

七、表面微区分析方向 (60 分)

1. 电子显微镜比光学显微镜的分辨率要高, 主要原因是什么? 在文献中扫描电子显微镜的图像为什么又称为二次电子图像(secondary electrons micrographs)? (10 分)
2. 在电子探针微区分析中, 定量分析表面微区元素常用 ZAF 修正方法, 这种修正方法主要是考虑了哪些基体修正? (20)
3. 电子探针微区分析可以探测出表面微米数量级区域的元素, 利用微区分析的这一特点, 常常可以作非微区分析不能做到的工作, 例如元素的面分布和线扫描, 简述线扫描工作原理及应用, (15 分)
4. 表面分析的特点? 为什么要研究表面? (15 分)

河北大学 2005 年博士研究生入学考试试题 B

学科、专业	研究方向	考试科目及科目代码	考试时间
分析化学		现代仪器分析	

第一部分：必答题（40 分）

- 一、将下列波谱按其波长从短到长的顺序排列，并逐一简要说明其产生的本质。
近紫外光谱，近红外光谱，微波，x-射线光谱，核磁共振谱，γ-射线光谱，远紫外光谱，远红外光谱，可见光谱（5 分）
- 二、在石墨炉原子吸收光谱分析中背景吸收的来源及其特征是什么？理想校正背景应满足哪三个条件？背景校正有哪几种类型？何种背景校正技术可消除谱线重叠干扰？（5 分）
- 三、一段分为几类色谱？各自的用途和特点是什么？（10 分）
- 四、以简图说明单光束、双光束及双波长分光光度计的光路设计，并阐明测定原理，论述各种分光光度计在分析应用中的优缺点。（10 分）
- 五、某中性化合物 $C_7H_{13}O_2Br$ ，用 NH_2OH 或 $C_6H_5NHNH_2$ 都不能生成衍生物脎或苯腙，光谱数据如下：**IR**: $2850\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ 有吸收， 3000 cm^{-1} 以上无吸收峰， 1740 cm^{-1} 有吸收强峰； **1H NMR**: δ 1.0(t, 3H), 1.3(d, 6H), 2.1(m, 2H), 4.2(t, 1H), 4.6(m, 1H)，求其可能结构并阐明理由。（10 分）
- 六、现代伏安法中采用三电极体系，说出三个电极的名称。三电极体系的优点是什么？某金属离子的可逆循环伏安图表明，阳极峰电位 $E_{pa} = -0.541\text{ V}$ ，阴极峰电位 $E_{pc} = -0.572\text{ V}$ ，试判断该体系中的电子转移数为多少？（5 分）

第二部分：方向选答题（60 分）

（按报考方向答题，或选某一方向答题）

- 七、痕量分析与生态环境方向，分离科学与药物分析鉴定方向（60 分）
 1. 高效液相色谱较气相色谱有何优点？（15 分）
 2. 现有哪些分析技术已用于金属元素化学形态分析？（15 分）
 3. 现有哪些分析样品分离富集新技术（15 分）
 4. 依据所研究电学参数的不同，电分析化学可以分成哪几类？如何利用循环伏安图来判断电极过程的可逆、准可逆和不可逆性？（15 分）

本试题共 5 页，此页是第 1 页。

七、色谱与分离科学方向 (60 分)

1. 液相色谱和毛细管电泳有何异同? (15 分)
2. 如何对一化合物的结构进行鉴定? 每步鉴定的目的是什么? (15 分)
3. 什么是正相色谱和反相色谱? 它们各自的应用范围是什么? (15 分)
4. 什么是塔板理论? 影响塔板高度的因素是什么? (15 分)

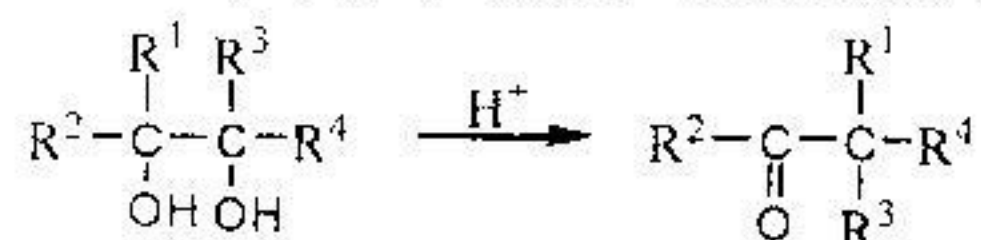
七、高分子材料结构与性能表征方向 (60 分)

1. 什么是微区分析? 简述扫描电镜 (SEM) 的工作原理, 它们在聚合物研究中有哪些应用? (15 分)
2. 简述示差扫描量热法 (DSC)、热重分析 TG 的热分析仪器原理, 并说明它们在聚合物研究中各有何用途? (15 分)
3. 动态粘弹谱仪 (DMA) 和 扭摆分析仪 (TBA) 都是热力学分析仪器, 其工作原理有什么不同? 在聚合物研究中有哪些应用? (15 分)
4. 简述光散射法测定高分子分子量的工作原理, 它测定的是什么分子量? 用光散射法测分子量都能得到高分子的那些参数, 如何得到? (15 分)

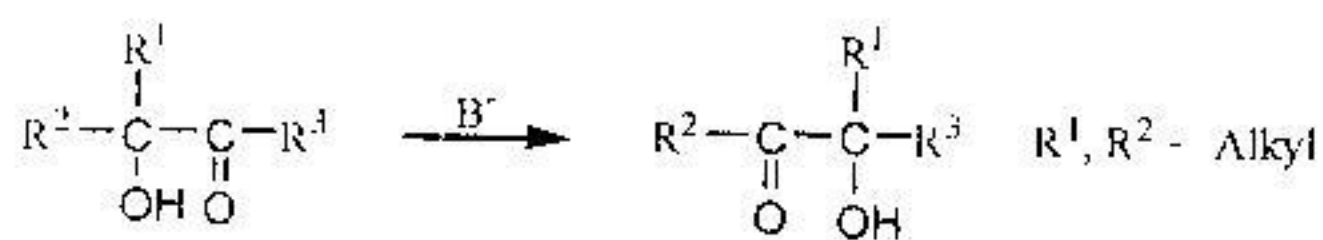
七、有机波谱分析方向 (60 分)

1. 写出下述重排反应的机理 (20 分)

a) 邻二醇在酸性条件下可发生 Pinacol 重排生成醛或酮, 如:

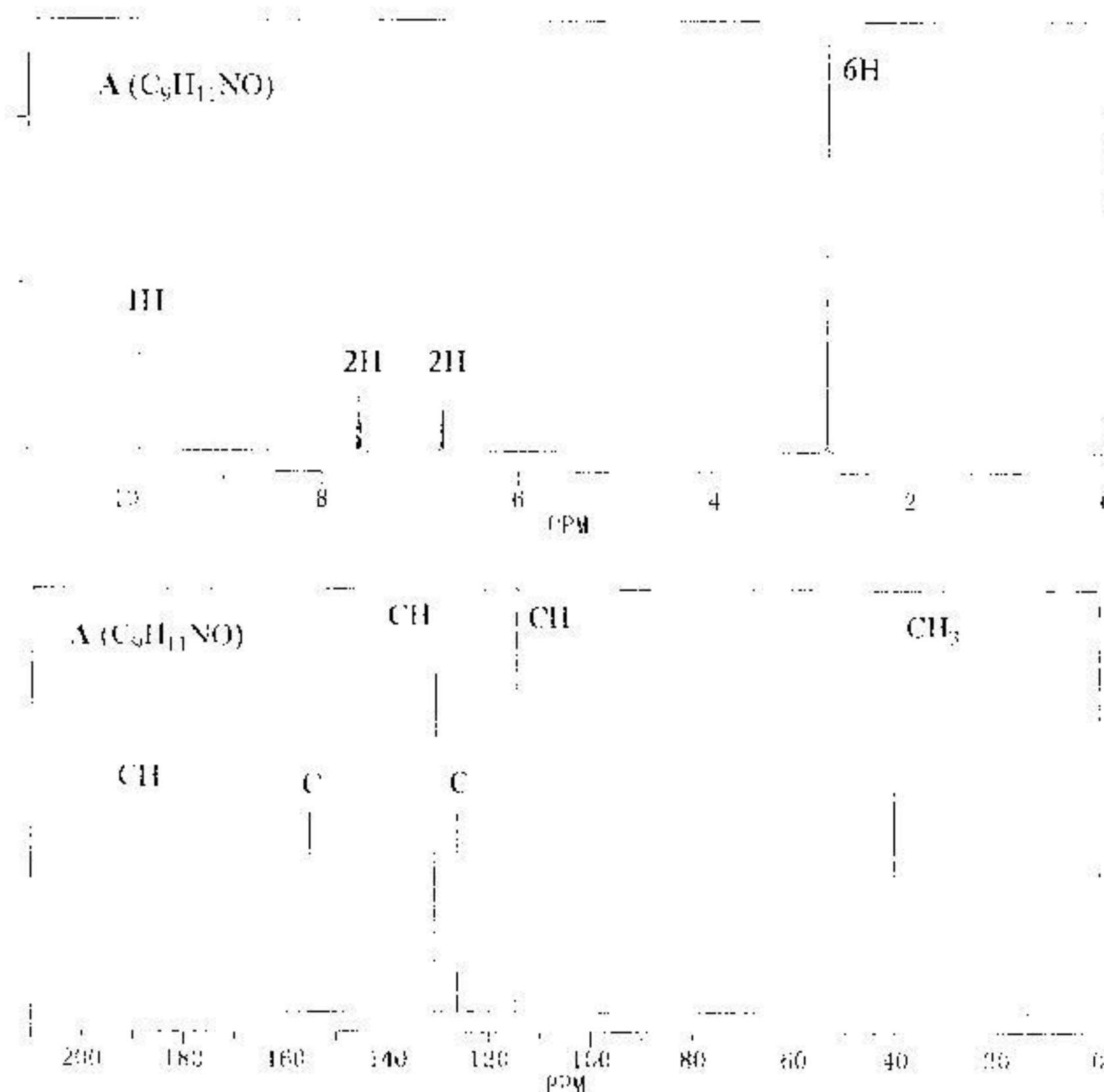


b) α -羟基醛酮在碱性条件下也可发生重排反应 (称为酮醇 Ketol 重排), 如:

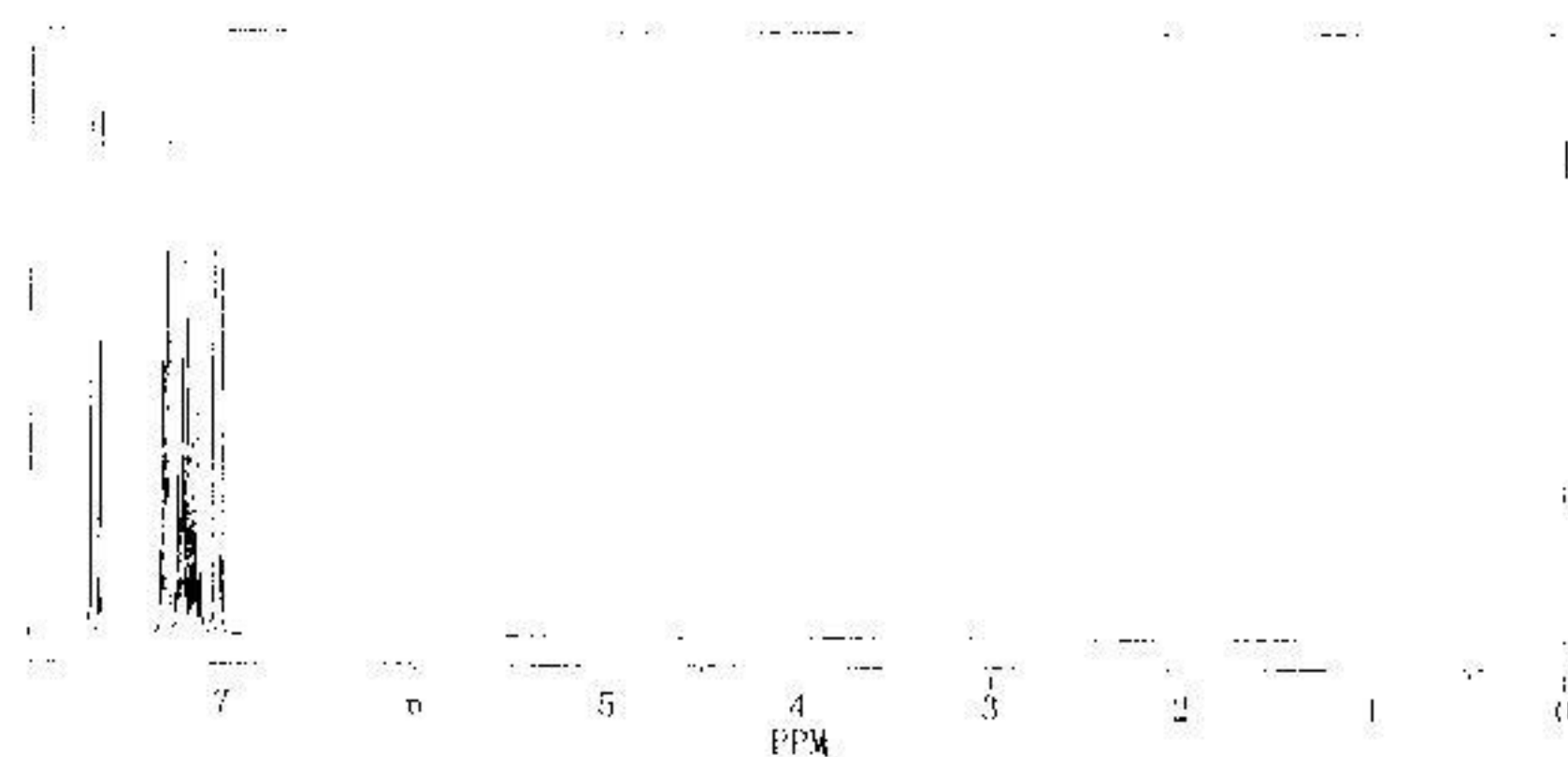


2. 结构分析 (20 分)

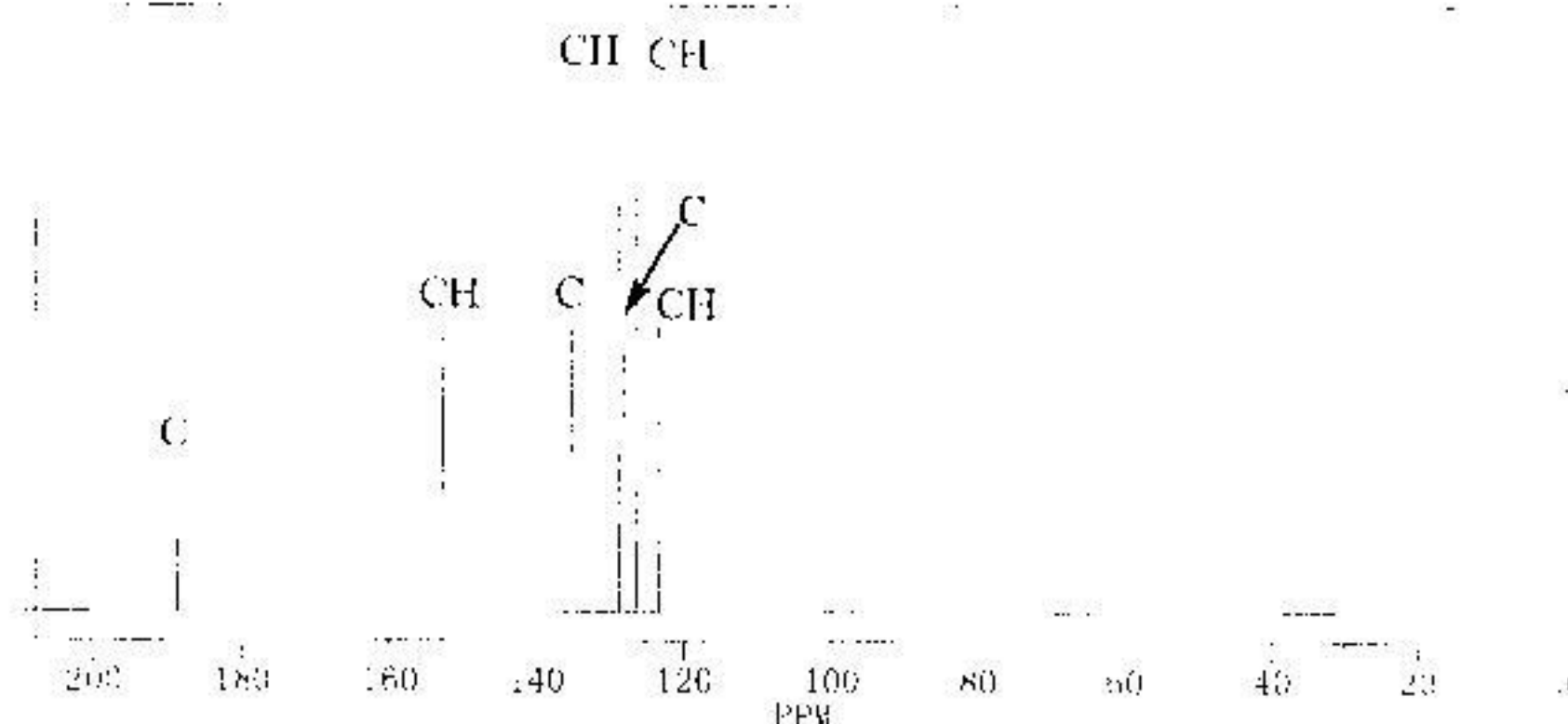
- a) 化合物 **A** ($C_9H_{11}NO$) 可溶于稀盐酸中, 可给出正的 Tollens 试验, 其红外光谱在 $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 区域内无吸收带, 但在 1695 cm^{-1} 附近有强吸收带。化合物 **A** 的 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 谱如下图所示, 试给出其结构。(10 分)



- b) 在 KOH 乙醇溶液中, 丙酮与 2 摩尔量的苯甲醛反应生成产物 **B**。化合物 **B** 的 ^1H NMR 谱及 ^{13}C NMR 谱如下图所示。试给出化合物 **B** 的结构及反应式。(10 分)



化合物 **B** 的 ^1H NMR 谱



化合物 **B** 的 ^{13}C NMR 谱

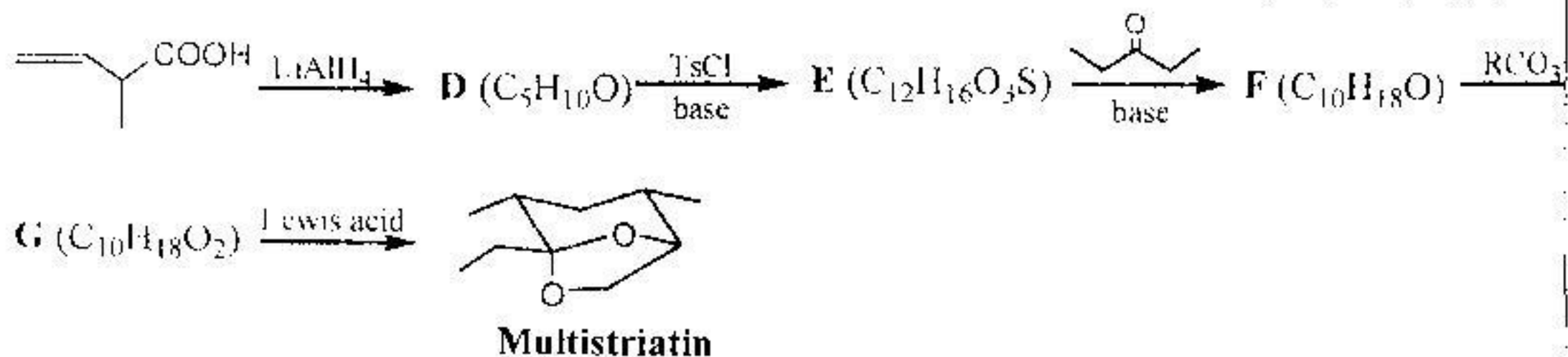
3. 荷兰榆树病 (Dutch elm disease) 是由榆树皮甲虫传播的病菌引起的, 雌性甲虫在爬到树上后, 可释放出几种信息素, 其中包括一种被称之为 Multistriatin 的化合物。这些信息素吸引雄性甲虫并带来致病菌。Multistriatin 的结构如下:



在室温下, 用稀酸水溶液处理 Multistriatin, 生成化合物 **C** ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3$), **C** 在 1715cm^{-1} 附近有强的红外吸收。(20 分)

a) 试给出化合物 **C** 的结构。

b) Multistriatin 的合成方法之一如下: 试给出合成中间体 **D**, **E**, **F**, **G** 的结构。



七、分子发光与生化分析方向 (60 分)

1. 解释下列名词: (10 分)

(1) 分子激发单重态; (2) 分子激发三重态; (3) 荧光激发光谱; (4) 荧光发射光谱; (5) 系间窜越。

2. 比较荧光分析与化学发光分析的基本原理与仪器构成, 论述二者在分析化学应用中的优缺点。(15 分)

3. 简述分子荧光探针, 荧光熄灭, 催化荧光法的原理。利用你所认为有效的分子发光方法对下列物质进行分析: (15 分)

(1) Al^{3+} ; (2) Co^{2+} ; (3) H_2O_2 ; (4) 蛋白质; (5) DNA

4. 比较分子吸收和荧光分析的灵敏度和检出限。从仪器设置上, 如何提高荧光分析的灵敏度? (10 分)

5. 试述分子发光分析的发展趋势。(10 分)