

电位法及永停滴定法

1. 在 25°C, 将 pH 玻璃电极与饱和甘汞电极浸入 pH=6.87 的标准缓冲溶液中, 测得电

$$pH_x = pH_s + \frac{-E_s}{0.059} = 6.87 + \frac{0.508 - 0.386}{-0.059} = 8.94$$

知试液时, 测得电动势为 0.508V。计算未知试液的 pH。

2. 若 $K_{H^+, Na^+} = 1 \times 10^{-15}$, 这意味着提供相同电位时, 溶液中允许 Na^+ 浓度是中浓度的多少时, pH=13.00 的溶液所引起的相对误差是多少?

(1) $K_{Na^+} = 1 \times 10^{-15}$ 时, 意味着干扰离子 Na^+ 的活度比被测离子 T 的活度高 1×10^{-15} 电位。

$$(2) \text{ 误差} = \frac{100\% - \frac{3}{10} \times 100\%}{100\%} = 7\%$$

3. 某钙离子选择电极的选择系数 $K_{Ca^{2+}, Na^+} = 0.0016$, 测定溶液中 Ca^{2+} 离子的浓度, 测得中存在有 0.15 mol/L 的 NaCl, 计算: ①由于 NaCl 的存在, 产生的相对误差是多少? ②下, NaCl 的浓度不能大于多少?

$$\text{误差} = \frac{100\% \times \frac{0.0016 \times (0.15)^2}{2.8 \times 10^{-4}}}{100\%} = 12.89\%$$

$$2\% > \frac{100\% \times \frac{0.0016 \times (C_{Na^+})^2}{2.8 \times 10^{-4}}}{100\%} \quad \text{解得 } C_{Na^+} < 0.059 \text{ mol/L}$$

若要使相对误差减少到 2% 以下, 则

解得 NaCl 的浓度不能大于 0.059 mol/L

4. 用下列电池按直接电位法测定草酸根离子浓度。

$Ag | AgCl (固) | KCl (饱和) || H_2C_2O_4 (未知浓度) | Ag_2C_2O_4 (固) | Ag$

(1) 推导出 PC_2O_4 与电池电动势 Z 间的关系式 ($Ag_2C_2O_4$ 的溶度积 $K_{sp} = 2.95 \times 10^{-11}$)

(2) 若将一未知浓度的草酸钠溶液置入该电解池, 在 25°C 测得电池电动势为 (V)

极。计算未知溶液的 PC_2O_4 值。 (已知 $E^\circ_{Ag^+/Ag} = +0.7995 \text{ V}$)

$$\text{误差} = \frac{100\% - 0.0591\%}{100\%} = 0.0591\%$$

V

0 0.0591 ” 0.0591 crew 0.059“Tl、 0.059 厂八

"爲念+ 丁临心- 一 1 侶~广=0.7995 +丁 lg(2.95x10 J +丁

=0.4889 + 空愛 pC_2O_4
2

$E \sim WAg^{CE} Ag -0/fg+"g$ 一 必皿⁺° · ° **59** 仗 ® Ag

=0.4889 + pC_2O_4 — 0.1990 = 0.2899 + pC_2O_4
2 2

0.402 = 0.2899 + pC_2O_A

$$pC_2O, =3.80$$

5、下列电池的电动势为 0.460V,计算反应 $M^{2+} + 4Y \rightleftharpoons MY_4^{2-}$ 生成配合物 MY_4^{2-} 的稳定常数 $K_{MY_4^{2-}}$ ($E^\circ_{M^{2+}/M} = +0.0221V$)。已知 M^{2+} (0.0400mol/L), Y^- (0.400mol/L) || SHE (标准氢电极)。

解：由能斯特方程 (必" + 以 0+)

24

即： $0.460 = -0.0221 - \lg[A^{2+}]$ 解得 $\lg[AY^{2+}] = -16.342$ $[A^{2+}] = 4.5 \times 10^{-17}$

由配合平衡知： $K_{MY_4^{2-}} = \frac{[MY_4^{2-}]}{[M^{2+}][Y^-]^4} = \frac{4.55 \times 10^{-17}}{(0.0400 - 4 \times 4.55 \times 10^{-17})(0.400 - 4 \times 4.55 \times 10^{-17})^4} = 2.65 \times 10^{16}$

6. 用氟离子电极测定饮用水中 F^- 含量时，取水样 20.00ml,加总离子强度调节缓冲液 140.0mV；然后在此溶液中加入浓度为 $1.00 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 的氟标准溶液 1.00ml,测得电动势为 120.0mV,斜率为 58.5mV/pF,求 1 L 饮用水中 F^- 的质量。

解：由能斯特方程 $E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{F^-}$ $\Delta E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} = -\frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_2}{a_1}$ $\Delta E = -58.5 \text{mV} \cdot \Delta pF = 120 - 140 = -20 \text{mV}$

代入 $(15.51 \lg 20 \cdot 00 + E_1) - (15.51 \lg 21.00 + E_2) = -20$ “7 临” 20

F

$C_x = 3.99 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 解 2 4 兰 严 5

$C = \frac{m}{V} \cdot \frac{1}{M}$ $A \cdot E = \frac{120 - 140}{58.5} = -\frac{20}{58.5} = -0.342$ $-\frac{20}{58.5} = -0.342$

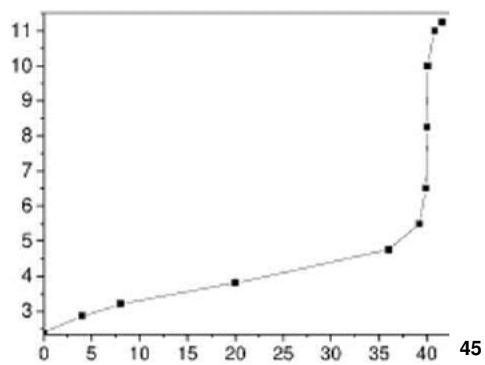
$= 3.99 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ $m_F = C_F \cdot V = 3.99 \times 10^{-4} \times 19 = 7.58 \text{wg/L}$

7. 卜而是用 NaOH 标准溶液(0.1250mol/L)滴定 50.00ml 某一元弱酸的部分数据表。

体积(ml)	0.00	4.00	8.00	20.00	36.00
pH	2.40	2.86	3.21	3.81	4.76
体积(ml)	39.92	40.00	40.08	40.80	41.60
pH	6.51	8.25	10.00	11.00	11.24

(1)绘制滴定曲线; (2)绘制 $\Delta pH/\Delta V$ - V 曲线; (3)绘制 $A^2 pH/AT^2 - r$ 曲线; (4)计算该酸的

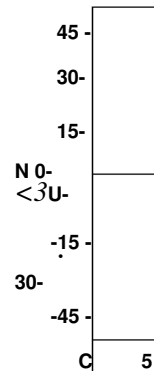
(5)计算弱酸的离解常数 K_a 。(0.1000mol/L, 1.57×10^{-4})



$\Delta pH/\Delta V$

5 10 15 20 25

30 35 40



(2)

V(ml)	pH	ΔpH	ΔV	$\Delta\text{pH} / \Delta V$			$\Delta 7$
0.00	2.40	0.46	4.00	1.15	2.00	-1.06	4.00
4.00	2.86		4.00	0.0875	6.00		12.00
8.00	3.21	0.35	4.00	0.05	14.00	-0.04	14.00
20.00	3.81	0.60	12.00	0.06	28.00	0.01	9.60
36.00	4.76	0.95	16.00	0.23	37.60	0.17	1.96
39.20	5.50	0.74	3.20	1.10	39.56	0.87	0.40
39.92	6.51	1.01	0.92	21.50	39.96	20.4	0.08
40.00	8.23	1.72	0.08	22.13	40.04	0.63	0.40
40.08	10.00	1.77	0.08	1.40	40.44	-20.73	0.76
40.80	11.00	1.00	0.72	0.3	41.20	-1.1	
41.60	11.24	0.24	0.80				

$$(40.08-39.92):(-51.82-51) = (V_x-39.92):(0-51) \quad \text{解得 } V_x=$$

$$C_x = C_{\text{NOOH}} V_x / V_{\text{酸}} = 0.1250 \times 40.00 / 50.00 = 0.1000 \text{ mol/L}$$

由半中和点体积 20.00ml 对应的 pH 即为该酸的 pKa 值, 因此
有 $\text{pKa} = 3.81$ $K_a = 1.57 \times 10^{-4}$

8. 农药保棉磷(C₁₂H₁₆O₃PS₂N₃=345.36)在强碱性溶液中按下式水解。

C₁₂H₁₆O₃PS₂N₃ 也 C₂H₅NO₂ + 其他产物

水解产物邻氨基苯印酸，在酸性介质中町用 NaNO₂ 标准溶液进行重氮化滴定。

Qc 巯 H + Nag + 2HC1 —

+ NaC⁺ +2⁺ · 2o

滴定终点以永停滴定法指示。今称取汕剂试样 0.4510g,置于 50ml 容量瓶小, 溶于苯
移取溶液 10.00ml 置于 200ml 分液漏斗中, 加入 20ml KOH 溶液(1 mol/L)水解, 待水解
取分离掉水解反应生成的干扰物质。将水相移入 200ml 烧杯中, 插入两支铂电极, 外加
的 NaNO₂?滴定, 测量部分数据如 F 表: 求保棉磷的百分含量。

NaNO2 体积(ml)	5.00	10.00	15.00	17.50	18.50	19.50	20.
电流(10 ⁹ A)	1.3	1.3	1.4	1.4	1.5	1.5	30.

电流增加实验点连线与体积轴交于 $V_{sp}=20.00\text{ ml}$,即为滴定终点消耗 NaNO_3 标准溶液

$$\text{保棉磷}\% = \frac{20.00 \times 0.01010 \times 345.36 \times 50.00 \times 100\%}{0.4510 \times 1000 \times 10.00} = 77.35\%$$

光学分析法概论

1、光学分析法有哪些类型。

基于辐射的发射建立的发射光谱分析法、火焰光度分析法、分子发光分析法、吸收建立的 UV-Vis 光度法、原子吸收光度法、红外光谱法、核磁共振波谱法等；法、拉曼光谱法；基睛辐射的折射建立的折射法、T•涉法；基于辐射的衍射建立射法等；基于辐射的旋转建立的偏振法、旋光法、圆二色光谱法等。

2、吸收光谱法和发射光谱法有何异同？

吸收光谱法为当物质所吸收的电磁辐射能由低能态或基态跃迁至较高的能态光谱法为物质通过电致激发、热致激发或光致激发等激发过程获得能量，变为激发过渡到低能态或基态时产生的光谱。

3、什么是分子光谱法？什么是原子光谱法？

原子光谱法：是由原子外层或内层电子能级的变化产生的光谱，它的表现形式法的有原子发射光谱法、原子吸收光谱法，原子荧光光谱法以及 X 射线荧光光谱法。

分子光谱法：是由分子中电子能级、振动和转动能级的变化产生的光谱，表现析方法的有紫外-可见分光光度法，红外光谱法，分子荧光光谱法和分子磷光光谱。

4、简述光学仪器三个最基本的组成部分及其作用。

辐射源（光源）：提供电磁辐射。

波长选择器：将复合光分解成单色光或有一定宽度的谱带。

检测器：将光信号转换成电信号。

5、简述常用的分光系统的组成以及各自作用特点。

分光系统的作用是将复合光分解成单色光或有一定宽度的谱带。分光系统又由入射狭缝和出射狭缝、准直镜以及色散元件，如棱镜或光栅等组成。

棱镜：色散作用是基于构成棱镜的光学材料对不同波长的光具有不同的折射率。

光栅：利用多狭缝干涉和单狭缝衍射两者联合作用产生光栅光谱。

干涉仪：通过干涉现象，得到明暗相间的干涉图。
 滤光器是最简单的分光系统，只能分离出一个波长带或只能保证消除给定消长以上

6、简述常用辐射源的种类典型的光源及其应用范围。

连续光 源	紫外光源	H2 灯	160-375nm
		6 灯	
	可见光源	W 灯	320-2500nm
		筑灯	25<-7<0nm
	红外光源	Nernst 灯	6000-5000cm ⁻¹ 之间有最大强度
线光源	金属蒸汽灯	健碳棒	
		Hg 灯	254-734nm
	空心阴极灯	Na 灯	589.0nni»589>6nm
		空心阴极灯	也称元素灯
		离强度空心阴极 灯	
	激光碎	红宝石激光器	693.4nm

发射光谱光源	He-Ne 激光器	632.8nm
	Ar 离子激光器	515.4nm, 488.0nm
	直流电弧	电能
	交流电弧	
	火花	
	ICP	

紫外-可见分光光度法

1. 什么叫选择吸收？它与物质的分子结构有什么关系？

物质对不同波长的光吸收程度不同，往往对某一波长（或波段）的光表现出强烈的吸收，而对其他波长的光有选择性的吸收。

由于各种物质分子结构不同，从而对不同能量的光子有选择性吸收，吸收光谱用物质的光谱可作为物质分析的依据。

2. Lambert-Beer 定律的物理意义是什么？为什么说 Beer 定律只适用于单色光？浓度偏离的主要因素有哪些？

朗伯—比耳定律的物理意义：当一束平行单色光垂直通过某溶液时，溶液的吸光度与液层厚度成正比。

Beer 定律的一个重要前提是单色光。也就是说物质对单色光吸收强弱与吸收光强度成正比关系。物质对不同的单色光选择吸收，具有不同的吸收能力，非单色光吸收强弱与浓度不能提供准确的定性定量信息。

浓度 C 与吸光度 A 线性关系发生偏离的主要因素

(1) 化学因素：溶液中发生电离、酸碱反应、配位及缔合反应而改变吸光物质的存在形式
减免：选择合适的测定条件和测定波长

(2) 光学因素：

非单色光的影响。减免：选用较纯的单色光；选 $\lambda_{\max}$ 的光作为入射光

杂散光的影响。减免：选择远离末端吸收的波长测定

散射光和反射光：减免：空口溶液对比校正。

非平行光的影响：减免：双波长法

(3) 透光率测量误差：仪器的噪音（电路元件性能不稳定造成的读数的波动）

减免：控制适宜的吸光度（读数范围），使 $0.2 < A < 0.7$

3. 说明双波长消去法的原理和优点。怎样选择 λ_1 和 λ_2 ？

原理：a 与 b 两种物质的吸收光谱完全重叠，欲消除 b 组分的干扰直接测定 a 组分

波长 λ_1 和 λ_2 ，测出在两波长处的吸光度，依据吸光度的加和性列式，然后计算出两波长处的总吸光度的差 ΔA 来求出待测组分a的含量。

优点：该方法测混合物时，可不经分离直接测定待测组分。

选择两个测定波长的原则

- 1) 使干扰组分(待消除组分)在这两个波长具有相同的吸光度 A_1, A_2 ;
- 2) 使待测组分 a 这两个波长 ΔA_a 足够小。

4. 卡巴克洛的摩尔质量为 236, 将其配成每 100ml 含 0.4962mg 的溶液, 盛于 1cm 吸收池处测得吸光度为 0.557, 试求其摩尔吸光系数。($\epsilon_{245} = 1123, \epsilon_{265} = 2.65 \times 10^4$)

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l = 1123 \times 0.4962 \times 10^{-3} \times 1 = 0.557$$

$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot l} = \frac{0.557}{0.4962 \times 10^{-3} \times 1} = 1123$$

5. 称取维生素 C 0.05g 溶于 100ml 的 0.005mol/L 硫酸溶液中, 再准确移取此溶液 2.00ml 于 1cm 吸收池中, 在 245nm 处测得吸光度为 0.551, 求试样中维生素 C 的百分含量。($\epsilon_{245} = 560$)

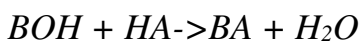
($\epsilon_{245} = 560$) (98.4%)

$$c = \frac{0.05}{100} \times \frac{2.00}{100} = 0.001 \text{ mol/L}$$

$$A_s = \epsilon \cdot c \cdot l = 560 \times 0.001 \times 1 = 0.560$$

$$\text{含量} = \frac{A_s}{\epsilon \cdot c \cdot l} \times 100\% = \frac{0.551}{560 \times 0.001 \times 1} \times 100\% = 98.4\%$$

6. 将 2.481 mg 的某碱(BOH)的苦味酸(HA)盐溶于 100ml 乙醇中, 在 1cm 的吸收池中测得吸光度为 0.598, 已知苦味酸的摩尔质量为 229, 求该碱的摩尔质量。(已知其摩尔吸光系数 $\epsilon = 2 \times 10^4$)



$$c = \frac{2.481 \times 10^{-3}}{100} = 2.481 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$B = 602$$

$$M = 30/7 = 602 + 17 = 619$$

7. 有一化合物在醇溶液中的总吸光度为 0.240, 其摩尔吸光系数为 1.7×10^4 , 摩尔质量为 314.47。试问该化合物的含量最为合适。(3.70×10^{-4} - 1.48×10^{-3} , 最佳 8.03×10^{-4})

吸光度在 0.2~0.7 之间时为分光光度法的最适宜范围。设 $l=1\text{ cm}$

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \epsilon \times \frac{1}{M} = 1.7 \times 10^4 \times \frac{10}{314.47} = 541$$

0.7

$$\text{上限 } C_2 = \frac{0.7}{541 \times 1} = 1.3 \times 10^{-4} \quad (\text{g/100ml})$$

$$= 5411 = 37 \times 10 \quad (\text{g/100ml})$$

$$A_{434}$$

$$\text{最佳 } C = \frac{0.7}{541 \times 1} = 8.03 \times 10^{-4} (\text{g/100ml})$$

故最适宜浓度范围为: $3.7 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-4}$

g/100ml 最佳浓度为 $8.03 \times 10^{-4} \text{g/100ml}$

8. 金属离子 M^{+} 与配合剂 X 形成配合物 MX , 其它种类配合物的形成可以忽略, 在溶液中其它物质的吸收可以忽略不计。包含 $0.000500 \text{ mol/L } M^{+}$ 和 $0.200 \text{ mol/L } X$ 的溶液测得吸光度为 0.800 ; 另一溶液由 $0.000500 \text{ mol/L } M^{+}$ 和 $0.0250 \text{ mol/L } X$ 组成, 在同样条件下

$$A = \epsilon C l \quad \epsilon = \frac{0.800}{0.000500 \times 1} = 1600$$

$$C_2 = \frac{0.400}{1600 \times 1} = 0.000250$$

$$K_{\text{稳}} = 163$$

$$\frac{[MX]}{[M][X]} = \frac{0.000400}{(0.000500 - 0.000400)(0.0250 - 0.000400)}$$

$$\epsilon_{\text{max}} = \frac{A}{C l} = \frac{0.45}{3.00 \times 10^{-5} \times 1} = 4833$$

$$= 10^{-4} \times 4833 \times 3.00 \times 10^{-5} \times 1 = 36.73\%$$

$$\epsilon_{\text{cm}}^{1\%} = \frac{0.414}{\frac{20.0 \times 107}{1000} \times 100 \times 1} = 207$$

$$\text{0 嫌料药 \%} = \frac{A_{1000}}{X} \times 100\% = \frac{0.400}{207 \times 10^3} \times 100\% = 96.6\%$$

一种溶液中所有 NT 均转化为配合物,而在第二种溶液种并不如此,试计算 MX 的

9. CrCU 的碱性溶液在 372nm 有最大吸收。已知浓度为 $3.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 K_2CrO_4 在 372nm 处测得 $T=71.6\%$ 。求 (a) 该溶液吸光度; (b) K_2CrO_4 溶液的浓度 (c) 当吸光度为 0.45 时, $T=36.73\%$)

$$A = -\lg T = -\lg 0.716 = 0.145$$

10. 精密称取 VB₁₂ 对照品 20mg,加水准确稀释至 1000ml,将此溶液置厚度为 1cm 的比色皿中测得其吸光度为 0.414,另有两个试样,一为 VB₁₂ 的原料药,精密称取 20mg,加水准确稀释至 1000ml,在 372nm 处测得其吸光度为 0.400。一为 VB₁₂ 注射液,精密吸取 1.00ml,稀释至 10.00ml,同样条件下测得其吸光度为 0.400。计算 VB₁₂ 原料药及注射液的含量。

$$\text{原料药含量} = \frac{0.400}{0.414} \times 20 \text{ mg} \times 10^{-3} = 0.250 \text{ mg/ml}$$

11. 有一 A 和 B 两化合物混合溶液，已知 A 在波长 282nm 和 238nm 处的吸光系数分别为

而 B 在上述两波长处吸光度相等。现把 A 和 B 混合液盛于 1.0cm 吸收池中，测得 282nm 处

0.442；在 238nm 处的吸光度为 0.278,求 A 化合物的浓度 (mg/100ml)。

$$A_{238nm} = A_{238nm}^a + A_{238nm}^b = 0.278$$

两式相减得：(720 - 270)C_d

$$0.442 - 0.278 = (720 - 270)C_d$$

$$C_d = 0.000364g/100w/ = 0.364/wg/100w/$$

12. 配制某弱酸的 HCl 0.5mol/L 和 NaOH 0.5mol/L 和邻苯二甲酸氢钾缓冲液 (pH=4.00) 各 100ml，

弱酸 0.001g/100ml 在 λ_{max}=590nm 处分别测出其吸光度如表。求该弱酸 pK_a。

	4	0.430	[HIn]与[In ⁻]
碱 酸		1.024	[In ⁻]
		0.002	[HIn]

$$HIn = H^+ + In^-$$

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = PK^{\circ} = pH + \lg \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

在 $pH = 4.5$ 缓冲溶液中 $[HIn]$ 与 $[In^-]$ 共存, 则该弱酸在各溶液中的分析浓度为 C 。在缓冲液中: $C = 0.430 = E_{HIn}C_{HIn} + E_{In^-}C_{In^-}$

后两式代入第一式 $0.430 = \frac{0.002}{1.024 + 0.430} \times 100\%$

$$= 1.3879 \quad PK^{\circ} = pH + \lg \frac{[HIn]}{[In^-]} = 4 + \lg 1.3879 = 4.14$$

碱性溶液中 $[In^-] = 1.024 = E_{In^-}C$ 酸性溶液中: $[HIn] = 0.002 = E_{HIn}C$

13. 有一浓度为 $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的有色溶液, 在一定波长处, 用 0.5 cm 的吸收池中测得其吸光度为 0.300 。如果在同一吸收波长处, 于同样的吸收池中测得该物质的另一溶液的百分透光率为 20% , 求该溶液的浓度。
($4.66 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)

$$\frac{A_1}{- \lg T_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

$$C_2 = \frac{- \lg T_2 \cdot C_1}{- \lg T_1} = \frac{- \lg(20\%) \times 2.00 \times 10^{-3}}{- \lg(0.300)} = 4.66 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

14. 含有 Fe^{3+} 的某药物溶解后, 加入显色剂 $KSCN$ 溶液, 生成红色配合物, 用 1.00 cm 的吸收池在 447 nm 波长处测定, 已知该配合物在上述条件下浓度为 $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 如该药物含 Fe 约为 0.5% , 现欲使测定结果的相对误差最小, 应称取该药多少克? ($Fe = 55.85$) (0.0135 g)

$$A = \epsilon C l \quad C = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{0.434}{1.80 \times 10^{-4} \times 1} = 2.41 \times 10^5 \text{ (mol/L)}$$

$$\frac{m \times 0.5\%}{55.85} = 2.41 \times 10^5 \times \frac{50}{1000} \quad m = 0.0135 \text{ g}$$

当 $A=0.434$ 时, 测定结果的相对误差最小

15. 精密称取试样 0.0500g , 置 250ml 容量瓶中, 加入 0.02mol/L HCl 溶解, 稀释至刻度。

以 0.02mol/L HCl 为空白, 在 263nm 处用 1cm 吸收池测得透光率为 41.7% , 其摩尔吸收系数为 100.0 , 试计算(263nm)和试样的百分含量。

$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot l} = \frac{0.583}{0.0500 \times 1} = 1166 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{百分含量} = \frac{A_{\text{样品}}}{A_{\text{空白}}} \times 100\% = \frac{0.380}{0.583} \times 100\% = 65.2\%$$

荧光分析法

1. 荧光和磷光的发生机制有何不同？什么条件下可观察到磷光？

荧光是当电子从第一激发单重态 S_1 的最低振动能级回到基态 S_0 各振动能级所发射的光辐射。

磷光是当受激电子降到 S_1 的最低振动能级后，未发射荧光，而是经过系间窜跃到 T_1 最低振动能级，从 T_1 最低振动能级回到基态的各个振动能级所发射的光辐射。

室温条件下很少呈现荧光，只有通过冷冻或固定化而减少外转换才能检测到磷光。

2. 如何区别荧光、磷光、瑞利光和拉曼光？如何减少散射光对荧光测定的干扰？

荧光：是某些物质吸收一定的紫外光或可见光后，基态分子跃迁到激发单线态，经振动弛豫回到第一激发态的最低振动能级，在发射光子后，分子跃迁回基态的各个振动能级所发射的光称为荧光。荧光的波长比原来照射的紫外光的波长更长。

磷光：是有些物质的激发分子通过振动弛豫下降到第一激发态的最低振动能级，经系间窜跃到三重态的高振动能层上，再通过振动弛豫降至三重态的最低振动能层，然后发出光辐射。这种光辐射称为磷光。磷光的波长比荧光更长。

瑞利光：光子和物质分子发生弹性碰撞时，不发生能量的交换，仅是光子运动方向发生改变，这种光叫做瑞利光，其波长和入射光相同。

拉曼光：光子和物质分子发生非弹性碰撞时，在光子运动方向发生改变的同时，光子能量也发生改变。当光子将部分能量转给物质分子时，光子能量减少，称为斯托克斯拉曼光；当光子从物质分子得到能量时，光子能量增加，称为反斯托克斯拉曼光。这两种光均称为拉曼光。

为了消除瑞利光散射的影响，荧光的测量通常在与激发光成直角的方向上进行测量，以消除散射光的干扰。

为消除拉曼光的影响可选择适当的溶剂和选用合适的激发光波长。

3. 具有哪些分子结构的物质有较高的荧光效率？

(1) 长共轭结构：如含有芳香环或杂环的物质。

(2) 分子的刚性和共平面性：分子的刚性和共平面性越大，荧光效率就越高，并有利于形成大的共轭体系。

(3) 取代基：能增加分子 π 电子共轭程度的取代基，常使荧光效率提高，如苯、萘、蒽等。

4. 可通过哪些技术提高荧光分析法的灵敏度和选择性？

(1) 激光诱导荧光分析。 (2) 时间分辨荧光分析。 (3) 同步荧光分析。 (4)

5. 请设计两种方法测定溶液 Al^{3+} 的含量。(一种化学分析方法, 一种仪器分析方法)

配位滴定: 利用铝与 EDTA 的配位反应进行滴定分析, 因铝与 EDTA 的反应速率较慢, 且有封蔽作用, 因此铝的测定一般用 EDTA 作为标准溶液, 返滴定法或置换滴定法测定。

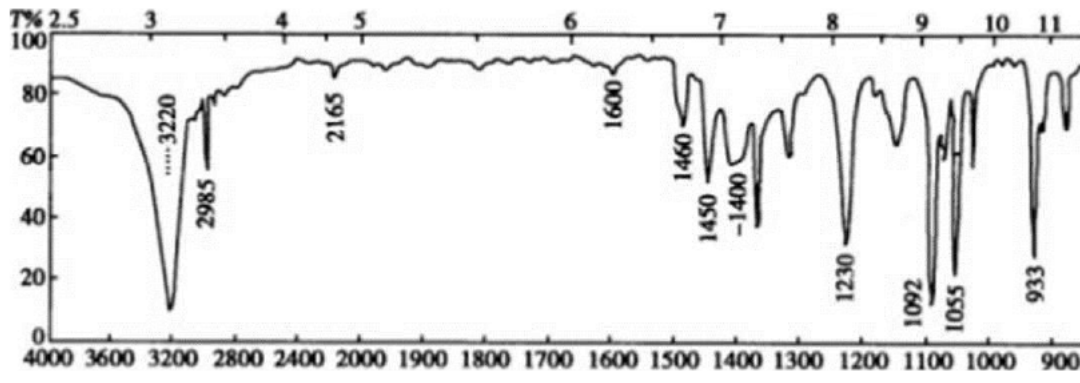
仪器分析法: 利用铝离子与有机试剂如桑色素组成能发荧光的配合物, 通过测定铝离子的含量。另可采用原子吸收分光光度法或原子发射光谱法进行测定。

6. 一个溶液的吸光度为 0.035, 试计算式 (12 · 5) 括号中第二项与第一项之比。

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{2.303 \log \left(\frac{I_0}{I} \right)}{2.303 \log \left(\frac{I_0}{I} \right)} = \frac{2.303 \log \left(\frac{1}{0.035} \right)}{2.303 \log \left(\frac{1}{0.035} \right)} = 0.0403$$

红外吸收光谱法

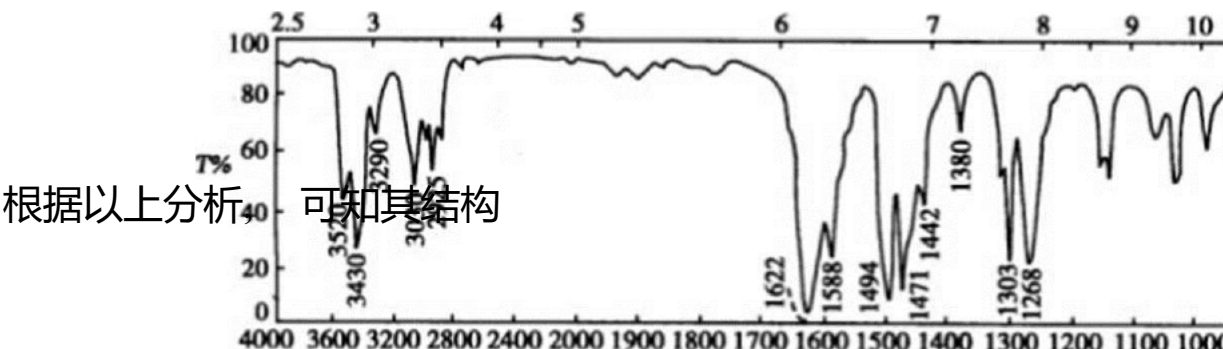
7. 某物质分子式为 $C_{10}H_{10}O$ 测得红外吸收光谱如图。试确定其结构。



$U = (2 + 2 \times 10 - 10) / 2 = 6$ 可能含有苯环

波数	归属	
3320	羟基 ν (O-H)	
2985	甲基伸缩振动 ν_{as} (CH ₃)	
2165	ν (gO)	
1600, 1460	芳环骨架 C=C 伸缩振动 ν (C=C)	
1450	甲基变形振动 δ_{as} (CH ₃)	
1400	P (OH)	
1230	叔丁基 ν C-C	
1092	ν (C-O)	
771	芳环碳氢变形伸缩振动 γ (C-H)	
704	环变形振动(环)	

8. 某未知物的分子式为 C_7H_9N , 测得其红外吸收光谱如图, 试通过光谱解析推断其



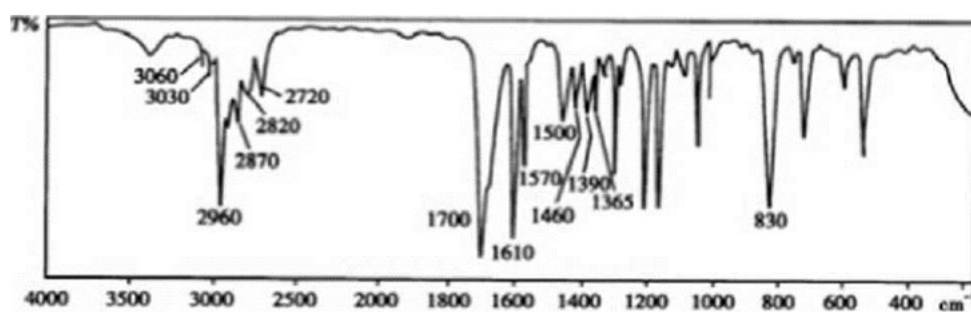
$u = (2 + 2 \times 7 + 1 - 9) / 2 = 4$ 可能含有苯环

波数	归属	
3520, 3430, 3290	胺 ν (· NH)	
3030	芳环碳氢伸缩振动 ν (AR · H)	
2925	甲基伸缩振动 ν as (CH ₃)	

1622	伯胺面内弯曲 δ (NH)	
1588; 1494	芳环骨架 $C=C$ 伸缩振动 ν ($C=C$)	
1471	甲基变形振动 δ as (CH_3)	
1380	甲基变形振动 δ s (CH_3)	
1303, 1268	胺 ν ($-C-N$)	
748	芳环碳氢变形伸缩振动 γ ($=C-H$)	

根据以上分析, 可知其结构

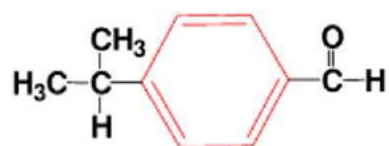
9. 某未知物的分子式为 $C_{10}H_{12}O$, 试从其红外光谱图推出其结构。



$U = (2 + 2 \times 7 + 1 - 9) / 2 = 4$ 可能含有苯环

波数	归属	
3060, 3030	芳环碳氢伸缩振动 ν (AR · H)	
2960, 2870	甲基伸缩振动 ν as (CH_3)	
2820, 2720	ν C-H (O)	
1700	ν C=O	
1610; 1570, 1500	芳环骨架 $C=C$ 伸缩振动 ν ($C=C$)	
1460	甲基变形振动 δ as (CH_3)	
1390, 1365	「 ρ 基变形振动 δ s (CH_3)	
830	芳环碳氢变形伸缩振动 γ ($=C \cdot H$)	

根据以上分析, 可知其结构



原子吸收分光光度法

1. 原子吸收分光光度法中，为什么要求用锐线光源？

原子吸收法的定量依据是比尔定律，而比尔定律只适应于单色光，并且只有当谱线很窄时，吸光度和浓度的线性关系才成立。因为大多数元素的吸收线的半宽度为 10^{-5} nm，而普通单色器所提供的有效带宽也要明显大于原子吸收线的宽度。若采用连续光源，原子吸收则不可避免的出现非线性校正曲线，且灵敏度也很低。原子吸收分光光度法对光源的基本要求是光源发射线的半宽度应小于吸收线的半宽度；发射线频率 ν 与吸收线频率 ν_0 相重合。只有使用锐线光源才能符合要求。

2.简述发射线和吸收线的轮廓对原子吸收分光光度分析的影响。

发射线和吸收线的谱线轮廓对原子吸收分光光度分析的灵敏度和校正曲线的线性关系

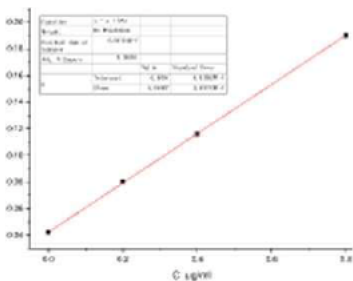
- (1) 当发射线宽度 < 吸收线宽度时，吸收完全，灵敏度高，校正曲线线性好，
- (2) 当发射线宽度 > 吸收线宽度时，吸收不完全，灵敏度低，校正曲线线性差，
- (3) 发射线与吸收线轮廓有显著位移时，吸收最不完全，灵敏度最低，校正曲线

$$\exp(-\frac{E_j-E^0}{KT})=3 \times \exp[\frac{3.588 \times 10^{-23}}{1.3806 \times 10^{-23} (J/K) \times 2000(A :)}] = 6.781 \times 10^{-5}$$

3.计算激发态与基态原子数之比。

4.原子吸收分光光度法测定镁灵敏度时，若配制浓度为 2ug/ml 的水溶液，测得其透光度。0.0292ug/ml/1%)

$$\frac{0.0044C}{A - \lg r} = \frac{0.0044C}{-\lg 0.5} = 0.0292 \quad Ag/w/1\%$$



5.用标准加入法测定一•无机试样溶液中镉的浓度，各试液在加入镉对照甜溶液后，得吸光度如下，求试样中镉的浓度。(0.574 mg/L)

序号	试液(ml)	加入镉对照品溶液(10 pg/ml)的毫升数	吸光度
1	20	0	0.042
2	20	1	0.080
3	20	2	0.116
4	20	4	0.190

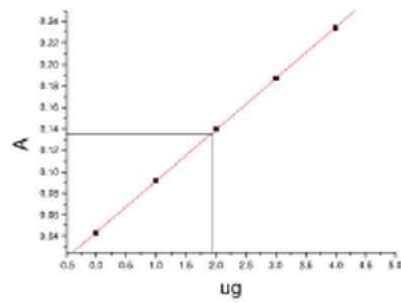
(1)计算出稀释后的浓度 (10XV)/50

数据线性拟合得线性方程为: A=0.1846c+0.0424 外推当 A=0 时,代入线性方程得
mg/L

6.用原子吸收分光光度法测定 H 來水小镁的含量。取一系列镁对照品溶液(1 感/ ml) 别加入 5% 锂盐溶液 2ml 后，川蒸憎水稀释至刻度。然后与蒸憎水交替喷雾测定其

算自来水中镁的含量(mg/L)。 (0.095mg/L)

	1	2	3	4	5	6
镁对照品溶液(ml)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
吸光度	0.043	0.092	0.140	0.187	0.234	0.234



从标准曲线 I 二查出 20ml 自来水中含有 1.92 ug Mg, 自来水中 Mg 的含量为 $1.92 \times 1000 / 20 = 95.5 \text{ ug/L} = 0.0955 \text{ mg/L}$

核磁共振波谱法

1. 下列哪一组原子核不产生核磁共振信号，为什么？

[H、亦}、'彳 :C、 ; H '© : 0

并不是是所有原子核都能产生核磁共振信号，原子核能产生核磁共振是因为具有自旋。质量数和质子数均为偶数的原子核，H 旋量子数为 0，质量数为奇数的原子核，自旋量子数为半整数。由此，认、这一组原子核，自旋量子数为整数。

2. 单取代苯的取代基为烷基时，苯环上的芳氢（5 个）为单峰，为什么？两取代基（—OH 等），苯环的芳氢变为多重峰，试说明原因，并推测是什么自旋系统。

单取代苯若取代基为饱和烷基，贝肪勾成 A5 系统，呈现单•峰；取代基不是饱和基团，则形成 AB 系统，呈现多重峰；如苯酚等。

双取代苯若对位取代苯的两个取代基 XHY, 苯环上四个氢可能形成 AAEB, 系统具有鲜明的特点，是取代苯谱图中最易识别的。它粗看是左右对称的四重峰，中间两个峰可能还有各自小的卫星峰。

3. 在质子共振谱中，可以看到 HF 质子的双峰，而只能看到 HC1 的质子单峰。为什么？

HF 中 P 与炸的自旋分裂氟（円巧自旋量子数 I 也等于 1/2, 与 H 相同，在外加磁场中，氟核有两种不同的自旋取向。这 2 种不同的自旋取向将通过电子的传递作用，对相邻核实受磁场强度产生影响，使质子的共振峰分裂为 2 个小峰（二重峰）。同理，HF 中咋核也会因相邻方核的自旋 T 扰，产生四重峰。有的原子核对相邻氢核都有口旋偶合干扰作用。如叱 1、核，虽然，/H0, 预期对相邻核有干扰，但因它们的电四极矩很大，会弓 I 起相邻氧核的自旋去偶作用，因此看不到偶合干扰。

4. 一个未知物的分子式为 $C_6H_{10}O$ 。 $\delta_a 1.22$ (d, $6H$) $\delta_b 2.80$ (sep, $2H$) $\delta_c 3.44$ (s, $2H$) $\delta_d 6.60$ (s, $2H$)
氢核磁共振谱如图所示, 试确定其结构式。

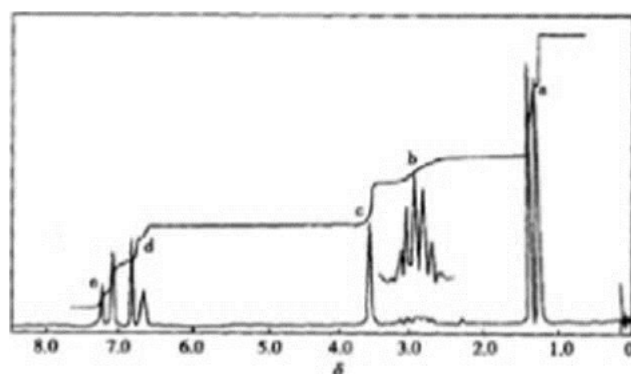
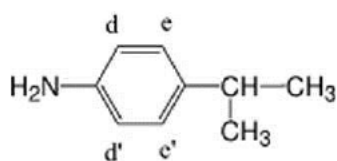


图 14-24 $C_9H_{13}N$ 的 1H -NMR 图谱

- ① $U=4$, 结构式中可能具有苯环。
- ② 氢分布为从右 Sfc a: b: c: d: e = 6H (1.8cm): 1H (0.3cm): 2H (0.6cm): 2H (0.6cm): 1H (0.3cm)
- ③ 根据化学位移、氢分布及峰形解析
 - (1) a、b 为一 $CH(CH_3)_2$ 。理由: a 与 6 个 H 相邻分裂为七重峰, b 与 1 个 H 相邻分裂为二重峰。[1—CH 与苯环相连, 可由教材表 14-3 计算证明。§ b = 1.55 + 1.33 (Ar) = 2.88 ppm]
 - (2) δ 6.60 (2H, m) 与 δ 7.03 (2H, m): 查教材图 14·3 为芳氢, 根据峰形与教材图 14·3 对照, 可能是对位双取代苯环 (AA'BB' 系统)

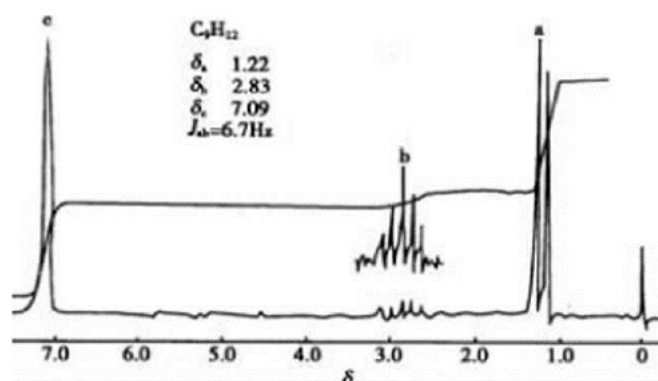


- (3) δ 3.44 (2H, s): 由分子式 $C_9H_{13}N$ 中减去 $(C_3H_7 + C_6H_4)$ 余 NH_2 (氨基), 化学位移与教材图 14·3 对照, 符合。

未知物可能是对界丙基苯

核对: 不饱和度吻合; 查对 Sadtler 标准 NMR 波谱, 证明结论合理。

5. 由下述 NMR 图谱, 进行波谱解析, 给出未知物的分子结构及自旋系统。 (1) 已知



磁共振谱如图 4·25 所示。

① $^1\text{H NMR}$ 结构式中可能具有苯环。

② 积分分布 $a : b : c = 6 : 1 : 5$

③ $\Delta \nu/A14.4$, 一级偶合系统。

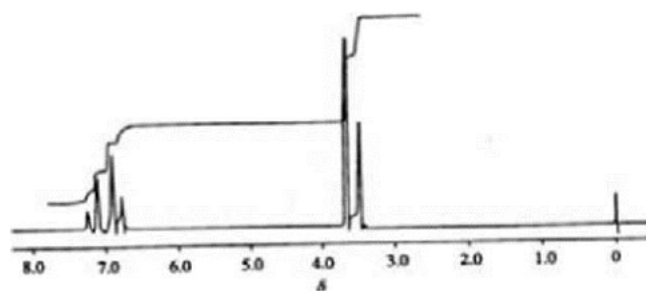
④ $\tau = 1.22$ 峰为甲基峰。根据氢分布, 应是两个化学位移一致的甲基峰, 此峰被分裂相连。 $\tau = 2.83$ 峰为一 CH —峰。该峰被分裂为七重峰(峰高比为 $1:6:15:20:15:6:1$), 说明

(异丙苯, 曲及 A5, 2 个

孤立峰。根据氢分布为 5 个氢, 说明是不与其他氢核偶合的单取代苯。

(δ) $A_{\text{H}}/J > 10$, 符合 $n+1$ 律及一级偶合的其他特征。综合上述理由, 未知物是异丙苯。

(2) 某一含有 C、H、N 和 O 的化合物, 其相对分子质量为 147, C 为 73.5%, H 为 6%, 振谱如图 1 牛 26 所示。试推测该化合物的结构。



① 根据元素分析的结果可知：化合物分子式为 GHQN

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/716110200030010105>