

同济大学一九九八年硕士生入学考试试题

考试科目：分析化学

编号：72-1
3

答题要求：

一、(40%) 选择题：

- (1) 海水中 Zn^{2+} 含量的测定属于_____分析。
A. 痕量成分 B. 微量； C. 超微量； D. 定性。
- (2) 测定海水中 Zn^{2+} 的一种合适的方法是：
A. 原子吸收光度法； B. 电位滴定法；
C. 络合滴定法； D. 气相色谱法。
- (3) 下列各种分析方法中，测定结果的相对误差与待测物浓度几乎无关的是：
A. 滴定分析法； B. 重量分析法；
C. 分光光度法； D. 离子选择电极法。
- (4) 当测定次数很多时，下列标准偏差 σ 与平均偏差 δ 的关系式正确的是：
A. $\sigma \approx \delta$ ； B. $\sigma \approx \delta^{-1}$ ； C. $\sigma^{-1} \approx \delta$ ； D. $3\sigma \approx 4\delta$ 。
- (5) 有一混合酸含二元酸 H_2A 及一元酸 HB ，设两者浓度均约为 0.5mol/L ，则下列各种 pK_a 值时，可进行两种酸分别测定的是：(上标'表示 HB)
A. $pK_{a1} < 0$, $pK_{a2} = 2.0$, $pK_{a'} = 4.8$ ； B. $pK_{a1} = 1.8$, $pK_{a2} = 12.5$, $pK_{a'} = 7.0$ ；
C. $pK_{a1} = 3.0$, $pK_{a2} = 5.4$, $pK_{a'} = 9.2$ ； D. $pK_{a1} = 1.8$, $pK_{a2} = 7.0$, $pK_{a'} = 12.5$ 。
- (6) EDTA滴定金属离子 M 时，会使终点误差增大的因素是：
A. 条件稳定常数 K_{MY}' 增大； B. 滴定剂和待测物的浓度降低；
C. $\Delta pM'$ 减小； D. 滴定时加热。
- (7) 浓度皆为 0.10mol/L 的 $Ti(III)$ 和 $Fe(II)$ 混合液，在 1.0mol/L HCl 介质中用 $Ce(IV)$ 滴定，已知 $Ti(IV)/Ti(III)$ 、 $Fe(III)/Fe(II)$ 、 $Ce(IV)/Ce(III)$ 电对的 E° 依次为 -0.04 、 0.68 、 1.28 V ，则两个化学计量点的电位值为：
A. 0.32 V , 0.62 V ； B. 0.32 V , 0.98 V ；
C. 0.62 V , 0.98 V ； D. 0.68 V , 1.28 V 。

(8) 碘量法测定铜合金中铜时，考虑到抵消系统误差等因素，用来标定 $Na_2S_2O_3$ 最合适基准物是：

A. 纯 Cu ； B. 纯 I_2 ； C. $K_2Cr_2O_7$ ； D. KIO_3 。

(9) 费体(Fischer)试剂是用来测定样品中水份含量的，配制费体试剂时不必加入的成分是：

A. I_2 及 SO_2 ； B. $KMnO_4$ ； C. C_2H_5N ； D. CH_3OH 。

(10) 用 Ag^+ 滴定 Cl^- 和 I^- 的混合液是时，可确定两次终点突跃的方法是：

A. 电位滴定法； B. Volhard法； C. Mohr法； D. Fajans法。

(11) 当滴定剂和待测物的浓度同时增大十倍时，突跃区间几乎不变的是：

A. $NaOH$ 滴定 HCl ； B. $AgNO_3$ 滴定 $NaBr$ ；

C. $Ce(IV)$ 滴定 $Fe(II)$ ； D. EDTA滴定 Mg^{2+} 。

(12) _____总结出一个描述沉淀的分散度与相对过饱和度关系的经验公式。

A. Beer； B. Ringbom； C. Nernst； D. Von Weimarn。

(13) 下面关于极谱法的说法错误的是：

A. 极谱法是由海洛夫斯基创立的；

B. 极谱法的定量关系式是尤考维奇公式；

C. 极谱法是基于物质的还原来进行分析的方法；

D. 极谱法是一种特殊的电解分析法。

(14) 直接电位法测 F^- 要加入TISAB，有关TISAB的作用的说法错误的是：

A. 控制溶液的pH值；

B. 恒定溶液的离子强度；

C. 增大溶液的电位突跃；

D. 络合掩蔽干扰离子；

(15) 有关库仑分析法的说法错误的是：

A. 库仑分析法中必须保持100%的电流效率；

B. 恒电位库仑分析过程中电解电流随电解时间按指数曲线下降；

C. 恒电流库仑分析法适合于在一次电解过程中测定多种组分；

D. 库仑滴定法不需要制备标准溶液和原始基准物质。

(16) 紫外分光光度法不能直接用于_____分析。

A. 定量；

B. 定性；

C. 有机结构；

D. 元素。

(17) 原子吸收光谱必须使用锐线光源的原因是：

A. 普通光源强度不够；

B. 吸收线频带太窄；

C. 吸收线频带太宽；

D. 单色器通带太窄。

(18) 电感耦合等离子体焰炬(ICP)主要用于：

A. 核磁共振谱；

B. 红外光谱；

C. 原子吸收光谱；

D. 原子发射光谱。

同济大学一九九八年硕士生入学考试试题

考试科目：分析化学

编号：72-2

答题要求：

(19) 气相色谱的突出优点是：

A. 灵敏度高； B. 应用范围广； C. 分离能力强； D. 重现性好。

(20) 气相色谱法测定苯系物时，下列各组分最先流出的是：

A. 苯； B. 甲苯； C. 邻二甲苯； D. 对二甲苯。

二、(21%) 填空题：

(1) 分光光度法中的标准曲线常可用线性方程 $A = kC + b$ 表示。设测量值的偏差平方和为 $Q = \sum (A_i - kC_i - b)^2$ ，则当_____时，就可求解出 k 和 b 两个回归系数。当相关系数 r 接近于_____ (0, 0.5, 1) 时，表明线性关系很好。

(2) 减小随机误差的有效方法是_____，对测定结果进行空白扣除的目的是消除_____误差。

(3) 在 Ca^{2+} 的酸性溶液中加入草酸及尿素，然后加热，会缓慢生成_____沉淀，这种产生沉淀的方法叫作_____法，其主要目的是_____。

(4) 已知 I_2 在 CCl_4 和 H_2O 两相中的分配系数为 $K_1 = 85$ ，则当两相体积相同时，萃取百分率为 $\%E = \underline{\hspace{2cm}}$ ，如果水相中有 KI 存在，则 $\%E$ 将_____ (升高或降低)。

(5) 分光光度法中偏离郎伯-比耳定律的原因有_____和_____。

(6) 原子吸收光谱测定时可能发生的干扰有_____、_____和电离干扰。电离干扰将使得吸收值_____ (升高或降低)。加入_____可作为电离干扰的抑制剂。

(7) 热导池检测器的响应信号与进入载气的组分的_____成正比。色谱按操作形式不同可分为_____、_____和纸色谱。

(8) 用 0.5000 法拉第的电量可从 CuSO_4 溶液中沉淀出_____克铜。(Cu=63.55)

(9) 限制经典直流极谱法灵敏度提高的主要因素是由于存在着_____电流。当金属离子形成较稳定的络离子后，其可逆极谱波的半波电位将往_____ (正、负) 方向移动。

三、(12%) 简答题 (四题中任选三题)：

(1) 用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 应注意那些条件？

(2) CO_2 在酸碱滴定中有何影响？如何减小其影响？

(3) 什么是发射光谱中的铁光谱比较法？它的作用是什么？

(4) 气相色谱中有那几种定量分析方法？简述之。

四、(27%) 综合题：

(1) 有一 EDTA 二钠盐 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 与 EDTA 三钠盐 (Na_3HY) 的混合溶液 M。为测定 M 中 H_2Y 与 HY 的浓度，进行如下实验：

(一) 吸取 25.00 mL 0.02000 mol/L 的 Zn^{2+} 溶液，加入合适缓冲溶液后用溶液 M 滴定至终点时耗用体积为 16.67 mL。

(二) 吸取 50.00 mL 溶液 M，加过量 CaCl_2 后 ($\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{Y} = \text{CaY} + 2\text{H}^+$)，用浓度为 0.1000 mol/L 的 NaOH 标准液滴定生成的 H^+ ，耗用 NaOH 为 25.00 mL。

① (6%) 计算混合溶液 M 中 H_2Y^{2-} 与 HY^{1-} 的浓度及 Na^+ 的总浓度。

② (3%) 计算混合溶液 M 的 pH 值。(已知 $\text{H}_2\text{Y} = \text{HY} + \text{H}^+$ 反应的 $\text{pK}_{a_1} = 6.16$)。

③ (3%) 指出适合于实验步骤 (一) 的缓冲溶液及指示剂。

(2) 已知邻二氮菲显色测定 Fe^{2+} 时在 508 nm 处的 $\epsilon = 1.10 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，(假设以下 ①、② 中的测量均使用 1 cm 比色皿，显色剂均为邻二氮菲。)

① (3%) 以水为参比，样品中 Fe^{2+} 为多少时，测定结果的相对标准差达最小，($A = 0.434$ 时相对标准差达最小)。

② (4%) 有一待测溶液，其中的 Fe^{2+} 浓度较高，以浓度为 $6.36 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的标准 Fe^{2+} 作参比 (示差法)，测得 $A = 0.699$ ，计算待测液中 Fe^{2+} 得浓度，并向示差法把透光率标尺放大了几倍？

③ (2%) 如果要用分光光度法测定 Fe^{3+} ，请写出一种合适的显色步骤。

同济大学一九九八年硕士生入学考试试题

考试科目：分析化学

编号：72-3

答题要求：

(3) 已知测量电池为：玻璃电极 | 试液 || SCE，当试液为 $\text{pH}=7.00$ 的缓冲溶液时测得电池电动势为 0.0620V ，换上未知试液，测得电池电动势为 0.2794V 。

- ① (3%) 计算未知试液得 pH 值。
- ② (2%) 若由液接界电位产生得测量误差为 $\pm 0.002\text{V}$ ，则导致 $[\text{H}^+]$ 测定的相对误差为多少？(已知 25°C 时， $RT/F=0.026$)
- ③ (1%) 写出一种你所知道的测定溶液 pH 时使用的 pH 标准缓冲溶液。

五、选作题：

- (1) 简述你已学过的可用于定量分析的各种化学分析和仪器分析方法，并指出这两类方法的优缺点。
- (2) 简述你所了解的计算机技术在分析化学学科中的各种应用。