

华中科技大学

二〇〇五年招收 硕士研究生入学考试试题

考试科目: 分析化学

适用专业: 分析化学、高分子化学与物理

(除画图题外, 所有答案都必须写在答题纸上, 写在试题上及草稿纸上无效, 考完后试题随答题纸交回)

第一部分 (共 100 分)

一、选择题 (共 12 题 24 分)

1. 标定 EDTA 溶液的浓度宜选择的基准物是 ()
(A) 分析纯的 AgNO_3 (B) 分析纯的 CaCO_3
(C) 分析纯的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (D) 光谱纯的 CaO
2. 若显色剂无色, 而被测溶液中存在其它有色离子, 在比色分析中, 应采用的参比溶液是 ()
(A) 蒸馏水 (B) 显色剂
(C) 加入显色剂的被测溶液 (D) 不加显色剂的被测溶液
3. 今欲用 H_3PO_4 与 NaOH 来配制 $\text{pH} = 7.20$ 的缓冲溶液, 则 H_3PO_4 与 NaOH 物质的量之比 $n(\text{H}_3\text{PO}_4)/n(\text{NaOH})$ 应当是 ()
(H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a1}$, $\text{p}K_{a2}$ 分别是 2.12, 7.20, 12.36)
(A) 1:1 (B) 1:2 (C) 2:1 (D) 2:3
4. 在含有 $0.10 \text{ mol/L AgNO}_3$ 和 0.20 mol/L NH_3 的混合溶液中, 下列叙述 NH_3 的物料平衡方程正确的是 ()
(A) $[\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.20$
(B) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.20$
(C) $[\text{NH}_3] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.20$
(D) $[\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.20$

试题编号: 313

5. 以下表述中错误的是 ()
- (A) H_2O 作为酸的共轭碱是 OH^-
 (B) H_2O 作为碱的共轭酸是 H_3O^+
 (C) 因为 HAc 的酸性强, 故 HAc 的碱性必弱
 (D) HAc 的碱性弱, 则 H_2Ac^+ 的酸性强
6. 在络合滴定中, 用回滴法测定 Al^{3+} 时, 若在 $\text{pH}=5-6$ 时以某金属离子标准溶液回滴过量 EDTA , 金属离子标准溶液应选 ()
- (A) Mg^{2+} (B) Zn^{2+} (C) Ag^+ (D) Bi^{3+}
7. 以下物质必须采用间接法配制标准溶液的是 ()
- (A) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (B) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (C) Zn (D) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8. 某碱液 25.00 mL, 以 0.1000 mol/L HCl 标准溶液滴定至酚酞褪色, 用去 15.28 mL, 再加甲基橙继续滴定, 又消耗 HCl 6.50 mL, 此碱液的组成是 ()
- (A) $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$ (B) $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
 (C) NaHCO_3 (D) Na_2CO_3
9. 以某吸附指示剂 ($\text{p}K_a=5.0$) 作银量法的指示剂, 测定的 pH 应控制在 ()
- (A) $\text{pH} < 5.0$ (B) $\text{pH} > 5.0$
 (C) $5 < \text{pH} < 10.0$ (D) $\text{pH} > 10.0$
10. 在下列统计量中表征有限次测定数据分散程度的是 ()
- (1) 极差 R (2) 平均偏差 \bar{d}
 (3) 标准偏差 s (4) 总体标准偏差 σ
 (A) 1, 3, 2 (B) 1, 2, 4 (C) 1, 3, 4 (D) 2, 3, 4
11. 下列盐的水溶液缓冲作用最强的是 ()
- (A) NaAc (B) Na_2CO_3
 (C) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (D) Na_2HPO_4
12. 欲配制 $\text{pH} = 9$ 的缓冲溶液, 下列两种物质中可通过加入盐酸来配制的 ()
- (A) 羟氨 NH_2OH ($K_b = 9.1 \times 10^{-9}$)
 (B) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)

二 填空题 (每题 2 分, 共 20 分)

1. 已知 PAR 指示剂的 H_2In 和 HIn^- 形式显黄色, In^{2-} 形式及其金属离子络合物均为红色, PAR 的 $\text{p}K_{a_2} = 12.4$ 。据此判断, PAR 在 $\text{pH} < 12$ 时, 呈现 _____ 颜色; 变色点的 $\text{pH} =$ _____; 它在 pH _____ 范围, 能用作金属指示剂。
2. (1) 用 NH_4F 掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 时, 应控制溶液的 pH 起作用的是 _____, 应使 pH _____ 才能主要以 F^- 形式存在。($\text{p}K_{a_{\text{HF}}} = 3.45$)
3. 符合朗伯-比尔定律的有色溶液, 当有色物质的浓度增大时, 其最大吸收波长 _____, 透射比 _____。(填 增大, 减小或不变)
4. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位在加入 HCl 后会 _____; 加入邻二氮菲后会 _____ (指增加、降低或不变)。
5. KMnO_4 滴定 Fe^{2+} 的理论计算滴定曲线与实验滴定曲线有较大的差别, 这是因为 _____; 而化学计量点电位不在滴定突跃中点, 这又是因为 _____。
6. 在含有 Ca^{2+} 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的酸性溶液中, 加入尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 并加热, 能析出较大颗粒的 CaC_2O_4 沉淀。尿素发生的反应是 _____。得到较大颗粒 CaC_2O_4 的原因是 _____。
7. 标定 NH_4SCN 溶液应采用 _____ 标准溶液, _____ 为指示剂。
8. 在 $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液中, 以铬黑 T (EBT) 为指示剂, 用 EDTA 溶液滴定 Ca^{2+} 时, 终点变色不敏锐, 此时可加入少量 _____ 作为间接金属指示剂, 在终点前溶液呈现 _____ 色, 终点时溶液呈现 _____ 色。
9. 用重铬酸钾法测铁时加硫磷混酸的作用是 _____, 若二氯化锡过量, 则可以采用 _____ 消除干扰。
10. 碘量法测量葡萄糖的原理是 _____。

三、计算题: (1. 题 12 分 2, 3 题各 10 分, 共 32 分)

1. 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, 计算化学计量点和终点时 CaY 的平衡浓度各是多少?

$$(\lg K(\text{CuY}) = 18.8, \lg K(\text{CaY}) = 10.7, \text{pH} = 5.0, \lg a_{\text{Y}(\text{H})} = 6.6)$$

2. 将等体积的 $0.40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 溶液和 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ce^{4+} 溶液相混合, 若溶液中 H_2SO_4 浓度为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 问反应达平衡后, Ce^{4+} 的浓度是多少?

($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中, $\varphi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68$, $\varphi^{\theta}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.45$)

3. 将 0.12 mol/L HCl 和 0.10 mol/L 氯乙酸钠 ($\text{ClCH}_2\text{COONa}$) 溶液等体积混合, 计算 pH。

($\text{HAc } \text{pK}_a = 4.74$, $\text{ClCH}_2\text{COOH } \text{pK}_a = 2.85$)

四、问答题 (共 2 题 24 分)

1. 实验室备有标准酸碱溶液和常用酸碱指示剂如甲基橙、甲基红、酚酞, 另有广泛 pH 试纸和精密 pH 试纸。现有一未知一元弱酸可用碱标准溶液滴定, 请用上述物品以最简单的实验方法测定该一元弱酸的解离常数 K_a 的近似值。

2. 利用络合滴定法测定 Bi^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} 混合液中三组分浓度, 请用简单流程图表明分析过程, 指出滴定剂, 酸度, 必要试剂、条件及指示剂。

($\lg K_{\text{BiY}} = 27.9$ $\lg K_{\text{AlY}} = 16.1$ $\lg K_{\text{PbY}} = 18.0$)

第二部分 (共 50 分)

一、填空题 (每空 0.5 分, 共 10 分)

1. 与光栅型红外分光光度计相比, 付里叶红外分光光度计具有以下特点:
_____, _____, _____, _____ 等。

2. 红外光谱法的主要研究对象是分子振动时有 _____ 变化的化合物, 而拉曼光谱主要研究 _____ 变化的化合物。

3. ICP-AES 不仅能准确测定生物材料中痕量的金属元素的含量, 而且能准确测定合金材料中低、中含量的金属元素的含量, 最重要的原因是 _____。

4. 饱和甘汞电极一般不宜在 80°C 以上的温度下使用, 其原因是 _____。

5. pH 玻璃电极的膜电位的产生是由于_____；而氟离子选择电极采用_____为敏感膜，其膜电位的产生是因为_____。

6. 用离子选择电极测量某试样中的氟离子浓度时，加入总离子强度缓冲溶液的目的有_____、_____和_____。

7 按分离过程的原理可将色谱法分为_____、_____和_____等。

8. 示差分光光度法是稍_____于被测组分浓度的标准溶液为_____，主要用于高含量组分的测定。

二. 选择题（每题 1 分，共 20 分）

1. 下列分析方法中，基于光发射原理的是

- | | |
|--------------|------------|
| A. 核磁共振波谱法 | B. 荧光分光光度法 |
| C. 紫外可见分光光度法 | D. 红外分光光度法 |

2. 某非水溶性的化合物在 200~250 nm 有吸收，当测定其紫外可见光谱时应选用的恰当溶剂是

- | | | | |
|-------|--------|---------|---------|
| A. 甲苯 | B. 正己烷 | C. 甲酸丁酯 | D. 二氯乙烯 |
|-------|--------|---------|---------|

3. 下列元素中，发射光谱最为复杂的元素是

- | | | | |
|------|------|------|------|
| A. 钾 | B. 铝 | C. 镍 | D. 镁 |
|------|------|------|------|

4. 下列情况中，应选用 AES 而不应选用 AAS 法测定的是

- | | |
|-----------|---------------|
| A. 自来水中的锰 | B. 高纯金属中的杂质元素 |
| C. 粮食中的砷 | D. 人发中的硒 |

5. 欲测定血清中的游离钙，可选用

A. 氧化还原滴定 B. AAS C. AES D. 直接电位法

6. 定量分析中能有效地排除基体干扰的方法为

A. 扣除空白 B. 工作曲线法 C. 直接比较法 D. 标准加入法

7. 库仑分析法的基本原理是基于

A. 能斯特方程 B. 比尔定律 C. 欧姆定律 D. 法拉第定律

8. 用极谱法进行测定时, 必须进行的操作是

A. 加入 pH 缓冲溶液 B. 加入支持电解质
C. 加入离子强度调节剂 D. 搅拌

9. 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配位后呈红色, 则该显色反应

A. 应在弱酸性溶液中进行 B. 应在弱碱性溶液中进行
C. 可在任意 pH 条件下进行 D. 应在强碱性溶液中进行

10. 在分光光度分析中, 常出现工作曲线不过原点的情况。与这一现象无关的情况有

A. 试液和参比溶液所用吸收池不对称 B. 参比溶液选择不当
C. 共存物质产生吸收 D. 被测物质的摩尔吸光系数太大

11. 双波长分光光度计的输出信号为

A. 试样吸光度与参比吸光度之差 B. 试样在两波长处的吸光度之差
C. 试样在两波长处的吸光度之和 D. 试样吸光度与参比吸光度之和

12. 不能用作紫外可见分光光度法定性分析的参数是

A. 最大吸收波长 B. 透光率
C. 吸收光谱曲线的形状 D. 吸收峰的个数

13. 采用荧光分光光度法测定某化合物的含量时必须使

- A. 试液浓度足够稀
C. 光源强度足够强

- B. 仪器灵敏度足够高
D. 摩尔吸光系数足够大

14. 与 AES 相比, AAS 的选择性更好。这是因为 AAS 的

- A. 原子化效率高 B. 光源发出的特征辐射只能被特定的基态原子所吸收
C. 光源的强度大 D. 检测器灵敏度高

15. A、B 两组分的分配系数分别为 K_A 和 K_B , 且 $K_A > K_B$ 。经色谱分离后, 二者的保留时间 t_R 与分配比 k 的关系是

- A. $t_R(A) > t_R(B)$, $k(A) < k(B)$ B. $t_R(A) > t_R(B)$, $k(A) > k(B)$
C. $t_R(A) < t_R(B)$, $k(A) < k(B)$ D. $t_R(A) < t_R(B)$, $k(A) > k(B)$

16. 在 HPLC 中, 下列检测器不能用于梯度洗脱的是

- A. 紫外光检测器 B. 二极管阵列式检测器
C. 荧光检测器 D. 示差折光检测器

17. 用 HPLC 法分析维生素 A, 最佳的检测器是

- A. 紫外光检测器 B. 电导检测器
C. 火焰光度检测器 D. 示差折光检测器

18. HPLC 法的分离效能比经典液相色谱法要高, 其主要原因是

- A. 可选洗脱液的种类多 B. 自动化程度高
C. 固定相高效 D. 检测器高度灵敏

19. 在反相 HPLC 中, 脂溶性组分在色谱柱中的移动速度比水溶性组分的移动速度

- A. 快 B. 相同
C. 慢 D. 不一定

20. 用 GC 测定环境样品中含有机磷农药残留量时, 检测器最好选用

- A. TCD B. FID

三. 简答题 (20 分)

1. 从分离原理、检测方式、应用范围和操作费用等方面, 比较液相色谱和气相色谱这两种分离技术的优缺点。(本小题 6 分)
2. 请写出四种常见的现代液相色谱技术, 指出分离下列物质时各自的最适宜方法, 并说明理由: (a) 邻氯苯酚和对氯苯酚; (b) 含 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的溶液; (c) 分子量为 10000 左右的蛋白质混合物。(本小题 6 分)
3. 测量水中痕量铁的含量 (100ppm 左右) 时, 常采用邻二氮菲分光光度法。在制作工作曲线时, 应先进行一些条件试验。这些条件试验的目的是什么? 一般应进行哪些条件试验? 如何测定水中 Fe(II) 的含量和 Fe(III) 的含量。(本小题 8 分)