

**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 2000K-3000K 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。

**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 2000K-3000K 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和动力学因素决定的，保留值可用于定性分析

**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。

**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
5. 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, 目的一是防止溶液 OH<sup>-</sup>浓度太大，干扰氟离子电极的测定；二是防止 H<sup>+</sup>浓度太大生成 HF 而影响测定。

**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。**

<sup>19</sup>F<sub>9</sub>, <sup>12</sup>C<sub>6</sub>, <sup>31</sup>P<sub>15</sub>, <sup>16</sup>O<sub>8</sub>, <sup>1</sup>H<sub>1</sub>, <sup>14</sup>N<sub>7</sub>, <sup>7</sup>Li<sub>3</sub>, <sup>4</sup>He<sub>2</sub>。

<sup>19</sup>F<sub>9</sub>, <sup>31</sup>P<sub>15</sub>, <sup>1</sup>H<sub>1</sub>, <sup>7</sup>Li<sub>3</sub> 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。

<sup>12</sup>C<sub>6</sub>, <sup>16</sup>O<sub>8</sub>, <sup>4</sup>He<sub>2</sub> 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。

<sup>14</sup>N<sub>7</sub> 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。

**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<sub>1/2</sub>，即指峰高一半时所对应的峰宽；
3. 峰底宽度 W<sub>b</sub>，即指峰两侧拐点上的切线在基线上的截距      W<sub>b</sub>=4 σ 。

**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。

4.1.  $0 \times 10^{-3}$  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。 $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{KMnO}_4$  浓度。假设吸收池长为 10mm。

$$\begin{aligned} \because \lambda = 530\text{nm} \quad \text{KMnO}_4 \quad A=0.420 &= \epsilon_{\text{Mn}}^{530} \times 1 \times 1.0 \times 10^{-4} \quad \epsilon_{\text{Mn}}^{530} = 4200 \text{L/mol.cm} \\ \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad A=0.050 &= \epsilon_{\text{Mn}}^{530} \times 1 \times 1.0 \times 10^{-3} \quad \epsilon_{\text{Cr}}^{530} = 50 \text{L/mol.cm} \\ \lambda = 450\text{nm} \quad \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad A=0.200 &= \epsilon_{\text{Mn}}^{450} \times 1 \times 1.0 \times 10^{-3} \quad \epsilon_{\text{Cr}}^{450} = 200 \text{L/mol.cm} \end{aligned}$$

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

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

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

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

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  $S = K I^2 R ((\lambda_c - \lambda_s) / \lambda_c) (T_f - T_b)$  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。

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。

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。

## 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。

## 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。

## 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

## 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, 目的一是防止溶液 OH<sup>-</sup> 浓度太大, 干扰氟离子电极的测定; 二是防止 H<sup>+</sup> 浓度太大生成 HF 而影响测定。

## 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  $\alpha$ , 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。

## 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。

## 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, 将增大填粒的比表面积, 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
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。

### 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: (1) 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。

(2) 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。

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。

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, 流动相为极性的液相色谱为反相液相色谱, 正相刚好相反。

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  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  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?

$\text{OH}^-$  有干扰, 因为  $\text{OH}^-$  与  $\text{F}^-$  的离子半径相近, 所带电荷相同, 因此能进入  $\text{LaF}_3$  晶格参与  $\text{F}^-$  的响应。 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  也产生阳离子干扰, 它们均能与  $\text{F}^-$  配合, 降低了  $\text{F}^-$  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。

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，而梯度淋洗是通过改变流动相的组成、极性、PH值来达到改变  $k$  的目的。

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。

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)

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

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。

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:

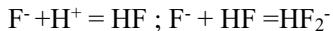


而干扰  $F^-$  的测定。使用柠檬酸盐缓冲溶液, 可使用  $Al^{3+}$  与柠檬酸盐形成稳定的络合物而排除  $Al^{3+}$  的干扰。

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:  $LaF_3(\text{固}) + 3OH^- = La(OH)_3(\text{固}) + 3F^-$

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。

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 → 检测及显示器

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。

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。

## 2. 参比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。

## 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。

## 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。