

华南理工大学
2018 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

共 13 页

一、 单项选择题【1-20 题每题 1 分, 21-30 题每题 2 分】

1. 按照酸碱质子理论, Na_2HPO_4 是 ()
 - A. 中性物质
 - B. 酸性物质
 - C. 碱性物质
 - D. 两性物质
2. 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. 随机误差在分析测定中是不可避免的
 - D. 随机误差具有单向性
3. 用氧化锌标定 EDTA 溶液时, 下列操作会导致 EDTA 浓度偏高的是 ()
 - A. 氧化锌未进行干燥
 - B. 滴定管洗净后, 未用 EDTA 溶液润洗
 - C. 滴定完成后, 最终读数时, 发现滴定管挂水珠
 - D. 最终读数时, 终点颜色偏深
4. 间接碘量法测定可溶性铜盐时, 若放置一段时间后出现“回蓝”现象, 则可能是由于 ()
 - A. 反应不完全
 - B. 空气中 O_2 氧化 I^-

- C. 氧化还原反应速度慢
- D. 淀粉指示剂变质
5. 摩尔法测定 Cl^- ，控制溶液 $\text{pH}=4.0$ ，其滴定终点将 ()
- A. 不受影响
- B. 提前到达
- C. 推迟到达
- D. 刚好等于化学计量点
6. 用高锰酸钾法测定铁，一般使用硫酸而不是盐酸调节酸度，其主要原因是 ()
- A. 盐酸有挥发性
- B. 硫酸可以起催化作用
- C. 盐酸强度不够
- D. Cl^- 可能与 KMnO_4 反应
7. AgCl 在 0.01mol/L HCl 中溶解度比在纯水中小，是 () 的结果。
- A. 共同离子效应
- B. 酸效应
- C. 盐效应
- D. 配位效应
8. 氧化还原反应的条件平衡常数与下列哪个因素无关 ()
- A. 氧化剂与还原剂的初始浓度
- B. 氧化剂与还原剂的副反应系数
- C. 两个半反应电对的标准电位
- D. 反应中两个电对的电子转移数
9. pH 玻璃电极使用前必须在水中浸泡，其主要目的是 ()
- A. 清洗电极
- B. 活化电极

- C. 校正电极
- D. 清除吸附杂质
10. 用氟离子选择性电极测定水中（含有微量的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- ）的氟离子时，应选用的离子强度调节缓冲溶液为（）
- A. 0.1 mol/L KNO_3
- B. 0.1 mol/L NaOH
- C. 0.1 mol/L 柠檬酸钠（pH 调至 5-6）
- D. 0.1 mol/L NaAc （pH 调至 5-6）
11. 在正相色谱柱上分离含物质 1,2,3 的混合物，其极性大小依次为：物质 1>物质 2>物质 3，其保留时间 t 的相对大小依次为（）
- A. $t_1 > t_2 > t_3$
- B. $t_1 < t_2 < t_3$
- C. $t_2 > t_1 > t_3$
- D. $t_2 < t_1 < t_3$
12. 常用于评价色谱分离条件选择是否适宜的参数是（）
- A. 理论塔板数
- B. 塔板高度
- C. 分离度
- D. 死时间
13. 在符合朗伯-比尔定律的范围内，有色物质的浓度、最大吸收波长、吸光度三者的关系是（）
- A. 增加、增加、增加
- B. 减小、不变、减小
- C. 减小、增加、增加
- D. 增加、不变、减小

14. 下列仪器分析方法中适宜采用内标法定量的是 ()
- A. 紫外-可见分光光度法
 - B. 原子吸收光谱法
 - C. 色谱分析法
 - D. 极谱分析法
15. 用 0.10 mol/L NaOH 滴定同浓度 HAc ($pK_a=4.74$) 的 pH 突跃范围为 7.7~9.7。若用 0.10 mol/L NaOH 滴定某弱酸 HB ($pK_a=2.74$) 时, pH 突跃范围是 ()
- A. 8.7~10.7
 - B. 6.7~9.7
 - C. 6.7~10.7
 - D. 5.7~9.7
16. 用 EDTA 滴定金属离子 M, 下列叙述哪种说法是错误的 ()
- A. 在酸度较高的溶液中, 可形成 MHY 配合物
 - B. 在碱性较高的溶液中, 可形成 MOHY 配合物
 - C. 无论形成 MHY 或 MOHY, 均有利于滴定反应
 - D. 无论形成 MHY 或 MOHY, 均不利于滴定反应
17. 重量法测定铁时, 过滤 $Fe(OH)_3$ 沉淀应选用 ()
- A. 快速定量滤纸
 - B. 中速定量滤纸
 - C. 慢速定量滤纸
 - D. 玻璃砂芯坩埚
18. 在进行异常值取舍时, 需要先把异常值除外后, 再判断异常值舍弃或保留的方法是 ()
- A. 格鲁布斯检验法
 - B. Q 检验法

- C. $4\bar{d}$ 检验法
- D. 以上方法均不需要
19. 在气相色谱法中，适用于氢火焰离子化检测器分析的组分是 ()
- A. 二硫化碳
- B. 二氧化碳
- C. 甲烷
- D. 四氯化硅
20. 在荧光光谱分析中，通过测定以下哪种光而达到定性或定量 ()
- A. 激发光
- B. 磷光
- C. 发射光
- D. 散射光
21. 使用 $K_2Cr_2O_7$ 标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液时 ()
- A. 必须通过一个中间反应
- B. 较稀的 $K_2Cr_2O_7$ 可以直接滴定 $Na_2S_2O_3$ 溶液
- C. 滴定时必须加热
- D. 以指示剂自身颜色变化指示终点
22. 下列化合物中，同时有 $n \rightarrow \pi^*$ ， $\pi \rightarrow \pi^*$ ， $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的化合物是 ()
- A. 一氯甲烷
- B. 丙酮
- C. 1,3-丁二烯
- D. 甲醇
23. 已知 H_3PO_4 的 $pK_{a1}=2.12$ ， $pK_{a2}=7.20$ ， $pK_{a3}=12.36$ ，若用 $NaOH$ 滴定 H_3PO_4 ，则第二个化学计量点的 pH 值约为 ()

A. 10.7

B. 9.7

C. 7.7

D. 4.9

24. 光度法分析中，浓度为 c 的某物质溶液透光率为 T ，测定条件不变，浓度为 $3c$ 的该物质溶液的透光率为 ()

A. T^3

B. $3T$

C. $T/3$

D. $\sqrt[3]{T}$

25. 用 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} 时，下列有关滴定曲线的叙述中，不正确的是 ()

A. 滴定百分率为 50% 处的电位为 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对的条件电位

B. 滴定百分率为 100% 处的电位为化学计量点电位

C. 滴定百分率为 150% 处的电位为 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电位

D. 滴定百分率为 200% 处的电位为 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电位

26. 含 Fe^{3+} 的 HCl 溶液用 3 倍体积的含 HCl 乙醚溶液萃取，已知 Fe^{3+} 有 99% 被萃取，则分配比约为 ()

A. 300

B. 30

C. 3.3

D. 33

27. 若分光光度计的仪器测量误差 $\Delta T = 0.02$ ，透光率 $T = 70\%$ 时，其因测量引起的浓度相对误差为 ()

A. 2%

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

28. 某色谱柱长 3 m，相比 $\beta=10$ ，某物质在该色谱柱上的分配系数 $K=30$ ，当载气线流速为 40 cm/min 时，该物质流出色谱柱的时间是 () min。

- A. 10
- B. 20
- C. 30
- D. 40

29. 以下各类滴定中浓度增大时，突跃基本不变的是 ()，改变最大的是 ()

- 1> EDTA 滴定 Ca^{2+}
- 2> NaOH 滴定 H_2A 至 A^-
- 3> AgNO_3 滴定 NaCl
- 4> Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+}

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

30. 用 NaOH 标准溶液滴定 HCl 溶液的浓度，分别以甲基橙 (MO) 和酚酞 (PP) 作指示剂。现 NaOH 标准溶液因保存不当吸收了部分 CO_2 ，则测定得到的 HCl 浓度将会 ()。

- A. 增大 (用 MO 指示剂); 基本不变 (用 PP 指示剂)
- B. 基本不变 (用 MO 指示剂); 增大 (用 PP 指示剂)
- C. 基本不变 (用 MO 指示剂); 减小 (用 PP 指示剂)
- D. 减小 (用 MO 指示剂); 基本不变 (用 PP 指示剂)

二、 填空题【1-20 题每空 1 分， 21-30 题每空 2 分】

1. 置信度一定时，增加测定次数 n ，置信区间变_____。
2. 用 F 检验法检验两组数据的精密度是否存在显著性差异，F 检验计算式是_____。
3. 浓度为 c 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的质子条件式为：_____。
4. 对于二元弱酸 H_2B (K_{a1} , K_{a2})，型体 HB^- 的分布系数 δ_{HB^-} 表达式为_____。
5. 判断一元弱酸能否直接目视滴定 ($E_t \leq 0.1\%$, $\Delta\text{pH} = \pm 0.3$) 的条件是_____。
6. 作为金属指示剂必须具备的条件之一是指剂与金属离子形成配合物的稳定性必须_____ (大于, 小于或等于) EDTA 与金属离子形成配合物的稳定性，否则将会出现指示剂封闭的现象。
7. 在 $\text{pH} = 12.5$ 的 NaOH 介质中，选择钙指示剂用 EDTA 标准溶液滴定 Ca^{2+} , Mg^{2+} 混合液中的 Ca^{2+} ，是利用_____的方法提高配位滴定的选择性。
8. 配位滴定中，溶液的 pH 值越大，EDTA 的副反应系数 $\alpha_{\text{Y(H)}}$ 越_____。
9. 影响条件电极电位的外界因素主要有以下 3 个方面：(1) 离子强度；(2) _____；(3) 酸度。
10. 为提高某电对的电极电位，应加入能与_____ (氧化态或还原态) 形成稳定配合物的配位剂。
11. 若两电对在反应中电子转移数均为 2，为使反应完全程度达到 99.9%，两电对的条件电极电位差至少应大于_____V。
12. 某有色物的浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，以 1 cm 吸收池在最大吸收波长下测得吸光度为 0.430，在此波长下该有色物的摩尔吸光系数为_____。
13. 在分光光度法中，以波长为横坐标，以吸光度为纵坐标绘制的曲线，描述了

物质对不同波长的吸收能力，此曲线称为_____。

14. 用示差分光光度法进行分析测定，以纯溶剂作为参比时，某标准溶液的透光率为 20%，试液的透光率为 12%。现以上述标准溶液调节仪器的透光率为 100%，则试液的透光率将为_____。
15. 离子选择性电极可以作为指示电极的原因是因为电极上的_____对一定的离子有选择性的电位响应。
16. 若电位法测量电位的误差为 0.5 mv，则测定一价阳离子浓度时相对误差是_____。
17. 在电位分析法中，参比电极的电位应与被测定离子的浓度_____。
18. 用气相色谱分离极性组分，选用极性固定液，极性越_____的组分越先出峰。
19. 气相色谱仪一般由五个部件组成，其中混合物能否分离决定于哪个部件？_____。
20. 在气相色谱中，保留值实际上所反映的是_____分子间的相互作用力。
21. 某阳离子交换树脂的交换容量为 5.0 mmol/g，称取 1.00 g 该干树脂将其充分浸泡后装柱可占据 5.0 mL 体积，若某交换柱含有 25.0 mL 树脂，请问它可交换_____毫克的钙离子（钙的原子量=40）。
22. 某钙离子选择性电极的选择系数 $K_{Ca^{2+}, Na^+}=0.002$ ，测定浓度为 2.0×10^{-4} mol/L 的 Ca^{2+} 试样，若该试样中含有 0.10 mol/L 的 NaCl，则 Na^+ 引起的相对误差为_____%。
23. 测定矿样中铜的百分含量（%）得到如下结果：6.45、6.43、6.27、6.42，用 Q 检验法判断 6.27 这个值的取舍_____。（ $Q_{0.10, 3}=0.94$ ， $Q_{0.10, 4}=0.76$ ）
24. 已知 $T_{H_2SO_4/NaOH}=0.005000$ g/mL，则 $c_{NaOH}=\underline{\hspace{2cm}}$ mol/L。（硫酸的分子量=98.07）
25. 移取密度为 1.050 g/mL 食醋试样 25.00 mL 于 250 mL 容量瓶中加水稀释至

刻度，准确移取 25.00 mL 稀释液，以酚酞为指示剂，用 0.1025 mol/L NaOH 标准溶液滴定至酚酞变色用去 25.08 mL，则食醋试样中 HAc 的质量分数为 _____%。(HAc 的分子量=60.05)

26. 已知 Cu^{2+} - NH_3 配合物的 $\lg\beta_{1-4}$ 依次为 4.3、8.0、11.0 和 13.3。现有一份铜氨溶液，其中 $[\text{NH}_3]=1.0\times 10^{-4}$ mol/L，此时比例最高的型体是哪种？_____。

27. 某人样品中约含有 6% 的硫，将硫氧化为硫酸根，然后沉淀为硫酸钡，若要求在一台灵敏度为 0.1mg 的天平上称量硫酸钡质量的误差不超过 0.1%，至少应称取样品的质量为_____g。

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

29. 称取苦味酸胺 0.0142 g，处理成 1 L 有色溶液，在 380 nm 处以 1cm 吸收池测得吸光度为 0.45，已知其摩尔吸光系数 $\varepsilon=1.4\times 10^4$ L/(mol·cm)，则苦味酸胺的分子量为_____。

30. 长度为 1.0m 的色谱柱，其 VanDeemter 常数如下：

	A	B	C
柱子长 1.0 m	0.08 cm	$0.4\text{cm}^2/\text{s}$	0.14 s

若载气流速为 0.60 cm/s，则该柱子的理论塔板数是_____。

三、 计算题【共 8 题 50 分】

1. 欲配制 pH=4.1 的缓冲溶液，请回答 (1) 乙酸-乙酸钠 ($\text{pK}_a=4.74$) 和苯甲酸-苯甲酸钠 ($\text{pK}_a=4.21$) 哪种体系更好？(2) 配制时需在 1 L 0.10 mol/L 弱酸溶液中加入多少克弱碱固体？(已知：乙酸钠的分子量=82，苯甲酸钠的分子量=144)【本题 6 分】

2. 称取某奶粉试样 0.6780 g，用凯氏定氮法测其蛋白质含量，试样经过处理后将 N 元素完全转化为 NH_3 蒸出，用硼酸吸收后再用 0.1000 mol/L HCl 标准

溶液滴定至终点，消耗 12.45 mL。(1) 计算该试样中蛋白质的百分含量(N的原子量=14.01，蛋白质中氮元素的含量为 16%)；(2) 上述测定中将用硼酸 ($pK_a=9.24$) 吸收改为用醋酸 ($pK_a=4.76$) 吸收可以吗？为什么？(3) 该方法的主要干扰源是什么？【本题 6 分】

3. 在 $pH=5.5$ 的醋酸缓冲液溶液中，用 0.020 mol/L EDTA 溶液滴定同浓度的 Al^{3+} 溶液，已知在化学计量点附近 $[F^-]=0.010 \text{ mol/L}$ ，判断此条件下能否用 EDTA 准确滴定 Al^{3+} ？仅从反应完成度的角度考虑。(已知： $\lg K_{AlY}=16.1$ ， AlF_{1-6} 的 $\lg \beta_{1-6}$ 分别为 6.1、11.1、15.0、17.8、19.4、19.8； $pH=5.5$ 时 $\lg \alpha_{Al(OH)}=0.8$ ， $\lg \alpha_{Y(H)}=5.6$ ； $E_t \leq 0.1\%$ ， $\Delta pM' = \pm 0.2$)【本题 8 分】

4. 称取 0.2500 g 含 Pb 试样，用酸溶解、还原后将其完全转化为 $PbCrO_4$ 沉淀。沉淀经过滤，洗涤后再将其溶于酸 ($2PbCrO_4 \rightarrow 2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-}$)，然后加入过量 KI 与 $Cr_2O_7^{2-}$ 完全反应，析出的 I_2 用 0.1000 mol/L $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定，消耗 14.12 mL 。求试样中 Pb 的百分含量，以 Pb_3O_4 形式表示。(已知： Pb_3O_4 的分子量=685.6)【本题 5 分】

5. 一元弱酸 HA ($pK_a=4.0$) 在水相中和有机相的分配系数 $K_D=33$ ，已知 A^- 不被有机相萃取。现有 30 mL $pH=5.0$ 的 HA 水溶液，用 20 mL 有机相连续萃取 2 次 (每次 10 mL)。(1) 计算分配比 D；(2) 计算萃取效率 E。

【本题 6 分】

6. 用分光光度法测定甲基红指示剂的酸式解离常数 K_a 。甲基红 (HIn) 的两种型体 HIn 和 In^- 的 λ_{max} 分别为 528 nm 和 400 nm ，用 1 cm 吸收池在不同 pH 介质中分别测得吸光度 A 如下表。

(1) 计算两种型体 HIn 和 In^- 分别在 528 nm 和 400 nm 处的摩尔吸收系数 ϵ ；

(2) 计算 $pH=4.31$ 时两种型体 HIn 和 In^- 的平衡浓度；(3) 计算甲基红指示

剂的 K_a 。【本题 6 分】

甲基红浓度 /(mol/L)	介质	吸光度 A	
		528 nm	400 nm
1.22×10^{-3}	0.1 mol/L HCl 介质 (均以 HIn 形式存在)	1.738	0.077
1.09×10^{-3}	0.1 mol/L Na ₂ CO ₃ 介质 (均以 In ⁻ 形式存在)	0	0.753
少量	0.1 mol/L HAc-NaAc pH=4.31	1.401	0.166

7. 用等浓度配位剂 X⁻溶液滴定金属离子 M²⁺溶液 (50 mL, 含 4.00 mmol M²⁺), 其反应为 M²⁺+X⁻=MX⁺。测定组成的电池为 Hg|Hg₂Cl₂,Cl⁻(1mol/L)|PM²⁺|M, 测得化学计量点时的电动势为 0.00 V。计算 MX⁺的稳定常数 K_稳。(已知:

$$\varphi_{M^{2+}/M}^{\theta} = 0.48 \text{ V}; \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg}^{\theta} = 0.28 \text{ V}) \text{【本题 5 分】}$$

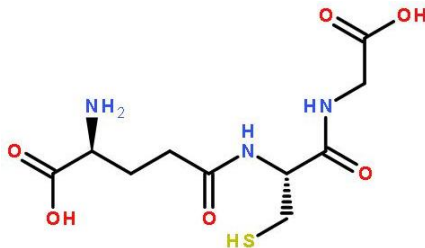
8. 以联苯为内标物, 采用固相萃取-反相高效液相色谱法测定水样中微量菲。在相同色谱条件下分别测定标准样品和浓缩试液, 数据见下表。

浓缩试液的制备: 移取 25.00 mL 待测水样, 使其通过固相萃取柱, 然后用 1.5 mL 丙酮将吸附在固相萃取柱上的菲洗至 2 mL 容量瓶中, 再加入 100 μl 100 mg/L 联苯溶液后定容摇匀。计算: (1) 菲对应的柱效; (2) 联苯和菲的分离度; (3) 菲与联苯的质量校正因子比值 f_菲/f_{联苯}; (4) 待测水样中菲的含量 (mg/L)。【本题 8 分】

组分	标准样品 (10.0 mg/L 联苯和 6.0 mg/L 菲的甲醇溶液)			浓缩试液
	保留时间/min	峰底宽/min	峰面积	峰面积
联苯	4.365	0.125	1330	710
菲	5.625	0.147	2357	769

四、 综合题（1 题， 20 分）

自组装（self-assembly）因其在创造新物质，产生新功能材料，医学诊断及治疗等领域的巨大潜力和优势而受到科学家们的广泛关注和重视，是二十一世纪亟待解决的 25 个重大科学问题之一。自组装是组装基元（如无机离子，有机小分子，生物大分子，合成高分子和纳米粒子等）通过弱键相互作用自发组织或聚集形成有序结构的过程。表面包裹有谷胱甘肽的金纳米粒子在中性溶液如钴离子诱导下能实现金纳米粒子的自组装，在酸性条件下此金纳米组装体又会解组装（谷胱甘肽是由谷氨酸，半胱氨酸和甘氨酸结合而形成的三肽化合物，其结构式见下图）。



根据上面的描述，回答下面的问题：

1. 弱键相互作用力有哪些？【4 分】
2. 在含钴离子的中性溶液中，为什么包裹有谷胱甘肽的金纳米粒子能实现自组装？通过什么弱键？其原理是什么？【6 分】
3. 此金纳米组装体为什么在酸性条件下又会解组装？【5 分】
4. 球形金纳米粒子在 520-550 nm 处有吸收峰，当金纳米粒子组装成金纳米组装体后，其吸收峰是发生红移（移向长波长）还是蓝移（移向短波长）？为什么？【5 分】