


现代分析测试技术应用丛书

精细化学 品分析

■ 主 编 高崑玉

化学工业出版社 

现代分析测试技术应用丛书

精细化学品分析

高崑玉 主 编

化学工业出版社
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

精细化学品分析/高崑玉主编. —北京: 化学工业出版社,
2002.7

(现代分析测试技术应用丛书)

ISBN 7-5025-3776-7

I. 精… II. 高… III. 精细化工-化工产品-工
业分析 IV. TQ075

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 019820 号

现代分析测试技术应用丛书

精细化学品分析

高崑玉 主 编

责任编辑: 田 桦 窦 臻

责任校对: 陈 静

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 19¼ 字数 469 千字

2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3776-7/TQ·1516

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

主 编 高崑玉
副主编 吕荣文
编写人员 (按姓氏笔画为序)
王秀娜 吕荣文 赵金锐
修景海 张红兵 张竹霞
张 蓉 高崑玉

HA 088/07

前 言

精细化工是化学工业中近年来国内外都十分重视发展的一个部门，它涉及面广，与国民经济的各个领域都密切相关。精细化工产品品种繁多、合成工艺复杂、要求精度高，与环境保护密切相关。现代分析测试技术在精细化工产品的合成控制、结构分析和环境监控等方面已得到广泛的应用。

现代分析测试技术近年来发展非常迅速，为了让从事精细化工的技术人员了解现代分析技术的发展，掌握其实际应用方法，特编著此书。书中除介绍有一般基本原理外，着重于这些技术的实践方法和实际应用；参加本书编写的多数成员在大连理工大学精细化工国家重点实验室从事分析测试工作多年；编写中结合自身的经验和实例，以及学生和科研人员日常学习工作中经常出现的问题，重点介绍各类测试技术的实用方法。

全书分九章，分别由各有关老师执笔编写。主编高崑玉负责全书内容的组织和审阅，副主编吕荣文校核第二、四、八章。第一章和第九章由高崑玉编写；第二章和第三章由张红兵编写；第四章由张竹霞编写；第五章由王秀娜编写；第六章由张蓉、吕荣文编写；第七章由赵金铠、吕荣文编写；修景海编写第八章。虞晓敏和于业刚参加了本书部分成稿工作，特此致谢！

由于编者水平有限，在编写过程中难免有许多不妥之处，敬请读者指正。

编 者
大连理工大学精细化工系
2001年10月

内 容 提 要

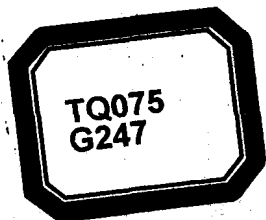
《现代分析测试技术应用丛书》共四个分册，分别介绍了现代分析测试技术在食品检验、药品分析、环境监测、精细化学品分析四个领域的应用现状和发展趋势。

本书较全面地介绍了精细化工领域中常用的现代分析测试技术，除介绍有一般基本原理外，着重于这些技术的实践方法和实际应用。包括有：紫外光谱、红外光谱、高效液相色谱、色谱-质谱联用技术及核磁共振谱，对粉末多晶 X 射线衍射也作了一般介绍。

本书内容包含有编写人员的工作经验和部分工作成果。对于从事精细化工产品分析测试或研究的科技人员有较高参考价值，同时也可供大专院校有关师生参考。



A0979321



目 录

第一章 结 论	1
一、现代仪器分析的分类和特点.....	1
(一) 现代仪器分析的分类.....	1
(二) 现代仪器分析方法的特点.....	1
二、精细化工常用分析测试方法.....	2
(一) 色谱法.....	2
(二) 光波谱法.....	3
(三) 色谱联用技术.....	5
三、几种色谱分离方法的比较.....	6
四、现代仪器分析和化学分析.....	6
五、分析的一般步骤.....	6
第二章 紫外-可见吸收光谱	8
第一节 紫外-可见吸收光谱法的原理及应用	8
一、分子中电子跃迁和吸收谱带的类型.....	8
二、吸收光谱图与紫外-可见分析常用术语	9
三、定性分析	10
四、定量分析	10
第二节 紫外-可见分光光度计	11
一、主要部件的性能与作用	11
二、常用紫外-可见分光光度计介绍	12
三、计算机在紫外-可见分光光度计中的应用	13
四、紫外-可见分光光度计的保养和维护	13
第三节 实验技术	14
一、样品的制备与要求	14
(一) 样品溶液的配制	14
(二) 样品浓度的选择	14
二、参比液的使用	14
三、吸收池的使用	14
四、测试条件的选择	15
(一) 分析波长的选择	15
(二) 测定狭缝的选择	16
(三) 吸光度合适的测量范围	16
五、不适当的实验技术引起的误差	16
(一) 样品的影响	16
(二) 测试时间的影响	16

第四节 紫外-可见吸收光谱的影响因素	16
一、溶剂的影响	16
(一) 溶剂的选择	16
(二) 溶剂极性对紫外-吸收光谱的影响	17
二、pH 值的影响	17
三、浓度的影响	19
四、温度的影响	19
第五节 紫外-可见吸收光谱在化合物定性鉴定中的应用	19
一、由吸收光谱推测化合物的分子结构	19
二、芳香族化合物的吸收光谱	20
三、定性鉴定的方法与步骤	23
四、定性分析应用实例	23
(一) 利用 λ_{\max} 的相似性进行定性鉴定	23
(二) 利用吸收峰的形状鉴定化合物的纯度	24
(三) 利用紫外区的吸收鉴别表面活性剂的类别	25
(四) 依据吸收光谱的相似程度复配染料	25
(五) 通过 λ_{\max} 的变化判别顺反异构体	25
第六节 紫外-可见吸收光谱在定量分析中的应用	26
一、朗伯-比尔定律	26
二、定量分析的基本方法	26
(一) 标准对照法	26
(二) 标准曲线法 (工作曲线法)	27
三、单组分的定量分析	27
(一) 直接分析法	27
(二) 间接分析法	28
四、多组分混合物的同时测定	31
五、双波长分光光度法	32
六、导数分光光度法	33
(一) 导数分光光度法的原理	33
(二) 导数分光光度法的应用实例	34
参考文献	38
第三章 红外光谱	40
第一节 概述	40
一、红外光谱区划分	40
二、红外光谱的表示方法	40
三、红外光谱的特征区和指纹区	41
四、红外光谱的用途	42
第二节 红外分光光度计	43
一、色散型红外分光光度计	43
二、傅里叶变换红外分光光度计	43

三、红外分光光度计的主要性能指标	44
四、红外分光光度计的使用和维护	45
第三节 有机分子的特征基团频率	45
一、分子的振动形式	45
二、常用化合物的特征基团频率	45
三、红外光谱图列举及解析	45
(一) 羟基	46
(二) 胺类化合物	46
(三) 烃类化合物	47
(四) 氰基	48
(五) 羰基化合物	49
(六) 硝基化合物	50
(七) 砷基及磺酸基类化合物	51
(八) 苯环上的取代位置	52
第四节 实验技术	52
一、红外样品的制备方法	52
(一) KBr 压片法	53
(二) 糊状法 (液体石蜡法)	53
(三) 涂片法	54
(四) 液膜法	54
(五) 溶液法 (固定液体池法)	54
二、被测样品制样方法的选择	54
三、辨认制样不当的红外光谱图	55
第五节 红外光谱的应用	56
一、红外光谱测定对分析样品的要求	56
二、红外光谱分析的操作步骤	56
三、红外光谱的解析方法	57
四、解析红外谱图的注意事项	57
五、标准红外谱图的应用	57
第六节 应用实例	58
一、分析样品与标准样品对比	58
二、分析样品与标准谱图对比	58
三、比较二样品的同一性	59
四、通过基团的特征频率跟踪检测反应历程	59
五、利用红外光谱分析聚氨酯涂料的固化过程	59
六、利用红外光谱进行产品纯度的鉴定	61
七、利用红外光谱对化合物进行分析鉴定	61
参考文献	65
第四章 高效液相色谱	66
第一节 概述	66

第二节 高效液相色谱仪	66
一、溶剂贮槽及输液系统	67
二、泵系统	67
三、进样装置	68
四、色谱柱	68
五、检测器	68
(一) 紫外-可见吸收检测器	69
(二) 示差折光检测器	69
(三) 荧光检测器	70
(四) 电导检测器	70
(五) 蒸发光散射检测器	70
六、数据处理装置	72
七、实验装置的管理	72
第三节 流动相和固定相的作用	73
一、分离度 R_s	73
二、分离度与流动相和色谱柱的关系	75
三、固定相	76
(一) 正相色谱	76
(二) 反相色谱	77
(三) 反相色谱中的色谱柱	77
(四) 键合相上烷基的浓度及键长	78
(五) 键合相色谱柱的再生	78
四、流动相	79
(一) 流动相的极性	79
(二) 向流动相中加入改性剂	81
(三) 反相离子对色谱	82
第四节 方法的建立	85
一、色谱柱和流动相的选择	86
二、检测条件的选择	87
三、积分参数的处理	88
四、建立液相色谱分离方法的基本步骤	90
第五节 应用实例	90
一、定性分析	90
(一) 利用标准样进行对比定性	90
(二) 利用色谱峰的保留值及光谱性能定性	91
二、定量分析	91
(一) 峰高法	91
(二) 峰面积法	94
参考文献	98
第五章 气相色谱-质谱联用	99

第一节 概述	99
第二节 气相色谱-质谱联用仪	100
一、气相色谱-质谱装置的流程	100
二、色谱分离系统	100
三、质谱检测系统	100
第三节 色谱柱	102
第四节 质谱图及其解析	104
一、质谱图	104
二、分子离子峰的判别	105
三、分子式及化合物结构的确定	105
(一) 同位素法	105
(二) 碎片离子	106
(三) 亚稳离子	110
第五节 分析方法的建立	112
一、气-质联用分析方法的一般步骤	113
二、样品的准备	113
三、色谱分离条件的选择	114
四、质谱检测条件的选择	115
五、采集及处理数据	115
第六节 日常维护	117
一、实验室的管理和安全	117
二、仪器的日常维护	118
第七节 应用实例	119
一、苯烷基化反应产物的检测	119
二、肉桂醛催化加氢产物的分析	119
三、旱獭油中脂肪酸组成的测定	120
四、多氯联苯混合物的分析	122
参考文献	125
第六章 液相色谱-质谱联用	126
第一节 概述	126
一、引言	126
二、质谱常用术语	126
(一) 有机质谱的几种离子	126
(二) 质谱图相关概念	128
(三) 分子量	131
三、离子化技术	131
四、质量分析器	132
第二节 大气压离子化技术	132
一、大气压离子化技术	132
(一) 大气压电喷雾离子化 (ESI)	132

(二) 大气压化学电离 (APCI)	133
二、APCI 和 ESI 的比较	134
三、影响样品离子化的因素	134
(一) ESI 的影响因素	134
(二) APCI 的影响因素	138
第三节 分析方法的优化	139
一、质谱条件的选择及优化	140
(一) 离子源的选择	140
(二) 质谱检测模式的选择	140
(三) 质谱分析参数的优化	140
二、液相分离条件的选择及优化	140
(一) 色谱分离模式的选择	140
(二) 色谱柱	141
(三) 流动相	142
三、柱后修饰 (补偿) 技术 (post-column modification)	144
四、样品的前处理	147
第四节 谱图解析	148
一、分子量的判定	148
(一) 碱金属离子加合峰	148
(二) 溶剂加合峰	149
(三) 双分子加合峰	150
(四) 多电荷峰	151
(五) 卤素离子加合峰	152
(六) 正、负模式对照	153
(七) APCI 和 ESI 两种离子化手段的综合运用	154
(八) 自由基离子	154
二、CID 谱解析的一般规律	156
第五节 LC-MS 的应用	158
一、磺酸化合物	159
(一) 中间体	159
(二) 含磺酸基的染料	161
(三) 磺酸化合物分子量的推算	166
二、农药	167
三、表面活性剂	170
(一) 非离子表面活性剂	170
(二) 阴离子表面活性剂	172
(三) 阳离子表面活性剂	175
(四) 两性表面活性剂	175
四、其他	176
(一) 甘油三酯的 APCI-LC-MS 分析	176

(二) 金属羰基复合物配体交换的研究	184
(三) 化学反应历程研究	186
参考文献	189
第七章 核磁共振波谱	191
第一节 基本原理	191
一、概述	191
二、化学位移及其影响因素	192
(一) 化学位移的定义及其表示方法	192
(二) ^1H 化学位移的影响因素	193
(三) ^{13}C 化学位移的影响因素	195
三、自旋耦合及裂分	196
(一) 定义	196
(二) 耦合常数	196
(三) 自旋耦合及裂分的产生	196
四、 ^{13}C 的化学位移	199
第二节 核磁共振氢谱及谱图解析	199
一、不同类化合物的化学位移	200
(一) 饱和烃和取代烷烃	201
(二) 烯烃	202
(三) 炔烃	204
(四) 芳烃	204
(五) 醛	209
(六) 酚、醇、酸	209
二、谱图解析的基本步骤	211
第三节 核磁共振碳谱	211
一、质子去耦	211
二、不同类化合物的 ^{13}C 化学位移	212
(一) 烷烃	212
(二) 取代烷烃	214
(三) 烯烃	215
(四) 芳烃	215
(五) 羰基	217
三、谱图解析步骤	217
第四节 二维核磁	218
一、概述	218
二、二维化学位移相关谱	219
(一) 二维同核 (^1H , ^1H) 相关谱	219
(二) 二维异核 (^{13}C , ^1H) 位移相关谱	221
第五节 核磁共振仪及实验方法	224
第六节 核磁共振的应用	225

一、基团归属及官能团鉴定	225
二、反应动力学研究	227
三、异构体区分	229
四、定量分析	229
参考文献	232
第八章 粉末多晶 X 射线衍射	233
第一节 概述及相关的基础知识	233
一、概述	233
二、X 射线的性质	234
三、X 射线的吸收	235
四、晶体几何学的基础知识	236
(一) 晶体	237
(二) 晶体的空间点阵	237
(三) 晶面指数及晶面间距 d 值	238
(四) 晶胞、晶系及布喇菲 (Bravias) 点阵	238
五、布拉格定律	239
第二节 粉末多晶 X 射线衍射仪	241
一、X 射线管	241
二、测角仪的工作原理	242
三、测角仪的光学系统	243
四、X 射线单色器	243
五、计数记录装置	244
第三节 样品制备技术	244
一、样品的均质性及粒度	244
二、样品成型方法	245
(一) 粉末样品	245
(二) 块状样品	245
(三) 其他样品	246
第四节 通用物相分析实验方法的建立	246
一、狭缝 (DS、SS、RS) 的选择	246
二、扫描速度、扫描范围及步幅 (Step) 的选择	247
三、X 射线管压、管流的设定	248
四、数据处理与谱图解析	248
第五节 定性相分析原理及方法	248
一、基本原理	249
二、PDF 卡片	249
三、PDF 卡片索引	250
(一) Hanawalt 索引	250
(二) 字母顺序索引	250
四、实例分析	251

第六节 应用实例分析	252
一、晶型转化相分析	252
(一) 实验方法	252
(二) 数据处理及结果	252
二、结晶度分析	253
(一) 实验方法	254
(二) 数据处理及结果	254
三、晶粒大小分析	255
(一) 实验方法	255
(二) 数据处理及结果	255
参考文献	256
第九章 综合应用举例	257
第一节 根据化合物的结构特点选用不同的分析测试方法	257
一、分散染料	257
(一) 染料的分离	257
(二) 各组分的结构鉴定	258
(三) 助剂的鉴定	262
二、酸性染料	263
三、活性染料	265
(一) 概述	265
(二) 某红色活性染料的结构鉴定	266
第二节 不同分析测试方法的比较	268
一、大黄中蒽醌类化合物的测定	268
(一) 薄层色谱法	269
(二) 高效液相色谱法	270
(三) 胶束电动毛细管色谱法	271
(四) 三种方法的比较	272
二、阿司匹林和水杨酸含量的测定	272
(一) 高效液相色谱法	273
(二) 气相色谱-质谱联用法	274
(三) 几种不同方法的比较	275
三、非离子型表面活性剂的组成	275
(一) 薄层色谱法	276
(二) 高效液相色谱法	277
(三) 质谱法	277
(四) 三种方法的结果比较	277
第三节 复杂混合物的鉴定	278
一、尼龙纺丝油剂的结构鉴定	279
(一) 属性鉴定	279
(二) 样品的分离	279

(三) 各馏分的结构分析.....	280
二、工业废水中有机物质的检测.....	283
(一) 试样及实验条件.....	284
(二) 液相色谱-核磁共振谱法	285
(三) 液相色谱-质谱法	291
参考文献.....	292

第一章 绪 论

自 20 世纪 60 年代以来, 由于石油工业和高分子工业的发展, 大大地促进了分析测试技术, 特别是色谱分析和有机光波谱分析的迅速发展, 色谱分析和光波谱分析已成为现代分析测试的两大支柱。随着环境科学、生命科学和材料科学的发展, 对分析测试提出了更高的要求, 已不再局限于对化合物的定性和定量, 而是要求提供有关物质结构和成分表征等方面的信息。随着微电子、激光和计算机人工智能等的引入及各种联用技术的发展, 使各类仪器获得物质定性、定量、形态和结构等方面信息的能力得到极大的增强。分析测试技术正在发展成为一门综合性的分析化学信息科学。

一、现代仪器分析的分类和特点

(一) 现代仪器分析的分类

现代仪器分析所依据的物理和化学性质有光、电、声、磁、热等。根据这些物理或化学性质的不同, 仪器分析可分为光学分析、电化学分析、色谱分析、质谱分析和核磁共振波谱, 如图 1-1 所示。

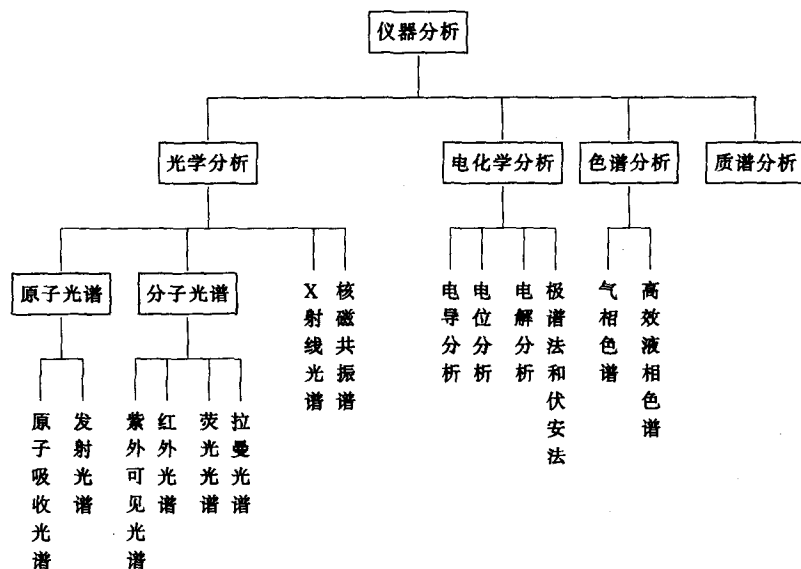


图 1-1 仪器分析的分类图

以上各类仪器分析方法在精细化工中广泛应用的有: 气相色谱、高效液相色谱、紫外可见光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱。

(二) 现代仪器分析方法的特点

仪器分析方法之所以能得到如此快速发展, 是由于它具有以下特点。

(1) 灵敏度高 仪器分析方法的灵敏度都较高, 适用于痕量分析, 其检出限量都在 $\mu\text{g/g}$, 甚至 ng/g 级。这对于超纯物质和环境检测中痕量物质的检出工作具有重要意义。

(2) 分析速度快 现代分析仪器都和计算机联用, 分析条件的设置、数据的处理和结果打印等操作程序大多已经智能化, 往往在几分钟内就可完成一个样品的测试。有时还可以自