

华南理工大学
2016 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

(试卷上做答无效, 请在答题纸上做答, 试后本卷必须与答题纸一同交回)

科目名称: 分析化学

适用专业: 分析化学; 绿色能源化学与技术

共 8 页

一、单项选择题 (共 30 题 40 分, 1-20 题, 每题 1 分; 21-30 题, 每题 2 分)

1. 下列电极属于膜电极的是 ()

- A. 金属-金属离子电极 B. 铂电极 C. 甘汞电极 C. pH 玻璃电极

2. 已知 $K_{\text{CuY}} > K_{\text{ZnY}} > K_{\text{MgY}}$ 。EDTA 的浓度采用锌作基准物标定。若配制 EDTA 溶液的蒸馏水中含有少量的 Cu^{2+} , 并用该 EDTA 溶液在 $\text{pH}=10$ 的介质中滴定 Mg^{2+} , 测定的结果将会 ()

- A. 不变 B. 变大 C. 变小 D. 不确定

3. 以 SO_4^{2-} 沉淀 Ba^{2+} 时, 加入过量的 SO_4^{2-} 可以使 Ba^{2+} 离子沉淀更完全, 这是利用 ()

- A. 盐效应 B. 酸效应 C. 配位效应 D. 同离子效应

4. 铝盐药物的测定常应用络合滴定法, 做法是加入过量的 EDTA, 加热煮沸片刻后, 再用标准锌溶液滴定, 该法的滴定方式是 ()

- A. 直接滴定法 B. 置换滴定法
C. 返滴定法 D. 间接滴定法

5. 下列哪种盐不能用标准 0.1 mol/L HCl 溶液直接滴定 ()

- A. Na_2CO_3 (H_2CO_3 的 $K_{a1}=4.2 \times 10^{-7}$; $K_{a2}=5.6 \times 10^{-11}$)
B. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (H_3BO_3 的 $K_a=5.7 \times 10^{-10}$)
C. NaAc (HAc 的 $K_a=1.0 \times 10^{-5}$)
D. Na_3PO_4 (H_3PO_4 的 $K_{a1}=7.6 \times 10^{-3}$; $K_{a2}=6.0 \times 10^{-8}$; $K_{a3}=4.4 \times 10^{-13}$)

6. 用 EDTA 滴定 Bi^{3+} 时, 为消除少量 Fe^{3+} 的干扰, 应加入的试剂为 ()

- A. NaOH B. 抗坏血酸 C. HCl D. KCN

7. 有色物质的摩尔吸光系数与下面因素中有关的量是 ()

- A. 比色皿的厚度 B. 有色物质的浓度
C. 入射光的波长 D. 上面的 ABC 三点都无关

8. 用薄层色谱法在相同的条件下测定两个化合物的 R_f , 下列说法正确的是 ()

- A. R_f 相同则是同一种化合物 B. R_f 不同则不是同一种化合物
C. R_f 不相同则可能是同一种化合物 C. R_f 相同则不是同一种化合物

9. 含 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Th^{4+} 的混合溶液, 通过 $R-SO_3H$ 型树脂时, 最先流出的是 ()

- A. Ca^{2+} B. Al^{3+} C. Zn^{2+} D. Mg^{2+}

10. 气液色谱中, 下列哪个条件的变化不影响两个组分的分离度 ()

- A. 改用更灵敏的检测器 B. 增加柱长
C. 较慢的进样 D. 改变载气的性质

11. 在紫外可见分光光谱法中, 下列哪种情况不会引起标准曲线不通过原点的情况 ()

- A. 吸收池位置放置不当 B. 参比溶液选择不当
C. 吸收池光学玻璃不洁净 D. 显色反应灵敏度较低

12. 在 $pH=4$ 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

13. 若分光光度计的仪器测量误差 ΔT 为 0.01, 当测得透光度 $T=81\%$, 则其测量引起的浓度相对误差为 ()

- A. 2% B. 8% C. 6% D. 4%

14. 对于电位滴定法, 下面哪种说法是错误的 ()

- A. 在酸碱滴定中, 常用 pH 玻璃电极为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极
B. 弱酸、弱碱以及多元酸 (碱) 不能用电位滴定法测定
C. 电位滴定法具有灵敏度高、准确度高、应用范围广等特点
D. 在酸碱滴定中, 应用电位法指示滴定终点比用指示剂法指示终点的灵敏度高得多

15. 有两组分析数据, 要比较它们的测量精密度有无显著性差异, 应采用 ()

- A. F 检验 B. t 检验 C. Q 检验 D. 格鲁布斯检验

16. 下列各组酸碱对中, 属于共轭酸碱对的是 ()

- A. $H_2CO_3-CO_3^{2-}$ B. $H_3O^+-OH^-$
C. $HPO_4^{2-}-PO_4^{3-}$ D. $NH_3^+CH_2COOH-NH_2CH_2COO^-$

17. CaF_2 在 pH 3.00 的溶解度较 pH 5.00 的溶解度为 ()
 A. 小 B. 大 C. 不变 D. 不确定
18. 假如溶质的分配比为 0.2, 那它在色谱柱流动相中的百分率是 ()
 A. 20% B. 83% C. 80% D. 17%
19. 对氧化还原反应速率没有明确影响的因素是 ()
 A. 反应温度 B. 反应物浓度 C. 催化剂 D. 两电对电位差
20. 在气相色谱分析中, 使被测物保留时间缩短的原因是 ()
 A. 增加塔板数 B. 增大流动相分子量
 C. 升高温度 D. 增加固定相的量
21. 在 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 混合液中, 用 EDTA 法测定 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 含量时, 为了消除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的干扰, 最简便的方法是 ()
 A. 沉淀分离法 B. 控制酸度法
 C. 络合掩蔽法 D. 溶剂萃取法
22. 液-液萃取分离中, 同一物质的分配系数与分配比的数值不同, 这是因为物质在两相中的 ()
 A. 存在形式不同 B. 浓度不同
 C. 溶解度不同 D. 化合能力不同
23. 用酸碱滴定法测定某氮肥试样中的含量, 其百分含量为 27.28%, 27.35%, 27.42%, 27.45%, 27.30%, 其结果的变异系数是 () %
 A. 0.2413 B. 0.27 C. 0.24 D. 0.2698
24. 用确定浓度的 HCl 溶液滴定 NaOH、 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 的混合碱溶液, 以酚酞为指示剂, 消耗 HCl 溶液 V mL, 再以甲基橙为指示剂继续滴定, 消耗 HCl 溶液 2V mL。若混合碱溶液中, NaHCO_3 的物质的量是 Na_2CO_3 的两倍, 则 NaOH, NaHCO_3 和 Na_2CO_3 混合碱物质的量的关系是 ()
 A. 2:4:1 B. 1:2:1 C. 1:4:2 D. 1:2:4
25. H_3PO_4 的 $\text{pK}_{\text{a}1} \sim \text{pK}_{\text{a}3}$ 分别为 2.12, 7.20, 12.4。当 H_3PO_4 溶液在 pH 为 5.40 时溶液的存在形式正确的是 ()
 A. $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] > [\text{HPO}_4^{2-}]$ B. $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] < [\text{HPO}_4^{2-}]$
 C. $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$ D. $[\text{PO}_4^{3-}] > [\text{HPO}_4^{2-}]$

26. 用银离子选择性电极测定含有银离子的氨性溶液, 能引起电极响应的是 ()

- A. Ag^+ B. $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ C. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ D. 三种离子的总和

27. 在非缓冲溶液中用 EDTA 滴定金属离子时, 溶液的 pH 将 ()

- A. 与金属离子的种类有关 B. 降低
C. 不变 D. 升高

28. 邻二氮菲法测定铁时, 应在加入盐酸羟胺摇匀后放置至少 2 分钟后再加邻二氮菲显色剂, 若放置时间不足, 其分析结果很可能会 ()

- A. 无影响 B. 不一定 C. 偏低 D. 偏高

29. 用 0.02 和 0.06 mol/L KMnO_4 溶液滴定 0.1 mol/L Fe^{2+} 溶液, 两种情况下滴定突跃大小将 ()

- A. 相同 B. 浓度大的突跃大 C. 浓度小的突跃大 D. 无法判定

30. 以 0.1000 mol/L NaOH 滴定 20 mL 0.1000 mol/L HCl 和 2.0×10^{-4} mol/L 盐酸羟胺 ($\text{pK}_b = 8.00$) 混合溶液, 则滴定 HCl 至化学计量点的 pH 为 ()

- A. 5.00 B. 6.00 C. 5.50 D. 5.20

二、 填空题 (共 20 题 40 分, 每空 1 分)

1. 指出下列实验现象发生的原因或理由:

A. 用 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液时不用酚酞为指示剂: _____;

B. 草酸标定 KMnO_4 时, KMnO_4 的褪色速度先慢后快: _____;

C. 用佛尔哈德法测定 I^- 时, 指示剂铁铵钒需要在加入 AgNO_3 后加入: _____。

2. 在少量数据的统计处理中, 当测定次数相同时。置信度水平越高, 置信区间越_____, 包含真值的可能性越_____。

3. 滴定管的读数常有 ± 0.01 mL 的误差, 则在一次滴定中的绝对误差可能为_____ mL。常量滴定分析的相对误差一般要求 $\leq 0.1\%$, 为此, 滴定时消耗标准溶液的体积

必须控制在_____mL 以上。

4. 为下列操作选出一种合适的实验室中常用的量具，并写出名称及规格：

A. 量取 8 mL 浓 HCl 配制 0.2 mol/L HCl 溶液，用_____；

B. 取 25 mL 醋酸试液，用 NaOH 标准溶液滴定其含量，用_____。

5. 用基准物邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液，若基准物质邻苯二甲酸氢钾在保存的过程中吸潮，则标定结果_____；若溶解锥形瓶内邻苯二甲酸氢钾时，多加了 20 mL 蒸馏水，则标定结果_____ (以上两项填偏高、偏低或无明显影响)。

6. 以 EBT 为指示剂，用 EDTA 测定水的总硬度时，pH 应在_____左右，终点颜色变化为_____色。

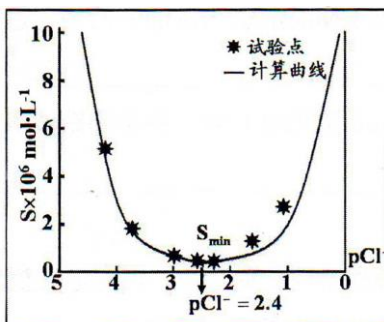
7. 用 0.02 mol/L 的 EDTA 滴定同浓度的 Cu^{2+} ，pH 最高允许上限是_____ (已知 $K_{\text{sp}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2.6 \times 10^{-19}$)。

8. 已知 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ ，而 $\varphi^\theta_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 \text{ V}$ ， $\varphi^\theta_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0.535 \text{ V}$ ，则其理论平衡常数 (25 °C) 为 $\lg K =$ _____。

9. 在以二苯胺磺酸钠为指示剂， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为氧化剂滴定 Fe^{2+} 时，加入 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ 中， H_3PO_4 的作用为 (1) _____；(2) _____。

10. 在稀 HCl 介质中用 KMnO_4 滴定 Fe^{2+} 时，会使得 KMnO_4 的消耗增加，引起这一误差的原因是_____。

11. 以 Cl^- 为沉淀剂时，AgCl 的溶解度如图所示：



(1) $\text{pCl}^- > 2.4$ 时，AgCl 溶解度随 Cl^- 浓度增大而减小的原因是：_____；

(2) $\text{pCl}^- < 2.4$ 时，AgCl 溶解度随 Cl^- 浓度增大而增大的原因是：_____。

12. 原子发射光谱仪与原子吸收分光光度计的区别主要在于光源部分，原子吸收分光光度计采用_____作为光源；原子发射光谱仪采用_____作为光源，起到了提供能源和_____两者的作用。

13. 原子发射光谱法定性分析的依据是由于各种元素原子结构不同，在光源的作用下，试样中的每种元素都发射自己的_____，至少要检出_____条方可认为该元素存在。

14. 当溶剂从甲醇改为水时，化合物 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 中， $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁谱带将发生_____移。

15. 红外光谱法主要研究振动中有_____变化的化合物。因此，除了_____和_____等外，几乎所有的化合物在红外光区均有吸收。

16. 在紫外可见分光光度计中，在可见光区使用的是光源为_____灯，用的棱镜和比色皿的材质可以是_____；在紫外光区使用的光源为_____灯，用的棱镜和比色皿的材质必须是_____。

17. 氟离子选择性电极的内参比液组成为：_____；使用该电极测定试液中 F⁻ 浓度时通常需加入总离子强度调节剂，其常见组成为：KNO₃ + NaAc + HAc + 柠檬酸钾。其中 KNO₃ 作用为：_____；柠檬酸钾的作用为：_____。

18. 气相色谱分析法中，若仅从灵敏度的角度考虑，热导检测器应该采用哪种载气_____。

19. 如果欲对聚苯乙烯相对质量分布进行测定，选择哪种色谱方法比较合适_____。

20. 物质 ABC 的极性依次减小，则它们在 C₁₈ 柱上的保留时间顺序为：_____；当流动相极性减小时，分离效率将_____。

三、计算题（共 7 小题 50 分）

1. 已知六亚甲基四胺 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 的 $\text{pK}_b=8.85$, 分子量为 140。(1) 用其配制缓冲溶液的最佳缓冲范围是多少?(2) 欲配制 $\text{pH}=5.45$ 总浓度为 0.20 mol/L 的缓冲溶液 500 mL , 应称取 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 多少克? 加入 6 mol/L 的 HCl 多少毫升? (本题 6 分)
2. 称取某一种纯净铁氧化物 1.000 g , 溶解后处理为 Fe^{2+} , 用 0.06667 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定, 计耗去 32.40 mL , 请确定该铁氧化物的组成。(已知: $\text{Ar}(\text{Fe}) = 55.85$; $\text{Ar}(\text{O}) = 16.00$) (本题 6 分)
3. 某样品含 35%的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 60%的 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 拟用 Al_2O_3 沉淀重量法测定其中 Al 含量。实验中采用精度为 0.1 mg 的分析天平, 要求称量 Al_2O_3 沉淀质量时相对误差 $\leq 0.1\%$, 则至少应称取多少克试样?(已知: $M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 342$; $M_{\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}} = 474$; $M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102$; $M_{\text{Al}} = 27$) (本题 6 分)
4. 用 F^- 选择电极测定牙膏中游离氟的含量: 称取 0.510 g 牙膏与洁净干燥的小烧杯中, 用移液管加入 50 mL TISAB 溶液, 充分搅拌并加热至微沸, 冷却后测其电位值为 128.5 mV 。(1) 用移液管再加入 50 mL TISAB 溶液, 搅拌均匀后测定其电位值为 111.1 mV , 计算该 F^- 选择性电极的实际响应斜率 (mV/pF^-); (2) 再加入 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ F^- 标准溶液 1.00 mL , 搅拌均匀后测其电位值为 140.0 mV , 计算牙膏中 NaF 的质量分数 (已知 $M_{\text{NaF}} = 42.0$)。 (本题 8 分)
5. 表面活性-铬天青 S 分光光度法测定铝, 方法如下: 将试样溶解后转入 100 mL 容量瓶中定容, 然后取 5.00 mL 试液置于 25 mL 比色管中显色后定容, 再取部分试液在波长 642 nm 用 1 cm 吸收池进行测量。若试样中铝含量约为 0.08% , 请估算适宜的称样范围。(已知有色配合物的 $\epsilon = 1.0 \times 10^5$, 铝的原子量 = 26.98) (本题 6 分)
6. 用分光光度法测定某人血清样品中无机磷的含量 (mmol/L), 8 次平行测定的结果如下: $1.25, 1.34, 1.28, 1.17, 1.33, 1.24, 1.31, 1.32$ 。(1) 用 Grubbs 法检验测定结果中是否有需要舍去的数值 (置信度 $P=95\%$: 测定次数为 8 次时 $G=2.03$; 测定次数为 7 次时 $G=1.94$); (2) 若正常成人血清中无机磷含量的标准值是 1.20 mmol/L , 请判断血清样品中的无机磷含量是否异常? (置信度 $P=95\%$: 测定次数为 8 次时 $t=2.36$; 测定次数为 7 次时 $t=2.45$)。 (本题 8 分)

7. 用 1 m 长的气相色谱柱分析氯代烃混合物中四氯乙烯的含量。称取试样 1.44 g, 加入甲苯 0.12 g, 按一定条件分析后在色谱图上测得甲苯和四氯乙烯的保留时间分别为 315 和 365 s, 峰底宽分别为 48 和 52 s。请计算 (1) 四氯乙烯对应的柱效; (2) 甲苯和四氯乙烯分离度; (3) 其他条件不变, 若想实现完全分离, 至少应选用多长的色谱柱; (4) 更换合适长度色谱柱后, 若测得甲苯和四氯乙烯的峰面积分别为 117 和 108, 又已知四氯乙烯相对于甲苯的校正因子为 1.47, 计算氯代烃混合物中四氯乙烯的质量分数。(本题 10 分)

四、简答题 (共 3 小题 20 分)

1. 欲简单判断 Mg^{2+} -EDTA 混合液中哪种组分过量, 可采用什么方法? 请简单说明所用试剂及判断依据 (混合液 pH 未知; 除 Mg^{2+} 、EDTA 外仅含 Na^{+} 和 Cl^{-})。(本题 5 分)

2. NaOH 标准溶液滴定 HCl 时, 若待测 HCl 试液中含 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等易水解的高价金属离子将会产生干扰。实验时可在待测 HCl 试液中加入 Zn^{2+} -EDTA (若甲基橙为指示剂, 需预先调节 pH=4.4) 消除上述干扰, 请简单解释其原理 (已知甲基橙变色范围 3.1~4.4)。(本题 5 分)

3. 从分离原理、仪器构造和分析应用等方面, 简要比较气相色谱和高效液相色谱的异同点。(本题 10 分)