

仪器分析导论 第一册

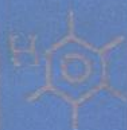
〔日〕 小川 雅彌 等主编

化学工业出版社

YIQIFENXI

DAOLUN

YIQIFENXI
DAOLUN



仪 器 分 析 导 论

第 一 册

〔日〕 小川 雅彌 等主编
翟羽伸 译

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

《仪器分析导论》是介绍仪器分析方法的入门书。全书共四册，前三册共编入了二十余种仪器分析方法，第四册为数据集。

本册是这套书的第一册，书中按章序依次介绍了红外吸收光谱法、 ^1H 核磁共振波谱法、 ^{13}C 傅立叶变换核磁共振波谱法、质谱分析法、双聚焦质谱分析及综合利用各种谱图确定化合物结构的方法。

本书内容精炼，语言通俗，很适于初学者自学。

小川 雅彌 監修代表

機器分析のこびき(1)

第一版 第3刷

化学同人 (607)京都市山科区西野野色町5-4

1980年5月10日

仪器分析导论

第 一 册

翟羽伸 译

责任编辑:任惠敏

封面设计:任 辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $5^{3/4}$ 字数141千字

1988年8月第1版 1988年8月北京第1次印刷

印 数 1—4,300

ISBN 7-5025-0089-8/TQ·51

定 价1.40元

代 序

仪器分析已成为化学研究领域不可缺少的一部分，因而从事开发性研究的技术人员，都必须首先学习仪器的使用。关于仪器分析，已出版了很多有关的书籍，但大多为专门性的论著，而对一般性基础知识进行通俗易懂说明的读物却很少。

本书出于这种目的，为初学者介绍了使用仪器所必须掌握的知识。归纳起来，有如下一些内容。

第一册

红外吸收光谱法
 ^1H 核磁共振波谱法
 ^{13}C 傅立叶变换核磁共振波谱法
质谱分析法
双聚焦质谱分析法
利用谱图解析化合物结构的方法

第二册

有机元素分析
气相色谱法
高效液相色谱法
薄层、纸、柱色谱法
氨基酸分析
电泳
分子量测定
旋光度、旋光色散圆
二色性
顺磁共振波谱法

第三册

热分析法
极谱法
原子吸收分析法
发射光谱分析法
荧光X射线分析法
粉末X射线衍射法
化学分析用电子能谱法
电子显微镜
拉曼光谱法

(对第一册中的各种光谱，已将特性吸收表和基本物质的谱图，整理为简单的表格和数据集^①。)

上述各册，都是由在初学者教育方面有丰富经验的学者们主编并亲自执笔，对各种仪器初学中的专门方法给予介绍。因此，可以预期这套书对初学仪器分析研究来说，无论作为经验方法还是作为手册，都会起重要作用。

对本书中的缺点和不足之处，诚恳希望给予指教，以助于今

① 即第四册——译注。

后的修改，在此表示诚挚的谢意。

1980年4月 化学同人编辑部

主 编

泉 美 治
〔大阪大学蛋白研〕

小川 雅彌
〔関西大学工学部〕

加藤 俊二
〔大阪大学教養部〕

塩川 二郎
〔大阪大学工学部〕

芝 哲 夫
〔大阪大学理学部〕

执 笔

池中 徳治
〔大阪大学理学部〕

石井 康敬
〔関西大学工学部〕

井藤 一良
〔関西大学工学部〕

乾 利 成
〔大阪大学教養部〕

小倉 文夫
〔広島大学工学部〕

楠本 正一
〔大阪大学理学部〕

田 中 稔
〔大阪大学工学部〕

寺本 明夫
〔大阪大学理学部〕

吉江 洋一
〔日本合成化学㈱〕

目 录

第一章 红外吸收光谱法	1
1.1 引言	1
1.2 红外光谱法的用途	1
1.3 仪器的概况	2
1.4 分光光度计的使用方法	3
1.5 样品的制备	3
1.6 特殊测定法	10
1.7 谱图的识别	12
1.8 谱图的解析	15
1.9 定量分析	20
第二章 ^1H核磁共振波谱法	22
2.1 核磁共振简介	22
2.2 ^1H 核磁共振波谱的用途	24
2.3 核磁共振仪器的概况	25
2.4 测定用材料	26
2.5 测定的准备	29
2.6 谱图的识别	30
2.7 谱图解析的顺序	38
2.8 信号的特殊判别法	41
2.9 特殊的测定法	44
第三章 ^{13}C傅立叶变换核磁共振波谱法	46
3.1 傅立叶变换核磁共振简介	46
3.2 ^{13}C 傅立叶变换核磁共振波谱法的用途	51
3.3 仪器概况	51
3.4 测定用的材料	52
3.5 样品的制备与测定	54
3.6 谱图的识别	59

3.7	解析顺序	63
3.8	信号的归属法	63
第四章	质谱分析法	67
4.1	引言	67
4.2	质谱法的用途	67
4.3	仪器的概况	68
4.4	委托分析的准备	70
4.5	谱图的识别	71
4.6	特殊的离子化方法	85
4.7	使用质谱仪的各种分析方法	86
第五章	双聚焦质谱分析法	90
5.1	引言	90
5.2	双聚焦质谱分析法的用途	91
5.3	仪器的概况	91
5.4	委托分析的准备	95
5.5	测定结果的识别	96
5.6	特殊测定法	99
第六章	可见、紫外吸收光谱法	103
6.1	引言	103
6.2	可见、紫外吸收光谱法的用途	103
6.3	测定原理	104
6.4	仪器的概况	106
6.5	测定方法	109
6.6	特殊的测定方法	114
6.7	谱图的识别	117
6.8	光谱与化学结构	118
6.9	定量分析	122
第七章	利用谱图解析化合物结构的方法	125
7.1	引言	125
7.2	化合物推测结构的验证	125
7.3	确定未知化合物的结构	126
7.4	例题	127
7.5	练习题	143

附录1	紫外、可见光分光光度计的波长、吸光度的校正方法·····	149
附录2	^{13}C -NMR的化学位移算法·····	150
附录3	主要的中性碎片·····	152
附录4	PFK的质谱·····	153
附录5	同位素峰强度及精密质谱偏差的计算方法·····	154
附录6	练习题答案·····	164

第一章 红外吸收光谱法

山田 富贵子^①

1.1 引言

分子按各自的固有频率振动着。当波长连续变化的红外线 (Infrared; IR) 照射分子时, 与分子固有振动频率相同的 IR 被吸收, 可以得到与分子结构相对应的光谱。利用这种光谱确定分子结构的方法称为红外吸收光谱法 (infrared absorption spectroscopy)。

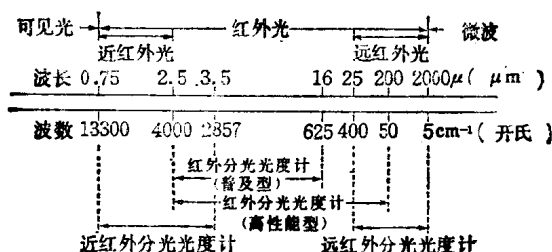


图 1-1 红外光与红外分光光度计

1.2 红外光谱法的用途

① 进行鉴定 当事先可以预料样品为某种物质时, 与该已知物的光谱进行比较, 可进行鉴定, 证实。

② 了解结构的特点 利用红外光谱可以了解重键, 官能团等主要的构造问题, 也可以了解顺、反异构, 环的取代位置, 氢

① 关西大学工学部教授, 工学博士。

键及螯合等现象，还可以利用上述的信息来确定分子结构。但是，一般来讲仅用红外光谱决定结构是困难的，经常是结合元素分析、紫外吸收光谱、质谱及核磁共振谱等所得到的结果进行综合分析。

③ 进行定量分析 可以检定样品的纯度，测定混合物中各组分的组成比例，也可以由此测定反应速度。然而由于定量分析的测定必须相当熟练，所以只在不能采用其他分析方法时使用。

1.3 仪器的概况

仪器的种类很多，图1-2画出了一般的构造示意图。

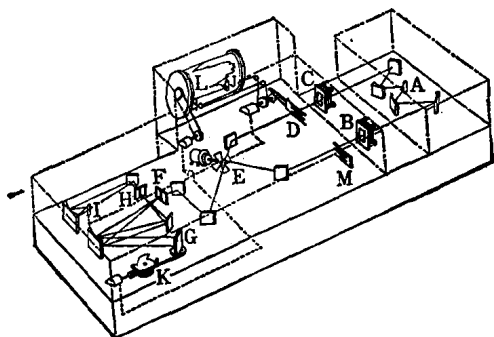


图 1-2 红外分光光度计示意图

光源 (A) 发射出的光经反射镜分成二束，一束照射样品池 (B)，另一束照射参比池 (C)。通过 (C) 的参比光束由调节光通量的楔型光梳 (D) 衰减后与样品光束被半圆镜 (E) 交替地遮断，经反射镜反射通过狭缝被光栅 (或棱镜) 分光，再经反射由狭缝 (H) 聚焦于探测器 (I)，参比光束与样品光束交替地照射到检测器 (I) 上，当样品光束中有吸收时，与补偿光束间就出现了光强差，对应这个差值产生出电信号，这个电信号放大后驱动 (D) 以便消除这个光强差，(D) 的移动带动了记录笔 (J)，样品光束中的吸收越强，记录笔的动作幅度越大。此外，(G) 由凸轮 (K) 动缓慢地旋转改变波长，记录纸 (L)

也相应移动，这样就描绘出一张连续的光谱图。

此外，为了使样品没有吸收时的样品光束与参比光束光强相等，设置了调整器（M），通过100%旋钮进行调节。

1.4 分光光度计的使用方法

一般测定是按下面列出的顺序进行的，但仪器不同多少有些差异，因此还必须阅读使用说明书或各实验室制定的操作手册。

- ① 接通总电源开关，数分钟至10min后接通光源开关。
- ② 手动调节波数标尺指示为 4000cm^{-1} ，
- ③ 将记录纸卷在转筒上，使记录笔尖对准记录纸的 4000cm^{-1} 处。使用卷式记录纸时也是将记录纸的 4000cm^{-1} 对准记录笔尖。
- ④ 选择扫描速度，一般测定时5~15min全程扫描一次为宜。
- ⑤ 接通记录笔开关。
- ⑥ 调整零点。将波数标尺调至 1000cm^{-1} 处，慢慢地关闭样品光束的遮光器，调节调另旋钮使记录笔尖与0%刻度对齐并固定下来，经一次调整零点后一般不会再发生偏离。
- ⑦ 调整100%。将波数标尺调至 4000cm^{-1} ，把两光束的遮光器全打开，调整100%调节钮使记录笔尖对准记录纸的90~100%处。
- ⑧ 放入样品及参比样品。
- ⑨ 接通起动开关。
- ⑩ 记录纸走到终点后记录笔自动停止，手动或自动使波数标尺返回。
- ⑪ 断开记录笔及总电源开关。

1.5 样品的制备

如表1-1所示，应根据样品性质选择测定方法及使用的工具，通常用2R测定的样品有液体和固体，但也可以测定气体。

表 1-1 测定方法与使用的工具

	测定方法	使用的工具	样 品	特 点
一 般 测 定 法	液膜法	可拆式液体池	低挥发性(沸点 约为80℃以上)的 液体及浓溶液	可简单地进行定 性分析
	溶液法	固定池	溶液易挥发(沸 点约为80℃以下) 的液体	膜厚不变,可密 封也可用于定量分 析
	研糊法	可拆式池	固体(粉碎)	用于固体样品的 简单测定
	KBr法	打片机及支架	固体(粉碎)	标准的固体样品 测定法
特 殊 测 定 法	反射法	反射测定器	薄膜、表面附着 物	适用于高反射率 物质
	ATR法	多次ATR测定 器	薄膜、粉末	适合于皮革等表 面、粉末
	粉末反射测 定法	粉末反射测定器	粉末	可直接测定粉末
	气体池法	气体池	气体、易挥发的 液体	可测定污染大气 的微量组分
	薄膜法	固定框	高分子物	用于可制成膜的 高分子物质
	简易水溶液法	简易池	水溶液	水溶液的简易测 定

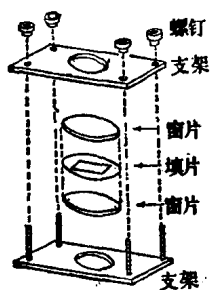


图 1-3 可拆式液体池

每一次测定需要5~20mg的样品,样品应当充分地精制,成为单一组分或是纯品,此外,必须充分地脱水干燥。

1.5.1 液膜法

液膜法适用于难挥发性的液体样品(沸点约为80℃以上)测定非常简单,所以是最常用的方法,有时也用于低挥发性的浓溶液。

可拆式液体池的结构如图1-3所示。在窗片上加上1~2滴样品,盖上另一窗片用框固定后进行测定,液膜的厚度通常为0.02 mm以下,测定烃类等低吸收系数的样品时,加入垫片(0.05,

表 1-2 测定液体样品时所需膜的厚度

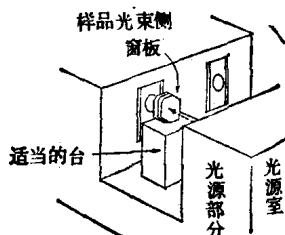
样 品	膜厚(mm)	样 品	膜厚(mm)
脂肪烃类	0.15	醚、酯、酰胺类	0.01~0.02
芳香烃及其卤化物	0.05	含硅、氟的化合物	0.01以下
含氧、氮化合物	0.03		

0.1mm厚)以增加膜的厚度。

〔注意事项〕

- ① 窗片盖合时应注意样品膜中不要有气泡。
- ② 过分压紧会损伤窗片。
- ③ 测定完毕立即把池拆开,用含有 CHCl_3 , CH_3COCH_3 的脱脂棉擦掉窗片上的样品,不用时应保存在干燥器里。
- ④ 不能测定易挥发物以及在空气,潮湿气中不稳定的物质,不能进行定量分析,进行这些测定时应使用溶液法。

“简易液膜法”



窗片之间加上样品,重合在一起,放在合适的台上,让光束通过窗片的中央。由于不使用压框所以窗片很少破碎,操作迅速但不是正式的方法。

1.5.2 溶液法

测定液体或用溶剂溶解的固体样品时使用固定池。进行定量分析常用此方法,固定池的构造如图1-4所示,它是由若干个零件组装在一起的,使用时不拆开。样品液体用注射器通过框板上小孔注入到窗片之间。测定不同样品时可利用适当的垫片(有

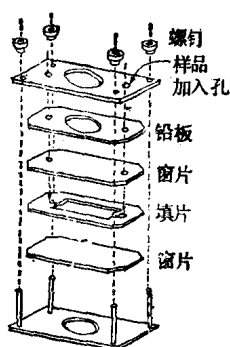


图 1-4 固定池

0.03、0.1、1.0、2.0 mm 等几种) 调节液膜的厚度(表1-3)。

样品浓度一般以10% (重量) 为宜, 用于测定弱吸收的样品应提高浓度。对于有氢键的0.01 mol/l 以下的低浓度样品, 以增加液膜厚度进行测定为宜。

〔注意事项〕

- ① 用普通的窗片不能测定水溶液, 测定水溶液时可以使用特殊的窗片, 也可以使用聚乙烯膜。
- ② 可以直接使用特级试剂作溶剂, 但必须进行充分地脱水。
- ③ 测定完毕认真清洗样品池, 用注射器将样品溶液吸出后, 用溶剂清洗二次, 再用 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 等低沸点溶剂清洗2~3次, 用除尘的干燥空气吹干。

表 1-3 溶液浓度与适宜的垫片厚度

浓度 (%)	垫片厚(mm)
5~25	0.1
1以下	2.0

IR用溶剂

IR测定时使用的溶剂一般需要满足下列条件。

- ① 应能很好地溶解样品
- ② 应是非极性物质, 不与样品产生氢键等反应
- ③ 溶剂的吸收不应与样品的吸收重叠

使用溶剂时由于同时将溶剂放入到参比池中进行测定, 所以可以基本抵消溶剂的吸收, 但是因溶液中溶剂的吸收位置与强度会有些差异, 所以不可能完全抵消。

CCl_4 、 CS_2 是最常使用的溶剂， CCl_4 适于高波数测定， CS_2 适于低波数测定。有的样品也使用 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CH_3COCH_3 以及 C_6H_6 等溶剂。

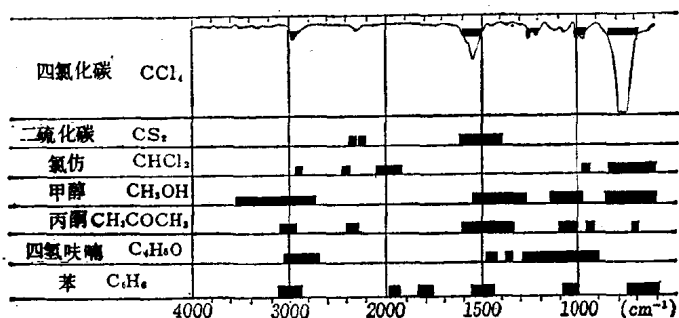


图 1-5 各种溶剂及它们的红外吸收位置

(1) CS_2 在 1600cm^{-1} 附近有非常强的吸收，因此在这个范围内有强吸收的样品不能使用，伯胺与仲胺类化合物与 CS_2 反应，也不能使用，此外 CS_2 易燃在使用时要注意。

(2) CCl_4 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 等不能用金属钠进行干燥，否则有爆炸的危险

1.5.3 研糊法（液体石蜡法）

这是一种把固体粉末或结晶与液体石蜡混合研成糊状物进行测定的方法，使用很简单。将样品（5~10mg）放在研钵里充分研碎，滴加2~3滴液体石蜡，充分进行混合，然后放入可拆式液池中进行测定，为得到适宜的吸收强度可调整样品的浓度或者用衰减器调节参比光路的衰减。

把黑色的硬纸剪成图 1-6 所示的楔状物插到光路中，可衰减参比光路光强度。

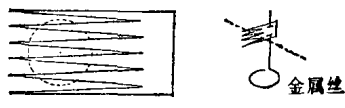


图 1-6

液体石蜡的吸收有妨碍时可以使用六氯丁二烯。

〔注意事项〕

- ① 当样品粉碎与混合不充分时，得不到好的光谱。
- ② 不适于坚硬或不易粉碎的样品。

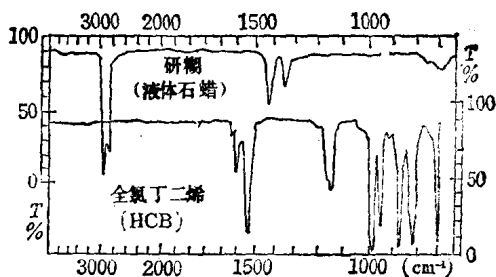


图 1-7 液体石蜡与全氯丁二烯的红外谱图

③ 样品夹在窗片之间不要有气泡。

④ 应尽量减少液体石蜡的使用量。

1.5.4 KBr法

样品与KBr粉末均匀混合加压成透明的圆片进行测定的方法叫KBr法，经常用于固定粉末和结晶样品的分析。

2~4 mg 样品在研钵中充分粉碎，将200mg KBr分三次加入研钵中，继续研磨 5min 左右，由于KBr有吸湿性，很容易吸收大气中的水分，所以粉碎操作应迅速，避免吸湿，也可以在操作箱里进行。粉碎后的样品在成型器加压成圆片。

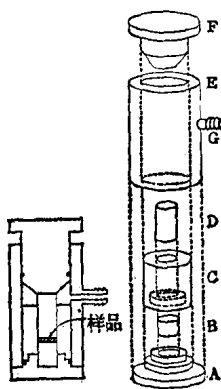


图 1-8 錠片成型器

把底模 (B) 放到底座 (A) 中，套上模腔 (C)，加入样品，并将其铺平。放上顶模 (D) 及导向模腔 (E)，加上柱塞 (F)。组装好的成型器小心地放入压力器台面的中央。将排气孔 (G) 与真空泵相连接，在1~3mmHg (10mmHg也可) 的压力下保持3min，在继续排气的同时慢慢地加压至5~10T，保持5min

各厂家生产的成型器形状不一，应按各自的说明书进行操作，一般构造如图 1-8 所示。油压机也有很多种，图1-9是一种简单而经常使用的型式，此外还有不使用压力器的简易成型器如图 1-10所示。

测定时把样品片固定在样品架里，在参比光路一侧放入用KBr制成的压片。

〔注意事项〕

① 用纯净且完全干燥的溴化钾时，在全部波长范围内只会出现样品的吸收。

② 用研钵研磨时，必须把样品均匀地分散在KBr中，尽量将它们研细，颗粒越细，散射光越少，吸光度越大，可以得到很尖锐的吸收峰。

③ 移动锭片时必须使用镊子，不可用手拿。

④ 锭片保存时应拿样品纸包好，放在干燥器内。

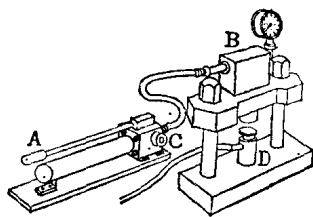


图 1-9 油压机

摇动手柄(A)后，油注入到油压机的活塞(B)产生压力。样品在所需的压力下成型后，打开油压机的伐门(C)，活塞上升，取出成型器(D)。打开成型器取出样品压片。当样品取出困难时，可把成型器的模腔放在台上，用油压机将顶模压出来

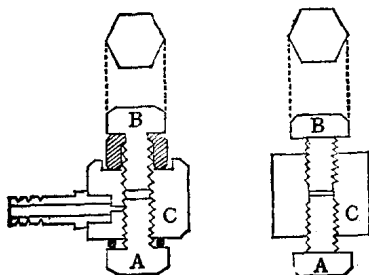


图 1-10 简易成型器

将螺栓(A)拧在模具(C)上，从另一侧加入60~80 mg的样品，在用真空泵保持器内负压的同时，尽量旋紧螺栓(B)。没有真空泵抽真空的装置如右边图示。大多数情况下都可以得到透明的锭片，拆掉螺栓(A)和(B)之后模具(C)可当做样品架直接进行测定。使用完毕用水洗净，充分干燥以备下次再用

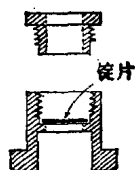


图 1-11 样品支架

使用时不要过分地旋紧压盖，以免样品锭片破碎。使用后用水清洗并干燥，放在干燥器内贮存

⑤ 不透明或有气泡的样品片不能得到好的谱图。应重新压片，压出透明的锭片。