

# 同济大学一九九九年硕士生入学考试试题

考试科目：分析化学

编号：89-1

答题要求：

3

## 一、(40%) 选择题：

- (1) 经典分析法的主要优点是：
  - A. 选择性高；
  - B. 设备简单，且有足够的准确度；
  - C. 灵敏度高；
  - D. 取样量少，且适合于无损分析。
- (2) 测定海水中 $\text{Cl}^-$ 的一种常用的合适方法是：
  - A. 原子吸收光谱法；
  - B. 硝酸银电位滴定法；
  - C. 极谱法；
  - D. HPLC法。
- (3) 下列方法中，不能用来检验或消除系统误差的是：
  - A. 空白试验；
  - B. 对照试验；
  - C. 校正仪器；
  - D. 增加平行测定次数。
- (4) 已知测定结果落在 $\mu \pm 2\sigma$ 范围内的概率为95.5%，则可推出测定结果落在 $\mu \pm 1\sigma$ 范围内的概率\_\_\_\_\_。
  - A. >49.8%；
  - B. =49.8%；
  - C. <49.8%；
  - D. 不能确定。
- (5) 有一混合酸含两元酸 $\text{H}_2\text{A}$ 及一元酸 $\text{HB}$ ，设两者浓度均约为0.5mol/L，则下列各种 $\text{pK}_a$ 值时，不能进行两种酸分别测定的是：(上标'表示 $\text{HB}$ )
  - A.  $\text{pK}_{a1} < 0$ ,  $\text{pK}_{a2} = 1.8$ ,  $\text{pK}'_a = 7.0$ ；
  - B.  $\text{pK}_{a1} = 1.8$ ,  $\text{pK}_{a2} = 12.5$ ,  $\text{pK}'_a = 7.0$ ；
  - C.  $\text{pK}_{a1} = 1.8$ ,  $\text{pK}_{a2} = 7.0$ ,  $\text{pK}'_a = 9.2$ ；
  - D.  $\text{pK}_{a1} = 1.8$ ,  $\text{pK}_{a2} = 7.0$ ,  $\text{pK}'_a < 0$ 。
- (6) 络合滴定法测定硬水中 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 含量时，下列说法正确的是：
  - A. 控制 $\text{pH} \approx 5.0$ 可测得总硬度；
  - B. 在 $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$ 介质中可测定 $\text{Ca}^{2+}$ 而 $\text{Mg}^{2+}$ 不干扰；
  - C. 用 $\text{NaOH}$ 调节 $\text{pH} \approx 12.0$ 可测得总硬度；
  - D. 用 $\text{NaOH}$ 调节 $\text{pH} \approx 12.0$ 时可掩蔽 $\text{Mg}^{2+}$ ，单独测定 $\text{Ca}^{2+}$ 。
- (7) 下列物质中可用直接碘量法( $\text{I}_2$ 标准溶液作滴定剂)测定含量的是：
  - A.  $\text{KMnO}_4$ ；
  - B.  $\text{CuSO}_4$ ；
  - C.  $\text{KIO}_3$ ；
  - D. 维生素C。
- (8) 在酸性溶液中用 $\text{KBrO}_3$ 滴定 $\text{Sb}^{3+}$ 时，可用\_\_\_\_\_作指示剂。过量一滴 $\text{KBrO}_3$ 将

氧化指示剂，使其褪色，表示终点到达。

- A. 酚酞；
  - B. 甲基橙；
  - C. PAN；
  - D. 邻二氮菲。
- (9) 均匀沉淀法的主要目的是：
    - A. 增大溶液的过饱和度；
    - B. 增大沉淀的分散度；
    - C. 减少混晶共沉淀现象；
    - D. 减少沉淀剂的局部过浓现象。
  - (10) 下列基准物质中，使用前应当在900~1000℃干燥的是：
    - A. 氧化锌；
    - B. 邻苯二甲酸氢钾；
    - C. 铜；
    - D. 硼砂。
  - (11) 当滴定剂和待测物的浓度同时增大十倍时，突跃区间变化最大的是：
    - A.  $\text{NaOH}$ 滴定 $\text{HAc}$ ；
    - B.  $\text{AgNO}_3$ 滴定 $\text{NaCl}$ ；
    - C.  $\text{Ce(IV)}$ 滴定 $\text{Fe(II)}$ ；
    - D.  $\text{EDTA}$ 滴定 $\text{Mg}^{2+}$ 。
  - (12) 下列关于光度法的说法正确的是：
    - A. 硫酸铜溶液吸收白光中的蓝色光；
    - B. 摩尔吸光系数 $\epsilon$ 越大，则Sandell(桑德尔)灵敏度指数 $S$ 越小；
    - C. 光的单色性越好，则偏离Beer(比尔)定律的现象越严重；
    - D. 当吸光度 $A=0.434$ 时，浓度测定的绝对标准偏差最小。
  - (13) 缬氨霉素钾离子选择电极属于\_\_\_\_\_。
    - A. 气敏电极；
    - B. 阳离子载体液膜电极；
    - C. 阴离子载体液膜电极；
    - D. 中性载体液膜电极。
  - (14) 有关库仑滴定法的说法正确的是：
    - A. 库仑滴定法中的电量通常用氢氧库仑计测出；
    - B. 库仑滴定法的电生滴定剂必须很稳定， $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cu}^+$ 等不可能作为滴定剂；
    - C. 库仑滴定法也可用指示剂法或电位法确定终点；
    - D. 库仑滴定法必需制备标准溶液并准备原始基准物质。
  - (15) 示差光度法的优点之一是：
    - A. 提高选择性；
    - B. 可测较高浓度的组分；
    - C. 操作步骤简单；
    - D. 可测痕量组分。
  - (16) 分子吸收光谱是\_\_\_\_\_光谱。
    - A. 带；
    - B. 连续；
    - C. 发射；
    - D. 线。
  - (17) 在一般火焰温度下，基态原子\_\_\_\_\_。
    - A. 占很小一部分；
    - B. 几乎和激发态一样多；
    - C. 不存在；
    - D. 占绝大多数。
  - (18) 原子吸收峰的多普勒变宽是由于\_\_\_\_\_引起的。
    - A. 原子间的碰撞；
    - B. 原子无规则热运动；
    - C. 激发光寿命太短；
    - D. 测不准原理。



# 同济大学一九九九年硕士生入学考试试题

考试科目：分析化学

编号：89-2

答题要求：

(19) 有关色谱分析中两组分的分离度的描述正确的是：

- A. 分离度与死时间成正比；
- B. 如果提高柱温，分离度不好的两组分就能完全分开；
- C. 适当增加柱长，可提高分离度；
- D. 分离度是色谱法定性分析的主要依据。

(20) DNP属弱极性固定液，在DNP柱上分离下列物质时，最后流出的是：

- A. 苯；
- B. 甲苯；
- C. 邻二甲苯；
- D. 对二甲苯。

二、(20%) 填空题：

(1) 测定硅酸盐样品时常用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作为熔剂，置于\_\_\_\_\_ (瓷、银、铂) 坩埚内在  $900\sim 1000^\circ\text{C}$  下熔融。克氏(Kjeldahl)定氮法分解有机样品采用的是\_\_\_\_\_ (干式灰化法、湿式消化法)。

(2) 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  $Q = \sum (A_i - kc_i - b)^2$ ，则根据\_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_ 两个条件，就可求解出  $k$  和  $b$  两个回归系数。当相关系数  $r$  \_\_\_\_\_ 时，表明线性关系很好。

(3) 用  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$  标准液滴定同浓度的  $\text{NaOH}$  时，用\_\_\_\_\_ 作指示剂可减小  $\text{CO}_2$  的影响，如果滴至终点时  $\text{pH} = 4.0$ ，则可估算出终点误差  $\%TE =$  \_\_\_\_\_。

(4) 条件电极电位是在特定条件下，氧化态与还原态的\_\_\_\_\_ 时的实际电位。它反映了离子强度和各种副反应的总结果。

(5) 离子交换树脂的交联度越大，则交换反应速度越慢，离子交换的选择性也就

越\_\_\_\_\_。如果在装有强酸性阳离子交换树脂的柱上分离  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ ，则首先被洗脱的是\_\_\_\_\_。

(6) 玻璃电极的总电位由\_\_\_\_\_ 电位、内参比电极电位、\_\_\_\_\_ 电位及液接界电位组成。玻璃电极使用前必须在\_\_\_\_\_ 使膜表面生成水化胶层，以利于离子的稳定扩散。用玻璃电极测定溶液的  $\text{pH}$  值时，如果  $\text{pH} > 10$ ，则测得  $\text{pH}$  值比实际数值\_\_\_\_\_，这种现象称为“钠差”。

(7) 光谱分析中的单色器由\_\_\_\_\_ 和狭缝组成。

(8) 原子吸收光谱中的背景吸收主要是由\_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_ 引起的。背景吸收会产生正误差。

(9) 气相色谱速率理论的板高方程  $H = A + B/u + Cu$  中， $A$  代表\_\_\_\_\_ 项， $B$  为分子扩散项， $C$  为\_\_\_\_\_ 项。当流动相的平均线速度  $u =$  \_\_\_\_\_ 时，理论塔板高度最小。

(10) 仪器分析中下列缩写代表什么方法：HPLC 高效液相色谱法；IR \_\_\_\_\_；AES \_\_\_\_\_。

三、(12%) 简答题(四题中任选三题)：

(1) 简述一种测定废水中化学需氧量(COD)的方法(列出主要试剂及简要步骤)。

(2) 络合滴定中为什么要控制溶液的  $\text{pH}$  值？以  $\text{EDTA}$  滴定  $\text{Zn}^{2+}$  为例，如果用二甲酚橙(XO)为指示剂，则应选用什么作缓冲溶液较合适？

(3) 原子发射光谱使用何种激发能源？而原子吸收光谱一般使用何种原子化能源？

(4) 气相色谱为什么只能测低沸点和热稳定性好的化合物？

四、(28%) 综合题：

(1) 有一  $\text{HCl}$  和  $\text{HCOOH}$  混合溶液  $M$ ，按下列步骤进行滴定：

A. 移取  $5.00 \text{ mL}$  混合液  $M$ ，准确加入  $0.02500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{KMnO}_4$  强碱性溶液  $50.00 \text{ mL}$ 。待其反应完全后，调节至酸性，以  $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}^{2+}$  溶液滴至终点，用去  $26.25 \text{ mL}$ 。

B. 另取  $20.00 \text{ mL}$  混合液  $M$  用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  滴定至终点，共耗用  $\text{NaOH}$  溶液  $30.00 \text{ mL}$ 。

① (3%) 根据步骤 A 中的数据计算混合液  $M$  中  $\text{HCOOH}$  的含量 ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )，并问在强碱性溶液中  $\text{MnO}_4^-$  被有机物还原为什么产物？  
已知在碱性溶液中  $\text{HCOO}^- + 3\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，而在酸性溶液中高价锰全部被  $\text{Fe}^{2+}$  还原为  $\text{Mn}^{2+}$ 。式量  $\text{HCOOH} = 46.03$ 。



# 济大学一九九九年硕士生入学考试试题

考试科目：分析化学

编号：89-3

答题要求：

② (3%) 计算步骤B中滴定至化学计量点时的pH值，并建议一种合适的指示剂。甲酸的 $pK_a=3.74$ 。

③ (4%) 写出混合液M的质子平衡方程式，并指出混合液M中， $H^+$ 、 $OH^-$ 、 $HCOOH$ 、 $HCOO^-$ 、 $Cl^-$ 这些物种中平衡浓度最大及最小的分别是什么？浓度分别为多少？

④ (4%) 如果想用混合液M配制成 $pH=4.00$ 的缓冲溶液，则每1000mL混合液M中应加入几克NaOH？(忽略体积变化， $NaOH=40.00$ )

提示：如第①小题中没能算出甲酸的浓度，可假设其浓度为 $0.100mol \cdot L^{-1}$ ，继续解答②至④题。

⑤  $Fe^{3+}$ 和 $SCN^-$ 在稀 $HNO_3$ 介质会生成红色络合物。移取5.00mL  $0.200mol \cdot L^{-1}$ 的 $Fe^{3+}$  (含 $1mol \cdot L^{-1}$ 的 $HNO_3$ )至50mL容量瓶中，加入5.00mL浓度为 $1.00 \times 10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ 的 $SCN^-$ 后稀释至刻度。该混合液在460nm处以水为参比用1cm比色皿测量吸光度，测得 $A_1=0.391$ 。当把上述混合液用 $0.1mol \cdot L^{-1}$ 的 $HNO_3$ 稀释一倍时同条件下测得吸光度为 $A_2=0.161$ 。

① (3%) 如果要用分光光度法测定铁，除 $SCN^-$ 外还有哪些物质可作显色剂？请写出一种合适显色步骤。

② (4%) 根据题中得数据，计算 $FeSCN^{2+}$ 络合物得生成常数 $\beta_1$ 及其摩尔吸光系数 $\epsilon$ 。(已知在该测量条件下仅有 $FeSCN^{2+}$ 一种络合物生成，其它离子的吸收均可忽略，由于 $C_{Fe^{3+}} \gg C_{SCN^-}$ ，故 $[Fe^{3+}] \approx C_{Fe^{3+}}$ 。)

③ 准确量取25.0mL未知 $Cd^{2+}$ 试液(内含 $0.1mol \cdot L^{-1}$   $KCl$ 和0.5%动物胶数滴)于电解池中，通 $N_2$ 数分钟后，在883型极谱仪上于 $-1.00V$ (vs. SCE)电压下电解，测

得波高为39.5mm，然后加入5.00mL  $0.0120mol \cdot L^{-1}$   $Cd^{2+}$ 标准溶液，再电解测得波高为99.0mm。问：

① (3%) 加入 $KCl$ 、动物胶以及通 $N_2$ 的目的是什么？

② (2%) 试求出未知液中 $Cd^{2+}$ 的浓度。

③ (2%) 限制经典直流极谱法的测量下限为 $10^{-5}mol \cdot L^{-1}$ 的主要因素是什么？该因素是如何引起的？

五、选做题：

(1) 试用你学过的化学分离分析和仪器分析方法解决如下问题：铁钴合金中铁和钴的分别测定，请提出两种可行的方案。

(2) 利用多元校正和统计的原理，设计一种用光度法测定三种食用色素(胭脂红、日落黄、柠檬黄)混合液的方法，并简述数据处理步骤。