



中国科学院 - 中国科学技术大学

2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

试题名称: 分析化学

一、选择题 (每题 2 分, 共 40 分)

1. 下列有关系统误差的正确叙述是:

- A. 系统误差具有随机性 B. 系统误差在分析过程中不可避免
C. 系统误差具有单向性 D. 系统误差是由一些不确定的偶然因素造成的

2. 配制 pH=9.0 的缓冲溶液, 缓冲体系最好选择

- A. 一氯乙酸 ($pK_a=2.86$) 一盐 B. 氨水 ($pK_b=4.74$) 一盐
C. 六亚甲基四胺 ($pK_b=8.85$) 一盐 D. 醋酸 ($pK_a=4.74$) 一盐

3. 实验室两位新分析人员对同一样品进行分析, 得到两组分析结果。考察两组结果的精密度是否存在显著性差异, 应采用的检验方法是:

- A. t 检验法 B. Q 检验法 C. T 检验法 D. F 检验法

4. 下列物质中, 可以直接用来标定 I_2 溶液浓度的物质是:

- A. As_2O_3 B. 硼砂 C. 邻苯二甲酸氢钾 D. 淀粉 KI

5. 等体积的 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的羟胺 (NH_2OH) 和 $0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 混合溶液的 pH 值为: ($\text{NH}_2\text{OH } pK_b=8.04$, $\text{NH}_3 pK_b=4.74$)

- A. 6.39 B. 7.46 C. 7.61 D. 7.76

6. 在水溶液中, HClO_4 酸和 HCl 酸均显示强酸性性质而无法区别其强度, 是由于

- A. 两种酸本身性质相同 B. 两种酸均具有 Cl 元素
C. 对两种酸而言, 水较强的碱 D. 水易形成氢键

7. 用 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 标准溶液滴定 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸 ($pK_a=3.75$) 时, 最好应选用的指示剂是:

- A. 甲基橙 ($pK_a=3.4$) B. 甲基红 ($pK_a=5.2$) C. 酚红 ($pK_a=8.0$) D. 酚酞 ($pK_a=9.1$)

8. 用甲醛法测定 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量百分数 $\geq 98\%$ 的肥田粉中 NH_4^+ 含量时, 若将试样溶解后用 250 mL 容量瓶定容, 用 25.00 mL 移液管吸取三份溶液作平行测定, 分别用 $0.2000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液滴定, 则应称取多少克试样? ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 M_r=132$)

- A. 2.6 g~4.0 g B. 1.3 g~2.0 g C. 5.2 g~8.0 g D. 1.0 g~1.5 g

9. 将酚酞分别加入到 MnS (a) 和 CuS (b) 的饱和水溶液中, 所观察到的现象是
(已知: $\text{MnS } K_{sp}=2 \times 10^{-10}$; $\text{CuS } K_{sp}=6 \times 10^{-36}$; $\text{H}_2\text{S } K_{a1}=1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2}=7.1 \times 10^{-15}$):
A. a、b 均无色 B. a 无色, b 呈红色 C. a 呈红色, b 无色 D. a、b 均呈红色
10. 用 BaSO_4 重量法测定煤中 S 的含量, 最后洗涤沉淀的洗涤剂应选择:
A. H_2O B. 稀 H_2SO_4 C. 稀 BaCl_2 D. $\text{H}_2\text{O}+\text{NH}_4\text{Cl}$
11. 使用磺基水杨酸分光光度法测定微量 Fe^{3+} 时, 光度计检测器直接测定的是:
A. 入射光的强度 B. 吸收光的强度 C. 透过光的强度 D. 散射光的强度
12. 今在铵盐存在下, 利用氨水作为沉淀剂沉淀 Fe^{3+} , 若铵盐浓度固定, 增大氨的浓度, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等四种离子的吸附量将是
A. 四种离子都增加 B. 四种离子都减少
C. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 增加而 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 减少 D. Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 增加而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 减少
13. (1) 用 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 溶液, (2) 用 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 溶液; 上述两种情况下其滴定突跃将是
A. 一样大 B. (1)>(2) C. (2)>(1) D. 缺电位值, 无法判断
14. 用莫尔法测定 Cl^- , 控制 $\text{pH}=4.0$, 其滴定终点将
A. 不受影响 B. 提前到达 C. 推迟到达 D. 刚好等于化学计量点
15. 在配位滴定中用返滴定法测定 Al^{3+} 时, 若在 $\text{pH}=5 \sim 6$ 以某金属离子标准溶液回滴过量的 EDTA, 金属离子标准溶液应选用
A. Ag^+ B. Zn^{2+} C. Al^{3+} D. Ca^{2+}
16. 在螯合物萃取体系中, 当水相的 H^+ 浓度越大时, 其萃取效率
A. 越低 B. 越高 C. 取决于萃取剂的浓度 D. 取决于萃取常数
17. 在酸碱滴定中, 选择强酸强碱作为滴定剂的理由是:
A. 强酸强碱可以直接配制标准溶液 B. 使滴定突跃尽量大
C. 加快滴定反应速度 D. 使滴定曲线较美观
18. “持久性有机污染物(POPs)”如二恶英等对环境和人体健康具有极大危害, 对此类物质错误的描述是:
A. 具有长期残留性和高度危害性 B. 只有通过生物方法可以全部降解
C. 主要通过色谱和光谱方法进行分析 D. 高度迁徙性使污染有全球化趋势
19. 在 KMnO_4 法测铁中, 一般使用硫酸而不是盐酸来调节酸度, 其主要原因是:
A. 盐酸强度不足 B. 硫酸可以起催化作用
C. Cl^- 离子可能与 KMnO_4 反应 D. 以上均不对
20. 测定酸性粘土试样中 SiO_2 的含量, 宜采用的分解试剂是:
A. $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{KOH}$ B. $\text{HCl}+\text{乙醇}$ C. $\text{HF}+\text{HCl}$ D. $\text{CaCO}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$

二、填空题 (共 26 分)

- (本题 3 分) 0.5000g 有机物试样以浓 H_2SO_4 煮解,使其中的氮转化为 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$,并使其沉淀为 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$,再将沉淀物灼烧成 0.1756g Pt,则试样中 N% 为____。(N Ar=14.01, Pt Ar=195.08)。
- (本题 2 分) 不同离子交换剂中下列基团的性质是 (填 A、B、C、D)
(1) $-\text{CO}_2\text{H}$ ____ (2) $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ____ (3) $-\text{SO}_3\text{H}$ ____ (4) $-\text{NHCH}_3$ ____
(A) 强酸性 (B) 强碱性 (C) 弱酸性 (D) 弱碱性
- (本题 2 分) 用普通分光光度法测得标液 c_1 的透射率为 20%,试液透射率为 12%。若以差法测定,以标液 c_1 作参比,则试液透射率为____,相当于将仪器标尺扩大____倍。
- (本题 3 分) 在分析化学中,通常只涉及少量数据的处理,这时有关数据应根据____分布处理;对于以样本平均值表示的置信区间的计算式为____。
- (本题 2 分) 以甲基橙为指示剂,用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 滴定 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液,以测定 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 试剂的纯度,结果表明该试剂的纯度为 110%。已确定 HCl 浓度及操作均无问题,则引起此结果的原因是____。
- (本题 2 分) 用过量 BaCl_2 沉淀 SO_4^{2-} 时,溶液中含有少量 NO_3^- 、 Ac^- 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等杂质,当沉淀完全后,扩散层中优先吸附的离子是____,这是因为____。
- (本题 3 分) 配制总浓度为 $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 六亚甲基四胺缓冲溶液,最大缓冲指数 $\beta_{\text{max}} =$ ____,出现在 $\text{pH} =$ ____ 时。(六亚甲基四胺 $\text{p}K_b = 8.85$)
- (本题 4 分) 已知 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \varphi^\ominus = 0.771\text{V}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} \varphi^\ominus = 0.154\text{V}$,当用 Sn^{2+} 还原 Fe^{3+} 时,反应的平衡常数 $\log K =$ ____,化学计量点电位 $\varphi_{\text{sp}} =$ ____。
- (本题 3 分) 写出三种氧化还原滴定指示剂的类型,并各举出一个例子:
(1)____,____; (2)____,____; (3)____,____。
- (本题 2 分) $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4CN 混合溶液的质子条件是:_____。

三、计算题 (共 74 分)

- (本题 15 分) 用原子吸收法测定活体肝样中锌的质量分数($\mu\text{g/g}$), 8 次测定结果如下: 138, 125, 134, 136, 140, 128, 129, 132。请用 Grubbs 法检验分析结果是否有需要舍去的数值? 求取舍后合理结果的置信区间。如果正常肝样中标准值是 $128\mu\text{g/g}$, 问此样品中锌含量是否异常 (置信度 95%) ?

$P=95\%$

n	3	4	5	6	7	8	f	3	4	5	6	7	8
$T_{\alpha,n}$	1.15	1.46	1.67	1.82	1.94	2.03	$t_{\alpha,f}$	3.18	2.78	2.57	2.45	2.36	2.31

2. (本题 15 分) 在 $\text{pH}=10.0$ 的氨性缓冲溶液 (终点时含有 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 游离氨) 中, 用 $0.0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定同浓度 Cu^{2+} 溶液, 分别计算滴定至化学计量点前后 0.1% 时的 pCu 和 pCu 值。若使用 PAN 为指示剂, 计算滴定的终点误差。 (CuY , $\lg K=18.8$, $\text{pH}=10.0$ 时 $\lg \alpha_{\text{Y}}=0.5$, $\lg \alpha_{\text{CuY}}=0.8$, PAN $\text{pCu}_{\text{ep}}=13.8$, Cu-NH_3 配合物的各级累积常数: $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_5$: 4.13、7.61、10.48、12.59)

3. (本题 15 分) 用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液滴定 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙胺 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) 和 $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 的混合溶液, 若以滴定误差不大于 0.3% 为依据, 请问:

1) 能否进行分别滴定, 有几个滴定突跃?

2) 滴定乙胺至化学计量点时, 吡啶反应的百分数?

3) 滴定至 $\text{pH}=7.80$ 时的终点误差。 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ $\text{p}K_b=3.25$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ $\text{p}K_b=8.77$)

4. (本题 15 分) 称取 0.1505 g 软锰矿样品用 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-NaOH}$ 处理, 锰转化为 MnO_4^{2-} , 煮沸除去过氧化物。酸化溶液, 滤去 MnO_2 沉淀, 加入浓度为 $0.1104 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeSO_4 标准溶液 50.00 mL 。待反应完全后, 再用 $0.01950 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液滴至粉红色, 用去 18.16 mL , 计算试样中 MnO_2 的质量百分数。 (MnO_2 $M_r=86.94$)

5. (本题 14 分) 称取含惰性物质的 BaCl_2 和少量 BaCrO_4 试样 0.4650 g , 样品经溶解处理后加入过量稀硫酸, 此时 BaCrO_4 不沉淀。沉淀经陈化、过滤、洗涤后置于恒重瓷坩埚中, 在 $800\text{--}850^\circ\text{C}$ 灼烧至恒重, 称其重量为 0.2650 g 。合并滤液处理后, 用莫尔法以 $0.1200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 标准溶液滴定至终点, 用去 28.50 mL 。计算试样中 BaCl_2 和 BaCrO_4 的质量百分数。 (BaCl_2 $M_r=208.24$, BaCrO_4 $M_r=253.32$, BaO $M_r=153.33$)

四、设计题 (本题 10 分)

今有 50 mL 含 Ni^{2+} 水溶液, 由于较多的共存离子存在, 需萃取分离后才能进行分光光度测定。请设计此萃取实验, 使样品萃取后可以直接测定。(需指出实验所需要的主要仪器、试剂, 简要实验过程和步骤)

中国科学院 & 中国科学技术大学
2003 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

试题名称: 分析化学 (A)

一、选择题 (每题 2 分, 共 40 分)

1C 2B 3D 4A 5D 6C 7C 8A 9C 10A 11 C 12 C 13 A 14C 15B 16 A 17 B 18B 19C 20A

二、填充题 (共 26 分)

1. 5.04

2. (1)C (2)B (3)A (4)D

3. 60%, 5

4. t
$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{\alpha, f} s}{\sqrt{n}}$$

5. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 失去部分结晶水

6. NO_3^- 扩散层吸附负离子, 且 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶解度较小

7. $0.115 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 5.15

8. 20.92, 0.36

9. 自身指示剂, KMnO_4 ; 显色(特殊)指示剂, 淀粉- $\text{KI}(\text{KSCN})$; 氧化还原指示剂, 二苯胺磺酸钠等

10. $2[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}^+] = [\text{NH}_3] + [\text{CN}^-] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$

三、计算题 (共 16 分)

1. 1) $\bar{x} = 133, s = 5.2$ 离群最远的数据为 125, 首先检验 125,

$$T = \frac{133 - 125}{0.52} = 1.54 < T_{0.05, 8} = 2.03$$
 因此 125 应保留, 其余数据不必检验 (6 分)

2)
$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{\alpha, f} s}{\sqrt{n}} = 133 \pm \frac{2.36 \times 5.2}{\sqrt{8}} = 133 \pm 4.4 \quad (4 \text{ 分})$$

3)
$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{|133 - 128|}{5.2} \sqrt{8} = 2.72 > t_{0.05, 7}$$
 存在显著性差异, 因此有 95% 的可能性, 此肝样中锌含量异常。 (5 分)

中国科学院 & 中国科学技术大学

2003 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

$$2. \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} = 1 + 10^{-2.50+4.13} + 10^{-4.00+7.61} + 10^{-6.00+10.48} + 10^{-8.00+12.59} = 10^{4.87}$$

$$\alpha_{\text{Cu}} = 10^{4.87} + 10^{0.8} = 10^{4.87}$$

$$\lg K'_{\text{CuY}} = 18.8 - 4.87 - 0.5 = 13.43$$

$$\text{化学计量点 } \text{pCu}' = (13.43 + 2.0)/2 = 7.72 \quad \text{pCu} = 7.72 + 4.87 = 12.6$$

$$1) \quad \text{化学计量点前 } 0.1\% [\text{Cu}'] = \frac{0.020 \times 0.1\%}{2} = 10^{-5.0} (\text{mol/L}) \quad \text{pCu}' = 5.0$$

$$\text{pCu} = 5.0 + 4.9 = 9.9$$

$$\text{化学计量点后 } 0.1\% [\text{Cu}'] = \frac{[\text{CuY}]}{[\text{Y}'] K'_{\text{CuY}}} = \frac{10^{-3}}{1} \times \frac{1}{10^{13.4}} = 10^{-10.4} (\text{mol/L})$$

$$2) \text{pCu}_{\text{ep}}' = 13.8 - 4.87 = 8.93 \quad \text{pCu}_{\text{sp}}' = 7.72 \quad \Delta \text{pCu}' = 1.21$$

$$\text{TE}\% = \frac{10^{-\Delta \text{pCu}'} - 10^{-\Delta \text{pCu}'}}{\sqrt{K'_{\text{MY}} c_M^{\text{sp}}}} \times 100 = \frac{10^{-1.21} - 10^{-1.21}}{\sqrt{10^{13.43}} \times 0.010} \times 100 = 0.003$$

3. 1) $c_1 K_{b1} / c_2 K_{b2} \geq 10^5$ 且 $c_2 K_{b2} < 10^{-8}$, 以误差不大于 0.3% 为标准能进行分别滴定, 有一个滴定突跃

2) 滴定乙胺至 sp 时, 产物为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ 混合物

$$[\text{H}'] = \sqrt{\frac{0.050}{0.10}} \times 10^{-14+3.25} \times 10^{-14+8.77} = 10^{-8.14} \quad \text{pH}^{\text{sp}} = 8.14$$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+$ 的分布分数即为吡啶反应的百分数

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+ \delta \times 100\% = \frac{10^{-8.14}}{10^{-8.14} + 10^{-5.23}} \times 100\% = 0.12\%$$

3) sp 时 PBE 为: $[\text{H}'] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+] = [\text{OH}'] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$

$$\text{TE}\% = \frac{[\text{H}'] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+] - [\text{OH}'] - [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]}{c_{\text{HCl}}^{\text{sp}}} \times 100 \quad \text{又 } c_{\text{HCl}}^{\text{sp}} \approx c_{\text{HCl}}^{\text{sp}}$$

$$= \frac{10^{-7.80} + \frac{10^{-7.80}}{10^{-7.80} + 10^{-14+8.77}} \times \frac{0.200}{2} - 10^{-14+7.80} - \frac{10^{-14+3.25}}{10^{-7.80} + 10^{-14+3.25}} \times \frac{0.100}{2}}{0.100/2} \times 100$$

$$= 0.54$$

中国科学院 & 中国科学技术大学

2003 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

4. $1\text{MnO}_2=10/3\text{Fe}^{2+}$, $1\text{KMnO}_4=5\text{Fe}^{2+}$

$$\text{MnO}_2\% = \frac{(0.1104 \times 50.00 - 5 \times 0.01950 \times 18.16) \times \frac{3}{10} \times \frac{86.94}{1000}}{0.1505} \times 100$$
$$= 64.98$$

5. 设 BaCl_2 量为 $x\text{g}$, 为 $y\text{g}$; 则有:

$$153.33(x/208.24 + y/253.32) = 0.2650 \quad (1)$$

$$x = \frac{0.1200 \times 28.50 \times 208.24}{2000} = 0.3561(\text{g})$$

代入(1)式得: $y = 0.004624(\text{g})$

$$\text{BaCl}_2\% = 0.3561/0.4650 \times 100 = 76.58$$

$$\text{BaCrO}_4\% = 0.004624/0.4650 \times 100 = 0.99$$

四、设计题 (满分 10 分)

1. 主要仪器试剂: 分液漏斗, (支架, 烧杯, 玻棒); 丁二酮肟—正丁醇 (或其它合理的萃取试剂和溶剂, 但必须能和 Ni^{2+} 显色), 蒸馏水;

2. 简单过程: 1) 将溶液全部装入分液漏斗中, 定量加入含有一定量丁二酮肟的正丁醇 (5.00—25.00ml), 振摇分液漏斗 1min 萃取, 静置。2) 至溶液分层后, 弃去水相, 有机相直接放入比色皿中; 3) 同样步骤, 萃取蒸馏水一份, 作为参比溶液。