

第五章：热分析作业：

1、功率补偿型 DSC 和 DTA 的区别？

答：功率补偿型 DSC 分别有两个小加热器和传感器对试样和参比物加热和监控，从而消除试样和参比物的温度差，而 DTA 则没有这一功能。

2、热流型 DSC 和 DTA 的异同点？

答：热流型 DSC 与 DTA 仪器十分相似，不同之处在于试样与参比物托架下，置一电热片（通常是康铜），加热器在程序控制下对加热块加热，其热量通过电热片同时对试样和参比物加热，使之受热均匀。仪器所测量的是通过电热片流向试样和参比物的热流之差。

3、功率补偿型 DSC 和热流型 DSC 的异同点？

答：功率补偿型 DSC 采用零点平衡原理，通过两个小加热器和传感器对试样和参比物加热和监控，从而使两者温度恒定相等；热流型 DSC 主要通过加热过程中试样吸收/放出热量的流量来达到 DSC 分析的目的。

4、简述热分析的原理

答：在程序控制温度下，测量物质的物理性质随温度变化的一类技术称之为热分析。差热分析的原理：是在程序温度控制（升温或降温）下，测量试样与参比物（热惰性物质）之间的温度差与温度关系的一种技术。差示扫描量热分析原理：是在程序温度控制下，测量输入到物质和参比物之间的功率差与温度的关系的一种技术。

5、影响热分析的仪器、试样、操作因素有哪些？

答：1. 仪器方面：

（1）炉子的结构和尺寸：炉膛直径↓长度↑均温区↑，均温区温度梯度↓

（2）坩埚材料和形状：

金属热导性能好，基线偏离小，但灵敏度较低，峰谷较小。

非金属热导性能差，容易引起基线偏离。但灵敏度高，少样品大峰谷。

坩埚直径大，高度小，试样容易反应，灵敏度高，峰形也尖锐。

（3）热电偶性能与位置：置于物料中心点，插入试样和参比物应具有相同深度。

2. 试样方面：

（1）热容量和热导率变化：

①在反应前后，试样的热容量和热导率变化

②在加热时，两者也会变。加速速率↑，灵敏度↑，差热曲线基线随温度升高偏↑。

（2）试样的颗粒度，用量及装填密度颗粒度↓反应速度↑峰温↓

样品量多：两个峰易重叠，分辨率降低，灵敏度上升

样品量少：两个峰分开，分辨率升高，灵敏度下降

（3）试样结晶，纯度：结晶度↑峰形更尖锐

（4）参比物：选择与试样导热系数尽可能相近的参比物。

3. 实验条件：

(1) 升温速度:

升温速度↑更多反应将发生在相同的时间内, 峰高↑峰温↑峰形状尖锐, 灵敏度↑分辨率↓

升温速度↓使相邻峰易于分开

(2) 炉内压力和气氛:

外界压力↑热反应温度↑

炉内气体与试样的热分解产物一致时, 分解反应温度↑

静态气氛和动态气氛

6、热分析仪器由哪四部分组成?

答: 程序温度控制、气氛控制、物性测量单元、显示记录

1、热天平的主要组成?

答: 热天平由精密天平和线性程序控温加热炉组成。

2、热重分析的影响因素是什么?

答:

1) 升温速率: $V \uparrow$ 热滞后现象↑反应起始温度和终止温度↑

2) 气氛影响:

静态: 可逆反应影响反应速率。

动态: N_2 控制气氛有助于深入了解反应过程的本质易于识别反应类型和释放的气体。

3) 基线漂移: 试样重量没有变化而记录曲线却指示出有质量变化的现象。

4) 热电偶的位置: 热电偶测量温度与试样的真实温度之间存在着差别, 有热效应时, 试样温度分布紊乱引起较大的温度测量误差。要获得准确的温度数据, 采用标准物质来校核热重分析仪。

5) 坩埚形式: 其结构和几何形状都会影响热重分析的结果。

3、积分型热重曲线和微分型热重曲线的联系与区别是什么?

答: TG 曲线表示加热过程中样品失重累积量, 为积分型曲线; DTG 曲线是 TG 曲线对温度或时间的一阶导数, 即质量变化率, dW/dT 或 dW/dt 。

DTG 曲线表明的是质量变化速率, DTG 曲线上出现的峰指示质量发生变化, 峰的面积与试样的质量变化成正比, 峰顶与失重变化速率最大处相对应。

●在 TG 曲线中形成的每一拐点, 在 DTG 曲线上都有对应的峰

●TG 曲线台阶数与 DTG 曲线的峰数相等

●DTG 曲线的峰面积与样品的失重量成正比

4、静态热分析与动态热分析

答: 静态热机械分析: 是在程序控制温度下, 分析物质承受拉、压、弯、剪、针入等力的作用下, 所发生的形变与温度的函数关系。

动态热机械分析：是在程序控制温度下，测量物质在振荡负荷下的动态模量或阻尼随温度变化的一种技术。

5、什么是基线偏移？影响因素有哪些？如何解决？

答：基线漂移：试样重量没有变化而记录曲线却指示出有质量变化的现象。

影响因素：加热炉内气体的浮力效应、对流影响、Kundsen 力、温度与静电。

减少热重曲线漂移的方法是：采取对称加热方式。

第六章：光谱分析作业：

1、分子振动的实质是什么？有哪些振动类型？

答：分子振动的实质是化学键的振动；有伸缩振动和弯曲振动。

2、试举例说明影响基团位移的因素有哪些？

答：主要分为内部因素和外部因素。

内部因素主要有：1. 诱导效应：由于吸电子基团的影响，吸收峰会向高波数方向移动（ $\text{COF}_2 > \text{COCl}_2$ ）；2. 共轭效应：分子中形成大 π 键所引起的共轭效应，使其电子云密度平均化，结果使原来双键伸长，力常数减小，因此伸缩振动频率向低波数方向移动。（二苯甲酮 < 苯甲醛）3. 空间效应：在分子立体结构上相邻基团间作用所引起的电子云分布变化，使键力常数变化，导致基团频率变化。（ α -氯化丙酮的两个异构体）4. 氢键：分子内或分子间形成氢键后，通常引起它的伸缩振动频率向低波数方向显著位移，并且峰强增高、峰形变宽。（游离羧酸羰基频率 1760cm^{-1} ，液态固态 1700cm^{-1} ）5. 互变异构：分子发生互变异构时，其吸收峰产生位移。（乙酰丙酮的酮式与烯醇异构体）

外部因素主要有：1. 固态效应：例如丙酮在气态时 $\nu \text{C=O}$ 为 1738cm^{-1} ，而在液态时 $\nu \text{C=O}$ 为 1715cm^{-1} 。2. 溶剂效应：溶剂极性 $\uparrow \rightarrow$ 极性基团伸缩振动频率 $\downarrow \rightarrow$ 吸收峰强度 \uparrow

3、影响红外吸收峰数目的因素有哪些？

答：1) 在中红外吸收光谱上除基频峰外，还有倍频峰。

2) 分子振动能否出有红外吸收峰与偶极距有关，对称强偶极距小出峰小。

3) 振动频率的简并。

4) 仪器的分辨率不高，对一些频率接近的峰分不开；仪器的灵敏度不高，检测不出一些较弱的峰。

4、红外活性与拉曼活性

答：红外活性：只有发生偶极矩变化的振动才能引起可观测的红外吸收谱带称这种振动活性为红外活性。拉曼活性：伴随有极化率变化的振动引起可观测的拉曼光谱称这种振动活性为拉曼活性。

5、红外光谱产生的条件？

答：1) 分子中某个基团的振动频率与外界的红外光频率相一致。

2) 分子中的偶极矩不为零。

6、红外、紫外、核磁吸收峰是何种跃迁？

答：红外吸收峰：引起分子中成键原子振动和转动能级的跃迁而产生。紫外吸收峰：吸收的能量引起分子中价电子跃迁而产生。核磁吸收峰：引起分子中核自旋能级跃迁而产生。

7、红外光谱定性分析的步骤有哪些？

答：1. 试样的分离和精制。
2. 了解与试样性质有关的其他方面的资料。
3. 谱图的解析。
4. 和标准谱图进行对照。

8、红外光谱仪主要分哪两大类？

答：分为色散型红外光谱仪和傅立叶变换红外光谱仪。

9、红外光谱吸收峰的强度有哪些因素有关？

答：①强度与分子振动的对称性：对称性 \uparrow →偶极矩变化 \downarrow →强度 \downarrow
②强度与基团极性：极性 \uparrow →偶极矩变化 \uparrow →强度 \uparrow
③强度与分子振动能级跃迁几率：跃迁几率 \uparrow →强度 \uparrow
④强度与样品浓度：样品浓度 \uparrow →强度 \uparrow

10、高聚物在进行红外分析时常用的制样方法有哪些？

答：固体样品的制备：①压片法；②石蜡糊法；③薄膜法；④溶液法。

液体样品的制备：①液膜法；②液体吸收池法；③样品滴入压好的 KBr 薄片上测试。

气态样品的制备：气态样品一般都灌注于气体池内进行测试。

11、傅里叶变换红外光谱仪的组成部分有哪些？核心部分是什么？

答：傅里叶变换红外光谱仪没有色散元件，主要由光源（硅碳棒、高压汞灯）、迈克尔逊干涉仪、检测器、计算机和记录仪组成。核心部分为迈克尔逊干涉仪。

12、拉曼散射效应中有哪些散射？各有什么特点？

答：①拉曼散射（拉曼散射波长改变）：入射光与样品分子之间发生非弹性碰撞，即在碰撞时有能量交换。a. 斯托克斯线：波长变长；b. 反斯托克斯线：波长变短。

②瑞利散射（瑞利散射波长不变）：发生弹性碰撞，即两者之间没有能量交换。

13、拉曼光谱与红外光谱分析方法有哪些不同？

答：

| 拉曼光谱 | 红外光谱 |
|------------------------------|-------------------------------|
| 光谱范围 $40-4000\text{cm}^{-1}$ | 光谱范围 $400-4000\text{cm}^{-1}$ |
| 水可作为溶剂 | 水不能作为溶剂 |

| | |
|----------------------|--------------------|
| 样品可盛于玻璃瓶，毛细管等容器中直接测定 | 不能用玻璃容器测定 |
| 固体样品可直接测定 | 需要研磨制成 KBr 压片或直接测定 |

第 3 章 X 射线分析

1. X 射线的波长范围大致为多少？X 射线产生的基本原理及 X 射线管的基本结构

(1) 0.01–10nm(0.01Å–100Å) (2) 高速运动的电子流或其他高能辐射流（伽马射线、中子流、X 射线等）被突然减速便产生 X 射线；(3) X 射线管的基本结构：使用最广泛的是封闭式热阴极 X 射线管，包括一个热阴极（螺旋形的钨丝）和一个金属阳极靶（具有特征性，用于产生不同的特征 X 射线），窗口（用对 X 射线吸收极少的材料，如 Be、Al、轻质玻璃等制成），管内高真空（ 10^{-7} Torr, 1Torr=101325/760=133pa）

2. X 射线谱的基本类型及其特点

X 射线强度 I 随波长 λ 的变化曲线称为 X 射线谱，可分为 1. **连续 X 射线**（白色 X 射线，由连续的各种波长组成，其波长与工作条件 V 、 I 有关），产生原因：热电子高速撞击阳极时间和条件各不相同，部分还多次撞击，逐步转移（或释放）其能量，从而产生各种不同波长的 X 射线，构成连续的 X 射线谱。增强方法：为了得到较强的连续 X 射线，除了加大电压和管电流之外，还尽量采用原子序数较大的阳极材料，通常用钨。2. **特征 X 射线**（又称标识 X 射线，作为阳极材料的特征或标识，当管电压超过 V_k （激发电压）后才产生，不随工作条件而变，只取决于阳极靶的物质）。

3. 描述 X 射线于物质的相互作用（俄歇效应和光电效应）课本图 3.8 P65

补充俄歇效应：当较外层的电子跃迁到空穴时，所释放的能量随即在原子内部被吸收而逐出较外层的另一个次级光电子，此称为俄歇效应，所逐出的次级光电子称为俄歇电子。它的能量是特征的，与入射辐射的能量无关。

光电效应是指在光的照射下，某些物质内部的电子会被光子激发出来而形成电流，即光生电。

4. X 射线衍射的几何条件（布拉格方程或定律）

衍射的几何条件：X 射线通过物质（晶体）后衍射线特征包括方向和强度，其中衍射线的方向与晶体的点阵参数（晶胞大小和形状）、入射线的方位及 X 射线波长有关，具体表现为：**劳厄方程式**、**布拉格定律**和倒易空间衍射公式（**埃瓦尔德图解**）。（对于 d 一定的晶面， $\lambda \leq 2d$ 才能产生衍射，实际上 λ 与晶格参数差不多。）

5. X 射线衍射分析的方法主要有哪些？各自的特点是什么？（注意 λ 和 θ 的变化）

单晶：**劳厄法**（ λ 变， θ 不变）（分为透射和背射）特点：底片记录的衍射花样是由许多斑点组成，称为劳厄斑点，同一晶带的衍射斑点落在某一椭圆上（透射法），而背射法中落在双曲线上。应用：主要测晶体的取向，也可以测晶体的对称性，鉴定晶体是否为单晶体及粗略地观察晶体的完整性；**转晶法**（ λ 不变， θ 部分变化）应用：测单晶体的晶胞常数；观察晶体的系统消光规律，以确定晶体的空间群。

粉末：**粉末照相法**（粉末法或粉晶法）（ λ 不变， θ 变）特点：所需的样品少，所有从试样发出的衍射线，几乎全部记录在同一张底片上，便于保存；**粉末衍射仪法**（ λ 不变， θ 变化）

6. X 射线衍射物相分析的基本原理（ I/I_0 、 2θ ）

定义：材料中一种结晶物质称为一个相。利用 X 射线衍射的方法确定材料中包括哪几种

结晶物质或某种物质以何种结晶状态存在，这就是物相分析。原理：X射线衍射线的**位置**决定于晶胞的形状和大小，即决定于各晶面的晶面间距，而衍射线的**强度**决定于晶胞内原子种类、数目及排列方式，**每种结晶物质具有独特的衍射花样**，且试样中不同物质的衍射花样同时出现互不干涉，某物相的**衍射强度**取决于它在试样中的相对含量，当试样的衍射图谱中 d 值和 I/I_0 与已知物质的数值一致时，即可判定试样中含有该已知物质。

7. 说明 X 射线衍射仪法定性分析物相组成的基本过程，注意事项及 PDF 卡片的检索方法

(1) X 射线衍射定性分析是将试样的衍射谱与标准衍射谱进行比较鉴别，确定某种物相的存在以及确定该物相的结晶状态。其过程为：获得试样的衍射图谱——求 d 值和 I/I_0 值——查索引——核对卡片。

(2) 注意事项：1) d 值的数据比相对强度的数据重要， d 值一般要到小数点后第二位才允许有误差；2) 低角度区域的数据比高角度区域的数据重要；3) 了解试样的来源、化学成分和物理特性对作出正确结论十分有帮助；4) 进行多样混合试样分析时要多次核对，若某些物质含量少，只出现一两条衍射线，以致无法鉴定；5) 尽量与其它方法结合起来使用，如偏光显微镜、电子显微镜等；6) 从目前所应用的粉末衍射仪看，绝大部分仪器均是由计算机进行自动物相检索过程，需结合专业人员的丰富专业知识，判断物相，给出正确的结论。

(3) 检索方法：字母索引：对已知物质，按物质英文名称的字母顺序排列；哈那瓦特法 (Hanawalt method)：未知矿物，三强线或数值索引；芬克索引 (Fink method) (以八根最强线的 d 值为分析依据，将强度作为次要依据进行排列)。一般常采用 Hanawalt 检索，用最强线 d 值判定卡片所处的大组，用次强线 d 值判定卡片所在位置，最后用 8 条强线 d 值检验判断结果。若 8 强线 d 值均已基本符合，则可根据手册提供的物相卡片号在卡片库中取出此 PDF 卡片。若是多物相分析，则在 3 步完成后，对剩余的衍射线重新根据相对强度排序，重复 3 步骤，直至全部衍射线能基本得到解释。

8. 何为 X 射线和荧光 X 射线？

(1) X 射线的产生见第一题 (2) 当能量高于原子内层电子结合能的高能 X 射线与原子发生碰撞时，驱逐一个内层电子而出现一个空穴，使整个原子体系处于不稳定的激发态，激发态原子寿命约为 10^{-12} – 10^{-14} s，然后自发地由能量高的状态跃迁到能量低的状态。这个过程称为**驰豫过程**。当较外层的电子跃迁到空穴时，所释放的能量随即在原子内部被吸收而逐出较外层的另一个次级光电子，此称为**俄歇效应**，所逐出的次级光电子称为俄歇电子。它的能量是特征的，与入射辐射的能量无关。当较外层的电子跃入内层空穴所释放的能量不在原子内被吸收，而是以辐射形式放出，便产生**荧光 X 射线**，其能量等于两能级之间的能量差。

9. X 射线荧光光谱分析的基本原理和主要用途

(1) 荧光 X 射线的能量或波长是特征性的，与元素有一一对应的关系。测出荧光 X 射线的波长或能量，就可以知道元素的种类(定性分析基础)。此外，荧光 X 射线的强度与相应元素的含量有一定的关系(定量分析基础)。

(2) 定性分析：根据荧光 X 射线的波长或能量可以确定元素的组成。定量分析：定量分析的依据是元素的荧光 X 射线强度 I_i 与试样中该元素的含量 W_i 成正比。

10. X 射线分析的主要用途 (物相分析、晶体结构分析)

晶体结构研究：物相定性、定量分析；可以对晶体结构进行分析、晶体生长、形变、相变、取向、结构缺陷、结晶度等方面的研究；聚合物的晶体结构、晶粒尺寸测量、膜厚的测定等。荧光 X 射线的波长或能量可以确定元素的组成。

另外补充：**X 射线荧光分析的特点**：1. 分析的元素范围广，从 ^4Be 到 ^{92}U 均可测定；2. 荧光X射线谱线简单，相互干扰少，样品不必分离，分析方法比较简便；3. 分析浓度范围较宽，从常量到微量都可分析。重元素的检测限可达ppm量级，轻元素稍差。4. 分析样品不被破坏，分析快速，准确，便于自动化。

X射线衍射很快可以做出如下判断：1) 晶态还是非晶态，非晶态衍射是漫散的“晕环”，晶态为有确定d值的锐衍射峰；2) 如果是晶态也可以初步判断一下是有机类还是无机类，一般有机材料晶胞都比较大，衍射线条多在低衍射角区出现，由于晶体对称性比较低，使衍射线条较少；3) 高聚物材料一般是晶态和非晶态共存（两相模型）既有非晶漫散射，也有锐衍射峰，强衍射峰总邻近非晶漫散射极大强度处附近出现；4) 也可以是某种程度的有序，如纤维素，具有一定锐度的漫散射；也可以是完全的非晶态，散射强度分布相当漫散。

X射线衍射束的强度：1. 主要与晶体结构（包括晶胞中原子的种类、数目及排列方式）、晶体的完整性及参与晶体的体积有关。2. 根据衍射线束强度的测量和分析，可以得到与晶体结构及点阵畸变，多相混合物中各物质的相对含量等有关信息。3. 衍射线束的强度在衍射仪法中是由计数管直接测量，在照相法中用显微黑度计测量照相底片的感光黑度来实现。

粉末晶体X射线物相定性分析：根据晶体对X射线的衍射特征即衍射线的方向及强度来达到鉴定结晶物质的。1) 每一种结晶物质都有各自独特的化学组成和晶体结构结构，不会存在两种结晶物质的晶胞大小、质点种类和质点在晶胞中的排列方式完全一致的物质；2) 结晶物质有自己独特的衍射花样。（ d 、 θ 和 I ）；3) 多种结晶状物质混合或共生，它们的衍射花样也只是简单叠加，互不干扰，相互独立。（混合物物相分析）每一种结晶物质都有其特定的结构参数，包括点阵类型、晶胞大小、晶胞形状、晶胞中原子种类及位置等。与结构有关的信息都会在衍射花样中得到体现，首先表现在衍射线条数目、位置及其强度上，如同指纹，反应每种物质的特征。物相分析根据衍射线条位置（ λ 一定， 2θ 角就一定，它决定于结构的点阵面的 d 值）和强度确定物相。对于聚合物材料来说，还应考虑整个X射线衍射曲线，因为聚合物X射线衍射曲线的非晶态衍射晕环（漫散峰）极大处位置、峰的形状也是反映材料结构特征的信息，用这个峰位 2θ 角所求出的 d 值，通常对应着结构中的分子链（原子或原子团）的统计平均间距。

荧光分析的样品有效厚度一般为 $\leq 0.1\text{mm}$ 。（金属 $\leq 0.1\text{mm}$ ；树脂 $\leq 3\text{mm}$ ） 可见光范围： $390\sim 770\text{nm}$ XRD——X射线衍射

第 7 章核磁共振分析

核磁共振是原子核的磁矩在恒定磁场和高频磁场同时作用，且满足一定条件时所发生的共振吸收现象，是一种利用原子核在磁场中的能量变化来获得关于核信息的技术。核磁共振技术可直接提供样品中某一特定原子的各种化学状态或物理状态，并得出其各自的定量数据，且不需要纯物质的校正。作为定性分析，往往可用混合样品进行，不必事先分离提纯，只要待测化合物的特征吸收峰与共存杂质的吸收峰不互相重叠即可。另外，同红外吸收光谱一样，测定时不破坏样品。但由于灵敏度的限制，目前仍不适于痕量分析。

1. 核磁共振的类型:按测定技术分类:高分辨溶液 NMR 谱,固体高分辨 NMR 谱,宽谱线 NMR 谱。按测定对象分类: ^1H -NMR 谱(测定对象为氢原子核), ^{13}C -NMR 谱(测定对象为碳原子核),氟谱、磷谱、氮谱等。

2. 产生核磁共振的条件:在外磁场中,原子核能级产生分裂,由低能级向高能级跃迁,需要吸收能量。射频震荡线圈产生电磁波。对于氢核,能级差: $\Delta E = \mu H_0$ (μ 是磁矩),产生共振需要吸收的能量: $\Delta E = \mu H_0 = h\nu_0$; 由拉莫进动方程: $\omega_0 = 2\pi \nu_0 = \gamma H_0$; 共振条件: $\nu_0 = \gamma H_0 / (2\pi)$ 。((1)核有自旋(磁性核);(2)外磁场,能级裂分;(3)辐射频率与外磁场的比值 $\nu_0 = \gamma H_0 / (2\pi)$)。

[$\nu_{\text{回旋}} = (\gamma/2\pi)H_0$; γ : 磁旋比, 为各种核的特征值。 $\Delta E = h\nu_{\text{回旋}} = (h\gamma/2\pi)H_0$; 若射频振荡器产生的外加辐射能 $\Delta E_{\text{射频}} = h\nu_{\text{射频}} = (h\gamma/2\pi)H_0$ 即 $\nu_{\text{射频}} = \nu_{\text{回旋}} = (\gamma/2\pi)H_0$, 辐射能被自旋核磁吸收发生跃迁, 也就是发生所谓核磁共振现象。]

3. 什么是化学位移? 核磁共振中度量化学位移的标准物质有哪些?

表征在 NMR 谱中各不同化学环境的 ^1H 共振相对位子的数量称为化学位移——用以鉴别或测定有机化合物的结构。 没有完全裸露的氢核, 没有绝对的标准, 相对标准常用: 四甲基硅烷 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ TMS 位移常数 $\delta_{\text{TMS}}=0$

4. 为什么常用 TMS 作为基准?

- (1) 12个氢处于完全相同的化学环境, 只产生一个尖峰;
- (2) 屏蔽强烈, 位移最大。与有机化合物中的质子峰不重叠;
- (3) 化学惰性; 易溶于有机溶剂; 沸点低, 易回收。

5. 核磁共振谱图分析时常分析哪些项目(参数)?

在 NMR 中, 偶合常数、化学位移及共振峰强度积分比值是解析谱图的三项重要参数。

6. 影响化学位移的屏蔽效应有哪些?

局部屏蔽效应: (取代基的诱导效应和共轭效应) 质子周围所连基团的吸电子能力越大, 吸电子基团的数目越多, 化学位移越大(偏向低场)。

远程屏蔽效应: 在分子中, ^1H 与某一原子或基团的空间关系, 有时会影响质子的化学位移, 即分子中其它原子或基团的核外电子对所研究的原子核的远程屏蔽作用, 也称为 **各向异性效应**。

氢键和溶剂效应: 采用不同的溶剂, 化学位移也会发生变化, 强极性溶剂的作用更加明显, 溶剂也有磁各向异性效应或范德华力效应。此外温度、PH、同位素效应等因素也会影响化学位移。

7. ^1H 和 ^{13}C -NMR 有何异同(优缺点)?

^1H 在自然界的丰度接近 100%, 核磁共振容易测定, 是组成有机化合物材料的元素之一。

碳原子是构成有机化合物和聚合物的骨架, ^{13}C -NMR 谱是该类材料结构分析中最常用的工具之一, 尤其是检测无氢官能团; 在自然界的丰度仅为 1.1%, 磁旋比为氢核的 1/4, 其 NMR 的信号灵敏度约是氢谱的 1/5700。核外有 p 电子核外电子以顺磁屏蔽为主。自旋-晶格弛豫和自旋-自旋弛豫时间比氢核慢得多, ^1H 的 T_1 常在 0.1-1 秒, 而 ^{13}C 常大于 1s。需要进行质子噪声去偶。对所有氢进行饱和照射, 使其对碳的偶合全部消除, 使得 ^{13}C 信号以单峰形式出现, 对于判断其化学位移十分方便。

共同点: 1. 判断和鉴定有机合成物结构、构象, 研究结构与性质的关系, 给出合成物的谱峰归属及结构表征; 2. 利用谱峰的峰面积定量分析所测定基团的含量; 3. 利用化学位移差值研究电荷分布以及定位效应的关系; 4. 进行有机合成过程分析和过程变化分析; 5. 药物分析与产品分析以及中间体质量控制。6. 对碳谱和氢谱, 基准物质最常用四甲基硅烷。

补充: **自旋-自旋偶合和裂分**: 用高分辨度 NMR 仪, 所得图谱在相应的化学位移处往往出现多重峰。谱线的这种精细结构是由于磁核之间的相互作用引起能级裂分而产生的。这种相互作用称为自旋-自旋偶合。质子自旋, 产生自旋磁场, 在外磁场中有两种取向: 加强 (δ 移向低场) 和减弱 (δ 移向高场) 外磁场——自旋裂分。

一张谱图可以向提供关于有机分子结构的如下信息: 1. 由吸收峰的组数, 可以判断有几种不同类型的 H 核; 2. 由峰的强度(峰面积或积分曲线高度), 可以判断各类 H 的相对数目; 3. 由峰的裂分数目, 可以判断相邻 H 核的数目; 4. 由峰的化学位移 (δ 值), 可以判断各类 H 所属的化学结构; 5. 由裂分峰的外型或偶合常数, 可以判断哪种类型 H 是相邻的。

第四章 SEM&TEM

• 扫描电镜的基本原理。

SEM 是利用聚焦电子束在试样表面逐点扫描成像，试样为块状或粉末颗粒，成像信号可以是二次电子、背散射电子或吸收电子等，其中二次电子是最主要的成像信号。

扫描电镜的工作原理与闭路电视系统相似逐点逐行扫描。可以简单地归纳为“光栅扫描，逐点成像”。

由三极电子枪发射出来的电子束，在加速电压作用下，经过 2~3 个电子透镜聚焦后，在样品表面按顺序逐行进行扫描，激发样品产生各种物理信号，如二次电子、背散射电子等。这些物理信号的强度随样品表面特征而变。

它们分别被相应的收集器接受，经放大器按顺序、成比例地放大后，送到显像管的栅极上，用来同步地调制显像管的电子束强度，即显像管荧光屏上的亮度。由于供给电子光学系统使电子束偏向的扫描线圈的电源也就是供给阴极射线显像管的扫描线圈的电源，此电源发出的锯齿波信号同时控制两束电子束作同步扫描。

因此，样品上电子束的位置与显像管荧光屏上电子束的位置是一一对应的。这样，在荧光屏上就形成一幅与样品表面特征相对应的画面——某种信息图，如二次电子像、背散射电子像等。画面上亮度的疏密程度表示该信息的强弱分布。

• 扫描电镜的结构和特点（与 TEM 进行对比）。

SEM 主要由电子光学系统、扫描系统、信号收集系统、图像显示记录系统、真空系统和电源系统。

SEM 的电子枪和聚光镜与透射式电子显微镜的大致相同，但是为了使电子束更细，在聚光镜下又增加了物镜和消像散器，在物镜内部还装有两组互相垂直的扫描线圈。物镜下面的样品室内装有可以移动、转动和倾斜的样品台。

TEM 镜筒的顶部是电子枪，电子由钨丝热阴极发射出、通过第一，第二两个聚光镜使电子束聚焦。电子束通过样品后由物镜成像于中间镜上，再通过中间镜和投影镜逐级放大，成像于荧光屏或照相干版上；SEM 的电子束不穿过样品，仅在样品表面扫描激发出二次电子、背散射电子成像。

• 扫描电镜图像衬度的产生原因、类型及主要特点。

SEM 像衬度的形成主要基于样品微区如表面形貌、原子序数、晶体结构、表面电场和磁场等方面存在着差异。入射电子与之相互作用，产生各种特征信号，其强度就存在着差异，最后反映到显像管荧光屏上的图像就有一定的衬度。

(1) 二次电子像：分辨率高，立体感强，主要反映形貌特征。图像衬度主要是形貌衬度、成分衬度和电位衬度。

(2) 背散射电子像：分辨率低，立体感差，但既能反映形貌特征，又能定性探测元素分布。图像衬度有形貌衬度和原子序数衬度（化学成分衬度）。

• 扫描电镜成像的物理信号及特点。

(1) 二次电子：

入射电子与样品相互作用后，使样品原子较外层电子（价带或导带电子）电离产生的电子，称二次电子。二次电子能量比较低，习惯上把能量小于 50eV 电子统称为二次电子，

仅在样品表面 5nm—10nm 的深度内才能逸出表面，这是二次电子分辨率高的重要原因之一。

（2）背散射电子：

背散射电子是指入射电子与样品相互作用(弹性和非弹性散射)之后，再次逸出样品表面的高能电子。其能量接近于入射电子能量(能量高)。背射电子的产额随样品的原子序数增大而增加，所以背散射电子信号的强度与样品的化学组成有关，即与组成样品的各元素平均原子序数有关。

• 扫描电镜的在材料研究中的主要用途。

（1）形貌相研究

适用于微细矿物材料的形态、解理、晶面花纹、生长纹、断口及裂理纹等表面特征和矿物颗粒的空间关系等。

（2）成分相的研究

WDS 或 EDS 附件通过点扫描、线扫描和面扫描等方式分析具有色差、色带材料的成分差异。

• 电子与固体物质相互作用可以产生哪些物理信号，各有什么特点？

①背散射电子：被固体样品中的原子反弹回来的一部分入射电子。

②二次电子：在入射电子束作用下被轰击出来并离开样品表面的样品的核外层电子。

③吸收电子：入射电子进入样品后，经多次非弹性散射能量损失殆尽，最后被样品吸收。

④透射电子：如果被分析的样品很薄，那么就会有一部分入射电子穿过薄样品而成为透射电子。

⑤特征 x 射线：当样品原子的内层电子被入射电子激发，原子就会处于能量较高的激发状态，此时外层电子将向内层跃迁以填补内层电子的空缺，从而使具有特征能量的 X 射线释放出来。

⑥俄歇电子：在特征 x 射线过程中，如果在原子内层电子能级跃迁过程中释放出来的能量并不以 X 射线的形式发射出去，而是用这部分能量把空位层内的另一个电子发射出去，这个被电离出来的电子称为俄歇电子。

• 如何提高显微镜分辨本领？电子透镜的分辨本领受哪些条件限制？

①减小照明源的波长

②增大加速电压

电子透镜的分辨本领受到衍射效应、透镜的像差的限制。

• 透射电子显微镜的成像原理是什么？

成像原理与光学显微镜类似，透射电镜以电子作为照明束，通过磁透镜聚焦成像。

电子枪产生的电子束经 1-2 级聚光镜会聚后均匀照射到试样某一待观察的微小区域上，入射电子与试样物质相互作用，由于试样很薄，绝大部分电子穿过试样，其强度分布与所观察的形貌、组织结构一一对应，透射出试样的电子经物镜、中间镜、投影镜三级磁透镜放大投射到观察图形的荧光屏上，荧光屏把电子强度分布转变为人眼可见的光强分布呈现相应的图象。

• 透射电镜样品的制样方法有哪些？

①直接法：支持膜分散粉末法、胶粉混合法、离子溅射法、超薄切片法。

②间接法：一级复型（碳膜一级复型、塑料膜一级复型）、二级复型（塑料膜-碳膜二级复型）。

③半间接法：萃取复型。

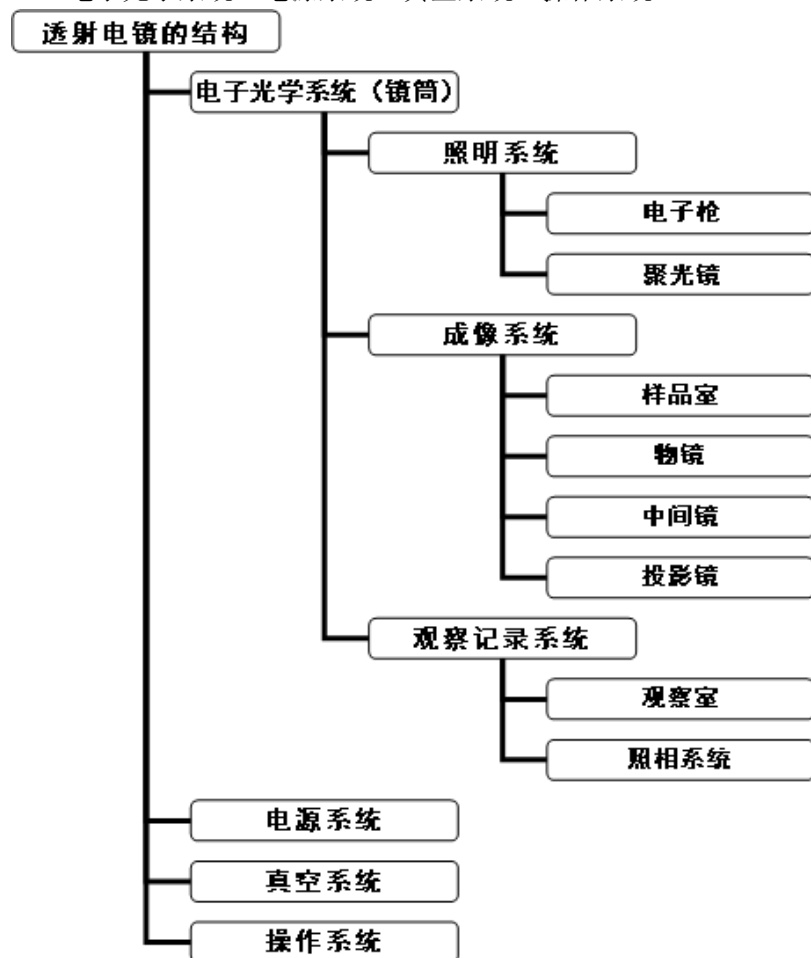
• 透射图像衬度的概念，TEM 的主要图像衬度。

衬度指试样不同部位由于对入射电子作用不同，经成像放大系统后，在显示装置上显示

的强度差异，即图像上明暗的差异，按形成的机理可分为质量-厚度衬度、衍射衬度和相位衬度。

- **透射电镜的结构。**

电子光学系统、电源系统、真空系统、操作系统。



能谱 波谱 AES

- **电子探针分析的基本原理**

电子探针仪是一种微区成分分析仪器，它利用被聚焦成小于 1mm 的高速电子束轰击样品表面，由 X 射线波谱仪或能谱仪检测从试样表面有限深度和侧向扩展的微区体积内产生的特征 X 射线的波长(可知元素的种类)和强度(可知元素的含量)，得到 1mm^3 微区的定性或定量的化学成分。特别适用于分析试样中微区的化学成分。

- **电子探针的主要分析方法**

可进行微区结构及成分分析。电子探针是最准确的微区定量分析手段，微区分析(几个立方 μm 范围)是它的一个重要特点之一，它可将微区化学成份与显微结构对应起来，是一种显微结构的分析。而一般化学分析、X 荧光分析及光谱分析等，是分析试样较大范围内的平均化学组成，也无法与显微结构相对应，不能对材料显微结构与材料性能关系进行研究。

- **能谱分析与波谱分析有何异同点**

相同点：

- 都是分析特征 X 射线来分析元素种类和含量。
- 一般作为电镜等大型仪器的附件，用来测试样品微区的化学成分。

- 为无损或微损的测试方法。

不同点：

- 元素分析时**能谱是同时测量所有元素**，而**波谱要一个一个元素测量**，所以能谱分析速度远比波谱快。
- **能谱**探头紧靠试样，使**X 射线收集效率提高**，这有利于试样表面光洁度不好及粉体试样的元素定性、定量分析。
- **能谱**分析时所需探针电流小，对电子束照射后易损伤的试样，例如生物试样、快离子导体等**试样损伤小**。
- 但**能谱**也有缺点，如**分辨率差，谱峰重叠严重**，定量分析结果一般不如波谱等。

• 电子探针对材料成分分析与 EDXRF 成分分析有何异同点？

EPMA 和 XRF 都能够对材料进行元素分析，但是有所区别的是：EPMA 分析微区表面的成分，可以检测样品的点、线、面的不均匀性。而 XRF 分析材料的成分，XRF 分析的样品面积和深度要比 EPMA 大。

第 8 章质谱分析

1. 质谱分析的基本原理

原理：质谱分析法是通过对被测样品离子质荷比的测定来进行分析的一种分析方法。被分析的样品首先要离子化，然后利用不同离子在电场或磁场的运动行为的不同，把离子按质荷比分开得到质谱。通过样品的质谱和相关信息，可以得到样品的定性定量结果。

2. 质谱仪的种类

(1) 分类，根据应用：

1 有机质谱仪 气相色谱质谱联用仪 液相色谱质谱联用仪 基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪 傅里叶变换质谱仪

2 无机质谱仪 火花源双聚焦质谱仪 感应耦合等离子体质谱仪 辉光放电质谱 二次离子质谱 同位素质谱 气体分析质谱

(2) 分类，根据质量分析器：双聚焦质谱仪 四级杆质谱仪 飞行时间质谱仪 离子阱质谱仪 傅里叶变换质谱仪

3. 质谱图上出现的主要离子种类

分子离子 同位素离子 碎片离子 亚稳离子 多电荷离子

分子离子：用“+”表示电离的键或原子上正电荷的部位。电离部位不确定时，用 {} 表示。

同位素离子：具有同位素的元素的碎片离子在质谱图上不呈现单峰，而是一组峰。一般以最轻元素组成的峰定义为分子离子峰。

碎片离子：含有较高内能的分子离子进一步分裂而生成的离子被称为碎片离子。每个化合物都有自己特定的碎片离子。

亚稳离子：离开离子源后到达收集器之前飞行过程中发生进一步裂解而形成的离子。在质谱仪上记录下来的峰为亚稳峰。

多电荷离子：带两个或者更多正电荷的离子

4. 质谱仪中离子源的作用及常用的离子源种类

离子源：提供高能电子、离子。

离子源种类：

电子电离源：应用最广泛的离子源，主要用于挥发性样品的电离。

化学电离源：与离子电离源结构上没有多大差别。工作中要引入一种反应性气体。和电子电离源一起主要用于气相色谱质谱联用仪，适用于易汽化的有机化合物样品分析

快原子轰击源：主要用于极性大、分子量大的样品分析，主要用于磁式双聚焦质谱仪。

电喷雾源：主要应用于液相色谱质谱联用仪，适合于分析极性大、分子量大的有机化合物，如蛋白质、糖。电喷雾源最大特点是容易形成多电荷离子。

大气压化学电离源：主要用于分析中等极性的化合物，主要产生的是单电荷离子，用于液相色谱质谱联用仪

激光解吸电离源：利用一定波长的脉冲式激光照射样品使样品电离的一种电离方式，一般需要合适基质，又称基质辅助激光解吸电离，特别适合于飞行时间质谱仪，比较适合于分析生物大分子，如肽，蛋白质。

5. 质谱仪中质量分析器的主要种类

单聚焦 双聚焦 四极杆 离子阱 飞行时间 傅里叶变换

单聚焦质量分析器：离子进入处在磁场中的扁形真空腔体后，由于磁场的作用，其运动轨迹发生偏转改为圆周运动

双聚焦质量分析器：由电场和磁场共同实现质量分离的作用，同时具有方向聚焦和能量聚焦的作用

四极杆分析器：由四根棒状电极组成，电极材料是镀金陶瓷和钼合金。相对两根电极间加有电压 $(V_{dc}+V_{rf})$ ，另外两根电极加有电压 $-(V_{dc}+V_{rf})$ ，其中 V_{dc} 为直流电压， V_{rf} 为射频电压，四根棒状电极形成一个四极电场。

飞行时间分析器：主要部分是一个离子漂移管，对于能量相同的离子，离子质量越大，达到接收器所用的时间越长，质量越小，所用时间越短，根据这一原理可以把不同质量的离子分离开来

离子阱分析器：离子阱分析器的主体是一个环形电极和上下两端盖电极，环电极和上下两端盖电极都是绕 Z 轴旋转的双曲面。与四极杆分析器类似，离子在离子阱内运动遵守所谓马蒂厄微分方程，特点是结构小巧，质量轻，灵敏度高，还有多级质谱功能

傅里叶变换离子回旋共振分析器：分辨率极高，分析灵敏度高，可以和任何离子源相连，扫描速度快，性能稳定可靠，质量范围宽

6. 无机质谱仪的常见类型和主要用途

火花源双聚焦质谱仪 二次离子质谱仪 感应耦合等离子体质谱仪 辉光放电质谱仪

(1) 感应耦合等离子体质谱仪：环境样品分析，包括自来水、地表水、地下水、海水以及各种土壤、废弃物的分析；半导体工业常用材料中超痕量污染物分析；玻璃、陶瓷和矿冶等样品分析

(2) 辉光放电质谱仪：金属及合金材料，包括高纯金属，溅射靶材，稀贵金属，超级合金等材料的痕量杂质的半定量和定量分析，同时可分析 C、N、O 等轻元素。无机非金属材料，包括陶瓷粉末，玻璃，稀土氧化物等材料分析

(3) 二次电子质谱仪：固体材料

2013 年华理材料研究生材料研究方法期末试题

1.列表写出 TEM、SEM、XPS、AES 的激发源，检测的信息，测试深度和测试研究内容 15 分

答：TEM、SEM、XPS、AES 的各类信息如下表：

| 仪器 | 激发源 | 信息 | 测试深度 | 测试研究内容 |
|----|-----|----|------|--------|
|----|-----|----|------|--------|

| | | | | |
|-----|--------------------|------|-------------|--------------------------|
| TEM | 电子束 100keV-1MeV | 透射电子 | 100 nm | 微观结构、组织 形貌 |
| SEM | 电子束 | 二次电子 | 1.5 μ m | 表面形态、断面 特征 |
| XPS | X 射线 | 电子 | 2-10 nm | 探查表面化学键 的变化 和化学结合态 |
| AES | 电子束-3keV | 俄歇电子 | 1-4 个原子层 | 表面化学分析、 结合能、 离子价态 |

2.X 射线衍射的三种方法是什么，其中最常用的是哪种方法？说明使用该方法时参数的选择 15 分

答：X 射线衍射的三种方法分别是劳厄法、转晶法和粉晶法。其中最常用的是粉晶法。参数的选择如下：

（1）狭缝宽度

增加发散狭缝宽度可增强入射光，虽然这对提高灵敏度、减少测量时间和强度的统计误差有利。但同时也会降低分辨率。要想得到高的分辨率，就必须用小的接收狭缝。

（2）扫描速度

是指接收狭缝和计数器转动的角速度。增大扫描速度可节约测试时间，但将导致强度和分辨率的下降。

（3）时间常数

表示电路对信号反映的快慢，时间常数越小，反映越快。增大时间常数，可减少统计涨落，从而使衍射线及背底变得平滑，但同时将降低峰高和分辨率。

3.一种物质（孔道结构（0.74 μ m），组分有二氧化硅和氧化铝）。要分析其元素组成、化学成分和表面形貌，试列举出至少四种以上分析方法，并说明分析内容 20 分

答：分析方法有 TEM、SEM、APS、AES、AAS、IR 等。具体分析结合题目和课本课件。

4.从动态机械分析曲线上能得到高聚物哪些信息 12 分

答：课本《材料研究方法》王培铭和许乾慰主编，P232 和 P247.

5.列表给红外分区并说明代表性官能团的红外吸收特点 14 分

答：红外分区表格如下：

| 区域 | X-H 伸缩振动区 | 累积双键 叁键区 | 双键伸缩 振动区 | 指纹区 |
|---------------------------|--|----------------------|------------------|---|
| 波数范围 (cm^{-1}) | 4000-2500 | 2500-2000 | 2000-1500 | 1500-400 |
| 代表性官能团 | F-H、 O-H、 N-H、 C-H | 碳碳叁键、碳氮 叁键、 C=N=O | C=O、 C=C、 C=N | C-C、C-O、C-N 等的 伸缩振动 O-H、N-H、C-H 等的弯曲振动 |
| 红外吸收特点 | 自己总结，很多。 如炔烃 C-H 伸缩 振 动： 3340-3260 cm^{-1} (s, 尖) | | | |

6.为什么核磁共振是研究有机化合物的重要手段 24 分

答：课本《材料研究方法》王培铭和许乾慰主编，P317 和 P335.此外，有机化学研究的目的是了解分子结构细节如何影响分子的化学反应性能，而核磁共振波谱学（NMR）可以确认分子中存在某些特定的原子核，计算出它们的相对数量，描述它们与其他原子之间的连接等。所以说核磁共振是研究有机化合物的重要手段。

注：此试题可作为以后华理研究生材料研究方法期末考试参考资料

术语解释

1.波谱分析与能谱分析

波谱分析主要是以光学理论为基础，以物质与光相互作用为条件，建立物质分子结构与电磁辐射之间的相互关系，从而进行物质分子几何异构、立体异构、构象异构和分子结构分析和鉴定的方法。

能谱分析是采用单色光源（如 X 射线、紫外光）或电子束去照射样品，使样品中电子受到激

发而发射出来，然后测量这些电子的强度对其能量的分布，从中获得有关信息的一类分析方法。

2.X射线和荧光X射线

X射线：高速运动的电子流或高能辐射流被突然减速便产生X射线

荧光X射线：当样品的较外层的电子跃入内层空穴所释放的能量不在原子内被吸收，而是以辐射形式放出，便产生荧光X射线，其能量等于两能级之间的能量差。

3.连续X射线和特征X射线

连续X射线：由连续的各种波长组成，其波长与工作条件 V 、 I 有关（ V 是 2 次方的关系）

特征X射线：又称标识X射线，不随工作条件而变，只取决于阳极靶的物质。

4.光电效应与俄歇效应

光电效应：在光的照射下，某些物质内部的电子会被光子激发出来而形成电流，即光生电

俄歇效应：当较外层的电子跃迁到空穴时，所释放的能量随即在原子内部被吸收而逐出较外层的另一个次级光电子，此称为俄歇效应，所逐出的次级光电子称为俄歇电子。它的能量是特征的，与入射辐射的能量无关。

填空题

1.说出下列简称（或缩写）的完整名称

XRD X射线衍射 (X-ray diffraction) ; NMR 核磁共振(nuclear magnetic resonance)

2.X射线的波长范围大致为 0.01-10nm、可见光的波长为 390-770nm。

简答题

1.X射线衍射分析的方法主要有哪些？

劳厄法、粉末照相法、回转晶体法、衍射仪法

2.核磁共振主要有哪些类型？

按测定技术分类：高分辨溶液 NMR 谱，固体高分辨 NMR 谱，宽谱线 NMR 谱。按测定对象分类： ^1H -NMR 谱（测定对象为氢原子核）， ^{13}C -NMR 谱（测定对象为碳原子核），氟谱、磷谱、氮谱等。

问答题

1.物相分析的原理是什么？试说明物相分析的过程和注意事项。（太多，删一删）

材料中一种结晶物质称为一个相。利用X射线衍射的方法确定材料中包括哪几种结晶物质或某种物质以何种结晶状态存在，这就是物相分析。原理：X射线衍射线的位置决定于晶胞的形状和大小，即决定于各晶面的晶面间距，而衍射线的强度决定于晶胞内原子种类、数目及排列方式，每种结晶物质具有独特的衍射花样，且试样中不同物质的衍射花样同时出现互不干涉，某物相的衍射强度取决于它在试样中的相对含量，当试样的衍射图谱中 d 值和 I/I_0 与已知物质的数值一致时，即可判定试样中含有该已知物质。粉末晶体X射线物相定性分析是根据晶体对X射线的衍射特征即衍射线的方向及强度来达到鉴定结晶物质的。

1) 每一种结晶物质都有各自独特的化学组成和晶体结构结构，不会存在两种结晶物质的晶胞大小、质点种类和质点在晶胞中的排列方式完全一致的物质；

2) 结晶物质有自己独特的衍射花样。（ d 、 θ 和 I ）；

3) 多种结晶状物质混合或共生，它们的衍射花样也只是简单叠加，互不干扰，相互独立。（混合物物相分析）每一种结晶物质都有其特定的结构参数，包括点阵类型、晶胞大小、晶胞形状、晶胞中原子种类及位置等。与结构有关的信息都会在衍射花样中得到体现，首先

表现在衍射线数目、位置及其强度上，如同指纹，反应每种物质的特征。

物相分析根据衍射线位置（ λ 一定， 2θ 角就一定，它决定于结构的点阵面的 d 值）和强度确定物相。

过程：获得试样的衍射图谱——求 d 值和 I/I_0 值——查索引——核对卡片

注意事项：

对于聚合物材料来说，还应考虑整个X射线衍射曲线，因为聚合物X射线衍射曲线的非晶态衍射晕环（漫散峰）极大处位置、峰的形状也是反映材料结构特征的信息，用这个峰位 2θ 角所求出的 d 值，通常对应着结构中的分子链（原子或原子团）的统计平均间距。

— d 值的数据比相对强度的数据重要， d 值一般要到小数点后第二位才允许有误差。

—低角度区域的数据比高角度区域的数据重要。

—了解试样的来源、化学成分和物理特性对作出正确结论十分有帮助。

—进行多样混合试样分析时要多次核对，若某些物质含量少，只出现一两条衍射线，以致无法鉴定。

—尽量与其它方法结合起来使用，如偏光显微镜、电子显微镜等。

—从目前所应用的粉末衍射仪看，绝大部分仪器均是由计算机进行自动物相检索过程，但其结果必须结合专业人员的丰富专业知识，判断物相，给出正确的结论。