

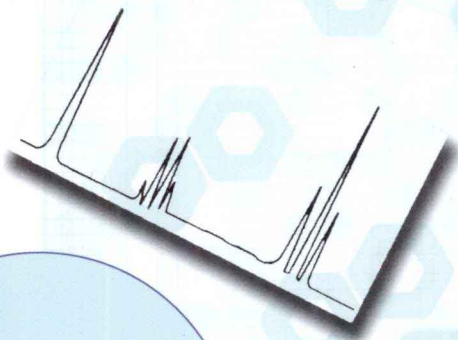
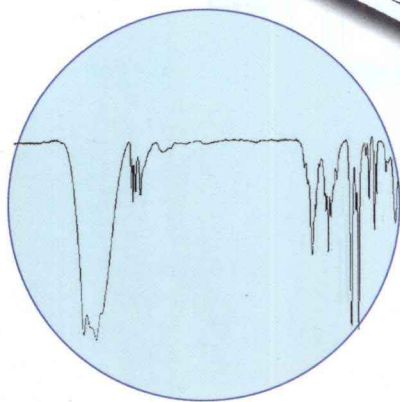
# 精细 化学品

## 分析与应用

主编 张玉苍

主审 何钟林

JINGXI HUAXUEPIN FENXI YU YINGYONG



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press

# 精细化学品分析与应用

主 编 张 玉 苍  
副主编 孙岩峰 李 阳  
主 审 何钟林

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2011

## 内 容 简 介

本书主要介绍精细化学品分析中常用的分析方法,包括其原理和应用,具体有精细化学品的系统剖析、色谱法在精细化工中的应用、紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱、有机质谱、核磁共振氢谱等内容。

本书可作为理工科、医学、农业类院校和师范大学本科生的专业教材,也可供从事精细化工、有机合成、医药中间体制备、染料、涂料、农药等领域的从业人员及科研工作者参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

精细化学品分析与应用 / 张玉苍主编. —北京: 冶金工业出版社, 2011. 8

ISBN 978-7-5024-5690-0

I. ①精… II. ①张… III. ①精细化工—化工产品—化学分析—高等学校—教材 IV. ①TQ075

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 160006 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 李 雪 于昕蕾 美术编辑 李 新 版式设计 葛新霞

责任校对 王贺兰 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-5690-0

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2011 年 8 月第 1 版, 2011 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 13 印张; 312 千字; 195 页

29.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

# 前 言

近代化学化工的发展方向是精细化和绿色化。任何企业生产任何产品，都会涉及原料工艺、设备规模和质量检验三方面问题，其中对产品的质量检验尤为重要，现代分析方法和分析手段在各种各样创新产品的制造和研究中起到了至关重要的作用。

“精细化学品分析”作为一门学科发展非常迅速。利用现代化的分析、检测手段，对产品质量进行监控，保障产品质量安全。精细化学品分析不仅仅为最终结果提供“化验单”，还参与整个合成、加工及应用的全过程。通过对化合物进行结构分析，可为新产品的开发、决策提供依据和质量保证。

目前，有关精细化学品分析学科的教科书，大多侧重于方法和手段的介绍。传统的分析方法如重量分析、容量分析等在早期的教科书中作了较多的介绍，仪器分析则介绍得不深、不系统。随着精细化学品合成方法的不断发展，合成化合物的结构更加复杂化，迫切需要采用现代的分析方法和分析手段来适应合成工艺的发展，仪器分析在精细化学品分析中的作用尤为重要。

本书将教学和科研相结合，重点介绍了常用的仪器分析方法（如四大谱：UV、IR、MS、NMR）等的基本原理和在精细化学品分析中的应用，基本体现了当今该领域的研究水平，系统性强，具有较强的实用性和参考价值。本书不同于一般的“仪器分析”教科书，也有别于某些专用化学品剖析的书籍，不仅介绍了普通的原理，也结合精细化学品分析的实际需要进行了探讨，专业和普及兼顾，理论和实践兼容，可作为理工科大学、医学院、农学院和师范大学本科生的专业教材，也可以作为从事精细化工、有机合成、医药中间体制备、染料、涂料、农药等领域科研工作者的参考书。

衷心感谢大连工业大学应用化学教研室各位同事的帮助，特别感谢何连芳老师的默默支持。感谢迟青山、张文明、杜静、周长俊、杨洋、孟岩等，是他们的真诚帮助使得本书顺利完成。感谢何钟林教授对本书的指导，以及对本书的审阅。

在本书编写过程中，参考了大量国内外前辈和同行们撰写的书籍和期刊论

文资料。主要引用的参考文献列在了书后，还有一些由于内容分散，恕未能一一罗列，在此一并表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，不能面面俱到，书中有不妥之处敬请广大读者不吝赐教，以便今后加以更正。

编 者  
2011年4月

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	1
1.1 精细化学品的范畴和发展 .....	1
1.2 精细化学品分析的研究方法 .....	2
1.3 精细化学品分析的成就与发展 .....	3
<b>2 精细化学品的系统剖析</b> .....	7
2.1 剖析工作的特点及作用 .....	7
2.1.1 剖析工作的特点 .....	7
2.1.2 剖析工作的作用 .....	9
2.2 剖析工作的一般程序 .....	10
2.2.1 对样品有关信息的了解和调查 .....	10
2.2.2 对样品进行初步检查 .....	11
2.2.3 混合物中各组分的分离和提纯 .....	15
2.2.4 化合物结构的测定 .....	15
2.2.5 各组分的定性分析 .....	16
2.2.6 各组分的定量分析 .....	17
2.2.7 合成、加工和应用性能研究 .....	18
2.3 分离与纯化的方法 .....	18
2.3.1 分离原理 .....	18
2.3.2 理化分离法 .....	19
2.3.3 色谱法 .....	26
2.3.4 其他分离方法 .....	27
2.3.5 纯度鉴定 .....	28
2.4 分离与分析方法的选择 .....	28
2.4.1 选择分离方法的准则 .....	29
2.4.2 选择分离方法的因素 .....	29
2.4.3 分离的一般步骤 .....	31
<b>3 色谱法在精细化工中的应用</b> .....	32
3.1 引言 .....	32
3.2 色谱的分类 .....	32

3.2.1 按分离原理分类 .....	32
3.2.2 按两相的物态分类 .....	34
3.2.3 几种色谱方法的比较 .....	34
3.2.4 色谱理论 .....	35
3.2.5 色谱分析 .....	37
3.3 薄层色谱(TLC) .....	45
3.3.1 薄层色谱的特点和基本原理 .....	45
3.3.2 薄层色谱的实验技术 .....	45
3.3.3 薄层色谱法的应用 .....	49
3.4 纸色谱 .....	49
3.4.1 纸色谱的基本原理 .....	49
3.4.2 纸色谱的实验技术 .....	49
3.4.3 纸色谱的应用 .....	51
3.5 柱色谱 .....	52
3.5.1 柱色谱基本原理 .....	52
3.5.2 吸附剂的选择 .....	53
3.5.3 溶剂的选择 .....	54
3.5.4 柱尺寸的选择 .....	55
3.5.5 流速 .....	55
3.5.6 操作方法 .....	55
3.6 气相色谱法 .....	57
3.6.1 气相色谱法理论 .....	57
3.6.2 气相色谱法的特点 .....	59
3.6.3 气相色谱仪 .....	59
3.6.4 气相色谱的固定相 .....	60
3.6.5 气相色谱分离操作条件的选择 .....	63
3.6.6 气相色谱的检测器 .....	64
3.7 高效液相色谱 .....	65
3.7.1 概述 .....	65
3.7.2 液相色谱理论 .....	66
3.7.3 液相色谱的固定相及流动相 .....	67
3.7.4 高效液相色谱装置 .....	69
3.7.5 硅胶色谱 .....	70
3.7.6 化学键合相色谱(反相色谱) .....	71
<b>4 紫外-可见吸收光谱 .....</b>	<b>74</b>
4.1 紫外-可见吸收光谱的基本知识 .....	74
4.1.1 引言 .....	74

4.1.2	紫外-可见吸收光谱的原理	74
4.1.3	紫外-可见吸收光谱的形成	74
4.1.4	紫外-可见吸收光谱图	76
4.2	分子轨道和电子跃迁	76
4.2.1	分子轨道和能级	76
4.2.2	电子跃迁	78
4.2.3	光的吸收基本定律——朗伯比尔定律	80
4.2.4	偏离比尔定律的原因	81
4.3	紫外-可见吸收光谱常用术语	81
4.4	影响紫外-可见吸收光谱的一些因素	84
4.4.1	共轭效应	84
4.4.2	立体化学效应	84
4.4.3	体系 pH 值的影响	85
4.4.4	溶剂效应	85
4.4.5	仪器狭缝宽度的影响	86
4.4.6	背景吸收的影响	86
4.5	重要有机化合物的紫外-可见吸收光谱	86
4.5.1	共轭烯烃和伍德沃特-菲希规则	86
4.5.2	非共轭羰基化合物	87
4.5.3	$\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物	88
4.5.4	芳香族化合物	89
4.6	实验技术	92
4.6.1	样品制备	92
4.6.2	测定条件的选择	93
4.6.3	反应条件的选择	93
4.6.4	参比溶液的选择	94
4.6.5	共存离子干扰的消除方法	94
4.6.6	表观摩尔吸收系数的精确求法	95
4.7	紫外-可见分光光度计	95
4.7.1	主要组成部件	95
4.7.2	紫外-可见分光光度计的类型	97
4.7.3	双波长分光光度计的原理和优点	98
4.8	紫外-可见光分光光度法的应用	99
4.8.1	定性分析	99
4.8.2	定量分析	102
4.9	应用实例	105
4.9.1	Folin-酚法测定蛋白质含量	105
4.9.2	考马斯亮蓝法测定蛋白质含量	107



<b>5 红外吸收光谱</b> .....	109
<b>5.1 红外光谱的基本知识</b> .....	109
5.1.1 红外光谱的划分 .....	109
5.1.2 红外光谱的产生 .....	110
5.1.3 红外光谱图的特征 .....	110
5.1.4 红外光谱图的特点 .....	111
<b>5.2 红外分子振动</b> .....	111
5.2.1 双原子分子的振动 .....	111
5.2.2 多原子分子的振动 .....	112
<b>5.3 红外分子的基团特征频率和特征吸收峰</b> .....	113
5.3.1 基团特征频率与红外光谱区域的关系 .....	113
5.3.2 基团频率区 .....	114
5.3.3 指纹区 .....	115
<b>5.4 频率位移的影响因素</b> .....	115
5.4.1 外部因素 .....	115
5.4.2 内部因素 .....	116
<b>5.5 常见有机化合物的红外光谱图</b> .....	119
5.5.1 饱和烃及其衍生物 .....	119
5.5.2 烯烃和炔烃 .....	124
5.5.3 芳烃 .....	125
5.5.4 稠环芳烃和杂环化合物 .....	128
5.5.5 羰基化合物和累积双键化合物 .....	129
5.5.6 氮氧化合物 .....	133
<b>5.6 红外光谱仪</b> .....	134
5.6.1 色散型红外光谱仪 .....	134
5.6.2 傅里叶变换红外光谱仪 .....	136
<b>5.7 实验技术</b> .....	137
5.7.1 样品的制备 .....	137
5.7.2 载样材料的选择 .....	139
5.7.3 定量分析方法 .....	139
<b>5.8 红外吸收光谱的应用</b> .....	140
5.8.1 红外光谱图解析步骤 .....	140
5.8.2 红外光谱的定性分析 .....	141
5.8.3 红外光谱的定量分析 .....	143
<b>6 有机质谱</b> .....	147
<b>6.1 质谱的基本原理</b> .....	147

6.1.1 仪器简介 .....	147
6.1.2 质谱的表示方法 .....	148
6.1.3 分析样品的碎裂 .....	150
6.2 分子离子和同位素离子 .....	152
6.2.1 分子离子 .....	152
6.2.2 同位素离子 .....	155
6.3 质谱中的碎片离子 .....	156
6.3.1 单裂反应 .....	157
6.3.2 重排离子效应 .....	159
6.3.3 邻位效应反应 .....	160
6.4 质谱解析 .....	160
6.5 质谱技术的应用 .....	166
6.5.1 在石油、石油化工方面的应用 .....	167
6.5.2 在表面活性剂分析方面的应用 .....	167
6.5.3 在农药方面的应用 .....	168
6.5.4 在食品天然物提取物挥发油分析方面的应用 .....	168
<b>7 核磁共振氢谱 .....</b>	<b>171</b>
7.1 核磁共振波谱基本原理 .....	171
7.1.1 自旋核在磁场中的行为 .....	172
7.1.2 饱和与弛豫 .....	175
7.1.3 玻耳兹曼分布 .....	176
7.2 化学位移 .....	177
7.2.1 化学位移 .....	177
7.2.2 标准参考样品 .....	178
7.2.3 影响化学位移的各种因素 .....	179
7.3 自旋-自旋耦合和耦合裂分 .....	185
7.3.1 自旋-自旋耦合的机理 .....	185
7.3.2 耦合常数 .....	186
7.3.3 一级图谱的耦合裂分规律 .....	188
7.3.4 高级图谱及简化 .....	189
7.4 核磁共振波谱仪 .....	190
7.4.1 磁铁 .....	190
7.4.2 探头 .....	191
7.4.3 扫描线圈 .....	191
7.4.4 射频源 .....	191
7.4.5 信号检测及记录处理系统 .....	191
7.5 实验方法 .....	191

---

7.5.1 样品的制备 .....	191
7.5.2 样品的测定 .....	192
7.6 核磁共振波谱的应用 .....	192
7.6.1 定量分析 .....	192
7.6.2 结构鉴定 .....	193
<b>参考文献</b> .....	<b>195</b>

# 1 绪 论

## 1.1 精细化学品的范畴和发展

精细化工是生产精细化学品工业的简称。何谓精细化学品，各国的定义不同。国内外许多学者的专著对“精细化工”(Fine Chemical Industry)和“精细化学品”(Fine Chemicals)的定义都有论述，并且不断地补充新的内涵，它是发展的，逐步趋于完善的。

各国对于精细化学品的范畴，并无共同的准则，而是根据化工生产技术和生活水平等综合因素来确定的，且随着科学技术的发展而不断调整。各国对精细化学品所下的定义不同，精细化工发展的水平不同，其范畴也就不同。日本在1988年的精细化学年鉴中，列为精细化工产品的有51个行业类别的产品。大多数欧美国家将中国和日本所称的精细化学品又分为精细化学品和专用化学品。事实上，在欧美国家广泛使用“专用化学品”一词，很少使用“精细化学品”这个词，这可能是因为广泛使用的是大量的具有特殊功能的专用化学品而非精细化学品。

在我国，精细化学品一般指经深度加工、技术密集度高和附加值大的化学品。精细化学品包括两种类型的产品：一类是可以化学式表示其成分、组分单一、加工度高、质量要求高的化工产品，如医药、农药的原料，化学试剂，合成香料，合成染料，功能聚合物等；另一类是由若干种化合物组成的复合物或配合物，如牌号众多的染料、复合农药、医药制剂、复合香精、化妆品、涂料、化纤油剂、黏合剂、油墨等。前一类产品强调的是产品的规格和纯度，以规格和纯度决定其性能。此类产品在一定条件下可单独作为产品，亦常作为后一类产品的主要成分，通过复配物的形式被应用于不同对象和目的，故相对于后一类产品其用途较为广泛。后一类产品强调的是其功能，它是以特定应用对象和目的所要求的特定功能为目标而设计加工的，故专用性强、适用范围狭窄，因而常称为专用化学品。

我国精细化工的范畴，化工部1986年3月《关于精细化工产品分类的暂行规定和有关事项的通知》中规定为如下11个产品类别：(1) 农药；(2) 染料；(3) 涂料（包括油漆和油墨）；(4) 颜料；(5) 试剂和高纯物；(6) 信息用化学品（包括感光材料、磁性材料等能接受电磁波的化学品）；(7) 食品和饲料添加剂；(8) 黏合剂；(9) 催化剂和各种助剂；(10) 化工系统生产的化学药品（原料药）和日用化学品；(11) 高分子聚合物中的功能高分子材料（包括功能膜、偏光材料等）。

1994年8月，化工部《关于确定“大化工”、“精细化工”统计范围（试行稿）的通知》中，对精细化工范畴又划分为十二大类：化学农药、涂料、油墨、颜料、染料、化学试剂及各种助剂、专项化学品、信息化学品、放射化学品、食品和饲料添加剂、日用化学品、化学药品。其中各种助剂包括催化剂、塑料助剂、橡胶助剂、印染助剂等；专项化学品是指水处理化学品、造纸化学品、皮革化学品、油田化学品、生物工程化学品、工业用

表面活性剂、碳纤维、化学陶瓷纤维、胶黏剂和高功能化工产品等。

近十几年来，精细化学品的发展之迅速，应用领域之广泛都是其他工业难以相比的。尤其是 20 世纪 70 年代“石油危机”以来，化工产品的精细化是发达国家化学工业发展的一个重要标志，已形成了与基础化学工业相对应的诸多分支。除了传统的精细化工行业，如医药、染料、农药、化妆品等进一步发展外，汽车化学品、表面活性剂、油田化学品以及助剂工业都得到极大的发展。

从世界范围来看，精细化学品在化学工业中是速度最快、技术含量最丰富、附加价值最高的产品之一；同时技术垄断性强，新品种开发费用高，国内外竞争激烈，促进了精细化工的迅速发展，使其在整个化学工业中的比率不断上升。精细化工所占比率，常用精细化率表示，即：

$$\text{精细化率} = \frac{\text{精细化工产品总值}}{\text{化工产品总值}} \times 100\%$$

据统计，美国的精细化率在 20 世纪 70 年代，为 37% ~ 40%，在 20 世纪 80 年代增至 45% ~ 50%，在 20 世纪 90 年代中期已达 53%；德国的精细化工率在 20 世纪 70 年代为 38% ~ 40%，在 20 世纪 80 年代中期为 53%，在 20 世纪 90 年代中期达到 56%；日本的精细化工率在 20 世纪 70 年代为 38% ~ 39%，在 20 世纪 80 年代为 50%，在 20 世纪 90 年代中期达到 57%；瑞士是精细化工高度发达的国家，其精细化工率目前接近 90%。估计到 21 世纪初世界主要工业国家的精细化工率均达到 60% ~ 65%。

我国的精细化工起步比较晚，基础也较薄弱。目前还存在着产业结构不合理、产量低、品种少、开发能力差、环境污染严重等问题。1985 年我国的精细化率仅为 23.1%，1994 年达到 29.78%，大大低于发达国家水平。我国每年需要大量进口精细化工产品，据 1985 年统计，我国进口化工产品约 1500 种，其中精细化工产品占 80% 以上。为此，我国已在化学工业发展规划中将精细化工列为发展重点。

近几年来，我国精细化工取得了很大成绩，先后建立了水处理、食品添加剂、饲料添加剂、生化工程、丙烯酸系列产品、气雾剂等精细化工技术中心，一批重点实验室及研究开发基地亦先后在各地建立，一大批精细化工产品在开发、生产和应用方面取得可喜的成绩，科技队伍迅速成长、壮大，精细化工生产企业遍布城乡。但我国目前的精细化工尚存在新结构化合物品种少、质量差，开发手段及生产设备、技术落后，复配等应用技术滞后，不能实现经济规模等问题。

同时，精细化学品的发展史是与化合物的分离和分析技术的发展紧密联系的，在某种意义上甚至可以说就是化合物分离和分析技术的发展史，分离和分析技术及设备的每一次突破和飞跃，都促进了精细化学品的进一步发展。所以，作为化学及化工工艺的学生，特别是学习精细化工类的学生，掌握并熟悉现代分离和分析设备及技术是十分必要的。

## 1.2 精细化学品分析的研究方法

鉴于产品分析与企业的商业利益和知识产权等的敏感关系，许多公开的论文报告中都尽量避免使用“剖析”这个词条。但是，它的内容，它对精细化工专业人才培养过程中的重要性，却是不可避免的。因此，正确理解和运用精细化学品分析的技术和方法，掌握它的原理，发挥它在精细化学品工业中的独特作用，是我们应该十分关注的。

那么,如何才能掌握“精细化学品分析”这一专业技术知识呢?精细化学品门类繁多,通常是组成复杂的复配体系。如一个新问世的化妆品,可能由无机、有机和高分子等多种成分构成;一些动植物体内的有价值的成分,也是与大多数生物物质共存于一体。此外,样品中各组分含量可能相差悬殊,有时常量、微量与痕量组分共存于一体,而人们最感兴趣或最有效的组分又可能是其中的微量、痕量组分。样品中的某些组分在加工、贮存或应用过程中,可能已发生某些变化,如高分子材料中的抗氧化剂、交联剂等的分析,通常得到的是发生某些反应后的产物,由此而推断其原始物质状态及含量。

因此,精细化学品分析一般是一种综合分析。需要熟悉和掌握无机、有机、生化等领域中的各种分析方法,如元素分析、结构分析、成分分析等。需要熟悉和采用最新的分析仪器和手段,提供更丰富,更准确的结构与成分信息。也只有这样,才能提高精细化学品分析的工作效率和准确性。

首先,我们需要学习剖析研究的一般工作方法。剖析取样应注意厂家、商标、批号、专利号和包装,贮存条件等信息,以确保样品来源的可靠性和代表性。非均匀体系还要按分析化学的方法正确取样。样品来源不准确、取样没有代表性,或存放不合理而被污染、变质等都可能使剖析研究复杂化,甚至徒劳无功。同一厂家不同批号的产品组成亦可能不相同。此外,对样品生产厂家的了解,还有助于缩小文献及专利查阅范围,以及了解是否申请专利保护和专利保护的范围、时间等重要信息。

其次,是对样品的用途、应用性能的学习和了解,可给出一些重要的结构成分信息。许多商品材料的用途-结构-成分之间有很密切的关系。对样品价值的了解,也是决策剖析工作的深度、规模及速度等十分重要的因素。通常为了了解样品的某些特殊性能,仅对样品中某些特定成分进行分析即可。只有在某些引进技术的全面消化与国产化研究中,才需要对样品进行较全面的剖析。

对样品的一般性质考察也很重要,如样品的外观审查,色、嗅、味,密度以及溶解度检验。另外还需作好样品的预处理。

最后,对样品中各组分的分离和纯化以及对分离开的各组分进行结构与成分分析,是学习精细化学品分析的主要内容。在学习方法上,我们以方法和手段为主线,依次介绍气相色谱(GC)、液相色谱(LC)、薄层色谱(TLC)和纸色谱(PC),并介绍紫外与可见光谱(UV)、红外光谱(IR)、质谱(MS)和核磁共振波谱(NMR)。对这些方法和手段的介绍,除了阐述基本原理外,还结合精细化学品分析应用的实例,进行了分析。为了加强对精细化学品剖析的学习和了解,我们综合介绍了各种方法和手段,并配有实例讲解,以供学习和掌握。

### 1.3 精细化学品分析的成就与发展

分析技术的发展已经历了200多年的历史,学科之间的相互渗透是分析化学发展的基本规律。剖析技术的发展主要分为三个阶段:

第一阶段是化学分析法阶段。在化学发展的早期,天然产物的分析主要是通过分析燃烧和焙烧所产生的气体和固体来推测化合物的结构。这种方法历时较长、耗费较大、误差较大,如吗啡发现过程。早在1803年人们从罂粟中分离出一种白色化合物,定名为吗啡,具有明显的镇痛作用,又有巨大的成瘾性。人们对其结构进行了长期持续的研究,直到

1881年经过锌粉蒸馏,分离得到产物菲,说明氢化菲环结构,并根据降解产物,才确定了3个氧官能团的位置。到1925年,古兰德和R·罗宾逊提出了吗啡的结构式,但没有确定乙氨基的位置。最后到1952年全合成吗啡成功,才确定了它的化学结构式。前后共花了149年。到了19世纪末20世纪初,以德国的利比西和费歇尔为代表的化学家所采用的确定化学结构的方法则是利用化合物的特征反应和降价反应。例如,芳胺的重氮化和耦合反应。但是,对于一个未知的、复杂的或物化性质十分接近的体系,采用上述经典的分离和分析方法很难达到目的。

第二阶段是色谱、波谱法阶段。1903年俄国植物学家Tswett在研究中分离叶绿素的过程中首次采用了色谱技术。但遗憾的是,直到20世纪50年代以后,色谱分离法才应用于剖析技术,这就简化了分离程序,大大提高了分离效果。该法可用已知样品进行色谱分离,达到对比鉴定的目的,因而节省了测试时间及样品用量。随后人们根据不同的化合物在固定相上吸附作用的差别发现了吸附色谱;根据混合物各组分在两种互不相溶的液体中溶解度的差别发明了分配色谱等,如纸色谱、薄层色谱、柱层析、气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)等。自此为有机化合物的有效分离与分析开辟了一个新局面。特别是各种波谱测定方法应用于剖析技术后,可以对大部分化合物进行原始状态的分析,分析所需样品少、时间短,而得到数据较多。

第三阶段是分析仪器联用技术和计算机专家系统阶段。从20世纪80年代开始的所谓“第三次科学浪潮”以来,分析化学正在经受着从内涵到外延极为深刻的冲击,进入重大变革的历史时期。特别是材料和生命科学的发展,对分析化学提出了新的要求。精细化学品的崛起,已成为工农业、国防业和高科技开发不可缺少的物质基础,也给精细化学品的分析带来许多新的课题。分析化学从学科的角度,已吸收了现代物理学、化学、生物、电子、数学和计算机科学中最新的科学技术成就,这样就使分析化学发展成一门综合性科学——分析科学(Analytical Science)。这些论点也被越来越多的科学家所接受。色谱与波谱技术的联用,如:气-质(GC/MS)、液-质(HPLC/MS)等方法已被广泛应用。近年来超临界流体色谱(SFC)的发展弥补了GC法和HPLC法的部分缺点,更易实现与MS和IR的联用,市场上已有SFC/MS、SFC/FT-IR联用的商品仪器。这些新的分离方法和新的仪器联用技术使分离步骤简化,并能提供更灵敏、更准确、更丰富的结构信息,这就提高了解决复杂体系、复杂结构的能力。计算机进入剖析领域后,使剖析工作有了质的飞跃,引起了分析仪器的革命,如实验数据和图谱的处理、存储、检索等。近年来计算机专家系统在有机波谱结构剖析和推断中已有了显著的成绩,首先是建立了数据库,将已有的波谱与结构相关知识加以归纳、总结。然后,专家系统中的推理机又将数据库中提供的丰富知识和规律,进行逻辑推理和分析,提供可能的结构。这样对剖析工作起到良好的启示作用。

我国高校中第一个“分析科学系”已在武汉大学成立,第一份《分析科学学报》于1993年创刊,第一套《分析科学现代方法》丛书也已经出版。近年来国内已出版了以剖析为名的几本专著,如大连理工大学杨锦宗教授编著的《染料分析与剖析》(化学工业出版社,1987),朱普农先生等编著的《高分子材料剖析》(科学出版社,1988)。剖析技术已成为1992年“分析化学前沿讨论会”重点的选题之一。

精细化学品分析不仅仅是应用分析化学的基本理论和方法来解决精细化学品专业分析中的一些具体问题,它还面临着一系列新的挑战。例如,在一种防晒化妆品的研制和生产

过程中, 很重要的一个问题就是如何评价防晒产品抗紫外线效能。国外通行的做法是采用离体实验方法测定防晒护肤品的 SPF 值, 其理论基础是紫外分光光度法。但在实践上, 不同的紫外光谱区域 UV I 和 UV II 对皮肤的作用机理可能是不同的; 不同的制样方法和条件(防晒化妆品一般是一种不完全溶解的复配物)对测定结果也有影响; 最后由于皮肤老化机理是一个复杂的生物过程, 有关衰老机理至今尚未有统一的学说。所以, 精细化学品分析不单纯是一个分析或分析方法问题, 它涉及许多相邻近的学科。精细化学品分析学科的发展无疑给这些相邻近学科领域的发展带来巨大的利益。反过来, 这些相邻近学科领域的开拓也给精细化学品的分析带来许多新的课题和任务。

著名的长沙马王堆出土文物中防腐剂、各种织物及颜料的剖析, 为我国古代灿烂的科学技术与物质文明提供了有力的证据; 采用质子萤火方法对两千多年前的越王勾践的宝剑, 进行了不破坏分析, 揭示了我国古代冶金史上的辉煌篇章。国外一个有趣的例子是德国博物馆曾以 90 万马克收藏了所谓“历史珍品”的希特勒日记, 但通过剖析该日记本封背用的黏合剂, 发现系 20 世纪 60 年代才生产的聚乙烯吡咯烷酮类化学浆糊, 这场闹剧很快收场。

精细化学品分析作为一门学科, 它的巨大成就不仅仅表现在个别事例的辉煌上, 否则, 我们也只能看到它一些零零散散的发展。作为近代化学工程与工艺(也包括其他工程与工艺), 生产任何一种产品, 一般面临着三个问题, 第一是怎样生产, 即用什么样的原料工艺; 第二是生产规模, 用什么样的设备来实现; 第三是质量问题, 即分析和检测方法。这就好比一个鼎, 三足鼎立, 缺一不可, 才能得到一个有一定科技含量的产品。就分析测试方法本身而言, 世界通行的教科书, 通常都是以方法和手段来展开。早期的教科书, 一般分为重量分析、容量分析和仪器分析。容量分析中又分为酸碱滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定和络合滴定。仪器分析部分一般仅介绍电重量分析和比色分析。随着科学技术的发展, 特别是分析科学的提出, 分析化学已经走出化学。近代分析测试中已突出了分离方法的重要性。如 20 世纪 70 年代 Peter、Hayes 和 Hieftje 出版的一本《分析化学理论和实践》教科书, 已把书正名称作《化学分离和测定》。该书详细介绍了色谱理论和色谱方法。20 世纪 90 年代美国 Varian 公司推出 GC STAR3400、3600、3800 等新型气相色谱仪, 可永久安装并同时操作多达 3 个进样口和检测器, 并具有快速加热和快速冷却柱箱, 意味着大大缩短分析时间, 提高生产率。特别是 Saturn2000 台式离子阱气相色谱/质谱联用仪, 可同时连接 FID、ECD、TSD 和 PFPD 检测器, 如 PFPD 可对多达 28 种元素有很好的灵敏度和选择性。通过 Windows XP 下的系统软件, 全自动控制自动进样口以及气相色谱和质谱的操作和数据处理, 满足分离和测定的需要。

仪器分析方法与分析仪器的进步是相辅相成的。精细化学品分析中光谱分析方法也是经常应用的。除发射光谱和原子吸收光谱外, 近代光谱学方法早已突破了以 Beer-Lambert 为基础的比色分析的范畴, 按照电磁波波长递减的顺序, 应是核磁共振、远红外光谱、红外光谱、近红外光谱、可见光谱、紫外光谱、软 X 射线、X 射线荧光光谱及  $\gamma$  射线等。它们在精细化学品的结构分析与成分分析中都有很好的应用。仪器分析方法虽然有快速、灵敏的特点, 但是也不能完全迷信仪器分析方法, 在有些情况下, 普通的化学分析方法, 如化学分析显色对卤素离子、硫酸根、碳酸根等的鉴定仍是很有效的方法。

仪器分析也不总是与高昂的设备费用、复杂的物理测试过程相联系。有一些仪器分析



方法也是在一般精细化学品分析实验室中常见的，如基于电位分析的 pH 值测定仪、离子选择性电极和离子计、自动电位滴定仪以及电导分析仪等。

应当说明，精细化学品分析也不是包罗万象的百科全书。仅靠分析和测试的手段，也会遇到解决不了的复杂体系分离、测定和复杂结构鉴定的难题。这一方面是由于科学水平的发展的限制，另一方面也是由实际问题的多样性所致。例如，一种精细化工产品，在分析时某些关键的组分在合成、加工或贮存过程中已经发生了变化，部分消失或完全消失、失活；某些微量组分可能在分离中丢失，或分离得到的样品纯度不够，致使提供的信息不准确；最后，许多产品的性能还受其合成、加工、复配的工艺所限制，如前面提到的防晒化妆品的研制。再例如，一个高分子精细化学品还受到聚合物的立构规整度、支化度、相对分子质量的分布、结晶形态以及加入助剂在整体中的分布等影响。总之，一个材料的性质受到多方面成分与结构的影响，往往也不能完全由精细化学品分析所提供的信息和资料所决定。所以，在一些新材料、新的精细化学品的研制中，仅靠分析的手段是不够的，必须发挥多学科的综合作用。这就是哲学上所说的：分析与综合是矛盾的两个方面，是相辅相成的。它们既是对立的，又是统一的。一个精细化学品分析工作者，既要学习分析的方法，也要学习综合分析法，才有旺盛的生命力。精细化学品分析工作者不仅要学会在实验室里工作，更要关心科学技术的最新发展，关心工程和工艺前沿的最新成就！