

选择:

1. 色谱柱长↑, 其他条件→, 会发生变化 —

A. 保留时间 B. 保留数 C. 分辨率 D. 塔板数

2. 塔板数↓原因, —

A. 流速过快 ↓ 流动相流速 B. ↓ 固定相颗粒 C. ↓ D. ↓ 固定相颗粒

3. 含氯农药 —

A B C D: 选一种控制器

4. 气相色谱中色谱柱上限温取决于 — (作业题)

5. pH玻璃电极产生的不对称电位来自于 —

A. 内外溶液 H⁺ 活度系数不同 B. H⁺ 浓度不同

C. 内外玻璃膜表面特性不同 D. 内外参比电极不同

6. 离子选择电极不匹配

A. 不一定有内参比电极和内参比溶液 B. 不一定有晶体敏感膜

C. 不一定有离子交换膜 D. 只能用于低浓度样品

7. 10⁻² M 电极指示电极 —

A. SCE B. 中性载体膜内电极 C. pH玻璃电极 D. 铂电极

8. 溶出伏安法注意 — (作业题: 搅拌/不搅拌)

9. 真空中外区波长范围

A. 200 ~ 400 nm B. 400 ~ 800 nm C. 1000 nm D. μ ~ 200 nm

10. 光子能量正比于频率 (作业题)

11. 原子发射的产生是由于 (作业题)

12. AAS 过大灯电流使发射线谱线变宽, 属于:

A. 自然变宽 B. 压力变宽 C. 斯塔克变宽 D. 多普勒变宽

13. 测锡加 EDTA (作业题)

14. 原子吸收如灯有连续谱线发射

A. 减少干扰 B. 用高纯的原子灯 C. 用透射光 D. 用吸收方法

15. 原子发射分析可进行 — 分析

A. 定性、半定量、定量 B. 定量、C. 结构 D. 能级

大2.

1. 极性调节器非极. (作业题)

2. 载气流速小. 影响板高因素 —— 场.

3. PH玻璃电极因存在 —— 液池.

4. 极谱定性依据 ——

5. 原子发射光谱要求: 灵敏度 ——

6. 原子吸收主要利用 —— 跃迁, 且波长 = 激发态波长.

7. 多普勒变宽由于 ——

8. 原子发射光谱法: 目视法, 摄谱法. —— 法.

9. 预解电流: 充电电流和 ——

10. 原子发射光谱产生由于 ——

简答题: 每题

计算: 1. 作业中之一道算柱长的. [A B分配系数 0.909 ...]

2. 乙醇内标.

3. 极限扩散电流 $[TeO_3^{2-} \dots (作业)]$.

4. 铝离子选择 = (0.05009).

2. 测定二甲苯氧化母液中乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯的含量，称取样品 1.5000g，加入 0.1500g 正壬烷作为内标物，混匀后进样，测得数据为下表，求各组分的百分含量。

组分	正壬烷	乙苯	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯
峰面积	98.0	70.0	95.0	120	80.0
相对校正因子 f'	1.02	0.97	1.00	0.96	0.98

$$\text{解: } \frac{m_i}{m_s} = \frac{A_i f_i'}{A_s f_s'}$$

$$w_i = \frac{m_i}{m} \times 100\%$$

$$= \frac{m_s}{m} \frac{A_i f_i'}{A_s f_s'} \times 100\%$$

$$w_{\text{乙苯}} = \frac{0.1500}{1.5000} \times \frac{70.0 \times 0.97}{98.0 \times 1.02} \times 100\% = 6.8\%$$

$$w_{\text{对二甲苯}} = \frac{0.1500}{1.5000} \times \frac{95.0 \times 1.00}{98.0 \times 1.02} \times 100\% = 9.5\%$$

$$w_{\text{间二甲苯}} = \frac{0.1500}{1.5000} \times \frac{120 \times 0.96}{98.0 \times 1.02} \times 100\% = 11.5\%$$

$$w_{\text{邻二甲苯}} = \frac{0.1500}{1.5000} \times \frac{80.0 \times 0.98}{98.0 \times 1.02} \times 100\% = 7.8\%$$

称取含钙试样 0.0500g，溶解后用水稀释至 100mL，用流动载体钙离子选择电极进行测定，测得电池电动势为 374.0mV。向试液中加入 0.1mol/L 钙离子标准溶液 1.00mL，搅拌均匀后，测得电池电动势为 403.5mV。已知钙离子选择电极的响应斜率为理论值。计算试样中钙的百分含量。（钙原子量为 40.08）

$$\text{解: } C_x = \Delta C \left(10^{\frac{E}{S}} - 1 \right)^{-1}$$

$$= \frac{C_s V_s}{V_0 + V_s} \left(10^{\frac{E}{S}} - 1 \right)^{-1}$$

$$= \frac{0.1 \text{ mol/L} \times 1.00 \text{ mL}}{1.00 \text{ mL} + 100 \text{ mL}} \left(10^{\frac{403.5 \text{ mV} - 374.0 \text{ mV}}{0.059}} - 1 \right)^{-1}$$

$$= 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$W(\text{Ca}) = \frac{m(\text{Ca})}{m_0} \times 100\%$$

$$= \frac{C \times V_0 \times M(\text{Ca})}{m_0} \times 100\%$$

$$= \frac{1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 100 \times 10^{-3} \text{ L} \times 40.08 \text{ g/mol}}{0.0500 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 0.88\%$$

- 浓度为0.080mg/50mL的 Pb^{2+} 溶液,用双硫脲光度法测定。用2.0cm的比色皿,在波长5nm处测得透射比 $T=53\%$,求吸收系数 a 和摩尔吸收系数 ϵ 各为多少($A_r(Pb)=207.2$)

解: $A = -\lg T = -\lg 53\% = 0.28$

$$A = abc$$

$$a = \frac{A}{bc} = \frac{0.28}{2.0\text{cm} \times \frac{0.080 \times 10^{-3}\text{g}}{50 \times 10^{-3}\text{L}}} = 88 \text{ L} / (\text{g} \cdot \text{cm})$$

$$A = \epsilon bc$$

$$\epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0.28}{2.0\text{cm} \times \frac{0.080 \times 10^{-3}\text{g}}{207.2\text{g/mol} \times 50 \times 10^{-3}\text{L}}} = 1.8 \times 10^4 \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$$

实验时, 配制苯(标准)与 A、B、C 和 D 纯样的混合溶液, 加入质量分别为 0.435、0.653、0.864、0.864、1.760g。取以上溶液 0.2 μ L 进样分析。测得色谱峰面积分别为 4.00、6.50、7.60、8.10、15.0 单位。再取只含有 A、B、C、D 四组分的待测试样 0.5 μ L 进行分析, 测得 A、B、C、D 的色谱峰面积分别为 3.50、4.50、4.00、2.00 单位, 求 A、B、C、D 的质量分数。

解: $f_i' = \frac{f_i}{f_s} = \frac{m_i/A_i}{m_s/A_s} = \frac{m_i A_s}{m_s A_i}$

$$f_A' = \frac{m_A A_s}{m_s A_A} = \frac{0.653\text{g} \times 4.00}{0.435\text{g} \times 6.50} = 0.924$$

$$f_B' = \frac{m_B A_s}{m_s A_B} = \frac{0.864\text{g} \times 4.00}{0.435\text{g} \times 7.60} = 1.04$$

$$f_C' = \frac{m_C A_s}{m_s A_C} = \frac{0.864\text{g} \times 4.00}{0.435\text{g} \times 8.10} = 0.98$$

$$f_D' = \frac{m_D A_s}{m_s A_D} = \frac{1.760\text{g} \times 4.00}{0.435\text{g} \times 15.0} = 1.08$$

$$w_i = \frac{m_i}{m_s} \times 100\%$$

$$= \frac{f_i' A_i}{\sum (f_i' A_i)} \times 100\%$$

$$w_A = \frac{f_A' A_A}{\sum (f_i' A_i)} = \frac{0.924 \times 3.50}{0.924 \times 3.50 + 1.04 \times 4.50 + 0.98 \times 4.00 + 1.08 \times 2.00} \times 100\% = 23.1\%$$

同理可得: $w_B = 33.4\%$, $w_C = 28.0\%$, $w_D = 15.4\%$

简单说明电位法中校准曲线法的特点和适用范围？

校准曲线法，需配制一系列组成与试液相似的标准溶液，使它和试液有相近的总离子强度及活度系数，绘制校准曲线，通过比较确定含量。它适用于大批试样，试样组成差异较小的试样分析。

高效液相色谱法的特性

（1）气相色谱法分析样品限于气体和沸点较低的具有挥发性的化合物。液相色谱法分析的样品不受样品挥发和热稳定性的限制；

（2）气相色谱法采用的流动相是惰性气体，它对被分离组分不产生相互作用力，仅起运载作用。而液相色谱中的流动相可选用多种多样的不同极性的液体，它对被分离组分可产生一定的作用力；

（3）气相色谱分析一般在较高的温度下进行，而液相色谱则在常温条件下工作，并可对分析样品回收和纯化制备；

（4）高效液相色谱是具有高压、高速、高效、高灵敏度的特点。

原子吸收光谱光源要求。

（1）锐线光源，其发射的共振辐射的半宽度应明显小于被测元素吸收线的半宽度；

（2）辐射强度大，背景低，保证足够的信噪比，以提高灵敏度；

（3）光强度的稳定性好；

（4）使用寿命长。

在用离子选择性电极测定离子浓度时，TISAB 的定义及加入 TISAB 的作用是什么？

TISAB 即为“总离子强度调节缓冲剂”，是指浓度很大的电解质溶液，它对欲测离子没有干扰，将它加入到标准溶液及试样溶液中，使它们的离子强度都达到很高而近乎一致，从而使活度系数基本相同。

在用离子选择性电极测定离子浓度时，加入 TISAB 的作用是：

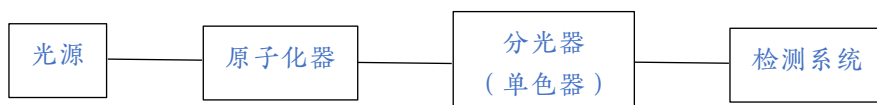
（1）恒定离子强度；（2）缓冲 PH，使溶液的 pH 维持恒定；（3）消除干扰离子的影响。

在离子选择电极的测量过程中，通常要用磁力搅拌器搅拌溶液。有人说是为了使溶液中离子分布均匀，也有人说是为了减少浓差极化。你认为呢？为什么？

搅拌溶液是为了加快电极的响应速度。因为膜电位是由抗衡离子在传感膜表面扩散及建立离子交换平衡而产生的。而电极达到动态平衡的速度，不仅取决于各类电极的特性，而且取决于抗衡离子的浓度。浓度高时，响应速度快；浓度低时，响应速度慢。因此，可用搅拌溶液来加快响应速度，迅速达到平衡。

画出单光束原子吸收分光光度计结构示意图（方框图表示），并简要说明各部分作用。

答：单光束原子吸收分光光度计由光源、原子化器、单色器和检测系统四部分组成。其结构方框示意图如下：



光源的作用是发射待测元素特征谱线。

原子化器产生气态的基态原子，以便吸收待测谱线。

单色器是将欲测的谱线发出并投射到检测器中。

检测系统的作用在于使光信号转化为电信号，经过放大器放大，输入到读数装置中进行测量。

色谱法的特点：

气相色谱法（流动相为气体）

应用范围广：化学、化工、食品、卫生、生物农业等领域；

分离效率高：毛细管色谱可达几十万理论塔板数；

分析速度快：几分钟到几十分钟可以完成一次测定；

灵敏度高：可测定 10^{-9} g 微量组分；

样品用量少：用 mg， μ g 级样品即可完成一次测定；

价格适宜：易于普及；

定性方法需要加强研究，以提高可靠性。

干扰电流与抑制

（1）残余电流

a. 微量杂质等所产生的微弱电流

产生的原因：溶剂及试剂中的微量杂质及微量氧等。

消除方法：可通过试剂提纯、预电解、除氧等；

b. 充电电流（也称电容电流）

产生的原因：由于汞滴表面的周期性变化而发生的充电现象所引起的。汞滴表面积在不断变化，因此充电电流总是存在，较难消除。

（2）迁移电流

产生的原因：由于带电荷的被测离子（或带极性的分子）在静电场力的作用下运动到电极表面所形成的电流。

消除方法：加入强电解质。加入强电解质后，被测离子所受到的电场力减小。

（3）极谱极大

在极谱波刚出现时，扩散电流随着滴汞电极电位的降低而迅速增大到一极大值，然后下降稳定在正常的极限扩散电流值上。这种突出的电流峰之为“极谱极大”。

消除方法：加骨胶，表面活性剂

（4）氧波

电解后， O_2 在电极上两步被还原，产生两个极谱波。

消除方法：通常通入高纯 N_2 气， H_2 气。

