

厦门大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生

入学考试试题

招生专业 分析化学 考试课程 469 分析化学

注意：答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上，写在本试卷上或草稿纸上者一律不给分。

一、简答题：（每小题 4 分，共 40 分，）

1. 测定 (1) 铁矿中铁含量和 (2) 碳酸岩矿中铁含量，应选择滴定分析还是分光光度法？为什么？

2. 某分析实验室用一台新研制的仪器分析铜合金标准样品中微量铁，得到一系列测量值，欲检验该仪器是否存在显著性差异，应采用 t 检验还是 Q 检验？

3. 在 $\text{pH} = 5.5$ ，以 EDTA 滴定同浓度的 Zn^{2+} ，滴定至化学计量点时，pZn 值与 pY 值是否相等？为什么？pZn' 与 pY' 的关系怎样？
相等！

4. 以 EDTA 滴定金属离子 M，影响滴定曲线化学计量点后突跃范围大小的主要因素是什么？

5. 已知在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中， $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.68\text{V}$ ， $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} = 1.44\text{V}$ 。

以 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 至 50%，100% 和 200% 时的电位依次为多少？

6. 用 KMnO_4 溶液滴定 Fe^{2+} ，化学计量点时电位 E_{sp} 是否处于滴定突

跃的中点？为什么？

7. 为了沉淀 NaNO_3 溶液中少量 SO_4^{2-} ，加入过量的 BaCl_2 ，这时 BaSO_4 沉淀表面吸附层离子和扩散层的抗衡离子分别是什么离子？

8. 当均相成核作用大于异相成核作用时，易形成晶形沉淀还是无定形沉淀？

9. 某吸附指示剂 $\text{pK}_a = 4.0$ ，以银量法测定卤素离子时，适宜 pH 范围应为多少？为什么？
*4-10
pH 4 时吸附指示剂 将主要以 A^- 形式存在，不易被卤化银吸收*

10. 测定纯金属钴中微量锰时，在酸性溶液中用 KIO_4 将锰氧化为 MnO_4^- 后进行光度测定。若用标准锰溶液配制标准系列，在绘制标准曲线及测定试样时，应该用什么参比溶液？为什么？

二、计算题：（每小题 10 分，共 80 分）

1. 要使在置信度 95% 时的平均值的置信区间不超过 $\pm s$ ，问至少应平行测定几次？

95% 置信度时的 t 分布值，见下表

f	3	4	5	6	7	8	9	10	∞
t	3.18	2.78	2.57	2.45	2.37	2.31	2.26	2.23	1.96

2. 标定 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 20 mL，应称取金属锌多少克？为保证相对误差低于 0.1%，应如何做法？（已知锌的 $A_r = 65.38$ ）

3. 欲配制 1 升 $\text{pH} = 7.21$ 的缓冲溶液, 称取 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 15.6 g, 溶于水后, 应加酸还是碱? 需加入多少毫升 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液用水稀释至 1 L? (已知 $M(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 156.01$; H_3PO_4 的 $\text{pK}_{a1} = 2.16$, $\text{pK}_{a2} = 7.21$, $\text{pK}_{a3} = 12.32$)

4. 拟用下法测定试样中镁的含量: 试样溶解后, 将 Mg^{2+} 沉淀为 MgNH_4PO_4 , 过滤后沉淀溶解于过量的 (c_1V_1) HCl 标准溶液中, 然后用 NaOH 标准溶液返滴过量 HCl , (用去 NaOH 为 c_2V_2)。问: 这一滴定选何指示剂? 写出化学计量点时质子平衡式和求 $\text{MgO}\%$ 的计算式。若化学计量点时 $[\text{Mg}^{2+}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 化学计量点时 pH 是多少? (已知 NH_3 的 $\text{pK}_b = 4.75$; H_3PO_4 的各级离解常数见上题)

5. 有纯铜 0.1105 g, 用酸溶解后加入过量的 KI , 以淀粉作指示剂滴定析出的碘, 耗去 39.42 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。另取一份铜矿试样 0.2129g, 用相同的方法测定, 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 28.42 mL, 求铜矿中铜的质量分数。(已知铜的 $A_r = 63.55$)

6. 试用计算说明下列事实: 当溶液中 $c(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{Mg}^{2+}) = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时: (1) 在 $\text{pH} = 5.0$ 的 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液中, 可以用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 准确滴定 Cd^{2+} 而 Mg^{2+} 不干扰; (2) 在 $\text{pH} = 10.0$ 的 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中游离 $[\text{NH}_3] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

EDTA 准确滴定的是 Cd^{2+} 离子和 Mg^{2+} 离子的总量。(已知 $\lg K_{\text{CdY}} = 16.46$, $\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$; $\text{pH} = 5.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 6.45$; $\text{pH} = 10.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45$; Cd^{2+} - NH_3 配合物的 $\lg \beta_1 = 2.65$, $\lg \beta_2 = 4.75$, $\lg \beta_3 = 6.19$, $\lg \beta_4 = 7.12$, $\lg \beta_5 = 6.86$, $\lg \beta_6 = 5.14$)

7. 计算在 $\text{pH} = 5.0$ HCl 溶液中, CaC_2O_4 溶解度 (已知 CaC_2O_4 的 $K_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-9}$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $\text{pK}_{\text{a1}} = 1.23$, $\text{pK}_{\text{a2}} = 4.19$)

8. 某试液显色后用 2.0 cm 吸收池测量时, $T = 50.0\%$ 。若用 1.0 cm 吸收池测量, T 及 A 各为多少?

三、设计题: (共 30 分)

1. 请设计一元弱酸 ($\text{pK}_{\text{a}} < 7$) 的离解常数的测定方案。(8 分)

2. 请设计 HCl-HAc 混合溶液中二组分浓度的测定方案。(方案要求给出: 方法、滴定剂、指示剂和计算式) (HAc 的 $\text{pK}_{\text{a}} = 4.76$) (10 分)

3. 用络合滴定法测 Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 混合液中各组分浓度, 请简述其分析方案 (包括方法、 pH 控制、指示剂和计算式)。(已知 $\lg K_{\text{FeY}} = 25.1$, $\lg K_{\text{AlY}} = 16.3$, $\lg K_{\text{CaY}} = 10.69$, $\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$) (12 分)