

西北大学 2005 年攻读硕士学位研究生试题

科目名称: 分析化学(含仪器分析)

科目代码: 453

适用专业 分析化学及化学系其他专业

共 5 页

答案请答在答题纸上, 答在本试题上的答案一律无效

一、选择题 (共 15 题 30 分)

- 下列四种有关误差的表述中, 正确的表述是----- (A)
 (1) 绝对误差是测定值与真值之差
 (2) 相对误差是绝对误差在真值中所占的百分率
 (3) 绝对误差与相对误差的符号相反
 (4) 绝对误差大, 相对误差一定大
 (A) 1,2 (B) 3,4 (C) 1,3 (D) 2,4
- 在约 6mol/L HCl 介质中, 用乙醚萃取 10.0 mg Fe^{3+} , 已知分配比为 99。经二次等体积萃取后, 分出有机相, 又用等体积 6mol/L HCl 洗一次, Fe^{3+} 将损失----- (D)
 (A) 0.001 mg (B) 0.01 mg (C) 0.09 mg (D) 0.1 mg
- 0.10mol/L $\text{M}_2\text{A}(\text{M}^+, \text{A}^{2-})$ 电解质溶液的离子强度为----- (B)
 (A) 0.10mol/L (B) 0.30mol/L (C) 0.40mol/L (D) 0.60mol/L
- 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 调节至同样 pH, 最后补加水至同样体积, 此时三瓶中 $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ 的关系是----- (D)
 (A) 甲瓶最小 (B) 乙瓶最大
 (C) 丙瓶最小 (D) 三瓶相等
- 在有过量 I⁻ 时, 碘在水溶液中的存在形式主要是 I_3^- , 亦有少量 I_2 , 而被有机溶剂萃取的是 I_2 , 则分配比 D 可表示成----- (A)
 (A) $D = \frac{[\text{I}_2]_{\text{有}}}{[\text{I}_2]_{\text{水}}}$
 (B) $D = \frac{[\text{I}_2]_{\text{有}}}{[\text{I}_2]_{\text{水}}}$
 (C) $D = \frac{[\text{I}_2]_{\text{有}}}{[\text{I}_3^-]_{\text{水}} + [\text{I}_2]_{\text{水}}}$
 (D) $D = \frac{[\text{I}_2]_{\text{有}}}{[\text{I}_3^-]_{\text{水}} + [\text{I}_2]_{\text{水}}}$
- 在含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液中, 加入下述何种溶液, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位将升高(不考虑离子强度的影响)----- (C)
 (A) 稀 H_2SO_4 (B) HCl
 (C) NH_4F (D) 邻二氮菲
- 以某吸附指示剂($\text{p}K_a=5.0$)作银量法的指示剂, 测定的 pH 应控制在----- (B)
 (A) $\text{pH}<5.0$ (B) $\text{pH}>5.0$

- (C) $5 < \text{pH} < 10.0$ (D) $\text{pH} > 10.0$
8. 用 $0.020 \text{ mol/L Zn}^{2+}$ 溶液滴定 0.020 mol/L EDTA 溶液。已知 $\lg K(\text{ZnY}) = 16.5$, $\lg \alpha_{\text{Zn}} = 1.5$, $\lg \alpha_{\text{Y}} = 5.0$, 终点时 $\text{pZn} = 8.5$, 则终点误差为----- (D)
(A) $+0.1\%$ (B) -0.1% (C) $+3\%$ (D) -3%
9. 用 0.100 mol/L NaOH 滴定同浓度 $\text{HAc}(\text{pK}_a = 4.74)$ 的 pH 突跃范围 $7.7 \sim 9.7$ 。若用 0.100 mol/L NaOH 滴定某弱酸 $\text{HB}(\text{pK}_a = 2.74)$ 时, pH 突跃范围为----- (D)
(A) $8.7 \sim 10.7$ (B) $6.7 \sim 9.7$ (C) $6.7 \sim 10.7$ (D) $5.7 \sim 9.7$
10. Ag_2CrO_4 在 $0.0010 \text{ mol/L AgNO}_3$ 溶液中的溶解度较在 $0.0010 \text{ mol/L K}_2\text{CrO}_4$ 中的溶解度 ()
(A) 小; (B) 相等; (C) 可能大、可能小; (D) 大
11. 用银离子选择电极作指示电极, 电位滴定测定牛奶中氯离子含量时, 如以饱和甘汞电极作为参比电极, 双盐桥应选用的溶液为 (A)
(A) KNO_3 (B) KCl (C) KBr (D) KI
12. 原子吸收光谱是 (D)
(A) 分子的振动、转动能级跃迁时对光的选择吸收产生的
(B) 基态原子吸收了特征辐射跃迁到激发态后又回到基态时所产生的
(C) 分子的电子吸收特征辐射后跃迁到激发态所产生的
(D) 基态原子吸收特征辐射后跃迁到激发态所产生的
13. 利用选择性系数可以估计干扰离子带来的误差, 若 $K_{ij}^{\text{pot}} = 0.05$, 干扰离子的浓度为 0.1 mol/L , 被测离子的浓度为 0.2 mol/L , 其百分误差为 (i、j 均为一价离子) (B)
(A) 2.5 (B) 5 (C) 10 (D) 20
14. 邻二氮菲亚铁配合物, 其最大吸收为 510 nm , 如用光电比色计测定应选用哪一种滤光片? (A)
(A) 红色 (B) 黄色 (C) 绿色 (D) 蓝色

15. 气相色谱法中, 用于定性的参数是: A
(A) 保留时间 (B) 分配比 (C) 半峰宽 (D) 峰面积

二、填空题 (共 15 题 30 分)

1. 络合滴定中常使用 KCN 作掩蔽剂, 在将含 KCN 的废液倒入水槽前应加入 稀酸, 使其生成稳定的络合物 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 以防止污染环境。
2. KMnO_4 滴定 Fe^{2+} 的理论计算滴定曲线与实验滴定曲线有较大的差别, 这是因为 KMnO_4 将 Fe^{2+} 氧化; 而化学计量点电位不在滴定突跃中点, 这又是因为 _____。
3. 以氨水沉淀 Fe^{3+} 时, 溶液中含有 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} , 当固定 NH_4^+ 浓度, 增大 NH_3 浓度时 Ca^{2+} 的吸附量减小, Zn^{2+} 的吸附量增大。

4. 已知 Zr^{4+} -F 络合物的各级累积稳定常数 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_3$ 分别为 8.8, 16.1, 21.9, 则该络合物的各级解离常数 $\lg K_{-1} \sim \lg K_{-3}$ 为 $0^{-8.8}$, $10^{-7.3}$ 和 -5.8 , 总的不稳定常数 $\lg K_{-4}$ 为 -21.9 .

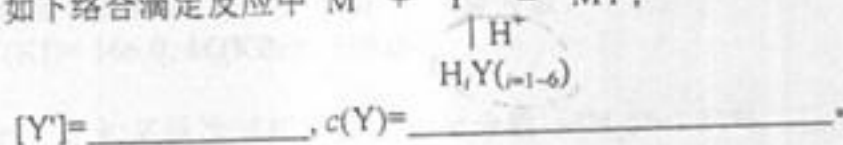
5. 用 $KMnO_4$ 法可间接测定 Ca^{2+} . 先将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 , 再经过滤, 洗涤后将沉淀溶于热的稀 H_2SO_4 溶液中, 最后用 $KMnO_4$ 标准溶液滴定 $H_2C_2O_4$. 若此时溶液的酸度过高, 使结果 低; 若溶液的酸度过低, 则结果 低. (答偏低, 偏高或无影响)

6. 葡萄糖的干燥失重测定. 空称量瓶于 $105^\circ C$ 干燥至恒重, 为 20.0240 g, 加入试样后重 21.5885 g, 再于 $105^\circ C$ 干燥至恒重后, 为 21.4565 g, 则葡萄糖干燥失重为 6.43 %.

7. 将 Fe^{3+} , Al^{3+} 的 HCl 溶液通过阴离子交换树脂柱, 其中 Fe^{3+} 以 $Fe(OH)_3$ 形式被保留在柱上, 可在流出液中测定 Al^{3+} .

8. 一含 Pb^{2+} 的试液, 使 Pb^{2+} 生成 $PbCrO_4 \downarrow$, 沉淀经过滤洗涤后用酸溶解, 加入过量 KI , 以淀粉作指示剂, 用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定, 则 $n(Pb^{2+}) : n(S_2O_3^{2-})$ 为 1:1.

9. 如下络合滴定反应中 $M + Y = MY$,

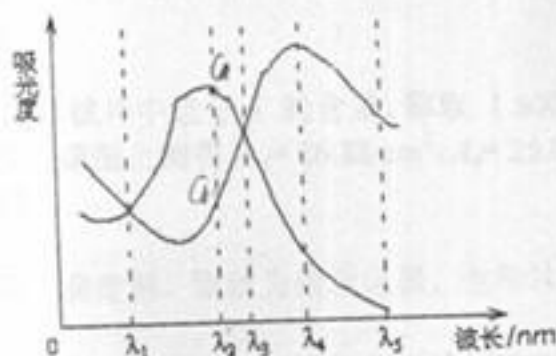


10. 用薄层色谱法分离混合离子, 若混合离子的极性大小的顺序是 $A < B < C$, 用极性有机溶剂作展开剂, 其 R_f 值大小顺序为 $A > B > C$.

11. 离子选择电极电位测量的误差与浓度间关系可作式 表示, 电位滴定法测定浓度的误差比标准曲线法 小.

12. 在紫外-可见分光光度法中, 吸光度 A 的定义式为 $A = \epsilon b c$; 摩尔吸收系数的定义式为 $\epsilon = \frac{A}{bc}$; 透射比 T 的定义式为 $T = \frac{I}{I_0}$.

13. 如图设 a、b 的浓度分别为 c_a 和 c_b , 在入射光波长为 λ_2 时的摩尔吸收系数分别为 $\epsilon_a(a)$ 和 $\epsilon_b(b)$, 则在使用 2.0 cm 的比色皿时, 在 λ_2 测得的总吸光度为 $2(\epsilon_a(a) + \epsilon_b(b))$.



14. 第一共振线是发射光谱的最灵敏线, 它是由 基态原子 跃迁至 激发态 时产生的辐射。
15. 衡量色谱柱柱效能的指标是 理论塔板数。

三、计算题 (共 7 题 50 分) $\frac{[NH^+] - [OH^-]}{[NH^+]}$

1. (8 分) 用 0.10 mol/L 的 HCl 滴定 0.10 mol/L NH_3 至 pH=8.00, 计算终点误差。(NH₃ 的 $pK_b=4.74$)
2. (10 分) 称取含 KBr 和 KI 的混合试样 1.000 g, 溶解并定容至 200 mL 后, 作如下测定:
- (1), 加入过量 KI 溶液, 酸化, 生成的 I_2 采用淀粉指示剂, 以 0.1000 mol/L $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定至移取 50.00 mL 试液, 在近中性条件下, 以溴水充分处理, 此时 I^- 量转变为 IO_3^- 。将溴驱尽终点时, 消耗 30.00 mL。
- (2) 另取 50.00 mL 试液, 用 H_2SO_4 酸化, 加入足量 $K_2Cr_2O_7$ 溶液处理, 将生成的 I_2 和 Br_2 蒸馏并收集在含有过量 KI 的弱酸性溶液中, 待反应完全后, 以 0.1000 mol/L $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定其中的 I_2 至终点时, 消耗 15.00 mL。
- 计算混合试样中 KI 和 KBr 的质量分数。
[$M_r(KI)=166.0$, $M_r(KBr)=119.0$]
3. (5 分) 已知某标准试样水分的质量分数 $w(H_2O)=1.31\%$, 三次测定结果(%)为 1.28, 1.26, 1.29。
- (1) 计算绝对误差和相对误差
- (2) 平均值与已知值比较是否有显著性差异 (显著水平 0.05)?
- | | | |
|------------|------|------|
| f | 2 | 3 |
| $t_{0.05}$ | 4.30 | 3.18 |
4. (8 分) 计算 AgCl 沉淀在 0.2 mol/L NH_3 -0.1 mol/L NH_4Cl 溶液中的溶解度 ($K_{sp}=1.8 \times 10^{-10}$; $Ag-NH_3$ 络合物的 $\lg \beta_1=3.24$, $\lg \beta_2=7.05$)
5. (6 分) 用直流极谱测定某试样中铅的含量。准确称取 1.000 g 试样溶解后转移至 50 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 1 mol/L KNO_3 溶液, 数滴饱和 Na_2SO_3 溶液和 3 滴 0.5% 动物胶, 稀释至刻度。然后移取 10.00 mL 于电解池中, 在 -0.20 ~ -1.0 V 间记录极谱波。测得扩散电流为 9.20 μA , 再加入 1.00 mg/mL Pb^{2+} 标准溶液 0.50 mL, 在同样条件下, 测得扩散电流为 22.8 μA , 试计算试样中铅的质量分数?
6. (6 分) 应用气相色谱法测定某混合试样中组分 i 的含量。称取 1.800 g 混合样, 加入 0.360 g 内标物 S, 混合均匀后进样。从色谱图上测得 $A_i=26.88 \text{ cm}^2$, $A_s=25.00 \text{ cm}^2$, 已知 $f_i=0.930$, $f_s=1.00$, 求组分 i 的质量分数。
7. (7 分) 以 0.05 mol/L $AgNO_3$ 溶液为滴定剂, 银丝为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 用电位滴定法测得某水样中 Cl^- 的浓度。已知 25°C 时银电极的标准电极电位为 +0.799 V (VS.SHE), 饱和甘汞电极的电位为 +0.242 V, 氯化银的 K_{sp} 为 1.80×10^{-10} 。试计算滴定终点时电位计的读数为多少?

四、问答题 (共 3 题 25 分)

1. (5 分)

简答如何检验和消除测量过程中的系统误差以提高分析结果的准确度。

多次测量求平均值

2. (10 分)

在 Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} 共存的酸性溶液中欲测定 Mg^{2+} , 试指出以下分析步骤中的错误之处(简述理由), 并改正之

“吸取一定量试液于锥形瓶中, 加入 10% KCN 1 mL, 以 NaOH 溶液调试液的 pH 约为 10, 加入 1:3 三乙醇胺 15 mL, 再加入 0.2% 二甲酚橙指示剂 2~3 滴, 以 EDTA 标准溶液滴至溶液由红紫

变亮黄色为终点。”

3. (10 分)

用库仑滴定法测定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 纯度, 试回答:

(1) 用什么支持电解质? 电极反应是什么?

(2) 滴定的化学反应是什么?

(3) 采用什么措施使电流效率达 100%? 参比

(4) 用电位法指示终点, 使用的指示电极和参比电极是什么?

(5) 将 6.10 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于酸性溶液中, 通入 10.0 mA 的恒电流 20 min 才达到终点, 计算 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 纯度

五、实验设计 (15 分)

有一含微量锌的铜合金试样, 现欲测定其中的铜及锌的含量, 试设计实验方案。要求写出测定原理, 实验所用试剂及步骤。

NO_3^- 高 Zn^{2+} 高 Zn

↓

FeSCN_2^+