

材料部 19 级 分析化学(一下) 测验(二)

(2021. 6)

学号 190940141 姓名 李烟 成绩 97

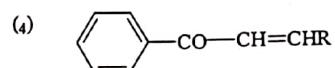
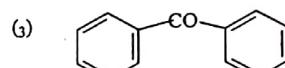
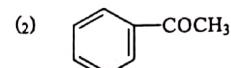
一、选择题(每题2分,共30分)

- 基于吸收原理的分析方法是
(1) 原子荧光光谱法 (2) 分子荧光光度法
(3) 光电直读光谱法 (4) 紫外及可见分光光度法
- 下列化合物中,同时有 $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的化合物是
(1) 一氯甲烷 (2) 丙酮 (3) 1,3-丁二烯 (4) 甲醇
- 指出下列不正确的说法?
(1) 分子荧光光谱通常是吸收光谱的镜像
(2) 分子荧光光谱与激发波长有关
(3) 分子荧光光谱较激发光谱波长长
(4) 荧光强度与激发光强度呈正比
- 色散型红外分光光度计检测器多用
(1) 电子倍增器 (2) 光电倍增管
(3) 高真空热电偶 (4) 无线电线圈
- 在分子荧光分析法中,下面说法不正确的是
(1) 吸电子基团常使荧光增强
(2) 将一个高原子序数的原子引入到 π 体系中,使荧光减弱
(3) 与 π 电子体系作用小的取代基引入,对荧光影响不明显
(4) 给电子基团常使荧光增强
- 乙炔分子振动自由度是 $3 \times 4 - 5$
(1) 5 (2) 6 (3) 7 (4) 8
- 下列哪一种分子的去激发过程是荧光过程?
(1) 分子从第一激发单重态的最低振动能级返回到基态
(2) 分子从第二激发单重态的某个低振动能级过渡到第一激发单重态
(3) 分子从第一激发单重态非辐射跃迁至三重态
(4) 分子从第一激发三重态的最低振动能级返回到基态
- 荧光计与分光光度计的主要不同是什么?磷光计与荧光计的主要差别是什么?
(1) 光路设计不同;光路设计不同;
(2) 光路设计不同;磷光计比荧光计多装有液氮的杜瓦瓶及斩波器;
(3) 检测器不同;磷光计比荧光计多装有液氮的杜瓦瓶及斩波器;
(4) 检测器不同;光路设计不同。
- 符合朗伯-比尔定律的有色溶液稀释时,其最大吸收峰的波长位置
(1) 向长波方向移动 (2) 向短波方向移动
(3) 不移动,但最大吸收峰强度降低 (4) 不移动,但最大吸收峰强度增大
- 在分子荧光法中,以下说法中正确的是
(1) 激发过程中的电子自旋虽不变,但激发态已不是单重态

- (2) 激发态电子的自旋不成对,此状态称为单重态
(3) 激发三重态能级比相应激发单重态能级要低一些
(4) 单重态到三重态的激发概率高于三重态到单重态

11. 在分子荧光测量中,在下列哪一种条件下,荧光强度与浓度呈正比?
(1) 荧光量子产率较大 (2) 在稀溶液中
(3) 在特定的激发波长下 (4) 用高灵敏度的检测器

12. 羰基化合物中, $C=O$ 伸缩振动频率最低者是
(1) CH_3COCH_3



13. 在红外光谱分析中,用 KBr 制作为试样池,这是因为:
(1) KBr 晶体在 $4000\text{~}400\text{ cm}^{-1}$ 范围内不会散射红外光
(2) KBr 在 $4000\text{~}400\text{ cm}^{-1}$ 范围内有良好的红外光吸收特性
(3) KBr 在 $4000\text{~}400\text{ cm}^{-1}$ 范围内无红外光吸收
(4) 在 $4000\text{~}400\text{ cm}^{-1}$ 范围内, KBr 对红外光反射

14. 用红外吸收光谱法测定有机物结构时,试样应该是
(1) 单质 (2) 纯物质 (3) 混合物 (4) 任何试样

15. 试比较同一周期内下列情况的伸缩振动(不考虑费米共振与生成氢键)产生的红外吸收峰,频率最小的是
(1) C-H (2) N-H (3) O-H (4) F-H

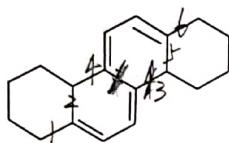
二、填空题(每题2分,共10分)

- 通常有机化合物异构体中,反式异构体的紫外-可见最大吸收波长比顺式的
(长或短),摩尔吸收系数 大 (大或小)。
- 荧光物质分子、溶剂分子或溶质分子之间相互作用,使荧光强度减弱甚至消失的现象称为 荧光猝灭。
- 斯托克斯荧光是指 发射波长大于吸收波长的荧光。
- 盛放试样的样品池由透明的材料制成,在紫外光区工作时采用 石英玻璃 材料;
可见光区用硅酸盐玻璃;红外光区选用 石英玻璃 制成吸收池窗口。
- 常用的红外光谱仪光源有 氘灯 和 硅碳管。

三、计算题(共20分)

1. (5分)

请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长。



Woodward 规则：

链状共轭二烯母体基本值为 217nm
同环二烯母体基本值为 253nm
异环二烯母体基本值为 214nm
共轭系统每增加一个双键加 30nm
烷基加 5nm
共轭体系上环外双键加 5 nm.

解：同环二烯母体 253nm

共轭双键的增加 30×2 nm

环外双键 5×4 nm

烷基 5×6 nm

$$\lambda_{\max} = 253 + 30 \times 2 + 5 \times 4 + 5 \times 6 \\ = 363 \text{ nm}$$

2. (5 分)

C=O 与 C-O 伸缩振动吸收，二者键力常数之比 $k(\text{C=O}) : k(\text{C-O}) = 1:2.42$, C=O 在 $8.966 \mu\text{m}$ 处有吸收峰，请问 C=O 吸收峰的波数是多少？

$$\text{解: } M = \frac{12 \times 6}{12 + 16} \approx 6.857$$

$$\lambda_{\text{C=O}} = 8.966 \mu\text{m} = 8.966 \times 10^4 \text{ cm} \Rightarrow b_{\text{C=O}} = \frac{1}{8.966 \times 10^4} \approx 1115.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$b_{\text{C=O}} = 1307 \sqrt{\frac{k_{\text{C=O}}}{M}}$$

$$\left. \begin{array}{l} b_{\text{C=O}} = \sqrt{\frac{k_{\text{C=O}}}{M}} \\ b_{\text{C=O}} = 1307 \sqrt{\frac{k_{\text{C=O}}}{M}} \end{array} \right\} \Rightarrow b_{\text{C=O}} = \sqrt{\frac{k_{\text{C=O}}}{k_{\text{C=O}}}} b_{\text{C=O}} = \sqrt{2.42} \times 1115.3 \\ \approx 1735.038 \text{ cm}^{-1}$$

3. (10 分)

NO_2^- 离子在 355nm 处 $\epsilon_{355} = 23.3 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, $\epsilon_{355}/\epsilon_{302} = 2.50$, NO_3^- 离子在 355nm 处吸收可以忽略，在波长 302nm 处 $\epsilon_{302} = 7.24 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。今有一含 NO_2^- 和 NO_3^- 离子的试液，用 1.00cm 吸收池测得 $A^{302} = 1.010$ 、 $A^{355} = 0.730$ 。计算试液中 NO_2^- 和 NO_3^- 的浓度。

$$\text{解: } \text{NO}_2^- : \epsilon_{355}^{NO_2^-} = 23.3 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm}) \quad \epsilon_{302}^{NO_2^-} = \frac{\epsilon_{355}^{NO_2^-}}{2.5} = 9.32 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$$

$$\text{NO}_3^- : \epsilon_{355}^{NO_3^-} = 0 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm}) \quad \epsilon_{302}^{NO_3^-} = 7.24 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$$

$$\text{根据 A 的可加性} \quad \left\{ \begin{array}{l} A^{355} = \epsilon_{355}^{NO_2^-} b_{\text{NO}_2^-} + \epsilon_{355}^{NO_3^-} b_{\text{NO}_3^-} \\ A^{302} = \epsilon_{302}^{NO_2^-} b_{\text{NO}_2^-} + \epsilon_{302}^{NO_3^-} b_{\text{NO}_3^-} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 0.73 = 23.3 b_{\text{NO}_2^-} \\ 1.01 = 9.32 b_{\text{NO}_2^-} + 7.24 b_{\text{NO}_3^-} \end{array} \right. \quad \text{解得} \quad \left\{ \begin{array}{l} b_{\text{NO}_2^-} = 0.03133 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ b_{\text{NO}_3^-} = 0.09917 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{array} \right.$$

四、问答题 (共 40 分)

1. (20 分) (1) 介绍双波长分光光度计的原理；(2) 其定量依据是什么？(3) 试总结双波长分光光度计的特点。

解 (1) 原理：用两束波长分别为 λ_1 和 λ_2 的单色光依次通过样品池，照射到检测器上

$$\text{(1) 定量依据: } A_1 = \epsilon_1 b C \\ A_2 = \epsilon_2 b C \quad \Rightarrow \Delta A = (\epsilon_1 - \epsilon_2) b C \\ (\text{吸光度之差与浓度成正比})$$

- (2) 特点：
 ① 可测定混合组分和混浊试样
 ② 避免了参比池的不同和制备参比溶液时产生的误差
 ③ 用同一光源，可消除光源波动造成的影响
 ④ 可测导致吸光度

2. (10 分) 荧光光谱法的灵敏度一般要比吸收光谱法的灵敏度高，试解释原因。

解 (1) 一般的吸收光谱法仪器都在一条直线上，背景大，信噪比低，干扰多。
 荧光光谱法光源与检测器呈 90° ，故在暗背景下测量，信噪比高，干扰小。
 (2) 一般的吸收光谱法测的是发射光的吸收情况，且 $A = -\lg \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon b C$ ，
 增大光源强度时， $\lg \frac{I}{I_0}$ 变化不是很大，故灵敏度不高。
 荧光光谱法测的是荧光的激发情况， $I_F = 2.303 \times \epsilon b C I_0$ ，当光
 源强度增加时， I_F 会有较大变化，故灵敏度高。

3. (10 分) 傅里叶变换红外光谱仪的特点是什么？

解 (1) 与色散型红外光谱仪相比，用透射池取代干涉仪取代了单色器和狭缝，
 发射的激光经干涉后通过样品池，照射到检测器上，再对信号进行
 傅里叶变换处理可得光谱图。
 (2) 灵敏度高，单色器和狭缝的废除提高光能利用率，增大了透射光
 的强度，使其更容易被检测器感知。
 (3) 分辨率高。
 (4) 引入激光干涉仪，精度好。
 (5) 测量速度快，不到 1 秒就可以得到红外光谱图。
 (6) 测量线性范围宽。