

中山大学

2019年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码：671

科目名称：分析化学

考试时间：2018年12月23日上午

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

一、单项选择题（共40题，每题1.5分，共60分）

1. 有关检测限的描述正确的是：

- A. 与仪器信噪比的关系不大；
- B. 它是灵敏度与精密度有机的结合；
- C. 方法检测限与仪器检测限是相同的；
- D. 只要测量结果不小于检测限值即是有效的分析结果。

2. 标准加入法：

- A. 可较好地克服基体干扰，但仅适于小批量样品分析；
- B. 适于批量大、基体干扰小的样品分析；
- C. 可减小因仪器或实验条件的“波动”所引起的随机或偶然误差；
- D. 是几种校正方法中最为简单和方便的方法。

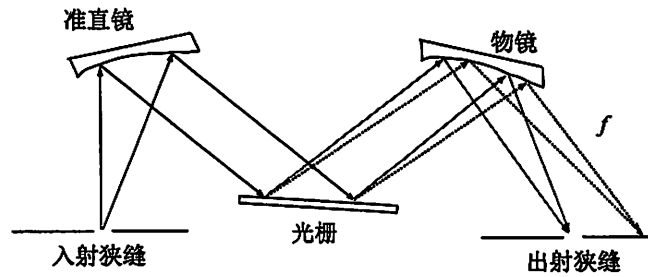
3. 下列哪种仪器的组成和排列顺序是正确的？

- A. 氢灯或氘灯光源---吸收池---单色器---光电倍增管；
- B. 空心阴极灯---单色器---原子化器---光电倍增管；
- C. 能斯特灯---迈克尔逊干涉仪---样品室---热释电检测器
- D. 能斯特灯---单色仪---样品室---光电倍增管。

4. 下列哪种说法是正确的：

- A. 分析线就是共振线；
- B. 分析线是第一共振线或最后线，因为它最灵敏；
- C. 一般来说，元素最后线或持久线多为第一共振线，是最灵敏的谱线，因此经常用作分析线；
- D. 内标线就是加入的内标元素的任何一条谱线，分析线强度与内标线强度的比值作为测量信号可以克服实验条件波动所产生的测量误差，这也是内标法的基础。

5. 光栅分光系统原理如图所示，试问下列哪种说法是正确的：



- A. 图中“物镜”和“准直镜”均为凹面镜，所起的作用相同；
- B. 分光系统的色散率主要取决于光栅分光能力，与物镜或准直镜关系不大；
- C. 光栅常数越大，物镜焦距 f 越大，则系统的色散能力越强；
- D. 系统分辨能力主要取决于光栅分光能力，但也与物镜焦距 f 和夹角（焦面与光轴之间）有关。

6. 某摄谱仪刚刚可以分辨 310.0305 nm 及 309.9970 nm 的两条谱线，则用该摄谱仪最容易分辨出的谱线组是：

- A. Si 251.61 — Zn 251.58 nm
- B. Cr 301.82 — Ce 301.88 nm
- C. Mn 325.40 — Fe 325.395 nm
- D. Ni 337.56 — Fe 337.57 nm

7. 外层电子数为 5 的原子产生的谱线多重性为：

- A. 双重线和四重线；
- B. 单重线、三重线和五重线；
- C. 单重线、双重线和三重线；
- D. 二重线、四重线和六重线。

8. 发射光谱分析背景干扰的来源有很多，下面给出其中四种来源及其定义，其中不正确的是：

- A. 连续辐射：光源中炽热的固体物质发射的光谱；
- B. 谱线扩散：分析线周围有其它元素的强扩散线（宽谱线）；
- C. 韧致辐射：电子通过荷电粒子库仑场时被加速或减速引起的连续辐射
- D. 分子辐射：在光源中，试样本身或试样与空气作用产生的分子氧化物或氮化物等分子发射的线状光谱。

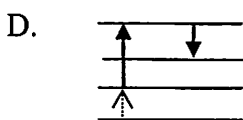
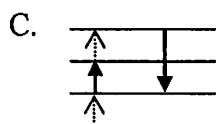
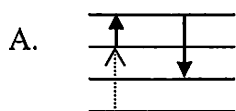
9. 合金样品中稀土杂质元素和铁矿石样品定量分析分别使用何种激发光源为佳？

- A. 火花及直流电弧
- B. 火花和低压交流电弧
- C. 直流电弧和火花
- D. 直流电弧和低压交流电弧

10. 属于禁戒跃迁的谱项是：

- A. $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$
- B. $3^1S_0 - 3^1D_1$
- C. $3^1S_1 - 3^1P_1$
- D. $3^2S_0 - 4^2P_1$

11. 下列哪个图表示阶跃荧光且产生反斯托克斯 (Anti-Stokes) 荧光谱线的跃迁?



12. C_2H_2 -Air 火焰原子吸收法测定较易氧化但其氧化物又难分解的元素 (如 Cr) 时, 最适宜的火焰是:

- A. 贫燃型; B. 化学计量型; C. 富燃型; D. 明亮的火焰。

13. 下列哪种方法不用于 AAS 扣背景?

- A. 内标线法; B. Zeeman 效应; C. 邻近非共振线法; D. 氙灯。

14. ICP 光源中, 一旦 ICP 开始工作后, 可以停止的是:

- A. 外管 Ar 气; B. 中间管 Ar 气; C. 内管 Ar 气; D. 2-3 匝铜管中的冷却水。

15. 下列羰基化合物中 $C=O$ 伸缩振动频率最高的是:

- A. $RCOR'$ B. $RCOCl$ C. $RCOBr$ D. $RCOF$

16. 分子荧光或磷光分析中, 含重原子 (如 Br 和 I) 的分子易发生:

- A. 振动弛豫; B. 内转换; C. 系间跨跃; D. 荧光发射

17. 可分别用作红外光谱和分子发光分析检测器的是:

- A. 相板、光电倍增管; B. 光电管、Faraday 杯;
C. 光电管、热电偶 D. Te-Cd-Hg 检测器、光电倍增管;

18. 一个 (或一组) 磁等价质子与两组类似磁等价的质子 (分别为 m 和 n 和质子) 偶合, 共振信号分裂为:

- A. $n+1$ 重峰; B. $m+n$ 重峰; C. $m+n+1$ 重峰; D. $(m+1)(n+1)$ 重峰

19. 乙醇 (CH_3-CH_2-OH) 的高分辨 1H NMR 谱图中, 由低场到高场排列的质子种类及相应峰数 (括号内数字为偶合分裂峰数) 为:

- A. $CH_3(3)-CH_2(4)-OH(1)$; B. $CH_2(4)-CH_3(3)-OH(4)$;
C. $OH(1)-CH_2(4)-CH_3(3)$; D. $OH(3)-CH_2(5)-CH_3(3)$

20. 诱导效应使核磁共振吸收峰向 () 移动。
A. 高频高场; B. 低频低场; C. 低频高场; D. 高频低场
21. 定量分析结果的标准偏差代表的是:
A. 分析结果的准确度; B. 分析结果的精密度和准确度;
C. 分析结果的精密度; D. 平均值的绝对误差。
22. 下列有关随机误差的论述中不正确的是:
A. 随机误差是由一些不确定的偶然因素造成的;
B. 随机误差出现正误差和负误差的机会均等;
C. 随机误差在分析中是不可避免的;
D. 随机误差具有单向性。
23. 下列各项叙述中不是滴定分析对化学反应要求的是:
A. 反应必须有确定的化学计量关系; B. 反应必须完全;
C. 反应速度要快; D. 反应物的摩尔质量要大。
24. 下列数据中有效数字是四位数的:
A. pH= 10.31 B. $[H^+] = 0.0008 \text{ mol/L}$ C. 12.91 D. 0.0390
25. 用 50 mL 滴定管 (精度: $\pm 0.01 \text{ mL}$) 滴定时, 为使测量的相对误差小于 0.2%, 则滴定剂的体积应大于:
A. 10 mL B. 20 mL C. 30mL D. 100mL
26. 欲将两组测定结果进行比较, 看是否存在显著性差异, 则:
A. 先用 t 检验, 后用 F 检验; B. 先用 F 检验, 后用 t 检验;
C. 先用 F 检验, 后用 Q 检验; D. 先用 Q 检验, 后用 F 检验。
27. 已知 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的条件电位为 0.68 V, Sn^{4+}/Sn^{2+} 电对的条件电位为 0.14 V, 现将 20.00 mL $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} Fe^{3+}$ 的盐酸溶液与 40.00 mL $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} SnCl_2$ 溶液相混合, 平衡时体系的电位为:
A. 0.14 V; B. 0.50 V; C. 0.68 V; D. 0.32 V。
28. 可用下列何种方法减免分析测试中的系统误差:
A. 进行仪器校正; B. 增加测定次数;
C. 认真细心操作; D. 测定时保证环境的湿度一致。

29. 当用分光光度法测定溶液浓度时, 当分析溶液的浓度减少时, 最大吸收波长和吸光度分别是:

- A. 不变、增加; B. 不变、减少;
C. 增加、不变; D. 减少、不变。

30. 如何减小分析过程中的偶然误差:

- A. 对照实验; B. 空白实验;
C. 增加平行测定次数; D. 校正仪器。

31. 酸碱滴定中选择指示剂的原则是:

- A. 指示剂变色范围与化学计量点完全符合;
B. 指示剂应在 $\text{pH} = 7.00$ 时变色;
C. 指示剂的变色范围应全部或部分落入滴定 pH 突跃范围之内;
D. 指示剂变色范围应全部落在滴定 pH 突跃范围之内。

32. KMnO_4 滴定需在什么介质中进行?

- A. 硫酸; B. 盐酸; C. 磷酸; D. 硝酸。

33. 不能用直接法配制的标准溶液是:

- A. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; B. 邻苯二甲酸氢钾;
C. AgNO_3 ; D. KMnO_4 。

34. 下列各酸碱对中, 不属于共轭酸碱对的是:

- A. $\text{HCO}_3^- \text{---} \text{CO}_3^{2-}$; B. $\text{H}_3\text{O}^+ \text{---} \text{OH}^-$
C. $\text{HPO}_4^{2-} \text{---} \text{PO}_4^{3-}$; D. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \text{---} [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ 。

35. 在 $\text{pH} = 9$ 的锌氨溶液中, 已知 $K_{\text{ZnY}} = 10^{16.37}$ 并计算得到 $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} = 10^{3.74}$; $\alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} = 10^{0.2}$; $\alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 10^{1.28}$, 则在此条件下, $\lg K'_{\text{ZnY}}$ 是多少?

- A. 8.91; B. 11.35; C. 14.33; D. 15.26

36. 以某氧化剂滴定某还原剂, 氧化剂和还原剂的条件电极电位分别为:

- A. 当滴定百分率分别为 50% 和 150% 时的电位;
B. 当滴定百分率分别为 99.8% 和 100.2% 时的电位;
C. 当滴定百分率分别为 50% 和 200% 时的电位;
D. 当滴定百分率分别为 50% 和 100% 时的电位。

37. 在以 EDTA 为络合剂的滴定分析中, 能降低主反应能力的一组副反应系数为:

- A. $\alpha_{Y(H)}$, $\alpha_{Y(N)}$, $\alpha_{M(L)}$ B. $\alpha_{Y(H)}$, $\alpha_{Y(N)}$, α_{MHY}
C. $\alpha_{M(L)}$, $\alpha_{Y(N)}$, $\alpha_{M(OH)Y}$ D. $\alpha_{Y(H)}$, $\alpha_{M(OH)Y}$, $\alpha_{M(OH)}$

38. 在酸性介质中, 用 $KMnO_4$ 溶液滴定草酸盐, 滴定应:

- A. 像酸碱滴定那样快速进行 B. 在开始时缓慢进行, 以后逐渐加快
C. 始终缓慢地进行 D. 在近化学计量点附近加快进行

39. 用草酸滴定 NaOH 溶液时, 下列情况使 NaOH 测定浓度偏高的是:

- A. 滴定速度太快, 而读取滴定体积又过早;
B. 草酸质量为 0.1224 g, 但记错为 0.1234 g
C. 采用甲基橙为指示剂
D. 滴定管中 NaOH 溶液起始读数实际为 0.10 mL, 但记录读数为 0.00 mL

40. H_2A 的 $pK_{a1}=2.0$, $pK_{a2}=5.0$ 。溶液中当 $[H_2A]=[A^{2-}]$ 时的 pH 值是:

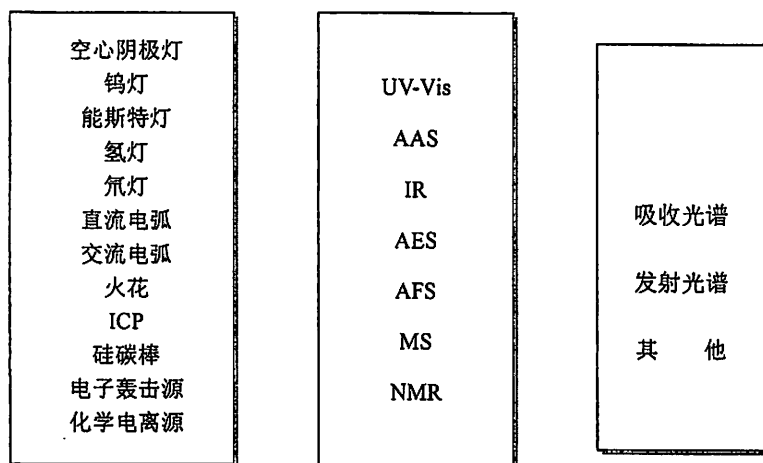
- A. 1.0 B. 3.5 C. 2.5 D. 7.0

二、简答题 (共 65 分)

1. 原子吸收分光光度分析中通常采用峰值吸收代替积分吸收, 为什么? 其光源通常采用空心阴极灯 (HCL), 为什么? 请从空心阴极灯的构成给出进一步的解释。(10 分)
2. 使用 $KMnO_4$ 法或 $K_2Cr_2O_7$ 法滴定 Fe^{2+} 时, 这两种方法在滴定前均需加入 H_3PO_4 , 其作用是什么? 二者的作用相同吗? 另外, 在使用 $KMnO_4$ 法时, 滴定前还需加入一些 Mn^{2+} , 而 $K_2Cr_2O_7$ 法则不需要加入, 为什么? (10 分)
3. UV-Vis、AAS 以及色散型红外光谱分析仪器均由光源、分光系统、“吸收池”(样品)和检测系统四部分构成, 请分别画出各仪器组成框图(注意, 除分光系统外, 需要给出具体的光源、“吸收池”(样品)和检测器名称), 此外, 这些仪器中的分光系统所处的位置或顺序可能有所不同, 请说明原因。(10 分)
4. 请分别比较气相色谱(GC)与液相色谱; 经典液相色谱(LC)与高效液相色谱(HPLC)的优缺点, 并分别解释“程序升温”和“梯度淋洗”。(10 分)
5. NaOH 标准溶液如吸收了空气中的 CO_2 , 当以其测定某一强酸的浓度, 分别用甲基橙或酚酞指示终点时, 对测定结果的准确度各有何影响? (5 分)

6. 在络合滴定分析中，加入辅助络合剂的作用是什么，控制适当的酸度有什么重要意义及选取滴定 pH 值的原则？在 pH=10 滴定 Zn^{2+} 时，加入 NH_3-NH_4Cl 溶液的作用是什么？（5 分）

7. 用线或表格形式将相互有关联的概念联系在一起。（5 分）



8. 碘量法的主要误差来源有哪些？配制、标定和保存 I_2 及 As_2O_3 标准溶液时，应注意哪些事项？（10 分）

三、计算题（共 25 分）

1. 测定试样中的含氮量，8 次测定的结果分别为 20.55%、20.60%、20.48%、20.58%、20.56%、20.49%、20.61%和 20.50%，求分析结果的平均值、中位数、平均偏差和标准偏差，并计算置信度 99% 时平均值的置信区间。（5 分）

f	6	7	8
$t_{0.01}$	3.71	3.50	3.36

2. 有一纯的未知有机酸 400 mg，用 $0.09996 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定，滴定曲线表明该酸为一元酸，加入 32.80 mL NaOH 溶液时到达终点。当加入 16.40 mL NaOH 溶液时，pH 为 4.20。根据上述数据求：（1）酸的 pK_a ；（2）酸的相对分子质量；（3）如酸只含 C、H、O，写出符合逻辑的经验式（本题中，C、H=1 和 O 的原子量分别为 12、1 和 16）。（10 分）

3. 用 0.020 mol/L 的 EDTA 滴定含有 0.020 mol/L 的 Zn^{2+} 和 0.020 mol/L 的 Cd^{2+} 混合溶液中的 Zn^{2+} ，加入过量的 KI 掩蔽 Cd^{2+} ，终点时 $[I^-]$ 的浓度为 1.0 mol/L ，能否准确滴定 Zn^{2+} ？已知二甲酚橙与 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 都能显色，pH=5 时，能否使用二甲酚橙选择滴定 Zn^{2+} ？（ $\lg K_{ZnY}=16.5$ ； $\lg K_{CdY}=16.46$ ； $[CdI_4]^{2-}$ 的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 为 2.10, 3.43, 4.49, 5.41；pH=5, $\lg \alpha_{Y(H)} = 6.45$ ； $pC_{dep}=4.5$, $pZn_{ep}=4.8$ ）（10 分）