

考试科目： (647) 分析化学(含仪器分析) 共 4 页
★★★★ 答题一律做在答题纸上，做在试卷上无效。 ★★★★★

一、是非题(判断下列叙述是否正确，正确的画√，错误的画×)

(本大题共 10 小题，每小题 2 分，共 20 分)

- 1、河底淤泥试样的二次取样可采用“四分法”缩分逐步进行。
- 2、使用高氯酸进行消解时，可以直接向含有机物的热溶液里加高氯酸，但需小心。
- 3、滴定过程中滴定管有少量溶液渗出属于随机误差。
- 4、 $\text{pH}=10.05$ 有四位有效数字。
- 5、两位分析人员对同一含 SO_4^{2-} 的试样用重量法进行分析，得到两组数据，要判断两人分析的准确度有无显著性差异，应采用 F 检验法。
- 6、根据“四舍六入五留双”的原则，24.3458 要保留三位有效数字，应修约为 24.4。
- 7、盐酸和醋酸在氨水中都是强酸。
- 8、 CO_2 具有对称的结构，所以在红外光谱上没有吸收峰。
- 9、在重量分析法测定 SO_4^{2-} 的过程中，若沉淀包藏了沉淀剂 Ba^{2+} ，对测定结果将造成正误差。
- 10、极谱分析属于一种电解分析法，通常是在搅拌下进行的，搅拌有助于扩散。

二、单项选择题(在下列各题中，选择出符合题意的答案)

(本大题分 20 小题，每小题 2 分，共 40 分)

- 1、今欲测定某含 Fe、Cr、Si、Ni、Mn、Al 等元素的矿样中的 Cr、Ni，用 Na_2O_2 熔融，应采用的坩埚是：
(A) 铂坩埚； (B) 银坩埚；
(C) 铁坩埚； (D) 石英坩埚
- 2、下列色谱分析方法中，吸附起主要作用的是：
(A) 离子色谱法 (B) 凝胶色谱法
(C) 液-固色谱法 (D) 液-液色谱法
- 3、按一般光度法用纯溶剂做参比溶液时，测得某试液的透光度为 10%。若参比溶液换为透光度为 20% 的标准溶液，其它条件不变，则试液的透光度将变为：
(A) 5%； (B) 8%； (C) 40%； (D) 50%
- 4、1: 2 H_2SO_4 物质的量浓度是：
(A) 12 mol/L； (B) 6 mol/L；
(C) 3 mol/L； (D) 2 mol/L
- 5、毛细管气相色谱法比填充柱气相色谱法具有更高的分离效率，从速率理论来看，这是由于毛细管中：
(A) 不存在涡流扩散 (B) 不存在分子扩散
(C) 传质阻力很小 (D) 载气流速高
- 6、在 KMnO_4 法测定铁中，一般使用硫酸而不是盐酸来调节酸度，其主要原因是：
(A) 盐酸强度不足 (B) 硫酸可以起催化作用
(C) Cl^- 可能与 KMnO_4 反应 (D) 以上都不对
- 7、以甲基橙为指示剂，能用 NaOH 标液直接滴定的酸是：
(A) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (B) H_2SO_3 (C) HAc (D) HCOOH
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_1=5.90\times 10^{-2}$ ， $K_2=6.40\times 10^{-5}$ ； H_2SO_3 的 $K_1=1.54\times 10^{-2}$ ， $K_2=1.02\times 10^{-7}$ ；HAc 的 $K_a=1.76\times 10^{-5}$ ；HCOOH 的 $K_a=1.77\times 10^{-4}$ ；

- 8、用摩尔法测定 Cl^- ，控制 $\text{pH} = 4.0$ ，其滴定终点将：
 (A) 不受影响 (B) 提前到达
 (C) 推迟到达 (D) 刚好在计量点到达
- 9、在酸碱滴定中，选择强酸强碱作为滴定剂的理由是：
 (A) 强酸强碱可以直接配制标准溶液；
 (B) 使滴定突跃尽量大；
 (C) 加快滴定反应速率；
 (D) 使滴定曲线较美观。
- 10、在配位滴定中用返滴定法测定 Al^{3+} 时，若在 $\text{pH} 5\sim 6$ 以某金属离子标准溶液回滴过量的 EDTA，金属离子标准溶液应选用：
 (A) Ag^+ (B) Zn^{2+} (C) Al^{3+} (D) Ca^{2+}
- 11、 BaCl_2 法测烧碱中的 NaOH 和 Na_2CO_3 时，在加入 BaCl_2 后用标准盐酸溶液滴定，通常采用下列哪种指示剂？
 (A) 酚酞； (B) 甲基橙； (C) 甲基红； (D) 甲基橙+靛蓝磺酸钠
- 12、(1) 用 0.050mol/L KMnO_4 溶液滴定 0.050mol/L Fe^{3+} 溶液，(2) 用 0.010mol/L KMnO_4 溶液滴定 0.050mol/L Fe^{3+} 溶液，上述两种情况下其滴定突跃将是：
 (A) 一样大 (B) (1) > (2)
 (C) (1) << (2) (D) 缺电位值，无法判断
- 13、将酚酞分别加到 MnS (a) 和 CuS (b) 的饱和溶液中，所观察到的现象是 (已知： $K_{\text{sp}}, \text{MnS} = 2 \times 10^{-10}$ ； $K_{\text{sp}}, \text{CuS} = 6 \times 10^{-36}$ ； $K_{\text{a1}}, \text{H}_2\text{S} = 1.3 \times 10^{-7}$ ； $K_{\text{a2}}, \text{H}_2\text{S} = 7.1 \times 10^{-15}$)：
 (A) a、b 均无色 (B) a 无色、b 红色
 (C) a 红色、b 无色 (D) a、b 均红色
- 14、用甲醛法测定 $\omega_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \geq 98\%$ 的肥田粉中 NH_4^+ 含量时，若将试样溶解后用 250ml 容量瓶定容，用移液管吸取 25.00ml 三份溶液做平行测定，分别用 0.2000mol/L 的 NaOH 溶液滴定，则应称取多少克试样？[已知 $M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 132\text{g/mol}$]
 (A) 2.6~4.0 (B) 1.3~2.0 (C) 5.2~8.0 (D) 1.0~1.5
- 15、若两电对在反应中转移的电子数分别为 1 和 2，为使反应完全程度达到 99.9%，两电对的条件电势差至少应大于：
 (A) 0.09V (B) 0.27V
 (C) 0.36V (D) 0.18V
- 16、下列物质中，可以直接用来标定 I_2 溶液的是：
 (A) As_2O_3 (B) 硼砂
 (C) 邻苯二甲酸氢钾 (D) 淀粉-KI
- 17、当测量溶液 pH 比较低时，使用氟离子选择性电极测量 F^- 时，则易发生：
 (A) 溶液中的 H^+ 与 F^- 结合成 HF 而干扰测定 (B) 电极薄膜溶解
 (C) 溶液中的 H^+ 破坏 LaF_3 单晶结构 (D) 没有影响
- 18、醇类化合物存在分子间的氢键作用，其 O-H 伸缩振动频率随溶液浓度的增大而：
 (A) 无变化 (B) 向高波数移动
 (C) 向低波数移动 (D) A、B 两种情况都可以
- 19、与火焰原子化吸收法相比，石墨炉原子化吸收法有以下特点：
 (A) 灵敏度高且重现性好； (B) 基体效应大但重现性好；
 (C) 样品量大但检出限低 (D) 原子化效率高，因而绝对检出限低
- 20、下列化合物中，质子化学位移最小的是：
 (A) CH_4 ； (B) CH_3Br ；
 (C) CH_3Cl ； (D) CH_3F

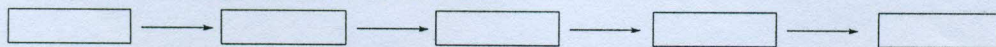
三、填空题 (根据题意，在各题的横线处，填入正确的文字或数值；每格 2 分，共 10 题 40 分)

1. 含有 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的酸性溶液，欲 $\text{pH} = 5\sim 5.5$ 的条件下用 EDTA 标准溶液滴定其中的 Zn^{2+} ，加入六

- 次甲基四胺的作用是_____；加入 NH_4HF_2 的作用是_____。
2. 已知 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液浓度为 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；该溶液对 Fe_3O_4 的滴定度为_____ g/mL 。
(已知 $M(\text{Fe}_3\text{O}_4)=231.54\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
3. 二元弱酸 H_2A 各型体的分布系数: $\delta(\text{H}_2\text{A})=_____$, $\delta(\text{A}^{2-})=_____$,
 $\delta(\text{HA}^-)=_____$, 三者之间的关系为: _____。
4. 写出浓度为 c (mol/L) 的 NaOH 溶液的 PBE: _____。
5. 小颗粒沉淀的溶解度_____于大颗粒沉淀的溶解度, 这是因为小颗粒沉淀的_____较大之故。
6. 标定 HCl 溶液的浓度时, 可用 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为基准物质。若 Na_2CO_3 吸水则测定结果_____, 若 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶水部分失去, 则标定结果_____, (以上两项填偏高、偏低或无影响)。若两者不存在上述问题, 则选择_____基准物质更好, 原因是_____。
7. 为了改善色谱分离状况, 通常气相色谱采用_____技术, 液相色谱采用_____技术。
8. 矿石的最大颗粒直径为 11mm , 若其 k 值为 $0.1\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$, 则至少应采_____ kg 试样才具有代表性。
9. 就样本 $x\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_n\}$ 的四个统计量而言(平均偏差, 相对平均偏差, 标准偏差和相对标准偏差), 不受原始数据放大和缩小影响的是_____和_____。
10. 铬黑 A (EBA) 是有机弱酸, 其 $\text{pK}_{a1}=6.2$, $\text{pK}_{a2}=13.0$, $\lg K_{\text{Mg-EBA}}=7.2$, 在 $\text{pH}=10.0$ 的氨性缓冲溶液中, $\lg K'_{\text{Mg-EBA}}=_____$ 。

四、问答题(本大题共 4 小题, 每题 5 分, 共 20 分)

- 指出正己烷、正己醇和苯在正相色谱和反相色谱中的洗脱顺序, 并解释原因?
- 简述气相色谱通常采用什么方法定性? 其误差的主要来源是什么?
- 填写紫外-可见分光光度计结构示意图。



- 有一 HCl 和 H_3BO_3 的混合溶液(含量均为常量), 请设计分析两组分含量的方案。(要求用酸碱滴定法; 不用计算, 但要简述有关原理, 选出指示剂; H_3BO_3 的 $K_a=5.8\times 10^{-10}$)

五、计算题(根据题目要求, 解答下列各题。本大题共 4 题, 总计 30 分)

- 在待测溶液中有等浓度 (0.02mol/L) 的 Zn^{2+} 和 Al^{3+} , 加入 NH_4F 以掩蔽 Al^{3+} , 调节溶液 pH 至 5.50 , 用 0.02mol/L EDTA 滴定 Zn^{2+} 。假如终点时 $[\text{F}^-]$ 为 0.1mol/L , 用二甲酚橙为指示剂, 已知 $\text{pZn}_f=5.70$, 计算证明可否准确滴定其中的 Zn^{2+} ? 终点误差为多少? [已知: AlF_6^{3-} 的 $\lg\beta_{1-6}$ 为 $6.1, 11.15, 16.0, 17.7, 19.4, 19.7$; $\lg K_{\text{AlY}}=16.3, \lg K_{\text{ZnY}}=16.5$; pH 为 5.50 时, $\lg\alpha_{\text{Y(H)}}=5.6$] (本题 8 分)
- 计算 BaSO_4 在 $\text{pH}=10.0$, 含有 EDTA 总浓度为 0.020mol/L 溶液中的溶解度。(BaSO_4 的 K_{sp} : 1.1×10^{-10} , $\lg K_{\text{BaY}}=7.86$, $\lg\alpha_{\text{Y(H)}}=0.45$) (本题 5 分)
- 某四种样品可能含有下列物质: HCl 、 NaOH 、 H_3PO_4 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 PO_4^{3-} 。用 0.1198mol/L HCl 或 0.1198mol/L NaOH 来滴定一份 25.00mL 的样品, 并以酚酞或甲基橙来指示终点。下表给出指示剂终点时所用滴定剂体积 (mL), 请分别确定样品的组成及有关组分的浓度 (mol/L)。 (本题 12 分)

滴定剂	酚酞 (终点时体积/ mL)	甲基橙 (终点时体积/ mL)
(a) HCl	11.54	35.29
(b) HCl	22.76	22.78
(c) NaOH	19.79	9.89
(d) NaOH	29.42	17.48

- 原子吸收光谱法间接测定水中氯化物时, 用过量硝酸银使氯化物以氯化银形式沉淀下来, 过滤后, 测定滤液中剩余银的浓度。今分别将 10mL 水样、 10mL 浓度为含氯为 $100\mu\text{g/mL}$ 的氯化物标准溶液和 10mL 去离子水置于三个干燥瓶中, 分别加入 25mL 硝酸银溶液, 都过滤后测得滤液的吸光度分别为

0.340, 0.285, 0.640, 求水样中氯化物的浓度。(Ag 的摩尔质量为 108g/mol, Cl 的摩尔质量为 35.5g/mol)
(本题 5 分)