

分析科学现代方法丛书

复杂样品的综合分析 ——剖析技术概论

王敬尊 瞿慧生 著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

复杂样品的综合分析——剖析技术概论/王敬尊,
瞿慧生著. —北京: 化学工业出版社, 2000.6
(分析科学现代方法丛书)
ISBN 7-5025-2848-2

I. 复… II. ①王… ②瞿… III. 分析科学-应
用-化工产品-工业分析 IV. TQ075

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 21593 号

分析科学现代方法丛书

**复杂样品的综合分析
——剖析技术概论**

王敬尊 瞿慧生 著

责任编辑: 任惠敏

责任校对: 陈 静

封面设计: 于 兵

*

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)

[http:// www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

北京市云浩印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 401 千字

2000 年 9 月第 1 版 2000 年 9 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—3000

ISBN 7-5025-2848-2/TQ·1232

定 价: 38.00 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

《分析科学现代方法丛书》编辑委员会

顾 问	汪尔康	周同惠	
主 编	费 伦		
副主编	潘甦民	胡继明	王敬尊
编 委	(以姓氏笔划为序)		
	王敬尊	毛希安	朱 静
	马礼敦	刘忠敏	林少凡
	黄惠忠	张玉奎	胡继明
	费 伦	袁 谷	董绍俊
	潘甦民		

作者小传

王敬尊，1939年8月生，1962年毕业于山东大学化学系，现为北京微量化学研究所研究员，历任“化学通报”、“分析化学”、“分析科学学报”、《分析化学手册》、《分析科学现代方法丛书》、《仪器分析》等杂志和丛书编委。主要研究方向：复杂样品的分离与结构剖析；色谱，质谱，核磁，红外光谱分析；化工、轻工、医药等新产品开发研究。先后出版编、译、专著、合著书6本；国内外发表论文100余篇。主持并完成国家级和国际合作重大科研项目数10项，获全国科学大会奖2项，部级科技进步奖2项、局级科技进步奖12项，国家发明专利2项。荣立部级三等功5次，1993年荣获国务院突出项献科技人员颁发的特殊政府津贴，1997年被聘为美国纽约科学院院士。

瞿慧生，1939年4月生，1963年毕业于武汉大学化学系，现为北京微量化学研究所研究员。主要研究领域有色谱分析、有机微量分离分析、农药残留分析等。曾承担并完成多项国家级和国际合作重大项目，发表论文50余篇，获国家科技进步二等奖1项，部级科技进步一等奖1项，部二等奖2项，局级奖5项，荣记部3等功2次，1996年荣获国务院突出贡献科技人员颁发的特殊政府津贴。

中国分析测试协会

《分析科学现代方法丛书》编委会

序

与读者见面的这一作品是《分析科学现代方法》丛书中的一本，这套丛书将介绍这个领域的各个侧面。希望大家喜爱它。

在刚刚过去的 100 年中，世界经历了人类历史上空前剧烈和深刻的变化；展望未来，仍将处于飞速的变化中；这种变化在很大程度上是科学技术进步所推动的。比如，计算机技术的广泛应用和通讯的快速发展，正使经济、政治和文化真正具有全球性。要理解和预测未来所展示的可能性，就需系统地研究这些关键性变化，以及正在使生活改变面貌的各种趋势。变化的基础是知识——知识的发现、它的迅速传播以及利用这种知识所需要的教育。获得并运用知识是经济进步的钥匙。分析科学现代方法正是人类知识宝库中最重要、最活跃的领域之一，它不仅是研究的对象，同时又是观察和探索，特别是微观世界的理论和手段，各行各业都离不开它，以 1996 年底的我国国家标准为例，其中分析方法国家标准占国家标准总数 1.7 万多个的 16.5% 左右。可以毫不夸张地说，没有分析科学、分析方法和分析仪器就没有现代工业，没有现代科学技术。

随着社会的变化发展，分析科学现代方法的应用，不断向纵深拓展延伸；同时，又经常面临新需求的挑战，要求改进和发展新分析方法、新分析技术和新概念，提高其灵敏度、准确度和可靠性，从中提取更多的讯息，提高测试质量、效率和经济性。特别是材料科学、环境科学和生命科学等的发展，要求从分子、原子和电子等的角度了解物质的结构、组成和功能间的关系，其范围包括从无机到有机、从常量到微量、从成分到结构、从宏观到微观、从静态到动态等测量和表征物质的属性。发现需求并理解其普遍意义，就成为关键性的环节。

需求是其发展的基本推动力，推动其广泛地从科学知识和科学方法中、前沿科研最新成果中及实践经验中吸取营养，引发启迪研究运用，寻找解答的途径，达到更高层面的概括，扩大并加深其无止境的疆界。

在建设有中国特色的社会主义社会的实践中，广大分析测试工作者做出了自己的努力；在高等学校、科研院所和许多实业公司中，建立许多分析测试中心和分析实验室，一大批分析测试工作者活跃在材料、环境、生物、医学、石化、地质、冶金、宇航、国防、法医、物证、考古、商检和防伪、打假、保护知识产权等战线，为国民经济和国防建设的发展做出很大的贡献，也积累了丰富的实践经验。国际性分析科学的学术讨论会已举行多次，国内的“分析科学学报”也已创刊。在这样的背景下，有必要总结和推广经验，交流成果，不断提高分析测试队伍的业务水平，开阔视野，以适应分析科学与技术的飞速发展和国家发展的需要，为此，于1991年，原教委所属高校分析测试中心协会，决定编辑出版一套《分析科学现代方法》丛书，成立丛书的编委会，并作了大量组稿和编审工作。为了进一步提高丛书的质量，扩大丛书编辑和发行，1996年丛书改由中国分析测试协会主办，调整了编委会和出版计划，确定丛书编辑的主导思想是突出实用性、综合性和新颖性，反映国内分析科学的新水平。初步计划在4年内出版8本书，计有：

- | | | | |
|---------------------|-----|----------|----------|
| 1. 《复杂样品的综合分析》 | 王敬尊 | 瞿慧生 | 1999年出版； |
| 2. 《现代核磁共振实用技术及应用》 | 毛希安 | 1999年出版； | |
| 3. 《表面分析在材料科学中的应用》 | 黄惠忠 | 2000年出版； | |
| 4. 《现代质谱技术及其应用》 | 袁谷 | 2000年出版； | |
| 5. 《X衍射分析法及应用》 | 马礼敦 | 2001年出版； | |
| 6. 《生物样品分析中的现代分离技术》 | 张玉奎 | 2001年出版； | |
| 7. 《计算机技术在分析科学中的应用》 | 林少凡 | 2002年出版； | |
| 8. 《生物活性样品的分子结构分析》 | 刘忠敏 | 2002年出版。 | |

根据学科发展和读者的要求，出版书目适时增减。

丛书的编辑和出版得到中国分析测试协会杨化理理事长、汪尔康和

周同惠两位副理事长、王顺昌秘书长等领导的热情关注和支持，一大批有丰富实践经验的中青年分析化学家积极参与执笔著书，在此谨向他们，以及在丛书编辑出版过程中给予支持和帮助的有关高等院校和科研院所的专家和同行们，致以衷心的感谢，并热烈欢迎广大读者参加撰写丛书的活动，也真诚地期待你们的关注和批评指正。

中国分析测试协会
《分析科学现代方法》丛书编委会
1999.12.7

序

随着科学整体的进步，社会在不断地发展，人们对分析化学的要求也越来越高，分析化学的内容也不断地扩大，大家逐渐认识到“分析化学”已不能确切地表示这门学科的全貌，因此出现了“分析科学”的名称。分析科学充分利用了化学以外的其他许多学科的理论、技术和方法，包括数学、物理、生物学、电子学、计算机、自动化等学科，创造出许多新的分析方法。同时这些分析方法又反过来为解决许多其他学科的问题服务，也帮助和促进了其他学科的发展。所以分析科学被称为科学进步的先锋，是拐杖，也是科学发展的眼睛，因为它给人们提供了认识物质组成，结构信息等的有效方法。其范围则包括宏观和微观，无机和有机，常量和微量，静态和动态，等等，可说是无所不包，无处不在。

由于现代分析科学的内容非常广泛，因此就很有必要出版各种有关的专论著作，以介绍这些分析的新技术、新方法、新成就，以及解决各种复杂问题的方法与途径。国内外虽然也出版了不少书籍，但近年来由于种种原因，在国内有关介绍分析科学前沿的专著并不很多，尤其是介绍复杂样品的综合分析方面还没有见到任何书籍，国外也很少见。王敬尊教授从事此工作已有几十年历史，经验丰富，成绩显著。他将多年的科研和教学经验编写成《复杂样品的综合分析——剖析技术概论》一书，评述和介绍现代分析方法中的分离分析技术，结构分析技术，成分分析技术，以及表面与形貌分析等的综合应用。并以一些典型的样品剖析作为实例，详细介绍剖析技术的特点及如何入手的思路，从样品处理，分离，至结构成分分析的全过程，评述了各种分析方法的综合利用，使读者能得到启发，灵活应用。

此书初稿 1995 年完成后曾在武汉大学、山东大学、上海理工大

学等学校作为研究生教材和参考书使用，颇受欢迎。现将正式出版发行，以满足广大分析工作者的需要，相信对我国的分析剖析工作将会起很好的推动作用。特此乐为之作序。

中 国 科 学 院 院 士 周同惠
中国医学科学院药物研究所教授

1998 年 3 月

前 言

现代科学技术的发展，特别是生命科学、材料科学和环境科学等的发展对分析化学提出越来越高的要求，要求提供各种物质的全面结构和组成信息，其范围包括宏观到微观、常量到微量、动态到静态、无机到有机等综合分析，而遇到的样品通常也是复杂的多元体系，这已远远超出经典的分析化学定性和定量分析的范围，因此近年来出现了“分析科学”这一新名称。国内已出版一些有关分析科学中新技术、新方法、新成就的论著，但是有关复杂样品综合分析方面的专著，国内外尚很少见。作者多年来一直从事现代仪器分析和多种样品剖析的教学和研究，积累了丰富的第一手资料和经验，为满足同行的要求和分析科学学科发展的需要，著述成《复杂样品的综合分析——剖析技术概论》一书，首次对剖析技术的学科特点、一般工作程序和应用前景作了评述，并从复杂样品的剖析特点和要求入手，对分析科学中现代分离与纯化技术、结构测定与成分分析技术、表面与形貌分析技术等剖析研究中的应用，作了综合评价与论述。“剖析”作为分析化学中的一个专业术语，在国内一些论文和报告中常有出现，但是作为分析化学的一个学科尚未见有文述及。作为分析中的一个学科，它的特点是突出分析方法中的“综合性”。综合分析作为分析科学的前沿学科之一，已得到分析科学界的共识。“综合”是技术，也是科学。许多伟大的发明无不来源于各种原理和技术的综合。一些分析化学工作者对各种分析方法的原理了如指掌，但遇到复杂体系样品的分析，则束手无策。本书中许多剖析方法和实例是作者剖析研究中经验总结的首次披露。诚然在本书的第二和第三章也简要介绍了一些分离和光谱分析方法，但不是简单地从任何版本书中抄录，而是作者从实践经验和剖析技术特点需要，从相关学科中选取对剖析最有用的材料。如第二章中样品的分离，“剖析”着眼于样品的制备和样品的

纯度，而不在于分离方法的定量精确度；第三章样品的光谱分析，“剖析”着眼于各种方法在结构分析中的综合应用，客观地评述了各种方法的在剖析中应用的优点和局限性，而不是全面介绍各种方法精深的研究。阅读和理解本书的内容应具备大学化学专业各科的基础知识。

剖析学科的应用领域主要是对各种复杂体系样品中未知组分的结构与成分分析。本书从材料科学、环境科学、能源科学和生命科学等领域中选取一些典型的实际样品，作为剖析应用实例，展示剖析工作的思路，以期对分析科学中的一些综合分析难题，特别在材料科学和商品中新产品的开发研究，引进产品的国产化研究等课题的解决，达到举一反三之功效。

本书的写作和出版得到武汉大学盛蓉生教授，复旦大学费伦教授，北京师范大学刘忠敏教授，华东理工大学朱明华教授等的亲切鼓励和帮助；费伦教授和朱明华教授还认真阅读全文，提出许多具体而宝贵的意见；中国科学院院士周同惠教授百忙中欣然为此书作序；化学工业部沈阳化工研究院、武汉大学分析测试科学系和北京微量化学研究所的同事们参与一些样品的剖析和许多样品图谱的测试，在此一并表示深切的感谢。此书初稿于1995年完成后在武汉大学、山东大学和上海理工大学等高校作为研究生和本科生的教材试用，颇受欢迎，现由化学工业出版社正式出版发行，以满足高等院校的学生、研究生和教师，从事新材料和精细化工产品等开发研究及与分析相关领域中应用技术人员需要。本书如能对我国分析科学和剖析学科的应用发展起到一定的推动作用，将足以慰作者生平之愿。

随着分析科学的发展剖析技术亦在不断地提高和更新，本书提出的许多程序和方法也不可能是一成不变的。书中许多方法和论述仅是作者的经验和一家之言，不当之处和错误在所难免，愿分析界的专家、同人与读者不吝提出批评和指正。

作 者

1999年8月于北京

内 容 提 要

本书从复杂样品的剖析特点和要求入手,对分析科学中现代分离与纯化技术,结构测定与成分分析技术,表面与形貌分析技术等剖析研究中的应用,作了综合评价与论述。书中还从材料科学、环境科学、能源科学和生命科学等领域中选取一些典型的实际样品,作剖析示例,展示剖析工作的思路及一般工作程序;评述了各种分析方法的综合应用,以期对分析科学中的一些综合分析难题,以及在材料科学中新产品的开发、引进技术及产品的国产化研究等课题的解决,达到举一反三之功效。许多方法和实例是作者多年来从事剖析研究中经验的总结。

本书可为高等院校的学生、研究生和教师作为现代分析科学教学与研究的参考书,也可作为与分析相关领域,如化学、化工、医药、生化、日化、塑料、环境、材料等从事质量检验和新产品开发与研究的人员的剖析入门参考书。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 引言	1
第二节 剖析方法的特点	3
一、复杂的剖析对象	3
二、分析方法的综合性	4
三、复杂的分析过程	4
第三节 剖析研究的一般程序	5
一、对样品来源、用途等商品信息地了解	6
二、对样品的一般性质考察	6
三、样品的预处理	8
四、分离与纯化	9
五、纯度鉴定	12
六、元素的组成分析与分子结构分析	15
（一）元素的组成分析	15
（二）原子在分子中的状态分析	16
（三）有机分子的结构分析	16
七、推测结构的确认	24
八、样品中各组分的定量分析	24
九、非均一体系样品中各组分的分布分析	25
（一）整体分析	25
（二）微区分析	25
（三）表面分析	28
（四）空间分布分析	31
（五）动态与时间分辨分析	31
第四节 剖析与合成、加工、应用研究的关系	33
参考文献	37
第二章 复杂样品的分离与纯化	38

第一节 引言	38
第二节 化学分离法	41
一、蒸馏与分馏	41
二、萃取与提取	41
三、结晶与沉淀	42
四、过滤与膜分离	42
第三节 色谱分离法	43
一、柱色谱法	44
(一) 硅胶填料柱	45
(二) 氧化铝填料柱	48
(三) 聚酰胺填料柱	49
(四) 离子交换柱	52
(五) 凝胶色谱法	55
二、薄层色谱法	56
(一) 概述	56
(二) 吸附剂的选择	58
(三) 薄层板的制作	60
(四) 展开剂的选择	61
(五) 点样与展开	64
(六) 定性与定量	66
三、高效液相色谱法	70
(一) 概述	70
(二) 仪器装置	71
(三) 分离方式的选择	78
(四) HPLC 用于微量样品的分离制备	78
(五) 样品的净化预处理柱	85
(六) 纯样制备中的“后生杂质”与“后处理”	86
四、低压液相色谱法	88
五、离子色谱法	89
(一) 离子色谱法的分类	89
(二) 离子检测方法	91
六、气相色谱法	92
(一) 色谱条件的选择	92

(二) 检测器	95
(三) 几种特殊进样方式	96
第四节 样品中微量组分的富集与分离	99
一、气体样品采样法	99
二、液体样品中微量有机组分的富集与分离	100
三、固体样品中微量组分的富集与分离	103
第五节 分离方法的选择要点	104
一、样品的体系、组成、性质与分离方法的关系	105
二、分离的目的、要求与分离方法的关系	105
三、样品分离的一般程序与方法	106
第六节 分离技术的新进展	107
一、高效毛细管色谱柱	107
二、超临界流体色谱与超临界流体萃取	108
三、电泳分离法	109
四、膜分离技术	111
五、免疫分析法	112
参考文献	114
第三章 样品的元素组成与分子结构分析	115
第一节 引言	115
第二节 样品的元素组成分析	116
一、原子光谱的基本原理	117
二、原子发射光谱	118
三、原子吸收光谱	120
四、X 射线荧光光谱	122
五、电子探针分析	123
(一) 电子与物质的相互作用	123
(二) 二次电子检测及电子显微镜图像	125
(三) 特征 X 射线的检测与电子探针分析	125
六、物质的晶体结构分析——X 射线衍射分析	127
(一) 概述	127
(二) X 光衍射在分析中的应用	129
(三) X 光衍射分析与 X 光荧光分析的比较	129
七、样品的元素组成和价态分析——电子能谱分析	131

(一) 概述	131
(二) 电子能谱法特点	133
(三) 电子能谱在分析中的应用	135
八、有机元素分析	136
九、小结	138
第三节 有机分子结构分析	138
一、分子光谱分析	139
(一) 紫外-可见光谱法	139
(二) 红外光谱法	140
(三) 拉曼光谱法	157
(四) 红外光谱用于剖析示例——一种商品复方感冒药片中 有效成分的剖析	161
二、有机质谱分析	163
(一) 有机质谱仪器	165
(二) 几种特殊技术及其在剖析中的应用	169
(三) 有机质谱中分子生成离子的主要类型	179
(四) 同位素峰的识别及应用	183
(五) 由低分辨质谱图判断分子中的元素组成	187
(六) 分子式不饱和度的计算及应用	187
(七) 质谱信息的综合分析和分子结构的推测	188
(八) 质谱结构分析示例	191
三、核磁共振波谱分析	193
(一) 概述	193
(二) 质子的核磁共振谱	195
(三) 碳的核磁共振谱	205
(四) 二维核磁共振谱	209
四、联机分析法	220
(一) GC/MS 联用	221
(二) GC/FTIR 联用	226
(三) GC/MS/FTIR 联用	230
(四) LC/MS 联用	234
五、有机结构综合分析小结	237
参考文献	248

第四章 复杂样品的剖析实例	250
第一节 表面活性剂的剖析	250
一、概述	250
二、表面活性剂的化学法定性鉴定	251
三、分离与提纯	254
(一) 萃取法	254
(二) 离子交换法	255
(三) 色谱法	256
四、表面活性剂的结构分析	260
(一) 紫外光谱法	260
(二) 红外光谱法	260
(三) 核磁共振波谱法	262
(四) 质谱法	263
五、未知表面活性剂样品的剖析实例——一种商品玻璃 清洗剂的剖析	270
(一) 样品外观	270
(二) 气体组分鉴定	270
(三) 挥发性液体组分鉴定	271
(四) 难挥发液体的组成分析	271
(五) 结论	278
第二节 高分子材料的剖析	278
一、概述	278
二、对样品的一般性能了解	279
三、样品的预处理	286
四、聚合物中各种组分的分离与纯化	287
五、高分子材料的结构鉴定	289
(一) 红外光谱法的应用	289
(二) 核磁共振波谱在高聚物结构分析中的应用	294
(三) 化学降解在聚合物分析中的应用	295
(四) 高聚物的热裂解气相色谱分析	299
六、高分子材料中助剂分离与鉴定	302
(一) 常压吸附柱色谱法用于橡胶中助剂的分离	303
(二) HPLC 在高聚物助剂剖析中的应用	303