

中山大学

二〇一五年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 676

科目名称: 分析化学

考试时间: 12月28日上午

考生须知

全部答案一律写在答题纸

上, 答在试题纸上的不计分! 答

题要写清题号, 不必抄题。

一、选择题 (每题 1.5 分, 共 60 分)

- 测得某种有机酸 pK_a 值为 12.35, 其 K_a 值应表示为 ()
A. 4.467×10^{-13} ; B. 4.47×10^{-13} ; C. 4.5×10^{-13} ; D. 4×10^{-13} ;
- 某人用 EDTA 直接滴定法测出铁矿石中铁的质量分数, 由计数器算得结果为 35.628195%, 你认为此时应取几位有效数字 ()
A. 3; B. 5; C. 4; D. 2
- 下面有关准确度与精密度的关系表述正确的是 ()
A. 精密度高则准确度高; B. 准确度高则要求精密度一定要高;
C. 准确度与精密度没关系; D. 准确度高不要求精密度要高。
- 常用于标定氢氧化钠的基准物质是 ()
A. 邻苯二甲酸氢钾; B. 硼砂; C. 草酸钠; D. 盐酸
- 滴定分析中, 一般利用指示剂颜色的突变来判断化学计量点的到达, 在指示剂变色时停止滴定。这一点称为 ()
A. 化学计量点; B. 滴定分析; C. 滴定误差; D. 滴定终点
- 滴定分析要求相对误差 $\pm 0.1\%$, 若称取试样的绝对误差为 0.0002g, 则一般至少称取试样为 ()
A. 0.1g; B. 0.2g; C. 0.3g; D. 0.4g
- 分析某样品得到四个分析数据, 为了衡量其精密度优劣, 可用 () 表示。
A. 相对误差; B. 绝对误差; C. 平均偏差; D. 相对相差
- 定量分析中基准物质的含义是 ()。
A. 纯物质; B. 标准物质; C. 组成恒定的物质;
D. 纯度高、组成一定、性质稳定且摩尔质量较大的物质。
- 酸碱滴定中选择指示剂的原则是 ()
A. 指示剂的变色范围与化学计量点完全相符; B. 指示剂应在 $pH=7.00$ 时变色;
C. 指示剂的变色范围应全部落在 pH 突跃范围之内;
D. 指示剂的变色范围应全部或部分落在 pH 突跃范围之内。
- 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 某一元弱酸能被准确滴定的条件是 ()
A. $K_a \geq 10^{-6}$; B. $K_a \geq 10^{-8}$; C. $K_b \geq 10^{-6}$; D. $K_b \geq 10^{-8}$
- 预测某水泥熟料中的 SO_3 含量, 由 4 人分别进行测定。试样质量均为 2.2g, 4 人获得 4 份报告如下。哪一份报告是合理的? ()
A. 2.0852%; B. 2.085%; C. 2.09%; D. 2.1%;
- 对某试样进行平行 3 次测定, 得 CaO 平均含量为 30.6%, 而真实含量为 30.3%, 则 $30.6\% - 30.3\% = 0.3\%$ 为 ()。
A. 相对误差; B. 绝对误差; C. 相对偏差; D. 绝对偏差
- 使用 EDTA 滴定法测定水的硬度时, 标定 EDTA 浓度应使用的基准物质为 ()。
A. 邻苯二甲酸氢钾; B. 硼砂; C. 碳酸钙; D. 草酸钙

14. 氧化还原滴定的主要依据是 ()。
- A. 滴定过程中氢离子浓度发生变化; B. 滴定过程中金属离子浓度发生变化;
C. 滴定过程中电极电位发生变化; D. 滴定过程中有络合物生成。
15. 在 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的混合液中, 用EDTA测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 要消除 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的干扰, 最简便的方法是 ():
- A. 控制酸度法 B. 配位掩蔽法 C. 沉淀分离法 D. 溶剂萃取法
16. 已知 H_2CO_3 的 $K_{a1}=4.2\times 10^{-7}$; $K_{a2}=5.6\times 10^{-11}$, 则 $0.10\text{ mol/L NaHCO}_3$ 的pH值为 ()
- A. 6.32 B. 5.87 C. 2.87 D. 8.31
17. 一有色溶液符合比耳定律, 浓度为 c 时, 透光率为 T , 当浓度增大一倍时, 透透光率为 ():
- A. $0.5T$ B. $2T$ C. $T^{1/2}$ D. T^2
18. 下列哪种方法是由外层电子跃迁引起的?
- A. 原子发射光谱和紫外吸收光谱; B. 原子发射光谱和核磁共振谱
C. 红外光谱和 Raman 光谱 D. 原子光谱和分子光谱
19. 下列两种方法同属于吸收光谱的是 ():
- A. 原子发射光谱和紫外吸收光谱; B. 原子发射光谱和红外光谱
C. 红外光谱和质谱 D. 原子吸收光谱和核磁共振谱
20. 下列哪两种光源同是线光源:
- A. W 灯和空心阴极灯 B. 氘灯和 Nernst 灯
C. 激光和空心阴极灯 D. ICP 光源和硅碳棒
21. 在 ICP 光源中, 一旦 ICP 开始工作后, 可以停止的是:
- A. 外管气; B. 中间管气; C. 内管气; D. 均不能停气
22. Na 原子的下列哪种跃迁产生的谱线最强?
- A. $3^2\text{S}_{1/2}-4^3\text{S}_{1/2}$ B. $3^2\text{P}_{1/2}-4^2\text{D}_{5/2}$ C. $3^2\text{S}_{1/2}-3^2\text{D}_{5/2}$ D. $3^2\text{S}_{1/2}-3^2\text{P}_{1/2}$
23. 下列羰基化合物中 C=O 伸缩振动频率最高的是:
- A. RCOR' B. RCOCl C. RCOF D. RCOBr
24. 将下列 4 种光源的蒸发温度由低到高排序, 哪种排序相对比较合理?
- A. 直流电弧-低压交流电弧-火花-ICP B. ICP-火花-低压交流电弧-直流电弧
C. 火花-低压交流电弧-直流电弧-ICP D. 低压交流电弧-火花-直流电弧-ICP
25. 可分别用作红外光谱和分子发光分析检测器的是:
- A. 相板、光电倍增管; B. 光电管、Faraday 杯;
C. Te-Cd-Hg 检测器、光电倍增管; D. 光电管、热电偶
26. 关于空心阴极灯特点, 哪种说法是正确的:
- A. 产生高强度锐线且不需预热;
B. 产生稳定的、高强度的单一锐线且光谱背景小;
C. 产生稳定的、高强度的锐线且光谱干扰小;
D. 产生稳定的锐线、无光谱干扰且可通过使用较大灯电流来提高谱线强度;
27. 紫外可见、原子发射、原子吸收以及红外光谱分析中, 所用的光源依次为:
- A. W 或氘灯—火花—Nernst 灯—空心阴极灯;
B. Nernst 灯—W 或氘灯—火花—空心阴极灯;
C. W 或氘灯—ICP—元素灯—硅碳棒;
D. W 或氘灯—电弧—Nernst 灯—空心阴极灯
28. MFS 分析中, 含重原子 (如 Br 和 I) 的分子易发生:
- A. 振动弛豫; B. 内转换; C. 系间跨越; D. 荧光发射
29. 今有一个基体性质不明但可能对待测物产生较大基体效应影响的样品, 采用下列何种分析方法为佳?
- A. 标准对比法; B. 标准曲线法; C. 内标法; D. 标准加入法
30. 色谱法分离混合物的可能性决定于试样混合物在固定相中_____的差别。
- A. 沸点差, B. 温度差, C. 吸光度, D. 分配系数。

31. 进行色谱分析时, 进样时间过长会使流出曲线色谱峰_____。
A. 没有变化 B. 变宽或拖尾 C. 变窄 D. 不成线性。
32. 选择固定液时, 一般根据_____原则。
A. 沸点高低 B. 熔点高低 C. 相似相溶 D. 化学稳定性。
33. 对于正相液相色谱法, 是指流动相的极性_____固定液的极性。
A. 小于 B. 大于 C. 等于 D. 以上都不是。
34. 对于反相液相色谱法, 是指流动相的极性_____固定液的极性。
A. 小于 B. 大于 C. 等于 D. 以上都不是。
35. 如果样品的相对分子量在 500 到 2000 之间, 一般可考虑使用_____进行分离。
A. 气相色谱法 B. 空间排阻色谱法 C. 液相色谱法 D. 以上都不是。
36. 对一定长度的填充柱, 为提高柱效, 下列哪种说法更准确?
A. 采用粒度大的填充物; B. 增加载气线速;
C. 降低载气线速; D. 忽略传质阻力, 使用分子量较大的载气作流动相
37. SCOT 毛细管柱即:
A. 涂壁开管柱; B. 载体涂渍开管柱; C. 多孔层开管柱; D. 大口径开管柱
38. 下列哪种方法不用于 GC 定性分析:
A. 碳数规律; B. 沸点规律; C. Kovats 指数; D. 相对极性
39. 环境样品中多环芳烃的检测使用哪种色谱检测器为最佳?
A. FID; B. TCD; C. ECD; D. NPD
40. GFAAS 分析中, 石墨炉升温顺序是:
A. 灰化-干燥-净化-原子化 B. 干燥-灰化-净化-原子化
C. 干燥-灰化-原子化-净化 D. 灰化-干燥-原子化-净化

二、简答题 (共 50 分)

1. (5 分) 写出下列溶液的质子条件式。
A) $c_1 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \text{NH}_3 + c_2 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \text{NH}_4\text{Cl}$; B) $c_1 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \text{H}_3\text{PO}_4 + c_2 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \text{HCOOH}$;
2. (5 分) 在使用 KMnO_4 法或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法滴定 Fe^{2+} 时, 这两种方法在滴定前均需加入 H_3PO_4 , 其作用是什么? 二者的作用相同吗? 另外, 在使用 KMnO_4 法时, 滴定前还需加入一些 Mn^{2+} , 而 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法则不需要加入, 为什么?
3. (5 分) 在 $\text{Al}^{3+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 共存的酸性试液中, 指出下列测定该试液中 Mg^{2+} 的分析步骤中有何错误, 并改正之。
移取 25 mL 试液于以试液淋洗过的三角锥瓶中, 分别加入 1.00 mL 10% KCN 溶液和 15.00 mL 1:3 三乙醇胺水溶液, 并以 NaOH 溶液调节 pH=10。最后, 加入 2-3 滴二甲酚橙 (XO) 为指示剂, 以 EDTA 标准液滴定试液由蓝色至红色为终点。
4. (10 分) 原子吸收分析中, 为什么要以峰值吸收代替积分吸收进行原子吸收分析? 峰值吸收的测定, 对光源发出的谱线有何要求? 为什么以空心阴极灯为光源可满足这些要求。
5. (10 分) 试从 Boltzmann 分布公式解释: 为什么光源温度对原子发射光谱分析 (AES) 的影响较大? 而在原子吸收光谱分析中, 原子化温度对测定的影响则相对较小?
6. (10 分) 简述 ICP 炬的形成过程。与其它使用经典光源的原子发射光谱分析相比, 为什么 ICP-AES 分析具有基体效应小、精密度和灵敏度高的优点。
7. (5 分) 与经典液相色谱分析 (LC) 和毛细管气相色谱 (GC) 比较, 请谈谈高效液相色谱 (HPLC) 分析的主要特点。

三、计算题 (每题 20 分, 共 40 分)

1. 以 0.02000 mol/L EDTA 滴定 25.00 mL 同浓度的 Zn^{2+} , 当加入 24.95 mL 至 25.05 mL EDTA 时, pZn 值改变了 3.6 个单位, 问滴定是在大约什么酸度或酸度范围内进行的? 化学计量点时的 pZn=? 已知: $\lg K_{\text{ZnY}}=16.5$, pH 与 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 的关系如下:

pH	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
$\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}$	10.8	8.8	6.6	4.8	3.4

2. 今欲测量某土壤中的微量 Cu。

先准确配制一系列浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液 (mol/L)，经显色并稀释至 50.00 mL 后，于最大吸收波长 λ_{max} 处测定各浓度的吸光度 A 并制作标准曲线 (比色池厚度为 1.0 cm)，获得标准曲线方程为如下：

$$A=1.2 \times 10^5 c + 0.02$$

平行称取质量为 0.2000g 某土壤样品共 5 份，经分别处理并显色后均稀释至 50.00 mL，然后测得各平行样的吸光度 A 分别为 0.32, 0.33, 0.29, 0.31 和 0.30 (已知 Cu 的原子量为 65)，试回答以下问题 (每小题 4 分)：

- 1) 显色反应的摩尔吸光系数 ϵ 是多少？其大小可说明什么？
- 2) 分别计算 5 次测量所获得的土壤中 Cu 的含量 c (以 $\mu\text{g/g}$ 为单位)
- 3) 5 次测量的相对标准偏差 RSD (需有计算步骤)；
- 4) 95% 置信度下平均值的置信界限；(已知：在置信度为 95% 条件下，当自由度 f 为 3、4 和 5 时，其对应的 t 值分别为 3.18、2.78 和 2.57)
- 5) 该方法的检出限 $\text{MDL}=?$ (以 $\mu\text{g/g}$ 为单位)