

中山大学

2018 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 882

科目名称: 仪器分析

考试时间: 2017 年 12 月 24 日 下午

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。

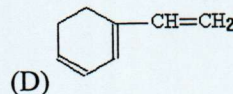
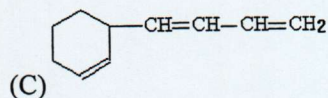
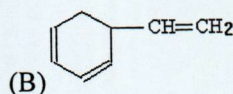
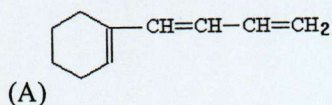
一、选择题 (共20小题, 每小题2分, 共40分)

1. 气相色谱检测器中, 通用型检测器是 ()
(A) 氢火焰离子化检测器 (B) 热导检测器
(C) 示差折光检测器 (D) 火焰光度检测器
2. 一化合物溶解在己烷中, 其 $\lambda_{\max}^{\text{己烷}} = 305 \text{ nm}$, 而在乙醇中时, $\lambda_{\max}^{\text{乙醇}} = 307 \text{ nm}$, 引起该吸收的电子跃迁类型是 ()
(A) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (B) $n \rightarrow \pi^*$ (C) $\pi \rightarrow \pi^*$ (D) $n \rightarrow \sigma^*$
3. 下列哪些取代基会减弱芳香化和物的荧光强度 ()
(A) $-\text{NH}_2$ (B) $-\text{NR}_2$ (C) $-\text{OH}$ (D) $-\text{COOH}$
4. 红外光谱仪光源使用 ()
(A) 空心阴极灯 (B) 能斯特灯 (C) 氘灯 (D) 碘钨灯
5. 用经典极谱法测定浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L Cd}^{2+}$ 时, 为了消除极谱极大, 可采用 ()
(A) 加入明胶 (B) 加亚硫酸钠
(C) 加入 0.1 mol/L KCl (D) 预电解
6. 在进行电位滴定时, 使用 Al^{3+} 标准溶液滴定 F^- , 应选用什么指示电极 ()
(A) 银电极 (B) 铂电极 (C) 汞电极 (D) 玻璃电极
7. 分离 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 最适合的色谱方法是 ()
(A) 吸附色谱 (B) 体积排阻色谱 (C) 离子排阻色谱 (D) 反相色谱
8. 下列何种电位为定值时, 可判断一个极谱还原波是可逆波 ()
(A) $E_{1/2}$ 为定值 (B) $E_{3/4} - E_{1/4} = -0.56/n$
(C) $E_{1/4}$ 为定值 (D) $E_{3/4}$ 为定值
9. 气相色谱中, 当下述参数改变时会使色谱峰变窄? ()
(A) 增大分配比 (B) 流动相速度减小
(C) 提高柱温 (D) 减小相比

10. 库仑滴定中加入大量无关电解质的作用是? ()
- (A) 降低迁移速度 (B) 增大迁移电流
(C) 增大电流效率 (D) 保证电流效率 100%
11. 羰基化合物中, C=O 伸缩振动频率最高者为 ()
- (A) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ (B) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$
(C) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{F}$ (D) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Br}$
12. $\text{M}_1 | \text{M}_1^{n+} || \text{M}_2^{m+} | \text{M}_2$ 在上述电池的图解表示式中, 规定左边的电极为 ()
- (A) 正极 (B) 参比电极
(C) 阴极 (D) 阳极
13. 在极谱分析中, 在底液中加入配合剂后, 金属离子则以配合物形式存在, 随着配合剂浓度增加, 半波电位变化的方式为 ()
- (A) 向更正的方向移动 (B) 向更负的方向移动 (C) 不改变
(D) 决定于配合剂的性质, 可能向正, 可能向负移动
14. 下列哪一种分子的去激发过程是荧光过程 ()
- (A) 分子从第一激发单重态非辐射跃迁至三重态
(B) 分子从第一激发单重态的最低振动能级返回到基态
(C) 分子从第一激发三重态的最低振动能级返回到基态
(D) 以上都不对
15. 符合朗伯—比尔定律的有色溶液稀释时, 其最大吸收峰的波长位置 ()
- (A) 向长波方向移动 (B) 不移动, 但最大吸收峰强度降低
(C) 向短波方向移动 (D) 不移动, 但最大吸收峰强度增大
16. 基于吸收原理的分析方法是 ()
- (A) 光电直读光谱法 (B) 荧光光度法
(C) 紫外及可见分光光度法 (D) 原子发射光谱法
17. 下面哪一种电子能级跃迁需要的能量最高? ()
- (A) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (B) $n \rightarrow \sigma^*$
(C) $\pi \rightarrow \pi^*$ (D) $\pi \rightarrow \sigma^*$
18. 下列哪种原子荧光是反斯托克斯荧光? ()
- (A) 铬原子吸收 359.35nm, 发射 357.87nm (B) 铅原子吸收 283.31nm, 发射 283.31nm
(C) 铅原子吸收 283.31nm, 发射 405.78nm (D) 铊原子吸收 377.55nm, 发射 535.05nm

19. 在紫外光谱中, $\lambda_{\max}$ 最大的化合物是

()



20. 溶出伏安法可采用的工作电极为

()

(A) 滴汞电极 (B) 玻璃电极 (C) 银-氯化银电极 (D) 悬汞电极

二、填空题 (共 20 空, 每空 1.5 分, 共 30 分)

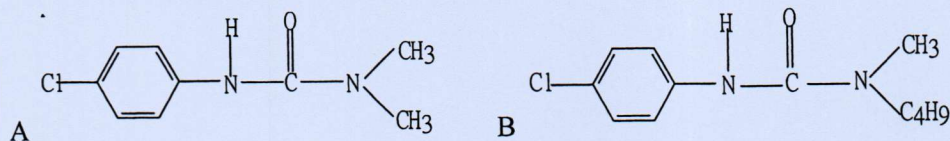
1. 在原子吸收分析的理论中, 用峰值吸收代替积分吸收的两个基本条件是_____和_____。
2. 库仑分析的理论基础是_____; 库仑滴定法的“原始基准”是_____。
3. 离子排阻色谱分离测定的是_____, 分离是在_____上实现。
4. 溶出伏安法的操作步骤, 通常分为二步, 第一步是_____, 第二步是_____。
5. 阶跃线荧光和直跃线荧光又称为_____荧光, 其特点是荧光波长_____激发光波长。
6. 在气相色谱分析中, 为了测定下面组分, 请选择合适的检测器。a) 蔬菜中含氯农药的残留量, 选_____; b) 酒中水的含量, 选_____; c) 啤酒中微量硫化物, 选_____; d) 苯和二甲苯的异构体, 选_____。
7. 电解时, 由于超电位存在, 要使阴离子在阳极上析出, 其阳极电位要比可逆电极电位_____。
8. 毛细管柱气相色谱与填充柱气相色谱在结构流程上 2 个最大的区别是毛细管柱气相色谱采用了_____和_____。
9. 在正相液相色谱中, 正己烷、正己醇、苯的洗出顺序正确的是_____。
10. 分子荧光与磷光均属光致发光, 当激发光辐射停止后, 前者将_____, 而后者将_____。

三、问答题 (共 7 小题, 共 50 分)

- 1 用氟离子选择电极测定某矿样中的 F 时, 请指出并更正题中实验设计错误的地方。(8 分)
a) 将样品溶解后调节溶液 pH 值为 1.01; b) 为了防止其他共存物质干扰, 加入 EDTA 消除干扰;
c) 然后插入饱和甘汞电极和氟离子选择电极进行测定; d) 对批量样品最好选用标准加入法定量分析。

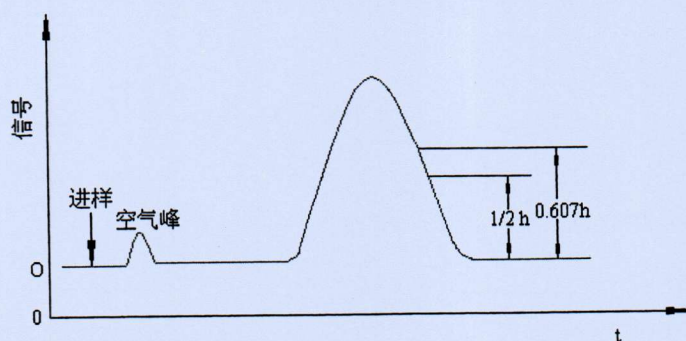
2. 现分离一含 A 和 B 的试样, 键合相有十八硅烷基硅胶和氰基硅胶可供选择, 流动相有 60% 甲醇-水和 1% 二氧杂环己烷-己烷可供选择。(a) 若采用正相色谱法, 应选用何种固定相和流动相? 出峰次序如何? (b) 若采用反相色谱法, 应选用何种固定相和流动相? 出峰次序有否变化?

(c) 何谓正相色谱和反相色谱? (8 分)

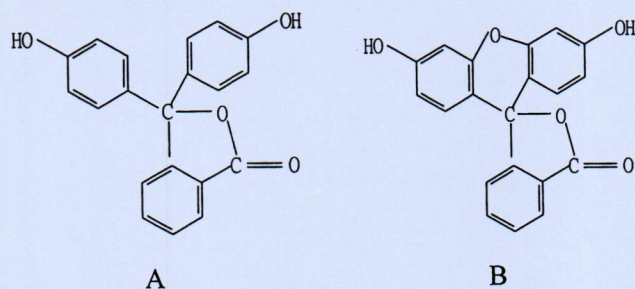


3. 请简述分子磷光的产生过程。(6 分)

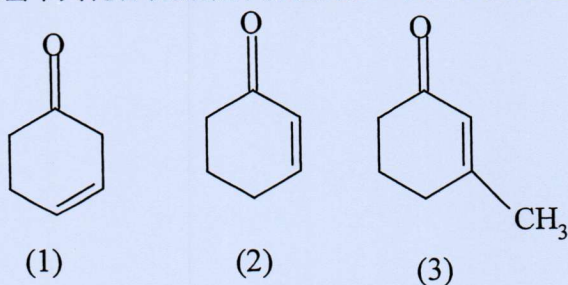
4. (a) 请在色谱流出曲线上标明保留时间、死时间、调整保留时间、半峰宽、峰底宽以及标准偏差。(b) 简述色谱定量分析以及定性分析的基础。(8 分)



5. A 和 B 化合物的结构如下. 试比较两者产生荧光的能力, 并说明其原因。(6 分)



6. 指出下列化合物的紫外吸收波长 (按由长波到短波吸收波长排列), 并解释原因。(6 分)



7. 简述生物传感器的基本工作原理, 并谈谈你对生物传感器的理解。(8 分)

四、计算题（共 4 小题，共 30 分）

1. 在柱长为 2 米的色谱柱上分离环己烷（组分 A）和苯（组分 B），其保留时间分别为 165 秒和 185 秒，色谱峰半峰宽分别为 7.2 秒和 10.8 秒，空气的保留时间为 45 秒。计算：（1）环己烷和苯的调整保留时间 t_R' ；（2）环己烷和苯的分配比 k ；（3）两组分的相对保留值（选择因子） $r_{B,A}$ ？（4）用苯计算此色谱柱的理论塔板数 N 和塔板高度 H ；（5）分离度 R ；（6）若使两组分达到完全分离，所需柱子最短为几米？（10 分）

2. 在银电极上， Cl^- 和 I^- 均可以进行下述反应： $\text{Ag(s)} + \text{X}^- = \text{AgX(s)} + \text{e}^-$

若 Cl^- 和 I^- 的起始浓度都是 0.04 mol/L ，两种离子是否可以用恒电位电解法分离？（6 分）

已知： $E_{\text{AgCl,Ag}}^\ominus = +0.222\text{V}$ ， $E_{\text{AgI,Ag}}^\ominus = -0.152\text{V}$ 。

提示：当一种离子浓度降低到 $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 时视为电解完全。

3. Cd^{2+} 和 In^{3+} 在氯化钾介质中均可逆还原产生良好的极谱波，其半波电位分别为 -0.58V 和 -0.55V 。当两种离子共存时会产生严重的干扰。现加入配位剂 X，它与 X 形成配合物 InX_3 ，稳定常数为 $K_{\text{稳}} = 2.5 \times 10^{14}$ ，但配位剂不与 Cd^{2+} 反应。在这种情况下，欲同时测定 Cd^{2+} 和 In^{3+} ，配位剂的浓度至少达到多少？（6 分）

提示：欲同时测定 Cd^{2+} 和 In^{3+} ，两种物质的半波电位必须相差 0.2V 以上。

4. 在 25°C 时，下列电池的电动势为 -0.372V ， $\text{Ag} \mid \text{AgAc(s)} \mid \text{Cu(Ac)}_2(0.1\text{mol/L}) \mid \text{Cu}$

(1) 写出电极反应和电池反应

(2) 计算乙酸银的溶度积

已知： $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.337\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.799\text{V}$ （8 分）

可能用到的公式：

$$E_{\text{膜}} = K \pm \frac{0.059}{n} \ln \left[a_i + K_{ij} (a_j)^{\frac{z_i}{z_j}} \right] \quad (E_{1/2})_c - E_{1/2} = -\frac{0.059}{n} \lg K_c - x \frac{0.059}{n} \lg [L]$$

$$\varphi_1 = \varphi^\ominus \pm \frac{0.059\text{V}}{n} \lg c$$

$$n_{\text{理}} = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2$$

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t_R'}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R'}{W_b} \right)^2$$

$$R = \frac{\sqrt{n_{\text{有效}}}}{4} \cdot \frac{r_{2,1} - 1}{r_{2,1}}$$

$$t_r = \frac{16R^2H}{u} \left(\frac{r_{2,1}}{r_{2,1} - 1} \right)^2 \frac{(1+k)^3}{k^2}$$