

中山大学

二〇〇四港澳台人士攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码： 474

科目名称： 分析化学

考试时间： 4月25日上午

化学分析部分（计85分）

一、选择题（30小题，30分）请将正确答案的号码按顺序写在答卷纸上，标明题号。

1. 在符合朗伯-比尔定律的范围内，有色物的浓度、最大吸收波长、吸光度三者之间的关系是：
 - A. 增加、增加、增加
 - B. 减少、不变、减小
 - C. 减小、增加、增加
 - D. 增加、不变、减小
2. 下列说法正确的是：
 - A. 透光率与浓度成直线关系；
 - B. 摩尔吸收系数随波长而改变；
 - C. 比色法测定 FeSCN^{2+} 时，选用红色滤光片；
 - D. 玻璃棱镜适用于紫外光区；
3. 测定纯金属中的锰时，在酸性溶液中以 KIO_4 氧化 Mn^{2+} 成 MnO_4^- 以分光光度法测定，若测定试样中锰时，其参比溶液为：
 - A. 蒸馏水
 - B. 含 KIO_4 的试样溶液；
 - C. KIO_4 溶液
 - D. 不含 KIO_4 的试样溶液
4. 在分光光度法分析中，常出现工作曲线不过原点的情况。下列说法中不会引起这一现象的是：
 - A. 测量和参比溶液所用吸收池不对称；
 - B. 参比溶液选择不当；
 - C. 显色反应的灵敏度太低；
 - D. 显色反应的检测下限太高。
5. 用普通分光光度法测得标液 C_1 的透光率为 20%，试液的透光率为 12%；若以示差分光光度法测定，以 C_1 为参比，则试液的透光度为：
 - A. 40%
 - B. 50%
 - C. 60%
 - D. 70%

6. 质量相同的 A、B 两种物质，其摩尔质量 $M(A) > M(B)$ 。经相同方式显色测量后，所得吸光度相等，则它们的摩尔吸收系数之间关系是：

- A. $\epsilon(A) > \epsilon(B)$
- B. $\epsilon(A) < \epsilon(B)$
- C. $\epsilon(A) = \epsilon(B)$
- D. $\epsilon(A) = 1/2 \epsilon(B)$

7. 已知 $\text{Ar}(\text{Mn})=55.0$ ，准确称取含锰试样 2.00g，处理成 100.0 mL 溶液。取出 25.00 mL 溶液，将其中的 Mn^{2+} 用 KIO_4 氧化为 MnO_4^- ，稀释至 100 mL，在波长 515nm 处用 2.00 cm 吸收池，测得吸光度为 0.62。已知 MnO_4^- 的 $\epsilon_{515}=2235 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ 。则该试样中锰的百分含量为：

- A. 0.152%
- B. 1.52%
- C. 0.038%
- D. 0.0152%

考生须知
全部答案一律写在答题纸上
上，答在试题纸上的不得分！
答题要写清题号，不必抄题。

8. 有色络合物的吸光度与下述因素无关的是：

- A. 入射光的波长
- B. 比色皿的厚度
- C. 有色络合物的浓度
- D. 络合物的 $\lg \alpha_a$ 的大小

9. 在含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液中，加入下述何种溶液， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位将降低（不考虑离子强度影响）：

- A. 邻二氮菲
- B. HCl
- C. NH_4F
- D. H_2SO_4

10. 若两电对在反应中电子转移数分别为 1 和 2，为使反应完全程度达到 99.9%，两电对的条件电位差至少应大小：

- A. 0.09V
- B. 0.27V
- C. 0.36V
- D. 0.18

11. 用 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} 时，下列有关滴定曲线的叙述中，不正确的是：

- A. 滴定百分率为 100% 处的电位为 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对的条件电位；
- B. 滴定百分率为 50% 处的电位为 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对的条件电位
- C. 滴定百分率为 200% 处的电位为 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电位
- D. 滴定百分率为 25% 处的电位为 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对的条件电位。

12. 在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中， $E^\ominus(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})=1.44\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.68$ ，以 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 时，最适宜的指示剂为：

- A. 二苯胺磺酸钠 ($E^\ominus_{1/2}=0.84\text{V}$)
- B. 邻苯氨基苯甲酸 ($E^\ominus_{1/2}=0.89\text{V}$)
- C. 邻二氮菲-亚铁 ($E^\ominus_{1/2}=1.06\text{V}$)
- D. 硝基邻二氮菲-亚铁 ($E^\ominus_{1/2}=1.25\text{V}$)

13. 用 0.02mol/L KMnO_4 溶液滴定 0.1mol/L Fe^{2+} 溶液和用 0.002mol/L KMnO_4 溶液滴定 0.01mol/L Fe^{2+} 溶液两种情况下滴定突跃的大小将：

- A. 相同
- B. 浓度大的滴定突跃就大
- C. 浓度小的滴定突跃就大
- D. 无法判断

14. 用氧化还原法测定钡的含量时，先将 Ba^{2+} 沉淀为 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ，过滤、洗涤后溶解于酸，加入过量 Kl ，析出的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定，则 BaCl_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的物质的量之比为：

- A. 1:2 B. 1:12
C. 1:3 D. 1:6

15. 沉淀的类型与定向速度有关，定向速度的大小主要相关的因素是：

- A. 离子大小; B. 物质的极性;
C. 溶液的浓度; D. 相对过饱和度;

16. 在沉淀形成过程中，与待测离子的半径相近的杂质离子常与待测离子一道与构晶离子形成：

- A. 吸留; B. 混晶; C. 包藏 D. 后沉淀

17. CaF_2 沉淀在 pH=3 溶液中的溶解度较 pH=5 溶液中的溶解度：

- A. 小 B. 大 C. 相等 D. 可能大可能小

18. pH=4 时用莫尔法滴定 Cl^- 含量，将使结果：

- A. 偏高 B. 偏低 C. 忽高忽低 D. 无影响

19. 用佛尔哈德法测定 Cl^- 时，未加硝基苯保护沉淀，分析结果会：

- A. 偏高 B. 偏低 C. 无影响

20. 已知 BaCO_3 的 $K_{\text{sp}}=5.1 \times 10^{-9}$, H_2CO_3 的 $K_{\text{a1}}=4.2 \times 10^{-7}$, $K_{\text{a2}}=5.6 \times 10^{-11}$ ，则 BaCO_3 沉淀在 0.010 mol/L NaHCO_3 溶液中的溶解度 (mol/L) 为：

- A. 4.5×10^{-4} B. 4.5×10^{-5} C. 4.5×10^{-6} D. 9.0×10^{-5}

21. 以 0.05000 mol/L HCl 标准溶液滴定 50.00 mL 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液，终点时消耗 20.00 mL，则 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 为：

- A. 1.6×10^{-6} B. 2.0×10^{-6} C. 4.0×10^{-6} D. 8.0×10^{-6}

22. EDTA 的 $pK_{\text{a1}} \sim pK_{\text{a6}}$ 分别为：0.9, 1.6, 2.0, 2.67, 6.16, 10.26。今在 pH=13.0 时，以 EDTA 滴定同浓度的 Ca^{2+} 。以下叙述正确的是：

- A. 滴定至 50% 时, $\text{pCa}=\text{pY}$ B. 滴定至化学计量点时, $\text{pCa}=\text{pY}$
C. 滴定至 150% 时, $\text{pCa}=\text{pY}$ D. 以上说法都不正确

23. 以 EDTA 为滴定剂，下列叙述中哪一种错误是：

- A. 在酸度较高的溶液中，可以形成 MHY 络合物;
B. 在碱性较高溶液中，可形成 MOHY 络合物;
C. 不论形成 MHY 或 MOHY，均有利于滴定反应;
D. 不论溶液 pH 值的大小，只形成 MY 一种形式络合物。

24. 以 EDTA 滴定金属离子 M，影响滴定曲线化学计量点后突跃范围大小，哪一种说法是正确的：

- A. 金属离子 M 的络合效应; B. 金属离子 M 的浓度;
C. EDTA 的酸效应; D. 金属离子 M 的浓度及其络合效应

25. 在 pH=10 的氨性缓冲溶液中，以 EDTA 滴定 Zn^{2+} 至化学计量点时，以下关系式中哪一个是正确的：

- A. $\text{pZnsp}=\text{pZn' sp} + \lg \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)}$; B. $\text{pZnsp}=\text{pZn' sp} - \lg \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)}$
C. $\text{pZnsp}=\lg \text{Zn' sp} + \lg \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)}$; D. $\text{pZnsp}=\text{pZn' sp} + \lg \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)}$

26. 用含有少量 Ca^{2+} 的蒸馏水配制 EDTA 溶液，于 pH=5.0, 用锌标准溶液标定 EDTA 溶液的浓度，然后用上述 EDTA 溶液于 pH=10.0 滴定试样中 Ca^{2+} 的含量。问对测定结果的影响是：

- A. 偏高; B. 偏低 C. 基本上无影响
A. 在 pH=10 的氨性溶液中直接加入三乙醇胺;
B. 于酸性溶液中加入 KCN，然后调至 pH=10;
C. 于酸性溶液中加入三乙醇胺，然后调至 pH=10 的氨性溶液;
D. 加入三乙醇胺，不需要考虑溶液的酸碱性。

28. 含有 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子的混合溶液流过阳离子交换树脂柱时，最先流出交换柱的离子是：

- A. Zn^{2+} , B. Ni^{2+} , C. Fe^{3+} , D. Cu^{2+}

29. 使用纸色谱法分离 A 和 B 两组分，测得 $RF(A)=0.40$, $RF(B)=0.60$ ，已知从原点到前者的距离为 20cm，则 A 和 B 两斑点的距离为：

- A. 4.0; B. 2.4; C. 2.0; D. 1.6

30. 使用等体积萃取法萃取某一化合物，要求一次萃取 90% 以上，此萃取体系的分配比最小应为：

- A. 90; B. 9; C. 50; D. 10

二、简答题 (2 小题，共 16 分)

1 误差与偏差、准确度与精密度的关系；

2 滴定分析、重量分析和吸光光法的主要误差来源及消除方法。

三、计算题 (2 题，共 24 分)

1. (14 分) 蛋壳的主要成分是 CaCO_3 ，其次是 MgCO_3 、蛋白质、色素等。为测定其中钙的含量，洗净蛋壳，加水煮沸约 5 min，置于蒸发皿中用小火烤干，研细。

(1) 称取 0.3 g (设为 0.3000 g) 蛋壳样品，置于锥形瓶中逐滴加入已知浓度 c(HCl) 的盐酸 40.00 mL，而后用小火加热使之溶解，冷却后加 2 滴甲基橙溶液，用已知浓度 c(NaOH) 回滴，消耗 V(NaOH) mL 达终点。

- ① 写出计算钙含量的算式。

② 计算得到的是钙的含量吗?

③ 是原蛋壳中钙的含量吗?

(2) 称取 0.3 g (设为 0.3000 g) 蛋壳样品, 用适量强酸溶解, 然后加 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 得沉淀, 经过滤、洗涤, 沉淀溶于 H_2SO_4 溶液, 再用已知浓度 $c(\text{KMnO}_4)$ 滴定 (生成 Mn^{2+} 和 CO_2), 消耗 $V(\text{KMnO}_4)$ mL 达到终点。

① 写出计算钙含量的算式;

② 此法求得的钙含量略低于上法。为什么?

2. (10分). 1,5-二(2-羧基苯)-3-苯甲酮(简写BCPF)是新合成的 Cu^{2+} 的良好显色剂, 已知它与 Cu^{2+} 形成的配合物的最大吸收波长为560 nm。配合物溶液的吸光度值A与配合物的组成、稳定性以及溶液pH值对配合物稳定性的影响, 实验得到下面两条曲线:

曲线1: 溶液吸光度A随 Cu^{2+} 总浓度 $c(\text{Cu}^{2+})$ 和BCPF总浓度 $c(\text{BCPF})$ 变化的曲线(图1): 各溶液的pH值相同, 改变 $c(\text{Cu}^{2+})$ 和 $c(\text{BCPF})$, 且使 $c(\text{Cu}^{2+}) + c(\text{BCPF}) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 测定各吸光度值。以

吸光度A对 Cu^{2+} 总浓度 $c(\text{Cu}^{2+})$ 、BCPF总浓度 $c(\text{BCPF})$ 作图(图1)。

曲线2: 配制一系列 $c(\text{Cu}^{2+})$ 、 $c(\text{BCPF})$ 相同而pH值不同的该配合物溶液, 测定各溶液的pH值与在560 nm的吸光度值的关系, 以A对pH作图(图2)。

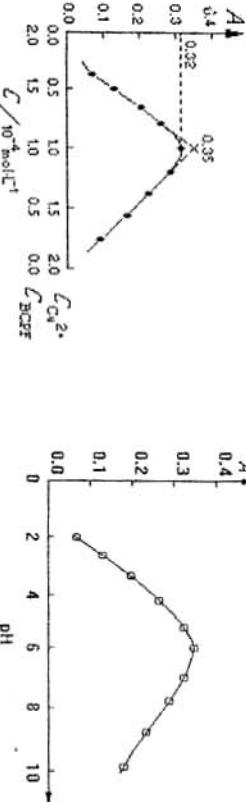


图1. 曲线1

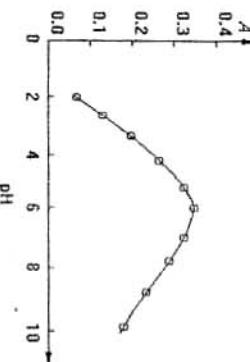


图2. 曲线2

请回答:

(1) 确定在配合物中 Cu^{2+} 与BCPF的物质的量之比(摩尔比), 给出判定依据。

(2) 说明pH值对该配合物稳定性的影响, 分析其原因。

(3) 计算曲线1的实验条件下该配合物的表观稳定常数 K_a 。

四、设计题 (15分)

试设计—最简便的分析方案测定铜合金中铜的含量, 要求写出原理、反应式和分析步骤。

仪器分析部分 (65分)

五、选择题 (每题1分, 共10分)

1. 光谱项 ${}^3\text{D}$ 的多重性、可取的内量子子数个数及其统计权重分别是:

A) 1—1— (3) B) 1—2— (3, 5)

C) 3—3— (3, 5, 7) D) 3—5— (3, 5, 7, 9, 11)

2. 价电子数为3的原子, 其可能的光谱多重性为:

A) 双线; B) 单线, 三重线;

C) 双线, 四重线; D) 单线, 双重线, 五重线

3. 使用经典发射光谱光源分析某稀土矿物时, 检测限从低到高的大致顺序是:

A) 直流电弧、低压交流电弧、高压火花;

B) 直流电弧、高压火花、低压交流电弧;

C) 高压火花、低压交流电弧、直流电弧;

D) 高压火花、直流电弧、低压交流电弧。

4. 一般来说, 使用阳极板为检测器, 对某一矿物样品进行定性全分析的最佳步骤是:

A) 高电流起弧-曝光-停弧-板移; 重装样品-中电流起弧-曝光-停弧-板移; 再装填样品, 高电流起弧-曝光-至样品烧尽。

C) 低电流起弧-曝光-板移-中电流再起弧-曝光-板移-高电流再起弧-曝光-至样品烧尽

D) 低电流起弧-曝光-板移并同时增至中电流-曝光-再板移并增至高电流-曝光-至样品烧尽

5. 在恒电流电解分析中, 为了防止干扰, 可向被测液加入:

A) 支持电解质; B) 惰性电解质

C) 电中性物质 D) 阳极去极剂或阴极去极剂

6. 我们知道, 分子的n轨道极性最大, π^* 次之, π 最小。当含n- π^* 跃迁和 $\pi-\pi^*$ 跃迁的分子溶于极性溶剂中时, 其分子吸收光谱分别发生:

A) 红移, 紫移; B) 红移, 红移; C) 紫移, 紫移; D) 紫移, 红移

7. 傅立叶红外(FT-IR)光谱仪的组成:

A) 硅碳棒-试样吸收池-单色器-热释电检测器-计算机

B) 硅碳棒-单色器-试样吸收池-热电偶-计算机

C) Nernst 灯-Michelson 干涉仪-试样吸收池-碲镉汞检测器-计算机

D) Nernst 灯-试样吸收池-Michelson 干涉仪-热释电检测器-计算机

8. 对于分子的NMR谱，下列哪种说法是正确的？

- A) $\text{CH}_3(\text{a})\text{CH}_3(\text{b})\text{CH}_3(\text{c})\text{-Br}$ 中 a, b, c 三种质子因偶合分别产生 3, 6, 3 重峰；
- B) $\text{Cl}-\text{CH}_2(\text{a})-\text{CH}_2(\text{b})-\text{Cl}$ 中 a, b 两种质子因偶合而分别产生 3, 3 重峰；
- C) $\text{Cl}-\text{CH}_2(\text{a})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{b})$ 中 a, b 两种质子因偶合而分别产生 3, 3 重峰；
- D) $\text{CH}_3(\text{a}) > \text{CH}_3(\text{c})-$ 中，a, b, c 三种质子因偶合分别产生 2, 2, 7 重峰

9. 几种极谱分析方法中，有关电解池施加电压的方式，下列哪种叙述是正确的？

- A) 单扫描极谱：滴汞生长前期，于两电极间加一锯齿形脉冲电压 (0.2 V/min)；
- B) 交流极谱：在经典直流极谱化电压上叠加一小振幅的高频 (225-250Hz) 正弦电压 (几μV 到几十μV)；
- C) 方波极谱：在经典直流极化电压上叠加一小振幅的低频 (50Hz) 方波电压 (通常不大于 50mV)；
- D) 脉冲极谱：滴汞生长后期某一时间，于一缓慢变化的直流电压上叠加一个持续时间较长 (40-80 ms) 的方形单脉冲电压。

10. 极谱波形成的根本原因是：

- A) 梯表面的不断更新；
- B) 电极表面附近产生浓差极化；
- C) 电化学极化的存在；
- D) 被测物向电极表面的扩散

六、判断对错（正确的打√，打错的打×。每题 0.5 分，共 10 分）

- 1. 发射光谱分析中，光源温度越高，产生的原子光谱线强度越大。
2. 原子光谱背景干扰包括分子辐射、谱线扩散、固体连续辐射、轫致辐射、离子和电子的复合等，但与狭缝宽度无关。
- 3. 与光栅分光相比，棱镜分光不足之处在于色散光谱排列的非均匀性。然而，对某一棱镜分光仪而言，其色散率和分辨率仍为常数。
- 4. 发射光谱定量分析中常使用的内标法。具体步骤是：在试样中加入已知的、不同含量的待测组分，配成系列。以此绘制标准曲线并外推至与横轴的交点，便可求出试样中待测物含量。
- 5. AAS 分析中，如果可以获得积分吸收值，则可进行所谓的绝对分析。
- 6. 据 Boltzman 分布公式，温度是影响处于激发态和基态原子数比值的重要因素。但温度对 AAS 分析结果的影响比对 AES 分析结果的影响要小得多。
- 7. Doppler 谱线变宽亦称碰撞变宽。它是因原子的无规则热运动并碰撞引起的。
- 8. 色谱峰的形状可用塔板理论说明：色谱峰的展宽则可用速率理论解释。
- 9. 对某混合有机物进行 GC 分离分析，设定气化室温度为 250°C；柱温 250°C；检测器温度为 270°C；进样量为 1 μL。

10. 对于气相色谱分析质量型检测器（如FID），在进样量一定时，当载气流速增加时，色谱峰高增加、峰形变窄，但峰面积保持不变，因此定量分析采用峰面积为宜。

11. 恒电流库仑分析也称库仑滴定，为保证电流效率 100%，应在电解液中加入去极剂。

12. 极谱分析常采用三电极系统。此时，由于通过的电解电流 i 易从工作电极 W 和辅助电极 C 电路上获得，而工作电极电位 φ_w 可从工作电极与参比电极电路中获得，因此易获得 $i-\varphi_w$ 极谱曲线。

13. 不断增长的滴汞——溶液界面上的双电层的充电过程产生电容电流。

14. 当毛细管特性常数一定时，扩散电流与汞柱高度成正比，因此汞瓶的面积要大，以防止在测定过程中汞柱高度有明显的变化。

15. 电解池中发生氧化反应的为阳极，发生还原反应的为阴极。

16. 火花光源最适于含量较高、熔点较低、易挥发试样中难激发元素的定量分析。

17. 单聚焦质谱计仅能实现能量聚焦，而双聚焦质谱除可实现能量聚焦外，还可实现方向聚焦，因而具有更高的分辨率。

18. 在电位分析中，是在通过的电流接近于零的条件下，测量指示电极的平衡电位；而在电解或库仑分析，极谱或伏安分析中，工作电极是有电流通过的。

19. 对填充柱和毛细管色谱柱来说，二者在进样量上并没有什么太大的分别。一般使用较大的进样量，因为色谱灵敏度与进样量成正比。

20. 在某些质谱图解析中，可根据“氮律”判断质谱峰是否分子离子峰。

七、填空题（每空 1 分，共 10 分）

- 1. 在直接电位法中，通常要向原电池中加入_____以保证活度系数恒定；在恒电流电解法中，为防止在电沉积一种金属离子时第二种金属离子不干扰，需向电解池中加入_____；在极谱分析中，向电解池中加入_____，可消除迁移电流。
- 2. 玻璃电极内阻和测试仪表的输入阻抗分别为 $10^8 \Omega$ 和 $10^{10} \Omega$ ，则产生的测量误差是_____分，配成系列。以此绘制标准曲线并外推至与横轴的交点，便可求出试样中待测物含量。
- 3. 以 pH 玻璃电极测量 $\text{pH} > 14$ 的溶液时，pH 测量值往往偏_____。
- 4. 在极谱分析中，当回路的电阻较大或电解电流较大时，极谱电极系统（装置）多采用_____。
- 5. 在使用萃取或吸附等方法分离样品时，往往在进样器和色谱柱之间加一_____，以保护分离柱被强保留物质对分离柱的污染；在离子色谱中常在分离柱和检测器（通常为电导检测器）之间加一_____，以防高电导的物质对检测器响应的干扰。
- 6. 反相键合色谱是以_____作流动相的；正相键合色谱则以_____为流动相。

八、简答题（每题 5 分，共 15 分）

1. 试述 ICP 光源的形成过程并解释：与经典光源相比，为什么 ICP 光源具有高的稳定性以及低的检测限？
2. 解释红外吸收光谱的实际峰数通常比理论计算所得的振动数少的原因。
3. 为什么空心阴极灯发射的谱线具有强度较高、半峰宽小且光谱背景小的特点？

九、计算题（共 20 分）

1. 倒线色散率为 1.5 nm/mm 的光栅单色仪用来分辨 Na 双线 ($589.0, 589.6 \text{ nm}$)，理论上所需的狭缝宽度为多少？（5 分）
2. 从色谱图上测得组分 X 和 Y 的保留时间分别为 10.52 和 11.36 min ，两峰的峰底宽分别为 0.38 和 0.48 min ，问两峰可否完全分开？（5 分）
3. 试分别计算激发温度为 2500 和 2550K 时，处于 $3p$ 激发态的 Na 原子数与 $3s$ 基态的 Na 原子数之比（假设 $3p-3s$ 跃迁产生的 Na 双线的平均波长为 589.3 nm ）。该计算结果可说明什么问题？已知：光速 $C=3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ ；普朗克常数 $h=6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, Boltzman 常数 $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。（10 分）