

高分子

张倩 著

近代分析方法

GAOFENZI JINDAI FENXI FANGFA



四川大学出版社

前 言

《高分子近代分析方法》是应用近代仪器分析的基本原理,研究聚合物链的结构、聚集态结构、谱图解析、试样制备及各种现代精密仪器在高聚物中应用的一门科学。教材结构界定在“高分子材料与工程”一级学科范围内,以 21 世纪教育改革为目标,以适应高分子科学与工程的发展及“十二五”人才培养的需要。在长期的教学和科研实践中,编者认为“高分子材料与工程”学科涉及高分子功能材料及复合材料、生物医用高分子材料、聚合物加工工程与模具等专业方向,因此迫切需要一本涵盖各专业方向、内容组织合理且分析方法全面的教材。

分析技术为高分子科学研究者提供确定聚合物、有机化合物结构及构型的有力工具。对于化学、化工、高分子专业的学生来说,了解近代分析方法在本专业方面的应用和必要的识谱知识是很重要的。聚合物的结构是材料物理和力学的基础,即使同一种结构已经确定的物质,由于处在不同的状态下,其分子运动方式也不一样,会显示出不同的性能。因此,帮助读者提高聚合过程、高分子设计、高分子加工、材料改性和新产品的研究及应用方面的能力是本书编写的宗旨。

根据科学技术的发展和目前学分制教学计划的要求,编者对原来的自编讲义进行了较大的修改,力图深入浅出、循序渐进。全书共分八章,内容包括:紫外光谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法、质谱分析法、热分析、凝胶色谱、电子显微镜、表面分析。各章叙述了分析技术的发展历史、分析原理、仪器的结构组成、理论影响因素,并结合聚合物结构和高分子材料的研究状况进行了实例分析。电子能谱分析、原子力显微分析、热裂解联用技术及高分子分子量测定等有机结合,对重点、难点以思考题的形式编入每章末,另附主要参考书和文献供学生参考。本书主要可作为高等院校化学、化工、高分子等专业本科生教材使用,也可供研究生和从事高分子科学与分析的科技工作者参阅。

本书是在参阅了近年出版的相关专著、大量研究文献及自编讲义的基础上完成的。首先,衷心感谢高分子材料科学专家、名师顾宜教授对此书的编写给予了多方面的指导和关心;感谢有机化学陈锡如教授对全书进行了审校;感谢李文通研究员、李瑞海教授、谢兴益副教授、王涛老师给予该书的建议和帮助;感谢陈春硕士、刘丽英硕士给予文字和图表录入的帮助;四川大学教材基金委和四川大学出版社的大力协助也在此一并致谢。

最后,感谢我的家人对该书编写的大力支持。由于水平所限,书中若有谬误,恳请读者批评指正。

编 者

2010 年 7 月于四川大学

目 录

第1章 紫外光谱法	(1)
1.1 光谱学引论	(1)
1.1.1 光的特性	(1)
1.1.2 光谱分析	(1)
1.1.3 光谱分析的特点	(3)
1.1.4 聚合物的光谱分析	(4)
1.2 紫外光谱的基本原理	(4)
1.2.1 紫外—可见光谱的产生	(4)
1.2.2 电子的跃迁类型	(5)
1.2.3 吸收带及其特征	(6)
1.2.4 影响波长和吸收系数的因素	(7)
1.2.5 紫外—可见光谱仪的基本结构	(10)
1.3 紫外吸收光谱在分子中的应用	(11)
1.3.1 定量分析	(11)
1.3.2 定性分析	(11)
1.3.3 聚合反应动力学	(12)
1.3.4 其他应用	(13)
本章参考文献	(14)
思考题	(14)
第2章 红外光谱法	(16)
2.1 概述	(16)
2.2 红外光谱原理	(16)
2.2.1 分子振—转光谱	(17)
2.2.2 双原子分子的振动光谱	(18)
2.2.3 多原子分子的振动光谱	(19)
2.3 红外光谱与分子结构的关系	(22)
2.3.1 常见聚合物的基团频率	(23)
2.3.2 影响聚合物基团特征频率的因素	(27)
2.3.3 高聚物红外光谱谱图解析	(28)
2.4 傅里叶变换红外光谱仪	(30)
2.4.1 傅里叶变换红外光谱仪的组成	(30)
2.4.2 红外光谱分析的相关技术	(32)

2.5 红外光谱法在分子研究中的应用	(33)
2.5.1 鉴别均聚物	(33)
2.5.2 鉴别共混物/共聚物	(35)
2.5.3 高聚物取向的问题	(37)
2.5.4 聚合物表面的问题	(38)
2.6 拉曼光谱	(39)
2.6.1 拉曼散射和瑞利散射	(40)
2.6.2 拉曼位移与选律	(40)
2.6.3 拉曼光谱在高聚物研究中的应用	(42)
本章参考文献	(44)
思考题	(44)
第 3 章 核磁共振波谱法	(45)
3.1 核磁共振的基本原理	(45)
3.1.1 原子核的自旋与核磁共振的产生	(45)
3.1.2 饱和与弛豫过程	(47)
3.1.3 化学位移	(48)
3.1.4 自旋的偶合与裂分	(49)
3.2 核磁共振波谱仪及实验技术	(51)
3.2.1 核磁共振波谱仪	(51)
3.2.2 核磁共振波谱实验技术	(53)
3.3 氢核磁共振波谱	(54)
3.3.1 ^1H -NMR 谱图表示法	(54)
3.3.2 一级谱图与二级谱图	(55)
3.3.3 ^1H -NMR 的化学位移及影响化学位移的因素	(56)
3.4 碳核磁共振波谱	(58)
3.4.1 概述	(58)
3.4.2 ^{13}C -NMR 的去偶技术	(59)
3.4.3 ^{13}C -NMR 的化学位移	(60)
3.5 核磁共振波谱在分子研究中的应用	(62)
3.5.1 鉴别聚合物	(62)
3.5.2 聚合物立构规整度	(64)
3.5.3 共聚物的研究	(64)
3.6 核磁共振波谱的其他技术	(66)
3.6.1 NMR 应用于固体聚合物	(66)
3.6.2 二维 NMR 谱	(67)
3.6.3 NMR 成像技术	(68)
本章参考文献	(68)
思考题	(69)
第 4 章 质谱分析法	(70)
4.1 概述	(70)

4.2 高分子的热解分析	(70)
4.2.1 聚合物热解分析的特点	(70)
4.2.2 聚合物的热解反应	(71)
4.2.3 典型高聚物的裂解方式	(72)
4.3 有机质谱的基本原理和仪器	(75)
4.3.1 有机质谱仪的组成	(75)
4.3.2 有机质谱的基本原理	(78)
4.3.3 双聚焦质谱仪	(79)
4.3.4 质谱仪主要性能指标	(80)
4.3.5 有机质谱图的表示	(80)
4.4 有机质谱中的离子及碎裂	(81)
4.4.1 质谱中的离子	(81)
4.4.2 裂解过程与偶电子规律	(83)
4.4.3 常见有机化合物的谱图	(85)
4.5 有机质谱图的解析	(89)
4.6 裂解气相色谱与质谱的联用	(93)
4.6.1 PGC-MS 联用接口	(93)
4.6.2 GC-MS 联用谱图及解析	(94)
4.6.3 PGC-MS 谱图解析中的问题	(96)
4.7 PGC-MS 在高分子材料中的应用	(96)
4.7.1 高聚物的定性鉴定	(96)
4.7.2 高聚物的定量分析	(99)
4.7.3 共聚物和均聚物的区分	(99)
4.7.4 高聚物的结构表征	(99)
4.7.5 高聚物的降解研究	(101)
本章参考文献	(103)
思考题	(104)
 第 5 章 热分析	(105)
5.1 概述	(105)
5.1.1 热分析的起源	(105)
5.1.2 热分析的定义和分类	(105)
5.2 热重与微商热重法	(106)
5.2.1 热重和微商热重法的原理	(107)
5.2.2 热重分析仪的结构	(108)
5.2.3 影响热重曲线的因素	(109)
5.2.4 热重法在高分子中的应用	(111)
5.3 差热分析法	(112)
5.3.1 差热分析的基本原理	(112)
5.3.2 差热分析仪器的组成	(114)
5.4 差示扫描量热分析	(115)
5.4.1 差示扫描量热分析的基本原理	(115)

5.4.2	差示扫描量热分析仪的组成	(116)
5.4.3	DTA 和 DSC 的几个问题	(116)
5.5	DTA、DSC 在聚合物研究中的应用	(117)
5.5.1	热转变温度的测定	(118)
5.5.2	共聚物和共混物结构的研究	(118)
5.5.3	纤维拉伸取向的研究	(119)
5.5.4	聚合物结晶度的测定	(121)
	本章参考文献	(123)
	思考题	(123)
第 6 章	凝胶色谱	(124)
6.1	概述	(124)
6.1.1	凝胶色谱的发展简史	(124)
6.1.2	凝胶色谱法的特征	(124)
6.1.3	聚合物分子量分布	(125)
6.1.4	聚合物的统计平均分子量	(126)
6.2	凝胶色谱法的基本原理	(128)
6.2.1	液相色谱概述	(128)
6.2.2	凝胶色谱的分离机理	(130)
6.2.3	凝胶色谱法的固定相及其选择	(132)
6.2.4	凝胶色谱仪	(134)
6.3	凝胶色谱的数据处理	(136)
6.3.1	凝胶色谱谱图	(136)
6.3.2	分子量校正曲线	(137)
6.3.3	分子量分布的计算	(139)
6.3.4	峰展宽的校正	(140)
6.4	凝胶色谱在高分子研究中的应用	(141)
6.4.1	高分子材料生产及加工	(141)
6.4.2	共聚物的研究	(142)
6.4.3	支化聚合物的研究	(143)
6.4.4	聚合物中低分子物的测定	(144)
6.4.5	高分子材料老化过程的研究	(144)
	本章参考资料	(147)
	思考题	(147)
第 7 章	电子显微镜	(148)
7.1	电子显微镜的诞生	(148)
7.1.1	电子束的波粒二象性	(148)
7.1.2	电子显微镜的诞生历程	(149)
7.2	透射电子显微镜	(149)
7.2.1	TEM 的结构及成像原理	(150)
7.2.2	TEM 的主要性能指标	(152)

7.2.3 TEM 图像的衬度原理	(152)
7.2.4 TEM 的样品制备技术	(154)
7.3 TEM 在聚合物研究中的应用	(157)
7.3.1 聚合物表面起伏的微观结构	(157)
7.3.2 多相组分的聚合物微观织态结构	(158)
7.3.3 颗粒的聚合物形状、大小、粒度分布	(158)
7.3.4 聚合物的增韧机理问题	(159)
7.4 扫描电子显微镜	(159)
7.4.1 SEM 的成像原理	(159)
7.4.2 SEM 的结构及主要性能指标	(161)
7.4.3 SEM 的衬度及其调节	(164)
7.4.4 SEM 用聚合物试样的制备技术	(165)
7.4.5 光学显微镜、扫描电镜和透射电镜的性能比较	(165)
7.5 扫描电镜在聚合物研究中的应用	(166)
7.5.1 纤维的结构及缺陷特征	(166)
7.5.2 聚合物共混及多相复合体	(167)
7.5.3 有序膜及有序微孔材料	(168)
7.5.4 聚合物高压下的结晶行为	(169)
7.6 原子力显微镜	(170)
7.6.1 原子力显微镜的结构与原理	(171)
7.6.2 原子力显微镜在高分子中的应用	(171)
本章参考文献	(173)
思考题	(173)
 第 8 章 表面分析	 (174)
8.1 电子能谱的基本概念	(175)
8.2 电子能谱的基本原理	(175)
8.2.1 XPS 基本原理	(175)
8.2.2 UPS 基本原理	(180)
8.2.3 AES 的基本原理	(182)
8.3 电子能谱实验技术	(186)
8.3.1 样品的制备	(186)
8.3.2 荷电效应	(186)
8.4 电子能谱在高分子中的应用	(187)
8.4.1 高分子金属络合物	(187)
8.4.2 共聚物表面的测定	(188)
8.4.3 聚合物的辐射交联	(188)
8.4.4 化学组成及微相结构	(189)
8.4.5 薄膜厚度的测定	(190)
本章参考文献	(191)
思考题	(191)

第 1 章 紫外光谱法

1.1 光谱学引论

1.1.1 光的特性

光是一种电磁波，具有一定的辐射能量。当光照射到物体上时，电磁波中互为垂直的交变电场分量和磁场分量与物质（分子、原子、电子或原子核）相互作用，在特征频率下发生能量的吸收（或发射），从而形成了光谱。自然界存在着不同波长的电磁波，从波长较长的无线电波到波长较短的 γ 射线和宇宙射线，电磁辐射覆盖着极宽的范围，见表 1-1。

表 1-1 电磁波范围与波谱学分类

辐射类型	γ 射线	X 射线	UV-Vis	IR	微波	无线电波
波长 (nm)	$10^{-4} \sim 10^{-2}$	$10^{-1} \sim 1$	$10 \sim 10^3$	$10^4 \sim 10^6$	$10^7 \sim 10^9$	$10^{10} \sim 10^{11}$
波数 (cm^{-1})	$10^{11} \sim 10^9$	$10^8 \sim 10^7$	$10^6 \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^1$	$1 \sim 10^{-2}$	$10^{-3} \sim 10^{-4}$
能量 (mol^{-1})	$10^{12} \sim 10^{10}$	$10^9 \sim 10^8$	$10^7 \sim 10^5$	$10^4 \sim 10^2$	$10^1 \sim 10^{-1}$	$10^{-2} \sim 10^{-3}$

物质的能量吸收（或发射）发生在不同的波长范围。因为不同范围的电磁辐射具有不同的特性，因而产生的分析方法也不同，这样就形成了各种应用波谱学。无论何种电磁波都具有波粒二重性，即光可以在空气中传播同时又具有不连续性，这说明光与物质分子相互作用时，分子吸收光能并不是连续的。值得注意的是，不同范围的电磁波，习惯上使用波长的单位不同。紫外-可见光谱和 X 射线区常用纳米 (nm) 为单位，红外光谱常用微米 (μm) 或波数 (cm^{-1}) 为单位，微波区常用厘米 (cm) 为单位，无线电波区常用米 (m) 为单位。它们的互算关系是

$$1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}, 1 \text{ nm} = 10^{-3} \mu\text{m}, 1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{ cm}, 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m},$$

波数 ($\bar{\nu}$) 和波长 (λ) 的关系是

$$\bar{\nu} = \frac{10^4}{\lambda (\mu\text{m})} (\text{cm}^{-1}) \quad (1-1)$$

红外光谱、拉曼光谱用波数 (cm^{-1}) 表示频率，核磁共振中则用赫兹 (Hz) 表示射频的频率。频率 (ν) 和波长 (λ) 的关系是

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1-2)$$

式中， c 是光在真空中的传播速度， $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ 。

1.1.2 光谱分析

光谱分析法 (Spectrometry) 包括吸收光谱分析、发射光谱分析和散射光谱分析三种基

本类型。在一般情况下，分子处于基态，当光与样品分子发生相互作用时，分子吸收光能从低能级跃迁到高能级，产生吸收光谱。相反，若分子由高能级回复到低能级则释放出光能，产生发射光谱。当光被样品分子散射，是光子与物质分子相互碰撞的结果，使散射光频率改变的光谱叫散射光谱。这种能量是量子化的，与电磁波的能量和物质本身的结构有关。通过对光谱学规律的研究，可以揭示物质的组成、结构及内部运动规律，获得物质定性及定量的信息。

分子中除了有电子的运动之外，还有组成分子的各原子的振动，以及分子作为整体的转动。如不考虑这三种运动形式之间的相互作用，则分子的总能量可认为是这三种运动能量之和，即

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1-3)$$

E_e 、 E_v 和 E_r 分别是分子的电子能、振动能和转动能。如图 1-1 所示，振动能级用振动量子数 $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ 表示，转动能级用转动量子数 $j = 1, 2, 3, \dots$ 表示。转动能级的间距最小，其次是振动能级，电子能级的间距最大，即电子能的能量差也最大。在每一电子能级上有许多间隔较小的振动能级（如 $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots$ ），在每一振动能级上又有许多间隔更小的转动能级（如 $j_1, j_2, j_3, \dots$ ）。

按照量子化理论，当分子吸收一定的电磁辐射后，分子由较低的能级 E 跃迁到较高的能级 E' ，吸收的辐射能量与这两个能级差相等，可用下式表示：

$$\Delta E = E' - E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1-4)$$

式中， h 是普朗克常数， $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

由 (1-4) 式可知，不同振动频率的光子具有不同的能量，电磁波的频率愈高、波长愈短，则分子的吸收辐射能量就愈高。一般电子能级间的能级差 ΔE_e 最大为 $1 \text{ eV} \sim 20 \text{ eV}$ ，相当

于紫外-可见光谱的能量，因此，分子中由价电子跃迁而产生的光谱叫电子光谱。振动能级差能量一般比电子能级差小 10 倍左右，在 $0.05 \text{ eV} \sim 1 \text{ eV}$ 之间，相当于红外光的能量，因此，分子中由振动能级间的跃迁所产生的光谱叫振动光谱。转动能级间的能量差为 $0.005 \text{ eV} \sim 0.05 \text{ eV}$ ，比振动能级差小 10 到 100 倍，相当于远红外光甚至微波的能量，因此，由分子中转动能级的跃迁而产生的光谱叫转动光谱，它与物质分子的结构密切相关。

在图 1-1 中，由于分子在同一振动能级上还有许多间隔很小的转动能级，因此在振动能级发生变化时，同时又有转动能级的改变。所以，振动能级发生跃迁时，不是产生对应于该能级差的一条谱线，而是由一组很密集的谱线组成的光谱带。所以，振动光谱实际上是振动-转动光谱。对于液体和固体的红外光谱，由于分子间相互作用较强，一般转动能级分辨较困难，通常在同一振动能级上只显示一个振动峰。同样，在同一电子能级上还有许多间隔

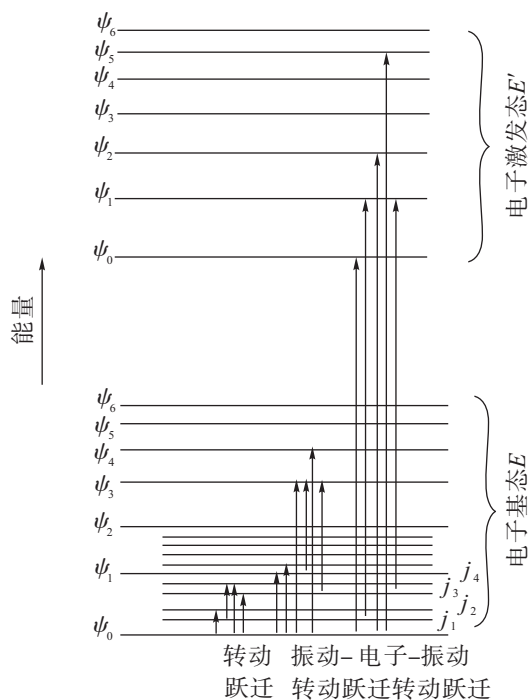


图 1-1 双原子分子的各能级示意图

较小的振动能级和间隔更小的转动能级。当用紫外光照射样品时,不但发生电子能级间的跃迁,同时又有许多不同振动能级间的跃迁和转动能级间的跃迁,得到的是很多光谱带,所以说电子光谱实际上是电子-振动-转动光谱。

1.1.3 光谱分析的特点

光谱分析的特点概括起来有以下几点:

(1) 灵敏度高

利用光谱法进行痕量分析。目前,相对灵敏度可达到 $0.1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$,绝对灵敏度可达 $10^{-8} \text{ g} \sim 10^{-9} \text{ g}$ 。如果用化学法处理被测样品,相对灵敏度可达到 10^{-9} ,绝对灵敏度可达 10^{-11} g 。

(2) 特征性强

测定化学结构相近的物质。它们的谱线可分开而不受干扰,基团与谱峰一一对应,根据谱峰的强度和位置可进行定性和定量分析。

(3) 样品用量少

随着新技术的采用,定量分析的线性范围变宽,一般样品用量为 $\text{mg} \sim \mu\text{g}$ 级,常用的溶液浓度为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 级,甚至高低含量不同的样品可同时测定,还可以进行微区分析。

(4) 操作简便

一般样品不经过复杂的化学处理,便可直接进行光谱分析。采用计算机联用技术,大大提高了仪器的分析和数据处理速度。

(5) 不需标样

有时利用已知谱图或基团在谱峰中的位置,就可进行光谱定性分析,这是光谱分析一个十分突出的优点。

除了以上的特点外,在吸收光谱中,朗伯-比尔定律是样品最重要的定量依据。按照光谱分析原理,朗伯-比尔定律说明了光强与吸收的光子数目有关,样品分子吸收光子数的多少,既反映了分子中能级跃迁的几率,又反映了样品中分子数的多少。式(1-5)表示一束单色光通过溶液后,其吸光度与溶液的浓度以及样品池厚度成正比:

$$A = \lg \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = Klc \quad (1-5)$$

式中, A 是吸光度, I_0 是入射光强度, I_t 是透射光强度, K 是比例常数, l 是样品池厚度, c 是溶液的摩尔浓度。

当浓度 c 用 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 样品池厚度 l 用 cm 表示时, K 可用摩尔吸光系数 ϵ 代替,即

$$A = \epsilon lc \quad (1-6)$$

ϵ 是物质的量的浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 样品池厚度为 1 cm 时,溶液的吸光度。摩尔吸收系数 ϵ 反映了吸光物质对光吸收的能力,一定条件下为常数。

光强表示方法:

$$\textcircled{1} \text{ 透光率} \quad T\% = \frac{I_t}{I_0} \times 100\% \quad (1-7)$$

$$\textcircled{2} \text{ 吸光度} \quad A = \lg \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad (1-8)$$

$$\textcircled{3} \text{ 对数吸光系数} \quad \lg \epsilon \quad (1-9)$$

$$\textcircled{4} \text{ 吸收率} \quad A\% = 1 - (T\%) \quad (1-10)$$

一般情况下, 光强表示纵坐标, 波长 (λ nm)、波数 ($\bar{\nu}$ cm^{-1}) 表示横坐标, 当纵坐标选用不同的光强表示方法时, 所得到曲线形状是不同的, 图 1-2 为在同样条件下测定的不同形状的紫外光谱吸收曲线。

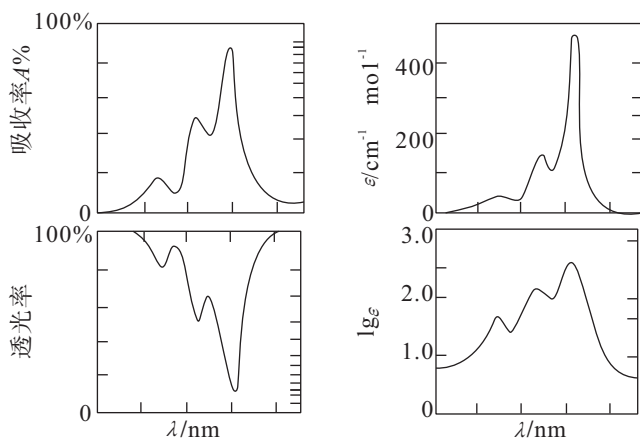


图 1-2 各种紫外吸收光谱曲线

1.1.4 聚合物的光谱分析

当电磁波与聚合物相互作用时, 分子能产生量子共振, 可获得聚合物光谱。这类光谱可用来研究聚合物的单体、均聚物及共聚物的化学组成以及链结构、聚集态结构、高聚物的反应和变化过程。由于光谱所提供的信息是属于分子水平的, 因此在某些情况下, 周围基团的影响对谱图有明显的干扰, 谱图反映了聚合物的特征。谱图不仅提供了高聚物化学组成的信息, 而且还揭示了链的排列及聚集态结构。

红外光谱实验资料说明, 同一种化学键和基团, 在不同化合物的红外光谱中, 往往出现大致相同的吸收峰位置, 称为某基团特征频率。与聚合物的独立振动单元概念是一致的。这种基因频率是分子整体某种振动的反映, 这样由基团频率就可以确定分子结构。紫外-可见光谱可用于研究聚合物材料中的颜色对紫外光的稳定性, 用羰基 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰研究高分子材料的降解问题。当高分子材料用于室外时, 可在空气中降解, 常常有羰基生成, 可利用紫外-可见光谱跟踪分析 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰的变化来了解降解进程。例如, 聚氯乙烯降解过程中, 在波长 270 nm~285 nm 有吸收带, 表示有不饱和键生成。

紫外-可见光谱在确定有机化合物的分子结构和在定量分析方面是很有用的, 是高分子光谱分析中最简单的一种。以下主要论述紫外光谱的基本理论和用紫外光谱数据来解释化合物的结构, 最后列举其在高分子材料中的应用实例。

1.2 紫外光谱的基本原理

1.2.1 紫外-可见光谱的产生

因紫外光谱仪的测试波长范围可扩展到可见光区域 (400 nm~800 nm), 低于 200 nm 以下属真空紫外光谱, 要用专门的真空紫外光谱仪测试。所以, 紫外光谱法应准确称为紫外-可见吸收光谱法 (Ultraviolet and Visible Spectroscopy, UV-Vis)。它是利用某些物质的分

子吸收 200 nm~800 nm 光谱区的辐射来进行分析测定的方法。这种分子吸收光谱产生于价电子和分子轨道上的电子在电子能级间的跃迁，紫外-可见吸收光谱广泛用于有机化合物的定性和定量测定。

紫外-可见光区由三个部分组成，即可见光区（400 nm~800 nm），有色物质在这个区域有吸收；近紫外区（200 nm~400 nm），芳香族化合物或共轭体系在此区域有吸收，是紫外光谱研究的主要区域；远紫外区（4 nm~200 nm），由于空气中的气体在此区域有吸收，会对测定有干扰，故远紫外光谱须在真空中进行，所以又称真空紫外光谱，如图 1-3 所示。

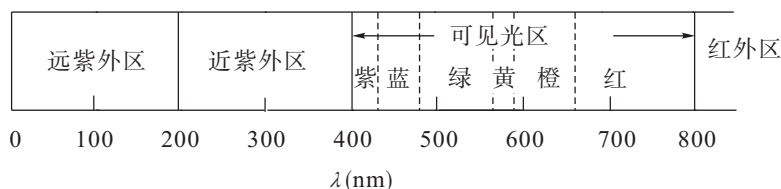


图 1-3 电子光谱的三个区域

当紫外光照射分子时，分子吸收光子能量后受激发而从一个能级跃迁到另一个能级。由于分子的能量是量子化的，所以只能吸收等于分子内两个能级差的光子。将紫外光的波长以 300 nm 代入 (1-4) 式，则该紫外光的能量为

$$E = 6.625 \times 10^{-34} \times \frac{3 \times 10^8}{3 \times 10^{-7}} = 4(\text{eV}) \quad (1-11)$$

紫外光谱的能量较高，在引起价电子的跃迁同时，也会引起只需要低能量的分子振动和转动。结果是紫外-可见吸收光谱不是一条谱线，而是较宽的谱带。以波长 λ (nm) 为横坐标，以吸光度 A 或吸收系数 ϵ 为纵坐标，可得到紫外吸收曲线 (图 1-4)。

在图 1-4 中，紫外吸收光谱曲线最大吸收峰所对应的是最大波长 ($\lambda_{\max}$)； $\lambda_{\max}$ 对应的摩尔吸收系数为最大摩尔吸收系数 ($\epsilon_{\max}$)。 $\epsilon_{\max} > 10^4$ 为强吸收； $\epsilon_{\max} = 10^3 \sim 10^4$ 为中等强度吸收； $\epsilon_{\max} < 10^3$ 为弱吸收。曲线中的波谷称为吸收波谷或最小吸收峰 (对应波长为 $\lambda_{\min}$)，有时在曲线中还可看到肩峰 (sh)。

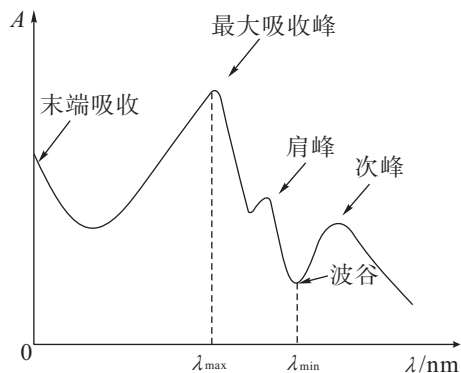


图 1-4 紫外吸收曲线示意图

紫外-可见吸收光谱遵循朗伯-比尔定律。但要注意朗伯-比尔定律仅对单色波长而言，严格对应溶液中各个组分。

1.2.2 电子的跃迁类型

前面我们曾提到，电子光谱起源于价电子的跃迁。所谓价电子，是分子在基态形成单键的 σ 电子、形成双键的 π 电子、形成非键轨道中的孤对电子即 n 电子。价电子从基态跃迁到反键轨道 (激发态) 必须吸收一定波长的紫外光。这样得到的光谱称为电子吸收光谱。图 1-5 是三种电子形成的六种电子跃迁类型和五种轨道的能级示意图。

一般来说，分子轨道能级按下列次序增高： $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ ，电子跃迁类型不同，

实际跃迁所需的能量大小有区别。

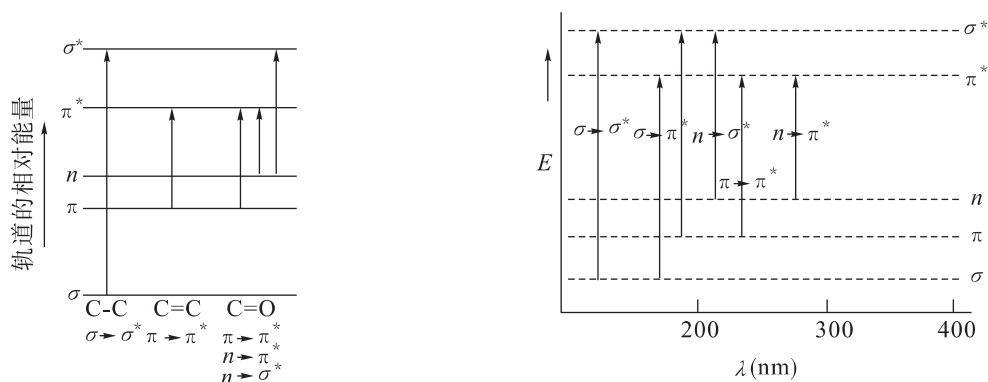


图 1-5 电子跃迁类型及分子轨道能级

吸收能量的次序为： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* \geq \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$ 。

从图 1-5 中看出， $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁是指处于成键轨道上的 σ 电子吸收光能，跃迁到反键轨道 σ^* ，此种跃迁所需能量最高 (7.7×10^6 J/mol)。 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 能量也都很高，因这些电子跃迁的 $\lambda_{\max} < 200$ nm 属远紫外区。例如，饱和烃的 C—H，C—C 键都是 σ 键，因此 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 三种电子跃迁的吸收都在远紫外区。

对近紫外区来讲，也有三种电子跃迁类型：

① $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，指分子中处于非键轨道上的 n 电子吸收能量后向 σ^* 反键轨道的跃迁，凡含有卤素等杂原子的饱和烃及衍生物可发生此类跃迁。这类跃迁所需能量较大。吸收峰的吸收系数 ϵ 较低，一般 $\epsilon < 300$ 。

② $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，指分子中处于非键轨道上的 n 电子吸收能量后向 π^* 反键轨道的跃迁，凡含有孤对电子的杂原子和 π 键的有机化合物，会发生此类跃迁。这类跃迁所需能量小。吸收峰的吸收系数 ϵ 很小， ϵ 在 10~100 之间。

③ $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，指不饱和键中的 π 电子吸收光波能量后向 π^* 反键轨道的跃迁，凡含有不饱和烃、共轭烯烃和芳香烃类的有机化合物可发生此类跃迁。这类跃迁所需能量小。吸收峰的吸收系数 ϵ 很高，一般 $\epsilon > 10000$ 。

由此可见，分子结构不同，其电子跃迁的方式也不同，有的分子中会有几种跃迁类型。

除了以上六种电子跃迁方式外，在紫外—可见光区还有两种较特殊的跃迁，即 $d-d$ 跃迁和电荷转移跃迁。

$d-d$ 跃迁是在过渡金属络合物溶液中容易产生的跃迁，其吸收波长一般在可见光区域，有机物和高分子的过渡金属络合物都会发生这种跃迁。

电荷转移跃迁可以是离子之间、离子与分子之间，以及分子内的电荷转移，条件是同时具备电子给予体和电子接受体。电荷转移吸收谱带的强度大，吸收系数 ϵ 一般大于 10000。这种跃迁在聚合物的研究中相当重要。

1.2.3 吸收带及其特征

紫外—可见光谱分析中，往往将不同特征的吸收谱带分为四种类型，即 R 吸收带、K 吸收带、B 吸收带和 E 吸收带。

R 吸收带：含 C=O、—N=O、—NO₂、—N=N— 基的有机物可产生这类谱带。它是

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁形成的吸收带, 由于 ϵ 很小, 吸收谱带较弱, 易被强吸收谱带掩盖, 并易受溶剂极性的影响而发生偏移。

K 吸收带: 共轭烯烃、取代芳香化合物可产生这类谱带。它是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁形成的吸收带, $\epsilon_{\max} > 10000$, 吸收谱带较强。

B 吸收带: B 吸收带是芳香化合物及杂芳香化合物的特征谱带。在这个吸收带, 有些化合物容易反映出精细结构。溶剂的极性、酸碱性等对精细结构的影响较大。苯和甲苯在环己烷溶液中的 B 吸收带精细结构在 230 nm~270 nm, 如图 1-6 所示。苯酚在非极性溶剂庚烷中的 B 吸收带呈现精细结构, 而在极性溶剂乙醇中则观察不到精细结构, 如图 1-7 所示。

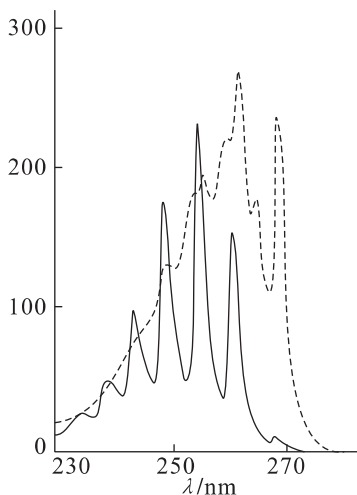


图 1-6 苯和甲苯的 B 吸收带
(苯为实线, 甲苯为虚线)

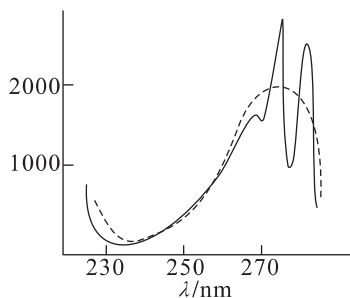


图 1-7 苯酚的 B 吸收带
(庚烷溶剂为实线, 乙醇溶剂为虚线)

E 吸收带: 它也是芳香族化合物的特征谱带之一, E 带可分为 E1 及 E2 两个吸收带, 二者可以分别看成是苯环中的双键和共轭双键所引起的, 也属 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

E1 带的吸收峰在 184 nm 左右, 吸收特别强, $\epsilon_{\max} > 10^4$, 是由苯环内双键上的 π 电子被激发所致。

E2 带 在 203 nm 处, 中等强度吸收是由苯环的共轭双键所引起。当苯环上有发色基团取代并和苯环共轭时, E 带和 B 带均发生红移 (见 1.2.4), E2 带又称为 K 带。

一般 E1 带吸收特别强, $\epsilon > 10000$; E2 带强度中等, ϵ 为 2000~14000。由上可见, 不同类型分子结构的紫外吸收谱带种类不同, 有的分子可能有几种吸收谱带, 例如苯乙酮。其正庚烷溶液的紫外光谱中, 可观察到 K、B、R 等三种谱带分别为 240 nm ($\epsilon > 10000$)、278 nm ($\epsilon \approx 1000$) 和 319 nm ($\epsilon \approx 50$), 它们的强度是依次下降的, 其中 B 和 R 吸收带分别为苯环和羰基的吸收带, 而苯环和羰基的共轭效应导致产生很强的 K 吸收带。

综上所述, 在有机物和高分子的紫外吸收光谱中, R、K、B、E 吸收带的分类不仅反映出各基团的跃迁方式, 而且还揭示了分子结构中各基团间的相互作用。

1.2.4 影响波长和吸收系数的因素

(1) 生色基与助色基

在紫外-可见光谱中, 具有双键结构的基团对紫外-可见光区能产生特征吸收的基团统

称为生色基。生色基可为 $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-N=N-$ 双键及共轭双键、芳环等，也可为 $-NO_2$ 、 $-NO_3$ 、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 等基团。总之，可以产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的基团都是生色基。由于生色基不同，组成它们的分子键轨道也不同，故最大吸收波长(λ_{max})则不同。这是紫外光谱用于结构测定的主要依据。即使是同一生色基，由于电子跃迁类型不同，它们表现的 λ_{max} 也不相同。例如，丙酮中羰基发色团有下列电子跃迁类型：

① $n \rightarrow \sigma^*$ ， $\lambda_{max}=160\text{ nm}$ 。

② $\pi \rightarrow \pi^*$ ， $\lambda_{max}=190\text{ nm}$ 。

③ $\pi \rightarrow \sigma^*$ ， $\lambda_{max}=280\text{ nm}$ 。

有时，即使是同类型跃迁，也可以产生不同的吸收峰。图1-8苯的紫外吸收光谱中表现出三个不同的吸收峰，即B带、E1带和E2带。

另有一些基团虽然本身不具有生色作用，但与生色基相连时，通过非键电子的分配，扩展了生色基的共轭效应，从而影响生色基的吸收波长，增大其吸收系数，这些基团统称为助色基。如 $-NH_2$ ， $-NR_2$ ， $-SH$ ， $-SR$ ， $-OH$ ， $-OR$ ， $-Cl$ ，

$-Br$ ， $-I$ 等。这些助色基都具有孤对电子—— n 电子，它们与生色基的 π 电子发生共轭。例如，苯的一个 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁， $\lambda_{max}=254\text{ nm}$ ，苯酚的同一吸收谱带移到 $\lambda_{max}=270\text{ nm}$ 、氯苯移到 $\lambda_{max}=265\text{ nm}$ 、苯胺移到 $\lambda_{max}=280\text{ nm}$ 。

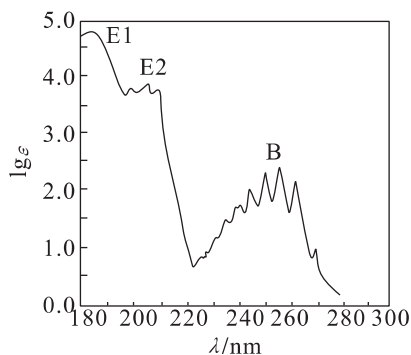


图1-8 苯(在异辛烷中)的紫外吸收光谱

(2) 蓝移与红移

生色基之间的共轭效应和溶剂的极性对紫外光谱的 λ_{max} 影响很大。由于环境或结构的变化，使生色基的最大吸收波长(λ_{max})向高波长方向移动的现象，称为红移；与此相反，因环境或结构的变化，使生色基的 λ_{max} 向低波长方向移动，称为紫移或蓝移。当两个或多个碳—碳双键发生共轭时，因为分子组成了新的分子轨道，最高占有轨道和最低空轨道之间能量差随着共轭的加长而减小，因而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能降低， λ_{max} 向高波长方向移动。图1-9表示乙烯、1,3-丁二烯、1,3,5-己三烯分子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子能的比较。

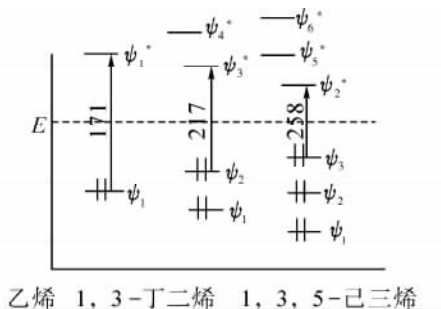


图1-9 乙烯 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁共轭效应

(3) 溶剂和介质

溶剂的极性对 λ_{max} 的影响，可使 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁向低波长方向移动称为蓝移，使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁向高波长方向移动称为红移。

异丙基丙酮分子中两种不同的电子跃迁随溶剂的极性增加不会变化，见表1-2。

表 1-2 异丙基丙酮不同类型的电子跃迁

溶剂 适跃类型	正己烷	氯仿	甲醇	水
$n \rightarrow \pi^*$	329 nm	315 nm	309 nm	305 nm
$\pi \rightarrow \pi^*$	230 nm	238 nm	237 nm	243 nm

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收峰随溶剂极性的增加而向短波长方向移动。因为具有孤对电子对的分子能与极性溶剂发生氢键缔合，其作用强度以极性较强的基态大于极性较弱的激发态，致使基态能级的能量下降较大，而激发态能级的能量下降较小，故两个能级间的能量差值增加。实现 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要的能量也相应增加，故使吸收峰向短波长方向位移。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收峰随着溶剂极性的增加而向长波长方向移动。因为在多数 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁中，激发态的极性要强于基态，极性大的 π^* 轨道与溶剂作用强，能量下降较大，而 π 轨道极性小，与极性溶剂作用较弱，故能量降低较小，致使 π 及 π^* 间能量差值变小。因此， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁在极性溶剂中的跃迁能小于在非极性溶剂中的跃迁能。所以在极性溶剂中， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收峰向长波长方向移动，如图 1-10 所示。

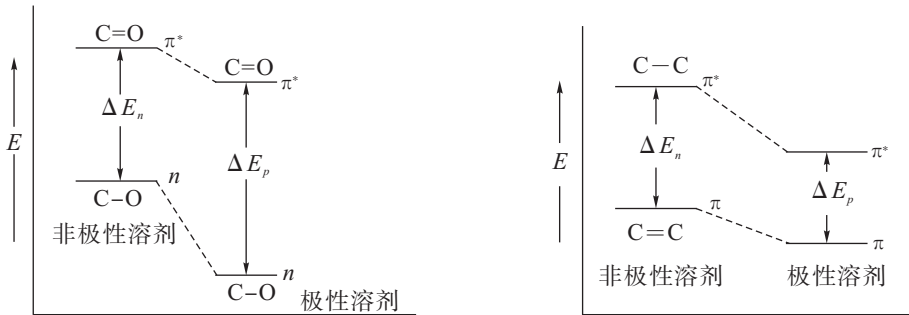


图 1-10 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能在极性溶剂中的不同变化

此外，溶剂的酸碱性等对吸收光谱的影响也很大。例如，苯胺在中性溶液中，于 280 nm 处有吸收，加酸后发生蓝移，吸收波长为 254 nm；苯酚在中性溶液中，于 270 nm 处有吸收，加碱后发生红移，吸收波长为 287 nm。图 1-11 是苯胺和苯酚在不同 pH 值下的紫外吸收曲线。曲线随不同 pH 值的移动是由于苯胺或苯酚中基团与苯环的共轭体系发生了变化。苯胺在酸性溶液中接受 H^+ 成铵离子，渐渐失去 n 电子，使 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁带逐渐削弱，即氨基与苯环的共轭体系消失，吸收谱带蓝移。苯酚在碱性溶液中失去 H^+ 成负氧离子，形成一对新的非键电子，增加了羟基与苯环的共轭效应，吸收谱带红移。

由上例可知，当溶液由中性变为酸性时，若谱带发生蓝移，应考虑到可能有氨基与芳环的共轭结构存在；当溶液由中性变为碱性时，若谱带发生红移，应考虑到可能有羟基与芳环的共轭结构存在。

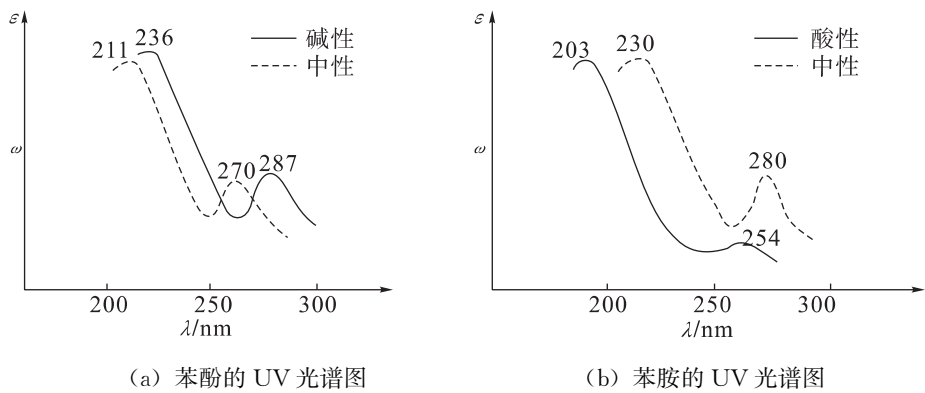


图 1-11 溶液酸碱性对紫外光谱的影响

1.2.5 紫外-可见光谱仪的基本结构

紫外-可见光谱仪常用的是分光光度计，为适应不同用途，有一系列不同型号的商售产品。对于一般的吸收光谱和反射光谱来说，分光光度计是方便的。图 1-12 是常见的紫外-可见单光束和双光束分光光度计的光路图，其主要由光源、单色仪、试样室、检测器和记录系统等部分组成。

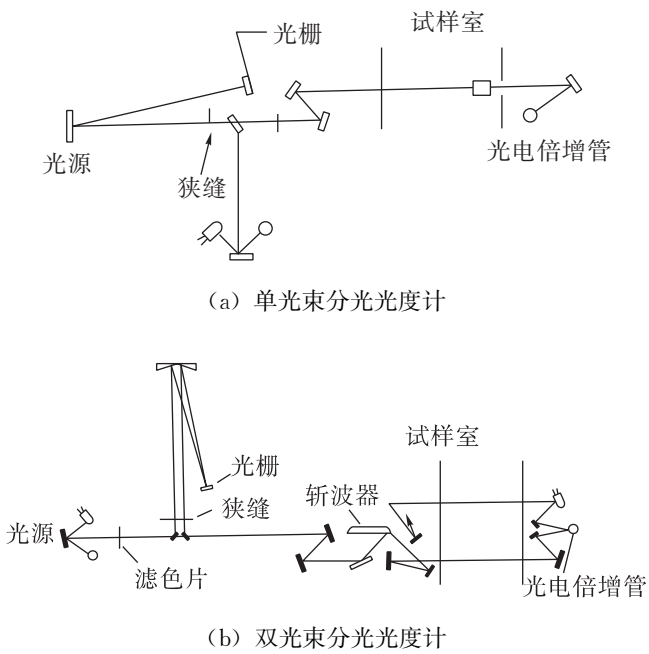


图 1-12 紫外-可见分光光度计的光路图

紫外-可见光谱仪设计一般都应尽量避免在光路中使用透镜，主要使用反射镜，以防止由仪器带来的吸收误差。当光路中不能避免使用透明元件时，应选择对紫外、可见光均透明的材料（如样品池和参比池均选用石英玻璃）。

这类仪器的发展主要集中在光电倍增管、检测器和光栅的改进上，以提高仪器的分辨率、准确性和扫描速度，最大限度地降低杂散光干扰为主要目标。目前，大多数仪器都配置