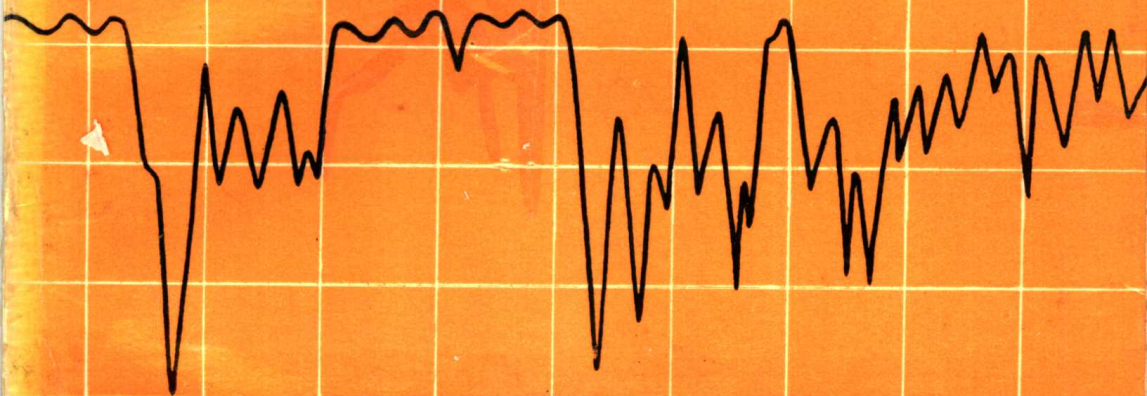


波谱分析

高等学校试用教材



- 王学琳 孙淑萍 编著
- 辽宁大学出版社

BOPUFENXI

高等学校试用教材

波 谱 分 析

王学琳 孙淑萍 编著

辽宁大学出版社

一九九〇年·沈阳

前 言

随着科学技术的发展，新的仪器分析方法不断出现，应用也愈来愈广泛。紫外光谱、红外光谱(包括傅里叶变换红外光谱)、核磁共振波谱、质谱以及激光拉曼光谱等构成现代仪器分析重要内容。这些方法与经典的分析方法相比，不仅具有快速、灵敏、准确等优点，还具有样品用量少，不被破坏等优点。现已成为化学工作者测定有机结构及定性、定量不可缺少的重要手段。波谱分析，特别是其中的综合解析，是训练学生思维的较好方法，可与当年分析化学定性分析中的“硫化氢系统”分组相媲美。

紫外(UV)、红外(IR)，核磁共振(NMR)和质谱(MS)放在一起，如何称呼是好，不尽一致。笔者取名“波谱分析”是出于如下几点考虑。

其一，若叫现代分析，似乎着眼于时间。那就应将以电化学原理为基础的分析方法，如离子选择电极，示波极谱、库仑滴定等包括进来，显然超出本书“职责”。

其二，本课程基本上是属于建立在物质与电磁辐射相互作用基础上的光学分析法范畴，但又不能叫光谱分析。因为质谱不是光谱，它是质量谱。

其三，Spectroscopy可以译成光谱学，也可以译成波谱学。况且，词头：Spectro就有光谱、波谱和能谱的含意。

“波谱分析”原是为辽宁大学化学系分析化学专业和80级环保班学生写的一本讲义。使用了几年后，于八六年，又压缩为化学系全系学生使用的一本基础课讲义。我们本着从基本原理入手，着眼于解决实际问题的原则来编这本教材。对于基本原理

的阐述，尽量作到深入浅出，便于自学，同时又列举了一些实例图谱和数据表格，以期培养学生解决实际问题的能力。本书可供社会青年自学，也可供其他科技工作者参考。

由于笔者水平有限，时间紧促，错误缺点在所难免。恳请诸位，批评指正。

王学琳

一九九〇年二月

于辽宁大学

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 辐射能与电磁波谱	(1)
第二节 分子吸收光谱	(3)
第二章 紫外光谱	(7)
第一节 基础知识	(7)
第二节 紫外光谱与分子结构的关系	(19)
第三节 溶剂对紫外光谱的影响	(40)
第四节 紫外光谱的应用	(43)
第五节 仪器结构与实验技术	(53)
习题	(55)
第三章 红外光谱	(59)
第一节 红外线与红外光谱	(59)
第二节 基本原理	(63)
第三节 红外光谱仪	(100)
第四节 实验技术	(114)
第五节 红外光谱与分子结构的关系	(122)
第六节 定性分析	(139)
第七节 定量分析	(156)
第八节 傅里叶变换红外光谱	(169)
习题	(182)
第四章 核磁共振	(188)
第一节 引 言	(188)
第二节 基本原理	(192)
第三节 仪器结构与实验技术	(208)
第四节 化学位移	(212)

第五节	自旋偶合与自旋分裂	(240)
第六节	NMR 波谱解析	(275)
第七节	C^{13} 核磁共振谱	(283)
	习 题	(301)
第五章	质 谱	(304)
第一节	概 述	(304)
第二节	基本原理与仪器结构	(304)
第三节	质谱图表示法	(315)
第四节	分子离子峰	(318)
第五节	同位素离子峰	(325)
第六节	碎片离子峰	(331)
第七节	主要类型有机化合物质谱	(353)
第八节	质谱图解析	(371)
	习 题	(380)
第六章	综合解析	(386)
第一节	综合解析一般程序	(386)
第二节	综合解析举例	(388)
附 录		(396)

第一章 绪 论

分析化学是信息科学，分为化学分析和仪器分析。现代分析化学的任务不仅要作成份分析，而且要作状态、价态、结构、微粒、微区、薄层和纵层分析等。无疑，仪器分析愈来愈广，有取代化学分析的趋势，大部分工作要由仪器分析来完成。当然，不能完全取代。因为化学分析可以测定绝对量，是基础，不能完全被取代。

近几十年来，由于电子技术、计算机技术、激光技术等新技术的发展，使分析化学发生了深刻变化，许多仪器分析方法出现了新局面，一些新生的仪器分析方法出现在化学科学工作者面前。如今，仪器分析已成为整个实验化学的顶梁柱，了解其原理、掌握其实验技术并用于科研和生产是一切科学工作者必备的条件。仪器分析只能测定相对量，二者相辅相成。

第一节 辐射能与电磁波谱

仪器分析方法中，有很大一部分是建立在电磁辐射与物质相互作用基础上，即以电磁辐射为探针来探测物质各种信息。这一类分析统称为光学分析法。不同的电磁波谱区的光学分析法所用仪器和实验技术不同，但所依据的原理基本一致。

一、辐射能

吸收光谱是由物质吸收光能所引起。光是什么呢？光是宇宙间的一种能量形式，即辐射能，是一种电磁波，是一颗一颗不连接的粒子流。这种粒子叫光子，每个光子都有一定的能量

E :

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

其中 h 为Planck常数, 等于 $6.6262 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{Sec}$, ν 为光的频率。

我们说光是一种电磁波, 就是说它像向平静的水面上投一石块那样, 水平面上立刻形成以石块落点为中心的波纹, 向四周传播。波纹两个相邻峰顶或两个谷底之间的距离叫波长 λ 。波从一峰顶传播到另一峰顶所需的时间叫周期 T , 传播的速度叫波速即光速 C 。三者之间的关系为:

$$C = \frac{\lambda}{T} \quad (1-2)$$

所有的电磁波在真空中均以同一速度 C 传播。 C 等于 $2.997925 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{Sec}^{-1}$ 。每秒钟波动的次数叫作频率 ν ,

$$\nu = \frac{C}{\lambda} \quad (1-3)$$

显然, 波长愈长, 频率愈低。光或电磁辐射具有微粒性和波动性的双重性格。二者之间互相联系, 相互渗透。

$$E = h\nu = h \frac{C}{\lambda} \quad (1-4)$$

其中 h 和 C 是常数。可见, 波长愈长, 频率愈低的光子, 其能量也愈小。

能量 E 的单位可用 erg 或 $\text{e} \cdot \text{V}$ 表示, 例如波长为 200nm 的光, 其能量 E 为:

$$\begin{aligned} E &= \frac{6.6262 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{Sec} \times 2.997925 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{Sec}^{-1}}{200 \times 10^{-7} \text{cm}} \\ &= 9.937 \times 10^{-12} \text{erg} \end{aligned}$$

因为 $1 \text{e} \cdot \text{V} = 1.60219 \text{erg}$, 所以用 eV 表示时, 200nm 波长光, 其能量 E 为:

$$E = \frac{9.937 \times 10^{-12} \text{erg}}{1.60219 \text{erg} \cdot \text{eV}^{-1}} = 6.2 \text{eV}$$

二、电磁波谱

以波长顺序排列的电磁波图称为电磁波谱。整个电磁波谱范围很大，从 10^{-2}\AA 至 1000 m 。通常分为以下几个区域。

表1-1 电磁波谱

光谱区	波长范围	跃迁类型	谱型
r-射线	$10^{-2}\sim 1.0\text{\AA}$	核反应	莫斯鲍尔谱
x-射线	$1.0\text{\AA}\sim 100\text{\AA}$	内层电子跃迁	x-射线谱
远紫外	$10\sim 200\text{nm}$	外层电子跃迁	紫外光谱
近紫外	$200\sim 400\text{nm}$	同上	
可见光	$400\sim 800\text{nm}$	同上	可见光谱
近红外	$0.8\sim 2.5\mu$	分子氢原子振动	红外光谱
中红外	$2.5\sim 25\mu$	分子中原子振动和分子转动	
远红外	$25\sim 1000\mu$	分子转动	
微波	$0.1\sim 100\text{cm}$	分子转动	顺磁共振 微波波谱
无线电波	$1.0\sim 1000\text{m}$	核自旋	核磁共振波谱

第二节 分子吸收光谱

一、吸收光谱

当一连续光源，即由一定区域内所有波长的光线组成的光束，通过单色器，如棱镜时，光线即被分解为各个波长组分。通过含有原子或分子样品池时，透过的光线不再是连续的，其

中某些光被样品吸收。被吸收光的波长,可以通过把透过样品池的光线照在照相底片或其它鉴定设备上而得到鉴别。这个过程叫吸收光度法。记录的图象叫吸收光谱。光谱中的“线”就是被吸收的光线波长。

显然,吸收光谱是由一定波长的光线与原子或分子相互作用,并被吸收所致。所吸收的能量均具有量子化特征。即以自己独特的方式与光线作用。得到不同的原子或分子吸收光谱。

二、分子吸收光谱

分子吸收光谱与原子吸收光谱不同,它不是清晰的线状条纹,而是以吸收带形式出现,这是因为分子本身运动复杂的缘故。作为一级近似,分子运动可以分为平动、转动、振动和分子内电子的运动。每一种运动都属于一定能级。其总的能量可以写成:

$$E = E_0 + E_T + E_r + E_v + E_e \quad (1-5)$$

E_0 为零点能,是分子内在的、不随分子运动状态而改变,与光谱产生无关,故可删去。 E_T 是平动能,是温度的函数。在平动时不发生偶极变化,与光谱产生也无关,也可删去。所以,与光谱产生有关系的能量变化是转动能量,振动能量和分子的电子能量。每一种能量都是量子化的,每个分子只能存在一定数目的转动能级、振动能级和电子能级。即有自己的特征能级图。图1为双原子分子的能级示意图。

由图1可见,A和B是电子能级,在同一电子能级A,因分子振动能量的不同而分为若干“支级”,称为振动能级。图中的 $V' = 0, 1, 2, \dots$ 等为电子能级A的各振动能级, $V'' = 0, 1, 2, \dots$ 为电子能级B的各振动能级。分子在同一电子能级和同一振动能级时,它的能量还因转动能量的不同而再分为若干“分级”,称为转动能级,图中 $j' = 0, 1, 2, \dots$ 等即为A电子能级和 $V' = 0$ 振动能级的各转动能级。故分子与光谱有关

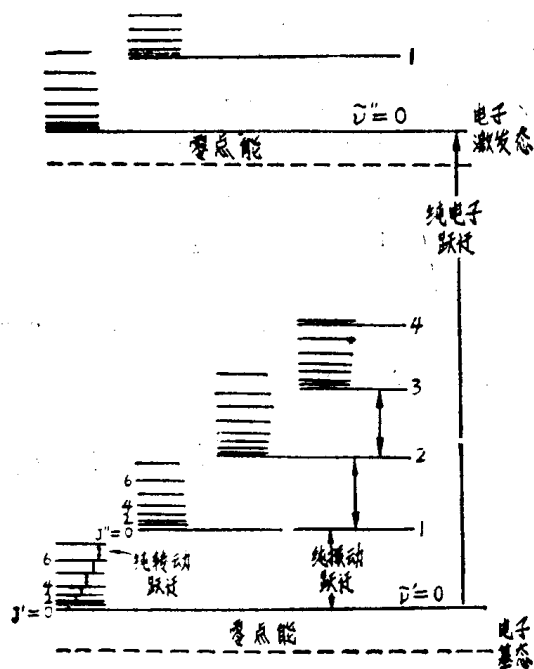


图1-1 双原子分子能级示意图 (实际上电子能级间隔要比图示大得多, 而转动能级间隔要比图示小得多)

的总能量为 E :

$$E = E_r + E_v + E_e$$

式中 E_r 、 E_v 、 E_e 分别代表转动能、振动能和电子能。

分子吸收电磁辐射后, 其能级由基态跃迁到激发态。但这种吸收是有条件的、只能吸收等于两个能级之差的能量:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-6)$$

由于三种能级跃迁所需能量不同，故在不同光谱区出现吸收谱带。

电子跃迁所需能量一般在1—20eV。如果是5eV，则由(1—6)式可知：

$$\begin{aligned} \therefore h &= 6.6262 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{Sec} \\ &= 6.624 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{Sec} \\ &= 4.136 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{Sec} \\ C &= 2.998 \times 10^{10} \text{cm/Sec} \\ \therefore \lambda &= \frac{4.136 \times 10^{-15} \times 2.998 \times 10^{10}}{5} \\ &= 2.48 \times 10^{-5} \text{cm} = 2480 \text{\AA} = 248 \text{nm} \end{aligned}$$

可见，电子跃迁产生的光谱主要处于紫外及可见光区。称为电子光谱或紫外—可见光谱

在电子跃迁时，不可避免地要发生振动能级跃迁。振动能级差一般在0.05—1eV之间。如果能量差是0.1eV，为5eV的电子能级间隔的2%。显然，电子跃迁并不是产生一条波长为248nm的线，而是一系列的线，其波长间隔约为 $248 \times 2\% \approx 5 \text{nm}$

然而，我们观察到的光谱要复杂得多。因为还伴随着转动能级跃迁的缘故。转动能级间隔一般小于0.05eV。如果间隔是0.005eV，为5eV的0.1%，相当的波长间隔是 $248 \times 0.1\% = 0.25 \text{nm}$ 。可见，分子光谱远较原子光谱复杂，一般含有若干谱带系，不同谱带系相当于不同电子能级跃迁，一个谱带系又含有若干谱带，不同谱带相当于振动能级跃迁。同一谱带内又包含有若干光谱线，每一条线相当于转动能级跃迁。由于仪器分辨率的限制，我们看到的是一合并后的较宽谱带，所以分子光谱是带状光谱。

第二章 紫外光谱

第一节 基础知识

一、紫外光谱

紫外光是指波长位于10—400nm的一段电磁波。通常又分为近紫外和远紫外二部分。如图2—1所示。

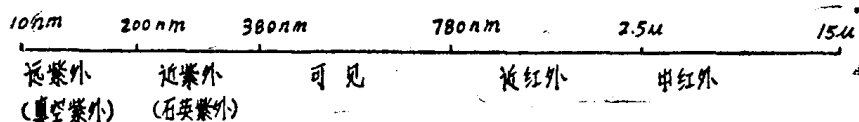


图2-1 各种光谱区域

近紫外是指200—400nm区段。因为玻璃对这一段电磁波有吸收，而石英无吸收，故称石英紫外。

远紫外是指10—200nm区段。因为 O_2 在200nm以下有吸收， N_2 在150nm有吸收，即空气有吸收，欲作紫外吸收实验，必须抽真空，故称真空紫

以波长10—400nm的电磁波照射物质分子，由分子的电子能级跃迁而产生的光谱叫紫外光谱。紫外光谱是电子光谱的一部分，可见光谱也是电子光谱。电子光谱是由电子跃迁而产生的吸收光谱的总称。

紫外光谱横坐标以nm（纳米）表示， $1nm = 10^{-3}\mu m = 10^{-6}mm = 10^{-9}m$ 。纵坐标为吸收强度，一般用 ϵ 或 $\log \epsilon$ 表示。

也可用吸光度 A 或透过率 T 表示。

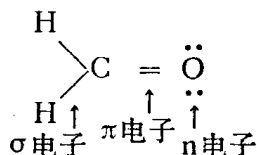
ϵ 为摩尔吸光系数。因为 $A = \epsilon LC$ ，所以 $\epsilon = \frac{A}{L \cdot C}$ 。其中

A 为吸光度， L 为吸收池厚度， C 为摩尔浓度。于是， ϵ 的定义也可以理解为单位浓度、单位厚度时的吸光度。它的强度因素是电子跃迁产生的较大偶极矩变化。其数值一般在 $10-10^5$ 之间，若 $\epsilon \geq 10^4$ 或 $\lg \epsilon \geq 4$ 则为强峰，若 $\epsilon \leq 10^3$ 或 $\lg \epsilon \leq 3$ 则为弱峰。

二、电子跃迁

1. 电子种类

有机化合物紫外光谱是由分子中价电子或不成键电子 (n 电子) 跃迁产生的。从化学键的性质来看，与吸收光谱有关的电子主要有三种。形成单键的 σ 电子，形成复键的 π 电子，未共用的非键 n 电子。对于位于周期表的第二、三周期元素来说， n 电子就是 P 电子。可用甲醛说明如下：



根据分子轨道理论，这三种电子的能级高低顺序是：

$$\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$$

其中 σ 和 π 表示成键分子轨道； n 表示非键分子轨道； π^* 和 σ^* 表示反键分子轨道。

在紫外光谱中，电子能级发生跃迁的同时必然要发生振动能级和转动能级的跃迁。如图 2-2 所示。 A 和 B 是两个电子能级。当分子吸收足够能量时（用钨灯或氘灯照射）就会发生电子能级跃迁。由 A 能级跃迁到 B 能级。 V'' 和 V' 代表各振动能级， J'' 和 J' 代表各转动能级。常温下分子一般处于电子基态

的振动基态下。请看下列：

图中标记①是由A电子能级跃迁至B电子能级，但振动和转动能级都未发生变化。

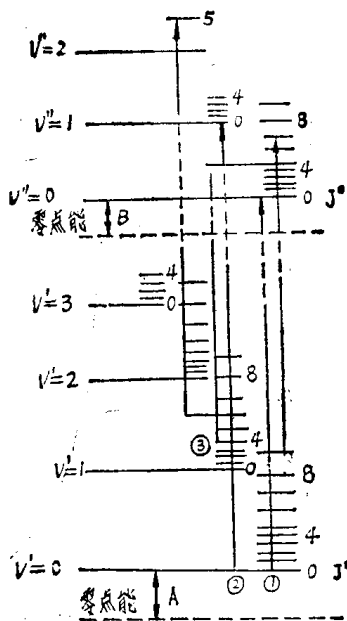


图2—2 与双原子分子的电子能级相联系的转动和振动能级，以及电子激发伴随的若干相应的转动振动变化。

由A, $V' = 0, J' = 0 \rightarrow B, V'' = 0, J'' = 0$

图中标记②则是：

$A \rightarrow B \quad V' = 0 \rightarrow V'' = 1 \quad \Delta V = +1$

$J' = 0 \rightarrow J'' = 0 \quad \Delta J = 0$

这就是在电子能级跃迁的同时振动能级也发生了变化。有时转动能级也会发生变化如图中标记③的情况。

图中标记③则是：

$A \rightarrow B$

$V' = 1 \rightarrow V'' = 0 \quad \Delta V = -1$

$J' = 4 \rightarrow J'' = 5 \quad \Delta J = +1$

可见电子能级发生跃迁的同时振转次能级也发生变化。因此近紫外范围的光谱不是线光谱，而是多重峰或精细结构，紫外吸收带一般都相当宽。如苯的紫外吸收带就具有精细结构，如图 2-3 所示。

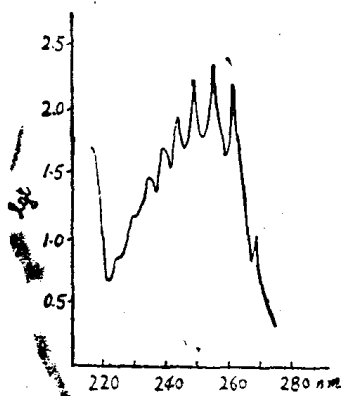


图2-3 苯的紫外吸收谱带 (B吸收带)

2. 分子轨道的初步概念

让我们复习一下分子轨道的概念。分子轨道理论认为当两个H原子靠近时，H的两个1S原子轨道可以组成两个分子轨道。一个叫 σ_{1s} 成键轨道，其能量比1S原子轨道低，另一个叫 σ^*_{1s} 反键轨道，其能量比1S原子轨道高。两个原子轨道形成二个分子轨道。

一个H原子只有一个1S电子，成键时两个H原子的两个1S电子（自旋方向相反）进入能量较低的 σ_{1s} 成键轨道，使体系的能量降低，这就形成了H—H σ 单键，见图 2-4。

又例：He原子有两个1S电子，所以当两个He原子靠近时，两个He原子共有两对1S电子，因此，一对1S电子进入 σ_{1s} 成键轨道，这时成键轨道已被占满，另一对1S电子只能进入 σ_{1s}^*

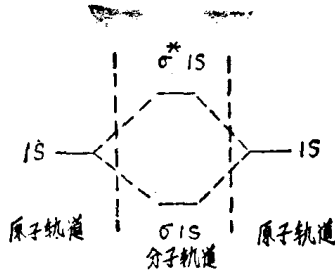


图2-4 氦原子的原子轨道与分子轨道

反键轨道。进入成键轨道的一对电子使体系能量降低，但进入反键轨道的一对电子却使体系能量升高，两者抵消等于没有进入分子轨道一样，所以He原子靠近时实际上没有形成共价键。

主量子数为2（2层）的原子轨道和它们组成的分子轨道

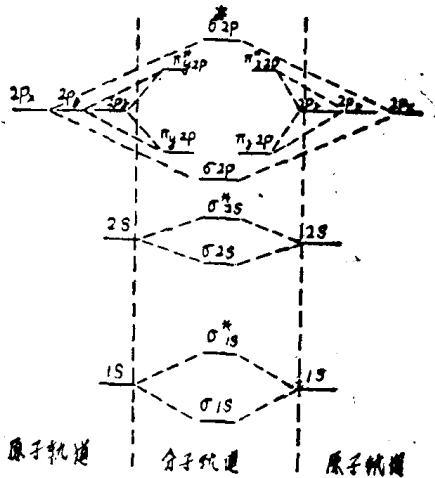


图2-5 主量子数为2的原子轨道与分子轨道