

**【复试】2023 西南林业大学 085600 材料与化工  
《复试:仪器分析》考研复试核心 140 题(简答+论  
述题)**

主编：掌心博阅电子书

## 特别说明

本书严格按照该科目考研复试笔试最新题型、试题数量和复试考试难度出题，结合考研历年复试经验，整理编写了五套复试仿真模拟试题并给出了答案解析。涵盖了这一复试科目常考试题及重点试题，针对性强，是复试报考本校笔试复习的首选资料。

## 版权声明

青岛掌心博阅电子书依法对本书享有专有著作权，同时我们尊重知识产权，对本电子书部分内容参考和引用的市面上已出版或发行图书及来自互联网等资料的文字、图片、表格数据等资料，均要求注明作者和来源。但由于各种原因，如资料引用时未能联系上作者或者无法确认内容来源等，因而有部分未注明作者或来源，在此对原作者或权利人表示感谢。若使用过程中对本书有任何异议请直接联系我们，我们会在第一时间与您沟通处理。

因编撰此电子书属于首次，加之作者水平和时间所限，书中错漏之处在所难免，恳切希望广大考生读者批评指正。

## 特别说明

**说明：本书按照复试要求、大纲真题、指定参考书等公开信息潜心整理编写，由学长严格审核校对，仅供考研备考使用，与目标学校及研究生院官方无关，如有侵权请联系我们立即处理。**

### 一、简答题

#### 1. 红外光谱法对试样的要求

- 【答案】** (1) 单一组分纯物质，纯度>98%；  
(2) 样品中不含水，水本身有红外吸收，会严重干扰样品谱图；  
(3) 要选择合适的浓度和测试厚度，使大多数吸收峰透射比处于 10%~80%。

#### 2. 与经典分析化学相比，仪器分析具有哪些特点？

- 【答案】** (1) 试样用量少，适用于微量、半微量乃至超微量分析  
(2) 检测灵敏度高，最低检出量和检出浓度大大降低  
(3) 重现性好，分析速度快，操作简便，易于实现自动化、信息化和自动检索  
(4) 在物质原始状态下分析，实现试样非破坏性分析  
(5) 可实现复杂混合物成分分离、鉴定或结构测定  
(6) 仪器分析一般相对误差小，为 3%—5%  
(7) 结构较复杂昂贵仪器，分析成本高。

#### 3. 简述毛细管电泳的分离机制和特点以及与色谱的区别。

**【答案】** 毛细管电泳的分离原理：带电粒子在电场力的驱动下，在毛细管中按其淌度或和分配系数不同进行高效、快速分离的电泳新技术，也称为高效毛细管电泳。

特点：高分辨率，高灵敏度，高分离速度，进样量小，仪器成本小

与色谱的区别：与高效液相色谱法相比，毛细管电泳具有操作简单，试样量少，分析速度快，柱效高，成本低等优点。但毛细管电泳在迁移时间的重现性，进样的准确性和检测灵敏度方面比高效液相色谱法稍逊色。

#### 4. 胶束电动色谱和毛细管区带电泳的区别是什么？

**【答案】** 胶束电动色谱 (MEKC)：是以胶束为假固定相的一种电动色谱，是电泳技术和色谱技术的结合。

胶束电动色谱的应用特点：

- (1) 使毛细管电泳不仅能分离离子化合物，而且还能分离中性化合物。  
(2) 比 HPLC 更高效 ①HPLC 分离柱效为 5000 - 25000 理论板数/m；②MEKC 可达到 50000 - 500000 理论板数/m；③MEKC 分离时间通常小于 30min，但达到相仿效率的毛细管 LC，需要更长的时间。

CZE 也称为毛细管自由溶液区带电泳。毛细管电泳中最基本的操作模式，应用最广泛，是其它各种操作模式的母体，主要分离离子化合物。主要选择条件：

- (1) 分离电压：与毛细管内径和长度和缓冲液离子强度有关→最佳分离电压→分离效率极大；  
(2) 缓冲溶液种类：

#### 5. 比较不同离子源对有机分子质谱图的影响。

**【答案】** 电子轰击源：大量的碎片离子峰，提供了丰富结构信息，使化合物具有特征的指纹谱，同时

有标准质谱图可以检索，多数情况下得不到分子离子峰；化学电离源：电离能小，质谱峰数少，图谱简单，不是标准质谱，难以进行库谱检索；场电离源：产生碎片较少，主要产生分子离子  $M^+$  和  $(M+1)^+$  峰，质谱图简单，分子离子峰易于识别；场解吸电离源：质谱信号简化，只见分子离子峰或质子化的准分子离子峰，以准分子离子  $(M+1)^+$  为基峰，无碎片离子峰；快原子轰击源：会产生较强的分子离子、准分子离子  $(M\pm 1)^+$  或以其为基峰，复合离子以及其他碎片离子提供较丰富的结构信息；激光解吸电离源：得到的质谱为分子离子、准分子离子、少量碎片离子和多电荷离子

6. 指出下列毛细管电泳分离模式中各自最适宜分离的物质。(1) 毛细管区带电泳 (2) 胶束电动毛细管色谱 (3) 毛细管凝胶电泳。

- 【答案】 (1) 毛细管区带电泳，用以分析带电溶质。  
(2) 胶束电动毛细管色谱，用于中性物质的分离。  
(3) 毛细管凝胶电泳，主要用于测定蛋白质、DNA 等大分子化合物。

7. 论述真空系统对质谱仪的重要性。

- 【答案】 (1) 保证离子源中灯丝正常工作  
(2) 保证离子在离子源和分析器正常运行  
(3) 消减不必要的离子碰撞、散射效应、复合效应、离子-分子效应  
(4) 减小本底和记忆效应等

8. 色谱法可以分为哪些类型，其所遵循的分类原则是什么？

【答案】 按流动相分为气相色谱 (GC) 液相色谱 (LC) 超临界流体色谱 (SFC)

按操作形式分柱色谱、平面色谱和毛细管电泳；按机理分吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱和排阻色谱

9. 原子吸收光谱法的优点

- 【答案】 (1) 灵敏度高，检出限低；  
(2) 准确度高；  
(3) 选择性好；  
(3) 操作简便，分析速度；  
(4) 应用广泛；  
(5) 分析不同元素，必须使用不同元素灯；  
(6) 对于复杂样品需要进行化学预处理

10. 简述二极管阵列检测器的组成与工作原理。

【答案】 光二极管阵列检测器的组成依次为：钨灯，光闸，氘灯，透镜，检测池，透镜，狭缝，全息光栅，和 1024 个二极管阵列。工作原理：与一般紫外吸收检测器不同，光二极管检测器进入流通池的不是单色光，而是获得全部紫外波长的色谱检测信号，可提供组分的光谱定性信息，光源发出的复合光聚焦后射到流通池上，透过光经全息凹面衍射光栅色散，投射到二百到一千多个二极管阵列而被检测，可同时检测 190~700nm 波长的全部信号。

### 11. 气相色谱操作中如何选择载气种类及速度?

**【答案】**载气的选择首先要适应所用的检测器的特点。其次要考虑载气对柱效和分析速度的影响，载气的扩散系数与其相对分子质量的平方根成反比。

(1) 当载气线速低时，一半选用扩散系数小即相对分子质量大的氮气、氩气做载气，降低组分在载气中的扩散。

(2) 载气线速高时，选用扩散系数大、相对分子质量较小的氢气、氦气作载气，可提高气相传质速度。(实际上，为加快分析速度，一般采用稍高于最佳线速的载气线速。)

### 12. 电位分析法测量原理是什么?

**【答案】**电位分析法：通过在零电流条件下测定两电极间电位差（原电池电动势）来测定某物质含量的方法。理论依据——Nernst 方程（表示电极电位 $\varphi$ 与溶液中待测离子活度  $a$  间的定量关系）活度——电解质溶液中离子实际发挥作用的浓度，也称有效浓度。

对于氧化还原体系： $Ox+ne^-=Red$

$$\varphi = \varphi_{Ox/Red}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

对于金属电极（还原态为纯金属，活度定为 1）：测定电极电位，就可确定离子的活度（或在一定条件下确定其浓度），即电位测定法的原理。

### 13. 分析仪器一般性能指标有哪些?

**【答案】** (1) 精密度

(2) 灵敏度

(3) 检出限

(4) 动态范围

(5) 选择性

(6) 响应速度

(7) 分辨率

### 14. 红外光谱法的特点及局限性

**【答案】** 优点:

(1) 分析特性好;

(2) 分析速度快;

(3) 重现性好, 用量少

局限性:

(1) 有些物质不产生红外吸收, 不用红外鉴定

(2) 有些指纹峰不能指认, 定性分析灵敏度、准确度低

### 15. 试论述疏溶剂理论及其对高效液相色谱法的指导意义。

**【答案】** 以色散为主的非极性分子间作用力很弱，烃类键合相具有长链非极性配体，在固定相基质表面形成一层“分子刷”，在高表面张力水溶性极性溶剂环境中，当非极性溶质或其分子中非极性部分与非极性配体接触时，周围溶剂膜会产生排斥力促使二者缔合，这种作用就是“疏水剂效应”。

疏溶剂理论能很好的解释高含量水流动相反相色谱溶剂保留行为，然而烃类键合相表面不很均匀，再

在一定条件下，主要是流动相含水量不高时，表面残余硅羟基对极性溶剂保留起一定作用。因而溶剂保留除疏水作用外还存在残余硅羟基作用，即双保留机理。

#### 16. 简述紫外吸收检测器的组成与工作原理。

**【答案】**组成：主要由光源、单色器、流通池或吸收池、接收和电测器件组成。工作原理：其工作原理是 Lambert-Beer 定律，即当一束单色光透过流动池时，若流动相不吸收光，则吸收度  $A$  与吸光组分的浓度  $C$  和流动池的光径长度  $L$  成正比。物理上测得物质的透光率，然后取负对数得到吸收度。

#### 17. 影响热重分析的主要因素有哪些？

**【答案】**热重分析 (Thermo gravimetric Analysis, TG) 是指程序温度下，测量物质的质量变化与温度关系的技术 ( $\Delta m-t$ )。主要是根据样品在热环境中发生化学变化、分解、成分改变时可能伴随着质量的变化。其影响因素主要有升温速度、气氛、样品的粒度和用量、试样皿 (坩锅) 四种。

#### 18. 常见的光谱分析法包括哪些？

**【答案】**按电磁辐射的本质分为：原子光谱和分子光谱；按辐射能量传递的方式可分为三种基本类型：吸收光谱法 (原子吸收光谱法、紫外—可见分光光度法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、电子自旋共振波谱法) 发射光谱 (原子发射光谱法、X 射线荧光光谱法、荧光光谱法、磷光光谱法、化学分光法) 和散射光谱法。

#### 19. 有机分子质谱中的主要裂解形式。

**【答案】** (1)  $\alpha$ -裂解 C-X 或 C=X 基团  $\alpha$  键的裂解 (2)  $\beta$ -裂解 ① 苄基裂解 ② 烯丙基裂解 ③ 麦氏重排裂解 ④ RDA 裂解 ⑤ 八元环过渡态氢重排  $\beta$ -裂解

#### 20. 试比较高效液相色谱与气相色谱、高效液相色谱与经典液相色谱的异同点？

**【答案】**与气相色谱相比，高效液相色谱法：

(1) 不受试样的挥发性和热稳定性的限制，应用范围广；

(2) 可选用不同性质的各种溶剂作为流动相，而且流动相对分离的选择性有很大作用，因此分离选择性高；

(3) 一般在室温条件下进行分离，不需要高柱温

与经典液相色谱相比，高效液相色谱法：

(1) 应用了颗粒极细 (一般在 10 $\mu$ m 以下)、规格均匀的固定相，传质阻抗小，柱效高，分离效率高

(2) 采用高压输液泵输送流动相，流速快，分析速度快，一般试样的分析需数分钟，复杂式样分析在数十分钟内即可完成；

(3) 广泛使用了高灵敏度检测器，大大提高了灵敏度。

#### 21. 请简述 pH 玻璃电极的实用定义？

**【答案】**当使用玻璃电极测量 PH 时，与饱和甘汞参比电极组成电池。当用该电池测量 PH 标准溶液和未知溶液时，将两电动势方程相减，则有： $PH_X = PH_S + (E - X - ES) / 0.059$  (25 $^{\circ}$ C 时， $x$  表示未知溶液， $s$  表示标准溶液)，此即为 pH 的实际定义式。

## 22. 产生红外吸收的条件

- 【答案】 (1) 辐射光子具有的能量与发生振动跃迁所需的跃迁能量相等  
(2) 辐射与物质之间耦合作用 (分子振动必须伴随偶极矩的变化)

## 23. 光谱分析法的主要过程

- 【答案】 (1) 能源提供能量; (2) 能量与被测物质相互作用; (3) 产生被检测的信号。

## 24. 紫外可见光光度法分析中选择测定波长的原则是什么?

【答案】某一种有色物质的吸收光谱你认为选择哪一种波长进行测定比较合适? 选择最强吸收带的最大吸收波长为测定波长, 避开干扰成分。当最强吸收峰的峰形比较尖锐时, 往往选用吸收稍低, 峰形较平坦的次强峰或肩峰进行测定。选择最大吸收波长或次强峰所对应的吸收波长。

## 25. 气相色谱中色谱柱的使用上限温度取决于什么?

【答案】柱温的选择要兼顾热力学和动力学因素对分离度的影响, 兼顾分离和分析速度等多方面的因素。一般情况下的柱温选择, 首先要考虑的是固定液的最高使用温度, 一般是低于最高使用温度。使用毛细管柱上限温度应比填充柱低最好比其固定液的最高使用温度低 50-70 度。某些固定液有最低操作温度即凝固点温度, 一般操作温度应选择在凝固点温度以上。

## 26. 高效液相色谱仪的主要组成部分。

【答案】包括: 流动相溶剂储器—过滤器—溶剂流量比例调节阀和混合室—输液泵—脉动阻尼器—放空阀—反压控制器—进样阀—色谱柱—检测器

## 27. 原子吸收谱线变宽的主要因素有哪些?

【答案】原子吸收谱线变宽原因, 一方面是由激发态原子核外层电子决定, 如自然宽度; 一方面是由于外界因素, 多普勒变宽, 碰撞变宽, 场致变宽, 自吸变宽等。

## 28. 光谱分析仪器的—般结构

【答案】五个部分: 稳定的光源系统; 试样引入系统; 波长选择系统, 检测系统; 信号处理或读出系统

## 29. 影响紫外—可见光谱的因素

【答案】(1) 共轭效应: 共轭体系越长,  $\pi$ 和 $\pi^*$ 轨道的能量差越小, 最大吸收波长越向长波方向移动, 吸收强度增大。

(2) 立体化学效应: 指因空间位阻、跨环效应等因素导致吸收光谱的红移或蓝移, 并常伴随有增色或减色效应。

(3) 溶剂的影响: 主要是由溶剂极性不同所引起的溶剂效应。溶剂极性越强, 由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收带越向长波方向移动, 而由 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收带则蓝移。

(4) 体系 pH 的影响: 在不同 pH 条件下, 分子离解情况不同, 而产生不同的吸收光

## 30. 简述蒸发光散射检测器的组成与工作原理。

【答案】组成: 色谱柱出口、液压释放口、氮气入口、雾化器、加热漂移管、试样液滴、激光光源、排气口、光电检测器、放大器、连接记录系统。

**工作原理** 色谱柱洗出液进入一个雾化器，在氮或空气流作用下转化成烟雾，然后通过控温的漂移管，溶剂被蒸发，分析溶质形成细小的尘粒通过一个激光束，发生光散射，在与气流成  $90^\circ$  的方向以光二极管检测散射光，产生光电流被放大、储存、显示。

### 31. 紫外可见分光光度法干扰及消除方法

**【答案】** 干扰:

- (1) 干扰物质本身有颜色或与显色剂形成有色化合物，在测定条件下也有吸收
- (2) 在显色条件下，干扰物质水解，析出沉淀使溶液浑浊，致使吸光度的测定无法进行
- (3) 与待测离子或显色剂形成更稳定的配合物，使显色反应不能进行完全

消除方法:

- (1) 控制酸度;
- (2) 选择适当的掩蔽剂;
- (3) 利用生成惰性配合物;
- (4) 选择适当的测量波长;
- (5) 分离

### 32. 原子吸收光谱法的物理、化学干扰都有哪些? 如何消除干扰?

**【答案】** (1) 物理干扰: 是指试样在转移、蒸发和原子化过程中, 由于试样任何物理特性(如粘度、表面张力、密度等)的变化而引起的原子吸收强度下降的效应。物理干扰是非选择性干扰。

- ① 配制与被测试样相似组成的标准样品, 是消除物理干扰最常用的方法。
- ② 可采用标准加入法;
- ③ 稀释法

(2) 化学干扰: 是由于液相或气相中被测元素的原子与干扰物质组分之间形成热力学更稳定的化合物, 从而影响被测元素化合物的解离及其原子化。化学干扰是一种选择性干扰。

消除化学干扰的方法有: 改变火焰类型、改变火焰特性、加入释放剂、加入保护剂、加入缓冲剂、采用标准加入法

### 33. 影响荧光强度的因素和荧光猝灭的主要类型

**【答案】** 影响荧光强度的因素:

- (1) 溶剂: 溶剂极性的影响;
- (2) 温度——低温下测定, 提高灵敏度;
- (3) pH 值的影响;
- (4) 内滤光作用和自吸收现象;
- (5) 散射光的影响: 应注意 Raman 光的干扰

荧光猝灭的主要类型:

- (1) 碰撞猝灭
- (2) 静态猝灭
- (3) 转入三重态的猝灭
- (4) 发生电荷转移反应的猝灭
- (5) 荧光物质的自猝灭



#### 34. 请简述质谱仪的组成有

【答案】电子学系统、真空系统；分析系统：是核心系统，包括离子源、质量分析器、质量检测器；计算机系统

#### 35. 请简述电分析方法的分类。

- 【答案】(1) 伏安法和极普法  
(2) 电位分析法：分为电位法和电位滴定法  
(3) 电解和库伦分析法  
(4) 电导分析法

#### 36. 有光电倍增管存在的光谱仪器有？

【答案】紫外/可见/近红外分光光度计、原子吸收分光光度计、发光分光光度计、荧光分光光度计、拉曼分光光度计，其他液相或气相色谱如 X 光衍射仪、X 光荧光分析和电子显微镜等。

#### 37. 玻璃电极的 pH 适用范围是多少？

【答案】 $\phi_{\text{玻}}$  与 pH 在一定浓度范围 (pH1 ~ 9) 成线性关系：碱差或钠差：pH > 9, pH 测 < pH 真  $\rightarrow$  负误差 (电极选择性不好，对  $\text{Na}^+$  也有响应)

酸差：pH < 1, pH 测 > pH 真  $\rightarrow$  正误差 ( $\text{H}_2\text{O}$  活度下降，而  $\text{H}^+$  靠  $\text{H}_3\text{O}^+$  传递，导致到达表面的表观  $\text{H}^+$  活度下降，实际 pH 值比真实值偏高)

故：玻璃电极的使用范围：pH=1-9 (不可在有酸差或碱差的范围内测定)

#### 38. 什么是电渗流？它是怎样产生的？

【答案】电渗流是指体相溶剂在外加电场作用下整体朝一个方向运动的现象。在毛细管壁双电层的扩散层中的阳离子，相对于毛细管壁负电荷表面，形成一个圆筒形的阳离子鞘，在电场作用下，溶剂化了的阳离子，沿滑动面与紧密层作相对运动，携带着溶剂一起向阴极迁移，便形成了电渗流。

#### 39. 请简述色谱塔板理论及其对色谱实验的指导意义。

【答案】塔板理论将色谱柱看作一个分馏塔，待分离组分在分馏塔的塔板间移动，在每一个塔板内组分分子在固定相和流动相之间形成平衡，随着流动相的流动，组分分子不断从一个塔板移动到下一个塔板，并不断形成新的平衡。一个色谱柱的塔板数越多，则其分离效果就越好。塔板理论的四个基本假设：

- (1) 在柱内 1 个理论塔板高度内组分分配瞬间达到平衡。
- (2) 流动相进入色谱柱非连续而是脉动式的 (间歇式的)，每次进流动相为一个塔板体积。
- (3) 样品和流动相均加在第 0 号塔板上，且忽略样品沿柱方向上的纵向扩散。
- (4) 分配系数在各塔板上是常数。

指导意义：

(1) 从热力学角度解释了色谱流出曲线的形状和浓度极大点的位置，提出了评价柱效高低的  $n$  和  $H$  的计算式。

(2) 当色谱柱长度一定时，塔板数  $n$  越大 (塔板高度  $H$  越小)，被测组分在柱内被分配的次数越多，柱效能则越高，即使分配系数只有微小的差别，仍可获得好的分离效果。所得色谱峰越窄。

(3) 不过不同物质在同一色谱柱上的分配系数不同，用有效塔板数和有效塔板高度作为衡量柱效能

的指标时，应指明测定物质。

#### 40. 试回答色谱流出曲线可以提供哪些信息？

**【答案】**基线：色谱峰：保留值；保留时间 ( $t_R$ )：死时间 ( $t_M$ )： $t_M=L/u$  (其中  $L$  为柱长; $u$  为流动相平均线速度) 调整保留时间  $t_R'$ ：保留体积  $V_R$ ：死体积  $V_M$ ：调整保留体积  $V_R'$ ：

峰高( $h$ )：区域宽度：半峰宽( $W_{1/2}$ )：标准偏差( $\sigma$ )：峰面积：对称因子

由色谱流出曲线可以实现以下目的：(1) 根据色谱峰的数目，可以判断试样中所含组分的最少个数。(2) 根据色谱峰的保留值进行定性分析。(3) 依据色谱峰的面积或峰高进行定量分析。(4) 依据色谱峰的保留值以及峰宽评价色谱柱的分离效能。

#### 41. 哪些环境因素可以影响荧光强度？

- 【答案】**
- (1) 溶剂的影响；
  - (2) 介质酸碱度的影响；
  - (3) 介质的温度和粘度的影响；
  - (4) 有序介质的影响：如表面活性剂

#### 42. 荧光分析法的特点

- 【答案】**
- (1) 灵敏度高 (提高激发光强度，可提高荧光强度)，达  $\text{ng/ml}$ ；
  - (2) 选择性强 (比较容易排除其它物质的干扰)；
  - (3) 试样量少，方法简便；
  - (4) 提供比较多的物理参数

#### 43. 能否通过测定电池电动势求得弱酸或弱碱的电离常数？试举例说明。

**【答案】**能，以一定浓度的醋酸溶液为例，将玻璃电极和甘汞电极插入待测溶液中组成原电池，即  $\text{Ag}/\text{Ag}(0.1\text{mol/L})/\text{玻璃膜}/\text{试液} \parallel \text{KCl}(\text{饱和}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$  两电极之间连接一个毫伏电位计，用来指示电极电位的变化。用标准缓冲液定位，然后用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定待测溶液，通过玻璃电极电位的变化确定等当点，测得玻璃电极的电位  $E$  对滴定剂体积  $V$  作图，得到滴定曲线，可得出滴定终点及滴定终点时所消耗的  $\text{NaOH}$  的体积。由于对于一元弱酸在溶液中平衡为  $\text{HA}=\text{H}^++\text{A}^-$ ， $K_a=[\text{A}^-][\text{H}^+]/[\text{HA}]$ ，当滴定分数为 50% 时，半中和点时， $[\text{A}^-]=[\text{HA}]$ ，即  $K_a=[\text{H}^+]$ ， $\text{p}K_a=\text{pH}$  从而可以得出的醋酸溶液的电离常数。

#### 44. 气液色谱和气固色谱的不同之处？(气液色谱的优点)

- 【答案】**
- (1) 分离效率高、高选择性：复杂混合物，有机同系物、异构体。手性异构体。
  - (2) 灵敏度高：可以检测出  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}(10^{-6})$  级甚至  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}(10^{-9})$  级的物质质量。
  - (3) 分析速度快：一般在几分钟或几十分钟内可以完成一个试样的分析。
  - (4) 应用范围广：适用于沸点低于  $400^\circ\text{C}$  的各有机或无机试样的分析。

#### 45. 为什么不能测定电极的绝对电位？通常使用的电极电位是如何得到？

**【答案】**目前还无法测量单个电极的电位绝对值，而只能使另一个电极标准化，通过测量电池的电动势来求得被测电极的电位。实际应用中以氢电极为标准 (设为 0)，将它与饱和甘汞电极组成电池，所测得的电池电动势即为饱和甘汞电极的电极电位。

#### 46. 分别说明气相色谱仪中的 TCD、FID、ECD、FPD、NPD 检测器的工作原理。

**【答案】**TCD:热导检测器,依据每种物质都具有导热能力,组分不同则导热能力不同以及金属热丝(热敏电阻)具有电阻温度系数这两个物理原理而制成的。

FID:氢火焰离子化检测器,是以氢气和空气燃烧的火焰为能源,含碳有机物在火焰中燃烧产生离子,在外加的电场作用下,离子定向运动形成离子流,微弱的离子流经过高电阻,放大转换为电压信号被记录仪记录下来,或经 A/D 转换被计算机记录下来,得到色谱峰。

ECD:电子捕获检测器,是一种用  $^{63}\text{Ni}$  或  $^3\text{H}$  作放射源的离子化检测器。

FPD:火焰光度检测器,它实际上是一个简单的发射光谱仪,用一个温度 2000—3000K 的富氢火焰作发射源。当有机磷、硫化合物进入富含氢火焰中燃烧时,产生 HPO 碎片,分别发出 480—600nm 特征波长的光,以适当的滤光片分光,然后经光电倍增管把光强度转变成电信号进行测量,经放大后由记录仪记录。

NPD:氮磷检测器,一种质量检测器,适用于分析氮,磷化合物的高灵敏度,高选择性检测器,它是将一种涂有碱金属盐类化合物的陶瓷珠,放置在燃烧的氢火焰和收集极之间,当试样蒸气和氢气流通过碱金属盐表面时,含氮、磷的化合物便会从被还原的碱金属蒸气上获得电子,失去电子的碱金属开成盐再沉积到陶瓷珠的表面上。

#### 47. 简述色谱法定性、定量分析的方法。

**【答案】**色谱定性是鉴定试样中各组分,即每个色谱峰是何种化合物。基于色谱分离的主要依据是保留值,包括保留时间,保留体积、相对保留值,即选择性因子和保留指数等。亦可基于检测器给出选择性响应信号及其他结构分析仪器联用定性。

(1) 保留值定性与已知物对照定性,色谱保留值与分子结构有关,但缺乏典型的分子结构特征,因而只能鉴定已知物,而不可能鉴定未知的新化合物。

其他定性方法,主要有按保留值经验规律定性。

(2) 选择性检测响应定性,色谱仪器一般配置通用型和选择性检测器,前者对所有化合物均有响应,后者只对某些类型化合物有响应。

(3) 色谱-结构分析仪器联用:它是将分析仪器作为色谱检测器,色谱的高分离能力与结构分析仪器的成分鉴定能力相结合,使各种色谱联用技术成为当今最有效的复杂混合物成分分离、鉴定技术。色谱定量分析的依据是被测物质的量与它在色谱图上的峰面积(或峰高)成正比。数据处理软件(工作站)可以给出包括峰高和峰面积在内的多种色谱数据。因为峰高比峰面积更容易受分析条件波动的影响,且峰高标准曲线的线性范围也较峰面积的窄,因此,通常情况是采用峰面积进行定量分析。分为内标法、外标法、和峰面积归一化法。

#### 48. 气相色谱毛细管柱与普通填充柱相比,其优势在哪里?

**【答案】**气相色谱毛细管柱用内壁涂渍一级薄而均匀的固定液膜的毛细管代替填充柱

(1) 分离效率高:比填充柱高 10~100 倍;

(2) 分析速度快:用毛细管色谱分析比用填充柱色谱速度

(3) 色谱峰窄、峰形对称。较多采用程序升温方式;

(4) 灵敏度高,一般采用氢焰检测器

(5) 涡流扩散为零。可以分析复杂的试样样品用量少。已成为分离复杂多组分混合物、及多项目分析的主要手段

#### 49. 简述化学键合固定相的特点。

**【答案】**传质快，表面无深凹陷，比一般液体固定相传质快；寿命长，化学键合，无固定液流失，耐流动相冲击、耐水、耐光、耐有机溶剂，稳定；选择性好，可键合不同官能团，提高选择性；有利于梯度洗脱；存在着双重分离机制：(键合基团的覆盖率决定分离机理)

高覆盖率：分配为主；低覆盖率：吸附为主；

#### 50. 常见分光系统的组成及各自特点。

**【答案】** (1) 单色器：用来产生单色光速的装置；

(2) 滤光片：分为吸收滤光片(适用于可见光)和干涉滤光片(适用于紫外、可见、红外光区)；

(3) 光栅：由多缝干涉和单缝衍射联合作用的色散作用；

(4) 棱镜：对光的色散基于光的折射现象；

(5) 狭缝：狭缝越小，精密度越高，但是入射光线强度减弱。

#### 51. pH 玻璃电极基本构造和作用原理。

**【答案】**基本构造：电极腔体(玻璃管)、内参比溶液、内参比电极、敏感玻璃膜

作用原理：玻璃电极在水中浸泡后，形成一层很薄的溶胀硅酸层(水化层)。膜外表面的  $\text{Na}^+$  与水中的  $\text{H}^+$  交换，表面形成水合硅胶层。在水化层，玻璃上的  $\text{H}^+$  与溶液中  $\text{H}^+$  发生离子交换而产生相界电位，由于玻璃膜内、外表面的性质基本相同，玻璃电极的电位应包括内参比电极的电位，又由于内参比溶液中的  $\text{H}^+$  活度 ( $\alpha_2$ ) 是固定的，则经换算可得  $\varphi_{\text{玻}} = K - 0.059\text{pH}$  试液(25°C)上式表明： $\varphi_{\text{玻}}$  与 pH 成线性关系，故可用于测定溶液 pH 值

#### 52. 荧光分析法与 UV-VIS 的比较

**【答案】**相同点：都是分子光谱，都需要吸收紫外-可见光，产生电子能级跃迁。

不同点：

(1) 荧光法检测的是物质经紫外-可见光照射后发射出的荧光的强度(F)，是发射光谱；

(2) UV-Vis 法检测的是物质对紫外-可见光的吸收程度(A)，是吸收光谱；

(3) 荧光法定量测定的灵敏度比 UV-Vis 法高

#### 53. 有机化合物产生紫外-可见吸收光谱的电子跃迁有哪些类型？

**【答案】**  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁， $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁， $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁，电荷转移跃迁。

#### 54. 简述大气压化学电离源的工作原理。

**【答案】**原理：通过放电电极的高压放电，使空气中某些中性分子电离，产生  $\text{H}_3\text{O}^+$ ， $\text{N}_2^+$ ， $\text{O}_2^+$  和  $\text{O}^+$  等离子，溶剂分子也会被电离，这些离子与分析物分子进行离子-分子反应，使分析物分子离子化，这些反应过程包括由质子转移和电荷交换产生正离子，质子脱离和电子捕产生负离子等。

#### 55. 原子吸收的背景有哪几种方法可以校正？

**【答案】** (1) 氘灯背景校正技术 (2) Zeeman 效应背景校正技术 (3) 谱线自吸收背景校正。

56. 当把试样(包括正离子、负离子、中性分子)从正极端注入毛细管内时,不同粒子向负极迁移的出峰顺序如何?

【答案】毛细管电泳中同时存在电泳流和电渗流,若不考虑相互作用,粒子在毛细管内的运动速度应当是两者的矢量和,试样从正极端注入,不同符号的离子将按速度向负极迁移。分离后的出峰次序是:正离子、中性粒子、负离子。中性粒子与电渗流速度相同,不能互相分离

57. 仪器分析方法类型及其分类依据。

【答案】包括(1)光学分析法是基于分析物和电磁辐射相互作用产生辐射信号变化,包括辐射的发射、吸收、散射、折射、衍射、旋转。

(2)电分析化学法是根据物质在溶液中的电化学性质及其变化规律进行分析的方法。

(3)分离分析法主要是以气相色谱、高效液相色谱、毛细管电泳等为代表的分离分析方法及其与上述仪器连用的分离分析技术。

(4)其他分析法主要是基于质荷比反应速率热性质和放射性而言。

58. 简述化学电池的组成。

【答案】化学电池通常可分为原电池和电解池。他们是属于两种相反的能量转换装置。原电池中电极上的反应自发的进行,利用电池反应产生的化学能转变为电的电池。电解池是由外加电源强制发生电池反应,以外部供给的电能转变为电池反应产物的化学能。构成原电池有三条件:一是电极材料,这可以是两种金属活动性不同的金属或由金属和其他能导电的材料(非金属或某些氧化物等)组成;二是两电极必须浸在电解质溶液中;三是两电极之间要用导线连接。一个电极发生氧化反应,称为阳极;另一个电极发生还原反应,称为阴极。若电池与一外加电源相连,当外加电源的电动势大于电池的电动势,电池接受电能而充电,电池就成为电解池。这时阳极作为正极,阴极作为负极。

59. 荧光强度和分子结构之间有什么关系?

【答案】(1)具有大的共轭双键( $\pi$ 键)体系;

(2)具有刚性平面构型

(3)环上取代基是给电子取代集团;

(4)其最低电子激发单重态为( $\pi, \pi^*$ )型

60. 分子产生荧光必须具备的条件

【答案】(1)分子必须具有与所照射的辐射频率相适应的结构,才能吸收激发光;

(2)分子吸收了与其本身特征频率相同的能量之后,必须具有一定的荧光量子产率

61. 电位分析法可以分成哪两种类型?依据的定量原理是否一样?它们各有何特点?

【答案】(1)直接电位法:选择合适的指示电极和参比电极浸入待测溶液中组成原电池,测量原电池的电动势,根据能斯特方程直接求出被测组分活度(浓度)的方法。优点:测量直接方便,不破坏溶液,适于有色、浑浊液体的pH值的测定;缺点:玻璃膜薄,易损

(2)电位滴定法:在滴定过程中在滴定容器内浸入一对电极,则根据电极电位的突变(电极突跃)指示滴定终点的滴定分析方法。①准确度高②可用于无优良指示剂、浑浊液、有色液③可用于连续滴定、自动滴定、微量滴定、非水滴定④可用于热力学常数的测定,如弱酸、弱碱的离解常数、配合物稳定常数等。⑤操作麻烦、数据处理费时

62. 简述荧光检测器组成与工作原理。

【答案】荧光检测器利用化合物具有光致发光性，受紫外光激发，能发射比激发波长较长的荧光对组分进行检测。对不产生荧光的物质可通过与荧光试剂反应，生成可发生荧光的衍生物进行检测。其组成有可发射 250~600nm 连续波长的氙灯常用作检测器光源，透镜，激发单色器，流通池，发射单色器，光电倍增管。

63. 说明荧光发射光谱的形状通常与激发波长无关的原因。

【答案】由于荧光发射发生于第一电子激发态的最低振动能级，只与能级有关

64. 简述提高色谱分离度的方法有？

【答案】(1) 通过选择合适的固定相达到提高分离度的效果，改变流动相组分比例能提高分离效果 (2) 不同样品改变不同参数如改变 PH 值、换柱子、降低进样量、降低流速、柱温、降低程序升温速率等具体问题具体分析

(3) 改变洗脱剂的比例等

(4) 增加柱温。

(5) 可以通过降低塔板高度以及增加相对保留时间两个方面来实现。在液相色谱实践中，色谱柱的分离效能虽然可以通过更换高效色谱柱、调整最佳流速等手段来控制，但更多情况下还是保留时间的调整更为来的方便。

65. 简述毛细管电泳谱带展宽的主要原因。

【答案】(1) 进样：试样导入毛细管柱时，总有一定的试样区带长度。细内径的毛细管柱时，进样操作的要求更为严格。一般进样区带控制在柱长的 1%

(2) 电泳扩散：试样区带中的缓冲溶液浓度或电阻率与毛细管其它地方的浓度或电阻率不相等时，因两个区域电场强度的差异，而引起区带电分散。

(3) 焦耳热（自热）：内半径越大，壁温度越高，温差越大，解决方法：提高散热效率、降低缓冲液浓度、对仪器降温

(4) 毛细管壁对组分的吸附：电泳峰拖尾或变形，甚至消失。

抑制吸附作用常用的方法有：使用极端 pH 条件；加入中性盐或两性离子化合物对毛细管内壁进行涂层处理，需要注意：上述方法也会抑制或改变电渗流。

## 二、论述题

66. 简述质谱仪的组成部分及其作用，并说明质谱仪主要性能指标的意义。

【答案】质谱仪，其基本组成是相同的。都包括进样系统、离子源、质量分析器、检测器和真空系统。进样系统：把被分析的物质，即样品送进离子源。

离子源：将欲分析样品电离，得到带有样品信息的离子。

质量分析器：将离子源产生的离子按  $m/z$  顺序分离开来。

检测器：用以测量、记录离子流强度而得出质谱图。

真空系统：保证离子源中灯丝的正常工作的，保证离子在离子源和分析器正常运行，消减不必要的离子碰撞，散射效应，复合反应和离子-分子反应，减小本底与记忆效应，

衡量一台质谱仪性能好坏的指标包括灵敏度，分辨率，质量范围，质量稳定性等。

灵敏度表示在一定的样品（如八氟萘或六氯苯），在一定的分辨率下，产生一定信噪比的分子离子峰所需的样品量。

质谱仪的分辨率表示质谱仪把相邻两个质量分开的能力

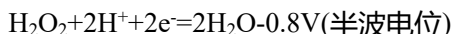
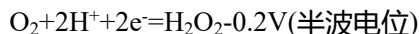
质量范围是质谱仪所能测定的离子质荷比的范围。

质量稳定性主要是指仪器在工作时质量稳定的情况，

质量精度是指质量测定的精确程度。

#### 67. 什么是氧波，如何消除？

**【答案】** (1) 极谱分析的溶液测定前通常都与空气接触，溶解在溶液中的氧能在滴汞上还原产生氧波，有两个氧极谱波：



(2) 消除：

- ① 通入惰性气体如  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$  仅适于酸性溶液)
- ② 在中性或碱性条件下加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ，还原  $\text{O}_2$
- ③ 在弱酸性或碱性溶液中加入抗坏血酸。
- ④ 分析过程中通  $\text{N}_2$  保护（不是往溶液中通  $\text{N}_2$ ）

#### 68. 下列那些参数可使塔板高度减小？

- (1) 流动相速度，
- (2) 固定相颗粒，
- (3) 组分在固定相中的扩散系数  $D_s$ ，
- (4) 柱长，
- (5) 柱温。

**【答案】** (1) 流动相速度影响纵向扩散和传质阻力，低流速区，分子扩散项( $B/u$ )大，高流速区，传质阻力项( $Cu$ )大。对应某一流速，塔板高度有一极小值。

(2) 固定相颗粒填充均匀度越高，载体粒度越小，则  $A$  越小，塔板高度越小。

(3) 组分在固定相中的扩散系数  $D_s$  影响传质阻力

气液色谱传质阻力系数可用下式表示：

$$C = C_g + C_l = \left[ \frac{0.01k^2}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_p^2}{D_g} \right] + \left[ \frac{2}{3} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_l} \right] \quad (D_g、D_l \text{ 为组分在流动相、固定相中的扩散系数})$$

液液色谱传质阻力系数可用下式表示

$$C = C_m + C_s = \frac{(\omega_m + \omega_{sm})d_p^2}{D_m} + \frac{\omega_s d_f^2}{D_s} \quad (D_m、D_s \text{ 为组分在流动相、固定相中的扩散系数})$$

从以上两式可知，增加组分在固定相和流动相中的扩散系数  $D$  可以降低  $C$  使塔板高度减小，提高柱效。

(4) 增加柱长只能增加理论塔板数，不能使塔板高度减小。

(5) 柱温升高有利于减少传质阻力，但又加剧分子扩散，并且会影响分配系数，选择合适的柱温可提高柱效。

#### 69. 在质谱图中，离子的稳定性与其相对丰度有何关系？

**【答案】** 由于键断裂的位置不同，同一分子离子可产生不同质荷比的碎片离子，而其相对丰度与键断

裂的难易以及化合物的结构密切相关，离子的稳定性越高，其相对丰度越大。因此，碎片离子的峰位( $m/z$ )及相对丰度可提供化合物的结构信息。

70. 什么是分离度？要提高分离度应从哪两方面考虑？

【答案】分离度是相邻两组分色谱峰保留时间之差与两色谱峰宽度均值之比  $R = \frac{2(t_{r_2} - t_{r_1})}{W_1 + W_2}$

为改善色谱分离度，

一方面应增加两组分保留时间之差，即容量因子或分配系数之差；

另一方面减小峰宽，即提高柱效使色谱峰变锐。

71. 气相色谱仪主要包括哪几部分？简述各部分的作用。

【答案】载气系统，进样系统、色谱柱系统、温控系统以及检测和记录系统，

载气系统的作用是获得纯净、流速稳定的载气。

进样系统作用是将液体或固体试样，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。

色谱柱系统是色谱分析的“心脏”，组分分离的场所。

温控系统控制气化室、柱箱和检测器的温度

检测和记录系统将各组分的浓度或质量转变成相应的电信号并记录。

72. 仪器分析与经典分析化学的区别是什么？

【答案】仪器分析的重要标志性特征，是采用精密仪器和实验方法来表征物质的化学参数。在“分析对象”上，与经典分析化学的区别是：

- (1) 痕量、微量的组分含量。
- (2) 样品复杂，样品量少
- (3) 样品品种多，来源广

73. 红外光区是如何划分的？写出相应的能级跃迁类型，

【答案】

区域名称		波长( $\mu\text{m}$ )	波数( $\text{cm}^{-1}$ )	能级跃迁类型
近红外区	泛频区	0.75-2.5	13158-4000	OH、NH、CH 键的倍频吸收
中红外区	基本振动区	2.5-25	4000-400	分子振动，伴随转动
远红外区	分子转动区	25-300	400-10	分子转动

74. 试述在综合解析中各谱对有机物结构推断所起的作用。为何一般采用质谱作结构验证？

【答案】一般紫外光谱可判断有无共轭体系；红外光谱可判断化合物类别和有哪些基团存在，以及该基团与其他基团相连接的信息；NMR 氢谱的偶合裂分及化学位移常常是推断相邻基团的重要线索，NMR 碳谱的  $\delta$  值以及是否表现出分子的对称性，对确定取代基的相互位置十分有用；质谱的主要碎片离子间的质量差值以及重要重排离子等，均可得出基团间相互连接的信息。

在质谱中的大多数离子峰均是根据有机物自身裂解规律形成的，各类有机化合物在质谱中的裂解行为与其基团的性质密切相关。因此一般采用质谱作结构验证



75. 何谓化学键合相？常用的化学键合相有哪几种类型？分别用于哪些液相色谱法中？

【答案】采用化学反应的方法将固定液键合在载体表面上，所形成的填料称为化学键合相。优点是使用过程不流失，化学性能稳定，热稳定性好，适于作梯度淋洗。

目前常用的 Si-O-Si-C 型键合相，按极性分为非极性，中等极性与极性三类。

(1) 非极性键合相：常见如 ODS 键合相，既有分配又有吸附作用，用途非常广泛，用于分析非极性或弱极性化合物；

(2) 中等极性键合相：常见的有醚基键合相，这种键合相可作正相或反相色谱的固定相，视流动相的极性而定；

(3) 极性键合相：常用氨基、氰基键合相，用作正相色谱的固定相，氨基键合相还是分离糖类最常用的固定相。

76. 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 C 与吸光度 A 线性关系发生偏离的主要因素有哪些？

【答案】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 A 与吸光物质的浓度 c 及液层厚度 l 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物质的浓度和厚度有一定的关系。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物质的浓度关系不确定，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浓度等导致偏离 Beer 定律。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 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：空白溶液对比校正。

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  $0.2 < A < 0.7$

77. 各类基本类型色谱的分离原理有何异同？

【答案】按色谱分离机制不同，可将色谱方法分离以下几种基本类型：吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱、空间排阻色谱法，它们均是基于组分在相对运动的两相（流动相和固定相）间多次分配产生差速分离而得到分离，分配系数大的组分保留时间长，晚留出色谱柱。其中吸附色谱利用吸附剂对不同组分吸附能力差异实现分离；分配色谱利用组分在流动相和固定相间溶解度差别实现分离；离子交换色谱依据被测组分与离子交换剂交换能力不同而实现分离；空间排阻色谱利用被测组分分子大小不同、在固定相上选择性渗透实现分离。四种基本类型色谱分别形成吸附平衡、分配平衡、离子交换平衡和渗透平衡。

78. 溶出伏安法分哪几种，为什么它的灵敏度高？

【答案】溶出伏安法根据工作电极发生氧化反应还是还原反应，可以分为阳极溶出伏安法和阴溶出伏安法两种。溶出伏安法灵敏度比相应的极谱法灵敏度高，主要是溶出伏安法是分两步进行的，因为第一步

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/287122026023006066>