

2006 年硕士研究生招生考试全国统考

专业课试题册

专业课代码: 355

专业课名称: 分析化学

1. 答案必须写在答题纸上。
2. 答题时必须使用蓝(黑)色字迹的钢笔、圆珠笔或签字笔书写, 字迹要工整、清楚, 不得使用涂改液。
3. 允许使用计算器。

一、单选题(在本题的每一小题的备选答案中, 只有一个是正确的。请将你认为正确的答案的号码写在答卷纸上, 注意标明相应题号。共 15 小题。每小题 2 分, 共 30 分):

1. 以下试剂能作为基准物的是:

- | | |
|--------------------|---|
| ① 分析纯 CaO | ② 分析纯 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| ③ 光谱纯三氧化二铁 | ④ 99.99% 金属铜 |

2. 当对某一试样进行平行测定时, 若分析结果的精密度很好, 但准确度不好, 可能的原因是:

- | | |
|---------------|---------------|
| ① 操作过程中溶液严重溅失 | ② 使用未校正过的容量仪器 |
| ③ 称样时某些记录有错误 | ④ 试样不均匀 |

3. 重量法测定硫酸盐的质量分数时以下情况可造成负系统误差的是:

- | | |
|-----------|--------------------|
| ① 沉淀剂加得过快 | ② 过滤时出现穿滤现象而没有及时发现 |
| ③ 沉淀的溶解损失 | ④ 使用定性滤纸过滤 |

4. 某病人吞服 10g NH_4Cl 1 小时后, 他血液中的 $\text{pH} = 7.38$ 。已知 H_2CO_3 的 $\text{pK}_{\text{a}1} = 6.38$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 10.25$ 。

此时他血液中 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 之比为:

- | | | | |
|--------|------|-------|-----|
| ① 1/10 | ② 10 | ③ 1/2 | ④ 2 |
|--------|------|-------|-----|

5. Na^+ 与下面几种类型树脂中, 最易发生交换作用的是:

- | | | | |
|------------------|--------------------------|----------------|-----------------------------------|
| ① RCOOH | ② RSO_3H | ③ ROH | ④ $\text{R}=\text{NH}_2\text{Cl}$ |
|------------------|--------------------------|----------------|-----------------------------------|

6. 用酸碱滴定法测定某硼酸试样的纯度, 欲以离子交换法除去对滴定有干扰的重金属离子, 应选用何种离子交换树脂:

- | | | | |
|--------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------|
| ① $-\text{COOH}$ 型 | ② $-\text{NH}_2$ 型 | ③ $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 型 | ④ $-\text{SO}_3\text{H}$ 型 |
|--------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------|

7. 下列试样中的氯在不另加试剂的情况下, 可用莫尔法直接测定的是:

- | | | | |
|-------------------|-------------------|---------------------------------------|--|
| ① FeCl_3 | ② BaCl_2 | ③ $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}$ | ④ $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ |
|-------------------|-------------------|---------------------------------------|--|

8. 在 $\text{pH} = 4.5$ 的 AlY^- 溶液中, 含有 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 游离 F^- 。以下叙述正确的是:

- | | | | |
|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---|
| ① $[\text{Al}] = [\text{Y}']$ | ② $[\text{Al}] = [\text{Y}]$ | ③ $[\text{Al}'] = [\text{Y}']$ | ④ $[\text{Al}'] = [\text{Al}] + [\text{AlY}]$ |
|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---|

9. 原子光谱(发射、吸收与荧光)三种分析方法中均很严重的干扰因素是:

- | | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| ① 谱线干扰 | ② 背景干扰 | ③ 杂散干扰 | ④ 化学干扰 |
|--------|--------|--------|--------|

10. 以直流电弧为光源, 光谱半定量分析含铅质量分数为 10^{-5} 以下的 Mg 时, 内标线为 2833.07 Å 应选用的分析线为:

- ① Mg I 2852.129 Å, 激发电位为 4.3 eV ② Mg II 2802.695 Å, 激发电位为 12.1 eV
③ Mg I 3832.306 Å, 激发电位为 5.9 eV ④ Mg II 2798.06 Å, 激发电位为 8.86 eV

11. 下列化合物中, 同时有 $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的化合物是:

- ① 一氯甲烷 ② 丙酮 ③ 1, 3-丁二烯 ④ 甲醇

12. 使 pH 玻璃电极产生钠差现象是由于:

- ① 玻璃膜在强碱性溶液中被腐蚀 ② 强碱溶液中 Na^+ 浓度太高
③ 强碱溶液中 OH^- 中和了玻璃膜上的 H^+ ④ 大量的 OH^- 占据了膜上的交换点位

13. 镇静剂药的气相色谱图在 3.50 min 时显示一个色谱峰, 峰底宽度相当于 0.90 min, 在 1.5 m 的色谱柱中理论塔板数是:

- ① 62 ② 124 ③ 242 ④ 484

14. 下列几个检测器中哪一个作为高效液相色谱中的通用型的浓度检测器:

- ① 紫外可见光度检测器 ② 热导池检测器
③ 荧光检测器 ④ 示差折光检测器

15. 在液相色谱中, 为了提高分离效率, 缩短分析时间, 应采用的装置是:

- ① 高压泵 ② 梯度淋洗 ③ 贮液器 ④ 加温

二、填空题 (共 15 小题, 每小题 2 分, 共 30 分):

1. 标定 HCl 溶液浓度, 可选 Na_2CO_3 或硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 为基准物。若 Na_2CO_3 中含有水, 标定结果 (); 若硼砂部分失去结晶水, 标定结果 () (均填偏高、偏低或无影响)。

2. 抗痛风药丙磺舒的结构式为: $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ 。为准确测定原料药含量宜用 (); 欲测定很稀溶液中丙磺舒含量宜用 ()。(填 ①、②、③、④): ① 紫外可见吸光光度法; ② 原子吸收光谱法; ③ 酸碱滴定法; ④ 铈量法。

3. 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂的配制方法是将 0.2% 甲基红乙醇液与 0.1% 溴甲酚绿乙醇液按 1+3 的体积混合, 若需配制 1500 mL 该混合指示剂, 需称取甲基红 () g, 溴甲酚绿 () g。

4. 写出计算以下溶液 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 的公式: ① $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三乙醇胺 ($\text{p}K_b = 6.24$) (); ② $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{p}K_{a1} = 2.95$, $\text{p}K_{a2} = 5.41$) ()。

5. 在弱碱性溶液中用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 常使用 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4^+$ 溶液, 其作用是 ① (); ② ()。

6. 碘量法用的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液, 在保存过程中吸收了 CO_2 而发生分解作用:

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{HCO}_3^- + \text{S} \downarrow$ 。若用此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定 I_2 , 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 量 () (增大或减小), 从而导致测定结果 () (偏高或偏低或无影响)。

7. 在浓 HCl 存在下, 可使 AgCl 沉淀的溶解度 (), 这是因为 ()。

8. 用莫尔法测定 Cl^- 的含量时, 酸度过高, 将使 (), 碱性太强, 将生成 ()。
9. 原子发射光谱激发源的作用是提供足够的能量使试样 () 和 ()。
10. 用火焰原子化法进行原子吸收光谱分析时, 为了防止“回火”, 火焰的点燃和熄灭时开启有关气体的顺序: 点燃时 (); 熄灭时 ()。
11. 在电位分析中, 搅拌溶液是为了 (); 浓度越低, 电极响应的速度 ()。
12. 在扩散电流 (Ilkovic) 方程的各因素中, 受汞柱高影响的是 (); 受溶液组分影响的是 ()。
13. 气相色谱柱装好后, 一般都需老化一定时间。其目的是 () 和 ()。
14. 利用相对保留值 (α_r) 进行色谱定性分析, 其数值只与 () 和 () 有关。
15. 键合相反相色谱是以 () 为固定相, 以 () 为流动相。

三、简答题 (共 5 小题, 每小题 7 分, 共 35 分):

1. 为何测定 MnO_4^- 时不采用 Fe^{2+} 标准溶液直接滴定, 而是在 MnO_4^- 试液中加入过量 Fe^{2+} 标准溶液, 而后采用 KMnO_4 标准溶液回滴?
2. 在 Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} 共存的酸性溶液中欲测定 Mg^{2+} , 试指出以下分析步骤中的错误之处 (简述理由), 并改正之: “吸取一定量试液于锥形瓶中, 加入 10% KCN 1 mL, 以 NaOH 溶液调试液的 pH 约为 10, 加入 1:3 三乙醇胺 15 mL, 再加入 0.2% 二甲酚橙指示剂 2~3 滴, 以 EDTA 标准溶液滴至溶液由红紫变亮黄色为终点。”
3. 简要总结发射光谱法和原子吸收光谱法的异同点及各自的特点。
4. 单扫描极谱法比经典极谱法灵敏度高的原因是什么?
5. 试简述采用反相高效液相色谱的主要优点。

四、计算题 (共 5 小题, 每小题 8 分, 共 40 分):

1. 用伏安法测某患者血清中 Pb^{2+} 的质量浓度 $\rho(\text{Pb}^{2+})$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 八次测量结果为: 0.063、0.081、0.058、0.070、0.078、0.078、0.074、0.070。若正常人血清中铅质量浓度为 $0.066 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 能否说此人血清中铅含量高 (显著水平 0.05) ($t_{0.05, 7}=2.36$, $t_{0.10, 7}=1.90$)。
2. 用 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $\text{pH}=10.0$ 每升含有 0.020 mol 游离氨的溶液中的 Cu^{2+} [$c(\text{Cu}^{2+})=0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$], 计算滴定至化学计量点和化学计量点前后 0.1% 时的 pCu' 和 pCu 值。 [$\lg K_{\text{CuY}}=18.8$; $\text{pH}=10.0$ 时 $\lg \alpha_{\text{YOH}}=0.5$, $\lg \alpha_{\text{CuOH}}=0.8$; Cu-NH_3 络合物的各级累积常数 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$: 4.13、7.61、10.48、12.59]。

3. 有一酸碱指示剂 In, 本身为一弱碱, 将它配成 $8.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液后, 分三次移取各 25.00 mL 到 3 个 50 mL 容量瓶中。第一瓶加 10 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH, 第二瓶加 10 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl; 第三瓶加 20 mL $\text{pH} = 8.00$ 的缓冲溶液。然后各稀释到刻度后, 用 1 cm 比色皿得如下数据:

溶液	$A(420 \text{ nm})$	$A(550 \text{ nm})$
强酸性	0.773	0.363
强碱性	0.064	0.363
$\text{pH} = 8.00$ 的缓冲液	0.314	0.363

现有一含相同指示剂, 但 pH 未知的溶液。在同样条件下测得: $A_{420} = 0.322$, $A_{550} = 0.420$ 。求该未知溶液的 pH 。

4. 称取 9.44 g 锌试样, 经酸溶解后蒸干, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液溶解并转移至 250.0 mL 容量瓶中, 用同浓度 KCl 稀释至刻度。取此试样溶液 25.0 mL 加入 5.00 mL 含 Cd^{2+} 为 $9.68 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液作极谱图, 测得 Pb^{2+} 对 Cd^{2+} 的波高之比为 1.76。已知 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 中 Pb^{2+} 对 Cd^{2+} 的扩散电流常数比值为 0.97, 求金属锌中铅的质量分数。

5. 组分 A 和 B 在一 1.8 m 长色谱柱上的调整保留时间 $t'_{R, A} = 3 \text{ min } 18 \text{ s}$, $t'_{R, B} = 3 \text{ min } 2 \text{ s}$, 两组分峰的半宽分别为 $W_{1/2, A} = 1.5 \text{ mm}$ 和 $W_{1/2, B} = 2.0 \text{ mm}$, 记录仪走纸速度为 $600 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$, 试计算: ① 该柱的有效塔板高度 $H_{\text{有效}}$ 和相对保留值 $\alpha_{A, B}$; ② 如果要使 A 和 B 的分离度 $R = 1.5$, 色谱柱至少须延长多少?

五、分析方案设计题 (共 2 小题, 共 15 分):

1. (8 分) 试设计一测定青霉素含量的方法 (包括测定原理、仪器或所用试剂、主要条件 (或终点颜色变化)、结果计算)。

2. (7 分) 试设计一用溴量法 (Br_2) 测定对氨基水杨酸钠含量的方法 (包括测定原理、所用试剂、主要条件、终点颜色变化、结果计算)。