

华南理工大学
2011 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

（请在答题纸上做答，试卷上做答无效，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

本卷满分：150 分

共 页

一. 单项选择题（共 30 题，每题 1.5 分，总计 45 分）

1. 欲测定石英中 Fe、Al、Ca、Mg 的含量，溶解试样最简便的溶剂是（ ）

A. HF+H₂SO₄ B. H₂SO₄+HNO₃

C. H₂SO₄+H₃PO₄ D. HClO₄+HNO₃

2. 四位学生用重量法同时对分析纯 BaCl₂·2H₂O 试剂中 Ba 的质量分数各测三次，所得结果及标准偏差如下，其中结果最好的是（ ）（已知： $M_{BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 244.3$ ；

$M_{Ba} = 137.3$ ）

A. $\bar{x} = 55.42$ ； $s = 1.5\%$

B. $\bar{x} = 56.15$ ； $s = 2.1\%$

C. $\bar{x} = 56.14$ ； $s = 0.21\%$

D. $\bar{x} = 55.10$ ； $s = 0.20\%$

3. 在下列表述中，最能说明偶然误差小的是（ ）

A. 高精密度

B. 多次测量结果的平均值与已知标准值一致

C. 标准偏差大

D. 仔细校正所用的天平、容量仪器等

4. 下列有关置信区间定义，正确的是（ ）

A. 以真值为中心的某一区间包括测定结果的平均值的几率

B. 在一定置信度下，以测量值的平均值为中心的包括总体平均值的范围

C. 真值落在某一可靠区间的几率

D. 在一定置信度下，以真值为中心的可靠范围

5. 下列哪些操作是错误的（ ）

A. 用 EDTA 标准溶液测定 Ca²⁺，滴定速度不能太快

- B. 用直接法配制 NaOH
- C. 把 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液装在酸式滴定管中
- D. 把 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液装在棕色细口瓶中
6. 用高碘酸钾光度法测定低含量锰的方法误差约为 2%，使用精度为 ± 0.001 g 的天平称取 $MnSO_4$ ，若要配制成每毫升含 0.2 mg $MnSO_4$ 的标准溶液，至少要配制 ()
- A. 50 mL B. 250 mL C. 100 mL D. 500 mL
7. H_3PO_4 的 $pK_{a1} \sim pK_{a3}$ 分别为 2.12, 7.20, 12.4。欲用 H_3PO_4 和 Na_3PO_4 配制 $pH=7.20$ 的缓冲溶液， H_3PO_4 和 Na_3PO_4 的物质的量之比应为多少 ()
- A. 1 : 2 B. 2 : 3 C. 3 : 2 D. 1 : 1
8. 以甲基橙为指示剂，能用 NaOH 标准溶液直接测定的酸是 ()
- A. $H_2C_2O_4$ B. H_3PO_4 C. HAc D. HCOOH
9. 用 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 滴定同浓度的 HAc ($pK_a=4.74$) 的 pH 突跃范围是 7.7~9.7。若用该浓度的 NaOH 滴定同浓度的弱酸 ($pK_a=2.74$)，则 pH 的突跃范围是 ()
- A. 8.7~10.7 B. 6.7~9.7 C. 6.7~10.7 D. 5.7~9.7
10. 六次甲基四胺 $[(CH_2)_6N_4]$ ($pK_b = 8.85$) 缓冲溶液的最适缓冲 pH 范围是 ()
- A. 4~6 B. 6~8 C. 8~10 D. 9~11
11. 若以甲基橙为指示剂，用 NaOH 标准溶液滴定 $FeCl_3$ 溶液中的 HCl 时， Fe^{3+} 将产生干扰。为消除 Fe^{3+} 的干扰，直接测定 HCl，应加入的试剂是 ()
- A. KCN B. 三乙醇胺
- C. EDTA 二钠盐 (预先调节 $pH=4.0$) D. Zn^{2+} -EDTA (预先调节 $pH=4.0$)
12. 在 $Fe^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ 混合液中，用 EDTA 法测定 Fe^{3+}, Al^{3+} 含量时，为了消除 Ca^{2+}, Mg^{2+} 的干扰，最简便的方法是 ()
- A. 沉淀分离法 B. 控制酸度法 C. 络合掩蔽法 D. 溶剂萃取法
13. 采用返滴定法测定 Al^{3+} 的含量时，欲在 $pH=5.5$ 条件下以某一金属离子的标准溶液滴定过量的 EDTA，此金属离子标准溶液最好选用 ()

A. Ca^{2+} B. Zn^{2+} C. Ag^+ D. Al^{3+}

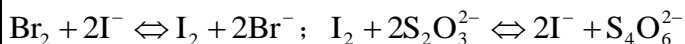
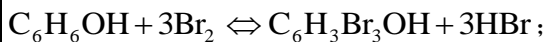
14. 当金属离子 M、N 共存时，欲以 EDTA 测定其中的 M，若 $c_M=10c_N$ ， $E \leq 0.5\%$ ， $\Delta pM' = \pm 0.3$ ，则要求 $\Delta \lg K$ 为 ()

A. 5 B. 6 C. 4 D. 7

15. 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中， $\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} = 1.44\text{V}$ ； $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} = 0.68\text{V}$ ，以 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 时，最适宜的指示剂是 ()

A. 二苯胺磺酸钠 ($\varphi_{\text{In}}^{\theta'} = 0.84\text{V}$) B. 邻苯氨基苯甲酸 ($\varphi_{\text{In}}^{\theta'} = 0.89\text{V}$)
C. 邻二氮菲—亚铁 ($\varphi_{\text{In}}^{\theta'} = 1.06\text{V}$) D. 硝基邻二氮菲—亚铁 ($\varphi_{\text{In}}^{\theta'} = 1.25\text{V}$)

16. 溴酸钾法测定苯酚的反应式如下： $\text{Br}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ；



在此测定中，相同物质的量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与苯酚电子转移数之比

A. 1:6 B. 3:1 C. 4:1 D. 2:1

17. 以 SO_4^{2-} 沉淀 Ba^{2+} 时，加入适量过量的 SO_4^{2-} 可以使 Ba^{2+} 离子沉淀更完全，这是利用 ()

A. 盐效应 B. 酸效应 C. 配位效应 D. 共同离子效应

18. 晶形沉淀的沉淀条件是 ()

A. 浓、冷、慢、搅、陈 B. 稀、热、快、搅、陈
C. 稀、热、慢、搅、陈 D. 稀、冷、慢、搅、陈

19. 某吸附指示剂的 $\text{pK}_a=5.0$ ，以银量法测定卤素离子时， pH 应控制在 ()

A. $\text{pH} < 5.0$ B. $\text{pH} > 5.0$ C. $5.0 < \text{pH} < 10.0$ D. $\text{pH} > 10.0$

20. 质量相同的 A、B 物质，其摩尔质量 $M_A > M_B$ ，经过相同显色测量后，所得吸光度相等，则它们的摩尔吸光系数的关系为 ()

- A. $\epsilon_A > \epsilon_B$ B. $\epsilon_A < \epsilon_B$ C. $\epsilon_A = \epsilon_B$ D. $\epsilon_A < 1/2\epsilon_B$

21. 用普通分光光度法测定标液 c_1 的透光度为 20%，试液透过率为 12%；若以示差光度法测定，以 c_1 为参比，则试液的透光度为（ ）

- A. 40% B. 50% C. 60% D. 70%

22. 邻二氮菲法测定水中微量铁含量的分析步骤是（ ）

- A. 还原—发色—调节 pH—比色—酸化 B. 酸化—还原—调节 pH—发色—比色
C. 发色—酸化—还原—调节 pH—比色 D. 调节 pH—发色—还原—酸化—比色

23. 二氧化碳气敏电极是以 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠作为中介溶液，指示电极可以选择（ ）

- A. SCE B. 中性载体膜钠电极 C. pH 玻璃电极 D. 铂电极

24. 离子选择性电极在使用时，每次测量前都要将其电位值清洗至一定的值，即固定电极的预处理条件，这样做的目的是（ ）

- A. 避免存贮效应（迟滞效应或记忆效应） B. 清洗电极
C. 消除电位不稳定性 D. 提高灵敏度

25. 气液色谱中通过降低液相传质阻力以提高柱效的措施有（ ）

- A. 降低柱温 B. 提高载气流速 C. 适当降低固定液膜厚 D. 增加柱压

26. 使用热导检测器时为获得更高的灵敏度，应选用下列哪种气体作为载气（ ）

- A. N_2 B. H_2 C. Ar D. $\text{H}_2\text{-N}_2$ 混合气

27. 气相色谱测定苯中微量的水，适宜的固定相是（ ）

- A. 氧化铝 B. 分子筛 C. GDX D. 活性炭

28. 气相色谱中选择程序升温方式进行分离的样品主要是（ ）

- A. 同分异构体 B. 同系物
C. 沸点差异大的混合物 D. 极性差异大的混合物

29. 属于强碱型阴离子交换树脂的是（ ）

A. RNH_3OH B. $\text{RNH}_2\text{CH}_3\text{OH}$ C. $\text{RN}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ D. ROH

30. 液-液萃取分离中, 同一物质的分配系数与分配比不同, 是因为物质在两相中的()

A. 存在形式不同 B. 浓度不同 C. 溶解度不同 D. 化合能力不同

二、填空题: (共 25 空, 除注明外, 其余每空 1 分, 总计 40 分)

1. $0.1010 \times (25.00 - 24.80) / 1.000$ 的结果正确表示为_____。

2. 测得某溶液 $\text{pH}=2.007$, 氢离子活度正确表示为_____。

3. 标定 $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, 欲使滴定体积在 25 mL 左右, 当以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为基准物时, 欲使称量误差在 0.1% 以内, 应采用_____的办法。(称大样或称小样)(已知: $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126$)(本空 2 分)

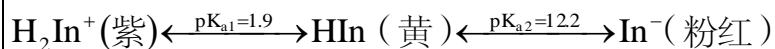
4. 已知 $T_{\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{NaOH}} = 0.004904 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 则 $C_{\text{NaOH}} =$ _____。

(已知: $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98.08$)(本空 2 分)

5. 称取混合碱 2.4000 g, 溶解稀释至 250.0 mL, 取两份 25.00 mL 溶液, 一份以酚酞为指示剂, 耗去 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 30.00 mL, 另一份以甲基橙作指示剂, 耗去 HCl 35.00 mL。问混合碱的成分是_____。(本空 2 分)

6. 已知 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元弱酸 HB 溶液的 $\text{pH}=3.0$, 则 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 其共轭碱 NaB 的 pH 为_____。(本空 2 分)

7. 金属指示剂 PAN 在溶液中有如下平衡:



它与金属离子形成的络合物 MIn 为红色, 当使用 PAN 作指示剂时, pH 范围应是_____。

若使用 PAN-CuY 指示剂以 EDTA 溶液滴定 Ca^{2+} , 化学计量点前溶液是_____颜色, 化学计量点后溶液呈_____颜色。

8. 若以金属锌为基准物, 以二甲酚橙为指示剂标定 EDTA, 而配制 EDTA 的水中含有 Ca^{2+} , 用此标定后的 EDTA 测定 CaCO_3 试剂纯度, 其结果_____。(偏高、偏

低或无影响)

9. 碘量法测定铜时, 淀粉指示剂必须在接近终点时加入的原因是_____

_____ ; 加入 KSCN 后, 溶液颜色变深的原因是

_____。

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

11. 某试样中含有约 5% 的 S, 测定时将 S 氧化为硫酸根, 然后沉淀为 BaSO_4 , 若在灵敏度为 0.1 mg 的天平上称量 BaSO_4 的质量并要求称量误差在 0.1% 以内, 则至少称取试样多少克_____ (已知: $M_{\text{BaSO}_4} = 233.4$, $M_{\text{S}} = 32.06$) (本空 3 分)

12. 采用光度法定量时, 在不存在其它吸收峰干扰的情况下, 测定通常选择在 λ_{max} 处进行, 原因是: _____和_____。

13. 采用吸光度法进行多组分测定的基础是_____。

14. 对原子吸收光谱中“锐线”光源的基本要求是: _____。
通常可采用_____来提供。

15. 某原子吸收分光光度计对浓度为 $3 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的镁标准溶液进行测定, 测得吸光度为 0.319, 则该原子吸收分光光度计对镁的特征浓度为_____。(本空 2 分)

16. 某钙离子选择性电极的选择系数 $K_{\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+} = 0.0016$, 测定浓度为 $2.8 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 试样, 若该试样中含 $0.15 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl , 则 Na^+ 引起的相对误差为_____。
(本空 3 分)

17. 用柱长为 $2 \text{m} \times 2.0 \text{mm}$ 的色谱柱分离乙酸甲酯、丙酸甲酯和正丁酸甲酯。它们的峰面积分别为 18.1、43.6、29.9, 相对质量校正因子分别为 0.60、0.78、0.88, 试计算丙酸甲酯的质量分数_____。(本空 3 分)

18. 长度相等的两根色谱柱, 其 Van Deemter 常数如下:

A

B

C

柱 1	0.18 cm	$0.40 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0.24 s
柱 2	0.05 cm	$0.50 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0.10 s

(1) 若载气流速为 $0.50 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ，则哪根柱子的理论塔板数大？

_____；

(2) 柱 1 的最佳流速为_____。

19.1 g 干阳离子交换树脂的交换容量为 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，将其充分浸泡后装柱可占据 7.5 mL 体积，若某交换柱含有 25 mL 树脂，问它可交换_____ 毫克的钙离子。

($M_{\text{Ca}}=40.08$) (本空 3 分)

三、计算题 (共 6 题, 总计 50 分)

1. 用电位滴定法测定某标准铁矿试样中铁的质量分数(%), 6 次测定结果如下: 60.72, 60.81, 60.70, 60.78, 60.56, 60.84。(1) 用格鲁布斯法检验有无应舍去的测定值

($P=0.95$); (2) 已知此标样中铁的真实含量为 60.75%，试判断上述测定方法是否准确可靠 ($P=0.95$)? $P=0.95$, 测定次数为 6 时 $G=1.82$, $t=2.57$ 。(本题 8 分)

2. 在 $\text{pH}=10.0$ 的氨性缓冲溶液中, 用 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 标准溶液滴定 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 溶液, 已知在化学计量点附近游离的 NH_3 的浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试判断在此条件下是否可以用 EDTA 准确滴定 Zn^{2+} ? (已知 $\lg K_{\text{ZnY}}=16.5$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_{1-4}$ 的 $\log \beta_1 \sim \log \beta_4$ 依次为 2.37, 4.16, 7.31 和 9.06; $\text{pH}=10.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})}=2.4$, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=0.5$)

(本题 8 分)

3. 化学耗氧量 (COD) 是指将水中所有还原性物质 (包括有机物和无机物) 在一定条件下被氧化时所消耗氧化剂的量, 换算成氧的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 表示。今取废水样 100.0 mL 用 H_2SO_4 酸化后, 加入 25.00 mL $0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, 以 Ag_2SO_4 为催化剂煮沸一定时间至水样中还原性物质基本完全氧化, 以邻二氮菲为指示剂, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 滴定剩余的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 用去 15.00 mL, 请计算该废

水样的 COD。($M_{O_2} = 32.00$) (本题 10 分)

4. 某含铜试样用双硫脲萃取光度法测定铜,称取试样 0.2000 g,溶解后定容至 100 mL,从中移取 10 mL 显色定容至 25 mL,用等体积的氯仿萃取一次。如萃取率为 90%,有机相在最大吸收波长处用 1 cm 吸收池测得吸光度为 0.40,已知该波长下待测物的 $\epsilon=4.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,请计算试样中铜的质量分数(已知: $M_{Cu}=63.55$) (本题 8 分)

5. 当下述电池中的溶液是 $\text{pH}=4.00$ 的缓冲溶液时,在 25°C 时用毫伏表测得下列电池的电动势为 0.309V: 玻璃电极 | H^+ || 饱和甘汞电极。当缓冲溶液由未知溶液代替时,在 25°C 时测得不同溶液时的电动势分别为: (1) 0.642 V; (2) 0.406 V; (3) 0.218 V。计算三种未知溶液的 pH。(本题 8 分)

6. 用内标法测定乙醛中水分的含量,以甲醇为内标。称取 0.0213g 甲醇加到 4.586g 乙醛试样中进行色谱分析,测得水和甲醇的峰面积分别为 150 和 174 (具体单位与计算无关,因此忽略)。已知水和甲醇的相对校正因子分别为 0.55 和 0.58,计算乙醛中水分的含量。(本题 8 分)

四、设计题 (15 分)

请设计对 $\text{HCl}+\text{H}_3\text{PO}_4$ (浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右) 的混合组分进行分析的方法,包括滴定剂、指示剂、处理方式、计算公式 (H_3PO_4 的 $\text{pK}_{a1} \sim \text{pK}_{a3}$ 分别为 2.12, 7.20, 12.4)。