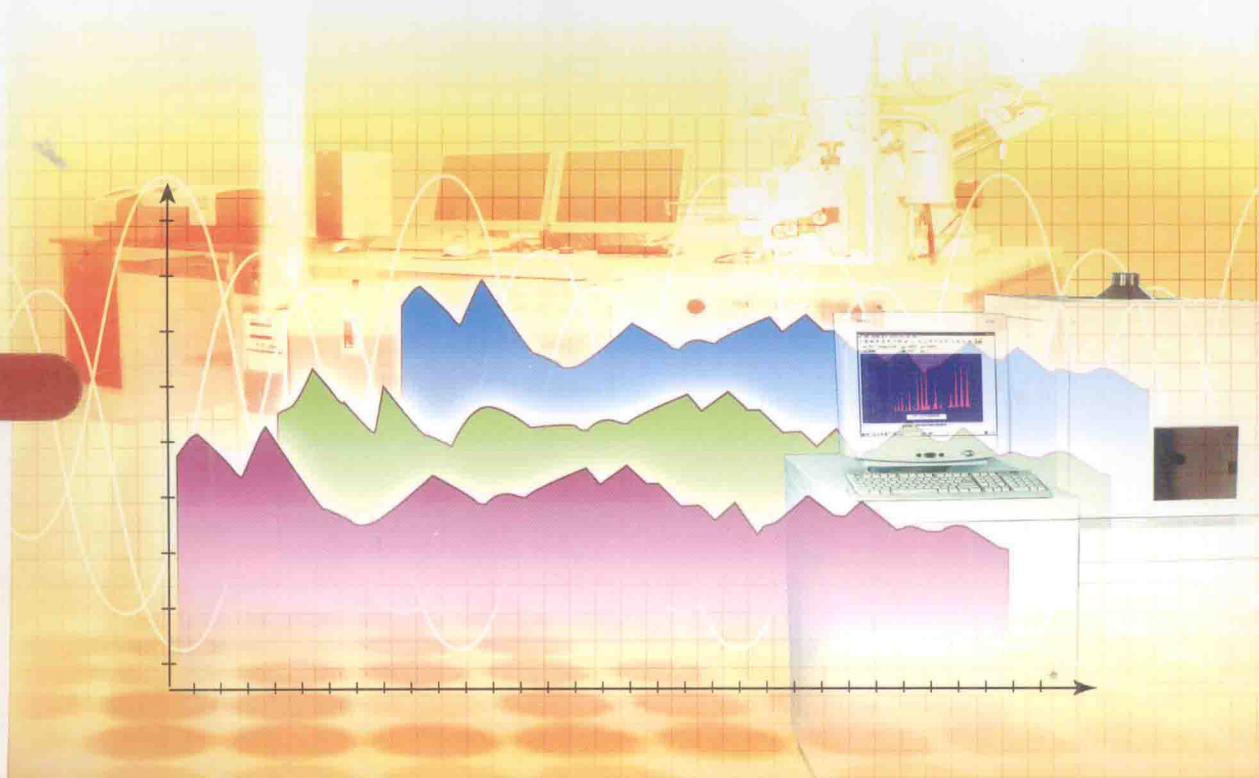




石油高等院校特色教材

高等仪器分析

袁存光 于剑峰 主编



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

石油教材出版基金资助项目

石油高等院校特色教材

高等仪器分析

袁存光 于剑峰 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书以现代仪器分析的基本原理、实验方法和应用为出发点,系统介绍了核磁共振波谱法、质谱法、四谱综合解析、X射线分析法、电子能谱法、电子显微分析法、高效液相色谱法等现代仪器分析方法,突出了分析解决问题和应用能力的培养。

本书是化学、应用化学、材料化学、化学工程、化工工艺、环境科学与工程等专业的硕士学位课程及油气井工程、油气田开发工程和物理学专业的选修课程的教材,也可作为相关本科专业的教材和从事科学研究的理化分析工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高等仪器分析/袁存光,于剑峰主编.
北京:石油工业出版社,2014.10
(石油高等院校特色教材)
ISBN 978-7-5183-0352-6

I. 高…
II. ①袁…②于…
III. 仪器分析-高等学校-教材
IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 191258 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:<http://pip.cnpc.com.cn>

编辑部:(010)64523579 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

排 版:北京苏冀博达科技有限公司

印 刷:北京中石油彩色印刷有限责任公司

2014 年 10 月第 1 版 2014 年 10 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:18.75

字数:480 千字

定价:39.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

“高等仪器分析”课程是中国石油大学(华东)首批建设完成并通过验收的研究生精品课程。本书是该精品课程建设的配套教材,也是中国石油大学(华东)“十二五”规划教材。本书是根据硕士学位课程教学大纲及编者20多年讲授“高等仪器分析”课程的经验,参考国内外同类教材和专著编写而成的。

本书以掌握现代仪器分析的基本原理、基本理论、基本实验方法和实验条件的确定、研究和应用为出发点,突出分析解决问题和应用能力的培养,是适应21世纪研究生和从事化学、化工、石油及石油化工、环境工程和科学的科技工作者使用的基础教材及重要参考书。

本教材与编者主编的《现代仪器分析》前后呼应,形成一体。后者主要以电化学分析法,光学分析法中的紫外及可见分光光度法、红外光谱法、原子发射、原子吸收,气相色谱法为主要内容;本书则以NMR、MS和四谱(UV、IR、MS、NMR)综合解析,表面分析中的X射线衍射及荧光法、电子能谱和现代显微分析技术,高效液相色谱法(兼顾现代制备色谱和毛细管电泳)等现代仪器分析技术为主要内容。教材编写中,力求体现各相关应用领域,尤其是石油化工、环境保护、生物科学、新材料、新技术研究中实用性的特点,既注重基础理论的内容,又补充科学研究中可能遇到的先进性内容,为读者日后深入研究和实践、从事科技创新提供参考。

本书共分8章,各章后面都附有相当数量的习题。附录收集了现代仪器分析中经常使用的物理常数、单位换算、质谱中部分常用质量范围的贝农(Beynon)表和部分习题参考答案,以备使用者在学习、科研和实际工作应用中查阅。

本教材由袁存光和于剑峰担任主编。具体编写分工如下:第5章由卢玉坤编写,第6、7两章由于剑峰编写,第8章由王宗廷编写,其余内容由袁存光编写。袁存光和于剑峰对全书进行了统稿。

在本书编写过程中,参考、汲取和借鉴了许多同类教材和专著的相关内容。本书从编写到成稿,自始至终得到了刘文钦教授的支持、指导和帮助。在成稿之初,东北石油大学王鉴教授和西安石油大学史俊教授提出了不少建设性的意见和建议。在此一并表示衷心感谢!

限于编者的学识、业务及文字水平和经验,书中难免存在谬误和不足之处,恳望读者批评指正。

编 者
2014年5月

目 录

1 绪论	1
1.1 高等仪器分析的任务	1
1.2 高等仪器分析的发展及特点	1
1.3 仪器分析方法的分类	2
1.4 高等仪器分析的重要性	5
1.5 现代仪器分析实验室的建立	6
1.6 建立仪器分析方法的要领	7
习题	8
2 核磁共振波谱法	9
2.1 概述	9
2.2 核磁共振的基本原理	10
2.3 核磁共振波谱与分子结构	13
2.4 ^1H 核磁共振谱的解析	47
2.5 ^{13}C 核磁共振谱	55
2.6 核磁共振波谱仪及实验要求	66
2.7 ^{19}F -NMR、 ^{31}P -NMR 及 ^{15}N -NMR 简介	68
2.8 核磁共振的应用	71
习题	75
3 质谱分析法	79
3.1 概述	79
3.2 质谱法的基本原理	80
3.3 常见有机物的质谱特征	95
3.4 质谱分析法的应用	123
3.5 质谱仪	134
习题	140
4 四谱综合解析	145
4.1 概述	145
4.2 四谱综合解析方法	145
习题	153

5 X射线分析法	162
5.1 概述	162
5.2 X射线基础知识	164
5.3 X射线荧光分析	169
5.4 X射线衍射法	177
习题	192
6 电子能谱法	194
6.1 概述	194
6.2 光电子能谱基础	196
6.3 俄歇电子能谱基础	213
6.4 电子能谱的应用	220
6.5 电子能谱仪	226
习题	231
7 电子显微分析法	233
7.1 概述	233
7.2 电子显微分析技术基础	233
7.3 透射电子显微分析法	236
7.4 扫描电子显微分析法	246
7.5 电子探针及其他显微分析简介	253
习题	255
8 高效液相色谱法	257
8.1 概述	257
8.2 高效液相色谱法的理论基础	259
8.3 高效液相色谱法的主要类型及分离原理	262
8.4 液相色谱的固定相和流动相	267
8.5 高效液相色谱仪器	274
8.6 高效液相色谱法的应用	280
8.7 液相制备色谱和毛细管电泳简介	281
习题	283
附录	284
附录1 常用物理常数	284
附录2 单位换算	284
附录3 贝农(Beynon)表(部分)	285
部分习题答案	292
参考文献	294

1 绪 论

1.1 高等仪器分析的任务

仪器分析是分析化学学科的重要分支。分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学,它包括成分分析、结构分析和状态分析等方面。它要解决的问题是物质中含有哪些组分,这些组分在物质中是如何存在的,各种组分的含量是多少。显然,要解决此类问题,不仅要研究物质的分析方法,还要研究有关的理论。

分析化学从方法上分为化学分析方法和物理分析方法两大类。根据化学反应,采用简单的量器或仪器设备来获得上述信息的方法,通常称为化学分析法。应用物质的某一物理或物理化学的特征,采用较复杂的仪器设备进行分析的方法,统称为仪器分析法。但这二者的区别并不十分严格。例如测定油品中烯烃含量,利用溴与烯烃的加成反应,用碘量法测定溴的消耗量来求烯烃含量的方法称为化学分析法;而如果用库仑计测定溴的消耗量来求含量的方法就称为仪器分析法。因此化学分析与仪器分析方法密切相关,互为补充,相得益彰。高等仪器分析是仪器分析的重要组成部分,它是从事现代科学研究必不可少的重要手段和工具。

高等仪器分析是物理及物理化学分析的一部分,一般是使用一些大型仪器设备,开展的是物质结构、表面分析、晶体结构及动力学分析等。本课程的主要内容包括核磁共振波谱(NMR)、质谱(MS)及有机四谱综合分析、高效液相色谱分析(HPLC)、表面分析(包括电子能谱和 X 射线分析)等几大部分。本课程针对硕士研究生、博士研究生及高级研究人员的科研工作 and 实际应用开设,使学习者达到准确剖析纯有机物质结构、晶体结构、表面组成及结构和处理获得的数据及信息的目的,具备查阅该学科文献资料、正确选择分析手段和方法、拟定并能够实施实验、根据实验获得数据解决实际研究工作中问题的能力,以及进一步实现使用现代仪器研究相关分析理论和方法的能力。

1.2 高等仪器分析的发展及特点

1.2.1 高等仪器分析的发展

20 世纪 40 年代初诞生了仪器分析。从此开始到 20 世纪 70 年代,仪器分析得到飞速发展和应用。在此期间,由于物理学和电子学的快速发展和材料、冶金、能源等领域发展的需求,推动了光谱分析、极谱分析和色谱分析为代表的各种仪器分析方法的建立和高速发展。此后,信息时代如期而至,生命科学和材料科学等领域的急速进步促进了仪器种类和仪器分析方法的迅猛发展,除了利用计算机、数学、物理学、化学、材料科学、工艺学等学科的最新知识研制出大量新型分析仪器和建立很多新方法,发展多种联用分析仪器并显著提高分析结果的灵敏度、准确度,扩大仪器的分析应用领域以外,还与化学、物理学等相关学科交叉,与数学和计算机科

学结合,在优化仪器操作和实验条件、最大可能地获取样品各种有用信息等方面取得了长足的发展,使分析人员从单纯的数据提供者变成了问题的解决者。

随着科学研究的深化和世界经济的发展,21 世纪的生命科学和信息科学又对仪器、仪器分析手段和方法的发展提出了更高的要求。伴随而来的是仪器的自动化、多元化、高速化、智能化、微型化和仪器分析方法的高灵敏性、高选择性等的更新和进步。

1.2.2 当代仪器分析的特点

(1)速度快,适合于复杂混合物样品的成批分析。在仪器分析方法中,常常是把样品中某一组分的某些特有性质直接或间接转化为检测信号,受样品中其他组分的干扰小于化学分析法,可以省略分离过程,节省时间。样品若能满足仪器的要求,分析速度是很快的。其次,因为仪器的准备工作对于一个样品或成批类似样品所需时间几乎是一样的,为了提高效率和节省试剂消耗,配合工艺分析的要求,一些仪器如气相色谱仪、原子吸收光谱仪和元素分析仪等都备有连续自动进样系统,一次就能分析几十甚至上百个样品。

(2)信息多,有利于结构分析。通常采用化学分析时,一次仅能得到一个结果。而采用仪器分析时,一次往往能提供若干个信息,如红外光谱提供一系列特征吸收峰,核磁共振提供不同的化学位移和偶合常数,质谱提供特征裂片峰,有利于阐明未知物所含官能团及结构排列。

(3)灵敏度高,样品用量少。随着电子技术及计算技术与仪器分析方法原理的结合,使分析的灵敏度或最低检出量不断改进,有的可达 10^{-12} 甚至 10^{-23} 数量级,十分有利于超纯物质、环保及地质样品中的痕量或微量分析。另一方面,由于提高了灵敏度,在分析过程中也可以相应减少样品的用量,缩短样品预处理的时间。

(4)可实现非破坏性分析,还可用少量样品相继进行多种分析。很多仪器分析对样品都是非破坏性的,如色谱、核磁共振、红外光谱、紫外光谱等分析过程,样品均不受破坏,因而在每次分析以后可以回收,再做其他项目的分析,从而可以得到多方面的分析结果,包括理化性质、化学组成和官能团含量等。例如在润滑油行车试验过程中,非破坏性分析对于考察添加剂含量、磨损金属含量及油品理化性质的变化,都是十分有利的。

(5)易于实现自动化。仪器分析所提供的信息,大部分是以电信号输出,因此从样品的进入到最终数据的处理都有可能实现自动化,这样就促使很多分析技术由实验室转移到工业装置的在线仪表上去,以代替全部人工操作。

仪器分析方法也存在一些不理想之处,如常需要较复杂的仪器设备,投资大,对仪器维护及环境的要求高,需要配备一定专业水平的操作人员和维修人员等。此外,物理分析方法显示结果的直观性都较差,通常都需要标准物质去对比,容易出现系统误差,因此,积累标准物质和校验仪器是保证分析结果准确的关键。

1.3 仪器分析方法的分类

仪器分析方法大致可以分为光谱或波谱分析(包括:紫外—可见吸收光谱、红外光谱、激光拉曼光谱、核磁共振、原子发射光谱和原子吸收光谱等)、电化学分析(包括:极谱、电位、库仑和电量滴定等)、色谱分析(各种分离分析的方法)、质谱分析、表面分析(包括:X 荧光光谱、X 光电子能谱、俄歇电子能谱、电镜等)。部分仪器分析方法种类、原理及应用见表 1.1。

表 1.1 部分仪器分析方法的种类、原理及应用简表

分析方法	紫外—可见吸收光谱分析	红外光谱分析	激光拉曼光谱分析	核磁共振波谱分析	质谱分析	气相色谱分析	高效液相色谱分析
原理	样品受波长为 0.2~0.8 μm 的光照射,引起分子中电子能级的变化所吸收的能量	样品受波长为 2.5~25 μm 红外光照射,引起分子中键能的变化所吸收的能量	样品受单色光的照射,引起分子中电子极化率的变化,测定散射光能量的变化	测定具有内在磁矩的原子核在外界磁场中吸收射频的能量	样品受能量(电子束)的轰击形成离子,通过磁场和/或电场后按不同质荷比分离	样品中各组分在流动的气相和固定相间,由于分配系数不同而分离	样品中各组分在流动的液相及固定相间,由于不同的分配系数而分离
定性基础	各基团在特定的波长处有一定的吸收强度	各基团在特定的波长或波数处有一定的吸收强度	各基团在特定的波数处的波数差 $\Delta\nu$ (cm^{-1}) 处显示散射光强度的变化	不同化学环境的质子或 ^{13}C 或其他磁核的原子有不同的化学位移	形成的特征分子离子和碎片离子	不同的保留值(如保留时间、保留体积、保留指数等)	不同的保留值(如保留时间、保留体积、保留指数等)
定量基础	$A = -\lg T = Kbc$	$A = -\lg T = Kbc$	拉曼射线的强度与浓度成正比	吸收峰的积分面积与磁核浓度成正比	峰强度与相应的带电离子浓度成正比	峰面积与待测组分浓度成正比	峰面积与待测组分浓度成正比
定量范围	$10^{-3} \sim 10^{-5}$	0.1%~10%	1%~10%	1%~100%	$10^{-5} \sim$ 高浓度	$10^{-5} \sim$ 高浓度	$10^{-5} \sim$ 高浓度
定量准确度(相对误差),%	2~5	2~5	2~5	2~10	0.1~5	0.5~5	0.5~5
仪器名称	紫外—可见分光光度计	红外光谱仪	激光拉曼光谱仪	高分辨核磁共振波谱仪	质谱仪	气相色谱仪	高效液相色谱仪
测定时间	几分钟	几分钟~30min	几分钟~30min	几分钟(累加除外)	几秒~几分钟	几秒~30min	几分钟~几十分钟
样品形态	溶液	气、液、固	气、液、固	溶液	气、液、固	气、液	溶液
样品需要量	mL 级	mg 级	mg 级	100 mg 以上	μg 级	mg 级	mg 级
用途的特点	有 π 电子对的共轭系统,芳香烃、杂环化合物及有发色团的化合物	各种基团的定性定量	与红外互相补充,并可分析水溶液	利用不同基团的质子、 ^{13}C 或其他磁核的化学位移定性,吸收峰面积的大小定量	各种有机化合物的结构验证及同位素分析	多成分共存的混合物分离分析	多成分共存的高沸点混合物分离分析
不适合分析的对象	紫外—可见区无发色团的物质	◎	有荧光的物质测定困难	固体及高黏稠物质测定困难	高聚合物及盐类测定困难	不挥发或高沸点物质	在液相中不溶解的物质
有机物定性分析	◎	◎	○	◎	◎	○	○
有机物定量分析	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
无机物定性分析	◎	○	○	△	○	○	◎
无机物定量分析	○	○	○	△	○	○	◎
对样品的破坏性与非破坏性	非破坏	非破坏	非破坏	非破坏	破坏	破坏或非破坏	非破坏

续表

分析方法	凝胶渗透色谱分析	原子吸收光谱分析	原子发射光谱分析	库仑或电量分析	X 荧光光谱分析	X 光电子能谱分析	俄歇电子能谱分析
原理	样品中不同大小的分子(主要是高聚物)通过多孔固定相时,经溶剂冲洗有不同的保留值	样品接受一定能量后,其中各元素解离成气态的基态原子,对特定波长辐射的吸收特征	测定样品中各种元素经激发后,外层电子从激发态返回基态时所放出的能量分布及强度	溶液中特定的离子浓度的变化通过电解得到补偿,用电解电量来测定该离子的含量	测定各种元素吸收 X 光后,原子内层的电子被激发产生空穴后外层电子填充时所释放出的 X 荧光	各种元素吸收 X 光后,原子内层的电子被激发产生的具有一定动能的 X 光电子	各种元素吸收 X 光后,原子内层的电子被激发产生空穴后,外层电子填充时所激发的俄歇电子
定性基础	不同的保留值	不同元素的特征吸收波长位置	不同元素在不同波长位置有特征谱线	不同的化学反应(氧化、还原)	不同元素有不同的 X 荧光特征谱线	不同元素有不同动能的光电子特征谱峰	不同元素有不同动能的俄歇电子特征谱峰
定量基础	峰面积与待测组分浓度成正比	$A = -\lg T = Kbc$	谱线的透光率为 T , 则: $-\lg T = Kbc$	$W = QM/nF = itM/nF$	X 荧光射线强度与浓度成正比	元素特征 X 光电子谱峰强度与浓度成正比	元素的俄歇电子谱峰强度与浓度成正比
定量范围	摩尔质量分布	$10^{-5} \sim 10^{-9}$	常量 $\sim 10^{-12}$	$10^{-3} \sim 10^{-18}$	$10^{-17} \sim$ 高浓度	$10^{-18} \sim$ 高浓度	$10^{-15} \sim$ 高浓度
定量准确度(相对误差), %	2~5	0.1~1	2~50	0.01~1	1~5	2~5	2~5
仪器凝胶渗透色谱仪	原子吸收分光光度计	原子发射光谱仪	库仑分析仪	X 荧光光谱仪	光电子能谱仪	俄歇电子能谱仪	
测定时间	十几分钟~1h	几分钟~10min	摄谱几小时,直读几分钟	2~5min	5~60min	30min~1h	几分钟~几十分钟
样品形态	高分子溶液	溶液	液、固	溶液、气体	液、固	固体表面	固体薄层
样品需要量	mg 级	mL 级	mg 级	mg 以上	g 级	mg 级	mg 级
用途的特点	高分子聚合物摩尔质量分级	金属元素的微量和痕量分析	金属元素的微量和半微量分析	有机物中硫、氯、氮元素,烯烃含量(溴价)、微量水含量	金属元素的定性、定量分析	固体表面元素的定性、定量分析	固体表面薄层的元素的定性、定量及分布特征分析
不适合分析的对象	小分子化合物	部分非金属元素和有机物	部分非金属元素和有机物	无法在电解池中滴定的物质	原子序 ≤ 11 的元素、有机物	H、He 两种元素	H、He 两种元素
有机物定性分析	○	×	×	×	×	○	○
有机物定量分析	◎	×	×	○	×	○	○
无机物定性分析	△	◎	◎	×	◎	◎	◎
无机物定量分析	△	◎	○	◎	◎	○	◎
对样品的破坏性与非破坏性	非破坏	破坏	破坏	破坏	非破坏	破坏或非破坏	非破坏

注:◎—最合适;○—合适;◎—适合少数工作;△—可用,但一般采用其他方法;×—不合适。

表 1.1 简要列出了各种近代仪器分析方法的原理和应用。表中的测定时间是指已准备好的样品进入仪器后到测定完毕所需的时间。实际上大部分样品都需要进行预处理,有的仪器需要预标定,批量分析才能提高效率。表中的定量范围、精密度和样品用量也只是一个参考数值,随着仪器的改进和方法的发展,对定量的线性范围和测定时间等参数都会进一步得到改善。

1.4 高等仪器分析的重要性

高等仪器分析是现代仪器分析的重要组成部分,它在科学研究和国民经济建设的各个领域起着至关重要的作用。

1.4.1 高等仪器分析在科学研究中的作用

在现代和未来的科学技术发展过程中,高等仪器分析所涉及的各类仪器及仪器分析方法扮演着极其重要的角色。21 世纪,生命科学领域的研究已经开始进入鼎盛时期。1985 年美国科学家率先提出人类基因组计划,该计划由美国、英国、法国、德国、日本和中国等科学家共同参与,并于 1990 年正式启动。人类基因组计划旨在对构成人类基因的 30 多亿个碱基进行精确测序,发现所有的人类基因并确定其在染色体上的位置和结构,破译遗传信息。参与该项研究计划的上述 6 个国家于 2000 年 6 月 26 日共同宣布人类基因组草图已经提前 5 年绘制完成。促进这一重要科学计划提前完成的是现代科学仪器——毛细管电泳 DNA 自动测序仪的诞生和使用。之前的 DNA 测序所用的最先进的凝胶电泳测序仪约 8h 测定 1000 个样品,而毛细管电泳 DNA 自动测序仪只需要 15min 就可完成。应该说,如果没有毛细管电泳 DNA 自动测序仪和超级计算机就不会有人类基因组计划的顺利完成。在人类基因组计划被成功解读之后,作为生命科学中人类功能基因组学的另一种重要的功能物质群——蛋白质组计划又成了生命科学界新的研究焦点。可想而知,实施蛋白质组学研究的技术关键仍旧是现代的仪器手段和方法,如生物大分子质谱分析和三维结构核磁共振仪器的诞生和分析技术的建立。

在科学研究中,要知道自己研究的中间过程是否理想、结果是否符合预期目标等,只有采用仪器和计算机的高速数据处理能力技术的结合才能够实现。

1.4.2 高等仪器分析在工矿企业生产活动中的作用

几乎所有的化学化工、高分子材料、石油及石油化工、塑料、橡胶、精细化工、染织业、农药、医药等企业的生产过程中,涉及原料、中间体、产品和相关物质的结构、含量等质量控制的问题,现代仪器分析和对应的分析方法起着至关重要的作用。企业为保障产品的质量,往往是从原料开始抓起,在原料采购和进厂过程的每个环节都需要严格把关,而实现这一点的最好措施就是利用现代仪器方法进行检验。在生产过程中,对各个生产的工序和中间环节,如化工生产中的单元操作,需要经常采样,通过分析检验来了解各生产工序是否正常。最终产品的检验更是任何一个企业必不可少的重要环节。生产过程是否存在“三废”污染,为保护环境需要企业本身对其采取处理或治理措施,而要知道“三废”污染物质是什么、有多少,如何选择治理方式,治理后的排放是否达到标准等都需要对其采样检测。上述企业的生产、治理环节的各种检测都离不开高等仪器分析。

1.4.3 高等仪器分析在国民经济建设中的作用

仪器分析在国民经济建设的各个领域都起着重要的、不可替代的作用。在能源领域,如石油和煤炭的勘探与冶炼、新能源的研究和开发利用的每个环节,都离不开仪器分析;地质行业中的各种地质勘探也需要仪器分析;冶金行业中的原材料选择、钢铁和有色金属冶炼的炉前分析等也都离不开仪器分析;在轻工业领域,造纸、纺织、印刷等行业的原料和各种添加剂分析也是靠仪器分析。仪器分析在食品行业中的食品 and 食品添加剂分析占有非常重要的地位,尤其是食品安全的检测、评价,对仪器分析方法的检测范围、检测速度、灵敏度和无损检测都提出了更高的要求。在农业领域,各种农药、化肥、喷洒药剂的分析,各种农作物、蔬菜、果品的蛋白质、糖分、营养物质成分和农药残留、重金属等有害成分的分析检测,基本上都是靠仪器分析解决问题。在医学行业,很多的临床检测(如 X 射线透视、CT、核磁共振、血液检验、病灶组织分析等)中的检测基本都是通过仪器分析手段来实现的。医药行业的药物分析、中药解剖及有效成分测定等也离不开仪器分析。在材料科学领域,材料的成分和结构测定,新材料的研究、生产和使用,新型纳米材料的表征分析、粒径测定等都需要现代高等仪器分析来解决。在环境科学领域,绝大多数环境监测项目都是仪器分析方法。在公安、交通系统的案件侦破,体育竞赛领域的尿液、血液中的药物监测,也离不开仪器分析。

1.5 现代仪器分析实验室的建立

虽然各种仪器方法都自成体系,但在解决实际问题过程中,它们又相互补充、相得益彰。因此,大部分实验室都需要多种仪器互相配套,而组建这类分析实验室,也应该有一个全面的规划。

1.5.1 任务明确,针对性强

建立一个近代仪器分析的实验室,事先应该明确被服务的对象、应用领域和具体任务。从科研领域的基础研究、应用研究到生产领域的发展开拓和常规控制分析,其性质不同,据此可确定实验室建设的规模、人员和仪器配备的要求及相应的投资大小。以石油化工研究为例,工艺、催化剂、产品、材料的研究和使用性能,都应该根据其本身的发展,对仪器分析技术提出切合实际的要求。而分析技术和方法的发展,必须与上述研究发展同步。

1.5.2 仪器室和化学室要相互配套,形成整体

在日常工作中,所遇到的被分析样品的组成状态差异很大,需要用不同的预处理过程,才能使样品符合仪器分析操作的要求。例如原油中微量金属的测定,一般都要先经过灰化和酸溶解以后,才能用原子吸收光谱测定。而在测定催化剂中金属含量时,事先必须把载体中的二氧化硅用氢氟酸处理,最后使样品成为水溶液才能进行测定。又如润滑油的族组成分析,样品要通过硅胶柱分离成饱和烃和芳香烃两个组分,甚至进一步分成四组分后才能用质谱法测出各类烃的含量。上述这些预处理大都是化学过程,因而化学分析仍是一项重要的基本功。所以一个完整的分析实验室除了配备近代仪器以外,还必须按服务对象或工作领域配备完善的化学实验设备,包括常见的精馏、萃取、压力分解、薄膜蒸发、微量样品的化学处理和制备,以及摩尔质量测定、柱色谱分离和元素分析等小型设备。

1.5.3 仪器的选型要合适

仪器的规格型号选择常常是一项艰巨的工作。通常仪器可分为研究型 and 常规型两种,各自都有其应用的范围和特点,应该根据分析对象的要求选择仪器的型号,而不宜片面追求仪器的先进、新颖和所谓“高、精、尖”。超出了平时使用所需的范围,不但会造成积压浪费,而且对仪器的维修和配件的供应也会带来困难。在选定仪器型号以后,还要认真考虑附件的选择。有的仪器附件很多,如果要买全,其价格可能达到主机的一半以上。

1.5.4 创造必要的工作环境和辅助条件

很多大型仪器都处于长期连续运行状态,以保证其稳定性和提高开工率。因此,需要有正常的水电供应,包括电源电压和频率的稳定性,合乎要求的地线及水源的压力。此外,精密仪器对室内温度、湿度、清洁度(尘埃含量)和震动状况都有一定要求,如果在规定范围以外工作,容易产生事故。许多仪器在使用时要消耗各种气体,如 He、Ar、H₂、N₂、C₂H₂、N₂O、CO₂ 等,要保证供应渠道的畅通。

1.5.5 建立仪器维修的档案

为了保证仪器正常工作,要建立仪器使用和保管维修制度以及相关的档案,档案的内容包括仪器的运行状况、产生故障的现象、故障的检查记录和排除措施。在普遍采用集成电路板和芯片的情况下,要检查出某一印刷电路板中某一元件或某块芯片的故障,需要耐心细致的工作,这些知识的积累是非常重要的。

1.5.6 建立必要的经济核算制度

近代仪器价格高、改型快,配件的消耗、辅助物质和能量消耗都比较大,建立有效的经济核算制度有利于调动工作人员的积极性,提高开机率和使用效率。

1.6 建立仪器分析方法的要领

前已述及,仪器分析属于应用学科,主要任务是了解物质的组成及结构信息,它的服务对象包括自然科学和技术的许多重要领域,特别是工业生产过程中的质量控制,原材料、产品和中间产品的成分分析。

由于各种仪器分析的原理是建立在物质不同的性质和物理现象基础上,所以在建立分析方法时,首先应当考虑被分析对象的特点、分析的要求与分析原理之间的关系,选择最简便的仪器来解决分析课题。例如,航空煤油的产品规格要求双环芳香烃含量不大于 3%,虽然用液相色谱、气相色谱、红外光谱、核磁共振以及紫外吸收光谱等分析仪器和手段都可以测定双环芳香烃,但从分析范围、仪器的灵敏度和方法的简便性考虑,选用紫外吸收光谱方法最合适。

其次要区别大量常规控制分析与个别特殊样品成分分析方法的不同。对于前者,一般都属于生产工艺和产品质量的监控,要求分析仪器操作简单,结实耐用,分析结果的重复性和再现性好。对于后者,通常称之为解剖分析,一般先通过探索分析,得到定性和半定量结果以后,再制订全面的组成分析方案。

最后应当指出,建立分析方法是为了解决实际问题。一个分析方法的生命力在于它能通过大量的样品分析得到考验和不断完善,而在各种仪器竞相吐艳的时代,分析人员严谨的作风和熟练的操作技巧仍是最重要的因素。

习 题

1. 分析化学在国民经济和科学研究中起着哪些重要作用?
2. 仪器分析方法的突出特点是什么?
3. 建立近代仪器分析实验室主要应注意哪几个方面?
4. 如何针对具体分析对象建立仪器分析方法?

2 核磁共振波谱法

2.1 概述

2.1.1 核磁共振谱学的产生及发展

核磁共振是美国斯坦福(Stanford)大学的布洛赫(Bloch)和哈佛(Harvard)大学的玻塞尔(Purcell)于1946年发现的,并为此获得了1952年的诺贝尔物理学奖。但核磁共振现象的研究却是起始于1920年,斯特恩(Stern)和格拉奇(Gerlach)使用原子束通过不均匀磁场时,发现原子束按照电子磁矩相对于磁场的取向而偏转。1924年,泡利(Pauli)提出像电子具有自旋和磁矩那样,原子光谱中的超精细结构可以用原子核具有核自旋和磁矩来解释。1930年,斯特恩和格拉奇在实验中测到了十分细小的核磁矩。1939年莱比(Rabi)等人将氢分子束先通过不均匀磁场后,再通过均匀磁场,同时用射频照射均匀磁场中的氢分子,发现在某一确定频率处,分子束吸收能量发生细小的但可测得出来的偏转。这实际上是第一次观察到核磁共振现象。直到1946年玻塞尔测出石蜡的核磁共振,布洛赫用液体水做了核磁共振,这一技术才得以应用于液体和固体样品的测定。核磁共振(简称为NMR)的早期工作主要是阐明核磁共振的基本现象和精确测定核磁矩。直到1949年和1950年发现精确的核磁共振频率依赖核所在的化学环境时,才引起了化学家的兴趣。1951年测出了在同一分子内处于不同化学环境的质子分离的共振谱线,被称为共振谱线的化学位移,从此开启了使用核磁共振测定分子结构的重要科学领域。

1956年制造出了第一台高分辨核磁共振仪器。从此,核磁共振便逐渐成为了化学家测定有机化合物结构的有力工具。到目前为止已成功鉴定了近20万种有机化合物的结构。

2.1.2 核磁共振波谱及其研究领域

核磁共振波谱法(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)与紫外和红外光谱一样,都属于吸收光谱,但产生吸收的本质不同,所吸收辐射能的波谱范围不同。紫外光谱研究的是分子中价电子能级的跃迁,产生的是 $200\sim 800\text{nm}$ 范围的吸收光谱,因此又称电子光谱。红外光谱研究的是分子中化学键的振动能级和转动能级的跃迁,产生的是 $2.5\sim 25\mu\text{m}$ 的红外吸收光谱,亦称分子的振、转光谱。而处在磁场中的原子核,在磁场作用下分裂的磁能级跃迁时,需要的能量低,只吸收 0.3m 以上波长的射频。像这样一种处在磁场中的原子核吸收射频,引起核的磁能级跃迁而产生的吸收光谱,称为核磁共振波谱。

根据核磁共振波谱图上的吸收峰位置、强度和精细结构,可以研究物质的化学式和分子结构,是化学、生物化学和医学等领域用来鉴定有机和无机化合物结构的重要手段之一。

2.2 核磁共振的基本原理

2.2.1 原子核的自旋

原子核由质子和中子构成。核内所带的正电荷数等于质子数,等于核外电子数,也等于原子序数(Z);原子的质量数 A 等于原子核内质子数与中子数的和。原子核常用“ ${}^M X_z$ ”的形式书写,如 ${}^1\text{H}_1$ 、 ${}^{12}\text{C}_6$,或简写为 ${}^1\text{H}$ 、 ${}^{12}\text{C}$ 。如同核外电子的自旋一样,原子核也有自旋现象。实验证明,大多数原子核都围绕着某个轴作自身旋转运动,这种自身旋转称为核自旋。

不同原子核的自旋状态常用自旋量子数 I 来描述,不同的原子核有不同的 I 值。 $I=n/2$,其中 n 为主量子数,它可以为 0 或整数,即: $I=0,1/2,1,3/2,2\cdots$ 。

有自旋的原子核就具有自旋角动量,用 \mathbf{P} 表示,它是矢量,且是量子化的。 \mathbf{P} 的方向与旋转轴一致,其大小为:

$$|\mathbf{P}| = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{I(I+1)} \eta \quad (2.1)$$

其中

$$\eta = \frac{h}{2\pi}$$

式中 h ——普朗克常数,其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$;

I ——核的自旋量子数。

不同的原子核 \mathbf{P} 不同。显然,当 $I=0$ 时, $|\mathbf{P}|=0$,核无自旋现象;只有当 $I>0$ 时,核才可能有自旋现象。自旋量子数 I 与构成原子的质子和中子数目有关,见表 2.1。

表 2.1 各种核的自旋量子数

质量数 A	质子数 Z	中子数 $A-Z$	自旋量子数 I	例子
偶数	偶数	偶数	0	${}^{12}\text{C}$ 、 ${}^{16}\text{O}$ 、 ${}^{32}\text{S}$
奇数	偶数 奇数	奇数 偶数	$n/2 (n=1,3,5,\cdots)$ $\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ 3/2 \\ 5/2 \end{array} \right.$	${}^{13}\text{C}$ 、 ${}^1\text{H}$ 、 ${}^{19}\text{F}$ 、 ${}^{31}\text{P}$ 、 ${}^{15}\text{N}$ ${}^{11}\text{B}$ 、 ${}^{35}\text{Cl}$ 、 ${}^{79}\text{Br}$ 、 ${}^{81}\text{Br}$ ${}^{17}\text{O}$ 、 ${}^{125}\text{I}$
偶数	奇数	奇数	$n/2 (n=2,4,\cdots)$	${}^2\text{H}$ 、 ${}^{14}\text{N}$

表 2.1 中, $I=0$ 的核,如 ${}^{12}\text{C}$ 、 ${}^{16}\text{O}$ 、 ${}^{32}\text{S}$ 等没有自旋现象,在核磁共振研究上是没有意义的。只有 I 值大于零的核才有自旋现象。其中 $I=1/2$ 的核(如 ${}^1\text{H}$ 、 ${}^{13}\text{C}$ 、 ${}^{15}\text{N}$ 、 ${}^{19}\text{F}$ 、 ${}^{31}\text{P}$ 等),是核磁共振中最主要的研究对象,其中尤以 ${}^1\text{H}$ 和 ${}^{13}\text{C}$ 核研究得最多。因为 C、H、O、N 是组成有机化合物的最重要元素,而 ${}^{12}\text{C}$ 和 ${}^{16}\text{O}$ 不发生核磁共振,氢的同位素中 ${}^1\text{H}$ 的天然丰度大(占 99.9%),磁性也较强,所以 ${}^1\text{H}$ 的灵敏度大,容易测定。 ${}^{12}\text{C}$ 与 ${}^1\text{H}$ 的这种情况很凑巧,如果 ${}^{12}\text{C}$ 也发生核磁共振,则很多有机物的核磁共振谱将很复杂,测定就非常困难。现在这种情况使得 ${}^1\text{H}$ 的核磁共振谱易于测定。因此研究最多的是 ${}^1\text{H}$ (质子)的核磁共振光谱。这种光谱可提供分子中氢原子所处的位置,氢原子在各功能团或骨架上的相对数目以及分子构型等信息。因此它是测定有机化合物分子结构的一种有力工具。

2.2.2 原子核的磁矩

原子核是带正电荷的粒子,当发生机械旋转时,可产生磁场,因此可把每一个旋转的原子

核看作一个小的磁铁棒,称磁偶极子(Magnetic dipole),见图 2.1。它们像一个小磁铁一样具有磁性质,一般用核磁矩 μ 来描述这种磁性质。两磁极间的磁偶极的大小(即磁性大小)称为核磁矩(Nuclear magnetic moment)。它也是一个矢量,其方向与 P 的方向重合。

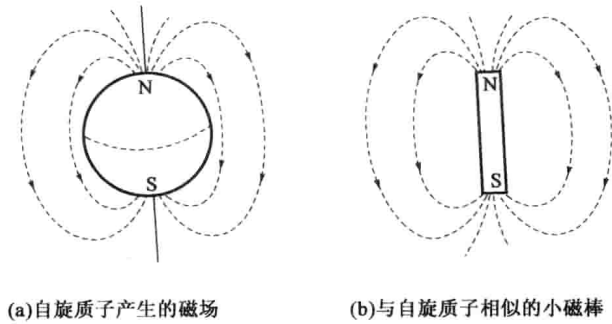


图 2.1 磁偶极子示意图

从物理学知道,原子核磁矩 μ 的绝对值为:

$$|\mu| = \gamma |P| = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)} \quad (2.2)$$

其中

$$\gamma = \mu/P \quad (2.3)$$

式中 μ ——核磁矩;

P ——自旋角动量;

γ ——磁旋比(Magnetogyric ration)。

不同的元素有不同的磁旋比,特定元素的磁旋比是一个常数,如 $\gamma_H = 2.6753 \times 10^8 (\text{T} \cdot \text{s})^{-1}$ 。磁旋比是用来表征各种核的特征常数。

2.2.3 核磁共振吸收的条件

2.2.3.1 核磁共振的吸收频率

将旋转的原子核放到一个均匀的磁场中,自旋核就在磁场中进行定向的排列,对主磁场来说,应有 $2I+1$ 种取向。定向的数目用原子核的磁量子数 m 来表示,已知 m 的数值为 $+I, I-1, I-2, \dots, -I$ 。换句话说,在外磁场作用下,原子核能级裂分为 $2I+1$ 个。例如 ^1H 核, $I=1/2$, 只有两种取向: $m=+1/2, -1/2$, 即在外磁场作用下, ^1H 核的能级裂分为两个。

由磁学原理,核磁矩 μ 在磁场强度为 H 的外磁场中的能量 E 可这样确定:设磁场方向与 z 轴重合, μ 与磁场强度 H 间的夹角为 θ , μ 与 H 的相互作用的能量由下式确定:

$$E = -\mu \cdot H = -\mu H \cos\theta = -\mu_z \cdot H \quad (2.4)$$

可见,核磁矩在磁场中的能量为核磁矩在磁场方向上的投影与磁场强度的乘积,并加负号。

对于 ^1H 核,它在外磁场中的磁矩方向及能级见图 2.2。

当磁量子数 $m=+1/2$ 时,质子核的磁矩方向与外磁场方向一致(磁石的 N 极和外磁场的 S 极接近),核处于较低能级, $E = -\mu_z \cdot H$ 。当 $m=-1/2$ 时,质子的磁矩方向与外磁场方向相反(磁石的 N 极和外磁场的 N 极接近),核处于较高能级, $E = \mu_z \cdot H$ 。从图 2.2 的能级看出,两个能级间的能量差 ΔE 为: