

中国海洋大学 2018 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

一、选择题 (共 15 题, 共 30 分)

1、下面做法中不能检查系统误差的是 ()

- A. 空白试验 B. 平行测定
C. 对照试验 D. 回收试验

2、下列物质中属于两性物质的是 ()

- A. H_2CO_3 B. 氨基乙酸盐 C. 氨基乙酸 D. 氨基乙酸钠

3、在下列溶液中, 以 0.020 mol/L EDTA 滴定同浓度的 Zn^{2+} 至化学计量点时, pY'_{sp} 值最小的是 ()

- A. $\text{pH} = 10.0, [\text{NH}_3] = 0.02 \text{ mol/L}$ B. $\text{pH} = 10.0, [\text{NH}_3] = 0.05 \text{ mol/L}$
C. $\text{pH} = 10.0, [\text{NH}_3] = 0.10 \text{ mol/L}$ D. $\text{pH} = 10.0, [\text{NH}_3] = 0.20 \text{ mol/L}$

4、以下说法错误的是 ()

- A. 摩尔吸光系数 ϵ 随浓度增大而增大
B. 吸光度 A 随浓度增大而增大
C. 透射比 T 随浓度增大而减小
D. 透射比 T 随比色皿加厚而减小

5、现有 0.150 mol/L 的溶质 A 的水溶液 50.0 mL , 用与水不相混溶的有机溶剂萃取, 若分配比 D 为 1.5, 每次用 25.0 mL 有机溶剂共萃取三次, 假设多次萃取时 D 值和溶液体积均不变, 则水相 A 的浓度为 ()

- A. 0.00234 mol/L B. 0.0118 mol/L
C. 0.0280 mol/L D. 0.0633 mol/L

6、要测定某人头发中 Cd、Cr、Mn、Cu 等元素的含量 (试样量很少), 最好选用以下哪种原子光谱法? ()

- A. 石墨炉原子吸收光谱法 B. 火焰原子吸收光谱法
C. 等离子体发射光谱法 D. 电火花原子发射光谱法

7、原子吸收分光光度法中的单色器的位置及作用是 ()

- A. 原子化器之前, 分出待测元素各条谱线

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。

- B. 原子化器之前，将待测元素的共振线和邻近线分开
C. 原子化器之前，为待测元素提供单色光
D. 原子化器之后，将待测元素的分析线与干扰线分开
- 8、利用电极选择性系数 K_{ij} 估计干扰离子 (j) 产生的相对误差，对于一价离子的正确计算公式为 ()
A. $K_{ij} \alpha_j / \alpha_i$ B. $K_{ij} \alpha_i / \alpha_j$ C. $K_{ij} \alpha_j$ D. $\alpha_j / (K_{ij} \alpha_i)$
- 9、使用热导池检测器时，为了提高检测器的灵敏度，常用的载气是 ()
A. N_2 B. H_2 C. O_2 D. He
- 10、影响高效液相色谱分离柱效的最主要因素是 ()
A. 涡流扩散 B. 分子扩散 C. 传质阻力 D. 柱外效应
- 11、GC 分析中，下列说法正确的是 ()
A. 载气的热导系数尽可能与被测组分的相接近
B. 在最难分离的物质对能很好分离的情况下，尽可能采用较低的柱温
C. 载体的粒度越小越好
D. 气化温度越高越好
- 12、LC 分析中，吸附色谱特别适合于分离 ()
A. 同系物 B. 异构体
C. 沸点相近、官能团相同的试样 D. 极性范围变化宽的试样
- 13、下列化合物中，哪一个在近紫外光区产生两个吸收带 ()
A. 丙烯 B. 丙烯醛 C. 1,3-丁二烯 D. 丁烯
- 14、一种氯苯的红外光谱图在 $900\sim 690\text{ cm}^{-1}$ 之间无吸收，可能的结构为 ()
A. 六氯苯 B. 间三氯苯 C. 对二氯苯 D. 四取代氯苯
- 15、在核磁共振波谱分析中，当质子核外的电子云密度降低时 ()
A. 屏蔽效应增强，化学位移值大，峰在高场出现
B. 屏蔽效应增强，化学位移值大，峰在低场出现
C. 屏蔽效应减弱，化学位移值大，峰在低场出现
D. 屏蔽效应减弱，化学位移值大，峰在高场出现

二、填空题 (每空 1 分，共 30 分)

- 1、检验两组结果是否存在显著性差异采用___检验法，检验两组数据的精密度

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。

是否存在显著性差异采用___检验法。

2、用佛尔哈德法测定 Cl^- 时，若不加入硝基苯，分析结果会偏___。若测定 Br^- ，不加入硝基苯，分析结果会___。

3、在下列滴定体系中，请选用适宜的指示剂：（从甲基橙、甲基红、酚酞中选择）

(1) 0.01 mol/L HCl 滴定 0.01 mol/L NaOH _____

(2) 0.1 mol/L HCl 滴定 0.1 mol/L NH_3 _____

(3) 0.1 mol/L HCl 滴定 Na_2CO_3 至第二化学计量点 _____

(4) 0.1 mol/L NaOH 滴定 H_3PO_4 至第二化学计量点 _____

4、为提高萃取效率、节约试剂，萃取时应采取___。

5、 C_1 (mol/L) NH_3 + C_2 (mol/L) NaOH 的 PBE 为___。

6、IR 光谱的产生是由于___能级跃迁所形成的；UV 谱线的产生是由于___能级跃迁所形成的；在 NMR 中，谱线是由于___形成的。

7、如果选择比某荧光物质最大激发波长 λ_{ex} 小的波长激发该荧光物质时，获得荧光光谱将___，发射强度将___。

8、溶剂极性会对溶质的 UV 吸收的 λ_{max} 、 ϵ_{max} 产生影响，当溶剂极性增强时，一般 K 带 λ_{max} ___， ϵ_{max} ___；而 R 带的 λ_{max} ___， ϵ_{max} ___。

9、气相色谱中通用型的检测器为___，而液相色谱中通用型的检测器为___。

10、按照速率理论，影响色谱峰变宽的主要因素有___、___和传质阻力。

11、某公司生产的一根 DB-1 型毛细管色谱柱，指示牌上标有 $0.32 \text{ mm} \times 0.15 \mu\text{m} \times 60 \text{ m}$ 、Temperature limits: from -40°C to 320°C 等信息，请问 0.32、0.15 和 60 分别指的色谱柱的___、___和柱长。

12、电位滴定是测量滴定过程中___变化最大时，也就是 $\Delta^2 E / \Delta V^2$ 为___时所对应的滴定剂的体积。

13、电解分析中，实际分解电压要远大于理论分解电压，主要是由于___的存在，而且它可以由___和___两种方式引起。

三、简答题（共 8 题，共 50 分）

1、在用间接碘量法测定铜时，所用标准溶液在标定后，有部分 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 变成了 Na_2SO_3 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S}\downarrow$)，用此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液测铜将产生正误差还是

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。

负误差，其原因是什么。(4分)

2、在 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 共存的酸性溶液中欲测定 Mg^{2+} ，试指出以下分析步骤中的错误之处(简述理由)，并改正之。(6分)

“吸取一定量试液于锥形瓶中，加入 10% KCN 1.00 mL，以 NaOH 溶液调溶液的 pH 约为 10，加入 1:3 三乙醇胺 15.00 mL，再加入 0.2% 二甲酚橙指示剂 2~3 滴，以 EDTA 标准溶液滴至溶液由红紫变亮黄色为终点。”

3、简述核磁共振氢谱和碳谱的优缺点及其影响因素。(6分)

4、质谱分析中，离子源的种类很多，列举至少四种离子源并简述其应用特点。(6分)

5、已知某化合物 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 的信息如下：UV 中 $\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ nm}$ ；106 mg 该物质在 100 mL 95% 的乙醇中测定，光程为 1 cm，吸光度 $A = 0.28$ ；IR 中 $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}(\text{w})$ ， $1718 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ ， $1450\text{-}1380 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$ ， $1180 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$ ，请按照推理步骤推断其结构，并归属 IR 各峰。(8分)

6、除 CO_2 以外， H_2O 、 CH_4 、 N_2O 和 CFCs (碳氟化合物) 是大气中最主要的温室气体，用气相色谱仪分析大气样品中以上 4 种气体的含量，分别选用哪种检测器？(4分)

7、荧光分析仪器一般有几个单色器？各自的主要作用是什么？(4分)

8、某一化工企业将未经处理的生产废水直接排放，主要含有一些无机阴离子、金属离子、硫化物、含卤素有机物等污染物质，环保部门已获取水样，请你提供合适的仪器分析方法弄清以上各类物质的主要组成及含量？(从选取的仪器方法、处理方式、检测器类型等方面回答)(12分)

四、计算题(共 4 题，共 40 分)

1、在 $\text{pH} = 10.0$ ，浓度皆为 0.0200 mol/L 的 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 混合试液中加入 K_2CrO_4 ，使 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 为 0.010 mol/L 。问能否掩蔽 Ba^{2+} 而准确滴定 Ca^{2+} ？[已知 $\text{pH} = 10.0$ 时， $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 0.45$ ； $\lg K_{\text{CaY}} = 10.69$ ； $\lg K_{\text{BaY}} = 7.86$ ； $K_{\text{sp}}(\text{BaCrO}_4) = 1.2 \times 10^{-10}$] (10分)

2、用 0.10 mol/L NaOH 滴定同浓度的一元弱酸 HA ($\text{p}K_{\text{a}} = 7.0$)，计算化学计量点的 pH；若以酚酞为指示剂(终点时 pH 为 9.0)，计算终点误差。(10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。

3、称取某合金钢试样 0.2000g，酸溶后其中的钒被氧化为 VO_2^+ ，并使 VO_2^+ 与钼试剂反应生成有色螯合物，定容为 100mL。然后取出部分溶液，用等体积的 CHCl_3 萃取一次（设分配比 $D=10$ ），有机相在 530nm 处有最大吸收， $\epsilon_{530}=5.7 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ，若使用 1cm 的比色皿，测得吸光度 $A=0.570$ ，计算试样中 V 的质量分数。 [$A_r(\text{V})=50.94$]（10 分）

4、用高效液相色谱法分离两个组分，色谱柱为长度 15 cm 的 ODS 柱。已知实验条件下理论塔板数 $n = 2.84 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ ，用苯磺酸溶液测得死时间 $t_0 = 1.31 \text{ min}$ ， $t_{R1} = 4.10 \text{ min}$ ， $t_{R2} = 4.38 \text{ min}$ 。求：

- (1) 分配系数（分离因子） α 。（4 分）
- (2) 以组分 2 计算分离度 R_s 。（3 分）
- (3) 若增加柱长至 30cm，分离度可否达到 1.5？（3 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。