

## 2004 年攻读硕士学位研究生入学试题

考试科目: 分析化学 (含仪器分析)

招生专业: 分析化学

(请带计算器)

## 化学分析部分

## 一、选择题 (每空 1 分, 共 22 分)

- 下列 \_\_\_\_\_ 情况会引起偶然误差。
  - 用部分风化的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  标定  $\text{NaOH}$  溶液
  - 天平零点稍有变动
  - 标定  $\text{HCl}$  使用的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中含有少量的  $\text{NaHCO}_3$
  - 使用试剂纯度达不到要求
- 下列滴定中 \_\_\_\_\_ 只出现一个突跃 (准确度为 0.5%)。
  - $\text{NaOH}$  滴定  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.16$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.21$ ,  $\text{pK}_{\text{a}3} = 12.31$ )
  - $\text{NaOH}$  滴定  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\text{pK}_{\text{a}1} = 1.25$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2} = 4.29$ )
  - $\text{HCl}$  滴定  $\text{NaOH} + \text{Na}_3\text{PO}_4$
  - $\text{HCl}$  滴定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{pK}_{\text{a}1} = 6.38$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2} = 10.25$ )
- 在  $\text{EDTA}$  配位滴定中, 指示剂与被测金属离子配合物的形成常数  $K'_{\text{Min}}$  要满足 \_\_\_\_\_。
  - $> K'_{\text{MY}}$
  - $< K'_{\text{MY}}$
  - $\approx K'_{\text{MY}}$
  - $\approx 1/100 K'_{\text{MY}}$
- 将市售的  $\text{EDTA}$  溶于水后, 此溶液的  $\text{pH}$  值约为 \_\_\_\_\_。
  - 7.0
  - 12.0
  - 4.4
  - 5.5
- 可用于滴定碘的基准物质为 \_\_\_\_\_。
  - $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - $\text{AgNO}_3$
  - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
  - $\text{KIO}_3$
- 在用  $\text{BaCl}_2$  沉淀  $\text{SO}_4^{2-}$  时, 主要影响因素为 \_\_\_\_\_; 沉淀  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  时, 主要影响因素为 \_\_\_\_\_; 用  $\text{HCl}$  沉淀  $\text{Ag}^+$  时, 主要影响因素是 \_\_\_\_\_。
  - 配位效应
  - 同离子效应
  - 酸效应
  - 盐效应
- 杂质离子被包藏在晶体内部的现象称为 \_\_\_\_\_。
  - 混晶
  - 表面吸附
  - 吸留包夹
  - 窝藏
- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子溶液吸收白光中的 \_\_\_\_\_。
  - 橙色光
  - 黄绿光
  - 黄色光
  - 红色光



9、硼酸测定中，通常可加入甘油、甘露醇或转化糖等使其转变成中强酸的方法称为\_\_\_\_\_。

- a, 强化法      b, 蒸馏法      c, 生成沉淀法      d, 离子交换法

10、尿素  $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$  经过浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  消化后，加入过量碱，将生成的  $\text{NH}_3$  蒸馏出来，然后用  $\text{HCl}$  滴定。此时  $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$  与  $\text{H}^+$  的物质质量比为\_\_\_\_\_。

- a, 1:1      b, 1:2      c, 2:1      d, 2:3

11、用邻苯二甲酸氢钾标定  $\text{NaOH}$  溶液时，碱式滴定管中的气泡没有赶走就直接滴定会使结果\_\_\_\_\_。

- a, 偏高      b, 偏低      c, 无影响      d, 无法判断

12、重量分析中沉淀溶解损失属于\_\_\_\_\_。

- a, 过失误差      b, 操作误差      c, 系统误差      d, 偶然误差

13、能使  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{HAc}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  和  $\text{HClO}_4$  显示出相同酸度强度的溶剂是\_\_\_\_\_。

- a, 丙酮      b, 纯水      c, 液氮      d, 甲基异丁基酮

14、在一定的酸度和一定浓度的  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液中， $\text{CaF}_2$  的溶解度为\_\_\_\_\_。

a,  $S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{\delta^2 S^2}}$       b,  $S = \frac{K_{sp}}{(\delta C_{\text{NH}_4\text{F}})^2}$

c,  $S = \sqrt[3]{K_{sp}}$       d,  $\sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{\delta C_{\text{NH}_4\text{F}}^2}}$

15、实验室中，离子交换树脂常用于\_\_\_\_\_。

- a, 鉴定阳离子      b, 富集微量物质  
c, 作酸碱指示剂      d, 作干燥剂或气体净化剂

16、某显色剂在  $\text{pH}$  为 3~6 时呈黄色， $\text{pH}$  为 6~12 时呈橙色， $\text{pH} > 13$  时呈红色。该指示剂与金属离子配位后呈现红色，则该显色反应必须在\_\_\_\_\_。

- a, 强酸性溶液中进行      b, 弱酸性溶液中进行  
c, 强碱性溶液中进行      d, 弱碱性溶液中进行

17、下列\_\_\_\_\_中是重量分析对称量形式的要求。

- a, 表面积要大      b, 相对分子量要大      c, 颗粒要粗大      d, 易过滤

18、以  $\text{AgNO}_3$  溶液滴定  $\text{NaCl}$  溶液可选用\_\_\_\_\_作指示剂；以  $\text{NaOH}$  溶液滴定  $\text{H}_3\text{PO}_4$  至生成  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ，选用\_\_\_\_\_作指示剂；以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作基准物标定  $\text{HCl}$  溶液，可以选用\_\_\_\_\_作指示剂。

- a, 酚酞      b, 甲基红      c, 甲基橙  
d, 二甲酚橙      e, 铬酸甲      f, 铬黑 T



## 二、问答题 (每题 6 分, 共 36 分)

1. 试说明酸碱滴定中以酚酞作指示剂用 NaOH 溶液滴至红色过后会褪去, 若再用 NaOH 滴至红色, 等一会儿, 又会褪去的原因及如何消除由此带来的误差
2. 某二元酸 ( $H_2A$ ,  $pK_{a1} = 3.65$ ,  $pK_{a2} = 9.60$ ) 的浓度约为  $10^{-2} \text{ mol/L}$ , 若按 0.5% 的准确度要求, 问: 用 NaOH 滴定时能否存在二个突跃? 第一化学计量点时 pH 值为多少? 应选用何种指示剂?
3. 简要说明用法扬司法测定  $Cl^-$  离子时可否采用曙红 ( $K_a = 10^{-2}$ ) 作指示剂, 若测定  $Br^-$ 、 $I^-$  时情况又如何? 为什么?
4. 铅、铋连续滴定中, 通常可在  $pH = 1$  时, 用 EDTA 滴定铋, 然后用六次甲基四胺将溶液的 pH 调节至 5~6 左右, 以滴定其中的铅。问: 能否用 HAc~NaAc 缓冲液替代六次甲基四胺? 为什么?
5. 采用重铬酸钾法测定铁矿石中全铁含量时, 加入硫磷混酸的作用是什么?
6. 有一试样含 NaCl 和  $Na_3PO_4$ , 欲测其中的 NaCl 含量, 采用哪种方法较为合适? 说明理由?

## 三、计算题: (共 42 分)

1. 某 50 ml 溶液中含有一氯乙酸 ( $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$ ) 和一氯乙酸钠, 浓度均为  $0.050 \text{ mol/L}$ , 计算此溶液的缓冲容量, 若在此溶液中加入  $0.10 \text{ mol/L}$  的 NaOH 溶液 1.0 ml, 不考虑体积变化, 计算此溶液的 pH 变化值。(8 分)
2. 用  $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  EDTA 滴定同浓度的  $Ca^{2+}$ , 若 pH 为 11.0, 允许滴定误差为  $\pm 0.1\%$ , 计算滴定突跃。若在  $pH = 8.0$  滴定, 能否用指示剂确定终点? ( $\lg K_{CaY} = 10.69$ ,  $pH = 11.0$  时,  $\lg \alpha_{Y(H)} = 0.07$ ,  $\lg \alpha_{Ca(OH)} = 0$ ;  $pH = 8.0$  时,  $\lg \alpha_{Y(H)} = 2.27$ ,  $\lg \alpha_{Ca(OH)} = 0$ , 指示剂变色范围  $\geq 0.21 \text{ pM}$ ) (12 分)
3. 计算  $pH = 3.0$ , KF 的分析浓度为  $0.20 \text{ mol/L}$  时,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  电对的克式量电位。此时  $Fe^{3+}$  会不会干扰碘量法测铜? 若  $pH = 1.0$ , 又如何? (已知: 铁(III)氟化物的  $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_5$  分别为: 5.28, 9.30, 12.06, 15.77;  $Fe^{2+}$  基本不与  $F^-$  配位;  $HF$ :  $K_a = 6.6 \times 10^{-4}$ ;  $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771V$   $E^\circ_{Cu^{2+}/CuI} = 0.86V$   $E^\circ_{I_3^-/I^-} = 0.535V$ ) (12 分)
4. 计算在  $pH = 7$  时, 与  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  沉淀处于平衡中的  $Al^{3+}$ 、 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_4^-$  和  $Al_6(OH)_{15}^{3+}$  的浓度, 铝是否沉淀完全 ( $pK_{sp-Al(OH)_3} = 32.9$ , 铝羟基配合物:  $\lg \beta_1$ ,  $\lg \beta_4$ ,  $\lg \beta_6^{OH}$  分别为: 8.9, 33.3, 163) ?



## 仪器分析部分(共 50 分)

### 一、选择题(单项选择, 每题 2 分, 共 20 分)

1. 下列关于红外光谱的说法不正确的是 ( )

- A. 红外光谱的吸收强度取决于分子振动时偶极矩的变化, 振动中分子偶极矩变化越大, 谱带强度就越大。
- B. 红外光谱中基团频率主要是由基团中原子的质量和原子间的化学键力常数决定的。
- C. 在红外光谱分析仪中所用的吸收池主要是由 NaCl、KBr、CsI 等材料制成。
- D. 在红外光谱分析仪中所用的检测器主要是光电管或光电倍增管。

2. 在 0.1mol/L NaOH 底液中, 用悬汞电极阴极溶出伏安法测定硫离子, 于 -0.40V 下电解富集。其富集和溶出阶段的电极反应是 ( )

- A. 富集:  $\text{Hg} + \text{S}^{2-} = \text{HgS} \downarrow + 2\text{e}^-$       溶出:  $\text{HgS} \downarrow + 2\text{e}^- = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$  ;
- B. 富集:  $\text{HgS} \downarrow + 2\text{e}^- = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$       溶出:  $\text{Hg} + \text{S}^{2-} = \text{HgS} \downarrow + 2\text{e}^-$  ;
- C. 富集:  $\text{Hg} + \text{S}^{2-} = \text{HgS} \downarrow + 2\text{e}^-$       溶出:  $\text{HgS} \downarrow = \text{Hg}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}^-$  ;
- D. 富集:  $\text{S}^{2-} + 6\text{OH}^- = \text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$       溶出:  $\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{S}^{2-} + 6\text{OH}^-$  .

3. 根据范第姆特方程式, 指出下面哪种说法是正确的? ( )

- A. 最佳流速时, 塔板高度最小;      B. 最佳流速时, 塔板高度最大;
- C. 最佳塔板高度时, 流速最小;      D. 最佳塔板高度时, 流速最大。

4. 用分光光度法测定样品浓度时, 由于单色光不纯导致 Beer 定律偏离, 引起偏离的主要原因是 ( )

- A. 光强变弱;      B. 光强变强;      C. 引起杂散光;      D. 各光波的  $\epsilon$  值相差较大;

5. 下列哪种原子荧光是反斯托克斯荧光? ( )

- A. 铬原子吸收 3593.5 埃, 发射 3578.7 埃; B. 铅原子吸收 2833.1 埃, 发射 2833.1 埃;
- C. 铅原子吸收 2833.1 埃, 发射 4057.8 埃; D. 铟原子吸收 3775.5 埃, 发射 5350.5 埃。

6. 不影响化学位移值的因素是 ( )

- A. 核磁共振仪的磁场强度; B. 核外电子云密度; C. 磁的各向异性;
- D. 所采用的内标试剂;

7. 若分子离子的  $m/e$  值是 225, 该分子有可能对应的化学式是 ( )



A.  $C_{10}H_{13}N_2O_4$ ; B.  $C_{11}H_5N_4O_2$ ; C.  $C_{11}H_{15}NO_4$ ; D.  $C_{15}H_{29}O$ 。

8. 在原子吸收光谱中, 当光谱通带内有非吸收线存在时, 会降低测定的灵敏度, 抑制这种干扰的方法是 ( )

A. 增加狭缝宽度; B. 选择另外的吸收线; C. 减少狭缝宽度; D. 用化学方法分离样品。

9. 现有五个组分 a, b, c 和 d, 在气液色谱柱上分配系数分别为 580, 340, 490, 496, 最先流出色谱柱的是 ( )

A. a; B. b; C. c; D. d。

10. 下面哪一种说法是正确的? ( )

A. 脉冲极谱由于增大了法拉第电流, 改善了信噪比, 故具有较高的灵敏度;

B. 脉冲极谱灵敏度的提高受到了充电电流的影响;

C. 脉冲极谱能很好地克服充电电流的影响, 从而提高了信噪比;

D. 脉冲极谱能很好地克服背景电流的影响, 故具有较高的灵敏度。

## 二、简答题 (每题 5 分, 共 10 分)

1. 什么叫原子吸收轮廓线, 导致原子吸收轮廓线变宽的因素有哪些?

2. 红外光谱中影响基团频率的因素有哪些? 请分别简要说明。

## 三、计算题 (每题 10 分, 共 20 分)

1. 设溶液中  $pBr=3$ ,  $pCl=1$ 。如果用溴离子选择性电极测定  $Br^-$  离子活度, 将产生多大的误差? 如果要求误差小于 5%, 溶液中  $Cl^-$  活度必须降低到多少? 已知  $K_{Br^-, Cl^-} = 6 \times 10^{-3}$

2. 有 A、B 两组分, 组分 A 的调整保留时间为 62s, 组分 B 的调整保留时间为 71.3s, 要使 A、B 两组分完全分离, 所需要的有效塔板数是多少? 如果有效塔板高度为 0.2cm, 应使用多长的色谱柱?