

2010 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。(允许使用计算器)。

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各选答案中, 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. 试样用量为 0.1-10 mg 的分析称为: ②
①常量分析 ②半微量分析 ③微量分析 ④痕量分析
2. 下列各项定义中不正确的是: ④
①绝对误差是测定值与真值之差 ②相对误差是绝对误差在真值中所占的百分比
③偏差是指测定值与平均值之差 ④总体平均值就是真值。
3. 有两组分析数据, 要比较它们的精密度有无显著性差异, 则应当用: ①
①F 检验 ②t 检验 ③u 检验 ④Q 检验
4. 用 NaOH 溶液滴定某弱酸 HA, 若两者浓度相同, 当滴定至 50% 时溶液 pH=5.00; 当滴定至 100% 时溶液 pH=8.00; 当滴定至 200% 时溶液 pH=12.00, 则该酸 pK_a 值是: ①
①5.00 ②8.00 ③12.00 ④7.00
5. 在络合滴定中, 用回滴法测定 Al³⁺ 时, 若在 pH=5-6 时以某金属离子标准溶液回滴过量的 EDTA, 金属离子标准溶液应选: ②
①Mg²⁺ ②Zn²⁺ ③Ag⁺ ④Bi³⁺
6. 用 PbS 作共沉淀载体, 可从海水中富集金。现配制了每升含 0.2 μg Au³⁺ 的溶液 10 L, 加入足量的 Pb²⁺, 在一定条件下, 通入 H₂S, 经处理测得 1.7 μg Au。此方法的回收率为: ①
①85% ②80% ③90% ④95%
7. 测定下列试样中的氯, 在不另加试剂的情况下, 可用 Mohr 法直接测定的是: ④
①FeCl₃ ②NaCl+Na₂SO₄ ③BaCl₂ ④NaCl+Na₂SO₄
8. 在制备纳米粒子时, 通常要加入表面活性剂进行保护, 这主要是为了防止: ③
①生成晶体形态 ②均相成核作用 ③表面吸附杂质 ④颗粒集聚长大
9. 530 nm 的绿色光的能量为 (h=6.626×10⁻³⁴ J·s; c=2.998×10¹⁰ cm·s⁻¹; 1eV=1.602×10⁻¹⁹ J): ③
①1.89×10⁴ eV ②5.65×10¹⁴ eV ③2.34 eV ④3.75×10⁻¹⁹ eV
10. 在 AAS 分析中, 加入氯化镉可有效消除磷酸根对钙的干扰, 氯化镉称为: ②
①饱和剂 ②保护剂 ③释放剂饱和 ④电离缓冲剂
11. 在色谱分析中改变下列条件, 能使分配系数改变的是: ②
①柱长缩短 ②固定相改变 ③流动相流速增加 ④相比减小
12. 在 ISE 分析中, 若某电极校正曲线中的斜率与理论值一致, 称为该电极: ④
①具有 Nernst 响应 ②响应时间短 ③线性响应范围宽 ④电位选择性系数大
13. 在摄谱法原子发射光谱分析中, 测量谱线波长的仪器称为: ①
①黑度计 ②摄谱仪 ③ICP ④映谱仪

14. 某含铅试液 10.0 mL, 测得极谱波高为 4.0 mm, 在该试液中加入 0.50 mL (1.00 × 10⁻² mol·L⁻¹) Pb 标准溶液后, 波高增至 9.0 mm, 试样中 Pb 的物质量浓度为: (3)

- ① 1.6 × 10⁻⁴ ② 3.7 × 10⁻⁴ ③ 2.0 × 10⁻⁴ ④ 4.0 × 10⁻⁴

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: (2)

- 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. 为洗涤下列污渍选择合适的洗涤剂: ① 盛 AgNO₃ 溶液后产生的棕黑色污渍(); ② 盛 KMnO₄ 溶液后产生的褐色污渍()。

稀硝酸
① 盛 AgNO₃ 溶液后产生的棕黑色污渍()
② 盛 KMnO₄ 溶液后产生的褐色污渍()
MnO₂
HCl + Na₂CO₃

2. 络合滴定法中, 近终点时要用力摇动锥形瓶, 目的是(); 以甲基橙为指示剂, 用 HCl 滴定 Na₂CO₃ 近终点时要用力摇动, 目的是()。

3. 在用间接碘量法测定铜时, 所用标准溶液在标定后, 有部分 Na₂S₂O₃ 变成了 Na₂SO₃(Na₂S₂O₃ = Na₂SO₃ + S), 用此 Na₂S₂O₃ 标准溶液测铜将产生()误差(填正或负), 其原因是()。

负 误差 (填正或负), 其原因是 (Na₂S₂O₃ 部分被氧化成 Na₂SO₃)

4. 以 EDTA 滴定铅铋合金中的铋调节溶液酸度的方法是(); 以 EDTA 滴定自来水中的钙、镁总量调节溶液酸度的方法是()。

加入 NaOH 溶液
加入 HCl 溶液

5. 间接碘量法测定 CuSO₄·5H₂O 中铜含量实验中, 加入 NH₄HF₂ 的目的是()和()。

6. 当用硅胶-十小瓷为固定相, 甲醇和水(75:25)为流动相, 对苯、甲苯、苯酚、苯甲醛、苯甲酸进行分离, 其中()保留时间最短, ()保留时间最长。

7. 电分析化学中, 工作电极和指示电极的主要区别是前者可影响试液浓度, 后者不影响。电位分析中, 指示电极上流过的电流()。三电极体系的伏安法中, 参比电极上流过的电流()。

8. pH 玻璃电极在强碱性和强酸性溶液中测试溶液 pH 时, 可产生测定误差, 分别称为碱差和酸差, 与真实 pH 值比较, 测得值分别偏()和偏()。

高 低
碱差, 酸差

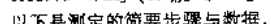
9. 经典极谱中的极谱极大现象是因为()引起的, 其消除方法是加入()等物质。

汞滴的周期性收缩
加入 N₂ 或无机 Na₂SO₄

10. 光谱定量分析的基本关系式是(); 基于内标法的原理, 以摄谱法进行光谱定量分析的基本关系式是()。

三、简答题(共 4 小题, 每小题 5 分, 共 20 分)

1. 利用甲醛与氨反应来测定甲醛, 其反应式如下:



以下是测定的简要步骤与数据, 阅后请回答问题并计算结果:

准确移取 25.00 mL 甲醛试液, 加入 0.3 g NH₄Cl 及 40.00 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH, 在密闭体系中放置 1 h, 然后用 0.1000 mol·L⁻¹ HCl 标准溶液滴定至溴百里酚蓝由黄变绿(pH=7.0), 消耗去 15.00 mL, 此 40.00 mL NaOH 液相当于 HCl 标准溶液 35.00 mL。

- (1) NH₄Cl 和 NaOH 作用何在? NH₄Cl 与 NaOH 发生反应
(2) 此滴定是什么体系? 化学计量点 pH 是多大?
(3) 写出计算此试液中甲醛浓度(mg·mL⁻¹)的公式。

[已知: NH₃ 的 pK_b=4.8, (CH₂)₆N₄ 的 pK_b=8.8; M_r(HCHO)=30.03, M_r(NH₄Cl)=53.5]

2. 用 CaCO₃ 标定 EDTA 若选用铬黑 T 为指示剂, 其简要实验步骤如下, 阅后请回答问题:

移取适量 Ca²⁺ 标准溶液, 加入 3 mL Mg-EDTA 液, 从滴定管中加入滴定所需大部分 EDTA 标准溶液后再加氨性缓冲液及铬黑 T 指示剂, 立即用 EDTA 滴定至紫红变为纯蓝。

- (1) Mg-EDTA 作用何在? (2) Mg-EDTA 间是否要控制准确的 1:1 关系, 为什么? 其用量是否必

须准确?

(3)为何先加大部分 EDTA 标准溶液后再加氨水?为何加氨水后必须立即滴定?

3. 从产机理、光源、仪器基本组成部分、定性定量、应用比较原子吸收光谱法与紫外-可见吸收光谱法的异同点。

4. 用 pH 玻璃电极测量溶液的 pH 值时, 为什么需要用标准溶液定位? “两次测量法”和仪器直读法是如何测定的?

四、计算题(共 6 小题, 每小题 8 分, 共 48 分)

1. 用 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定 $25 \text{ mL } 0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ 溶液, 设 Pb^{2+} 溶液的 pH 为 5.0。如何控制溶液的 pH 在整个滴定过程中的变化不超过 0.2 pH。已知: $Mf[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]=140$; $K_a[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+]=10^{-5.3}$ 。

2. 以 $2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定浓度均为 $2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 混合液中的 Cu^{2+} 。如溶液 pH 为 5.0, 以 PAN 为指示剂, 计算终点误差; 并计算终点时 CaY 的平衡浓度是多少?

[已知: $\lg K(\text{CuY})=18.8$; $\lg K(\text{CaY})=10.7$; pH=5.0: $(\text{pCu})_i=8.8(\text{PAN})$, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=6.6$]

3. MgNH_4PO_4 饱和溶液中: $[\text{H}^+]=2.0 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Mg}^{2+}]=5.6 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算其溶度积 K_{sp} 值。

[已知: H_3PO_4 : $\text{p}K_{a1}\sim\text{p}K_{a3}$: 2.16, 7.21, 12.32; NH_4^+ : $\text{p}K_a=9.25$]

4. 准确称取 1.00 mmol 的指示剂于 100 mL 容量瓶中溶解并定容。取该溶液 2.50 mL 份, 分别调至不同 pH 并定容至 25.0 mL, 用 1.0 cm 吸收池在 650 nm 波长下测得如下数据:

pH	1.00	2.00	7.00	10.00	11.00
A	0.00	0.00	0.588	0.840	0.840

计算在该波长下 \ln 的摩尔吸光系数和该指示剂的 $\text{p}K_a$ 。

5. 组分 A 和 B 在一根长 1.8 m 的色谱柱上的调整保留时间 $t_{R(A)}=198 \text{ s}$, $t_{R(B)}=192 \text{ s}$, 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_{eff} 和相对保留值 $r_{A,B}$;

②如果要使 A 和 B 的完全分离, 色谱柱至少须延长多少?

6. 氟化铅溶度积常数的测定: 以晶体膜铅离子选择性电极作负极, 氟离子选择性电极作正极, 浸入 pH 为 5.5 的 $0.0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氟化钠并经氟化铅沉淀饱和的溶液。在 25°C 时测得该电池的电动势为 0.1549 V。同时测得: 铅电极的响应斜率为 28.5 mV/pPb , $K_{\text{Pb}}=+0.1742 \text{ V}$; 氟电极的响应斜率为 59.0 mV/pF , $K_{\text{F}}=+0.1162 \text{ V}$ 试计算 PbF_2 的 K_{sp} 。

五、分析方案设计题 (共 1 小题, 共 12 分)

设计测定含有中性杂质的 Na_2CO_3 与 Na_3PO_4 混合物中二组分质量分数的分析方案。用简单流程图表明主要步骤、滴定剂、指示剂、结果计算公式。