

数-图分析法解释仪器分析实验课程教学中的难点

黄利强*, 林鹏

集美大学水产学院, 福建 厦门 361021

摘要: 仪器分析实验课程教学中, 有几种仪器的方法原理较为深奥难懂, 很多学生难以在短时间内听懂和理解, 因此教学效果不佳。本文介绍了在仪器分析实验课程教学过程中的一些体会和方法, 通过数图结合的方式进行讲解, 使抽象的内容直观化、数量化, 可以使学生更快地掌握仪器的原理。教学实践证明, 这种方法可以适应仪器分析实验课程的教学特点, 提高教学效率, 取得较好的教学效果。

关键词: 仪器分析; 教学方法; 数图结合

中图分类号: G64; O6

Addressing Pedagogical Challenges in Instrument Analysis Experiment Course through Numerical Graph Analysis

Liqiang Huang*, Peng Lin

Fisheries College, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian Province, China.

Abstract: In the teaching of instrument analysis experiment courses, some methods and principles of several instruments are quite complex and difficult to understand, making it difficult for many students to comprehend and understand them in a short period of time, resulting in poor teaching effectiveness. This article introduces some experiences and methods in the teaching process of instrument analysis experiment course. Combining numerical values with graph can make it more intuitive and quantitative in explaining abstract content, and enable students to grasp the principles of instruments quickly. Teaching practice has proven that this method can adapt to characteristics of instrument analysis experimental courses, improve teaching efficiency, and achieve good teaching results.

Key Words: Instrument analysis; Teaching methods; Numerical-graph integration

仪器分析技术作为一种强大先进的现代化分析测试手段, 近年来发展非常迅速, 在理、工、农、医等学科的应用日益广泛, 已成为诸多领域科研和生产不可缺少的关键环节, 因此国内许多高校的多个专业均已相继开设仪器分析课程。目前国内仪器分析实验课的教学模式大多为课前预习-教师讲解-学生操作的模式^[1], 在上机实验前, 教师先简单介绍当天所使用仪器的方法原理, 让学生初步掌握仪器的基本原理, 然后再进行上机实验。然而由于现代仪器分析是一门具有多学科交叉性、发展性和前沿性的学科, 其内容涉及化学、物理、电子技术、计算机技术、机械制造等多学科知识, 一般要先学习化学、物理学、高等数学及计算机基础等先修课程后才能较好地掌握该门课程, 对学生的综合素质要求较高^[2-5]。但是非理工科专业的大部分学生在之前的学习中没有接触过这些分析仪器, 且基础知识功底相对薄弱, 知识面较为狭窄, 因此在学习的过程中普遍感觉抽象、深奥, 尤其

收稿: 2024-07-22; 录用: 2024-09-27; 网络发表: 2025-04-07

*通讯作者, Email: hlq369@jmu.edu.cn

基金资助: 福建省自然科学基金项目(2022J01802)

对仪器分析原理中的一些难点问题，更加难于理解和掌握，即使教师花费很多时间反复讲解，学生仍似懂非懂，因此课程教学难度较大，课堂教学难以达到预期的教学效果。

1 教学方法的探索

为了克服课程教学中的上述问题，我们通过积极的教学改革和探索，参考了众多精品课程、教研论文的宝贵经验，设计了一种数、图结合的教学方法，即先根据仪器的方法原理，设计简化的数学模型并画出简易的模型示意图；再结合数学推导、数字分析的方式，剖析仪器的工作过程，阐释仪器的方法原理。这种教学方式可以结合图形的直观、形象，和数学的理性、定量的特点，较易做到深入浅出、浅显易懂，可以使学生较快地建立感性认识和理性认识，在较短的时间内掌握仪器的原理。

2 实际教学案例分析

本文结合本学院仪器分析实验课程中的几个案例，介绍这种教学方法在课程教学中的实际应用。

2.1 色谱法为什么具有分离作用的解释

色谱分离原理是气相色谱、液相色谱、离子色谱等色谱仪器的基本原理，充分理解色谱法的基本原理，有助学生培养对色谱技术的兴趣。我们在课程开始会介绍俄国植物学家茨维特发明的最早的液相色谱的雏形，利用碳酸钙柱一次就可以分离4种植物色素，但色谱柱究竟为什么能起到这种分离作用？按照传统的教学方法一般解释为，由于样品中不同组分在固定相上的的吸附力不同，因此被流动相冲洗时按吸附力的大小先后被洗脱。但是这样的介绍方法还是比较抽象、模糊，学生听完后印象不深。为此我们采用了数图结合的方法，借用赛道的数学模型来介绍色谱的分离原理。如图1所示，先在黑板上画出一条赛道的示意图，运动员A、B进行100米赛跑，A、B二人的百米跑成绩原来都是10.00 s；现在假设跑道一侧站满了观众，大家更喜欢运动员A，因此在他跑步经过的时候，纷纷伸出手拉扯一下A；假设1米站2个人，100米共200个人，每个人使A慢0.01 s，则100米共慢2 s；最终A 12.00 s，B 10.00 s，原本速度相同的二人变成先后到达终点。

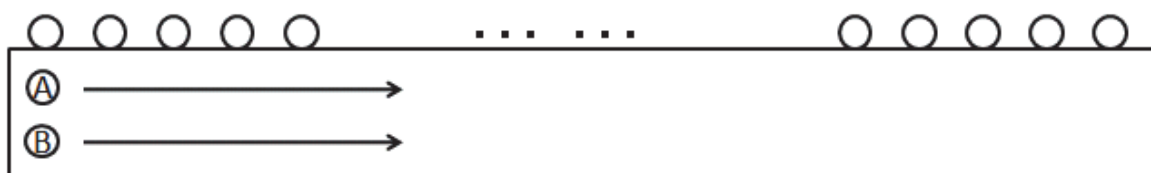


图1 色谱分离原理示意图

按照相同方法，引导学生进一步从微观尺度上分析，假设色谱柱中固定相颗粒的粒径大小为 $10\ \mu\text{m}$ ，柱长 $30\ \text{cm}$ ，则样品分子在柱子中至少可遇到 $30 \times 10^4\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m} = 3 \times 10^4$ 个固定相颗粒；假设每个固定相颗粒可使样品A停留 $1.1\ \text{ms}$ ，样品B停留 $1.2\ \text{ms}$ ，即使每个固定相颗粒使A、B产生停留的时间差异极小，仅相差 $0.1\ \text{ms}$ ；但经过柱子后，二者出来的时间可相差至 $(1.2 - 1.1) \times 10^{-3} \times 3 \times 10^4 = 3.0\ \text{s}$ ， $3.0\ \text{s}$ 的差异足以使我们观察到A、B分子是一前一后流出柱子的。所以色谱柱分离类似蚂蚁搬家、积少成多、人多力量大，依靠集体的力量和数量，放大了时间差，最后导致了空间上的差异和分离。

通过这种方法，原本模糊的原理通过数图结合分析后变得具体、清晰，可以让学生有一个定量、直观的体会，更深刻地理解色谱分离原理的实质，同时也可顺势引入集体主义的课程思政教育。

2.2 色谱法灵敏度更高的解释

液相色谱仪使用紫外检测器时，其检测器和紫外-可见分光光度计一样，都是基于吸光度法进行检测，但为什么其灵敏度更高？

为回答这个问题，我们先假设有 $0.1 \mu\text{g}$ 样品，溶于 5 mL 溶剂， $c = 0.02 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} = 2 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ；使用普通分光光度计检测时，假设比色皿的光程 $b = 1 \text{ cm}$ ，吸光系数 $K = 1000 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，则可测得吸光度 $A = Kbc = 1000 \times 1 \times 2 \times 10^{-5} = 0.020$ 。

画出色谱柱及样品在色谱柱中流动的示意图(图2)，以反相色谱为例，假设色谱柱内径 10 mm ，固定相颗粒的粒径为 $10 \mu\text{m}$ ， $0.1 \mu\text{g}$ 样品用溶剂溶解后上样，样品进入色谱柱后马上被固定相吸附，假设100层固定相分子层即可完全吸附样品；则柱头处样品分子的分布体积为 $3.14 \times 5^2 \times 10 \times 100 \times 10^{-3} \text{ mm}^3 = 78.5 \text{ mm}^3 \approx 100 \text{ mm}^3 = 100 \mu\text{L}$ ，样品集中在此 $1000 \mu\text{m}$ 厚、 $100 \mu\text{L}$ 体积的薄层中；当用极性溶剂冲洗时，假设洗脱时样品仍集中在此薄层中向柱尾移动(若结合相关动画效果更好)，薄层中浓度 $c = 0.1 \mu\text{g}/100 \mu\text{L} = 0.001 \mu\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1} = 0.001 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，流经检测器流通池时，假设流通池光程 $b = 1 \text{ cm}$ ，则吸光度 $A = Kbc = 1000 \times 1 \times 0.001 = 1.000$ ，达到普通分光光度法测得吸光度的50倍；再加上色谱分离后极大地降低了背景的吸收，所以灵敏度更高。当然，实际情况中，固定相吸附样品可能不只发生在100层，再加上流动相的展宽效应，最终吸光度可能不会增加这么多倍数，但这些并不妨碍学生观察和思考，在检测器技术水平、参数相同的情况下，由于色谱的固定相对样品起到了富集、纯化、除杂的作用，因此可以极大地提高灵敏度。

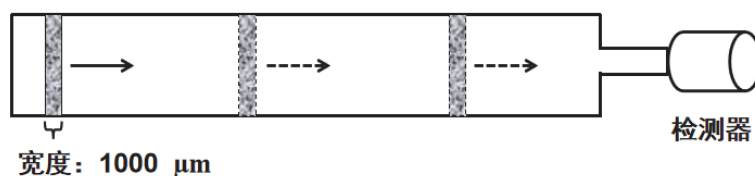


图2 色谱灵敏度说明示意图

2.3 原子吸收光谱仪器结构原理的分析

在介绍原子吸收光谱法的原理和结构时，我们会介绍原子吸收光谱仪和分光光度计的相似之处，并引导学生思考，若将普通分光光度计的样品室拆下，换上火焰原子化器，是否可组装成一台原子吸收光谱仪？曾有研究者试图将普通的分光光度计改造为原子吸收光谱仪，但效果不好，灵敏度很低，为什么？以此为切入点，引导学生了解峰值吸收和锐线光源的必要性。

首先结合图3，介绍分光光度计中狭缝组件的作用。

虽然朗伯-比尔定律要求入射光为单色光，谱峰越窄误差越小，但是普通分光光度计的狭缝不能做得太窄，因为检测器的灵敏度一般存在下限，若到达检测器的光线能量太低，则检测器无法产生响应；同时由于噪声的影响，能量太低时，信噪比会很差。因此实际应用中，普通分光光度计的狭缝通常做成 μm - mm 的量级，以保证检测器上能够获得足够的光通量，并能可靠地工作在线性响应区^[6]。所以光源光经过单色器、狭缝后，并非严格意义上的单色光，而是具有一定的光谱波长范围，狭缝越宽，得到的光谱波长范围(光谱带宽)也越大，国产分光光度计常见的光谱带宽有5、4、2 nm等几种。

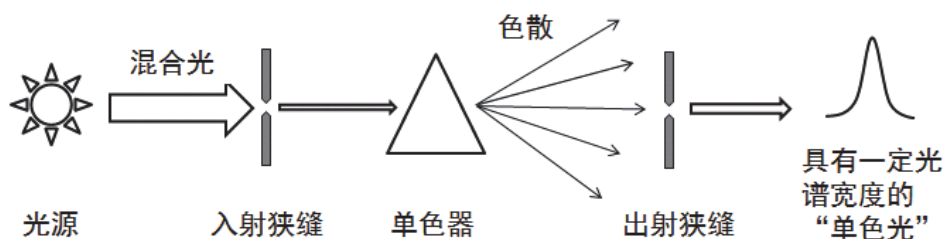


图3 单色器、狭缝和光谱带宽示意图

然后结合图4讲解分光光度计改造成原子吸收光度计是否可行。假设使用光谱带宽2 nm的分光光度计进行原子吸收实验，并使用589 nm的光线检测含钠样品；则光源光经过单色器和狭缝后，分光后的波长实际范围为588–590 nm，光谱宽度为2 nm，假设这2 nm范围内的光强是均匀分布的(图4)。但是当这束2 nm的光线经过火焰并被钠原子吸收时，由于原子吸收的谱线非常狭窄，带宽仅约 10^{-3} nm，所以只有特征波长处 10^{-3} nm范围内的光才能发生吸收；即使样品浓度很高几乎完全吸收掉入射光，透光率最小也只能降低到 $T = (2 - 0.001)/2 \times 100\% = 99.95\%$ ，吸光度 $A = -\lg T = 0.0002$ ，灵敏度极低。

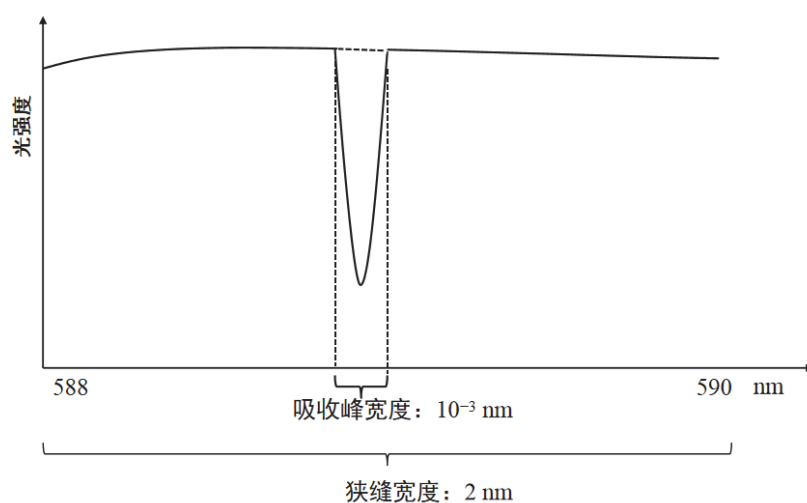


图4 原子吸收原理示意图

若减小狭缝，例如缩小狭缝使带宽减小到0.1 nm，虽然可以增大吸光度，但是普通分光光度计所用钨灯的光强度并不太大，并且光谱范围很宽(约为300–2500 nm)，钨灯的光能分布在这2200 nm的范围内；当带宽为0.1 nm时，透过狭缝的光强度仅约为钨灯总能量的 $0.1/2200 \approx 1/20000$ ，再加上样品的吸收，最终到达检测器的光强度极微弱，因此检测器很难产生响应，或者因信噪比过低而难以检测^[7]。

2.4 原子吸收光谱中峰值吸收原理的解释

目前大多数的原子吸收光谱仪均使用峰值吸收的测定方法，在介绍峰值吸收的原理时，如何解释实际吸光度的测量与峰值吸收的关系，以及峰值吸收的原理？我们使用了图5的模型进行分析。

对于检测器来说，其直接检测到的是到达检测器的所有光线的总强度，仪器所得吸光度数据则根据检测器上光吸收前后的光强度值间接求得。

目前原子吸收光谱仪中单色器的光谱带宽通常为0.1–2.0 nm范围。假设使用光谱带宽为0.2 nm的入射光来照射样品，如图5a所示，在0.2 nm范围内，设光源入射光在每个波长处的强度均为 I_0 。

在特征波长附近约 10^{-3} nm的范围内，发生了原子吸收，根据光的吸收定律，某一单色波长处的透射光强度 $I_t = I_0 e^{-K_v l}$ ， K_v 为此波长处的吸收系数， l 为光线穿过的原子蒸气的长度， l 与样品浓度 c 成正比，故可表示为 $l = k_1 c$ 。由图5a的吸收谱线图即可看出， K_v 随波长而变化，不同波长处有不同的 K_v 值。人为假设将这 10^{-3} nm的区域进行 n 等分，把吸收谱线分成 n 个小区，当每个小区足够小时，则小区内的波长变化极小，此时即可认为每个小区内的入射光接近于单色光，每个小区内的透射光强度 $I_{ti} = I_0 e^{-K_{vi} l}$ 。

在这 10^{-3} nm范围外，未发生原子吸收，所以各处 $I_t = I_0$ ，将全部未吸收区再分成 m 份；检测器探测到的是这0.2 nm范围内，光吸收前后2次的所有光线的总的光强度，即 $I_{0总}$ 、 $I_{t总}$ ，因此吸光度 A 为：

$$\begin{aligned}
 A &= -\lg\left(\frac{I_{t\text{总}}}{I_0\text{总}}\right) = -\lg\left(\frac{mI_0 + \sum(I_0 e^{-K_{v_i} \times l})}{nI_0}\right) = -\lg\left(\frac{mI_0 + I_0 e^{-K_{v_1} \times l} + I_0 e^{-K_{v_2} \times l} + \dots}{nI_0}\right) \\
 &= -\lg\left(\frac{m + e^{-K_{v_1} \times l} + e^{-K_{v_2} \times l} + \dots}{n}\right) \quad (1)
 \end{aligned}$$

显然 A 与 l 乃至浓度 c 之间没有简单的线性关系,因此普通仪器难以进行定量分析。若使用高分辨率的单色器,如每隔2 pm对吸收谱线进行逐个波长的检测,最后再相加,也可以得到较准确的吸光度数值,即所谓的“积分吸收”。例如,耶拿公司的ContrAA 700原子吸收光谱仪,使用光学分辨率2 pm的中阶梯光栅为单色器,高能氙灯为连续光源,可实现连续波长扫描,但其价格超过百万元。

若采用空心阴极灯作为光源,空心阴极灯发射的谱线为线状光谱,其谱线带宽极小,仅约 10^{-4} nm,放大观察时,发射线轮廓可近似为矩形(图5b);并且发射线与吸收线的中心频率一致,发生原子吸收时,吸收只在发射光谱的轮廓内发生,即所谓“峰值吸收”^[7]。使用锐线光源时,只在峰值处 10^{-4} nm的宽度范围内有光强度,而在这 10^{-4} nm范围以外的区域,光源的光强度 I_0 急剧降低到0,自然也不会发生原子吸收。所以原子吸收只发生在 10^{-4} nm范围内,人为假设将此 10^{-4} nm区域分为 n 个小区,则各个小区的吸光系数 K_{v_i} 都近似相等,可假设 $K_{v_1} = K_{v_2} = \dots = K_0$;且 $l = k_1 c$, $mI_0 = 0$,代入式(1)可得总的吸光度

$$A = -\lg\left(\frac{ne^{-K_0 \times l}}{n}\right) = -\lg(e^{-K_0 \times K_1 \times c}) = 2.304 \times \ln(e^{K_0 \times K_1 \times c}) = 2.304 \times K_0 \times K_1 \times c = Kc \quad (2)$$

所以使用锐线光源时,吸光度与浓度成简单正比关系,因此可以进行定量分析。

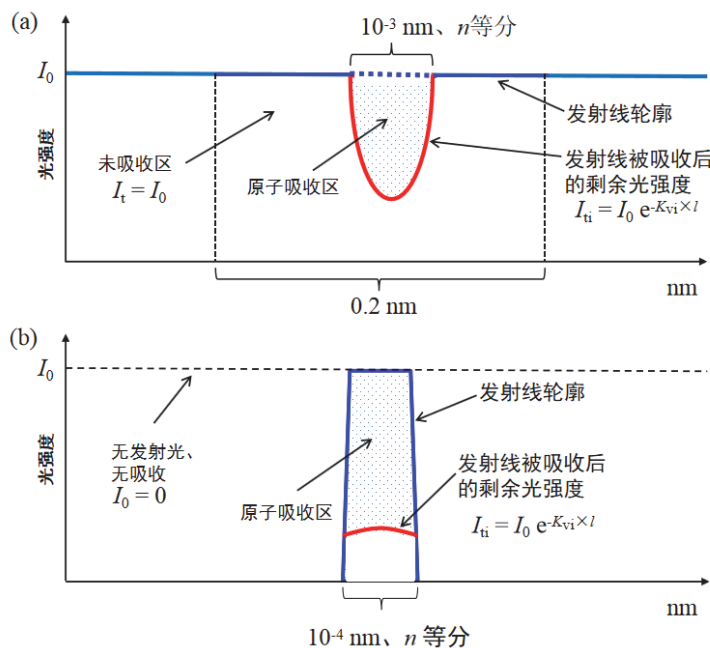


图5 峰值吸收的原理示意图

(a) 使用光谱带宽0.2 nm光源时的原子吸收; (b) 使用锐线光源时的原子吸收

2.5 离子色谱法中抑制柱原理解释

离子色谱法的教学中,教学难点在于经过抑制柱后为何色谱峰的峰高增加,以及有时出现负峰的问题。为此我们绘制了图6的模型并加以数学推导分析。

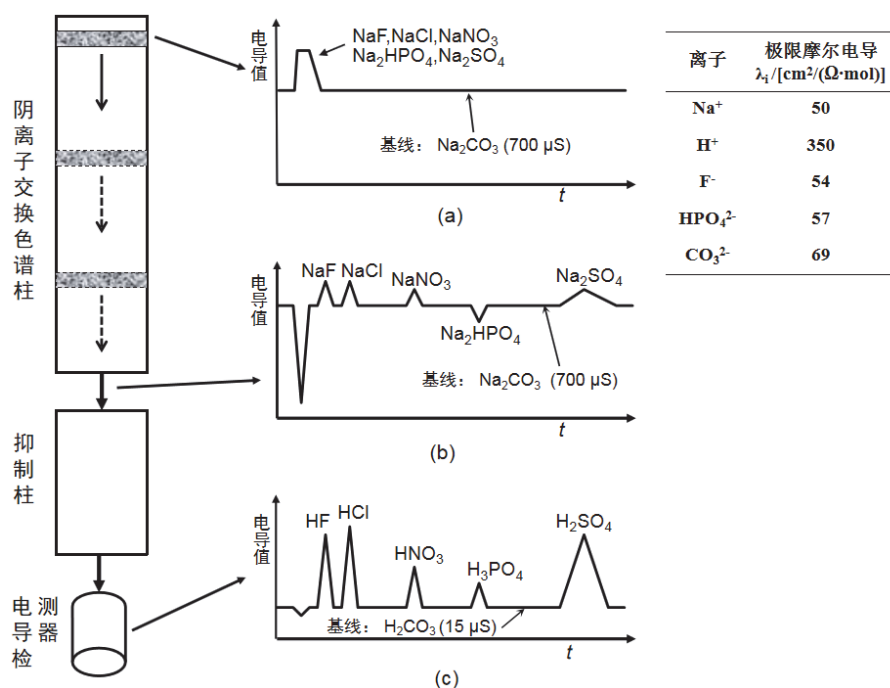


图6 离子色谱法中抑制柱的原理

(a) 尚未分离的离子峰; (b) 经色谱柱分离的离子峰; (c) 经抑制柱处理的离子峰

如图6a所示,流动相为 Na_2CO_3 溶液(假设其电导值为 $700 \mu\text{S}$),样品为混合离子的水溶液,假设其中 NaF 浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Na_2HPO_4 浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,并列出几个要分析的离子的电导数据^[8,9]。刚进样时,样品中的 NaF 、 NaCl 等离子被色谱柱吸附而截留,而样品中的水则被 Na_2CO_3 流动相携带着流出色谱柱,这部分流体可看作是水以及被水稀释的 Na_2CO_3 流动相,由于纯水的电导近似为 $0 \mu\text{S}$,远低于 Na_2CO_3 溶液的电导,所以这部分流体的总电导低于 $700 \mu\text{S}$,因此进样峰呈现负峰(图6b中第1个负峰)。

当流动相携带洗脱出的样品离子进入电导检测器时,测得的总电导

$$G = \frac{\sum (\lambda_i c_i) \times A}{L} \quad (3)$$

式中 λ_i 为离子 i 的极限摩尔电导, c_i 为离子 i 在检测器中的浓度(与样品中浓度成正比关系), A 为检测器的电极面积, L 为检测器的电极间距。为简化计算便于课堂讲解,可以假设在理想模型中,式(3)可以简化为:

$$G = \sum (\lambda_i c_i) \quad (4)$$

使用式(4)对理想模型中,离子流出色谱柱时造成的电导变化进行估算。例如, F^- 被离子交换色谱柱吸附后,在流动相冲洗下,向柱尾移动。根据电荷守恒原理,2个 F^- 可交换1个 CO_3^{2-} ,相当于2个 NaF 替换出流动相中的1个 Na_2CO_3 ,所以当流动相携带着 F^- 流出色谱柱时,相对于流动相,这部分流体的总电导的变化值 $\approx 2 \times (50 + 54) - 1 \times (50 \times 2 + 69) = 39 \mu\text{S}$,所以呈现正峰(图6b)。

而1个 HPO_4^{2-} 可交换1个 CO_3^{2-} ,相当于1个 Na_2HPO_4 替换出流动相中的1个 Na_2CO_3 ,这部分流体的总电导的变化值 $\approx 1 \times (50 \times 2 + 57) - 1 \times (50 \times 2 + 69) = -12 \mu\text{S}$,所以呈现负峰(图6b中第2个负峰)。

当离子进入抑制柱后, Na^+ 被 H^+ 交换,流动相中的全部 Na_2CO_3 被替换成 H_2CO_3 , H_2CO_3 是弱电解质,电导很低,所以基线由原来的 $700 \mu\text{S}$ 降低至 $15 \mu\text{S}$ 。当 F^- 流出时,相当于1个 HF 替换出1个 NaF ,相对于 H_2CO_3 基线的总电导 $\approx (50 + 350) - 15 = 385 \mu\text{S}$,对比抑制前的 $39 \mu\text{S}$,灵敏度提高,峰高增加

了数倍(图6c)。

HPO_4^{2-} 流出抑制柱时, 相当于1个 H_3PO_4 替换1个 Na_2HPO_4 。虽然 Na^+ 被电导率更高的 H^+ 所替换可以提高灵敏度, 但是由于 H_3PO_4 为中强电解质, 不能全部电离出所有的 H^+ , 所以峰高增加不如 HF 显著。

3 结语

仪器分析学科是一门多学科相互渗透、发展迅速的学科, 随着科学技术的发展, 仪器分析技术的内容也在迅速地进行更新迭代^[10-12]。因此, 在仪器分析实验课程的教学中, 应该针对课程本身的特点, 不断学习前沿知识, 与时俱进地补充和更新教学内容, 在教学中不断积累和总结经验, 探索新的教学方法和教学手段, 以期能够达到更好的教学效果, 提高课程的教学质量。

参 考 文 献

- [1] 张静, 刘芬芬, 龚波林. 实验技术与管理, **2012**, *29* (8), 175.
- [2] 谢一凡, 姚莉韵, 杨若林, 蔡玉兴, 金玉杰, 李宁. 大学化学, **2024**, *39* (3), 266.
- [3] 郭明, 夏琪涵, 周建钟, 文先红, 吴荣晖, 李铭慧. 化学教育(中英文), **2019**, *40* (6), 30.
- [4] 周晓菲, 曹雨晴, 朱峰, 戚丽, 刘林海, 晏妮, 朱志强. 大学化学, **2024**, *39* (6), 174.
- [5] 邓顺柳, 苏海峰, 朱亚先, 王玉枝, 翁玉华, 陈招斌, 彭淑女, 吕银云, 洪歆怡, 王翊如, 等. 大学化学, **2024**, *39* (2), 127.
- [6] 李焱博, 孙琳, 唐博. 工业计量, **2017**, *27* (1), 23.
- [7] 张扬祖. 原子吸收光谱分析应用基础. 第1版. 上海: 华东理工大学出版社, 2007: 3-9.
- [8] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 136-137.
- [9] 李国霞, 张志业, 王辛龙. 磷肥与复肥, **2010**, *25* (3), 24.
- [10] 谷春秀, 周考文, 李亚秋. 实验技术与管理, **2011**, *28* (3), 244.
- [11] 王京, 李琰, 南晶, 李一峻, 邱晓航, 丁飞. 大学化学, **2024**, *39* (1), 7.
- [12] 邹桂征, 孙树喆, 徐晓文, 黄锡荣, 杨国生, 吴波, 张斌. 大学化学, **2022**, *37* (4), 2108084.