

中国海洋大学 2019 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 (每题 2 分, 共 30 分)

1、某组分的质量分数按下式计算而得: $w(X) = \frac{c \times V \times M}{m \times 10}$ 。若 $c = (0.1020 \pm 0.0001) \text{ mol/L}$, $V = (30.02 \pm 0.02) \text{ mL}$, $M = (50.00 \pm 0.01) \text{ g/mol}$, $m = (0.2020 \pm 0.0001) \text{ g}$, 则对 $w(X)$ 的误差来说 ()

- A. 由“ V ”项引入的最大 B. 由“ c ”项引入的最大
C. 由“ M ”项引入的最大 D. 由“ m ”项引入的最大

2、用 NaOH 标准溶液滴定 0.1 mol/L HCl-0.1 mol/L H_3PO_4 混合液, 在滴定曲线上出现几个突跃(H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a1} \sim \text{p}K_{a3}$ 分别为 2.12、7.20、12.36) ()

- A. 1 B. 2 C. 3 D. 4

3、今有 A、B 浓度相同的 Zn^{2+} -EDTA 溶液两份: A 为 $\text{pH} = 10.0$ 的 NaOH 溶液; B 为 $\text{pH} = 10.0$ 的氨性缓冲溶液。则在 A、B 溶液中 Zn^{2+} -EDTA 的 $K'(\text{ZnY})$ 值的大小是 ()

- A. A 溶液的 $K'(\text{ZnY})$ 和 B 溶液的 $K'(\text{ZnY})$ 相等
B. A 溶液的 $K'(\text{ZnY})$ 比 B 溶液的 $K'(\text{ZnY})$ 小
C. A 溶液的 $K'(\text{ZnY})$ 比 B 溶液的 $K'(\text{ZnY})$ 大
D. 无法确定

4、对于反应: $\text{BrO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。已知 $\varphi^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1.44\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.55\text{V}$, 则此反应平衡常数(25°C)的对数($\lg K$)为 ()

- A. $(1.44 - 0.55) / 0.059$ B. $3 \times (1.44 - 0.55) / 0.059$

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。

C. $2 \times 6 \times (1.44 - 0.55) / 0.059$ D. $6 \times (1.44 - 0.55) / 0.059$

5、用间接碘量法测定 BaCl_2 的纯度时，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，此处 BaCl_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的计量关系 $[n(\text{BaCl}_2):n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]$ 为 ()

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

6、某品牌仪器更换新一代的检测器后，发现噪音水平是老检测器的 $1/3$ ，而灵敏度增加了 5 倍，那么应用新的检测器后使某物质的测量检测限 ()

A. 减为原来的 $1/3$ B. 减为原来的 $1/5$
C. 减为原来的 $3/5$ D. 减为原来的 $1/15$

7、分子荧光和化学发光均为第一激发态的最低振动能级跃迁至基态中各振动能级产生的光辐射，它们的主要区别在于 ()

A. 分子的电子层不同 B. 跃迁至基态中的振动能级不同
C. 产生光辐射的能源不同 D. 无辐射跃迁的途径不同

8、菲和萘在下列哪种溶剂中的荧光强度最大？ ()

A. 戊烷 B. 氯戊烷 C. 溴戊烷 D. 碘戊烷

9、使用 GC-ECD 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、在 UV、IR、NMR、MS 中，原理上与其它谱图不同的是 ()

A. UV B. IR C. NMR D. MS

11、在环境水质分析中，一般情况下判断是否有芳香物质，是选择 UV 中下列哪一个吸收带进行测定 ()

A. E_1 B. E_2 C. B D. K

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。

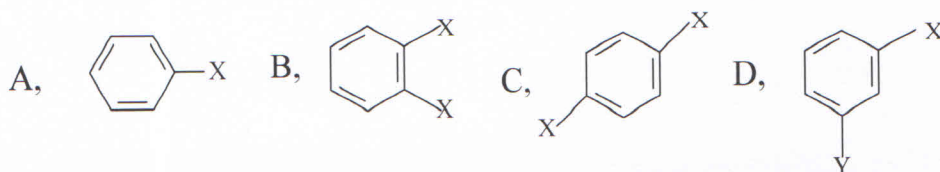
12、关于 IR 光谱的说法不正确的是 ()

- A. 红外光谱包括远红外, 近红外和中红外光谱
- B. 解析红外光谱时, 主要看特征吸收峰
- C. 红外光谱只有偶极矩发生变化的振动才能够产生吸收峰
- D. 红外光谱不能定量分析

13、在 NMR 测定分析中, 为了最大程度减小对信号的干扰, 常用的最理想的溶剂是 ()

- A. D₂O
- B. TMS
- C. C₆D₆
- D. DMSO

14、在 ¹³C-NMR 谱中, 下列化合物中苯环碳产生 3 条峰的是 ()

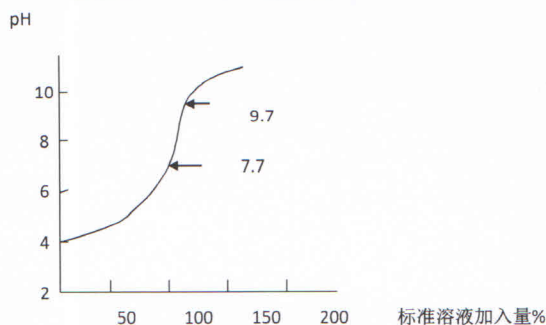


15、¹³C-NMR 谱一般不用于定量, 如果要求定量分析的话, 需选择下列那种去耦方式 ()

- A. 全去耦
- B. 偏共振去耦
- C. 反转门控去耦
- D. 门控去耦

二、填空题 (每空 1 分, 共 30 分)

1、判断下图所示滴定曲线类型, 并选择一适当的指示剂(见下图)。曲线的类型为____, 宜选用____为指示剂。



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。

- 2、减少系统误差的方法主要有___、___、___和___。
- 3、用 HCl 滴定硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)的反应式为___，其化学计量点 $[\text{H}^+]$ 的计算式为___。若 $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0.050 \text{ mol/L}$, $c(\text{HCl}) = 0.10 \text{ mol/L}$, 其化学计量点 pH 是___。 [$\text{pK}_a(\text{H}_3\text{BO}_3) = 9.24$]
- 4、EDTA 滴定金属 M 时, 若 $\Delta\text{pM}' = \pm 0.2$, 则要求 $\lg[c_{(\text{M}')}K'_{(\text{MY})}]$ 大于___, 才能使滴定的终点误差小于 0.1% 。
- 5、原子吸收光谱分析中, 吸光度在___时, 测定准确度较高; 而在紫外-可见分光光度法分析中, 吸光度在___为宜。
- 6、原子吸收光谱分析中, 常用的锐线光源是___, 使用中最主要的控制条件是___。
- 7、ICP-AES 分析中, ICP 焰炬外型像火焰, 但不是化学燃烧火焰, 它是由___产生的。
- 8、石墨炉原子化器的工作程序(程序升温)主要包括___、___、___和___四个阶段。
- 9、分子发光光谱中, 激发波长 $\lambda_{\text{激发}}$ 、荧光发射波长 $\lambda_{\text{荧光}}$ 、磷光发射波长 $\lambda_{\text{磷光}}$ 顺序是___。
- 10、极谱分析中的干扰电流有___、___、___和___。
- 11、GC 的程序升温 and HPLC 的梯度洗脱分别适用于分离___和___的复杂混合物。
- 12、气相色谱仪一般有___、___、___、___和检测记录系统五部分来构成。

三、问答题 (共 7 题, 共 50 分)

1、用 CaCO_3 标定 EDTA 若选用铬黑 T 为指示剂, 其简要实验步骤如下, 阅后请回答问题: (6 分)

移取适量 Ca^{2+} 标准溶液, 加入 3mL Mg-EDTA 液, 从滴定管中加

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。

入滴定所需大部分 EDTA 标准溶液后再加氨性缓冲液及铬黑 T 指示剂，立即用 EDTA 滴定至紫红变为纯蓝。

(1) Mg-EDTA 作用何在？

(2) Mg-EDTA 间是否要控制准确的 1:1 关系，为什么？其用量是否必须准确？

(3) 为何先加大部分 EDTA 标准溶液后再加氨性缓冲液？为何加氨性缓冲液后必须立即滴定？

2、能否用莫尔法直接滴定 Ag^+ ？为什么？（4分）

3、光源作为光谱仪器的重要元器件，在实际分析中发挥至关重要的作用。请分别说出下列分子光谱分析中的光源名称，若某光谱法有多种光源类型，答出任一种即可。（4分）

(1) 可见分光光度法 (2) 紫外分光光度法

(3) 红外光谱法 (4) 分子荧光光谱法

4、GC 分析测定下列组分，宜选用哪种检测器最为适合？（4分）

(1) 蔬菜中有机磷农药残留

(2) 化工企业排放的甲苯、二甲苯等有害物质

(3) 大气中破坏臭氧的挥发性卤代烃

(4) 啤酒酿制中产生的微量硫化物

5、指出并更正以下实验中 4 处设计错误的地方：用氟离子选择性电极测定某化工企业排放废水中的氟离子，样品测定时调节 pH 为 4.01，为了防止其他物质的干扰，加入 EDTA 消除干扰，然后插入氟离子选择性电极和饱和甘汞电极进行测定，对批量样品最好选用标准加入法进行测量。（8分）

6、判断下列三种化合物在反相色谱中的出峰顺序（6分）：

(1) 乙酸乙酯、乙醚、硝基丁烷

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。

(2) 正己烷、正己醇、苯

7、请推测苯乙酮的 UV(3分)、IR(3分)、 $^1\text{H-NMR}$ (4分)、 $^{13}\text{C-NMR}$ (4分)和 MS(4分)谱图数据,并画出 $^1\text{H-NMR}$ 谱图且标明数据。(共 18分)

四、计算题(共 4 题,共 40 分)

1、10mL $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液,与 10mL $0.50\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCOONa 和 $2.0\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液混和,计算溶液中的 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ 。

[$\text{p}K_{\text{a}(\text{HCOOH})}=3.77$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $K_{\text{a}1}=5.9\times 10^{-2}$, $K_{\text{a}2}=6.4\times 10^{-5}$] (10分)

2、某矿石含铜约 0.12%,用双环己酮草酰二脒显色光度法测定。试样溶解后转入 100mL 容量瓶中,在适宜条件下显色,定容。用 1cm 比色皿,在波长 600nm 测定吸光度,要求测量误差最小,应该称取试样多少克?

[已知: $\epsilon=1.68\times 10^4\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $M(\text{Cu})=63.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] (10分)

3、在 pH5.5 的缓冲介质中,以 0.010 mol/L EDTA 滴定 20.00mL 同浓度的 M^{2+} ,已知在此条件下络合反应进行完全,当加入 19.98 mL ~ 20.02 mL EDTA 时, pM 改变一个单位,求 $K_{\text{MY}} = ?$ (pH = 5.5, $\lg\alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 5.5$) (10分)

4、在一根 3m 长的色谱柱上分离两个组分,得到的色谱有关数据为 $t_{\text{M}} = 1\text{min}$ 、 $t_{\text{R}1} = 14\text{min}$ 、 $t_{\text{R}2} = 17\text{min}$ 、 $W_2 = 1\text{min}$, 求:

(1) 色谱柱对两组分的分离因子(选择因子) α ; (2分)

(2) 用组分 2 计算色谱柱的 n 、 $n_{\text{有效}}$ 和分离度 R ; (6分)

(3) 若要使两组分达到完全分离,该柱长最短可以为多少米? (2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。