

高等学校化工类研究生教学用书

现代有机波谱分析

张 华 主 编

彭勤纪 李亚明 张 蓉 副主编



化学工业出版社
教材出版中心

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

现代有机波谱分析/张华主编. —北京:化学工业出版社,
2005.6

高等学校化工类研究生教学用书

ISBN 7-5025-7349-6

I. 现… II. 张… III. 有机分析:波谱分析-研究生-教材
IV. O656

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 074665 号

高等学校化工类研究生教学用书

现代有机波谱分析

张 华 主编

彭勤纪 李亚明 张 蓉 副主编

责任编辑:何 丽

文字编辑:丁建华

责任校对:陈 静

封面设计:尹琳琳

*

化学工业出版社

出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010) 64982530

(010) 64918013

购书传真:(010) 64982630

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

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 27½ 字数 683 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7349-6

定 价:49.00 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

前 言

现代有机波谱分析是现代分析化学的重要组成部分。学科之间的相互渗透（包括分析方法中不同技术的联用）是分析化学发展的基本规律。现代分析化学已远远超出化学学科领域，它正把化学与数学、物理学、计算机科学、生物学等结合起来，已经发展成一门多学科为基础的综合性的科学。有机波谱分析已成为化学化工领域乃至生命科学和环境科学等领域的重要分析手段。掌握有机波谱分析的基本原理、光波谱解析的方法已成为化学工作者和相关科学工作者的必需，也是相关学科研究生和高年级本科生的重要课程。

通过几年来研究生和本科生现代有机波谱分析的教学，编者深深感到虽然有机波谱分析的相关参考书比较多，但适合作为研究生和高年级本科生教学的教材很少。编著《现代有机波谱分析》研究生教学用书的思路就是要把这几年的教学经验融入本书，同时要反映有机波谱分析领域的最新科学研究成果。本书详细阐述了现代有机波谱分析的基本原理，同时对有机波谱在有机结构分析中的应用，包括谱图解析方法，特别是多种谱图的综合解析进行了重点阐述。本书的完成参考了一些专著和文献，同时引入了我校分析中心孙琢琰、董振温和王璧人等教授先进的学术思想和教学经验，并溶入了编者几年来教学实践的心得。由于本书不仅谱图解析实例和习题较多，还详细提供了典型的波谱数据及经验公式；因此不仅可作为研究生和高年级本科生现代分析化学、有机波谱分析和相关课程的教学用书，同时也可作为化学工作者和相关科学工作者的重要参考书。

全书分12章主要介绍了有机质谱、 ^1H 核磁共振波谱、 ^{13}C 核磁共振波谱、核磁共振波谱新技术和二维谱、紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱、联用技术和综合结构解析等内容，同时也扼要介绍了激光拉曼光谱、电子自旋共振波谱和分子发光光谱等有机波谱方法。本书的编写目的既要有利于学生掌握普及型仪器的分析方法，又要让学生了解波谱分析领域的研究现状和发展方向。例如，在核磁共振波谱以及联用技术等章节，不仅介绍 ^1H NMR和 ^{13}C NMR，还加入了2D-NMR和LC-NMR内容。在第8章和第12章均介绍了红外光谱新技术和联机技术。在紫外光谱等章节，介绍了光电二极管阵列（PDA）和电荷耦合器件（CCD）等检测技术。在有机质谱和联用技术等章节，充分考虑质谱法的发展和应用情况，主要介绍了质谱法在有机化学和生物化学等方面的应用，四极、离子阱和飞行时间质谱，FT-MS技术和各种联用技术，对有机化学、生物化学中应用的多种离子化方式特别是电喷雾电离（ESI）和基质辅助激光解吸电离（MALDI）技术和相应的应用则进行详细的介绍，并给出了在蛋白质和多肽质谱分析中的典型应用，更加充分地反映了质谱研究的前沿。书中收录了各类有机化合物的有机波谱图和参考数据表，而且每章均附有很多谱图解析实例和习题。为了培养学生运用有机波谱综合分析解决实际问题的能力，书中通过一系列实际分析的陈述和提示，以此作为解析示范，并在解题过程中对特别实用的方面作出注释。通过各种波谱分析方法组合应用，说明和探讨处理问题的不同方法。由于各种信息相互补充，使每种方法得到最有效应用，使其充分体现

《现代有机波谱分析》作为研究生教学用书的特色。编者计划随后出版与本书配套的学习指导，包括重点、难点，大量例题和习题等内容以满足教学的需要。

本书第1章、第6章、第7章、第8章、第9章和第11章由张华编写；第3章、第4章、第5章和第10章由彭勤纪编写；第2章由李亚明编写；第12章由张蓉编写。全书由张华统编和校订。感谢在本书编写过程中给予帮助的各位老师和同志。

本书编写过程中，参考了国内外出版的一些优秀教材、专著和文献，在此向有关作者表示衷心感谢。

由于作者水平有限，书中难免有错误和不当之处，敬请读者和同仁批评指正并提出宝贵意见。

编 者

2005年4月于大连理工大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 现代分析化学	1
1.1.1 现代分析化学的发展阶段	1
1.1.2 现代分析化学的发展趋势	1
1.1.3 现代分析化学的内容	2
1.2 电磁辐射与物质相互作用	5
1.2.1 电磁辐射的性质	5
1.2.2 电磁辐射与物质的作用方式	6
1.2.3 光吸收定律	8
1.3 吸收光谱和发射光谱	9
1.3.1 吸收光谱	9
1.3.2 发射光谱	9
1.4 原子光谱和分子光谱	10
1.4.1 原子光谱	10
1.4.2 分子光谱	13
1.5 现代有机光波谱	14
1.5.1 有机光波谱分析方法	14
1.5.2 有机光波谱的产生	15
1.5.3 有机光波谱谱图的构成要素	17
1.5.4 有机光波谱的新进展	18
1.5.5 各种光波谱分析方法应用性能的比较	24
第 2 章 有机质谱	27
2.1 质谱基本原理	27
2.1.1 质谱仪结构	27
2.1.2 进样系统	28
2.1.3 离子的产生方法	28
2.1.4 离子的分离方法	29
2.1.5 检测器	34
2.1.6 真空系统	35
2.1.7 质谱仪性能指标	35
2.1.8 质谱术语及质谱中的离子	36
2.2 其他离子化法	37
2.2.1 化学电离源	37
2.2.2 快原子轰击源	37
2.2.3 电喷雾电离源	38
2.2.4 大气压化学电离源	38
2.2.5 大气压光电致电离源	40

2.2.6 激光解吸源	40
2.3 分子离子	41
2.3.1 分子离子的产生	41
2.3.2 分子离子的判定	42
2.4 质谱中的碎片离子	43
2.4.1 质谱单裂反应	43
2.4.2 重排离子和邻位效应	45
2.4.3 影响断裂反应的因素	46
2.5 同位素离子	48
2.6 常见有机化合物的 EI 谱特征	50
2.6.1 烷烃类	50
2.6.2 烯烃	52
2.6.3 芳烃	52
2.6.4 醇和酚类	54
2.6.5 醚	56
2.6.6 胺类	59
2.6.7 卤代烷	61
2.6.8 醛和酮	62
2.6.9 羧酸及酯	65
2.6.10 芳香硝基化合物	67
2.6.11 其他芳香族化合物	67
2.7 EI 质谱解析	70
2.7.1 谱图解析的一般方法	71
2.7.2 谱图解析实例	72
2.8 软电离质谱解析的一般方法	78
2.8.1 化学电离质谱	78
2.8.2 快原子轰击质谱	78
2.8.3 大气压化学电离质谱	79
2.8.4 电喷雾电离质谱	80
2.8.5 基质辅助激光解吸电离质谱	81
2.9 质谱技术的应用	82
习题	83

第 3 章 氢核磁共振波谱 86

3.1 核磁共振波谱基本原理	86
3.1.1 原子核的自旋和磁性质	86
3.1.2 原子核的进动和在磁场中的取向	87
3.1.3 核磁共振和宏观磁化强度矢量	88
3.2 饱和和弛豫	89
3.2.1 饱和	89
3.2.2 弛豫	89
3.3 磁矢量的经典力学描述	91
3.3.1 实验室坐标系中的布洛赫 (Bloch) 方程	92
3.3.2 旋转坐标系中的布洛赫 (Bloch) 方程	92

3.4 核磁共振波谱仪和实验技术	93
3.4.1 连续波核磁共振波谱仪	93
3.4.2 傅里叶变换核磁共振波谱仪	95
3.4.3 样品准备和测定	95
3.4.4 氘代试剂的性质及在 NMR 谱中的残余峰	96
3.5 化学位移及其表示方法	97
3.6 自旋-自旋耦合和耦合裂分	98
3.6.1 自旋-自旋耦合和耦合裂分概述	98
3.6.2 $n+1$ 规律	99
3.7 影响质子化学位移的因素	100
3.7.1 取代基的诱导效应	100
3.7.2 共轭效应	101
3.7.3 芳环、双键和羰基屏蔽的各向异性效应	101
3.7.4 叁键和单键屏蔽的各向异性效应	102
3.7.5 氢键效应	102
3.8 化学位移与分子结构的关系	103
3.8.1 不同类型化合物的一般化学位移范围	103
3.8.2 饱和烃和取代烷烃	103
3.8.3 烯烃的化学位移	106
3.8.4 芳烃质子化学位移	107
3.9 自旋耦合体系及谱图分类	109
3.9.1 化学位移等价和磁等价	109
3.9.2 一级谱分析	111
3.9.3 二级谱分类及解析	112
3.9.4 自旋-自旋耦合与分子结构的关系	116
3.10 氢核磁共振波谱的应用	118
3.10.1 核磁共振波谱谱图解析的辅助方法	118
3.10.2 氢核磁共振波谱谱图解析步骤	122
3.10.3 核磁共振波谱谱图解析实例	123
3.10.4 核磁共振波谱在定量分析中的应用	128
3.10.5 核磁共振波谱在反应动力学方面的应用	129
习题	133
第 4 章 碳核磁共振波谱	137
4.1 碳核磁共振波谱的特点	137
4.2 碳核磁共振波谱的谱标识技术	137
4.2.1 宽带去耦(质子噪声去耦)	137
4.2.2 偏共振去耦	138
4.2.3 选择质子去耦	138
4.2.4 门控去耦	139
4.2.5 碳原子级数的测定方法	140
4.3 ^{13}C NMR 化学位移与分子结构的关系	144
4.3.1 各类化合物的化学位移范围	144
4.3.2 饱和碳氢化合物	146

4.3.3	取代烷烃	147
4.3.4	烯烃及取代烯烃	150
4.3.5	炔烃	151
4.3.6	芳烃	151
4.3.7	羰基化合物	152
4.4	自旋耦合	153
4.4.1	$^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 耦合	153
4.4.2	$^{13}\text{C}-\text{X}$ 耦合	153
4.5	固体高分辨核磁共振波谱	154
4.5.1	固体高分辨核磁共振波谱的基本原理	154
4.5.2	固体高分辨 NMR 技术 (CP/MAS)	155
4.5.3	固体 NMR 谱实例	156
4.6	^{13}C NMR 的解析	156
	习题	163
第 5 章 核磁共振波谱新技术和二维谱		168
5.1	二维核磁共振波谱的原理和分类	168
5.2	在二维核磁共振波谱中涉及的基本概念	169
5.2.1	一维谱中量子跃迁的选律——单量子跃迁	169
5.2.2	多量子跃迁	169
5.2.3	反转检测和 BIRD 脉冲序列	170
5.2.4	脉冲梯度场及应用	173
5.3	二维 J 分解谱	174
5.3.1	二维同核 J 分解谱	174
5.3.2	二维异核 J 分解谱	176
5.4	同核二维相关谱	176
5.4.1	COSY 和 gCOSY 同核二维化学位移相关谱	176
5.4.2	Relay 同核化学位移二维相关谱	177
5.5	质子全相关谱 (TOCSY)	178
5.6	NOE 相关谱	179
5.6.1	NOESY	180
5.6.2	双脉冲场梯度自旋回波 NOE (DPFGSE-NOE)	181
5.7	$^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 异核化学位移相关谱	182
5.7.1	$^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 异核化学位移相关谱 (HETCOR)	182
5.7.2	^1H 检测的 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 异核相关谱 (gHSQC)	183
5.8	^1H 检测的 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 异核远程相关谱 (gHMBC)	184
5.9	二维谱综合解析实例	186
第 6 章 紫外-可见吸收光谱		190
6.1	紫外-可见吸收光谱基本知识	190
6.1.1	紫外-可见光的波段	190
6.1.2	电子能级跃迁产生紫外-可见吸收光谱	190
6.1.3	紫外-可见吸收光谱图	191
6.2	分子轨道和电子跃迁	191

6.2.1	分子轨道和能级	191
6.2.2	电子跃迁和吸收带类型	193
6.3	紫外-可见吸收光谱常用术语	196
6.3.1	基团类型	196
6.3.2	常用术语	198
6.4	溶剂对紫外-可见吸收光谱的影响	198
6.4.1	紫外-可见吸收光谱常用的溶剂	198
6.4.2	溶剂的影响	199
6.5	常见有机化合物的紫外-可见吸收光谱	200
6.5.1	饱和烃	200
6.5.2	饱和烃衍生物	200
6.5.3	不饱和脂肪烃	201
6.5.4	羰基化合物	204
6.5.5	苯及其衍生物	211
6.5.6	多环和稠环芳烃化合物	218
6.5.7	杂环化合物	219
6.6	影响紫外-可见吸收光谱的一些因素	222
6.6.1	隔离效应与加和规律	222
6.6.2	立体效应	222
6.6.3	互变异构的影响	223
6.6.4	共振结构的影响	224
6.6.5	溶剂的影响	224
6.6.6	pH 值的影响	225
6.6.7	跨环效应	225
6.6.8	乙酰化位移的应用	225
6.7	紫外-可见分光光度计	226
6.7.1	紫外-可见分光光度计的类型	226
6.7.2	紫外-可见分光光度计的组成部件	227
6.8	紫外-可见吸收光谱的应用	228
6.8.1	紫外-可见吸收光谱提供的结构信息	228
6.8.2	紫外-可见吸收光谱在结构分析中的应用	228
6.8.3	紫外-可见吸收光谱的定量分析	232
6.8.4	紫外-可见吸收光谱的进展	233
习题		235
第7章	分子发光光谱	238
7.1	分子荧光与磷光的产生	238
7.1.1	电子激发态的多重性与电子跃迁	238
7.1.2	激发态→基态的能量传递途径	239
7.2	激发光谱和荧光(或磷光)发射光谱	240
7.2.1	激发光谱	240
7.2.2	荧光(或磷光)发射光谱	240
7.2.3	同步荧光光谱	240
7.2.4	三维荧光光谱	241

7.3 荧光光谱的基本特征	242
7.3.1 Stokes 位移	242
7.3.2 发射光谱的形状	242
7.3.3 镜像规则	242
7.4 荧光的产率与分子结构的关系	242
7.4.1 产生荧光的分子应具备的条件	243
7.4.2 化合物的结构与荧光	243
7.5 影响荧光强度的环境因素	244
7.5.1 溶剂的影响	244
7.5.2 温度的影响	244
7.5.3 溶液 pH 的影响	244
7.5.4 氢键的影响	245
7.5.5 内滤光作用和自吸现象	245
7.5.6 溶液荧光的猝灭	245
7.6 分子荧光和磷光光谱仪	245
7.7 分子发光光谱的应用	246
7.7.1 荧光光谱的应用	246
7.7.2 磷光分析法的应用	247
7.7.3 化学发光简介	248
习题	248
第 8 章 红外吸收光谱	250
8.1 红外光谱基本知识	250
8.1.1 红外光区的划分	250
8.1.2 红外光谱的产生	251
8.1.3 红外光谱图的特征	251
8.2 分子振动和特征振动频率	252
8.2.1 分子振动模型	252
8.2.2 分子的振动类型	257
8.2.3 红外光谱吸收带	258
8.2.4 红外光谱吸收带的强度	259
8.2.5 分子振动与偶极矩和极化率的变化	259
8.2.6 振动的耦合作用	261
8.2.7 基团特征频率和特征吸收峰	263
8.3 频率位移的影响因素	267
8.3.1 外部因素	268
8.3.2 内部因素	269
8.4 常见有机化合物的红外光谱	275
8.4.1 饱和烃及其衍生物	275
8.4.2 烯烃和炔烃	284
8.4.3 芳烃	287
8.4.4 稠环芳烃和杂环化合物	292
8.4.5 羰基化合物	293
8.4.6 氰基 ($\text{C}\equiv\text{N}$) 和累积双键 ($\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$) 化合物	302

8.4.7 氮氧化合物	302
8.4.8 硫氧化合物	305
8.4.9 无机化合物	305
8.5 红外光谱仪及实验技术	307
8.5.1 色散型红外分光光度计	307
8.5.2 傅里叶变换红外分光光度计	309
8.5.3 红外光谱附件和联机技术	311
8.5.4 样品的处理和制样方法	312
8.6 红外吸收光谱的应用	313
8.6.1 红外光谱图解析步骤	313
8.6.2 红外光谱的定性分析	313
8.6.3 红外光谱的定量分析	327
习题	329
第9章 激光拉曼光谱	336
9.1 拉曼光谱基本原理	336
9.1.1 瑞利 (Rayleigh) 散射与拉曼 (Raman) 散射	336
9.1.2 拉曼光谱图	337
9.1.3 拉曼光谱选律	338
9.1.4 拉曼光谱参数	339
9.2 红外光谱与拉曼光谱的比较	339
9.3 拉曼光谱的特征	341
9.4 激光拉曼光谱仪	342
9.4.1 色散型激光拉曼光谱仪	342
9.4.2 傅里叶变换拉曼光谱仪	342
9.5 共振拉曼效应	343
9.6 表面增强拉曼	343
9.7 拉曼光谱的应用	343
9.7.1 拉曼光谱的应用领域	343
9.7.2 激光拉曼光谱的谱图解析实例	344
习题	346
第10章 电子自旋共振波谱	348
10.1 电子自旋共振波谱基本原理	348
10.2 仪器	348
10.3 电子自旋共振波谱测定中的标准物质	349
10.4 电子自旋共振波谱和超精细结构的测定	349
10.5 g 因子测定	350
10.6 自旋浓度的测定	351
第11章 谱图综合解析	352
11.1 综合解析的方法	352
11.2 谱图综合解析的步骤	354
11.3 谱图综合解析实例	356

习题	377
第 12 章 联用技术	397
12.1 气相色谱联用技术	397
12.1.1 气相色谱-质谱联用 (GC-MS)	398
12.1.2 气相色谱-傅里叶变换红外光谱联用 (GC-FTIR)	401
12.1.3 气相色谱-原子发射光谱联用 (GC-AED)	403
12.2 液相色谱联用技术	405
12.2.1 液相色谱-质谱联用 (LC-MS)	405
12.2.2 液相色谱-质谱/质谱联用 (LC-MS/MS)	416
12.2.3 液相色谱-傅里叶变换红外光谱联用 (LC-FTIR)	420
12.2.4 液相色谱-核磁共振波谱联用 (LC-NMR)	420
12.3 其他联用技术	425
12.3.1 液相色谱-核磁共振波谱-质谱联用 (LC-NMR-MS)	425
12.3.2 毛细管电泳-质谱联用 (CE-MS)	426
参考文献	427

第 1 章 绪 论

分析化学是人们获得物质组成、形态和结构等相关化学信息的科学，也是研究分析方法的科学。长期以来人们一直认为“分析化学是化学的一个二级学科”，纵观分析化学的发展历史人们不难得出：“人类有科技就有化学。化学从分析化学开始”。分析化学在 20 世纪内经历了三次重大变革，进入 21 世纪分析化学的定义、基础、原理、方法、仪器及技术都发生了根本性的变化，分析化学突破了以经典分析化学为主的局面，进入了以仪器分析为主的现代分析化学新时代。虽然目前在很多场合，仍然把分析化学看成是化学的一个二级学科，但是分析化学的现状和发展趋势都在说明分析化学实际上不再是化学的一个分支。现代分析化学已远远超出化学学科的范围，它正把化学与数学、物理学、计算机科学、生物学结合起来，已经发展成一门多学科为基础的综合科学。现代分析化学已进入分析科学阶段。

1.1 现代分析化学

1.1.1 现代分析化学的发展阶段

学科之间的相互渗透（包括分析方法中不同技术的联用）是分析化学发展的基本规律。分析化学的发展历史经历了三次巨大变革。

第一次变革发生在 20 世纪初，由于物理化学的发展，为分析技术提供了理论基础，建立了溶液中四大平衡的理论，使分析化学从一门技术发展成为一个学科。

第二次变革发生在第二次世界大战前后直到 20 世纪 60 年代。物理学、电子学、半导体及原子能工业的发展促进了分析中物理方法的大发展和仪器分析方法的大发展。分析化学突破了以经典化学分析为主的局面，开创了仪器分析的新时代。可以说是分析化学和物理化学结合的时代。

第三次变革发生在 20 世纪 70 年代末一直持续到现在，以计算机应用为主要标志的信息时代的来临，给科学技术的发展带来巨大的活力。分析化学正处在第三次变革时期。分析化学已发展到分析科学阶段。分析化学正在成长为一门建立在化学、物理学、数学、计算机科学、精密仪器制造科学等学科上的综合性的边缘科学。

21 世纪是生命和信息科学的世纪，现代分析化学面临着更深刻、更广阔和更激烈的变革时期。工农业生产的发展，新兴科学技术的发展，为分析化学提出了一系列难题，促进了分析化学的发展也促进了相关学科的发展；另一方面新兴科学技术的发展也为分析化学的发展提供了理论基础和技术条件，使分析化学的发展成为可能。现代分析化学必须回答前沿科学发展和生产发展对分析方法和分析仪器提出的挑战。现代分析化学发展的特点是广泛采用现代分析手段，对物质进行高选择性、高灵敏度、智能化、自动化和实时（real time）、在线（on-line）的纵深分析。

1.1.2 现代分析化学的发展趋势

进入 21 世纪，随着信息技术的快速发展和各种新技术的广泛应用，分析仪器正以更快的速度向更高的层次发展。现代分析化学的发展方向是高灵敏度（达原子级、分子级）、高选择性（复杂体系分析）、智能化（专家系统）、自动化（计算机技术）、联用化（不同分析方法的联用），并向实时、在线的动态分析方向发展。主要表现在以下几个方面。

（1）分析仪器灵敏度更高 痕量与超痕量分析（ng/g, pg/g, fg/g, ag/g, zg/g）是现代分析化学的重要方向。生物和环境分析是现代分析化学发展的前沿领域。它们将推动现代

分析化学的发展。

(2) 分析仪器向智能化发展 随着计算机技术和专家系统的发展, 新一代智能仪器的问世和完善是科学仪器发展的必然趋势。智能化的科学仪器正逐步把一个单纯的分析仪器变成一个“分析者”。这种建立在专家系统理论基础上的智能化多模式系统, 标志着 21 世纪分析仪器发展的方向, 不仅对分析仪器本身是一次重大的变革, 对现代分析化学也将是一次巨大的推动。

(3) 分析仪器向小型化、自动化发展 随着大规模、超大规模集成电路及片状元件的普遍采用, 科学仪器将进一步实现体积小、质量轻、分析速度快并获得更高的性能价格比。现代科学仪器本身已具有自校准、自动修正误差、自诊断等多种功能, 从而极大地提高了仪器精度和可靠性、更直观的界面以及多媒体技术的引入, 使分析仪器的操作更为简便。

(4) 各类分析方法的联合应用 各类分析方法的联合应用是现代分析化学发展的另一热点, 特别是分离方法和结构鉴定方法的联用。气相、液相、超临界液相色谱和光谱技术(质谱、核磁、傅里叶红外或原子光谱等)相结合。这两类技术的各自缺点(色谱识别缺乏可靠性及光谱技术需要高纯的分析物)及其优点互补(色谱分离的高效能和光谱识别的可靠性)。例如 GC-MS、GC-FTIR、LC-MS、LC-NMR、GC-MS-FTIR、GC-LC、MS/MS、ICP-MS 等。

(5) 各类新技术的广泛应用 激光、超导、计算机技术以及各种成像、变换技术, 得到更迅速而广泛的应用, 使分析仪器发生着深刻的变化。例如, 随着超导技术的进展, 已使人们渴望得到的对生命科学研究有着重大促进作用的更高磁场的核磁共振波谱仪有了实现的可能; 当傅里叶变换技术在更多的仪器上得到成功应用的同时, 阿德玛变换技术也第一次在仪器上得到应用; 为适应多维信息获得的需要, 各种类型的二维、三维成像仪器得到迅速发展。

(6) 在线分析仪器快速发展 为适应过程分析要求, 运用先进的科学技术发展新的分析原理并研究建立实用有效的原位 (in situ)、在体 (in vivo)、实时 (real time)、在线 (on line) 和高灵敏度, 高选择性的新型动态分析检测和无损探测方法及多元多参数的检测监视方法, 从而研制出相应的新型分析仪器已势在必行, 这将是 21 世纪分析化学发展的主流。也是分析化学第三次巨大变革的主要内容。

(7) 超分子分析化学的兴起 超分子体系是由多个分子通过分子间非共价键作用力缔合形成具有某种特定功能和性质的实体或聚集体。超分子体系研究主要包括分子识别、受体化学、分子自组装、反应性和催化等基本功能, 而分子识别是形成超分子体系的基本特征, 对于超分子分析化学则是构成分离、鉴定和定量测定的基础。电化学分析、萃取分离和色谱分离以及光学分析在超分子分析化学中已经显示出独特应用。超分子电化学分析在离子选择性电极、电化学生物传感器、分子自组装化学修饰电极和分子器件方面已经取得了进展; 超分子光学分析除了利用主客体识别作用建立起选择性分析方法, 还因主体对客体的包络作用而增强物质对光的吸收, 并且在增强物质的荧光和磷光方面显示出巨大优势。

1.1.3 现代分析化学的内容

当前分析化学的第三次巨大变革要求现代分析化学不仅能够确定物质的元素、基团和含量, 而是要对物质的形态(氧化-还原态、络合态、晶态)、结构(空间分布)、微区、薄层及活性等作出实时追踪 (real time)、在线监测 (on-line) 等分析及过程控制。在新世纪, 现代分析化学处于不断发展和应用各种方法、仪器、理论和策略以最大程度获取物质在空间和时间方面等相关化学信息, 因此有关物质的表层及微区分析也逐渐成为现代分析化学的重要内容。另外, 现代分析化学与计算机技术的密切结合, 使得现代分析化学成为化学中的信息科学。现代分析化学按照分析任务或获得化学信息的性质不同, 主要分为: 分离分析; 结构分析; 表面及状态分析。

1.1.3.1 分离分析

分离分析主要是利用混合物中各组分不同的物理或化学性质,采用化学手段或各种色谱方法来达到分离的目的。分离后的组分可以进行定性或定量分析,有时分离和测定同时进行。各种色谱法是现代分析化学中最重要的分离分析方法,色谱法又叫色层法、层析法。初时是作为一种分离手段而研究的。其原理是混合物中不同组分在流动相和固定相间具有不同的分配系数,当两相作相对运动时,这些组分在两相间的分配反复多次,从而产生很大的分离效果,使它们得以充分分离。只是到了20世纪50年代,才开始把这种分离手段与检测系统连接起来,从而构成了一种独特的分析方法。然而这种方法发展极快,成为分析化学中最富活力的一个领域,也成为生物化学和有机化学中广泛应用的一种手段,特别适合有机混合物的快速高效分析。20世纪50年代兴起的气相色谱、60年代发展的色质(GC-MS)联用技术、70年代崛起的高效液相色谱、80年代初出现的超临界流体色谱、80年代末迅速发展的毛细管区带电泳,使色谱分析一直充满活力,迅速发展。色谱分析法包括气相色谱、液相色谱、离子色谱、超临界流体色谱、薄层色谱、毛细管电泳及场流分级分离方法等。

气相色谱(GC)是应用面最广和最普及的一种分离技术。除了大分子量(相对分子量 >2000)化合物以外,其他如环境中的有害有机污染物、生理过程中医药及其代谢物、超纯物的杂质等,气相色谱的应用研究仍有值得重视的动向。由于气相色谱易于与其他样品预处理技术结合,使它在痕量物质的分离分析中仍具有举足轻重的作用。高效液相色谱法(HPLC)是近二十年来发展起来的一项新颖快速的分离技术。在已知化合物中70%以上为不挥发性化合物,可以简便地采用液相色谱分离。在生命科学中多肽、蛋白质及核酸等生物大分子的分离分析以及制备提纯方面,高效液相色谱已成为最活跃的研究领域。在色谱柱及固定相研究方面,高效微型柱、毛细管柱、各种手性固定相、分离蛋白质专用柱相继出现。通用的检测器一直在探讨中,在光谱检测中,光学多道图像检测器将会得到更多的研究及应用;光二极管阵列检测器已经装配到商品仪器;电荷耦合阵列检测器(CCD),由于其优异性能即将装配到商品仪器上。应用激光技术的光谱检测器正在研究发展中。电化学检测器也是十分活跃的研究及应用领域,特别是微电极的研究及应用。由于HPLC分离能力强、测定灵敏度高,可在室温下进行,应用范围极广,无论是极性还是非极性,小分子还是大分子,热稳定还是不稳定的化合物均可用此法测定。充分利用流动相的选择性相互作用已经发展出了反相色谱、反相离子对色谱、胶束色谱等。离子型物质和大分子物质的分离是液相色谱应用研究的热点。

生物大分子、手性化合物的分析是色谱法研究的活跃方面。手性固定相的合成(包括气相色谱手性固定相)和流动相中手性试剂的添加使光学异构体在色谱柱上的拆分成为可能。色谱与其他分析仪器联用技术是现代分离分析的主要特征。尽管高效色谱技术,可以对付不少复杂系统的需要,但仍有很多场合,单靠一根色谱柱和一只检测器难以解决问题。多维色谱(poly-dimensional chromatography)为解决这个难题提供了一个新的途径。多维色谱实际上是色谱本身的联机,结合不同色谱操作形式、不同检测系统,并附加反应、捕集、反冲、循环等辅助系统大大提高了色谱分析的选择性和峰容量,GC-GC, LC-LC的联机已有一定的研究,LC-GC技术则正在发展阶段。LC-GC的开发及由此而组成的色谱系统分析网络将对复杂系统有机痕量物质的分离和分析迈出新的一步。多维色谱与MS、FTIR或其他结构分析手段联机将可形成更完整的有机物系统分离和结构鉴定体系。

1.1.3.2 结构分析

结构分析就是采用各种分析工具测定物质的结构,并配合性能测定给出结构和性能的关系。物质的结构决定了物质性质,进而也决定了由物质构成的材料的性能和应用。结构分析主要是各种光分析方法,光分析法是基于物质与电磁辐射相互作用所产生的辐射信号或所引

起的变化来进行分析的一类分析方法。可分为光谱法和非光谱法两类。光谱法是以光的吸收、发射和拉曼散射等作用,通过检测光谱的波长和强度而建立的光分析方法。光谱法包括:原子发射光谱法、原子吸收光谱法、X射线光谱法、分子荧光和磷光光谱法、化学发光分析法、紫外-可见吸收光谱(简称紫外吸收光谱)法、红外光谱法、拉曼光谱(Ram)法、核磁共振波谱法等。

非光谱法是指通过测量光的反射、折射、干涉、衍射和偏振等的变化所建立的分析方法,包括折射法、干涉法、旋光法、X射线衍射法等。

质谱法虽然不属于波谱范畴,但是质谱法是结构分析非常重要的分析方法。质谱法是将分子电离和离解成各种带电粒子,按质荷比(质量电荷比, m/z)大小进行质量分离并记录的化合物结构信息分析方法。目前质谱法是惟一可以提供分子量信息和确定分子式的分析方法,而分子式的确定对化合物的结构鉴定是至关重要的。

随着现代仪器分析方法的不断发展和普遍应用,由紫外-可见(吸收)光谱(UV-VIS)、红外(吸收)光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)和(有机)质谱(MS)等为主的四种光波谱分析方法(合称为四大谱)相互配合,形成了一套完整的有机结构分析方法,在有机结构鉴定中起着非常重要的作用。20世纪末随着现代分析仪器制造技术和计算机技术的迅速发展,使光波谱分析展现出十分诱人的前景。四种光波谱分析方法在最近涌现出许多新的分析技术和方法。例如,紫外-可见吸收光谱的双波长光谱、多波长光谱和导数光谱的应用,提高了分析的灵敏度和选择性,可用于多组分等复杂体系的分析。红外吸收光谱普遍采用傅里叶变换技术,提高了仪器的灵敏度和分辨率,实现了对微量样品的分析。特别是一些联用技术的进展,实现了对混合样品的分析。激光拉曼光谱与红外吸收光谱相配合已成为分子结构研究的主要手段。利用表面增强拉曼效应使激光拉曼光谱的灵敏度提高到 $10^5 \sim 10^7$ 倍。共振拉曼光谱灵敏度高,特别适用于微量生物大分子检测,可以直接获得人体体液的拉曼光谱图。核磁共振波谱采用脉冲傅里叶变换技术,使 ^{13}C -NMR发展为常规的分析方法,多脉冲序列的应用发展了二维核磁共振波谱(2D NMR)和多维核磁共振波谱。有机质谱出现了多种新的软电离技术,例如快原子轰击离子源(FAB)、大气压离子源(API)和基质辅助激光解析离子源(MALDI)等,适合于难挥发、热不稳定的分子以及蛋白质、核酸、多糖、多聚物等生物分子的结构测定,把质谱推向生物大分子的研究领域,发展成为生物质谱。此外,随着各种离子化技术的不断出现,液相色谱和质谱联用(LC-MS)已成为可能。在分析仪器制造方面,光谱检测从传统的光电倍增管,过渡到光二极管阵列检测器,又迅速出现了新一代的电荷耦合阵列检测器(CCD)。它具有量子效率高、暗电流小、噪声低、灵敏度高等优点,在高效液相色谱荧光法检测中,检出限达到 10^{-15}g ,并可获得多个化合物的三维荧光光谱图。激光在现代分析化学中的应用,已成为活跃的前沿领域,以激光作为激发光源的各种光分析法,使痕量分析的灵敏度达到了极限值,已成为发展的主流。激光的最初中文名称叫做“镭射”、“莱塞”,是它的英文名称LASER的音译,是取自英文Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation的各单词的头一个字母组成的缩写词。意思是“受激辐射的光放大”。1964年钱学森给它起名为“激光”。激光是20世纪60年代的新光源。由于激光具有方向性好、亮度高、单色性好、相干性好等特点而得到广泛应用。如激光诱导荧光光谱的灵敏度已达到单分子检测水平、激光共振电离光谱(RIS,检测下限,单个原子 $\sim 10^{-20}\text{g}$)、激光共振电离质谱(RIMS, $10^{-19} \sim 10^{-18}\text{g}$)、激光电离质谱(LIMS, 10^{-17}g)及激光石墨炉原子荧光光谱(LGAFS, 10^{-15}g)。傅里叶变换技术已得到较广泛的应用,如FTIR、FT-NMR、FT-MS等,比相应的传统的分析方法具有更为优越的性能。最近出现的傅里叶变换荧光光度计,是荧光光度仪器方面的一个新进展。在无机分析方面,多元素同时分析方法、电感耦合等离子体发射光谱(ICP)、无机质谱(ICP-MS)、X射线荧

光光谱已成为主要采用的分析技术。

1.1.3.3 表面及状态分析

随着生命科学、环境科学和材料科学近年来强劲的发展势头,对现代分析化学提出了新的要求和挑战。表面和状态分析在方法、技术和应用方面得到了长足发展,并呈现蓬勃上升的趋势。在环境科学中,同一元素的不同价态和所生成的不同的有机化合物分子的不同形态都可能存在毒性上的极大差异。在材料科学中物质的晶态、结合态更是影响材料性能的重要因素。目前已报道利用诸如阳极溶出伏安法、X射线光电子能谱、X射线荧光光谱、X射线衍射、热分析、各种吸收光谱方法和各种联用技术来解决物质存在的形态和状态问题。物质的表面形态、组成、结构及晶体特性研究已成为现代分析化学的重要任务。X射线光谱与光电子能谱等分析方法在这些方面发挥着极其重要的作用。X射线光谱是指物质被X射线辐射照射,利用产生光的吸收、衍射和辐射等现象进行分析的一类方法。X射线光谱包括:X射线吸收光谱、X射线荧光光谱(XFS),X射线衍射光谱等。X射线荧光分析是利用元素内层电子跃迁产生的荧光光谱,应用于元素的定性、定量分析,特别适合固体表面成分分析。X射线衍射分析则是测定晶体结构的有效手段。光电子能谱分析法是近几十年来发展起来的多种分析技术的总称,光电子能谱是利用外层价电子产生的光电子来研究物质的价态、电子结构及不同物质之间的相互作用,是通过测量电子能量分布来研究物质表面的新技术。这些方法使用微小光子束、电子束等探测样品表面某一微小区域的化学成分,故也称为光子探针、电子探针及离子探针技术等。光电子能谱包括X射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、Auger电子能谱(AES)等。

1.2 电磁辐射与物质相互作用

1.2.1 电磁辐射的性质

电磁辐射(电磁波)是以接近光速(真空中为光速 c)沿波前方向传播的交变的电场(E)和磁场(B),它可以对带电粒子、电和磁偶极子施加电力和磁力(见图1-1)。电磁辐射具有波动性和微粒性,即波粒二象性。在讨论与电磁辐射传播有关的现象,如电磁波的衍射、干涉、偏振等现象主要表现其波动性。在讨论电磁辐射与物质相互作用时,可以把电磁辐射看成是一束从光源射出的能量子或高速运动的微粒子,这种能量子也称光量子或光子。电磁辐射与物质相互作用的现象如电磁辐射的吸收和发射主要表现其微粒性。

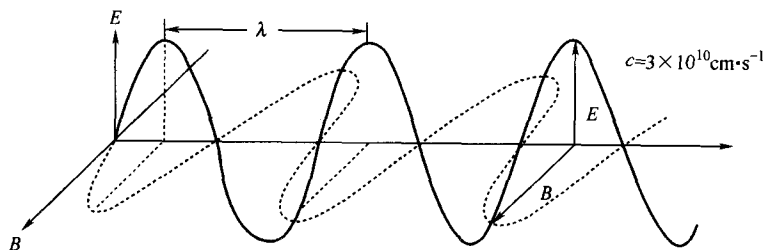


图 1-1 电磁辐射的传播

在学习电磁辐射的性质时,注意掌握下列公式:

$$c = \lambda \nu = \frac{\nu}{\bar{\nu}} \quad (1-1)$$

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

式中, c 为光速; λ 为波长; ν 为频率; $\bar{\nu}$ 为波数; E 为能量; h 为普朗克常数。