

四川大学

2003 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 分析化学

科目代码: 814

适用专业: 药剂学、生药学

(试题共 6 页)

(答案必须写在答卷纸上, 写在试题上不给分)

一、解释下列名词 (30 分, 2 分/题)

1. 酸分布系数 2. 恒重 3. 滴定度 4. 置信区间 5. 质量平衡
6. 指示剂僵化 7. 双相滴定 8. 不对称电位 9. 局部抗磁屏蔽 10. 相关峰
11. 相对丰度 12. 保留指数 13. 体系间跨越 14. 化学键合相 15. 共振线

二、选择题 (50 分, 2 分/题, 一个以上答案者须全对才给分)

1. 有一组平行测定所得的数据, 要判断其中是否有可疑值, 应采用 ()
A. t 检验 B. u 检验 C. F 检验 D. G 检验
2. 指出下列表述中正确的表述 ()
A. 置信水平越高, 测定的可靠性越高 B. 置信水平越高, 置信区间越宽
C. 置信区间的大小与测定次数的平方根成反比
D. 置信区间的位置取决于测定的平均值
3. $0.01000 \text{ mol/L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 25.00 ml Fe^{2+} 试液, 耗用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 25.00 ml , 则试液中 Fe^{2+} 含量以 Fe (mg/ml) 表示为 () [Fe 原子量 = 55.85]
A. 0.3351 B. 0.5585 C. 1.575 D. 3.351 E. 5.585
4. 下列说法中错误的有 ()
A. 为使滴定误差在 0.1% 以下, 滴定时消耗的标准溶液体积应控制在 10 ml 以上
B. 在冰醋酸中, HNO_3 的强度小于 H_2SO_4
C. 对非晶形沉淀, 应在较浓的热溶液中进行沉淀反应
D. 酸效应系数越大, 络合滴定曲线的 pM 突跃范围越大
E. 间接碘量法只能在中性或弱酸性溶液中进行
5. 用盐酸标准溶液滴定某碱液, 量取两份碱液 (等体积)。一份以甲基橙为指示剂消耗 $\text{HCl } V_1 \text{ ml}$, 另一份用酚酞为指示剂消耗 $\text{HCl } V_2 \text{ ml}$, 若 $2V_1 = 3V_2$, 则该碱液为 ()
A. NaOH 与 Na_2CO_3 等物质的量组成 B. Na_2CO_3

C. NaHCO_3 与 Na_2CO_3 等物质的量组成D. NaHCO_3

6. 对苯酚、醋酸、水杨酸、高氯酸进行区分测定应选择的溶剂、标准溶液为()

- A. 溶剂为液氨, 滴定剂为氢氧化钾
 B. 溶剂为甲基异丁酮, 滴定剂为高氯酸
 C. 溶剂为甲基异丁酮, 滴定剂为氢氧化钾
 D. 溶剂为冰醋酸, 滴定剂为氢氧化四丁基铵

7. 下列测定中将产生正误差的是()

- A. Fajans 法测定 Cl^- 时加入糊精
 B. 在硝酸介质中用 Volhard 法测定 Ag^+
 C. 测定 Br^- 时选用荧光黄作指示剂
 D. 在弱碱性溶液用 Mohr 法测定 CN^-

8. 以某吸附指示剂 ($\text{pK}_a = 5.0$) 作银量法的指示剂, 测定的 pH 应控制在()

- A. $\text{pH} < 5$
 B. $\text{pH} > 5$
 C. $\text{pH} 5 \sim 10$
 D. $\text{pH} > 10$

9. 使用离子选择性电极时在标准溶液和样品溶液中加入 TISAB 的目的是()

- A. 提高测定结果的精密度
 B. 使溶液具有相同的活度系数和副反应系数
 C. 使溶液的 pH 相对稳定
 D. 提高电极的响应速度

10. 将 0.5600g 含钙试样准确溶解成 250ml 试液, 精密量取 25ml, 用 0.02000mol/L EDTA 标液滴定, 用去 30.00ml, 则试样中 CaO ($M=56$) 含量约为()

- A. 3%
 B. 6%
 C. 12%
 D. 30%
 E. 60%

11. 可测定药物中微量水分的氧化还原滴定法为()

- A. 亚硝酸钠法
 B. 高锰酸钾法
 C. 碘量法
 D. 铈量法
 E. 重铬酸钾法

12. 下列滴定反应可用永停滴定法指示终点的有()

- A. 用碘标准溶液测定硫代硫酸钠的含量
 B. 用基准碳酸钠标定盐酸溶液的浓度
 C. 用 Karl Fischer 法测定药物中的微量水分
 D. 用亚硝酸钠标准溶液测定磺胺类药物的含量

13. 已知 KMnO_4 的式量为 158.04, $\epsilon_{545} = 2.2 \times 10^3$, 今在 545nm 处用浓度为 0.0020% KMnO_4 溶液, 3cm 比色皿测得透光率为()

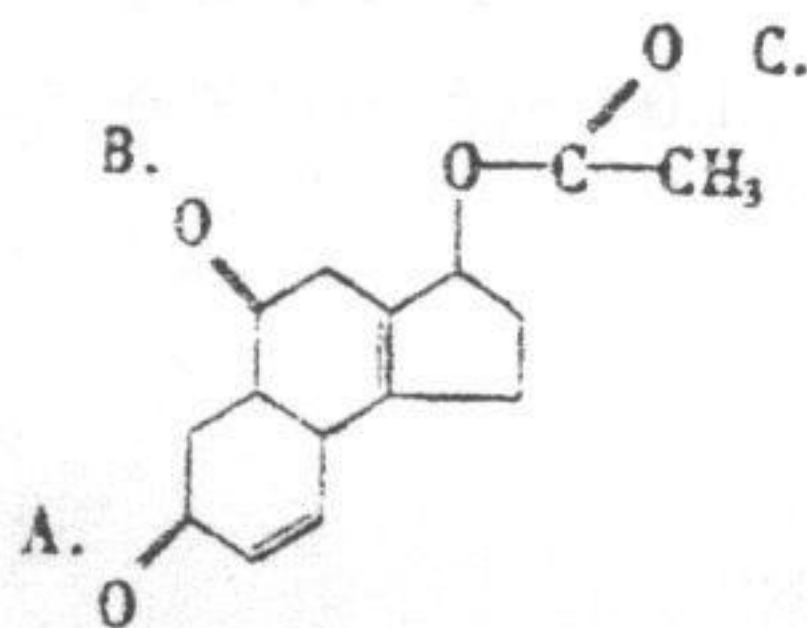
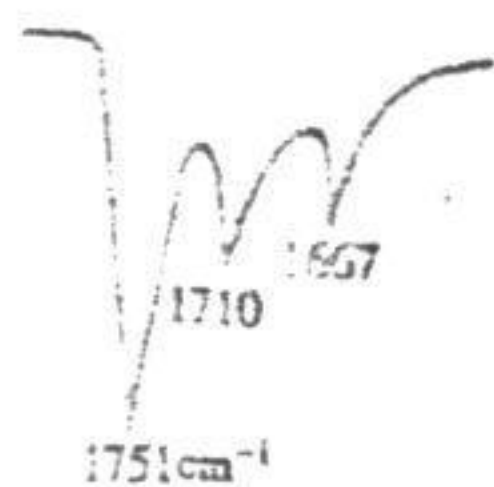
- A. 15%
 B. 83%
 C. 25%
 D. 53%

14. 某化合物 λ_{max} (正己烷) = 329nm, λ_{max} (水) = 305nm, 该吸收跃迁类型为()

- A. $n \rightarrow \sigma^*$
 B. $n \rightarrow \pi^*$
 C. $\sigma \rightarrow \sigma^*$
 D. $\pi \rightarrow \pi^*$

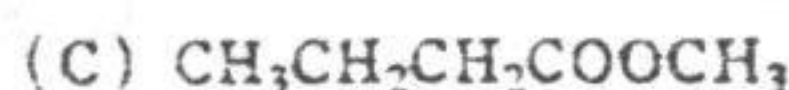
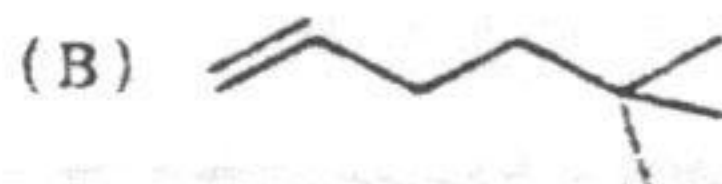
15. 关于荧光效率, 下面正确的叙述是()

- A. 具有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的物质具有较大的荧光效率
 B. 分子的刚性和共面性越大, 荧光效率越大
 C. 顺式异构体的荧光效率大于反式异构体
 D. 共轭体系上的取代基不同, 对荧光效率的影响也不同
16. 下列几个化合物中能作为近紫外区 UV 测定溶剂的有 ()
 A. 苯 B. 丙酮 C. 乙醚 D. 吡啶 E. 正丁醇
17. 在以硅胶为固定相的吸附色谱中, 下列说法错误的有 ()
 A. 组分的极性越强, 越有利于吸附 B. 组分的分子量越大, 越有利于吸附
 C. 吸附剂的活度级别越低, 对组分的吸附能力越强
 D. 流动相的极性越弱, 对组分的洗脱能力越强
18. 用 ODS 柱分析一有机弱酸类药物。以某一比例的甲醇-水为流动相时, 组分的容量因子较小, 若想使容量因子适当增加, 较好的办法是 ()
 A. 增加流动相中甲醇的比例 B. 增加流动相中水的比例
 C. 流动相中加入少量 HAc D. 流动相中加入少量氨水
19. 色谱检测器的性能指标中, 能反映整机性能指标的是 ()
 A. 噪声 B. 线性范围 C. 灵敏度 D. 敏感度
20. 某物质的 IR 光谱中, $\nu_{C=O}$ 如下图所示。试分析 $\nu_{C=O} 1751\text{cm}^{-1}$ 所对应的是结构中的 ()



21. 同一分子的基团, 其各振动形式的频率大小顺序为 ()
 A. $\gamma > \beta > \nu$ B. $\nu > \beta > \gamma$ C. $\beta > \nu > \gamma$ D. $\beta > \gamma > \nu$
22. 欲采用 TLC 分离一烃类样品, 适宜的吸附剂及展开剂系统是 ()
 A. I 级活性硅胶, 以环己烷为主的混合展开剂
 B. II 级活性硅胶, 以丙酮为主的混合展开剂
 C. III 级活性硅胶, 以甲醇为主的混合展开剂
 D. IV 级活性硅胶, 以石油醚为主的混合展开剂
23. 下列化合物哪些能发生 McLafferty 重排?

90



24. HPLC 与 GC 相比, 可忽略纵向扩散项, 主要原因是 ()

- A. 柱前压力高 B. 流速比 GC 快 C. 流动相粘度大
D. 柱温低 E. 进样量较大

25. 测定荧光强度时, 要在与入射光成直角的方向上进行测定, 原因是 ()

- A. 荧光波长比入射光的波长长
B. 只有与入射光成直角的方向上才有荧光
C. 为了减少透射光的影响
D. 为了减少散射光的影响

三. 填空题 (40 分, 4 分/题)

1. 硫酸阿托品片(规格为 0.3mg/片)的含量测定: 取本品 20 片, 精密称定为 1.6300g, 研细, 精密称取细粉(约相当于硫酸阿托品 2.5mg) _____ g, 照药典中本品含量测定项下的方法测得每片含量为 0.295mg, 则按 _____ 计的百分含量为 _____.

2. 精密量取酒精样品 5.0ml, 置 1L 量瓶中, 用水稀释至刻度. 精密量取 25ml, 加入稀硫酸 10ml, 再加入 0.02000 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 50.00ml, 其化学反应式(须配平)为 _____;
待反应完全后, 加入 0.1253 mol/L Fe^{2+} 溶液 20.00ml, 剩余量的 Fe^{2+} 用 0.02000 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液回滴, 消耗 7.46ml, 样品中乙醇的百分含量为 _____.

3. 已知下列原电池的电动势为 0.621V (25℃),

(-) $\text{Pt}, \text{H}_2(0.250 \text{ atm}) | \text{未知溶液} || \text{AgCl(s)}, \text{Cl}^-(1.0 \text{ mol/L}) | \text{Ag (+)}$,
未知液的 pH 是 _____. ($E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} = 0.2222 \text{ V}$)

4. 原子吸收分析法与紫外分光光度法的共同之处, 都是利用 _____ 原理进行分析的方法, 但前者采用的是 _____ 光源, 后者采用的是 _____ 光源; 原子化器的作用是 _____.

5. 离子对色谱法的测定原理, 是通过调节流动相的 pH 值, _____ 组分的离解, 使组分以 _____ 的形式与离子对试剂作用生成 _____; 测定碱性药物常用的离子对试剂为 _____.

6. 以 ODS 为填料的 HPLC 法, 常用的流动相是以 _____ 为底剂并加入适

量____组成的二元或多元溶剂系统：先流出色谱柱的是极性较____的组分，流动相中____的比例越高，组分的保留时间越长。

7. IR测定中，共轭效应（M效应）使共轭体系中双键的力常数____，单键的力常数____，吸收峰分别向____和____方向移动。
8. 在200MHz仪器上测得某一质子与标准参考物的共振频率相差680Hz，则该质子的化学位移为____ppm；同一化合物在600MHz仪器上测定时，该质子与标准参考物的共振频率相差____Hz，在600MHz仪器该质子的化学位移为____ppm。化学位移是指____。
9. 一个化合物的结构式为： $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ 。其结构中只有两个羰基，而在IR光谱上却出现三个羰基伸缩振动峰（ 1717cm^{-1} 、 1738cm^{-1} 和 1650cm^{-1} ）。原因是____；各峰的归属为____。
10. 物质的荧光效率随溶剂粘度的增大而____，原因是____；物质的荧光效率随温度的升高而____，原因是____。

四、问答与计算题（30分，10分/题）

1. 按药典方法测定青霉素钠（ $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$ ）的含量：取本品0.3558g，加新沸过的并用氢氧化钠（0.01mol/L）中和至酚酞指示剂刚显红色的水20ml使溶解，再用氢氧化钠液（0.01mol/L）中和后，精密加入氢氧化钠液（0.1038mol/L）25ml，摇匀，置水浴中加热20分钟，冷却后，加酚酞指示液1~2滴，用盐酸液（0.1027mol/L）滴定，用去15.80ml。每1ml的氢氧化钠液（0.1mol/L）相当于35.64mg的 $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$ 。

（1）简述本试验的方法原理；

（2）影响本试验准确度的三要素有哪些？

（3）本试验是否可以不作空白对照？为什么？

（4）写出计算供试品中青霉素钠百分含量的计算式并示出不示。

2. 用HPLC外标法测定大蓟药材中大黄酚的含量。

标准溶液的制备 精密称取大黄酚对照品5mg于50ml量瓶中，以甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀；精密量取1、2、3、4和5ml，分别置25ml量瓶中，加甲醇至刻度，摇匀，得标准溶液系列。

供试品溶液的制备 精密称取本品粉末0.1043g，置50ml圆底烧瓶中，加15%硫酸溶液15ml，甲醇15ml，加热回流1小时，冷却，移至分液漏斗中，用

适量乙醚分次提取，至醚层无色为止；合并乙醚并挥干，残渣用甲醇溶入 25ml 量瓶中，定容，摇匀，滤过，取续滤液，即得。

测定 分别精密吸取上述各标准溶液及供试品溶液 20 μ l，三次进样取平均值，标准溶液的峰面积分别 31582、69355、106311、142196 和 177714 面积单位；供试品溶液中大黄酚的峰面积为 97214 面积单位。

- (1) 为获得满意的测定结果，在本试验中应注意哪些操作环节？
- (2) HPLC 对流动相的基本要求是什么？
- (3) 外标法包括哪些具体方法？各适用于什么情况？
- (4) 假设本试验所获得的标准曲线线性关系良好且截距接近于零，用适当方法求出供试品中大黄酚的百分含量（请表明计算过程）。

3. 精密称取 VB₁₂ 对照品 20mg，加水准确稀释至 1000ml，将此溶液置 1cm 的吸收池中，在 361nm 处测得吸收度为 0.414。另有两个样品，一个为 VB₁₂ 的原料药，精密称取 20.85mg，加水稀释至 1000ml，在同一条件下测得吸收度为 0.430；一个为 VB₁₂ 注射液，精密吸取 1.00ml，加水准确稀释至 10ml，在同一条件下测得吸收度为 0.518。

- (1) 简述本试验的方法原理；
- (2) 为提高测定结果的准确度及精密度，在试验中应注意哪些环节？
- (3) 本试验对分光光度计的性能有何要求？
- (4) 计算 VB₁₂ 原料药的含量（%）及注射液的含量（mg/ml）。