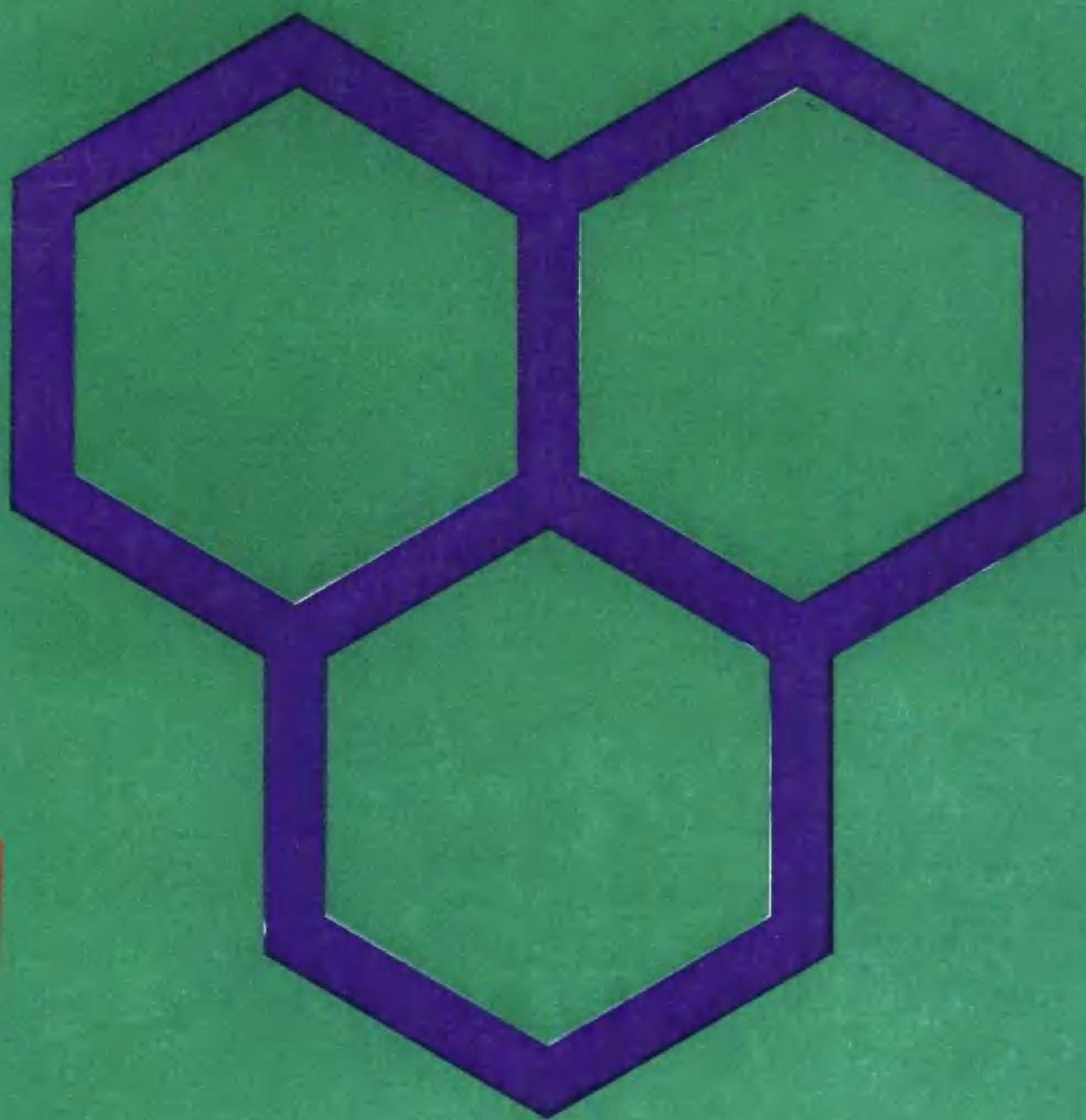


聚合物 近代仪器分析

汪昆华 罗传秋 周 啸



聚合物近代仪器分析

汪昆华 罗传秋 周 啸

清华大学出版社

内 容 简 介

本书共分十章。从近代仪器分析技术的基本原理出发,深入浅出地介绍了紫外、荧光、红外、拉曼、核磁共振、顺磁共振等波谱分析技术以及色谱分析、热解分析(包括有机质谱和裂解色谱)、热分析、热力学分析、凝胶色谱分析、透射和扫描电子显微术等分析方法。同时也讨论了谱图解析的一般方法及其在高分子材料分析中的应用。

本书可作为高等院校高分子化学、化工、材料等有关专业学生的教材,也可供其他从事高分子研究、生产的科技人员及分析工作者参考。

(京)新登字 158 号

聚 合 物 近 代 仪 器 分 析

汪昆华 罗传秋 周 啸

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

清华大学印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

☆

开本: 787×1092 1/16 印张: 14.75 字数: 349千字

1991 年 9 月第 1 版 1991 年 9 月第 1 次印刷

印数: 0001~4000

ISBN 7-302-00842-6/O·117

定价: 4.25 元

前 言

近 20 年来, 由于近代仪器分析技术的迅速发展, 使其越来越成为高聚物研究和生产中不可缺少的工具。从事高分子材料的研究、分析和生产的工作人员, 有必要了解近代仪器分析的基本原理, 掌握谱图解析的一般方法, 学会如何运用这些近代仪器分析手段进行高分子材料的研究。

目前国内虽有多种仪器分析和有机谱图解析方面的教材, 也有高聚物剖析方面的专著, 但缺乏高分子专业学生学习高聚物近代仪器分析方法的教材。本书是在清华大学、北京大学高分子专业近 10 年开设的高分子分析和研究方法课程教学经验的基础上, 对原有的讲义进行了修改扩充而编写成的。编者从教学和高分子科技工作者需要的角度出发, 围绕高分子研究领域中所涉及到的最常用的近代分析仪器, 就分析方法的基本原理、仪器的简单构成、对分析样品的要求、谱图所能提供的信息和其基本解析方法以及各种仪器在高聚物领域中的应用等方面做了简明的阐述。本书力图深入浅出, 尽可能避免繁琐的数学推导和复杂的谱图解析。在实际工作中, 往往一项课题如高聚物链结构的研究, 需要有多种近代仪器分析手段配合进行。如果按高聚物研究系统来编写就会使许多未接触过仪器分析的人员感到很乱, 因此在本书中仍以仪器分析方法分类, 一种一种仪器加以讲授。讨论每种方法的基本内容时又以最基础的高聚物组成分析为主。一些更深一层的内容, 如高分子结构单元的立体构型的空间排列、高聚物的表面分析能谱等属于研究生课教学内容的部分, 则未编入。

本书主要作为高等院校高分子化学、化工、材料等有关专业本科生教材使用, 也可供从事高分子科技工作的人员及有关分析工作者参考。

本书是在上述两校教学及科研工作的实践经验基础上编写的, 特别是曾参与本课程教学的阮竹、顾世英、王艳芬、王盈康、曹维孝、邓卓、丁有骏、张广利、段晓青、郭新秋、卢英先等老师给予了大力的支持和帮助, 因此从某种意义上讲, 本书也是集体经验的总结。

本书第九、十章由周啸执笔; 第六、七章及第二章紫外、荧光分析部分, 第三章电子顺磁共振部分及第四章反相气相色谱部分由罗传秋执笔, 其余各部分为汪昆华执笔。特别要感谢王艳芬、顾世英二位老师, 做了大量的绘图及抄写工作。

由于高聚物近代仪器分析方法涉及的面很广, 发展又很快, 而编者水平有限, 错误难免, 希望得到读者的批评指正。

编 者

1989 年 12 月

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 高聚物近代仪器分析方法的研究对象.....	1
第二节 高聚物近代仪器分析方法所用仪器简介.....	2
第三节 高聚物研究和分析.....	2
第二章 光谱分析	8
第一节 概述.....	8
第二节 紫外光谱.....	11
第三节 荧光光谱.....	16
第四节 红外吸收光谱.....	20
第五节 激光拉曼光谱简介.....	45
第三章 核磁共振与电子顺磁共振波谱法	49
第一节 核磁共振波谱.....	49
第二节 ^1H -核磁共振波谱.....	53
第三节 ^{13}C -核磁共振波谱.....	62
第四节 NMR 在高聚物研究中的应用.....	64
第五节 电子顺磁共振谱.....	69
第六节 电子顺磁共振谱在分子研究中的应用.....	75
第四章 气相色谱法与反气相色谱法	79
第一节 色谱分离原理及其分类.....	79
第二节 气相色谱仪简介.....	80
第三节 色谱谱图解析.....	83
第四节 定性与定量分析.....	88
第五节 微处理机在色谱数据处理中的应用.....	89
第六节 反气相色谱法.....	93
第七节 气相色谱法与反气相色谱法在分子研究中的应用.....	94
第五章 高聚物的热解分析	98
第一节 高聚物热解分析的特点.....	98
第二节 高聚物热裂解的一般模式.....	98
第三节 有机质谱.....	102
第四节 有机质谱谱图解析.....	105
第五节 裂解气相色谱分析.....	123

第六节	PGC-MS 联用技术	126
第七节	热解分析在高分子材料研究中的应用	133
第六章	热分析	141
第一节	热分析的定义与分类	141
第二节	差热分析和示差扫描量热分析	142
第三节	热重分析	144
第四节	DTA、DSC、TG 在聚合物研究中的应用	145
第七章	聚合物的热-力分析	149
第一节	概述	149
第二节	主要测试方法的原理与装置	150
第三节	热-力分析中应注意的问题	154
第四节	热-力分析在聚合物研究中的应用	155
第八章	分子量分布的测定	158
第一节	概述	158
第二节	凝胶色谱	162
第三节	凝胶色谱的数据处理	170
第四节	凝胶色谱在高分子研究中的应用	176
第五节	场流分离技术	182
第九章	高分子材料的透射电子显微术	183
第一节	光学和电子光学基础	183
第二节	透射电镜的结构及其成象机制	191
第三节	透射电镜用聚合物试样的制备技术	200
第十章	聚合物的扫描电子显微术	207
第一节	高能电子束与固体样品的相互作用	208
第二节	扫描电镜的结构	210
第三节	扫描电镜的放大倍数和分辨本领	214
第四节	扫描电子显微象的衬度及其调节	216
附录一	各种仪器分析原理及谱图表示方法	220
附录二	各种仪器分析方法对样品的要求及在聚合物中的应用	222
附录三	英文缩写	224

第一章 绪 论

第一节 高聚物近代仪器分析方法的研究对象

高聚物近代仪器分析方法是指应用近代实验技术,特别是各种近代仪器分析方法,分析测试高分子材料的组成、微观结构、微观结构和宏观性能之间的内在联系以及高聚物的合成反应及在加工过程中结构的变化等。

随着现代科学技术的迅速发展,对于新材料之一的高分子材料,提出了更新更高的要求。以前那种仅仅停留在研究合成方法,测试其物理、化学性质,改善加工技术,开发新的应用途径的模式,已不能适应当今的要求,而代之以通过合成反应与结构、结构与性能、性能与材料加工之间的各种关系,得出大量的实验分析数据,从而找出其内在的基本规律,按照事先指定的性能进行材料设计,并提出所需的合成方法与加工条件。在这样的研究循环中、高聚物近代仪器分析方法所起的作用是越来越重要了。另一方面,随着现代科学的发展,精密仪器的制造技术迅速提高,特别是计算机技术的引入,使近代分析仪器的功能和精度不断提高,为开辟高分子材料近代分析方法的新领域创造了很好的条件。

高分子材料一般是指高聚物或以高聚物为主要成分,加入各种有机或无机添加剂,再经过加工成型材料,其中所含高聚物的结构和性能是决定该材料结构和性能的主要因素。当然,在某些情况下,即使是同一种高聚物,由于加入的助剂或加工成型条件不同,也能得到不同结构和性能的材料,而且可以有不同的用途。仅仅依靠一般化学分析方法来研究高分子材料是很困难的,只有采用近代仪器分析的方法才能完成下述分析任务。

1. 聚合物链结构的表征

(1) 高分子的化学结构,包括结构单元的化学组成、序列结构、支化与交联、结构单元的立体构型和空间排布等。

(2) 高分子的平均分子量及其分布

通过这二项表征可确定高分子链中原子和基团之间的几何排列及其链的长短。它们是决定高聚物基本性质的主要因素。

2. 高分子的聚集态结构

包括晶态、非晶态、液晶态、高聚物的取向及共混或共聚高聚物的多相结构等。这是决定高分子材料使用性能的重要因素。

3. 高分子材料的力学状态和热转变温度

因为高分子材料的宏观物理性质几乎都是由此而决定的。通过这种研究可以了解材料内部分子的运动,揭示高聚物的微观结构与宏观性能之间的内在联系。

4. 高聚物的反应和变化过程

上述研究对象，特别是前两种，只是研究高分子材料的已有状态，而在实际中往往需要进行过程研究，即研究在特定外界条件下高分子材料结构的变化规律。例如对高分子反应过程（包括聚合反应过程、固化过程、各种老化过程和成型加工过程等）中不同阶段进行分析，掌握变化过程的规律。随着近代仪器分析方法的发展，不仅加快了分析速度而且分析灵敏度也有了很大的提高，因此可进行在线的（即原位）连续测定，为了解高分子反应与结构之间的关系提供了强有力的手段。

第二节 高聚物近代仪器分析方法所用仪器简介

掌握用于高分子材料分析的各种近代仪器的基本原理，了解这些分析方法所能提供的主要信息是高分子材料近代分析方法的基础。一些常用的仪器分析方法的原理及其应用列在附录 1 和 2 中。

除附录 1 中所列仪器外，在高聚物分析中还经常使用的 X 射线衍射和散射，表面分析能谱，包括化学分析电子能谱（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis，简称 ESCA）也称为 X 射线光电电子能谱（X-Ray Photoelectron Spectroscopy，简称 XPS）、俄歇电子能谱（Auger Electron Spectroscopy，简称 AES）等，由于篇幅所限，在本书中未介绍。

第三节 高聚物研究和分析

一、问题的提出

从事高聚物研究和生产的工作人员在实际工作中经常会遇到下列几类问题：

1. 工艺条件的选择。

要了解不同的工艺条件与材料的结构和性能之间的关系，需预测反应进行程度及最终反应结果等，都需要随时对高分子材料的合成和加工过程进行分析测定，通过分析得到的信息，了解工艺过程，选择最佳工艺条件。

2. 老化问题。

老化是在材料使用过程中出现的问题。有些材料在开始使用时，能满足使用要求，但很快就失效了。而有的材料在一般条件下能用，使用环境发生变化后，性能就下降。要防止上述老化过程的发生，只有测定材料在使用过程中结构的变化规律，才能采取相应措施加以解决。

3. 材料结构和性能的关系。

不同的材料具有不同的性能。但在有些情况下，同一种类的材料其性能也不同。例如聚氨酯，可制成橡胶和纤维，也可做涂料和胶粘剂。这说明材料的性能不仅与其组成有关，更重要的是与其结构有关。这就需要采用近代仪器分析的方法研究高分子的结构。

4. 高分子材料的剖析。

表 1-1 各种聚合物在燃烧时的特点

试 样 的 燃 烧 特 点						聚合物类别
燃烧性	试样的外形变化	分解出的气体的酸碱性	火焰的外表	分解出的气体的气味	其它	
不 燃 烧	无变化	强酸性		在烈火中分解出刺鼻的氟化氢	在烈火中生成白色 SiO_2	有机硅
						聚四氟乙烯
	变 软	强酸性		在烈火中分解出刺鼻的氟化氢和氯化氢		聚三氟氯乙烯
在火焰中很难燃烧, 离开火焰后自灭	保持原形, 然后开裂和分解	中 性	发亮; 冒烟	酚与甲醛味		酚醛树脂
		碱 性	淡黄, 边缘发白	氨、胺(鱼腥)、甲醛味	焦 化	尿醛树脂 三聚氰胺树脂
在火焰中能燃烧, 不容易点燃, 离开火焰后自灭	分 解	强酸性	边缘发绿	氯化氢与焚纸味		氯化橡胶
	首先变软, 然后分解, 样品变为褐色或黑色	强酸性	黄橙, 边缘发绿	氯化氢味		聚氯乙烯 聚偏氯乙烯
	变软, 不滴	中 性	绿; 起食(冒黑烟子)			氯化聚醚
	收缩, 变软, 熔化	酸 性	黄橙, 边缘发绿	氯化氢味		氯乙烯-丙烯腈共聚物
	变 软	酸 性	黄, 边缘发绿	氯化氢味		氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物
	熔化, 分解, 焦化	中性, 开始时为弱酸性	明亮; 起食	无特殊气味		聚碳酸酯
在火焰中能燃烧, 不太容易点燃, 离开火焰后自灭	熔化, 滴滴, 然后分解	碱 性	黄橙, 边缘蓝色	烧头发、羊毛的气味		聚酰胺
	分解, 焦化	碱 性	黄, 光亮	烧头发、羊毛的气味		酪素塑料
在火焰中能燃烧, 容易点燃, 离开火焰后自灭	熔化, 成滴	酸 性	暗黄; 起食	乙酸味		三醋酸纤维素
	胀大, 变软, 分解	中 性	黄; 冒烟	苯胺、甲醛味		苯胺-甲醛树脂
	通常会焦化	中 性	黄	苯酚、焚纸味		层压酚醛树脂
在火焰中能燃烧, 离开火焰后慢慢自灭	熔化, 焦化	中 性	明亮; 冒烟	苯甲醛(苦杏仁)味		苯基纤维素
	熔化, 变软, 变褐色, 分解	中 性	明 亮	刺激味		聚乙烯醇

续表 1-1

试 样 的 燃 烧 特 点						聚合物类别
燃烧性	试样的外形变化	分解出的气体的酸碱性	火焰的外表	分解出的气体的气味	其它	
在火焰中能燃烧, 不容易点燃, 点燃后能继续燃烧	变软, 熔化滴滴		黄橙; 起臭	甜香, 芳香味		聚对苯二甲酸乙二醇酯
	熔化, 分解	中 性	明 亮	刺激味 (丙烯醛)		醇酸树脂
	熔化, 缩成滴	酸 性	蓝, 边缘发黄	油酞味		聚乙烯醇缩丁醛
		酸 性	边缘发紫	乙酸味	不象聚乙烯醇缩丁醛那样会滴滴	聚乙烯醇缩乙醛
		酸 性	黄 白	稍有甜味	不象聚乙烯醇缩丁醛那样会滴滴	聚乙烯醇缩甲醛
		中 性	明亮 (中间发蓝)	石蜡 (蜡烛吹熄) 味	淌下小滴继续燃烧	聚乙烯
		中 性	明亮 (中间发蓝)	石蜡 (蜡烛吹熄) 味	淌下小滴继续燃烧	聚丙烯
		中 性	黄, 明亮; 起臭	辛辣味		聚酯 (玻璃粉填料)
			黄, 边缘发蓝	酯 味		丙烯酸酯树脂
		中 性	明亮; 起臭	甜味 (苯乙烯)		聚苯乙烯 聚甲基苯乙烯
		酸 性	深黄, 明亮; 稍起臭	乙酸味		聚乙酸乙烯酯
在火焰中能燃烧, 很容易点燃, 离开火焰后继续燃烧	变 软	中 性	明亮; 起臭	甜味 (苯乙烯)		天然橡胶
	变软, 燃烧过的部分发粘	中 性	深黄; 起臭	烧橡皮味		聚甲基丙烯酸甲酯
	变软, 稍有焦化	中 性	黄, 边缘发蓝, 明亮; 稍起臭; 有破裂声	水果甜味 (甲基丙烯酸甲酯)		硫化的丁腈橡胶
	变 软	中 性	黄; 起臭	烧橡皮味		聚丙烯酸酯
	熔化与分解	中 性	明亮; 起臭	刺鼻味		聚甲醛
		中 性	蓝	甲醛味		聚异丁烯
		中 性	明 亮	类似焚纸味		丙酸纤维素
	熔化, 熔化后形成的小滴继续燃烧	酸 性	深黄; 稍起臭	丙酸和焚纸味		乙酸-丙酸纤维素
		酸 性	深黄; 稍起臭	丙酸和乙酸味		乙酸-丁酸纤维素
		酸 性	深黄; 稍起臭	乙酸和丁酸味		甲基纤维素
	熔化、焦化	中 性	黄 绿	稍有甜味, 焚纸味		聚氨酯
	熔化, 滴滴, 燃烧迅速, 焦化		黄橙; 冒灰烟	辛辣刺激味		硝酸纤维素
	在火焰中能燃烧, 非常容易点燃, 离开火焰后继续燃烧	强酸性	发光; 褐色气体	二氧化氮味	如含樟脑作为增塑时, 燃烧时有樟脑味	

测定未知材料的组成和结构。

5. 高分子材料的设计

高分子材料是当前三大高技术领域之一的新材料中很重要的一部分。正如本章第一节中所述,新材料的合成必须改变旧的模式,根据对材料性能的要求,进行材料的分子设计,然后提出合成方法与加工条件。这一过程,离不开高分子材料的近代分析方法。

二、高分子材料样品的准备

高分子材料可以是纯聚合物或以聚合物为主体,聚合物包括均聚物、共聚物、共混物和齐聚物。另外,在高分子材料中还可能含有低分子物质,如未反应的单体、残留催化剂、添加剂(包括调节剂、链转移剂、终止剂和乳化剂等)、助剂(包括增塑剂、稳定剂、填充剂、着色剂等)以及其他不纯物。

在进行高分子材料样品分析时,应根据分析要求,对样品进行预处理。预处理的方法包括高分子材料的分离和初步检查等。

分离高分子材料的常用方法有蒸馏、溶剂萃取、溶解沉淀和色谱分离等方法。必要时,还要对获得的聚合物进行初步检查,如燃烧性检查(表 1-1 和表 1-2)、溶解性实验(表 1-3)。

对于高分子反应过程的研究,可按照原位测定(或称为在线测定)或间断取样测定等不同的分析方案准备分析样品。

当然,高分子材料也可以不经过预处理直接分析。

三、近代仪器分析工作对高分子工作人员的要求

1. 通过对近代仪器分析方法基本原理的了解,能正确选择分析方法和提出合理的分析要求,既能达到分析的目的,又经济合理。

2. 了解各种近代仪器分析技术对高分子样品的要求,提供合适的样品。

3. 判断分析结果的准确性和掌握谱图所能提供的信息。分析结果的判断,往往需要分析人员和高分子工作者的共同讨论。例如随着近代分析的发展,使用的样品量越来越少,由于高分子材料本身的不均匀性,会导致分析结果的重复性不好,这就要求从高分子和分析两个方面来研究分析结果的准确性。高分子工作者由于掌握谱图解析的一般方法,可从分析反应过程谱图的微小变化捕捉有用的高分子材料变化的信息。例如,在红外光谱图中,在不同温度下测试样品,通过谱带中几个波数(cm^{-1})的微小变化,就可以观察到高分子聚集态结构的变化。

总而言之,高分子材料的近代仪器分析方法的特点是具有广泛性、综合性和灵活性。也就是说,涉及面广,要求有广博的基础知识,并要把各种知识加以综合地应用,如高分子材料和分析的综合以及各种分析方法的综合。而且在解决每个课题时,都没有固定的模式,可以运用多种方法,根据实际情况灵活运用,这样才能不断地发展和创新。

表 1-3 聚合物的溶解性

塑 料	溶 剂	
	可 溶	不 溶
醇酸树脂	氯代烃类、低级醇类、酯类	烃类
固化的氨基-甲醛树脂	苯胺 (160℃) 氨	
纤维素、再生纤维素醚类	Schweizer 试剂	有机溶剂
甲基纤维素	水、稀的氢氧化钠、2-氯乙醇、二氯甲烷、甲醇	丙酮、乙醇等
乙基纤维素	甲醇、二氯甲烷、甲酸、乙酸、吡啶	脂肪烃及芳香烃, 水
苄基纤维素	丙酮、乙酸乙酯、苯、丁醇	脂肪烃, 低级醇, 水
纤维素酯类	酮类、酯类	脂肪烃类、水
硝化纤维素	低级醇类、乙酸酯类、酮类、醚-醇(3:1)	醚、苯、氯代烃类
含氯聚合物类		
氯化橡胶	酯类、酮类、四氯化碳、亚麻籽油 (在 80—100℃)、四氢呋喃	脂肪烃
氯丁橡胶	甲苯、氯代烃类	醇类
橡胶盐酸盐	酮类	脂肪烃、四氯化碳
氯化聚醚	环己酮	乙酸乙酯, 二甲基甲酰胺, 甲苯
聚三氟氯乙烯	热的氟代溶剂 (例如, 2,5-二氯- α -三氟甲苯, 于 130℃)	所有常用溶剂
聚氯乙烯	二甲基甲酰胺、四氢呋喃、环己酮	醇类、乙酸丁酯、烃类、二氧六环
氯化聚氯乙烯	二氯甲烷、环己烷、苯、四氯乙烯	
聚偏氯乙烯	四氢呋喃、酮类、乙酸丁酯、二甲基甲酰胺 (热的)、氯苯 (热的)	醇类、烃类
共聚物类		
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯	二氯甲烷	醇类、脂肪烃、水
苯乙烯-丁二烯	乙酸乙酯、苯、二氯甲烷	醇类、水
氯乙烯-乙酸乙烯酯	二氯甲烷、环己酮、四氢呋喃	醇类、烃类
氧茛-茛树脂	芳香烃、氯代烃、酮类、酯类、吡啶、干性油	醇类、水
环氧树脂		
中间体类	醇类、二氧六环、酮类、酯类	烃类、水
含氟聚合物		
聚四氟乙烯	碳氟化合物油, 例如热的 $C_{21}F_{44}$	所有溶剂、沸腾的浓硫酸
聚氟乙烯	在 110℃ 以上: 环己酮、碳酸丙烯酯、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺	
聚偏氟乙烯	二甲基亚砷, 二氧六环	
天然橡胶	氯代烃及芳烃类	醇类、丙酮、乙酸乙酯
固化酚醛树脂	苯胺 (200℃)、热碱	
未固化酚醛树脂	醇、酮类	氯代烃、脂肪烃
聚丙烯酸衍生物		
聚丙烯酰胺	水	醇类、酯类、烃类
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺、丁内酯、硝基苯酚、无机酸、二甲基亚砷、某些无机盐的水溶液	醇类、酯类、酮类、甲酸、烃类

续表 1-3

塑 料	溶 剂	
	可 溶	不 溶
聚丙烯酸酯类	芳香烃、酯类、氯代烃、丙酮、四氢呋喃	脂肪烃类
聚甲基丙烯酸酯类	芳香烃、二氧六环、氯代烃、酯类、酮类	乙醚、醇类、脂肪烃类
聚酰胺类	酚类、甲酸、四氯丙醇、浓无机酸	醇类、酯类、烃类
聚丁二烯	芳香烃类、环己烷、二丁基醚	醇类、酯类
聚碳酸酯类	氯代烃类、二氧六环、环己酮	醇类、脂肪烃类、水
聚酯类(不饱和、未固化的)	酮类、丙烯酸酯类	脂肪烃类
聚对苯二甲酸乙二醇酯	甲酚、浓硫酸、氯苯酚	
聚乙烯	二氯乙烯、1,2,3,4-四氢萘、热的烃类	极性溶剂: 醇类、酯类等
聚乙二醇	氯代烃类、醇类、水	脂肪烃类
缩甲醛	热溶剂: 酚类、苯醇、二甲基甲酰胺	醇类、酮类、芳香烃
聚异戊二烯	苯	醇类、聚类、酯类
聚甲醛	二甲基甲酰胺(150℃)、二甲基亚砷	醇类、醇类
聚丙烯	在高温下: 芳香烃、氯代烃、四氢萘	醇类、酯类、环己酮
聚苯乙烯	芳香烃、氯代烃、吡啶、乙酸乙酯、甲乙酮、二氧六环、四氢萘	聚类、水、脂肪烃
聚氨酯	四氢呋喃、吡啶、二甲基甲酰胺、甲酸、二甲基亚砷	乙醚、醇类、苯、水、盐酸(6N)
聚乙烯醇缩乙醛	醚类、酮类、四氢呋喃	脂肪烃类、甲醇
聚乙烯醇缩甲醛	二氯乙烷、二氧六环、冰醋酸、酚类	脂肪烃类
聚乙酸乙烯酯	芳香烃、氯代烃、丙酮、甲醇、醚类	脂肪烃类
聚乙烯基醚类		
聚乙烯基甲醚	甲醇、水、苯	碱、可溶性盐类、脂肪烃类
聚乙烯基乙醚	芳香烃、氯代烃、酯类、醇类、酮类	水
聚乙烯基丁醚	脂肪烃、芳香烃、氯代烃、酮类	醇类
聚乙烯醇	甲酰胺、水	乙醚、醇类、脂肪烃及芳香烃、酯类、酮类
聚乙烯吡唑	芳香烃、氯代烃、四氢呋喃	乙醚、醇类、酯类、脂肪烃类、酮类、四氯化碳

第二章 光谱分析

第一节 概 述

一、一般光谱分析方法

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，电磁波的电矢量就会与被照射物体的原子和分子发生相互作用。利用这种相互作用引起被照射物体内分子运动状态发生变化，并产生特征能态之间的跃迁进行分析的方法，称为光谱分析法。反之，若不涉及特征能态之间的跃迁，只运用照射光的方向及物体某些物理性质的变化（如折射、反射、散射、偏振、二色性等），这样的分析方法则称为非光谱分析法。

光谱分析法可分为吸收光谱（如红外、紫外吸收光谱）、发射光谱（如荧光光谱）和散射光谱（如拉曼光谱）三种基本类型。在一般情况下，分子是处于基态，当光与样品分子发生相互作用时，样品分子吸收光能从低能级跃迁到高能级产生吸收光谱。反之，若分子由高能级回复到低能级释放出光能，形成发射光谱。散射光谱是光被样品分子散射时，随着分子内能级的跃迁，使散射光频率发生变化。这种能级的跃迁是量子化的，与电磁波的能量和物质本身的结构有关，因而测量不同能量的电磁波与物质相互作用的信息，就能获得物质的定性与定量数据。那么光和物质分子是如何相互作用的呢。

光具有两重性，其波动性可用波长（ λ ）、波数（ $\bar{\nu}$ ）和频率（ ν ）来表征，这三项参数的关系如下：

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

其中 c 是光在真空下的传播速度， $c = 3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ 。按照光的微粒理论即光子的量子化理论，电磁波的能量 E 可用下式表示：

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2-2)$$

其中 h 是普朗克常数， $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 由式（2-2）可知，不同振动频率的光子具有不同的能量。

物质的分子是由原子组成的。在分子内部存在着三种运动形式，即电子绕原子核运动，原子核之间的振动和转动。每种运动都具有一定的量子化的能量，分子的总能量可近似看成是由下述几部分组成：

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2-3)$$

E_e 、 E_v 和 E_r 分别代表分子的电子能、振动能和转动能。一般电子能级间的能级差以 ΔE_e 为最大，为 $1-20 \text{eV}$ ，其次是 ΔE_v 为 $0.05-1 \text{eV}$ ； ΔE_r 最小，为 $10^{-4}-0.05 \text{eV}$ 。因此在每个电子能级中，还存在着几种可能的振动能级，而每一个振动能级中，又包含有几种可能的转动能级。

当光与物质分子相互作用时，分子吸收光能并不是连续的、而是具有量子化的特征，只有满足下述关系，

$$h\nu = E' - E = \Delta E \quad (2-4)$$

分子才能吸收光能，由较低的能级 E 跃迁到较高的能级 E' 。

由 (2-4) 式可知，不同频率的光照射到物体上所引起分子的能级跃迁是不同的，所能提供的分子结构的信息也是不同的，例如用微波或远红外 ($\nu = 3 \times 10^{10} - 3 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$) 照射时，由于能量小于 ΔE_v 和 ΔE_r 而接近 ΔE_r ，只能引起转动能级的跃迁，因此称为转动光谱或远红外光谱。这种光谱可提供分子的键长、键角和偶极矩等参数。电磁波与光谱及分子能级跃迁之间的关系见图 2-1。

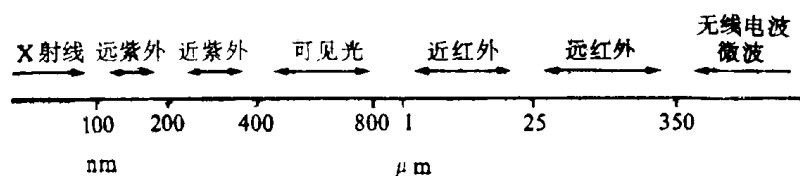


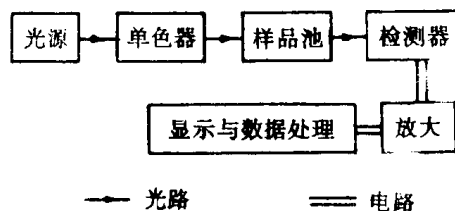
图 2-1 电磁辐射范围与光谱的关系

二、光谱分析仪的组成

光谱分析仪随其用途不同种类很多，各种仪器的操作要求也不同，结构可繁可简，但不论何种仪器都应有下列几个基本部分：

1. 光源 包括所需的光谱区域内的连续辐射能源，如在红外区是用奈斯特灯或硅碳棒等做光源，紫外区则用氘灯，荧光光谱用氙灯，而拉曼光谱则用激光光源或汞弧灯。
2. 单色器 用来将辐射能源发出的多色光分成单色光。最简单的单色器就是滤光片。在一般分光光度仪中采用棱镜或光栅作单色器。
3. 样品池 要求样品池所用的材料在所测定区域是“透明”的。
4. 检测器 把辐射能转变成电讯号。可见及紫外区用光电检测器，红外区则用热敏检测器。
5. 数据处理与读出装置 对检测到的讯号进行数据处理，并显示最终结果。

吸收光谱仪的典型流程图如图 2-2 所示。发射和散射光谱与吸收光谱之差别是在这两种光谱仪中，讯号的测量都与光源成一定的角度，并且在样品室前后各放一个单色器进行两次滤光。



三、吸收光谱图的表示方法

在吸收光谱中，物质分子与电磁波相互作用产生吸收谱带。一般情况下可用两个参数表征吸收谱带、即吸收光的频率（或波长）和光强。因此吸收光谱图所测量的是光通过样品后，光强随频率（或波长）变化的曲线。

吸收光谱图的横坐标，一般是用频率（或波长）表示，由式 (2-2) 可知，吸收光谱图的横坐标也是光的能量坐标。依据光谱分析原理物质吸收带的能量是分子结构的特性，

因此吸收曲线在横坐标的位置也可以作为分子结构的表征，是定性分析的主要依据。纵坐标则是用光强来表示，一般应遵守比尔定律，与样品分子吸收的光子数成正比。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和样品中的分子数有关，因此不但可以给出分子结构的信息，而且还可作为定量分析的依据。

吸光和透光的强度一般用下述方法表示：

1. 透光率 T (%)

$$T(\%) = 100 \times I/I_0 \quad (2-5)$$

其中 I_0 是入射光强度， I 为透射光强度。在一些文献中也使用辐射功率（每秒钟射在 1cm^2 检测器表面上的辐射能），采用 P_0 和 P 分别代替 I_0 和 I 。

2. 吸光度 A

$$A = \lg(I_0/I) \quad (2-6)$$

3. 吸光系数 ϵ

$$\epsilon = \frac{A}{Cl} \quad (2-7)$$

式中 C 为溶液的摩尔浓度， l 为样品槽厚度。

4. 对数吸光系数 $\lg \epsilon$

5. 吸收率 A (%)

$$A(\%) = 1 - T(\%) \quad (2-8)$$

当纵坐标选用不同的表示方法时，所得到的曲线形状是不同的，如图 2-3 为在同样条件下测得的同一化合物的不同形状的紫外光吸收曲线。

四、聚合物的光谱分析

当电磁辐射与聚合物相互作用时，若聚合物吸收电磁辐射能产生量子共振，就能获得聚合物光谱。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，在某些情况下，周围基团的影响对谱图有明显的干扰，因此聚合物的谱图可分成两大类：一类是相

邻基团相互影响不大，在光谱中测不出相邻基团的影响，这类聚合物的谱图与其重复单元的小分子谱图类似，称为单质型谱图；另一类是相邻基团之间有特殊的影响，光谱所获得的信息是整个大分子（或晶格）的，与重复结构单元的小分子谱图有明显的区别，称为聚合物型谱图。这后一类谱图更能反映聚合物的特征，不仅提供了高聚物化学组成的

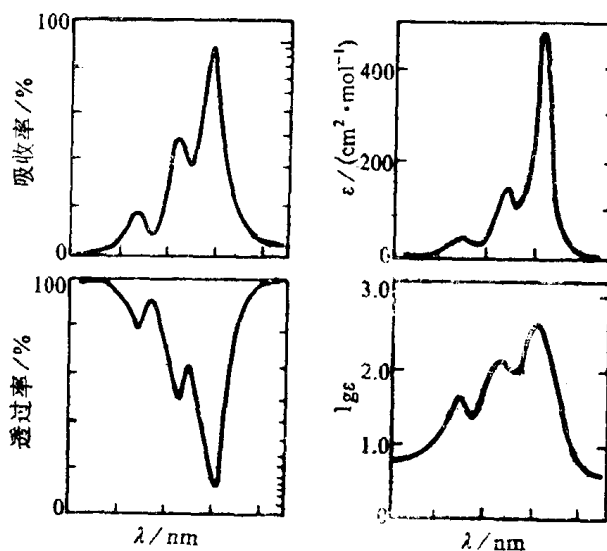


图 2-3 同一化合物的紫外吸收曲线的各种表示方法

信息, 而且还揭示了链的排列及聚集态结构。

第二节 紫 外 光 谱

紫外光谱 (Ultraviolet Spectroscopy) 是吸收光谱。通常说的紫外光谱的波长范围是 200—400nm, 常用的紫外光谱仪的测试范围可扩展到可见光区域, 包括 400—700nm 的波长区域。低于 200nm 的吸收光谱属真空紫外光谱, 要用专门的真空紫外光谱仪测试。

当样品分子或原子吸收光子后、外层的电子由基态跃迁到激发态。不同结构的样品分子, 其电子的跃迁方式是不同的, 而且吸收光的波长范围不同, 吸光的几率也不同, 从而可据波长范围、吸光强度鉴别不同物质的结构的差异。

一、电子跃迁

有机物在紫外和可见光区域内电子跃迁的方式一般有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 四种类型, 如图 2-4 所示。这些跃迁所需能量的比较如下:

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$

1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

饱和烃中的 C—C 键是 σ 键。产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量大, 吸收波长小于 150nm 的光子, 即在真空紫外区有吸收。

2. $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

含 O、N、S 和卤素等杂原子的饱和烃的衍生物可发生此类跃迁, 所需能量也较大, 吸收波长为 150—250nm 的光子。大部分吸收在真空紫外区域内, 一部分在紫外区域内, 其吸收峰的吸收系数 ϵ 较低, 一般, $\epsilon < 300$ 。

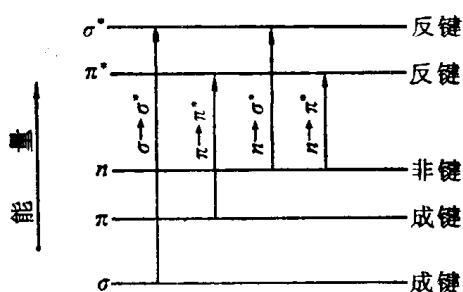


图 2-4 分子电子的能级与跃迁

3. $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

不饱和烃、共轭烯烃和芳香烃类可发生此类跃迁, 所需能量较小, 吸收波长大多在紫外区 (其中孤立的双键的最大吸收波长小于 200nm), 吸收峰的吸收系数 ϵ 很高。

4. $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

在分子中含有孤对电子的原子和 π 键同时存在时, 会发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 所需能量小, 吸收波长 $> 200\text{nm}$, 但吸收峰的吸收系数 ϵ 很小, 一般为 10—100。

由上可见, 不同类型分子结构的电子跃迁的方式不同, 有的基团可有几种跃迁方式, 见图 2-5。在紫外光谱中主要研究的跃迁是在紫外区域有吸收

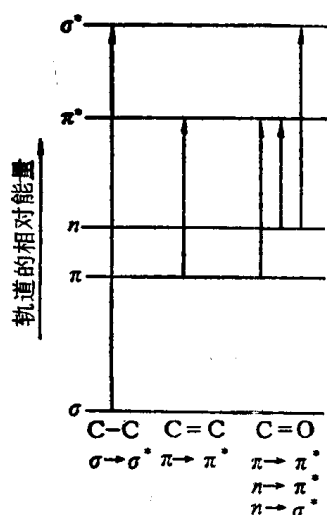


图 2-5 不同类型分子结构的电子跃迁