

78

一、选择题 (30 分, 每题 2 分)

1. 库仑分析与一般滴定分析相比 (4)
 - (1) 需要标准物进行滴定剂的校准
 - (2) 很难使用不稳定的滴定剂
 - (3) 测量精度相近
 - (4) 不需要制备标准溶液, 不稳定试剂可以就地产生
2. 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
3. 金属配离子的半波电位一般要比简单金属离子半波电位负, 半波电位的负移程度主要决定于 (2)
 - (1) 配离子的浓度
 - (2) 配离子的稳定常数
 - (3) 金属离子浓度
 - (4) 配离子的活度系数
4. 试指出下述说法中, 哪一种是错误的? (3)
 - (1) 根据色谱峰的保留时间可以进行定性分析
 - (2) 根据色谱峰的面积可以进行定量分析
 - (3) 色谱图上峰的个数一定等于试样中的组分数
 - (4) 色谱峰的区域宽度体现了组分在柱中的运动情况
5. 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
6. 分析甜菜萃取液中痕量的含氯农药宜采用 (3)
 - (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) 火焰离子化检测器
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且不分解的液体的分离与测定

- (4) 任何无腐蚀性气体与易挥发的液体、固体的分离与鉴定
8. 空间排阻色谱的分离机理是根据被测组分在多孔凝胶中对孔
- (1) 渗透或被孔的排斥不同而分离的
 - (2) 离子交换或亲合能力不同而分离的
 - (3) 吸附或被孔的解吸不同而分离的
 - (4) 毛细管扩散或被孔溶解不同而分离的
9. 在气-液色谱中, 色谱柱使用的上限温度取决于
- (1) 试样中沸点最高组分的沸点
 - (2) 试样中各组分沸点的平均值
 - (3) 固定液的沸点
 - (4) 固定液的最高使用温度
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
- (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
11. 影响涡流扩散的主要因素是
- (1) 组分性质
 - (2) 流动相性质
 - (3) 固定相颗粒大小
 - (4) 流动相线速度
12. 在液相色谱中, 提高柱效最有效的途径是
- (1) 减小填料粒度
 - (2) 适当升高柱温
 - (3) 降低流动相的流速
 - (4) 降低流动相的粘度
13. 在气-液色谱中, 组分与固定相间的相互作用主要表现为
- (1) 吸附-脱附
 - (2) 溶解-挥发
 - (3) 离子交换
 - (4) 空间排阻
14. 空间排斥色谱法的分离原理是
- (1) 分配平衡
 - (2) 吸附平衡
 - (3) 离子交换平衡
 - (4) 渗透平衡
15. 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
- (1) 被测分子间的作用力
 - (2) 被测分子与流动相分子间的作用力
 - (3) 被测分子与固定液分子间的作用力
 - (4) 流动相分子与固定液分子间的作用力

二、计算题 (共 30 分)

1. (15 分) 用电解方法分离浓度均为 $8.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的混合试液, 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 $\varphi^{\ominus}_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}_{\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}} = -0.250 \text{ V}$)

解: (1) $\varphi_{\text{Zn}} = \varphi^{\ominus}_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} + \frac{0.0592}{2} \lg(8 \times 10^{-2}) = -0.763 - \frac{0.0592}{2} \lg(8 \times 10^{-2}) = -0.795 \text{ V}$

$\varphi_{\text{Ni}} = \varphi^{\ominus}_{\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}} + \frac{0.0592}{2} \lg(8 \times 10^{-2}) = -0.250 - \frac{0.0592}{2} \lg(8 \times 10^{-2}) = -0.282 \text{ V}$

$\varphi_{Ni} > \varphi_{Zn}$ $\therefore Ni^{2+}$ 先析出

又其电位为负, 考虑是否有 H_2 析出, $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$

$$\varphi_{H_2} = 0 + \frac{0.0592}{2} \lg PH_2 \cdot [OH^-]^2 = \frac{0.0592}{2} \lg 1 \times (10^{-7})^2 = -0.414$$

故 H_2 不会析出, 故, 阴极电位控制在 $-0.414 \sim -0.282 V$ 之间。

(2) 当 Ni^{2+} 完全析出时, 其浓度为 $10^{-6} mol/L$

$$\text{此时 } \varphi_{Ni^{2+}} = \varphi_{Ni^{2+}/Ni} + \frac{0.0592}{2} \lg 10^{-6} = -0.428 V$$

要达到定量分离, 阴极电位应控制在 $-0.428 \sim -0.795 V$ 之间。

2. (15 分) 一色谱柱长 122cm, 160°C 时空气、庚烷和辛烷的保留时间分别为 0.90、1.22 和 1.43min, 辛烷的峰底宽为 0.20min, 计算分离度达到 1.5 时的柱长:

解: 庚烷 $t_{R1} = 1.22 min$, $t_{R1}' = t_{R1} - t_0 = 0.32 min$

辛烷 $t_{R2} = 1.43 min$, $t_{R2}' = t_{R2} - t_0 = 0.53 min$

$$\text{故 } n = 16 \left(\frac{t_{R2}}{W_{b2}} \right)^2 = 16 \times \left(\frac{1.43}{0.2} \right)^2 = 817.96, \quad k_2' = \frac{t_{R2}'}{t_0} = \frac{0.53}{0.90} = 0.589$$

$$\alpha_{21} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{t_{R2}'}{t_{R1}'} = \frac{0.53}{0.32} = 1.656$$

$$\text{此时分离度 } R = \frac{\sqrt{n}}{4} \cdot \frac{\alpha_{21} - 1}{\alpha_{21}} \cdot \frac{k_2'}{k_2' + 1} = \frac{\sqrt{817.96}}{4} \times \frac{0.656}{1.656} \times \frac{0.589}{1.589} = 1.05$$

$$\text{又 } R \propto \sqrt{L} \quad \therefore \frac{R^2}{R_1^2} = \frac{L}{L_1} \quad L_1 = \frac{L \times R_1^2}{R^2} = \frac{122 cm \times 1.5^2}{1.05^2} = 248.98 cm$$

三、简答题 (共 40 分)

1. (10 分) 写出判断循环伏安电极过程可逆性的四个依据。

答: ① $\tau_p = k v^{-1/2}$

$$\text{② } \frac{\tau_{pa}}{\tau_{pc}} \approx 1$$

$$\text{③ } \Delta\varphi = \frac{56}{z} mV$$

$$\text{④ } \varphi_0' = \frac{\varphi_{pa} + \varphi_{pc}}{2}$$

2. (15分) 从色谱流出曲线图上, 你能得到哪些信息?

答: 可得到死时间, 保留时间, 峰面积, 峰底宽, 半峰宽

通过计算得到相对保留时间, 柱选择因子, 分配比, 分离度, 理论塔板数。

8

3. (15分) 比较程序升温与梯度洗脱的异同之处。

答: 同: 提高柱效, 缩短分析时间, 改善峰形, 使各组分更好分离。
防止漏检, 误检, 提高准确度。

异: 程序升温改变的是柱温, 会改变载气流量, 因而要接稳压阀, 稳流阀。
对温控精确度要高, 更换组分时只需降温即可, 速度较快。

梯度洗脱改变的流动相的组成成分, 极性, pH等来改变分配比。

一般是在恒温下, 更换组分时需重新达到平衡, 速度较慢。