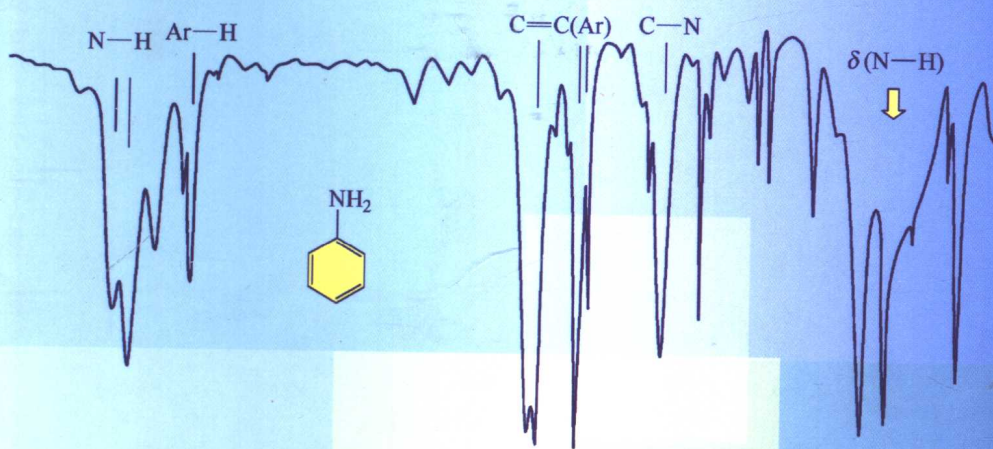


高等学校研究生教学用书

《现代有机波谱分析》 学习指导与综合练习

张华 主编



化学工业出版社

高等学校研究生教学用书

《现代有机波谱分析》 学习指导与综合练习

张 华 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

《现代有机波谱分析》学习指导与综合练习/张华主编.
北京: 化学工业出版社, 2007.3
高等学校研究生教学用书
ISBN 978-7-5025-9622-4

I. 现… II. 张… III. 有机分析: 波谱分析-研究生-
教学参考资料 IV. 0656

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 011144 号

责任编辑: 何 丽
责任校对: 吴 静

文字编辑: 徐雪华
封面设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京市彩桥印刷有限责任公司
装 订: 三河市前程装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 21½ 字数 580 千字 2007 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

前 言

现代有机波谱分析是现代分析化学的重要组成部分，有机波谱分析已成为化学、化工、环境、生物、制药、材料以及相关领域重要的有机化合物分析手段。掌握有机波谱分析的基本原理、学会光波谱解析的方法已成为化学工作者和相关科学工作者的必需，也是相关学科研究生和高年级本科生的重要课程。有机波谱分析等相关课程具有包含内容繁多、知识更新快、各种教材差异大等特征，学生在学习过程中普遍感到学习难度较大，且缺乏有效适用的学习辅导书。

几年来教授研究生和本科生现代有机波谱分析的课程，编者深深感到有关有机光波谱分析的各种教材较多，但学习辅导书相对偏少。编写《〈现代有机波谱分析〉学习指导与综合练习》教学参考书的思路就是要把这几年的教学经验溶入本书，同时通过大量的典型例题分析和习题练习辅助学生重点掌握各种有机波谱分析方法在有机结构分析中的应用，包括各种谱图解析的方法，特别是培养学生多种谱图综合解析的能力。

全书包括有机质谱、 ^1H 核磁共振波谱、 ^{13}C 核磁共振波谱、核磁共振波谱新技术和二维谱、红外吸收光谱、紫外-可见吸收光谱、联用技术和综合结构解析等12章内容，并附有4套模拟试卷和参考数据表。书中通过一系列实际分析的阐述和提示，以此作为解析示范，并在解题过程中对特别实用的方面作出注释。通过各种波谱分析方法组合应用，说明和探讨处理问题的不同方法。为学习有机波谱分析的学生提供一本能够有效掌握课程主要内容、自检学习效果、提高谱图解析和综合解析能力的学习指导书。

参加本书编写工作的有：第一章 绪论（张华，徐强）、第二章 有机质谱（张华）、第三章 氢核磁共振波谱（张华）、第四章 碳核磁共振波谱（张华）、第五章 核磁共振波谱新技术和二维谱（靳焜，张华）、第六章 紫外-可见吸收光谱（张华，孟庆伟）、第七章 分子发光光谱（王静）、第八章 红外吸收光谱（张华）、第九章 激光拉曼光谱（徐强）、第十章 电子自旋共振波谱（王静）、第十一章 谱图综合解析（张华）、第十二章 联用技术（徐强，张蓉）、附录（刘季红，孟庆伟，张华）。全书由张华负责统稿、修改和定稿。感谢在本书编写过程中给予帮助各位老师 and 同学。

在本书的编写过程中，参考了国内外出版的一些优秀教材、专著和文献，并引用了其中某些数据和图表，在此向有关作者表示衷心感谢。

由于作者水平有限，本书中难免有不妥之处，敬请读者批评指正。

作 者

2006年11月于大连理工大学

目 录

第一章	绪论	1
第二章	有机质谱	7
第三章	氢核磁共振波谱	43
第四章	碳核磁共振波谱	77
第五章	核磁共振波谱新技术和二维谱	111
第六章	紫外-可见吸收光谱	129
第七章	分子发光光谱	143
第八章	红外吸收光谱	151
第九章	激光拉曼光谱	195
第十章	电子自旋共振波谱	204
第十一章	谱图综合解析	207
第十二章	联用技术	270
附录一	模拟试卷	274
附录二	^1H NMR 数据	294
附录三	^{13}C NMR 数据	297
附录四	贝农 (Beynon) 表和精确分子量表 (分子量 12~150)	306
附录五	综合能力训练题答案	326
参考文献		337

第一章 绪 论

一、教学基本要求

- 了解现代分析化学的发展概况及其发展趋势。
- 了解现代分析化学的任务及其基本内容。
- 了解电磁辐射的基本性质及其电磁波谱。
- 熟悉光与物质的相互作用特点及其与有机光波谱分析方法的关系。
- 掌握光吸收定律成立的条件及其偏离线性的原因。
- 掌握有机光波谱的产生及其光波谱图的特征。
- 了解现代有机波谱分析的基本特征及其发展趋势。
- 掌握各种光波谱分析方法的特点及其应用性能。

二、重点内容概要

1. 分析化学发展史上的三次巨大变革

第一次变革发生在 20 世纪初，由于物理化学的发展，为分析技术提供了理论基础，建立了溶液中四大平衡的理论，使分析化学从一门技术发展成为一个学科。

第二次变革发生在第二次世界大战前后的 20 世纪 40 年代直到 60 年代。物理学、电子学、半导体及原子能工业的发展促进了分析中物理方法的大发展、仪器分析方法的大发展。分析化学突破了以经典化学分析为主的局面，开创了仪器分析的新时代。

第三次变革发生在 20 世纪 70 年代末一直持续到现在，以计算机应用为主要标志的信息时代的来临，给科学技术的发展带来巨大的活力。分析化学正处在第三次变革时期。分析化学已发展到分析科学阶段。分析化学正在成长为一门建立在化学、物理学、数学、计算机科学、精密仪器制造科学等学科之上的综合性的边缘科学。

2. 现代分析化学的内涵

现代分析化学已远远超出化学学科的范围，它正把化学与数学、物理学、计算机科学、生物学结合起来，已经发展成一门多学科为基础的综合性科学。现代分析化学已进入分析科学阶段。

3. 现代分析化学的发展趋势

现代分析化学的发展方向是高灵敏度（达原子级、分子级）、高选择性（复杂体系分析）、智能化（专家系统）、自动化（计算机技术）、联用化（不同分析方法的联用），并向实时、在线的动态分析方向纵深发展。

4. 现代分析化学的任务

当前分析化学的第三次巨大变革要求现代分析化学不仅能够确定物质的元素、基团和含量，而是要对物质的形态（氧化-还原态，络合态，晶态）、结构（空间分布）、微区、薄层

及活性等作出实时追踪 (real time)、在线监测 (on-line) 等分析及过程控制。

5. 现代分析化学的内容

现代分析化学按照分析任务或获得化学信息的性质不同, 主要分为三个方面: ①分离分析; ②结构分析; ③表面及状态分析。

6. 电磁波谱与光波谱分析方法

电磁辐射按波长顺序排列称为电磁波谱 (光波谱), 物质吸收或发射不同范围的能量 (波长), 引起相应的原子或分子内能级跃迁, 据此建立了各种光波谱分析方法。

7. 朗伯-比耳定律成立的前提以及偏离线性的原因

朗伯-比耳定律是比色和光谱定量分析的基础。

朗伯-比耳定律表述为: 当一束单色光通过介质时, 光被介质吸收的比例正比于吸收光的分子数目, 而与入射光强度无关。数学表达式为:

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} = -\lg T = \epsilon c l$$

朗伯-比耳定律成立的前提是: ①入射光为单色光; ②吸收发生在均匀的介质中; ③在吸收过程中, 吸收物质互相不发生作用。

偏离线性的原因: 吸光度与浓度呈线性关系, 但在实际工作中常发现朗伯-比耳定律偏离线性的现象, 这是由于吸收定律本身的局限性、溶液的化学因素和仪器因素等引起的。比如样品浓度过高 ($>0.01\text{mol/L}$)、溶液中粒子的散射和入射光的非单色性等。

8. 吸收光谱和发射光谱

吸收光谱: 当物质吸收的电磁辐射能等于物质两个能级间跃迁所需要的能量时将产生吸收光谱, 即 $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ 。吸收光谱包括原子吸收光谱 (AAS)、紫外-可见光谱 (UV-VIS)、红外光谱 (IR)、核磁共振波谱 (NMR)、电子顺磁共振波谱 (EPR) 和 X 射线吸收光谱等。

发射光谱: 采用热能、光能和化学能等能量使物质激发, 当通过辐射跃迁 (发光) 回至低能态或基态时产生发射光谱。发射光谱包括原子发射光谱 (AES)、等离子体发射光谱 (ICP)、原子荧光光谱 (AFS)、X 射线荧光光谱 (XFS)、分子荧光光谱 (MFS)、磷光光谱 (MPS) 和化学发光等。

9. 原子光谱和分子光谱

原子光谱: 原子外层价电子在受到辐射作用后在不同能级之间的跃迁吸收或发射光子时产生的光谱, 每条谱线代表了一种跃迁。原子的能级通常用光谱项符号来表示。主要包括原子发射光谱 (AES)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES)、微波等离子体发射光谱 (MIP-AES)、原子吸收光谱 (AAS)、原子荧光光谱 (AFS)、电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)、X 射线荧光光谱 (XRF) 等。

分子光谱: 通过分子内部运动, 化合物吸收或发射光子时产生的光谱称为分子光谱。一般来讲, 分子光谱远比原子光谱复杂, 原子光谱通常为线状光谱, 而分子光谱为带状光谱。分子光谱分析法是有机结构分析的主要方法, 主要包括紫外-可见吸收光谱 (UV-VIS)、红外吸收光谱 (IR)、激光拉曼光谱 (LRS)、核磁共振波谱 (NMR)、电子顺磁共振波谱 (EPR)、分子荧光光谱 (MFS)、分子磷光光谱 (MPS) 等。

10. 有机光波谱分析方法

有机光波谱分析方法主要是以光的吸收、发射和拉曼散射等作用而建立的光谱方法。这类方法比较多, 是主要的光分析方法。现代有机光波谱大致包括了由 X 射线区到射频区的紫外-可见光谱、红外光谱、微波谱、核磁共振波谱等吸收光谱, 也包括荧光、磷光的发射

表 1-1 常见有机光波谱分析方法的比较

分析内容		紫外-可见光谱	红外光谱	核磁共振波谱	有机质谱	分子发光光谱	拉曼光谱	电子自旋共振波谱	气相色谱
结构分析	分子量	×	×	×	◎	×	×	×	
	分子式	×	△	○	◎	△	△	△	
	官能团	△	◎	◎	○	◎	◎	◎	
	饱和化合物	×	◎	◎	◎	×	◎	○	
	不饱和化合物	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	
	脂环化合物	×	○	◎	◎	×	○	○	
	芳香化合物	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	杂环化合物	△	△	○	○	△	○	○	
	异构体	△	◎	◎	○	○	◎	△	
	立体结构	△	△	◎	△	△	△	△	
	合成高分子	△	◎	◎	○	△	◎	△	
	生物高分子	△	△	○	◎	○	△	△	
	反应中间体	△	○	○	○	○	○	◎	
定量分析	适应性	○	○	△	△	○	○	△	◎
	检测极限	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-10}	$10^{-7} \sim 10^{-13}$
样品	形态	Sol	G, L, S, Sol	Sol	G, L, S	Sol	G, L, S, Sol	Sol	G, L, Sol
	常规用量	10^{-7} mol/L	mg	>10mg	μg	10^{-4} mol/L	mg	10^{-4} mol/L	μg
	是否需要分离	是	可不分离	是	是	是	可不分离	是	否
	是否被破坏	否	否	否	是	否	否	否	是

注：1. ◎信息丰富、适用；○有信息、较适用；△信息少、可用；×无信息、不适用。

2. G—气体；L—液体；S—固体；Sol—溶液。

光谱、Raman 光谱以及有机质谱等。有机光波谱分析方法是有机结构分析的主要方法，有机结构分析的任务就是利用化合物的光波谱图，通过谱图解析正确而无遗漏地提取隐含在谱图中的分子结构信息。表 1-1 列出了常见有机光波谱分析方法的比较。

11. 有机光波谱的产生及其 Franck-condon 原理

物质的分子和分子中的原子、电子、原子核等是运动着的，不同的质点运动状态不同，具有不同的能量，能量差是量子化的。用电磁波辐射作用物质时，分子吸收电磁波电子从一个能级转移到另一个能级，产生能级跃迁。

Franck-condon 原理包括两个方面：其一就是电子跃迁时认为核间距 r 不变，发生垂直跃迁；其二是电子能级跃迁时必然同时伴有多种振动能级和转动能级的变化，同理振动能级跃迁时必然同时伴有多种转动能级的变化。Franck-condon 原理从理论上解释了光波谱的峰形和强度分布等问题的实质。

12. 有机光波谱谱图的基本构成三要素

光波谱图的基本构成三要素：谱峰的位置（定性指标）、谱峰的强度（定量指标）和谱峰的形状。一般进行光波谱解析时，要同时注意谱峰的位置（能量）、谱峰的强度（跃迁概率）、谱峰的形状这三个要素，才能得出正确的结论。

13. 有机结构分析与有机波谱分析

有机结构分析是认识或区别有机化合物中原子的种类、数量、结合方式和运动的方法。

有机结构分析的对象千差万别,不但要求回答有机分子结构、原子的价态、聚集态、结晶形态、过渡态等数据,而且要求空间、表面、内层、微区分析数据,甚至三维空间的扫描分析和时间分辨数据。尽可能快速、全面和准确地提供丰富的和有价值的结构信息,是现代有机波谱分析方法要面临和必须解决的问题。建立在有机波谱学基础上的有机结构分析是化学、物理、数学和计算机等多学科为基础的边缘科学,是现代分析化学的前沿学科之一。有机光波谱分析方法在有机结构分析中具有无可比拟的优势,形成了一套完整的有机结构分析方法。但是由于每一种有机波谱分析方法都有其局限性,没有一种分析方法是能解决所有问题的万能方法,因此应根据样品的特点和分析要求选择有优势的分析方法,而且常常需要利用多种波谱分析方法进行综合分析。

各种光波谱分析方法的原理及谱图特征见表 1-2。

表 1-2 各种光波谱分析方法的原理及谱图特征

分析方法	缩写	分析原理	波谱图的特征	结构信息
紫外光谱	UV	吸收紫外辐射的能量,引起分子中电子能级的跃迁	相对吸收紫外辐射的能量随吸收光波长的变化	吸收峰的位置、强度和形状,提供分子中不同电子结构的信息
红外光谱	IR	吸收红外辐射的能量,引起偶极矩净变化产生的分子振动和转动能级跃迁	相对透射红外辐射的能量随透射光波长(波数)的变化	谱峰的位置、强度和形状,提供官能团或化学键的特征振动效率
核磁共振	NMR	在外磁场中,具有磁场矩的原子核,吸收射频能量,产生核自旋能级的跃迁	吸收射频能量随化学位移(共振频率)的变化	谱峰的化学位移、强度、耦合裂分和耦合常数,提供 H 核和 C 核的数目、所处化学环境、连接方式和几何构型的信息
有机质谱	MS	分子在离子源中被电离,形成各种离子,通过质量分析器按不同 m/z 分离	以棒图形式表示离子的相对峰度随质核比 m/z 的变化	分子离子及碎片粒子的质量数及其相对丰度,提供分子量、元素组成及结构的信息
拉曼光谱	Ram	采用激光照射物质,引起具有极化率变化的拉曼活性振动,产生拉曼光谱	散射光能量随拉曼位移的变化	谱峰的位置、强度和形状,提供官能团或化学键的特征振动频率
电子自旋	ESR	在外磁场中,分子中未成对电子吸收射频能量,产生电子自旋能级跃迁	吸收光能量或微分能量随磁场强度变化	谱线位置、强度、裂分数目和超精细分裂常数,提供未成对电子密度、分子键特性及几何构型信息
荧光光谱	FS	被电磁辐射激发后,从最低单线激发态回到单线基态,发射荧光	发射的荧光能量随光波长的变化	荧光效率和寿命,提供分子中不同电子结构的信息
X 射线电子能谱	XPS	X 射线照射物质的表面,使表面原子中不同能级的电子激发成自由电子	XPS 测定的是分子中原子芯层电子的结合能(或电离能)。谱带位置与原子种类、分子的结构有关	利用物质表面外层价电子产生的光电子来研究物质的价态、电子结构及不同物质之间的相互作用
X 射线多晶(粉末)衍射光谱	XRD	利用 X 射线作用于晶体粉末样品产生的衍射现象	不同衍射角(2θ)衍射线的强度	通过测定晶面间距离或晶体结构参数分析物相组成、化学组成和晶体组成
投射电子显微术	TEM	高能电子束穿透试样时发生散射、吸收、干涉和衍射,使得在相平面形成衬度,显示出图像	质厚衬度像、明场衍射衬像、暗场衍射衬像、晶格条纹像和分子像	晶体形貌、分子量分布、微孔尺寸分布、多相结构和晶格缺陷等
扫描电子显微术	SEM	用电子技术检测高能电子束与样品作用时产生二次电子、吸收电子、X 射线等并放大成像	背散射像、二次电子像、吸收电流像、元素的线分布和面分布等	端口形貌、表面显微结构、薄膜内部的显微结构、微区元素分析和定量元素分析等
气相色谱	GC	样品中各组分在流动相和固定相之间,由于分配系数不同而分离	柱后流出物浓度随保留时间的变化	色谱峰的保留值与组分热力学参数有关,是定性依据;峰面积与组分含量有关

三、综合能力训练

(一) 判断题

1. 现代分析化学的任务是测定物质的含量。()

2. 测定某有机化合物中 C、H、O、N 元素含量的方法属于定性分析。()
3. 测定某有机化合物中是否含有羰基属于有机结构分析。()
4. 利用物质分子吸收光或电磁辐射的性质, 建立起来的分析方法属于吸收光谱分析。()
5. 物质被激发后, 利用物质跃迁至低能态或基态时发光的性质建立起来的分析方法属于发射光谱分析。()
6. 根据 Franck-condon 原理, 在电子能级发生跃迁时, 必然伴随振动能级和转动能级的变化。()
7. 紫外吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振波谱和质谱是有机结构分析的四种主要的有机光波谱分析方法, 合称为四大谱。()
8. 电磁辐射的波长越长, 能量越大。()
9. 有机波谱分析方法和仪器分析方法的灵敏度和准确度都要比化学分析法高得多。()
10. 一般来讲, 分子光谱远比原子光谱复杂, 原子光谱通常为线状光谱, 而分子光谱为带状光谱。()
11. 吸收定律偏离线性完全是由于仪器因素引起的。()
12. 电子能级间隔越小, 跃迁时吸收光子的频率越大。()
13. 分子光谱是由于电子的发射而产生的。()
14. 分子荧光也叫二次光, 都属吸收光谱的范畴。()
15. ICP 可用于测定 F、Cl、Br、C、H、N、O、S 等非金属元素。()

(二) 单选题

1. 光或电磁辐射的二象性是指 ()。
 - A. 电磁辐射是由电矢量和磁矢量组成;
 - B. 电磁辐射具有波动性和电磁性;
 - C. 电磁辐射具有微粒性和光电效应;
 - D. 电磁辐射具有波动性和微粒性。
2. 光量子的能量与电磁辐射的哪一个物理量成正比? ()
 - A. 频率;
 - B. 波长;
 - C. 周期;
 - D. 强度
3. 可见光区、紫外光区、红外光区、无线电波四个电磁波区域中, 能量最大和最小的区域分别为 ()。
 - A. 紫外光区和无线电波区;
 - B. 紫外光区和红外光区;
 - C. 可见光区和无线电波区;
 - D. 可见光区和红外光区。
4. 频率为 1×10^7 MHz 的电磁辐射是处在哪个光区? ()
 - A. 红外光区;
 - B. 紫外光区;
 - C. 无线电波区;
 - D. 紫外光区。
5. 有机化合物成键电子的能级间隔越小, 受激跃迁时吸收电磁辐射的 ()。
 - A. 能量越大;
 - B. 波数越大;
 - C. 波长越长;
 - D. 频率越高。
6. 分析化学发生第二次变革的年代是 ()。
 - A. 20 世纪初;
 - B. 20 世纪 20 年代;
 - C. 20 世纪 40 年代;
 - D. 20 世纪末。
7. 波长为 0.0100nm 的电磁辐射的能量是多少 eV? (已知 $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{J}$) ()
 - A. 0.124eV;
 - B. 12.4eV;
 - C. 124eV;
 - D. $1.24 \times 10^5\text{eV}$ 。
8. 下列四种波数的电磁辐射, 哪一种是属于可见光区? ()
 - A. $2.0 \times 10^5\text{cm}^{-1}$;
 - B. 980cm^{-1} ;
 - C. 2.0cm^{-1} ;
 - D. 50.0cm^{-1} 。
9. 可见光的能量是在下列的哪个范围内? (已知 $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{J}$) ()
 - A. $1.24 \times 10^4 \sim 1.24 \times 10^6\text{eV}$;
 - B. 143~71eV;
 - C. 6.2~3.1eV;
 - D. 3.1~1.7eV。
10. 光波谱分析法与其他分析法的不同点在于光波谱分析法涉及 ()。
 - A. 试样通常需要预处理以消除干扰组分;
 - B. 光电效应;
 - C. 复杂组分的分离和两相分配;
 - D. 辐射光与试样间的相互作用与能级的跃迁。
11. 光波谱分析法通常可获得其他分析方法不能获得的哪些信息? ()
 - A. 组成信息;
 - B. 原子或分子的结构信息;
 - C. 化合物的存在形态;
 - D. 化合物的极性大小。
12. 激光拉曼光谱属于 ()。
 - A. 吸收光谱;
 - B. 发射光谱;
 - C. 原子光谱;
 - D. 分子光谱。
13. 有机波谱分析方法和仪器分析法的主要不足是 ()。

- A. 样品用量大; B. 相对误差大; C. 选择性差; D. 重现性低。
14. 原子发射光谱的产生是由于 ()。
- A. 原子次外层电子在不同能级间的跃迁; B. 原子外层电子在不同能级间的跃迁;
C. 原子内层电子在不同能级间的跃迁; D. 原子外层电子的振动和转动。
15. 有机波谱分析方法和仪器分析法的主要特点是 ()。
- A. 分析速度快但重现性低, 样品用量少但选择性不高;
B. 灵敏度高但重现性低, 选择性高但样品用量大;
C. 分析速度快, 灵敏度高, 重现性好, 样品用量少, 准确度高;
D. 分析速度快, 灵敏度高, 重现性好, 样品用量少, 选择性高。
16. 下列分析方法中不属于分子光谱的是 ()。
- A. 红外吸收光谱; B. 分子荧光光谱;
C. 核磁共振波谱; D. X 射线荧光光谱。
17. 下列分析方法中属于发射光谱的是 ()。
- A. 紫外-可见光谱; B. 分子荧光光谱; C. 核磁共振波谱; D. 质谱。
18. 下列哪种简写表示电感耦合等离子体质谱? ()
- A. GC-MS; B. LC-MS; C. ICP-MS; D. GC-IR。
19. 下列哪种简写表示核磁共振波谱? ()
- A. UV; B. NMR; C. IR; D. MS。
20. 下列有机光波谱分析方法中, 哪种谱图的横轴不表示光或电磁辐射的能量? ()
- A. 紫外-可见光谱; B. 红外吸收光谱; C. 核磁共振波谱; D. 质谱。
21. 下列不是吸收光谱的是 ()。
- A. AAS; B. IR; C. NMR; D. AES。
22. 下列测试方法在测试过程中必须要破坏样品结构的是 ()。
- A. 红外光谱; B. 核磁共振波谱; C. 有机质谱; D. 分子发光光谱。
23. 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。
24. 对各种氨基酸的分析, 最有效的方法是 ()。
- A. 紫外吸收光谱; B. 红外光谱; C. 气相色谱; D. 高效液相色谱。
25. 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP) 有如下特点, 其中错误的是 ()。
- A. 动态范围宽, 标准曲线的线性范围可达 $10^5 \sim 10^6$;
B. 基体效应比较低, 较易建立分析方法;
C. 只能进行单元素测定;
D. 精密度好。

(三) 问答题

1. 简述分析化学发展史上的三次重大变革。
2. 促使分析化学发生第三次变革的主要原因是什么? 现代分析化学方向是什么?
3. 什么是光的二象性? 什么是电磁波谱?
4. 简述有机光波谱谱图的基本构成三要素。
5. 简述朗伯-比耳定律成立的前提和偏离线性的原因。
6. 简述什么是分子光谱? 什么是原子光谱?
7. 简述什么是吸收光谱? 什么是发射光谱?
8. 试说明有机光波谱产生的原理。
9. 简述 Franck-condon 原理。
10. 用于有机结构分析常用的有机波谱方法有哪些?

第二章 有机质谱

一、教学基本要求

- 了解有机质谱的基本原理、发展概况及特点；
- 熟悉各种离子源的基本原理、特点及适应性；
- 熟悉各种质量分析器的基本结构、分析原理、特点及适用性；
- 掌握质谱中离子峰的类型、离子断裂机制及常见有机化合物的电子轰击质谱；
- 掌握分子离子峰判定的依据及其分子离子与化合物结构的关系；
- 掌握应用质谱进行有机化合物结构解析的方法（分子量、分子式、结构式的确定）。

二、重点内容概要

1. 有机质谱的基本原理、特点及应用

质谱是通过一定手段使被测样品分子产生气态离子，然后按质荷比 (m/z) 对这些离子进行分离和检测的一种分析方法。首先，被分析样品的气态分子，在高真空中受到高速电子流或其他能量形式的作用，失去外层电子生成分子离子，或进一步发生化学键的断裂或重排，生成多种碎片离子。然后，将各种离子导入质量分析器，利用离子在电场或磁场中的运动性质，使多种离子按不同质荷比 (m/z) 的大小次序分开，并对多种的离子流进行控制、记录，得到质谱图。最后，得到谱图中的各种离子及其强度实现对样品成分及结构的分析。质谱法具有分析速度快、灵敏度高及谱图解析相对简单的优点。在结构定性方面，质谱法是确定分子量、分子式或分子组成以及阐明结构的重要手段。

2. 质谱仪的种类和工作过程

1) 质谱仪的基本结构

质谱仪都必须有电离装置把样品电离为离子，有质量分析装置把不同质荷比的离子分开，经检测器检测之后可以得到样品的质谱图。各种类型质谱仪的基本结构是相同的，主要包括进样系统、离子源、质量分析器、检测器和真空系统。

2) 质谱仪的种类

根据用途（分析对象）质谱仪可以分为有机质谱、无机质谱、同位素质谱及气体质谱等；根据分析原理及结构质谱仪可以分为单聚焦质谱、双聚焦质谱、飞行时间质谱、四极杆质谱、离子阱质谱和傅立叶变换离子回旋共振质谱仪等。

3) 质谱仪的工作原理

不同质荷比 (m/z) 的正离子，在离子分析器中运动时的圆周半径不同，从而使质量数不同的离子得到分离。若一个质量为 m 的离子，带有电荷 z ，其开始能量为 0，在离子室中受到加速电压 V 的作用，到达离子室的出口狭缝——即分析器的进口狭缝 S_1 ，离子具有的

动能为：

$$\frac{1}{2}mv^2 = zV$$

所有单电荷的离子在离开加速区后，原则上都以相同的动能向前飞行，即质量大的离子比质量小的离子速度（ v ）低。质谱仪就是根据这个特点，利用质量分析器（磁场或电场等）将它们分离并聚焦。

单聚焦分析器的主体是处在磁场中的扁形真空腔体。离子进入分析器后，由于磁场的作用，其运动轨道发生偏转，改做圆周运动。当离心力与向心力（即磁场引力）相等时，则

$$\frac{mv^2}{R} = HzV$$

式中， H 为磁分析器的磁场强度。合并以上两式，得到：

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 R^2}{2V} \text{ 或 } R = \frac{1}{H} \sqrt{2V \frac{m}{z}}$$

上式为质谱的基本公式，它说明了质谱的基本原理。由基本公式可见， R 取决于 m/z 、 H 、 V 。若仪器的 H 、 V 一定，则 $R \propto \sqrt{\frac{m}{z}}$ ， z 一般为 1，所以 $R \propto \sqrt{m}$ ，表明，磁分析器可以把不同质量的离子分离开，这叫做质量色散，而对于相同质量、以不同方向进入扇形磁分析器的离子有会聚作用，起到了方向聚焦的作用，而且仅有方向聚焦。对于一定的质谱仪器来说，离子源的出口狭缝 S_1 及分析器出口狭缝 S_2 的位置是固定的，离子收集器（检测器）的位置也是固定的，表明 R 是一定的。进行质谱分析时，可以用固定的加速电压 V 而连续改变磁场强度 H 或固定 H 连续改变 V ，使不同 m/z 的离子依次通过 S_2 到达检测器，而获得质谱图。前者称为磁场扫描，后者称为电压扫描。

对于磁场扫描，即加速电压和离子运动的轨道半径一定，离子的质荷比（ m/z ）与磁场强度的平方成正比，离子的质荷比（ m/z ）越大则所需要的磁场强度越大。对于电压扫描，即磁场强度和离子运动的轨道半径一定，离子的质荷比（ m/z ）与加速电压成反比。加速电压越高，质谱仪测得的质量范围越小；如果降低加速电压，质谱仪测得的质量范围就越大。因此在实际工作中，可以通过调整加速电压来改变仪器的质量范围。值得注意的是不能无限制地降低加速电压来提高质量范围，相反应当在质量范围够用的情况下尽量提高加速电压，以提高仪器的分辨率和灵敏度。

在讨论单聚焦质量分析器时，曾假设离子的初始动能为零，离子进入分析器的动能只取决于加速电压（即 $\frac{1}{2}mv^2 = zV$ ），而实际上，离子源中产生的离子初始动能并不为零，而且能量各不相同，即使是同样 m/z 的离子，初始能量也不同，表明离子源中的离子有一定的能量分散，经加速后离子的能量也仍然不同，所以同样 m/z 的离子在磁场中的运动半径也不完全一样，因而不能完全会聚在一起，从而降低了质谱仪的分辨率。为了解决离子的能量分散问题，提高质谱仪的分辨本领，可使用双聚焦质量分析器。所谓双聚焦质量分析器是指分析器同时实现能量（或速度）聚焦和方向聚焦。它是将一个扇形静电场分析器置于离子源和扇形磁场分析器之间，离子通过静电场分析器时，由于受此电场力的作用，会改变运动方向成曲线运动，其离心力等于电场作用力，即：

$$zE = \frac{mv^2}{R}$$

式中， R 为离子在电场分析器的运动半径， E 为分析器的电场强度。则

$$R = \frac{mv^2}{zE}$$

在一定的 E 下, R 取决于离子的动能。动能大的离子 R 大, 动能小的离子 R 小。表明电场分析器对不同能量的离子起到能量(或速度)的色散作用。对于能量相同的离子, 通过扇形静电场分析器后又会展聚在一起, 在分析器的焦面上按能量高低的次序排列起来, 实现了能量(或速度)的聚焦。然后进入磁分析器, 通过设计和加工磁分析器的极面, 使静电场分析器按不同能量分散开的而 m/z 相同的离子通过磁分析器后又会展聚在一起, 然后进行检测, 实现了能量(或速度)和方向的双聚焦。

4) 离子源

离子源的功能是将进样系统引入的气态样品分子转化成离子。由于离子化所需要的能量随分子不同差异很大, 因此, 对于不同的分子应选择不同的电离方法。通常称能给样品较大能量的电离方法为硬电离方法, 而给样品较小能量的电离方法为软电离方法, 后一种方法适用于易破碎或易电离的样品。许多方法可以将气态分子变成离子, 常见的有电子轰击离子源(EI)、化学离子源(CI)、场解吸源(FD)、快原子轰击离子源(FAB)、电喷雾离子源(ESI)和基质辅助激光解吸电离(MALDI)等。表 2-1 列出了各种离子源的基本特征。

表 2-1 各种离子源的基本特征

名称	简称	类型	离子化试剂	特点及主要应用
电子轰击离子化 (electron bomb ionization)	EI	气相	高能电子	采用 70eV 的高能电子束, 撞击样品分子, 使样品分子发生电离。EI 源属于硬电离技术。适合挥发性样品。灵敏度高, 重现性好, 产生特征碎片离子, 结构信息丰富, 有标准质谱图可以检索, 用于分子结构判定。主要用于气相色谱/质谱联用仪
化学电离 (chemical ionization)	CI	气相	试剂离子	灯丝发出的电子首先将反应气电离, 然后反应气离子与样品分子进行离子-分子反应, 并使样品气电离。CI 属于软电离技术。适合挥发性样品, 准分子离子峰很强, 可提供样品分子的相对分子量的信息。主要应用于气相色谱/质谱联用仪
场电离 (field ionization)	FI	气相	高电势电极	电离能量较小, 约为 12eV, 因此分子离子峰[或(M+1)的准分子离子峰]强度较大, 而碎片离子峰很少, 图谱较简单。FI 属于软电离技术
场解吸 (field desorption)	FD	解吸	高电势电极	一般只产生分子离子峰和准分子离子峰, 碎片离子峰极少, 图谱很简单, 特别适用于热不稳定性或非挥发性化合物的质谱分析。FD 属于软电离技术
快原子轰击 (fast atom bombardment)	FAB	解吸	高能电子	首先让气体原子电离, 并通过电场加速, 然后再与热的气体原子碰撞而导致电荷和能量的转移, 获得快速运动的原子, 它们撞击涂有样品的金属极上, 通过能量转移而使样品分子电离, 生成二次离子。适合于热不稳定、难挥发和极性大的样品。分子离子或准分子离子峰强, 产生少量碎片离子。FAB 属于软电离技术
基质辅助激光解吸 (matrix assisted laser desorption ionization)	MALDI	解吸	激光束	激光解吸源是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。被分析的样品置于涂有基质的样品靶上, 激光照射到样品靶上, 基质分子吸收激光能量, 与样品分子一起蒸发到气相并使样品分子电离。适合于分析生物大分子, 如肽、蛋白质、核酸等。得到的质谱主要是分子离子、准分子离子。碎片离子和多电荷离子较少。MALDI 特别适合于飞行时间质谱仪(TOF)、组成 MALDI-TOF。MALDI 属于软电离技术
电喷雾源 (electron spray ionization)	ESI	解吸	高电场	适合极性大分子分析, 生成多电荷离子, 碎片离子少, 主要用于液相色谱-质谱联用仪, 它既作为液相色谱和质谱仪之间的接口装置, 同时又是电离装置。ESI 属于软电离技术
大气压化学电离源 (atmospheric pressure chemical ionization)	APCI	解吸	高电场	大气压化学电离源主要用来分析中等极性的化合物。APCI 是 ESI 的补充。APCI 主要产生的是单电荷离子, 用这种电离源得到的质谱很少有碎片离子, 主要是准分子离子。主要用于液相色谱-质谱联用仪。APCI 属于软电离技术

5) 质量分析器

质量分析器的作用是将离子源中产生的离子按质荷比(m/z)的大小顺序分开, 然后经检测记录成质谱。用于有机质谱仪的质量分析器有磁式单聚焦和双聚焦分析器、四极杆分析器、离子阱分析器、飞行时间分析器、回旋共振分析器等。常见的质量分析器的见表 2-2。

表 2-2 常见的质量分析器

质量分析器	测定参数	质量范围 (m/z)	分辨率	优点	缺点	适用性
磁式单聚焦分析器	动量/电荷	20000	500	结构简单,操作方便	分辨率很低。不能满足有机物分析要求	只用于同位素质谱仪和气体质谱仪
磁式双聚焦分析器	动量/电荷	20000	150000	分辨率高,分子量测定准确,中等测量范围	扫描速度慢,操作、调整比较困难,而且仪器造价也比较昂贵	广泛应用于气相色谱-质谱联用仪
四极杆分析器	按 m/z 大小过滤	3000	2000	分辨率中等,分析速度极快。适合电喷雾,易于正负离子模式切换,体积小,价格低	准确度和精密度磁式质量分析器。质量范围限于 3000,与 MALDI 兼容性差	最适合与气相色谱和液相色谱联用
离子阱分析器	频率	2000	1500	体积小,中等分辨率,设计简单,价格低,适合多级质谱,正负离子模式易于切换	质量范围有限	广泛应用于气相色谱-质谱联用仪、液相色谱-质谱联用仪
飞行时间分析器 (TOF)	飞行时间	300000	20000	质量范围宽,扫描速度快,既不需电场也不需磁场	高分辨率,高灵敏度,价格高	这种分析器已广泛应用于气相色谱-质谱联用仪、液相色谱-质谱联用仪和基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪中
傅立叶变换离子回旋共振分析器 (FT-MS)	频率	10000	1×10^6	分辨率极高,而且在高分辨率下不影响灵敏度,适合多级质谱	需高真空 133.322×10^{-7} Pa 和超导磁体,操作烦琐,价格昂贵	可以和任何离子源相联,拓宽了仪器功能

6) 质谱仪的性能指标

(1) 分辨率 质谱仪的分辨率表示质谱仪把相邻两个质量分开的能力,常用 R 表示。如果某质谱仪在质量 M 处刚刚能分开 M 和 $M + \Delta M$ 两个质量的离子,则该质谱仪的分辨率为 $R = \frac{M}{\Delta M}$ 。例如,某仪器能刚刚分开质量为 27.9949 (CO) 和 28.0061 (N_2) 两个离子峰,则该仪器的分辨率为 $R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{27.9949}{28.0061 - 27.9949} \approx 2500$ 。所谓两峰刚刚分开,一般是指两峰间的“峰谷”是两峰平均峰高的 10%。

(2) 质量范围 质量范围是质谱仪所能测定的离子质荷比范围。对于大多数离子源,电离得到的离子为单电荷离子。这样,质量范围实际上就是可以测定的分子量范围;对于电喷雾离子源,由于形成的离子带有多电荷,尽管质量范围只有几千,但测定的分子量可达 10 万以上。质量范围的大小取决于质量分析器。磁式质谱的质量范围磁场强度和加速电压,当磁场强度一定时,可以通过改变降低加速电压来增加质量范围。四极杆分析器的质量范围上限一般在 1000 左右,有的可达 3000,飞行时间质量分析器可达几十万。

(3) 质量稳定性和质量精度 质量稳定性主要是指仪器在工作时质量稳定的情况,通常用一定时间内的质量漂移来表示。例如某仪器的质量稳定性为 0.1 amu/12h,表明该仪器在 12h 之内,质量漂移不超过 0.1 amu。质量精度是指质量测定的精确程度,常用相对百分比表示。例如,某化合物的质量为 152.0473 amu,用某质谱仪多次测定该化合物,测得的质量与该化合物理论质量之差在 0.003 amu 之内,则该仪器的质量精度为百万分之二十。质量精度是高分辨质谱仪的一项重要指标,对低分辨质谱仪没有太大意义。

(4) 低分辨质谱和高分辨质谱 低分辨质谱图中给出的质量是整数部分,分辨率一般在 1000 左右,一般的结构分析多采用低分辨质谱。高分辨质谱图中给出的质量数测准到小数点后三位,其分辨率一般大于 10000,可以测定离子的元素组成,并决定分子式。

3. 质谱的表示方法及质谱术语

1) 质谱图 (棒图)

质谱图又称棒图是记录正离子质荷比 (m/z) 及峰强度的谱图。其横坐标为质荷比

(m/z)；纵坐标为强度，多采用相对强度表示。低分辨质谱多用棒图表示。

2) 质谱图表

将质谱数据〔质荷比 (m/z) 及强度〕用表格的形式表示。质谱图表是高分辨质谱常用的表示方法。

3) 质荷比 (m/z)

离子的质量和该离子所带静电单位数的比值。

4) 基峰和相对丰度

质谱图中强度最大的峰，规定其相对强度或相对丰度为 100%，将此峰称为基峰 (base peak)。以此峰高度去除其他各峰的高度，所得的分数即为各离子的相对丰度 (relative abundance)，又称为相对强度 (relative intensity)。

5) 质量的概念

质谱仪主要测量以原子质量单位 (u) 表示的化合物的相对分子质量 M 。在质谱法中使用三种不同的质量概念，它们是平均质量、标称质量和精确质量。平均分子质量由化学组成的平均原子质量计算而得，仅在大分子的质谱分析中有一定的意义。标称分子质量由在自然界中最大丰度同位素的标称原子质量计算而得，而精确分子质量是用自然界中最大丰度同位素的精确原子质量计算而得。精确原子质量是以 ^{12}C 同位素的质量 12.0000 为基准而确定的。

低分辨质谱中离子的质量为整数，高分辨质谱给出分子离子或碎片离子的精确分子量。

4. 质谱中的离子

1) 离子的主要类型

(1) 分子离子 在离子源中有机化合物分子失去一个电子所形成的离子叫分子离子。



式中 $M^{+\cdot}$ 是分子离子 (molecular ion, $M^{+\cdot}$)。由于分子离子是失去一个电子形成的，因此，分子离子是自由基离子。通常把带有未成对电子的离子称为奇电子离子 ($\text{OE}^{+\cdot}$)，并标以“ $+\cdot$ ”，把外层电子完全成对的离子称为偶电子离子 (EE^+)，并标以“+”，分子离子一定是奇电子离子。分子离子是化合物分子失去一个电子形成的，因此，分子离子的质量就是化合物的分子量，所以分子离子在化合物质谱的解释中具有特殊重要的意义。分子离子峰一般为质谱图中质荷比 (m/z) 最大的峰，由于分子离子峰的稳定性不同，质谱图中质荷比 (m/z) 最大的峰不一定就是分子离子峰。

当分子离子峰的稳定性较低时，降低轰击电压，分子离子峰出现或增强。分子离子峰与相邻峰的质量差必须合理。

有机化合物分子离子峰的稳定性顺序：

芳香化合物 > 共轭链烯 > 烯烃 > 脂环化合物 > 直链烷烃 > 酮 > 胺 > 酯 > 醚 > 酸 > 支链烷烃 > 醇。

(2) 碎片离子 碎片离子是分子离子经过一系列串联或并联断裂反应产生的。当然，碎片离子还可以进一步碎裂形成更小的离子。

(3) 准分子离子 由软电离技术产生的，分子与质子或其他阳离子的加合离子，如 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 以及去质子化或其他阴离子加合离子，如 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 、 $[\text{M}+\text{X}]^-$ 等称为准分子离子。

(4) 同位素离子 大多数元素都是由具有一定自然丰度的同位素组成。这些元素形成化合物后，其同位素就以一定的丰度出现在化合物中。因此，化合物的质谱中就会有不同同位素形成的离子峰，通常把由重同位素形成的峰叫同位素峰。含有同位素的离子称为同位素离子 (isotopic ion)，其在质谱图中出现 $M+1$ ， $M+2$ ，… 同位素族峰。例如当化合物分子中

含有一个氯时, 如果由 ^{35}Cl 形成的分子质量为 M , 那么, 由 ^{37}Cl 形成的分子质量为 $M+2$ 。生成离子后, 离子质量分别为 M 和 $M+2$, 离子强度之比近似为 $3:1$ 。再如当化合物分子中含有一个溴时, 由于 Br 有 ^{79}Br 、 ^{81}Br , 丰度比为 $100:98\approx 1:1$, 生成离子后, 离子质量分别为 M 和 $M+2$, 离子强度之比近似为 $1:1$ 。同理如果碎片离子含有一个氯或溴时, 碎片离子与多2个质量数的离子其离子强度之比也近似为 $3:1$ 或 $1:1$ 。

(5) 多电荷离子 在质谱中, 除了占绝对优势的单电荷离子外, 某些非常稳定的化合物分子, 可以在强能量作用下失去2个或2个以上的电子, 产生多电荷离子, 则在谱图的 m/nz (n 为失去的电子数) 位置上出现弱的多电荷离子峰。 m/nz 可能为整数或分数。当有多电荷离子峰出现时, 表明样品分子很稳定, 其分子离子峰很强。当离子带有多电荷时, 其质荷比下降, 因此可以利用常规的四极质量分析器来检测大分子量化合物。

(6) 重排离子 有些离子不是由简单断裂产生的, 而是发生了原子或基团的重排, 这样产生的离子称为重排离子。重排离子其结构并非分子中原有, 在重排反应中, 化学键的断裂和生成同时发生, 并丢失中性分子或碎片。

(7) 亚稳离子 在离子源中产生的母离子 M_1^+ 或 $M_1^{\cdot+}$ 经电场加速进入质量分析器后, 在到达检测器前的飞行途中裂解为 M_2^+ , 这种在飞行过程中发生裂解的母离子称为亚稳离子(metastable ion), 由它形成的质谱峰为亚稳峰。由于它是在飞行途中裂解产生的, 所以失去一部分动能, 因此其质谱峰不在正常的 M_2^+ 位置上, 而是在 M_2^+ 较低质量的位置上, 此峰所对应的质量称为表观质量 m^* ($m^* = M_2^2/M_1^2$)。

2) 分子离子

(1) 分子离子的产生 由于分子离子是化合物失去一个电子形成的, 因此, 分子离子是自由基离子。关于分子离子的电荷位置, 一般认为有下列几种情况: 如果分子中含有杂原子, 则分子易失去杂原子的未成键电子而带电荷, 电荷位置可表示在杂原子上, 如 $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\text{OH}$ 。如果分子中没有杂原子而有双键, 则双键电子较易失去, 则正电荷位于双键的一个碳原子上。如果分子中既没有杂原子又没有双键, 其正电荷位置一般在分支碳原子上。

当分子离子很弱时, 或分子离子峰没有出现或分子离子峰不能确定时, 则可以采取如下方法得到分子离子峰。

① 降低电离能量。通常EI源所用电子的能量为 70eV , 在高能量电子的轰击下, 某些化合物很难得到分子离子。这时可采用 $10\sim 20\text{eV}$ 左右的低能电子, 虽然总离子流强度会大大降低, 但有可能得到一定强度的分子离子峰。

② 制备挥发衍生物。某些化合物不易挥发或热稳定差, 可以进行衍生化处理。例如, 可将某有机酸制备成相应的酯, 酯类容易气化, 而且易得到分子离子峰, 由此来推断有机酸的分子量。

③ 采取软电离方式。软电离方式很多, 如化学电离源、快原子轰击源、场解吸源及电喷雾源等。要根据样品特点选用不同的离子化方式。软电离方式得到的往往是准分子离子, 由准分子离子来推断出化合物的分子量。

(2) 分子离子的判定 分子离子的质荷比数值上就是化合物的分子量, 因此, 在解析EI谱时首先要确定分子离子峰。通常, 判断分子离子峰的方法如下。

① 分子离子峰一定是质谱中质量数最大的峰, 它应处在质谱的最右端。

② 分子离子峰一定是奇电子离子($\text{OE}^{\cdot+}$)。

③ 分子离子峰应具有合理的质量丢失, 也即在比分子离子小 $4\sim 14$ 及 $20\sim 25$ 个质量单位处, 不应有离子峰出现。否则, 所判断的质量数最大峰就不是分子离子峰。

④ 分子离子为奇电子离子, 它的质量数应符合氮规则。所谓氮规则是指在有机化合物