

中国科学院研究生院  
2008 年攻读博士学位研究生入学考试试卷

考试科目：分析化学

(答案必须写在答题纸上，写在试题上不给分，需用计算器)

## 一、选择题(每题 1.5 分，共 18 分)

- 在滴定分析中出现下列情况，哪些导致系统误差？( )  
A 试样未充分混匀      B 滴定管的读数读错  
C 滴定时有液滴溅出      D 砝码未经校正  
E 所用试剂中含有干扰离子
- 下列有关误差的论述中，正确的叙述是( )  
A 系统误差是无法消除的；  
B 随机误差的正态分布曲线与测定结果有关；  
C 误差的大小可以衡量准确度的好坏；  
D 多次测量结果的平均值可以看成真值；  
E 某测定的精密度愈好，则该测定的准确度愈好。
- 共轭酸碱对的  $K_a$  和  $K_b$  的关系是( )  
A  $K_a = K_b$       B  $K_a \times K_b = 1$   
C  $K_a \times K_b = K_w$       D  $K_a/K_b = K_w$
- $H_3PO_4$  中的  $pK_{a1}$ 、 $pK_{a2}$ 、 $pK_{a3}$  分别为：2.12, 7.20, 12.4。当  $H_3PO_4$  溶液的  $pH = 7.30$  时，溶液中的主要存在形式是( )  
A  $HPO_4^{2-}$       B  $H_2PO_4^-$   
C  $HPO_4^{2-} + PO_4^{3-}$       D  $H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$
- 络合滴定法测定铜锌合金中铜时，往往用 KCN 掩蔽  $Zn^{2+}$ ，应在\_\_\_\_\_条件下使用 KCN？( )  
A  $pH < 3$       B  $3 < pH < 7$   
C  $pH > 8$       D  $7 < pH < 8$
- 用 EDTA 直接滴定有色金属离子 M 时，滴定终点所呈现的颜色是( )  
A 游离指示剂的颜色；  
B EDTA—M 络合物的颜色；  
C 指示剂—M 络合物的颜色；  
D 上述 A + B 的混合色；  
E 络合掩蔽剂与待测离子生成的络合物的稳定性应足够高
- 用  $Na_2C_2O_4$  标定  $KMnO_4$  时，由于反应速度不够快，因此滴定时溶液要维持足够的酸度和温度，但酸度和温度过高时，又会产生( )  
A  $H_2C_2O_4$  挥发

- B  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  分解  
 C  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  析出  
 D  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  与空气中氧反应  
 E  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  脱水成酸酐
8. 用莫尔法测定需采用下列哪种方式 ( )  
 A 直接滴定    B 返滴定    C 置换滴定    D 间接滴定
9. 为使滴定终点颜色变化明显, 用法扬司法测定卤化物时应注意: ( )  
 A 使卤化银呈胶状  
 B 避光  
 C 被测离子浓度应大些  
 D 随指示剂  $K_a$  的不同而改变滴定的 pH 值  
 E 胶粒对指示剂的吸附能力要适当
10. 今有两种有色络合物 M 和 N, 已知其透过率关系为  $\lg T_N \cdot \lg T_M = 1$ , 则其吸光度关系式为  $A_N - A_M =$  ( )  
 A 1    B 2    C -2    D -1
11. 指出下列表达中的错误 ( )  
 A 吸收值随浓度增加而增大, 但最大吸收波长不变  
 B 透射光与吸收光互为补色光, 黄色和蓝色互为补色光  
 C 比色法又称分光光度法  
 D 在  $A = \lg(I_0/I) = \epsilon bc$  中,  $\epsilon$  称为摩尔吸光系数, 其数值愈大反应愈灵敏
12. 用 EDTA 滴定  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ , 若溶液中存在少量  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  将对测定有干扰, 消除干扰的方法是 ( )。  
 A 加 KCN 掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ , 加 NaF 掩蔽  $\text{Al}^{3+}$   
 B 加入抗坏血酸将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 加 NaF 掩蔽  $\text{Al}^{3+}$   
 C 采用沉淀掩蔽法, 加 NaOH 沉淀  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$   
 D 在酸性条件下, 加入三乙醇胺, 再调到碱性掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$

## 二、填空题 (每题 1.5 分, 共 12 分)

1. 对少量实验数据, 决定其平均值置信区间范围的因素是: \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
2. 显著性差异是指分析结果之间存在\_\_\_\_\_; 显著性检验的方法主要有\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_两种。
3. 标定 HCl 溶液的浓度时, 可用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  为基准物质。若  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  吸水, 则标定结果\_\_\_\_\_, 若  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  结晶水部分失去, 则标定结果\_\_\_\_\_ (以上二项填偏高、偏低或无影响)。若两者不存在上述问题, 则选用\_\_\_\_\_作为基准物质更好, 原因是\_\_\_\_\_。
4.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  水溶液的质子条件应选\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_为参考水准, 质子条件是\_\_\_\_\_。
5. 色谱分析按分离机制可分为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。
6. 在氧化还原滴定中, 当氧化剂和还原剂两个半电池反应中, 转移的电子数相等, 即  $n_1 = n_2$ , 则计量点应在滴定突跃的 \_\_\_\_\_, 若  $n_1 \neq n_2$ , 则计量点偏向电子转移数\_\_\_\_\_的电对一方。

7. 用佛尔哈德法测定  $\text{Cl}^-$ ，采用\_\_\_\_\_指示剂，采用\_\_\_\_\_作滴定剂，在酸性介质中进行滴定；若未加硝基苯保护沉淀，分析结果会\_\_\_\_\_。
8. 用可见分光光度法测定高含量的组分时，若测得的吸光光度值太高，超出适宜的读数范围而引入较大的误差。此时，采用\_\_\_\_\_法进行测定，以\_\_\_\_\_作为参比溶液。

### 三、简答题(每题 4 分，共 12 分)

- 简述系统误差的特点及产生的原因，如何检验并消除测定过程存在的系统误差？
- 请叙述在重量分析中一般采用的单元操作，指明每项操作的目的。
- 气相色谱法中如何量度色谱柱效能的高低，请作简要说明。

### 四、计算题(题 3、题 5 每题 8 分，其它每题 7 分，共 58 分)

1. 称取可能含  $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或其混合物样品 (不含互相反应的组分) 2.3500 g，溶解后稀释至 250.00 mL。取 25.00 mL 溶液，以酚酞为指示剂，滴至变色时，读数指示用去 0.1100 mol/L  $\text{HCl}$  溶液 18.95 mL；另取一份溶液以甲基橙为指示剂，继续用 0.1100 mol/L  $\text{HCl}$  溶液滴定至指示剂变色时，读数指示用去 39.20 mL。求此混合碱的组成和各组分的百分含量。已知  $M_{\text{NaOH}} = 40.00$ ， $M_{\text{NaHCO}_3} = 84.01$ ， $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106.0$

2. 用原子吸收法测定活体肝样中锌的质量分数 (mg/kg)，8 次测定结果如下: 138, 125, 134, 136, 140, 128, 129, 132。请问 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。如果正常肝样的标准值是 128 mg/kg，问此样品中锌含量是否异常? (置信度为 95%) 已知  $P=95\%$ ,

|                 |      |      |      |      |      |      |                 |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| $n$             | 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 |

3. 有一  $\text{H}_2\text{SO}_3$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  混合液，其浓度均为 0.0100 mol/L。若用 0.01 mol/L  $\text{NaOH}$  溶液滴定，已知  $\text{H}_2\text{SO}_3$  的  $\text{p}K_{a1} = 1.90$ ， $\text{p}K_{a2} = 7.20$ ， $\text{H}_3\text{BO}_3$  的  $\text{p}K_a = 9.24$ ，试问：
- 能否准确滴定其中的  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ? 若能准确滴定，请计算化学计量点时的 pH 值，选用何种指示剂为宜?
  - 能否直接用  $\text{NaOH}$  溶液滴定其中的  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ? 请设计一酸碱滴定法测定  $\text{H}_3\text{BO}_3$  浓度的实验方法 (简要写出分析步骤，包括加入何种试剂对  $\text{H}_3\text{BO}_3$  进行处理，采用何种滴定剂及指示剂)。
4. 在  $\text{pH} = 5.0$  的  $\text{HAc}-\text{NaAc}$  缓冲溶液中，用等浓度的 EDTA 滴定浓度为  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的  $\text{Pb}^{2+}$ ，在达到平衡时  $[\text{Ac}^-] = 0.10$  mol/L。若以二甲酚橙作指示剂，终点时  $\text{pPb}'_{\text{ep}} = 5.54$ ，求终点误差  $TE$ 。(已知:  $\lg K_{\text{PbY}} = 18.0$ ， $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  的  $\beta_1 = 10^{1.9}$ ， $\beta_2 = 10^{3.3}$ ， $\text{pH} = 5.0$  时， $\lg a_{\text{Y}(\text{H})} = 6.60$ ， $a_{\text{Pb}(\text{OH})} = 1$ )

5. 碘量法中的一个重要反应： $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ，已知： $\phi^\ominus \text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-} = 0.56\text{V}$ ， $\phi^\ominus \text{I}_2/\text{I}^- = 0.54\text{V}$ ， $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 的  $\text{pK}_{a1} = 2.2$ ， $\text{pK}_{a2} = 7.0$ ， $\text{pK}_{a3} = 11.5$ ， $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 的  $\text{pK}_a = 9.2$ 。计算  $\text{pH} = 8.0$  时的  $\text{NaHCO}_3$  溶液中  $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$  电对的条件电位，并判断反应进行的方向。（忽略离子强度的影响）
6. 将  $0.015 \text{ mol}$  氯化银沉淀置于  $500\text{mL}$  氨水中，若氨水平衡时的浓度为  $0.50 \text{ mol/L}$ ，计算溶液中游离的  $\text{Ag}^+$  浓度。（已知  $\text{Ag}^+$  与氨配合物的  $\lg \beta_1 = 3.24$ ， $\lg \beta_2 = 7.05$ ， $\text{AgCl}$  的  $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$ ）
7. 以试剂空白调节透光率为  $100\%$ ，测得试液的吸光度为  $1.301$ ，当光度计的读数误差  $\Delta T = 0.003$ ，求分光光度测量的相对误差为多少？若以  $T = 10\%$  的标准溶液作参比溶液，此时测量的相对误差又是多少？
8. 在长  $2\text{m}$  的气相色谱柱（ $20\% \text{DNP}$ ）上，苯和环己烷的半峰宽分别为  $1.8\text{mm}$  和  $1.2\text{mm}$ ，其保留时间分别为  $185 \text{ s}$  和  $175 \text{ s}$ ，记录仪的走纸速度为  $600 \text{ mm/h}$ ，如果要使两组分的分离度  $R = 1.5$ （即二组分完全分开），色谱柱至少需要加长多少米？