

河北大学 2005 年硕士研究生入学考试试卷

卷别：A

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
分析化学		分析化学	

特别声明：答案一律答在答题纸上，答在本试卷纸上无效。

分析化学部分：

一、(10 分) 用重量法测定铁矿石中铁的含量，五次平行测定的结果是：10.48%，10.37%，10.47%，10.43%，10.40%，分别计算测定结果的平均偏差、相对平均偏差，标准偏差、相对标准偏差，以及置信度为 99% 时 μ 的置信区间（已知 $t_{0.01}(4)=4.60$ ）。

二、(10 分) 容量分析中作为基准物质必须符合哪些条件？分别写出各容量分析法中常用的基准物质，并各举一例说明它们所标定的标准溶液及标定时所用的指示剂。

三、(20 分) 1、写出 NaH_2PO_4 水溶液的质子条件式，并由此推导溶液中 H^+ 浓度的计算公式。

2、计算 0.05mol/L NaH_2PO_4 溶液的 pH 值及溶液中 H_3PO_4 和 HPO_4^{2-} 的平衡浓度。
(H_3PO_4 的 $\text{pKa}_1=2.16$; $\text{pKa}_2=7.21$; $\text{pKa}_3=12.32$)

四、(10 分) 拟定下列混合物的分析方案，指出滴定剂、指示剂及其它所需试剂。

- 1、水溶液中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 的分别测定。
- 2、 HCl 与 NH_4Cl 混合溶液中二者的分别测定 (NH_3 的 $\text{Kb}=1.8 \times 10^{-5}$)。

五、(20 分) 某溶液中含有 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} ，浓度均为 2×10^{-2} mol/L，今以 KI 掩蔽 Cd^{2+} ，以 2×10^{-2} mol/L EDTA 标准溶液滴定 Zn^{2+} ，终点时 $[\text{I}^-]=1.0$ mol/L, $\text{pH}=5.0$ 。

- (1) 求 $\text{pH}=5.0$ 时，EDTA 的酸效应系数 $\alpha_y(\text{H})$? (EDTA 的各级酸的离解常数 $\log K_{\text{a}1} \sim \log K_{\text{a}6}$ 分别是：-0.9, -1.6, -2.07, -2.75, -6.24, -10.34)。
- (2) 计算终点时 Cd^{2+} 的游离浓度(不考虑 Cd^{2+} 与 EDTA 的作用)及 Cd^{2+} 对 EDTA 的副反应系数 $\alpha_y(\text{Cd})$ (CdI_4^{2-} 的 $\log \beta_1 \sim \log \beta_4$ 分别是：2.4, 3.4, 5.0, 6.2; $\log K(\text{ZnY})=\log K(\text{CdY})=16.5$)。
- (3) 计算化学计量点时 Zn^{2+} 的浓度 $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{sp}}$ (已知 $\alpha_y(\text{Cd}) \gg \alpha_y(\text{H})$)。
- (4) 若以二甲酚橙为指示剂， $\text{pH}=5.0$ 时， $\text{p}(\text{Zn})_{\text{ep}}=4.8$ ，计算终点误差。

河北大学 2005 年硕士研究生入学考试试卷

卷别：A

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
分析化学		分析化学	

特别声明：答案一律答在答题纸上，答在本试卷纸上无效。

六、(20 分) 称取铁矿石样品 3.1430g 溶于酸并将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，定容为 250.0mL，取 25.00 mL Fe^{2+} 试液以 0.01667 mol/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定至终点，消耗了 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 25.00mL。

- (1) 计算试液中 Fe^{2+} 的浓度及铁矿石样品中 Fe_2O_3 的含量 ($M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.7$)
- (2) 化学计量点时 $\text{pH}=2.0$ ，不考虑各离子的副反应，假设 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 为可逆电对，计算滴定突跃（即滴定剂不足 0.1% 到滴定剂过量 0.1%）的电极电位的变化（已知 $\varphi^\theta(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33\text{V}$, $\varphi^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68\text{V}$ ）。
- (3) 若以电位法确定终点，在溶液电极电位 $\varphi = 1.00\text{V}$ 时停止滴定，计算终点误差。

仪器分析部分：

一、(10 分) 论述分子的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱的基本原理及其在分析化学中的应用。

二、(10 分) 比较原子吸收光谱分析中，石墨炉原子化器和火焰原子化器的原子化过程及其在元素测定时的优缺点。

三、(10 分) 1、简述棱镜和光栅分光的原理，比较二者分光性能的优缺点。
2、什么是闪耀光栅？一块宽为 50mm，刻痕数为 1200 条/mm，闪耀波长为 300.0nm 的光栅的理论分辨率和适用的波长范围是多少？

四、(10 分) 以简图说明紫外-可见分光光度计中，单光束、双光束及双波长分光光度计的工作原理，并说明各自的优缺点。

五、(10 分) 简述极谱分析的基本原理，并由此阐明极谱分析法的定性、定量分析的依据。

六、(10 分) 简述下列各类液相色谱的分离机制，并指出它们分别适用于哪类物质的分离分析：(1) 液液分配色谱；(2) 化学键合相反相色谱；(3) 液固色谱；(4) 离子交换色谱；(5) 凝胶色谱。