

一、选择题

1 发射光谱定量分析选用的“分析线对”应是这样的一对线 ()

- (1) 波长不一定接近, 但激发电位要相近
- (2) 波长要接近, 激发电位可以不接近
- (3) 波长和激发电位都应接近
- (4) 波长和激发电位都不一定接近

[答](3)

2. 发射光谱定量分析中产生较大背景而又未扣除分析线上的背景, 会使工作曲线的下部()

- (1) 向上弯曲
- (2) 向下弯曲
- (3) 变成折线
- (4) 变成波浪线

[答](1), 因为 $S_{\text{测}} > S_{\text{实际}}$, 根据 $S = \gamma \lg I + I'$, S 大, I 大。工作曲线 $I \propto c$ 向上弯曲

二、填空题

1 摄谱法定量分析中, 发现工作曲线向浓度轴方向弯曲, 可能由于_____, 或_____。

[答]浓度高, 分析线有自吸现象 (I 减小)

谱线黑度落入曝光过度区域

2 电感耦合等离子体光源主要由_____, _____, _____等三部分组成, 此光源具_____等优点。

[答]高频发生器、等离子炬管、雾化器;

稳定性好、基体效应小、线性范围宽、检出限低、应用范围广、自吸效应小、准确度高。

3 发射光谱定性分析, 常以_____光源激发, 因为该光源使电极温度_____从而使试样_____, 光谱背景_____, 但其_____差。

[答]直流电弧

高

易于蒸发

较小

稳定性

三、计算题

1 已知光谱摄谱仪的光栅每毫米 1200 条, 宽度为 5cm, 求:

(1) 在一级光谱中, 光栅理论分辨率是多少?

(2) 对于 $\lambda = 600\text{nm}$ 的红光, 在一级光谱中, 光栅所能分辨的最靠近的两谱线的波长差是多少?

[答] (1) $R = nN = 1 \times 50 \times 1200 = 6 \times 10^4$

(2) $\Delta\lambda = \lambda/R = 600/(6 \times 10^4) = 0.01 \text{ nm}$

2 计算 $\text{Cu} 327.396\text{nm}$ 及 $\text{Na} 589.592\text{nm}$ 的激发电位(eV)?

已知 $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

[答] $E = hc / \lambda$ $\tilde{\nu} = 1 / \lambda$

$\tilde{\nu}(\text{Cu}) = 1 / (3273.96 \times 10^{-8} \text{ cm}) = 3.054 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

$$\tilde{\nu}(\text{Na}) = 1 / (5895.92 \times 10^{-8} \text{cm}) = 1.696 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$$

$$\text{所以 } E(\text{Cu}) = 3.054 \times 10^4 \times 1.986 \times 10^{-16} / (1.602 \times 10^{-12}) = 3.79 \text{eV}$$

$$E(\text{Na}) = 1.696 \times 10^4 \times 1.986 \times 10^{-16} / (1.602 \times 10^{-12}) = 2.10 \text{eV}$$

四、问答题

1 简述光谱仪的各组成部分及其作用?

[答]由照明系统、准光系统、分光系统及检测系统组成。

照明系统: 将光源发出的光聚焦, 并均匀照射在光谱仪的入射狭缝上

准光系统: 将入射光转变成平行光, 照射在分光装置上。

分光系统: 入射平行光经棱镜或光栅分光, 再经暗箱物镜聚焦, 并按波长顺序从出射狭缝输出。

检测系统: (1)用肉眼观测的叫看谱镜。

(2)用光谱感光板摄取光谱, 将光强转变成黑度, 再用测微光度计测其黑度的称为摄谱仪。

(3)用光电检测器将光强信号转变为电信号测量的, 称为光电直读光谱仪。

2 请解释 发射光谱分析中的原子线、离子线

定性分析中的灵敏线、分析线

定量分析中的分析线对

[答]原子线: 原子被激发所发射的谱线。

离子线: 离子被激发所发射的谱线。

灵敏线: 一些激发电位低的谱线, 它的发光强度大。

分析线: 分析过程中所使用的谱线, 也即确定某一元素是否存在的谱线。

分析线对: 定量分析中的分析线对由分析线与内标线组成。从被测元素中选一根谱线作为分析线, 从内标元素中选一条谱线作为内标线, 以它们的相对强度比 $\lg R$ 作工作曲线, 使光源强度对谱线强度影响得到补偿。

第1章 电化学分析法

3. 解: $\phi^\theta(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0.788 \text{V}$, $\phi^\theta(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0.2678 \text{V}$

根据 nerst 方程式, 有:

$$\ln K_{sp} = \frac{2F}{RT} [\phi^\theta(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - \phi^\theta(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})], \quad \text{其中 } R=8.3145,$$

$$T=298.15, \quad F=96500$$

$$\text{代入数据, 得: } K_{sp} = 2.52 \times 10^{-18}$$

4. 解: 据题意, 有 $0.05 \times 10^{-2} = 0.1 \times [\text{OH}^-]$, 故有 $[\text{OH}^-] = 5 \times 10^{-3} \text{M}$

5. 解: 根据 $E = \phi_{SCE} - \phi_G - \text{Cons} - \frac{RT}{F} \ln \alpha(\text{H}^+)$

$$\text{有, } E = \text{Cons} + 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

$$\text{而 } \text{pH} = \text{pH}_s + \frac{(E - E_s)F}{2.303RT}, \text{ 由已知数据可求得, pH=3.88, 故有}$$

$$3.88 = 4.01 + \frac{(E - 0.814) \times 96500}{2.303 \times 8.314 \times 298}, \text{ 可求得 } E = 0.806$$

$$\text{注: 对于一元弱酸, 若 } K_a c > 20K_w, \text{ 则 } [H^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4cK_a}}{2},$$

$$\text{则 pH=3.91, 可求得 } E = 0.808$$

$$\text{若 } \frac{K_a}{c} < 2.5 \times 10^{-3}, \text{ 则 } [H^+] = \sqrt{K_a c} \text{ 则 pH=3.88}$$

$$6. \text{ 解: } n_{Br^-} = 0.05 \times 25 \times 10^{-3} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{Ag^+} = 0.1 \times 20 \times 10^{-2} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}, \text{ 反应后剩余 } Ag^+ \text{ 的浓度为:}$$

$$[Ag^+] = \frac{(2.00 - 1.25) \times 10^{-3}}{45 \times 10^{-3}} \text{ M}$$

$$\text{故有: } \phi = \phi^0 (Ag^+/Ag) + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+] = 0.7991 + (-0.1051) = 0.6940 \text{ V}$$

$$7. \text{ 解: } \Delta E = S \lg \frac{C_x + \Delta c}{C_x}, \text{ 即 } -(0.1170 - 0.1372) = 0.058 \lg \frac{C_x + \frac{1 \times 10^{-2}}{50}}{C_x}$$

$$\text{可解得: } C_x = 1.626 \times 10^{-5} \text{ M}, \text{ 故原水样中 F 的浓度为}$$

$$2 \times 1.626 \times 10^{-5} = 3.252 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$8. \text{ 解: } 1 > 99.9\% \text{ 的铜沉积后, 剩余铜的浓度为}$$

$$[Cu^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{施加的电位为: } \phi_{\text{阴}} = 0.337 + \frac{0.059}{2} \lg 1 \times 10^{-6} = 0.160 \text{ V}$$

$$2> [H^+]=0.1M, \text{ 故 } \phi_{\text{阳}} = 1.229 + \frac{0.059}{4} \lg\{[H^+]^4 \times 0.21\} = 1.160V$$

$$\text{所以, } E = 1.160 - 0.160 = 1.000V$$

9.解: $\phi^\ominus(Zn^{2+}/Zn) = -0.7628V$, $\phi^\ominus(Cd^{2+}/Cd) = -0.4029V$, 故 Cd^{2+} 先沉出。

$$\phi_{Cd\text{沉}} = -0.4029 + \frac{0.059}{2} \lg 10^{-6} = -0.5799V$$

$$\phi_{Zn} = -0.7628 + \frac{0.059}{2} \lg 0.05 = -0.8012V$$

$$12. \text{ 解: } m = \frac{MQ}{nF} = \frac{204.4 \times 10 \times 10^{-3} \times 102.0}{2 \times 96500} = 1.08 \times 10^{-3}g$$

$$15. \text{ 解: } 1> I_{d\text{max}} = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$$

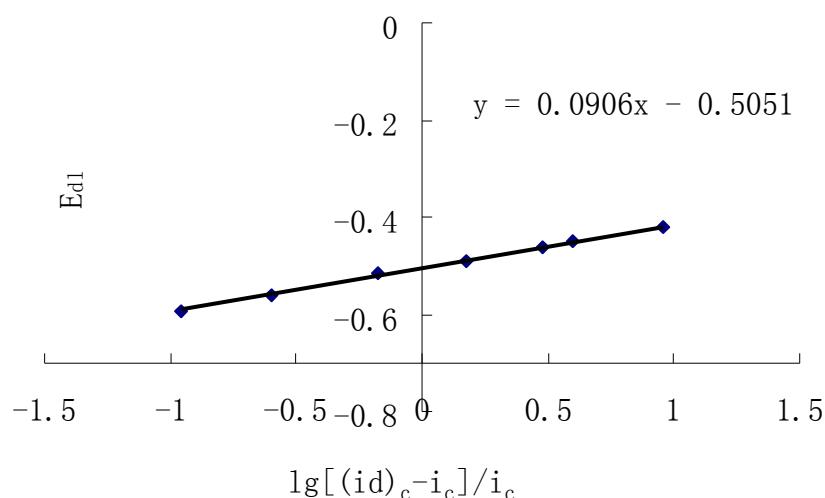
$$\text{代入数据, 得: } 708nD^{1/2} = 2.166$$

$$2> E_{dl} = E_{1/2} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{(id)_c - i_c}{i_c},$$

根据已知数据, 可得下表:

E_{dl}	-0.419	-0.451	-0.462	-0.491	-0.515	-0.561	-0.593
$\lg \frac{(id)_c - i_c}{i_c}$	0.954	0.602	0.481	0.176	-0.176	-0.602	-0.954

以 E_{dl} 对 $\lg \frac{(id)_c - i_c}{i_c}$ 作图, 并拟合直线如下:



由直
线斜

率，知： $E_{1/2}=0.0906 \text{ V}$

16. 解： $I_d = 607nD^{\frac{1}{2}}m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}c$ ，代入数据，可得： $n=3.93 \approx 4$

故电极反应方程式为： $\text{O}_2+4\text{e}+4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

17. 解： $I_d \propto c$

$$\text{故： } \frac{12.3}{28.2} = \frac{c}{\frac{10c + 0.2 \times 10^{-3}}{10.2}}$$

解得： $c=1.49 \times 10^{-5} \text{ M}$

18. 解： $t_x = -\frac{V\delta \lg(1-x)}{0.43DA}$

$$\text{故 } t_{50\%} = \frac{-10 \times 10^{-3} \times \lg(1-0.5)}{0.43 \times 10^{-5} \times 4.8 \times 10^{-2}} = 1.458 \times 10^4 \text{ s}$$

$$t_{100\%} = \infty$$

将汞电极视为球形，则有： $S = 4\pi R^2 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ，得 $R=0.0618 \text{ cm}$

$$\text{故 } V_H = \frac{4}{3} \times \pi \times R^3 = 9.882 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$$

$$\text{故： } K_{50\%} = \frac{5}{9.882 \times 10^{-4}} = 5.06 \times 10^{-5}, K_{100\%} = 10.12 \times 10^{-5}$$

第六章 核磁共振

1. 解：

$$\frac{n_{\text{高}}}{n_{\text{低}}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{h\nu}{kT}} = e^{\frac{6.63 \times 10^{-34} \times 300 \times 10^6}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}} = e^{-480 \times 10^{-5}} = 0.99995$$

2. 解：

$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ ，故 $\nu \propto B_0$ ，因为 1.4092 T 相当于 60 MHz ，故有：

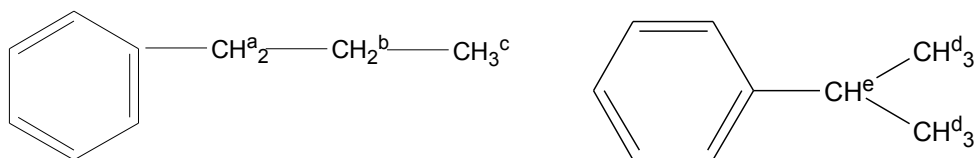
$$\frac{1.4092}{60} = \frac{B_0}{800}，\text{可求得： } B_0 = 18.79 \text{ T}。$$

4. 解：

化学位移值 δ 与仪器的频率无关, $\delta = \frac{\nu_{\text{样}} - \nu_{\text{标}}}{\nu_{\text{标}}} = \frac{90}{60} = 1.5$, 当 $\nu_{\text{标}} = 90 \text{ MHz}$

时, $\Delta\nu = 1.5 \times 90 = 135 \text{ MHz}$ 。

5. 解:



共有 5 个峰组。

对于苯环上的氢, 在 $\delta = 7.3$ 左右, 为一个中间高, 两边低大峰。

a 位 H 为粗 3 重峰, b 位 H 为 4×3 重峰。c 位 H 为 3 重峰, 与 d 位 H 的 2 重峰在 $\delta = 1.0$ 处重叠, e 位 H 为 7 重峰。

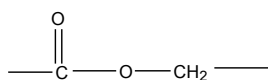
6. 解:

不饱和度 $U = 11 - \frac{14}{2} + 1 = 5$, 可能存在苯环。

各峰峰面积之比为 2: 2: 4: 6, 正好为分子中 H 原子总数。

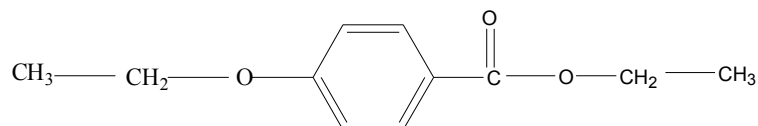
低场处对称四重峰说明了对位二取代苯环的存在。

$\delta = 4.2$ 处的两个 $-\text{CH}_2$ 应该与杂原子相连, 可能为 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 或



$\delta = 1.3$ 处的六个氢表现为两组三重峰, 应为两个 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基团。

综上, 化合物的结构式应为下式:



7. 解:

从分子式可算出该化合物的不饱和度为:

$U = 12 + 1 - \frac{17 - 1}{2} = 5$, 可能含有苯环或吡啶环。

从积分曲线可知各峰组氢原子数之比为 1:1:1:1:2:8:3, 其数值之和正好与分

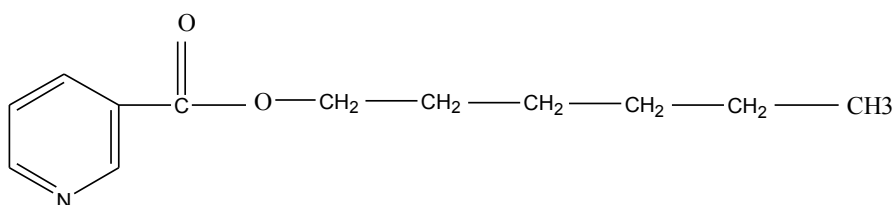
子式中氢原子数目符合。

因低场部分四个氢的化学位移值在 7.55-9.55 之间，考虑可能为吡啶环。

把从低场到高场的 7 个峰组编号为：a, b, c, d, e, f, g. 由峰 a 的位置和峰形可判断吡啶环为 β 取代。峰组 f, g 显示了长程虚假耦合的存在，可能含有官能团 - $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 。

峰组 e 所对应的 - CH_2 - 应该为 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---O---CH}_2\text{---}$ 的连接方式，才能产生 4.5 的化学位移。

综上，该化合物的结构式可能为：



进一步分析峰组 b、c 和 d，其耦合裂分情况与上式相符合。

8. 解：

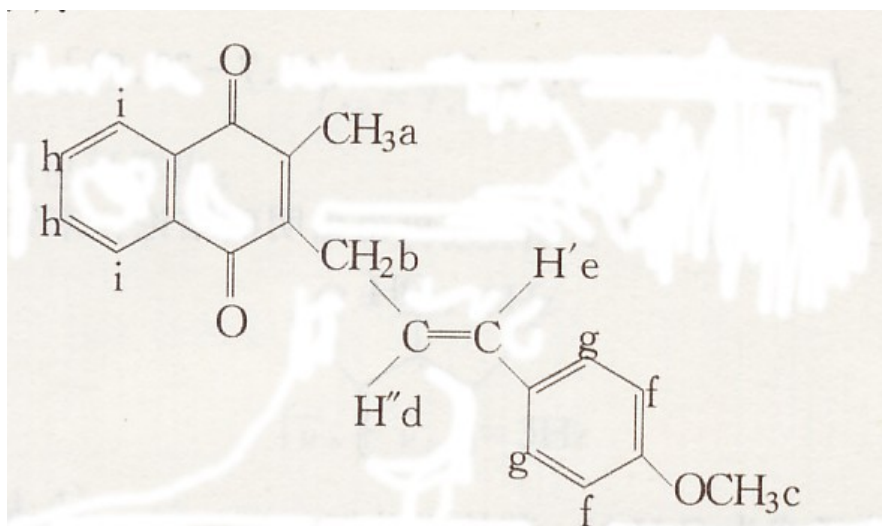
从高场到低场的 9 个峰组依次标记为 a, b, c, d, e, f, g, h, i.

h, i 的复杂谱线可看做左右对称两组峰，从积分曲线知它们各对应两个氢。应为苯环邻位二取代后的四个氢原子。

g, f 的谱线粗看为对称四重峰，对应四个氢，应为苯环对位二取代后的四个氢。

其余峰组较简单。

综上，指认结果如下：



9. 解:

$$\text{不饱和度 } U = 5 + 1 - \frac{8}{2} = 2$$

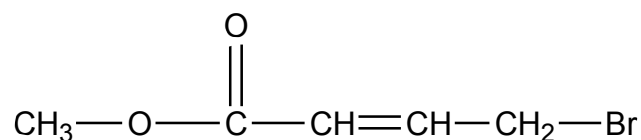
由氢谱积分曲线可知, 从低场到高场对应的氢原子数之比为: 1:1:2:3, 与分子式符合。

由碳谱可知, 分子中各碳原子为 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}-$, $-\text{CH}-$, $-\text{C}-$

从氢谱看, $\delta = 3.8$ 处对应的单峰应为 $-\text{CH}_3$, 且应为 $-\text{OCH}_3$

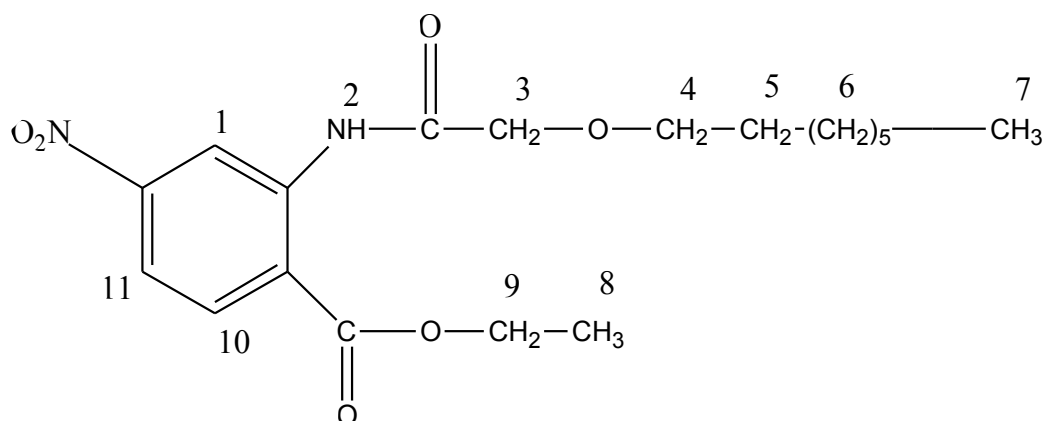
氢谱中, $\delta = 6.0-7.0$ 对应 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的结构, 其中 $\delta = 6.0$ 处为双峰, 说明该氢只有一个邻碳氢。而 $\delta = 7.0$ 处为多重峰, 说明它连接 $-\text{CH}_2-$ 。 $\delta = 4.0$ 处的 $-\text{CH}_2-$ 基团为双峰, 说明它一端连 $-\text{CH}-$, 由其碳谱位置可知其连接 Br 原子。

综上, 分子的结构式应为:



10. 解:

对各组氢原子进行如下编号:



首先进行大致判断，1号氢应为 $\delta=7.3$ 处的单峰；2号氢为活泼氢，化学位移较大，单峰。3号氢应为单峰， δ 应在4左右；4号氢 δ 应为4左右的3重峰。5号氢和6号氢构成强耦合体系，7号氢为畸变的三重峰。8号氢为三重峰，9号氢为4重峰， δ 为4左右。10和11号氢应为低场的三重峰。

第一步，指认单峰： $\delta=9.7$ 左右的峰，对应2号氢， $\delta=7.3$ 的单峰，对应1号氢。 $\delta=4.1$ 的峰，对应3号氢。

第二步，对于苯环上的氢，根据苯环上各取代基的化学位移值，可得到如下结果：

$\delta=7.9$ 的双峰，对应11号氢， $\delta=8.2$ 的双峰对应10号氢。

第三步，进行二维相干分析，可以得到如下结论：

$\delta=0.9$ 的峰对应7号氢， $\delta=1.4\sim 1.5$ 的峰对应6号氢， $\delta=1.5$ 的峰较高，还应对应其他基团。

$\delta=1.7$ 的峰对应5号氢，根据它与 $\delta=3.6$ 处峰的耦合情况可知后者对应4号氢。现在只剩下8号和9号氢没有指认，因 $\delta=1.5$ 的峰较高，可能含有8号氢，而 $\delta=1.5$ 的峰与 $\delta=4.5$ 的峰有耦合，说明 $\delta=4.5$ 的峰对应9号氢。

综上所述，各氢的化学位移值如下表：

编号	化学位移	编号	化学位移
1	7.3	7	0.9
2	9.7	8	1.5
3	4.1	9	4.5
4	3.6	10	8.2

5	1.7	11	7.9
6	1.4~1.5		

第5章 红外吸收光谱

说明：有时单独靠解析红外来推断结构是不现实的，准确推断必须参考标准谱图或结合其他表征方式，下面答案如有疑问欢迎课下讨论。

3. 解：

计算不饱和度 $\Omega = 4 + 1 - 10/2 = 0$ 。可能为醇或醚。

3000 cm^{-1} 上无明显的吸收（小峰推测为痕量杂质水的吸收），1100 cm^{-1} 为 C-O-C 的伸缩振动，可能为一脂肪醚。

从 2950 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} 处吸收峰的强度可判断化合物含等量的 -CH₃ 和 -CH₂

1380 cm^{-1} 处吸收峰的形状说明化合物不含偕二甲基。

据此推断化合物的可能结构为：



对照标准谱图可进一步确认该结构式正确。

4. 解：

计算不饱和度 $\Omega = 5 + 1 - 8/2 = 2$ 。

1745 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} 三处的吸收峰的位置和峰形说明有

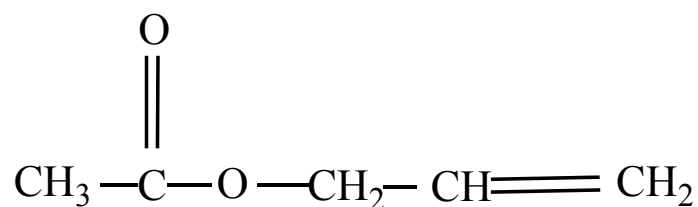
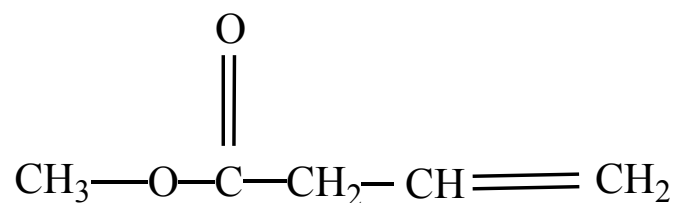
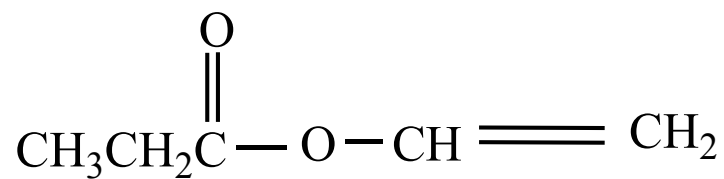
O

-C(=O)- 官能团，但没有共轭。1645 cm^{-1} 左右的吸收说明有 -C=C- 存在。

931 cm^{-1} , 989 cm^{-1} 处的吸收，说明是端烯。

1378 cm^{-1} 处的吸收峰说明了 -CH₃ 的存在，但无偕二甲基。

据此推断，可能的结构有：



经与标准谱图对照，上述第三个结构式正确。

5. 解：

计算不饱和度 $\Omega = 8 + 1 - 8/2 = 5$ ，可能含有苯环或吡啶环。

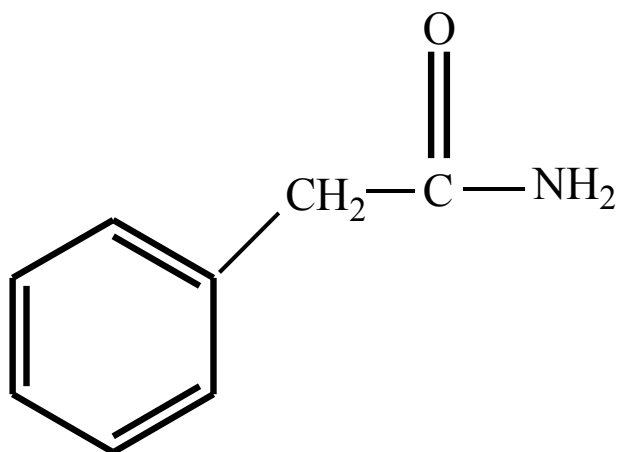
3000cm^{-1} 到 3500cm^{-1} 范围内两个吸收峰说明化合物含有 —NH_2 ，故不可能含有吡啶环而应该是苯环。

1640cm^{-1} 处的强烈吸收峰说明了酰胺的存在。

1380cm^{-1} 处无吸收再结合指纹区的吸收特点说明化合物为单取代苯环

（参考教材例 2），

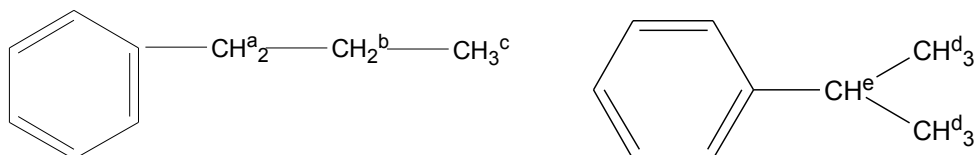
故化合物结构式应为



与标准谱图对照后可进一步确认该结构式是正确的。

第六章 核磁共振

5. 解:



共有 5 个峰组。

对于苯环上的氢，在 $\delta=7.3$ 左右，为一个中间高，两边低大峰。

a 位 H 为粗 3 重峰，b 位 H 为 4×3 重峰。c 位 H 为 3 重峰，与 d 位 H 的 2 重峰在 $\delta=1.0$ 处重叠，e 位 H 为 7 重峰。

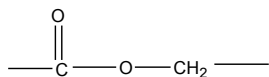
6. 解:

不饱和度 $U = 11 - \frac{14}{2} + 1 = 5$ ，可能存在苯环。

各峰峰面积之比为 2: 2: 4: 6，正好为分子中 H 原子总数。

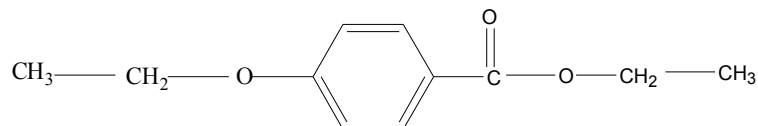
低场处对称四重峰说明了对位二取代苯环的存在。

$\delta=4.2$ 处的两个 $-\text{CH}_2-$ 应该与杂原子相连，可能为 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 或



$\delta=1.3$ 处的六个氢表现为两组三重峰，应为两个 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基团。

综上，化合物的结构式应为下式：



7. 解：（本题所给分子式中应为 2 个氧）

从分子式可算出该化合物的不饱和度为：

$$U=12+1-\frac{17-1}{2}=5, \text{ 可能含有苯环或吡啶环。}$$

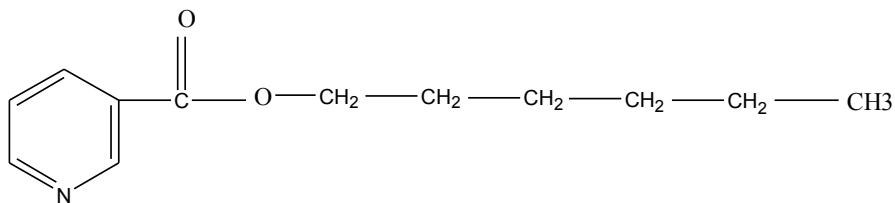
从积分曲线可知各峰组氢原子数之比为 1:1:1:1:2:8:3，其数值之和正好与分子式中氢原子数目符合。

因低场部分四个氢的化学位移值在 7.55-9.55 之间，考虑可能为吡啶环。

把从低场到高场的 7 个峰组编号为：a, b, c, d, e, f, g. 由峰 a 的位置和峰形可判断吡啶环为 β 取代。峰组 f, g 显示了长程虚假耦合的存在，可能含有官能团 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 。

峰组 e 所对应的 $-\text{CH}_2-$ 应该为 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---O---CH}_2\text{---}$ 的连接方式，才能产生 4.5 的化学位移。

综上，该化合物的结构式可能为：



进一步分析峰组 b、c 和 d，其耦合裂分情况与上式相符合。

8. 解：

从高场到低场的 9 个峰组依次标记为 a, b, c, d, e, f, g, h, i.

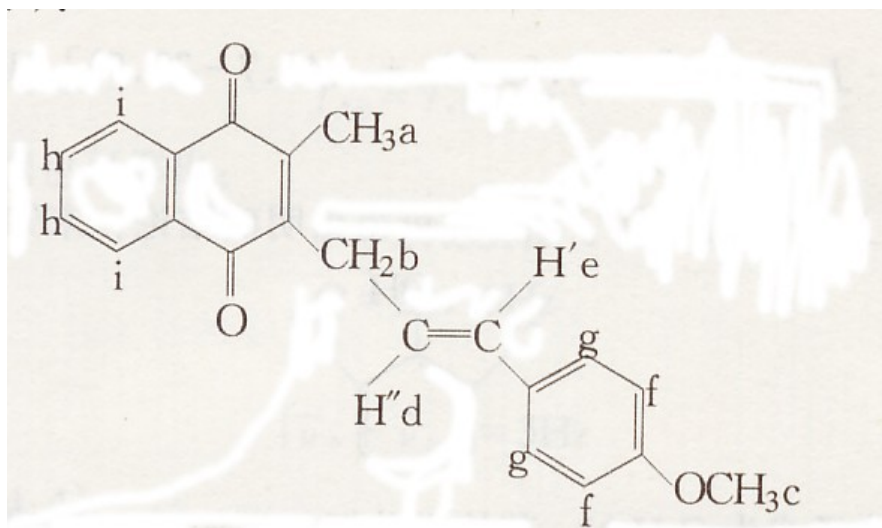
h, i 的复杂谱线可看做左右对称两组峰，从积分曲线知它们各对应两个氢。

应为苯环邻位二取代后的四个氢原子。

g,f的谱线粗看为对称四重峰，对应四个氢，应为苯环对位二取代后的四个氢。

其余峰组较简单。

综上，指认结果如下：



注：7，8两题请参考宁永成主编《有机化合物结构鉴定与有机波谱学》，科学出版社，2000。

第6章 红外吸收光谱

1. 解：

根据公式
$$b = \frac{N}{2n} \left(\frac{1}{\bar{\nu}_1} - \frac{1}{\bar{\nu}_2} \right) = \frac{13}{2 \times 1.59} \left(\frac{1}{2800} - \frac{1}{2000} \right) = 0.005 \text{ cm}$$

2. 解：

1> $\lambda = 5.86 \mu\text{m}$, $\bar{\nu} = 1/\lambda = 1706 \text{ cm}^{-1}$, 应该选择在该波数下“透明”的溶剂，如氯仿。

2> 溶液的吸光度至少应为 3 倍噪声时才能被检出。由题意，有： ε

$$l = A/c = 0.40/2.0,$$

$$\text{故有： } c_0 = 3 \times 0.001/0.40/2.0 = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mg/ml}$$

3. 解：

计算不饱和度 $\Omega = 4 + 1 - 10/2 = 0$ 。

1100cm^{-1} 为 C-O-C 的伸缩振动，可能为一脂肪醚

从 2950cm^{-1} , 2850cm^{-1} 处吸收峰的强度可判断化合物含等量的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$

1380cm^{-1} 处吸收峰的形状说明化合物不含偕二甲基。

据此推断化合物的可能结构为：



对照标准谱图可进一步确认该结构式正确。

4. 解：

计算不饱和度 $\Omega = 5 + 1 - 8/2 = 2$ 。

1745cm^{-1} , 1240cm^{-1} , 1032cm^{-1} 三处的吸收峰的位置和峰形说明有

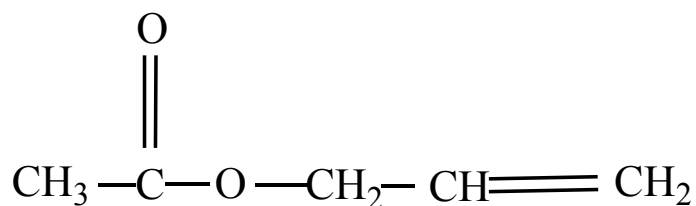
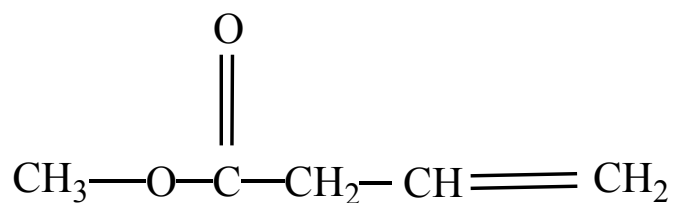
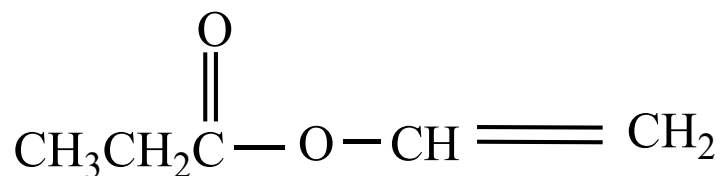
O

$-\text{C}=\text{O}-$ 官能团，但没有共轭。 1645cm^{-1} 左右的吸收说明有 $-\text{C}=\text{C}-$ 存在。

931cm^{-1} , 989cm^{-1} 处的吸收，说明是端烯。

1378cm^{-1} 处的吸收峰说明了 $-\text{CH}_3$ 的存在，但无偕二甲基。

据此推断，可能的结构有：



经与标准谱图对照，上述第三个结构式正确。

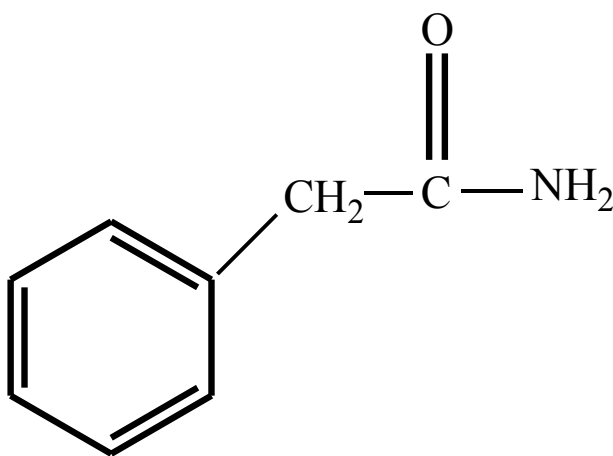
5. 解：

计算不饱和度 $\Omega=8+1-8/2=5$ ，可能含有苯环或吡啶环。

3000cm^{-1} 到 3500cm^{-1} 范围内两个吸收峰说明化合物含有 —NH_2 ，故不可能含有吡啶环而应该是苯环。

1640cm^{-1} 处的强烈吸收峰说明了酰胺的存在。

1380cm^{-1} 处无吸收再结合指纹区的吸收特点说明化合物为单取代苯环，故化合物结构式应为



与标准谱图对照后可进一步确认该结构式是正确的。

第七章 气相色谱法

7. 解：

$$n_{\text{有效}} = 16 \left(\frac{t'_R}{W} \right)^2 = 16 \times \left(\frac{390 - 30}{36} \right)^2 = 1600$$

$$H_{\text{有效}} = \frac{2}{1600} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ m}$$

8. 解：

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{560 - 40}{520 - 40} = 1.083$$

$$n_{\text{有效}} = 16 \times \left(\frac{560 - 40}{60} \right)^2 = 1201.8$$

$$n_{\text{需要}} = 16R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 = 16 \times 1.5^2 \times \left(\frac{1.083}{0.083} \right)^2 = 6129.2$$

$$L_{\text{需要}} = \frac{6129.2}{1201.8} \times 2 = 10.2m$$

9. 解

$$f_{\text{丙醇}} = \frac{f'_{\text{丙}}}{f'_{\text{双}}} = \frac{\frac{40}{30}}{\frac{30}{15}} = \frac{2}{3}$$

$$f_{\text{乙醇}} = \frac{\frac{30}{25}}{\frac{30}{15}} = \frac{3}{5}$$

$$W_{\text{丙}} \% = \frac{A_{\text{丙}} f_{\text{丙}}}{A_{\text{丙}} f_{\text{丙}} + A_{\text{乙}} f_{\text{乙}}} \times 100\% = \frac{\frac{2}{3} \times 15}{\frac{2}{3} \times 15 + \frac{3}{5} \times 10} \times 100\% = 0.625 \times 100\% = 62.5\%$$

$$W_{\text{乙}} \% = 1 - W_{\text{丙}} \% = 37.5\%$$

10. 解: $n_{\text{理论}} = 16R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{k+1}{k} \right)^2$

$$\alpha = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{8.4}{8} = 1.05 \quad k = \frac{8.8 - 0.4}{0.4} = 21$$

代入数据, 得: $R=1.0$

$$R=1.5 \text{ 时, } L' = \frac{n'}{n} \times L = \left(\frac{R'}{R} \right)^2 \times L = \left(\frac{1.5}{1.0} \right)^2 \times 7744 \times 0.1 = 1742.4 \text{ mm}$$

11. 解

$$W_i \% = \frac{A_i f_i W_s}{A_s f_s W} \times 100\% = A_i f_i \times \frac{W_s}{A_s f_s W}$$

$$\frac{W_s}{A_s f_s W} = \frac{0.2400}{2.16 \times 1.00 \times 2.880} = 3.858 \times 10^{-2}$$

$$W_{\text{一氯}} \% = 1.15 \times 1.48 \times 3.858 \times 10^{-2} \times 100\% = 6.566\%$$

$$W_{\text{二氯}} \% = 1.47 \times 2.34 \times 3.858 \times 10^{-2} \times 100\% = 13.27\%$$

$$W_{\text{三氯}} \% = 1.65 \times 2.64 \times 3.858 \times 10^{-2} \times 100\% = 16.81\%$$

第 8 章

11. 解:

对于正相色谱, $\frac{k_2}{k_1} = 10^{(P'_1 - P'_2)/2}$, $P'_{\text{正己烷}} = 0.1$ $P'_{\text{氯仿}} = 4.1$

$$P'_1 = 0.1 \times 0.5 + 4.1 \times 0.5 = 2.1 \quad k_1 = \frac{29.1 - 1.05}{1.05} = 26.7 \quad k_2 = 10$$

故有: $10^{(2.1 - P'_2)/2} = \frac{10}{26.7}$ 可求得: $P'_2 = 2.953$

设正己烷体积百分含量为 x, 则有:

$$2.953 = 0.1x + 4.1(1-x), \text{ 解之, 得: } x = 0.2868 = 28.68\%$$

故氯仿的含量应为 71.32%

12. 解:

$$1 > k_A = \frac{16 - 2}{2} = 7 \quad k_B = \frac{24 - 2}{2} = 11$$

$$2 > r_{BA} = \frac{24 - 2}{16 - 2} = 1.57$$

$$3 > R = \frac{24 - 16}{\frac{1}{2} \times (1.6 + 2.4)} = 4$$

$$4 > n_{\text{理论}} = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 = 16 \times \left(\frac{24}{2.4} \right)^2 = 1600$$

$$n_{\text{有效}} = 16 \left(\frac{t'_R}{W} \right)^2 = 16 \times \left(\frac{22}{2.4} \right)^2 = 1344$$

13. 解

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{15.8}{13.4} = 1.179$$

$$n_{\text{有效}} = 16 \left(\frac{t'_R}{W} \right)^2 = 16 \times \left(\frac{15.8}{1.2} \right)^2 = 2773.8$$

$$n'_{\text{有效}} = 16R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \quad \text{基线分离, } R=1.5$$

代入数据, 得: $n'_{\text{有效}} = 1561.8$

$$\text{最短柱长为 } L = \frac{1561.8}{2773.8} \times 63 = 35.5 \text{ cm}$$

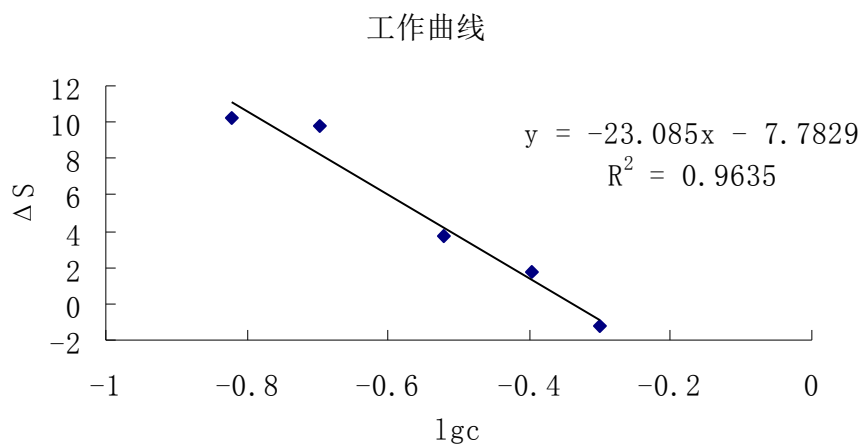
第3章 原子发射光谱法

9. 解:

根据题中所给数据, 得下表:

溶液编号	S_{Mg}	S_{Pb}	ΔS	$c/\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$	$\lg c$
1	7.3	17.5	10.2	0.151	-0.821
2	8.7	18.5	9.8	0.201	-0.697
3	7.3	11.0	3.7	0.301	-0.521
4	10.3	12.0	1.7	0.402	-0.396
5	11.6	10.4	-1.2	0.502	-0.299

以 ΔS 对 $\lg c$ 做图, 并进行线性拟合, 得如下图所示工作曲线:



由已知数据可求得溶液 A, B, C 的黑度差, 代入上图的直线方程, 可得下表:

溶液编号	S_{Mg}	S_{Pb}	ΔS	$c/\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$
A	8.8	15.5	6.7	0.236
B	9.2	12.5	3.3	0.331
C	10.7	12.2	1.5	0.396

第三章 原子吸收光谱法

2 选择题

原子吸收光谱法测定试样中的钾元素含量,通常需加入适量的钠盐,这里钠盐被称为 ()

- (1) 释放剂
- (2) 缓冲剂
- (3) 消电离剂
- (4) 保护剂

[答] (3)

2. 与火焰原子吸收法相比,无火焰原子吸收法的重要优点为 ()

- (1) 谱线干扰小
- (2) 试样用量少
- (3) 背景干扰小
- (4) 重现性好

[答] (2)

3 填空题

1. 火焰原子吸收光谱分析中,必需选择的测定参数有 _____、 _____、 _____、 _____和 _____。

[答]

灯电流、分析线、狭缝宽度、火焰类型、燃一助比、燃烧器高度、溶液提升量。

2. 电热原子化法的具体做法是 _____。
_____。该方法的特点是
_____, _____,
_____。

[答] 将固定体积的试样注入通惰性气体保护下的石墨管中,经热处理后试样迅速地原子化得到峰形的吸收信号。

特点: 绝对灵敏度高

试样可直接在原子化器中进行处理。

试样用量少。

可直接进行固体粉末分析

4 问答题

1. 光学光谱以其外形可分为线光谱、带光谱和连续光谱,试问可见吸收光谱法和原子吸收光谱法各利用何种形式的光谱进行测定?

[答] 可见吸收光谱法主要利用带光谱测定,原子吸收光谱法主要利用线光谱测定。

2. 简述原子吸收分光光度计如何消除火焰原子发射光谱的干扰。

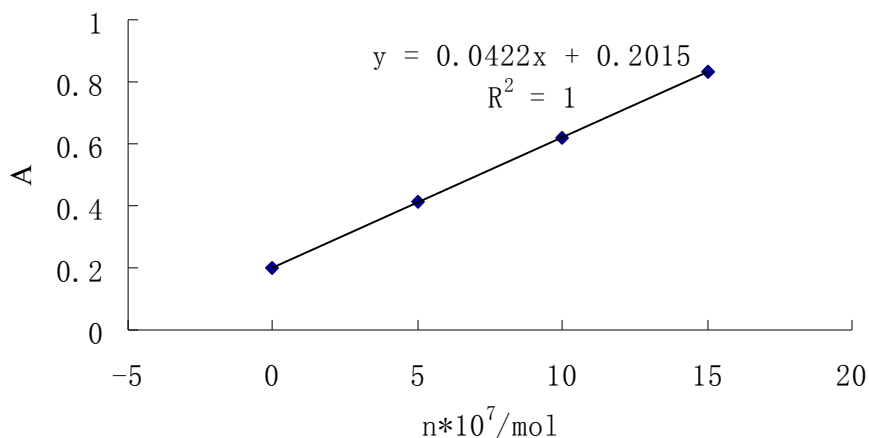
[答] 其仪器装置中,灯光源以调制方式工作,检测器后的放大器采用与光源调制频率相匹配的交流放大器,它只对灯信号放大,而将来自火焰的直流发射信号滤去,从而消除其干扰。

9. 解:

用标准加入法,先计算各份溶液中被测元素的加入量,得下表:

溶液编号	Li 加入量/ $n \times 10^7 \text{ mol}$	吸光度
1	0	0.201
2	5	0.414
3	10	0.622
4	15	0.835

A 对 n 进行直线拟合，如下图：



当 $A=0$ 时, $n=4.7749 \times 10^{-7} \text{ mol}$, 故血浆中锂的含量为

$$c = \frac{4.7749 \times 10^{-7} \times 9 \times 10^6}{0.5} = 6.63 \mu\text{g} / \text{ml}$$

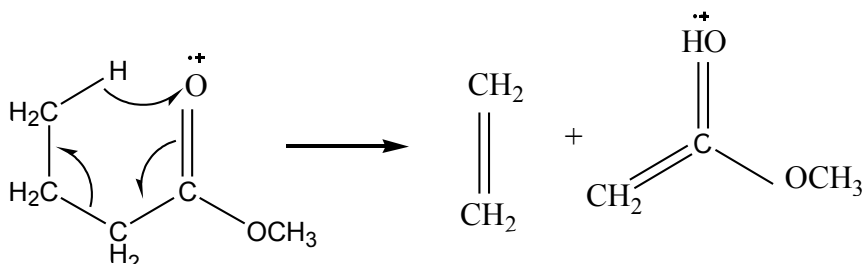
第九章 质谱

4. 参考课本 305 页公式 (9.1), 建议大家自己推导一下该式, 看看按照课本公式形式 R 的单位是 cm 还是 m.

8. 解:

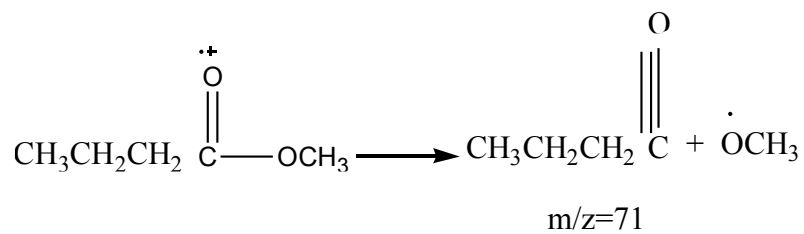
$M=96$, $M:M+2:M+4=9:6:1$, 说明分子中可能含有两个氯。由质谱图可知, 含有 $M-35$ 和 $M-71$ 的碎片。剩余分子量只能是烯基 C_2H_2 。故分子式应为 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 。

9. 解: $1^\circ \text{ } m/z = 74$ 为麦氏重排

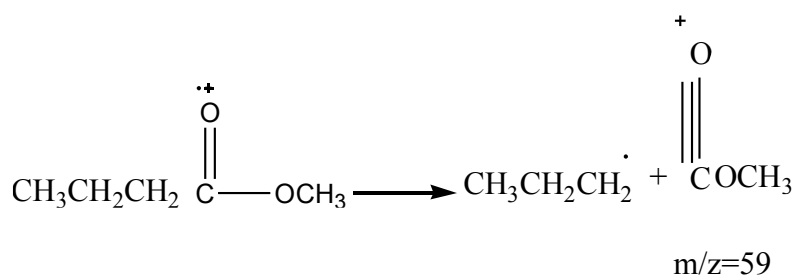


$$m/z = 74$$

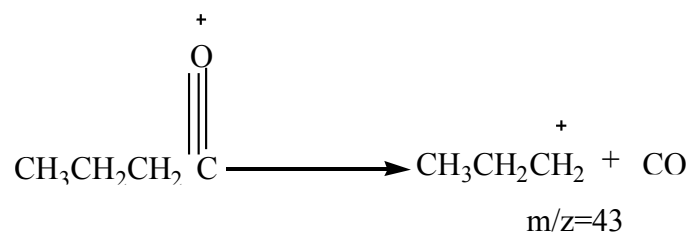
$m/z = 71$ 为 α 断裂。



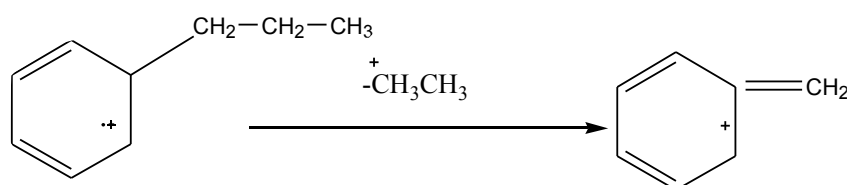
$m/z = 59$ 为 α 断裂



$m/z=43$ 为 α 断裂:

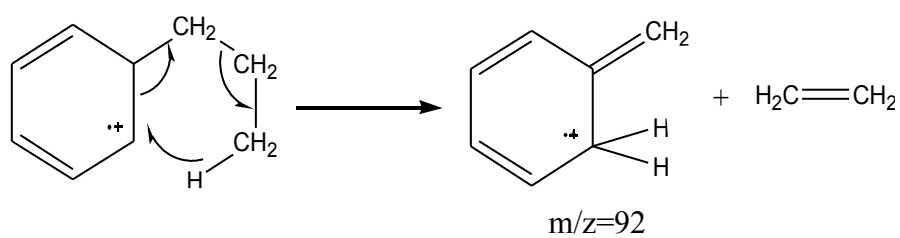


2> $m/z=91$ 为 α 断裂:

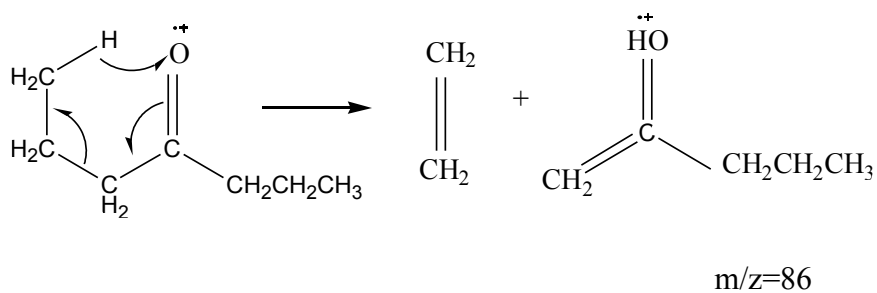


$m/z=91$

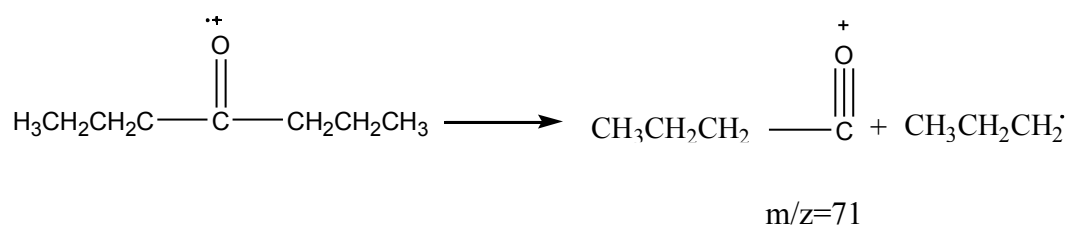
$m/z=92$ 麦氏重排



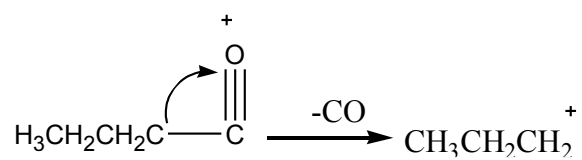
$3> m/z=86$ 为麦氏重排



$m/z=71$ 为 α 断裂

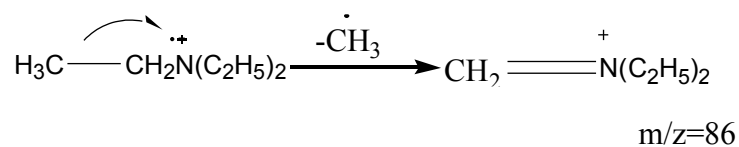


$m/z=43$ 为诱导断裂

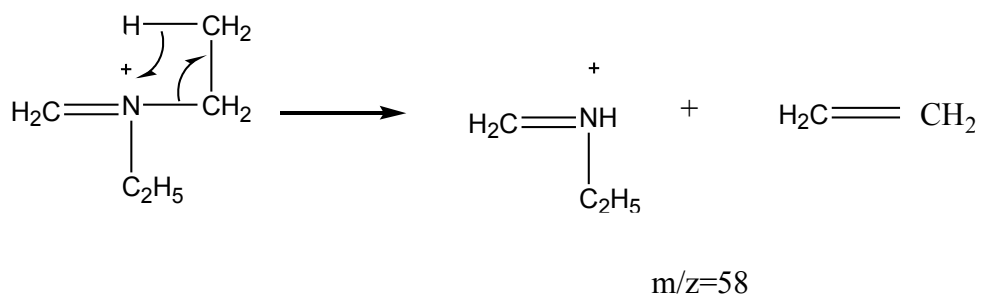


$m/z=43$

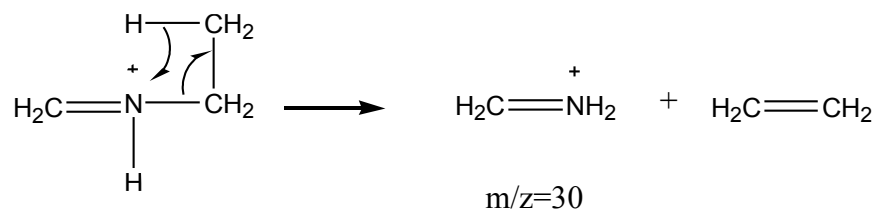
4> $m/z=86$ 为 α 断裂



$m/z=58$ 为四元环重排

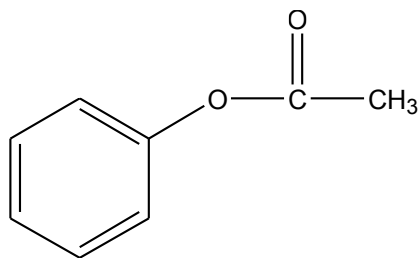


$m/z=30$ 为四元环重排

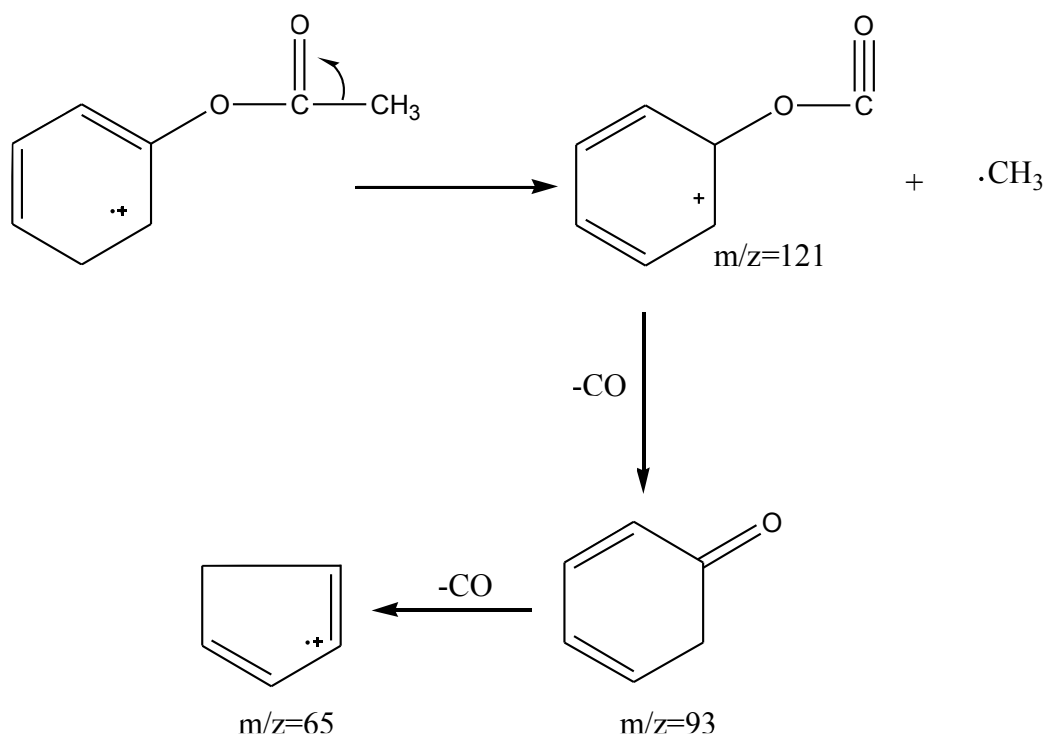


10. 计算不饱和度: $\Omega = 8 + 1 - 8/2 = 5$, 可能含有苯环。

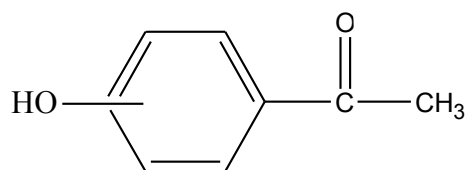
经分析可知 $m/z=136$ 符合分子离子峰的条件。 $m/z=121$ 为 $M-15$, $m/z=93$ 为 $M-43$, 可判断分子含有羰基和甲基, 故推测分子式为



裂解模式如下：



或者为：



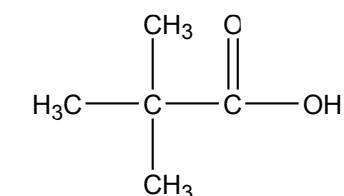
因为酚脱羰基再脱氢后也能产生 $m/z=65$ 的片断。

11. 不饱和度 $U = 5 + 1 - 10/2 = 1$ 经分析， $m/z=102$ 的峰满足分子离子峰的条件。

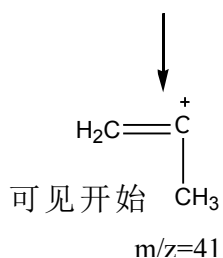
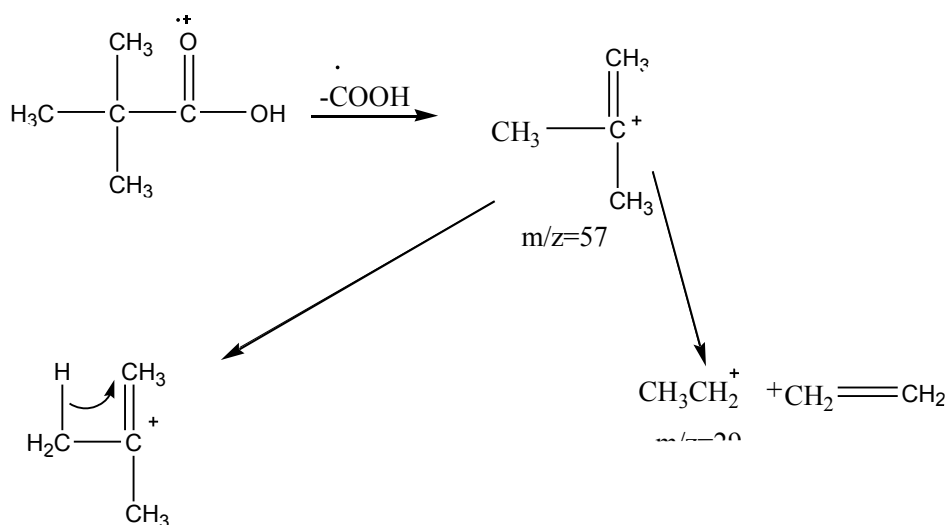
$m/z=87$ 为 $M-15$, $m/z=57$ 为 $M-45$, 为基峰。 $m/z=41$ 与 $m/z=29$ 的两个峰都比较大。

$m/z=57$ 可能为叔碳正离子。

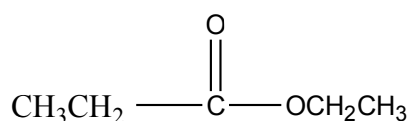
推测结构式可能为



裂解模式如下:



推测的结构式是正确的。注意不可能是



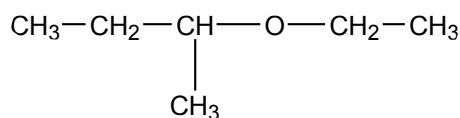
因为没有 $m/z=74$ 的峰。

12. 不饱和度 $U = 6 + 1 - 14/2 = 0$ 经分析, $m/z=102$ 的峰满足分子离子峰的条件。

含有一个氧, 且没有 $M-18$ 的峰, 因此化合物不可能是醇, 推测为醚。

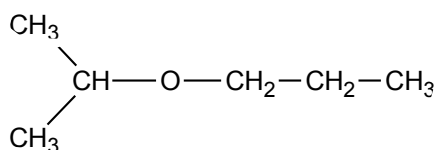
$m/z=87$ 为 $M-15$, $m/z=73$ 为 $M-29$, 可知化合物分子离子易脱掉甲基和乙基。

综上, 可推测分子式可能为



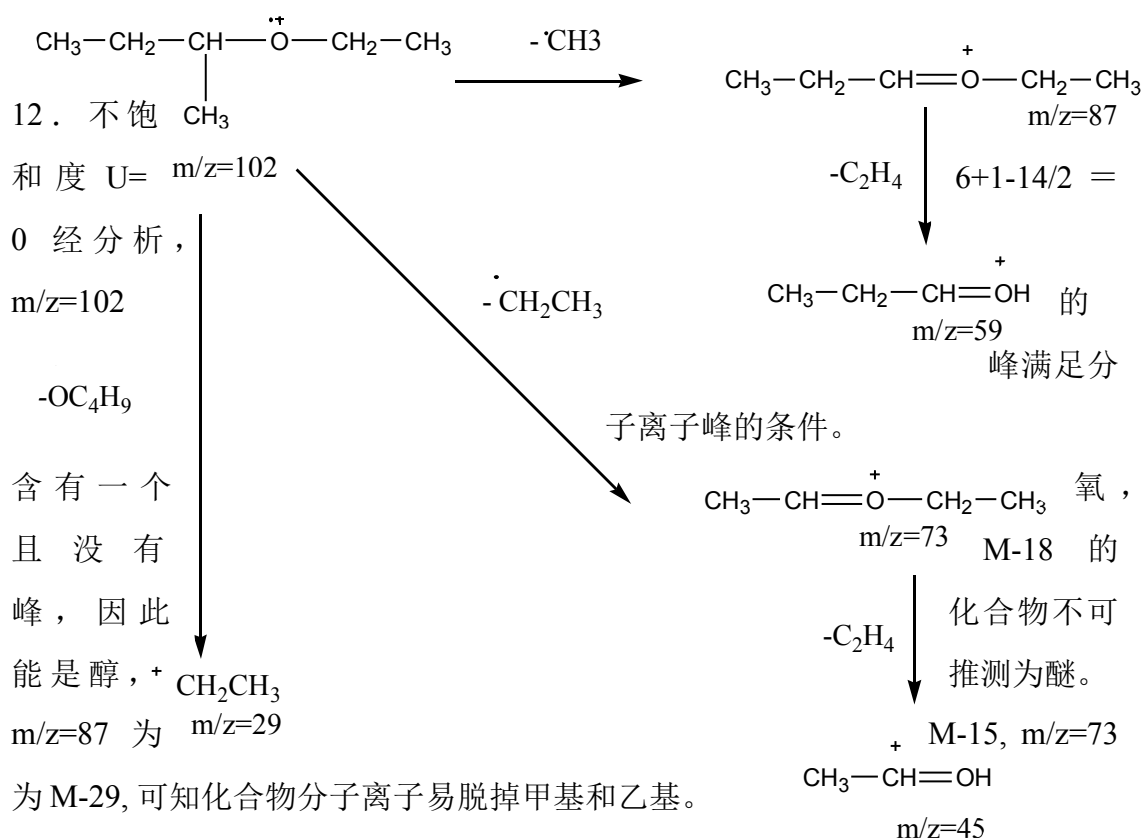
(a)

或者为

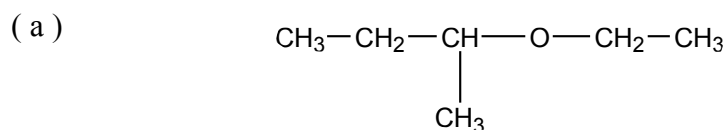


(b)

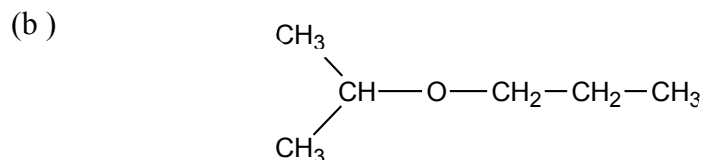
$m/z=59, 45$ 分别对应 $m/z=87, 73$ 失去 28 个原子质量单位, 可设想是经过四员环氢转移失去 C_2H_4 分子所致。但结构式 (b) 经过四员环氢转移不可能产生这两个碎片。因此结构式应为 (a)。裂解途径如下:



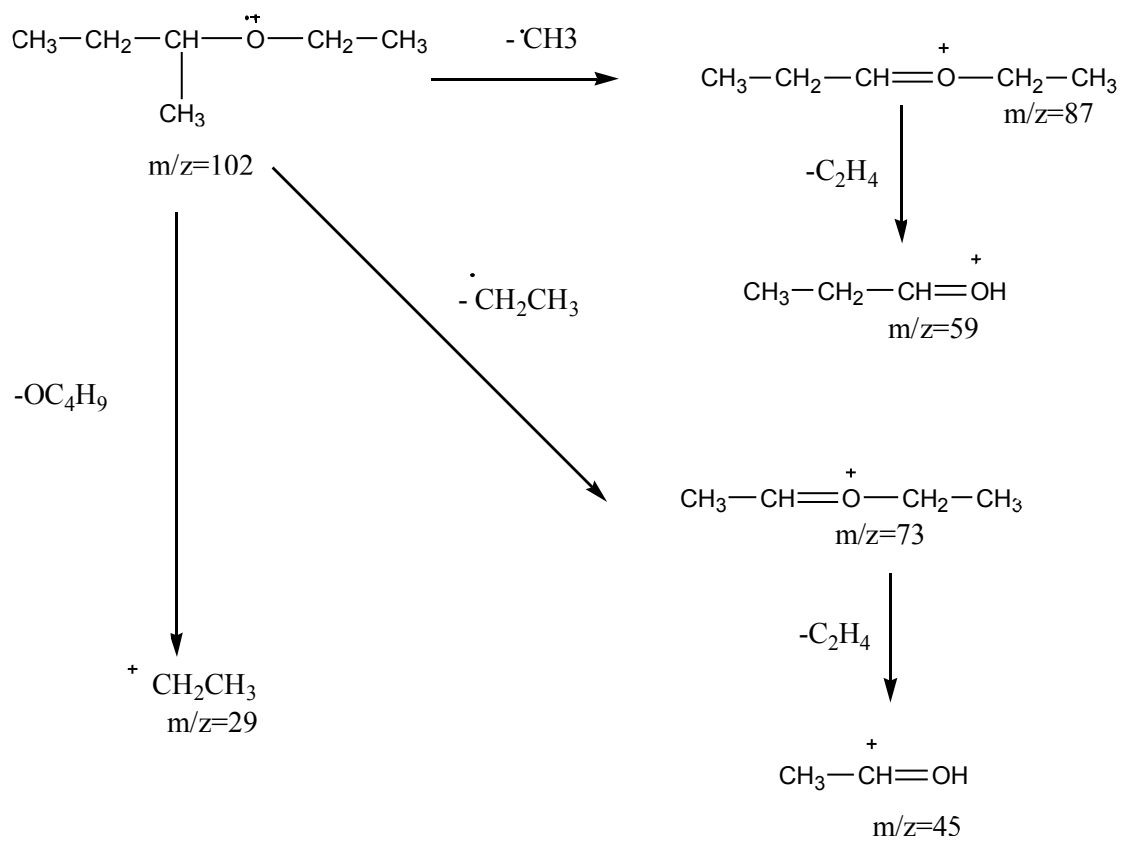
综上，可推测分子式可能为



或者为



$m/z=59, 45$ 分别对应 $m/z=87, 73$ 失去 28 个原子质量单位，可设想是经过四员环氢转移失去 C_2H_4 分子所致。但结构式 (b) 经过四员环氢转移不可能产生这两个碎片。因此结构式应为 (a)。裂解途径如下：

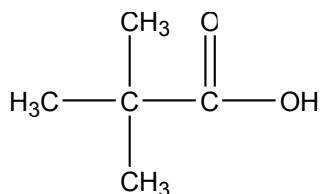


11、该题答案仅供参考，欢迎讨论

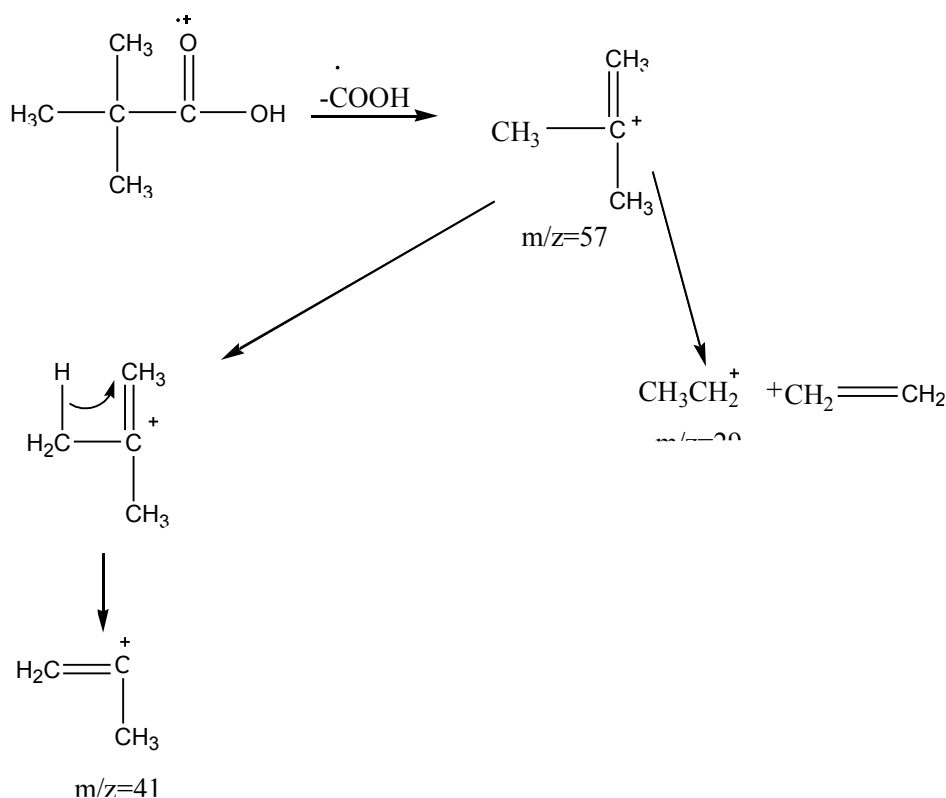
不饱和度 $U = 5 + 1 - 10/2 = 1$ 经分析， $m/z=102$ 的峰满足分子离子峰的条件。

$m/z=87$ 为 $M-15$, $m/z=57$ 为 $M-45$, 为基峰。 $m/z=41$ 与 $m/z=29$ 的两个峰都比较大。
 $m/z=57$ 可能为叔碳正离子。

推测结构式可能为

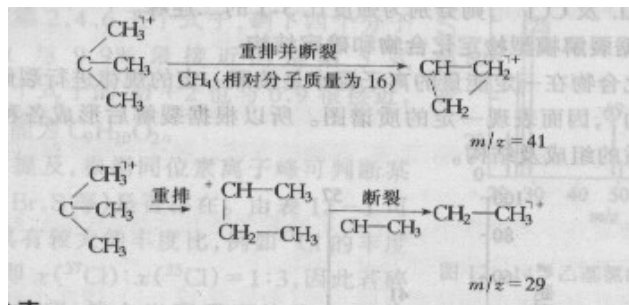


裂解模式如下:



若为酯的话, 应该存在麦氏重排的特征峰, 而本题中未出现。

下面为某参考书相关内容:



第四章 紫外-可见吸收光谱

2. 解:

因 $A = \lg(1/T)$ $A = \varepsilon bc$ $T = 0.5$, $M_{\text{甲苯}} = 92 \text{ g/mol}$

故需甲苯量 $m = \lg(2/7900) \times 92 \times 0.1 = 3.5 \times 10^{-4} \text{ g}$

3. 解

$$0.683A/5 \times 10^{-4} + 0.106B/8 \times 10^{-5} = 1.022$$

$$0.139A/5 \times 10^{-4} + 0.470B/8 \times 10^{-5} = 0.414$$

联立以上两式，可以求得：

$$A = 7.13 \times 10^{-4} \text{ mol/L}, B = 3.68 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

4. 解



因为 $c[\text{Cu}^{2+}] = 3.10 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{R}] = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

所以可认为 $[\text{R}] \gg [\text{Cu}^{2+}]$ ，即络合反应进行完全，故可认为平衡时

$$[\text{CuR}_2^{2+}] = 3.10 \times 10^{-5} \text{ mol/L}。$$

根据 $A = \varepsilon bc$, $A_1/A_2 = c_1/c_2$

$$c_2 = A_2 \times c_1 / A_1 = 0.366 \times 3.10 \times 10^{-5} / 0.675 = 1.68 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{故 } K = (5.00 - 1.68) \times 10^{-5} \times (6.00 \times 10^{-4} - 2 \times 1.68 \times 10^{-5})^2 / 1.68 \times 10^{-5} = 6.34 \times 10^{-7}$$

验算：设第一种情况平衡时的 $[\text{CuR}_2]$ 为 x ，则有

$$(3.10 \times 10^{-5} - x) \times 4 \times 10^{-4} / x = 6.34 \times 10^{-7}$$

解得： $x = 3.095 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，可见开始时的假设是成立的。

5. 解



$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]^2 \times [\text{H}^+]^2 = 4.2 \times 10^{14}$$

由 $\text{pH} = 5.6$ 可求得 $[\text{H}^+] = 2.51 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ，设 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 反应 c_1 ，

$$\text{则有 } (4 \times 10^{-4} - c_1) / 4c_1^2 \times (2.51 \times 10^{-6})^2 = 4.2 \times 10^{14}$$

解得： $c_1 = 1.53 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。故平衡时 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2.47 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ，

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.06 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

根据 $A = \varepsilon_1 bc_1 + \varepsilon_2 bc_2$ ，可求得 $A_{345} = 0.83$, $A_{370} = 1.65$, $A_{400} = 0.62$

以此类推，可得下表：

浓度	$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$	$[\text{CrO}_4^{2-}]$	A_{345}	A_{370}	A_{400}
4×10^{-4}	2.47×10^{-4}	3.05×10^{-4}	0.83	1.65	0.62

3×10^{-4}	1.72×10^{-4}	2.55×10^{-4}	0.65	1.35	0.51
2×10^{-4}	1.02×10^{-4}	1.96×10^{-4}	0.47	1.02	0.39
1×10^{-4}	3.92×10^{-5}	1.22×10^{-4}	0.27	0.62	0.24

6. 解

$A = \lg(1/T) = -\lg T = -0.4343 \lg T$, 所以 $dA = -0.4343 dT/T$

1> $A = \varepsilon bc = 1.50$, $T = 0.0316$, $dA = -0.4343 dT/T = -0.4343 \times 0.005/0.0316 = 0.0687$

所以, $A_{\text{测定}} = 1.50 \pm 0.0687$

2> $dA/A = 0.0687/1.50 = 4.58\%$, 所以 $dc/c = dA/\varepsilon bc = 0.0687/1.5 = 4.58\%$

3> $A' = \varepsilon b(c - c_0)$, $A' = 0.7$, $\varepsilon bc_0 = \varepsilon bc - A' = 1.5 - 0.7 = 0.8$, 所以 $c_0 = 5.33 \times 10^{-5}$

M

4> $A' = 0.700$, 所以 $T' = 0.200$, 所以 $dA' = 0.4343 \times 0.005/0.200 = 0.0109$

所以 $dc/c = dA'/\varepsilon bc = 0.0109/1.50 \times 10^4 \times 1.00 \times 10^{-4} = 0.727\%$

5> $T'/T = 0.200/0.0316 = 6.33$