

华南理工大学
2009 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

(试卷上做答无效, 请在答题纸上做答, 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

共 10 页

一. 单项选择题 (共 25 题, 每空 2 分, 共计 50 分)

1. 浓度为 $0.0634 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH和pH为 12.30 的NaOH以 1:2 的体积比混合, 混合后溶液中OH⁻的浓度为 ()
A $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ B $0.0345 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ C $0.034 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ D $0.03447 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
2. 在下列分析过程中, 不属于偶然误差的是 ()
A 试剂中含有少量的被测组分
B 使用分析天平时, 天平的零点稍有变动
C 在用分析天平称量时, 天平室的温度和湿度略有变化
D 用高锰酸钾法测定双氧水中的过氧化氢时, 估读消耗的高锰酸钾的体积
3. 某试样含NO₃⁻的质量分数的平均值的置信区间为 $38.50\% \pm 0.16\%$ (置信度为 95%), 下列描述错误的是 ()
A 有 95%的测定结果落在 $36.35\% \sim 36.55\%$ 范围内
B 真值落在此区域的概率为 95%
C 若再做一次测定, 落在此区间的概率为 95%
D 在此区间内, 包括总体平均值 μ 的把握为 95%
4. 在滴定分析中, 标准溶液的配制是至关重要的, 配制标准溶液的试剂常需要满足一定的条件, 配制标准溶液时试剂不需要满足的条件是 ()
A 试剂纯度>99.9%
B 试剂具有较大的摩尔质量
C 试剂的组成与化学式相符

D 试剂稳定

5. 以 $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液滴定 $0.0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{2+} , 消耗试液 25.00ml , KMnO_4 标准溶液对 Fe^{2+} 的滴定度为 () $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($M_{\text{KMnO}_4}=158.04$, $M_{\text{Fe}}=55.85$)

A 0.0003168 B 0.0001117 C 0.002793 D 0.007902

6. 某三元弱酸 H_3B 的 $\text{pK}_{\text{a}1}$, $\text{pK}_{\text{a}2}$ 和 $\text{pK}_{\text{a}3}$ 分别为 3.00, 7.00 和 12.00。当溶液的 $\text{pH}=5.00$ 时, 溶液中的主要存在形式是 ()

A $[\text{H}_2\text{B}^-]>[\text{HB}^{2-}]$ B $[\text{H}_2\text{B}^-]<[\text{HB}^{2-}]$ C $[\text{H}_3\text{B}]>[\text{H}_2\text{B}^-]$ D $[\text{H}_2\text{B}^-]=[\text{HB}^{2-}]$

7. 以 $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 20 mL $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 某弱酸 HA ($\text{pK}_{\text{a}}=5.00$) 溶液, 则滴定至化学计量点的 pH 值为:

A 8.50 B 9.00 C 10.50 D 9.30

8. 用标准 HCl 溶液滴定同浓度的 NH_3 时, 若两者的浓度均增大 10 倍, 以下滴定曲线 pH 值变化描述正确的是 ()

- A 化学计量点前后 0.1% 的 pH 值均减小
- B 化学计量点前 0.1% 的 pH 值不变, 后 10% 的 pH 值减小
- C 化学计量点前 0.1% 的 pH 值增大, 后 10% 的 pH 值减小
- D 化学计量点前后 0.1% 的 pH 值均增大

9. 用 $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酒石酸溶液时, 在滴定曲线上出现的突跃范围有 () (酒石酸的 $\text{pK}_{\text{a}1}=3.04$, $\text{pK}_{\text{a}2}=4.37$)

A 2 个 B 0 个 C 1 个 D 4 个

10. EDTA 滴定中, 金属离子指示剂的选择应符合的条件有:

- A 在任何 pH 下, 指示剂的游离色(In)要与配合色(MIn)不同
- B $K(\text{MY}')>K(\text{MIn}')$
- C 滴定的 pH 与指示剂变色的 pH 相同
- D $K(\text{MY}')<K(\text{MIn}')$

11. 在非缓冲溶液中用 EDTA 滴定金属离子时, 溶液的 pH 值将 ()
 A 降低 B 与金属离子种类有关. C 不变 D 升高
12. 当M与N离子共存时, 欲以EDTA滴定其中的M离子, 若 $C_M=0.1C_N$, 要准确滴定M ($E \leq 0.1\%$, $pM=0.3$) 则要求 $\Delta \lg K$ ($\lg K_{MY} - \lg K_{NY}$) 值至少大于 ()
 A 6 B 5 C 7 D 4
13. 在含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液中, 加入下列何种溶液, Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的电位将升高 (不考虑离子强度影响) ()
 A HNO_3 B HCl C 邻二氮菲 D H_2SO_4
14. 某滴定反应, $2A^{5+} + 3B^+ = 2A^{2+} + 3B^{3+}$, 欲使该反应的完全程度达到 99.9%, 两电对的条件电位至少应大于 ()
 A. 0.12 V B. 0.27 V C. 0.18 V D. 0.15 V
15. 用 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ 溶液滴定 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ 溶液和用 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ 溶液滴定 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ 溶液两种情况下滴定突跃的大小是 ()
 A 相同 B 浓度大的突跃大
 C 浓度小的突跃大 D 无法判定
16. $BaSO_4$ 沉淀在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液中的溶解度较其在纯水中的溶解度大, 其合理的解释是:
 A 酸效应 B 盐效应 C 配位效应 D 形成过饱和溶液在
17. 下列关于氟离子选择性电极电位的说法哪一种是正确的 ()
 A 随着试液中氟离子浓度的增高而向正方向变化
 B 随着试液中碘离子活度的增高而向正方向变化
 C 与试液中氢氧根的浓度无关
 D 随着试液中氟离子浓度的增高而向负方向变化

18. 在电位滴定中, 以 $\Delta E/\Delta V-V$ (E 为电位, V 为滴定剂体积) 曲线作图绘制滴定曲线, 滴定终点为 ()

- A 曲线的拐点 B 曲线的最高点
C 曲线的最低点 D 曲线斜率为 0 的点

19. 若分光光度计的仪器测量误差为 $\Delta T=0.03$, 当测得透光度 $T=61.5\%$ 时, 由测量引起的浓度相对误差为 ()

- A 2% B 23% C 10% D 6%

20. 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

21. 含 OH^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 的混合溶液, 通过阳离子交换树脂时, 最后流出柱子的离子是 ()

- A OH^- B Cl^- C NO_3^- D I^-

22. 在一根 2.56 m 的色谱柱上测得两组分的分离度为 1.2, 若要使它们完全分离, 则柱长应为 ()

- A 2 m B 6 m C 4 m D 8 m

23. 下列有关气相色谱描述错误的是 ()

- A 色谱柱使用的上限温度取决于固定液的最高使用温度
B 色谱柱使用的下限温度取决于固定液呈现液态的最低温度
C 实验室之间能通用的定性参数是相对保留值和保留指数
D 色谱柱使用的下限温度应超过固定液的熔点

24. 用纸色谱法分离 A-B 混合组分得到: $R_{f(A)} = 0.40$, $R_{f(B)} = 0.60$ 。已知原点到

前沿的距离为 20 cm，则展开后 A、B 斑点中心间距为 ()

A 2.0 cm B 2.5 cm C 5.0 cm D 4.0 cm

25. 等体积萃取，要求进行两次萃取后，其萃取率大于 99%，则分配比必须大于 ()

A 2 B 9 C 18 D 10

二、填空题 (每空 2 分，共 44 分)

1. 测量某矿锌的含量，测量结果为 75.68%，74.92%，75.15，76.04%和 75.32%，其变异系数为_____。

2. 对某试样中 S^{2-} 的质量分数进行 4 次测定，测定结果的平均值为 75.60%，标准偏差为 0.12%，则在 95%的置信度下，测定结果的置信区间为_____ ($t_{0.05}(3)=3.18$)。

3. 检验某病人血液中的钙含量，取 12.00 mL 血液，稀释后用 $(NH_4)_2C_2O_4$ 溶液处理，使 Ca^{2+} 生成 CaC_2O_4 沉淀，沉淀过滤洗涤后溶解于强酸中，然后用浓度为 $0.006000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $KMnO_4$ 溶液滴定，用去 7.50 mL，此血液中钙的含量为_____ (以g/L表示， $M_{Ca}=40.00$)

4. 浓度为c的 NH_4HSO_3 的质子条件式为：_____。

5. 称取混合碱(可能含 $NaOH$ ， Na_2CO_3 ， $NaHCO_3$ 中的一种或两种) 2.4000 g，溶解后稀释定容至 250.00 mL，取两份 25.00 mL 溶液，一份以甲基橙为指示剂，耗去 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 36.00 mL，另一份以酚酞作指示剂，耗去HCl 28.00 mL，则混合碱的组成为_____。

6. 用酚酞作为指示剂，用吸收了 CO_2 的标准 $NaOH$ 溶液测定工业HAc的含量时，会使分析结果_____；以甲基橙作为指示剂，用此 $NaOH$ 溶液测定工业HCl的含量时，对分析结果_____。(填偏高、偏低、无影响)

7. 若用 $0.0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EDTA 滴定相同浓度的 Cd^{2+} 溶液, 若要求 $\Delta \text{pM} = \pm 0.2$, $\text{Et} \leq 0.1\%$, 滴定时最高允许酸度是_____; 允许的最低酸度是_____。已知 $K_{\text{sp}} = 2.2 \times 10^{-14}$, $\lg K_{\text{CdY}} = 16.5$ 和 EDTA 酸效应系数的对数值随 pH 的变化如下表:

pH	1	2	3	4	5	6	7	8
$\lg \alpha_{\text{Y(H)}}$	18.3	13.8	10.8	8.6	6.6	4.8	3.4	2.3

8. 对任何离子选择性电极, 电位选择系数 K_{ij} 越_____, 表示电极选择性越高。

9. 使用氟离子电极测定试液中 F 浓度时通常需加总离子强度调节剂 (硝酸钾、醋酸钠和醋酸、柠檬酸钾), 这里醋酸钠和醋酸的作用是调节测试液的 pH 值, pH 值过低会_____, pH 值过高会_____; 硝酸钾的作用是_____;
柠檬酸钾的作用是_____。

10. 在重量法中, 如果称量形式是 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 被测组分是 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 换算因数为_____; 若被测组分为 MgO , 换算因数则应该为_____。($M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 222.6$,

$M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 246.5$, $M_{\text{MgO}} = 40.31$, 请填入具体数值)

11. 某 Fe^{III} 络合物中铁的浓度为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 当吸收池厚度为 1 cm 时, 百分透光率为 67%, 若溶液浓度增大一倍, 其百分透光率为_____。

12. 用 8-羟基喹啉-氯仿溶液与 $\text{pH} = 7.0$ 时, 从水溶液中萃取 La^{3+} (已知 $D = 43$)。今取含 La^{3+} 水溶液 20 mL , 用 18 mL 萃取液等体积萃取三次的萃取率为_____。(取四位有效数字)

13. 用气相色谱法分离正己醇、正庚醇、正辛醇和正壬醇, 以 20% 的聚乙二醇-20000 于 Chromosorb W 上为固定相, 其出峰顺序如何_____。

14. 用柱长为 $2 \text{ m} \times 2.0 \text{ mm}$ 的色谱柱 (20% 的聚乙二醇-20000 于 Chromosorb W 上为固定相) 分离乙酸甲酯、丙酸甲酯和正丁酸甲酯, 若乙酸甲酯、丙酸甲酯和正丁酸甲酯

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，试计算正丁酸甲酯的质量分数_____。

15. 气相色谱柱在制备完毕后需要进行“老化”，“老化”的目的是：_____和_____。

三、判断题（正确的请打“√”，错误的请打“×”，每题一分，共 10 分）

1. 毛细管气相色谱比填充柱色谱具有更高的分离效率，从速率理论来看，这是由于毛细管色谱柱中不存在涡流扩散（ ）
2. 以薄层色谱法在相同的条件下测定两个化合物的 R_f ， R_f 相同则是同一种化合物（ ）
3. 示差分光光度法与普通分光光度法不同之处是参比溶液不同（ ）
4. 要获得非晶形沉淀应控制的沉淀条件为聚集速率小于定向速率（ ）
5. 浓度变化对配位滴定曲线在形状上的影响与强酸滴定强碱的滴定曲线相似（ ）
6. $KMnO_4$ 氧化 Cl^- 的速率很慢，但是当溶液中同时存在有 Fe^{2+} 时，反应速率则会加快，这是因为发生了催化反应（ ）
7. 在 EDTA 络合滴定中，酸效应的大小与络合物的稳定性没有必然联系（ ）
8. 酸碱滴定中选择指示剂的原则是指示剂的变色范围应完全落在滴定的 pH 突跃范围之内（ ）
9. 在随机误差的正态分布曲线中，纵坐标 y 值代表概率，它与标准偏差 σ 成正比， σ 越小，测量值越分散，曲线越平坦（ ）

10. 在少量数据的统计处理中,当测定次数相同时,置信度水平越高,置信区间越小,包含真值的可能性越大()

四、计算题(共5题46分)

1. 某公司生产含铁试样,要求含铁量为37.40%,今从该公司抽样检验8个样品,数据如下:37.125%,37.455%,37.243%,37.568%,37.306%,37.521%。(本题12分)

- (1) 用修约规则将上述8个数据修正为4位有效数字;
- (2) 计算修正后的数据的平均值、平均偏差、标准偏差和相对标准偏差;
- (3) 请用Grubbs法检验修正后的检验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;
- (4) 请判断此检测的铁试样中的铁含量是否有异常(用修正后的数据计算)?(置信度为95%)

已知95%的置信度下,有下列数值

测定次数	3	4	5	6	7	8
G	1.15	1.46	1.67	1.82	1.94	2.03
t	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.36

2. 取水样100.0 mL,用氨性缓冲溶液调节pH=10,以铬黑T为指示剂,用浓度为0.008826 mol·L⁻¹的EDTA标准溶液滴定至终点,消耗12.58 mL,计算水的总硬度(以CaO表示),另取水样100.0 mL用NaOH调节pH=12.5,加入钙指示剂,用上述EDTA滴定至终点,消耗10.11 mL,试分别求出水样中Ca和Mg的含量(以CaO、MgO表示)。(已知M_{CaO}=56.08; M_{MgO}=40.31)(本题8分)

3. 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 介质中用 Fe^{3+} 的标准溶液滴定 U^{4+} ，试求 (1) 该反应的平衡常数；
(2) 化学计量点电位；(3) 该反应进行程度。(已知： $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的条件电极电位是 0.68 V ， $\text{U}^{6+}/\text{U}^{4+}$ 的条件电极电位是 0.41 V) (本题 10 分)

4. 测定工业废水中的 Cr^{6+} 的含量，取废水 10.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中，显色后稀释至刻度，摇匀。以 3.0 cm 比色皿于 540 nm 处测得吸光度为 0.250 ，已知在该波长下 $\varepsilon = 2.0 \times 10^4$ 。($M_{\text{Cr}} = 52.00$) (本题 6 分)

- (1) 求废水中 Cr^{6+} 的含量 (以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示)。
- (2) 该废水的百分透光率

5. 用一根柱长为 1 m 的色谱柱分离 A、B 两种物质，其保留时间分别为 14.4 和 15.4 min，对应的峰底宽分别为 1.07 min 和 1.16 min（死时间为 4.2 min），试计算：

- (1) 物质 A 的理论塔板数；
- (2) 分离度 R；
- (3) 选择性因子；
- (4) 完全分离所需的柱长；
- (5) 完全分离所需的时间。（本题 10 分）