

中山大学

二〇〇六年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 473

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!
答题要写清题号, 不必抄题。

化学分析部分 (计 85 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 在含有酒石酸和 KCN 的氨性溶液中, 用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 混合溶液中的 Pb^{2+} 。加入酒石酸的作用是 (); 加入 KCN 的作用是 ()。

A 掩蔽剂 B 辅助络合剂 C 缓冲剂 D 还原剂

2 含有 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的酸性混合溶液, 欲在 $pH=5\sim 5.5$ 的条件下, 用 EDTA 标准溶液滴定其中的 Zn^{2+} 。加入一定量六亚甲基四胺的作用是 (); 加入 NH_4F 的作用是 ()。

A 缓冲剂 B 掩蔽剂 C 指示剂 D 氧化剂

3 EDTA 的酸效应曲线是指 $\lg \alpha_{Y00} \sim pH$ 曲线, 随着溶液 pH 增大, 则 α_{Y00} ()。

A 变大 B 变小 C 不变 D 无法判断

4 用 $KMnO_4$ 滴定 Fe^{2+} 时 Cl^- 的氧化反应速率被加速, 这属于 ()。

A 酸碱反应 B 沉淀反应 C 诱导反应 D 自动催化反应

5 取相同体积的 $KIO_3 \cdot HIO_3$ 溶液两份, 其中一份直接用 $0.1000 mol/L$ NaOH 溶液滴定时, 消耗 V (mL), 另一份溶液酸化后, 加入过量 KI 溶液, 以 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定时, 消耗 $2V$ (mL), $Na_2S_2O_3$ 溶液浓度为 () mol/L 。

A 0.6000 B 0.2000 C 0.3000 D 0.1000

6 配制 I_2 标准溶液时, 必须加入 KI, 其目的是 ()。

A 防止 I^- 的氧化 B 防止 I_2 的挥发 C 指示剂 D 沉淀剂

- 7 沉淀滴定中, 已知荧光黄指示剂的 $pK_a=7.0$, 则法扬司法滴定时酸度 pH 的范围为 ()。
- A 7~14 B 7~10 C 7~12 D 7~8
- 8 称取 $K_2Cr_2O_7$ 基准物质时, 有少量 $K_2Cr_2O_7$ 撒在天平盘上而未发现, 用此溶液标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液, 则所得浓度将()。
- A 偏高 B 偏低 C 不变 D 无法判断
- 9 在重量分析中, 有()存在时使沉淀的溶解度降低。
- A 同离子效应 B 酸效应 C 络合效应 D 温度不变
- 10 在重量分析中, 溶液相对过饱和度愈大, 分散度愈大, 则沉淀颗粒()。
- A 越小 B 越大 C 不变 D 无法判断
- 11 多组分分光光度法可用解联立方程的方法求得各组分的含量, 这是基于各组分在同一波长下吸光度有()。
- A 递减性 B 加和性 C 无关系 D 乘积关系
- 12 影响有色络合物的摩尔吸光系数的因素是()。
- A 浓度 B 吸收池厚度 C 显色物质的摩尔质量 D 显色剂
- 13 用 0.02mol/L $KMnO_4$ 溶液滴定 0.1mol/L Fe^{2+} 溶液和用 0.002mol/L $KMnO_4$ 溶液滴定 0.01mol/L Fe^{2+} 溶液两种情况下滴定突跃的大小将()。
- A 相同 B 浓度大的滴定突跃就大 C 浓度小的滴定突跃就大 D 无法判断
- 14 试样中含有铵盐, 在 $pH=10$ 时用莫尔法测定 Cl^- 时, 测定结果()。
- A 偏高 B 偏低 C 正确 D 无法判断
- 15 用佛尔哈德法测定 I^- 时, 先加入铁铵矾指示剂, 再加入过量 $AgNO_3$ 后才进行滴定, 测定结果将()。
- A 偏高 B 偏低 C 不变 D 无法判断
- 16 在 $pH=5.0$ 时, 用 EDTA 溶液滴定含有 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 和大量 F^- 等离子的溶液, 则测得的是()。已知 $\lg K_{AlY}=16.3$, $\lg K_{ZnY}=16.5$, $\lg K_{MgY}=8.7$,
- A Al 、 Zn 、 Mg 总量 B Al^{3+} C Zn^{2+} D Mg^{2+}

- 17 在用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定 $\text{Fe}\%$ 时, 加入 H_3PO_4 的主要目的是 (), 使二苯胺磺酸钠在突跃范围内变色
- A 降低化学计量点前 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 电对的电位 B 增加化学计量点前 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 电对的电位
C 降低化学计量点后 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 电对的电位 D 降低化学计量点后 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 电对的电位
- 18 若 BaCl_2 中含有 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 等杂质, 用 H_2SO_4 沉淀 Ba^{2+} 时, 生成的 BaSO_4 最易吸附 () 离子
- A Na^+ B K^+ C Ca^{2+} D Cl^-
- 19 在法扬司法中糊精的作用为 ()
- A 保护胶体 B 指示剂 C 滴定剂 D 氧化剂
- 20 用含有少量 Cu^{2+} 的蒸馏水配制 EDTA 溶液, 于 $\text{pH} = 5.0$, 用锌标准溶液标定 EDTA 溶液的浓度, 然后用上述 EDTA 溶液于 $\text{pH} = 10.0$ 滴定试样中 Ca^{2+} 的含量。问对测定结果的影响是 ()。
- A 偏高 B 偏低 C 基本上无影响 D 无法判断
- 21 CaF_2 沉淀在 $\text{pH} = 3.0$ 溶液中的溶解度较 $\text{pH} = 5.0$ 溶液中的溶解度 ()。
- A 小 B 大 C 相等 D 可能大可能小
- 22 在沉淀形成过程中, 与待测离子的半径相近的杂质离子常与待测离子一道与构晶离子形成 () 沉淀。
- A 吸留 B 混晶 C 包藏 D 后沉淀
- 23 测定钝金属钴中的锰时, 在酸性溶液中以 KIO_4 氧化 Mn^{2+} 成 MnO_4^- 以分光光度法测定, 若测定试样中锰时, 其参比溶液为 ()
- A 蒸馏水 B 含 KIO_4 的试样溶液 C KIO_4 溶液 D 不含 KIO_4 的试样溶液
- 24 在分光光度法分析中, 常出现工作曲线不过原点的情况。下列说法中不会引起这一现象的是 ()
- A 测量和参比溶液所用吸收池不对称 B 参比溶液选择不当
C 显色反应的灵敏度太低 D 显色反应的检测下限太高
- 25 若两电对在反应中电子转移数分别为 1 和 2, 为使反应完全程度达到 99.9%, 两电对的条件电位差至少应大于 ()
- A 0.09V B 0.27V C 0.36V D 0.18V

- 26 以 EDTA 滴定金属离子 M, 影响滴定曲线化学计量点后突跃范围大小的是 ()。
- A 金属离子 M 的络合效应 B 金属离子 M 的浓度
C EDTA 的酸效应 D 金属离子 M 的浓度及其络合效应
- 27 用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量, 消除少量 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 干扰的方法为 ()
- A 在 pH=10 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 pH=10
C 于酸性溶液中加入三乙醇胺, 然后调至 pH=10 的氨性溶液
D 加入三乙醇胺, 不需要考虑溶液的酸碱性
- 28 以 0.05000 mol/L HCl 标准溶液滴定 50.00 毫升饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液, 终点时消耗 20.00 毫升, 则 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 为 ()。
- A 1.6×10^{-5} B 2.0×10^{-6} C 4.0×10^{-6} D 8.0×10^{-6}
- 29 使用纸色谱法分离 A 和 B 两组分, 测得 $R_f(\text{A}) = 0.40$, $R_f(\text{B}) = 0.60$, 已知从原点到前沿的距离为 20cm, 则 A 和 B 两斑点的距离为 ()。
- A 4.0 B 2.4 C 2.0 D 1.6
- 30 用等体积萃取法萃取某一化合物, 要求一次萃取 90% 以上, 此萃取体系的分配比最小为 ()。
- A 90 B 9 C 50 D 10

二、简答题 (8 分)

试论述为什么说“量”是分析化学的核心?

三、解释下列各种曲线的定义和作用, 可作图表示 (8 分)

- 1 滴定曲线 2 EDTA 的酸效应曲线 3 光吸收曲线 (或吸收光谱曲线) 4 洗脱曲线

四、计算题 (2 题, 共 24 分)

- 1 今由某弱酸 HB 及其盐配成缓冲溶液, 其中 HB 的浓度为 0.25 mol/L, 于此 100 mL 缓冲溶液中加入 200 mg NaOH (忽略体积的变化), 所得溶液的 pH 为 5.60, 问原来所配缓冲溶液的 pH 为多少? (设 HB 的 $K_a = 5.0 \times 10^{-6}$)
- 2 采用钼试剂萃取光度法测定钒, 100 mL 试液中含钒 $40 \mu\text{g}$, 用 10 mL 钼试剂-氯仿溶液萃取, 萃取率为 90%, 用 1 cm 比色皿, 在 530 nm 波长处测得萃取液的吸光度为 0.384, 求分配比和摩尔吸光系数 (已知 $M_r(\text{V}) = 50.94$)。

五、设计题 (15 分)

用络合滴定法拟定分析方案测定 Mg-EDTA 溶液中二者的各自含量, 要求写出原理及步骤。可采用流程图的形式表示。已知: $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.50$, $\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$ 。

仪器分析部分 (65 分)

六、单项选择 (每题 1 分, 共 15 分)

1. 在经典 AES 分析中, 蒸发温度最高的光源是:

- A. 直流电弧 B. 交流电弧 C. 火花 D. 火焰

2. 不属于 AAS 背景校正的方法是:

- A. Zeeman 效应扣背景; B. 吸收线调制;
C. 连续光源背景校正 D. 内标法

3. 下列羰基化合物中 $C=O$ 伸缩振动频率最高的是:

- A. $RCOR'$ B. $RCOCl$ C. $RCOF$ D. $RCOBr$

4. 样品的流动性降低使纵向弛豫(自旋-晶格弛豫)时间 τ_1 和谱线宽度如何变化:

- A. τ_1 增加, 谱线变宽 B. τ_1 增加, 谱线变窄
C. τ_1 减小, 谱线变宽 D. τ_1 减小, 谱线变窄

5. 要获得较高丰度的分子离子峰, 可采用哪种离子源?

- A. 电子轰击源; B. 化学电离源; C. 场离子源; D. 火花源

6. 与火焰原子吸收法相比, 石墨炉原子吸收法有以下特点:

- A. 灵敏度低但重现性好; B. 基体效应大但重现性好;
C. 样品量大但检出限低; D. 原子化效率高, 检测限低

7. 铁矿石和铝合金定量分析可分别采用_____光源为佳?

- A. 火花及直流电弧 B. 低压交流电弧和火花
C. 直流电弧和火花 D. 直流电弧和低压交流电弧

8. C_2H_2 -Air 火焰原子吸收法测定较易氧化但其氧化物又难分解的元素(如 Cr)时, 最适宜的火焰是性质:

- A. 贫燃型; B. 化学计量型; C. 富燃型; D. 明亮的火焰

9. 质谱分析中, 可获得最多分子结构信息的离子源是哪种?

- A. 电子轰击源; B. 化学电离源; C. 场解吸源; D. 快原子轰击源

10. ICP 光源中, 一旦 ICP 开始工作后, 可以停止的是:

- A. 外管气; B. 中间管气; C. 内管气; D. 均不能停气

11. MFS 分析中, 含重原子(如 Br 和 I)的分子易发生:

- A. 振动弛豫; B. 内转换; C. 系间跨跃; D. 荧光发射

12. 在方程 $i_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$ 中, i_d 是表示_____。

- A. 极限电流; B. 扩散电流; C. 残余电流; D. 平均极限扩散电流

13. 对于正相液相色谱法,是指流动相的极性_____固定相的极性。

- A. 小于; B. 大于; C. 等于; D. 没有要求

14. 化学位移是由于核外电子云的_____所引起的共振时磁场强度的移动现象。

- A. 拉摩尔进动; B. 能级裂分; C. 自旋偶合; D. 屏蔽作用

15. 电子通过荷电粒子库仑场时受到加速或减速引起的辐射是_____,它与电子密度有关。

- A. 分子辐射; B. 复合辐射; C. 韧致辐射; D. 谱线扩散

七、简答题(每题5分,共50分)

- 1) 谈谈普通平面闪耀光栅(小阶梯光栅)与中阶梯光栅在结构和特性上的差别。
- 2) 请分别列举你所学过的气相色谱和液相色谱检测器并简要说明各检测器的特点或用途;与经典液相色谱和气相色谱相比,高效液相色谱(HPLC)都有哪些优点?
- 3) 简述四极滤质器(四极杆质量分析器)的工作原理。色谱-质谱联用仪器(如GC-MS或LC-MS)需要解决的关键技术是什么?
- 4) 分别画出单、双波长分光光度计的光路示意图,并比较二者分析特点。我们也发现,紫外-可见分光光度计的单色器通常置于光源和吸收池之间,而不是在吸收池之后,为什么?
- 5) 原子吸收分析需发射线为锐线,为什么?空心阴极灯(HCL)可产生锐线光源,请从HCL的结构或组成来说明其产生锐线的原因。
- 6) 比较电位分析、电解/库仑分析和极谱分析对工作电极的要求。其中恒电流库仑分析(库仑滴定)需要解决哪两个主要问题?如何用此法测量化学耗氧量(COD)?
- 7) 列出极谱干扰电流,并分别回答克服它们的方法。你认为影响极谱分析检测限最主要的干扰电流是哪一种?为什么说解决该电流的干扰促进了新的极谱技术的发展?
- 8) 根据 Boltzmann 分布定律解释:为什么原子发射光谱分析(AES)中光源温度对分析的影响较大?可采用什么实验方法加以克服?而原子吸收光谱(AAS)中原子化温度对分析的影响相对较小,为什么?
- 9) PLOT 柱、WCOT 柱和 SCOT 柱三种开管柱差别何在?分别解释色谱分析中“程序升温”和“梯度淋洗”。
- 10) 假设某 GC 仪器配备了 FID, ECD, TCD, MS, NPD 等各种检测器和各种色谱柱(填充柱和毛细管柱)。今需分析空气中 CO, CH₄ 以及其它几十种微量非甲烷类挥发性有机污染物(NMVOCs),如卤代烃、(烷、烯、炔、芳)烃类等。试发挥你的想象力,看看如何分析这些化合物。提示:可将空气样品中 CO₂ 和 H₂O 在线去除后,微量 NMVOCs 通过冷阱捕获(Trap)富集之后,再迅速加热使之释出,并被载气吹扫(Purge)进入 GC 进行分离分析。