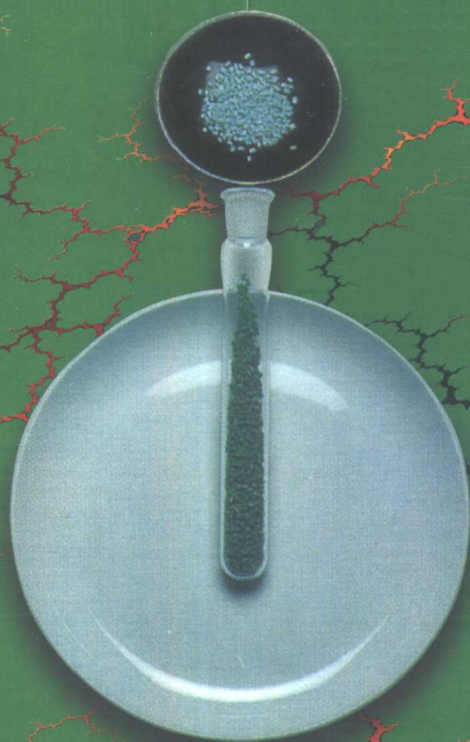


波谱分析 在精细化工中的应用

彭勤纪 王璧人 编著



中国石化出版社

波谱分析 在精细化工中的应用

彭勤纪 王璧人 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了四种波谱技术在精细化工产品分析中的应用。前四章从实用角度出发,阐述了红外光谱、紫外-可见光谱、核磁共振波谱和质谱的基本原理。第五章介绍了它们在精细化工品分析中的应用,包括烷烃、烯烃、芳烃和杂环化合物异构体的鉴定,某些典型化合物的谱图特征及解析,化学反应和反应动力学研究,混合物的定性定量分析以及常用溶剂和助剂的波谱特征。由于表面活性剂的快速发展和在工农业生产中的广泛应用,在第六章专门介绍了各类表面活性剂的核磁共振、红外光谱和质谱的波谱特征,涉及非离子、阴离子、阳离子和两性表面活性剂,并列举了一些混合物鉴定实例。

本书内容为作者多年教学经验和工作成果的总结,引用的谱图大部分是在本校仪器上测定的。为了内容较为完整,部分引用了一些专著和文献中的实例。首次把精细化工品中的一些重要和典型化合物的各种波谱列在一起进行解析更增加了它的实用性。本书适用于从事化学化工工作的科技人员,也可作为高等学校相关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

波谱分析在精细化工中的应用/彭勤纪,王璧人编著.
—北京:中国石化出版社,2001
ISBN 7-80164-061-6

I. 波… II. ①彭…②王… III. 波谱分析-应用-精细化工
IV. TQ064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 26028 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168 毫米 32 开本 16 印张 429 千字 印 1—3000

2001 年 6 月第 1 版 2001 年 6 月第 1 次印刷

定价:30.00 元

前 言

精细化工品在近二十年得到了迅速发展。它品种繁多,涉及面广,同时具有产品更新换代快,对产品质量和性能要求严等特点。在精细化工生产中需要对产品的中间过程及反应终点进行控制,对产品进行结构和纯度分析,其中经常会遇到产品的定性定量分析问题。尽管现在已有许多化学及物理的分析方法可用,但用先进的波谱技术可以提供更为直接和准确的化合物结构信息,并对研究反应机理和反应动力学很有帮助。在波谱技术中,紫外-可见光谱(UV-Vis)、红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)和质谱(MS)在国内已相当普及,它们各具特点,从不同角度阐明分子结构。特别是后两种技术,近年来迅猛发展,成为化工化学工作者不可或缺的有力工具。

本书的第一至第四章分别介绍了以上四种波谱技术的基本原理和应用。考虑到本书的实用性,每章的内容介绍都简明扼要,对于初学者可以由浅入深,逐渐掌握波谱技术的应用。对于有关专业的师生可作为教学和实用参考书。

第五、第六两章为波谱技术在精细化工品分析中的具体应用,其中大部分内容为作者的研究工作。大连理工大学精细化工国家重点实验室等提供了大量的分析测试样品,为谱图测试提供了方便条件。由于作者的工作经历和研究水平以及本书篇幅的限制,不可能涉及到精细化工品的每个方面,主要目的是提供一些典型精细化工品的谱图,以填补当前国内外这方面资料的不足。同时也提供一些有关精细化工产品常用的分析方法,以便读者举一反三,在实际工作中进行对比分析,用于各自的研究课题中。

需要指出的是，在核磁共振波谱专业中化学位移的单位是 ppm，这是国内外仍在广泛使用的表示方法，用以与 Hz 相区分。为使读者能更好地参阅专业文献，在核磁共振谱图的化学位移坐标一律用“ δ ”表示，文中有关化学位移的数字凡未注明 Hz 者均指 ppm。

本书第一章红外光谱和第四章质谱由王璧人教授撰写；质谱中有关大气压离子化技术和应用中有关的质谱谱图由张蓉工程师撰写和提供；第二章紫外可见光谱和第三章核磁共振波谱由彭勤纪教授撰写；第五、六章两章由作者共同完成。全书由彭勤纪教授进行了统编和校订。

在本书的编写过程中，张华副教授参与了红外光谱样品的测试和谱图绘制工作，高昆玉教授和姚蒙正教授对本书的撰写工作给予很大支持和鼓励，董振温教授在质谱测试，靳焜工程师和刘辉博士在谱图绘制等方面给予了很多帮助，在此表示深切的谢意。

由于作者水平所限，本书中难免有错误和不当之处，敬请读者指正。

作 者

大连理工大学化工学院分析中心
大连理工大学精细化工国家重点实验室

目 录

第一章 红外光谱	(1)
1.1 概述	(1)
1.1.1 红外光谱的功能	(1)
1.1.2 红外光谱基本知识	(2)
1.2 分子振动与基团特征频率	(5)
1.2.1 双原子分子的振动	(5)
1.2.2 多原子分子的振动	(7)
1.2.3 常见基团的特征频率	(8)
1.2.4 影响频率位移的因素	(56)
1.3 红外光谱的解析	(61)
1.3.1 特征区与指纹区	(61)
1.3.2 红外光谱图解析步骤	(62)
1.3.3 红外光谱解析实例	(64)
1.4 定量分析	(69)
参考文献	(73)
第二章 紫外-可见吸收光谱	(75)
2.1 基本知识	(75)
2.1.1 紫外-可见吸收光谱的范围	(75)
2.1.2 朗伯一比耳定律	(75)
2.1.3 紫外—可见分光光度计	(76)
2.1.4 溶剂	(77)
2.2 基本原理	(78)

2.2.1	紫外-可见吸收光谱的产生	(78)
2.2.2	电子能级跃迁类型	(79)
2.2.3	溶剂对紫外光谱的影响	(81)
2.2.4	基团分类	(81)
2.3	重要有机化合物的紫外-可见吸收光谱	(82)
2.3.1	共轭烯烃和伍德沃特-菲希规则	(82)
2.3.2	非共轭羰基化合物	(84)
2.3.3	α, β -不饱和羰基化合物	(85)
2.3.4	芳香族化合物	(87)
2.4	定量分析	(93)
2.4.1	单组分的定量分析	(93)
2.4.2	双组分混合物的定量分析	(93)
2.5	紫外-可见光谱在结构测定中的应用	(94)
2.5.1	用最大吸收波长鉴定异构体	(94)
2.5.2	互变异构的测定	(95)
2.5.3	解离平衡的研究	(96)
2.5.4	有机化合物 pK_a 值的光谱测定	(98)
	参考文献	(99)
第三章	核磁共振波谱	(100)
3.1	核磁共振基本原理	(100)
3.1.1	原子核的磁性质	(100)
3.1.2	自旋核的进动和核磁共振	(102)
3.2	饱和和弛豫	(104)
3.2.1	饱和	(104)
3.2.2	自旋-晶格弛豫	(105)
3.2.3	自旋-自旋弛豫	(105)
3.3	核磁共振谱仪和实验技术	(106)
3.3.1	核磁共振谱仪	(106)
3.3.2	样品准备及测定	(106)

3.4	质子核磁共振波谱	(108)
3.4.1	化学位移及其表示方法	(109)
3.4.2	自旋-自旋偶合和偶合裂分	(111)
3.4.3	影响质子化学位移的因素	(114)
3.4.4	化学位移与分子结构的关系	(119)
3.4.5	核磁共振的定量分析	(129)
3.4.6	自旋偶合体系及谱图分类	(130)
3.5	碳-13 核磁共振谱	(142)
3.5.1	^{13}C NMR 谱的特点	(142)
3.5.2	^{13}C NMR 实验技术	(143)
3.5.3	^{13}C 化学位移与分子结构的关系	(148)
3.5.4	自旋偶合	(158)
3.5.5	核磁共振谱图解析的辅助方法	(160)
3.6	^{31}P , ^{29}Si 和 ^{15}N NMR 的特点及应用	(168)
3.6.1	^{31}P NMR 的特点及应用	(168)
3.6.2	^{29}Si NMR 的特点及应用	(173)
3.6.3	^{15}N NMR 谱的特点及应用	(179)
	参考文献	(183)
第四章	有机质谱	(186)
4.1	质谱的基本原理	(186)
4.1.1	质谱计	(186)
4.1.2	质谱的基本原理	(201)
4.1.3	质谱的表示方法	(202)
4.1.4	质谱仪的分辨率	(206)
4.2	质谱中的离子	(207)
4.2.1	分子离子	(207)
4.2.2	碎片离子	(218)
4.2.3	阳离子断裂的分类	(222)
4.2.4	亚稳离子	(235)

4.2.5	多电子离子	(237)
4.2.6	负离子	(237)
4.3	重要有机化合物的质谱	(238)
4.3.1	烃类	(238)
4.3.2	醇类	(244)
4.3.3	醚类	(248)
4.3.4	羰基化合物	(250)
4.3.5	胺类	(257)
4.3.6	有机卤化物	(259)
4.4	质谱的应用	(260)
4.4.1	确定相对分子质量和分子式	(260)
4.4.2	质谱用于结构鉴定	(264)
	参考文献	(269)
第五章	波谱分析在精细化工中的应用	(270)
5.1	异构体的鉴定	(271)
5.1.1	烷烃异构体	(271)
5.1.2	烯烃异构体	(275)
5.1.3	芳烃异构体	(281)
5.1.4	吡啶酮衍生物的互变异构和解离平衡	(284)
5.2	官能团与结构鉴定	(290)
5.2.1	鉴定官能团与合成化合物的结构	(290)
5.2.2	未知物的结构鉴定实例	(295)
5.3	某些典型化合物的谱图特征及解析	(300)
5.3.1	取代苯衍生物	(300)
5.3.2	偶氮染料	(308)
5.3.3	蒽醌类化合物	(321)
5.3.4	均四嗪液晶染料	(325)
5.3.5	2-芳基硫杂脯氨酸	(329)
5.4	化学反应与反应动力学研究	(337)

5.4.1	判断化学反应进程	(337)
5.4.2	反应机理的研究	(338)
5.4.3	反应动力学研究	(340)
5.5	混合物的定性定量分析	(353)
5.5.1	红外差谱技术	(354)
5.5.2	多组分化合物的核磁共振波谱分析	(357)
5.5.3	气相色谱-质谱(GC-MS)联用	(359)
5.5.4	气相色谱-红外光谱(GC-FTIR)联用	(360)
5.5.5	高效液相色谱-核磁共振波谱 (HPLC-NMR)联用	(364)
5.5.6	有机化合物结构的自动解析	(366)
5.6	常用溶剂和助剂的波谱特征	(367)
5.6.1	石油醚	(367)
5.6.2	芳香油	(369)
5.6.3	甲乙酮	(371)
5.6.4	四氢呋喃	(372)
5.6.5	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	(372)
5.6.6	<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺	(373)
5.6.7	环丁砜	(374)
5.6.8	三乙醇胺	(375)
5.6.9	二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)	(376)
5.6.10	油酸(顺-9-十八烯酸)	(377)
5.6.11	松香	(379)
5.6.12	羊毛脂	(381)
	参考文献	(383)
第六章	典型表面活性剂的波谱	(387)
6.1	非离子表面活性剂	(387)
6.1.1	脂肪醇聚氧乙基醚	(387)
6.1.2	烷基酚聚氧乙基醚	(392)

6.1.3	聚乙二醇脂肪酸酯	(397)
6.1.4	甘油脂肪酸酯	(401)
6.1.5	甘油酯聚氧乙基醚	(407)
6.1.6	山梨醇酐脂肪酸酯	(415)
6.1.7	聚氧乙基山梨醇酐脂肪酸酯(Tween-80)	(421)
6.1.8	油酸脂肪醇酯	(424)
6.1.9	脂肪酸二乙醇酰胺	(428)
6.1.10	烷基多糖苷	(434)
6.1.11	聚丙二醇聚乙二醇醚	(436)
6.2	阴离子表面活性剂	(442)
6.2.1	羧酸盐	(442)
6.2.2	硫酸酯钠盐	(443)
6.2.3	磺酸盐	(449)
6.2.4	烷基磷酸酯	(458)
6.3	阳离子表面活性剂	(467)
6.3.1	氧化胺	(467)
6.3.2	十二烷基聚氧乙基醚	(470)
6.3.3	季铵盐类型阳离子表面活性剂	(472)
6.4	两性表面活性剂	(479)
6.4.1	氨基酸型	(479)
6.4.2	<i>N</i> -烷基甜菜碱型(内铵盐型)	(481)
6.4.3	咪唑啉型	(483)
6.5	混合物结构鉴定实例	(486)
6.5.1	膏状净手剂	(486)
6.5.2	金属清洗上光剂的结构鉴定	(487)
6.5.3	淬火剂聚丙二醇聚乙二醇醚	(489)
6.5.4	分子膜清洗剂	(493)
6.5.5	“白蜡”的分析	(499)
参考文献		(501)

第一章 红外光谱

1.1 概 述

红外光谱^[1-18]具有测定方法简便、迅速、所需试样量少，得到的信息量大的优点，而且仪器价格比核磁共振谱和质谱便宜，因此红外光谱在结构分析中得到广泛的应用。

红外光谱主要用于有机和无机物的定性和定量分析，其应用领域十分广泛：如石油化工、高聚物(塑料、橡胶、合成纤维)、纺织、农药、医药、环境监测、矿物甚至司法鉴定等。近二十年来精细化工发展很快，红外光谱是分析鉴定精细化工产品的有力工具。

1.1.1 红外光谱的功能

1. 鉴定有机物官能团

根据特征吸收峰的位置和强度可鉴定有机物分子所含的化学键和官能团，推断化合物属于饱和或不饱和，是脂肪族还是芳香族？是否含有双键、叁键、羟基(OH)、氨基(NH、NH₂)或羰基(C=O)等。

2. 推断分子结构

根据存在的化学键和官能团以及其他结构信息，通过与标准谱图的对比推断分子结构，进行定性分析。

3. 定量分析

红外光谱适用于一些异构体和特殊体系的定量分析，它们的红外光谱尤其是指纹区的光谱各有特征，因此可利用各自特征吸收峰的强度定量。

4. 鉴定无机化合物

不要认为红外光谱只能鉴定有机物，它也是鉴定无机物很好

的手段之一，例如络合物的研究，地矿科学的研究也普遍采用红外光谱。

无机化合物的红外光谱是酸根离子的特征。对其特征性和规律性的研究不及有机化合物成熟，不过有些无机物的特征却是很明显的，例如 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 。它们结构上的差异仅仅是所带结晶水的多少不同，可红外光谱有较大差异，很容易区分它们。

1.1.2 红外光谱基本知识

1. 各种光谱区域(图 1-1)

γ -射线	X-射线	紫外	可见	近红外	中红外	远红外	微波
	10^{-5}	0.2	0.4	0.7	2.5	25 200	$\lambda/\mu\text{m}$

图 1-1 各种光谱区域示意图

光是电磁波的一种，红外光与 X 光、紫外光、可见光以及无线电波一样都是一种电磁波，不过它们的波长不同而已。红外光是一种波长大于可见光的电磁波。

红外光区可分作三个区域：近红外区波长范围 $0.7 \sim 2.5\mu\text{m}$ ，其波长靠近可见光故称为近红外，低能量的电子跃迁及 X-H 的伸缩与弯曲振动的倍频与组合频都在此区，与基频相比强度较弱，相差约两个数量级之多，测定时需要加大样品的浓度。可用于定性定量分析，适用于测定含—OH、—NH、或 CH 基团的水、醇、酚、胺及不饱和碳氢化合物的组成。此外在研究氢键和分子间相互作用等方面也已被广为利用。中红外区波长范围 $2.5 \sim 25\mu\text{m}$ ($4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$)，分子中原子振动的基频谱带在此区。所谓基频是分子从基态($v' = 0$)跃迁到第一激发态($v' = 1$)的共振吸收频率。此区适用于有机化合物的结构分析和定量分析。远红外区波长范围 $25 \sim 200\mu\text{m}$ ($400 \sim 50\text{cm}^{-1}$)，主要是分子的骨架弯曲振动及无机化合物重原子之间的振动，金属有机化合物、金属络合物的伸缩和变角振动等，主要用于研究分子结构及气体的

纯转动光谱。各类化合物在远红外区的吸收规律不如中红外区成熟。

2. 波动的基本关系式

由于光具有波粒二象性，光是电磁波可用频率和波长来描述：

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

式中 λ ——波长 (μm)；

ν ——频率 (s^{-1}) 或 (Hz)；

c ——光速 $3 \times 10^{10} (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$ 。

光又具有微粒性，光量子的能量为：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1-2)$$

式中 E ——光量子的能量，(J)；

h ——普朗克常数 $6.62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

3. 红外光谱的产生

物质分子是不断运动的，分子本身的运动很复杂，作为一级近似可分为平动、转动、振动和分子内电子相对于原子核的运动。与产生红外光谱有关的运动方式是原子的振动和分子的转动。

用红外光照射化合物分子，分子吸收红外光的能量使其振动能级和转动能级产生跃迁。通常振动能级间的能量差在 $\Delta E = 0.05 \sim 1.0 \text{eV}$ 范围内，转动能级间的能量差则更小， $< 0.05 \text{eV}$ 。分子吸收能量后在振动运动状态发生改变的同时必然伴随着若干转动能量的变化，故红外光谱亦称为振-转光谱。但并非任何大小的能量都能被分子吸收而产生跃迁，通常情况下分子都处于基态，只有当外来电磁辐射的能量恰好等于基态与某一激发态的能量之差时 ($\Delta E = h\nu$)，这个能量才能被分子吸收产生红外光谱，或

者说只有当外来电磁辐射的频率恰好等于从基态跃迁到某一激发态的频率时，则产生共振吸收——产生红外光谱。

4. 红外光谱的基本概念

(1) 谱带的位置——特征频率

各种基团和化学键的特征频率与化学结构有关，出现的位置是有规律的(见图 1-2)。

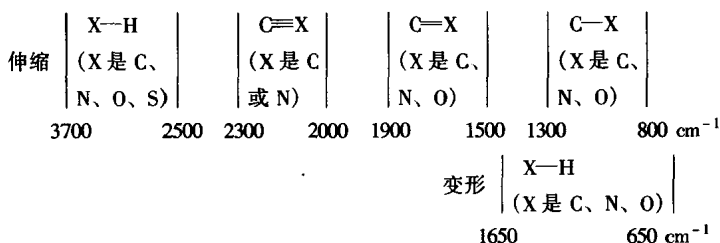


图 1-2 基团与化学键频率范围

图 1-2 是基团与化学键的频率范围：

3700 ~ 2500cm⁻¹ 是 X—H (X = C、O、N、S) 的伸缩振动；2300 ~ 2000cm⁻¹ 是 C≡X (X = C、N) 的伸缩振动；1900 ~ 1500cm⁻¹ 是 C=X (X = C、O、N) 的伸缩振动；1300 ~ 800cm⁻¹ 是 C—X (X = C、O、N) 的伸缩振动；1650 ~ 650cm⁻¹ 是 X—H (X = C、O、N) 的变形振动。

由于不同分子化学结构不同，其能级分布不同，因此从基态跃迁至激发态所需的能量不同 ($\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu$)，特征频率 ($\bar{\nu}$) 也不同。

(2) 谱带的强度

红外光谱谱带的强度与跃迁几率成正比。通常从基态到第一激发态的跃迁几率最大，故基频峰最强。跃迁到其他激发态的几率就较小，所以倍频是弱峰。而跃迁几率又与分子的偶极矩有关，极性分子或基团的基频谱带都是强峰，同核双原子分子没有红外光谱。谱带的摩尔消光系数与强度的关系见表 1-1。

表 1-1 摩尔消光系数与谱带强度^[3]

基 团	摩尔消光系数(ϵ)/ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	谱带强度	基团	摩尔消光系数(ϵ)/ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	谱带强度
羧酸酯中的 $\text{C}=\text{O}$	> 200	极强(v.s)	$\text{C}-\text{C}$	5 ~ 25	弱(w)
酮羰基 $\text{C}=\text{O}$	75 ~ 200	强(s)	$\text{C}=\text{C}$	0 ~ 5	极弱(v.w)
$\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{C}$	25 ~ 75	中(m)			

(3) 简正振动的数目

所谓简正振动的数目即一个化合物分子的红外光谱可以出现多少个吸收峰。

对于一个原子而言,它具有 X 、 Y 、 Z 三个自由度。含 N 个原子的分子其自由度为 $3N$ 个,其中包括非红外活性的整个分子的三个平动自由度和三个转动自由度。非线性分子的振动自由度(简正振动的数目) = 分子自由度 - (平动自由度 + 转动自由度) = $3N - 6$; 线性分子只有两个转动自由度,故线性分子振动自由度 = $3N - 5$ 。

以 HCl 和 CO 为例,它们简正振动的数目为: $3 \times 2 - 5 = 1$,各出现一个强吸收峰(亦称谱带)。

苯的简正振动的数目: $3 \times 12 - 6 = 30$,应有 30 个吸收谱带。但实际上出现的基频谱带要少于这个数目。其原因是:①分子的对称性,使某些基频简并;②在振动过程中无偶极矩的改变,故无红外活性;③强度太低,峰不出现;④分辨率差而与其他吸收峰重叠;⑤吸收谱带出现在测试的波数范围以外;也有某些振动如倍频和组合频又增加了简正振动的数目,所以实际出现的吸收峰的数目并不等于 $3N - 6$,多数情况下少于 $3N - 6$ 。

1.2 分子振动与基团特征频率

1.2.1 双原子分子的振动

双原子分子中原子是通过化学键联结起来的,可以把两个原子看成是两个小球,把化学键看作质量可以忽略不计的弹簧,如

图 1-3 所示。它们在平衡位置附近作简谐振动。

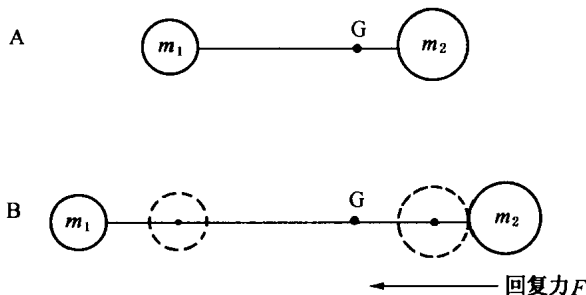


图 1-3 双原子分子振动示意图
A—平衡状态；B—伸展状态

根据虎克定律双原子分子的频率公式为：

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1-3)$$

式中 K ——化学键的力常数(Nm^{-1})。通常，单键 $K_1 = (4 \sim 6) \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ ；双键 $K_2 = (8 \sim 12) \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ ；叁键 $K_3 = (12 \sim 18) \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ 。

μ ——分子的折合质量 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ， m_1 、 m_2 是两个相对原子质量(amu)。

由(1-3)式可见基团和化学键的特征频率取决于化学键的强弱和化学键所连接的两个原子的质量。

波数($\bar{\nu}$)是波长的倒数 $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ ，单位为 cm^{-1} ，把双原子分子频率公式(1-3)改写成用波数表示的式子：

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} = 130.3 \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1-4)$$

通常所指的基团特征频率实际指的是波数。常见双原子基团的 K ， μ 和 $\bar{\nu}$ 值，参见表 1-2 和表 1-3。