



# 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 ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) 和  $0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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,  $\text{HClO}_4$  酸和  $\text{HCl}$  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  $\text{NH}_4^+$  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  $\text{MnS}$  (a) 和  $\text{CuS}$  (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  $\text{BaSO}_4$  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.  $\text{H}_2\text{O}$  B. 稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  C. 稀  $\text{BaCl}_2$  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  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$ , 若铵盐浓度固定, 增大氨的浓度,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  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.  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  增加而  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  减少 D.  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  增加而  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  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  $\text{Cl}^-$ , 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  $\text{Al}^{3+}$  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.  $\text{Ag}^+$  B.  $\text{Zn}^{2+}$  C.  $\text{Al}^{3+}$  D.  $\text{Ca}^{2+}$
16. 在螯合物萃取体系中, 当水相的  $\text{H}^+$  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  $\text{KMnO}_4$  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.  $\text{Cl}^-$  离子可能与  $\text{KMnO}_4$  反应 D. 以上均不对
20. 测定酸性粘土试样中  $\text{SiO}_2$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{BaCl}_2$  沉淀  $\text{SO}_4^{2-}$  时, 溶液中含有少量  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ac}^-$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Sn}^{2+}$  还原  $\text{Fe}^{3+}$  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  $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{CN}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  溶液, 分别计算滴定至化学计量点前后  $0.1\%$  时的  $\text{pCu}$  和  $\text{pCu}$  值。若使用 PAN 为指示剂, 计算滴定的终点误差。 ( $\text{CuY}$ ,  $\lg K=18.8$ ,  $\text{pH}=10.0$  时  $\lg \alpha_{\text{Y}}=0.5$ ,  $\lg \alpha_{\text{CuY}}=0.8$ , PAN  $\text{pCu}_{\text{ep}}=13.8$ ,  $\text{Cu-NH}_3$  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  $0.1505 \text{ g}$  软锰矿样品用  $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-NaOH}$  处理, 锰转化为  $\text{MnO}_4^{2-}$ , 煮沸除去过氧化物。酸化溶液, 滤去  $\text{MnO}_2$  沉淀, 加入浓度为  $0.1104 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4$  标准溶液  $50.00 \text{ mL}$ 。待反应完全后, 再用  $0.01950 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴至粉红色, 用去  $18.16 \text{ mL}$ , 计算试样中  $\text{MnO}_2$  的质量百分数。 ( $\text{MnO}_2$   $M_r=86.94$ )

5. (本题 14 分) 称取含惰性物质的  $\text{BaCl}_2$  和少量  $\text{BaCrO}_4$  试样  $0.4650 \text{ g}$ , 样品经溶解处理后加入过量稀硫酸, 此时  $\text{BaCrO}_4$  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  $0.2650 \text{ g}$ 。合并滤液处理后, 用莫尔法以  $0.1200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  标准溶液滴定至终点, 用去  $28.50 \text{ mL}$ 。计算试样中  $\text{BaCl}_2$  和  $\text{BaCrO}_4$  的质量百分数。 ( $\text{BaCl}_2$   $M_r=208.24$ ,  $\text{BaCrO}_4$   $M_r=253.32$ ,  $\text{BaO}$   $M_r=153.33$ )

#### 四、设计题 (本题 10 分)

今有  $50 \text{ mL}$  含  $\text{Ni}^{2+}$  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.  $\text{NO}_3^-$  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,  $\text{KMnO}_4$ ; 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  $\text{BaCl}_2$  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  $\text{Ni}^{2+}$  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。