

机密 ★ 启用前和使用过程中

厦门大学 2010 年招收攻读硕士学位研究生 入学 考 试 试 题

科目代码: 827

科目名称: 分析化学(含仪器分析)

招生专业: 化学化工学院各相关专业

考生须知: 答题必须使用黑(蓝)色墨水(圆珠)笔; 不得在试题(草稿)纸上作答;
凡未按规定作答均不予评阅、判分。

基 础 部 分 (共 100 分)

1. 选择题(单项选择, 每题 1.5 分, 共 30 分)

(1) 为发展一种分析可待因(Codeine)的新方法, 在考察干扰物质时得到一组数据: 测量 10 ppm 可待因, 方法的响应信号为 100, 在上述样品中加入 2 ppm 6-甲氧基可待因(6-MCodeine), 方法的响应信号为 80。下列表述正确的是.....()

- (A) 测量可待因时, 6-甲氧基可待因的存在将引入很大的随机误差
- (B) 测量可待因时, 如果溶液中存在 6-甲氧基可待因, 测量值将偏高
- (C) 该法用于测量可待因比用于测量 6-甲氧基可待因灵敏
- (D) 该法测量可待因和 6-甲氧基可待因的相对选择系数

$$\left(K_{6\text{-MCodeine/Codeine}} = \frac{k_{6\text{-MCodeine}}}{k_{\text{Codeine}}} \right) \text{ 为 } -1 \text{ (式中 } k_i \text{ 为该分析方法对}$$

i 物质测量的灵敏度)

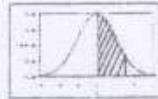
(2) 在定量分析中, 分析结果的精密度与准确度之间的关系是.....()

- (A) 分析结果的精密度高, 其准确度必然高
- (B) 分析结果的准确度高, 其精密度就一定高
- (C) 分析结果的精密度高是保证分析结果的准确度的前提
- (D) 分析结果的准确度高是保证分析结果的精密度的前提

(3) 已知细胞内液体的 pH 值主要由磷酸 ($pK_{a1} = 2.16$, $pK_{a2} = 7.2$, $pK_{a3} = 12.32$) 共轭酸碱对控制, 为 7.4 左右, 其共轭酸碱型体应为()

- (A) $H_3PO_4-H_2PO_4^-$ (B) $H_2PO_4^- -HPO_4^{2-}$
(C) $HPO_4^{2-}-PO_4^{3-}$ (D) 无法判断

(4) 一种快速筛选饮料中苏丹红的新方法中, 对含量为 $2.0 \mu g/L$ 的 20 份标准样品进行平行测定, 得信号平均值为 2.253, 标准偏差为 0.0033。对 20 份空白试样进行平行测定, 得空白信号平均值为 0.102, 标准偏差为 0.0032。如果定义 3 倍空白标准偏差为检出限, 则在对实际饮料样品进行测定时, 出现假阳性的概率为()

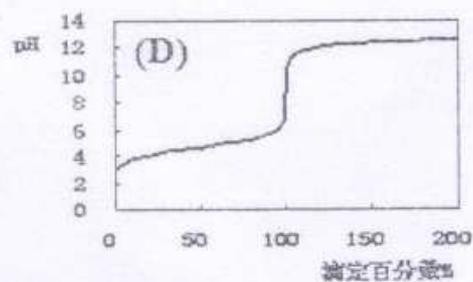
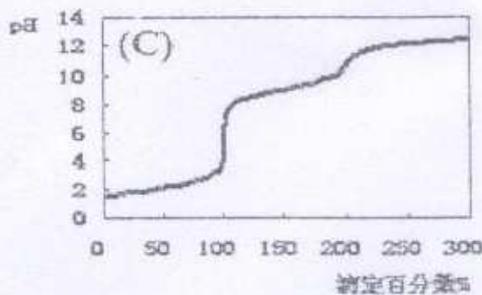
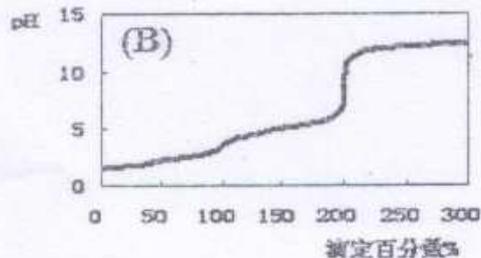
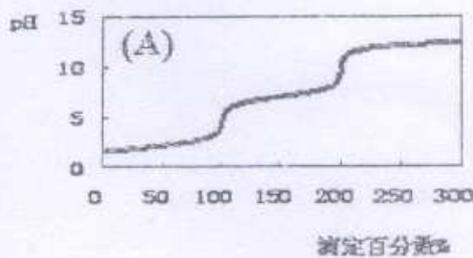


正态分布概率积分表 (部分值)

u	0.550	0.674	1.000	1.645	1.920	1.960	2.000	3.000
面积	0.2088	0.2500	0.3413	0.4500	0.4726	0.4750	0.4773	0.4987

- (A) 95.4% (B) 47.7% (C) 0.26% (D) 0.13%

(5) 用 NaOH 滴定 0.1 mol/L 的苯丙氨酸盐酸盐水溶液。已知其 $pK_{a1} = 2.20$, $pK_{a2} = 9.31$ 。其滴定曲线最有可能的是.....()

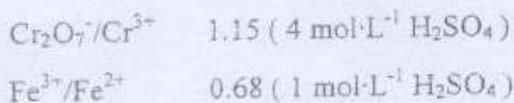


(6) pH = 5.0 时, 用 EDTA 标准溶液滴定含有 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 和大量 F^- 等离子的溶液。已知 $\lg K_{\text{AlY}}=16.3$, $\lg K_{\text{ZnY}}=16.5$, $\lg K_{\text{MgY}}=8.7$, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=6.5$, 则测定的是.....()

- (A) Zn^{2+} 的含量 (B) Mg^{2+} 的含量
(C) Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 总量 (D) Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 总量

(7) 用重铬酸钾在硫磷混酸介质中滴定 Fe(II) 离子, 对该滴定反应描述正确的是.....()

有关电对的电极电位 (E/v) 为:



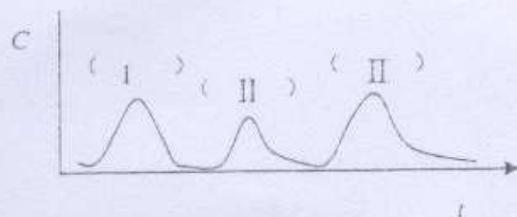
- (A) 滴定曲线呈对称的 S 型
(B) 化学计量点位于滴定突跃的上部
(C) 滴定的全过程均为可逆反应
(D) 滴定曲线与能斯特方程理论计算曲线完全吻合

(8) 重量法测定 BaCl_2 中钡的质量分数, 需将 BaCl_2 溶解于稀 HCl 中, 在加热、搅拌的条件下, 滴加热的稀硫酸溶液。“加热”、“搅拌”等实验条件的控制主要是为了.....()

- (A) 增大溶解度, 降低相对过饱和度, 减少成核数
(B) 增大构晶离子的扩散速度, 因而增大成核速度
(C) 增大溶解度, 有利于均相成核
(D) 增大构晶离子的扩散速度, 有利于异相成核

(9) 已知某阳离子交换树脂对不同氨基酸的亲合力为: 丝氨酸 < 苏氨酸 < 天门冬氨酸, 现用柠檬酸-盐酸溶液洗脱富集于阳离子交换树脂柱上的该 3 种氨基酸, 得如下洗脱曲线, 则图中 I、II、III 分别代表.....()

- (A) 天门冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸
(B) 丝氨酸、苏氨酸、天门冬氨酸
(C) 苏氨酸、丝氨酸、天门冬氨酸
(D) 丝氨酸、天门冬氨酸、苏氨酸



- 10) 某待测溶液符合 Lambert-Beer 定律, 当待测物质的浓度在一定范围增加时, 最大吸收波长和吸光度分别.....()
(A) 不变、增加 (B) 不变、减少 (C) 增加、不变 (D) 减少、不变
- 11) 下列色散元件中, 色散均匀, 波长范围广且色散率大的是.....()
(A) 滤光片 (B) 玻璃棱镜 (C) 石英棱镜 (D) 光栅
- 12) 用光电倍增管检测光强度时, 增大检测信号值的方法是.....()
(A) 增大光源电压 (B) 增大光电倍增管电压
(C) 增大采光狭缝宽度 (D) 以上方法均可
- 13) 紫外-可见吸收光谱仪和分子荧光光谱仪构造显著不同的是.....()
(A) 光栅 (B) 光路 (C) 检测器 (D) 单色器
- 14) 在红外光谱分析法中, 采用 KBr 压片技术制样是因为.....()
(A) KBr 压片透明 (B) KBr 无红外活性
(C) KBr 便宜 (D) 以上因素都存在
- 15) ^1H 核磁共振波谱法中, 共振峰为多重峰的原因是.....()
(A) 磁场下自旋量子数相同的核能级发生分裂
(B) 相邻核产生自旋耦合
(C) 核外电子在磁场下感应产生次级磁场
(D) 以上原因都不是
- 16) 质谱分析中, 初速度和分子量相同但原子组成不同的两种物质, 离子进入磁场分离器分离并检测后, 其质谱图.....()
(A) 具有相同的碎片离子峰 (B) 具有相同的同位素峰
(C) 具有相同的分子离子峰 (D) 具有相同的亚稳离子峰
- 17) 气相色谱适宜分析下列哪类物质?()
(A) 多环芳烃 (B) 蛋白质 (C) 金属络合物 (D) 以上均可
- 18) 程序升温和梯度洗脱所共同具备的优点为.....()
(A) 缩短分析周期 (B) 改善峰形
(C) 使混合物得到更好分离 (D) 以上优点均具备

(19) 在常规直流极谱法基础上进一步降低检测下限的主要思路是...()

- (A) 降低或消除迁移电流 (B) 降低或消除电解电流
(C) 降低或消除充电电流 (D) 降低或消除极谱极大

(20) 测定水样中微量的 Ag^+ 浓度, 应采用下列哪种方法.....()

- (A) (直接) 电位法 (B) 电位滴定法 (C) 库仑分析法 (D) 都可以

2. (10分) 在 0.05 mol/L 乙酸、0.05 mol/L 硼酸和 0.50 mol/L 磷酸混合溶液中, 加入等体积 0.10 mol/L 的 KOH 溶液, 体系的主要型体有那些? 体系的 pH 为多少? (乙酸 $\text{p}K_a=4.76$, 硼酸 $\text{p}K_b=9.24$, 磷酸 $\text{p}K_{a1}=2.16$, $\text{p}K_{a2}=7.21$, $\text{p}K_{a3}=12.32$)

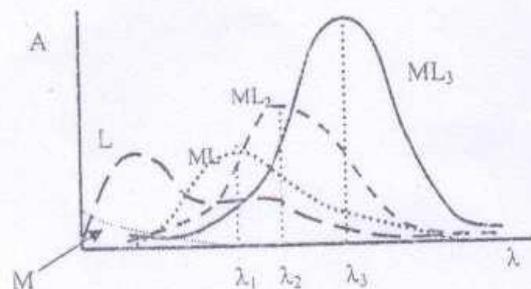
3. (10分) 今有一含 2.0×10^{-2} mol/L Zn^{2+} 和 1.0×10^{-2} mol/L Ca^{2+} 的混合液, 采用指示剂法检测终点。于 $\text{pH}=5.5$ 时, 能否以 2.0×10^{-2} mol/L EDTA 准确滴定其中的 Zn^{2+} ? (已知 $K(\text{ZnY})=10^{16.5}$, $K(\text{CaY})=10^{10.7}$, $\text{pH}=5.5$ 时 $\lg \alpha_{Y(\text{H})}=5.5$)

4. (7分) 在水质分析中, 高锰酸盐指数是反映水体被有机物及无机还原性物质污染程度的常用指标。分析过程是: “于水样中加入一定量的 KMnO_4 和 H_2SO_4 , 在沸水浴中加热 30 分钟后, 加入过量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 还原剩余的 KMnO_4 , 再用 KMnO_4 溶液返滴过量的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ”。请问, 分析过程中可否用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液直接滴定剩余的 KMnO_4 ? 为什么?

5. (8分) 某金属离子 M 与配体 L 形成三个配比的配合物 ML 、 ML_2 和 ML_3 , 其紫外-可见吸收光谱如图所示。如果选择在波长 λ_3 测量体系的吸光度 A, 并以 A 相对于 M 的浓度做工作曲线。

请简要回答:

- 1) 如何选择参比溶液?
- 2) 在什么情况下, 工作曲线会偏离吸收定律? 如何偏离?



6. (5分) 某化合物荧光光谱的最大激发和发射波长分别为 250nm 和 400nm, 请粗略计算该化合物分子通过无辐射跃迁所损失的能量。(h=6.626×10⁻³⁴J·s, c=2.997×10⁸m/s)
7. (15分) 氟离子选择电极的内参比电极为 Ag-AgCl, 内参比溶液为 0.10mol/L NaCl 与 0.0010mol/L NaF, 不考虑离子强度的影响, 计算它在 1.0×10⁻⁵ mol/L, pH=10.0 的氟离子试液中的电位。(E⁰(AgCl/Ag) = +0.222V, K_{F⁻, OH⁻}^膜 = 0.1.0, 不考虑碱性条件下对膜的损伤)
8. (7分) 某一化合物中的 ¹H 核, 用 60MHz 电磁辐射照射与用 100MHz 电磁辐射照射, 其化学位移值 δ 哪个大? 其与 TMS 之间的频率差哪个大?
9. (8分) 光谱仪一般由哪几部分组成? 它们的作用分别是什么?

综合部分 (共 50 分)

10. (10分) 某水溶性一元有机酸, 其水溶液无色, pK_a < 7。请设计一分析方案测定该有机酸在水中的离解常数 (K_a)。
11. (15分) 蛋壳的主要成分是 CaCO₃, 其中还含少量 MgCO₃、Mg₃(PO₄)₂ 等, 还有可能存在微量的铁元素。请设计一实验方案, 分析蛋壳中钙和镁的含量。
12. (12分) 预测化合物 CH₃COC₃H₇ 的主要断裂过程以及在质谱上的主要离子峰。
13. (13分) 请详细拟定一个未知有机混合物样品的色谱分离实验方案。