

苏州大学 分析化学 课程试卷（1）卷

6. 所谓真空紫外区, 所指的波长范围是—————(4)
- (1) 200—400nm (2) 400—800nm
(3) 1000nm (4) **10—200nm**
7. 为了消除火焰原子化器中待测元素的发光干扰, 应采取的措施是 (2)
- (1) 直流放大 (2) **交流放大**
(3) 扣除背景 (4) 数字显示
8. 采用摄谱法光谱定量分析, 测得谱线加背景的黑度为 $S_{(a+b)}$, 背景黑度为 S_b , 正确的扣除背景方法是—————(4)
- (1) $S_{(a+b)} - S_b$ (2) 以背景黑度 S_b 为零, 测量谱线黑度 (3) 谱线附近背景黑度相同, 则不必扣除背景
(4) **通过乳剂特性曲线, 查出与 $S_{(a+b)}$ 及 S_b 相应的 $I_{(a+b)}$ 及 I_b , 然后用 $I_{(a+b)} - I_b$ 扣除背景**
9. 在 310nm 时, 如果溶液的百分透光率是 90%, 在这一波长时的吸收值是—————(4)
- (1) 1 (2) 0.1 (3) 0.9 (4) **0.05**
10. 乙炔分子振动自由度是—————(3)
- (1) 5 (2) 6 (3) **7** (4) 8
11. 下述原子核中, 自旋量子数不为零的是—————(1)
- (1) **$^{19}_9\text{F}$** (2) $^{12}_6\text{C}$ (3) $^{16}_8\text{O}$ (4) ^4_2He
12. 玻璃电极在使用前一定要在水中浸泡几小时, 目的在于———(2)
- (1) 清洗电极 (2) **活化电极**
(3) 校正电极 (4) 除去沾污的杂质
13. 在色谱分析中通常可通过下列何种方式来提高理论塔板数? —————(1)
- (1) **加长色谱柱** (2) 在高流速区操作
(3) 增大色谱柱的直径 (4) 进样量增加
14. 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
15. 分配比是指在一定温度、压力下, 组分在气—液两相间达到分配平衡时, ———(1)
- (1) 分配在液相中的质量与分配在气相中的质量之比
(2) 组分在液相中与组分在流动相中的浓度比
(3) 气相所占据的体积与液相所占据的体积比
(4) 组分在气相中的停留时间与组分在液相中的停留时间之比
16. 良好的气—液色谱固定液为 —————(4)
- (1) 蒸汽压低、稳定性好 (2) 化学性质稳定
(3) 溶解度大, 具有对相邻两组分一定的分离能力
(4) (1)、(2)、(3)
17. 在液相色谱中, 为了提高分离效率, 缩短分析时间, 应采用的装置是 —————(2)
- (1) 高压泵 (2) 梯度淋洗
(3) 贮液器 (4) 加温
18. 非火焰原子吸收法的主要缺点是—————(3)
- (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
3. 有色溶液的光吸收曲线(吸收光谱曲线)是以_____波长_____为横坐标, 以_____吸光度或摩尔吸收系数_____为纵坐标绘制的。

4. 原子吸收法测量时, 要求发射线与吸收线的 中心波长(频率) 一致, 且发射线与吸收线相比, 谱线宽度 要窄得多。产生这种发射线的光源, 通常是 空心阴极灯(锐线光源)。
5. 水为非线性分子, 应有 $3 \times 3 - 6 = 3$ 振动形式 个振动形式。
6. 核磁共振的化学位移是由于 核外电子云所产生的屏蔽作用的大小不同 而造成的, 化学位移值是以 TMS (四甲基硅烷) ($\delta=0$) 为相对标准制定出来的。
7. 根据速率理论, 影响色谱柱柱效的因素主要有三项, 它们是 涡流扩散, 分子扩散 和 传质阻力。

3. 某显色配合物, 测得其吸光度为 A_1 , 经第一次稀释后, 测得吸光度为 A_2 , 再稀释一次测得吸光度为 A_3 。

已知 $A_1 - A_2 = 0.500$, $A_2 - A_3 = 0.250$

试求 透光度比值 $T_3 : T_1$ 。

$$\begin{aligned}
 [\text{答}] \quad A_1 - A_2 &= \lg T_2 - \lg T_1 = 0.500 \\
 A_2 - A_3 &= \lg T_3 - \lg T_2 = 0.250 \\
 \lg T_3 - \lg T_1 &= 0.250 + 0.500 \\
 \lg (T_3 / T_1) &= 0.750 \\
 T_3 : T_1 &= 5.62
 \end{aligned}$$

4. 已知 C=C 键力常数 $k=9.6 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$, 计算其振动频率。 $\sigma = 1307 (9.6 \times 24 / 12 \times 12)^{1/2} = 1653 \text{ cm}^{-1}$

5. 分析不纯 CaCO_3 (其中不含干扰物质) 时, 称取试样 0.3000 g , 加入浓度为 $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 标准溶液 25.00 mL 。煮沸除去 CO_2 , 用浓度为 $0.2012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液返滴过量酸, 消耗了 5.48 mL 。计算试样中 CaCO_3 的百分含量。 ($M_r(\text{CaCO}_3) = 100.1$)

解: $\text{CaCO}_3\% = \{ [(0.2500 \times 25.00 - 0.2012 \times 5.84) \times 1/2 \times 100.1] / (0.3000 \times 1000) \} \times 100\% = 84.67\%$

1. 原子吸收分光光度法为什么是基于对共振线的吸收?

共振线为原子基态向第一激发态跃迁而产生的, 在原子吸收条件下温度约为 2000°C – 3000°C 之间, 由玻耳兹曼分布可知在此温度下原子绝大多数处于基态, 基态原子吸收共振线。

2. 什么叫气-液色谱法? 其分离原理是什么? 举例说明适用于哪些样品?

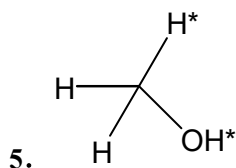
气-液色谱法流动相为气体, 固定相为液体。分离原理是利用组分与固定液的溶解挥发能力不同进行分离。可适用于在固定液中有一定溶解度的样品。

3. 某化合物在正己烷和乙醇中分别测得最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}}=305 \text{ nm}$ 和 $\lambda_{\text{max}}=307 \text{ nm}$, 试指出该吸收是由哪一种跃迁类型所引起? 为什么?

是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的, 因为溶剂极性增大最大吸收峰红移。

4. 电极可分为哪几类? 离子选择电极又可以分为哪几类?

电极分成两大类, 即: 金属基电极和离子选择电极(膜电极) 离子选择性电极分两大类: 原电极(包括晶体膜电极和非晶体膜电极) 及敏化电极。



下面化合物中, 所指质子屏蔽效应是否不同? 试解释之。

答: 由于氧的吸电子能力比碳大, 因此, C-H 质子的电子云密度比 O-H 质子的电子云密度大, 故 C-H 质子被屏蔽的程度比 O-H 质子

苏州大学 分析化学 课程试卷（ 2 ）卷

6. 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
7. 原子吸收分析对光源进行调制, 主要是为了消除————— (2)
(1) 光源透射光的干扰 (2) 原子化器火焰的干扰
(3) 背景干扰 (4) 物理干扰
8. 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)
9. 甲烷分子振动自由度是————— (3)
(1) 5 (2) 6 (3) 9 (4) 10
10. 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)产生的红外吸收峰强度最大的是————— (4)
(1) C—H (2) N—H (3) O—H (4) F—H
11. 将 ^1H 放在外磁场中时, 核自旋轴的取向数目为————— (2)
(1) 1 (2) 2 (3) 3 (4) 5
12. 氟化铜单晶膜氟离子选择电极的膜电位的产生是由于————— (2)
(1) 氟离子在晶体膜表面氧化而传递电子
(2) 氟离子进入晶体膜表面的晶格缺陷而形成双电层结构
{3} 氟离子穿透晶体膜而使膜内外氟离子产生浓度差而形成双电层结构
(4) 氟离子在晶体膜表面进行离子交换和扩散而形成双电层结构
13. 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
(4) 任何无腐蚀性气体与易挥发的液体、固体的分离与鉴定
14. 气相色谱中, 用静电力、诱导力、色散力、氢键作用力四种力来说明 ————— (3)
(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
15. 应用 GC 法来检测啤酒中微量硫化物的含量, 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
16. 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————— (3)
(1) 外标法 (2) 内标法 (3) 归一化法 (4) 工作曲线法
17. 在液相色谱中, 某组分的保留值大小实际反映了哪些部分的分子间作用力——— (3)
(1) 组分与流动相 (2) 组分与固定相 (3) 组分与流动相和固定相 (4) 组分与组分
18. 在进行发射光谱定性和半定量分析时, ————— (1)
(1) 固定暗盒而移动哈特曼光栏 (2) 固定哈特曼光栏而移动暗盒
(3) 暗盒和光栏均要移动 (4) 暗盒和光栏均不移动
3. 在石墨炉原子化器中, 试液首先在其中低温____干燥____, 然后升温____分解(灰化)____, 最后生成____原子蒸气____。

4. 朗伯—比尔定律的正确表述是当一束单色光通过含有吸光物质的溶液后, 溶液的吸光度与吸光物质浓度及吸收层厚度成正比。

5. 红外光谱图上吸收峰数目有时比计算出的基本振动数目多, 原因是可能存在倍频, 和频和差频吸收峰, 所以可能出现某些附加的弱峰, 使实际吸收峰数目增多。

6. 核磁共振的驰豫过程是指由高能态回到低能态, 而通过无辐射途径释放能量 的那种过程。

7. 分离极性物质, 可选择极性固定液, 则组分分子与固定液分子之间的作用力为 静电力。

3. (本题 5 分)

在 100mL 含金为 200 μ g 的标准溶液中, 分取 20.0mL 用结晶紫萃取光度法测定金。以 5.0mL 的苯萃取(萃取率 \approx 100%), 萃取液用 1cm 比色皿在波长 600 nm 下测得 $T = 50\%$ 。求吸光系数和摩尔吸光系数各为多少? $Ar(\text{Au}) = 197.0$

[答]

$$c = \frac{200 \times 10^{-6} \times 20.0}{100 \times 5.0 \times 10^{-3}} = 8.0 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

$$c' = \frac{8.0 \times 10^{-3}}{197.0} = 4.06 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$A = -\lg T = 0.30$$

$$a = A/c = 0.30/(8.0 \times 10^{-3}) = 38 \text{ L/(g} \cdot \text{cm)}$$

$$\epsilon = A/c' = 0.30/(4.06 \times 10^{-5}) = 7.4 \times 10^3 \text{ L/(mol} \cdot \text{cm)}$$

4. (本题 5 分)

在某一色谱分析中, 采用 1m 长的柱子和 N_2 作载气。当载气线速为 4mm/s 时, $n_1 = 800$; 当载气线速为 10mm/s 时, $n_2 = 1000$ 。求最佳载气流速和所对应的 H 值, 以及在载气最佳线速时所对应的理论塔板数是多少?(忽略涡流扩散)

四. 问答题 (共 25 分)

1. (本题 5 分)

原子吸收分光光度法为什么是基于对共振线的吸收?

[答] 共振线为原子基态向第一激发态跃迁而产生的, 在原子吸收条件下温度约为 2000 $^{\circ}\text{C}$ –3000 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 由玻耳兹曼分布可知在此温度下原子绝大多数处于基态, 基态原子吸收共振线。

2. (本题 5 分)

色谱流出曲线的保留值是由色谱过程的什么因素决定的? 它有什么用途?

[答] 保留值是由色谱过程的热力学因素决定的, 保留值可用于定性分析

3. (本题 5 分)

氯仿(CHCl_3)的红外光谱表明其 C—H 伸缩振动频率为 3100 cm^{-1} , 对于氘代氯仿(C^2HCl_3), 其 C— ^2H 伸缩振动频率是否会改变? 如果变动的话, 是向高波数还是向低波数方向位移? 为什么?

会改变, 向低波数方向移动, 因 $\sigma = 1307 \sqrt{\frac{k}{M}}$ M 增大, σ 减小

4. (本题 5 分)

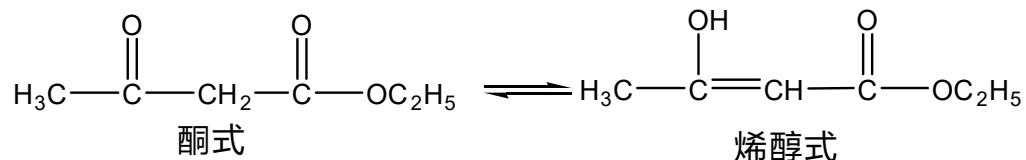
参比电极应当满足些什么条件?

参比电极应保持电位基本恒定不变应满足下列条件: 连续性, 重现性, 稳定性好。

5. (本题 5 分)

将乙酰丙酮 ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}_3$) 分别溶于极性和非极性的溶剂中, 测定紫外光谱。试预测从极性转到非极性溶剂时, 其 λ_{max} 是否会有移动? ϵ_{max} 值是否会有变化? 为什么?

乙酰丙酮存在有酮式和烯醇式的互变异构, 即



在极性溶剂中, 酮式易形成分子间氢键, 故在极性溶剂中, 以酮式结构为主。其紫外吸收光谱是由酮羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生, λ_{max} 出现在 280nm 左右, $\epsilon_{\text{max}} \leq 100$ 。而在非极性溶剂中, 烯醇式易形成分子内氢键, 故在非极性溶剂中, 以烯醇式为主。其紫外吸收光谱是由酮羰基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生, λ_{max} 出现在 240nm 左右, $\epsilon_{\text{max}} \geq 10^4$ 。由此可见, 从极性溶剂到非极性溶剂转变时乙酰丙酮的最大吸收波长及相应的摩尔吸收系数均有变化。

苏州大学 分析化学 课程试卷(3) 卷 共 8 页

6. (本题 2 分)

同一电子能级, 振动态变化时所产生的光谱波长范围是----- (3)

- (1) 可见光区
- (2) 紫外光区
- (3) 红外光区
- (4) 微波区

7. (本题 2 分)

在进行发射光谱定性分析时, 要说明有某元素存在, 必须—— (3)

- (1) 它的所有谱线均要出现
- (2) 只要找到 2—3 条谱线
- (3) 只要找到 2—3 条灵敏线
- (4) 只要找到 1 条灵敏线

8. (本题 2 分)

在原子吸收分析中, 如灯中有连续背景发射, 宜采用----- (2)

- (1) 减小狭缝
- (2) 用纯度较高的单元素灯
- (3) 另选测定波长
- (4) 用化学方法分离

9. (本题 2 分)

某化合物的摩尔浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, 在 $\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$ 时, 有 50% 的透光率, 用 1.0 cm 吸收池, 则在该波长处的摩尔吸光系数 ϵ_{max} 为 (4)

- (1) 5.0×10^4
- (2) 2.5×10^4
- (3) 1.5×10^4
- (4) 3.0×10^4

10. (本题 2 分)

Cl_2 分子基本振动数目为----- (2)

- (1) 0
- (2) 1
- (3) 2
- (4) 3

11. (本题 2 分)

羰基化合物中, $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率最高者为----- (2)

- | | |
|---|---|
| (1) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ | (2) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{F} \end{array}$ |
| (3) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$ | (4) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Br} \end{array}$ |

12. (本题 2 分)

核磁共振波谱法所用电磁辐射区域为----- (4)

- (1) 远紫外区

(2) X 射线区

(3) 微波区

(4) 射频区

13. (本题 2 分)

$M_1 \mid M_1^{n+} \parallel M_2^{m+} \mid M_2$ 在上述电池的图解表示式中, 规定左边的电极为
----- (4)

(1) 正极

(2) 参比电极

(3) 阴极

(4) 阳极

14. (本题 2 分)

理论塔板数反映了----- (4)

(1) 分离度

(2) 分配系数

(3) 保留值

(4) 柱的效能

15. (本题 2 分)

在气相色谱分析中, 用于定性分析的参数是----- (1)

(1) 保留值

(2) 峰面积

(3) 分离度

(4) 半峰宽

16. (本题 2 分)

试指出下述哪个条件的改变会引起分配系数的变化?----- (2)

(1) 缩短柱长

(2) 改变固定相

(3) 加大载气流速

(4) 加大液膜厚度

17. (本题 2 分)

在气-固色谱分离中, 色谱柱内装入的固定相为----- (4)

(1) 一般固体物质

(2) 载体

(3) 载体+固定液

(4) 固体吸附剂

18. (本题 2 分)

在液相色谱中, 梯度洗脱最宜于分离----- (4)

(1) 几何异构体

(2) 沸点相近, 官能团相同的试样

(3) 沸点相差大的试样

(4) 分配比变化范围宽的试样

二. 填空题 (共 14 分)

3. (本题 2 分)

在原子吸收光谱法中, 若有干扰元素共振吸收线的重叠, 将导致测定结果偏高。遇此情况, 可用另选测定波长或分离除去干扰元素的方法来解决。

4. (本题 2 分)

吸光光度法进行定量分析的依据是朗伯-比尔定律, 用公式表示为 $A = \epsilon b c$, 式中各项符号各表示: A 为吸光度, b 为吸收介质厚度, ϵ 为摩尔吸光系数

5. (本题 2 分)

分子对红外辐射产生吸收要满足的条件是

(1) 选择吸收能量 (量子化能级能量差)

(2) 分子中相邻两原子具有不同的电子云密度 (能产生偶极矩变化)

6. (本题 2 分)

质子吸收峰的屏蔽效应大小可用屏蔽常数来表示。

7. (本题 2 分)

在色谱分析中，被分离组分与固定液分子性质越类似，其保留值越大。

三. 计算题 (共 25 分)

3. (本题 5 分)

用原子吸收法测定样品中的铜，其吸收线的波长为 324.8nm，配制两份同样浓度的未知溶液，在其中一份未知溶液中每毫升加入 10μg 的铜(忽略体积变化)，经过背景校正后，测得吸光度值分别为 20 和 100，试计算未知溶液中铜的含量。

$$\begin{aligned}
 &[\text{答}] \text{ 由于 } A_x = K c_x \\
 &A_0 = K(c_0 + c_x) \\
 &\frac{A_x}{A_0 - A_x} = \frac{c_0}{100 - 20} \times 10 \mu\text{g/mL} = 2.5 \mu\text{g/mL}
 \end{aligned}$$

5. (本题 5 分)

一般多原子分子的振动类型分为哪几类？

分为伸缩振动和弯曲振动，伸缩振动又可分为对称伸缩，反对称伸缩；弯曲振动又可分为剪式振动，非平面摇摆，扭曲振动，平面摇摆。

4. (本题 5 分)

设气相色谱的速率理论公式中三个参数分别为： $A = 0.011\text{cm}$ ， $B = 0.32 \text{ cm}^2/\text{s}$ ， $C = 0.045\text{s}$

试求 (1) 最佳载气线速度；

(2) 在最佳线速时色谱柱的最小塔板高度 $H_{\text{最小}}$ 。

$$\begin{aligned}
 &[\text{答}] H = A + B/u + Cu \\
 &\frac{dH}{du} = -\frac{B}{u^2} + C \\
 &\text{当 } \frac{dH}{du} = 0 \text{ 时, } u_{\text{最佳}} = \left(\frac{B}{C}\right)^{1/2} = \left(\frac{0.32}{0.0045}\right)^{1/2} = 8.4 \text{ cm/s} \\
 &H_{\text{最小}} = 0.011 + 0.32/8.4 + 0.0045 \times 8.4 = 0.087 \text{ cm}
 \end{aligned}$$

四. 问答题 (共 25 分)

1. (本题 5 分)

请将下列化合物的紫外吸收波长 λ_{max} 值按由长波到短波排列，并解释原因。



2. (本题 5 分)

在 HPLC 法中，对流动相有哪些基本要求？

一般考虑有以下几方面：

1. 与色谱柱不发生不可逆的化学作用
2. 能溶解被测组分
3. 粘度尽可能小
4. 与采用检测器性能相匹配

毒性小, 易纯化且价廉

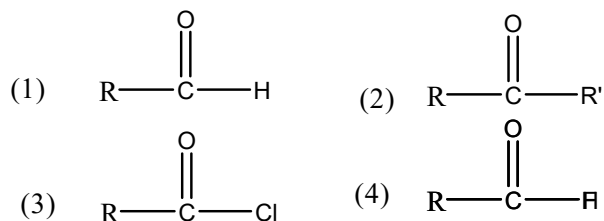
3. (本题 5 分)

在用氟离子选择电极测量水中的氟离子的浓度时, 加入缓冲溶液的作用有哪几方面?

加入缓冲溶液控制溶液 pH 在 4~5, 目的—是防止溶液 OH⁻ 浓度太大, 干扰氟离子电极的测定; 二是防止 H⁺ 浓度太大生成 HF 而影响测定.

4. (本题 5 分)

下列化合物中, C=O 伸缩振动吸收强度最大的化合物为哪一个, 为什么?



(4), 因为氟离子的电负性大, 诱导作用强.

5. (本题 5 分)

试指出下列核中, 哪些核的自旋量子数为零、为整数和半整数。

¹⁹F₉, ¹²C₆, ³¹P₁₅, ¹⁶O₈, ¹H₁, ¹⁴N₇, ⁷Li₃, ⁴He₂。

¹⁹F₉, ³¹P₁₅, ¹H₁, ⁷Li₃ 的质量数为奇数, 原子序数也为奇数, 因此自旋量子数 I 为半整数。

¹²C₆, ¹⁶O₈, ⁴He₂ 的质量数为偶数, 原子序数也为偶数, 因此自旋量子数 I 为零。¹⁴N₇ 的质量数为偶数, 原子序数也为奇数, 因此自旋量子数 I 为整数。

6. (本题 2 分)

下列数据中有效数字为四位的是----- (4)

- (1) 0.056 (2) 35.070 (3) pH=4.008 (4) 0.7000

7. (本题 2 分)

光量子的能量正比于辐射的----- (1)

- (1) 频率 (2) 波长 (3) 传播速度 (4) 周期

8. (本题 2 分)

用发射光谱法进行定性分析时，作为谱线波长的比较标尺的元素是
----- (3)

- (1) 钠 (2) 碳 (3) 铁 (4) 硅

9. (本题 2 分)

原子吸收线的劳伦茨变宽是基于----- (2)

- (1) 原子的热运动 (2) 原子与其它种类气体粒子的碰撞
(3) 原子与同类气体粒子的碰撞 (4) 外部电场对原子的影响

10. (本题 2 分)

指出下列哪种因素对朗伯—比耳定律不产生偏差----- (4)

- (1) 溶质的离解作用 (2) 杂散光进入检测器
(3) 溶液的折射指数增加 (4) 改变吸收光程长度

11. (本题 2 分)

苯分子的振动自由度为----- (3)

- (1) 18 (2) 12 (3) 30 (4) 31

12. (本题 2 分)

离子选择电极的电位选择性系数可用于----- (2)

- (1) 估计电极的检测限 (2) 估计共存离子的干扰程度
(3) 校正方法误差 (4) 计算电极的响应斜率

13. (本题 2 分)

下列化合物中，¹H 最大的化学位移值(δ)是----- (1)

- (1) CH₃F (2) CH₃Cl (3) CH₃Br (4) CH₃I

14. (本题 2 分)

在实际测定溶液 pH 时，都用标准缓冲溶液来校正电极，目的是消除
----- (3)

- (1) 不对称电位 (2) 液接电位 (3) 不对称电位和液接电位 (4) 温度影响

15. (本题 2 分)

非极性的色谱柱，用于分离非极性组分时，分之间作用力主要是---- (3)

- (1) 库仑力 (2) 诱导力 (3) 色散力 (4) 化学键

16. (本题 2 分)

在 GC 分析中，两个组分之间的分离度不受下列哪个因素的影响
----- (2)

- (1) 增加柱长 (2) 改变更灵敏的检测器
(3) 进样速度较慢 (4) 改变固定液的性质

17. (本题 2 分)

GC 的分离原理是基于分配系数 K 的大小，对于气—固色谱法而言，各组分之间的分离是依据
于----- (4)

(1)溶解能力大小 (2)沸点的高低 (3)熔点的高低 (4)吸附能力大小

18. (本题 2 分)

在 C_2H_5Br 中, Br 原子对下述离子峰有贡献的是----- (4)

(1) M (2) $M+1$ (3) $M+2$ (4) M 和 $M+2$

二. 填空题 (共 14 分)

3. (本题 2 分)

原子吸收分析常用的火焰原子化器是由____雾化器____、____预混合室____、和____燃烧头____组成的。

4. (本题 2 分)

透光率与吸光度的关系的数学表达式是_____ $A = -\lg T$ _____。

5. (本题 2 分)

理论上红外光谱的基频吸收峰频率可以计算,其算式为_____ $\nu = (N^{1/2}/2\pi C) \times [K(M_1 + M_2) / (M_1 \times M_2)]^{1/2}$ _____。

6. (本题 2 分)

用离子选择电极测定 F^- 浓度时,加入离子强度调节缓冲剂的目的是____恒定试液 pH____、____恒定离子强度____和____排除 Fe^{3+} 的干扰____。

7. (本题 2 分)

分离非极性组分,可选择非极性固定液,则组分分子与固定液分子之间的作用力主要为_____。

三. 计算题 (共 25 分)

3. (本题 5 分)

计算乙酰氯中 $C=O$ 和 $C-Cl$ 键伸缩振动的基本振动频率(波数)各是多少? 已知化学键力常数分别为 12.1 和 3.4 N/cm 。

[答] $\tilde{\nu} = 1/(2\pi c) (k/\mu)^{1/2}$, $\tilde{\nu} = 1307(k/\mu)^{1/2}$

$\mu(C=O) = 6.86$ $\mu(C-Cl) = 8.97$

$\mu(C=O) = 1307 \times (12.1/6.86)^{1/2} = 1307 \times 1.33 = 1738 cm^{-1}$

$\mu(C-Cl) = 1307 \times (3.4/8.97)^{1/2} = 1307 \times 0.616 = 805 cm^{-1}$

4. (本题 5 分)

由 Cl^- 浓度为 1mol/L 的甘汞电极和氢电极组成一电对,浸入 100ml HCl 试液中。已知当量甘汞电极作阴极,电极电位为 0.28V, $\varphi^\circ(H^+/H_2) = 0.00V$, 氢气分压为 101325Pa。 $Ar(H) = 1.008$, $Ar(Cl) = 35.4$ 该电池电动势为 0.40V。

(1) 用电池组成符号表示电池的组成形式

(2) 计算试液含有多少克 HCl

[答]

1. $Pt | H_2 (101325Pa), HCl (x mol/L) || KCl (1 mol/L), Hg_2Cl_2 | Hg$

2. $E = \varphi(\text{右}) - \varphi(\text{左}) = \varphi(NCE) - \varphi(H^+/H_2)$

$\varphi(H^+/H_2) = \varphi(NCE) - E = -0.12$

$= \varphi^\circ(H^+/H_2) + 0.0592 \lg([H^+]/P_{H_2}) = 0.0592 \lg[H^+]$

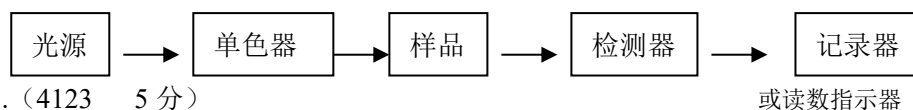
$\therefore \lg[H^+] = -0.12/0.0592 = -2.0$, $[H^+] = 1.0 \times 10^{-2} mol/L$

含 HCl 的量 = 3.7 g

四. 问答题 (共 25 分)

1. (本题 5 分)

请画出紫外分光光度法仪器的组成图(即方框图)并说明各组成部分的作用?



1. (4123 5 分)

作用:

参比

光源: 较宽的区域内提供紫外连续电磁辐射。

单色器: 能把电磁辐射分离出不同波长的成份。

样品池: 放待测物溶液。

参比池: 放参比溶液。

检测器: 检测光信号 (将光信号变成电信号进行检测)

记录器: 记录并显示成一定的读数

2. (本题 5 分)

色谱峰的区域宽度是组分在柱中谱带扩张程度的函数, 它反映了操作条件的动力学因素。那么, 衡量区域宽度方法有那几种?

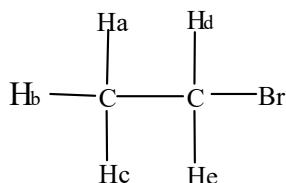
方法有:

1. 标准偏差 σ , 它是指在 0.607 倍峰高处色谱峰宽度一半时对应值;

2. 半峰宽 $W_{1/2}$, 即指峰高一半时所对应的峰宽;

3. 峰底宽度 W_b , 即指峰两侧拐点上的切线在基线上的截矩 $W_b = 4\sigma$ 。

3. (本题 5 分)



试指出下面化合物中, 哪一个或几个质子有较低的化学位移 (δ)? 为什么?

答: H_a , H_b , H_c ; 因受 Br 的诱导效应较小。

4. (本题 5 分)

在液相色谱法中, 梯度洗脱适用于分离什么样的混合物?

分配比变化范围宽的复杂试样。

6. 在下面四个电磁辐射区域中, 能量最大者是----- (1)
- (1) X 射线区 (2) 红外区 (3) 无线电波区 (4) 可见光区
- 7 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
8. 在原子吸收分光光度计中, 目前常用的光源是----- (2)
- (1) 火焰 (2) 空心阴极灯 (3) 氙灯 (4) 交流电弧
- 9 采用调制的空心阴极灯主要是为了----- (2)
- (1) 延长灯寿命 (2) 克服火焰中的干扰谱线
(3) 防止光源谱线变宽 (4) 扣除背景吸收
10. 原子化器的主要作用是----- (1)
- (1) 将样品中待测元素转化为基态原子 (2) 将样品中待测元素转化为激发态原子
(3) 将样品中待测元素转化为中性分子 (4) 将样品中待测元素转化为离子
11. 以下四种气体不吸收红外光的是----- (4)
- (1) H_2O (2) CO_2 (3) HCl (4) N_2
12. 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) 产生的红外吸收峰强度最大的是----- (4)
- (1) C-H (2) N-H (3) O-H (4) F-H
13. 在下面四个结构式中, 哪个画有圈的质子有最大的屏蔽常数 σ ----- (3)
- (1)

$$\begin{array}{c} \text{(H)} \\ | \\ \text{R} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

(3)

(2)

$$\begin{array}{c} \text{(H)} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

(4)
- (H)

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

(H)

$$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
14. 利用选择性系数可以估计干扰离子带来的误差, 若 $K_{i,j} = 0.05$, 干扰离子的浓度为 0.1 mol/L , 被测离子的浓度为 0.2 mol/L , 其百分误差为 (i、j 均为一价离子)----- (1)
- (1) 2.5 (2) 5 (3) 10 (4) 20
15. 分析挥发性宽沸程样品时, 采用下列哪种方法----- (4)
- (1) 离子交换色谱法 (2) 空间排阻色谱法
(3) 梯度洗脱液相色谱法 (4) 程序升温气相色谱法
- 16 分配系数是指在一定温度、压力下, 组分在气-液两相间达到分配平衡时----- (2)
- (1) 组分配在液相中的质量与分配在气相中的质量之比
(2) 组分在液相中与组分在流动相中的浓度比
(3) 气相所占据的体积与液相所占据的体积比
(4) 组分在气相中的停留时间与组分在液相中的停留时间之比
17. 组分与固定液组分分子之间的作用力主要有----- (4)

- (1) 静电力和诱导力 (2) 色散力 (3) 氢键力 (4) (1), (2), (3)
18. 在气相色谱法中, 适于用氢火焰离子化检测器分析的组分是——(3)
- (1) CS₂ (2) CO₂ (3) CH₄ (4) NH₃

二. 填空题 (共 14 分)

3. 用原子吸收光谱法测定时, 火焰中的固体微粒会对光源发出的辐射产生散射现象, 因而使吸光度 变大。
4. 符合朗伯—比尔定律的一有色溶液, 浓度为 c mol/L, 其吸光度 A 的数学表达式应为 $A = \epsilon b c$ 浓度为 c g/L, 则其吸光度 A 的数学表达式应为 $A = a b c$ 。
5. 当一定频率的红外光照射分子时, 应满足的条件是红外辐射应具有刚好满足分子跃迁时所需的能量和分子的振动方式能产生偶极矩的变化才能产生分子的红外吸收峰。
6. 气相色谱仪的分离系统是色谱柱。它是色谱仪的心脏, 目前常用的色谱柱有填充柱和空心毛细管柱 (开管柱)两种。
7. 质子吸收峰的屏蔽效应大小可用屏蔽效应来表示。

三. 计算题 (共 25 分)

3. CO 的红外光谱在 2170cm^{-1} 处有一振动吸收峰, 试计算
- (1) CO 键的力常数为多少?
- (2) ¹⁴C 的对应吸收峰应在多少波数处发生?

[答]

$$(1) \quad \tilde{\nu} = 2170 \text{ cm}^{-1} \quad \mu = \frac{12 \times 16}{12 + 16} = \frac{192}{28}$$

$$k \text{ } \nu^2 = 2170 \div 1302 \times (192/28) \text{ } \nu^2 = 4.365$$

$$k = 19.05 \approx 19 \text{ N/cm}$$

$$(2) \quad N \text{ } \nu^2 = k (M_1 + M_2) \quad (6.023 \times 10^{23}) \text{ } \nu^2 = 1.91 \times 10^8 (14+16)$$

$$(a) \tilde{\nu} = \frac{2\pi c}{\lambda} = \frac{2\pi c}{M_1 + M_2} \text{ } \nu^2 = \frac{2 \times 3.14 \times 3 \times 10^{10}}{14 \times 16} \text{ } \nu^2$$

$$= 2.08 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

4. $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液在波长 450nm 和 530nm 处的吸光度 A 分别为 0.200 和 0.050。
 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 KMnO_4 溶液在 450nm 处无吸收, 在 530nm 处吸光度为 0.420。今测得某 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KMnO_4 的混合液在 450nm 和 530nm 处吸光度分别为 0.380 和 0.710。试计算该混合溶液中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KMnO_4 浓度。假设吸收池长为 10mm。

$$\because \lambda = 530\text{nm} \quad \text{KMnO}_4 \quad A = 0.420 = \epsilon_{\text{Mn}}^{530} \times 1 \times 1.0 \times 10^{-4} \quad \epsilon_{\text{Mn}}^{530} = 4200 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$$

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad A = 0.050 = \epsilon_{\text{Cr}}^{530} \times 1 \times 1.0 \times 10^{-4} \quad \epsilon_{\text{Cr}}^{530} = 50 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$$

$$\lambda = 450\text{nm} \quad \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad A = 0.200 = \epsilon_{\text{Cr}}^{450} \times 1 \times 1.0 \times 10^{-4} \quad \epsilon_{\text{Cr}}^{450} = 200 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$$

$$\because \text{在 } \lambda = 450\text{nm} \text{ 时 } \text{KMnO}_4 \text{ 无吸收}$$

$$\therefore 0.380 = \epsilon_{\text{Cr}}^{450} \times 1 \times C_{\text{Cr}} \quad \therefore C_{\text{Cr}} = 0.380/200 = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\because \text{在 } \lambda = 530\text{nm} \text{ 时}$$

$$0.710 = 50 \times 1 \times 1.9 \times 10^{-3} + 4200 \times 1 \times C_{\text{Mn}} \quad \therefore C_{\text{Mn}} = 1.46 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

四. 问答题 (共 25 分)

1. 已知下列单键伸缩振动中

	C—C	C—N	C—O
键力常数 $k / (\text{N/cm})$	4.5	5.8	5.0
吸收峰波长 $\lambda / \mu\text{m}$	6	6.46	6.85

请写出三者键振动能级之差的顺序，并解释理由

1) $\text{C-C} > \text{C-N} > \text{C-O}$

(2) 因为 $\Delta E = h\nu$, $\Delta E = hc\bar{\nu}$, h, c 为常数

所以 ΔE 与 $\bar{\nu}$ 成正比, $\bar{\nu} = 10^4/\lambda$

ΔE 与 λ 成反比

2. 为了提高热导池检测器的灵敏度，可采取哪些措施？其中影响最大的因素是哪个？

据灵敏度计算公式 $S = KI^2R ((\lambda_c - \lambda_s) / \lambda_c) (T_f - T_b)$ 可知：

为了提高 S 可增加桥路电流 I ，降低池体温度 T_b 及选择导热系数大的载气，使 $(\lambda_c - \lambda_s)$ 值增加。其中影响最大的是桥路电流 I 。

3. 在液相色谱中，提高色谱柱柱效最有效的途径是什么？简述理由。

减小填料粒度， $H \propto dp^2$ ，同时也减小了孔穴的深度。

4. 说明在原子吸收分析中产生背景吸收的原因及影响，如何减免这一类影响？

背景吸收包括分子吸收和光散射。它使吸收值增加，产生正误差。

分子吸收是指原子化过程中生成的分子气体，氧化物，氢氧化物和盐类分子对辐射的吸收。

背景吸收通常采用扣除方法来消除：氘灯法和偏振-蔡曼法。

5. 在下列化合物中，哪些适宜作为紫外光谱测定中的溶剂？

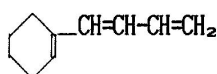
甲醇、乙醚、碘乙烷、苯、乙醇、正丁醚、水、二溴甲烷、乙腈、环己烷

甲醇、乙醚、乙醇、正丁醚、水、乙腈、环己烷在紫外光区无吸收，因此，它们能作为紫外光谱测定中的溶剂。

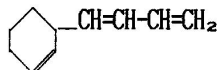
一. 选择题 (共 36 分)

6. 在下面五个电磁辐射区域中, 波长最短的是----- (1)
 (1) X 射线区 (2) 红外区 (3) 无线电波区 (4) 可见光区
7. 下面几种常用的激发光源中, 分析的线性范围最大的是----- (4)
 (1) 直流电弧 (2) 交流电弧 (3) 电火花 (4) 高频电感耦合等离子体
8. 在原子吸收分光光度计中, 目前常用的光源是----- (2)
 (1) 火焰 (2) 空心阴极灯 (3) 氙灯 (4) 交流电弧
9. 在原子吸收分析中, 如灯中有连续背景发射, 宜采用----- (2)
 (1) 减小狭缝 (2) 用纯度较高的单元素灯
 (3) 另选测定波长 (4) 用化学方法分离
10. 在紫外光谱中, λ_{\max} 最大的化合物是----- (4)

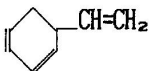
(1)



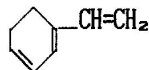
(2)



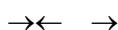
(3)



(4)



11. 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---- (2)
 (1) 一氯甲烷 (2) 丙酮 (3) 1, 3-丁二烯 (4) 甲醇
12. CO_2 的如下振动中, 何种属于非红外活性振动? ----- (1)



(1) $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

(2) $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

(3) $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

(4) $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

↓

13. 在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 分子中何种质子 σ 值大? ----- (1)
 (1) CH_3 -中的 (2) CH_2 -中的 (3) 所有的 (4) 离 Cl 原子最近的
14. 钾离子选择电极的选择性系数为 $K_{K^+, \text{Mg}^{2+}} = 1.8 \times 10^{-6}$, 当用该电极测浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L K}^+$, 浓度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L Mg}^{2+}$ 溶液时, 由 Mg^{2+} 引起的 K^+ 测定误差为 ----- (3)
 (1) 0.00018% (2) 134% (3) 1.8% (4) 3.6%
15. 欲使分配比减小, 采用的方法是----- (3)
 (1) 减小流动相速度 (2) 增加固定相量 (3) 增加柱温 (4) 增加柱长
16. 下列诸式中哪一个式子不能用来表示相对保留值 $\gamma_{2,1}$ ----- (4)
 (1) $t'_{R(2)} / t'_{R(1)}$ (2) $v'_{R(2)} / v'_{R(1)}$ (3) $k'_{R(2)} / k'_{R(1)}$ (4) $t_{R(2)} / t_{R(1)}$
17. 速率理论常用于----- (4)
 (1) 塔板数计算 (2) 塔板高度计算
 (3) 色谱流出曲线形状的解释
 (4) 解释色谱流出曲线的宽度与哪些因素有关
18. 在液相色谱中, 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的一 (1)

- (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) 毛细扩散或被孔溶解不同而分离的

二. 填空题 (共 14 分)

3. (本题 2 分) 单道单光束火焰原子吸收分光光度计主要有四大部件组成, 它们依次为 光源(空心阴极灯)、原子化器 和 单色器 和 检测器(光电倍增管)
4. 符合朗伯—比尔定律的一有色溶液, 在不同波长测定的摩尔吸光系数 ϵ 不同 (指相同与否), 在 最大吸收波长 (λ_{\max}) 波长条件下, 摩尔吸光系数的数值最大。
5. 分子伸缩振动的红外吸收带比 弯曲振动 的红外吸收带在更高波数位置。
6. 核磁共振波谱中的弛豫过程所发生的能量交换有 自旋-晶格弛豫过程(纵向弛豫) 和 自旋-自旋弛豫过程(横向弛豫) 两过程。
7. 一般而言, 在固定液选定后, 载体颗粒越细, 色谱柱效 越高。

三. 计算题 (共 25 分)

3. 在烷烃中 C-C, C=C, C \equiv C 它们的键力常数之比 $k_1 : k_2 : k_3 = 1.0 : 1.91 : 3.6$ 今已知 C=C 伸缩振动吸收峰波长为 $6.00 \mu\text{m}$ 问 C-C, C \equiv C 的吸收峰波数为多少?

[答] $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}} = 10^4 / 6.00 = 1667 \text{cm}^{-1}$

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{\nu}(\text{C-C})}{\tilde{\nu}(\text{C=C})} &= \frac{\sqrt{k_1}}{\sqrt{k_2}}, \quad \tilde{\nu}(\text{C-C}) = \tilde{\nu}(\text{C=C}) \sqrt{k_1/k_2} \\ \tilde{\nu}(\text{C-C}) &= 1667 \times \sqrt{1.0/1.91} = 1667 \times \sqrt{0.524} = 1206 \text{cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) &= \tilde{\nu}(\text{C=C}) \sqrt{k_3/k_2} = 1667 \times \sqrt{3.6/1.91} = 1667 \times \sqrt{1.885} \\ &= 2288 \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

4. 取钢样 1.00g, 溶于酸中, 将其中锰氧化成高锰酸盐, 准确配制成 250mL, 测得其吸光度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ KMnO_4 溶液的吸光度的 1.5 倍。计算钢中锰的百分含量。($A_r(\text{Mn}) = 54.94$)

$$\begin{aligned} A &= 1.5A_0 \quad A_0 \propto C^0_{\text{KMnO}_4} = 1.00 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \epsilon b &= A_0/C_0 = A_0/1.00 \times 10^{-3} \\ 1.5A_0 &= (A_0/C_0) C_x \\ C_x &= 1.5A_0 = 1.5 \times 1.00 \times 10^{-3} = 1.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{Mn}\% &= (1.5 \times 10^{-3} \times 54.94 \times 0.250) / 1.0 \times 100\% = 2.06\% \end{aligned}$$

5. 画出单光束原子吸收分光光度计结构示意图 (方框图表示), 并简要说明各部分作用。

作用: 光源: 发射待测元素的特征谱线。

原子化器: 产生气态的基态原子, 以便吸收待测谱线。

单色器: 将欲测的谱线发出并投射到检测器中。

检测系统: 将光信号转化为电信号, 经过放大器放大, 输入到读数装置中进行测量。

5. 在某一柱上分离一样品, 得以下数据。组分 A、B 及非滞留组分 C 的保留时间分别为 2、5 和 1min。问: (1) B 停留在固定相中的时间是 A 的几倍? (2) B 的分配系数是 A 的几倍? (3) 当柱长增加一倍, 峰宽增加多少倍?

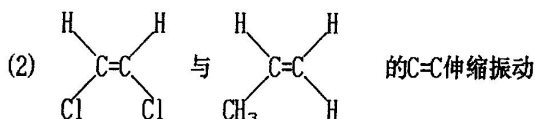
〔答〕(1) $\frac{t_{R'}_B}{t_{R'}_A} = \frac{5-1}{2-1} = 4$
 B 停留在固定相中的时间为 A 的 4 倍。
 (2) $\frac{K_B}{K_A} = \frac{t_{R'}_B}{t_{R'}_A} = 4$
 B 的分配系数是 A 的 4 倍。
 (3) $n = 16 \left(\frac{W_b}{t_{R'}} \right), W_b = \frac{4 t_{R'}}{n^{1/2}}$
 同理 $W'_b = \frac{4 \times 2 t_{R'}}{(2n)^{1/2}}$
 $\therefore \frac{W'_b}{W_b} = \frac{2}{2^{1/2}} = 1.4$
 即峰宽增加了 0.41 倍。

四. 问答题 (共 25 分)

1.

试比较下列各组红外吸收峰的强度, 并说明原因。

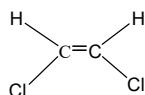
(1) C=O 与 C=C 的伸缩振动



(1) C=O

(2)

(3)



2. 下列各项对柱的塔板高度有何影响? 试解释之: (1) 增大相比; (2) 减小进样速度; (3) 提高载气的流速; (4) 减小填料的粒度; (5) 降低色谱柱的柱温。

答: (1) 增大相比将使固定液体膜厚度 d_f 增大, 这将使 Deemter 公式中的传质阻力项系数 C 值增大, 因此将使塔板高度 H 增大。

(2) 减小进样速度, 将使所有的分子并非同时进入同时进入色谱柱, 造成柱前谱峰扩宽, 而使 H 值增大。

(3) 增高载气流速, 将会因流速值不同, 而增大或减小 H。(因为板高方程中的后两项相反的效果产生竞争)。

(4) 降低填料的进粒度, 将增大填料的比表面积, 且降低了液膜的厚度, 因此, 从 Deemter 公式可知, 可减小 C 项和 A 项, 就整体而言, 会降低 H。

(5) 降低色谱柱的柱温, 将减小组分在气相和液相的扩散速率, 从 Deemter 方程式可以看出, 这将减小 B 而加大 C, 因此 H 是增大还是减小, 则将由 B, C 的相对大小来决定。

3. 什么叫梯度洗脱? 它与气相色谱中的程序升温有何异同?

按一定的程序, 连续改变流动相的配比和极性强度, 通过改变流动相载液的极性来改变被分离组分的分离因素, 以提高分离效果。分离极性相差很大的混合物。

4.三个不同质子 A, B 和 C, 其屏蔽常数大小的顺序为 $\sigma_B > \sigma_A > \sigma_C$, 试指出这三个质子共振时, 哪个质子所需外磁场强度最大? 哪一个最小? 答案: $H_B > H_A > H_C$

一. 选择题 (共 36 分)

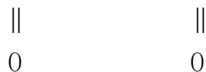
6. 下面四个电磁辐射区中, 频率最小的是----- (3)
(1) X 射线区 (2) 红外光区 (3) 无线电波区 (4) 可见光区
7. 在进行发射光谱定性和半定量分析时----- (1)
(1) 固定暗盒而移动哈特曼光栏 (2) 固定哈特曼光栏而移动暗盒
(3) 暗盒和光栏均要移动 (4) 暗盒和光栏均不移动
8. (原子吸收光谱仪与原子发射光谱仪在结构上的不同之处是---- (4)
(1) 透镜 (2) 单色器 (3) 光电倍增管 (4) 原子化器
9. 双光束分光光度计与单光束分光光度计相比, 其突出优点是---- (4)
(1) 可以扩大波长的应用范围 (2) 可以采用快速响应的检测系统
(3) 可以抵消吸收池所带来的误差 (4) 可以抵消因光源的变化而产生的误差
10. 某物质能吸收红外光波, 产生红外吸收谱图, 那么其分子结构必然是- (3)
(1) 具有不饱和键 (2) 具有共轭体系
(3) 发生偶极矩的净变化 (4) 具有对称性
11. 红外光谱法, 样品状态可以是----- (4)
(1) 气体状态 (2) 固体状态 (3) 固体、液体状态
(4) 气体、液体、固体状态都可以
12. $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ 分子的核磁共振图在自旋-自旋分裂后, 预计----- (3)
(1) 质子有 6 个精细结构 (2) 有 2 个质子吸收峰
(3) 不存在裂分 (4) 有 5 个质子吸收峰
13. 玻璃膜钠离子选择电极对钾离子的电位选择性系数为 0.002, 这意味着电极对钠离子的敏感为钾离子的倍数是----- (2)
(1) 0.002 倍 (2) 500 倍 (3) 2000 倍 (4) 5000 倍
14. 离子选择电极的电位选择性系数可用于----- (2)
(1) 估计电极的检测限 (2) 估计共存离子的干扰程度
(3) 校正方法误差 (4) 计算电极的响应斜率
15. (在气相色谱法中, 调整保留值实际上反映出了分子间的相互作用-- (2)
(1) 组分与载气 (2) 组分与固定相 (3) 组分与组分 (4) 载气与固定相
16. 若在一个 1m 长的色谱柱上测得两组分的分离度为 0.68, 若要使它们完全分离, 则柱长(m)至少应为----- (3)
(1) 0.5 (2) 2 (3) 5 (4) 9
17. 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
18. 在气-液色谱分析中, 良好的载体为----- (4)
(1) 粒度适宜、均匀, 表面积大 (2) 表面没有吸附中心和催化中心
(3) 化学惰性、热稳定性好, 有一定的机械强度 (4) (1)、(2)、(3)

二. 填空题 (共 14 分)

3. 原子吸收分析常用的火焰原子化器是由雾化器、预混合室和燃烧头。
4. 符合朗伯-比尔定律的某有色溶液, 浓度为 c 时, 透光率为 T 。浓度增大一倍时, 透光率的

对数为 $21gT_0$ 。

5. 试比较 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{H}$ 分子的红外光谱情况, 乙酸中的羰基的吸



收波数比乙醛中的羰基 更高

6. a_j 10 倍于 a_i 时, j 离子所提供的电位才等于 i 离子所提供的电位, 此时 $K_{i,j} = 0.1$

7 在气相色谱分析中, 为了测定样品中微量的碳氢有机化合物, 可采用的检测器为 氢火焰离子化检测器。

三. 计算题 (共 25 分)

3. 从色谱图测得组分 1 流出时间为 16min30s, 组分 2 流出时间为 26 min, 空气流出时间为 1min30s, 求:

- (1) 组分 2 对组分 1 的相对保留时间
- (2) 色谱柱对组分 1 的容量比
- (3) 组分 2 的分子在固定相中停留时间

[答] (1) 据 $\alpha_{2,1} = (t_{R,2} - t_0) / (t_{R,1} - t_0) = (26.0 - 1.5) / (16.5 - 1.5)$
 $= 1.63$

(2) 据 $k' = (t_{R,1} - t_0) / t_0 = (16.5 - 1.5) / 1.5 = 10.0$

(3) $t'_{R(2)} = 26.0 - 1.5 = 24.5 \text{ min}$

4. 测定水样中 Mg

的含量, 移取水样 20.00mL 置于 50mL 容量瓶中, 加入 HCl 溶液酸化后, 冲至刻度, 选择原子吸收光谱法最佳条件, 测得其吸光度为 0.200, 若另取 20.00mL 水样于 50mL 容量瓶中, 再加入含 Mg^{2+} 为 $2.00\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液 1.00mL 并用 HCl 溶液酸化后, 冲至刻度。在同样条件下, 测得吸光度为 0.225, 试求水样中含镁量 (mg/L)。

[答]

据 $A = KcL$ 设水样含 Mg^{2+} 为 c_x (mg/mL)

$$c_s V_s + c_x V_x$$

即: $A_s = KL \frac{\quad}{V}$

$$0.225 = KL \frac{2.00 \times 1.00 + c_x \times 20.00}{50.00} \quad (1)$$

$$A_x = KL \frac{c_x V_x}{V}$$

$$0.200 = KL \frac{20.00 c_x}{50.00} \quad (2)$$

$$0.225 \quad 2.00 + 20.00 c_x$$

$$0.200 \quad 20.00 c_x$$

$$c_x = 2.00 / 2.5 = 0.8 (\mu\text{g/mL}) = 0.8 (\text{mg/L})$$

四. 问答题 (共 25 分)

1. 试比较下列各组内红外吸收峰的强度, 并说明原因

- (1) 同一化学键的伸缩振动与变形振动
- (2) 同一化学键的对称伸缩振动与反对称伸缩振动
- (3) 基频峰与倍频峰

(1) 伸缩振动强 (2) 反对称伸缩振动强 (3) 基频峰强
因红外吸收峰强度与偶极矩变化大小及振动形式有关。

2.

固定液是什么? 气相色谱中对它有什么要求?

固定液是一类高沸点的有机化合物, 它广泛应用于气相色谱法中作为液体固定相。

对它要求: 热稳定性好且不易流失, 化学稳定性好, 凝固点低, 粘度小和对被测组分有一定的溶解能力。

3. 电子跃迁有哪几种类型? 这些类型的跃迁各处于什么光谱区域?

可能的跃迁类型有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 远紫外

$n \rightarrow \sigma^*$ 紫外

$\pi \rightarrow \pi^*$ 紫外

$n \rightarrow \pi^*$ 近紫外和可见

4. (本题 5 分)

何谓自旋偶合、自旋裂分? 它有什么重要性?

由于质子之间相互作用所引起的, 这种作用称自旋-自旋偶合; 由自旋偶合所引起的谱线增多的现象称自旋-自旋分裂。

由于偶合裂分现象的存在, 使我们可以从核磁共振谱上获得更多的信息, 如根据偶合常数可判断相互偶合的氢核的键的连接关系等, 这对有机物的结构剖析极为有用。

5. 简述背景吸收的产生及消除背景吸收的方法。

光谱定量分析基本关系式为: $I = aC^b$, $\log I = \log a + b \log C$

上式中, a , b 在一定条件下为常数, 在常数的情况下, 谱线强度 (I) 与被测物浓度 (C) 成正比, 这就是光谱定量分析的基本关系式。 b 称为自吸系数, 无自吸时, $b=1$, $b<1$ 时有自吸, b 愈小, 自吸愈大。 a 与试样的蒸发有关, 受试样组成、形态及放电条件等的影响。正因为 a 的情况, 在实验过程中, a 值不可能保持为一常数, a 值变化, I 随着变化, 因此, 通过测量谱线的绝对强度进行定量分析时会产生较大误差, 准确度受到影响。

假如采用内标法, 即引用内标元素的内标线与被测元素的分标线组成分析线对, 其基本关系式为: $\log (I_1/I_2) = \log a + b \log C$, 式中 I_1 和 I_2 为分析线和内标线的强度。采用测量分析线对的相对强度 (I_1/I_2) 来代替谱线绝对强度 (I) 就可以减少实验条件变化 (a 的变化) 的影响, 也即实验条件变化对谱线绝对强度有较大的影响, 但对分析线和内标线强度影响是均等的, 其相对强度受影响不大, 这样就能减少误差, 提高测定的准确度。这就是要引入内标元素, 采用内标法的原因所在。

苏州大学 分析化学 课程试卷(8) 卷

一. 选择题 (共 36 分)

6. 用洗涤的方法能有效地提高沉淀纯度的是————— (2)
(1) 混晶共沉淀 (2) 吸附共沉淀
(3) 包藏共沉淀 (4) 后沉淀
7. 电子能级差愈小, 跃迁时发射光子的 ————— (2)
(1) 能量越大 (2) 波长越长 (3) 波数越大 (4) 频率越高
8. 由原子无规则的热运动所产生的谱线变宽称为————— (4)
(1) 自然变宽 (2) 斯塔克变宽 (3) 劳伦茨变宽 (4) 多普勒变宽
9. 原子吸收光谱是————— (4)
(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
10. 红外光谱仪光源使用————— (2)
(1) 空心阴极灯 (2) 能斯特灯 (3) 氘灯 (4) 碘钨灯
11. 某一个自旋核, 产生核磁共振现象时, 吸收电磁辐射的频率大小取决于 —————(4)
(1) 样品的纯度 (2) 在自然界的丰度 (3) 样品的存在状态
(4) 外磁场强度大小
12. 离子选择电极的电位选择性系数可用于—————(3)
(1) 估计电极的检测限 (2) 估计共存离子的干扰程度
(3) 校正方法误差 (4) 计算电极的响应斜率
13. 根据范第姆特方程式, 在高流速情况下, 影响柱效的因素主要是 (1)
(1) 传质阻力 (2) 纵向扩散 (3) 涡流扩散 (4) 柱弯曲因子
14. 对于具有宽沸程组分的样品, 为了保证分离度和缩短分析时间, 色谱柱柱温的升温速度应采用—————(3)
(1) 快速升温 (2) 慢速升温 (3) 程序升温
(4) 控制在某一固定温度
15. 测定有机溶剂中的微量水, 下列四种检测器宜采用 —————(1)
(1) 热导检测器 (2) 氢火焰离子化检测器
(3) 电子捕获检测器 (4) 碱火焰离子化检测器
16. 塔板理论不能用于————— (4)
(1) 塔板数计算 (2) 塔板高度计算 (3) 解释色谱流出曲线的形状
(4) 解释色谱流出曲线的宽度与哪些因素有关
17. 在化合物 3,3-二甲基己烷的质谱图中, 下列离子峰强度最大者为 (3)
(1) m/e 29 (2) m/e 57 (3) m/e 71 (4) m/e 85
18. 在醇类化合物中, O-H 伸缩振动频率随溶液浓度的增加, 向低波数方向位移的原因是————— (2)
(1) 溶液极性变大 (2) 形成分子间氢键随之加强
(3) 诱导效应随之变大 (4) 易产生振动偶合

二. 填空题 (共 14 分)

3. 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。
4. 符合朗伯—比尔定律的一有色溶液, 当浓度改变时, 其最大吸收波长 (λ_{\max})
不变, 摩尔吸光系数不变 (均回答变或不变)。
5. 红外光谱法的固体样品的制备常采用糊状法、压片法和薄膜法等法。
6. 质子吸收峰的屏蔽效应大小可用 屏蔽系数来表示。
7. 在气相色谱分析中, 为了测定样品中微量水, 可选择的检测器为 热导池检测器。

三. 计算题 (共 25 分)

4. 有一样品含甲酸、乙酸、丙酸及不少水、苯等物质, 称取此样品 1.055g, 以环己酮作内标, 称取 0.1907g 环己酮, 加到样品中, 混合均匀后, 吸取此试液 3 μL 进样, 得到色谱图。从色谱图上测得的各组分峰面积及已知的 s' 值如下:

	甲酸	乙酸	环己酮	丙酸
峰面积 (mm^2)	14.8	72.6	133	42.4
相对响应值 s'	0.261	0.562	1.00	0.938

求: 甲酸、乙酸、丙酸的含量。

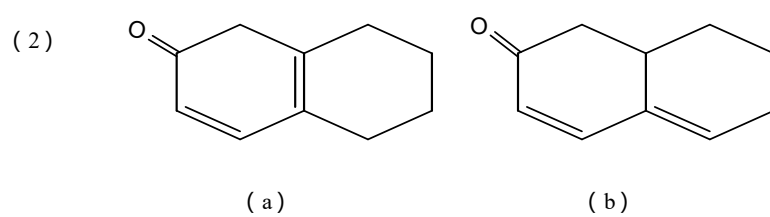
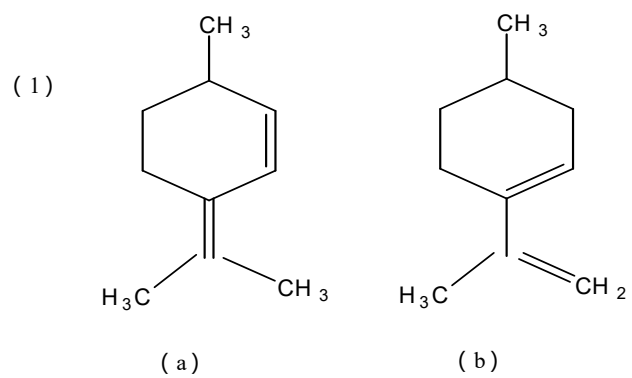
$$w(\text{甲酸}) = [(14.8/0.261) / (133/1.00)] \times (0.1907/1.055) = 0.077$$

$$w(\text{乙酸}) = [(72.6/0.562) / (133/1.00)] \times (0.1907/1.055) = 0.176$$

$$w(\text{丙酸}) = [(42.4/0.938) / (133/1.00)] \times (0.1907/1.055) = 0.061$$

四. 问答题 (共 25 分)

3. 从一张色谱流出曲线上, 你能获得哪些信息?
 组分数, 定性, 定量, 柱效, 柱选择性等
4. 在用氟离子选择电极测量水中的氟离子的浓度时, 加入缓冲溶液的作用有哪几方面?
 加入缓冲溶液控制溶液 pH 在 4~5, 目的之一是防止溶液 OH^- 浓度太大, 干扰氟离子电极的测定; 二是防止 H^+ 浓度太大生成 HF 而影响测定。
5. 能否用紫外光谱区别下列异构体?
- 1) 这两个化合物具有相同的母体基数, 且都有两个共轭的双键。但它们在共轭系统中取代基的个数不一样, 化合物 (a) 有四个, 而化合物 (b) 只有三个, 它们在紫外光区的最大吸收波长相差 5nm, 故可以用它们的紫外吸收光谱加以区别。
- (2) 这两个化合物虽然具有相同的母体基数、共轭双键数、 γ 烷基取代数。但化合物 (a) 是同环二烯且有二个 δ -烷基取代, 共增值 75nm。而 (b) 化合物有一个 δ -烷基取代, 有一个环外双键增值 23nm。这两个化合物的吸收值差为增值 75nm-23nm=52nm。故可以用它们的紫外吸收光谱区别



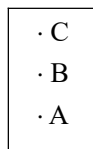
苏州大学 分析化学 课程试卷（9）卷 共 8 页

一. 选择题 (共 36 分)

5. 由图所示说明比移值 R_f 是指哪两段距离之比----- (2)

- (1) $\frac{AC}{AB}$ (2) $\frac{AB}{AC}$ (3) $\frac{AB}{BC}$ (4) $\frac{BC}{AB}$

溶剂前沿
斑点
起始



6. 常用的紫外区的波长范围是----- (1)

- (1) 200~360nm (2) 360~800nm (3) 100~200nm (4) 10^3 nm

7. 用发射光谱进行定性分析时, 作为谱线波长的比较标尺的元素是 (3)

- (1) 钠 (2) 碳 (3) 铁 (4) 硅

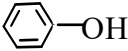
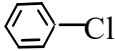
8. 原子吸收光谱分析过程中, 被测元素的原子质量愈小, 温度愈高, 则谱线的热变宽将是----- (1)

- (1) 愈严重 (2) 愈不严重 (3) 基本不变 (4) 不变

9. 在红外光谱分析中, 用 KBr 作为样品池, 这是因为----- (3)

- (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 对红外无反射

10. 在下列化合物中, 核磁共振波谱, OH 基团的质子化学位移 δ 值最大的是 (不考虑氢键影响) ----- (2)

- (1) R-OH (2) R-COOH (3)  (4) 

11. $\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | \end{array}$

丙烷 $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$, $^1\text{H-NMR}$ 谱其各组峰面积之比(由高场至低场)是(1)

$\begin{array}{ccc} | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$

- (1) 3:1 (2) 2:3:3 (3) 3:2:3 (4) 3:3:2

12. 下列说法中, 正确的是----- (4) 氟电极的电位

- (1) 随试液中氟离子浓度的增高向正方向变化
(2) 随试液中氟离子活度的增高向正方向变化
(3) 与试液中氢氧根离子的浓度无关
(4) 上述三种说法都不对

13. 对于一对较难分离的组分现分离不理想, 为了提高它们的色谱分离效率, 最好采用的措施为----- (2)

- (1) 改变载气速度 (2) 改变固定液 (3) 改变载体 (4) 改变载气性质

14. 在以下因素中, 属热力学因素的是 ----- (1)

- (1) 分配系数 (2) 扩散速度 (3) 柱长 (4) 理论塔板数

15. 在气—液色谱分析中, 组分与固定相间的相互作用主要表现为下述哪种过程? ————— (2)

(1) 吸附—脱附 (2) 溶解—挥发 (3) 离子交换 (4) 空间排阻

16. 下列检测器分析甜菜萃取液中痕量的含氯农药宜采用—— (3)

(1) 热导检测器 (2) 氢火焰离子化检测器
(3) 电子捕获检测器 (4) 碱火焰离子化检测器

17. 在液相色谱中, 梯度洗脱最宜于分离 ————— (4)

(1) 几何异构体 (2) 沸点相近, 官能团相同的试样
(3) 沸点相差大的试样 (4) 分配比变化范围宽的试样

18. 原子吸收光度法中的背景干扰表现为下述哪种形式? ———— (3)

(1) 火焰中被测元素发射的谱线 (2) 火焰中干扰元素发射的谱线
(3) 光源产生的非共振线 (4) 火焰中产生的分子吸收

二. 填空题 (共 14 分)

3. 用原子吸收光谱法测定时, 火焰中的固体微粒会对光源发出的辐射产生散射现象, 因而使吸光度 变大。

4. 摩尔吸光系数的物理意义是当吸光物质的浓度为 1mol/L, 液层厚度为 1cm 时, 某溶液对特定波长光的吸光度

5. 红外光谱法的液体样品的制备常采用 液膜法、溶液池 (或液体池) 法 等法。

6. 在核磁共振实验中, 将样品管转动的目的是使 样品经受的磁场更加均匀。

7. 在气相色谱分析中, 为了测定样品中微量有机硫化物, 可选择的检测器为火焰光度检测器。

三. 计算题 (共 25 分)

3. 试计算 CH_3SH 中, $(M+2)/M$ 的值。已知 ^{13}C 、 ^2H 和 ^{34}S 的丰度分别为 1.08, 0.02 和 4.40
 $(M+2)/M = [(1.08 \times 1 + 0.02 \times 4)^2 / 200 + 1 \times 4.40] / 100 = 4.41 / 100$

4. 已知 CH_3X 中, C-H 键力常数 $k = 5.0 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$, 计算其振动频率。

$$\therefore \sigma = 1307 \sqrt{\frac{k}{M}}$$

$$M = 12 \times 1 / (12 + 1) = 12/13$$

$$\sigma = 1307 \sqrt{\frac{5.0 \times 13}{12}} = 3042 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

5. 分析某农药生产过程中的中间体含量时, 已知反应液中含有部分苯甲酸、三氯乙醛、农药中间体, 部分水和 HCl 等, 现称取 1.5000g 样品, 并加入 0.1050g 氯乙酸为内标, 混匀后, 吸取 2.0 μL 进样, 从分析结果和查表得如下数据:

	苯甲酸	三氯乙醛	农药中间体	氯乙酸
峰面积	42.2	36.4	98.0	121.0
相对灵敏度 S'	0.762	0.547	0.918	1.00

试求苯甲酸、三氯乙醛和农药中间体的质量分数。

[答]

$$S' = \frac{A u_1 F}{u_2 m} \quad \text{而对各种物质来说 } u_1, u_2, F \text{ 均相同}$$

$$\frac{S_1'}{S_4'} = \frac{A_1 m_4}{A_4 m_1}, \quad m_1 = \frac{A_1 m_4 S_4'}{A_4 S_1'} = \frac{42.2 \times 0.1050 \times 1.00}{121 \times 0.762} = 0.04806 \text{ g}$$

$$w_1 = \frac{0.04806}{1.500} = 0.032$$

同理:

$$m_2 = \frac{A_2 m_4 S_4'}{A_4 S_2'} = \frac{36.4 \times 0.1050 \times 1.00}{121 \times 0.547} = 0.05775 \text{ g}$$

$$w_2 = \frac{0.05775}{1.500} = 0.0385$$

$$m_3 = \frac{A_3 m_4 S_4'}{A_4 S_3'} = \frac{98.0 \times 0.1050 \times 1.00}{121 \times 0.918} = 0.09264 \text{ g}$$

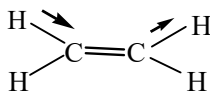
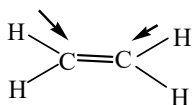
$$w_3 = \frac{0.09264}{1.500} = 0.0618$$

四. 问答题 (共 25 分)

1. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 分子有如下运动, 指出哪些振动有活性, 哪些没有活性。

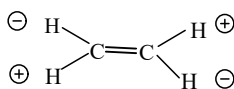
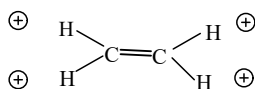
(1) C-H 伸缩

(2) C-H 伸缩



(3) CH_2 摇摆

(4) CH_2 扭动



(1) 有, (2) 无, (3) 有, (4) 无

2. 写出乙烷分子中 C-C σ 键均裂、异裂、半异裂的反应式。

均裂: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}\cdot + \cdot\text{CH}_3$

异裂: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}^+ + :\text{CH}_3^-$

半异裂: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}^+ + \cdot\text{CH}_3^-$

3. 如何区别紫外吸收光谱曲线中的 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁?

它们的摩尔吸收系数差异很大, 故可用摩尔吸收系数不同加以区别; 也可

在不同极性溶剂中测定最大吸收波长, 观察红移合紫移, 以区别这两种跃迁类型。

5. 某人制备了一根填充色谱柱, 用组分 A 和 B 为测试样测得该柱理论塔板数为 4500, 因而推断 A 和 B 在该柱上一定能得到很好的分离, 该人推断正确吗? 简要说明理由。

不正确, 决定两组分能否分离的关键是热力学参数, 选择性因子 α , 如果 $\alpha=1$, 无论色谱柱柱效如何高, A、B 两组分是无法分离的。

苏州大学 分析化学 课程试卷（10）卷

一. 选择题 (共 36 分)

6. 在原子吸收分析的理论中, 用峰值吸收代替积分吸收的基本条件之一是
————— (1)
(1) 光源发射线的半宽度要比吸收线的半宽度小得多
(2) 光源发射线的半宽度要与吸收线的半宽度相当
(3) 吸收线的半宽度要比光源发射线的半宽度小得多
(4) 单色器能分辨出发射谱线, 即单色器必须有很高的分辨率
7. 在原子吸收法中, 原子化器的分子吸收属于————— (3)
(1) 光谱线重叠的干扰 (2) 化学干扰 (3) 背景干扰 (4) 物理干扰
8. 指出下列哪种是紫外可见分光光度计常用的光源————— (4)
(1) 硅碳棒 (2) 激光器 (3) 空心阴极灯 (4) 卤钨灯
9. 一种能作为色散型红外光谱仪色散元件的材料为 ————— (3)
(1) 玻璃 (2) 石英 (3) 卤化物晶体 (4) 有机玻璃
10. 红外光谱法, 样品状态可以是————— (4)
(1) 气体状态 (2) 固体状态 (3) 固体、液体状态
(4) 气体、液体、固体状态都可以
11. 在核磁共振实验中能够测量到净的吸收, 其原因是————— (1)
(1) 处于较低自旋能级的核比较高能级的核稍多, 以及核的自旋—晶格弛豫
(2) 处于较低自旋能级的核比较高能级的核稍多, 以及核的自旋—自旋弛豫
(3) 处于较低自旋能级的核比较高能级的核稍少, 以及核的非辐射弛豫
(4) 处于较低自旋能级的核比较高能级的核稍多, 以及电子的屏蔽
12. 玻璃膜钠离子选择电极对钾离子的电位选择性系数为 0.002, 这意味着电极对钠离
离————— (2)
(1) 0.002 倍 (2) 500 倍 (3) 2000 倍 (4) 5000 倍
13. 根据范第姆特方程式, 在高流速情况下, 影响柱效的因素主要是 (1)
(1) 传质阻力 (2) 纵向扩散 (3) 涡流扩散 (4) 柱弯曲因子
14. 应用 GC 法定量分析样品中各组分含量时, 它们之间的分离度至少应为
————— (3)
(1) 0.50 (2) 0.75 (3) 1.0 (4) 1.5
15. 在高固定液含量色谱柱的情况下, 为了使柱效能提高, 可选用 (1)
(1) 适当提高柱温 (2) 增加固定液含量
(3) 增大载体颗粒直径 (4) 增加柱长
16. 热导池监测器是一种————— (1)
(1) 浓度型监测器 (2) 质量型检测器
(3) 只对含碳、氢的有机化合物有响应的检测器
(4) 只对含硫、磷化合物有响应的检测器
17. 硅藻土型载体, 使用前处理的目的是 ————— (3)
(1) 增大表面积 (2) 使粒度细小、均匀
(3) 除去表面吸附中心和催化中心 (4) 增加机械强度和热稳定性
18. 非火焰原子吸收法的主要缺点是————— (3)
(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 14 分)

3. 原子在高温下被激发而发射某一波长的辐射, 但周围温度较低的同种原子(包括低能级原子或基态原子)会吸收这一波长的辐射, 这种现象称为自吸。

4. 有色溶液的光吸收曲线(吸收光谱曲线)是以波长 λ (nm)为横坐标, 以吸光度为纵坐标绘制的。

5. 核磁共振的化学位移是由于核外电子云所产生的屏蔽作用大小不同而造成的, 化学位移值是以TMS (四甲基硅烷) ($\delta=0$)为相对标准制定出来的。

6. 离子选择电极电位的修正公式为: $\varphi = \varphi^\circ + (0.059/Z_A) \lg(\alpha_A + K_{A,B} \alpha_B^{Z_A/Z_B})$

(1) 若 $K_{A,B} \ll 1$ 该电极的主要响应离子为A 离子;

(2) 若 $K_{A,B} \gg 1$ 该电极的主要响应离子为B 离子。

7. 气相色谱的固定相大致可分为两类, 它们是固体固定相和液体固定相。

三. 计算题 (共 25 分)

3. 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, 问 C=O 吸收峰的波数是多少?

[答] $\tilde{\nu} \approx 1/\lambda$, $\tilde{\nu}(\text{C-O}) = 10^4 / 8.96 = 1116 \text{cm}^{-1}$

$$\tilde{\nu}(\text{C=O}) \quad [k(\text{C=O})]^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{\tilde{\nu}(\text{C=O})}{\tilde{\nu}(\text{C-O})} = \frac{[k(\text{C=O})]^{\frac{1}{2}}}{[k(\text{C-O})]^{\frac{1}{2}}}, \quad \tilde{\nu}(\text{C=O}) = \tilde{\nu}(\text{C-O}) [k(\text{C=O})/k(\text{C-O})]^{\frac{1}{2}}$$

$$\tilde{\nu}(\text{C-O}) \quad [k(\text{C-O})]^{\frac{1}{2}} \quad = 1116 \times (2.42)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 1116 \times 1.56 = 1714 \text{cm}^{-1}$$

4. $1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液在波长 450nm 和 530nm 处的吸光度 A 分别为 0.200 和 0.050 。
 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 的 KMnO_4 溶液在 450nm 处无吸收, 在 530nm 处吸光度为 0.420 。今测得某 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KMnO_4 的混合液在 450nm 和 530nm 处吸光度分别为 0.380 和 0.710 。试计算该混合溶液中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KMnO_4 浓度。假设吸收池长为 10mm 。

$$\because \lambda = 530\text{nm} \quad \text{KMnO}_4 \quad A = 0.420 = \epsilon_{\text{Mn}}^{530} \times 1 \times 1.0 \times 10^{-4} \quad \epsilon_{\text{Mn}}^{530} = 4200 \text{L/mol} \cdot \text{cm}$$

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad A = 0.050 = \epsilon_{\text{Cr}}^{530} \times 1 \times 1.0 \times 10^{-3} \quad \epsilon_{\text{Cr}}^{530} = 50 \text{L/mol} \cdot \text{cm}$$

$$\lambda = 450\text{nm} \quad \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad A = 0.200 = \epsilon_{\text{Cr}}^{450} \times 1 \times 1.0 \times 10^{-3} \quad \epsilon_{\text{Cr}}^{450} = 200 \text{L/mol} \cdot \text{cm}$$

\because 在 $\lambda = 450\text{nm}$ 时 KMnO_4 无吸收

$$\therefore 0.380 = \epsilon_{\text{Cr}}^{450} \times 1 \times C_{\text{Cr}} \quad \therefore C_{\text{Cr}} = 0.380/200 = 1.9 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

\therefore 在 $\lambda = 530\text{nm}$ 时

$$0.710 = 50 \times 1 \times 1.9 \times 10^{-3} + 4200 \times 1 \times C_{\text{Mn}} \quad \therefore C_{\text{Mn}} = 1.46 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

四. 问答题 (共 25 分)

1. ^1H 、 ^{19}F 、 ^{13}C 核的核磁矩分别为 2.79 、 2.63 、 0.70 , 当它们在磁场强度相同的磁场中时, 哪一种磁核的共振频率最大? 为什么?

^1H 核

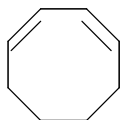
$$\because \nu_{\text{共}} = 2\mu\text{H} \cdot /h$$

当 H 。一定时, $\nu_{\text{共}} \propto \mu$, 而 ^1H 的核磁矩最大, 因此其共振频率最大。

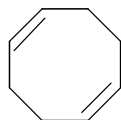
2. 试指出紫外吸收光谱法中用来定性的参数有哪些?

ϵ_{max} 和 λ_{max}

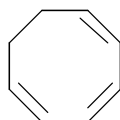
3. 指出下列化合物的紫外吸收波长, 按由长波到短波吸收波长排列。



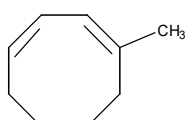
(1)



(2)



(3)



(4)

(3) > (4) > (1) > (2)

4. 在原子吸收分析中为什么常选择共振线作吸收线?

这种从基态到第一激发态间的直接跃迁又最易发生, 因此对大多数元素来说, 共振线是元素的灵敏线。在原子吸收分析中, 就是利用处于基态的待测原子蒸气对从光源辐射的共振线的吸收来进行分析的。

1. 已知下列单键伸缩振动中

	C-C	C-N	C-O
键力常数 k (N/cm)	4.5	5.8	5.0
吸收峰波长 $\lambda/\mu\text{m}$	6	6.46	6.85

请写出三者键振动能级之差的顺序, 并解释理由。

(1) $\text{C-C} > \text{C-N} > \text{C-O}$

(2) 因为 $\Delta E = h\nu$, $\Delta E = ch\bar{\nu}$, c, h 为常数

所以 ΔE 与 $\bar{\nu}$ 成正比, $\bar{\nu} = 10^4/\lambda$

ΔE 与 λ 成反比

2. 在气相色谱分析中, 为了测定下列物质, 各应选用哪种检测器为宜?

(1) 农作物中含氯农药的残留量; (2) 酒中水的含量; (3) 啤酒中微量硫化物的含量;
(4) 分离和分析苯和甲苯的异构体。

(1) 电子捕获 (2) 热导池 (3) 火焰光度 (4) 氢火焰离子化

5. 下列各项对柱的塔板高度有何影响? 试解释之:

增大相比; (2) 减小进样速度; (3) 提高载气的流速; (4) 减小填料的粒度; (5) 降低色谱柱的柱温。

(1) 增大相比将使固定液体膜厚度 d_f 增大, 这将使 Deemter 公式中的传质阻力项系数 C 值增大, 因此将使塔板高度 H 增大。

(2) 减小进样速度, 将使所有的分子并非同时进入同时进入色谱柱, 造成柱前谱峰扩宽, 而使 H 值增大。

(3) 增高载气流速, 将会因流速值不同, 而增大或减小 H 。(因为板高方程中的后两项相反的效果产生竞争)。

(4) 降低填料的进粒度, 将增大填料的比表面积, 且降低了液膜的厚度, 因此, 从 Deemter 公式可知, 可减小 C 项和 A 项, 就整体而言, 会降低 H 。

(5) 降低色谱柱的柱温, 将减小组分在气相和液相的扩散速率, 从 Deemter 方程式可以看出, 这将减小 B 而加大 C , 因此 H 是增大还是减小, 则将由 B, C 的相对大小来决定

苏州大学 分析化学 课程试卷 (11) 卷

一. 选择题 (共 36 分)

5. 用纸层分析法分离 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} ，以丙酮-正丁醇-浓 HCl 为展开剂。若展开剂的前沿与原点的距离为 13cm，而 Co^{2+} 斑点中心与原点的距离为 5.2cm，则 Co^{2+} 的比移值(R_f)为--- (3)
(1) 0.63 (2) 0.54 (3) 0.40 (4) 0.36
6. 基于发射原理的分析方法是----- (1)
(1) 光电比色法 (2) 荧光光度法 (3) 紫外及可见分光光度法 (4) 红外光谱法
7. 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----- (2)
(1) 一氯甲烷 (2) 丙酮 (3) 1, 3-丁二烯 (4) 甲醇
8. 对于含 N 个原子的非线性分子，其红外谱----- (3)
(1) 有 $3N-6$ 个基频峰 (2) 有 $3N-6$ 个吸收峰
(3) 有少于或等于 $3N-6$ 个基频峰
(4) 有少于或等于 $3N-6$ 个吸收峰
9. 下述原子核中，自旋量子数不为零的是----- (1)
(1) $^{19}_9\text{F}$ (2) $^{12}_6\text{C}$ (3) $^{16}_8\text{O}$ (4) ^4_2He
10. 用核磁共振波谱法测定有机物结构，样品应是----- (2)
(1) 单质 (2) 纯物质 (3) 混合物 (4) 任何样品
11. pH 玻璃电极产生的不对称电位来源于----- (1)
(1) 内外玻璃膜表面特性不同 (2) 内外溶液中 H^+ 浓度不同
(3) 内外溶液的 H^+ 活度系数不同 (4) 内外参比电极不一样
12. 在气相色谱分析中，用于定性分析的参数是----- (1)
(1) 保留值 (2) 峰面积 (3) 分离度 (4) 半峰宽
13. 气相色谱分析影响组分之间分离程度的最大因素是----- (2)
(1) 进样量 (2) 柱温 (3) 载体粒度 (4) 气化室温度
14. 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
15. 在液相色谱中，范氏方程中的哪一项对柱效能的影响可以忽略不计？----- (2)
(1) 涡流扩散项 (2) 分子扩散项 (3) 固定相传质阻力项 (4) 流动相中的传质阻力
16. 空心阴极灯中对发射线半宽度影响最大的因素是----- (4)
(1) 阴极材料 (2) 阳极材料 (3) 内充气体 (4) 灯电流
17. 已知原子吸收光谱计狭缝宽度为 0.5mm 时，狭缝的光谱通带为 1.3nm，所以该仪器的单色器的倒线色散率为：----- (1)
(1) 每毫米 2.6nm (2) 每毫米 0.38nm (3) 每毫米 26nm (4) 每毫米 3.8nm

二. 填空题: (共 14 分)

3. 在原子吸收法中常加入消电离剂以克服__电离干扰__。一般，消电离剂的电离电位越__低__则效果越好。
4. 分子伸缩振动的红外吸收带比__弯曲震动__的红外吸收带在更高波数位置。
5. ^1_1H 在磁场作用下，裂分为__2__个能级，其低能级的磁量子数为__ $m = +1/2$ __
6. 被分离组分与固定液分子的性质越类似，它们之间的作用力越__大__，该组分的分配系数 K 就

越 大 , 其保留时间也就越 长 。

7. 分子对红外辐射产生吸收要满足的条件是

(1) 选择吸收能量 (能量匹配)

(2) 分子中相邻两原子具有不同的电子云密度 (能产生偶极矩变化)

三. 计算题: (共 25 分)

3. 烃类化合物中 C—H 的伸缩振动

烷烃—C—H, 烯烃=C—H 炔烃≡C—H

键力常数 (N / cm) 4.7 5.1 5.9

求烷、烯、炔烃中 C—H 伸缩振动吸收峰的近似波数。

[答] $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k/\mu}$, $\bar{\nu} = 1307 \sqrt{k/\mu}$

$\mu = 0.923$ ($\mu = 12 \times 1 / (12+1) = 12/13 = 0.923$)

烷烃 —C—H,

$\bar{\nu}_1 = 1307 \times \sqrt{4.7/0.923} = 1307 \times \sqrt{5.09} = 2953 \text{ cm}^{-1}$

烯烃 =C—H,

$\bar{\nu}_2 = 1307 \times \sqrt{5.1/0.923} = 1307 \times \sqrt{5.52} = 3072 \text{ cm}^{-1}$

炔烃 ≡C—H,

$\bar{\nu}_3 = 1307 \times \sqrt{5.9/0.923} = 1307 \times \sqrt{6.39} = 3304 \text{ cm}^{-1}$

四. 问答题 (25 分)

1. 原子吸收、紫外—可见及红外光谱仪都由光源、单色器、吸收池和检测系统等部件组成, 但部件放置的位置是不同的, 这是为什么?

[答] UV-VIS; AAS 及 IR; 避免 AAS 火焰中非吸收光的干扰和使 IR 光谱能获得精细结构

2. HCl 的振动吸收发生于 2886cm^{-1} 处, 对于 DCl 相应的峰在什么波长? ($A_r(\text{Cl}) = 35.5$)

[答] μ_1 为 HCl 的 μ μ_2 为 DCl 的 μ

$$\mu = (M_1 \cdot M_2) / (M_1 + M_2) \quad \mu_1/\mu_2 = [(3505/36.5) / (71/37.5)] = 0.515$$

$$\bar{\nu}_2/\bar{\nu}_1 = (\mu_1/\mu_2)^{1/2}$$

$$\bar{\nu}_2 = (\mu_1/\mu_2)^{1/2} \bar{\nu}_1$$

$$\bar{\nu}_{\text{HCl}} = 2886 \cdot (0.515)^{1/2} = 2072\text{cm}^{-1}$$

3. 一个离子选择电极的膜可示意如下:

β' α' α β
溶液 I | 膜 | 溶液 II

请说明这里三个 $\phi(\beta', \alpha')$, $\phi(\alpha', \alpha)$ 和 $\phi(\alpha, \beta)$ 属于那一类的电位。

[答] $\phi(\beta', \alpha)$ 和 $\phi(\alpha, \beta)$ 为 Donnan (道南) 电位, $\phi(\alpha', \alpha)$ 为扩散电位。

4. 在液相色谱中, 提高色谱柱柱效最有效的途径是什么? 简述理由。

减小填料粒度, $H \propto dp^2$, 同时也减小了孔穴的深度。

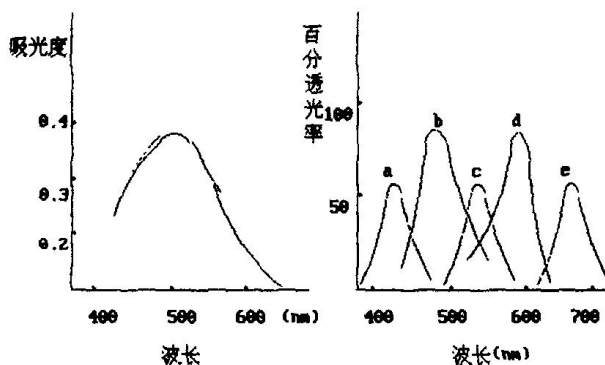
苏州大学 分析化学 课程试卷 (12) 卷

选择题 (共 36 分)

5. 用纸上色层上行法分离物质 A 和 B 时, 已知 A 组分的比移值 $R_f(A)=0.45$, B 组分的比移值 $R_f(B)=0.63$ 。欲使分离后, A、B 两组分的斑点中心之间的距离为 2.0cm, 那么色层用的滤纸条的长度(cm) 至少应为----- (3)
- (1) 9 (2) 10 (3) 11 (4) 15
6. 频率 $\nu = 10^{15} \text{Hz}$ 属于下列哪一种光谱区----- (3)
- (已知: 光速 $c = 3.0 \times 10^{10} \text{cm / s}$)
- (1) 红外区 (2) 可见区 (3) 紫外区 (4) 微波区
7. 几种常用光源中, 产生自吸现象最小的是----- (2)
- (1) 交流电弧 (2) 等离子体光源 (3) 直流电弧 (4) 火花光源
8. 为了消除火焰原子化器中待测元素的发光干扰, 应采取的措施是 (2)
- (1) 直流放大 (2) 交流放大 (3) 扣除背景 (4) 数字显示
9. 荧光分析是基于测量----- (2)
- (1) 辐射的吸收 (2) 辐射的发射 (3) 辐射的散射 (4) 辐射的折射
10. 用比色法测定邻菲罗啉一亚铁配合物时, 配合物的吸收曲线, 如图 1 所示, 今有 a、b、c、d 滤光片可供选用, 它们的透光曲线如图 2 所示, 你认为应选的滤光片为----- (b)

图 1

图 2



邻菲罗啉一亚铁吸收曲线 滤光片的透光曲线 (a,b,c,d,e 为滤光片)

11. 助色团对谱带的影响是使----- (1)
- (1) 波长变长 (2) 波长变短 (3) 波长不变 (4) 谱带蓝移
12. 并不是所有的分子振动形式其相应的红外谱带都能被观察到, 这是因为----- (2)
- (1) 分子既有振动运动, 又有转动运动, 太复杂
- (2) 分子中有些振动能量是简并的
- (3) 因为分子中有 C、H、O 以外的原子存在
- (4) 分子某些振动能量相互抵消了
13. 化合物 $\text{Cl-CH}_2\text{-Cl}$ $^1\text{H-NMR}$ 谱图上为----- (1)
- (1) 1 个单峰 (2) 1 个三重峰 (3) 2 个二重峰 (4) 2 个三重峰
14. 玻璃电极在使用前一定要在水中浸泡几小时, 目的在于----- (2)

- (1) 清洗电极 (2) 活化电极 (3) 校正电极 (4) 除去沾污的杂质
15. 在气相色谱分析中, 用于定量分析的参数是----- (4)
- (1) 保留时间 (2) 保留体积 (3) 半峰宽 (4) 峰面积
16. 在气相色谱分析中, 要使分配比增加, 可以采取----- (3)
- (1) 增加柱长 (2) 减小流动相速度 (3) 降低柱温 (4) 增加柱温
17. 在气-固色谱分析中, 色谱柱内装入的固定相为----- (4)
- (1) 一般固体物质 (2) 载体 (3) 载体+固定液 (4) 固体吸附剂
18. 应用 GC 方法来测定痕量硝基化合物, 宜选用那种检测器----- (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) 火焰光度检测器

二. 填空题 (共 14 分)

3. 分子对红外辐射产生吸收要满足的条件是 (1) 选择吸收能量 (量子化能级能量差) (2) 分子中相邻两原子具有不同的电子云密度 (能产生偶极矩变化)
4. 核磁共振波谱法, 是由于样品在强磁场作用下, 用适宜频率的电磁辐射照射, 使 具有磁性的原子核 吸收能量, 发生能级跃迁而产生的。
5. Br^- 离子选择电极有 Cl^- 离子干扰时, 选择系数可写作: $_{i,j} K^{Pot} \quad K_{\text{Br}^-, \text{Cl}^-}^{Pot}$ 。
6. 色谱法按两相状态可分为 气相色谱 (它包括 气液色谱 和 气固色谱) 及 液相色谱 (它包括 液液色谱 和 液固色谱)。
7. 红外光区在可见光区和微波光区之间, 习惯上又将其分为三个区: 远红外光区, 中红外光区 和 近红外光区, 其中 中红外光区 的应用最广。

三. 计算题 (共 25 分)

3. 某化合物的最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}} = 280\text{nm}$, 光线通过该化合物的 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 溶液时, 透过率为 50% (用 2cm 吸收池), 求该化合物在 280nm 处的摩尔吸收系数。

$$\because A = \epsilon b c, \text{ 而 } A = -\lg T \%$$

$$\therefore \epsilon = (-\lg T \% / b c) = -\lg 0.5 \% / (1.0 \times 10^{-5} \times 2)$$

$$\epsilon = 1.5 \times 10^4$$

4. 有一样品含甲酸、乙酸、丙酸及不少水、苯等物质, 称取此样品 1.055g, 以环己酮作内标, 称取 0.1907g 环己酮, 加到样品中, 混合均匀后, 吸取此试液 3 μL 进样, 得到色谱图。从色谱图上测得的各组分峰面积及已知的 S' 值如下:

	甲酸	乙酸	环己酮	丙酸
峰面积	14.8	72.6	133	42.4
相对响应值 S'	0.261	0.562	1.00	0.938

求: 甲酸、乙酸、丙酸的含量。

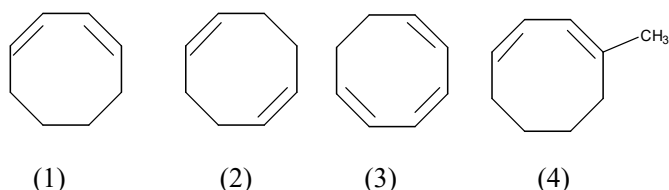
$$w(\text{甲酸}) = [(14.8/0.261) / (133/1.00)] \times (0.1907/1.055) = 0.077$$

$$w(\text{乙酸}) = [(72.6/0.562) / (133/1.00)] \times (0.1907/1.055) = 0.176$$

$$w(\text{丙酸}) = [(42.4/0.938) / (133/1.00)] \times (0.1907/1.055) = 0.061$$

四. 问答题 (共 25 分)

1. 指出下列化合物的紫外吸收波长, 按由长波到短波吸收波长排列。



(3) > (4) > (1) > (2)

2. (本题 5 分)

在液相色谱中，范氏方程中哪一项对柱效能的影响可以忽略不计？为什么？

由于组分在液相中的扩散系数比在气相中的扩散系数小 4~5 个数量级。因此，在液相色谱中，范氏方程中的分子扩散项对柱效能的影响很小，可以忽略不计。

3. 气相色谱仪的基本设备包括哪几部分？各有什么作用？

由五大系统组成：气路系统，进样系统，分离系统，温控系统和记录系统作用：

气路系统：供给连续稳定的载气。

进样系统：将液体或固体试样，在进入色谱柱前瞬间气化，然后快速定量地转入到色谱柱中。

分离系统：用于混合物各组分的分离

温控系统：设定，控制，测量色谱柱炉，气化室，检测器三处的温度。

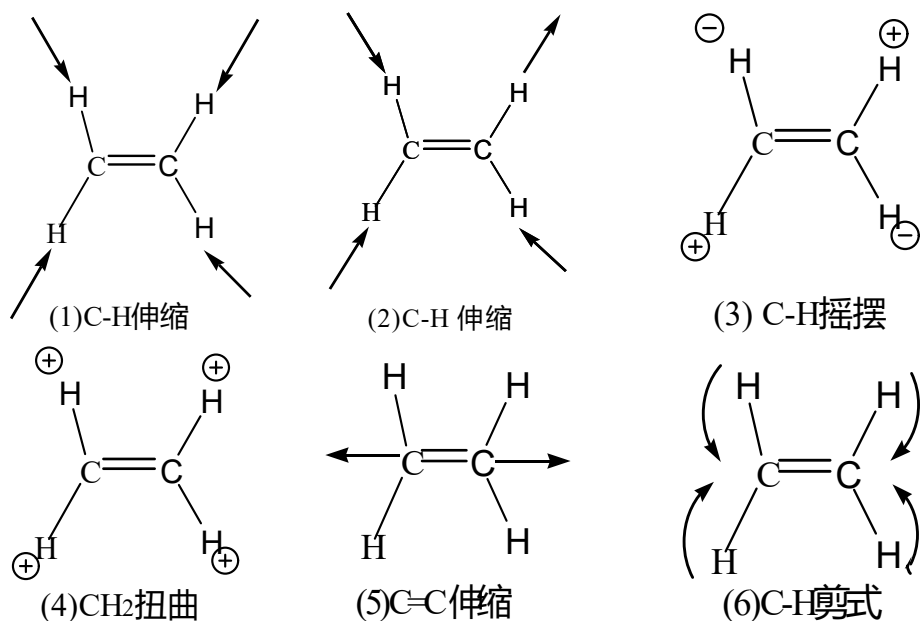
记录系统：将载气里被分离组分的量转变为易于测量的信号。

4. 何谓助色团与生色团？试举例说明。

能使吸收峰波长向长波长方向移动的杂原子基团称为助色团，如 $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{SR}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ 。

若在饱和碳氢化合物中引入含有 π 键的不饱和基团，将使这一化合物的最大吸收峰波长移至紫外及可见区范围内，这种基团称为生色团，如 $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{O}-$, $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{S}-$, $-\text{N}=\text{O}$ 等。

5. 下列是一些乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 的正常振动模式。试指出它们在红外光谱上，哪些是红外活性的？哪些是非红外活性的？



判断法则应为：若振动前后引起偶极矩的变化者，是具有红外活性的，否则为非红外活性的。因此具有红外活性者为：(2)，(4)，(6)，；非红外活性者为：(1)，(3)，(5)。

苏州大学 分析化学 课程试卷 (13) 卷

一. 选择题 (共 36 分)

5. 设有一 A—B 两组分混合溶液, 已知 $R_f(A)=0.40$, $R_f(B)=0.60$ 。 如果色层用的滤纸条长度为 20cm, 则 A-B 组分色层后的斑点中心相距最大距离 (cm) 可----- (3)
- (1) 2.0 (2) 3.0 (3) 4.0 (4) 5.0
6. 测量光谱线的黑度可以用----- (3)
- (1) 比色计 (2) 比长计 (3) 测微光度计 (4) 摄谱仪
7. 影响原子吸收线宽度的最主要因素是----- (4)
- (1) 自然宽度 (2) 赫鲁兹马克变宽
(3) 斯塔克变宽 (4) 多普勒变宽
8. 原子化器的主要作用是: ----- (1)
- (1) 将样品中待测元素转化为基态原子
(2) 将样品中待测元素转化为激发态原子
(3) 将样品中待测元素转化为中性分子
(4) 将样品中待测元素转化为离子
9. 许多化合物的吸收曲线表明, 它们的最大吸收常常位于 200—400nm 之间, 对这一光谱区应选用的光源为----- (1)
- (1) 氘灯 (2) 能斯特灯 (3) 钨灯 (4) 氢灯
10. 助色团对谱带的影响是使谱带----- (1)
- (1) 波长变长 (2) 波长变短 (3) 波长不变 (4) 谱带蓝移
11. 红外吸收光谱的产生是由于----- (3)
- (1) 分子外层电子、振动、转动能级的跃迁
(2) 原子外层电子、振动、转动能级的跃迁
(3) 分子振动—转动能级的跃迁
(4) 分子外层电子的能级跃迁
12. 化合物 $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ $^1\text{H-NMR}$ 谱图上为----- (1)
- (1) 1 个单峰 (2) 1 个三重峰 (3) 2 个二重峰 (4) 2 个三重峰
13. 玻璃膜钠离子选择电极对氢离子的电位选择性系数为 100, 当钠电极用于测定 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L Na}^+$ 离子时, 要满足测定的相对误差小于 1%, 则试液的 pH 值应当控制在大于----- (4)
- (1) 3 (2) 5 (3) 7 (4) 9
14. 涉及色谱过程热力学和动力学两方面因素的是----- (2)
- (1) 保留值 (2) 分离度 (3) 相对保留值 (4) 峰面积
15. 在气—液色谱分析中, 色谱柱中的固定相为----- (4)
- (1) 一般固体物质 (2) 固体吸附剂 (3) 载体 (4) 载体+固定液
16. 在气相色谱分析中, 相邻两组分的分离度与下述哪些参数有关, 最正确的说法----- (4)
- (1) 保留指数 (2) 相邻两组分保留值之差
(3) 相邻两组分峰底宽之和 (4) (2)、(3)
17. 在 GC 法中, 组分与载体间发生相互作用, 结果常会导致----- (3)
- (1) 峰变窄 (2) 涡流扩散作用增大

(3) 产生拖尾峰 (4) 检测器灵敏度降低

18. 今要测定 ^{14}N 和 ^{15}N 的天然丰度, 宜采用下述哪一种仪器分析方法? (3)

(1) 原子发射光谱 (2) 气相色谱 (3) 质谱 (4) 色谱—质谱联用

二. 填空题: (共 14 分)

3. 试比较 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 分子的红外光谱情况, 乙酸中的羰基的吸收波数比乙醛中的羰基更高。

4. 核磁共振波谱法中, 将卤代甲烷: CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I 质子的 δ 值按逐渐增大的顺序排列如下 $\text{CH}_3\text{I} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_3\text{F}$ 。

5. pH 玻璃电极在使用前必须用蒸馏水浸泡。

6 当载气线速越小, 范氏方程中的分子扩散项越大, 用相对分子质量小的气体作载气有利。

7. 多组分分光光度法可用解联立方程的方法求得各组分的含量, 这是基于各组分在同一波长下吸光度有加合性。

三. 计算题: (共 25 分)

3. 某亚铁螯合物的摩尔吸光系数为 12000, 若采用 1.00cm 的吸收池, 欲把透光度读数限制在 0.200 至 0.650 之间, 分析的浓度范围是多少?

$$c = -\lg T / (\epsilon b)$$

$$c_1 = -\lg 0.200 / (12000 \times 1.00) = 5.82 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$c_2 = -\lg 0.650 / (12000 \times 1.00) = 1.56 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{故范围为: } 1.56 \times 10^{-5} \sim 5.82 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

4. 根柱长为 1m 的色谱柱分离含有 A,B,C,D 四个组分的混合物, 它们的保留时间分别为 6.4min, 14.4min, 15.4min, 20.7min, 其峰底宽 Y 分别为 0.45min, 1.07min, 1.16min, 1.45min。试计算:

(1) 各谱峰的理论塔板数;

(2) 它们的平均塔板数;

(3) 平均塔板高度。

$$(1) n_A = 16 \times (6.4/0.45)^2 = 3236$$

$$n_B = 16 \times (14.4/1.07)^2 = 2898$$

$$n_C = 16 \times (15.4/1.16)^2 = 2820$$

$$n_D = 16 \times (20.7/1.45)^2 = 3261$$

$$(2) n_A + n_B + n_C + n_D = 12215$$

$$n_{\text{平}} = 12215/4 = 3054$$

$$(3) H_{\text{平}} = 1000 / (3.05 \times 10^3) = 0.33 \text{ mm}$$

四. 问答题 (共 25 分)

1. 请简要说明样品在火焰原子化器中原子化的历程。并说明在火焰中影响原子化效率的因素是什么?

[答] 历程: 喷雾, 雾滴破碎, 脱水, 去溶剂, 挥发成分子, 原子化

影响原子化效率的因素 (火焰中) 1 火焰类型与组成 2 控制合适的火焰温度 3 蒸气中基态原子的一部分可能吸收热能而被激发或电离, 也可能生成分子状态, 也会影响原子化效率。

2. 试述质谱仪的主要部件及其功能。

[答] 真空系统, 进样系统, 电离室, 加速室, 离子分析器, 检测系统。

3. 分析宽沸程组分的混合物时, 应采用哪种气相色谱法?

程序升温气相色谱法

4. 何谓反相液相色谱法? 何谓正相液相色谱法?

固定相为非极性流动相极性的液相色谱为反相液相色谱, 正相刚好相反。

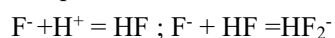
5. 用氟离子选择电极测定氟离子时, 常使用柠檬酸盐缓冲溶液, 并且控制试液的 pH 值在 5.0~5.5 之间, 为什么?

答: 一方面, 在测定氟离子时, Al^{3+} 的存在会发生下述综合反应: $\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- = \text{AlF}_6^{3-}$

而干扰 F^- 的测定。使用柠檬酸盐缓冲溶液, 可使用 Al^{3+} 与柠檬酸盐形成稳定的络合物而排除 Al^{3+} 的干扰。另一方面, 在 pH 值高时, 氢氧离子的干扰非常严重, 因为在晶体电极表面存在下列化学反应: $\text{LaF}_3(\text{固}) + 3\text{OH}^- = \text{La}(\text{OH})_3(\text{固}) + 3\text{F}^-$

反应释放出的氟离子将增高试液中 F^- 的含量。

若 pH 过低, 会发生下列反应:



影响了试液中 F^- 的活度。故需控制试液的 pH 值在 5.0~5.5 之间

5. (本题 5 分)

指出下述情况下, 色谱出峰的大致规律:

编号	试样性质	固定相性质
1	非极性	非极性
2	极性	极性
3	极性、非极性混合物	极性
4	形成氢键型	极性、氢键型

答: 当试样为非极性、固定相为非极性时, 试样中各组分按沸点次序先后流出色谱柱, 沸点低的先出峰, 沸点高的后出峰。

当试样为极性、固定相为极性时, 试样中各组分主要按极性顺序出峰, 极性小的先出峰, 极性大的后出峰。

当试样为极性、非极性混合物, 固定相为极性时, 非极性组分先出峰, 极性组分(或易被极化的组分)后出峰。

当试样为形成氢键型, 固定相为极性、氢键型时, 按与固定相形成形成氢键能力大小先后出峰, 不易形成氢键的最先出峰, 形成氢键能力大的后出峰。

苏州大学 分析化学 课程试卷 (14) 卷

一. 选择题 (共 36 分)

6. 原子吸收线的劳伦茨变宽是基于----- (2)
(1) 原子的热运动 (2) 原子与其它种类气体粒子的碰撞
(3) 原子与同类气体粒子的碰撞 (4) 外部电场对原子的影响
7. 与火焰原子吸收法相比, 无火焰原子吸收法的重要优点为----- (2)
(1) 谱线干扰小 (2) 试样用量少 (3) 背景干扰小 (4) 重现性好
8. 紫外—可见吸收光谱主要决定于----- (2)
(1) 分子的振动、转动能级的跃迁 (2) 分子的电子结构
(3) 原子的电子结构 (4) 原子的外层电子能级间跃迁
9. 在荧光光谱中, 测量时, 通常检测系统与入射光的夹角呈----- (3)
(1) 189° (2) 120° (3) 90° (4) 45°
10. Cl_2 分子在红外光谱图上基频吸收峰的数目为----- (1)
(1) 0 (2) 1 (3) 2 (4) 3
11. 对于含 N 个原子的非线性分子, 其红外光谱----- (3)
(1) 有 $3N-6$ 个基频峰 (2) 有 $3N-6$ 个吸收峰
(3) 有少于或等于 $3N-6$ 个基频峰 (4) 有少于或等于 $3N-6$ 个吸收峰
12. 在下列化合物中, 用字母标出的亚甲基和次亚甲基的化学位移值从大到小的顺序是----- (4)
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
(a) (b) (c) (d)
(1) a b c d (2) a b d c
(3) c d a b (4) c d b a
13. $\text{M}_1 | \text{M}_1^{n+} || \text{M}_2^{m+} | \text{M}_2$ 在上述电池的图解表示式中, 规定左边的电极为 (4)
(1) 正极 (2) 参比电极 (3) 阴极 (4) 阳极
14. 在金属电极 (如 Ag/AgNO_3) 中, 迁越相界面的只有----- (1)
(1) 金属离子 (2) 氢离子 (3) 硝酸根离子 (4) 负离子
15. 分析挥发性宽沸程样品时, 采用下列哪种方法----- (4)
(1) 离子交换色谱法 (2) 空间排阻色谱法
(3) 梯度洗脱液相色谱法 (4) 程序升温气相色谱法
16. 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
17. 在气相色谱分析中, 色谱流出曲线的宽度与色谱过程的哪些因素无关?----- (1)
(1) 热力学因素 (2) 色谱柱长度 (3) 动力学因素 (4) 热力学和动力学因素
18. 如果样品比较复杂, 相邻两峰间距离太近或操作条件不易控制稳定, 要准确测量保留值有一定困难时, 宜采用的定性方法为----- (2)
(1) 利用相对保留值定性 (2) 加入已知物增加峰高的办法定性
(3) 利用文献保留值数据定性 (4) 与化学方法配合进行定性

二. 填空题: (共 14 分)

3. 仪器分析主要分为三大类, 它们是 电化学分析法、色谱分析法 和 光谱分析法。
4. 紫外-可见分光光度计所用的光源是 氢灯 和 钨灯 两种。
5. 水为非线性分子, 应有 $3 \times 3 - 6 = 3$ 振动形式 3 个振动形式。
6. pH 玻璃电极的膜电位的产生是由于 氢离子在膜上的交换 作用。
7. 气相色谱仪虽然它的形状、结构有多种多样, 但它的组成基本都包括 气路系统、进样气化系统、分离系统、记录显示系统 和 控温系统 等五部分。

三. 计算题:(共 25 分)

3. 已知醇分子中 O—H 伸缩振动峰位是 $2.77\mu\text{m}$, 试计算 O—H 伸缩振动力常数是多少。∵ $\sigma =$

$$1307 \sqrt{\frac{k}{M}}$$

$$M = 16 \times 1 / (16 + 1) = 16/17$$

$$\sigma = 1/\lambda = 1/(2.77 \times 10^{-4}) (\text{cm}^{-1})$$

$$k_{\text{O-H}} = (\sigma/1307)^2 M$$

$$= [1/(2.77 \times 10^{-4} \times 1307)]^2 \times 16/17 = 7.18 \text{ N/cm}$$

4. 已知 KMnO_4 的摩尔质量为 158 g/mol , 其水溶液在波长为 545nm 处的 $\epsilon = 2.2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

求此波长下质量分数为 0.0020% 的 KMnO_4 溶液在 3.0cm 吸收池中的透光率为多少?

$$A = 0.0020 \times 10 \times 3.0 \times 2.2 \times 10^3 / 158 = 0.835$$

$$A = \lg 1/T$$

$$T = 14.6\%$$

四. 问答题: (共 25 分)

1. 在原子吸收分析中为什么常选择共振线作吸收线?

共振线是电子在基态与最接近的能级间的跃迁所产生的, 因此共振线的跃迁概率大, 强度高, 有利于提高分析的灵敏度。

- 2 现用氟离子选择电极法测定某样品中氟含量, 在一般情况下, 下列各离子 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Al^{3+} 、 NO_2^- 、 Fe^{3+} 中哪些有干扰?若有干扰, 简单说明产生干扰的原因。加入总离子强度调节剂 (TISAB) 的作用是什么?

OH^- 有干扰, 因为 OH^- 与 F^- 的离子半径相近, 所带电荷相同, 因此能进入 LaF_3 晶格参与 F^- 的响应。 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 也产生阳离子干扰, 它们均能与 F^- 配合, 降低了 F^- 的有效浓度。

TISAB 的作用是: 1. 控制溶液的离子强度, 维持活度系数恒定

2. 掩蔽干扰离子

3. 控制溶液的 pH 值

4. 气相色谱仪有哪几部分组成? 简述各部分的作用。

由五大系统组成: 气路系统, 进样系统, 分离系统, 温控系统和记录系统

作用: 气路系统: 供给连续稳定的载气。

进样系统: 将液体或固体试样, 在进入色谱柱前瞬间气化, 然后快速定量地转入到色谱柱中。

分离系统: 用于混合物各组分的分离

温控系统: 设定, 控制, 测量色谱柱炉, 气化室, 检测器三处的温度。

记录系统: 将载气里被分离组分的量转变为易于测量的信号。

苏州大学 分析化学 课程试卷 (15) 卷

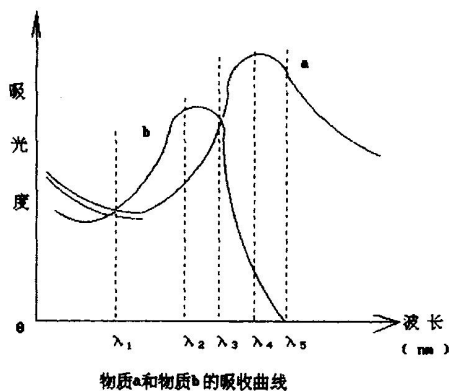
一. 选择题 (共 36 分)

6. 摄谱法原子光谱定量分析是根据下列哪种关系建立的(I —光强, N —基态原子数, ΔS —分析线对黑度差, c —浓度, $I_{\text{分}}$ —分析线强度, S —黑度): ----- (2)
- (1) $I \sim N$ (2) $\Delta S \sim \lg c$ (3) $I_{\text{分}} \sim \lg c$ (4) $S \sim \lg N$
7. 已知原子吸收光谱计狭缝宽度为 0.5mm 时, 狭缝的光谱通带为 1.3nm, 所以该仪器的单色器的倒线色散率为: ----- (1)
- (1) 每毫米 2.6nm (2) 每毫米 0.38nm (3) 每毫米 26nm (4) 每毫米 3.8nm
8. 在原子吸收分析中, 采用标准加入法可以消除----- (1)
- (1) 基体效应的影响 (2) 光谱背景的影响
(3) 其它谱线的干扰 (4) 电离效应
9. 在紫外—可见光度分析中极性溶剂会使被测物吸收峰----- (3)
- (1) 消失 (2) 精细结构更明显 (3) 位移 (4) 分裂
10. 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)产生的红外吸收峰强度最大的是----- (4)
- (1) C—H (2) N—H (3) O—H (4) F—H
11. 红外光谱仪光源使用----- (2)
- (1) 空心阴极灯 (2) 能斯特灯 (3) 氘灯 (4) 碘钨灯
12. 红外光谱法, 样品状态可以是 ----- (4)
- (1) 气体状态 (2) 固体状态
(3) 固体, 液体状态 (4) 气体, 液体, 固体状态都可以
13. 考虑 3, 3—二氯丙烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}_2$) 的 NMR 谱, 假如多重峰没有重叠且都能分辨, 理论上正确的预言是----- (3)
- (1) 有 3 组峰, 2 位碳上的质子是六重峰
(2) 有 3 组峰, 2 位碳上的质子是四重峰
(3) 有 4 组峰, 2 位碳上的质子是八重峰
(4) 有 4 组峰, 2 位碳上的质子是六重峰
14. 钾离子选择电极的选择性系数为 $K_{\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}} = 1.8 \times 10^{-6}$, 当用该电极测浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L K}^+$, 浓度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L Mg}^{2+}$ 溶液时, 由 Mg^{2+} 引起的 K^+ 测定误差为----- (3)
- (1) 0.00018% (2) 134% (3) 1.8% (4) 3.6%
15. 涉及色谱过程热力学和动力学两方面因素的是----- (2)
- (1) 保留值 (2) 分离度 (3) 理论塔板数 (4) 峰面积
16. 色谱柱的长度一定时, 色谱峰的宽度主要取决于组分在柱中的----- (3)
- (1) 分配系数 K (2) 分子扩散速度
(3) 分子扩散和传质速率 (4) 保留值
17. 在气—液色谱分析中, 色谱柱中的固定相为----- (4)
- (1) 一般固体物质 (2) 固体吸附剂 (3) 载体 (4) 载体+固定液
18. 在气相色谱分析中, 为了测定农作物中含硫农药的残留量, 应选用下述哪种检测器?----- (4)
- (1) 热导池 (2) 氢火焰离子化 (3) 电子捕获 (4) 火焰光度

二. 填空题 (共 14 分)

3. 原子在高温下被激发而发射某一波长的辐射, 但周围温度较低的同种原子 (包括低能级原子或基态原子) 会吸收这一波长的辐射, 这种现象称为 自吸

4. 如图设 a、b 的浓度分别为 C_a 和 C_b , 在入射光波长为 λ_2 时的摩尔吸收系数分别为 $\epsilon_2(a)$ 和 $\epsilon_2(b)$, 则在使用 2.0cm 的比色皿时, 在 λ_2 测得的总吸光度为 $2\epsilon_2^a C_a + 2\epsilon_2^b C_b$



5. 气相色谱仪常用的检测器有 氢火焰离子化, 热导池, 电子捕获 和 火焰光度

6. 在 NMR 谱法中, 影响化学位移的因素有 所采用的内标试剂, 核外电子云的密度, 磁的各向异性等。

7. 红外光谱法主要研究振动中有 偶极矩 变化的化合物, 因此, 除了 单电子 和 同核分子 等外, 几乎所有的化合物在红外光区均有吸收。

三. 计算题 (共 25 分)

4. 已知 C=C 键力常数 $k=9.6N \cdot cm^{-1}$, 计算其振动频率。 $\sigma=1307(9.6 \times 24/12 \times 12)^{1/2}=1653cm^{-1}$

5. 测得石油裂解气色谱图(前四个组分衰减 1 / 4), 经测定各组分的 f_i' 值并从色谱流出曲线量出各组分峰面积分别为:

组分	空气	甲烷	二氧化碳	乙烯	乙烷	丙烯	丙烷
峰面积 (mm^2)	34	214	4.5	278	77	250	47.3
校正因子 (f')	0.84	0.74	1.00	1.00	1.05	1.28	1.36

用归一化法定量, 求各组分的含量为多少?

$$[\text{答}] w(\text{空气}) = [(f'_1 A_1) / (f'_1 A_1 + f'_2 A_2 + \dots + f'_n A_n)]$$

$$(0.84 \times 34 \times 4)$$

$$= \frac{0.84 \times 34 \times 4 + 0.74 \times 214 \times 4 + 1.0 \times 4.5 \times 4 + 1.0 \times 278 \times 4 + 1.05 \times 77 + 1.28 \times 250 + 1.3}{0.49}$$

甲烷为0.27 二氧化碳为0.0077 乙烯为0.47 乙烷为0.34

丙烯为0.14 丙烷为0.028

四. 问答题: (共 25 分)

1. 原子吸收分光光度计和紫外可见分子吸收分光光度计在仪器装置上有哪些异同点?为什么?

答: 两种分光光度计均有光源, 单色器, 吸收池 (或原子化器), 检测器和记录仪组成。但在设计位置上是不同的。

前者 光源 → 原子化器 → 单色器 → 检测 → 记录

后者 光源 → 单色器 → 吸收池 → 检测 → 记录

2 如何区别紫外吸收光谱曲线中的 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁?

它们的摩尔吸收系数差异很大, 故可用摩尔吸收系数不同加以区别; 也可在不同极性溶剂中测定最大吸收波长, 观察红移合紫移, 以区别这两种跃迁类型。

3. 电极可分为哪几类? 离子选择电极又可以分为哪几类?

电极分成两大类, 即: 金属基电极和离子选择电极 (膜电极)

离子选择性电极分两大类: 原电极 (包括晶体膜电极和非晶体膜电极) 及敏化电极。

原电极: 晶体 (膜) 电极 (又分为均相膜电极和非均相膜电极)

非晶体 (膜) 电极 (又分为刚性基质电极和流动载体电极)

敏化电极: 气敏电极和酶 (底物) 电极

4. 从一张色谱流出曲线上, 你能获得哪些信息?

组分数, 定性, 定量, 柱效, 柱选择性等

5. 何谓梯度淋洗, 适用于哪些样品的分析? 与程序升温有什么不同?

梯度淋洗就是在分离过程中, 让流动相的组成、极性、pH 值等按一定程序连续变化, 使样品中各组分能在最佳的 k 下出峰。适合于样品中组分的 k 值范围很宽的复杂样品的分析。

不同点: 程序升温是通过程序改变柱温, 而梯度淋洗是过改变让流动相的组成、极性、PH 值来达到改变 k 的目的。

苏州大学 分析化学 课程试卷（16）卷

一. 选择题 (共 36 分)

- 6 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
- 7 原子化器的主要作用是: ----- (1)
(1) 将样品中待测元素转化为基态原子
(2) 将样品中待测元素转化为激发态原子
(3) 将样品中待测元素转化为中性分子
(4) 将样品中待测元素转化为离子
- 8 原子吸收法测定钙时,加入 EDTA 是为了消除下述那种物质的干扰? ----- (2)
(1) 盐酸 (2) 磷酸 (3) 钠 (4) 镁
9. 指出下列哪种不是紫外-可见分光光度计使用的检测器----- (1)
(1) 热电偶 (2) 光电倍增管 (3) 光电池 (4) 光电管
10. 在一定波长处,用 2.0cm 比色皿测得某试液的透光度为 60%,若改用 3.0cm 的比色皿时,测得的吸光度为----- (3)
(1) 0.11 (2) 0.22 (3) 0.33 (4) 0.44
11. 并不是所有的分子振动形式其相应的红外谱带都能被观察到,这是因为----- (2)
(1) 分子既有振动运动,又有转动运动,太复杂
(2) 分子中有些振动能量是简并的
(3) 因为分子中有 C、H、O 以外的原子存在
(4) 分子某些振动能量相互抵消了
12. 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)产生的红外吸收峰强度最大的是----- (4)
(1) C-H (2) N-H (3) O-H (4) F-H
- 13 2-丁酮 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$, $^1\text{H-NMR}$ 谱图上峰面积之比(从高场至低场)应为----- (3)
(1) 3: 1 (2) 3: 3: 2 (3) 3: 2: 3 (4) 2: 3: 3
14. 用离子选择电极标准加入法进行定量分析时,对加入标准溶液的要求为----- (4)
(1) 体积要大,其浓度要高 (2) 体积要小,其浓度要低
(3) 体积要大,其浓度要低 (4) 体积要小,其浓度要高
15. 在气液色谱中,色谱柱使用的上限温度取决于 ----- (4)
(1) 样品中沸点最高组分的沸点 (2) 样品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
16. 采用极性固定液制成色谱柱,用于分离极性组分时,分子间作用力主要是----- (3)
(1) 色散力 (2) 诱导力 (3) 库仑力(定向力) (4) 色散力和诱导力
17. 两组分在同一固定相上分离的可能性与哪个因素无关 ----- (1)
(1) 检测器灵敏度的高低 (2) 选择性的大小
(3) 分配次数的多少 (4) 分配系数之差的大小

二. 填空题: (共 14 分)

3. 使电子从基态跃迁到第一激发态所产生的吸收线,称为 共振(吸收)线
4. 在分子 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}=\text{CH}_2$ 中,它的发色团是 $\text{N}=\text{C}=\text{C}<$, 在分子中预计发生的跃迁类型

为 $\sigma \rightarrow \sigma^*$; $n \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$ 。

5. 当外加磁场强度增加时, 对质子来说, 由低能级向高能级跃迁时所需能量 要高。

6. 玻璃电极的膜电位与试液中 pH 值的关系的数学表达式为: $\varphi_m = K + 0.0592 \lg a_{H^+} = K - 0.0592 \text{ pH}$ (25 °C)。

7. 在气相色谱分析中, 被测组分分子与固定液分子之间的作用力有 静电力(定向力, 库仑力)、诱导力、色散力和氢键作用力等四种。

三. 计算题 (共 25 分)

3. 浓度为 0.080mg/50mL 的 Pb^{2+} 溶液, 用双硫腙光度法测定。用 2.0cm 的比色皿, 在波长 520nm 处测得透光度 $T=53\%$, 求吸光系数 α 和摩尔吸光系数 ε 各为多少? ($A_r(\text{Pb})=207.2$)

[答] $c: 0.080/50 = 1.6 \times 10^{-3} \text{ (g/L)}$

$1.6 \times 10^{-3}/207.2 = 7.7 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$

$A = -\lg T = -\lg 0.53 = 0.28$

$\alpha = A/bc = 0.28/(2.0 \times 1.6 \times 10^{-3}) = 88 \text{ (L/g} \cdot \text{cm)}$

$\varepsilon = A/bc = 0.28/(2.0 \times 7.7 \times 10^{-6}) = 1.8 \times 10^4 \text{ (L/mol} \cdot \text{cm)}$

4 组分 A 和 B 的分配系数之比为 0.909, 若使两者达到基线分离($R=1.5$), 当有效理论塔板高度为 0.8mm 时, 色谱柱至少该多长?

[答] $\alpha_{B,A} = K'_B/K'_A = 1.000/0.909 = 1.10$

$n(\text{有效}) = 16 \times R^2 [\alpha_{B,A} / (\alpha_{B,A} - 1)]^2$

$L = n(\text{有效})H = 4356 \times 0.8 = 3.48 \text{ m}$

四. 问答题 (共 25 分)

1. 原子吸收分析中会遇到哪些干扰因素? 简要说明各用哪些措施可抑制上述干扰?

[答] 原子吸收分析中会遇到如下几种主要干扰。

(a) 光谱干扰, 指光源谱线不纯及火焰中吸收光谱的干扰。

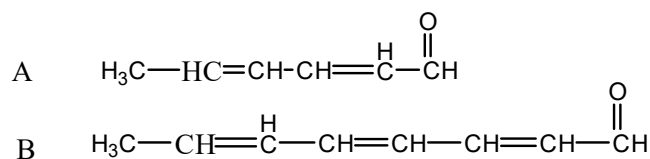
前者主要是由于空心阴极灯阴极材料不纯等引起邻近谱线干扰、重叠谱线干扰或连续背景发射干扰。解决的办法是纯化材料或选择其他谱线;

而后者主要是火焰或样品中的杂质元素的发射或吸收(背景吸收)引起的, 可采用调制式工作方式消除火焰发射; 背景吸收可采用临近线校正法、标准溶液校正法、塞曼效应校正法、连续背景校正法以及化学分离方法等予以消除。

(b) 物理干扰, 主要是由于样品的物理性质及测试中的其它因素引起的, 如提升量, 温度, 雾化率等, 解决的办法是选择标准溶液校正法、稀释及标准加入法校正。

(c) 化学干扰, 包括低电离电位元素的电离干扰, 火焰中难熔化合物形成等, 解决的办法可加入消电离剂、释放剂、保护剂、缓冲剂等。

2. 化合物 A 和 B 的结构如下: 在同一跃迁类型中, 一个化合物 $\lambda_{\max}=303\text{nm}$, 另一个化合物 $\lambda_{\max}=263\text{nm}$, 指出观测到的吸收反应是哪种类型的跃迁? 哪一个化合物具有 $\lambda_{\max}=303\text{nm}$?



[答] 观察到的吸收谱带是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 类型跃迁

化合物 B 具有 $\lambda_{\max} = 303\text{nm}$ 。较长的共轭系统吸收较长波长的光。

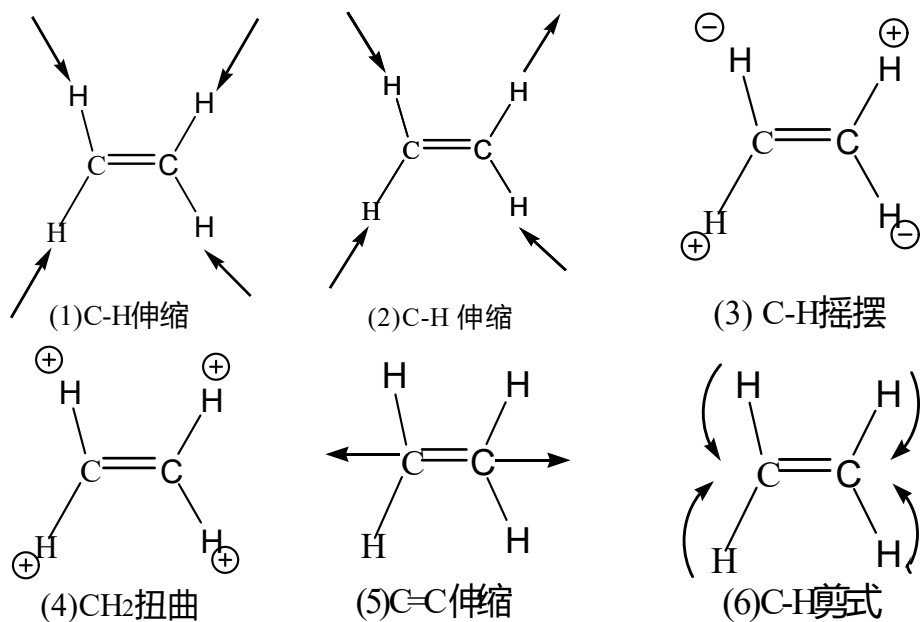
3. 试简述气相色谱法的原理及特点。

气相色谱分析的分离原理是基于不同物质在两相间具有不同的分配系数。当两相作相对运动时，试样中的各组分就在两相中进行反复多次的分配，使得原来分配系数只有微小差异的各组分产生很大的分离效果，从而各组分彼此分离开来。

4. 标准氢电极、甘汞电极、银 / 氯化银电极用作参比电极时，为什么电极电位可以保持不变？

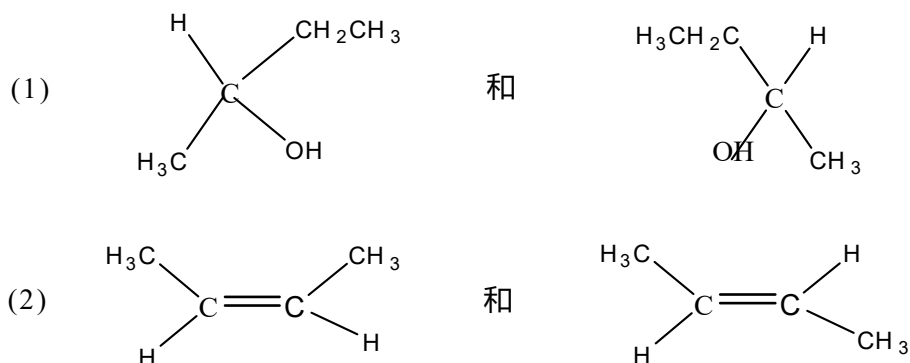
电极面积大， H^+ 或 Cl^- 浓度一定且量大，通过电极的电流小（或为零）

5. 下列是一些乙烯 $CH_2=CH_2$ 的正常振动模式。试指出它们在红外光谱上，哪些是红外活性的？哪些是非红外活性的？



判断法则应为：若振动前后引起偶极矩的变化者，是具有红外活性的，否则为非红外活性的。因此具有红外活性者为：(2)，(4)，(6)，；非红外活性者为：(1)，(3)，(5)。

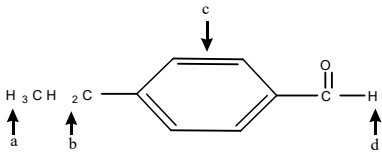
5. 能采用红外光谱区别下列物质对吗？为什么？



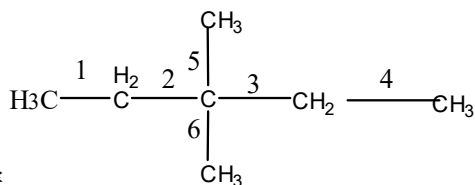
不能区别 (1)，它们是手性异构；可以区别 (2)，它们是顺反异构。

苏州大学 分析化学 课程试卷（17）卷

一. 选择题（共 36 分）

6. 可以消除原子吸收法中的物理干扰的方法是-----(4)
 (1) 加入释放剂 (2) 加入保护剂 (3) 扣除背景 (4) 采用标准加入法
7. 指出下列哪种是紫外—可见分光光度计常用的光源----- (4)
 (1) 硅碳棒 (2) 激光器 (3) 空心阴极灯 (4) 卤钨灯
8. 红外光谱仪光源使用----- (2)
 (1) 空心阴极灯 (2) 能斯特灯 (3) 氘灯 (4) 碘钨灯
9. 羰基化合物中, $\nu_{\text{C=O}}$ 伸缩振动频率最高者为----- (2)
 (1) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$
 (2) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{F}$
 (3) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$
 (4) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Br}$
10. 在下列化合物中, 用字母标出的 4 种质子的化学位移值 (δ) 从大到小的顺序是----- (1)

- (1) d c b a (2) a b c d (3) d b c a (4) a d b c
- 11 原子发射光谱是由下列哪种跃迁产生的? ----- (1)
 (1) 辐射能使气态原子外层电子产生跃迁
 (2) 辐射能使气态原子内层电子产生跃迁
 (3) 电热能使气态原子内层电子产生跃迁
 (4) 电热能使气态原子外层电子产生跃迁
12. 离子选择电极的电位选择性系数可用于----- (2)
 (1) 估计电极的检测限 (2) 估计共存离子的干扰程度
 (3) 校正方法误差 (4) 计算电极的响应斜率
13. 对色谱柱的分离效率最有影响的是----- (2)
 (1) 柱温 (2) 载气的种类 (3) 柱压 (4) 固定液膜厚度
14. 非极性的色谱柱, 用于分离非极性组分时, 分之间作用力主要是---- (1)
 (1) 库仑力 (2) 诱导力 (3) 色散力 (4) 化学键
15. 气相色谱中, 用静电力、诱导力、色散力、氢键作用力四种力来说明 (3)
 (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
16. 在气相色谱中, 适于用氢火焰离子化检测器分析的组分是----- (3)

- (1) 二硫化碳 (2) 二氧化碳 (3) 甲烷 (4) 氨气



17. 3,3-二甲基戊烷

受到电子流轰击后, 最容易断裂的键位是----- (2)

- (1) 1 和 4 (2) 2 和 3 (3) 5 和 6 (4) (2)和(3)

18. 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

二. 填空题: (共 14 分)

3. 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。
 4. 在分光光度法中, 以 吸光度 为纵坐标, 以 波长 为横坐标作图, 可得光吸收曲线。浓度不同的同种溶液, 在该种曲线中其最大吸收波长 不变 相应的吸光度大小则 不变 (填变或不变)。
 5. 当外加磁场强度 H_0 增加时, 对质子来说, 由低能级向高能级跃迁时所需能量 要高
 6. 在电位分析中, 搅拌溶液是为了 加速电位响应的平衡。浓度越低, 电极响应的时间 越长。
 7. 在气相色谱分析中, 为测定物质在热导池检测器上的相对定量校正因子, 应选择的标准物质为 苯

三. 计算题: (共 25 分)

3. 用加入法测量 SiO_2 中微量 Fe 时, 以 Fe 302.6 nm 为分析线, Si 302.00nm 为内参比线, 所测得的数据如下:

w (Fe)% (加入量)	0	0.001	0.002	0.003
$\Delta S(\text{Fe})$	0.23	0.42	0.51	0.63

已知分析线和内参比线黑度均在乳剂特性曲线的直线部分, 且 $r=1.00$, 试求: 该样品中 Fe 的百分含量。

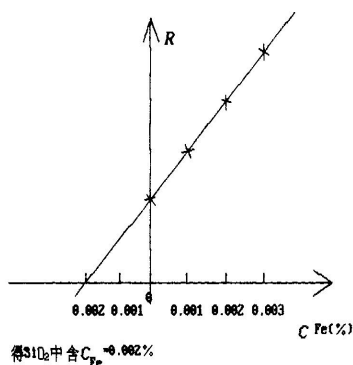
[答] 由于 $\Delta S = r \lg R$ 且 $r = 1.00$

则 R 分别为 1.70 2.63 3.23 4.26

作 $R - c (\%)$ 工作曲线, 如下图

得 SiO_2 含 $c_{\text{Fe}} = 0.002\%$

4. 已知 CH_3X 中, C—H 键力常数 $k=5.0 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$, 计算其振动频率。



4. $\therefore \sigma = 1307 \sqrt{\frac{k}{M}}$

$M = 12 \times 1 / (12 + 1) = 12/13$

$\sigma = 1307 \sqrt{\frac{5.0 \times 13}{12}} = 3042 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$

5 在 1.00 cm 吸收池中, $1.28 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的高锰酸钾溶液在 525nm 的透光度为 0.500。试计算:

(1) 此溶液的吸光度为多少?

(2) 若将此溶液的浓度增加一倍, 则同样条件下, 吸光度和透光度各为多少?

(3) 在同样条件下, 此种溶液在该吸收池中的透光度为 0.750 时, 浓度为多少?

[答] (1) $A = -\lg T = -\lg 0.500 = 0.301$

(2) 据比耳定律, c 加倍, 则 A 加倍 即 $A = 0.602$ $T = 0.250$

(3) $\epsilon = -\lg T_1 / (b \cdot c) = -\lg 0.500 / (1.00 \times 1.28 \times 10^{-4}) = 2.35 \times 10^3$

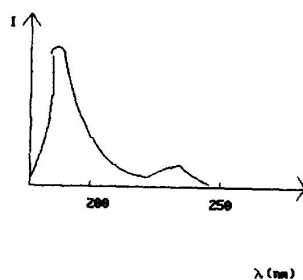
$c = -\lg T_2 / (b \cdot \epsilon) = -\lg 0.750 / (1.00 \times 2.35 \times 10^3) = 5.32 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$

四. 问答题 (共 25 分)

1. 非火焰原子吸收光谱法的主要优点是什么?

1. 检出限低
2. 取样量小
3. 物理干扰小
4. 可用于真空紫外区

2. 具有 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 两种跃迁的化合物的光谱图如下, 给出每种类型跃迁所引起的谱带的大



致 λ_{\max} ，并解释。

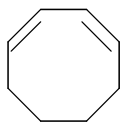
由于跃迁的能量比跃迁能量低，故吸收发生在波长较长的吸收带，而跃迁的吸收强度总是大于吸收强度的 10 到 100 倍，故跃迁对应图中波长较短，吸收强度大的的谱带。

3. 试简述气相色谱法的原理及特点。

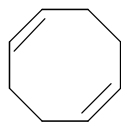
气相色谱分析的分离原理是基于不同物质在两相间具有不同的分配系数。当两相作相对运动时，试样中的各组分就在两相中进行反复多次的分配，使得原来分配系数只有微小差异的各组分产生很大的分离效果，从而各组分彼此分离开来。

特点：高的分离效能；高灵敏度；分析速度快；试剂用量少。

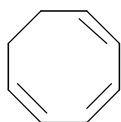
4 指出下列化合物的紫外吸收波长，按由长波到短波吸收波长排列。



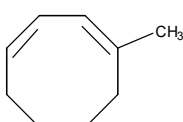
(1)



(2)



(3)



(4)

(3) > (4) > (1) > (2)

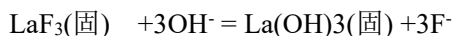
5. 用氟离子选择电极测定氟离子时，常使用柠檬酸盐缓冲溶液，并且控制试液的 PH 值在 5.0~5.5 之间，为什么？

一方面，在测定氟离子时， Al^{3+} 的存在会发生下述综合反应：



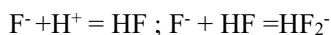
而干扰 F^- 的测定。使用柠檬酸盐缓冲溶液，可使用 Al^{3+} 与柠檬酸盐形成稳定的络合物而排除 Al^{3+} 的干扰。

另一方面，在 pH 值高时，氢氧化离子的干扰非常严重，因为在晶体电极表面存在下列化学反应：



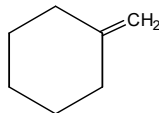
反应释放出的氟离子将增高试液中 F^- 的含量。

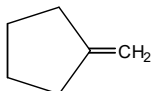
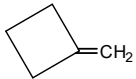
若 pH 过低，会发生下列反应：

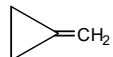


影响了试液中 F^- 的活度。故需控制试液的 pH 值在 5.0~5.5 之间。

苏州大学 分析化学 课程试卷（18）卷 选择题（共 36 分）

6. 下面几种常用的激发光源中，激发温度最高的是-----（ 3 ）
 (1) 直流电弧 (2) 交流电弧 (3) 电火花 (4) 高频电感耦合等离子体
7. 与火焰原子吸收法相比，无火焰原子吸收法的重要优点为-----（ 2 ）
 (1) 谱线干扰小 (2) 试样用量少 (3) 背景干扰小 (4) 重现性好
8. 在原子吸收分析中，如怀疑存在化学干扰，例如采取下列一些补救措施，指出那种措施是不适当的-----（ 4 ）
 (1) 加入释放剂 (2) 加入保护剂 (3) 提高火焰温度 (4) 改变光谱通带
9. 物质的紫外可见吸收光谱的产生是由于-----（ 3 ）
 (1) 分子的振动 (2) 分子的转动
 (3) 原子核外层电子的跃迁 (4) 原子核内层电子的跃迁
10. 紫外一可见吸收光谱主要决定于-----（ 2 ）
 (1) 分子的振动、转动能级的跃迁
 (2) 分子的电子结构
 (3) 原子的电子结构
 (4) 原子的外层电子能级间跃迁
11. Cl_2 分子基本振动数目为-----（ 2 ）
 (1) 0 (2) 1 (3) 2 (4) 3
12. 下列有环外双键的烯烃中， $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动频率最高的是哪个-----（ 4 ）
- (1) 

(2) 
- (3) 

(4) 
13. (本题 2 分)
 CH_3COCH_3 丙酮 ^1H -NMR 谱图为-----（ 1 ）
 (1) 1 个单峰， δ 值(化学位移)较小
 (2) 1 个三重峰 δ 较小
 (3) 2 个单峰 δ 都较小 峰面积之比 1: 1
 (4) 2 个四重峰 δ 一个大，一个小，峰面积之比 1: 1
14. 玻璃膜钠离子选择电极对氢离子的电位选择性系数为 100，当钠电极用于测定 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L Na}^+$ 离子时，要满足测定的相对误差小于 1%，则试液的 pH 值应当控制在大于-----（ 4 ）
 (1) 3 (2) 5 (3) 7 (4) 9
15. 下列气相色谱操作条件，正确的是-----（ 2 ）
 (1) 载气的热导系数尽可能与被测组分的热导系数接近
 (2) 使最难分离的物质对能很好分离的前提下，尽可能采用较低的柱温
 (3) 载气的粒度愈细愈好
 (4) 气化温度愈高愈好
16. 用极性色谱柱分离非极性组分时，分之间作用力主要是-----（ 1 ）
 (1) 诱导力 (2) 色散力
 (3) 氢键力 (4) 定向力

17. 当载气流速远小于最佳流速时, 为了提高柱效, 合适的载气为---- (1)
- (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
18. 如果样品中各组分无法全部出峰或只要定量测定样品中某几个组分, 那么应采用下列定量分析方法中哪一种为宜? ----- (3)
- (1) 归一化法 (2) 外标法 (3) 内标法 (4) 标准工作曲线法

一.填空题: (共 14 分)

3. 元素光谱图中的铁谱线的作用是 元素光谱图中的铁光谱线为波长标尺, 可为查找谱线时作对照用。
4. 在分光光度计中, 常因波长范围不同而选用不同的检测器, 下面两种检测器, 各适用的光区为:
光电倍增管用于 紫外可见光区
(2) 热电偶用于 红外光区
5. 红外光谱图上吸收峰数目有时比计算出的基本振动数目多, 原因是 可能存在倍频, 和频和差频吸收峰, 所以可能出现某些附加的弱峰, 使实际吸收峰数目增多。
- 6 核磁共振波谱中的弛豫过程所发生的能量交换有 自旋-晶格弛豫过程 (纵向弛豫) 和 自旋-自旋弛豫过程 (横向弛豫) 两过程。
7. 在气相色谱定量分析中, 对于同系物的半峰宽窄的峰面积测量可采用 峰高×保留时间 (或保留距离) 法。

三. 计算题: (共 25 分)

3. 在烷烃中 C—C、C=C、C≡C 各自伸缩振动吸收谱带范围如下, 请以它们的最高值为例,

计算一下单键、双键、三键力常数 k 之比。

— C — C — $1200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$

— C = C — $1667 \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$

— C ≡ C — $2660 \sim 2100 \text{ cm}^{-1}$

[答]

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

波数之比为 $(k)^{1/2}$ 之比

$$\tilde{\nu}(\text{单}) : \tilde{\nu}(\text{双}) : \tilde{\nu}(\text{三}) = (k_1)^{1/2} : (k_2)^{1/2} : (k_3)^{1/2}$$

$$1200 : 1667 : 2260 = (k_1)^{1/2} : (k_2)^{1/2} : (k_3)^{1/2}$$

$$k_1 : k_2 : k_3 = 1.0 : 1.91 : 3.6$$

4. 浓度为 0.080mg/50mL 的 Pb^{2+} 溶液, 用双硫腙光度法测定。用 2.0cm 的比色皿, 在波长 520nm 处测得透光度 $T=53\%$, 求吸光系数 α 和摩尔吸光系数 ϵ 各为多少? ($A_r(\text{Pb})=207.2$)

$$c: 0.080/50 = 1.6 \times 10^{-3} \text{ (g / L)}$$

$$1.6 \times 10^{-3} / 207.2 = 7.7 \times 10^{-6} \text{ (mol / L)}$$

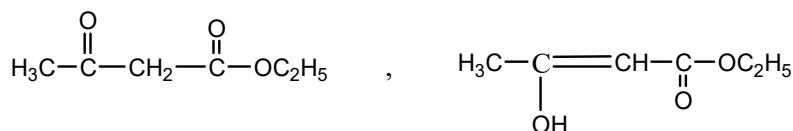
$$A = -\lg T = -\lg 0.53 = 0.28$$

$$\alpha = A/bc = 0.28 / (2.0 \times 1.6 \times 10^{-3}) = 88 \text{ (L / g} \cdot \text{cm)}$$

$$\varepsilon = A/bc = 0.28 / (2.0 \times 7.7 \times 10^{-6}) = 1.8 \times 10^4 \text{ (L / mol} \cdot \text{cm)}$$

四. 问答题: (共 25 分)

1. 乙酰乙酸乙酯有酮式和烯醇式互变异构体, 某实验室的一瓶乙酰乙酸乙酯用紫外光谱测得仅末端有一弱吸收, 试问可能是哪种构形。



酮式

烯醇式

它没有共双键

它有共双键

故仅在末端 204nm 有一弱吸收

故在 245nm 处有强 K 吸收带

据此可知该实验室的一瓶乙酰乙酸乙酯为酮式结构。

2. 试以方框图绘出原子发射、原子吸收、原子荧光光谱的结构, 并简述其异同处。

原子发射: 光源 → 分光系统 (光谱仪) → 观测系统

原子吸收: 光源 → 原子化系统 → 分光系统 → 检测及显示

原子荧光: 光源 → 原子化系统 → 分光系统 → 检测器

3. 什么叫梯度洗脱? 它与气相色谱中的程序升温有何异同?

按一定的程序, 连续改变流动相的强度。分离极性相差很大的混合物。

4. 三个不同质子 A, B 和 C, 其屏蔽常数大小的顺序为 $\sigma_B > \sigma_A > \sigma_C$, 试指出这三个质子共振时, 哪个质子所需外磁场强度最大? 哪一个最小?

$$H_B > H_A > H_C$$

5. (本题 5 分)

指出下述情况下, 色谱出峰的大致规律:

编号	试样性质	固定相性质
1	非极性	非极性
2	极性	极性
3	极性、非极性混合物	极性
4	形成氢键型	极性、氢键型

当试样为非极性、固定相为非极性时, 试样中各组分按沸点次序先后流出色谱柱, 沸点低的先出峰, 沸点高的后出峰。

当试样为极性、固定相为极性时, 试样中各组分主要按极性顺序出峰, 极性小的先出峰, 极性大的后出峰。

当试样为极性、非极性混合物, 固定相为极性时, 非极性组分先出峰, 极性组分 (或易被极化的组分) 后出峰。

当试样为形成氢键型, 固定相为极性、氢键型时, 按与固定相形成形成氢键能力大小先后出峰, 不易形成氢键的最先出峰, 形成氢键能力大的后出峰。

苏州大学 分析化学 课程试卷 (19) 卷

一. 选择题 (共 36 分)

5. 用纸上色层上行法分离物质 A 和 B 时, 已知 A 组分的比移值 $R_f(A)=0.45$, B 组分的比移值 $R_f(B)=0.63$ 。欲使分离后, A、B 两组分的斑点中心之间的距离为 2.0cm, 那么色层用的滤纸条的长度(cm)至少应为----- (3)

- (1) 9 (2) 10 (3) 11 (4) 15

6. 下面几种常用的激发光源中, 背景最小的是----- (1)

- (1) 直流电弧 (2) 交流电弧 (3) 电火花 (4) 高频电感耦合等离子体

7. 原子发射光谱与原子吸收光谱产生的共同点在于----- (3)

- (1) 辐射能使气态原子内层电子产生跃迁
(2) 基态原子对共振线的吸收
(3) 气态原子外层电子产生跃迁
(4) 激发态原子产生的辐射

8. 在电热原子吸收分析中, 多利用氘灯或塞曼效应进行背景扣除, 扣除的背景主要是- (1)

- (1) 原子化器中分子对共振线的吸收 (2) 原子化器中干扰原子对共振线的吸收
(3) 空心阴极灯发出的非吸收线的辐射 (4) 火焰发射干扰

9. 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--- (2)

- (1) 一氯甲烷 (2) 丙烷 (3) 1, 3-丁二烯 (4) 甲醇

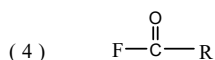
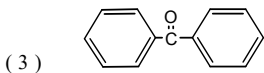
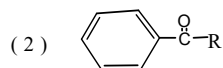
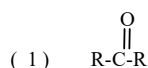
10. $\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | \end{array}$

丙烷 $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$, $^1\text{H-NMR}$ 谱其各组峰面积之比 (由高场至低场) 是

$\begin{array}{ccc} | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ ----- (1)

- (1) 3: 1 (2) 2: 3: 3 (3) 3: 2: 3 (4) 3: 3: 2

11. 请回答下列化合物中哪个吸收峰的频率最高? ----- (4)



12. 玻璃电极在使用前一定要在水中浸泡几小时, 目的在于----- (2)

- (1) 清洗电极 (2) 活化电极 (3) 校正电极 (4) 除去污渍的杂质

13. 玻璃膜钠离子选择电极对钾离子的电位选择性系数为 0.002, 这意味着电极对钠离子的敏感为钾离子的倍数是----- (2)

- (1) 0.002 倍 (2) 500 倍 (3) 2000 倍 (4) 5000 倍

14. 镇静剂药的气相色谱图在 3.50min 时显示一个色谱峰, 峰底宽度相当于 0.90min, 在 1.5m 的色谱柱中理论塔板数是----- (3)
- (1) 62 (2) 124 (3) 242 (4) 484
15. 在 GC 和 LC 中, 影响柱选择性不同的因素是----- (3)
- (1) 固定相的种类 (2) 柱温 (3) 流动相的种类 (4) 分配比
- 16 在气相色谱中, 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
17. 在气相色谱分析中, 为了测定酒中水的含量, 应选用下述哪种检测器?
- (1)
- (1) 热导池 (2) 氢火焰离子化 (3) 电子捕获 (4) 火焰光度

二. 填空题 (共 14 分)

3. 原子吸收法测量时, 要求发射线与吸收线的 中心波长(频率) 一致, 且发射线与吸收线相比, 谱线宽度 要窄得多。产生这种发射线的光源, 通常是 空心阴极灯(锐线光源)。
4. 在核磁共振波谱法中, 记录纸上横坐标自左向右对应于扫描磁场由 弱 变 强 故称横坐标左端为 低 场, 右端为 高 场。
5. 离子选择电极的电位选择性系数可写作 $K_{i,j}^{Pot}$
6. 理论塔板数反映了 柱的效能
7. 在液相色谱中, 为了减少固定液的流失, 一般用 化学键合 固定相。

三. 计算题 (共 25 分)

3. 色组分 X 的 500mg 样品溶解并稀释至 500mL。取此溶液的一部分在 1.00cm 的吸收池中, 于 400nm 处测得吸光度为 0.900。将 10.0mg 纯 X 溶于 1L 相同的溶剂中, 按同样的操作在 0.100cm 的吸收池中测得吸光度是 0.300, 试求原样品中 X 的质量分数。

$$[\text{答}] c_s = (10.0/1) \times 10^{-3} = 1.00 \times 10^{-2} (\text{g/L})$$

$$0.900 = a \times 1.00 \times c_x$$

$$0.300 = a \times 0.100 \times 1.00 \times 10^{-2}$$

$$\text{解之: } c_x = 3.00 \times 10^{-3} (\text{g/L}) = 3.00 \times 10^{-3} (\text{mg/mL})$$

$$\text{已知样品的 } c = 500/500 = 1.00 (\text{mg/mL})$$

$$\therefore (c_x / c) = (3.00 \times 10^{-3} / 1.00) = 3.00 \times 10^{-3}$$

4. 已知醇分子中 O—H 伸缩振动峰位是 $2.77\mu\text{m}$, 试计算 O—H 伸缩振动力常数为多少。

$$\therefore \sigma = 1307 \sqrt{\frac{k}{M}}$$

$$M = 16 \times 1 / (16 + 1) = 16/17$$

$$\sigma = 1/\lambda = 1/(2.77 \times 10^{-4}) (\text{cm}^{-1})$$

$$k_{\text{O-H}} = (\sigma/1307)^2 M = [1/(2.77 \times 10^{-4} \times 1307)]^2 \times 16/17 = 7.18 \text{ N/cm}$$

四. 问答题 (共 25 分)

- 1 共轭二烯在己烷溶剂中 $\lambda_{\text{max}} = 219\text{nm}$ 。如果溶剂改用己醇时, λ_{max} 比 219 nm 大还是小?并解释。

[答] λ_{max} 比 219nm 大。

因为己醇比己烷的极性更大, 而大多数 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁中, 激发态比基态有更大的极性, 因此在己醇中 π^* 态比 π 态 (基态) 更稳定, 从而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收将向长波方向移动。

选择题 (共 36 分)

- 6 在光学分析法中, 采用钨灯作光源的是----- (3)
(1) 原子光谱 (2) 分子光谱 (3) 可见分子光谱 (4) 红外光谱
7. 面几种常用的激发光源中, 分析的线性范围最大的是----- (4)
(1) 直流电弧 (2) 交流电弧 (3) 电火花 (4) 高频电感耦合等离子体
8. 在原子吸收分析中, 一般来说, 电热原子化法与火焰原子化法的检测极限----- (4)
(1) 两者相同 (2) 不一定哪种方法低或高 (3) 电热原子法低 (4) 电热原子法高
9. 红外吸收光谱法, 测定有机物结构时, 样品应该是----- (2)
(1) 单质 (2) 纯物质 (3) 混合物 (4) 任何样品
10. 在核磁共振实验中能够测量到净的吸收, 其原因是----- (1)
(1) 处于较低自旋能级的核比较高能级的核稍多, 以及核的自旋-晶格弛豫
(2) 处于较低自旋能级的核比较高能级的核稍多, 以及核的自旋-自旋弛豫
(3) 处于较低自旋能级的核比较高能级的核稍少, 以及核的非辐射弛豫
(4) 处于较低自旋能级的核比较高能级的核稍多, 以及电子的屏蔽
11. 气-液色谱中, 与二个溶质的分离度无关的因素是----- (2)
(1) 增加柱长 (2) 改用更灵敏的检测器
(3) 改变固定液的化学性质 (4) 改变载气性质
12. 在 GC 中, 保留值实际上所反映的分子间相互作用力是----- (4)
(1) 组分和载气 (2) 载气和固定值 (3) 组分和组分 (4) 组分和固定液
13. 在气相色谱分析中, 相邻两组分的分离度与下列哪些参数无关?---- (4)
(1) 塔板高 (2) 塔板数 (3) 固定相量 (4) 检测器灵敏度
14. 在气相色谱分析中, 为了测定微量含磷农药的含量, 最合适的检测器为----- (4)
(1) 热导池 (2) 氢火焰离子化 (3) 电子捕获 (4) 火焰光度
15. 某胺类化合物, 分子离子峰 $M^+ = 87$, m/e 30 为基峰, 则它最可能是---- (1)
(1) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2NH_2$ (2) $CH_3CH_2C(CH_3)_2NH_2$
(2) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)NH_2$ (4) (1)或(3)
- 16 在原子吸收光谱分析中, 若组分较复杂且被测组分含量较低时, 为了简便准确地进行分析, 最好选择何种方法进行分析? ----- (3)
(1) 工作曲线法 (2) 内标法 (3) 标准加入法 (4) 间接加入法
17. 利用选择性系数可以估计干扰离子带来的误差, 若 $K_{ij} = 0.05$, 干扰离子的浓度为 0.1 mol/L , 被测离子的浓度为 0.2 mol/L , 其百分误差为 (i, j 均为一价离子)
----- (1)
(1) 2.5 (2) 5 (3) 10 (4) 20
18. 同一电子能级, 振动态变化时所产生的光谱波长范围是----- (3)
(1) 可见光区
(2) 紫外光区
(3) 红外光区
(4) 微波区

二. 填空题: (共 14 分)

3. 在原子吸收光谱中, 若有干扰元素共振吸收线的重叠, 将导致测定结果偏高。遇此情况, 可用另选测定波长或分离除去干扰元素的方法来解决。
4. 理论上红外光谱的基频吸收峰频率可以计算, 其算式为_

$$v = N^{1/2} / (2 \pi c) \times [K(M_1 + M_2) / (M_1 \times M_2)]^{1/2}$$

5. 以 pH 电极为指示电极时, 可测定 氢离子 浓度。
 6. 衡量色谱柱的柱效能的指标是 理论塔板数。
 7. 质谱仪的分辨本领是指 分开相邻质量数离子 的能力。

三. 计算题: (共 25 分)

3. 用原子吸收法测定样品中的铜, 其吸收线的波长为 324.8nm, 配制两份同样浓度的未知溶液, 在其中一份未知溶液中每毫升加入 10 μ g 的铜(忽略体积变化), 经过背景校正后, 测得吸光度值分别为 20 和 100, 试计算未知溶液中铜的含量。

[答] 由于 $A_x = K c_x$
 $A_0 = K(c_0 + c_x)$

$$\text{得 } c_x = \frac{A_x}{A_0 - A_x} c_0 = \frac{20}{100 - 20} \times 10 \mu\text{g/mL} = 2.5 \mu\text{g/mL}$$

4. 两个组分的相对保留值 $r_{2,1}=1.11$, 柱的有效塔板高度 $H=1\text{mm}$, 需要多长的色谱柱才能分离完全(即 $R=1.5$)?

$$L = 16R^2(r_{2,1} / r_{2,1} - 1)^2 H$$

$$= 16 \times 1.5^2 (1.11/1.11 - 1)^2 \times 1 \times 10^{-3} = 3.67\text{m}$$

5. 有色物质 X 的最大吸收在 400nm 处, 用 2cm 吸收池, 测得 0.200mg / L 的溶液的吸光度为 0.840, X 的化学式量为 150, 问

- (1) X 在 400nm 处的吸光系数
- (2) X 在 400nm 处的摩尔吸光系数
- (3) 若用 1.00cm 吸收池, 测得 400nm 处 X 溶液吸光度为 0.250, 那么 25.00mL 溶液中含有多少 mg 的 X?

[答] (1) $a = 0.840 / (0.0002 \times 2) = 2.10 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

(2) $\epsilon = 2.10 \times 10^3 \times 150 = 3.15 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

(3) $c = A / \epsilon b$

$$m_x = M_x c V = 150 \times 0.250 / (3.15 \times 10^5 \times 1.0) \times 25.00 \approx 0.00298\text{mg}$$

(4) $0.00298 / 25.00 = 2.98 \times 10^{-6} / 25.00 = 1.19 \times 10^{-7} \text{ g/mL}$

四. 问答题: (共 25 分)

1. 在环戊烯(C_5H_8)分子中, 可能发生那种类型的跃迁?

可能的跃迁类型有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$ 。

2. 简述离子选择性电极的类型及一般作用原理。

原电极: 晶体(膜)电极(又分为均相膜电极和非均相膜电极)

非晶体(膜)电极(又分为刚性基质电极和流动载体电极)

敏化电极: 气敏电极和酶(底物)电极

作用原理: 基于敏感膜上产生选择性的离子交换或扩散而对某离子有响应产生膜电位的作用原理。电极响应时不发生氧化还原反应。

- 3 简要说明气相色谱分析的分离原理

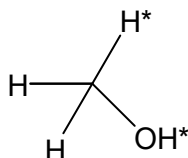
气相色谱分析的分离原理是基于不同物质在两相间具有不同的分配系数。当两相作相对运动时，试样中的各组分就在两相中进行反复多次的分配，使得原来分配系数只有微小差异的各组分产生很大的分离效果，从而各组分彼此分离开来。

4. (本题 5 分)

试指出紫外吸收光谱法中用来定性的参数有哪些？

ϵ_{\max} 和 λ_{\max}

5. 下面化合物中，所指质子屏蔽效应是否不同？试解释之。



由于氧的吸电子能力比碳大，因此，C-H 质子的电子云密度比 O-H 质子的电子云密度大，故 C-H 质子被屏蔽的程度比 O-H 质子大。

2. 电极应当满足些什么条件？

参比电极：条件电位恒定，稳定，容易制作。

3. 试指出紫外吸收光谱法中用来定性的参数有哪些？

κ_{\max} 和 λ_{\max}

4. 试以塔板高度 H 做指标讨论气相色谱操作条件的选择。

载气及其流速的选择；柱温的选择固定液的性质及其用量；担体的性质和粒度；进样时间和进样量；气化温度。

5. 试说明光分析的定义及分类。

光分析主要根据物质发射，吸收电磁辐射以及物质与电磁辐射的相互作用来进行分析的。

可分为两大类：光谱法和非光谱法。

光谱法是基于测量辐射的波长及强度。在这类方法中通常需要测定试样的光谱，而这些光谱是由于物质的原子或分子的特定能级的跃迁所产生的，因此根据其特征光谱的波长可进行定性分析；而光谱的强度与物质的含量有关，故可进行定量分析。

非光谱法不涉及光谱的测定，即不涉及能级的跃迁，而主要是利用电磁辐射与物质的相互作用。这个相互作用引起电磁辐射在方向上的改变或物理性质的变化，而利用这些改变可以进行分析。