

中山大学

二00六年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 808

科目名称: 分析化学

考试时间: 1月15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! 请用
蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答。
答题要写清题号, 不必抄题。

一、选择题(50 小题, 每小题 1.2 分, 共 60 分)

【说明】: 每道题列有多个备选答案, 其中 只有一个 最佳答案。

- 误差用于衡量分析结果的
A. 精密度 B. 置信度 C. 准确度 D. 精确度 E. 灵敏度
- 下列哪一项措施是为了提高分析结果的精密度?
A. 使用双蒸水 B. 使用分析纯的试剂 C. 使用完好的一级砝码
D. 进行分析结果的校正 E. 增加平行试验的次数
- 滴定分析的相对误差一般可达:
A. 2~5% B. 0.1% C. 1% D. 0.01% E. 0.05%
- 关于提高分析准确度的方法, 以下描述正确的是:
A. 增加平行测定次数, 可以减小系统误差
B. 作空白试验可以估算出试剂不纯等因素带来的误差
C. 回收试验可以判断分析过程是否存在偶然误差
D. 通过对仪器进行校准减免偶然误差
E. 只要提高测量值的精密度, 就可以提高测量的准确度
- 下列计算式
$$x = \frac{(0.1025 \times 23.12 - 0.1008 \times 5.25) \times 14.01}{0.2845 \times 1000}$$

的计算结果(X)为
A. 0.09064 B. 0.0906 C. 0.091 D. 0.09 E. 0.1
- 下列试剂可用于直接法配制标准溶液的是
A. HCl B. H₂SO₄ C. NaOH D. KOH E. Na₂CO₃
- 对于基准物, 下列哪一条 不是 必备条件?
A. 化学组成与标示的化学式相符 B. 杂质含量 0.1% 以下
C. 不含结晶水或结晶水含量与化学式相符 D. 在空气中稳定
E. 摩尔质量大

8. 下列各酸的浓度均为 0.1mol/L ，不能用 0.1mol/L NaOH 直接滴定的是
- A. 甲酸 ($K_a=1.77\times 10^{-4}$) B. 氢氰酸 ($K_a=4.93\times 10^{-10}$) C. 酒石酸 ($K_a=1.04\times 10^{-3}$)
D. 草酸 ($K_a=5.90\times 10^{-2}$) E. 醋酸 ($K_a=1.76\times 10^{-5}$)
9. 用 0.1000mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定 0.1mol/L 的 HCOOH 时，滴定突跃范围是 $6.7\sim 9.7$ ，应该选用哪种指示剂？
- A. 甲基红 B. 甲基橙 C. 酚酞 D. A 或 B 或 C E. B 或 C
10. 有一样品，可能是 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、或是它们的混合物。将该样品配成试液，取该试液一定量，加入酚酞指示剂，用 HCl 标准溶液滴定至终点，用去 HCl $V_1\text{ml}$ ；滴定后的溶液加入甲基橙指示剂，继续用 HCl 标准溶液滴定至终点，又用去 HCl $V_2\text{ml}$ 。
- 若 $V_1 = V_2$ ，该样品为
- A. NaOH B. Na_2CO_3 C. NaHCO_3
D. $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ E. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$
11. 在 10 题中，若 $V_1 > V_2$ ，该样品为
- A. NaOH B. Na_2CO_3 C. NaHCO_3
D. $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ E. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$
12. 在 10 题中，若 $V_1 < V_2$ ，该样品为
- A. NaOH B. Na_2CO_3 C. NaHCO_3
D. $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ E. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$
13. 在 10 题中，若 $V_1 = 0$ ，该样品为
- A. NaOH B. Na_2CO_3 C. NaHCO_3
D. $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ E. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$
14. 在 10 题中，若 $V_2 = 0$ ，该样品为
- A. NaOH B. Na_2CO_3 C. NaHCO_3
D. $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ E. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$
15. 在非水滴定法中，下列物质宜选用碱性溶剂的是：
- A. 醋酸钠 B. 苯酚 C. 吡啶 D. 乳酸钠 E. 甲醇钠
16. 有 3 种离子 X^- 、 Y^- 、 Z^- ，与 Ag^+ 形成沉淀的 K_{sp} 分别为 1×10^{-10} 、 1×10^{-13} 及 1×10^{-16} 。今用 AgNO_3 标准溶液作连续滴定，3 种离子依次被滴定的次序为：
- A. X^- 、 Y^- 、 Z^- B. Z^- 、 X^- 、 Y^- C. Y^- 、 X^- 、 Z^-
D. Z^- 、 Y^- 、 X^- E. X^- 、 Z^- 、 Y^-
17. 荧光黄指示剂产生的由黄绿色到粉红色的变色是由于
- A. 荧光黄中性分子的结构发生了改变
B. AgCl 沉淀晶型的结构发生了改变
C. 中性 AgCl 沉淀对荧光黄阴离子的吸附
D. 带正电荷的 AgCl 沉淀对荧光黄阴离子的吸附
E. 带负电荷的 AgCl 沉淀对荧光黄分子的吸附

18. 下列哪一项不是影响配合滴定突跃范围大小的因素?

- A. 滴定剂的浓度 B. 被测离子的浓度 C. 溶液的酸度
D. 配合物的稳定常数 E. 指示剂的变色范围

19. 对于 EDTA(Y) 配位滴定中的金属指示剂 In, 要求它与被测离子 M 形成的配合物 MIn 的条件稳定常数 K'_{MIn} 为:

- A. $>K'_{MY}$ B. $<0.01K'_{MY}$ C. $\approx K'_{MY}$ D. $\geq 100 K'_{MY}$ E. $\geq 10^{8.0}$

20. 用某一指示剂 In, 以 EDTA 滴定某金属离子 M 时, 加入掩蔽剂 X 以消除某干扰离子 N 的影响, 对掩蔽剂的要求, 下列哪一点是错的?

- A. $K_{NX} \gg K_{NY}$ B. $K_{MX} \ll K_{MY}$ C. $K_{MIn} > K_{MX}$
D. $K_{NX} < K_{NY}$ E. X, MX, NX 等均应无色

21. 对于反应 $n_2Ox_1 + n_1Red_2 = n_1Ox_2 + n_2Red_1$, 其氧化还原滴定的突跃范围是

- A. $\varphi_2^{\theta'} + \frac{0.059 \times 3}{n_2} \sim \varphi_1^{\theta'} - \frac{0.059 \times 3}{n_1}$
B. $\varphi_2^{\theta'} - \frac{0.059 \times 3}{n_2} \sim \varphi_1^{\theta'} + \frac{0.059 \times 3}{n_1}$
C. $\varphi_1^{\theta'} + \frac{0.059 \times 3}{n_1} \sim \varphi_2^{\theta'} - \frac{0.059 \times 3}{n_2}$
D. $\varphi_1^{\theta'} - \frac{0.059 \times 3}{n_1} \sim \varphi_2^{\theta'} + \frac{0.059 \times 3}{n_2}$
E. $\varphi_2^{\theta'} + \frac{0.059 \times 3}{n_2} \sim \varphi_1^{\theta'} + \frac{0.059 \times 3}{n_1}$

22. 氧化还原指示剂的变色范围为

- A. pK_{In} B. $pK_{In} \pm 1$ C. $pK_{Min} \pm 1$ D. $\phi_{In}^{\theta'}$ E. $\phi_{In}^{\theta'} \pm \frac{0.059}{n}$

23. 在滴定反应: $10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + 8H_2O + K_2SO_4$ 达到化学计量点时, 下列说法哪一个是正确的?

- A. 溶液中 $c(Fe_2(SO_4)_3) = c(MnSO_4)$ B. 溶液中 $c(FeSO_4) = c(KMnO_4)$
C. 溶液中 $\varphi^{\theta'}(MnO_4^- / Mn^{2+}) = \varphi^{\theta'}(Fe^{3+} / Fe^{2+})$
D. 溶液中 $\varphi^{\theta'}(MnO_4^- / Mn^{2+})$ 与 $\varphi^{\theta'}(Fe^{3+} / Fe^{2+})$ 不相等
E. 溶液中 $\varphi^{\theta'}(MnO_4^- / Mn^{2+}) = \varphi^{\theta'}(Fe^{3+} / Fe^{2+})$

24. 在氧化还原滴定中, 若 $n_1=n_2=1$, 要使化学计量点时反应的完全程度达到 99.9%, 则两个电对的条件电位的最小差值为

- A. 0.354 V B. 0.266 V C. 0.177 V D. 0.148 V E. 0.059 V

25. 在 $KMnO_4$ 滴定法中, 溶液的酸化选择的酸最合适的是

- A. HNO_3 B. H_2SO_4 C. HCl D. HAc E. $HClO_4$

26. 间接碘量法中加入淀粉指示剂的适宜时间是:

- A. 滴定开始前 B. 滴定开始后 C. 滴定至近终点时
D. 滴定至无色时 E. 何时加入都无影响

27. 新玻璃电极在使用前, 需在去离子水中常浸泡在 24 h 以上, 目的是:
 A 消除不对称电位 B 消除液接电位 C 清洗电极
 D 活化电极 E 使不对称电位处于稳定值
28. 公式 $E = K' + (2.303RT/nF) \lg a$ 是用离子选择性电极测定离子活度的基础, 下列哪一项不包括在上述公式 K' 中?
 A 不对称电位 B 液接电位 C 膜电位
 D 饱和甘汞电极电位 E 银-氯化银电极电位
29. 下列关于玻璃电极的叙述, 不正确的是
 A 玻璃电极属于离子选择性电极 B 玻璃电极可测量任一 pH 值的溶液
 C 玻璃电极可用作指示电极 D 玻璃电极可用于测量混浊溶液
 E 玻璃电极的电极电位与溶液 pH 值成线性关系
30. 测定某混浊的强酸性样品的 H^+ 离子浓度时, 用玻璃电极测定加入 NaOH 过程的 pH 值变化, 确定化学计量点, 然后根据 NaOH 的用量计算 H^+ 离子浓度。这种方法称为
 A. 直接电位法 B. 电位滴定法 C. 永停滴定法
 D. 定性分析法 E. 伏安分析法
31. 咖啡酸的最大吸收波长为 323 nm。用紫外-可见分光光度计对其进行测定时应选用哪种材料的比色杯?
 A. 普通玻璃 B. 石英 C. 透明塑料
 D. 钢化玻璃 E. 以上几种都可以
32. 下列与分光光度法有关陈述中, 正确的是
 A. 吸光度越大, 测量结果越准确 B. 入射光越强, 测量结果越准确
 C. 单色光越纯, 测量结果越精确 D. 吸光系数越大, 测量结果越精确
 E. 单色光越纯, 测量结果越准确
33. 用单色光通过某液层厚度一定的溶液, 测得 $A = 0.6$, 若将该溶液稀释一倍, 其他条件不变, 则稀释后该溶液的透光率为
 A. $10^{-0.6}$ B. $10^{0.6}$ C. $10^{0.3}$ D. $10^{-0.3}$ E. $10^{-0.4}$
34. 符合比耳定律的有色溶液稀释时, 其最大吸收峰的波长位置
 A 向长波方向移动; B 向短波方向移动 C 不移动, 但高峰值降低
 D 不移动, 但高峰值增大 E 吸收峰的波长位置和峰值均无变化
35. 在一般的分光光度法测定中, 被测物质浓度的相对误差 ($\Delta C/C$) 大小
 A 与透光度 (T) 成反比 B 与透光度 (T) 成正比;
 C 与透光度的绝对误差 (ΔT) 成反比 D 与透光度的绝对误差 (ΔT) 成正比
 E 透光度在 15~65% 范围内不变
36. 某显色剂在 pH 为 1~6 时呈黄色, pH 为 6~12 时呈橙色, pH 大于 13 时呈红色。该显色剂与某金属离子络合后呈现红色, 则该显色反应应在
 A 弱酸性溶液中进行 B 弱碱性溶液中进行 C 强酸性溶液中进行
 D 强碱性溶液中进行 E 中性溶液中进行

37. 指出下述比色分光测定中正确的操作:
- A 比色皿外壁有水珠 B 手捏比色皿的毛面
C 手捏比色皿的磨光面 D 用普通白报纸去擦比色皿外壁的水
E 待测溶液注到比色皿的三分之一高度处
38. 原子吸收分光光度计中, 火焰原子化器的燃烧器做成长缝型, 是为了
- A. 产生共振吸收 B. 提高火焰温度 C. 提高燃烧效率
D. 提高吸收光程长度 E. 消除干扰
39. 原子吸收分光光度法中应将吸光度控制在哪一范围?
- A 0 ~ ∞ B 0 ~ 0.8 C 0.1 ~ 1.0 D 0.2 ~ 2.0 E 0.2 ~ 0.8
40. 在分子荧光分析法中, 很多因素影响荧光强度, 但下列因素之一不影响。
- A. I_0 B. I_t C. L D. ϵ E. c
41. 某样品中有 a、b、c 三种组分, 它们的分配系数分别为 510、490、620, 此三组分在薄层板上的 R_f 值的大小顺序为:
- A. $a > b > c$ B. $a > c > b$ C. $b > a > c$
D. $c > b > a$ E. $c > a > b$
42. 常用于评价色谱分离条件是否选择合适的物理量是:
- A. 理论塔板数 B. 塔板高度 C. 分离度
D. 死时间 E. 最后出柱的组分的保留时间
43. 在高效液相色谱法中, 下列哪组采用梯度洗脱更合适于分离?
- A. 几何异构体混合物 B. 沸点不同, 官能团相同的组分
C. 沸点相近, 官能团也相似的组分 D. 分子量相差不大的混合物
E. 分配系数差异大的复杂样品
44. 在色谱分析中, 要使两组分完全分离, 分离度至少要达到:
- A. 2.0 B. 3.0 C. 0.75 D. 1.0 E. 1.5
45. 在色谱分析中, 内标法定量的优点是:
- A. 不需用校正因子 B. 对进样量要求不严
C. 样品配制简单 D. 适合微量组分的定量
46. 指出下列说法中哪一种是错误的:
- A. 根据色谱峰的保留值可以进行定性分析
B. 根据色谱峰的峰高可以进行定量测定
C. 根据色谱峰的峰面积可以进行定量测定
D. 色谱图上峰的个数等于试样中的组分数
E. 两物质的分配系数不等是分离的前提
47. 在气相色谱法中, 选择程序升温法主要适合于分离的样品是:
- A. 同分异构体 B. 同系物 C. 物理性质相近的混合物
D. 沸点或极性差异大的混合物 E. 分子量相差不大的混合物

48. 色谱法作为分析方法的最大的特点在于:

- A. 检查物质中的杂质 B. 进行未知物的鉴别 C. 进行微量组分的定量分析
D. 分离混合物 E. 分离混合物并作定性或定量分析

49. 于薄层色谱法, 下列的描述不正确的是:

- A. 分离酸性物质, 用酸性或中性的吸附剂
B. 对极性大的化合物, 需用极性大的展开剂
C. 吸附剂的颗粒越细小均匀, 分离的效果就越好
D. 展开剂的极性越大, 洗脱能力就越小, 被分离物的 R_f 值就越小

50. 某实验室的常规仪器齐全, 今要测定血清中钙的含量, 综合各方面考虑, 您认为选择哪一种分析方法较合适?

- A. 直接电位法 B. 紫外-可见分光光度法 C. 荧光分析法
D. 原子吸收分光光度法 E. 气相色谱法

(第7-8页在背面)

二、计算题(60 分)

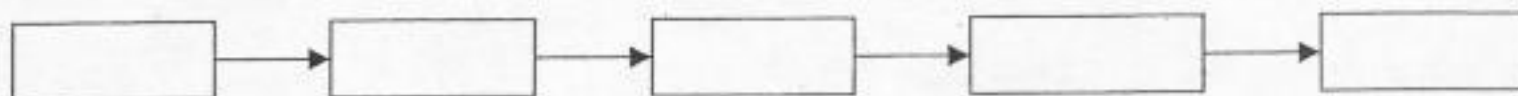
1. (18 分) 溶液中铜离子浓度测定 6 次的数据为: 58.2, 61.0, 56.6, 61.5, 53.8, 56.9 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 试求测定结果的
(1) 平均值、(2) 平均偏差、(3) 相对平均偏差、(4) 标准偏差、(5) 相对标准偏差。
2. (20 分) 已知浓度为 0.0100 g/L 的咖啡碱(摩尔质量为 212 g/mol)在 $\lambda = 272 \text{ nm}$ 处用 1 cm 的比色杯测得吸光度 $A = 0.510$ 。为了测定咖啡中咖啡碱的含量, 称取 0.1250 g 咖啡, 配成酸性溶液并置于 500 ml 容量瓶中定容。同样条件下测得该溶液吸光度 $A = 0.415$ 。求
(1) 咖啡碱的摩尔吸光系数;
(2) 咖啡中咖啡碱的含量。
3. (22 分) 血清中的抗癫痫药, 可用高效液相色谱法分离测定。方法是: 取待测血清 100 μl , 加磷酸盐缓冲液等量稀释后, 用乙腈沉淀蛋白质, 再用 CH_2Cl_2 提取, 取提取液在 45 $^{\circ}\text{C}$ 空气下吹干, 残渣用 100 μl 流动相溶解后, 进样 20 μl , 用高效液相色谱仪测定, 测得峰高 52 mm, 半峰宽 3.5mm。在同样条件下, 以 10.0 mg/L 的对照品进样 20 μl , 测得峰高 58 mm, 半峰宽 3.6 mm。计算血清中此抗癫痫药的浓度 (以 mg/L 表示)

三、填空及简答题(30 分)

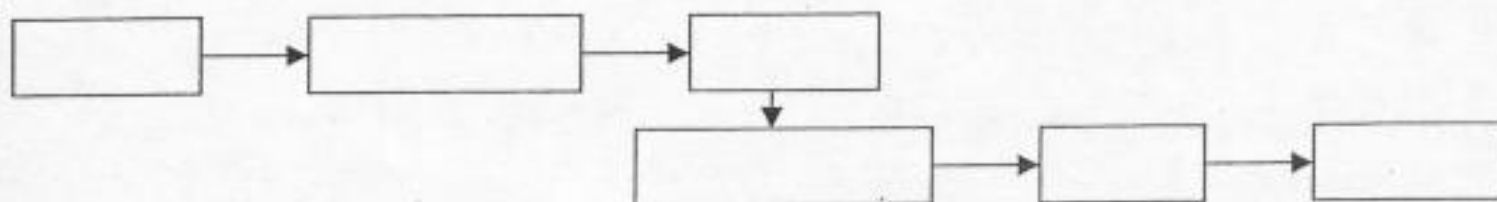
【说明】: 1 和 2 题需 在答题纸上抄题填空, 请不要在试题上填写!!

1. (15 分) 下面为几种分析仪器的基本结构方框图, 请在各方框内填上部件名称:

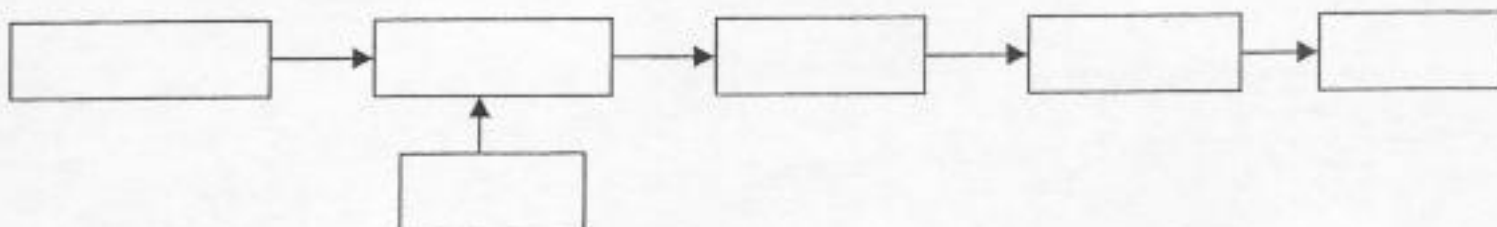
(1) 紫外-可见分光光度计



(2) 荧光分光光度计



(3) 原子吸收分光光度计



2. (7 分) 为了分离复杂或难分离组分, 气相色谱法对柱温采用_____法, 而高效液相色谱法则对流动相采用_____法, 它们共同的优点是: _____

3. (8 分) 使用玻璃电极测定溶液 pH 值时, 应注意哪些问题?