

2009 年全国硕士研究生入学考试

自命题科目试题册

业务课代码: 847

业务课名称: 分析化学

考生须知: 1、答案必须写在答题纸上, 写在其它纸上无效。

2、答题时必须使用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答, 用其他笔答题不给分。不得使用涂改液。

一、单选题(在本题的每一小题的备选答案中, 只有一个正确的。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. 表明变色硅胶已经不再具备干燥能力的颜色是:

- ①无色 ②红色 ③蓝色 ④黄色

2. 用间接法配制下列标准溶液, 为标定其浓度, 可选择基准物和指示剂不正确的一组是:

- ①EDTA, 锌片, 二甲酚橙或铬黑 T ②KMnO₄, Na₂C₂O₄, KMnO₄

- ③Na₂S₂O₃, K₂Cr₂O₇, 淀粉 ④AgNO₃, As₂O₃, K₂CrO₄

3. 以下各类滴定中, 当滴定剂与被滴物浓度各增大 10 倍时, 突跃范围增大最多的是:

- ①HCl 滴定弱碱 A ②EDTA 滴定 Ca²⁺

- ③Ce⁴⁺滴定 Fe²⁺ ④AgNO₃ 滴定 NaCl

4. 下列有关随机误差的论述中不正确的是:

- ①随机误差具有随机性 ②随机误差具有单向性

- ③随机误差在分析中是无法避免的 ④随机误差是由一些不确定的偶然因素造成的

5. 指出下列表述中错误的表述:

- ①置信水平愈高, 测定的可靠性愈高 ②置信水平愈高, 置信区间愈宽

- ③置信区间的大小与测定次数的平方根成反比 ④置信区间的位置取决于测定的平均值

6. 某溶液可能含有 NaOH 和各种磷酸盐, 今用一 HCl 标准溶液滴定, 以酚酞为指示剂时, 用去 12.84 mL, 若改用甲基橙为指示剂则需 20.24 mL, 此混合液的组成是:

- ①Na₃PO₄ ②Na₃PO₄+Na₂HPO₄ ③Na₃PO₄+NaOH ④Na₂HPO₄+NaH₂PO₄

7. 若以甲基橙为指示剂, 用 NaOH 标准溶液滴定 FeCl₃ 溶液中的 HCl 时, Fe³⁺ 将产生干扰。为消除 Fe³⁺ 的干扰, 直接测定 HCl, 应加入的试剂是:

- ①KCN ②三乙醇胺 ③EDTA 二钠盐(预先调节 pH=4.0) ④Zn²⁺-EDTA(预先调节 pH=4.0)

8. 莫尔法测定 Cl⁻ 含量时要求介质的 pH 在 6.5~10 范围内若酸度过高则:

- ①AgCl 沉淀不完全 ②AgCl 吸附 Cl⁻ 增强 ③Ag₂CrO₄ 沉淀不易形成 ④AgCl 沉淀易胶溶

9. 在紫外-可见光度分析中极性溶剂会使被测物吸收峰:

- ①消失 ②精细结构更明显 ③位移 ④分裂

10. 在分子荧光分析法中, 以下说法正确的是:

- ①分子中 π 电子共轭程度越大, 荧光越易发生, 且向短波方向移动

- ②只要物质具有与激发光相同的频率的吸收结构, 就会产生荧光

- ③分子中 π 电子共轭程度越大, 荧光越易发生, 且向长波方向移动

- ④非刚性分子的荧光强于刚性分子

11. 在原子吸收分析的理论中, 用峰值吸收代替积分吸收的基本条件之一是:

- ①光源发射线的半宽度要比吸收线的半宽度小得多
- ②光源发射线的半宽度要与吸收线的半宽度相当
- ③吸收线的半宽度要比光源发射线的半宽度小得多
- ④单色器能分辨出发射谱线, 即单色器必须有很高的分辨率

12. 在极谱分析中与极限扩散电流呈正比关系的是:

- ①汞柱高度平方 ②汞柱高度平方根 ③汞柱高度的一半 ④汞柱高度

13. 用氟离子选择电极测定水中 F^- 含量时, 需加入 TISAB 溶液, 此时测得的结果是:

- ①水中 F^- 的含量 ②水中游离氟的总量 ③水中配合物中氟的总量 ④ ②和③的和

14. 在 GC 分析中, 使被测物质保留时间缩短的措施是:

- ①增大载气的相对分子质量 ②升高柱温 ③理论塔板数增加 ④增加固定液的用量

15. 液-液色谱法中的正相液相色谱法, 其固定相、流动相和分离化合物的性质分别为:

- ①极性、非极性和极性 ②非极性、极性和非极性
- ③非极性、极性和极性 ④极性、非极性和离子化合物

二、填空题(共 10 小题。每小题 4 分, 共 40 分)

1. 用佛尔哈德法测定 Cl^- 时, 若不采用加硝基苯等方法, 分析结果(); 法扬司法滴定 Cl^- 时, 用曙红作指示剂, 分析结果()。(均指偏高还是偏低)

2. 通常标准偏差的数值比平均偏差要(); 平均值的标准差值比单次测量结果的标准差值要()。在少量数据的统计处理中, 当测定次数相同时, 置信水平愈高, 则显著性水平愈(), 置信区间愈()。

3. 以下基准物在使用前需作何处理(请填 A, B, C, D) (注意在答卷上写好题号)

- ① $NaCl$ () ② $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ () ③ $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ () ④ $K_2Cr_2O_7$ ()

(A) 密闭保存。

(B) 置于盛食盐和蔗糖饱和溶液的干燥器中干燥与保存。

(C) $120^\circ C$ 烘至恒重, 于干燥器中冷却。 (D) $500 \sim 600^\circ C$ 下灼烧恒重, 于干燥器中冷却。

4. 在含有酒石酸(A)和 KCN 的氨性缓冲液中以 EDTA 滴定 Pb^{2+} , Zn^{2+} 混合液, 在化学计量点时铅存在的主要形式是(), 锌存在的主要形式是()。

5. ①将 $20 mL 0.10 mol \cdot L^{-1} NaOH$ 溶液和 $10 mL 0.10 mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$ 混合, 所得溶液的质子条件式是()。

②将 $20 mL 0.10 mol \cdot L^{-1} HCl$ 和 $20 mL 0.05 mol \cdot L^{-1} Na_2CO_3$ 混合, 所得溶液的质子条件式是()。

6. 由 N 个原子构成的非线性分子的振动自由度为(), 若为线性分子, 其振动自由度为()。

7. 分子荧光与磷光均属光致发光, 当激发光辐射停止后, 前者将(); 而后者将()。

8. 元素光谱图中铁谱线的作用是()。衡量摄谱仪的性质, 可根据()等三个光学特性指标来表征。

9. 离子选择电极中, 晶体膜电极, 其膜电位的产生是由于溶液中待测离子(), 而膜相中的晶格缺陷上的离子(), 因而在两相界面上建立双电层结构。

10. 高效液相色谱仪一般由()组成。

三、简答题(共4小题。每小题5分,共20分)

1. ①标定 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 20 mL, 应称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 多少克?为保证相对误差低于 0.1%, 应如何做? $[A_r(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=294.2]$ 。

②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, 写出发生分解作用的化学反应方程式。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?若加入什么可防止以上分解作用?

2. 以下是采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (无 Hg^{2+}) 测定铁矿中铁含量的简要步骤, 阅后请回答问题:

称取适量试样用 1:1HCl 溶解, 加热近沸下滴加 SnCl_2 至淡黄色, 加入几滴 Na_2WO_4 , 滴加 TiCl_3 至蓝色, 过量 2 滴, 冷却, 小心滴加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 液至其色刚消失, 加入 50 mL 水及硫磷混酸和二苯胺磺酸钠, 立即用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定由绿色变为紫红色。

① 加 Na_2WO_4 的作用是什么?

② SnCl_2 和 TiCl_3 的作用何在, 单使用其一可以吗?

③ 第一次滴加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作用是什么?不足和过量对结果有何影响, 其用量要不要记录?

④ 硫磷混酸加入后为何需立即滴定? 终点为何是从绿色变为紫红色?

3. 用离子选择性电极测定离子活度时, 若使用标准加入法, 试用一种最简单方法求出电极响应的实际斜率。

4. 简述光谱仪的各组成部分及其作用?

四、计算题(共6小题。每小题8分,共48分)

1. 配制 $\text{KI}(0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) - \text{I}_2$ 的水溶液, 用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液测得 $c(\text{I}_2)=4.85 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。量取 50.0 mL $\text{KI}-\text{I}_2$ 溶液和 50.0 mL CCl_4 置于分液漏斗中振荡达平衡, 分液后测知 CCl_4 相中 $c(\text{I}_2)=2.60 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已知实验温度下 CCl_4 从水溶液中萃取 I_2 的分配比为 85:1。求水溶液中 $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$ 的平衡常数。

2. 用化学分析法测定水中溶解氧常采用温克勒法: 主要基于 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在碱性中会被水中溶解氧定量氧化成四价锰的化合物。在盛有水样的采样瓶中加入 1 mL 硫酸锰及 2 mL 碱性碘化钾, 加塞混匀, 再加 1.5 mL 浓硫酸, 盖好瓶盖, 待沉淀完全溶解并混匀后取出 100 mL 溶液于三角瓶中, 迅速用 $0.01250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠标准溶液滴定到溶液呈微黄色, 再加入 1 mL 淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色刚好褪去, 耗去硫代硫酸钠标准溶液 7.5 mL。回答下列问题:

① 写出所发生的化学反应方程式。

② 求其中溶解氧的含量 (以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示)。(忽略样品处理时加入试剂对体积的影响; 已知氧的摩尔质量为 $32.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

3. 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定同浓度的 25 mL Zn^{2+} 溶液, 滴定开始时 $\text{pH}=5.50$, 希望滴定终了时溶液 pH 下降不到 0.30。若采用 $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ 缓冲溶液, 加入量为 5 mL, 问若配此溶液 1 L, 应加多少克 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和多少毫升冰醋酸? [$c(\text{HAc})=17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{p}K_a(\text{HAc})=4.74$; $M_r(\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O})=136$]

4. 用直流极谱测定某试样中铅的含量。准确称取 1.000 g 试样溶解后转移至 50 mL 容量瓶中, 加入 5 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ 溶液, 数滴饱和 Na_2SO_3 溶液和 3 滴 0.5% 动物胶, 稀释至刻度。然后移取 10.00 mL 于电解池中, 在 $-0.20 \sim -1.0 \text{ V}$ 间记录极谱波。测得扩散电流为 $9.20 \mu\text{A}$, 再加入 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ 标准溶液 0.50 mL, 在同样条件下, 测得扩散电流为 $22.8 \mu\text{A}$, 试计算试样中铅的质量分数? 扼要说明加入 KNO_3 , Na_2SO_3 和动物胶的作用是什么?

5. 色谱分析中获得下面的数据:

保留时间 $t_R = 5.4 \text{ min}$; 死时间 $t_M = 3.1 \text{ min}$; 峰底宽度 $Y = 0.4 \text{ min}$;

载气平均流速 $F_0 = 0.313 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 固定液体积为 0.16 mL 。

求: 调整保留体积 V_R' ; 分配系数 K ; 有效塔板数 n 。

6. 以 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液为滴定剂, 银丝为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 用电位滴定法测得某水样中 Cl^- 的浓度。已知 25°C 时银电极的标准电极电位为 $+0.799 \text{ V}$ (vs.SHE), 饱和甘汞电极的电位为 $+0.242 \text{ V}$, 氯化银的 K_{sp} 为 1.80×10^{-10} 。试计算滴定终点时电位计的读数为多少(vs.SCE)?

五、分析方案设计题 (共 1 小题。共 12 分)

设计用络合滴定法测定铜合金中 Pb^{2+} , Zn^{2+} 含量的分析方案 (要求用简单流程图表示分析方案, 指出酸度, 介质, 所需试剂, 滴定剂及指示剂)。