

一、 选择题 （20 分）

1. 极谱波形成的根本原因为 (4)
- (1) 滴汞表面的不断更新

(2) 溶液中的被测物质向电极表面扩散

(3) 电化学极化的存在

(4) 电极表面附近产生浓差极化
2. 直流极谱法中将滴汞电极和饱和甘汞电极浸入试液中组成电解池，两个电极的性质 (3)
- (1) 两个电极都是极化电极

(2) 两个电极都是去极化电极

(3) 滴汞电极是极化电极，饱和甘汞电极是去极化电极

(4) 滴汞电极是去极化电极，饱和甘汞电极是极化电极
3. 用经典极谱法测定浓度为 1×10^{-3} mol/L Cd^{2+} 时，为了消除迁移电流，可采用 (4)
- (1) 加入明胶

(2) 加入 0.001 mol/L KCl

(3) 加入 0.01 mol/L KCl

(4) 加入 0.1 mol/L KCl
4. 下面哪一种说法是正确的？ (3)
- (1) 极谱半波电位相同的, 是同一物质

(2) 同一物质，具有相同的半波电位

(3) 当溶液组成一定时, 某一离子有固定的半波电位

(4) 极谱的半波电位随被测离子浓度的变化而变化
5. 与可逆极谱波的半波电位有关的因素是 (2)
- (1) 被测离子的浓度

(2) 支持电解质的组成和浓度

(3) 汞滴下落的时间

(4) 通氮气的时间
6. 在色谱流出曲线上，两峰间距离决定于相应两组分在两相间的 (2)
- (1) 保留值

(2) 分配系数

(3) 扩散速度

(4) 传质速率

7. 一般气相色谱法适用于 (3)
- (1) 任何气体的测定

(2) 任何有机和无机化合物的分离、测定

(3) 无腐蚀性气体与在气化温度下可以气化的液体的分离与测定
8. 应用 GC 法来检测微量含磷农药的含量，宜选用那种检测器 (4)
- (1) 热导池检测器

(2) 氢火焰离子化检测器

(3) 电子捕获检测器

(4) 火焰光度检测器
9. 在柱温一定时，要使相对保留值增加，可以采取 (3)
- (1) 更细的载体

(2) 最佳线速

(3) 高选择性固定相

(4) 增加柱长
10. 当载气流速远大于最佳流速时, 为了提高柱效, 合适的载气为 (2)
- (1) 摩尔质量大的气体

(2) 摩尔质量小的气体

(3) 中等摩尔质量的气体

(4) 任何气体均可

二、 计算题 (30 分) ←

1. (6 分) 分析某种试样时, 两个组分的相对保留值 $r_{21}=1.11$, 柱的有效塔板高度 $H=1\text{mm}$, 需要多长的色谱柱才能完全分离? ←

←

解: 根据公式

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{L}{H_{\text{eff}}}} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right)$$

$$L = 3.67\text{m} \cong 4\text{m} \leftarrow$$

←

2. (12 分) 在 $\text{pH}=5$ 时, 用电解法从 $0.100\text{ mol/L Cu}^{2+}$ 和 $0.100\text{ mol/L Sn}^{2+}$ 溶液中选择性沉积 Cu^{2+} , 试问: ←

(1) 阴极电位应控制在何值 (vs. SHE)? (已知 $\varphi^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337\text{V}$, $\varphi^{\ominus}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.136\text{V}$) ←

(2) 分离的效果如何? ←

解: ←

└

$$\varphi_{\text{Cu}} = \varphi^{\ominus}_{\text{Cu}} + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.100 = 0.307\text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Sn}} = \varphi^{\ominus}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Sn}^{2+}] = -0.136 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.100 = -0.166\text{ V}$$

φ_{Sn} 为负值, 应考虑 H_2O 中 H_2 的析出

$$\begin{aligned} 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- &\rightleftharpoons \text{H}_2 \\ \varphi_{\text{H}_2} &= \varphi^{\ominus}_{\text{H}_2} + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = 0 + \frac{0.0592}{2} \lg 10^{-5 \times 2} \\ &= -0.296\text{ V} \end{aligned}$$

H₂O中H₂不会析出。

$$\text{Cu}^{2+}\text{完全析出时, } \varphi'_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}} - \frac{0.0592}{2} \times 4 = 0.307 - \frac{0.0592}{2} \times 4 = 0.189\text{V}$$

电位应控制在-0.166~0.189 V 之间。(vs.SCE)

(按 0.1M 的 0.01%计算, 电位应控制在-0.166~0.189V)

若按 10⁻⁶ 计算, 则为 0.159V, 电位应控制在-0.166~0.159V

$$\text{验证: 当Sn}^{2+}\text{ 开始析出时, } \varphi_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] , \quad -0.166 = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 分离完全}$$

←

3. (12 分) 在 2m 长的色谱柱上, 测得某组分保留时间 (t_R) 6.6min, 峰底宽 (Y) 0.5min, 死时间 (t_m) 1.2min, 柱出口用皂膜流量计测得载气体积流速 (F_c) 40ml/min, 固定相 (V_s) 2.1mL, 求: (提示: 流动相体积, 即为死体积)←

- (1) 分配容量 k ↓
- (2) 死体积 V_m ↓
- (3) 调整保留时间↓
- (4) 分配系数 K ←
- (5) 有效塔板数 n_{eff} ↓
- (6) 有效塔板高度 H_{eff} ←

←

解: (1) 分配比 $k = t_R'/t_m = (6.6-1.2)/1.2=4.5$ ↓

(2) 死体积 $V_m = t_m \times F_c = 1.2 \times 40 = 48\text{mL}$ ↓

(3) 调整保留时间 $V_R' = (t_R - t_m) = 5.4\text{min}$ ↓

(4) 分配系数 $K = k \times \beta$ ←

$$= k \times (V_m/V_s) \leftarrow$$

$$= 4.5 \times (48/2.1) = 103 \downarrow$$

(4) 有效塔板数 $n_{eff} = 16 \times (t_R'/Y)^2$ ←

$$= 16 \times [(6.6-1.2)/0.5]^2 = 1866 \downarrow$$

(5) 有效塔板高度 $H_{eff} = L/n_{eff}$ ←

$$= 2 \times 1000/1866 = 1.07\text{mm} \leftarrow$$

三、 简答题 (50 分) ←

←

1. (10 分) 库仑分析和极谱分析都是以物质的电解为基础, 请问它们有什么不同, 在实验操作上各自采用了什么措施? ←

←

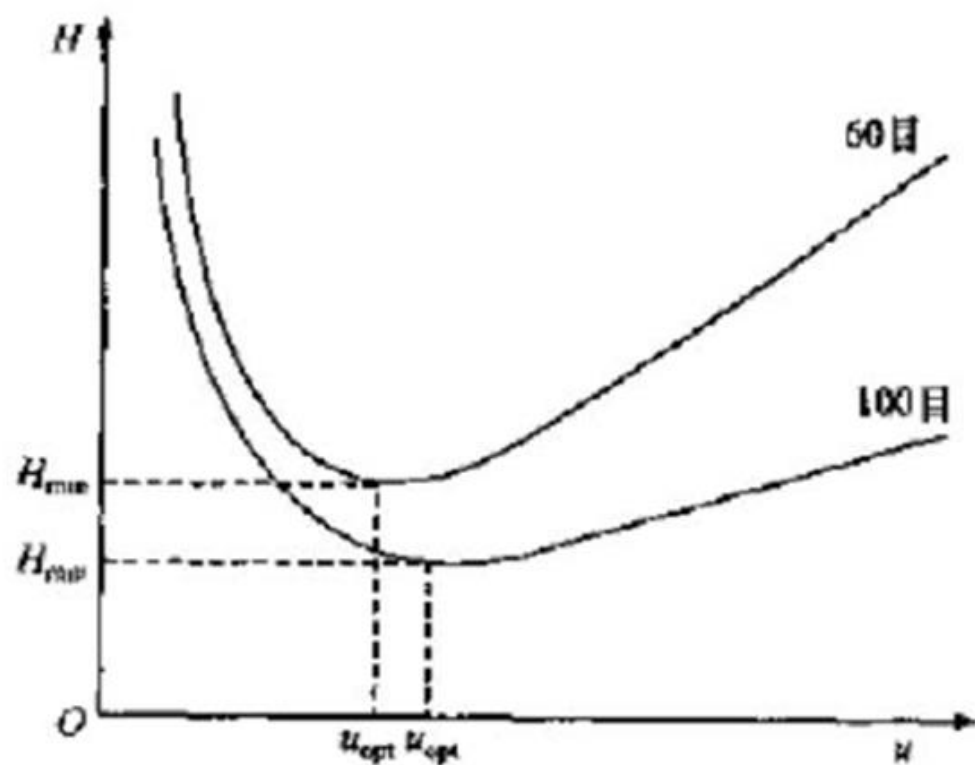
答: 库仑分析是要减少浓差极化, 它的工作电极面积较大, 而且溶液进行搅拌, 加入辅助电解质; 极谱分析是要利用浓差极化, 它的工作电极面积较小, 而且溶液不能搅拌, 加入支持电解质。←

←

2. (10 分) 载体粒度由 60 目 改变为 100 目, 若其它条件不变, H-u 曲线有何变化? 为什么? (在原图上画出变更的曲线) ←

←

答：其他条件不变，填料粒度由大变小（60 目变为 100 目），涡流扩散因子变小，纵向扩散因子基本不变，传质阻力因子变小，即 A 减小，B 不变，C 减小，由 $H_{\min}=A+2\sqrt{BC}$ 可知 H_{\min} 减小， $u_{\text{opt}}=\sqrt{\frac{B}{C}}$ 可知 u_{opt} 增大，在高流速区，曲线的斜率降低。←



3. (15分) 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? ←

←

答: (1) 以水为底溶液, 在水中可加入各种添加剂, 以改变流动相的离子强度, pH 和极性, 提高选择性; ←

(2) 水廉价易得而且水的紫外截止波长低, 有利痕量组分的检测; ←

(3) 可以利用二次化学平衡, 使原来不易用反相色谱分析的样品也可采用反相色谱分析←

(4) 反相键合相稳定性好, 强极性组分能很快流出, 减小拖尾, 不易污染柱子←

(5) 各种不同碳链长度的非极性键合相材料的已经商品化。←

←

4. (15分) 列举两种判断极谱电极过程可逆性的方法。(先列方法, 再举出所有依据)←

←

答: 循环伏安法: 峰电流与扫描速率的开方成正比; 两峰电流之比约为 $\frac{i_{Pa}}{i_{Pc}} \approx 1$;

两峰电位之差约为 $\Delta\varphi_P = \varphi_{pa} - \varphi_{pc} \approx \frac{56}{Z} mV$; 可逆电极过程峰电位与扫描速率无关; 条件电位等于阳极峰和阴极峰电位的均值。←

单扫描极谱: 峰电流与扫速的开方成正比; 298K 峰电位比半波电位负 $0.028/zV$ (还原过程); 298K 峰电位比半波电位正 $0.028/zV$ (氧化过程); ←

直流极谱: 扩散电流与汞柱高度的平方根成比例; 滴汞电极电位为横坐标,

$\lg(i/(i_d - i))$ 为纵坐标, 斜率为 $z/0.0592$; $\varphi_{3/4} - \varphi_{1/4} = -0.0564/Z$ ←

