, 单位为 $(^\circ)/\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$, $1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$)。或为:

$$\frac{dl}{d\lambda} = f \frac{dn}{d\lambda} \frac{1}{\sin \epsilon}$$

此式为线色散率, 单位为 $\text{mm}/\text{\AA}$ 。

以上两式中: $\frac{dn}{d\lambda}$ 是材料色散; A 是棱镜顶角; f 是物镜焦距; ϵ 是焦平面和物镜光轴的夹角。

分辨率表达式为:

$$R_{\text{理}} = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda}$$

式中, $\bar{\lambda}$ 为两根谱线的平均波长; $\Delta\lambda$ 为波长差。 $R_{\text{理}}$ 值越大, 其分辨能力就越强。

② 光栅光谱仪的色散元件为光栅, 依据光的干涉和光的衍射现象来进行分光。光栅的表达式为:

$$m\lambda = b(\sin i \pm \sin \gamma)$$

式中, b 为光栅常数; m 为光谱级数; γ 为衍射角; i 为入射角。

当 $m \neq 0$ 时, 某一入射角为 i 的复合光, 它的单色光的衍射角 (γ) 随波长 λ 而不同, 即为不同波长的光经过光栅衍射后分布在不同角度的位置上。光栅用定向闪耀的方法将衍射强度集中在某一个需要的波长范围内, 即为闪耀光栅。

当 $i = \gamma = 0$ 时, 它的光栅公式变为:

$$m\lambda_\theta = 2b\sin\theta$$

式中, θ 为闪耀角; λ_θ 为闪耀波长。

根据光栅的 λ_θ 值, 可以大概估计光栅的光谱级和适用波长范围。

$$\lambda_m = \frac{\lambda_\theta (m=1)}{m \pm 0.5}$$

光栅色散率的表达式为:

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{mf}{b\cos\gamma} \quad (\text{线色散率, mm}/\text{\AA})$$

$$\frac{d\gamma}{d\lambda} = \frac{m}{b\cos\gamma} \quad (\text{角色散率, 度}/\text{\AA})$$

式中, f 为投影物镜的焦距。

通过光栅公式可以看出, 光栅光谱有光谱级重叠的现象, 其中 m 与 λ 的乘积相同的光会分散在同一空间位置 (即相同衍射角) 并产生重叠。它的重叠条件为:

$$m_1\lambda_1 = m_2\lambda_2 = m_3\lambda_3 = \dots$$



也就是说波长为 λ 的一级光谱与波长为 $\lambda/2$ 的二级光谱, 以及波长为 $\lambda/3$ 的三级光谱等将相互重叠, 造成干扰。

(2) 原子能级图

原子受到外界的能量, 例如光、电、热的作用时, 原子的外层价电子会被激发, 由基态跃迁至激发态, 但是原子或者离子在激发状态下是极不稳定的, 在短时间内就会由激发态跃迁回低能态或者基态, 电子以电磁辐射的形式将多余的能量释放出来, 所以叫做原子发射。通常用四个量子数来描述原子的能级状态, 常用一个光谱项符号 ($n^M L_J$) 表示, 其中 n 是主量子数, L 是总角量子数, M 是谱线多重性符号, J 是内量子数。因为一根光谱线是由原子外层电子在两个能级之间跃迁产生的, 因此可以用两个光谱项 (基态或低能态、激发态) 表示。在光谱学中, 原子所有可能的能级状态用图解形式表示出来, 就称为原子能级图。能级图可以直观地表示原子能级状态和各谱线的产生。

但是并不是原子内所有能级之间的跃迁都是可以发生的, 实际发生的跃迁是有限制的。根据量子力学原理, 电子的跃迁不能任意地在两个能级之间进行, 而是必须要遵循一定的“选择定则”, 这个定则为:

- a. $\Delta n = 0$ 或任意正整数;
- b. $\Delta L = \pm 1$, 跃迁只允许在 S 项和 P 项, P 项和 S 项或 D 项之间, D 项和 P 项或者 F 项之间;
- c. $\Delta S = 0$, 即单重项只能跃迁到单重项, 三重项只能跃迁到三重项;
- d. $\Delta J = 0, \pm 1$, 但当 $J = 0$ 时, $J = 0$ 的跃迁是禁阻的。也有个别例外的情况, 这种不符合光谱选律的谱线称为禁戒跃迁线。该谱线一般产生的机会很少, 谱线的强度也很弱。

(3) 乳剂特性曲线

摄谱法采用感光板来记录光谱。乳剂特性曲线是指感光板感光层的黑度 (S) 与作用在其上的曝光量 (H) 之间的关系曲线, S 和 H 之间的关系非常复杂, 一般情况下不能用数学公式准确表达。以 S 为纵坐标, H 的对数为横坐标, 可绘制乳剂特性曲线。

乳剂特性曲线可分为四部分: 曝光不足部分、曝光正常部分、曝光过量部分和负感部分。在光谱定量分析中, 通常需要利用曝光正常部分, 因为在此部分 S 与 $\lg H$ 成正比, 它可以利用简单的数学式来表示。

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

式中, H_i 是感光板惰延量; $1/H_i$ 决定感光片的灵敏度; i 代表 $\gamma \lg H_i$; γ 为直线斜率, 叫做反衬度或者对比度, 它表示感光板在曝光量改变时, 黑度的改变程度。

(4) 定量分析依据

定量分析是依据被测物质所产生的光谱强度与浓度之间的关系建立的一种分析方法。

元素谱线强度 I (原子线) 的表达式为:

$$I = \frac{g_1}{g_2} A h \nu N_0 e^{-\frac{E}{kT}}$$

式中, $\frac{g_1}{g_2}$ 表示激发态与基态的统计权重; A 表示跃迁概率; h 表示普朗克常数; ν 表示谱线频率; N_0 表示单位体积内处于基态的原子数; E 表示激发电位; k 表示玻耳兹曼常数, 其值为 1.38×10^{-16} erg/s; T 表示激发温度。

上式表明, 在一定的条件下, I 和 N_0 成正比, N_0 为浓度 c 的函数。

谱线强度 I 和该元素含量 c 的关系式是:

$$I = ac^b$$

式中, a 为常数, 受试样组成、形态及放电条件等影响; b 为自吸常数, 其值取决于谱线的自吸, 当 $b=1$ 时, 谱线无自吸; 当 $b<1$ 时, 有自吸现象, 其中 b 值越小, 自吸程度越大。

上式叫做赛伯-罗马金公式, 它表示了在 a 、 b 均为常数的情况下, I 是 c 的函数。

将上式两边取对数得:

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

所谓“内标法”是指在被分析元素中找一根分析线, 并在内标元素中选一根内标线, 一起组成分析线对, 测定分析线对的强度比和被分析元素含量的对数值做校正曲线, 在使用内标法时一定要注意分析线的正确选择原则。

如果是摄谱法, 谱线相对强度的对数与分析线对的黑度差 (ΔS) 成正比, 即:

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

式中, γ 为感光板乳剂特性曲线的斜率, 简称为反衬度; S_1 、 S_2 为分析线黑度和内标线黑度。

1.3 考点与常考题型解题方法

1.3.1 考点

考查学生对发射光谱法中一些基本概念、棱镜和光栅等分光元件的光学特性、光源的作用原理、光谱定性分析和定量分析法的方法和依据等的理解程度; 重点考查学生对原子发射光谱分析的基本原理和应用方法的掌握程度。

1.3.2 常考题型解题方法

1. 简述原子光谱项符号和能级图的代表意义。

答: 光谱项符号是:

$$n^M L_J (M=2S+1)$$

式中, n 是主量子数; M 是谱线多重性符号; L 是总角量子数; J 为内量子数; S 是总自旋量子数。光谱项符号可以用来表示原子的能级状态, 如 $3^2 S_{1/2}$ 表示钠原子的能级时, 指 Na 原子的电子处于 $n=3$, $L=0$, $M=2$, $J=\frac{1}{2}$ 的能级状态, 这就是 Na 原子的基态光谱项。因为一条谱线是由原子的外层电子在两个能级之间的跃迁所产生的, 因此可以用两个光谱项来表示。

Na588.99nm 可以用两个光谱项表示, 即为:

$$3^2 S_{1/2} - 3^2 P_{3/2}$$

这个表示 Na588.99nm 共振线是电子在 $3^2 S_{1/2} - 3^2 P_{3/2}$ 之间跃迁所产生的。从光谱项可以看出它是第 3 主量子层, 角量子数为 0 的电子跃迁到同一主量子层 ($n=3$), 角量子数 $L=1$ 的状态。由于符号左上角是 2, 因此这种谱线是二重的, 也就是说靠近 588.99nm, 还有另外一条共振线 588.99nm。通过 L 右下角的符号 J , 还可以知道电子跃迁的能级, 它表

示电子运动的另一个能量状态。在光谱学中把原子的各种可能的能级状态用图解形式表示,叫做原子能级图。

实际存在的能级用水平横线来表示,能级(横线)之间距离自下而上逐渐减小。理论上讲,当 n 趋近于 ∞ 时,其距离趋于零,即在顶端附近的无数条密集的水平横线表示各激发态,最下面的水平横线表示基态,可能发射的谱线用线来连接,用波长值($\text{\AA}$)表示。连线的粗细可大概表示谱线的强弱,由各种不同的高能级跃迁至同一低能级时所发射的一系列谱线称为线系。

2. 影响谱线强度的因素有哪些?

答: 谱线强度表达式是
$$I = \frac{g_1}{g_2} A h \nu N_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad (\text{原子线})$$

从上式中可以看出,影响谱线强度 I 的因素有:

(1) 跃迁概率 A , I 与 A 成正比。

(2) 激发电位 E , I 与 E 是负指数关系, E 越大, I 越小。

(3) 统计权重 $\frac{g_1}{g_2}$, 统计权重是和能级简并度有关的常数, $\frac{g_1}{g_2}$ 和 I 成正比。

(4) 激发温度 T , 随着 T 升高, I 增大, 但 I 与 T 的关系常常是曲线关系, 谱线都有其最合适的温度, 在这个温度时, I 达到最大值。

(5) 基态原子 N_0 , I 与 N_0 成正比, 因为 N_0 是由元素浓度 c 决定, 因此在一定的条件下, N_0 与浓度 c 成正比, 这是光谱定量分析的依据。

如果为离子线, I 除与上述条件有关外, 还同元素的电离电位 (V) 有关。

3. 光谱缓冲剂是什么? 以及它在光谱定性分析中的作用有哪些?

答: 光谱缓冲剂是指试样中加入的稳定弧温、减少试样组成对谱线强度影响的某一类物质。常用的缓冲剂主要有碱金属、碱土金属盐类、 SiO_2 和 CuO 和碳粉等。

光谱缓冲剂的作用如下:

(1) 使弧焰温度稳定, 减少试样组成对电弧温度的影响, 并可达到消除或者抑制试样组分对待测元素谱线强度的影响, 从而提高测定的准确度。

(2) 作为稀释剂稀释试样, 减少试样与标样在性质及组分上的差异。

4. 发射光谱的电源分类及 ICP 光源的优点有哪些?

答: 原子发射光谱的电源分为直流电弧、交流电弧和火花光源及新型光源电感耦合等离子体炬 (ICP)、直流等离子体喷焰 (DCP)、辉光放电 (GD) 以及微波感生等离子体 (MIP) 和激光电源等。每种光源都有其不同的性能 (蒸发温度、激发温度、强度、稳定性和热性质等) 和特点。同其他光源相比, ICP 光源因为具有基体效应小, 稳定性好, 线性范围宽, 检出限低等特点而被广泛应用, 目前已被公认为是最有潜力和前途的激发源。

5. 简述直流电弧、交流电弧及电火花光源的特点和应用。

答: 直流电弧的特点为:

(1) 阳极斑点, 使电极头温度升高, 以便于试样蒸发, 尤其适用于难挥发元素。

(2) 弧焰温度较低, 激发能力较差, 不宜激发电离电位高的元素。

(3) 阴极层效应, 增强微量元素的谱线强度, 提高测定的灵敏度。

(4) 弧层较厚, 容易产生自吸现象, 不适于高含量的定性分析。

(5) 弧光游移不定, 分析结果的再现性较差。



应用：主要用于矿物和纯物质中痕量杂质的定性和定量分析，不适合高含量的定量分析、金属及合金分析。

交流电弧的特点为：

- (1) 弧焰温度比直流电弧微高，有利于元素的激发。
- (2) 电弧放电相对稳定，分析结果再现性好。
- (3) 弧层稍厚，比较容易产生自吸现象。
- (4) 电极头温度比直流电弧低，不利于难挥发元素的蒸发。

电火花光源的特点为：

- (1) 稳定性高，分析结果再现性好。
- (2) 自吸现象小，适合高含量元素的分析。
- (3) 电弧瞬间温度很高，激发能量大，可以激发电离电位高的元素。
- (4) 电极头温度低，不宜于元素的挥发。

应用：电火花光源适合低熔点金属、合金分析、高含量元素分析及难激发元素的分析。

6. 什么是分析线对以及选择内标元素和分析线对的基本条件是什么？

答：分析线对指在分析元素的谱线中选择一根谱线，叫做分析线。在内标元素的谱线中选一根线，叫做内标线。由两条线组成分析线对，然后根据分析线对的相对强度和被分析元素含量的关系来进行光谱定量分析。

选择内标元素和分析线对的基本条件如下：

- (1) 内标线和分析线必须具有相近的激发电位。
- (2) 内标元素与分析元素必须具有尽可能相接近的熔点、沸点及化学反应性能，从而使它们的蒸发行为相似。
- (3) 分析线及内标线没有光谱线干扰。
- (4) 分析线对无自吸现象，即 $b=1$ 。
- (5) 内标元素在标样与试样中的含量均为定值。
- (6) 考虑到摄谱法，分析线对的波长应尽可能接近 (γ 保持不变)，而且分析线对的黑度值一定要落在相板的乳剂特性曲线的直线部分。

7. 简述光谱半定量分析的依据及方法？

答：依据：谱线的强度和谱线的出现情况与元素含量有关。

(1) 谱线黑度比较法 将试样与配好的标准系列样品在相同实验条件下并列摄谱，然后在映谱仪上用目视法直接比较试样和标样光谱中元素分析线的黑度。该方法的准确度取决于被测试样与标准基体组成的相似程度。

(2) 谱线呈现法 又称为显线法。根据实验可以编制元素谱线出现与含量关系表，即谱线呈现表。该方法的优点是不需要每次配制标样，方法简便快捷。

8. 简述光谱定性分析和定量分析的依据？

答：原子发射光谱定性分析的依据：因为元素的原子结构不同，被激发后所产生的光谱也各不相同，也就是说，每种元素的原子都会产生各自的特征光谱，这就是光谱定性分析的依据。

光谱定量分析的依据：分析样品中待测元素的浓度愈高，激发源中该元素的激发态原子数目就相应愈多，因此发射的特征谱线的强度也就愈大，将它和已知含量的标样的谱线强度进行比较，就可以测定样品中该种元素的含量。