

安徽师范大学

2019 年硕士研究生招生考试初试试题

科目代码: 712 (可使用不带存储功能的科学计算器)

科目名称: 分析化学(含仪器分析)

一、选择题(每小题 3 分, 共 30 分)

- 用 Na_2CO_3 作基准物标定 HCl 时, 如 Na_2CO_3 含少量 NaHCO_3 , 则 HCl 浓度:
 - 偏高;
 - 偏低;
 - 视使用的指示剂而定;
 - 无影响
- 酸碱的强弱是相对的, HClO_4 和 HCl 在水溶液中都是强酸, 但是在冰醋酸中前者是强酸, 后者是弱酸, 此现象称酸碱的区分效应, 冰醋酸是此两种酸的区分试剂。请问下列哪种试剂可以作为 NaOH 和 NH_3 的区分试剂?
 - H_2O ;
 - 稀盐酸;
 - 硼酸;
 - NaAc-HAc 缓冲溶液
- 有三瓶体积均为 30.00 mL 等浓度的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaHC_2O_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 分别用浓度较大的 NaOH 或 HCl 溶液调节 pH 到 6.85, 最后加去离子水准确稀释到 50.00 mL, 下列哪种说法正确?
 - 三瓶中的 $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 是不等的;
 - 三瓶中的 $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ 是不等的;
 - 三瓶中的 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ 是不等的;
 - 三瓶中的三种组分的平衡浓度均相等
- EDTA 配位滴定法测定水的硬度时, 终点始终是透明的酒红色, 无法转变为游离 EBT 的纯蓝色, 可能的原因是:
 - 未加入 pH=10.0 的氨性缓冲溶液;
 - 未加入 1:2 的三乙醇胺溶液;
 - EBT 被氧化变质;
 - 以上原因均有可能
- 用条件电极电位处理氧化还原问题, 既简便又与实际情况比较相符。对于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对:
 - 当加入 1 mol/L 的 H_3PO_4 时, 其条件电位比标准电位高;
 - 当加入 1 mol/L 的 H_2SO_4 时, 其条件电位比标准电位低;
 - 当加入 1 mol/L 的 HCl 时, 其条件电位与标准电位相等;
 - 当加入 1 mol/L 的邻二氮菲(phen)时, 其条件电位比标准电位低
- 某同学进行常量滴定分析时, 发现将滴定剂和被滴定剂的浓度同时变为原来的 10 倍, 滴定突跃增加了 1 个单位, 则其可能进行的是:
 - 一元强酸碱或一元弱酸碱的酸碱滴定;
 - 一元弱酸碱的酸碱滴定或配位滴定;
 - 配位滴定或氧化还原滴定;
 - 氧化还原滴定或沉淀滴定
- 共沉淀是引入沉淀杂质的主因, 但无法避免的是:
 - 表面吸附;
 - 生成混晶或固溶体;
 - 吸溜和包夹;
 - 后沉淀
- 电磁辐射的微粒性表现在下述哪种性质上?
 - 频率;
 - 波长;
 - 波数;
 - 能量

(A) 频率; (B) 波长; (C) 波数; (D) 能量

9. 与火焰原子吸收法相比, 石墨炉原子吸收法有以下特点

(A) 灵敏度低, 重现性好; (B) 基体效应大, 重现性好

(C) 样品量大, 检出限低; (D) 物理干扰小, 原子化效率高

10. 某组分在固定相中的质量为 $m_A(\text{g})$, 浓度为 $c_A(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$, 在流动相中的质量为 $m_B(\text{g})$, 浓度为 $c_B(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$, 则此组分的分配系数是

(A) m_B/m_A ; (B) c_B/c_A ; (C) $m_B/(m_A+m_B)$; (D) c_A/c_B

二、填空题(每小题 3 分, 共 30 分)

- 定量分析中系统误差具有单向性、重复性和_____等特点, 因此可以消除; 而偶然误差符合统计学规律: 大误差出现的几率小, 小误差出现的几率大; _____。因此可以通过增加_____尽量减小。
- 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 水溶液的 PBE 为: _____。
- 0.2 mol/L NH_4HF_2 ($\text{HF-NH}_4\text{F}$) 缓冲溶液的 pH=_____ [$\text{pK}_a(\text{HF})=3.18$; $\text{pK}_b(\text{NH}_3)=4.74$]
- 配位滴定时溶液酸度的控制应考虑其对各方面的影响。以二甲酚橙(XO)为指示剂, 用 0.02 mol/L EDTA 滴定等浓度的 Zn^{2+} , 理论计算在 pH=6.5 时, $\text{pZn}'_{\text{ep}}=\text{pZn}'_{\text{sp}}$, 终点误差最小。而实践中酸度控制在 pH=6.0 进行滴定, 其原因是: _____。
- 间接碘量法测定硫酸铜样品中 Cu 的含量时, 要加入过量的 KI, I⁻的作用是: _____; _____; _____。
- 重铬酸钾法测定铁矿样中铁含量时常以_____为指示剂, 同时加入 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ 混酸, 其中 H_2SO_4 的作用是_____, 而 H_3PO_4 的作用是与 Fe^{3+} 配位, 除了可以_____, 还可消除 Fe^{3+} 颜色干扰。
- 银量法是最常用的沉淀滴定法, 主要包括_____、_____和_____。
- 重量分析法计算结果时常用到换算因数(或重量分析因素), 以 F 表示。测定某样品中 MgO 含量时称量形式是 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 则 $F=\text{_____}$ (已知 $M_{\text{MgO}}=40.304$; $M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}=222.5$)
- 原子发射光谱分析最常用的光源是电感耦合等离子焰炬(ICP), 它由_____, _____、_____, 供气系统和雾化系统等五部分组成。
- 塔板理论在解释_____的形状, _____的位置以及评价_____等方面都取得了成功。

三、判断题(每小题 1 分, 共 10 分)

- 由于 Q 检验法不需要进行平均值、标准偏差等统计学量的计算, 是效果最好的可疑值检验方法。
- 极弱酸或碱由于无法满足 $cK \geq 10^{-8}$, 因此无法采用酸碱滴定法测定。
- 可逆对称电对互滴的计量点电位 $E'_{\text{sp}} = \frac{n_1 E'_1 + n_2 E'_2}{n_1 + n_2}$, 因此计量点并不一定在滴定电位突跃的中间, 而是更偏向于电子转移数多的半电对控制的一端。
- EDTA 酸效应曲线是指 $\alpha_{Y(\text{H})} \sim \text{pH}$ 曲线, 能方便的查到各 pH 时的酸效应系数。
- 用均匀沉淀法可以得到颗粒较大的沉淀, 不仅表面吸附少, 易于过滤和洗涤, 也能有效避免后沉淀和混晶共沉淀。
- 分光光度分析法中, 吸收峰的强度随浓度增加而增大(浓度在一定范围内), 但最大吸收波长的位置不变。

- 诱导效应会使官能团振动红外吸收向高波数移动，而共轭效应会使吸收向低波数移动。
- 荧光光度计的两个单色器呈直角垂直放置的目的主要是使整个仪器可以更紧凑。
- 原子发射定性分析常用铁谱作为标准谱。
- 原电池和电解池装置中使用盐桥的目的是将阴极、阳极隔开。

四、计算题（第 1 至 4 小题各 12 分，第 5、6 小题各 8 分，共 64 分）

1. 使用两种方法测定雨水和饮用水中的亚硝酸根 (NO_2^-)。结果如表：

	Gas chromatography (气相色谱法)	Spectrophotometry (光度法)
Rainwater (雨水)	$0.069 \pm 0.005 \text{ mg/L (n=7)}$	$0.063 \pm 0.008 \text{ mg/L (n=5)}$
Drinking water (饮用水)	$0.078 \pm 0.007 \text{ mg/L (n=5)}$	$0.087 \pm 0.008 \text{ mg/L (n=5)}$

在 95% 的置信度下，请回答(1) 测定雨水中 NO_2^- 含量时，两种方法之间是否存在显著性差异？(2) 若气相色谱法对饮用水再测定一次的值是 0.084 mg/L ，假定 s 未变化，该结果是否可疑？(3) 若饮用水中 NO_2^- 含量标准值为 0.081 mg/L ，则新方法（气相色谱法）的测定结果是否准确可靠？

T 表 ($P=95\%$)

n	4	5	6
T	1.46	1.67	1.82

F 表 ($P=95\%$, 单边)

$f_{\text{小}} \backslash f_{\text{大}}$	4	5	6	7
4	6.39	6.26	6.16	6.09
5	5.19	5.05	4.95	4.88
6	4.53	4.39	4.28	4.21
7	4.12	3.97	3.87	3.79

t 表 ($P=95\%$, 双边)

f	4	5	6	7	8	9	10	11	12
t	2.78	2.57	2.45	2.36	2.31	2.26	2.23	2.20	2.18

- 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 标准溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAc}$ 溶液，试计算：
 - 化学计量点时溶液的 pH 值；
 - 滴定突跃的 pH 范围；应选用何种指示剂？
 - 滴定至 $\text{pH}=8.0$ 时的终点误差。（ HAc 的 $K_a=1.8 \times 10^{-5}$ ； $\text{p}K_a=4.74$ ）
- 计算 Ag_2S 沉淀在 $\text{pH}=11.0$ ，游离 NH_3 浓度 $[\text{NH}_3]=0.10 \text{ mol/L}$ 溶液中的溶解度。（ $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S})=2.0 \times 10^{-49}$ ， H_2S 的 $K_{a1}=1.3 \times 10^{-7}$ ， $K_{a2}=7.1 \times 10^{-15}$ ； Ag-NH_3 的 $\log\beta_1=3.24$ ， $\log\beta_2=7.05$ ）
- 检验某病人血液中的含钙量，取 10.0 mL 血液，稀释后用 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液处理，使 Ca^{2+} 生成 CaC_2O_4 沉淀；沉淀经过滤洗涤后，将其溶解于强酸中，然后用 $0.0500 \text{ mol/L KMnO}_4$ 溶液滴定，用去 1.20 mL ，试计算此血液中钙的浓度 (g/L)。 [$A_1(\text{Ca})=40.0$]
- 以邻二氮菲显色法测定某婴儿补铁口服液中的 Fe 含量，取一支药剂配制试液 50 mL ，取其中 20.00 mL 试样溶液于 50 mL 容量瓶中，加入盐酸羟胺还原，邻二氮菲显色， NaAc 调节 pH 值，最后用去离子水定容至 50 mL ，摇匀。用可见分光光度计在 510 nm 处测得吸光度 A 为 0.250 ；另取 20.00 mL 试样溶液于 50 mL 容量瓶中，加入 $1.50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ 标准溶液 1.00 mL ，用上述方法还原、显色、调节 pH 并定容后，在同样条件下测得 A 为 0.275 ，求此口服液中 Fe 的含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。
- 有一玻璃膜钾离子选择电极在活度 $a=0.100 \text{ mol/L}$ 的 NaCl 溶液中测得电动势为 67.0 mV ；在相同活度的 KCl 溶液中测得的电动势为 113.0 mV (电极响应斜率为 59 mV/pK)，
 - 试求选择性系数 $K_{\text{K}^+,\text{Na}^+}^{\text{pot}}$

(2) 在 NaCl ($a=1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 和 KCl ($a=1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) 混合溶液中测定 K 的相对误差是多少？

五、综合分析题（16 分）

镉(Cd)是一种被广泛应用于工业生产的金属，近年也很多关于 CdS 量子点用于荧光分析的报道。然而镉会对呼吸道产生刺激，长期暴露会造成嗅觉丧失症、牙龈黄斑或渐成黄圈，镉化合物不易被肠道吸收，但可经呼吸加入体内，积存于肝或肾脏造成危害，尤以对肾脏损害最为明显。还可导致骨质疏松和软化。镉的主要污染源是电镀、采矿、冶炼、染料、电池和化学工业等排放的废水。请举例说明哪些方法可以用于废水水样中镉含量的测定，并注明方法特点和适用条件。