



延安大学

机密

二〇一八年硕士研究生招生考试初试业务课试题

考试科目名称: 分析化学(含仪器分析) 科目代码: 717

适用专业名称: 分析化学

注意事项:

- 1、请将答案直接作答到答题纸上, 作答在试题纸上或草稿纸上无效。
- 2、除答题纸上规定的位置外, 不得在卷面上出现姓名、考生编号或其它标志。
- 3、本试题共 5 页, 满分 150 分, 考试时间 180 分钟。

一、填空题 (共 40 分)

1、指出标定下列标准溶液时的基准物质和指示剂 (4 分)

溶液	NaOH	I ₂	EDTA	AgNO ₃
基准物质				
指示剂				

2、判断下列情况对分析结果的影响 (填偏高、偏低或无影响) (4 分)

- (1) 用吸收了 NaOH 的标准溶液滴定 H₃PO₄ 至第一化学计量点_____。
- (2) 用硼砂标定 HCl 溶液时, 硼砂失去了部分结晶水酸_____。
- (3) 用佛尔哈德法测定 Cl⁻ 时, 未将沉淀过滤也未加 1,2-二氯乙烷; _____。
- (4) 用 K₂Cr₂O₇ 作为基准物质标定 Na₂S₂O₃ 溶液时, 有部分 I₂ 挥发损失了_____。

3、某混合碱溶液 (可能含有 NaOH、Na₂CO₃ 和 NaHCO₃) , 移取 25.00 mL 该碱液, 以 0.1000 mol·L⁻¹ HCl 标准溶液滴定至酚酞褪色, 用去 15.00 mL, 加甲基橙继续滴定, 又消耗该 HCl 溶液 20.00 mL, 此混合碱的组成是为_____和_____, 各组分的浓度各为_____和_____。(4 分)

4、写出下列重量分析法中的换算因数: (2 分)

- (1) 根据 CaO 测定 KHC₂O₄ · H₂C₂O₄, $F =$ _____。
- (2) 根据 Fe₂O₃ 测定试样中的 Fe, $F =$ _____。

5、原子吸收法测量时, 要求发射线与吸收线的_____一致, 且发射线与吸收线相比, _____要窄得多, 产生这种发射线的光源, 通常是_____。(3 分)

6、在紫外吸收光谱中, 由于取代基或溶剂的影响, 使吸收带波长变长的现象称

为_____，是吸收到波长变短的现象称为_____。(1分)

7、单色仪的光谱通带的大小是由_____和_____决定的。(2分)

8、电解过程中的分解电压是指_____。

(2分)

9、在直接电位法中，通常要向溶液中加入_____以保证被测离子的活度系数恒定；在极谱分析中，为了消除迁移电流，要向溶液中加入_____；在控制电流电解中，要向溶液中加入_____防止第二种金属的沉积(4分)

10、紫外吸收光谱法中常用的光源是_____；红外光谱法中常用的光源是_____。(2分)

11、红外光谱图上， 1700 cm^{-1} 附近有一强度很强，宽度中等的吸收峰出现，说明可能是_____基团的_____振动能级跃迁所产生。(2分)

12、色谱分析中，范第姆特方程式说明了_____和_____的关系。(2分)

13、色谱分析中，在其它色谱参数完全相同的条件下，若色谱柱理论塔板数增加一倍，两相邻组分的分离度R增加了_____倍。(2分)

14、火焰原子吸收中，原子化温度对测定有影响，温度过低则_____；温度过高则_____。(2分)

15、高效液相色谱法中的正相色谱和反相色谱的区别在于_____。

(2分)

16、库仑分析法的理论依据是_____；前提条件是_____。(2分)

二、选择题(20 × 1.5 = 30分)

1. 下列有关系统误差的描述，正确的是()

- (A) 系统误差具有随机性 (B) 系统误差在分析中不可避免
(C) 系统误差具有单向性 (D) 系统误差是由一些不确定的偶然因素引起的

2. 根据有效数字运算规则，算式 $(9.25 \times 0.21334) \div (1.200 \times 100)$ 的结果是()

- (A) 0.01645 (B) 0.01644 (C) 0.0164 (D) 0.0165

3. 要判别两个分析结果精密度间是否有显著性差异，应用下列哪些方法检验?()

- (A) F 检验法 (B) t 检验法 (C) Q 检验法 (D) F 检验法加 t 检验法

4. 浓度为 $c\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液的质子平衡方程是()

- (A) $[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ (B) $[\text{H}^+] = [\text{NH}_3] + [\text{CO}_3^{2-}]$

(C) $[H^+] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = [NH_3] + [OH^-]$ (D) $[H^+] + [HCO_3^-] + 2[H_2CO_3] = [NH_3] + [OH^-]$

5. 已知 H_3PO_4 的 $K_{a1} = 7.6 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$, 若以 NaOH 标准溶液滴定 H_3PO_4 , 则第一化学计量点时溶液的 pH 等于 ()

(A) 3.9 (B) 4.7 (C) 7.7 (D) 10.7

6. 配置 pH = 9.0 的酸碱缓冲溶液, 缓冲体系最好选择 ()

(A) 一氯乙酸 ($pK_a = 2.86$) - 一氯乙酸钠 (B) 氨水 ($pK_b = 4.74$) - 氯化铵
(C) 六亚甲基四胺 ($pK_b = 8.85$) - 共轭酸 (D) 醋酸 ($pK_a = 4.74$) - 醋酸钠

7. 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl (氨的 $pK_b = 4.74$) 混合溶液时, 滴定曲线上将出现几个滴定突跃 ()

(A) 4 个 (B) 3 个 (C) 2 个 (D) 1 个

8. $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 约在 $pH \approx 6.4$ 开始沉淀, 若有以下两种情况:

a. 在 pH 4 ~ 5 时, 加入等物质的量的 EDTA 后再调至 $pH \approx 10$; b. 在 $pH \approx 10$ 的氨性缓冲溶液中, 用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 至终点。当两者体积相同时, 试问哪种情况的 $\lg K_{ZnY}'$ 大? ()

(A) 一样大; (B) a 情况下大; (C) b 情况下大; (D) 不能判断

9. 配位滴定中, 金属指示剂的封闭是因为 ()

(A) 金属离子或共存离子与指示剂形成的配合物稳定太高
(B) 指示剂被氧化
(C) 金属离子不与指示剂显色
(D) 金属离子与指示剂形成的配合物水溶性不好

10. 在配位滴定中用返滴定法测定 Al^{3+} 时, 在 pH 5 ~ 6 时返滴定过量的 EDTA 时, 金属离子标准溶液应选用下列哪一种 ()

(A) Ag^+ (B) Zn^{2+} (C) Al^{3+} (D) Ca^{2+}

11. 用一 $KMnO_4$ 标准溶液分别滴定体积相等的 $FeSO_4$ 和 $H_2C_2O_4$ 溶液, 耗用的该 $KMnO_4$ 标准溶液体积相等, 则 $FeSO_4$ 与 $H_2C_2O_4$ 两种溶液浓度间的关系为 ()。

(A) $c_{FeSO_4} = c_{H_2C_2O_4}$ (B) $2c_{FeSO_4} = c_{H_2C_2O_4}$ (C) $c_{FeSO_4} = 2c_{H_2C_2O_4}$ (D) $5c_{FeSO_4} = c_{H_2C_2O_4}$

12. 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中, Ce^{4+}/Ce^{3+} 的条件电势为 1.44 V, Fe^{3+}/Fe^{2+} 的条件电势为 0.68 V, 以 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 时, 最合适的指示剂为 ()

(A) 二苯胺磺酸钠 (条件电势为 0.84 V); (B) 邻苯氨基苯甲酸 (条件电势为 0.89 V)

- (C) 邻二氮菲-亚铁 (条件电势为 1.06 V); (D) 硝基邻二氮菲-亚铁 (条件电势 1.25 V)
13. 用离子选择性电极电位法测定离子活度时, 与测定误差无关的是 ()
- (A) 被测离子的价态 (B) 电动势测量误差 (C) 温度 (D) 溶液搅拌速度
14. 下列参数中, 会引起组分分配系数变化的是 ()
- (A) 色谱柱柱长 (B) 固定相改变
- (C) 流动相流速增加 (D) 相比减小
15. 原子发射光谱是由 () 跃迁产生的
- (A) 辐射能使气态原子外层电子激发 (B) 辐射能使气态原子内层电子激发
- (C) 电热能使气态原子内层电子激发 (D) 电热能使气态原子外层电子激发
16. () 是引起原子吸收光谱背景的主要因素
- (A) 分子吸收和光散射 (B) 吸收线重叠 (C) 光谱通带内存在吸收线 (D) 原子化器内直流发射干扰
17. 用气相色谱法分析永久性气体时, 一般选用 () 检测器。
- (A) 氢焰离子化检测器 (B) 热导池检测器 (C) 电子捕获检测器 (D) 火焰光度检测器
18. 分子荧光测量中, 在下列哪种条件下, 荧光强度与浓度成正比 ()
- (A) 荧光量子产率较大 (B) 在稀溶液中 (C) 在特定的激发波长下 (D) 用高灵敏度的检测器
19. 液相色谱速率方程中, 可忽略的一项是 ()
- (A) 涡流扩散项 (B) 液相传质阻力项 (C) 固相传质阻力项 (D) 分子扩散项
20. 色谱分析中, 增大填料的粒度, 就整体而言, 会是柱效 ()
- (A) 降低 (B) 增高 (C) 不变 (D) 降低或增高

三、计算题 (共 4 题, 50 分)

1. (15 分) 在 $\text{pH} = 10.00$ 的氨性缓冲溶液中含有 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, 以 PAN 作指示剂, 用 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EDTA 滴至终点, 当终点时游离氨的浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 计算终点误差? (已知: $\lg K_{\text{CuY}} = 18.80$, $\text{pH} = 10$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45$, Cu^{2+} 的水解效应可忽略, $\text{pCu}_{\text{ep}} = 13.8$, Cu^{2+} - NH_3 配合体系的 $\lg \beta$ 分别为: $\lg \beta_1 = 4.31, \lg \beta_2 = 7.98, \lg \beta_3 = 11.02, \lg \beta_4 = 13.32, \lg \beta_5 = 12.86$)

2. (15分) 称取软锰矿 0.1000 g。试样经 Na_2O_2 分解后, 得到 MnO_4^{2-} , 煮沸溶液以除去过氧化物。酸化溶液, 此时 MnO_4^{2-} 歧化为 MnO_4^- 和 MnO_2 。滤去 MnO_2 , 用 $0.1012 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ 标准溶液滴定, 用去 25.80 mL。计算试样中 MnO_2 的含量 ($M(\text{MnO}_2) = 86.94$)。

3. (10分) 计算 CaF_2 沉淀在 $\text{pH} = 2.0$ 的 HCl 溶液中的溶解度。(已知 CaF 的 $K_{\text{sp}} = 3.2 \times 10^{-11}$, HF 的 $K_{\text{a}} = 3.5 \times 10^{-4}$)。

4. (10分) 分析血清中钾的质量浓度时, 6次测定结果分别为: 0.160, 0.152, 0.155, 0.154, 0.153, 0.156 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。计算: (1) 相对平均偏差? (2) 标准偏差? (3) 平均值的标准偏差? (4) 置信度为 95%时平均值的置信区间。已知 $n = 6$, $P = 0.95$ 时, $t = 2.57$ 。

四、简答题 (共 6 题, 30 分)

1. (5分) 简述原子吸收光谱法定量分析的依据及其定量分析的特点。
2. (5分) 气相色谱定量分析中, 什么情况下可用归一化法定量? 什么情况下需用内标法定量? 为什么要引入定量校正因子?
3. (5分) 简述朗伯-比尔定律和摩尔吸收系数的物理意义?
4. (5分) 什么是荧光的激发光谱? 什么是荧光的发射光谱?
5. (5分) 从色谱图 (色谱流出曲线上) 可以获得哪些信息?
6. (5分) 气相色谱操作中, 为什么要采用程序升温?