

### 练习题

1. 某有色化合物, 分子量为 100, 当其含量为 1.50mg/L 时, 用 2.0cm 吸收池于波长 520nm 测得  $T=53\%$ , 求该化合物的摩尔吸光系数  $\epsilon_{520}$ 。

$$\text{解: } c = 1.50 \times 10^{-3} \div 100 = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$A = \lg \frac{1}{T} \quad (1)$$

$$A = \epsilon bc \quad (2)$$

$$\text{代入数据, 解(1)(2)得 } \epsilon_{520} = 9.2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$(9.2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

2. 某试液用 1cm 的吸收池测量时,  $T=80\%$ , 若改用 2cm 的吸收池,  $T$  和  $A$  等于多少?

$$\text{解: } \lg (1/T_1) = \epsilon b_1 c$$

$$\lg (1/T_2) = \epsilon b_2 c$$

$$\text{其中 } b_1 = 1 \text{ cm} \quad b_2 = 2 \text{ cm} \quad T_1 = 80\%$$

$$\therefore T_2 = 64\%$$

$$A = \lg (1/T_2) = \lg (1/64\%) = 0.19$$

$$(64\%, 0.19)$$

3. 一未知摩尔质量的药物, 其摩尔吸光系数为  $1.35 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。称取该药物 0.0500g, 准确配制成 1L 溶液, 用 1.0cm 的吸收池在 420nm 处测得吸光度为 0.760。求该药物的摩尔质量。

$$\text{解: } A = \epsilon bc$$

$$0.760 = 1.35 \times 10^4 \times c$$

$$\therefore c = 5.63 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$$

$$M = \frac{m}{cV} = \frac{0.05}{5.63 \times 10^{-5} \times 1} = 888$$

$$(888)$$

4. 某样品中镍的质量分数约 0.12%, 用丁二酮肟光度法 ( $\epsilon_{470} = 1.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 进行测定。试样溶解后转入 100mL 容量瓶中, 显色, 再加水稀释至刻度。在  $\lambda = 470 \text{ nm}$  处, 使用 1 cm 吸收池进行测量。计算样品的称量范围。已知  $M_{\text{Ni}} = 58.69$ 。

解: 保证测定结果的相对误差较小, 则对应的吸光度  $A$  约为 0.15~1.0 之间

$$\text{当 } A=0.15 \text{ 时, } A = \epsilon bc$$

$$\text{代入数据得 } c = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} \frac{m_{\text{样1}} \omega}{MV}$$

$$\text{代入数据得 } m_{\text{样1}} = 0.058 \text{ g}$$

$$\text{同理, 当 } A=1.0 \text{ 时 } m_{\text{样2}} = 0.37 \text{ g}$$

$$(0.57 \sim 3.7 \text{ g})$$

5. 用分光光度法测定浓度为  $c$  的溶液, 得吸光度为 0.434, 假定所使用的仪器的透光率测定误差为 0.2%, 由仪器产生的相对误差为多少?

$$\text{解: } \frac{dc}{c} = \frac{dA}{A} = \left( \frac{0.434}{T \log T} \right) dT \quad ①$$

由已知得  $dT=0.2\%$

$$A = \lg \frac{1}{T} = -\lg T$$

$$\log T = -A = -0.434$$

代入公式①得  $Er = -0.5\%$

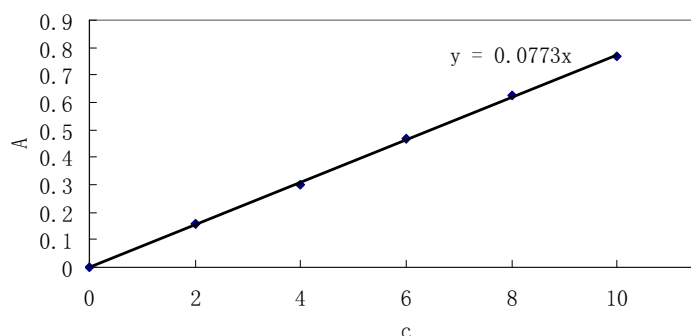
(0.5%)

6. 用磺基水杨酸法测定微量铁。标准铁溶液是由 0.2160 g  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (铁铵矾,  $M=482.18$ ) 溶于水中, 稀释至 500ml 配制成的。根据下列数据, 绘制标准曲线。

标准铁溶液的体积 $v / \text{mL}$	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
吸光度 $A$	0.0	0.158	0.300	0.470	0.625	0.768

某试液 5.00ml, 稀释至 250 mL。取该稀释液 2.00mL, 与绘制标准曲线相同条件下显色和测定吸光度。测得  $A=0.385$ 。求试液中的铁含量(单位:  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )。

解: 绘制标准曲线如下:



当  $A=0.385$  时, 试样相对于标准物  $V=0.385/0.0773=4.98\text{mL}$

$$\text{标准铁溶液 } c = \frac{0.2160}{482.18 \times 0.5} = 8.96 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_{\text{Fe}} = \frac{cV}{2} \times 250 = \frac{8.96 \times 10^{-4} \times 4.98 \times 10^{-3}}{2} \times 250 = 5.58 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{铁含量} = \frac{1000nM}{5} = \frac{1000 \times 5.58 \times 10^{-4} \times 55.84}{5} = 6.23 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

(1.00  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )

7. 测定土壤中 Al 含量时, 称取 1.00g 土壤, 经消化处理后定容为 50 ml, 然后吸取 10.0ml 于 50ml 容量瓶中显色定容, 测得吸光度为 0.300。取浓度为  $10.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  标准 Al 溶液 10.00 ml 于 50ml 容量瓶中显色定容, 在同样条件下测得吸光度为 0.250, 求该土壤中 Al 的质量分数。

解:  $A = \epsilon bc$

$$\therefore 0.25 = 10 \times 10 \times \epsilon b$$

$$0.3=c \times 10 \times \epsilon b$$

$$c=12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore m_{\text{Al}}=12 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} \text{ g}=6.00 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$\omega=6.00 \times 10^{-4} / 1.00 \times 100 \%=0.0600 \%$$

(0.0600%)

8. 称取含铬、锰的钢样 0.500g, 酸解后定容至 100mL。吸取该试液 10.0mL 置于 100mL 容量瓶中, 加硫磷混酸, 在沸水浴中, 用  $\text{Ag}^+$  做催化剂, 用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  将 Cr 与 Mn 分别定量氧化为  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{MnO}_4^-$ 。冷却后, 用水稀释至刻度, 摇匀。再取 5.00 mL Cr 标准溶液 (含 Cr  $1.00 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 和 1.00 mL Mn 标准溶液 (含 Mn  $1.00 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), 分别置于 2 只 100mL 容量瓶中, 按钢样的显色方法处理。在相同条件下, 于波长 440nm 和 540nm 处分别测量各有色溶液的吸光度, 数据列于下表。计算钢样中 Cr 与 Mn 的质量分数。

溶液	$c/(\text{mg} \cdot 100\text{mL}^{-1})$	$A_1(440\text{nm})$	$A_2(540\text{nm})$
Mn 标准溶液	1.00	0.032	0.780
Cr 标准溶液	5.00	0.380	0.011
试液		0.368	0.604

解:  $A = \epsilon bc$

$$\text{对于 Mn, } \epsilon_{\text{Mn},440}b=0.032 \text{ mg}^{-1} \cdot 100^{-1} \text{ mL} \quad \epsilon_{\text{Mn},540}b=0.780 \text{ mg}^{-1} \cdot 100^{-1} \text{ mL}$$

$$\text{对于 Cr, } \epsilon_{\text{Cr},440}b=0.380/5=0.076 \text{ mg}^{-1} \cdot 100^{-1} \text{ mL}$$

$$\epsilon_{\text{Cr},540}b=0.011/5=0.0022 \text{ mg}^{-1} \cdot 100^{-1} \text{ mL}$$

$$\text{对于试液, } A_1=\epsilon_{\text{Mn},440}bc_{\text{Mn}}+\epsilon_{\text{Cr},440}bc_{\text{Cr}}$$

$$A_2=\epsilon_{\text{Mn},540}bc_{\text{Mn}}+\epsilon_{\text{Cr},540}bc_{\text{Cr}}$$

$$\text{代入数据得 } c_{\text{Mn}}=0.8 \text{ mg} \cdot 100\text{mL}^{-1} \quad c_{\text{Cr}}=4.51 \text{ mg} \cdot 100\text{mL}^{-1}$$

$$c_{\text{Cr}}=(4.51 \times 10 \times 10^{-3})/0.500=9.02 \%$$

$$c_{\text{Mn}}=(0.8 \times 10 \times 10^{-3})/0.500=1.60 \%$$

(9.04%, 1.53%)

9. 在下列不同 pH 的缓冲溶液中, 甲基橙的浓度均为  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用 1cm 比色皿在 520 nm 处测得下列吸光度数据, 采用直线作图法求甲基橙的  $\text{pK}_a$  值。

pH	0.88	1.17	2.99	3.41	3.95	4.89	5.50
A	0.890	0.890	0.692	0.552	0.385	0.260	0.260

$$\text{解: } \lg \frac{A_{\text{HA}} - A}{A - A_{\text{A}}} = \text{pH} - \text{pK}_a$$

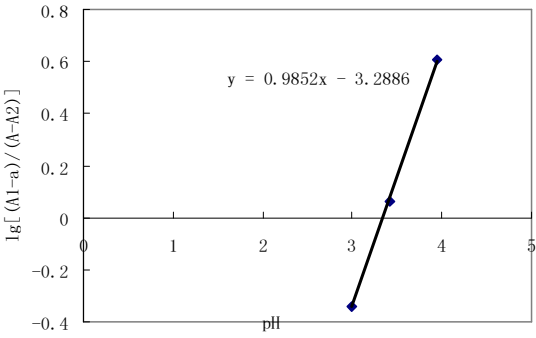
以  $\lg \frac{A_{\text{HA}} - A}{A - A_{\text{A}}}$  为纵坐标, 以 pH 为横坐标绘图, 得一直线, 直线对应的纵坐标截距即为  $-\text{pK}_a$ 。

由表知：A<sub>HA</sub>=0.89，A<sub>A-</sub>=0.260

根据公式计算得

pH	2.99	3.41	3.95
$\log (A_{HA}-A)$			
$/(A-A_A)$	-0.339	0.0645	0.606

作图如下：



$\therefore -pK_a = -3.29$

$pK_a = 3.29$

(3.29)

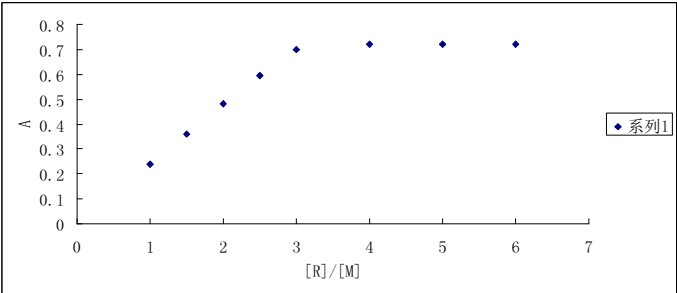
10. 配制一系列溶液，其中 Fe<sup>2+</sup> 含量相同(各加入  $7.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Fe<sup>2+</sup> 溶液 2.00 ml)，分别加入不同体积的  $7.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的邻二氮菲溶液，稀释至 25 ml 后用 1cm 比色皿在 510 nm 处测得吸光度如下，求配合物的组成。

邻二氮菲溶液的体积/mL	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00	12.00
A	0.240	0.360	0.480	0.593	0.700	0.720	0.720	0.720

解：已知得：

[R]/[M]	1	1.5	2	2.5	3	4	5	6
A	0.240	0.360	0.480	0.593	0.700	0.720	0.720	0.720

绘制 A -[R]/[M] 曲线如下：



由图可知，当配体试剂增加到[R]/[M]为 3 时，[R]/[M]仅有微小变化

$\therefore [R]/[M] = 3:1$

( $c_R / c_M = 3:1$ )