

P98:

22. 用原子吸收光谱法测定水样中的铜, 选 324.8nm 谱线为分析线, 采用标准加入法, 铜标准溶液浓度为 $1.00\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 各取 10.0mL 水样分别加入不同体积的标准溶液后, 稀释至 25.0mL, 测定其吸光度列入下表, 求水样中的铜浓度。

编号	1	2	3	4	5
水样体积/mL	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
加入标液体积/mL	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00
吸光度	0.141	0.220	0.301	0.376	0.457

解: 将加标量与对应的吸光度值列表如下:

加标量 / μg	0	1.00	2.00	3.00	4.00
吸光度 A	0.141	0.220	0.301	0.370	0.457

通过一元线性回归得到线性方程为:

$$A=0.0788m+0.1414 \quad (\gamma=0.9999)$$

得到测定样品中铜含量为 $1.794\mu\text{g}$

所以水中铜浓度为:

$$\frac{1.794\mu\text{g}}{10.0\text{mL}} = 0.179\mu\text{g/mL}$$

25. 用火焰原子吸收法测定自来水中的镁含量。镁标准溶液浓度为 $10.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 用 10% SrCl_2 溶液作干扰抑制剂, 标准系列和试液的取液体积如下表所示。用 50 mL 容量瓶定容, 然后用纯水喷雾调零, 分别测定表中各溶液吸光度, 并将测定结果列入表内。

编号	1	2	3	4	5	6	7
$V_{\text{标}}/\text{mL}$	0.00	1.00	2.00	4.00	8.00	0.00	1.50
$V_{\text{自}}/\text{mL}$						3.00	1.00
V_{Sr}/mL	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
A	0.011	0.115	0.220	0.428	0.844	0.589	0.352

(1) 求自来水中的镁浓度; (2) 评价测定方法的准确度。

解: 将标样质量与对应的吸光度值列表如下:

标样质量 / μg	0	10.0	20.0	40.0	80.0
吸光度 A	0.011	0.115	0.220	0.428	0.844

通过一元线性回归得到线性方程为:

$$A=0.01041m+0.01122 \quad (\gamma=1)$$

得到 6[#]、7[#]样品中镁含量为 $55.50\mu\text{g}$ 、 $32.74\mu\text{g}$

自来水中镁的浓度为:

$$55.50\mu\text{g}3.0\text{mL}=18.5\mu\text{g/mL}$$

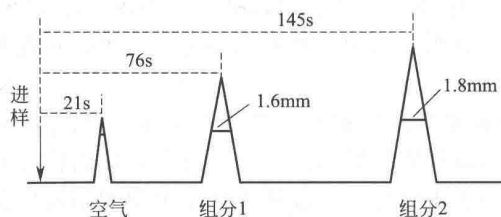
所以加标回收率为:

$$\text{加标回收率 } P = \frac{\text{测得量} - \text{加标量}}{\text{加标量}} \times 100\% = \frac{32.74 - 55.50}{31.50} \times 10.0 \times 100\% = 94.92\%$$

由于加标回收率接近 95%, 故该分析方法可能有较高的准确度。

P200

28. 二组分的色谱图如下所示, 记录仪走纸速度为 $1\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, (1) 求二组分色谱峰的 r_{21} 和 R 。(2) 如果 GC 柱长为 1.0m , 求该柱对组分 1 的有效塔板高度。



解: 组分 1 的半峰宽为:

$$\frac{1.6}{\frac{1 \times 10}{60}} = 9.6 \text{ (s)}$$

组分 2 的半峰宽为:

$$\frac{1.8}{\frac{1 \times 10}{60}} = 10.8 \text{ (s)}$$

两组分的相对保留值为:

$$r_{2,1} = \frac{t'_{R,2}}{t'_{R,1}} = \frac{145 - 10.8}{76 - 9.6} = \frac{134.2}{66.4} = 2.02$$

两组分的分离度为:

$$R_s = \frac{145 - 76}{10.8 + 9.6} = \frac{69}{20.4} = 3.38$$

该柱对组分 1 的有效塔板数为:

$$n = 5.54 \times \left(\frac{134.2}{10.8} \right)^2 = 855.4$$

该柱对组分 1 的有效塔板高度为:

$$H = \frac{L}{n} = \frac{1000\text{mm}}{855.4} = 1.17\text{mm}$$

31. 将化合物 a 与正二十四烷和正二十五烷混匀后进样作 GC 分析, 测得 a、 $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ 、 $n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}$ 的调整保留时间分别为: 10.20min、9.81min、11.56min, 计算化合物 a 的保留指数。

解: 该化合物的保留整数为:

$$\begin{aligned} I_X &= 100 \left(\frac{\lg t'_{RX} - \lg t'_{RZ}}{\lg t'_{RZ+1X} - \lg t'_{RZ}} + Z \right) = 100 \left(\frac{\lg 10.2 - \lg 9.81}{\lg 11.56 - \lg 9.81} + 24 \right) \\ &= 100 \left(\frac{1.0086 - 0.9916}{1.0630 - 0.9916} + 24 \right) = 2424 \end{aligned}$$

35. 用内标标准曲线法测定氯苯中的微量杂质苯时，以甲苯为内标物，先用纯物质配制内标标准溶液，进行气相色谱分析，所得数据见下表。

编号	1	2	3	4
$m_{\text{苯}}/\text{g}$	0.0056	0.0104	0.0134	0.0197
$m_{\text{甲苯}}/\text{g}$	0.0455	0.0460	0.0407	0.0413
$h_{\text{苯}}/h_{\text{甲苯}}$	0.234	0.423	0.608	0.861

在分析未知试样时，称取氯苯试样 5.121g，加入内标物 0.0422g，混匀后进样，从所得色谱图上量取各色谱峰的峰高，并求得峰高比为： $h_{\text{苯}}/h_{\text{甲苯}}=0.343$ 。求试样中各杂质的百分含量。

解：将标样/内标质量之比与对应的标样/内标峰高之比值列表如下：

$m_{\text{苯}}/m_{\text{甲苯}}$	0.1231	0.2261	0.3292	0.4770
$h_{\text{苯}}/h_{\text{甲苯}}$	0.234	0.422	0.608	0.861

通过一元线性回归得到线性方程为：

$$h=1.7718m+0.01945 \quad (\gamma=0.9999)$$

得到样品中 $m_{\text{苯}}/m_{\text{甲苯}}$ 为 0.1826

得到样品中苯含量为 7.706 mg

自来水中镁的百分含量为：

$$7.706 \text{ mg} / 5.121\text{g} \times 100 = 0.150\%$$

P222

13. 利用 HPLC 内标法测定生物碱样品中黄连碱和小檗碱的含量，称取内标物、黄连碱和小檗碱对照品各 0.2500g 配制成混合溶液，测得峰面积分别为 $450.0\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ ， $430.0\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $512.5\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ 。称取 0.3000g 内标物和 0.5120g 样品，同时制成混合溶液后，在相同的色谱条件下，测得内标物、黄连碱和小檗碱的峰面积分别为 $520.0\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ ， $462.5\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $567.5\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ ，计算样品中黄连碱和小檗碱的质量分数。

解：内标法定量时，样品/内标质量之比与对应的样品/内标峰面积之比，因此有如下关系式：

$$\frac{\frac{A_{\text{内, 样}}}{A_{\text{内}}}}{\frac{m_{\text{内, 样}}}{m_{\text{内}}}} = \frac{\frac{A_{\text{小, 样}}}{A_{\text{小}}}}{\frac{m_{\text{小, 样}}}{m_{\text{小}}}}, \quad \frac{\frac{A_{\text{大, 样}}}{A_{\text{大}}}}{\frac{m_{\text{大, 样}}}{m_{\text{大}}}} = \frac{\frac{A_{\text{小, 样}}}{A_{\text{小}}}}{\frac{m_{\text{小, 样}}}{m_{\text{小}}}}$$

得到

$$\frac{\frac{430}{450}}{1} = \frac{\frac{462.5}{520.0}}{0.30} \quad \frac{\frac{512.5}{450}}{1} = \frac{\frac{567.5}{520.0}}{0.30}$$

$$m_{\text{黄}}=0.2792(\text{g})$$

$$m_{\text{小}}=0.2875(\text{g})$$

$$\text{所以，黄连碱的百分含量为：} 0.2792/(0.2792+0.2875) \times 100\% = 49.27\%$$

$$\text{小檗碱的百分含量为：} 0.2875/(0.2792+0.2875) \times 100\% = 50.73\%$$

(药品质量小了)