

2003 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(常计法四)

化学分析部分 (100 分)

一、选择题: (每题 1 分, 共 24 分)

- 测得某种弱酸的 pK_a 值为 10.35, 则其 K_a 值应表示为 ____。
 a. 4.467×10^{-11} b. 4.47×10^{-11} c. 4.5×10^{-11} d. 4×10^{-11}
- 下列情况中, 使分析结果产生负误差的是 ____。
 a. 以 NaOH 测定某有机酸含量, 采用移液管移取有机酸, 此移液管未用被测液淋洗。
 b. 取放置于干燥器中的硼砂标定 HCl 溶液。
 c. $KMnO_4$ 测定 Fe^{2+} 溶液时, 终点颜色过深。
 d. 采用碘量法测定 Cu^{2+} 时, 指示剂淀粉在滴定开始之前加入。
- 浓度为 C_{HAc} 的 HAc 溶液中加入浓度为 C_{HCl} 的 HCl 溶液和浓度为 C_{NaOH} 的 NaOH 溶液的质子恒等式为 ____。
 a. $[H^+] + C_{HCl} = [Ac^-] + C_{NaOH} + [OH^-]$;
 b. $[H^+] = [Ac^-] + C_{NaOH} + C_{HCl} + [OH^-]$;
 c. $[H^+] + C_{NaOH} + C_{HCl} = [Ac^-] + [OH^-]$;
 d. $[H^+] + C_{NaOH} = [Ac^-] + [OH^-] + C_{HCl}$ 。
- 以甲基橙为指示剂, 能用 HCl 标准溶液直接滴定的碱为 ____。
 a. PO_4^{3-} , b. $C_2O_4^{2-}$, c. Ac^- , d. $HCOO^-$ 。
- 在 $pH = 10$ 的氨性缓冲溶液中, 以 EDTA 滴定 Ni^{2+} 至化学计量点时, 下列关系中 ____ 是正确的。
 a. $pZn_{sp} = pZn'_{sp} + \lg \alpha_{Zn(NH_3)}$; b. $pZn_{sp} = pZn'_{sp} - \lg \alpha_{Zn(NH_3)}$;
 c. $pZn_{sp} = \lg Zn'_{sp} + p\alpha_{Zn(NH_3)}$; d. $pZn_{sp} = \lg Zn'_{sp} - p\alpha_{Zn(NH_3)}$ 。
- 碘量法中所需 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液在保存中吸收了 CO_2 而发生下述反应:

$$S_2O_3^{2-} + H_2CO_3 \rightleftharpoons HSO_3^- + HCO_3^- + S \downarrow$$

 若用该 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定 I_2 溶液, 则消耗 $Na_2S_2O_3$ 的量将 ____, 使 I_2 的浓度 ____。
 a. 偏低 b. 偏高 c. 无影响 d. 增加 e. 减少
- 已知 $E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51 V$; 当 $pH = 2.0$ 及 4.0 时, MnO_4^-/Mn^{2+} 电对的条件电位分别为 ____。
 a. $1.32V, 1.13V$; b. $1.51V, 1.51V$; c. $1.13V, 1.32V$; d. $1.13V, 1.01V$;
- 用 $0.02 mol/L$ 高锰酸钾溶液滴定 $0.05 mol/L$ 草酸溶液的滴定突跃和当高锰酸钾溶液和草酸溶液的浓度各降低 10 倍时的滴定突跃的大小关系是 ____。
 a. 相同; b. 浓度大, 突跃大; c. 浓度小, 突跃大; d. 无法判断。

9、沉淀类型与聚集速度有关,聚集速度大小的主要因素为_____。

- a. 物质的性质, b. 溶液的浓度, c. 过饱和度, d. 相对过饱和度。

10、晶核的形成有两种情况,一为均相成核作用,二为异相成核作用。当均相成核作用大于异相成核作用时,形成的晶核_____。

- a. 少, b. 多, c. 为晶型晶核 d. 为无定型晶核。

11、无定型沉淀的洗涤液为_____。

- a. 冷水, b. 热水, c. 含沉淀剂的稀溶液, d. 热的电解质溶液。

12、某吸附指示剂的 $pK_a = 5.0$,以银量法测卤素离子时, pH 应控制在_____。

- a. $pH < 5.0$, b. $pH > 5.0$, c. $5.0 < pH < 10.0$, d. $pH > 10.0$ 。

13、无限多次测量中,关于标准偏差 σ 与平均偏差之间的关系式为_____。

- a. $\sigma < \delta$, b. $4\sigma = 3\delta$, c. $\sigma = 0.8\delta$, d. $4\sigma = 3\delta$ 。

14、有一组测量数据,其总体标准偏差 σ 为未知,要判断得到这组数据的方法是否可靠,应使用进行检验。

- a. 空白试验, b. 标准样品, c. 标准方法, d. t 检验法。

15、用佛尔哈德法测定 Cl^- 时,未加硝基苯保护沉淀会使分析结果_____。

- a. 偏高, b. 无影响, c. 偏低。

16、某试样含 Cl^- 的质量分数的平均值的置信区间为 $16.24 \pm 0.20\%$ (置信度为 90%),对此结果应理解为_____。

- a. 有 90% 的测定结果落在 $16.04 \sim 16.44\%$ 范围内;
b. 总体平均值 μ 落此区间的概率为 90%;
c. 若再一次测定落在此区间的概率为 90%;
d. 在此区间内,包括总体平均值 μ 的概率为 90%。

17、能用过量的 NaOH 溶液分离的混合离子为_____。

- a. Zn^{2+} 和 Be^{2+} , b. Zn^{2+} 和 Cd^{2+} , c. Zn^{2+} 和 Al^{3+} , d. Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 。

18、下列树脂不属于阴离子交换树脂的为_____。

- a. $R-NH_3^+OH^-$, b. $R-NH_2^+CH_3OH^-$, c. $R-OH$, d. $R-N^+(CH_3)_3OH^-$ 。

19、某污水中含有一定量的单质碘,为测定碘的含量而制备分析试样时,分离碘的最简单方法为_____。

- a. 离子交换法, b. 沉淀分离法, c. 加入还原剂法, d. 用 CCl_4 萃取法。

20、用光度法测得标准溶液 C_1 透光率为 15% 试液的透光率为 12%,若以示差分光光度法测定,以 C_1 为参比,测得试液的透光率为_____。

- a. 50%, b. 60%, c. 70%, d. 80%。

21、质量相同的 A 和 B 两物质,其摩尔质量 $M(A) > M(B)$,经相同方式显色后,测得的吸光度相等,则_____。

- a. $\epsilon_A > \epsilon_B$ b. $\epsilon_A < \epsilon_B$ c. $\epsilon_A = \epsilon_B$ d. $\epsilon_A = 1/2 \epsilon_B$

22、以酚酞为指示剂,能用 HCl 标准溶液直接滴定的碱为_____。

- a. CO_3^{2-} , b. HCO_3^{2-} , c. HPO_4^{2-} , d. Ac^- 。

23、在 $pH = 5.0$ 的缓冲溶液中,以 0.010 mol/L EDTA 滴定同浓度的 Zn^{2+} 溶液两份,其中一份含 0.10

mol/L 的 $[\text{NH}_3]$, 另一份含 1.0 mol/L 的 $[\text{NH}_3]$, 在上述两种情况下, 对 pZn 叙述正确的是_____。

1. 滴定开始时, pZn' 相等; b. 滴定开始时, pZn 相等;
c. 滴定至化学计量点时, pZn' 相等; d. 滴定至化学计量点时, pZn 相等。

24. 乙醚萃取水溶液中的 Fe^{3+} , 属于_____萃取体系。

- a. 螯合萃取, b. 离子缔合物萃取, c. 钡盐萃取, d. 溶剂化合物萃取。

三、填空题: (共 21 分)

1. 测定 Pb_3O_4 含量, 将 Pb^{2+} 沉淀为 PbCrO_4 , 用酸溶解后, 加入过量定量的 KI ($C_{\text{KI}}, V_{\text{KI}}$), 产生的 I_2 用加热法去除, 剩余的 KI 与过量的 KIO_3 作用, 产生的 I_2 用标准的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 ($C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}, V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$) 滴定, 则 Pb_3O_4 含量与 KI 及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 物质质量的关系式为_____。

(3 分)

2. 人体血液中的 pH 为 7.3, 则体内磷酸盐主要以_____等形式存在。

(1 分)

3. 0.10 mol/L NaOH 滴定 0.10 mol/L NH_4Cl 和 0.10 mol/L HCl 混合液中的 HCl , 以_____作指示剂; 0.1 mol/L HCl 溶液滴定 0.10 mol/L NaOH 和 0.10 mol/L NaAc 混合液中的 NaOH , 选择_____作指示剂。(2 分)

4. 分光光度法测定中, 在制作标准曲线时, 可能遇到下列几种情况:

(1) 标准曲线的下部向上翘起, 原因为_____。

(2) 标准曲线的上部向下弯曲, 原因为_____。

(4 分)

5. 沉淀滴定中法杨司法测定原理为_____

; 滴定中加入糊精

(或淀粉) 的作用为_____

; 使用吸附指示剂中应注意_____

。(6 分)

6. 用硅胶 G 作薄层色谱法分离间硝基苯胺 — 偶氮苯混合物时, 间硝基苯胺的比移值 $R_f = 0.32$, 已知溶剂前沿距原点为 18 cm, 则硝基苯胺在薄板上移动的距离为_____cm。(2 分)

7. 检验分析结果的平均值与标准值之间是否存在显著性差异, 应当用_____法来判断; 同一试样的两组测量结果的平均值之间是否存在显著性差异, 可先用_____法来判断两组数据的精密度有否显著性差异, 再进一步用_____法来判断平均值之间是否存在显著性差异。(3 分)

三、间答题: (每题 4 分, 共 20 分)

1. 用配位滴定法测定 Bi^{3+} 或 Ca^{2+} , Fe^{3+} 对二者测定均有干扰, 现有三乙醇胺和抗坏血酸两种掩蔽剂存在, 问上述两种情况各应采用哪种掩蔽剂较合适? 为什么?

2. 在 $\text{pH} = 10$ 时, 用 EDTA 滴定 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 混合液中的 Mg^{2+} , 问 Zn^{2+} 有无干扰? 若有干扰, 如何消除?

3. 用于预先氧化或预先还原的预氧化剂或预还原剂有哪些要求? 为什么?

4. 碘量法测铜时, Fe^{3+} 的存在为什么对铜的测定有干扰? 在实际工作如何消除它的干扰?

5. 引起表面吸附的原因什么? 符合哪些规律?

四、计算题: (每题 7 分, 共 35 分)

1. 某样品用标准方法测四次结果: 8.89%, 8.95%, 9.01% 和 8.95%。采用新方法测得 5 次结果: 8.99%, 8.94%, 9.10%, 9.06% 和 8.80%。问, 新方法是否引入系统误差 (即有无显著性差异) 在置信度为 95% 时, 新方法平均值的置信区间为多少? (7 分)

$f_x \backslash f_t$	3	4	5	$f = n - 1$	置信度 (t)		
					90%	95%	99%
3	9.28	9.12	9.01	6	1.94	2.45	3.71
4	6.59	6.39	6.26	7	1.90	2.36	3.50
5	5.41	5.19	5.05	8	1.86	2.31	3.36

2. 向 $\text{pH} = 5.00$ 的 $\text{NaA} - \text{HA}$ ($\text{pK}_a = 5.30$) 100 ml 缓冲液中, 加入 10 mmol HCl 后, 可使溶液 pH 改变 0.20 个单位, 问原缓冲液中的 HA 和 NaA 浓度为多少? (7 分)

3. 用 EDTA 滴定 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L Mg}^{2+}$ (忽略稀释)。

(1) 计算化学计量点时 $[\text{Mg}^{2+}]$, pMg_{sp} 。

(2) 用铬黑 T (EBT) 作指示剂滴定到转变点为终点, 计算上述滴定终点的 pMg 。

(3) 计算此滴定的终点误差。

(已知: $\lg K_{\text{MgY}} = 10.69$, $\text{pH} = 10.0$ 时 $\alpha_{\text{Mg(OH)}} = 1.2$, $\alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45$; $\lg K_{\text{MgIn}} = 7.0$, EBT: $\text{pK}_{a1} = 6.3$, $\text{pK}_{a2} = 11.6$, $C_{\text{In}} = 10^{-5} \text{ mol/L}$) (7 分)

4. 用重铬酸钾法测定铁, 称取矿样 0.2500 克, 滴定时消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 23.68 ml。此 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 25.00 ml, 在酸性介质中与过量的 KI 作用后, 析出的 I_2 需用 20.00 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 而此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 1.00 ml 相当于 0.01587g I_2 。计算矿样中 Fe_2O_3 的百分含量。(已知: $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.7$, $M(\text{I}_2) = 253.8$)。(7 分)

5. 某一金属钴 (Co) 配合物其配位比为 1:1, 当浓度为 0.0020% 用 1 cm 比色皿测得透光率为 48.3%, 已知该配合物在 530 nm 处的摩尔吸光系数 ϵ 为 $3.50 \times 10^3 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$, 求显色剂的摩尔质量 ($M(\text{Co}) = 58.9$)。(7 分)

仪器分析部分(总分 50 分)

一、 选择题:(每题 2 分, 共 20 分)

1. 在 1mol/L HCl 溶液中, 已知 $E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.28\text{V}$, 当 $0.1000\text{mol/L Ce}^{4+}$ 有 99.9% 被还原成 Ce^{3+} 时, 该电对的电极电位为 ()
A. 1.22V B. 1.10V C. 0.90V D. 1.28V
2. 下列关于电分析化学的说法正确的是 ()
A. 液接电位是由于不同离子扩散经过溶液界面时的速度不同导致界面两侧阳离子和阴离子分布不均衡造成的。
B. 溶出伏安分析一般包括两个过程: 富集和溶出过程, 其中前者是一物理过程不涉及电极反应, 后者才会涉及到电极反应。
C. 在方波伏安法中, 由于最大限度消除了电容电流的影响, 所以分析的灵敏度得到了大幅度的提高。
D. 离子选择性电极是一种能从含有其他离子的溶液中有选择地测出某一种离子活度的电极, 选择性系数是衡量电极选择性好坏的重要参数, 一般来说, 选择性系数越小, 电极选择性能越差, 选择性系数越大, 电极的选择性能越好。
3. 在原子吸收光谱法中会存在化学干扰, 下面哪种方法不属于消除化学干扰的方法 ()
A. 选择合适的原子化方法, 如提高原子化的温度或选择合适的火焰等
B. 在试样中加入基体改进剂
C. 测定铷时, 加入 1% 的钠盐溶液
D. 磷酸根干扰钙的测定时在试样中加入 EDTA
4. 玻璃膜离子选择性电极对氢离子的电位选择性系数为 100, 用该离子选择电极测定 $1 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 钠离子时, 要使测定的百分误差小于 1%, 试液的 pH 值最低应控制为 ()
A. 6 B. 7 C. 8 D. 9
5. 下列关于质谱的说法正确的是 ()
A. 场解吸源是一种软电离技术特别适合高极性、大分子量的样品的分析。
B. 双聚焦质量分析器实现了能量聚焦和方向聚焦, 而单聚焦质量分析器则不能实现能量、方向的聚焦, 因此前者的分辨率高于后者。
C. 飞行时间质量分析器是一种无磁动态质量分析器, 它通过不同荷质比的离子在无场分离区中的速度不同而导致漂移时间的差异而分离。
D. 分子离子峰是质谱峰中质量数最大的峰, 它处在质谱的最右端。
6. 在色谱分析过程中, 下列 () 改变会引起相对保留值的减小
A. 柱长减短 B. 加快流动相的速度 C. 降低流动相的速度 D. 升高色谱柱的温度

7. 在核磁共振波谱分析中, 下列说法正确的是 ()

- A. 由于电负性基团, 如卤素、硝基、氰基等存在, 使与之相接的核外电子密度下降, 从而产生去屏蔽作用, 使共振信号向高场移动。
- B. 当分子形成氢键时, 氢键中质子的信号明显移向低磁场, 使化学位移 δ 变大。
- C. 在二氟乙烯中的两个质子既是化学等价的又是磁等价的。
- D. 原子核由中子和质子组成, 当中子数和质子数均为偶数时, $I=0$, 因此不能产生核磁共振, 而 $I=1/2$ 的原子核由于电荷均匀分布在原子核表面, 其核磁共振的谱线较宽, 所以最适宜于核磁共振检测。

8. 红外光谱分析中, 下列化合物中 $C=O$ 的吸收峰位置处于最高波数的是 ()

- A. $CH_3COC_2H_5$ B. CH_3COCl C. $ClCOCl$ D. CH_3COF

9. 在原子发射光谱分析中, 我们知道钠原子第二激发态的电子组态是 $3d$, 相应的原子态为 $3^2D_{3/2}$ 、 $3^2D_{5/2}$, 当电子在 $3P$ 、 $3d$ 之间跃迁时, 有四种可能的跃迁, 其中我们观察不到的跃迁是 ()

- A. $3^2P_{1/2} - 3^2D_{5/2}$ B. $3^2P_{1/2} - 3^2D_{3/2}$ C. $3^2P_{3/2} - 3^2D_{5/2}$ D. $3^2P_{3/2} - 3^2D_{3/2}$

10. 根据色谱速率理论 Van Deemter Equation 即: $H = A + B/v + Cv$, 下列说法正确的是 ()

- A. H 越大, 则柱效越高, 色谱峰越窄, 对分离有利。
- B. 固定相颗粒填充越均匀, 则柱效越高。
- C. 载气线速越高, 柱效越高
- D. 载气线速越低, 柱效越高

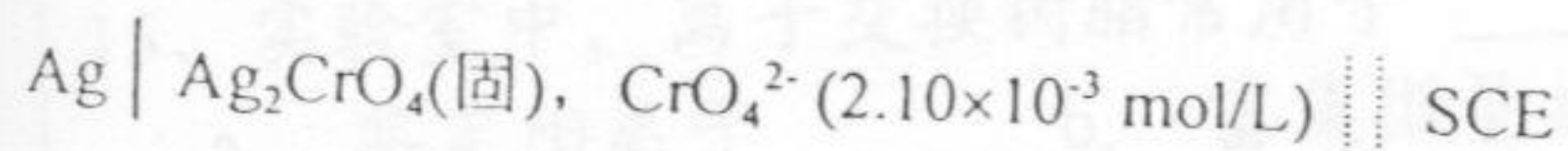
二、简答题 (每题 5 分, 共 10 分)

1. 原子吸收光谱分析中主要的干扰有哪些, 如何消除?

2. 请简述极谱分析与电解、库仑分析的主要区别

三、计算题 (每题 10 分, 共 20 分)

1. 根据下列电池:



其电池电动势为 $-0.288V$, 请计算 Ag_2CrO_4 的 K_{sp}

2. 某色谱柱的理论塔板数为 40000, 吡啶和 2-甲基吡啶在该柱上的保留时间分别是 6.8min 和 7.3min, 空气的保留时间为 0.2min。请判断吡啶和 2-甲基吡啶在该柱上是否能够完全分开 (假设完全分开的分离度 $R = 1.5$)。