

苏州大学 分析化学(一下)期中考试 试卷(一卷) 共6页

学院 材料与化学化工 专业 化学、师范、应化 成绩 87

一、选择题(共20题,40分,请将答案填入表格中)

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
答案	5	2	2	2	2	1	2	4	2	2
题号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
答案	2	3	1	3	4	4	2	4	1	3

1. 某有机物加热分解产生极不稳定的 Cl_2 , Br_2 等物质, 最宜采用测定其量的方法是 (3)
 (1) 直接电位法 (2) 电位滴定法
 (3) 微库仑分析 (4) 电导分析法
2. 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 (2)
 (1) 毛细管常数不同, 扩散电流常数不同
 (2) 毛细管常数不同, 扩散电流常数相同
 (3) 毛细管常数相同, 扩散电流常数不同
 (4) 毛细管常数相同, 扩散电流常数相同
3. 影响经典极谱分析灵敏度的主要因素为 (4)
 (1) 迁移电流的存在 (2) 充电电流的存在
 (3) 氧波的出现 (4) 极大现象的出现
4. 在极谱分析中, 通氮气除氧后, 需静置溶液半分钟, 其目的是: (2)
 (1) 防止在溶液中产生对流传质 (2) 有利于在电极表面建立扩散层
 (3) 使溶解的气体逸出溶液 (4) 使汞滴周期恒定
5. 极谱分析中在溶液中加入支持电解质是为了消除 (2)
 (1) 极谱极大电流 (2) 迁移电流 (3) 残余电流 (4) 充电电流
6. 在气-液色谱中, 若用热导池检测器检测时, 宜用下述哪种物质测定死时间? (1)
 (1) 空气 (2) 甲烷 (3) 苯 (4) 庚烷
7. 下列几个检测器中那一个是作为高效液相色谱中的通用型的检测器 (2)
 (1) 紫外可见光度检测器 (2) 热导池检测器
 (3) 荧光检测器 (4) 示差折光检测器

8. 在气-液色谱法中，首先流出色谱柱的组分是 (4)
(1) 吸附能力小 (2) 吸附能力大
(3) 溶解能力大 (4) 溶解能力小
9. 用离子交换色谱分析阳离子时，出峰保留时间从长到短的顺序为 (2)
(1) $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Th}^{4+}$
(2) $\text{Th}^{4+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$
(3) $\text{Th}^{4+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Na}^+$
(4) $\text{Ce}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Th}^{4+}$
10. 电子能级间隔越小，跃迁时吸收光子的 (2)
(1) 能量越大 (2) 波长越长 (3) 波数越大 (4) 频率越高
11. 在原子吸收分光光度法中，原子蒸气对共振辐射的吸收程度与 (2)
(1) 透射光强度 I 有线性关系
(2) 基态原子数 N_0 成正比
(3) 激发态原子数 N_j 成正比
(4) 被测物质 N_j/N_0 成正比
12. 可以说明原子荧光光谱与原子发射光谱在产生原理上具有共同点的是 (3)
(1) 辐射能使气态基态原子外层电子产生跃迁
(2) 辐射能使原子内层电子产生跃迁
(3) 能量使气态原子外层电子产生跃迁
(4) 电、热能使气态原子外层电子产生发射光谱
13. 在下列激发光源中，何种光源要求试样制成溶液？ (1)
(1) 火焰 (2) 交流电弧
(3) 激光微探针 (4) 辉光放电
14. 发射光谱定量分析选用的“分析线对”应是这样的一对线 (3)
(1) 波长不一定接近，但激发电位要相近 (2) 波长要接近，激发电位可以不接近
(3) 波长和激发电位都应接近 (4) 波长和激发电位都不一定接近
15. 发射光谱分析中，具有低干扰、高精度、高灵敏度和宽线性范围的激发光源是 (4)
(1) 直流电弧 (2) 低压交流电弧
(3) 电火花 (4) 高频电感耦合等离子体
16. 在原子吸收分析中，过大的灯电流除了产生光谱干扰外，还使发射共振线的谱线轮廓变宽。这种变宽属于 (4)
(1) 自然变宽 (2) 压力变宽
(3) 场致变宽 (4) 多普勒变宽(热变宽)
17. 原子吸收光谱是 (2)
(1) 分子的振动、转动能级跃迁时对光的选择吸收产生的
(2) 基态原子吸收了特征辐射跃迁到激发态后又回到基态时所产生的
(3) 分子的电子吸收特征辐射后跃迁到激发态所产生的
(4) 基态原子吸收特征辐射后跃迁到激发态所产生的
18. 下列说法错误的是 (4)

- (1) 原子荧光法中，共振荧光发射的波长与光源的激发波长相同
- (2) 原子荧光法中，荧光光谱简单，不需要高分辨率的分光计
- (3) 原子荧光强度在低浓度范围内与荧光物质浓度成正比
- (4) 原子荧光法使用的光源一定需要锐线光源

19. 原子吸收光谱分析过程中，被测元素的相对原子质量愈小，温度愈高，则谱线的热变宽将是 ()

- (1) 愈严重
- (2) 愈不严重
- (3) 基本不变
- (4) 不变

20. 非火焰原子吸收法的主要缺点是 ()

- (1) 检测限高
- (2) 不能检测难挥发元素
- (3) 重现性差
- (4) 不能直接分析粘度大的试样

✓

二、填空题（共5题，10分）

1. 极谱分析中常见的干扰电流，包括 残余电流，迁移电流，极谱几大，氧电流，氢波、前波、叠波。

2. 超临界流体色谱法是以 超临界流体 为流动相的色谱法，其流动相的性质是 介于气体和液体之间。

3. 在进行光谱定性全分析时，狭缝宽度宜 小，（填大或小）目的时保证有一定的 分辨率；而进行定量分析时，狭缝宽度宜 大，（填大或小）目的时保证有一定的 光强度。

4. 在原子吸收分析中，为了描述谱线的轮廓，习惯上引入了两个物理量，即 中心频率和 谱线半宽度。

5. 第一共振线是发射光谱的最灵敏线，它是由 第一激发态 跃迁至 基态 时产生的辐射。

三、计算题(共3题, 20分)

1. (8分)

用控制电位法分离浓度为 0.10 mol L^{-1} 的 Pb^{2+} 和 Ni^{2+} 的混合试液中的 Pb^{2+} , 试问:

(1) 哪一离子先析出? 阴极电位应维持在什么范围内, 才能使这两个金属离子分离(vs. SHE)?

(2) 要达到定量分离, 阴极电位应维持在什么范围 (vs. SHE)?

(已知: $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\theta = -0.126\text{V}$, $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\theta = -0.240\text{V}$)

解: (1) $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\theta + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Pb}^{2+}] = -0.126 + \frac{0.059}{2} \lg 0.1 = -0.156\text{V}$

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\theta + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Ni}^{2+}] = -0.240 + \frac{0.059}{2} \lg 0.1 = -0.270\text{V}$$

Pb^{2+} 电极电位更正, 先析出, 阴极电位应控制在-0.270V~ -0.156V之间(vs.SHE)。

(2)
$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} &= \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\theta + \frac{0.059}{2} \lg([\text{Ni}^{2+}] \times 10^{-4}) \\ &= -0.126 + \frac{0.059}{2} \lg(0.1 \times 10^{-4}) = -0.274\text{V}\end{aligned}$$

因为要使 Pb^{2+} 完全析出, 电极电位应低至-0.274V, 但此时已有 Ni^{2+} 析出, 所以阴极电位应维持在略大于-0.270V(vs. SHE), 此时刚好是 Pb^{2+} 已基本析出而 Ni^{2+} 尚未析出电位。

2. (6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，(提示：流动相体积，即为死体积)求：

(1) 分配容量k； (2) 分配系数K； (3) 有效塔板数 n_{eff}

解：

$$(1) \quad k = \frac{t'_R}{t_m} = \frac{6.6 - 1.2}{1.2} = 4.5$$

$$(2) \quad K = k \times \beta = k \times \frac{V_m}{V_s} = 4.5 \times \frac{40 \times 1.2}{2.1} = 103$$

$$(3) \quad n_{\text{有效}} = 16 \times \left(\frac{t'_R}{Y}\right)^2 = 16 \times \left(\frac{6.6 - 1.2}{0.5}\right)^2 = 1866$$

3. (6分)

用原子吸收光谱法测定试液中的Pb，准确移取50mL试液2份。用铅空心阴极灯在波长283.3nm处，测得一份试液的吸光度为0.325；在另一份试液中加入浓度为50.0mg/L铅标准溶液300μL，测得吸光度为0.670。计算试液中铅的浓度(mg/L)为多少？

解：

$$c_x = \frac{A_x c_0}{A_0 - A_x} = \frac{0.325 \times 50.0 \times 0.3}{(0.670 - 0.325) \times 50} = 28.3 \text{ mg/L}$$

四、问答题(共4题，30分)

1. (5分)

为什么说极谱分析法是一种特殊条件下的电解分析法，其特殊条件是什么？

答：极谱分析法是以小面积、易极化的滴汞电极作指示电极，以大面积、不易极化的电极为参比电极组成电解池，电解被分析物质的稀溶液，由所测得的电流—电压特性曲线（伏安曲线）来进行定性和定量分析的方法。

特殊条件：

- (1) 使用了一支小面积极化电极和另一支大面积去极化电极；
- (2) 在溶液静止的情况下进行的非完全的电解过程。

2. (5分)

原子吸收法测量时，为什么要使用锐线光源？如何得到锐线光源？

答：测量原子吸收量就是要对原子吸收线轮廓下的面积积分，但原子吸收线轮廓的半峰宽只有 $\sim 0.001\text{nm}$ ，目前单色器的分辨率无法得到高分辨率的单色光，若是采用连续光源也无法精确得到其积分值，因此就无法借助原子吸收法进行定量分析。基于吸收线轮廓的峰值吸收系数与火焰中的原子浓度成正比，因而可通过测定峰值吸收来进行定量。而要进行峰值吸收的测量，必须具有发射线与吸收线中心频率一致且发射线的半峰宽远小于吸收线半峰宽的锐线光源。

要得到符合要求的锐线光源，必须使用空心阴极灯，该灯以被测元素为阴极，且控制压力变宽及热变宽因素，因而可得到发射线与吸收线中心频率一致、且发射线的半峰宽远小于吸收线半峰宽的锐线光源，从而依据 $A=Kc$ ，进行定量测量。

3. (10分)

何谓正相色谱和反相色谱？目前在高效液相色谱法所能解决的问题中，约70%是用反相色谱解决的，为什么？

答：正相色谱指固定相的极性大于流动相极性的色谱体系，
反相色谱法指固定相的极性小于流动相极性的色谱体系。
采用反相色谱，有如下特点：

- 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和极性等，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. (10分)

试从原理、仪器和应用等方面比较原子发射光谱、原子吸收光谱和原子荧光光谱的异同点。

答：原理：

相同点：都是原子光谱，都涉及到价电子跃迁过程；

不同点：AES属发射光谱，但AES是电、热能激发源，而AFS是光致发光；AAS是吸收光谱

仪器：

相同点：AAS与AFS有相近的仪器结构和操作方式；

不同点：AAS的光源与检测器成一直线，采用锐线光源；而AFS光源与检测器成 90° 角，且AFS要用强光源，锐线光源或连续光源均可；AES光源和样品池结合在一起。

应用：

相同点：都可以用于金属元素（或无机元素）的分析；

不同点：AAS主要用于定量分析，依据吸光度与基态原子浓度成正比；ICP-AES以及AFS既可定量也可定性，可多元素同时分析；AFS测量的原子荧光强度与基态原子浓度成正比。AAS准确度高，AFS灵敏度高。