

第二军医大学一九九九年硕士学位研究生试题

专业基础课

考试科目: 分析化学

准考证号:

一、填空题 (0.5分/空)

- 偶然误差在分析中是\_\_\_\_\_避免的, 一般通过\_\_\_\_\_方法, 可以减少这一误差。
- 用重量法测定  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的纯度时, 将其以  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  形式沉淀, 最后灼烧为  $\text{CaO}$  称重, 则其换算因数的表达式应为\_\_\_\_\_。
- 选择酸碱指示剂的原则是以\_\_\_\_\_为依据的, 对于  $0.01\text{mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  滴定  $0.01\text{mol/L}$  的  $\text{HCl}$ , 可以采用\_\_\_\_\_为指示剂。
- 当溶质溶于给定的溶剂中, 其酸碱性将受到溶剂的\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_等性质的影响。
- 银量法中, 用回滴法测定氯化物时, 在用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液滴定前, 向待测样液中加入一定量的\_\_\_\_\_并\_\_\_\_\_其目的是\_\_\_\_\_。
- 在络合滴定  $\text{M}+\text{L} \rightarrow \text{ML}$  中, 若金属离子  $\text{M}$  与络合剂  $\text{L}$  生成  $n$  级络合物, 其副反应系数  $\alpha_{\text{M(L)}}$  的计算式为\_\_\_\_\_, 若反应体系中除  $\text{L}$  外, 还有络合剂  $\text{A}$  和  $\text{B}$  同时对金属离子产生副反应, 则总的副反应系数  $\alpha_{\text{M}}$  可表示为\_\_\_\_\_。
- 氧化还原滴定曲线通常以\_\_\_\_\_为横坐标, 以\_\_\_\_\_为纵坐标。\_\_\_\_\_值越大, 则滴定突跃\_\_\_\_\_。
- 永停滴定法的电极组成是\_\_\_\_\_, 它是根据\_\_\_\_\_来确定终点的。
- Lambert-Beer 定律不仅适用于\_\_\_\_\_, 也适用于\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
- 荧光和磷光的发光机理差异在于, 荧光是\_\_\_\_\_跃迁产生的, 而磷光是\_\_\_\_\_跃迁产生的。
- 在红外光谱中,  $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$  化合物的主要特征吸收峰可能有\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_三种类型。

- 原子吸收分光光度计和普通的紫外-可见分光光度计的差别在于: 前者是\_\_\_\_\_光源, 后者是\_\_\_\_\_光源; 前者以\_\_\_\_\_代替了后者的吸收池。
- 在核磁共振波谱中, 有机溶剂溶解的样品中, 常用的标准物质是\_\_\_\_\_, 将其化学位移值定为\_\_\_\_\_(图右端), 常用的溶剂有\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_等。
- 质谱法是定性鉴定与研究分子结构的有效方法, 主要特点是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。
- 气相色谱中采用归一化法定量, 在一个分析周期内, 样品中各组分必须\_\_\_\_\_且\_\_\_\_\_, 样品若不符合上述条件, 则可采用内标法, 用内标法测定样品中  $i$  组分的含量, 则其百分含量的计算式为  $C_i \% =$ \_\_\_\_\_。
- 反相液-液色谱法是指\_\_\_\_\_, 主要用于分离\_\_\_\_\_。

二、选择题 (1分/题)

- 用  $\text{BaSO}_4$  重量法测定  $\text{Ba}^{2+}$  离子含量, 若结果偏低, 则可能的原因是:  
a. 沉淀中含有  $\text{Fe}^{3+}$  等杂质      b. 沉淀中包裹了  $\text{BaCl}_2$   
c. 沉淀剂  $\text{H}_2\text{SO}_4$  在灼烧时挥发      d. 沉淀灼烧时间不足
- 现吸取可能由  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$  中任意一种或两种可共存混合的溶液  $20\text{ml}$ , 分别以酚酞、甲基橙为指示剂进行滴定, 设酚酞变色时, 消耗  $\text{HCl } V_a \text{ ml}$ , 甲基橙变色时, 消耗  $\text{HCl } V_b \text{ ml}$ 。现测定结果为  $V_b - V_a > V_b$ , 则溶液的组成为:  
a.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$       b.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
c.  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$       d.  $\text{NaHCO}_3$
- 非水溶液中, 标定  $\text{HClO}_4$  的基准物质为:  
a. 无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$       b. 硼砂      c. 苯甲酸      d. 邻苯二甲酸



4. 络合物的条件稳定常数  $K'_{MY}$  与绝对稳定常数  $K_{MY}$  的关系为:

- a.  $K'_{MY} = K_{MY} \alpha_M \alpha_Y / \alpha_{MY}$       b.  $K'_{MY} = K_{MY}$   
c.  $K'_{MY} = K_{MY} \alpha_{MY} / \alpha_M \alpha_Y$       d.  $K'_{MY} = \alpha_{MY} / K_{MY} \alpha_M \alpha_Y$

5. 取同量  $KIO_3$ - $HIO_3$  溶液, 其中一份直接用  $NaOH$  滴定消耗  $Vml$ , 另一份酸化后加过量的  $KI$ , 以  $Na_2S_2O_3$  滴定消耗  $2Vml$ , 今知  $NaOH$  溶液浓度为  $0.1000mol/L$ , 则  $Na_2S_2O_3$  的浓度为:

- a.  $0.05000mol/L$       b.  $0.6000mol/L$   
c.  $0.1000mol/L$       d.  $0.3000mol/L$

6. 玻璃电极测定溶液中  $H^+$  浓度时, 下列哪种说法是错误的:

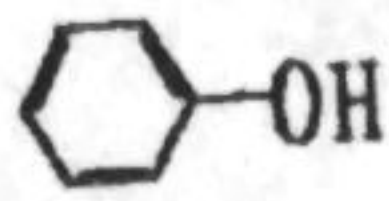
- a. 电极膜电位和氢离子浓度符合 Nernst 方程  
b. 电极上有电子交换  
c. 电极表面水化层中  $Na^+$  和溶液中  $H^+$  发生交换  
d. 电池电动势与温度有关

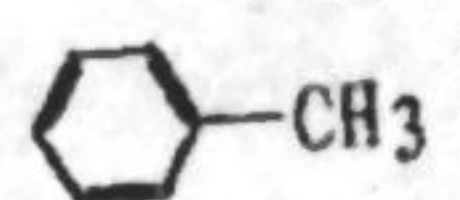
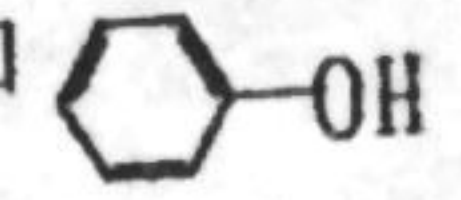
7. 某化合物在乙醇中的  $\lambda_{max}=290nm$ 、 $\epsilon_{max}=13000$ , 则该谱带跃迁为:

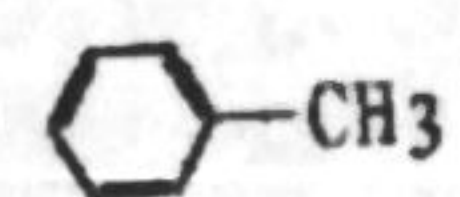
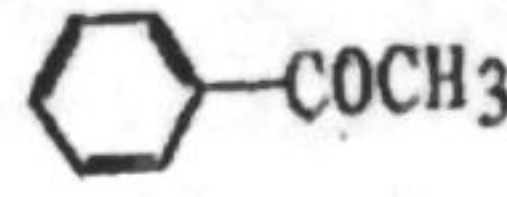
- a.  $n \rightarrow \sigma^*$       b.  $n \rightarrow \pi^*$       c.  $\pi \rightarrow \pi^*$       d.  $\sigma \rightarrow \pi^*$

8. 下列化合物, 在紫外区有相同类型吸收带的一组化合物是:

a.  $CH_2=CH-CH=CH_2$  和  $CH_2=CH-CHO$

b.  $CH_2=CH-CHO$  和 

c.  和 

d.  和 

9. 下列何种溶液能使荧光测定时引起荧光熄灭:

- a. 乙醇      b. 盐酸      c. 水      d. 硫酸

10. 已知  $CH_4$  中 C-H 的键力常数为  $5.0N/cm$ , 则其振动频率约为:

- a.  $2910cm^{-1}$       b.  $962cm^{-1}$       c.  $2989cm^{-1}$       d.  $3030cm^{-1}$

11. 质子的磁旋比  $\gamma=2.67 \times 10^4 G/S$ , 在外场强度  $H_0=14092G$  时, 发生核磁共振的辐射频率为:

- a.  $100MHz$       b.  $56.4MHz$       c.  $60MHz$       d.  $24.3MHz$

12. 在柱分配色谱中, 有一分配系数  $K$  为 0 的物质, 则可用它来测定:

- a. 色谱柱中死体积      b. 柱中填料所占的体积  
c. 色谱柱的总体积      d. 填充物空隙所占的体积

13. 使用热导检测器时, 为使检测器有较高的灵敏度, 应选用的载气是:

- a.  $N_2$       b.  $H_2$       c.  $Ar$       d.  $N_2-H_2$  混合气

14. 在其它色谱条件不变时, 若使理论塔板数增加三倍, 对两个十分接近的峰的分度度应:

- a. 增加 1 倍      b. 增加 3 倍  
c. 增加 4 倍      d. 增加 1.7 倍

15. 在气相色谱中, 实验室之间可以通用的定性参数是:

- a. 保留时间      b. 调整保留体积  
c. 保留体积      d. 保留指数

16. 进行已知复杂成分的有机混合物定量分析, 宜采用:

- a. 色谱法      b. 红外光谱法  
c. 紫外光谱法      d. 核磁共振法



17. 1,3-丁二烯有强紫外吸收, 随着溶剂极性的降低, 其 $\lambda_{\max}$ 将:

- a. 长移                      b. 短移  
c. 不变化但 $\epsilon$ 增强        d. 不能判断

18. 高效液相色谱仪与气相色谱仪比较, 增加了:

- a. 恒温器                      b. 梯度淋洗装置  
c. 高压泵                      d. 程序升温

19. 原子发射光谱法、原子吸收光谱法和原子荧光光谱法的共同点在于:

- a. 原理      b. 光源      c. 原子化器      d. 线光谱

20. 某化合物用一个具有固定狭缝位置和恒定加速电位  $E$  的质谱仪进行分析, 当磁场强度  $H$  慢慢地增加时, 则首先通过狭缝的是:

- a. 质量最小的正离子        b. 质量最大的正离子  
c. 质荷比最低的正离子      d. 质荷比最高的正离子

### 三、问答题 (15分/题)

1. 什么是色谱-光谱 (或质谱) 联用? 有什么优点? 什么是“在线”与“非在线”联用? 简述 GC-MS 与 GC-FTIR 联用各有何特点? 为什么光栅红外分光光度计不能与气相色谱实现“在线联用”?

2. 定量分析的结果, 通常由许多步测量通过计算确定的。这中间每一步测量都可能误差, 这些误差最后都要引入分析结果。请回答偶然误差的传递规律是什么? 它和系统误差的传递规律有什么不同? 为什么平均值的标准偏差随测量次数的增加而变小?

### 四、计算题 (10分/题)

1. 中和 25.00ml 含有组成未知但经过纯化的弱酸 HA 溶液需要 44.60ml 标准的 0.1050mol/L NaOH。将等量的 NaOH 精确地加到 50.00ml 未知酸中, 组成缓冲溶液, 为测定缓冲溶液的

PH 值, 加入足量的指示剂 HIn, 使其浓度为  $5.00 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 。用 1.00cm 吸收池测得溶液在 485nm 处的吸光度为 0.378, 试计算:

(1) 该缓冲溶液的 pH 值是多少?

(2) 该弱酸的  $K_a$  值为多少?

(已知指示剂 HIn 的  $K_{\text{HIn}}=7.4$ ,  $\lambda=485\text{nm}$  时,  $5.00 \times 10^{-4} \text{mol/L}$  指示剂在酸性和碱性介质中的吸光度分别为 0.454 和 0.052)

2. 今有  $\text{CaCO}_3$  试样, 已知其中含 10% 的  $\text{PbCO}_3$ 。若将 0.1g 试样溶解后, 加入 pH=5.0 的 HAc-NaAc 缓冲溶液, 此时  $C_{\text{HAc}+\text{Ac}^-}=0.15 \text{mol/L}$ 。溶液总体积为 25ml, 然后以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 滴定  $\text{Pb}^{2+}$ 。试判断此滴定能否获得准确的结果。(不考虑滴定时的体积变化)

已知:  $\lg K_{\text{PbY}}=18.0$ ,  $\lg K_{\text{CaY}}=10.7$ ; pH=5.0 时,  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=6.6$ ;

$\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{Ac}^-$  所生成络合物的  $\beta_1=10^{1.9}$ ,  $\beta_2=10^{3.3}$ ;

$M(\text{CaCO}_3)=100$ ,  $M(\text{PbCO}_3)=267$ ;  $\text{Pka}_{(\text{HAc})}=4.74$ 。

### 五、光谱解析题 (9分)

已知某化合物的质谱数据如下表: (相对强度)

m/e	基本峰的%	m/e	基本峰的%	m/e	基本峰的%	m/e	基本峰的%
15	1.5	44	0.5**	58.5	3**	86	1
26	3	44.5	0.5**	61	3	87	2
27	6	45.5	1**	62	6	88	4
30.5	0.1**	49	1	63	12	89	17.5
37	5	50	7	64	6.5	90	26.5
38	7	51	8	65	3	91	4.5
39	16.5	52	3	69.5	1*	114	1
41	1***	55.5	0.2**	74	1.5	115	3
42.5	0.1	56.5	0.3**	75	3	116	55
43	1***	57.5	1**	76	2.5	117(M)	100
43.5	0.3**	58	0.7**	77	1	118(M+1)	9

\*亚稳离子峰; \*\* 双电荷离子; \*\*\* 重排峰

该化合物的同位素丰度、紫外光谱数据及红外光谱图、核磁共振图谱如下, 试推断该化合物的结构并解释之。

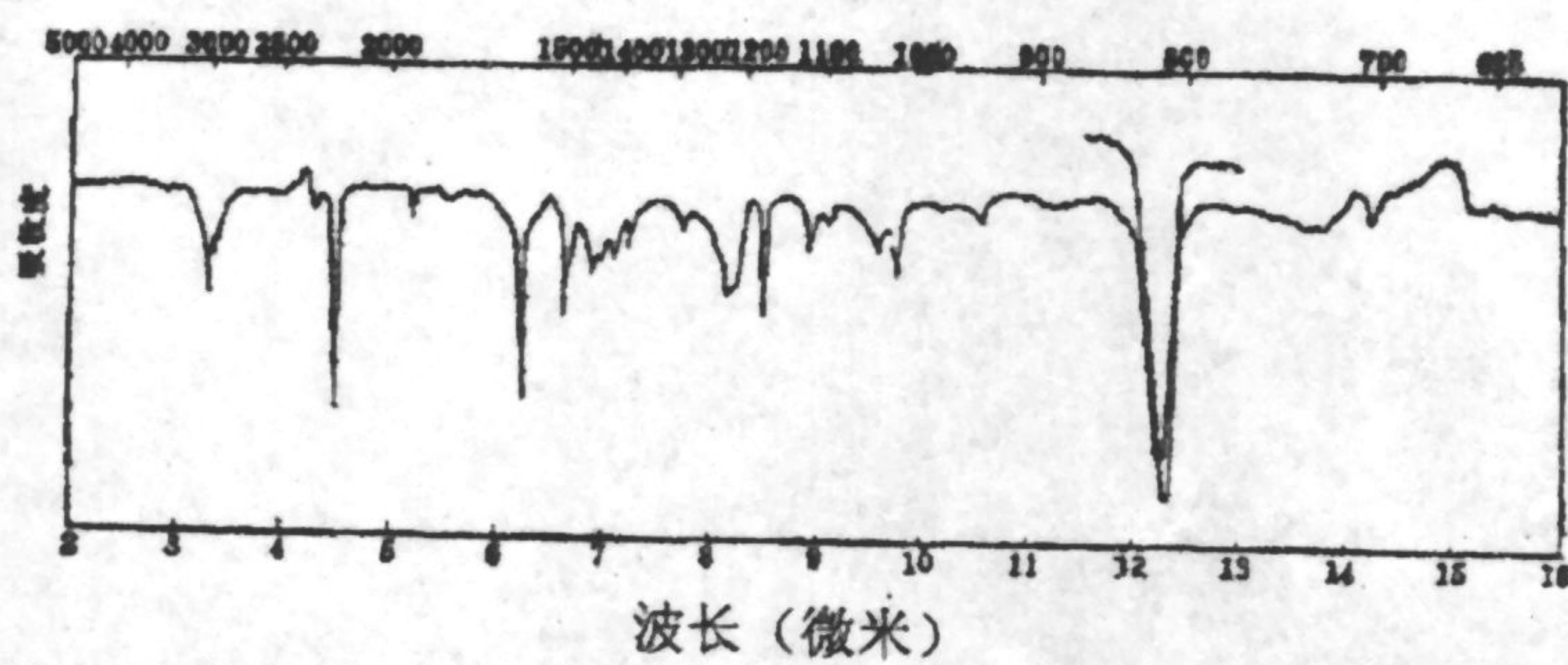


同位素丰度	
m/e	M 峰的%
117(M)	100
118(M+1)	9

紫外光谱数据	
$\lambda_{max}$ (MeOH)	$\epsilon_{max}$
237	17200
268	750

红外光谱图

波数 (厘米<sup>-1</sup>)



核磁共振图谱

