

中国海洋大学 2020 年硕士研究生招生考试试题

科目代码: 619 科目名称: 分析化学 (含仪分)

一、选择题 (共 15 题, 每题 2 分, 共 30 分)

1. 在无系统误差时, 能提高分析结果准确度的表述是 ()
A、选用灵敏度高的仪器 B、几份试样的质量相同
C、平行实验的操作完全一样 D、适当增加平行测定的次数
2. 现有一含 H_3PO_4 和 NaH_2PO_4 的溶液, 用 NaOH 标准溶液滴定至甲基橙变色, 滴定体积为 a (mL)。同一溶液若改用酚酞作指示剂, 滴定体积为 b (mL)。则 a 和 b 的关系是 ()
A、 $a > b$ B、 $b = 2a$ C、 $b > 2a$ D、 $a = b$
3. 下列哪种溶剂, 能使 HAc 、 H_3BO_3 、 HCl 和 H_2SO_4 四种酸显示出相同的强度? ()
A、纯水 B、液氨 C、甲基异丁酮 D、乙醇
4. 称取相同质量 As_2O_3 两份, 分别处理为 NaAsO_2 溶液。其中一份溶液酸化后用 0.02000 mol/L KMnO_4 溶液滴定, 另一份在弱碱性介质中以 I_2 溶液滴定, 滴定至终点时两种滴定剂消耗体积恰好相等, 则 I_2 溶液的浓度 (单位 mol/L) 是 ()
A、0.02500 B、0.2000 C、0.1000 D、0.0500
5. 今有两份相同浓度的 Zn^{2+} 溶液, 分别为 $\text{pH} = 10.0$ 的氨性缓冲溶液和 $\text{pH} = 5.5$ 的六次甲基四胺缓冲溶液。对 pZn 值的大小叙述正确的是 ()
A、 pZn 值相等 B、前者的 pZn 值大于后者的 pZn 值
C、前者的 pZn 值小于后者的 pZn 值 D、上述三种情况均不正确
6. 在以下四种跃迁形式中, 能级间能量差最小的是 ()
A、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ B、 $\pi \rightarrow \pi^*$ C、 $n \rightarrow \pi^*$ D、 $\sigma \rightarrow \sigma^*$
7. 某一个含氧化合物的 IR 图在 $3600 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 有吸收峰, 下列化合物最可能的是 ()
A、 CH_3CHO B、 CH_3COCH_3 C、 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ D、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$
8. 在下面四个结构式中, 具有下划线的质子的屏蔽常数最大的是 ()
A、 CH_3CH_3 B、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ C、 $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ D、 CH_4
9. 下列各类化合物中碳核化学位移最大的是 ()
A、苯环上的碳 B、酸酯羰基碳 C、醛酮羰基碳 D、与氧相连的饱和碳
10. 一个酯的质谱图有 $m/z = 74$ (70%) 的强离子峰, 下面哪个化合物结构与此观察值最为一致 ()
A、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ B、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$
C、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ D、(A)或(C)

特别提醒: 答案必须写在答题纸上, 若写在试卷或草稿纸上无效。

11. 对某一组分来说, 在一定的柱长下, 色谱峰的宽或窄主要决定于组分在色谱柱中的 ()
A、保留值 B、分配比 C、扩散速度 D、理论塔板数
12. 在极谱分析中极限电流是 ()
A、迁移电流与扩散电流之和 B、残余电流与扩散电流之和
C、残余电流与迁移电流之和 D、迁移、残余及扩散电流之和
13. GC 分析中, 直接表征组分在固定相中停留时间长短的参数是 ()
A、死时间 B、调整保留时间 C、相对保留值 D、保留指数
14. 以下哪种检测器属于 HPLC 分析中的通用型检测器 ()
A、电导检测器 B、紫外检测器 C、荧光检测器 D、示差折光检测器
15. AES 定量分析常用内标法, 其目的是为了 ()
A、提高灵敏度 B、减小背景 C、提高准确度 D、减少化学干扰

二、填空题 (共 14 题, 每空 1 分, 共 30 分)

1. 在滴定分析中所用标准溶液浓度不必过大, 其原因是___; 也不宜过小, 其原因是___。
2. 若以金属锌为基准物质, 以二甲酚橙为指示剂标定 EDTA 溶液, 而配制 EDTA 的水中含有 Ca^{2+} , 用此标定后的 EDTA 溶液测定 CaCO_3 试剂纯度, 其结果___。(指偏高, 低或无影响)
3. 将 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L NaF}$ 溶液与 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L Fe}^{3+}$ 的强酸性溶液等体积混合后, 溶液的 $\text{pH}=1.0$ 。此时铁络合物的主要存在形式是___。(已知 HF 的 $\text{pK}_a = 3.2$, Fe^{3+} -F 络合物的 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_3$ 分别为 5.3, 9.3, 12.1)
4. 某溶液中弱酸的浓度为 $c(\text{HA})$, 其共轭碱的浓度为 $c(\text{A}^-)$, 该溶液的最大缓冲容量(β_{\max})应等于___。(写出计算式)
5. 采用蒸馏法测定 NH_4^+ 时预处理的方法是___。若用 HCl 溶液吸收, 采用 NaOH 标准溶液为滴定剂时应选___为指示剂, 若滴定至 $\text{pH} = 7$, 终点误差为___值 (指正或负)。若改用 H_3BO_3 吸收, 应采用___为滴定剂。
6. 用间接碘量法测定 BaCl_2 纯度时, 先将 Ba^{2+} 沉淀为 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, 洗涤后溶解并酸化, 加入过量的 KI, 然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 则 BaCl_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的计量比关系 $[n(\text{BaCl}_2):n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]$ 是___。
7. AES 分析 3 种经典光源中, 蒸发温度最高的是___, 激发温度最高的是___。
8. 原子光谱分析一般只能确定试样物质的___, 而不能给出试样物质的___。
9. 荧光光度计和分光光度计的主要区别在于___, 磷光光度计和荧光光度计的主要区别在于___。
10. AES 分析中, 吸光度值在___时, 测定准确度较高; 而在 UV-Vis 光度法分析中, 吸光度

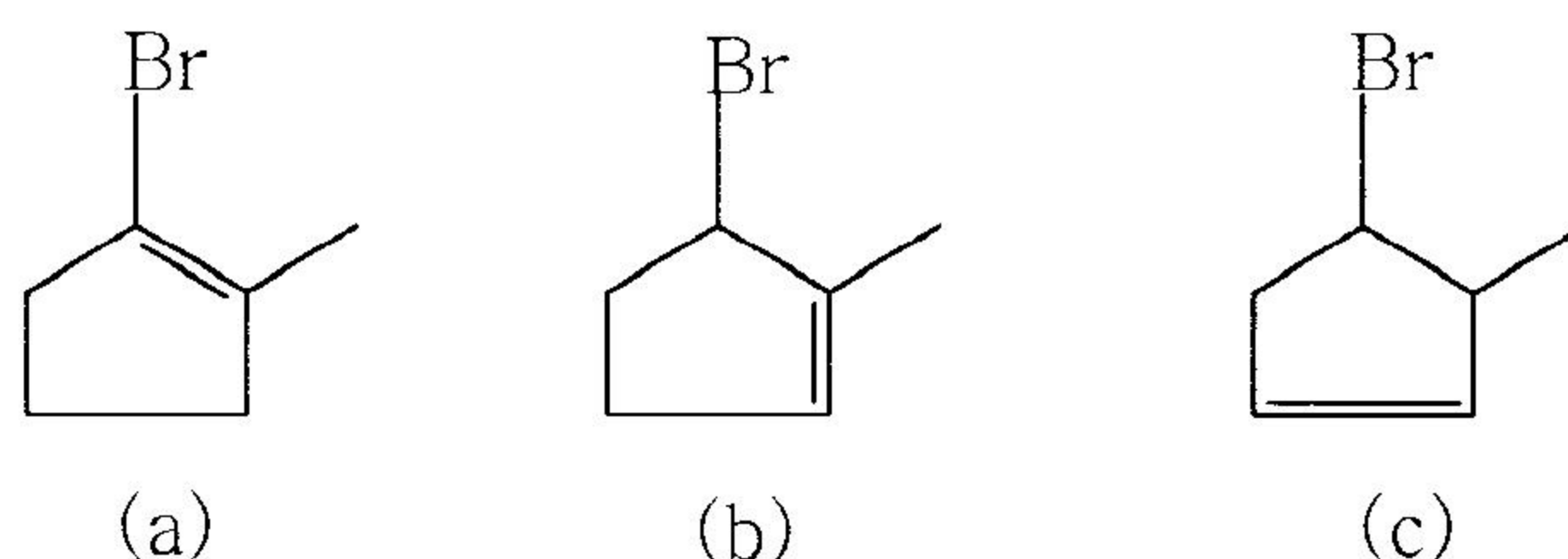
特别提醒: 答案必须写在答题纸上, 若写在试卷或草稿纸上无效。

值在__为宜。

11. AAS 分析中，常见的干扰效应主要有__、__、__、__和背景吸收干扰。
12. 一台 GC 分析仪的温控系统至少要控制__、__、__这三处的温度。
13. 阴极溶出伏安分析中，被测物质在富集过程是__，溶出过程是__；而在阳极溶出伏安分析中，富集过程是__，溶出过程是__。（氧化、还原或无反应）
14. 用离子选择性电极以“一次标准加入法”进行定量分析时，加入标准溶液的体积要小、浓度要高，这样做的目的是__。

三、简答题（共 8 题，共 50 分）

1. 写出下列溶液的质子平衡方程（4 分）
 - (1) 硼砂溶液 (c)
 - (2) H_2SO_4 (c) + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液
2. 在下列情况下的分析结果，是偏高、偏低还是无影响，原因是什么？（6 分）
 - (1) 用佛尔哈德法测定 Cl^- 时，未加硝基苯或未进行沉淀过滤；
 - (2) 用佛尔哈德法测定 I^- 时，先加入铁铵矾指示剂，再加入过量 AgNO_3 后才进行滴定。
3. 极谱法测定 MgCl_2 溶液中的镉离子，首先取试液 5 mL 加入 0.04% 明胶 5 mL，用水稀释至 50 mL，倒出部分溶液于电解池中，通氮气 5-10min，于 -0.3~-0.9V 电位间记录极谱图。请问：（4 分）
 - (1) 加入明胶和通氮气的作用分别是什么？
 - (2) 能否用还原铁粉或通 CO_2 代替通氮气，为什么？
4. 分子发光光谱中，激发波长、荧光发射波长、磷光发射波长大小顺序如何？并解释原因。另外，激发光谱和发射光谱的形状分别取决于什么？（6 分）
5. 目前的 GC 仪多使用毛细管色谱柱，它与填充柱 GC 仪结构不同，分别在进样口和色谱柱后增加了两个装置，分别是什么？他们的作用又分别是什么？（4 分）
6. 何为梯度洗脱，适用于哪些样品的分析？与程序升温有什么异同？（6 分）
7. 化合物 (a)、(b)、(c) 结构如下，这三个异构体的 IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱各有什么区别。（6 分）



特别提醒：答案必须写在答题纸上，若写在试卷或草稿纸上无效。

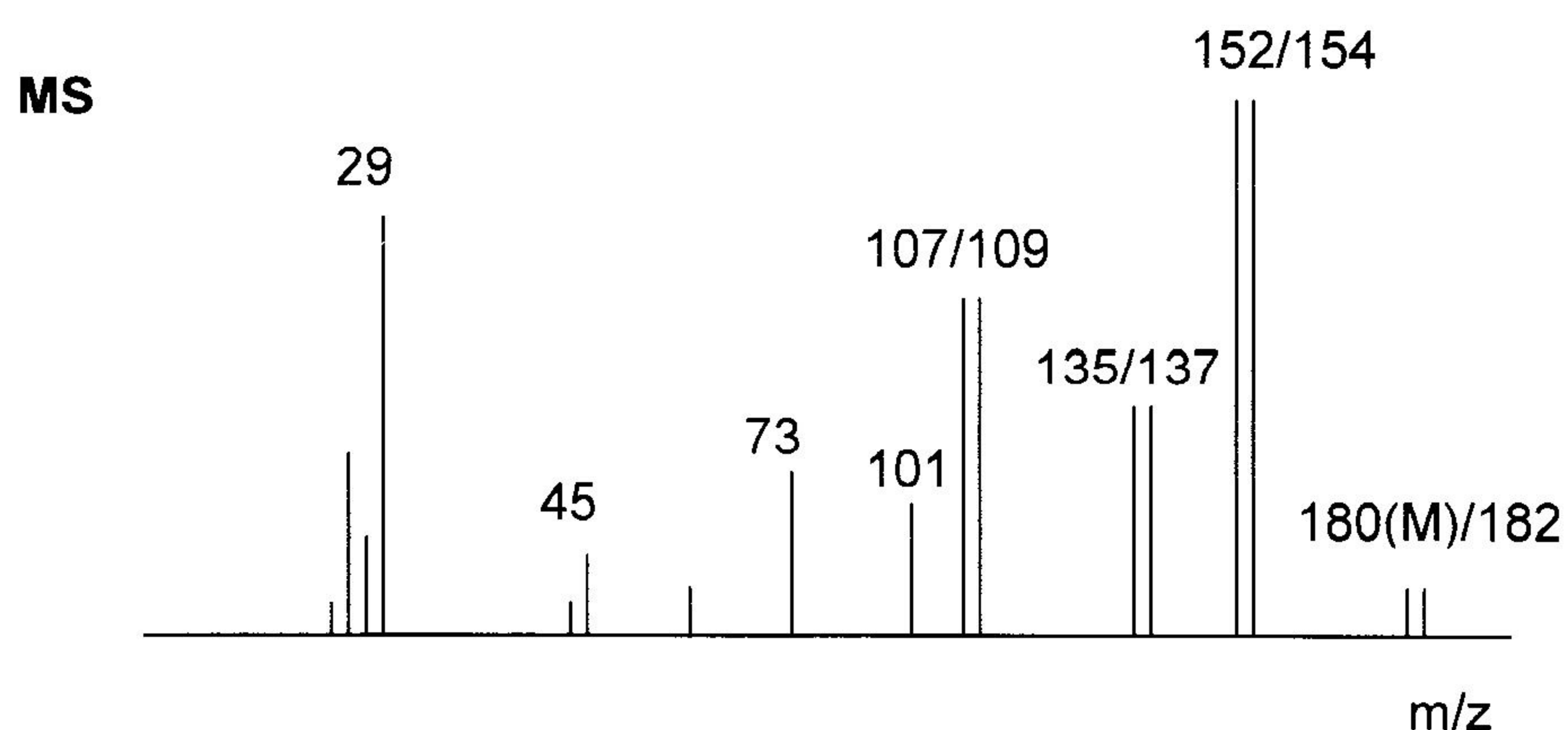
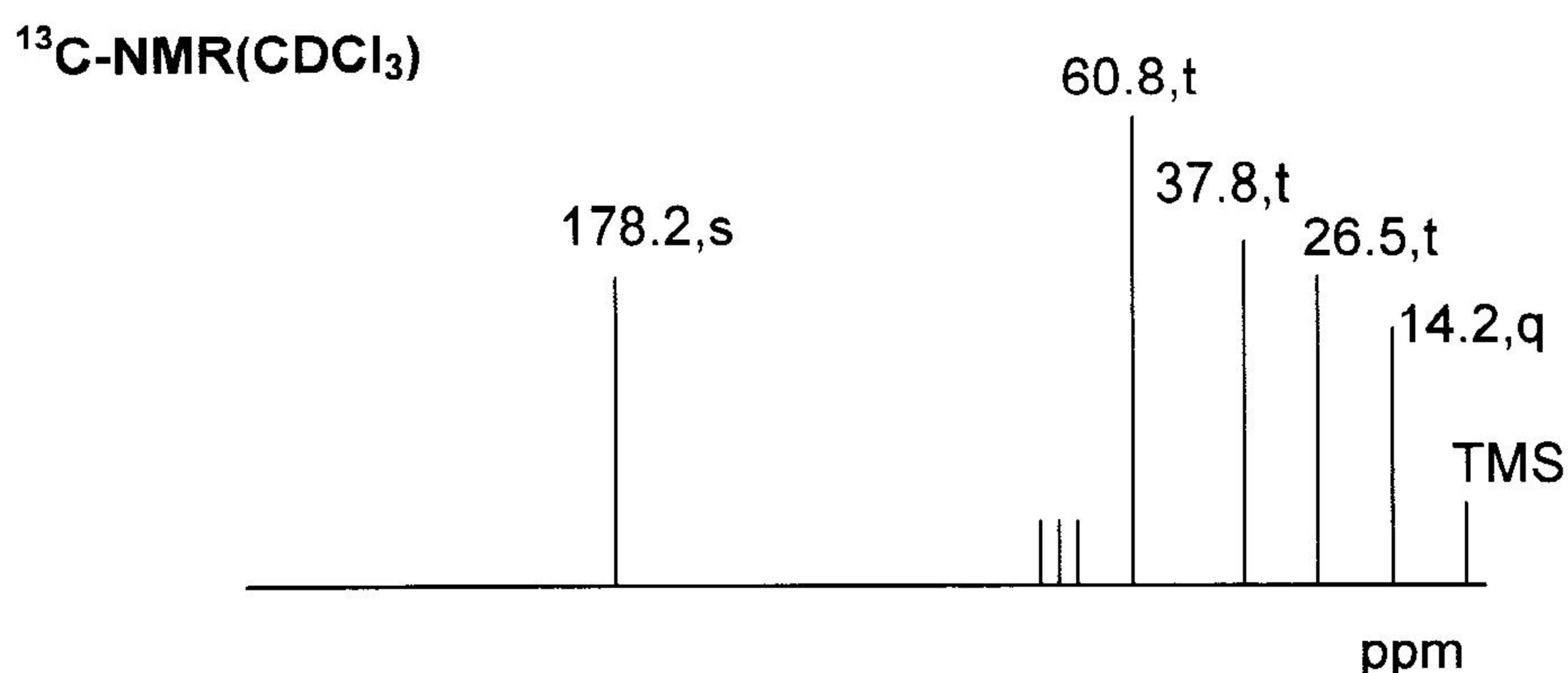
8. 某化合物 IR、NMR 和 MS 信息如下：

(1) IR(cm^{-1}): 2900, 1735(s), 1380, 1200(s), 555(w);

(2) $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 5.0(q, 2H), 4.6(t, 2H), 3.9(t, 2H), 1.1(t, 3H);

(3) $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm)和 MS(数据中高质量端四个双峰的具体 m/z 分别为 107/109、135/137、152/154、180/182) 如下图所示。

请归属 IR、NMR 和 MS 上的各主要峰，并推其化合物结构。(14 分)



四、计算题 (共 4 题, 每题 10 分, 共 40 分)

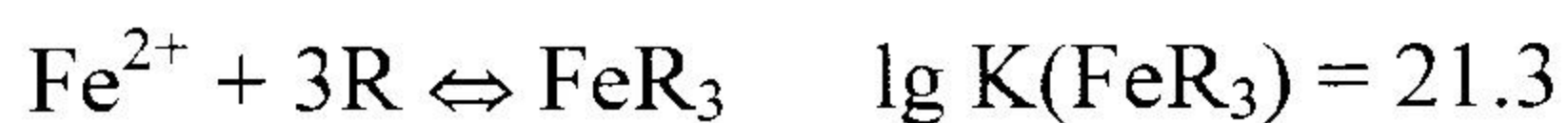
1. 用伏安法测某患者血清中 Pb^{2+} 的质量浓度 $\rho(\text{Pb}^{2+})/(\text{mg/L})$, 八次测量结果为: 0.063、0.081、0.058、0.070、0.078、0.078、0.074、0.070。若正常人血清中铅质量浓度为 0.066 mg/L, 能否说此人血清中铅含量高 (显著水平 0.05 和 0.10)。 [$t_{0.05,7} = 2.36$, $t_{0.10,7} = 1.90$] (10 分)
2. 今有 CaCO_3 试样, 已知其中约含 10% 的 PbCO_3 。若将 0.1 g 试样溶解后, 加入 pH=5.0 的 HAc-NaAc 缓冲溶液, 此时 $c(\text{HAc} + \text{Ac}^-) = 0.15 \text{ mol/L}$ 。溶液总体积为 25 mL, 然后以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 滴定 Pb^{2+} , 试判断此滴定能否获得准确的结果 (不考虑滴定时体积

特别提醒: 答案必须写在答题纸上, 若写在试卷或草稿纸上无效。

的变化)? (10分)

[已知 $\lg K(\text{PbY})=18.0$, $\lg K(\text{CaY})=10.7$; $K_a(\text{HAc})=1.8 \times 10^{-5}$; $\text{pH}=5.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=6.6$; Pb^{2+} 与 Ac^- 所生成络合物的 $\beta_1=10^{1.9}$, $\beta_2=10^{3.3}$; $M_r(\text{CaCO}_3)=100$, $M_r(\text{PbCO}_3)=267$]

3. 以邻二氮菲 (以 R 表示) 作显色剂用光度法测定 Fe, 显色反应为:



(1) 若过量显色剂的总浓度 $[\text{R}'] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 问在 $\text{pH}=3.0$ 时未配位 Fe^{2+} 占多大比例, 反应是否完全? ($\text{pH}=3.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{R}(\text{H})} = 1.9$)

(2) 称取 0.5000 g 试样, 制成 100 mL 溶液, 从中移取 10.00 mL 显色后稀释为 50 mL, 用 1.0 cm 比色皿, 在 510 nm 处测得透光率为 60.0%。求试样中 Fe 的质量百分数。

[$\epsilon_{510} = 1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $A_r(\text{Fe}) = 55.85$] (10分)

4. 用一根长度为 1m 的色谱柱分离混合组分, 其中组分 A 和 B 的保留时间分别是 14.4 min 和 15.4 min, 峰底宽分别为 1.07 min 和 1.16 min, 不被保留组分 C 的保留时间是 4.2 min, 峰底宽几乎为零, 请计算组分 A 和 B 的: (10分)

(1) 理论塔板数;

(2) 分离度 R_s ;

(3) 选择性系数 α ;

(4) 达到完全分离, 所需要的柱长。

特别提醒: 答案必须写在答题纸上, 若写在试卷或草稿纸上无效。