

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
一、选择	A	D	C	B	D	C	C	B	C	C	B	A	B	B	C	D	空	B	C	C
二、判断																				

一、单项选择题 (将正确答案填入上表中，共 20 分)

1. 下列哪种方法是由外层电子跃迁引起的？

A. 原子发射光谱和紫外吸收光谱； B. 原子发射光谱和核磁共振谱
C. 红外光谱和 Raman 光谱 D. 原子光谱和分子光谱
2. 下列两种方法同属于吸收光谱的是：

A. 原子发射光谱和紫外吸收光谱； B. 原子发射光谱和红外光谱
C. 红外光谱和质谱 D. 原子吸收光谱和核磁共振谱
3. 下列哪两种光源同是线光源：

A. W 灯和空心阴极灯 B. 氙灯和 Nernst 灯
C. 激光和空心阴极灯 D. ICP 光源和硅碳棒
4. 价电子数为 3 的原子，可能产生的谱线多重性是：

A) 双线 B) 双线和四重线 C) 单线和三重线 D) 单线、三重线和五重线
5. Na 原子下列光谱线间哪个能发生跃迁？

A. $3^2S_{1/2} - 4^3S_{1/2}$ B. $3^2P_{1/2} - 4^2D_{5/2}$ C. $3^2S_{1/2} - 3^2D_{5/2}$ D. $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$
6. 下列羰基化合物中 C=O 伸缩振动频率最高的是：

A. RCOR' B. RCOCl C. RCOF D. RCOBr
7. 将下列四种光源的蒸发温度由低到高排序，哪种排序是正确的？

A. 直流电弧 - 低压交流电弧 - 火花 - ICP B. ICP - 火花 - 低压交流电弧 - 直流电弧
C. 火花 - 低压交流电弧 - 直流电弧 - ICP D. 低压交流电弧 - 火花 - 直流电弧 - ICP
8. 样品的流动性降低使纵向弛豫 (自旋 - 晶格弛豫) 时间 T_1 和谱线宽度如何变化：

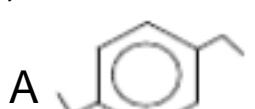
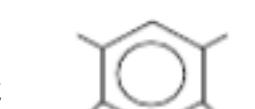
A. T_1 增加，谱线变宽 B. T_1 增加，谱线变窄
C. T_1 减小，谱线变宽 D. T_1 减小，谱线变窄
9. 要获得最大丰度的分子离子峰，可采用哪种离子源？

A. 电子轰击源 (EI) B. 化学电离源 (CI) C. 场离子源 (FI) D. 火花源 (Spark)
10. 在经典 AES 分析中，激发温度最高的光源是：

A) 直流电弧 B) 交流电弧 C) 火花 D) 火焰
11. 与火焰原子吸收法相比，石墨炉原子吸收法有以下特点：

A. 灵敏度低但重现性好 B. 基体效应大且重现性不好
C. 所需样品量大但检出限低 D. 物理干扰少且原子化效率低
12. 在碱性条件下，苯酚的最大吸波长将发生何种变化？

A. 红移 B. 蓝移 C. 不变 D. 不能确定
13. 某芳烃 ($M=134$)，质谱图上于 $m/e = 91$ 处显一强峰，试问其可能的结构是：

A  B  C  D 
14. ^{81}Br 同位素相对丰度为 98.0%，化合物 CHBr_2 的分子离子峰与相应同位素离子峰

相对强度比 $I_M : I_{M+2} : I_{M+4}$ 为：

- A. 1:1:1 B. 1:2:1 C. 1:3:1 D. 1:6:9

15. 可分别用作红外光谱和质谱检测器的是：

- A. 相板、光电倍增管； B. 光电管、Faraday 杯；
C. 热电偶、光电倍增管； D. 光电管、热电偶

16. 高纯 Y_2O_3 中稀土杂质元素和铁矿石定量分析分别使用下列何种光源为佳？

- A. 火花及直流电弧 B. 低压交流电弧和火花
C. 直流电弧和火花 D. 直流电弧和低压交流电弧

18. 属于禁戒跃迁的光谱项是：

- A. $3^2S_{1/2}-3^2P_{3/2}$ B. $3^1S_0-3^1D$ C. $3^1S_1-3^1P_1$ D. $3^2S_0-4^2P_1$

19. 一个(或一组磁等价)质子 A 与两组类似磁等价质子 ($X_m Y_n$) 偶合(如丙烷中亚甲基质子与两组甲基质子之间的偶合)，那么质子 A 的共振信号分裂为：

- A. $n+1$ 重峰； B. $m+n$ 重峰； C. $m+n+1$ 重峰； D. $(m+1)(n+1)$ 重峰。

20. 乙醇高分辨 1H NMR 谱图中，由低场到高场排列的质子种类及相应峰数 (括号内数字为偶合分裂峰数) 为：

- A. $\text{CH}_2(3)-\text{CH}(4)-\text{OH}(1)$; B. $\text{CH}_2(4)-\text{CH}(3)-\text{OH}(1)$;
C. $\text{OH}(1)-\text{CH}(4)-\text{CH}(3)$; D. $\text{OH}(3)-\text{CH}(3)-\text{CH}(4)$

二、判断正误 (正确打√；错误打×。请将答案写在第一页的题首表格内。共 15 分)

1. 电子能级间隔越小，跃迁时吸收光子的频率越大。
2. 当外来辐射能量与分子振 - 转能级跃迁所需的能量一致时，则将产生红外吸收。
3. AAS 分析中，若有足够高分辨率的光栅，就能得到积分吸收值，并进行所谓的绝对分析。
4. 经典光源中，直流电弧有最高的蒸发温度，因而该光源适合于难熔氧化物元素的分析。
5. AAS 与 Zeeman AAS 有相同的灵敏度，但 Zeeman AAS 可以较好地扣除背景干扰。
6. 棱镜分光产生“非匀排光谱”，而光栅分光则产生“匀排光谱”。
7. AES 中，分析线就是共振线。因为共振线谱线最强，因而分析的灵敏度最高。
8. 当两种物质的 UV-Vis 分子吸收光谱没有等吸收点时就不能使用双波长分光光度法。
9. ICP 光源中，从外管切向通入氩气的目的是为了保护石英管不被高温等离子体烧坏。
10. 阶梯减光板的用途之一是它在一次摄谱时便能在相板上得到多条 Fe 谱，用作“标尺”。
11. 在火焰 AAS 中，需要在原子化器和分光器之间加一个由马达驱动的切光器对光源进行调制，以消除火焰中分子辐射所带来的交流干扰信号。
12. AAS 和 AFS 都属原子吸收光谱分析的范畴，其仪器主要组成相当，但后者必须将光源或检测器置于与主光路垂直的位置。
13. 色谱 - 质谱联用 (GC-MS) 要解决的关键问题是如何将 MS 的真空度降低，使得其真空度与 GC 的真空度相匹配。
14. 当空心阴极灯的灯电流增加时，发射强度增加，分析灵敏度亦将提高，因此增加灯电流是提高灵敏度十分有效的途径。
15. 从公式 $I = ac^b$ 可以看出，由于决定谱线强度的两个系数 a 和 b 随实验条件 (如蒸发、激发条件、试样组成、感光板特性和显、定影条件等) 和被测元素的含量的改变而变化，尤其是实验条件的变

化或波动很难避免，因此需采用内标法来补偿或减少因这些变化对测定的影响。

三、填空题（共 15 分，请将答案填在横线上或括号内，每空 1 分）

1. 光电直读光谱仪的主要色散元件是有一定曲率半径的 凹面光栅，该种元件既有 分光作用，又有 聚焦作用。
2. 化合物 $\text{Cl}_2\text{CHCHBr}_2$ 中 H_1 和 H_6 质子吸收峰在高场出现的是 H_1 质子。
3. 分别列出 UV-Vis 及 IR 两种光谱分析法中各仪器具体组成（请按先后顺序排列）：
UV-Vis: W 灯、氘灯—光栅或棱镜 --- 吸收池 --- 光电倍增管（检测器）
IR: 硅碳棒或 Nernst 灯 --- 样品池 --- 光栅或 Michelson 干涉仪 --- 真空热电偶
4. MS 仪器中，单聚焦质量分析器只实现了 方向（角度） 聚焦，而双聚焦质量分析器除具有单聚焦质量分析器的聚焦功能外，还实现了 能量（速度、动能） 聚焦，因而具有更高的分辨率。
5. 与 C_2H_6 相比， CH_4 分子的磁各向异性效应使其四个质子化学位移值 增加（增加或降低）。
6. 据 Woodward-Fieser 规则估算下列化合物的最大吸收波长 λ_{max}

	基 值	217 nm
	同环二烯	(1) 36
	环外双键	(3) 5
	共轭双键延长	(2) 30
	烷基取代	(5) 5
	酰氨基取代	(1) 0
	计算值 (λ_{max})	(353 nm)

四、名词解释（共 10 分，每题 2 分）：

ICP 环状结构：在高频感应电场或磁场下形成的等离子体涡流具有“趋肤效应”，此效应使得等离子体涡电流集中于等离子体表面，形成一环形加热通道，即 ICP 环状结构。

AES 基本原理：待测原子的外层电子在外来能量的作用下，电子由低能态跃迁到高能态，在高能态不稳定，迅速返回到低能态，并辐射出具有特征波长或频率的谱线。通过测定特征谱线的波长或频率进行定性分析；通过测定谱线的强度进行定量分析。

轫致辐射：电子通过荷电粒子（主要是重粒子）形成的电场（或库仑场）时，受到加速或减速引起的连续辐射。

自吸效应：激发态原子发出的辐射被其基态原子所吸收，从而使谱线强度下降的效应。

最后线：当渐渐减小待测元素的含量时，该元素产生所有特征谱线中最后消失的谱线。它一般是元素的最灵敏线或共振线。

五、简答题（共 20 分）

1. 为什么要以峰值吸收代替积分吸收进行原子吸收分析？峰值吸收的测定，对光源发出的谱线有何要求？为什么空心阴极灯能满足这些要求。（15 分）

因为原子谱线半宽很小，现在还没有一种极高分辨率的光栅可以分辨该半宽的谱线，并对此峰面积进行积分，因此须以峰值吸收代替积分吸收。

对光源要求（Walsh 两假设）：当光源发射线半宽比吸收线半宽小得多（锐线），且二者中心频率一致时，可以用峰值吸收代替积分吸收。

空心阴极灯的灯电流小 --- 热变宽（Doppler）小；灯内充低压惰性气体 — 压变宽小。由于使用待测元素制作元素灯，发出的谱线是待测元素的共振吸收线，即二者中心频率一致，故。。。。。

2、实际上的红外吸收谱带（吸收峰）数目与理论计算的振动数目要少。解释原因。（5分）

1) 对称振动分子的偶极矩不为零； 2) 能量简并（振动形式不同，但振动能级一样）； 3) 仪器分辨率不高或灵敏度不够。

六、**计算题**（列出计算步骤，共 20 分）

1、有一宽度为 50mm，光栅刻线为 1200 条/mm 的垂直对称式光栅光谱仪，其闪耀角为 20° （已知 $\sin 20^\circ = 0.34$; $\cos 20^\circ = 0.94$ ），试计算：

1) 在第一级光谱中，该光栅的理论分辨率 R ；(5分)

$n=1$ ；光栅总刻线数 $N=50 \times 1200=60000$ 条

光栅分辨率 $R=nN=1 \times 60000$

2) 若照相物镜焦距 $f = 1000\text{mm}$, 试求一级光谱的倒线色散率 d/dl 。(5分)

$n=1$, 闪耀角为 20° , 物镜焦距 $f = 1000\text{mm}$, 光栅常数 $d=1/1200$

据倒线色散率公式：
$$\frac{d}{dl} = \frac{d \cos}{nf}$$

得倒线色散率 $=[(1/1200) \times \cos 20^\circ]/(1 \times 1000)=\dots$

2、在高温光源中，Na 原子发射或吸收平均波长为 1139 nm 的双重线。相应的能级跃迁发生基态 $4^2S_{1/2}$ 和激发态 ($3^2P_{1/2}+3^2P_{3/2}$) 之间。

1) 请根据 Boltzmann 分布公式，计算处于温度分别为 2500K 和 2550K 光源中 Na 原子在激发态和基态的原子数目的比值 (Planck 常数 h 为 $6.63 \times 10^{-34}\text{ Js}$ ；Boltzmann 常数 k 为 $1.38 \times 10^{-23}\text{ J/K}$ ；光速 c 为 $3.0 \times 10^{10}\text{ cm/s}$)。(5分)

2) 据上述所求比值，比较 AES 分析中光源温度以及 AAS 分析中原子化温度对测量的影响 (5分)

提示：基态或者激发态的统计权重计算式为 $g=2J+1$ (J 为内量子数，光谱支项通常以 $n^{2s+1}L_J$ 表示)；对于有两个或多个光谱支项的激发态，其统计权重为各光谱支项统计权重的总和

解：1) 基态和激发态的统计权重分别为 $g_0=(2 \times 1/2+1)=2$ 和 $g_i=(2 \times 1/2+1)+(2 \times 3/2+1)=6$

由 Boltzmann 公式：

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E}{kT}}$$

因为 $E=h=c/\lambda = (6.63 \times 10^{-34}\text{ Js} \times 3.0 \times 10^{10}\text{ cm/s})/(1139\text{ nm} \times 10^{-7}\text{ cm})$

当 $T=2500\text{K}$ 时， $kT=1.38 \times 10^{-23}\text{ J/K}$ 2500K

代入上式得到。.....

2) 从计算可以看出：当温度相差 50C 时，a) 不同温度下的比值相差很大，即温度对处于激发态的原子数影响很大。由于 AES 中谱线强度是由激发态原子数决定的，因此温度对 AES 的测定影响很大；而在 AAS 分析中，测定的是基态原子数，尽管激发态原子数目在不同温度下相差很大，但与基态原子数目相比仍很小，或者说，温度对 AAS 测定的影响不十分明显。