

苏州大学材化部 14 级 分析化学 (一下) 测验 (一)

(2016、4)

学号 1409401233

姓名 尚婧睿

成绩 85

一. 选择题 (每题 2 分, 共 20 分)

- 20
1. 在相同支持电解质溶液中测定同种离子, 使用不同的毛细管, 则 (AB)
A 毛细管常数不同, 扩散电流常数不同
B 毛细管常数不同, 扩散电流常数相同
☒ C 毛细管常数相同, 扩散电流常数不同
D 毛细管常数相同, 扩散电流常数相同
 2. 直流极谱法中使用的两支电极, 其性质为 (C)
A 都是去极化电极
B 都是极化电极
☒ C 滴汞电极为极化电极, 饱和甘汞电极为去极化电极
D 滴汞电极为去极化电极, 饱和甘汞电极为极化电极
 3. 在极谱分析时用 N_2 除去电解液中溶解 O_2 的干扰, 电解液应为 (C)
A 酸性
B 碱性
☒ C 酸碱性均可
 4. 色谱柱柱长增加, 其他条件不变时, 发生变化的参数有 (A)
☒ A 保留时间
B 分配系数
C 分配比
 5. 同时涉及色谱过程热力学和动力学因素的参数是 (B)
A 分配比
☒ B 分离度
C 相对保留值
D 分配系数
 6. 下列检测器不能用于梯度洗脱的是 (B)
A 紫外吸收检测器
☒ B 示差折光检测器
C 荧光检测器
 7. 反相键合相色谱是指 (B)
☒ A 固定相为极性, 流动相为非极性
B 固定相的极性远小于流动相的极性
☒ C 被键合的载体为极性, 键合官能团的极性小于载体极性
 8. 在液相色谱中, 梯度洗脱用于分离 (AC)
A 几何异构体
B 沸点相近, 功能团相同的试样
C 分配比变化范围宽的试样
 9. 利用气相色谱来测定某有机混合物, 已知各组分在色谱条件下均可出峰, 那么定量分析各组分含量时应采用 (C)
A 外标法
B 内标法
C 归一化法
D 工作曲线法
 10. 气相色谱中, 用静电力 (库仑力或定向力)、诱导力、色散力、氢键作用力

四种力来说明

- A 被测分子间的作用力
B 被测分子与流动相分子间的作用力
C 被测分子与固定液分子间的作用力
D 流动相分子与固定液分子间的作用力

(C)

二. 计算题 (每题 20 分, 共 40 分)

1. 在酸性焦赇酚溶液中 Sn (IV) 获得两个波高相同的直流极谱波, 其半波电位分别为 $-0.20V$ (vs.SCE) 与 $-0.40V$ (vs.SCE)。若:



试解释:

- (1) 两极谱波的波高为何相等?
(2) 焦赇酚与 Sn 的哪一种价态的配位作用强? 为什么?

解: (1) $\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{i_d - i}{i}$ $\varphi = \varphi_{1/2} \pm 1.1 \frac{RT}{nF}$

$$\lg \frac{i_d - i}{i} = \frac{2}{0.059} (\varphi_1^0 - \varphi_{1/2, m}) = \frac{2}{0.059} \times [(-0.10) - (-0.20)] = 3.38$$

$$\lg \frac{i_d - i}{i} = \frac{2}{0.059} (\varphi_2^0 - \varphi_{1/2, m}) = \frac{2}{0.059} \times [(-0.38) - (-0.40)] = 0.68$$

$$\Delta \varphi = \varphi_{pa} - \varphi_{pc} = 2.2 \frac{RT}{nF} =$$

1) Sn^{2+} 与 2 价作用更强。

2. 一色谱柱长 122 cm, 160°C 时空气、庚烷和辛烷的保留时间分别为 0.90, 1.22 和 1.43 min, 辛烷的峰底宽为 0.20 min, 计算完全分离时的柱长。

解: 对于庚烷 $t_{R1} = 1.22$ $t'_{R1} = 1.22 - 0.9 = 0.32$
对于辛烷 $t_{R2} = 1.43$ $t'_{R2} = 1.43 - 0.9 = 0.53$ 得 $n = 16 \left(\frac{t_{R2}}{W_b} \right)^2 = 16 \times \left(\frac{1.43}{0.20} \right)^2 = 817.96$

则 $W_{b1} = \frac{4 t_{R1}}{\sqrt{n}} = \frac{4 \times 1.22}{\sqrt{817.96}} = 0.17$

$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{0.53}{0.32} = 1.66$

$k'_2 = \frac{t'_{R2}}{t_0} = \frac{0.53}{0.9} = 0.59$

$R_s = \frac{\sqrt{n}}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k'_2}{1 + k'_2} = \frac{\sqrt{817.96}}{4} \times \frac{1.66 - 1}{1.66} \times \frac{0.59}{1 + 0.59} = 1.05$

要完全分离, 即 $R_s = 1.5$

由 $\frac{R_s}{R_{s, \text{原}}} = \frac{\sqrt{L}}{\sqrt{L_{\text{原}}}}$ 即: $\frac{1.5}{1.05} = \frac{\sqrt{L}}{\sqrt{122}}$ 解得 $L = 248 \text{ cm}$

即: 完全分离时柱长为 248 cm.

4. 问答题 (共 40 分)

1. 列举至少两种判断极谱电极过程可逆性的方法。(10 分)

解: ① 在单扫描极谱法中, i_{pa} 与 $V^{1/2}$ 线性相关。

② 在循环伏安法中 $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$, 其发生氧化还原过程的极谱峰位曲线完全对称。

2. 试比较程序升温与梯度洗脱的异同之处。(10 分)

答: ① 程序升温是通过改变柱温而使各组分更合理、适当地流脱出, 而梯度洗脱是通过改变

流动相各成份及比例, 梯度设置流动相成份, 使得组分更有选择性及流脱更高地流出。

② 程序升温需将温度控制得十分精确。

③ 程序升温易改变条件进行别的组分检测, 降温即可, 十分快速; 而梯度洗脱更换流动相需较大时间, 因其需将保留在固定相上的物质流动相完全洗出。

同: 两种处理方式都会使柱效更高、选择性更好, 分离效果好, 也都减少分离时间, 更高效。峰峰形好。

3. 目前在高效液相色谱法所能解决的问题中, 约有 70% 是用反相色谱解决的。为什么? (20 分)

答: ① 反相色谱法可选水为底液溶剂, 水廉价易得, 截止波长低, 非常适用紫外检测器, 更加高灵敏度; 在水中加入各种添加剂, 改变流动相的离子强度、pH 等, 提高选择性。

② 流动相极性加强, 相比于正相色谱法可减小组分的分离时间, 组分很快流出。

③ 可利用二次化学平衡, 扩大适用范围。

④ 各种溶剂已商品化。

⑤ 固定相极性相比正相色谱法极性大大降低, 增加柱子的使用寿命。

⑥

④ 示差检测器及紫外检测器不适用于梯度洗脱。