

中山大学

2019年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 925

科目名称: 仪器分析

考试时间: 2018年12月23日下午

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 (共15小题, 每小题2分, 共30分)

1. 某同学将装入电解池准备做极谱分析的溶液洒掉了一部分, 若用标准比较法进行测定, 他正确的做法应该是 ()

- (A) 重新配制溶液 (B) 继续做
(C) 取一定量的溶液, 记下体积, 再测定 (D) 取一定量的溶液, 加入标准溶液, 作测定校正

2. 在液相色谱中, 不会显著影响分离效果的是 ()

- (A) 改变固定相种类 (B) 改变流动相流速 (C) 改变流动相配比 (D) 改变流动相种类

3. 红外光谱仪光源使用 ()

- (A) 空心阴极灯 (B) 碘钨灯 (C) 氙灯 (D) 能斯特灯

4. 一化合物溶解在己烷中, 其 $\lambda_{\max}^{\text{己烷}} = 305 \text{ nm}$, 而在乙醇中时, $\lambda_{\max}^{\text{乙醇}} = 307 \text{ nm}$, 引起该吸收的电子跃迁类型是 ()

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

5. 库仑滴定中加入大量无关电解质的作用是? ()

- (A) 保证电流效率 100% (B) 增大迁移电流
(C) 增大电流效率 (D) 降低迁移速度

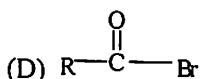
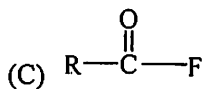
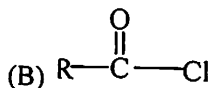
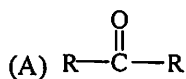
6. 下列结构中哪一种能产生分子磷光? ()



7. 原子发射光谱仪中光源的作用是 ()

- (A) 提供足够能量使试样蒸发、原子化/离子化、激发 (B) 提供足够能量使试样灰化
(C) 将试样中的杂质除去,消除干扰 (D) 得到特定波长和强度的锐线光谱

8. 羰基化合物中, C=O 伸缩振动频率最高者为 ()



9. 气相色谱中, 当下述参数改变时会使色谱峰变窄? ()

- (A) 增大分配比 (B) 流动相速度减小
(C) 提高柱温 (D) 减小相比

10. KIO_4 法氧化 Mn^{2+} 到 MnO_4^- , 然后用分光光度法测定, 选择合适的空白为 ()

- (A) 蒸馏水 (B) 试剂空白 (C) 除 KI 外的试剂空白 (D) 不含 KIO_4 的溶液空白

11. 在进行电位滴定时, 使用 Al^{3+} 标准溶液滴定 F^- , 应选用什么指示电极 ()

- (A) 银电极 (B) 铂电极 (C) 汞电极 (D) 玻璃电极

12. 溶出伏安法可采用工作电极为 ()

- (A) 滴汞电极 (B) 玻璃电极 (C) 银-氯化银电极 (D) 悬汞电极

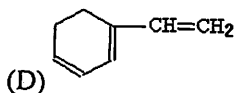
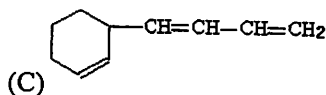
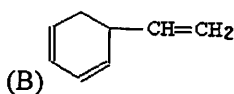
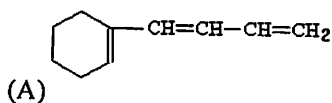
13. 用经典极谱法测定浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Cd^{2+} 时, 为了消除迁移电流, 可采用 ()

- (A) 加入 0.1 mol/L KCl (B) 加亚硫酸钠
(C) 加入明胶 (D) 预电解

14. 电解时, 由于超电位存在, 要使阴离子在阳极上析出, 其阳极电位要比可逆电极电位 ()

- (A) 更负 (B) 两者相等 (C) 无规律 (D) 更正

15. 在紫外光谱中, λ_{max} 最大的化合物是 ()



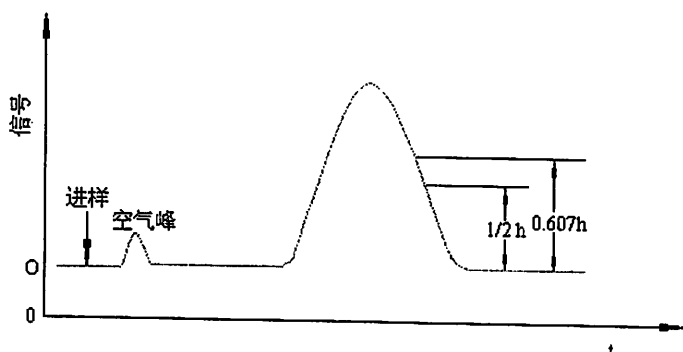
二、填空题（共 20 空，每空 1.5 分，共 30 分）

1. 在荧光光谱中，测量时，通常检测系统与入射光的夹角呈_____度。
2. 在原子吸收分析的理论中，用峰值吸收代替积分吸收的两个基本条件是_____和_____。
3. 毛细管柱气相色谱与填充柱气相色谱在结构流程上 2 个最大的区别是毛细管柱气相色谱采用了_____和_____。
4. 请提出适合分离下列混合物的色谱方法：a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ，选_____； b) $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ 和 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ ，选_____。
5. 用原子发射光谱进行定性分析时，作为谱线波长的比较标尺的元素是_____；此时摄谱仪狭缝宜_____。
6. 钾离子选择电极的选择性系数为 $K_{\text{K}^+,\text{Mg}^{2+}}^{\text{pot}} = 1.8 \times 10^{-6}$ ，当用该电极测浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ K^+ 溶液时，若溶液中有浓度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Mg^{2+} ，由 Mg^{2+} 引起的 K^+ 测定误差为_____。
7. 库仑分析的理论基础是_____；库仑滴定法的“原始基准”是_____。
8. 可见-紫外、原子吸收、红外的定量分析吸收光谱法都可应用一个相同的定律，称为_____。其数学表达式为_____。
9. 当一定频率的红外光照射分子时，应满足的条件是_____和_____才能产生分子的红外吸收峰。
10. 带光谱是由_____产生的，线光谱是由_____产生的。
11. 在气相色谱分析中，为了测定下面组分，请选择合适的检测器。a) 蔬菜中含氯农药的残留量，选_____； b) 酒中水的含量，选_____。

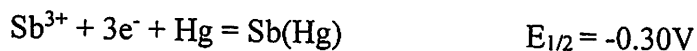
三、问答题（共 8 小题，共 60 分）

1. 乙酰乙酸乙酯有酮式和烯醇式两种互变异构体，在近紫外光谱产生 $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 16$) 和 $\lambda_{\text{max}} = 243 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 16000$) 两个吸收带，试分析每个吸收带对应的吸收带类型，并说明是由哪个异构体贡献的（6 分）

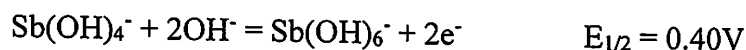
2. (a) 请在色谱流出曲线上标明保留时间、死时间、调整保留时间、半峰宽、峰底宽以及标准偏差。(b) 简述色谱定量分析以及定性分析的基础。(8分)



3. 在强酸性溶液中，锑(III)在滴汞电极上进行下列电极反应而产生极谱波：



- 在强碱性溶液中，锑(III)在滴汞电极上进行下列电极反应而产生极谱波：



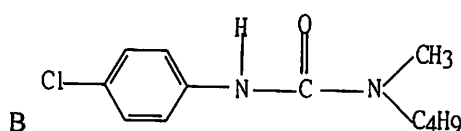
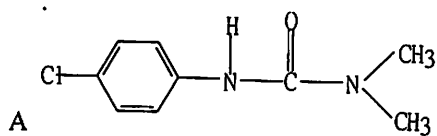
- (a) 滴汞电极在 2 个电极反应中是正极还是负极？是阳极还是阴极？(b) 极化池在这里是原电池还是电解池？(c) 酸度变化时，极谱波的半波电位有没有发生变化？如有变化，则指明变化方向。(8分)

4. 简述生物传感器的基本工作原理，并谈谈你对生物传感器的理解。(8分)

5. 在分子荧光分析法中，以下说法是否正确？请简述每种说法正确或错误的理由。(6分)

- (a) 分子中 π 电子共轭程度越大，荧光越易发生，且向短波方向移动；(b) 与 π 电子体系作用小的取代基引入，对荧光影响不明显；(c) 非刚性分子的荧光强于刚性分子

6. 现分离一含 A 和 B 的试样，键合相有十八硅烷基硅胶和氰基硅胶可供选择，流动相有 60% 甲醇-水和 1% 二氧杂环己烷-己烷可供选择。(a) 若采用正相色谱法，应选用何种固定相和流动相？出峰次序如何？(b) 若采用反相色谱法，应选用何种固定相和流动相？出峰次序有否变化？(c) 何谓正相色谱和反相色谱？(8分)



7. 现有下列分析项目, 你认为有哪些原子光谱法适合这些项目的测定, 简述理由。(6分)

(a) 土壤中微量元素的半定量分析; (b) 土壤中有效硼(即沸水溶性硼)含量的测定, 硼含量大至在 $20\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 数量级; (c) 人发中微量 Pb 的测定。

8. 活性化合物 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ 显示宽的 IR 谱带, 中心吸收在 3300 cm^{-1} 处, 这个化合物的 NMR 谱的 δ/ppm 数据为:

7.18(5H) 宽的单峰; 4.65(1H) 四重峰; 2.76(1H) 单峰; 1.32(3H) 二重峰

试推测该化合物的结构。(10分)

四、计算题 (共3小题, 共30分)

1. 在用 Cu^{2+} 离子电极测定如下组成的电池时, 得电动势值为 0.113V ,

Cu^{2+} 离子电极 | $\text{Cu}(1.5 \times 10^{-4}\text{ mol/L})$ 溶液体积 20mL || SCE

向溶液中加入 5mL NH_3 溶液, 使待测液中 NH_3 浓度保持为 0.1mol/L , 这时测得电动势值为 0.593V , 试求铜氨配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$ 的不稳定常数。(10分)

2. $1.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液在波长 450nm 和 530nm 处的吸光度 A 分别为 0.200 和 0.050 。
 $1.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的 KMnO_4 溶液在 450nm 处无吸收, 在 530nm 处吸光度为 0.420 。今测得某 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KMnO_4 混合液在 450nm 和 530nm 处吸光度分别为 0.380 和 0.710 。试计算该混合液中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KMnO_4 的浓度。假设吸收池长为 1cm 。(10分)

3. 两物质 A 和 B 在 30cm 长的色谱柱上的保留时间分别为 16.4 和 17.63min , 有一不与固定相作用的物质, 其在此柱上的保留时间为 1.30min 。物质 A 和 B 的峰底宽分别为 1.11 和 1.21min 。(10分)
试问:

1) 柱分辨率 R ; 2) 柱平均理论塔板数 n_{av} ; 3) 平均塔板高度 H_{av} ; 4) 若要求 R 达到 1.5 , 则柱长至少应为多少? 5) 不增加柱长, 要求在原来的分析时间内 R 达到 1.5 , 该柱的塔板高度应为多少?

可能用到的公式:

$$E_{\text{膜}} = K \pm \frac{0.059}{n} \ln \left[a_i + K_{ij} (a_j)^{\frac{z_i}{z_j}} \right] \quad (E_{1/2})_c - E_{1/2} = -\frac{0.059}{n} \lg K_c - x \frac{0.059}{n} \lg [L]$$

$$\varphi_i = \varphi^\theta \pm \frac{0.059V}{n} \lg c$$

$$n_{\text{理}} = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2$$

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2$$

$$R = \frac{\sqrt{n_{\text{有效}}}}{4} \cdot \frac{r_{2,1} - 1}{r_{2,1}}$$

$$t_r = \frac{16R^2 H}{u} \left(\frac{r_{2,1}}{r_{2,1} - 1} \right)^2 \frac{(1+k)^3}{k^2}$$