

中国刑事警察学院硕士研究生入学考试 《分析化学》考试大纲

(2016年7月)

I. 考核目标

分析化学包括化学分析和仪器分析。要求考生具有较扎实的分析化学基础知识和基本理论并能正确运用,具备分析、判断和解决分析化学问题的基本能力。具体包括:

- 1.正确理解和掌握分析化学中的基本和重要的概念;
- 2.系统掌握分析化学的基础知识和基本理论;
- 3.掌握色谱、光谱和质谱分析仪器的工作原理和基本构造;
- 4.掌握化学分析和仪器分析的基本分析方法、数据处理、计算和谱图解析技能。
- 5.能够正确应用分析化学知识解决化学分析和仪器分析中的基本问题。

II. 考核形式和试卷结构

一、试卷满分及考试时间

本试卷满分为150分,考试时间为180分钟。

二、答题方式 答题方式为闭卷、笔试。使用规格统一的答题纸。

三、试卷内容与题型结构

(一) 第一部分 化学分析 (60分)

- (1) 填空题, 10~20分;
- (2) 选择填空, 5~20分;
- (3) 简答题, 20分
- (4) 计算题及综合分析题, 25~30分;

(二) 第二部分 仪器分析 (90分)

- 1.填空题, 15分;
- 2.选择题, 5分;
- 3.简答题, 30分;
- 4.计算题, 20分;
- 5.谱图解析题, 10分;
- 6.综合应用题, 10分;

III. 考核内容

第一部分 化学分析

一、误差及分析数据的统计处理

1. 定量分析中的误差
2. 分析结果的数据处理
3. 误差的传递
4. 有效数字及运算规则

二、滴定分析

1. 滴定分析概述
2. 滴定分析法的分类与滴定反应的条件
3. 标准溶液及标准溶液浓度的表示方法
4. 滴定分析结果的计算

三、酸碱滴定法

1. 酸碱溶液 pH 值的计算
2. 分布曲线
3. 酸碱滴定终点的指示方法
4. 一元酸碱的滴定
5. 多元酸、多元碱的滴定
6. 酸碱滴定法的应用
7. 酸碱滴定法结果计算

四、配位滴定法

1. EDTA 与金属离子的配合物极其稳定性
2. 外界条件对 EDTA 与金属离子配合物稳定性的影响
3. 滴定曲线
4. 金属指示剂
5. 混合离子的分别滴定
6. 配位滴定的方式及应用

五、氧化还原滴定法

1. 氧化还原反应平衡

2.氧化还原滴定曲线及终点的确定

3.高锰酸钾法

4.碘量法

5.重铬酸钾法

6.氧化还原滴定结果的计算

六、重量分析法和沉淀滴定法

1.重量分析概述

2.重量分析对沉淀的要求

3.沉淀的完全程度与影响沉淀溶解度的因素

4.影响沉淀纯度的因素

5.沉淀的形成与沉淀的条件

6.重量分析的计算与应用

7.定法概述

8.银量法（摩尔法、佛尔哈德法、法扬司法）

七、吸光光度法

1.吸光光度法基本原理

2.显色反应及显色条件的选择

3.吸光度测量条件的选择

4.吸光光度法应用

八、定量分析的一般步骤

1,试样的采取和制备

2.试样的分解

3.定方法的选择

4.结果准确度的保证和评价

第二部分 仪器分析

一、色谱分析

（一）色谱分析基本理论

1.色谱分析概述

色谱分析的概念和分类，色谱流出曲线（色谱图）有关术语等。

2. 色谱分配平衡理论（色谱分配系数，保留方程）和色谱分析的基本原理

3. 塔板理论

4. 速率理论

5. 分离度与色谱分离基本方程

6. 色谱定性、定量分析方法

色谱保留值定性，定量校正因子和定量方法（归一化法、外标法和内标法）

（二）气相色谱分析

1. 气相色谱分析概述

气相色谱法的概念、分类，气相色谱仪的基本结构等。

2. 气相色谱速率理论

3. 气相色谱色谱柱

4. 气相色谱检测器

5. 气相色谱分析条件的选择

色谱柱固定相的选择，色谱柱温的选择、载气的选择、检测器的选择。

6. 毛细管柱气相色谱分析

7. 气相色谱分析的特点及应用范围

（三）高效液相色谱分析

1. 高效液相色谱速率理论

2. 高效液相色谱法的主要类型及其分离原理

3. 高效液相色谱固定相

4. 高效液相色谱流动相

5. 高效液相色谱仪

6. 高效液相色谱分离类型的选择

7. 高效液相色谱分析的特点及应用范围

二、光谱分析

（一）光学分析法概要

（二）原子发射光谱分析

1. 原子发射光谱分析的基本原理

2. 原子发射光谱分析仪器

3. 原子发射光谱定性和定量分析

（三）原子吸收光谱分析

- 1.原子吸收光谱分析概述
- 2.原子吸收光谱分析基本原理
- 3.原子吸收分光光度计
- 4.原子吸收光谱定量分析方法
- 5.原子吸收光谱分析中的干扰和抑制
- 6.原子吸收光谱分析测定条件的选择
- 7.灵敏度、特征浓度及检测限
- 8.原子吸收光谱分析法的特点及应用范围

（四）紫外-可见吸收光谱分析

- 1.分子光谱分析概述
- 2.有机化合物的紫外-可见吸收光谱
- 3.无机化合物的紫外-可见吸收光谱
- 4.影响紫外-可见吸收光谱的因素
- 5.紫外-可见分光光度计
- 6.紫外-可见吸收光谱定性、定量分析方法
- 7.紫外-可见吸收光谱分析的特点及应用

（六）红外吸收光谱分析

- 1.红外吸收光谱分析概述
- 2.红外吸收光谱分析的基本原理和基本理论
 - （1）红外吸收光谱的产生条件
 - （2）分子振动的形式
 - （3）红外光谱的特征、基团频率和吸收强度
 - （4）影响基团频率的因素
- 3.红外吸收光谱定性和定量分析方法
- 4.红外分光光度计
- 5.红外光谱分析试样的制备

三、质谱分析

（一）质谱分析概述

（二）质谱仪及其工作原理

- (三) 有机质谱中的离子与分裂类型
- (四) 有机质谱定性分析与质谱图解析
- (五) 质谱定量分析
- (六) 色谱-质谱联用仪器分析技术

1. 气相色谱-质谱联用分析
2. 液相色谱-质谱联用分析
3. 色谱-质谱分析的特点及应用范围

IV. 参考试题举例 (非完整试题, 仅为样式与分值说明)

第一部分 化学分析

一、填空题 (每空 1 分)

1. 测定饲料中粗蛋白含量 (质量分数), 数据为 30.01%、30.04%、30.03%、30.05%。其平均值为____; 平均偏差为____; 相对平均偏差为____; 标准偏差为____。

二、选择题 (每题 1 分)

1. 在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的混合溶液中, 用 EDTA 法测定 Ca^{2+} 时, 要消除 Mg^{2+} 的干扰, 宜用 ()

- A. 沉淀掩蔽法
- B. 络合掩蔽法
- C. 氧化还原掩蔽法
- D. 离子交换掩蔽法

三、简答题 (每题 4 分)

1. 佛尔哈德法测 Cl^- , 为防止沉淀转化, 应采取哪些措施?

四、计算题 (每题 10 分)

1. 称取碱试样 (Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NaOH 或它们的混合物) 1.200g, 溶于水, 用 $0.5000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 标准溶液滴定至酚酞变色, 用去 30.00mL。然后加入甲基橙, 继续滴加 HCl 至变橙色, 又用去 5.00mL。问: 试样中含有何种组分? 其百分含量为多少? (Na_2CO_3 、 NaHCO_3 和 NaOH 的分子量分别为 106.0、84.01、40.01)

第二部分 仪器分析

一、填空题(每空 1 分, 共 15 分)

1. 色谱分析的定性参数是(), 定量参数是(), 理论塔板数 n 是衡量()高低

的参数。

二、选择题(每空 1 分, 共 5 分, 多选题在题头表明)

1.(多选题)在 HPLC 色谱法中, 如用 C₈键合相作固定相, 可用()作流动相。

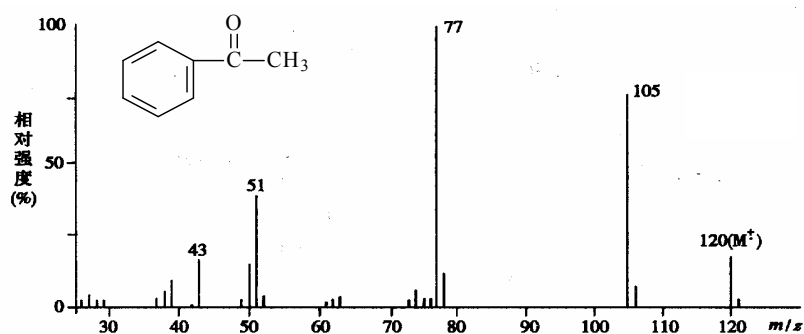
A. 甲醇-水 B. 苯 C.正己烷 D.乙腈

三、简答题(共 30 分)

1.如何气相色谱定量方法有哪些? (5 分)

四、谱图解析(共 10 分)

1. 化合物的结构及质谱如下图所示, 试通过质谱解析, 写出 m/z105、m/z77、m/z51 和 m/z43 离子的形成过程。(4 分)



五、计算题(共 20 分)

1. 测定 m、n 两物质及混合溶液的 UV 谱, 得数据如下:

溶液	浓度(mol/L)	吸光度 A(450nm)	吸光度 A(700nm)
m	5×10^{-4}	0.8	0.3
n	2×10^{-4}	0.6	0.3
m、n 混合	未知	1.0	0.4

求混合液中 m、n 的浓度 C_m、C_n (吸收池厚 1cm)。(本题 8 分)

六、综合应用题 (10 分)

某公安局化实验室需采用分析被投放了除草剂的稻田水中的 3,4-二氯苯胺, 其过程是将水样用缓冲溶液调至碱性后, 用环己烷萃取, 然后将环己烷萃取物进行气相色谱(5%苯基聚硅氧烷色谱柱)、气相色谱-质谱联用和高效液相色谱(ODS 色谱柱、甲醇-水流动相)分析。试简要回答:

(1)气相色谱法分析时能否采用 NPD 检测器, 为什么?

(2)高效液相色谱外标法定量分析时测得数据如下表所示, 试计算稻田水

中 3,4-二氯苯胺的含量。

水样	3,4-二氯苯胺浓度(mg/L)	色谱峰面积
稻田水	未知	150
标准样	1.0	600

V 参考答案

第一部分 化学分析

一、填空题（每空 1 分）

1. 0.1043; 3.0×10^{-4} ; 4.3×10^{-4} ; 0.41%。

.....

二、选择题（每题 1 分）

1. A

.....

三、简答题（每题 4 分）

答：1. 有影响，会使测定结果偏低。因为此法属于返滴定法，即先在溶液中加入 AgNO_3 使 Cl^- 转化为 AgCl ，然后用 NH_4SCN 滴定过量的 Ag^+ 离子。由于溶液中同时存在 AgCl 和 AgSCN 沉淀，若不加硝基苯保护时，因 AgSCN 的溶解度比 AgCl 的溶解度小， AgCl 有可能转化成 AgSCN ，从而使溶液中 Cl^- 离子浓度增大，这样使消耗的标准溶液体积比实际应消耗的体积大，所以使测定 Cl^- 含量的结果偏低。

.....

四、计算题（每题 10 分）

1. 解：滴定到酚酞变色时，发生的反应可有： $\text{NaOH} + \text{HCl} == \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} == \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$

当继续滴加 HCl 到甲基橙变色时，反应为： $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} == \text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$

酚酞变色时，消耗 HCl 体积为 $V_1=30.00\text{mL}$ ，甲基橙变色时，消耗 HCl 体积为 $V_2=5.00\text{mL}$ ，则试样中含有 Na_2CO_3 和 NaOH 两种组分。

滴定 NaOH 消耗 HCl 的量应为： $V_1 - V_2 = 30.00 - 5.00=25.00$ (mL)

设 NaOH 的质量分数为 w_{NaOH} ，

$$\text{则：} \quad 0.5000 \times 25.00 \times 10^{-3} = \frac{1.200 \cdot w_{\text{NaOH}}}{40.01} \quad w_{\text{NaOH}} = 0.4168 = 41.68\%$$

与 Na_2CO_3 作用的 HCl 的量为 $V = 2V_2 = 2 \times 5.00 = 10.00$ (mL)；

设 Na_2CO_3 的质量分数为 $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

$$0.5000 \times 10.00 \times 10^{-3} = 2 \times \frac{1.200 \cdot w_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{106.0} \quad w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.2208 = 22.08\%$$

此试样中含 $\text{NaOH}41.68\%$ ，含 $\text{Na}_2\text{CO}_322.08\%$

.....

第二部分 仪器分析

一、填空题(每空 1 分, 共 15 分)

1. 保留值, 色谱峰面积, 色谱柱效。

.....

二、选择题(每空 1 分, 共 5 分, 多选题在题头表明)

1. AD。

.....

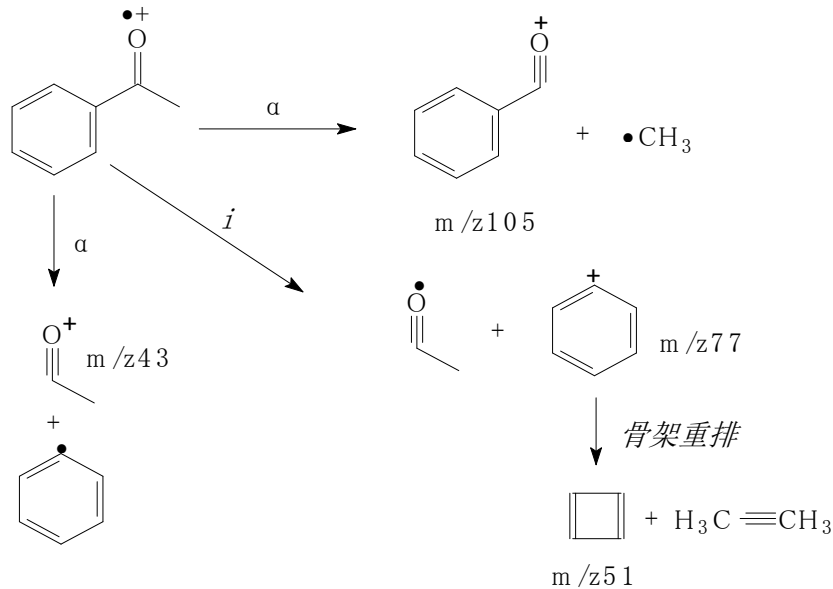
三、简答题(共 30 分)

1. (5 分)

答: 气相色谱定量方法主要有归一化法、外标法和内标法。

.....

四、谱图解析(共 10 分)



1. (4 分) 答:

.....

五、计算题(共 20 分)

1.(8 分)解: 根据朗伯-比尔定律: $A=\epsilon CL$

$$\text{故: } 0.8 = 5 \times 10^{-4} \epsilon_{450m} \times 1, \quad \epsilon_{450m} = 1600$$

$$0.6 = 2 \times 10^{-4} \epsilon_{450n} \times 1, \quad \epsilon_{450n} = 3000$$

$$0.3 = 5 \times 10^{-4} \epsilon_{700m} \times 1, \quad \epsilon_{700m} = 600$$

$$0.3 = 2 \times 10^{-4} \epsilon_{700n} \times 1, \quad \epsilon_{700n} = 1500$$

列方程组:

$$A_{450} = \epsilon_{450m} C_m L + \epsilon_{450n} C_n L \quad (1)$$

$$A_{700} = \epsilon_{700m} C_m L + \epsilon_{700n} C_n L \quad (2)$$

将求得的 ϵ_{450m} , ϵ_{450n} , ϵ_{700m} 和 ϵ_{700n} 代入式(1)、(2)得:

$$A_{450} = 1600 C_m + 3000 C_n = 1.0$$

$$A_{700} = 600 C_m + 1500 C_n = 0.4$$

解之可得： $C_m=0.0005$ (mol/L)， $C_n=0.000067$ (mol/L)

.....

六、综合应用题（10分）

答：（1）气相色谱 NPD 检测器对含氮和磷元素的有机物有较灵敏的响应，本题中的分析物 3,4-二氯苯胺分子中有 1 个 N 原子，气相色谱 NPD 检测器响应，因此可采用 NPD 检测器。

（2）设稻田水中 3,4-二氯苯胺的含量为 C_x ，则有：

$C_x/C_{\text{标准样}} = \text{稻田水样色谱峰面积} / \text{标准样色谱峰面积}$ 。

$C_x = C_{\text{标准样}} \times (\text{稻田水样色谱峰面积} / \text{标准样色谱峰面积}) = 1.0 \times (150/600)$
 $= 0.25\text{mg/L}$ 。

（3）.....

VI. 参考书目

1. 华东理工大学分析化学教研组. 分析化学（第六版）[M]. 高等教育出版社，2009
2. 朱明华，胡坪. 仪器分析（第四版）[M]. 高等教育出版社，2006