

# 中山大学

## 二〇〇五年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 474

科目名称: 分析化学

考试时间: 1 月 23 日 下午

考生须知

全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不得分!  
答题要写清题号, 不必抄题。

### 化学分析部分 (计 80 分)

一、选择题 (30 小题, 30 分) 请将正确答案的号码按顺序写在答卷纸上, 标明题号。

1. 下面数值中, 有效数字为 4 位的是:

- A.  $\text{CaO} = 25.30\%$ ;      B.  $\text{pH} = 11.50$ ;      C.  $\pi = 3.141$ ;      D. 1000

2. 用邻苯二甲酸氢钾标定  $\text{NaOH}$  溶液浓度时会造成系统误差的是:

- A. 用酚酞作指示剂;      B.  $\text{NaOH}$  溶液吸收了空气中的  $\text{CO}_2$ ;  
C. 每份邻苯二甲酸氢钾质量不同;      D. 每份加入的指示剂量不同

3. 从精密度好就可断定分析结果可靠的前提是:

- A. 随机误差小;      B. 系统误差小;      C. 平均偏差小;      D. 相对偏差小

4. 欲配制草酸钠溶液以标定  $0.04000 \text{ mol/L}$   $\text{KMnO}_4$  溶液, 如要使标定时两种溶液消耗的体积相等, 则草酸钠应配制的浓度为:

- A.  $0.1000 \text{ mol/L}$ ;      B.  $0.04000 \text{ mol/L}$ ;      C.  $0.05000 \text{ mol/L}$ ;      D.  $0.08000 \text{ mol/L}$

5. 测得某新合成的有机酸  $\text{pK}_a$  值为 12.35, 其  $K_a$  值应表示为:

- A.  $4.467 \times 10^{-13}$ ;      B.  $4.47 \times 10^{-13}$ ;      C.  $4.5 \times 10^{-13}$ ;      D.  $4 \times 10^{-13}$

6. 将置于普通干燥器中保存的  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  作为基准物质用于标定盐酸的浓度, 则盐酸的浓度将:

- A. 偏高;      B. 偏低;      C. 无影响;      D. 不能确定

7. 浓度为  $c$  ( $\text{mol/L}$ ) 的  $\text{NaNO}_3$  溶液的质子平衡方程是

- A.  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ;      B.  $[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = c$ ;  
C.  $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$ ;      D.  $[\text{Na}^+] + [\text{NO}_3^-] = c$

8. 下列各组酸碱对中, 属于共轭酸碱对的是:

- A.  $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_3^{2-}$ ;      B.  $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{OH}^-$ ;  
C.  $\text{HPO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$ ;      D.  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

9.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{p}K_{\text{a}1} \sim \text{p}K_{\text{a}3}$  分别为 2.12, 7.20, 12.4。当  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液的  $\text{pH} = 7.30$  时, 溶液中的主要存在形式是:
- A.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  —  $\text{HPO}_4^{2-}$ ;      B.  $\text{HPO}_4^{2-}$ ;      C.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;      D.  $\text{HPO}_4^{2-}$  —  $\text{PO}_4^{3-}$
10. 已知 0.10 mol/L 一元弱酸 HB 溶液的  $\text{pH} = 3.0$ , 则 0.10 mol/L 共轭碱 NaB 溶液的  $\text{pH}$  是:
- A. 11.0;      B. 9.0;      C. 8.5;      D. 9.5
11. 以酚酞为指示剂, 能用 HCl 标准溶液直接滴定的酸是:
- A.  $\text{CO}_3^{2-}$ ;      B.  $\text{HCO}_3^-$ ;      C.  $\text{HPO}_4^{2-}$ ;      D.  $\text{Ac}^-$
12. 用 0.1000 mol/L NaOH 溶液滴定同浓度的 HAc ( $\text{p}K_{\text{a}} = 4.74$ ) 的  $\text{pH}$  突跃范围为 7.7~9.7。若用 0.1000 mol/L NaOH 溶液滴定同浓度的某弱酸 HB ( $\text{p}K_{\text{a}} = 2.74$ ) 时,  $\text{pH}$  突跃范围为:
- A. 8.7~10.7;      B. 6.7~9.7;      C. 6.7~10.7;      D. 5.7~9.7
13. 为了测定水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的含量, 以下消除  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  干扰的方法中, 哪一种是正确的:
- A. 于  $\text{pH} = 10.0$  的氨性溶液中直接加入三乙醇胺;
- B. 于酸性溶液中加入 KCN, 然后调至  $\text{pH} = 10.0$ ;
- C. 于酸性溶液中加入三乙醇胺, 然后调至  $\text{pH} = 10.0$  的氨性溶液;
- D. 加入三乙醇胺时, 不需要考虑溶液的酸碱性
14. 在含有  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的溶液中, 加入何种溶液,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对的电位将升高 (不考虑离子强度影响)
- A. 邻二氮菲;      B. HCl;      C.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;      D.  $\text{H}_2\text{SO}_4$
15. 已知在酸性介质中条件电位  $E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.00 \text{ V}$ ,  $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$ 。以 0.03333 mol/L  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液滴定 0.2000 mol/L  $\text{Fe}^{2+}$  溶液, 化学计量点电位为:
- A. 0.95 V;      B. 0.92 V;      C. 1.1 V;      D. 0.96 V
16. 在重量分析中, 洗涤无定形沉淀的洗涤液应是:
- A. 冷水;      B. 含沉淀剂的稀溶液;      C. 热的电解质溶液;      D. 热水
17.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  在 0.0010 mol/L  $\text{AgNO}_3$  溶液中的溶解度较在 0.0010 mol/L  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液中的溶解度:
- A. 小;      B. 相等;      C. 大      D. 可能大可能小
18. 在一定酸度和一定  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  浓度的溶液中,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  的溶解度为:
- A.  $s = K_{\text{sp}}/c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ;      B.  $s = \sqrt{K_{\text{sp}}}$ ;
- C.  $s = K_{\text{sp}}/c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot \delta(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ;      D.  $s = \sqrt{K_{\text{sp}}/\delta(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}$
19. 测定试样中磷的质量分数时, 可用如下四种重量法, 从换算因数考虑其最好的方法是:
- A. 以磷钼酸喹啉形式称重;      B. 以焦磷酸镁形式称重;
- C. 以磷钼酸铵形式称重;      D. 以磷酸铵镁形式称重

20. 测定溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  中的  $\text{SO}_4^{2-}$  时, 欲使  $\text{Fe}^{3+}$  以  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  形式除去, 则溶液酸度应控制在:  
A. 在弱酸性溶液中; B. 在强酸性溶液中; C. 在弱碱性溶液中; D. 在中性溶液中
21. 佛尔哈德法测定  $\text{Cl}^-$  时所用指示剂为:  
A.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; B. 铁铵矾; C. 荧光黄; D. 二甲酚橙
22. 用法扬司法滴定  $\text{Cl}^-$  时, 以曙红为指示剂, 对分析测定结果的影响:  
A. 偏高; B. 偏低; C. 忽高忽低; D. 无影响
23. 有两组分析数据, 要比较它们的测量精密度有无显著性差异, 应当用:  
A.  $Q$  检验; B.  $t$  检验; C.  $F$  检验; D.  $w$  检验
24. 有一组平行测定所得的分析数据, 要判断其中是否有异常值, 应采用:  
A.  $t$  检验; B. 格鲁布斯法; C.  $F$  检验; D. 方差分析
25. 以下各项措施中, 可以消除分析测试中系统误差的是:  
A. 进行仪器校正; B. 增加测定次数; C. 增加称样量; D. 提高分析人员水平
26. 用等体积萃取法萃取某一化合物, 要求进行两次萃取后, 其萃取率大于 95%, 此萃取体系的分配比最小应为:  
A. 10; B. 7; C. 3.50; D. 2
27. 属于阳离子交换树脂的是:  
A.  $\text{RNH}_3\text{OH}$ ; B.  $\text{RNH}_2\text{CH}_3\text{OH}$ ; C.  $\text{ROH}$ ; D.  $\text{RN}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$
28. 含有  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  离子的混合溶液流过阳离子交换树脂柱时, 最先流出交换柱的离子是:  
A.  $\text{Ba}^{2+}$ ; B.  $\text{Mg}^{2+}$ ; C.  $\text{Sr}^{2+}$ ; D.  $\text{Ca}^{2+}$
29. 用薄层层析法, 以环己烷-乙酸乙酯为展开剂分离偶氮苯时, 测得斑点中心离原点距离为 9.5 cm, 溶剂前沿距离为 24.5 cm, 则其比移值为:  
A. 0.56; B. 0.49; C. 0.45; D. 0.39
30. 双波长分光光度计的输出信号是:  
A. 试样吸收与参比吸收之差; B. 试样在  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$  吸收之差;  
C. 试样在  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$  吸收之和; D. 试样在  $\lambda_1$  的吸收与参比在  $\lambda_1$  的吸收之和

## 二、简答题 (2 小题, 共 10 分)

- 1 检出限、灵敏度、测定下限、线性范围及加标回收率的定义。进行加标回收率测定时应注意哪些问题?
- 2 滴定突跃范围及其作用。氧化还原滴定法的滴定突跃范围大小与哪些因素有关?

### 三、计算题 (2 题, 共 25 分)

1. (12 分) 为测定有机胺的摩尔质量, 常将其转变为 1:1 的苦味酸胺加合物。现称取某苦味酸胺 0.0300 g, 溶于 95%乙醇中制成 1 L 溶液, 以 1 cm 吸收池, 在最大吸收波长 380 nm 处测得吸光度为 0.600, 计算有机胺的摩尔质量。已知  $M_r(\text{苦味酸})=229$ , 苦味酸胺的摩尔吸光系数  $\epsilon=1.2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。
2. (13 分) 过氧乙酸是一种广谱消毒剂, 可用过氧化氢与乙酸反应制取, 调节乙酸和过氧化氢的浓度可得到不同浓度的过氧乙酸。过氧乙酸的分析方法如下:

准确称取 0.5027 g 过氧乙酸试样, 置于预先盛有 40 mL  $\text{H}_2\text{O}$ 、5 mL 3 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和 2~3 滴 1 mol/L  $\text{MnSO}_4$  溶液并已冷却至 5℃的碘量瓶中, 摇匀, 用 0.02366 mol/L  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定至溶液呈浅粉色(30s 不退色), 消耗  $\text{KMnO}_4$  标准溶液 12.49 mL; 随即加入 10 mL 20%  $\text{KI}$  溶液和 2~3 滴  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液(起催化作用并减轻溶液的颜色), 轻轻摇匀, 加盖, 在暗处放置 5~10 min, 用 0.1018 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定, 接近终点时加入 3 mL 0.5% 淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色消失, 并保持 30s 不变, 为终点, 消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  23.61 mL。

试回答如下问题:

- 1) 写出与测定有关的化学方程式;
- 2) 计算过氧乙酸的质量分数(要求 3 位有效数字; 过氧乙酸的摩尔质量为 76.05 g/mol)。为什么此法只能达到 3 位有效数字。
- 3) 本法的  $\text{KMnO}_4$  滴定操作不同于常规方法, 为什么?

### 四、设计题 (15 分)

试设计一络合滴定的分析方案测定明矾中铝的含量, 要求写出原理、反应式和分析步骤。

## 仪器分析部分 (计 70 分)

### 五、选择题 (15 小题, 15 分)

1. 将下列四种光源的蒸发温度由低到高排序, 哪种排序是正确的?

- A. 直流电弧-低压交流电弧-火花-ICP      B. ICP-火花-低压交流电弧-直流电弧  
C. 火花-低压交流电弧-直流电弧-ICP      D. 低压交流电弧-火花-直流电弧-ICP

2. 紫外可见、原子发射、原子吸收、红外、X-射线荧光等光谱分析中, 所用的光源依次为:

- A. W 或氘灯—火花—Nernst 灯—X 射线管—空心阴极灯;  
B. Nernst 灯—W 或氘灯—火花—空心阴极灯—ICP;  
C. W 或氘灯—ICP—元素灯—硅碳棒—放射性同位素;  
D. W 或氘灯—电弧—Nernst 灯—空心阴极灯—X 射线管

3. 在恒电流电解分析中, 为了防止干扰, 可向被测液加入:

- A. 支持电解质;                      B. 惰性电解质  
C. 电中性物质                      D. 阳极去极剂或阴极去极剂

4. 氟离子选择性电极的  $\text{LaF}_3$  单晶膜的导电机理是:

- A) 电子直接通过  $\text{LaF}_3$  的单晶膜;  
B)  $\text{F}^-$  通过  $\text{LaF}_3$  单晶膜的空点阵进行传导  
C)  $\text{F}^-$  在  $\text{LaF}_3$  单晶和溶液之间的界面上进行氧化还原反应;  
D)  $\text{F}^-$  通过吸附作用聚集于  $\text{LaF}_3$  单晶表面上

5. 进行定量分析不需标准物质的分析方法是:

- A) 电位分析;    B) 极谱分析;    C) 电导分析;    D) 库仑分析

6. 电位分析的理论基础是:

- A) Faraday 定律;    B) Nernst 方程;    C) Ilkovic 方程;    D) Fick 扩散定律

7. 用阳极溶出法对下面四种共存金属离子进行连续测定, 最先出现的阳极电流峰是:

- A)  $\text{Zn}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -1.0\text{V}$ )                      B)  $\text{Cd}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -0.6\text{V}$ )  
C)  $\text{Pb}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -0.4\text{V}$ )                      D)  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -0.2\text{V}$ )

8. 下列哪种方法不用于 GC 定性分析:

- A) 碳数规律;    B) 沸点规律;    C) Kovats 指数;    D) 相对极性

9. 因量子隧道效应 (Quantum mechanical tunneling), 分子电子被微针“萃出”, 分子本身很少发生振动或转动, 因而分子不过多碎裂, 从而产生较强分子离子峰的电离源是:

- A) CI;    B) EI;    C) FI;    D) FAB

10. SCOT 毛细管柱即:

- A) 涂壁开管柱;                      B) 载体涂渍开管柱;  
C) 多孔层开管柱;                      D) 大口径开管柱
11. 有关电化学极化超电位 ( $\eta$ ) 的描述中, 下列哪种说法不正确?  
A)  $\eta$  随电流密度增加而增加;  
B)  $\eta$  与电极组成有关, 一些“软”金属, 如 Pb 和 Zn 组成的电极, 其  $\eta$  较小;  
C)  $\eta$  随温度增加而减小;  
D)  $\eta$  的大小难以准确预测, 因为  $\eta$  由许多不易控制的因素决定。
12. 有关 Ag/AgCl 电极、SCE 等参比电极, 下列哪种说法是正确的?  
A) 电极内部液面应比待测样品溶液的液面低, 以防内部溶液对测定的干扰;  
B) 电极内部液面应比待测样品溶液的液面高, 以防止样品对电极溶液的污染;  
C) 电极内部液面较高对测定有干扰不大, 即使是测定  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag(I)}$  和  $\text{Hg(I)}$  时也是如此。  
D) SCE 电极可在  $60^\circ\text{C}$  以上的溶液中使用, 而 Ag/AgCl 电极则不能。
13. 在摄谱法分析中, 常以铁谱做“标尺”。下列哪种描述不正确?  
A) 铁谱线丰富;                      B) 各谱线间距离完全相同;  
C) 较易激发;                      D) 在整个 UV-Vis 波长范围内的谱线强度大致“均匀”
14. 乳剂特性曲线的制作方法不包括:  
A) 阶梯减光板法;                      B) 阶梯扇板法;  
C) 内标法;                      D) 改变(或固定)曝光时间法
15. 关于空心阴极灯特点, 哪种说法是正确的:  
A) 产生高强度锐线且不需预热;  
B) 产生稳定的、高强度的单一锐线且光谱背景小;  
C) 产生稳定的、高强度的锐线且光谱干扰较小;  
D) 产生稳定的锐线、无光谱干扰且可通过使用较大灯电流来提高谱线强度;

## 六、填空题 (12 空, 12 分)

1. 在直接电位法中, 为保持活度系数恒定, 通常要向试液中加入\_\_\_\_\_。
2. 恒电流电解法中, 为防止其它共存金属离子干扰, 需向电解池中加入\_\_\_\_\_。
3. 极谱分析中加入支持电解质的目的是消除\_\_\_\_\_电流。
4. HPLC 分析中, 往往在进样器和色谱分离柱之间加一短而粗的前置柱, 该柱\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_(指出该柱固定液的特点和目的); 在离子色谱中常在分离柱和检测器(通常为电导检测器)之间加一根\_\_\_\_\_。

- \_\_\_\_\_，以防止高电导的物质对检测器响应的干扰。
5. 反相键合色谱是以\_\_\_\_\_作流动相的；正相键合色谱则以\_\_\_\_\_为流动相。
6. 在 HPLC 分析中，有时要在流动相中加入适量的酸或盐（如碳酸铵、四烷基铵盐），主要目的都是为了\_\_\_\_\_。加入酸是抑制酸类待测物的高解，使其以游离酸在柱内分离；加入盐是为了\_\_\_\_\_。
7. 需分开  $^{116}\text{Sn}$  (原子量 115.90219) 和  $^{232}\text{Th}^{2+}$  (原子量 232.03800) 两个离子峰，要求质谱分辨率为\_\_\_\_\_。
8. 设包括玻璃电极在内的测量池电阻为 100 兆欧，当要求电压测量的相对误差为  $\pm 0.1\%$ ，则外接测量设备的电阻为\_\_\_\_\_欧姆；若此时玻璃-甘汞电极测量体系的实际电压为 1.000 V，那么此测量体系下，氢离子浓（活）度的测量误差\_\_\_\_\_。(25°C)

#### 七、简答题（共 33 分）

1. 简述原子吸收分析中，连续光源背景校正方法和 Zeeman 效应扣背景的基本原理。（4 分）
2. 请按顺序分别列出 UV-Vis, IR 和 AAS 的仪器组成。一般来说，各仪器中单色器的位置各有不同，请简略说明为什么会有这样的安排？（4 分）
3. 荧光激发光谱和荧光发射光谱有何异同？为什么说分子荧光光谱分析比分子吸收光谱分析的灵敏度更高？（5 分）
4. 请阐述 ICP 炬的形成过程。与其它使用经典光源的原子发射光谱分析相比，为什么 ICP-AES 分析具有基体效应小、校正曲线动态范围宽、精密度和灵敏度高的优点。（5 分）
5. 分别简述 1) 原子发射光谱分析的基本原理；2) 原子发射光谱定性全分析过程；以及 3) 定量分析内标法原理。（5 分）
6. 本实验室有表中所列各种分析仪器。现有一些（类）物质需采用这些仪器中的一种或几种进行分析，请为这些物质选择相对应的分析仪器，并简要说明您为什么做这样的选择（可以有多种选择）？（10 分）

实验室仪器一览表

编号	仪器	编号	仪器
1	UV-Vis	11	HPLC-UV
2	IR	12	HPLC-电导
3	NMR	13	HPLC-MFS
4	MS	14	GC-FID
5	直流电弧-AES	15	GC-ECD
6	交流电弧-AES	16	GC-TCD
7	高压火花-AES	17	GC-NPD
8	火焰-AES	18	GC-MS
9	ICP-AES	19	Electroanalytical Methods
10	AAS		

(A) 自来水中各种元素的定量分析; (B) DDTs 农药的定量分析; (C) Dioxins (二恶英) 的定量分析; (D) 各类氨基酸分析; (E) 微量混合阴离子分析; (F) 某岩石中金属元素的定性全分析; (G) 闪锌矿中 Pb 的定量分析; (H) 一种新合成有机物的表征; (I) 各种微量多环芳烃 (PAHs) 的分析; (J) 某合金样品中各元素定量分析; (K) 空气中 CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 等含量分析; (L) 人发中微量 Pb, Cd 和 As 的分析; (M) 蔬菜中含磷和含氮农残分析; (N) 自来水中 K, Na, Ca, Mg 的定量分析; (O) 氢离子和氟离子浓度测定。

## 八、计算题 (10 分)

1. 使用某仪器分析方法测定水溶液中的待测物 X, 获得其标准溶液系列的数据如下表所示:

X 的浓度 ppm	测量次数, N	平均测量信号, $\bar{x}$	标准偏差, s ppm
0.00	25	0.031	0.0079
2.00	5	0.173	0.0094
6.00	5	0.422	0.0084
10.00	5	0.702	0.0084
14.00	5	0.956	0.0085
18.00	5	1.248	0.110

通过计算, 该方法校正曲线的斜率为  $0.0670 \text{ ppm}^{-1}$ , 请求出:

- 1) 校正灵敏度  $k$  及分析灵敏度  $\gamma$ : (2 分)
- 2) 变异系数 CV: (2 分)
- 3) 方法检测限 MDL: (3 分)
- 4) 对浓度为 2.00 ppm 的 X 进行 5 次测定, 假设噪声是随机的, 那么此测量仪器的信噪比 S/N 为多少?  
(3 分)

kaoyan.com