



普通高等教育“十二五”部委级规划教材（本科）

仪器分析

张纪梅 主编 ◎

 中国纺织出版社



普通高等教育“十二五”部委级规划教材(本科)

仪器分析

张纪梅 主编



 中国纺织出版社

内 容 提 要

本书结合光学仪器发展现状,对紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱以及质谱等几部分内容进行了系统阐述。全书共分七章,第一章为绪论;第二章为紫外—可见吸收光谱,收集了作者多年积累的谱图近 90 个,供读者参考;第三章为红外光谱,列出了作者积累的一批表面活性剂及各种纤维谱图,可供纺织领域科研人员参考;第四章为核磁共振;第五章为质谱;第六章为综合解析,除了列举了六个综合解析例题外,还增加了进口锦纶帘子线油剂的剖析部分,可供从事结构解析研究人员参考;第七章为实验,可为高校教师的实验教学提供方便。本书书后还附有习题答案,方便自学。

本书可作为高等学校应用化学、化学工程与工艺、制药工程以及轻化工程专业教材,也适用于广大科研人员进行仪器分析时参考,对于从事产品检测、分析的专业技术人员也具有重要的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/张纪梅主编. —北京:中国纺织出版社,2013. 6
普通高等教育“十二五”部委级规划教材·本科
ISBN 978-7-5064-9650-6

I. ①仪… II. ①张… III. ①波谱分析—高等学校—
教材 IV. ①0657. 61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 067846 号

策划编辑:朱萍萍 责任编辑:范雨昕 责任校对:余静雯
责任设计:李 然 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行
地址:北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码:100124
邮购电话:010-67004461 传真:010-87155801
<http://www.c-textilep.com>
E-mail:faxing@c-textilep.com
三河市华丰印刷厂印刷 各地新华书店经销
2013 年 6 月第 1 版第 1 次印刷
开本:787×1092 1/16 印张:20.5
字数:376 千字 定价:42.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

本教材编委会

顾问:崔永芳

编委:(按章节顺序)

张纪梅 梁小平 王会才 王立敏

代 昭 许世超

出版者的话

《国家中长期教育改革和发展规划纲要》中提出“全面提高高等教育质量”，“提高人才培养质量”。教高[2007]1号文件“关于实施高等学校本科教学质量与教学改革工程的意见”中，明确了“继续推进国家精品课程建设”，“积极推进网络教育资源开发和共享平台建设，建设面向全国高校的精品课程和立体化教材的数字化资源中心”，对高等教育教材的质量和立体化模式都提出了更高、更具体的要求。

“着力培养信念执著、品德优良、知识丰富、本领过硬的高素质专业人员和拔尖创新人才”，已成为当今本科教育的主题。教材建设作为教学的重要组成部分，如何适应新形势下我国教学改革要求，配合教育部“卓越工程师教育培养计划”的实施，满足应用型人才培养的需要，在人才培养中发挥作用，成为院校和出版人共同努力的目标。中国纺织服装教育协会协同中国纺织出版社，认真组织制订“十二五”部委级教材规划，组织专家对各院校上报的“十二五”规划教材选题进行认真评选，力求使教材出版与教学改革和课程建设发展相适应，充分体现教材的适用性、科学性、系统性和新颖性，使教材内容具有以下三个特点：

(1) 围绕一个核心——育人目标。根据教育规律和课程设置特点，从提高学生分析问题、解决问题的能力入手，教材附有课程设置指导，并于章首介绍本章知识点、重点、难点及专业技能，增加相关学科的最新研究理论、研究热点或历史背景，章后附形式多样的思考题等，提高教材的可读性，增加学生学习兴趣和自学能力，提升学生科技素养和人文素养。

(2) 突出一个环节——实践环节。教材出版突出应用性学科的特点，注重理论与生产实践的结合，有针对性地设置教材内容，增加实践、实验内容，并通过多媒体等形式，直观反映生产实践的最新成果。

(3) 实现一个立体——开发立体化教材体系。充分利用现代教育技术手段，构建数字教育资源平台，开发教学课件、音像制品、素材库、试题库等多种立体化的配套教材，以直观的形式和丰富的表达充分展现教学内容。

教材出版是教育发展中的重要组成部分，为出版高质量的教材，出版社严格甄选作者，组织专家评审，并对出版全过程进行跟踪，及时了解教材编写进度、编写质量，力求做到作者权威、编辑专业、审读严格、精品出版。我们愿与院校一起，共同探讨、完善教材出版，不断推出精品教材，以适应我国高等教育的发展要求。

中国纺织出版社
教材出版中心

前言

仪器分析作为确定有机化合物结构的重要手段,与常规的化学分析相比具有微量、快速、准确等优点。随着现代科学的飞速发展,仪器分析已成为化学、化工工作者必须掌握的重要技术。

应用仪器分析方法对未知化合物结构进行分析,在剖析、研究、开发新型纺织材料、纺织助剂等各种有机化合物过程中,表现出其独到的作用和使用价值。仪器分析的方法包括许多近代技术,内容丰富,发展迅速。鉴于篇幅有限,本书编写的宗旨是引导初学者入门,为进一步深入学习打下必要的基础。希望通过对本书的学习,使读者掌握仪器分析的简单原理,能够识别简单的谱图,初步掌握运用仪器分析方法综合解析有机化合物结构的方法。本书编排力求简明扼要,由浅入深,运用实例,便于自学。每章附有习题,书后附有仪器分析中常用的图表,数据可供查找,还附有一些例图可供参考。为了方便教学,本书在第七章编入了课程实验。本书除可用作高等院校本科生教材外,也可供化学化工专业学生及从事化学化工科研及分析工作者参考。

本书前言由张纪梅编写,第一章由张纪梅和梁小平共同编写,第二章由梁小平编写,第三章由张纪梅和王会才共同编写,第四章由王立敏编写,第五章由代昭编写,第六章由许世超编写,第七章实验部分由上述老师共同编写。

本书编写过程中得到了天津工业大学和中国纺织出版社的大力支持。在此,表示由衷地感谢。由于编者的学识和水平有限,疏漏之处恳请读者批评指正。

张纪梅

2012年9月于天津工业大学

课程设置指导

课程名称:仪器分析

适用专业:应用化学、化学工程与工艺、制药工程、轻化工程

总学时:60 学时

课程性质:本课程是应用化学、化学工程与工艺、制药工程及轻化工程专业的专业主干课,是必修课。

课程目的:

本课程教学的任务主要是讲授紫外光谱、红外光谱、核磁共振和质谱的基本理论与一般分析方法。通过对本课程的学习,使学生能掌握有机化合物结构波谱分析的基本概念、基本原理和基本方法,并能应用波谱法进行简单的有机化合物的结构分析。培养学生分析问题和解决问题的能力,为今后毕业论文和工作奠定必要的理论基础。

课程教学基本要求:

教学环节包括课堂教学、作业、课堂练习、考试及实验。通过各个教学环节,培养学生对所学知识的理解和应用能力,能够独立操作仪器设备,独立解析各种谱图。

1. 课堂教学

在讲授基础知识的同时,以教师科研中运用的实际例子来系统讲授各种谱图的绘制过程及解析过程,及时更新各种分析仪器的动态;详细介绍各章节涉及的专业术语及基本概念。

2. 课程实验

结合课堂内容及学校已有的仪器设备,开设仪器分析实验。通过实验,让学生加深对课程内容的理解,了解各种分析仪器的原理、组成,掌握谱图的制作过程,并学会独立解析谱图。

3. 考核

采用课堂练习、阶段性测验进行阶段性总结,以期末考试作为全面考核。考核形式以闭卷为主。题型一般包括:填空题、判断题、简答题和综合解析题。其中综合解析题所占比例最大,最多可达到 50%,这部分主要考核学生的解图能力,这也是以后实际工作中所需要的。

课程设置指导

教学分配学时

章 数	讲授内容	学时分配
第一章	绪论	2
第二章	紫外—可见吸收光谱	6
第三章	红外光谱	12
第四章	核磁共振波谱	10
第五章	质谱	10
第六章	综合解析	4
第七章	实验	16
合 计		60

目录

第一章 绪论	001
一、光与原子、分子的相互作用	001
二、电子能级与分子轨道	003
三、电磁波的基本性质和分类	004
四、朗伯—比尔定律	005
第二章 紫外—可见吸收光谱	007
第一节 紫外—可见吸收光谱的基本原理	007
一、紫外—可见光的波段	007
二、电子跃迁的类型	007
三、紫外—可见光谱仪	009
四、紫外可见光谱图	010
五、常用术语和吸收带	011
第二节 有机化合物的紫外光谱	013
一、饱和的有机化合物	013
二、非共轭的不饱和化合物	013
三、共轭体系的化合物	014
四、芳香族化合物	015
第三节 不饱和化合物吸收波长的经验方法计算	016
一、共轭烯吸收的计算值	016
二、 α, β -不饱和醛、酮、酸、酯吸收的计算值	018
三、苯的多取代 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COX}$ 型衍生物吸收的计算值	020
第四节 紫外光谱的解析和应用	021
一、紫外光谱的解析	021
二、定性分析	021
三、定量分析	023
四、紫外光谱的应用	023
思考题和习题	026

参考文献	030
第三章 红外光谱	031
第一节 基本概念	031
一、红外光谱区域	031
二、分子振动与红外光谱的产生	032
三、红外光谱的表征方法	037
四、分子的振动与基团的特征频率	038
第二节 影响频率位移和谱图质量的因素	056
一、影响频率位移的因素	056
二、影响谱图质量的因素	058
第三节 红外光谱图的解析	059
一、红外光谱的特征区与指纹区	059
二、红外解析的三要素	059
三、红外光谱的解析步骤	060
四、例题分析	061
第四节 红外光谱的应用	064
一、已知化合物的确认	064
二、异构体的鉴定	064
三、未知物结构的测定	066
四、红外光谱的定量分析	070
五、红外光谱在纺织工业中的应用	073
六、红外光谱在聚合物结构研究中的应用	082
七、红外光谱在表面活性剂结构分析中的应用	086
第五节 红外光谱仪	092
一、红外光谱仪的发展	092
二、色散型红外光谱仪	093
三、傅里叶变换红外光谱仪	093
四、红外光谱的制样技术	096
第六节 激光拉曼光谱简介	097
一、光的散射	097
二、拉曼光谱选律	099
三、拉曼光谱的特性	100
四、拉曼光谱仪和制样技术	100
思考题和习题	101
参考文献	115

第四章 核磁共振波谱	116
第一节 核磁共振基本原理	116
一、原子核的自旋与磁矩	116
二、核磁共振	117
三、核磁共振谱仪简介	119
四、核磁共振波谱的测定	121
第二节 化学位移及其影响因素	122
一、电子屏蔽效应	122
二、化学位移	123
三、影响化学位移的因素	124
四、各类质子的化学位移计算	128
五、常见结构的化学位移	133
第三节 自旋偶合与裂分	135
一、自旋—自旋偶合机理	135
二、 $n+1$ 规律	136
三、峰面积与氢核数目	137
四、核的等价性	137
五、偶合常数与分子结构的关系	138
六、特殊峰形、苯环氢	142
七、氢核交换	143
第四节 核磁共振氢谱解析	143
一、简化谱图的方法	143
二、 ^1H -NMR 谱解析一般程序	146
三、 ^1H -NMR 谱解析实例	148
四、 ^1H -NMR 谱图检索	150
第五节 ^{13}C -NMR 波谱	150
一、 ^{13}C -NMR 的特点	150
二、 ^{13}C 谱的化学位移及影响因素	151
三、 ^{13}C -NMR 中的自旋—自旋偶合	153
四、 ^{13}C -NMR 中的去偶技术	154
五、各类碳核的化学位移范围	155
思考题和习题	157
参考文献	162
第五章 质谱	163
第一节 质谱的基本原理	163

一、质谱仪及其工作原理	163
二、质谱的表示方法	165
三、质谱仪的分辨率	166
四、质谱的测定	166
第二节 分子离子峰及化合物分子式的确定	169
一、分子离子峰及其形成	169
二、分子离子峰强度与分子结构的关系	169
三、分子离子峰的识别	170
四、分子式的确定	171
第三节 碎片离子峰及亚稳离子峰	172
一、裂解方式及其表示方法	173
二、开裂类型及其规律	174
三、亚稳离子峰	176
第四节 质谱解析	177
一、解析程序	177
二、质谱例图与解析例	178
思考题和习题	191
参考文献	195
 第六章 综合解析	196
第一节 综合解析的概述	196
一、综合解析的初步知识	196
二、综合解析的一般步骤	196
三、综合解析前的初步分析	197
第二节 综合解析例题	198
第三节 进口锦纶帘子线高速纺油剂(FDY)的剖析	208
一、初步分析	208
二、FDY 的分离	211
三、FDY 剖析的结论	215
思考题和习题	215
参考文献	224
 第七章 实验	225
实验一 有机化合物的紫外—可见吸收光谱及溶剂效应	225
实验二 紫外—可见分光光度法测定苯酚	226
实验三 红外光谱实验	228

实验四 核磁共振波谱的测定	229
思考题	231
附录	232
附录一 紫外—可见参考光谱	232
附录二 常见的碎片离子	243
附录三 从分子离子脱去的常见碎片	245
附录四 贝农表	246
习题答案	310

第一章 绪论

学习要求:

1. 了解电磁波以及分子轨道的概念。
2. 掌握电磁波的基本性质及分类。
3. 熟练运用郎伯—比尔定律。

一、光与原子、分子的相互作用

(一)光的二象性

光具有波动性和微粒性,又称光的二象性。光的波动可以解释光的传播,而光的微粒性可以解释光与原子、分子的相互作用。

满足波动性的关系式为:

$$\nu\lambda=c \quad (1-1)$$

式中: ν 为频率(Hz); λ 为波长(nm); c 为光速, $c=3.0\times 10^8\text{m/s}$ 。

$$\nu=\frac{1}{\tau}, \tau \text{ 为周期(指完成一周波所需时间,单位,s/周)}。$$

$$\bar{\nu}=\frac{1}{\lambda}, \bar{\nu} \text{ 为波数(指 1cm 中波的数目,单位,cm}^{-1}\text{)}。$$

光也可看作是高速运动的粒子,即光子或光量子。它具有一定的能量,满足普朗克方程式:

$$E=h\nu \quad (1-2)$$

式中: E 为光子能量; ν 为光的频率; h 为普朗克常数, $h=6.63\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ 。

综合光的波动性与微粒性可得:

$$E=hc/\lambda \quad E=hc\bar{\nu} \quad (1-3)$$

即光的能量与相应的光的波长成反比,与波数及频率成正比。

(二)电磁波谱

按各种电磁辐射的波长或频率的大小顺序进行排列即得到电磁波谱。根据能量的高低,可将电磁波谱分为高能辐射区、中能辐射区和低能辐射区。

1. 高能辐射区 包括 γ 射线和 X 射线区,高能辐射的粒子性比较突出。

2. 中能辐射区 包括紫外区、可见光区和红外区,由于对这部分辐射的研究和应用要使用一些共同的光学试验技术,例如,用透镜聚焦、用棱镜或光栅分光等,故称此光谱区为光学光谱区。

3. 低能辐射区 包括微波区和射频区,通常称为波谱区。

光学分析涉及所有波谱区,但用得最多的还是光学光谱区,它是光学分析最重要的光谱区域。

(三)分子吸收光能后的变化

根据量子理论,原子或分子的能量是量子化的。其具有的能量叫原子或分子的能级。当原子或分子吸收一定波长的光线后,可由低能级向高能级跃迁,如图 1-1 所示。

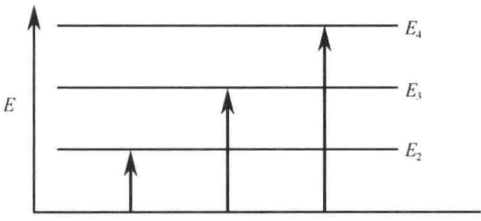


图 1-1 能级跃迁示意图

当连续光源通过棱镜或光栅时,光线可被分解为各个波长的组分。这些不同波长的光,只有当电磁波的能量与原子或分子中两能级之间的能量差相等时,原子或分子才可能吸收该电磁波的能量。若两能级间能量差用 ΔE 表示,则:

$$\Delta E_{2,1} = E_2 - E_1 = h\nu \tag{1-4}$$

$$\Delta E_{4,1} = E_4 - E_1 = h\nu' \tag{1-5}$$

由于不同类型的原子、分子有不同的能级间隔,吸收光子能量和波长也不同,因而可得到不同的吸收光谱。

分子能量由许多部分组成,分子的总能量如用 E_T 表示,则:

$$E_T = E_0 + E_t + E_e + E_v + E_r$$

式中: E_0 为零点能,是分子内在的能量,它不随分子运动而改变; E_t 为分子平均动能,是温度的函数,它的变化不产生光谱; E_e 为电子能量; E_v 为振动能量; E_r 为转动能量。

后三种能量都是量子化的,它们与光谱有关。三种能量的关系如图 1-2 所示。

由图 1-2 可见, $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$,一般 ΔE_e 为 $1 \sim 29\text{eV}$ ($1\text{eV} = 9.65 \times 10^4 \text{J/mol}$), ΔE_v 为 $0.05 \sim 1.0\text{eV}$, ΔE_r 更小。分子吸收不同能量的光后产生不同的跃迁,分子吸收光能后的变化情况如表 1-1 所示。

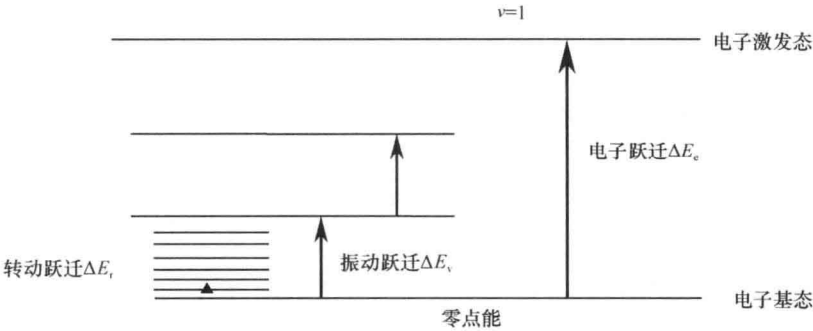


图 1-2 双原子分子能级示意图

表 1-1 分子吸收光能后的变化情况

波长/nm		10	10^3	10^6	10^8	10^{11}
波数/cm ⁻¹		10^8	10^4	10	10^{-1}	10^{-4}
能量	eV	124	1.24	1.24×10^{-3}	1.24×10^{-5}	1.24×10^{-8}
	J · mol ⁻¹	1.20×10^7	1.20×10^5	1.20×10^2	1.20	1.20×10^{-3}
电磁波区域		X 射线区	紫外光可见区	红外区	微波区	无线电波区
分子吸收能量后的变化		分子内层电子跃迁	分子价电子跃迁	原子间的振动和转动动能及跃迁	分子中的转动动能	自旋核在特定磁场中的跃迁
光谱类型		电子光谱	振动光谱	转动光谱	自旋核跃迁光谱(核磁共振)	

二、电子能级与分子轨道

原子中有电子能级,分子中也有电子能级,分子中的电子能级即分子轨道。分子轨道是原子轨道的线性组合,由组成分子的原子轨道相互作用形成的。当两个原子轨道相互作用形成分子轨道时,一个分子轨道比原来的原子轨道能量低,叫做成键轨道;另一个分子轨道比原子轨道能量高,叫做反键轨道。根据其成键方式可分为 σ 轨道、 π 轨道及 n 轨道。

σ 轨道是指围绕键轴对称排布的分子轨道(形成 σ 键)。 π 轨道是指围绕键轴不对称排布的分子轨道(形成 π 键)。 n 轨道也叫未成键轨道或非键轨道,即在构成分子轨道时,该原子轨道未参与成键(是分子中未共用电子对)。

σ 轨道相互作用时,只能形成 σ 键。 p 轨道相互作用时,据其方向和重叠情况可形成能量较低的 σ 键(两个 p 轨道头尾相接,电子云重叠较多、能量低、体系比较稳定),又可能形成能量较高的 π 键(两个 p 轨道电子云从侧面交盖、重叠较少,能量较高、体系稳定性较差)。不饱和化合物中各种不同分子轨道的电子能级具有的能量情况如图 1-3 所示。

图中, σ 为成键轨道, σ^* 为反键轨道, π 为成键轨道, π^* 为反键轨道, n 为非键轨道。 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量最大,而 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量较小,其各种不同跃迁所需能量大小为:

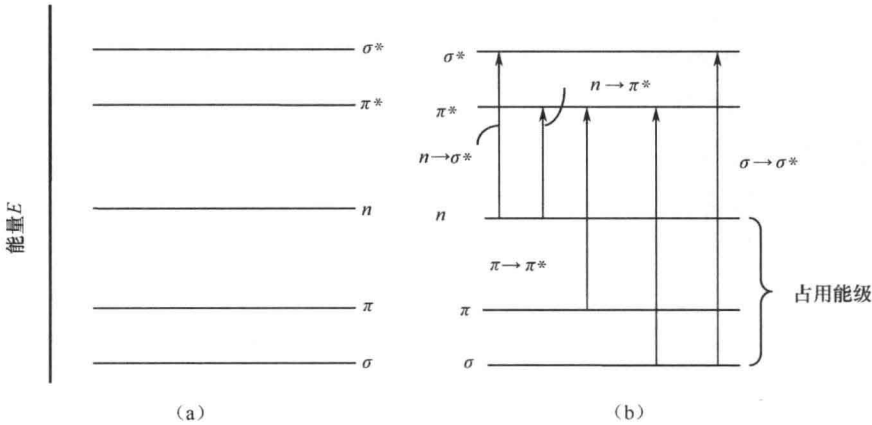


图 1-3 含杂原子不饱和化合物电子能级及跃迁

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

饱和烃分子中只有 σ 键,电子只能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。不饱和分子中既有 σ 键电子,又有 π 键电子,故既可发生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,又可发生 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 跃迁。含有杂原子的不饱和化合物,当 p 、 π 共轭时可产生各种跃迁;当 p 、 π 不共轭时,不产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,可发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。

电子跃迁的类型不同,实现这种跃迁所需的能量不同,故吸收光的波长不同。跃迁需要能量越大则吸收光波长越短,电子跃迁最大吸收峰的波长($\lambda_{\max}$)也越小。各类型电子跃迁的最大吸收峰波长见表 1-2。

表 1-2 各类型电子跃迁的最大吸收峰波长

跃迁类型	$\lambda_{\max}/\text{nm}$
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	~ 150
$n \rightarrow \sigma^*$	~ 200
$\pi \rightarrow \pi^*$	~ 200
$n \rightarrow \pi^*$	$200 \sim 400$

三、电磁波的基本性质和分类

一种以巨大速度通过空间,不需要以任何物质作为传播媒介的能量形式,称为电磁波。在整个电磁辐射范围内,按波长或频率的大小顺序排列,即为电磁波谱(表 1-1)。

物质是运动的体系。组成物质的各种分子、质子、原子核、核外电子等都在不同能级作不同形式运动,每一种粒子都具有一定的能量,而能量是量子化的,它们吸收外能后,从较低的能级 E_1 跃迁到较高的能级 E_2 。因此每个粒子只吸收能量等于相应能级差 ΔE 的外能,而对不等于 ΔE 的外能则不吸收。

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \tag{1-6}$$

式中: λ 为波长,其单位有微米(μm)、纳米(nm)、埃($\text{\AA}$)等,其关系为: $1\text{nm} = 10^{-7}\text{cm} = 10\text{\AA}$; ν 为频率,通常表示在每秒内经过某一点的波数,其单位是 Hz 。表示频率的另一种方法是波数,即 1cm 长度内所含光波的个数,单位为 cm^{-1} ,即为波长的倒数; E 表示电磁波的能量大小,由于 $E = h\nu$ 中的普朗克常数为 $6.63 \times 10^{-27}\text{erg} \cdot \text{s}$ (尔格·秒),故 E 的单位通常为尔格,但尔格不是法定计量单位应换算成 J (焦耳)(普朗克常数单位为 $\text{J} \cdot \text{s}$)或电子伏(eV)。

如果外能是由电磁波提供的,那么这个粒子就只吸收能量为 ΔE 的电磁波。因此物质对电磁波的吸收是选择性的。

电磁波的能量与频率成正比,与波长成反比,波长越短或频率越高能量就越大。因此电子跃迁所吸收的电磁波是吸收光谱中频率最高(波长最短)的,即紫外光和可见光。紫外—可见光的能量相当于分子中价电子跃迁所需能量的能级。由于电子状态能远大于振动能及转动能,因此分子从电子能级的基态跃迁到激发态时,伴随有振动、转动能级的跃迁。