

# 青岛大学 2010 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 620 科目名称: 分析化学(含仪器分析) (共 6 页)

请考生写明题号, 将答案全部答在答题纸上, 答在试卷上无效

## 一、选择题 (共 10 题, 每题各 2 分, 共 20 分)

### 1-1.

当气相色谱中下列参数改变时, 会引起分配系数改变的是---- ( )

- (1)柱长缩短
- (2)固定相改变
- (3)流动相流速增加
- (4)相比减少

### 1-2.

在恒电流库仑滴定中采用大于 45V 的高压直流电源是为了-- ( )

- (1) 克服过电位
- (2) 保证 100% 的电流效率
- (3) 保持电流恒定
- (4) 保持工作电极电位恒定

### 1-3.

下列关于提高分析结果准确度的表述中正确的是----- ( )

- (1) 选择灵敏度高的仪器分析方法
- (2) 增加平行测定次数减小随机误差
- (3) 称样量越大越好
- (4) 做对照试验消除系统误差

(A) 1,2      (B) 1,3      (C) 2,3      (D) 2,4

### 1-4.

用挥发法测定某试样的吸湿水时, 结果偏高, 可能是由于----- ( )

- (A) 加热的温度过低
- (B) 加热时间不足
- (C) 试样加热后没有冷到室温就称量
- (D) 加热后的称量时间过长

1-5.

用  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$  沉淀  $\text{Fe}^{3+}$ , 使它与  $\text{Cu}^{2+}$  分离, 为分离完全, 应使----( )

- (A)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度大一些,  $\text{NH}_3$  浓度小一些
- (B)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度小一些,  $\text{NH}_3$  浓度大一些
- (C)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_3$  浓度均大一些
- (D)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_3$  浓度均小一些

1-6.

下列表述中错误的是------( )

- (A) 由于无定形沉淀颗粒小, 为防止沉淀穿滤, 应选用致密滤纸(慢速)
- (B) 微溶化合物的临界值( $Q/S$ )愈大, 则愈不容易均相成核
- (C) 相对过饱和度愈大, 分散度愈高
- (D) 均相成核作用是指构晶离子自发形成晶核

1-7.

用  $\text{RCOOH}$  型离子交换树脂交换  $\text{Na}^+$ , 对溶液酸度要求是 --- --( )

- (A) 碱性
- (B) 中性
- (C) 中性或碱性
- (D) 强酸性

1-8.

用沉淀滴定法测定银, 下列方式中适宜的是------( )

- (A) 莫尔法直接滴定
- (B) 莫尔法间接滴定
- (C) 佛尔哈德法直接滴定
- (D) 佛尔哈德法间接滴定

1-9.

移取饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液 50.00mL, 用 0.05000mol/L  $\text{HCl}$  标准溶液滴定, 终点时耗去 20.00 mL, 由此得  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  沉淀的  $K_{\text{sp}}$  为------( )

- (A)  $1.6 \times 10^{-5}$
- (B)  $8.0 \times 10^{-6}$
- (C)  $2.0 \times 10^{-6}$
- (D)  $4.0 \times 10^{-6}$

1-10.

在含有  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的溶液中, 加入下述何种溶液,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对的电位将升高(不考虑离子强度的影响)------( )

- (A) 稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- (B)  $\text{HCl}$
- (C)  $\text{NH}_4\text{F}$
- (D) 邻二氮菲

## 二、填空题 (13 题, 每题各 2 分, 共 26 分)

### 2-1.

吸光光度法中, 实际测定时, 只有使吸光度  $A$  在\_\_\_\_\_范围之内, 才能保证测量的相对误差较小, 当吸光度  $A = \underline{\hspace{1cm}}$  时测量的相对误差最小。

### 2-2.

根据随机误差的标准正态分布曲线, 某测定值出现在  $u = \pm 1.0$  之间的概率为 68.3%, 则此测定值出现在  $u > 1.0$  之外的概率为\_\_\_\_\_。

### 2-3.

用分度值为 0.1 g 的台秤称取约 20 g 的物品, 最多可记录\_\_\_\_\_位有效数字。如用来测定土壤水分, 要求称量的相对误差不大于 2%, 至少应称取土壤试样\_\_\_\_\_g。

### 2-4.

弱酸 HA 在有机相与水相中的分配系数为 10, 若 A 不被有机相萃取, 当 pH 值为 5.0 时, 酸有 50% 进入等体积的有机相, 则 HA 的解离常数  $K_a = \underline{\hspace{1cm}}$ 。

### 2-5.

用双硫脲光度法测  $\text{Cd}^{2+}$  [ $A_r(\text{Cd})=112.4$ ] 时, 已知  $\epsilon_{520} = 8.8 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ , 其桑德尔灵敏度  $S$  为\_\_\_\_\_。

### 2-6.

判断下列情况对测定结果的影响 (填偏高, 偏低, 无影响)。

(1)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  法测铁,  $\text{SnCl}_2$  加入不足 \_\_\_\_\_

(2) 草酸标定  $\text{KMnO}_4$  时, 酸度过低 \_\_\_\_\_

### 2-7.

根据下表所给数据, 判断以下滴定中化学计量点前后的电位  $\varphi$  值:

| 滴定体系                                 |                | $\varphi$ (V) |                |
|--------------------------------------|----------------|---------------|----------------|
|                                      | 化学计量点前<br>0.1% | 化学计量点         | 化学计量点后<br>0.1% |
| $\text{Ce}^{4+}$ 滴定 $\text{Fe}^{2+}$ | 0.86           | 1.06          |                |
| $\text{Fe}^{3+}$ 滴定 $\text{Sn}^{2+}$ |                | 0.32          | 0.50           |

### 2-8.

以甲基橙为指示剂, 用  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 滴定  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  溶液, 以测定  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  试剂的纯度, 结果表明该试剂的纯度为 110%。已确定 HCl 浓度及操作均无问题, 则引起此结果的原因是\_\_\_\_\_。

### 2-9.

实验证明, 在较低浓度  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  存在下,  $\text{PbSO}_4$  的溶解度降低, 但当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度  $c \geq 0.2\text{mol/L}$  时,  $\text{PbSO}_4$  的溶解度却增大, 这是因为\_\_\_\_\_。

### 2-10.

仪器分析主要分为三大类, 它们是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

### 2-11.

荧光分析法不是测定\_\_\_\_\_光的强弱, 而是测定\_\_\_\_\_光的强弱。

### 2-12.

电化学分析法是建立在\_\_\_\_\_基础上的一类分析方法。

### 2-13

光谱分析中有自吸现象的谱线, 在试样中元素的含量增多时, 自吸程度将\_\_\_\_\_。

## 三、计算题 (6 题, 共 54 分)

### 3-1. (9 分)

求反应  $\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$  的平衡常数。当用  $0.0100\text{ mol/L}$   $\text{TiCl}_3$  滴定  $0.0100\text{ mol/L}$   $\text{Fe}^{3+}$  溶液, 直到 KCNS 不与试液显现红色, 此时  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-5}\text{ mol/L}$ , 求溶液中  $[\text{Ti}^{4+}]/[\text{Ti}^{3+}]$  的比值。

$$[\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}, \quad \varphi^\ominus(\text{TiO}_2/\text{Ti}^{3+}) = 0.1\text{V}]$$

### 3-2. (9 分)

在  $1\text{L}$   $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  的缓冲溶液中, 含  $0.10\text{ mol}$   $\text{Zn}^{2+}\text{-EDTA}$  络合物, 溶液的  $\text{pH}=9.0$ ,  $[\text{NH}_3] = 0.10\text{ mol/L}$ , 计算  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度。已知  $\lg K_{(\text{ZnY})} = 16.5$ ; 锌氨络离子的  $\lg\beta_1\text{-}\lg\beta_4$  分别为  $2.27, 4.61, 7.01, 9.06$ ;  $\text{pH}=9.0$  时  $\lg\alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 1.3$ 。

### 3-3. (9 分)

用纸色谱法分离 A、B 两种物质, 在一定条件下 A、B 两物质的比移值分别为  $0.35, 0.45$ , 设 A、B 两物质色谱斑点的直径分别为  $0.50\text{ cm}$  和  $0.80\text{ cm}$ , 要求展开剂前沿至少达到多少厘米时, A 和 B 才能完全分离?

### 3-4. (9分)

用  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  滴定  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HAc}$  至  $\text{pH} = 8.00$ 。计算终点误差。

$$K_a^{\text{HAc}} = 1.8 \times 10^{-5}$$

### 3-5. (9分)

丙烯和丁烯的混合物进入气相色谱柱得到如下数据：

计算：（1）丁烯的分配比是多少？（2）丙烯和丁烯的分离度是多少？

| 组分    | 保留时间/min | 峰宽/min |
|-------|----------|--------|
| 空气    | 0.5      | 0.2    |
| 丙烯(P) | 3.5      | 0.8    |
| 丁烯(B) | 4.8      | 1.0    |

### 3-6. (9分)

用原子吸收法测定某溶液中  $\text{Cd}$  的含量时，得吸光度为 0.141。在 50 mL 这种试液中加入 1 mL 浓度为  $1.00 \times 10^{-3}$  mol/L 的  $\text{Cd}$  标准溶液后，测得吸光度为 0.235，而在同样条件下，测得蒸馏水的吸光度为 0.010，试求未知液中  $\text{Cd}$  的含量和该原子吸收光度计的灵敏度（即 1% 吸光度、也就是透过率为 99% 时的浓度）。

## 四、问答题（共 5 题，50 分）

### 4-1. (8分)

基于间接碘量法通过用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定由  $\text{IO}_3^-$  所置换出的  $\text{I}_2$  可以测定某些物质含量，请填表说明测定以下物质滴定前的预处理及计量关系 [ $n$ (被测物): $n$ (滴定剂)]。

| 被测物             | 滴定前处理 | $n$ (被测物): $n$ (滴定剂) |
|-----------------|-------|----------------------|
| KI              |       |                      |
| $\text{BaCl}_2$ |       |                      |

#### 4-2 (13分)

从下列数据推测该化合物的结构，该化合物 IR 谱约在  $3400\text{cm}^{-1}$  附近有一个强吸收带，MS 谱在  $m/z$  136, 118, 107, 79, 77, 51 及 39 处有峰值，NMR 谱数据为：

| $\delta/\text{ppm}$ | 信号类型  | 质子数 |
|---------------------|-------|-----|
| 0.8                 | 三重峰   | 3   |
| 1.6                 | 宽的四重峰 | 2   |
| 3.9                 | 宽的单峰  | 1   |
| 4.3                 | 宽的三重峰 | 1   |
| 7.2                 | 宽的单峰  | 5   |

4-3. (10分) 简述红外吸收光谱法 (Infrared absorption spectroscopy, IR) 的原理

4-4. (10分) 液相色谱有几种类型？它们的保留机理是什么？在这些类型的应用中，最适宜分离的物质是什么？

4-5. (9分) 简述离子选择性电极的类型及一般作用原理。