

中国地质大学研究生院

2005年 硕 士研究生入学考试试题

考试科目: 分析化学 (313)

适用专业: 分析化学、海洋化学

(特别提醒: 所有答案都必须写在答题纸上, 写在本试题纸上及草稿纸上无效。考完后试题随答题纸一起交回。)

一、选择题(共 40 分, 选择一个正确答案, 将答案前的字母填在答卷纸上)

1. OH^- 的共轭酸是:

- (A) H^+ (B) H_2O (C) H_3O^+ (D) O^{2-}

2. 若动脉血的 pH 为 7.40, $[\text{HCO}_3^-] = 0.024 \text{ mol/L}$, 已知碳酸的 $\text{pK}_{a1}=6.38$, $\text{pK}_{a2}=10.25$, 则 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 的浓度为:

- (A) $2.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (B) $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

- (C) $4.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (D) $4.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

3. 有甲、乙、丙三瓶同体积同浓度的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaHC_2O_4 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 若用 HCl 或 NaOH 溶液调节至同样 pH, 最后补加水至同样体积, 此时三瓶中 $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ 浓度的关系是:

- (A) 甲瓶最小 (B) 乙瓶最大 (C) 丙瓶最小 (D) 三瓶相等

4. 以下四种测定或标定方法, 所采用的滴定方式分别是:

(1) 用酸碱滴定法测定 CaCO_3 试剂的纯度。

(2) 以 $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ 形式沉淀, 再用 KMnO_4 滴定, 以测定 K^+ 的含量。

(3) 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

(4) 用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 。

- (A) 直接法 (B) 返滴法 (C) 置换法 (D) 间接法

5. 在 $\text{pH}=10.0$ 的氨性缓冲溶液中, 以 EDTA 滴定等浓度的 Zn^{2+} 至化学计量点时, 以下表达式中正确的是:

- (A) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}']$ (B) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$

- (C) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$ (D) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}']$

6. 在 $\text{pH}=5.0$ 时, 用 EDTA 溶液滴定含有 Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} 和大量 F^{-} 离子的溶液, 已知 $\lg K(\text{AlY})=16.3$, $\lg K(\text{ZnY})=16.5$, $\lg K(\text{MgY})=8.7$ 和此 pH 值时 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=6.5$, 分析结果测得的是:
- (A) Al 、 Zn 和 Mg 总量 (B) Zn 和 Mg 的总量
(C) Zn 的含量 (D) Mg 的含量
7. 为标定 KMnO_4 溶液的浓度宜选择的基准物是:
- (A) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (B) Na_2SO_4 (C) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (D) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
8. 大量 Fe^{3+} 存在会对微量 Cu^{2+} 的测定有干扰, 解决此问题的最佳方案是:
- (A) 用沉淀法 (如 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$) 分离除去铁;
(B) 用沉淀法 (如 KI) 将铜沉淀;
(C) 用萃取法 (如乙醚) 分离除去铁;
(D) 用萃取法萃取铜, 与铁分离。
9. 指出下列表述中的错误的是:
- (A) 吸收峰随浓度增加而增大, 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) 在公式 $A = \lg(I_0/I) = \epsilon bc$ 中, ϵ 为摩尔吸光系数, 其数值愈大, 反应愈灵敏。
10. 下列表述中错误的是:
- (A) 紫外区应选择的光源是氢灯;
(B) 紫外吸光光度法可使用玻璃材料的吸收池;
(C) 透光率 T 随比色皿加厚而减小;
(D) 当透光率为“0”时吸光度值为 ∞ 。
11. 以下说法正确的是:
- (A) 在氧化还原反应中, 电位愈负的还原剂愈先反应;
(B) 在氧化还原滴定分析中, 当 $n_1 > n_2$ 时, 且终点电位偏向与 n_2 电对一方;
(C) 不对称氧化还原滴定反应 E_{sp} 的变化与滴定剂或被滴定剂浓度无关;
(D) 滴定分析所用标准溶液浓度不宜过大的原因是由于过量一滴所造成的误差必然相应增大。
12. 相同质量的 Fe^{2+} 和 Cd^{2+} 各用一种显色剂在同样体积溶液中显色, 用分光光度法测定, 前者用 2cm 比色皿, 后者用 1cm 比色皿, 测得的吸光度相同, 则两有色络合物的摩尔吸光系数为: [$A(\text{r})(\text{Fe})=55.85$, $A(\text{r})(\text{Cd})=112.4$]
- (A) 基本相同;
(B) Fe^{2+} 约为 Cd^{2+} 的两倍;
(C) Cd^{2+} 约为 Fe^{2+} 的两倍;
(D) Cd^{2+} 约为 Fe^{2+} 的四倍。
13. 测定铁矿中铁的百分含量, 四次结果的平均值为 56.28% , 标准偏差为 0.1% 。置信度为 95% 时, 总体平均值的置信区间 (%) 是: [已知 $t(0.95, 3)=3.18$, $t(0.95, 4)=2.78$]
- (A) 56.28 ± 0.138 (B) 56.28 ± 0.14 (C) 56.28 ± 0.159 (D) 56.28 ± 0.16

特别提醒：所有答案都必须写在答题纸上，写在本试题纸上及草稿纸上无效。
考完后试题随答题纸一起交回。

14. 能消除测定方法中的系统误差的措施是：
(A) 增加平行测定次数； (B) 称样量在 0.2g 以上；
(C) 用标准样品进行对照试验； (D) 认真细心地做实验。
15. 测定试样中 CaO 的百分含量，称取试样 0.908g，滴定耗去 EDTA 标准溶液 20.50mL，以下结果表示正确的是：
(A) 10% (B) 10.1% (C) 10.08% (D) 10.077%
16. 下列哪种说法违背非晶形沉淀的条件：
(A) 沉淀应在热溶液中进行
(B) 沉淀应在浓的溶液中进行
(C) 沉淀应在不断搅拌下迅速加入沉淀剂
(D) 沉淀应放置过夜使沉淀陈化
17. 以下银量法测定需采用返滴定方式的是：
(A) 莫尔法测 Cl^- (B) 吸附指示剂法测 Cl^-
(C) 佛尔哈德法测 Cl^- (D) AgNO_3 滴定 CN^-

二、回答问题（共 50 分）

- 六次甲基四胺的 $\text{p}K_b=8.85$ ，用六次甲基四胺配制缓冲溶液时，缓冲溶液的合适 pH 范围是多少？为什么？
- 设计 Zn^{2+} — Mg^{2+} 混合液中两组分浓度的测定方案，并指出主要的测定条件、必要试剂及测定步骤。
- 在复杂样品分析中，消除共存组分的干扰，除用掩蔽的方法外，通常采用哪几种分离的手段（举出四种以上的方法）？并叙述物质分析的一般步骤及每一步应注意的问题。
- 在吸光光度法中，下列四种情况如何选择参比溶液？
(1) 若仅有待测组分（或待测组分与显色剂生成的有色化合物）对入射光有吸收；
(2) 若显色剂与其他试剂（如缓冲溶液等）也有吸收；
(3) 若显色剂没有吸收，但试样中其他组分（除待测组分外的其它组分）有吸收，而且显色剂与其他组分不发生作用；
(4) 若显色剂有吸收，试样中其他组分也有吸收。
- 根据被测组分与其他组分分离方法的不同，重量分析法可分为几种方法？并简要叙述这几种方法。
- 利用生成 BaSO_4 沉淀在重量法中可以准确测定 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} ，但此反应用于容量滴定，即用 Ba^{2+} 滴定 SO_4^{2-} 或相反滴定，却难以准确测定，其原因何在？

三、计算题(共60分)

1. 有二元酸 H_2B , 已知 $pH=1.92$ 时, $\delta_{H_2B} = \delta_{HB^-}$ (δ 表示分布分数); $pH=6.22$ 时, $\delta_{HB^-} = \delta_{B^{2-}}$ 。若用 0.100mol/L 的 $NaOH$ 滴定 0.100mol/L 的 H_2B , 当滴定至第一化学计量点时, 溶液的 pH 为多少?
2. 在 $pH=5.0$ 的缓冲溶液中, 以 $2 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ $EDTA$ 滴定相同浓度的 Cu^{2+} 溶液, 欲使终点误差在 $\pm 0.1\%$ 以内。试通过计算说明, 能否选用 PAN 为指示剂。已知: $pH=5.0$ 时 PAN 的 $pCu(t)=8.8$, $\alpha_{(YH)}=10^{-6}$, $\lg K(CuY)=18.8$ 。
3. 测定铅锡合金中铅锡的含量, 称取试样 0.1115g , 用王水溶解后, 加入 0.05161mol/L $EDTA$ 20.00mL , 调节 $pH \approx 5$, 使铅锡定量络合, 用浓度为 0.02023mol/L 的 $Pb(Ac)_2$ 溶液回滴过量 $EDTA$, 消耗 13.75mL , 加入 1.5g NH_4F , 置换 $EDTA$, 仍用相同的 $Pb(Ac)_2$ 测定, 又消耗了 25.64mL , 计算合金中铅和锡的百分含量。已知 $A(r)(Pb)=207.2$, $A(r)(Sn)=118.7$ 。
4. 测定一铁矿石中铁的含量, 称取试样 0.5000g , 经予处理后, 使其中的铁全部转变为 Fe^{2+} , 再以 $c(\frac{1}{5}KMnO_4)=0.1900\text{mol/L}$ 的高锰酸钾溶液滴定, 终点时消耗 23.00mL , 求该铁矿石中铁的含量, 分别以 Fe_2O_3 和 FeO 的质量分数 $w(Fe_2O_3)$ 和 $w(FeO)$ 表示分析结果。[已知 $A(r)(Fe)=55.845$, $A(r)(O)=15.999$]
5. 忽略离子强度的影响, 计算 $pH=9.2$ 时, $As(V)/As(III)$ 电对的条件电极电位。已知 $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = H_3AsO_3 + H_2O$, $\phi^\circ=0.56V$, H_3AsO_4 的 K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} 分别为 $10^{-2.2}$, $10^{-7.0}$, $10^{-11.5}$; H_3AsO_3 的 $K_a=10^{-9.2}$ 。
6. 用磺基水杨酸法测定铁铵矾中含铁量, 称取样 0.482g , 溶于水并稀释到 100mL , 另配制两份标准铁溶液, 浓度分别为 0.500 及 0.600g/L , 按同样条件显色后, 用第一份标准溶液作参比溶液进行光度测定, 测得第二份标准溶液的吸光值 $A_2=0.480$, 试样的吸光值 $A_1=0.283$, 计算试样中铁的百分含量为多少?
7. 根据偶然误差的标准正态分布曲线, 某测定值出现在 $\mu \pm 1.0$ 之间的概率为 68.3% , 则此测定值出现在 $\mu > 1.0$ 之外的概率为多少? $\frac{|x-\mu|}{\sigma} = x$
8. 电分析法测定某患者血糖含量 10 次结果为: $7.5, 7.4, 7.7, 7.6, 7.5, 7.6, 7.6, 7.5, 7.6, 7.6\text{mol/L}$, 求相对标准偏差及置信度 95% 的置信区间, 此结果与正常人血糖含量 6.7mol/L 是否有显著性差异? 已知 $t_{0.95,9}=2.26$, $t_{0.95,10}=2.23$