

第八章 原子吸收光谱分析

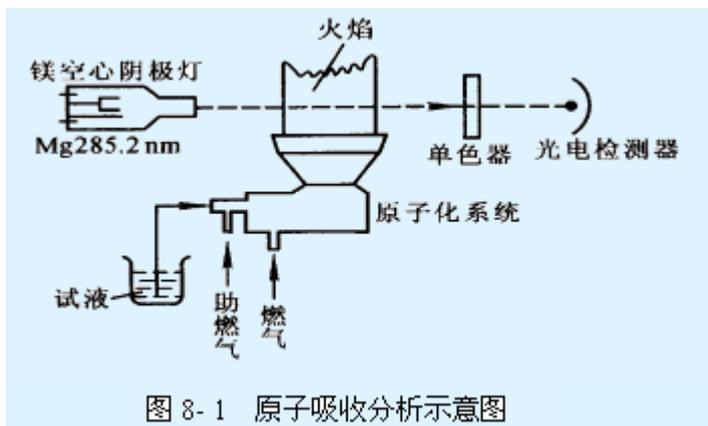
基本要点:

1. 了解影响原子吸收谱线轮廓的因素;
2. 理解火焰原子化和高温石墨炉原子化法的基本过程;
3. 了解原子吸收分光光度计主要部件及类型;
4. 了解原子吸收分光光度法干扰及其抑制方法;
5. 掌握原子吸收分光光度法的定量分析方法及实验条件选择原则。

第一节 原子吸收光谱分析概述

一、原子吸收 光谱分析 定义:

根据物质产生的原子蒸气中待测元素的基态原子对光源特征辐射谱线吸收程度进行定量的分析方法。



二、原子吸收光谱分析 的特点:

- (1) 灵敏度高: 其检出限可达 10^{-9} g/ml (某些元素可更高);
- (2) 选择性好: 分析不同元素时, 选用不同元素灯, 提高分析的选择性;
- (3) 具有较高的精密度和准确度: 试样处理简单。

第八章 原子吸收光谱分析

第二节 原子吸收光谱分析基本原理

一、原子吸收光谱的产生及共振线

在一般情况下, 原子处于能量最低状态(最稳定态), 称为基态 ($E_0 = 0$)。当原子吸收外界能量被激发时, 其最外层电子可能跃迁到较高的不同能级上, 原子的这种运动状态称为激发态。处于激发态的电子很不稳定, 一般在极短的时间 (10^{-8} - 10^{-7} s) 便跃回基态(或较低的激发态), 此时, 原子以电磁波的形式放出能量:

$$\Delta E = E_n - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

共振发射线: 电子从基态跃迁到能量最低的激发态时要吸收一定频率的光, 它再跃迁回基态时,

则发射出同样频率的光(谱线), 这种谱线称为共振发射线。

共振吸收线: 电子从基态跃迁至第一激发态所产生的吸收谱线称为共振吸收线。

共振线: 共振发射线和共振吸收线都简称为共振线。

各种元素的原子结构和外层电子排布不同, 不同元素的原子从基态激发至第一激发态(或由第一激发态跃迁返回基态)时, 吸收(或发射)的能量不同, 因而各种元素的共振线不同而各有其特征性, 所以这种共振线是元素的特征谱线。

二、谱线轮廓与谱线变宽

(一) 吸收线轮廓

若将一束不同频率, 强度为 I_0 的平行光通过厚度为 l cm 的原子蒸气时, 一部分光被吸收, 透射光的强度 I_v 仍服从朗伯-比尔定律:

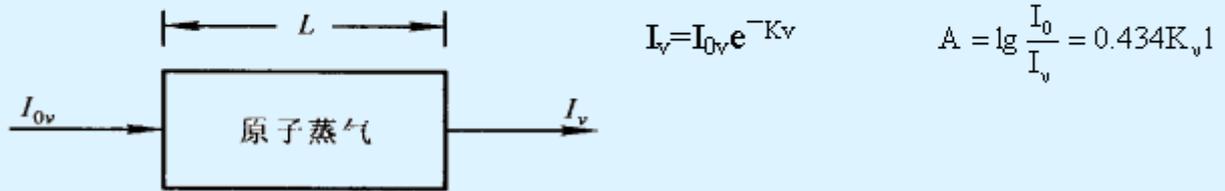


图 8-2 原子吸收示意图

式中: K_n ——基态原子对频率为 ν 的光的吸收系数, 它是光源辐射频率的 ν 函数

由于外界条件及本身的影响, 造成对原子吸收的微扰, 使其吸收不可能仅仅对应于一条细线, 即原子吸收线并不是一条严格的几何线(单色光), 而是具有一定的宽度、轮廓, 即透射光的强度表现为一个类似于图 8-3 的频率分布, 若用原子吸收系数 K_n 随 ν 变化的关系作图得到吸收系数轮廓图:

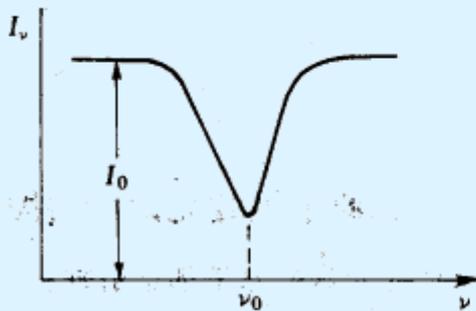


图 8-3 I_v 与 ν 的关系

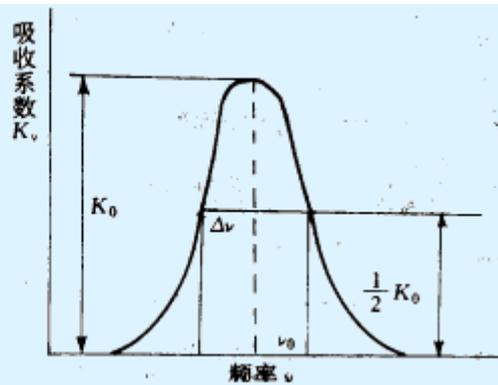


图 8-4 原子吸收线的轮廓

- ① K_0 : 峰值吸收系数或中心吸收系数 (最大吸收系数);
- ② ν_0 : 中心频率, 最大吸收系数 K_0 所对应的波长;
- ③ $\Delta\nu$: 吸收线的半宽度, $K_0/2$ 处吸收线上两点间的距离;
- ④ $\int K_v d\lambda$: 积分吸收, 吸收线下的总面积。

(二) 谱线变宽

引起谱线变宽的主要因素有:

1. 自然宽度: 在无外界影响下, 谱线仍有一定宽度, 这种宽度称为自然宽度, 以 $\Delta\nu_N$ 表示。 $\Delta\nu_N$ 约相当于

10^{-5}nm 数量级。根据量子力学的 Heisenberg 测不准原理，能级的能量有不确定量 ΔE ，可由下式估算：

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi\tau}$$

τ — 激发态原子的寿命，当 τ 为有限值时，则能级能量的不确定量 ΔE 为有限值，此能级不是一条直线，而是一个“带”。 τ 越小，宽度越宽。

2. 多普勒宽度：由于原子在空间作无规则热运动所导致的，故又称为热变宽。

当火焰中基态原子向光源方向运动时，由于 Doppler 效应而使光源辐射的波长 λ_0 增大（ λ_0 变短），基态原子将吸收较长的波长；反之亦反。因此，原子的无规则运动就使该吸收谱线变宽。当处于热力学平衡时，Doppler 变宽可用下式表示：

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2(\ln 2)RT}{A}} = 0.716 \times 10^{-6} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{A}}$$

即 $\Delta\nu_D$ 与 T 的平方根成正比，与相对分子量 A 的平方根成反比。对多数谱线：

$\Delta\nu_D$ ： $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ nm}$ ， $\Delta\nu_D$ 比自然变宽大 1~2 个数量级，是谱线变宽的主要原因。

3. 压力变宽：由于吸光原子与蒸气中原子或分子相互碰撞而引起的能级稍微变化，使发射或吸收光子频率改变而导致的谱线变宽。根据与之碰撞的粒子不同，可分为两类：

(1) 因和其它粒子(如待测元素的原子与火焰气体粒子)碰撞而产生的变宽—劳伦兹变宽，以 $\Delta\nu_L$ 表示。

(2) 因和同种原子碰撞而产生的变宽—共振变宽或赫鲁兹马克变宽。共振变宽只有在被测元素浓度较高时才有影响。在通常的条件下，压力变宽起重要作用的主要是劳伦兹变宽，谱线的劳伦兹变宽可由下式决定：

$$\Delta v_L = 2N_A \sigma^2 P \sqrt{\frac{1}{\pi RT} \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{M} \right)}$$

式中：P—气体压力，M—气体相对分子量； N_0 —阿伏加德罗常数；

σ^2 —为原子和分子间碰撞的有效截面。

劳伦兹宽度与多普勒宽度有相近的数量级，大约为 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{nm}$ 。

实验结果表明：对于温度在 $1000 \sim 3000 \text{K}$ ，常压下，吸收线的轮廓主要受 Doppler 和 Lorentz 变宽影响，两者具有相同的数量级，约为 $0.001-0.005 \text{nm}$ 。

采用火焰原子化装置时， Δv_L 是主要的；

采用无火焰原子化装置时， Δv_D 是主要的。

三、吸收值的测量——峰值吸收系数 K_0 与积分吸收

积分吸收就是将原子吸收线轮廓所包含的吸收系数进行积分（即吸收曲线下的总面积）。根据经典的爱因斯坦理论，积分吸收与基态原子数的关系为：

$$\int K_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} f N_0$$

$$\int K_\nu d\nu = k N_0$$

在一定条件下， $\frac{\pi e^2}{mc} f$ 为常数，则：

即 积分吸收与单位体积原子蒸气中能够吸收辐射的基态原子数成正比，这是原子吸收光谱分析的理论依据。

若能测得积分吸收值，则可求得待测元素的浓度。

但①要测量出半宽度 $\Delta \nu$ 只有 $0.001 \sim 0.005 \text{nm}$ 的原子吸收线轮廓的积分值（吸收值），所需单色器的分辨率高

50 万的光谱仪，这实际上是很难达到的。

②若采用连续光源时，把半宽度如此窄的原子吸收轮廓叠加在半宽度很宽的光源发射线上，实际被吸收的能量相对于发射线的总能量来说及其微小，在这种条件下要准确记录信噪比十分困难。

1955 年，澳大利亚物理学家 A. Walsh 提出以锐线光源为激发光源，用测量峰值吸收系数（ K_0 ）的方法代替吸收系数积分值 $\int K_\nu d\lambda$ 的方法成功地解决了这一吸收测量的难题。

锐线光源——发射线的半宽度比吸收线的半宽度窄的多的光源

且 当其发射线中心频率或波长与吸收线中心频率或波长相一致时，可以认为在发射线半宽度的范围内 K_ν 为常数，并等于中心频率 $\Delta \nu$ 处的吸收系数 K_0 （峰值吸收 K_0 可准确测得）。

理想的锐线光源——空心阴极灯：用一个与待测元素相同的纯金属制成。

由于灯内是低电压，压力变宽基本消除；灯电流仅几毫安，温度很低，热变宽也很小。在确定的实验条件下，用空心阴极灯进行峰值吸收 K_0 测量时，也遵守 Lamber-Beer 定律：

$$A = \lg \frac{I_0}{I_v} = 0.434 K_0 l$$

峰值吸收系数 K_0 与谱线宽度有关，若仅考虑多普勒宽度 $\Delta\nu_D$ ：

$$K_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\lg 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{mc} \cdot N_0 f$$

峰值吸收系数 K_0 与单位体积原子蒸气中待测元素的基态原子数 N_0 成正比。

$$A = \left[0.434 \cdot \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\lg 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{mc} \cdot f l \right] N_0$$

在一定条件下，上式中括号内的参数为定值，则

$$A = K N_0$$

此式表明：当使用锐线光源时，吸光度 A 与单位体积原子蒸气中待测元素的基态原子数 N_0 成正比。

四、基态原子数 (N_0) 与待测元素原子总数 (N) 的关系

在进行原子吸收测定时，试液应在高温下挥发并解离成原子蒸气——原子化过程，其中有一部分基态原子进一步被激发成激发态原子，在一定温度下，处于热力学平衡时，激发态原子数 N_j 与基态原子数 N_0 之比服从波尔兹曼分布定律：

$$\frac{N_0}{N_j} = \frac{g_j}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

在原子光谱中，一定波长谱线的 g_j/g_0 和 E_j 都已知，不同 T 的 N_j/N_0 可用上式求出。当 $< 3000K$ 时，都很小，不超过 1%，即基态原子数 N_0 比 N_j 大的多，占总原子数的 99% 以上，通常情况下可忽略不计，则

$$N_0 = N$$

若控制条件是进入火焰的试样保持一个恒定的比例，则 A 与溶液中待测元素的浓度成正比，因此，在一定浓度范围内：

$$A = K \cdot c$$

此式说明：在一定实验条件下，通过测定基态原子 (N_0)，的吸光度 (A)，就可求得试样中待测元素的浓度 (c)，此即为原子吸收分光光度法定量基础。

第八章 原子吸收光谱分析

第三节 原子吸收分光光度计

一、仪器的主要部件

(一) 光源：提供待测元素的特征谱线——共振线

基本要求：①辐射的共振线宽度明显小于吸收线宽度—锐线光源 ($\Delta\nu_e < 2 \times 10^{-3} \text{ nm}$)

②共振辐射强度足够大

③稳定性好，背景吸收小

1. 空白阴极灯：低压气体放电管 (Ne、Ar)

- 一个阳极：钨棒（末端焊有钛丝或钽片），
- 一个空心圆柱形阴极：待测元素
- 一个带有石英窗的玻璃管，管内充入低压惰性气体

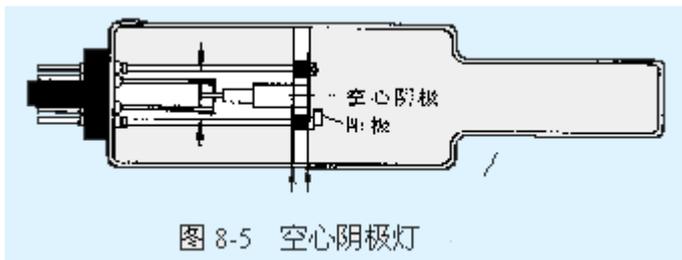


图 8-5 空心阴极灯

此种空心阴极灯中元素在阴极中可多次激发和溅射，激发效率高，谱线强度大，发射强度与灯电流有关（电流增大，发射强度增大；但过大，谱线变宽）

- 2. 多元素空心阴极灯：发射强度弱
 - 3. 无极放电灯：强度高。但制备困难，价格高。
- (二) 原子化器：将待测试样转变成基态原子（原子蒸气）的装置。

1. 火焰原子化法

原子化装置包括：雾化器和燃烧器

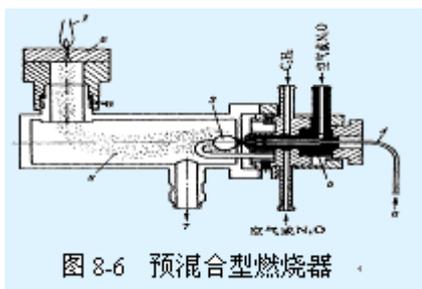


图 8-6 预混合型燃烧器

(1) 雾化器：使试液雾化，其性能对测定精密度、灵敏度和化学干扰等都有影响。因此，要求雾化器喷雾稳定、雾滴微细均匀和雾化效率高。

(2) 燃烧器：试液雾化后进入预混和室（雾化室），与燃气在室内充分混合。最小的雾滴进入火焰中，较大的雾滴凝结在壁上，然后经废液管排出。

燃烧器喷口一般做成狭缝式，这种形状即可获得原子蒸气较长的吸收光程，又可防止回火。

(3) 火焰：原子吸收所使用的火焰，只要其温度能使待测元素离解成自由的基态原子就可以了。如超过所需温度，则激发态原子增加，电离度增大，基态原子减少，这对原子吸收是很不利的。火焰的组成关系到测定的灵敏度、稳定性和干扰等。常用的火焰有空气—乙炔、氧化亚氮—乙炔、空气—氢气等多种。

(4) 火焰特性：贫燃性空气—乙炔火焰，其燃助比小于 1: 6，火焰燃烧高度较低，燃烧充分，温度较高，但范围小，适用于不易氧化的元素。富燃性空气—乙炔火焰，其燃助比大于 1: 3，火焰燃烧高度较高，温度较贫燃性火焰低，噪声较大，由于燃烧不完全，火焰成强还原性气氛，适用于测定较易形成难熔氧化物的元素。日常分析工作中，较多采用化学计量的空气—乙炔火焰（中性火焰），其燃助比为 1: 4。这种火焰稳定、温度较高、背景低、噪声小，适用于测定许多元素。

2. 无火焰原子化法

电热高温石墨炉原子化法

原子化效率高，可得到比火焰大数百倍的原子化蒸气浓度。绝对灵敏度可达 10^{-9} — 10^{-13} g，一般比火焰原子化法提高几个数量级。

特点：液体和固体都可直接进样；试样用量一般很少；但精密差，相对偏差约为 4—12%（加样

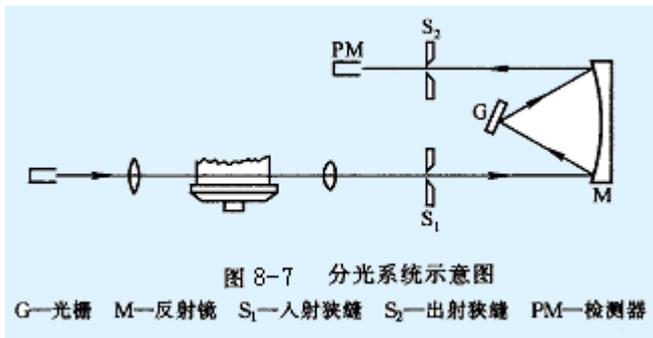
量少)。

石墨炉原子化过程一般需要经四部程序升温完成:

- ①干燥: 在低温(溶剂沸点)下蒸发掉样品中溶剂
- ②灰化: 在较高温度下除去低沸点无机物及有机物, 减少基体干扰
- ③高温原子化: 使以各种形式存在的分析物挥发并离解为中性原子
- ④净化: 升至更高的温度, 除去石墨管中的残留分析物, 以减少和避免记忆效应。

3. 低温原子化法(化学原子化法)

(1) 冷原子吸收测汞法



将试液中的 Hg 离子用 SnCl_2 还原为 Hg, 在室温下, 用水将汞蒸气引入气体吸收管中测定其吸光度。

(2) 氢化物原子化法

对 As, Sb, Bi, Sn, Ge, Se, Pb 和 Te 等元素, 将其还原成相应的氢化物, 然后引入加热的石英吸收管内, 使氢化物分解成气态原子, 并测定其吸光度。

(三) 分光系统:

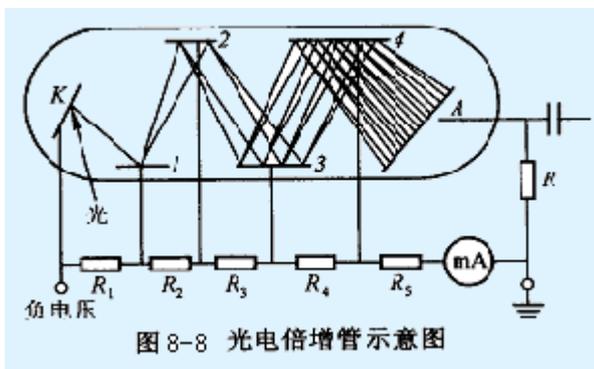
其作用是将待测元素的特征谱线与邻近谱线分开。

光学系统可分为两部分: 外光路系统(或称照明系统)和分光系统(单色器)。

原子吸收分光光度计中单色器的作用是将待测元素的共振线与邻近谱线分开。为了便于测定, 又要有-定的出射光强度。因此若光源强度-定, 就需要选用适当的光栅色散率与狭缝宽度配合, 构成适于测定的通带是由色散元件的色散率与入射及出射狭缝宽度(二者通常是相等的)决定的, 其表示式如下:

$$W = D \cdot S \times 10^{-3}$$

(四) 检测系统:



1. 检测器: 作用是将单色器分出的光信号进行光电转换。在原子吸收分光光度计中常用光电倍增管作检测器。

2. 放大器: 其主要是将光电倍增管输出的电压信号放大。

3. 对数变换器

4. 显示系统: 记录器、数字直读装置、电子计算机程序控制等

二、原子吸收分光光度计的类型

(一) 单光束原子吸收分光光度计

结构简单、价廉；但易受光源强度变化影响，灯预热时间长，分析速度慢。

(二) 双光束原子分光光度计

一束光通过火焰，一束光不通过火焰，直接经单色器此类仪器可消除光源强度变化及检测器灵敏度变动影响。

(三) 双波道或多波道原子分光光度计

使用两种或多种空心阴极灯，使光辐射同时通过原子蒸气而被吸收，然后再分别引到不同分光 and 检测系统，测定各元素的吸光度值。

此类仪器准确度高，可采用内标法，并可同时测定两种以上元素。但装置复杂，仪器价格昂贵。

第八章 原子吸收光谱分析

第四节 定量分析方法

一、标准曲线法

配制与试样溶液相同或相近基体的含有不同浓度的待测元素的标准溶液，分别测定 A 样，作 A-c 曲线，测定试样溶液的 A，从标准曲线上查得 c 样。

适用于组成简单、干扰较少的试样。

二、直接比较法：样品数量不多，浓度范围小

三、标准加入法

当试样基体影响较大，且又没有纯净的基体空白，或测定纯物质中极微量的元素时采用。先测定一定体积试液 (cx) 的吸光度 Ax，然后在该试液中加入一定量的与未知试液浓度相近 的标准溶液，其浓度为 Cs，测得的吸光度为 A，则

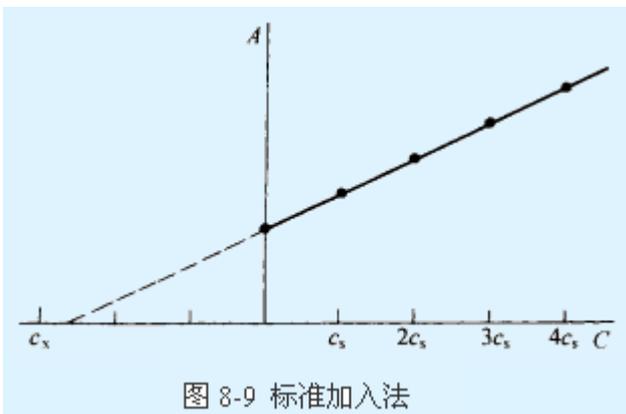
$$A_x = k c_x$$

$$A = k (c_x + c_s)$$

整理以上两式得：

$$c_x = \frac{A_x}{A - A_x} \cdot c_s$$

实际测定时，通常采用作图外推法：在 4 份或 5 份相同体积试样中，分别按比例加入不同量待测元素的标准溶液，并稀释至相同体积，然后分别测定吸光度 A。以加入待测元素的标准量为横坐标，相应的吸光度为纵坐标作图可得一直线，此直线的延长线在横坐标轴上交点到原点的距离相应的质量即为原始试样中待测元素的量。



第八章 原子吸收光谱分析

第五节 干扰及其抑制

一、光谱干扰

1. 在测定波长附近有单色器不能分离的待测元素的邻近线 ——减小狭缝宽度
2. 灯内有单色器不能分离的非待测元素的辐射 ——高纯元素灯
3. 待测元素分析线可能与共存元素吸收线十分接近——另选分析线或化学分离

二、电离干扰

待测元素在高温原子化过程中因电离作用而引起基态原子数减少的干扰（主要存在于火焰原子化中）
电离作用大小与：

- ①待测元素电离电位大小有关——一般：电离电位 $< 6\text{ eV}$ ，易发生电离
 - ②火焰温度有关——火焰温度越高 \uparrow ，越易发生电离 \uparrow
- 消除方法：（1）加入大量消电离剂，如 NaCl 、 KCl 、 CsCl 等；
（2）控制原子化温度。

三、化学干扰

待测元素不能从它的化合物中全部离解出来或与共存组分生成难离解的化合物氧化物、氮化物、氢氧化物、碳化物等。

抑制方法：

- ①加释放剂 与干扰组分形成更稳定的或更难挥发的化合物，使待测元素释放出来。
（如： La 、 Sr 、 Mg 、 Ca 、 Ba 等的盐类及 EDTA 等）
- ②加保护剂：与干扰元素或分析元素生成稳定的配合物避免分析元素与共存元素生成难熔化合物。

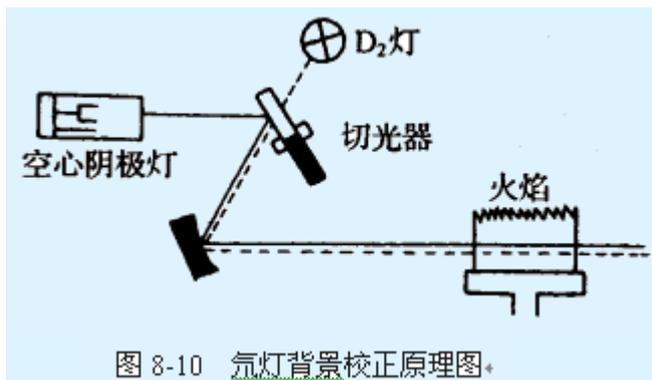
四、物理干扰

由于溶质或溶剂的性质（粘度、表面张力、蒸汽压等）发生变化使喷雾效率及原子化程度变化的效应（使结果偏低）

抑制方法：①标准加入法（基体组成一致）；②加入表面活性剂。

五、背景吸收

- 原子化器中非原子吸收的光谱干扰。①分子吸收（火焰中难熔盐分子和气体分子）
②固体或液体微粒对光的散射和折射作用



减小方法：

- ①氙灯扣背景（ $190\sim 350\text{ nm}$ ）

氙灯自动背景校正原理：氙灯发射的连续光谱经过单色器的出光狭缝后，出射带宽约为 0.2 nm 的光谱通带（带宽取决于狭缝宽度和色散率）；空心阴极灯发射线的宽度一般约为 0.002 nm ；测量前调制：

$$I_D = I_{\text{空}} \quad (\text{此时 } \Delta A = 0)$$

在测定时，如果待测元素原子产生一正常吸收，则

$$A_{\text{空}} = A_{\text{背景吸收}} + A_{\text{原子吸收}}$$

从连续光源氘灯发出的辐射 ID 在共振线波长处也被吸收，但由于所观察的谱带宽度至少有 0.2nm，因此，在相应吸收线处宽度约为 0.002nm 的辐射即使被 100% 吸收最多也只占辐射强度的 1% 左右，故可忽略不计；因此：

$$A_{\text{原子吸收}} = A_{\text{空}} - A_{\text{背景吸收}} = \Delta A = Kc$$

②塞曼效应校正法

塞曼效应——将光源置于强大的磁场中时，光源发射的谱线在强磁场作用下，因原子中能级发生分裂而引起光谱线分裂的磁光效应（塞曼效应）背景校正比氘灯连续光源背景校正优越，可在各波长范围内进行，背景校正的准确度高。

六、有机溶剂的影响

有机溶剂会改变火焰温度和组成，因而影响原子化效率；溶剂的产物会引起发射及吸收，有机溶剂燃烧不完全将产生微粒碳而引致散射，因而影响背景等。有机溶剂既是干扰因素之一，但也可用来有效地提高测定灵敏度。

第八章 原子吸收光谱分析

第六节 测定条件的选择

一、分析线的选择

通常选择元素的共振线作分析线，可使测定具有较高的灵敏度。二、空心阴极灯电流通过测定吸收值随灯电流的变化而选定最适宜的工作电流。

三、火焰

选定火焰类型后，应通过试验进一步确定燃气与助燃气流量的合适比例。

四、燃烧器高度

自由原子浓度随火焰高度的分布是不同的。在测定时必须仔细调节燃烧器的高度，使测量光束从自由原子浓度最大的火焰区通过，以期得到最佳的灵敏度。

五、狭缝宽度

合适的狭缝宽度同样应通过试验确定。

第八章 原子吸收光谱分析

第七节 灵敏度、特征浓度及检出限

一、灵敏度及特征浓度

灵敏度 S 定义为校正曲线的斜率，其表达式为：

$$S = \frac{dA}{dc} \quad \text{或} \quad S = \frac{dA}{dm}$$

在火焰原子化法中常用特征浓度来表征灵敏度，所谓特征浓度是指能产生 1% 吸收或 0.0044 吸光度时溶液中待测元素的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}/1\%$) 或质量分数 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}/1\%$)。

$$S = \frac{0.00434 \times c}{A} (\mu\text{g}/\text{ml}/1\%)$$

对于石墨炉原子化法，采用特征质量(以 g/1% 或 $\mu\text{g}/1\%$) 更为适宜。

$$S = \frac{0.00434 \times c \times V}{A} (\mu\text{g}/1\%)$$

“灵敏度”并不能指出可测定元素的最低浓度或最小量（未考虑仪器的噪声），它可用“检出限”表示。

二、检出限

它以被测元素能产生三倍于标准偏差的读数时的浓度来表示：

$$L.D. = \frac{c \times 3S}{\bar{A}} (\mu\text{g}/\text{ml})$$

式中：c—试液浓度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)； \bar{A} —吸光度平均值；

s—空白溶液吸光度的标准偏差，对空白溶液，至少连续测定 10 次，从所得吸光度值来求标准偏差。

“灵敏度”和“检出限”是衡量分析方法和仪器性能的重要指标，“检出限”考虑了噪声的影响，其意义比灵敏度更明确。同一元素在不同仪器上有时“灵敏度”相同，但由于两台仪器的噪声水平不同，检测限可相差一个数量级以上。因此，降低噪声，如将仪器预热及选择合适的空心阴极灯的工作电流、光电倍增管的工作电压等等，有利于改进“检出限”。

第八章 原子吸收光谱分析

第八节 原子吸收光谱分析法的特点及其应用

原子吸收分析的主要特点是测定灵敏度高，特效性好，抗干扰能力强，稳定性好，适用范围广，可测定七十多种元素（见图 8-11）。

Li 670.8 1,2	Be 234.9 1+,3											B 249.7 3							
Na 589.0 589.6 1,2	Mg 285.2 1+											Al 309.3 1+,3	Si 251.6 1+,3						
K 766.5 1+,2	Ca 422.7 1	Sc 391.2 3	Ti 364.3 3	V 318.4 3	Cr 357.9 1+	Mn 279.5 1,2	Fe 248.3 1	Co 240.7 1	Ni 232.0 1,2	Cu 324.8 1,2	Zn 213.9 2	Ga 287.4 1	Ge 265.2 3	As 193.7 1	Se 196.0 1				
Rb 780.0 1,2	Sr 460.7 1+	Y 407.7 3	Zr 360.1 3	Nb 405.9 3	Mo 313.3 1+		Ru 349.9 1	Rh 343.5 1,2	Pd 244.8 247.6 1,2	Ag 328.1 2	Cd 228.8 2	In 303.9 1,2	Sn 286.3 2 4,6 1	Sb 217.6 1,2	Te 214.3 1				
Cs 852.1 1	Ba 553.6 1+,3	La 392.8 3	Hf 307.2 3	Ta 271.5 3	W 400.8 3	Re 316.0 3		Ir 264.0 1	Pt 265.9 1,2	Au 242.8 1+,2	Hg 185.0 253.7 0,1,2	Tl 377.6 276.8 1,2	Pb 217.0 283.3 1,2	Bi 223.1 1,2					
							Pr 495.1 3	Nd 463.4 3		Sm 429.7 3	Eu 459.4 3	Gd 368.4 3	Tb 432.0 3	Dy 421.2 3	Ho 410.3 3	Er 400.8 3	Tm 410.6 3	Yb 398.8 3	Lu 331.2 3
								U 351.4 3											

图 8-11 周期表中能用原子吸收光谱法分析的元素^①

元素符号下的数字为分析线波长,最低一排数字为火焰类别:0:冷原子化法1:空气-乙炔火焰,1+:富燃空气-乙炔火焰,2:空气-丙烷或空气-天然气,3:氧化亚氮-乙炔火焰,大部分元素均可用石墨炉原子化法分析。

第九章 紫外吸收光谱法

Ultraviolet Molecular Absorption Spectrometry

基本要点:

1. 分子吸收光谱 ;
2. 有机化合物的紫外吸收光谱 ;
3. 无机化合物的紫外吸收光谱 ;
4. 溶剂对紫外吸收光谱的影响 ;
5. 紫外吸收光谱的应用等 .

利用紫外吸收光谱进行定量分析的由来已久,公元 60 年古希腊已知道利用五味子浸液来估计醋中铁的含量。这一古老的方法由于最初是运用人的眼睛来进行检测,所以叫比色法。20 世纪 30 年代产生了第一台光电比色计,40 年代出现的 BakmanUV 分光光度计,促进了新的分光光度计的发展。随着计算机的发展,紫外分光光度计已向着微型化、自动化、在线和多组分同时测定等方向发展。

第一节 分子吸收光谱

Molecular Absorption Spectroscopy

一、分子内部的运动及分子能级

构成物质的分子一直处于运动状态,包括电子相对于原子核的运动,对应于电子能级,能级跃迁产生紫外、可见光谱;原子核在其平衡位置附近的振动,相对应于振动能级,能级跃迁

产生振动光谱；分子本身绕其重心的转动，对应于转动能级，能级跃迁产生转动光谱。即：分子的运动对应于电子能级、振动能级和转动能级三种能级。

二、分子的内能

三种能级都是量子化的，且各自具有相应的能量。

电子能量 E_e 、振动能量 E_v 、转动能量 E_r

分子的内能 E 为三种能量之和，即：

$$E = E_e + E_v + E_r$$

且 $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$

1.转动能级间的能量差 ΔE_r ：0.005 ~ 0.050 eV，跃迁产生吸收光谱位于远红外区，称远红外光谱或分子转动光谱；

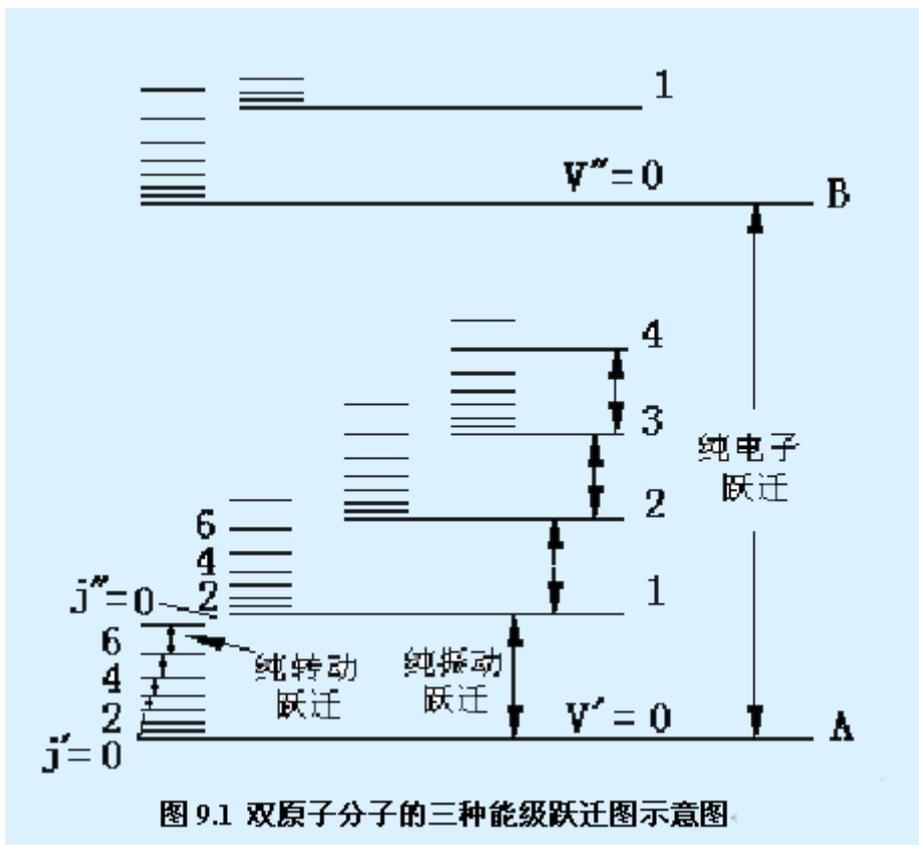
2.振动能级间的能量差 ΔE_v 约为：0.05 ~ 1 eV，跃迁产生的吸收光谱位于红外区，称红外光谱或分子振动光谱；

前两者统称为红外光谱或振转光谱。

3.电子能级的能量差 ΔE_e ：1~20 eV，电子跃迁产生的吸收光谱在紫外—可见光区，称紫外—可见光谱或分子的电子光谱。

三、能级跃迁

电子能级间跃迁的同时，总伴随有振动和转动能级间的跃迁（图 9-1 示）。即电子光谱中总包含有振动能级和转动能级间跃迁，因而产生的谱线呈现宽谱带。



第九章 紫外吸收光谱法

Ultraviolet Molecular Absorption Spectrometry

第二节 有机化合物的紫外吸收光谱

Organic Molecular Ultraviolet Absorption Spectroscopy

一、有机化合物结构中价电子类型

按分子轨道理论,分子中外层价电子有三种: σ 电子、 π 电子和 n 电子,一般对应于 4 种类型的跃迁: $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 和 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 各种跃迁所对应的能量大小为 $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$

二、饱和烃

只有 σ 键电子,发生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁(远紫外吸收带) 所需能量最大。饱和烷烃的分子吸收光谱出现在远紫外区,吸收波长 $\lambda_{10} \sim 200\text{nm}$, 只能被真空紫外分光光度计检测到(空气中的氧吸收波长 $< 160\text{nm}$ 的紫外光)。如甲烷的 λ_{max} 为 125nm ,乙烷 λ_{max} 为 135nm 。这类物质在紫外光谱分析中常用作溶剂。

三、取代烷烃: $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁(尾端吸收带)

当饱和烷烃的分子中的氢被氧、氮、卤素、硫等杂原子取代时,因有 n 电子存在,而产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,所需能量较大。吸收波长为 $150 \sim 250\text{nm}$, 大部分在远紫外区,近紫外区仍不易观察到,如一氯甲烷、甲醇、三甲基胺 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的 λ_{max} 分别为 173nm 、 183nm 和 227nm 。此类跃迁, ϵ 一般较小: $100-3000$ 。

四、不饱和脂肪烃：发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (K带)

含有孤立双键或共轭双键，发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，所需能量较小，吸收波长处于远紫外区的近紫外端或近紫外区，摩尔吸光系数 ϵ_{\max} 一般在 $10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上，属于强吸收。不饱和烃、共轭烯烃和芳香烃类均可发生该类跃迁，如乙烯 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 λ_{\max} 为 162 nm ， ϵ_{\max} 为： $1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

五、取代不饱和脂肪烃： $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (R带)

分子中孤对电子和 π 键同时存在时，发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，此跃迁所需能量最低，吸收波长 $\lambda > 200 \text{ nm}$ 。这类跃迁，在跃迁选律上属于禁阻跃迁，摩尔吸光系数一般为 $10 \sim 100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，吸收谱带强度较弱。如丙酮 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 λ_{\max} 为 275 nm ， ϵ_{\max} 为 $22 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (溶剂环己烷)。

六、芳香烃

芳香族化合物为环状共轭体系，以苯为例 (图9.2)，在 185 nm ($\epsilon = 4700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和 204 nm ($\epsilon = 7900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 处有两个强吸收带，分别称为 E_1 和 E_2 吸收带，由苯环结构中三个乙烯的环状共轭系统的跃迁所产生，是芳香族化合物的特征吸收。此外在 $230 \sim 270 \text{ nm}$ ($\epsilon = 200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 还有一系列弱的吸收带，称为精细结构吸收带，亦称为B吸收带，是由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和苯环振动的重叠引起的。常用来辨认芳香族化合物，但在苯环上有取代基时，复杂的吸收带却简单化，但吸收强度增加，如乙酰基苯 (图9.3)。

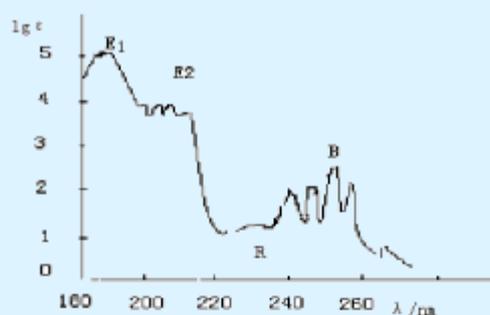


图 9.2 苯的紫外吸收光谱(乙醇中)

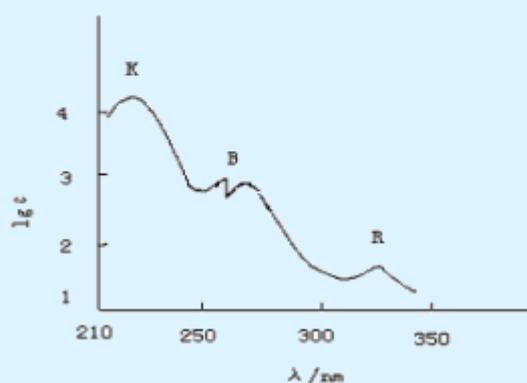


图 9.3 乙酰苯的紫外吸收光谱(正庚烷中)

第九章 紫外吸收光谱法

Ultraviolet Molecular Absorption Spectrometry

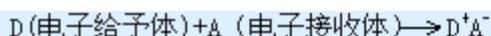
第三节 无机化合物的紫外吸收光谱

Inorganic Molecular Ultraviolet Absorption Spectroscopy

一、电荷转移跃迁：吸收谱带 200~400nm

当分子形成配合物或分子内的两个大 π 体系相互接近时，外来辐射照射后，电荷可以由一部分转移到另一部分，而产生电荷转移吸收光谱。

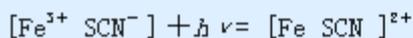
一般可表示为：



对于无机配合物

- 1、电荷转移跃迁本质上属于分子内氧化还原反应，因此产生荷移光谱的必要条件是构成分子的二组分，一个为电子给予体，另一个应为电子接受体；
- 2、电荷转移跃迁在跃迁选律上属于允许跃迁，其摩尔吸光系数一般都较大(10^4 左右)，适宜于微量金属的检出和测定；
- 3、电荷转移光谱的最大吸收波长及吸收强度与电荷转移的难易程度有关

如： Fe^{3+} 与 SCN^- 形成血红色配合物，在490nm处有强吸收峰。其实质是发生了如下反应：



二、电荷转移跃迁的产生机理

以金属配合物的电子吸收光谱为例，产生机理有二种类型：

1. 配位体微扰的金属离子 $d-d$ 电子跃迁和 $f-f$ 电子跃迁
摩尔吸收系数 ϵ 很小，对定量分析意义不大。
2. 金属离子微扰的配位体内电子跃迁

金属离子的微扰，将引起配位体吸收波长和强度的变化。变化与成键性质有关，若静电引力结合，变化一般很小。若共价键和配位键结合，则变化非常明显。

三、无机化合物的紫外吸收光谱

以金属配合物的电荷转移吸收光谱为例，有三种类型：

1. 电子从配体到金属离子：相当于金属的还原；
2. 电子从金属离子到配体

产生这种跃迁的必要条件是金属离子容易被氧化（处于低氧化态），配位体具有空的反键轨道，可接受从金属离子转来的电子，如吡啶、2, 2'-联吡啶，1, 10-二氮杂菲及其衍生物等，这类试剂易与可氧化性的 Ti(III) 、 Fe(II) 、 V(II) 、 Cu(I) 等结合，生成有色配合物，反应过程中，电子从主要定域在金属离子的 d 轨道，转移到配位体的 π 轨道上。

3. 电子从金属到金属

配合物中含有两种不同氧化态的金属时，电子可在其间转移，这类配合物有很深的颜色，如普鲁士蓝 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，硅（磷、砷）钼蓝 $\text{H}_8[\text{SiMo}_2\text{O}_5(\text{Mo}_2\text{O}_7)_5]$ 等。

第九章 紫外吸收光谱法

Ultraviolet Molecular Absorption Spectrometry

第四节 溶剂对紫外吸收光谱的影响

Effects of Solvent on Spectra

一、常用术语

1、发色基团(chromophore) 凡能吸收紫外或可见光引起电子跃迁的基团,叫发色基团。主要是由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的。这两种跃迁均要求有机物分子中含有不饱和基团。简单的生色团由双键或叁键体系组成,如乙烯基、羰基、亚硝基、偶氮基—N=N—、乙炔基、腈基等。

2、助色基团(auxochrome) 能使吸收峰向长波移动的带有杂原子的饱和基团,叫助色基团,如—OH、—OR、—NH₂、—NHR、—X等,它们本身没有生色功能,不能吸收 $\lambda > 200\text{nm}$ 的光,但当它们与生色团相连时,就会发生 $n-\pi$ 共轭作用,增强生色团的生色能力,而使吸收波长向长波方向移动,且吸收强度增加,这样的基团称为助色团。

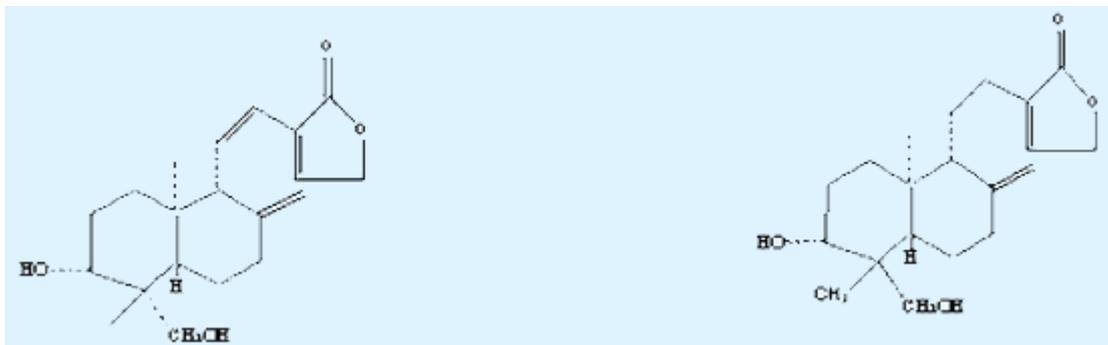
3、收波长的红移(red shift or bathochromic shift):吸收峰向长波移动叫红移。

4、收波长的蓝(紫)移(blue shift or hyperchromic):吸收峰向短波移动叫蓝移或紫移;助色基团使吸收峰波长红移。

二、影响紫外吸收光谱的因素

1、分子结构中共轭体系的影响:共轭体系增大,最大吸收波长红移,

例如:脱水穿心莲内酯 $\lambda_{\text{max}} 250\text{nm}$,脱氧穿心莲内酯 $\lambda_{\text{max}} 210\text{nm}$ 。



(a)脱水

(b)脱氧

图 9.4 穿心莲内酯分子结构

2、氢键的影响

三种氢键:

(1) 溶质间氢键:一般溶质分子间氢键缔合最大吸收波长发生蓝移,如苯酚在乙醚中因溶质分子间氢键缔合而使其在 210、270nm 处的吸收均发生蓝移;

(2) 溶质和溶剂间氢键:使 K 带红移, R 带蓝移;

(3) 分子内氢键:一般发生红移。

3、溶剂的影响

一般极性溶剂使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带向红移;而使 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带向蓝移。例如:苯酚在庚烷和乙醇中的紫外图谱。

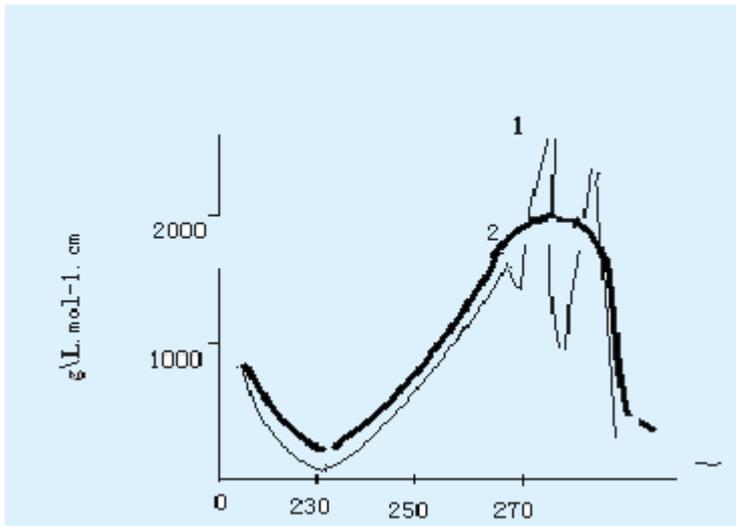


图 9.5 苯酚在庚烷和乙醇中的紫外图谱：1 庚烷中，2 乙醇中
这种现象可用 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 的能级差来解释。

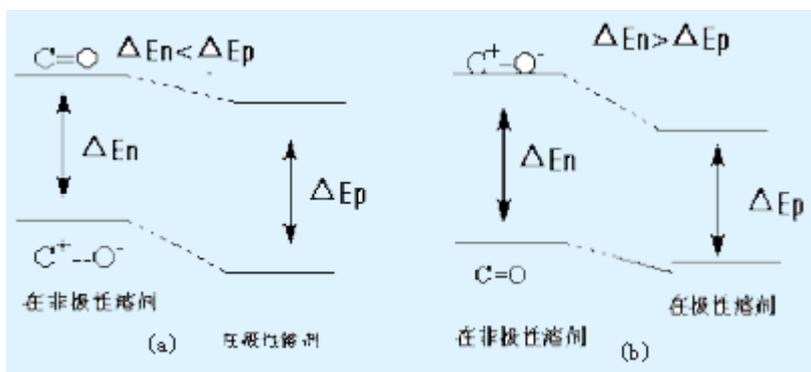


图 9.6 溶剂的影响

三、各类化合物紫外光谱的计算

1、经验计算法

- (1) Wood-Ward 规律推算共轭二烯吸收波长；
- (2) Scott 规律推算 $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COY}$ 类化合物；
- (3) 不饱和醛酮化合物的 K 吸收带。

2、量化计算法

第九章 紫外吸收光谱法

Ultraviolet Molecular Absorption Spectrometry

第五节 紫外吸收光谱的应用

Applications of Ultraviolet Molecular Absorption Spectrometry

一、定性分析：

- 1 与标准物质、标准图谱对照；
- 2 比较 λ_{max} 与 ϵ 的一致性

紫外光谱主要是由分子内的发色基团所产生的，与分子其它部分的关系不太大，具有相同发色基团的不同分子结构，在较大分子中吸收光谱形状变化不大，但 ϵ 差别较大。

二、 纯度检查

紫外吸收灵敏度很高，可检测化合物中所含微量的具有紫外吸收的杂质。

三、 结构鉴定

1、若在 200~750nm 波长范围内无吸收峰，则可能是直链烷烃、环烷烃、饱和脂肪族化合物或仅含一个双键的烯烃等。

2、在270~350nm波长范围内有低强度吸收峰($\epsilon=10\sim 100\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), ($\pi\rightarrow\pi$ 跃迁),

则可能含有一个简单非共轭且含有 n 电子的生色团，如羰基。

3、若在 250~300nm 波长范围内有中等强度的吸收峰则可能含苯环。

4、若在 210~250nm 波长范围内有强吸收峰，则可能含有 2 个共轭双键；若在 260~300nm 波长范围内有强吸收峰，则说明该有机物含有 3 个或 3 个以上共轭双键。

5、若该有机物的吸收峰延伸至可见光区，则该有机物可能是长链共轭或稠环化合物。

四、定量分析

定量分析的依据：朗伯-比耳定律，同基础分析“分光光度分析法”部分。应用广泛。

第十章 红外吸收光谱

Infrared Spectrometry

基本要点：

1. 红外光谱分析基本原理；
2. 红外光谱与有机化合物结构；
3. 各类化合物的特征基团频率；
4. 红外光谱的应用；
5. 红外光谱仪。

红外吸收光谱是物质的分子吸收了红外辐射后，引起分子的振动-转动能级的跃迁而形成的光谱，因为出现在红外区，所以称之为红外光谱。利用红外光谱进行定性定量分析的方法称之为红外吸收光谱法。

红外辐射是在 1800 年由英国的威廉·赫谢(William Herscher) 尔发现的。一直到了 1903 年，才有人研究了纯物质的红外吸收光谱。二次世界大战期间，由于对合成橡胶的迫切需求，红外光谱才引起了化学家的重视和研究，并因此而迅速发展。随着计算机的发展，以及红外光谱仪与其它大型仪器的联用，使得红外光谱在结构分析、化学反应机理研究以及生产实践中发挥着极其重要的作用，是“四大波谱”中应用最多、理论最为成熟的一种方法。

红外光谱法的特点：

- 1• 气态、液态和固态样品均可进行红外光谱测定；
- 2• 每种化合物均有红外吸收，并显示了丰富的结构信息；
- 3• 常规红外光谱仪价格低廉，易于购置；
- 4• 样品用量少：可减少到微克级；
5. 针对特殊样品的测试要求，发展了多种测量新技术，如：光声光谱 (PAS)、衰减反射光谱 (ATR)，漫反射，红外显微镜等。

§10-1 红外光谱分析基本原理

Principle of Infrared Spectrometry

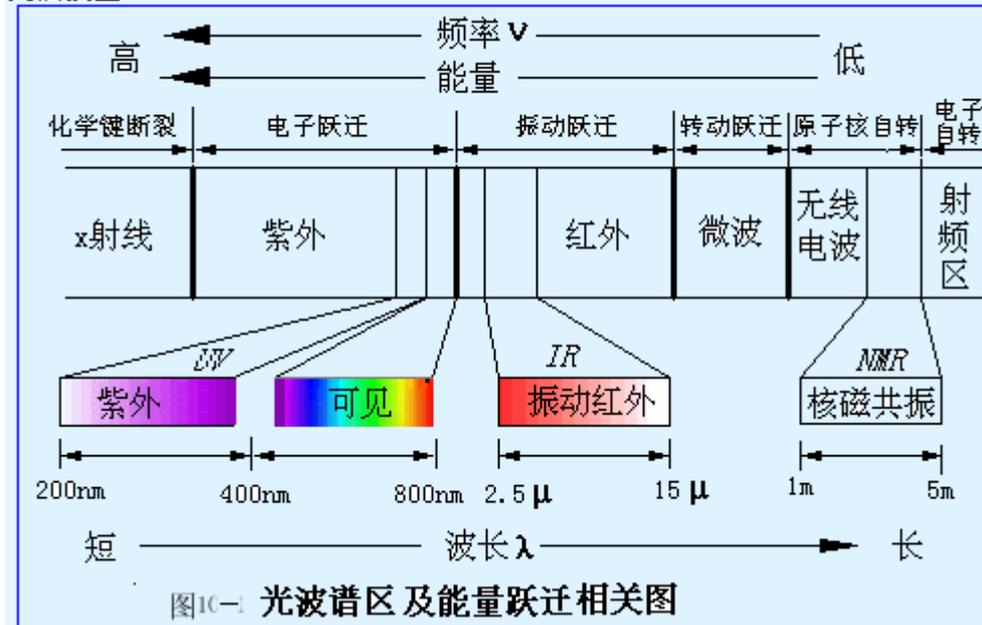
一. 红外吸收与振动 - 转动光谱

1. 光谱的产生:

分子中基团的振动和转动能级跃迁产生振-转光谱, 称红外光谱。

2. 所需能量:

近红外 ($14000-4000\text{cm}^{-1}$), 中红外 ($4000-400\text{cm}^{-1}$) 和远红外 ($400-10\text{cm}^{-1}$) 光谱波区



3. 研究对象:

具有红外活性的化合物, 即含有共价键、并在振动过程中伴随有偶极矩变化的化合物。

4. 用途:

结构鉴定、定量分析和化学动力学研究等。

二、 分子振动方程式

1. 振动频率

对于双原子分子, 可认为分子中的原子以平衡点为中心, 以非常小的振幅作周期性的振动即化学键的振动类似于连接两个小球的弹簧 (图 10.2), 可按简谐振动模式处理,

由经典力学导出振动频率:

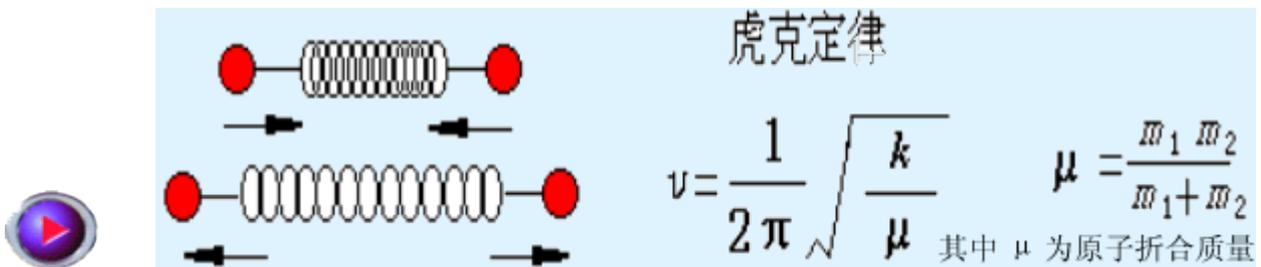


图 10.2 双原子分子振动模拟图

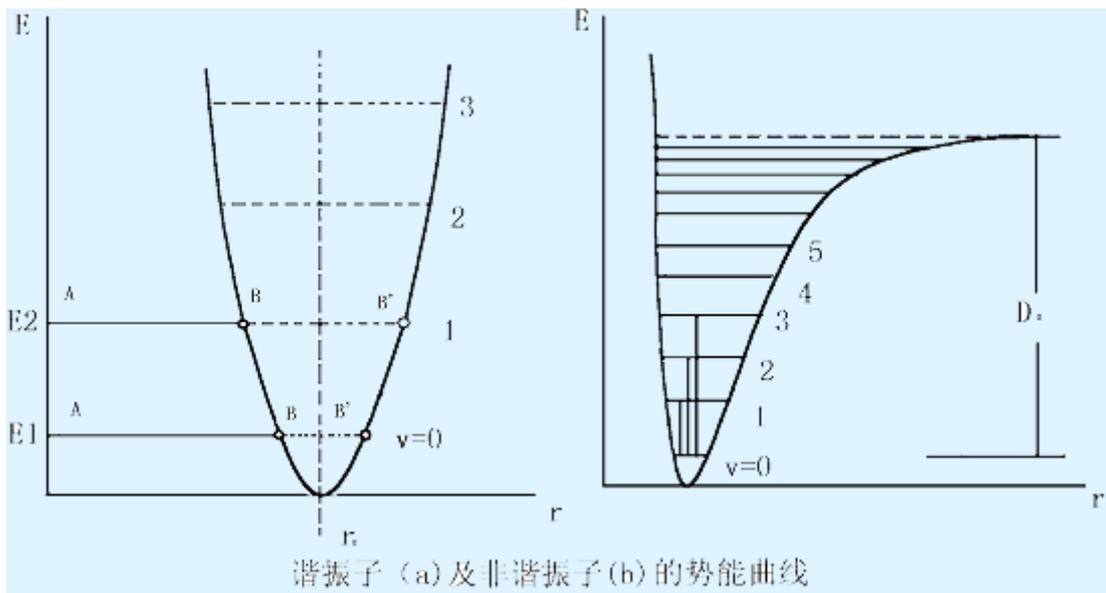


图 10.3 双原子分子的势能曲线

2. 振动能级（量子化）：

按量子力学的观点，当分子吸收红外光谱发生跃迁时，要满足一定的要求，即振动能级是量子化的，可能存在的能级满足下式：

$$E_{\text{振}} = (v + 1/2) h \nu$$

ν ：化学键的 振动频率； v ： 振动量子数。

任意两个相邻的能级间的能量差为：

$$\Delta E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 1370 \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{用波数表示})$$

其中： K 为 化学键的力常数，与键能和键长有关； m 为双原子的折合质量。

发生振动能级跃迁需要能量的大小取决于键两端原子的折合质量和键的力常数，即取决于分子的结构特征。

化学键键强越强（即键的力常数 K 越大）原子折合质量越小，化学键的振动频率越大，吸收峰将出现在高波数区。如：

键类型	$\text{—C}\equiv\text{C—}$	$>\text{—C}=\text{C—}$	$>\text{—C—C—}$
力常数	15 ~ 17	9.5 ~ 9.9	4.5 ~ 5.6
峰位	4.5 μm	6.0 μm	7.0 μm

表 10.1 某些键的伸缩力常数 (N/cm)

键	分子	k	键	分子	k
H—F	HF	9.7	H—C	$\text{CH}_2\text{—CH}_2$	5.1
H—Cl	HCl	4.8	H—C	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	5.9
H—Br	HBr	4.1	C—Cl	CH_3Cl	3.4
H—I	HI	3.2	C—C		4.5 ~ 5.6
H—O	H_2O	7.8	C=C		9.5 ~ 9.9
H—S	H_2S	4.3	C \equiv C		15 ~ 17
H—N	NH_3	6.5	C—O		12 ~ 13
H—C	CH_3X	4.7 ~ 5.0	C=O		16 ~ 18

三、分子的振动形式

两类基本振动形式：变形振动和伸缩振动

以甲烷为例：变形振动

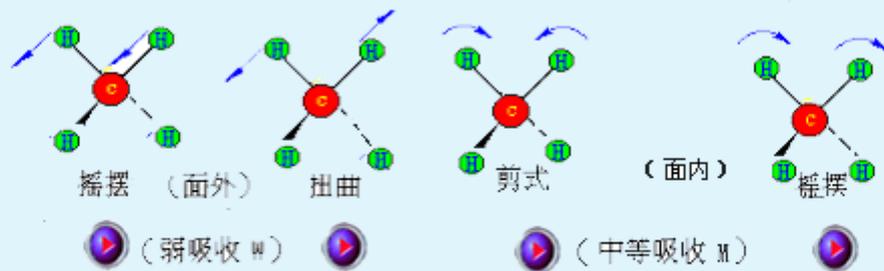


图10.4 甲烷中C-H的变形振动图

伸缩振动

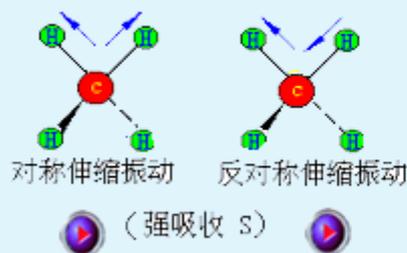


图10.5 甲烷中C-H的伸缩振动

四. 红外光谱产生的条件

满足两个条件：

1. 红外光的频率与分子中某基团振动频率一致；

2. 分子振动引起瞬间偶极矩变化

完全对称分子，没有偶极矩变化，辐射不能引起共振，无红外活性，如： N_2 、 O_2 、 Cl_2 等；非对称分子有偶极矩，属红外活性，如 HCl 。偶极子在交变电场中的作用可用图 10.6 表示。

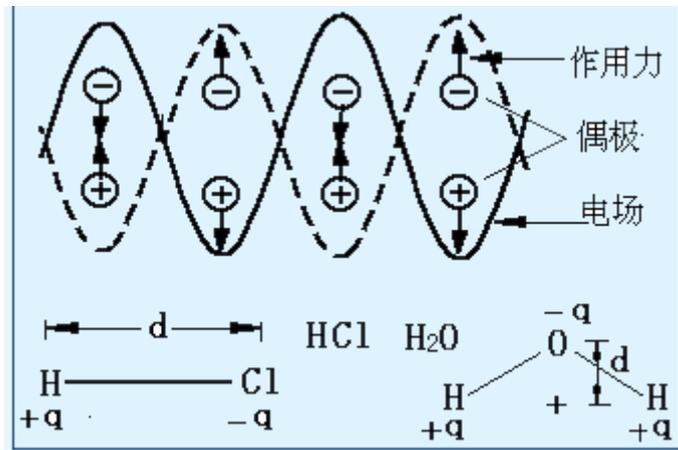


图 10.6 偶极子在交变电场中的作用示意图

五. 红外光谱峰的位置、峰数与强度

1.位置：由振动频率决定，化学键的力常数 K 越大，原子折合质量 m 越小，键的振动频率越大，吸收峰将出现在高波数区（短波长区）；反之，出现在低波数区（高波长区）；

2.峰数：分子的基本振动理论峰数，可由振动自由度来计算，对于由 n 个原子组成的分子，其自由度为 $3n$

$$3n = \text{平动自由度} + \text{振动自由度} + \text{转动自由度}$$

分子的平动自由度为 3，转动自由度为：非线性分子 3，线性分子 2

$$\text{振动自由度} = 3n - \text{平动自由度} - \text{转动自由度}$$

非线性分子：

$$\text{振动自由度} = 3n - 6$$

线性分子：

$$\text{振动自由度} = 3n - 5$$

绝大多数化合物红外吸收峰数远小于理论计算振动自由度（原因：无偶极矩变化的振动不产生红外吸收；吸收简并；吸收落在仪器检测范围以外；仪器分辨率低，谱峰重叠等。）如水分子和二氧化碳分子（图 10.7，图 10.8）。

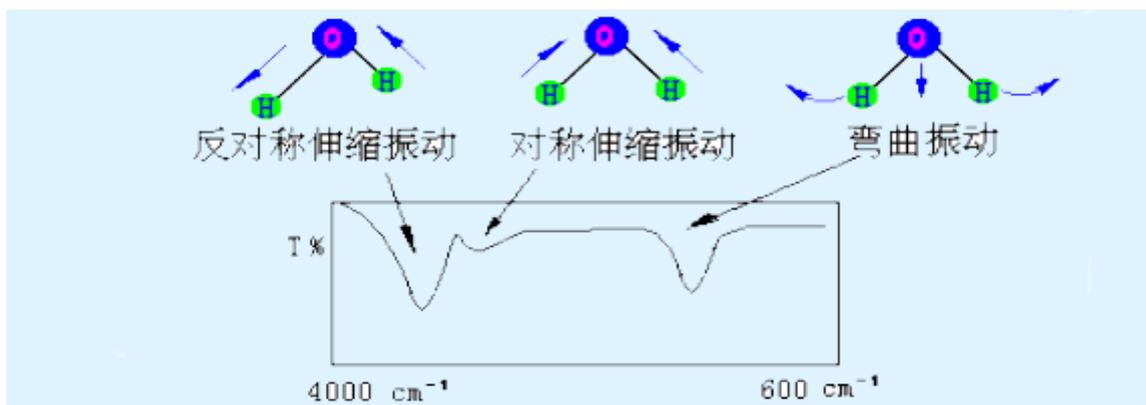


图10.7 水分子H₂O红外吸收示意图

水分子H₂O红外吸收

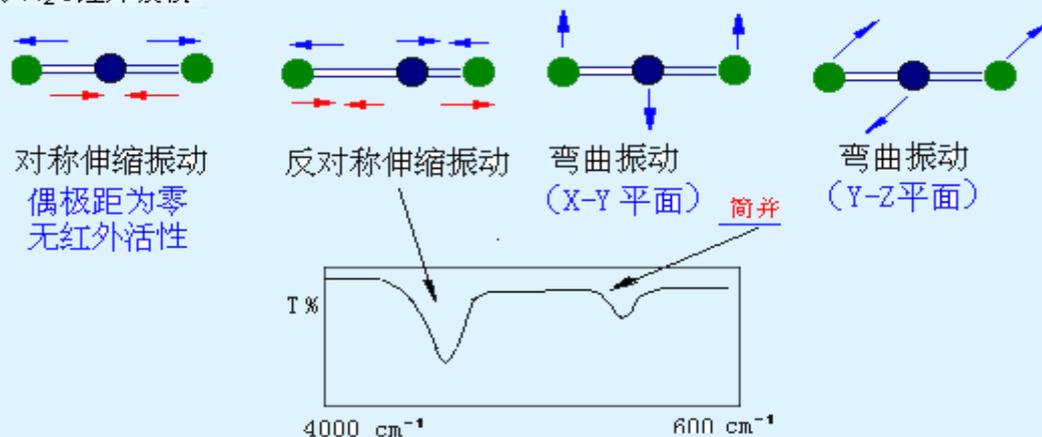


图10.8 CO₂分子红外吸收示意图

3. 强度: 红外吸收的强度与 跃迁几率的大小和振动偶极矩变化的大小有关, 跃迁几率越大、振动偶极矩越大, 则吸收强度越大。

4. 红外光谱图: 纵坐标为吸收强度, 横坐标为波长 λ , (μm), 和波数 $1/\lambda$, 单位: cm^{-1} , 可以用峰数, 峰位, 峰形, 峰强来描述, 如仲丁醇的红外光谱(图 10.9)。

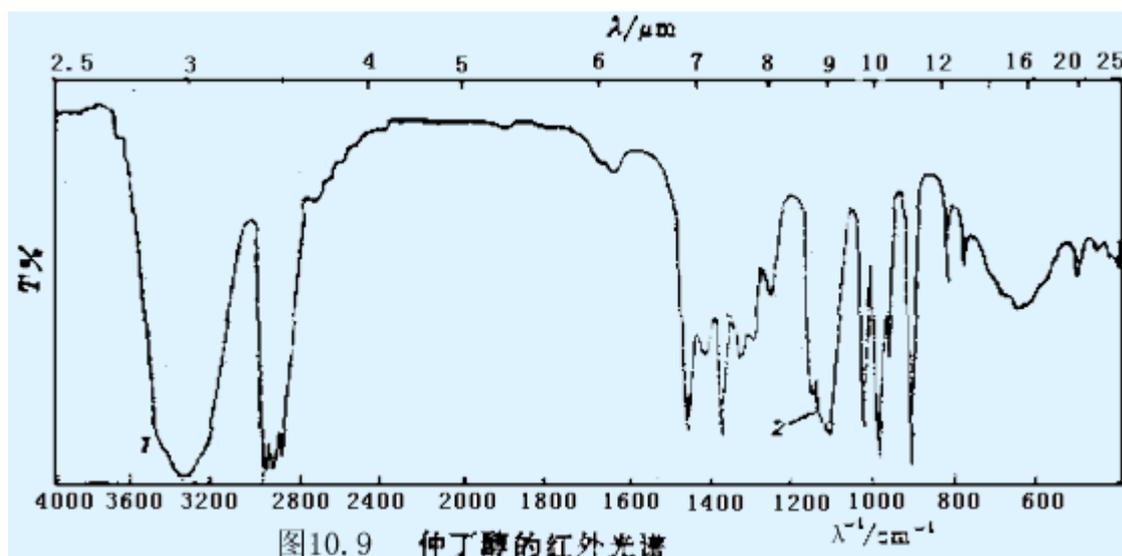


图10.9 仲丁醇的红外光谱

六. 常用的红外光谱术语

1. 频峰: 由基态跃迁到第一激发态, 产生的强吸收峰, 称为基频峰(强度大);
2. 倍频峰: 由基态直接跃迁到第二、第三等激发态, 产生弱的吸收峰, 称为倍频峰;

3. 合频峰：两个基频峰频率相加的峰；

4. Fermi 共振：

某一个振动的基频与另外一个振动的倍频或合频接近时,由于相互作用而在该基频峰附近出现两个吸收带,这叫做 Fermi 共振,例如苯甲酰氯只有一个羰基,却有两个羰基伸缩振动吸收带,即 1731 cm^{-1} 和 1736 cm^{-1} , 这是由于羰基的基频(1720 cm^{-1}) 与苯基和羰基的变角振动($880\text{—}860\text{ cm}^{-1}$) 的倍频峰之间发生 Fermi 共振而产生的. Fermi 共振的产生使红外吸收峰数增多,峰强加大.

5. 振动偶合:

两个化学键的振动频率相等或接近时,常使这两个化学键的基频吸收峰裂分为两个频率相差较大的吸收峰,这种现象叫做振动偶合.

例如:琥珀酸(丁二酸)的两个羰基吸收频率相等.而实际红外谱却出现 1700cm^{-1} 和 1780cm^{-1} 两个吸收带,就是振动偶合的确结果;再如酸酐()在羰基吸收区出现两个吸收峰,且这两个吸收峰相隔离 60cm^{-1} ,也是由于振动偶合产生的,振动偶合的结果也是使红外线吸收峰数增多。

第十章 红外吸收光谱

§10-2 红外光谱与有机化合物结构

Infrared Spectrum and Organic Molecular Structure

一、基团频率与红外光谱的分区

常见的有机化合物基团频率出现的范围： $4000\sim 670\text{ cm}^{-1}$,依据基团的振动形式，分为四个区：

$4000\sim 670\text{ cm}^{-1}$,依据基团的振动形式，分为四个区：
1. $4000\sim 2500\text{ cm}^{-1}$
X—H伸缩振动区 (X=O, N, C, S)
2. $2500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$
三键，累积双键伸缩振动区
3. $2000\sim 1500\text{ cm}^{-1}$
双键伸缩振动区
4. $1500\sim 670\text{ cm}^{-1}$
X—Y伸缩，
X—H变形振动区

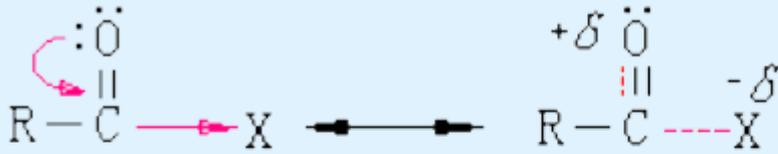
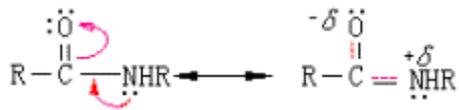
二、影响基团频率位移的因素

化学键的振动频率不仅与其性质有关，还受分子的内部结构和外部因素影响。相同基团的特征吸收并不总在一个固定频率上。

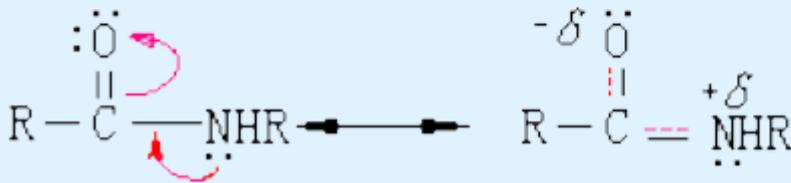
1. 内部因素

• 电子效应

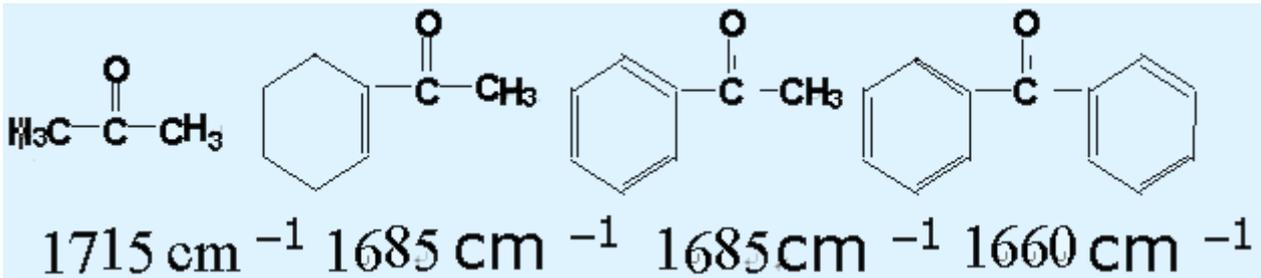
(1) 诱导效应：吸电子基团使吸收峰向高频方向移动（蓝移）



2. 电子效应



3. 共轭效应



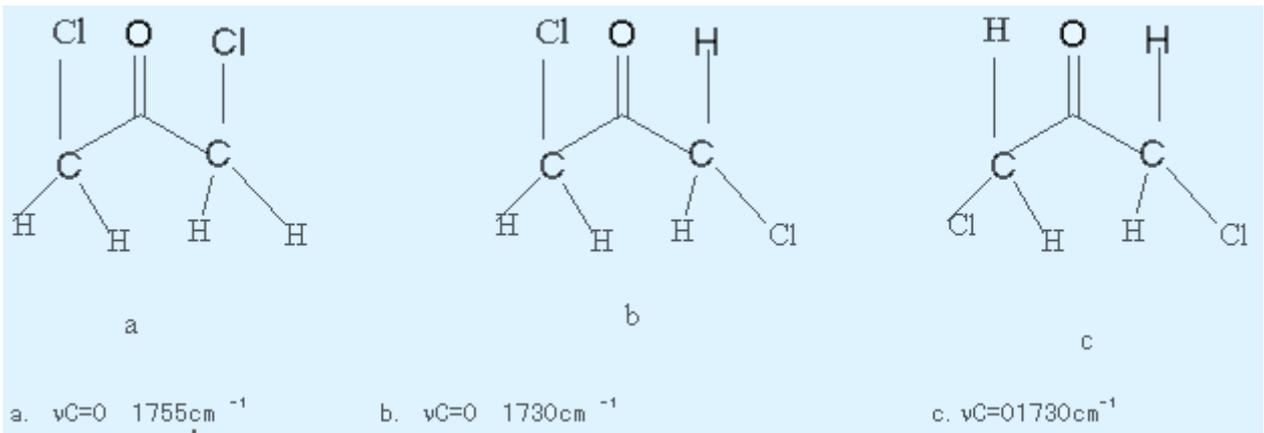
· 空间效应：场效应、空间位阻、环张力

(1) 场效应：在相互靠近的基团之间，会通过分子内的空间产生偶极场效应，如氯代丙酮三种旋转异构体， C=O 吸收频率不同；

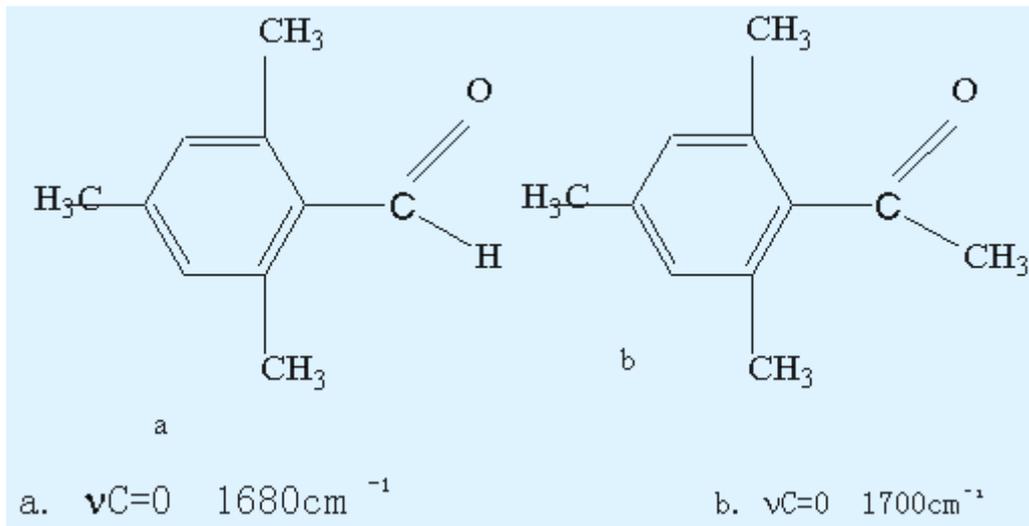
(2) 空间位阻：使共轭体系受阻，基团频率往高频移动；

(3) 环张力：环张力越大，基团频率越高。

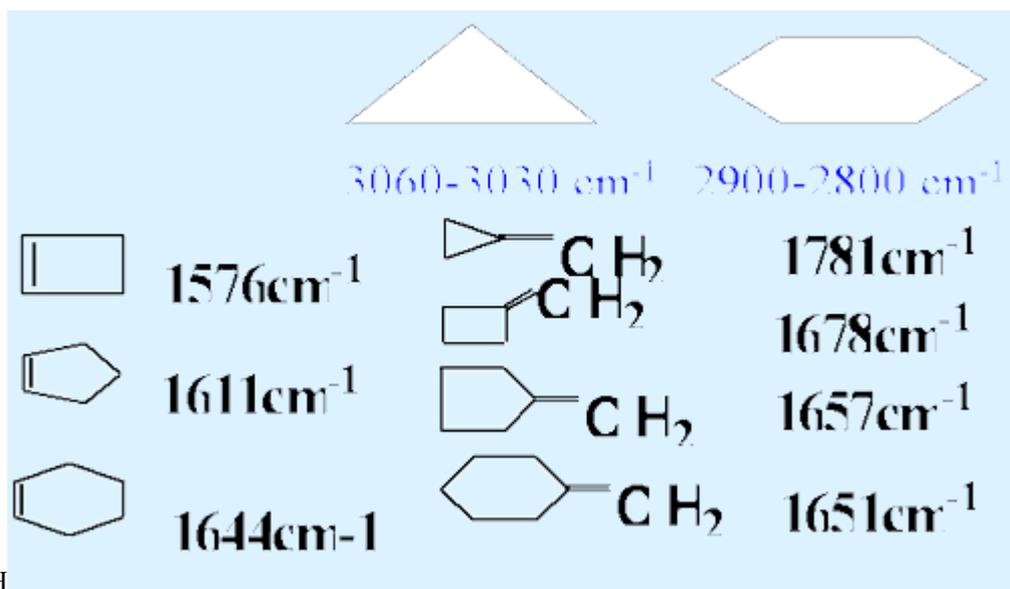
例如：氯代丙酮三种旋转异构体（场效应）



空间位阻



环张力影响



2. 外部因素

(1) 样品物理状态;

(2) 溶剂的影响：常用溶剂二硫化碳，四氯化碳（双光束红外光谱仪对溶剂吸收有补偿装置）

(3) 样品厚度：一般吸收曲线的基线 T 在 80%以上，大部分 T 在 20-60%，最强透光率在 1-5%较为合适，否则图谱易失真。

三、影响谱带强度的因素

1、谱带强度与偶极矩变化的大小有关，偶极矩变化的愈大，谱带强度愈大；

2、极性较强的基团，振动中偶极矩变化较大，对应的吸收谱带较强；

3、结构对称性愈强，振动时偶极矩变化愈小，对应的吸收谱带愈弱。

第十章 红外吸收光谱

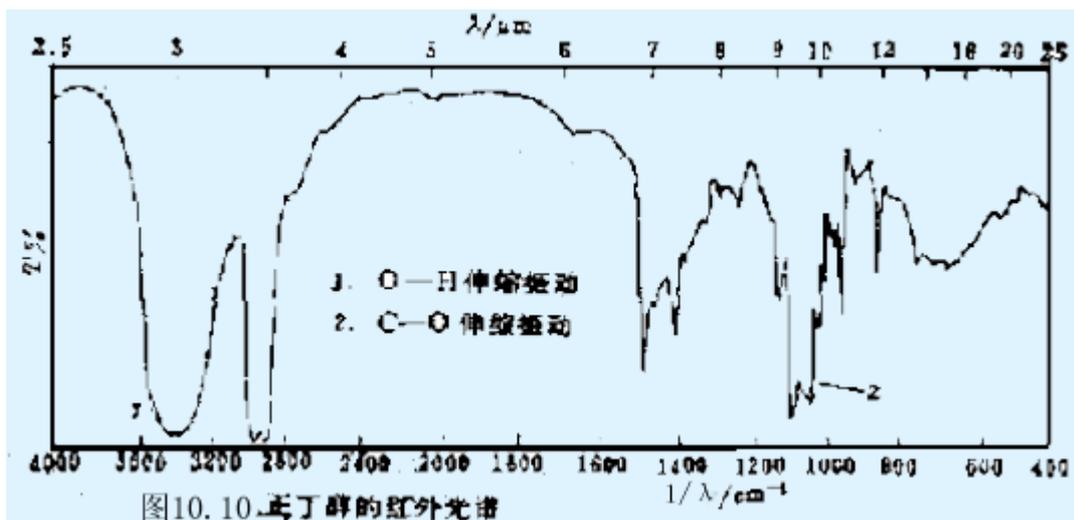
Infrared Spectrometry

§10-3 各类化合物的特征基团频率

一、X—H 伸缩振动区 ($4000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$)

1. —OH 基的伸缩振动出现在 $3650 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 的范围内，可以判断醇，酚，有机酸

在非极性溶剂中，浓度较小（稀溶液）时，峰形尖锐，强吸收；当浓度较大时，发生缔合作用，峰形较宽，很容易识别。



2. C-H 键的伸缩振动可分为饱和的和不饱和的

饱和的 C-H 键：一般在 3000 cm^{-1} 以下

—CH ₃	2960 cm^{-1}	反对称伸缩振动
	2870 cm^{-1}	对称伸缩振动
—CH ₂ —	2930 cm^{-1}	反对称伸缩振动
	2850 cm^{-1}	对称伸缩振动
—C—H	2890 cm^{-1}	弱吸收

不饱和碳原子上的=C—H (≡C—H)	
苯环上的 C—H	3030 cm^{-1}
=C—H	3010 ~ 2260 cm^{-1}
≡C—H	3300 cm^{-1}

二、双键伸缩振动区 (1900~1200 cm^{-1})

单核芳烃的 C=C 键伸缩振动 (1626 ~ 1650 cm^{-1})

苯衍生物在 1650 ~ 2000 cm^{-1} 出现 C-H 和 C=C 键的面内变形振动的泛频吸收 (强度弱), 可用于判断取代基位置。

C=O (1850 ~ 1600 cm^{-1})

碳氧双键的特征峰, 强度大, 峰尖锐。

三、叁键 (C≡C) 和累积双键区伸缩振动区 (2500 ~ 1900 cm^{-1})

RC≡CH	(2100 ~ 2140 cm^{-1})
RC≡CR'	(2190 ~ 2260 cm^{-1})
R=R' 时, 无红外活性	
RC≡N	(2100 ~ 2140 cm^{-1})
非共轭	2240 ~ 2260 cm^{-1}
共轭	2220 ~ 2230 cm^{-1}

四、X—Y, X—H 变形振动区 < 1650 cm^{-1}

指纹区(1350 ~ 650 cm^{-1}), 较复杂。

C-H, N-H 的变形振动;

C-O, C-X 的伸缩振动;

C-C 骨架振动等, 精细结构的区分。

第十章 红外吸收光谱

Infrared Spectrometry

第四节 红外光谱的应用

Applications of Infrared Spectrometry

一、红外光谱一般解析步骤

1. 检查光谱图是否符合要求;
2. 了解样品来源、样品的理化性质、其他分析的数据、样品重结晶溶剂及纯度;
3. 排除可能的“假谱带”;
4. 若可以根据其他分析数据写出分子式, 则应先算出分子的不饱和度 U

$$U = (2 + 2n_4 + n_3 - n_1) / 2$$

n_4 , n_3 , n_1 分别为分子中四价, 三价, 一价元素数目;

5. 确定分子所含基团及化学键的类型(官能团区 $4000-1330$ 和指纹区 $1330-650\text{cm}^{-1}$);

6. 结合其他分析数据, 确定化合物的结构单元, 推出可能的结构式;

7. 已知化合物分子结构的验证;

8. 标准图谱对照;

9. 计算机谱图库检索。

二、定性分析

定性分析大致可分为官能团定性和结构定性两个方面

定性分析的一般过程:

1. 试样的分离和精制

2. 了解与试样性质有关的其它方面的材料

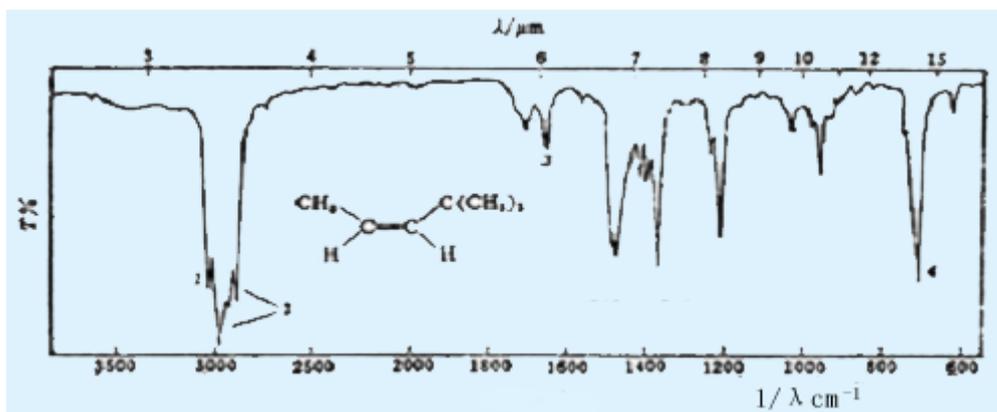
3. 谱图的解析

4. 和标准谱图进行对照

5. 计算机红外光谱谱库及其检索系统

6. 确定分子的结构

例 1 顺反烯烃红外光谱



10.11 顺烯烃红外光谱

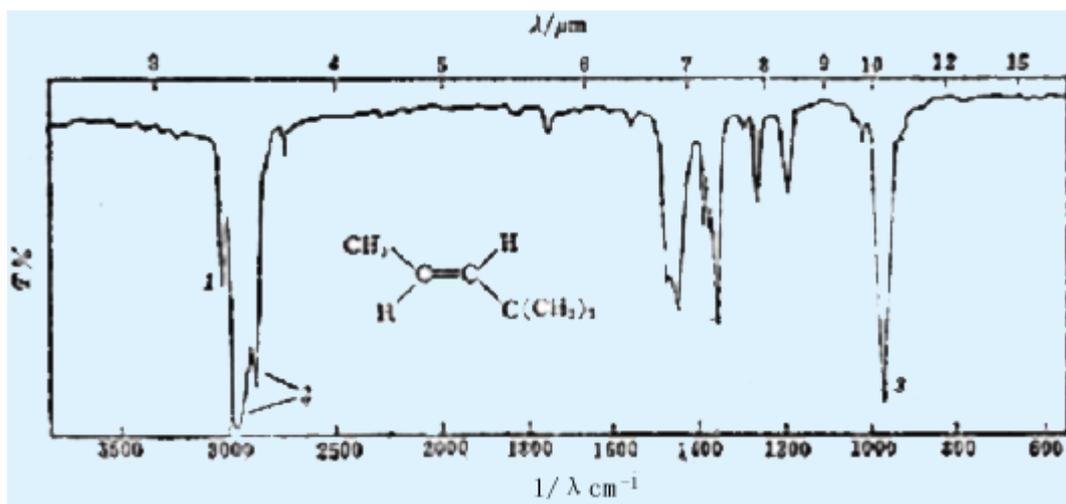


图 10.12 反烯烃红外光谱

例 2 醛和酮红外光谱

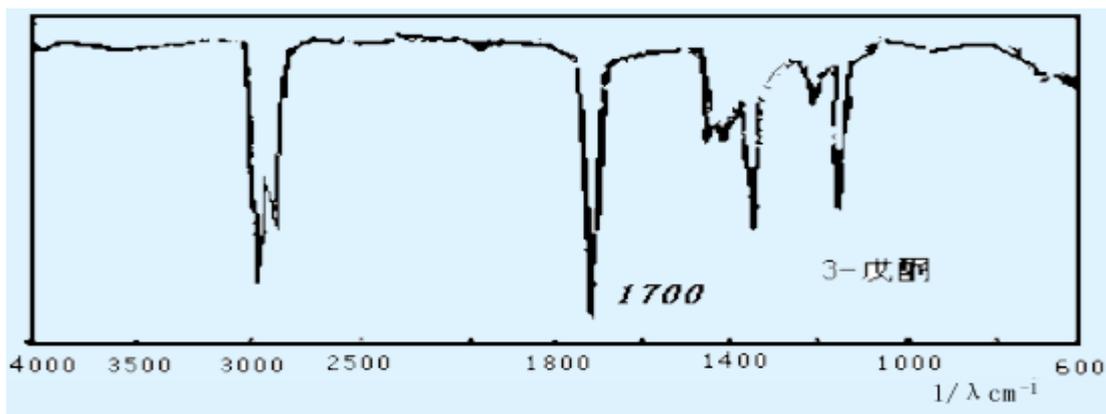


图 10.13 醛和酮 红外光谱

三 定量分析

定量分析的依据是郎伯-比尔定律。

红外光谱图中吸收带很多，因此定量分析时，特征吸收谱带的选择尤为重要，除应考虑 ϵ 较大之外，还应注意以下几点：

- 谱带的峰形应有较好的对称性；
- 没有其他组分在所选择特征谱带区产生干扰；
- 溶剂或介质在所选择特征谱带区域应无吸收或基本没有吸收；
- 所选溶剂不应在浓度变化时对选择特征谱带的峰形产生影响；
- 特征谱带不应在对二氧化碳、水、蒸气有强吸收的区域。

谱带强度的测量方法主要有峰高（即吸光度值）测量和峰面积测量两种，而定量分析方法很多，视被测物质的情况和定量分析的要求可采用直接计算法、工作曲线法、吸收度比法和内标法等。

1. 直接计算法

这种方法适用于组分简单，特征吸收谱带不重叠，且浓度与吸收成线性关系的样品。直接从谱图上读取吸光度 A 值，再按朗伯-比尔定律算出组分含量 C 。这一方法的前提是应先测出样品厚度 L 及摩尔吸光系数 ϵ 值，分析精度不高时，可用文献报道 ϵ 值。

2. 工作曲线法

这种方法适用于组分简单，样品厚度一定（一般在液体样品池中进行），特征吸收谱带重叠较少，而浓度与吸光度不成线性关系的样品。

3. 吸收度比法

该方法适用于厚度难以控制或不能准确测定其厚度的样品，例如厚度不均匀的高分子膜，糊状法的样品等。这一方法要求各组分的特征吸收谱带相互不重叠，且服从于郎伯—比尔定律。

如有二元组分 X 和 Y ，根据朗伯-比尔定律，应存在以下关系：

$$A_X = \epsilon_X C_X L_X$$

$$A_Y = \epsilon_Y C_Y L_Y$$

由于是在同一被测样品中，故厚度是相同的， $L_X = L_Y$

其吸光度比 R 为：

$$R = \frac{A_X}{A_Y} = \frac{\epsilon_X C_X L_X}{\epsilon_Y C_Y L_Y} = k \frac{C_X}{C_Y} \quad (10-1)$$

式中的 K 称为吸收系数比。

实验时应用 X, Y 纯物质配制一系列不同比例的标样, 测定它们的吸光度, 求出比例 R,

并对浓度比 $\frac{C_X}{C_Y}$ 做一工作曲线, 该曲线是一经过原点的直线, 其斜率即为吸收系数比 k

对于二元体系而言, $C_X + C_Y = 1$

所以,
$$C_X = \frac{R}{k+R} \quad C_Y = \frac{k}{k+R}$$

只要测出未知样品的 R 值, 就可用计算出二元组分的各自浓度 C_X 和 C_Y 。这种方法简便实用,

但前提是不允许含其他杂质。吸收度比法也适合于多元体系。

4. 内标法

此法适用于厚度难以控制的糊状法、压片法等定量工作, 可直接测定样品中某一组分的含量。具体做法如下:

首先, 选择一个合适的纯物质作为内标物。用待测组分标准品和内标物配制一系列不同比例的标样, 测量它们的吸光度, 并用公式 (3—42) 计算出吸收系数比 k。

根据郎伯—比尔定律,

待测组分 s 的吸光度
$$A_S = \epsilon_S C_S L_S$$

内标物 I 的吸光度
$$A_I = \epsilon_I C_I L_I$$

因内标物与待测组分的标准品配成标样后测定, 故 $L_S = L_I$

$$K = \frac{\epsilon_S}{\epsilon_I} = \frac{A_S}{C_S L_S} \cdot \frac{C_I L_I}{A_I} = \frac{A_S}{A_I} \cdot \frac{C_I}{C_S} \quad (10-2)$$

在配制的标样中, C_S, C_I 都是已知的, A_S, A_I 可以从图谱中得到, 故可求得 k 值。

然后, 在样品中配入一定量的内标物, 测量它们的吸光度, 即可计算出待测组分的含量 C_S 。

$$C_S = C_I \frac{A_S}{A_I} \cdot \frac{1}{k} \quad (10-3)$$

式中, k 由标样求得。 C_I 是配入样品中的内标物量, A_S, A_I 可以从图谱中得到。

如果被测组分的吸光度与浓度不成线性关系, 即 k 值不恒定时, 应先做出 A_S/A_I 与 C_S/C_I 工作曲线,

在未知样品中测定吸光度比值后, 就可以从工作曲线上得出响应的浓度比值。由于加入的内标物量是已知的, 因此就可求得未知组分的含量。

5. 定量分析的计算机处理

在计算机已经广泛用于分析化学领域的今天, 随着计算机的发展, 红外光谱也配备多种定量软件。图 10.14 显示了称之为 QUANT 软件的六种定量计算方法的示意图。这六种不同的处理方法是:

- 峰高: h
- 峰面积: a
- 一级导数光谱最大: d'(+)
- 一级导数光谱最小: d'(-)

- 一级导数光谱全幅: d_1'
- 二级导数光谱全幅: d_2''

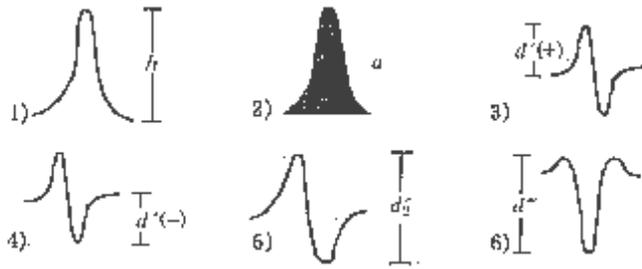


图 10.14 QUANT 软件的定量示意图

第十章 红外吸收光谱

Infrared Spectrometry

§10-5 红外光谱仪

Infrared Spectrometer

一、仪器原理图

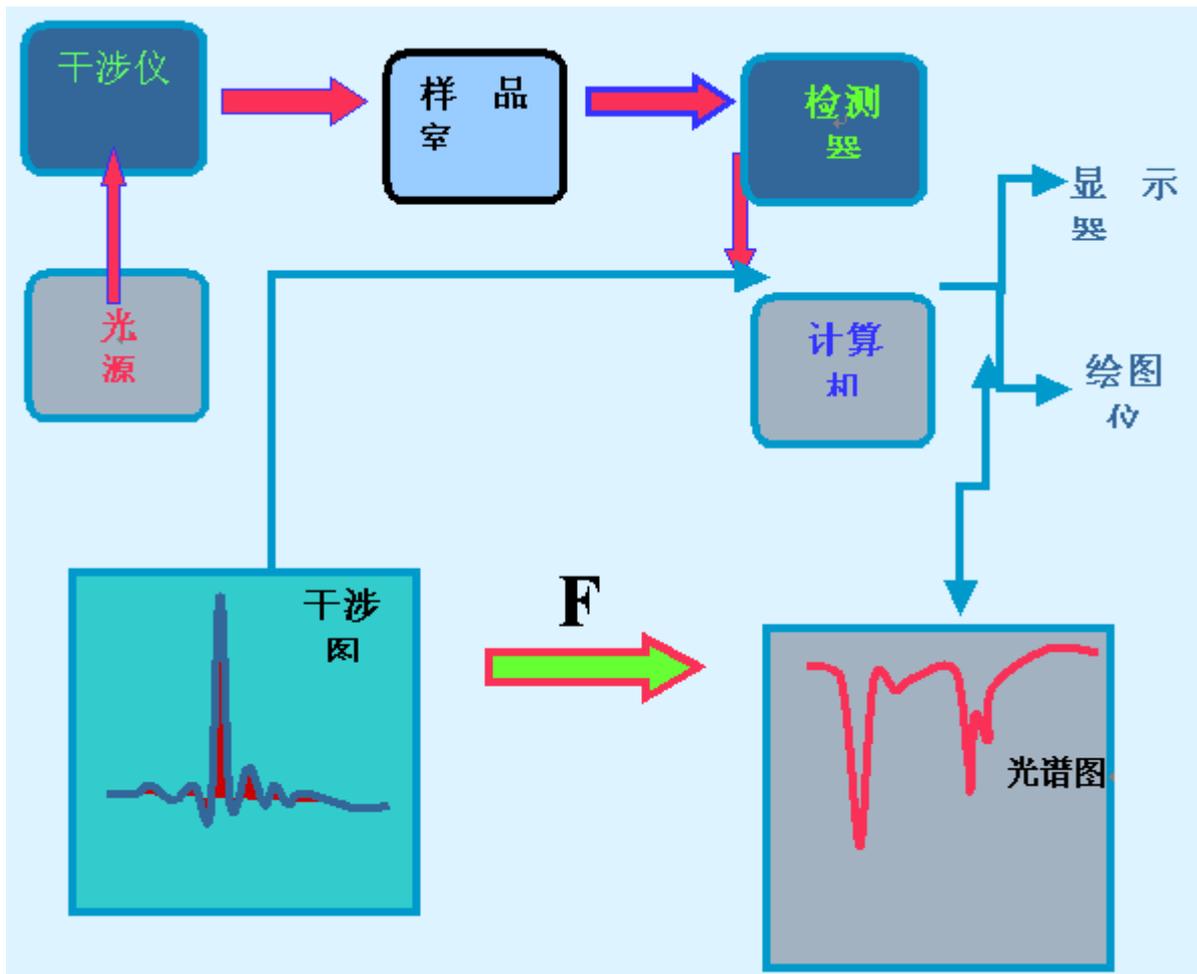


图 10.15 傅里叶红外光谱仪原理图

二、联用技术

GC/FTIR (气相色谱红外光谱联用)

LC/FTIR (液相色谱红外光谱联用)

PAS/FTIR (光声红外光谱)

MIC/FTIR (显微红外光谱) —— 微量及微区分析

三、测定技术

(1)气体: 气体池

(2)液体: 1.液膜法——难挥发液体 (BP) 80°C)

2.溶液法——液体池

(3)固体:

1.溶剂: CCl₄, CS₂ 常用。

2.研糊法 (液体石蜡法)

3.KBR 压片

4.法薄膜法:一些高分子膜可直接进行测量,但多数材料常常要拉制成膜,常用的制膜方法有:熔融法、溶液成膜法、切片成膜法等。

第十一章 质谱

Molecular Mass Spectrometry

基本要点:

1. 基本原理;
2. 质谱仪;
3. 主要离子类型;
4. 有机化合物分子的裂解;
5. 质谱的应用示例。

1913年 Thomson JJ 制成了第一台质谱装置,用其发现了 ²⁰Ne, ²²Ne 同位素。1919年 Aston F W 制成了第一台质谱仪,并用质谱发现了多种元素的同位素,因此获得了诺贝尔化学奖。20世纪30年代离子光学理论的建立,促进了质谱仪的发展。40年代起应用于石油碳氢化合物方面的测定。60年代起质谱法开始普遍应用于有机化学。近年来,质谱仪的发展非常迅速,联用技术的发展,高频电感耦合等离子源的引入,二次离子质谱仪的出现,使质谱技术成为解决复杂物质分析、无机元素分析及物质表面和深度分析等方面的有力工具,用质谱法研究生物物质是目前研究的热点。

第一节 基本原理

一、什么是质谱 (Mass Spectroscopy)

气体分子或固体、液体的蒸气受到一定能量的电子流轰击或强电场作用,丢失电子生成分子离子;同时,化学键发生某些有规律的裂解,生成各种碎片离子。这些带正电荷的离子在电场和磁场作用下,按质荷比的大小分开,排列成谱,记录下来,即为质谱。

二、质谱的用途

目前质谱仪器已广泛应用于有机合成、石油化工、生物化学、天然产物等研究工作中,特别是使用了色谱-质谱联用以后,为混合物的分离和鉴定提供了快速、高效的分析手段。

三、质谱图的产生

样品分子在离子源中发生电离,生成不同质荷比 (m/e) 的带正电荷离子,经高压电场加速后,在磁场中偏转,之后达到收集器,产生信号,其强度与离子数目成正比。以信号强度为纵坐标,质荷比 (m/e) 为横坐标,所得谱图即为质谱图。

四、谱分析具有以下特点:

1. 可对气体、液体、固体等进行分析,其分析范围宽;
2. 可以测定化合物的分子量,推测分子式、结构式,用途广;
3. 分析速度快,灵敏度高,样品用量少。

五、质谱分析原理图

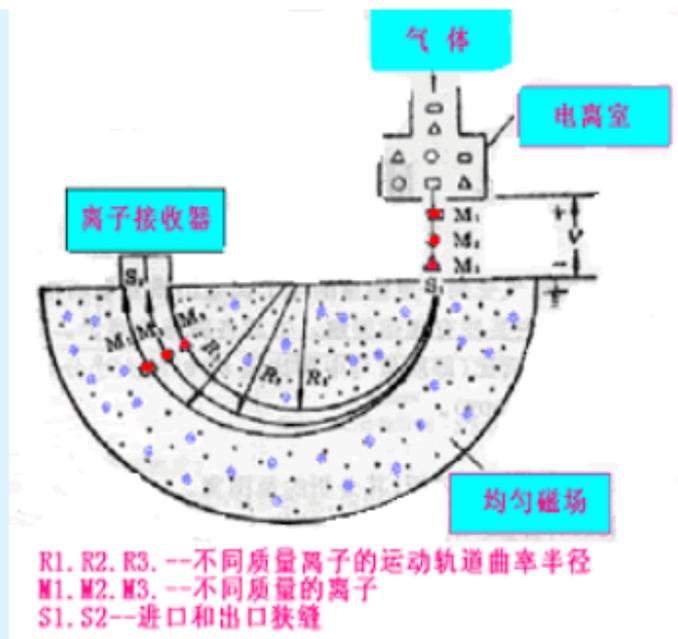


图 11.1 质谱分析原理图

原理说明:

经电场加速后, 离子的动能: $(1/2)m v^2 = e V$

在磁场存在下, 带电离子按曲线轨迹飞行

离心力 = 向心力; $m v^2 / R = H e v$

曲率半径: $R = (m v) / e H$

质谱方程式: $m/e = (H^2 R^2) / 2V$

离子在磁场中的轨道半径 R 取决于: m/e 、 H 、 V

改变加速电压 V , 可以使不同 m/e 的离子进入检测器。第十一章 质谱

Molecular Mass Spectrometry

第二节 质谱仪

Mass Spectrometers

一、真空系统

质谱仪中的离子的产生及传输系统必须处于高真空状态, 这其中:

- 离子源 ($1.333 \times 10^{-3} \sim 1.333 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)
- 质量分析器 ($1.333 \times 10^{-5} \sim 1.333 \times 10^{-6} \text{ Pa}$)
- 大量氧会烧坏离子源的灯丝;
- 用作加速离子的几千伏高压会引起放电;
- 引起额外的离子-分子反应, 改变裂解模型, 导致谱图复杂化。

二、进样系统

进样系统目的是高效、重复地将样品引入到离子源中并且不能造成真空度的降低。

常用的进样装置有三种类型：

间歇式进样系统

直接探针进样

色谱进样系统（GC-MS、HPLC-MS）和高频感藕等离子体进样系统（ICP-MS）等。

三、离子源

离子源的作用是样品分子转化为离子。具体包括：

电子轰击 EI：最常用和最普通的方法；

化学电离 CI：软电离，易获得分子离子峰；

场致电离 FI：形成的离子束的能量分散不大，分子离子峰强；

场解析电离源 FD：适合于难气化和热稳定性差的样品；

快原子轰击 FAB：适用于极性大、分子量较大的化合物；

激光解析 LDI

大气压电离 API：包括电喷雾电离 ESI 和大气压化学电离 APCI

电喷雾电离 ESI：很软的电离方式，可检测多电荷离子，通常很少有碎片例子，只有整体分子离子峰，对生物大分子的测定十分有利；

大气压化学电离 APCI：适用于极性小、分子量小的化合物，得到样品的准分子离子。

右图是典型的电子轰击源的示意图。在离子源内，用电加热铯或钨的灯丝到 2000℃，产生高速电子束，能量为 10~70eV。

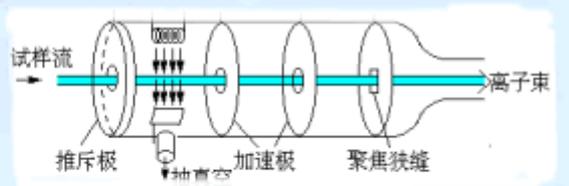


图11.2 电子轰击源示意图

当气态试样由分子漏入孔进入电离室时，高速电子与分子发生碰撞，若电子的能量大于试样分子的电离电位，将导致试样分子的电离：



四、质量分析器

质量分析的作用是将离子源中形成的离子按质荷比值的大小不同分开，分为静态和动态分析两类。静态分析器采用稳定不变的电磁场，并且按照空间位置把不同质量（m/e）的离子分开。它包括：单聚焦磁场分析器、双聚焦磁场分析器等。

动态分析器采用变化的电磁场，按照时间和空间来区分质量不同的离子。这一类的仪器有：飞行时间质谱仪、四极滤质器等。

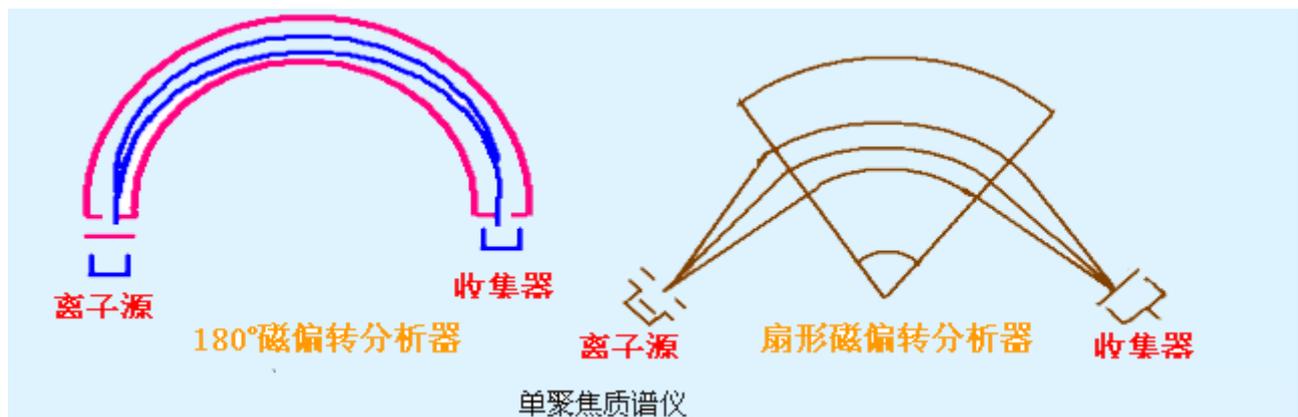


图 11.3 单聚焦质谱仪

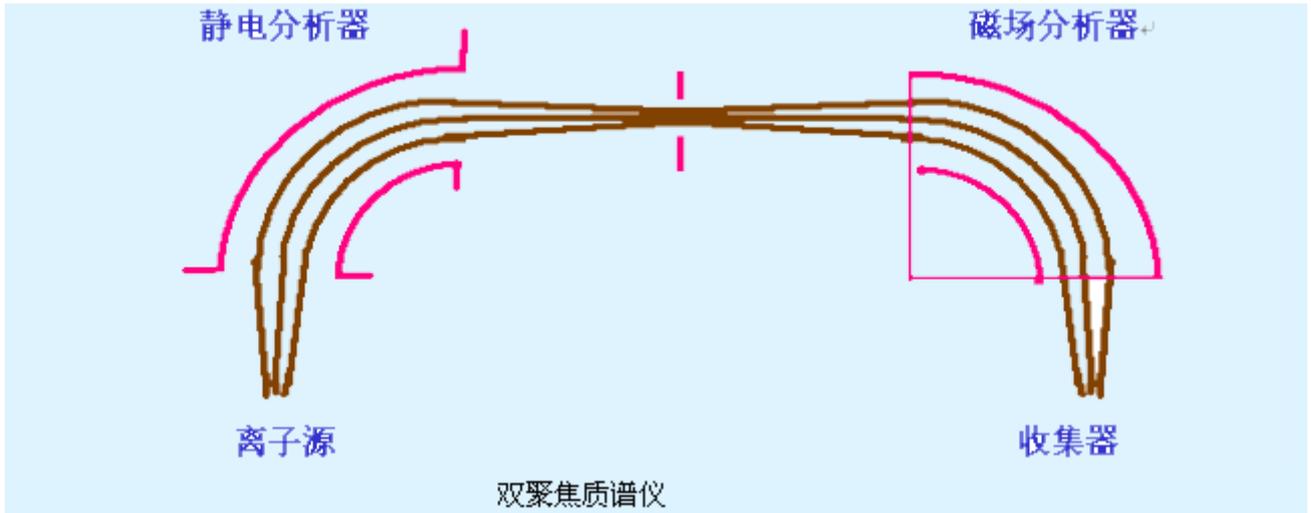


图 11.4 双聚焦质谱仪(Double Focusing Mass Spectrometer)

五、检测器及记录

- 1、 谱仪常用的检测器有法拉第杯、电子倍增器及闪烁计数器、照相底片等。
- 2、 质谱仪一般都采用较高性能的计算机对产生的信号进行快速接收与处理，同时通过计算机可以对仪器条件等进行严格的监控，从而使精密度和灵敏度都有一定程度的提高。

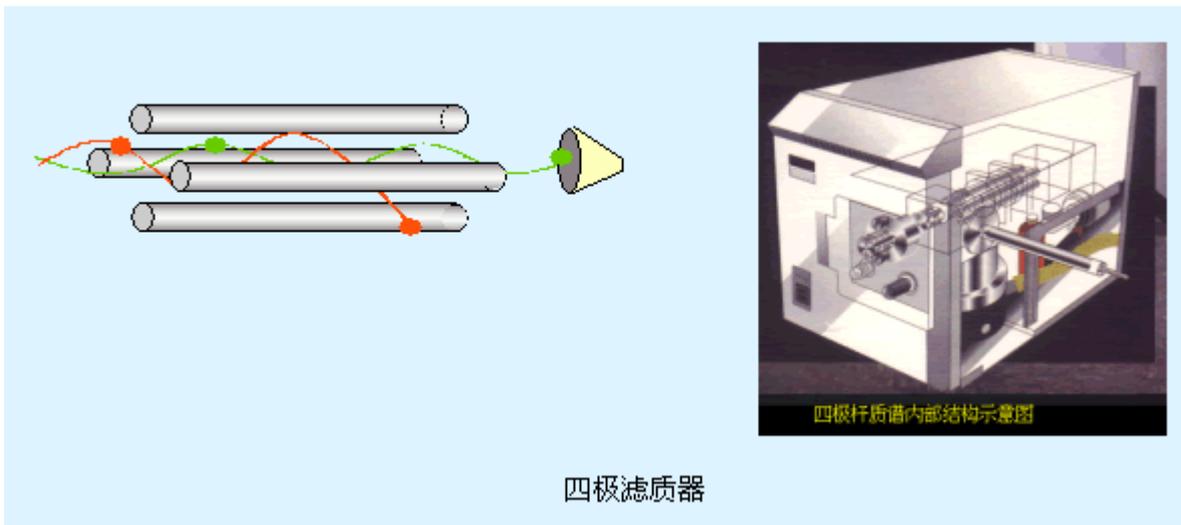


图 11.5 四极滤质器(Quadrupole Mass Filter)

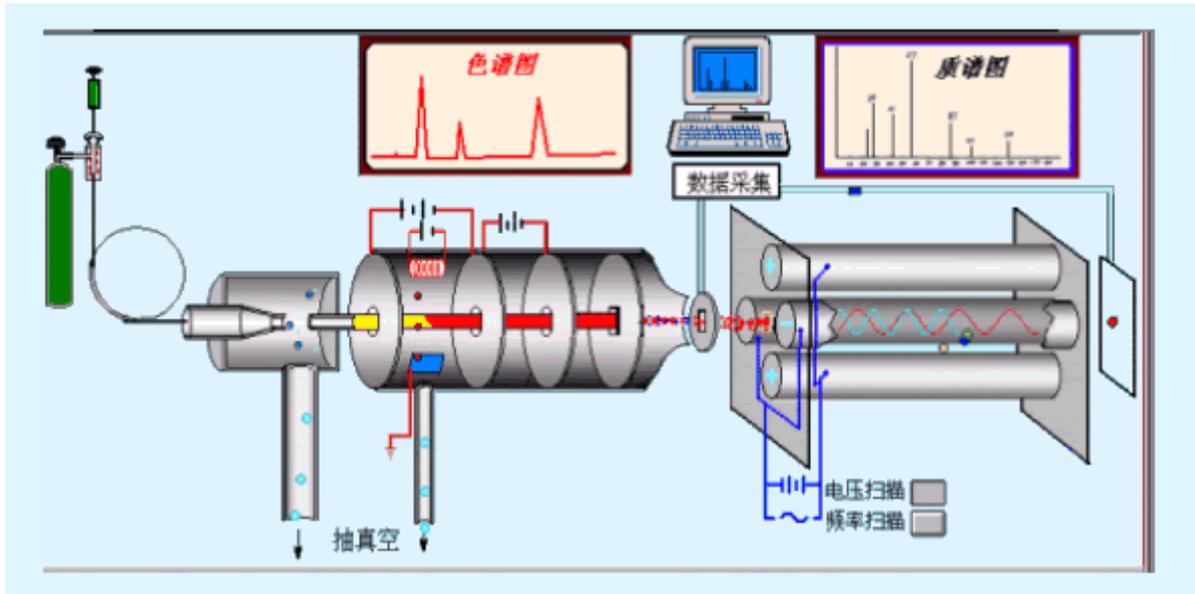


图 11.6 色—质谱联用图

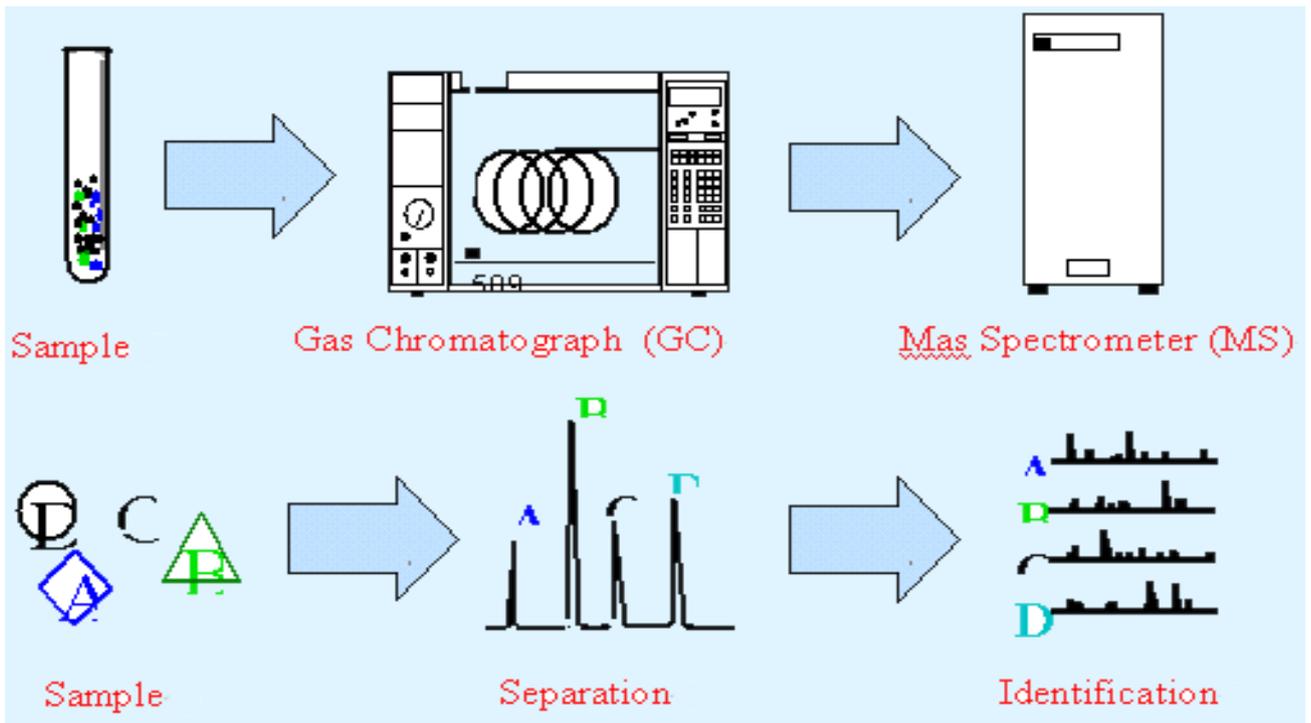


图 11.7 色—质谱联用分析过程示意图

六、分辨率 R

分辨率是质谱仪最主要的性能指标。分辨率是指仪器分离质量分别为 M_1 及 M_2 的相邻两质谱峰的能力。若近似等强度的质量分别为 M_1 及 M_2 的相邻两质谱峰正好分开，则有：

$$R = M / \Delta M, \text{ 其中:}$$

$$M = 1/2(M_1 + M_2), \Delta M = M_1 - M_2$$

若两峰不等高时 $R = (M / \Delta M) (a/b)$, 其中

a: 相邻两峰的中心距离, b: 其中一峰在高度为 5%处的峰宽。

所谓正好分开, 是指两峰重叠后形成的谷高为峰高的 10%。

R 小于 1000 的为低分辨质谱仪, R 大于 10000 高分辨质谱仪。

第十一章 质谱分析

Molecular Mass Spectrometry

第三节 主要离子类型

一、分子离子 (Molecular Ion) :

一个分子电离通过电离, 丢失一个外层价电子形成的带正电荷的离子, 称为分子离子。分子离子的质量与化合物的分子量相等。分子离子峰一般位于质荷比最高的位置, 但有时最高的质荷比的峰不一定是分子离子峰, 这主要决定于分子离子的稳定性。而这和化合物的结构类型有关。

1. 化合物的分子离子稳定性

一般为:

芳香化合物 > 共轭链烯 > 烯烃 > 脂环化合物 > 直链烷烃 > 酮 > 胺 > 酯 > 醚 > 酸 > 支链烷烃 > 醇。

2. N 规律

有机化合物通常由 C、H、O、N、S、卤素等原子组成, 分子量符合含 N 规律:

由 C, H, O 组成的有机化合物, M 一定是偶数;

由 C, H, O, N 组成的有机化合物, N 奇数, M 奇数;

由 C, H, O, N 组成的有机化合物, N 偶数, M 偶数。

3. 分子离子峰的判断:

1) 分子离子峰必须有合理的碎片离子, 如有不合理的碎片就不是分子离子峰;

2) 根据化合物的分子离子的稳定性及裂解规律来判断分子离子峰, 如醇类分子的分子离子峰很弱, 但常在 M-18 有明显的脱水峰;

3) 降低离子源能量到化合物的离解位能附近, 避免多余能量使分子离子进一步裂解;

4) 采用不同的电离方式, 使分子离子峰增强。

二、同位素离子 (isotopic ion)

组成有机化合物的元素许多都有同位素, 所以在质谱中就会出现不同质量的同位素形成的峰, 称为同位素峰。

同位素峰的强度比与同位素的丰度比是相当的。如自然界中丰度比很小的 C、H、O、N 的同位素峰很小, 而 S、Si、Cl、Br 元素的丰度高, 其产生的同位素峰强度较大, 根据 M 和 (M+2) 两个峰的强度比容易判断化合物中是否有 S、Si、Cl 等元素或有几个这样的原子,

如: 因为 $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3:1$:

若分子中含有一个 Cl 原子, $M:(M+2)=3:1$;

含两个 Cl 原子, $M:(M+2):(M+4)=9:6:1$;

含三个 Cl 原子, $M:(M+2):(M+4):(M+6)=27:27:9:1$ 。

因为 $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 1:1$:

若分子中含有一个 Br 原子, $M:(M+2)=1:1$;

含两个 Br 原子, $M:(M+2):(M+4)=1:2:1$;

含三个 Br 原子， $M:(M+2):(M+4):(M+6)=1:3:3:1$ 。

当化合物中存在两种不同的有同位素的元素时，各峰的强度比可用下式计算

$$(a+b)m(c+d)n$$

式中：

a、 b 为甲元素同位素丰度比；

c、 d 乙元素同位素丰度比；

m 和 n 分别为甲元素和乙元素的同位素数目。

三、碎片离子(Fragment Ion)

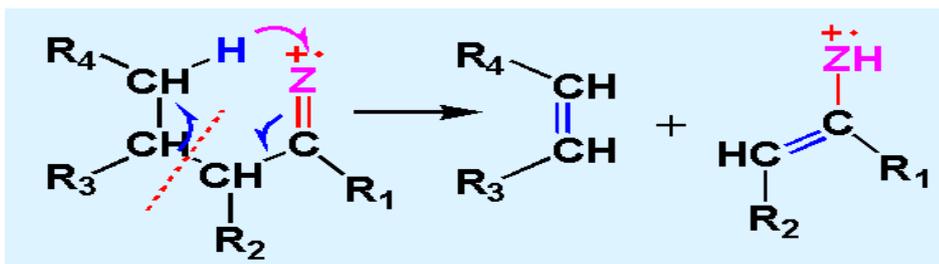
? 碎片离子是由分子离子进一步发生键的断裂而形成。由于断键的位置的不同，同一个分子离子能产生不同的碎片离子，而其相对量与键断裂的难易有关即与分子结构有关。

? 一般有机化合物的电离能为 7—13 电子伏特，质谱中常用的电离电压为 70 电子伏特，使结构裂解，产生各种“碎片”离子。

四、重排离子(Rearrangement Ion)

当分子离子裂解为碎片离子时，有些离子的形成不仅是通过简单的键的断裂，而且同时伴随分子内原子或基团的重排，这种特殊的碎片离子称为重排离子。质谱图上相应的峰为重排离子峰。转移的基团常常是氢原子。重排的类型很多，其中最常见的是麦氏重排。其形式可以归纳如下：

图 11.8 麦氏重排图



五、亚稳离子

离子在离开电离源，尚未进入接收器前，在中途任何地方发生碎裂变成亚稳态离子。设原离子 M_1^+ 质量为 m_1 ，若碎裂发生在电离源处，丢失质量为 $m_1 - m_2$ 的中性碎片 M_{n1} 后，生成质量为 m_2 的子离子 M_2^+ ，即 $M_1^+ \rightarrow M_2^+ + M_{n1}$ ；若此碎裂发生在中途，则产生亚稳离子 M_2^* ，其质量 $m^* = (m_2)^2 / m_1$ 。在质谱图中该亚稳离子呈现在离子峰 M_2^+ 的左边，强度弱，峰宽，其 m/z 值往往不是整数。

通过亚稳离子峰可以剖析离子的开裂部位，确定离子丢失的中性碎片

六、准分子离子

指分子获得一个质子或失去一个质子，记为 $[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ 所得的质谱峰。准分子离子不含未配对电子，结构较稳定，常由软电离技术产生。

七、多电荷离子

分子失去两个或两个以上电子形成的离子称为多电荷离子。由于离子带电荷多，其荷质比下降。

杂环、芳环和高度不饱和的有机化合物分子受电子轰击时，会失去两个电子形成二价离子 M_2^{2+} ，这是此类化合物特征，可供分析结构时参考。

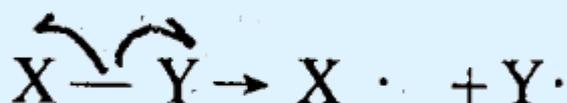
第十一章 质谱分析

Molecular Mass Spectrometry

第四节 有机化合物分子的裂解

一 有机化合物的断裂方式有三种类型：均裂、异裂和半异裂。

均裂：一个σ键的两个电子裂开，每个碎片上各保留一个电子。即：



异裂：一个σ键的两个电子裂开后，两个电子都归属于其中某一个碎片，即：



半异裂：离子化σ键的开裂，即：



半异裂：离子化σ键的开裂，即：

二. 饱和碳氢化合物

直链烷烃：各个碳裂解机会相同，裂解沿着碳链上的键依次进行。

支链饱和烃的裂解：支链饱和烃，裂解发生在支链取代的位置上。

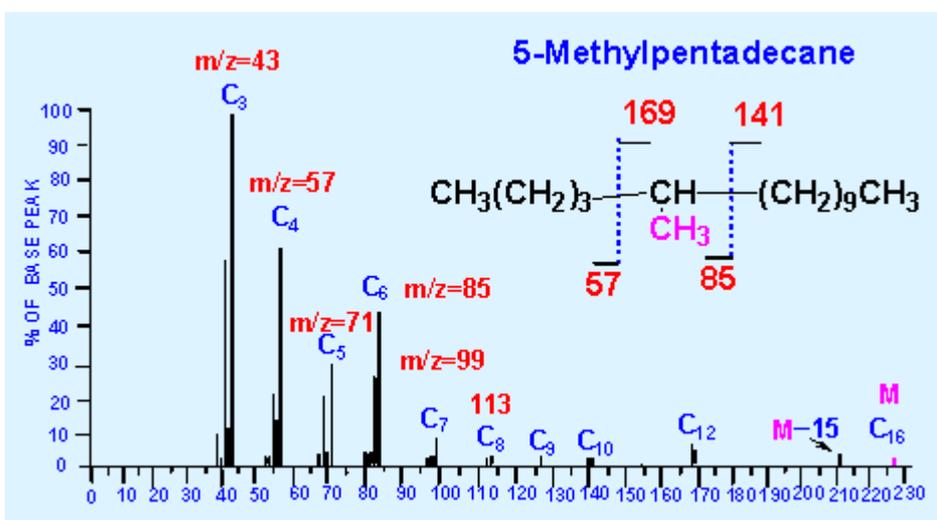


图 11.8 饱和碳氢化合物裂解图

三．羟基化合物

脂肪醇类

分子离子峰很小，有时测不出来，醇容易脱水并易生 α 开裂。

酚类

分子离子峰较强，易失去 CO 而形成丰度强的碎片子。

四．羰基化合物

羰基化合物的分子离子峰较强。

脂肪酮化合物以 α 开裂为主。

芳酮化合物一般发生 α 开裂，生产特征基峰，进一步脱去 CO 生产 $C_7H_7^+$ 特征峰。

醛类化合物有强的分子离子峰和较强的 $M - 1$ 峰。

五．羧酸和酯类化合物

裂解方式主要是 α 开裂。

六．胺类化合物

脂肪胺

分子离子峰很弱，主要发生 α 开裂。生成强的亚胺正离子峰 $M - 1$ 峰。

芳胺 分子离子峰很强，易形成 $M - 1$ 峰和 $M - HCN$ 的碎片离子。

第十一章 质谱分析

Molecular Mass Spectrometry

第五节 质谱的应用示例

一、分子量的测定

分子失去一个电子而生成分子离子，其质荷比就等于分子量。因此，利用质谱测定分子量非常简便，但要注意有时分子离子峰很弱甚至不出现，而有时由于同位素的原因，质谱中出现 $M+1$ 、 $M+2$ 等峰。

二、分子式的确定

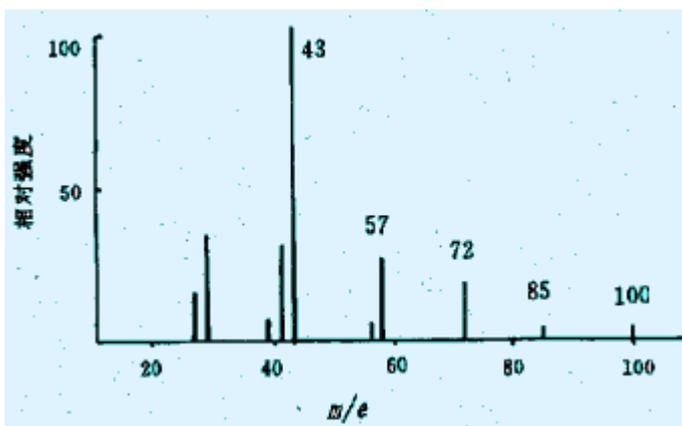
根据质谱图确定分子式可采用：丰度法和高分辨质谱法。

三、推测化合物的结构

从质谱图推测化合物的结构，一般可以按照以下顺序进行：

1. 确定分子离子峰，从分子离子峰的强弱初步判断是哪类化合物；
2. 分子离子的质量是奇数还是偶数；
3. 是否有明显的同位素峰；
4. 初步提出化合物分子式，并计算出其不饱和单位数；
5. 对碎片离子峰进行分析，根据质谱图中主要的代表分子不同部位的碎片离子峰，粗略推测化合物的大致结构；
6. 以所有可能方式把各部分结构单元连接起来，再利用质谱数据和其它数据，将不合理的结构排除掉。

例 1：分子式为 $C_6H_{12}O$ 的酮(A)，其质谱图如下，试确定结构。



[解]

化合物(A) 较强的离子峰 m/e 100, 85, 72, 57, 43

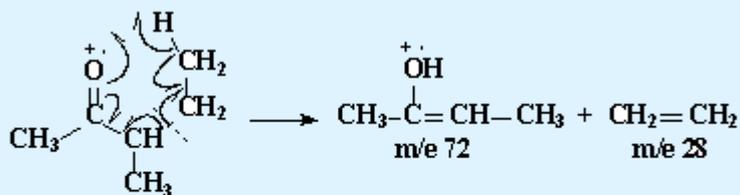
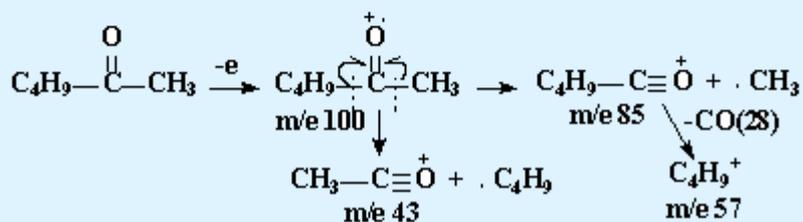
$C_6H_{12}O$ $m/e=100$ 可能是分子离子峰

$m/e=85(M-15)$ 去掉一个 CH_3 产生的碎片

$m/e=43(M-57)$ 去掉一个 C_4H_9 产生的碎片

$m/e=57$ 可能是 $C_4H_9^+$ 碎片离子 (即 $M-15-28$)

$\overline{CH_3CO}$



因此, 该化合物 (A) 的结构式可能为 $C_4H_9-C(=O)-CH_3$ 或 $CH_3-C(=O)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

第十二章 核磁共振谱

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

基本要点:

1. 引言 (introduction);
2. 核磁共振谱;

3. 化学位移的基本原理;
4. 化学位移与分子结构的关系;
5. 自旋偶合及自旋分裂与分子结构的关系;
6. 核磁共振仪;
7. 图谱分析;
8. 波谱综合解析。

第一节 引言 (introduction)

核磁共振谱(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy—NMR):

低能电磁波 (波长约 106---109 μm)与暴露在磁场中的磁性核相互作用, 使其在外磁场中发生能级的共振跃迁而产生吸收信号, 称为核磁共振谱。

一、NMR 发展简史:

1939: 气态 NMR 试验成功;

1945: 凝聚态 NMR 试验成功;

1945: 美物理学家 Block 和 Purcell 同时发现 NMR 现象, 证实了核自旋的存在, 为量子力学的一些理论提供了直接的验证, 是本世纪物理学发展史上的一件大事;

1950: W.G. Proctor 和当时旅美学者虞福春发现 NH_4NO_3 中 ^{14}N 的共振谱线为两条, 说明同一核在不同化学环境会表现出不同的核磁共振信号 (化学位移 δ 不同);

1951: Gutowsky 等发现 POCl_2F 溶液中 ^{19}F 谱图中有两条谱线, 而分子中只有一个 F, 由此发现了自旋--自旋耦合 (spin-spin coupling);

1952: Block 和 Purcell 二人因发现 NMR 现象, 获诺贝尔物理奖;

1961: 法国著名物理学家 A. Abragam 出版专著《核磁学原理》, 目前已成为物理学中广泛引用的专著;

1966: 高分辨核磁共振谱仪出现;

1970 年代: R. R. Ernst 创立脉冲傅里叶变换核磁共振 (FT-NMR);

1970-1980 年代: R. R. Ernst 发展了二维核磁共振 (2DNMR);

1987: R. R. Ernst 及其学生 G. Bodenhausen 和 A. Wokaun 合作出版《一维和二维核磁共振原理》, 此书与 A. Abragam 出版的专著《核磁学原理》被国际 NMR 领域称为 NMR 发展史上的两块里程碑;

1991: R. R. Ernst 因其创立脉冲傅里叶变换核磁共振 (FT-NMR) 及发展二维核磁共振 (2DNMR) 这两项杰出贡献, 当之无愧的独享了 1991 年诺贝尔化学奖;

1990 年代----: 高场超导核磁共振谱仪 (目前世界已有 900MHz NMR 谱仪) 以及与其他仪器联用 (如: 与液相色谱联用, NMR-LC)

二、NMR 用途:

1. 化学: 研究分析结构;
2. 医学: 病变诊断 (如: 人体断层成像);
3. 药学: 药物成分研究;
4. 生物学: 研究蛋白质结构、构象;

溶液高分辨核磁共振在化学中主要应用

基本化学结构的确定、立体构型和构象的确定

化学反应机理研究、化学反应速度测定

化学、物理变化过程的跟踪

化学平衡的研究及平衡常数的测定

溶液中分子相互作用及分子运动的研究 (氢键相互作用、分子链的缠结、胶束的结构等)

混合物的快速成分分析 (LC-NMR, DOSY)

三、核磁共振的分类

1. 固体核磁共振

用于不溶性的高分子材料, 膜蛋白, 金属材料的研究;

2. 液体核磁共振

用于有机化合物，天然产物，生物大分子的研究；

3. 核磁共振成像

临床诊断的成像仪，动植物实验、研究用的成像仪

四、核磁共振波谱分析的特点

1. 样品无损；
2. 结构信息丰富；
3. 新的分析测试技术不断出现。

第十二章 核磁共振谱

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

第二节 核磁共振谱

一、核磁共振基本原理

1. 原子核的自旋与磁矩：

(1) 原子核的自旋：大多数核绕某个轴作旋转运动

若原子核存在自旋，产生角动量

① 自旋角动量：矢量，绝对值为：

$$\rho = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}$$

式中I：自旋量子数；

h：普朗克常数

自旋量子数（I）不为零的核都具有磁矩，原子的自旋情况可以用（I）表征，其与原子中质子和中子数有关，

质量数	原子序数	自旋量子数I
偶数	偶数	0
偶数	奇数	1, 2, 3...
奇数	奇数或偶数	1/2; 3/2; 5/2...

I=0 的原子核，如 O(16)；C(12)；S(22)等，无自旋，没有磁矩，不产生共振吸收；

I=1 或 I >1的原子核，如

I=1 : ^2H , ^{14}N

I=3/2: ^{11}B , ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br

I=5/2: ^{17}O , ^{127}I

这类原子核的核电荷分布可看作一个椭圆柱体，电荷分布不均匀，共振吸收复杂，研究应用较少；

I = 1/2的原子核:如 ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P

原子核可看作核电荷均匀分布的球体，并象陀螺一样自旋，有磁矩产生，是核磁共振研究的主要对象， ^1H 也是有机化合物的主要组成元素， ^1H 在自然界中的天然丰度为99.9%，而 ^{13}C 的天然丰度则只有1.1%，本章主要介绍 ^1H 的核磁共振光谱。

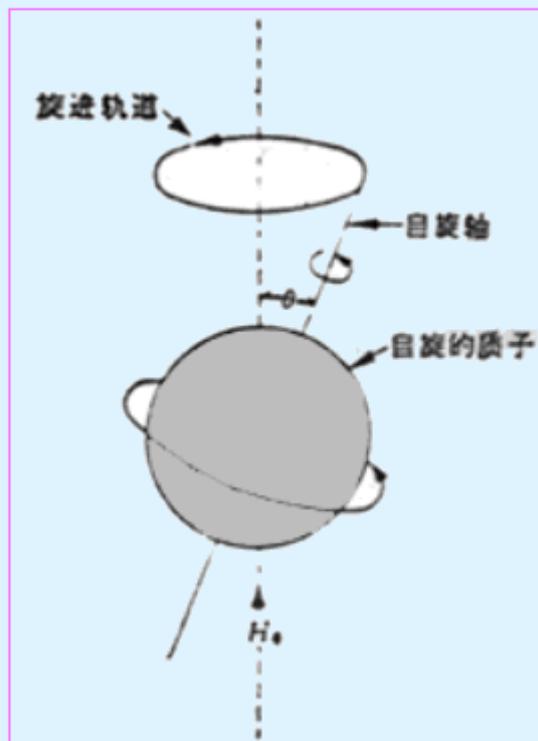


图 12.1 质子在外磁场作用下的运动图

②自旋角动量（矢量）在 Z 轴之分量：

$$P_z = (h/2\pi)m$$

m 为原子核的磁量子数，其值(共有 $2I+1$ 个)为：

$$-I, -I+1, -I+2, \dots, -I-1, \dots, +I,$$

表示了磁性核在外磁场的取向，如， $I=1/2$,表示有两种取向 $-1/2$ 和 $+1/2$ ； $I=1$ ，表示有三种取向： -1 ， 0 ， $+1$ 。亦表示了磁性核在外磁场中的能级数。

P_z 最大值为：

$$P_{z, \max} = (h/2\pi)m$$

2、原子核的磁矩（矢量），绝对值为：

$$|\mu| = g \cdot \frac{eh}{4\pi m_p} \sqrt{I(I+1)} = g \cdot \mu_N \sqrt{I(I+1)}$$

g —朗德因子或谱线裂矩因子，随核不同而不同，由实验测得； e ， m_p —分别为核电荷和核质量； μ_N —核磁子常数

对 ^1H 而言， $g=5.5854$ ， $\mu_N = 5.05 \times 10^{-27}$

与自旋角动量类似，核磁矩也是空间量子化的，在 z 轴之分量

$$\mu_z = g \cdot \mu_N \cdot m$$

在 z 轴之分量最大值(一般称之为原子核的磁矩)：

$$\mu_{z, \max} = g \cdot \mu_N \cdot I$$

3、自旋磁比(Gyromagnetic ratio)或磁旋比(Magneticogyric ratio)：

原子核磁矩与自旋角动量之比

$$\frac{\mu}{P} = \frac{g \times \mu_N \sqrt{I(I+1)}}{\frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}} = \frac{\frac{g \times e \times h}{4\pi m_p}}{\frac{h}{2\pi}} = \frac{g \times e}{2 \times m_p} = \gamma$$

γ 为核的特性常数，不同原子核有不同数值。

二、核磁共振条件

(一)核磁共振现象

1. 量子力学观点：

1) . 外磁场作用下核的能级分裂：自旋量子数 $I=1/2$ 的原子核（氢核），可当作电荷均匀分布的球体，绕自转轴转动时，产生磁场，类似一个小磁铁。当置于外加磁场 H_0 中时，相对于外磁场，可以有 $(2I+1)$ 种取向：

氢核 ($I=1/2$)，两种取向（两个能级）：

- a. 与外磁场平行，能量低，磁量子数 $m = +1/2$;
- b. 与外磁场相反，能量高，磁量子数 $m = -1/2$;

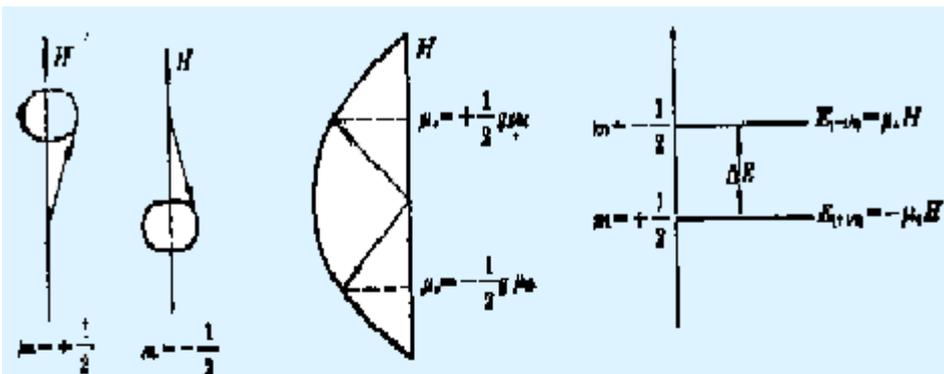


图 12.2 核磁矩的空间量子化与能级

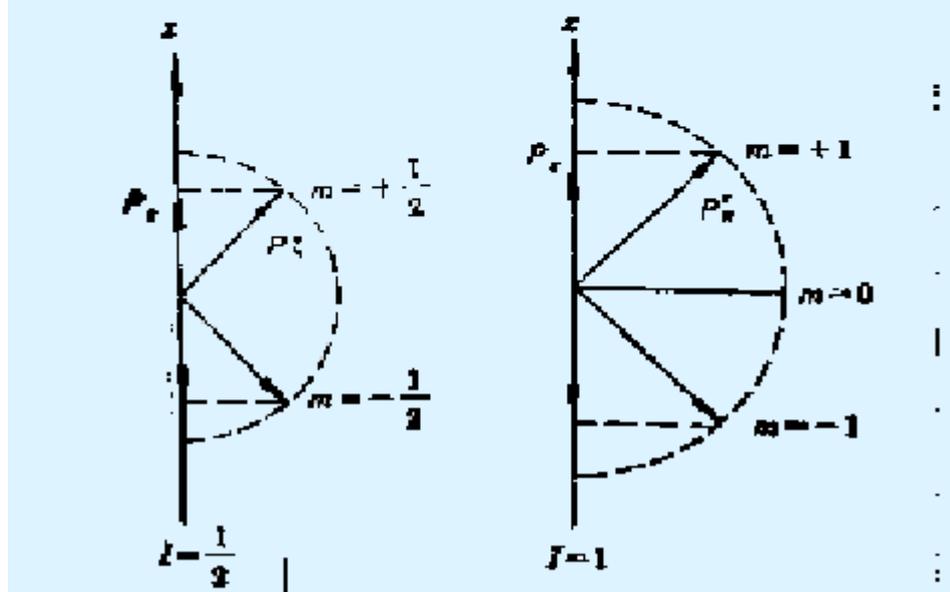


图 12.3 空间量子

2). 磁性核在外磁场中的能量:

由磁学原理, 核磁矩 μ 在外磁场 H 的作用下 (设磁场方向与 z 轴重合, μ 与 H 夹角为 θ), 则 μ 与 H 相互作用的能量为: μ_z

$$E = -\mu H = -\mu H \cos \theta = -\mu_z H$$

对氢核 ($I=1/2$) 两个能级:

低能级 $m=1/2, E = -\mu_z H$; 高级 $m=-1/2, E = \mu_z H$

两能级差: $\Delta E = \mu_z H - (-\mu_z H) = 2\mu_z H$

3). 能级差与外磁场的关系:

. 发生核磁共振的条件:

$$\Delta E = 2\mu_z H = [\gamma h / (2\pi)] \cdot H$$

$$\text{即: } \nu = \gamma H / (2\pi)$$

2. 经典力学观点: 以氢核为例

原子核 (氢核), 可当作电荷均匀分布的球体, 绕自转轴转动时, 产生磁场, 类似一个小磁铁。当外加磁场后, 一方面自旋, 另一方面绕磁场方向旋转, 这种运动方式称为进动。进动频率 ν ; 角速度 ω ;

则拉莫方程: $\omega = 2\pi \nu = \gamma H$

γ 磁旋比; H 外磁场强度; 同样可得共振条件: $\nu = \gamma H / (2\pi)$

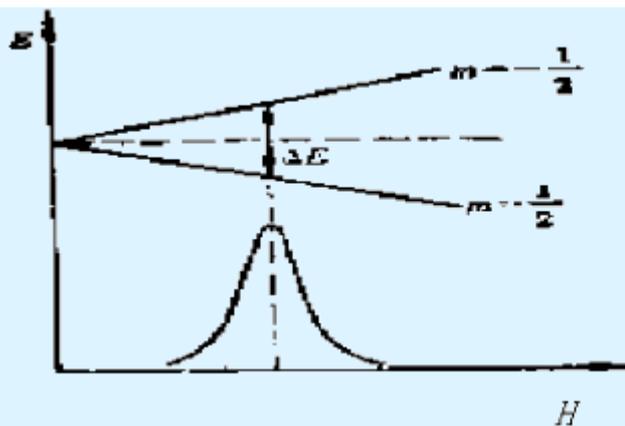


图 12.4 能级差与外磁场的能量

(二) 弛豫过程:

根据 Boltzman 分配定律, 在外磁场 为 1.4092T (相当于 60MHz (兆周) 的射频), 温度为 27°C (300K) 时, 两个能级上的氢数目 N 之比为:

$$\frac{N(+\frac{1}{2})}{N(-\frac{1}{2})} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{\gamma h H}{2\pi kT}} = 1.0000099$$

因此, 处于高能级的核必须回到低能态, 才能维持处于低能态的核的微弱的数量优势, 使得核磁共振信号得以检测。这一过程以非辐射的形式实现, 称为弛豫过程, 可分为:

1、自旋-晶格弛豫, 又称纵向弛豫:

自旋核与周围分子交换能量的过程, 如固体的晶格, 液体则为周围的同类分子或溶剂分子。用弛豫时间 T_1 示。

2、自旋--自旋弛豫，又称横向弛豫:

核与进行能量交换的过程。用弛豫时间 T2 示。

试想:

纵向弛豫和横向弛豫有何区别和联系? 对 NMR 图谱有何影响? 查阅文献, 找出 T1 和 T2 可能的用途。

第十二章 核磁共振谱

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

第三节 化学位移的基本原理

Principles of Chemical Shift

一、化学位移的产生

理想化的、裸露的氢核; 满足共振条件

$$\nu = \gamma H / (2\pi)$$

产生单一的吸收峰; 实际上, 氢核受周围不断运动着的电子影响。在外磁场作用下, 运动着的电子产生相对于外磁场方向的感应磁场, 起到屏蔽作用, 使氢核实际受到的外磁场作用减小:

$$H = (1 - \sigma)H_0$$

σ : 屏蔽常数。 σ 越大, 屏蔽效应越大。

$$\nu = [\gamma(2\pi)](1 - \sigma)H_0$$

由于屏蔽作用的存在, 氢核产生共振需要更大的外磁场强度 (相对于裸露的氢核), 来抵消屏蔽影响。

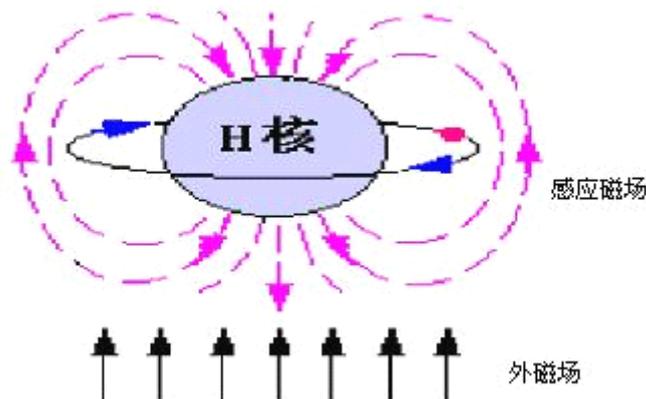


图 12.5 电子对质子的屏蔽作用图

由于屏蔽作用的存在, 氢核产生共振需要更大的外磁场强度 (相对于裸露的氢核), 来抵消屏蔽影响。

化学位移: 在有机化合物中, 各种氢核 周围的电子云密度不同 (结构中不同位置) 共振频率有差异, 即引起共振吸收峰的位移, 这种现象称为化学位移。

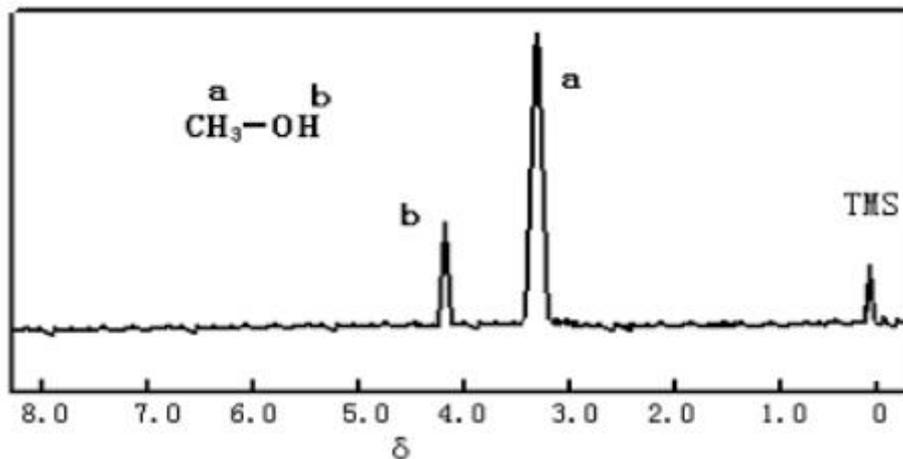


图 12.6 甲醇的核磁共振氢谱

二、 化学位移表示方法:

1. 化学位移的标准

没有完全裸露的氢核，没有绝对的标准。

相对标准：四甲基硅烷
(TMS) (内标)

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
位移常数 TMS=0

2. 为什么用 TMS 作为基准?

- (1) 12 个氢处于完全相同的化学环境，只产生一个尖峰；
- (2) 屏蔽强烈，位移最大。与有机化合物中的质子峰不重叠；与裸露的氢核相比，TMS 的化学位移最大，但规定 其为 0，其他种类氢核的位移为负值，负号不加。常见基团的化学位移范围见图 12.7

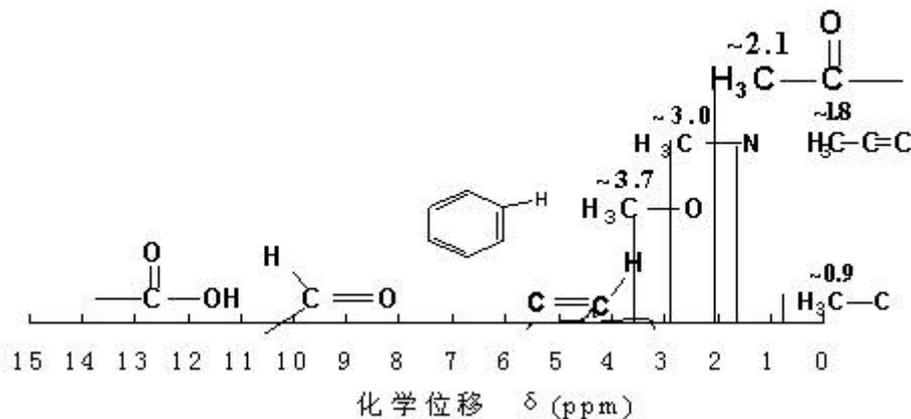


图 12.7 常见基团的化学位移范围

若用 Hz 表示化学位移，则不同场强测出的同一化学环境的核的位移不同，给分析带来不便，如图 12.8 示。

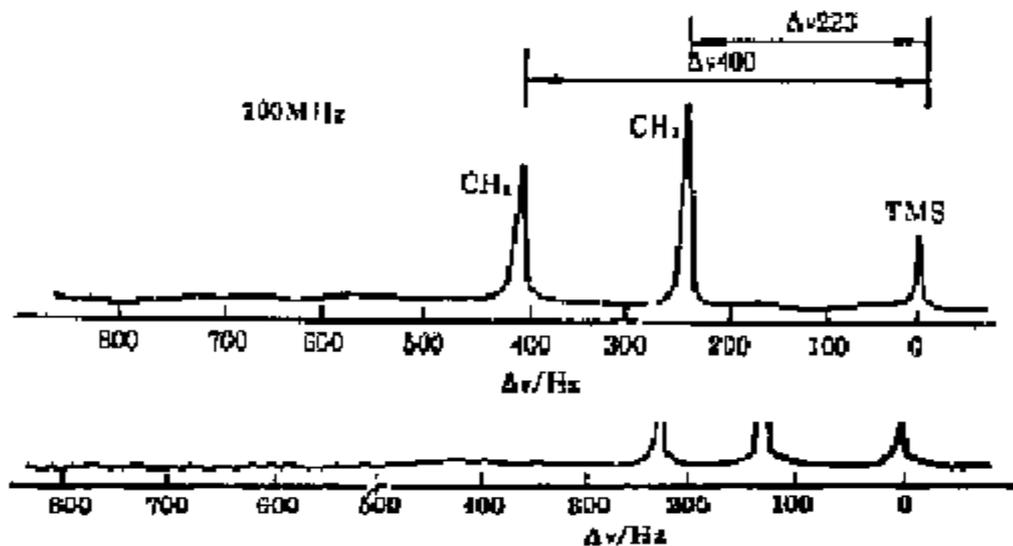


图 12.8 不同场强测出的同一化学环境的核的位移 (Hz)

三、 化学位移测量方法:

- 扫场法 (常用) :

固定照射频率, 不断改变磁场强度

- 扫频法:

固定磁场强度, 不断改变照射频率。

第十二章 核磁共振谱

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

第四节 化学位移与分子结构的关系

Chemical Shift and Molecular Structure

一、 影响化学位移的因素

(一) 屏蔽效应

1、 局部屏蔽效应: 由成键电子的电子云密度而产生, 由两部分组成

(1) 逆磁屏蔽: 由成键电子在外磁场作用下产生的诱导环电流而产生的与外磁场相反的次级磁场;

(2) 顺磁屏蔽: 化学键限制了成键电子在外磁场作用下的运动。对 ^1H 而言, 可略而不计。

? 影响电子云密度的主要因素:

? 诱导效应: 与质子相连元素的电负性越强, 吸电子作用越强, 价电子偏离质子, 屏蔽作用减弱, 信号峰在低场出现。

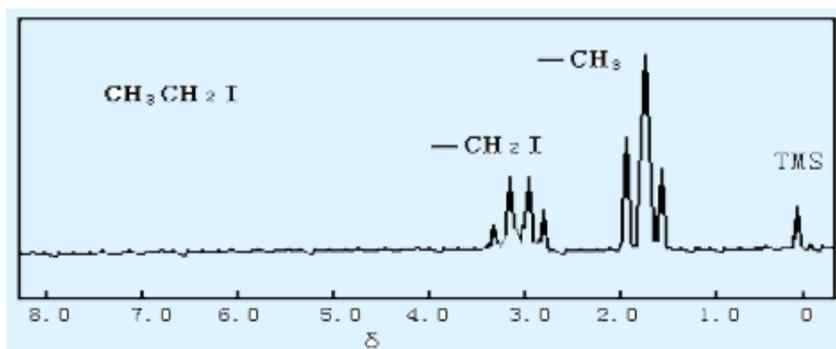


图 12.9

-O-CH ₃	$\delta = 3.24 \sim 4.02$ ppm,	较低场
-N-CH ₃	$\delta = 2.12 \sim 3.10$ ppm,	
-C-CH ₃	$\delta = 0.79 \sim 1.20$ ppm	较高场
δ 小		δ 大
高场		低场

·共轭效应：影响电子云密度，如，甲氧基苯环上的 H，邻位的化学位移为 6.84，对位的化学位移为 6.99，间位的化学位移为 7.81

·杂化影响：若无其它效应的影响，杂化轨道随 S 成分增加而电子云密度降低，屏蔽作用减小，化学位移增大

2、 远程屏蔽效应：亦称邻近的逆磁屏蔽或磁各向异性，具有方向性。

当分子中某一原子核外的电子云分布不是球形对称、即为磁各向异性时，其对邻近核就附加了一个各向异性的磁场，使某些位置上的核受屏蔽，而另一些位置上的核去屏蔽，因而改变了一些核的化学位移。

(1) 叁键的各向异性：如乙炔,其氢核位于屏蔽区

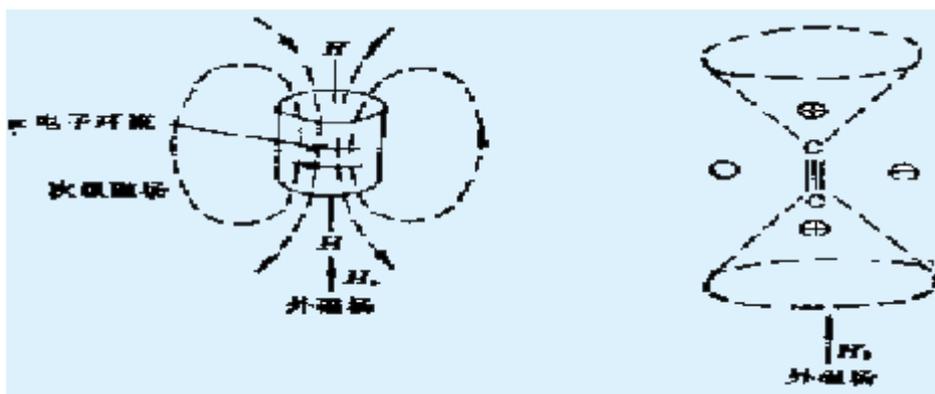


图 12.10 乙炔叁键的各向异性

(2) 双键的各向异性：如烯烃或醛基氢核均位于去屏蔽区

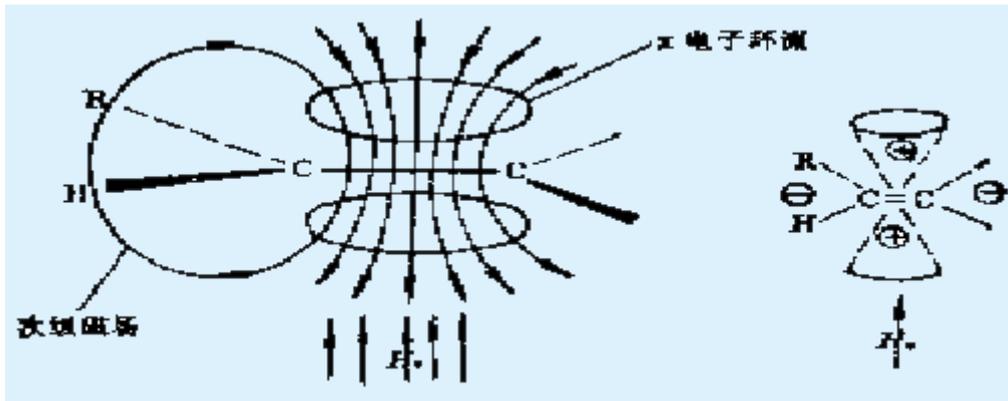


图 12.11 双键的各向异性

(3) 芳环的各向异性

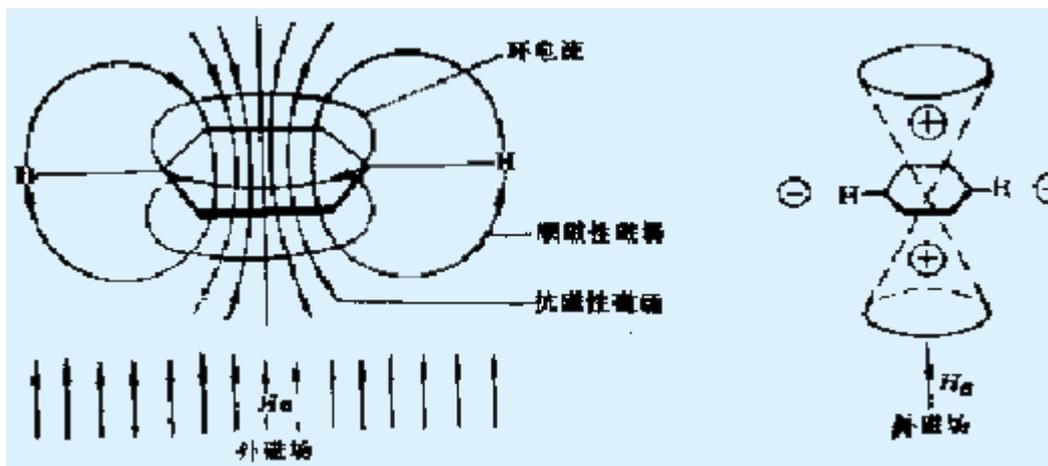


图 12.12 苯环的各向异性

(4) 单键的各向异性: C-C 单键电子产生的各向异性较小, C-C 单键键轴是去屏蔽圆锥的轴, 随着甲基的氢被取代, 去屏蔽效应增大, 信号就往低场移动。在椅式构象的环己烷中, 直立键的化学位移小于平伏键的化学位移, 即 δ_{H_a} 小于 δ_{H_e}

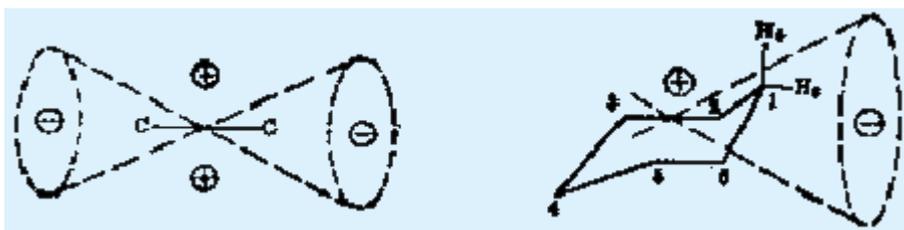
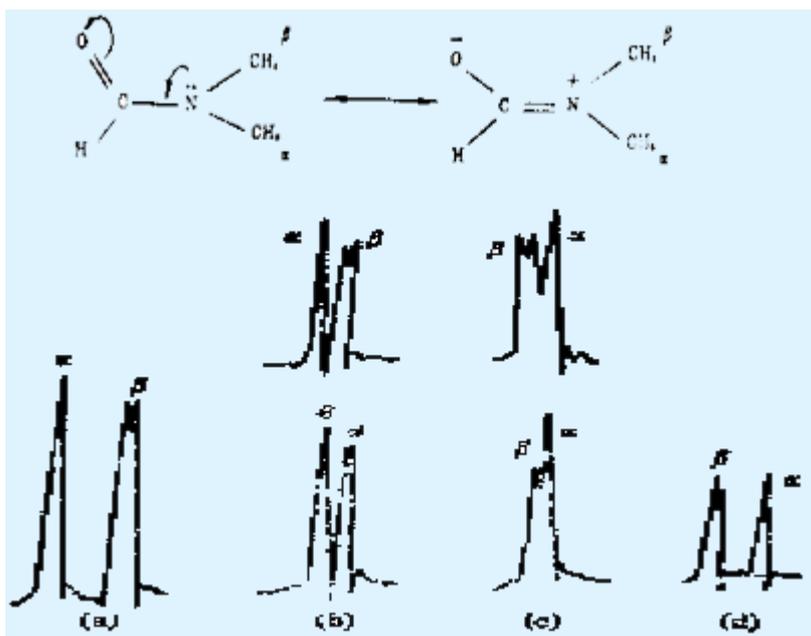


图 12.13 单键的各向异性

(二) 氢键的影响: 分子形成氢键后, 使质子周围电子云密度降低, 产生去屏蔽作用而使化学位移向低场移动, 如醇类、胺类和酸类等。

1. 分子间氢键: 受溶液浓度、温度和溶剂的影响较显著;
2. 分子内氢键: 几乎不受溶液浓度、温度和溶剂的影响。

溶剂效应: 如二甲基甲酰胺, 随各向异性溶剂苯的加入, 两个甲基化学位移发生变化



(a) 在 CDCl_3 中 (b)~(d) 中为逐步加入苯
图 12.14 二甲基甲酰胺的溶剂效应

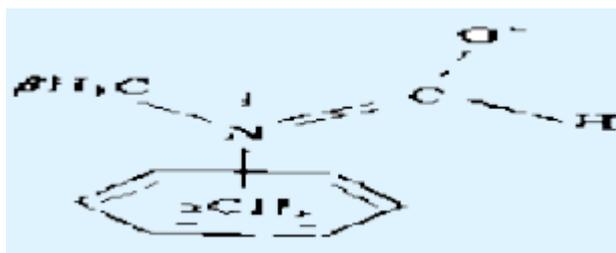
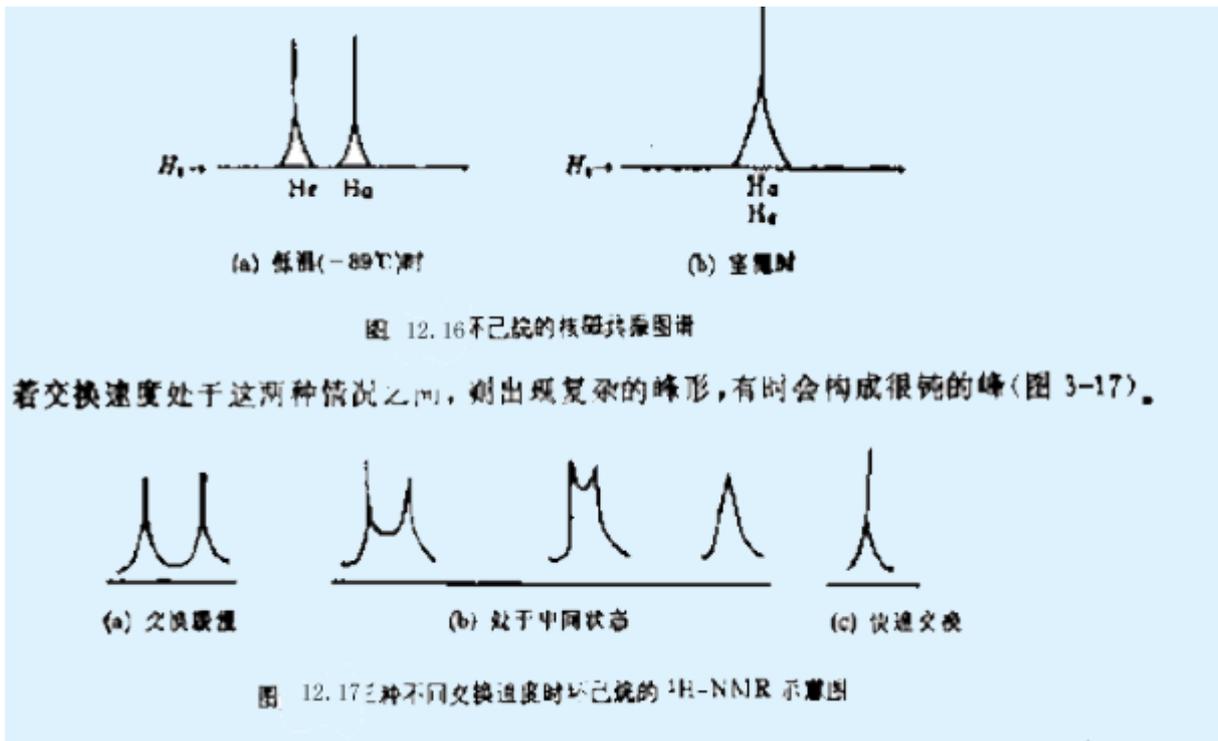


图 12.15 苯环对二甲基甲酰胺甲基的屏蔽

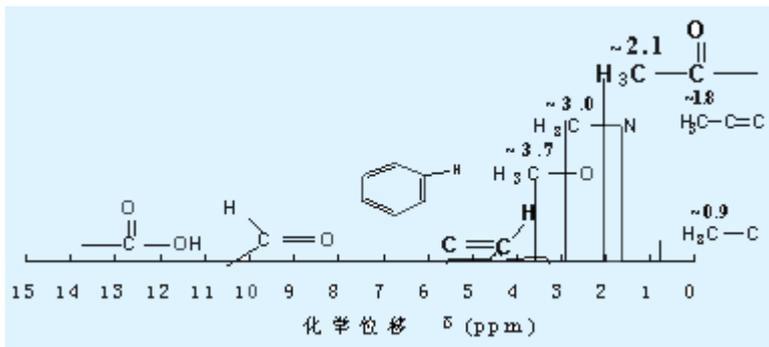
交换反应:

1. 位置交换: 活泼氢, 如 $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$
2. 构象交换: 环己烷平伏键与直立键



二、不同类别质子化学位移

不同类别质子化学位移及经验计算



QUESTIONS:

1. 查出乙烯和乙炔分子中氢核的化学位移, 试比较他们数值的大小, 并解释其原因。
2. 通过对不同类型质子化学位移的估算, 结合量子化学理论知识, 你能否设想计算机在化学位移计算方面的应用?

第十二章 核磁共振谱

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

第五节 自旋偶合及自旋分裂与分子结构的关系

一、自旋偶合及自旋分裂的基本原理:

每类氢核不总表现为单峰, 有时多重峰。

1. 原因: 相邻两个氢核 之间的自旋偶合 (自旋干扰), 即自旋偶合导致自旋分裂。

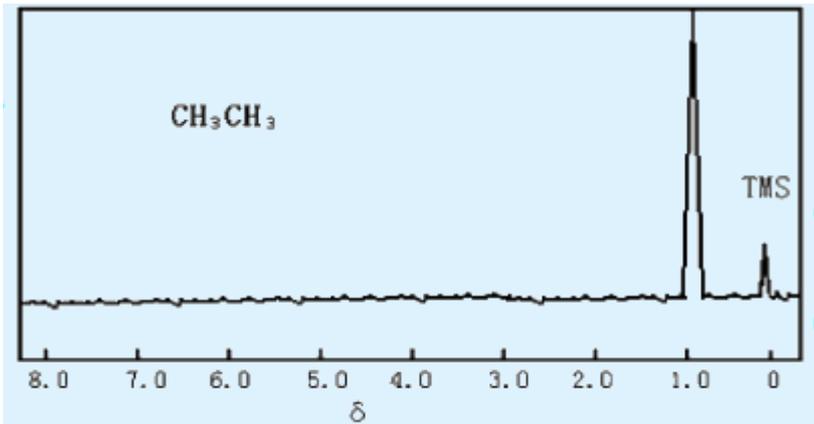


图 12.19 乙烷的核磁共振氢谱图

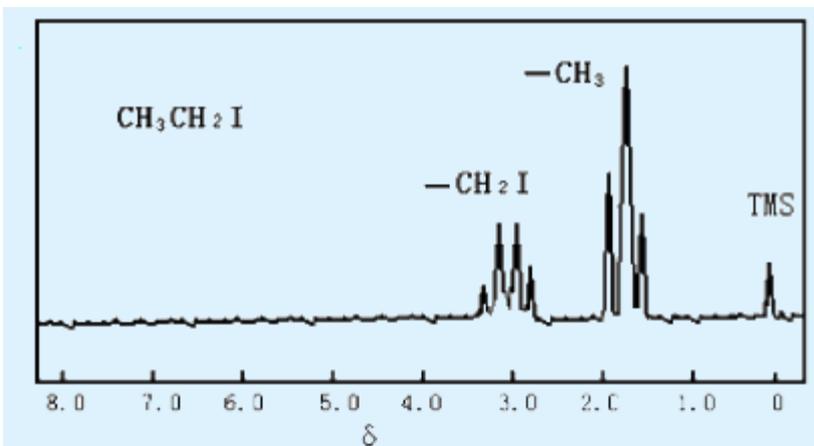


图 12.20 碘代乙烷的核磁共振氢谱图

2. 自旋偶合 (Spin-Spin Coupling)

自旋分裂 (Spin-Splitting) 一般规律:

· 峰裂分数:

符合 $n+1$ 规律; n 为相邻碳原子上的质子数 (磁等价的核);

· 峰面积比:

系数符合二项式的展开式系数; 峰面积与同类质子数成正比, 仅能确定各类质子之间的相对比例;

· 裂分峰以其中心位置对称分布, 中心位置所对应的化学位移即为被裂分质子的化学位移;

· 裂分峰的间距即为耦合常数;

核之间的耦合是通过成键电子传递的。

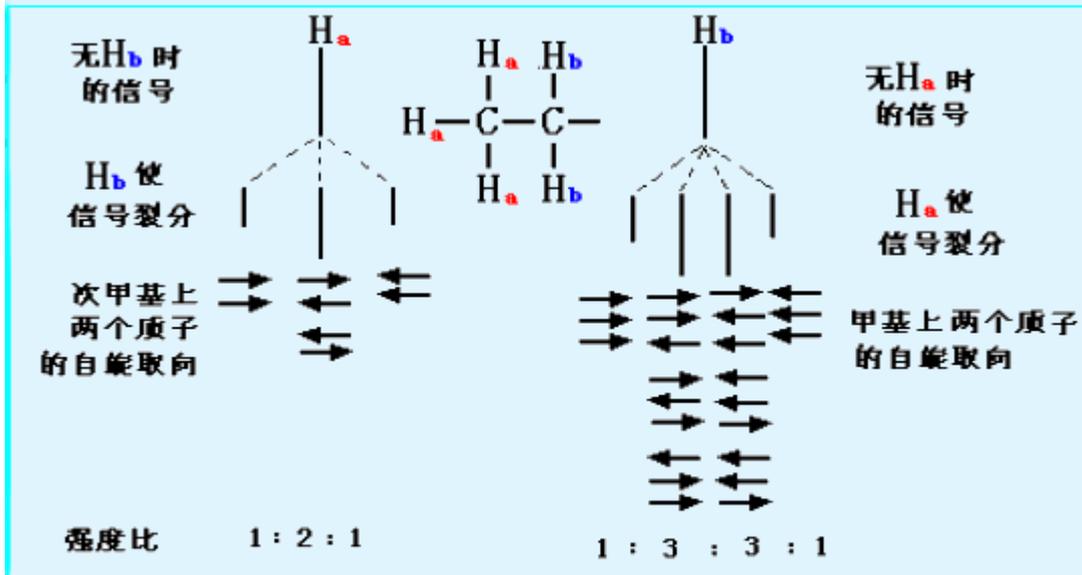


图 12.21 自旋耦合及自旋分裂示意图

3. 核的等价性(Equivalent)

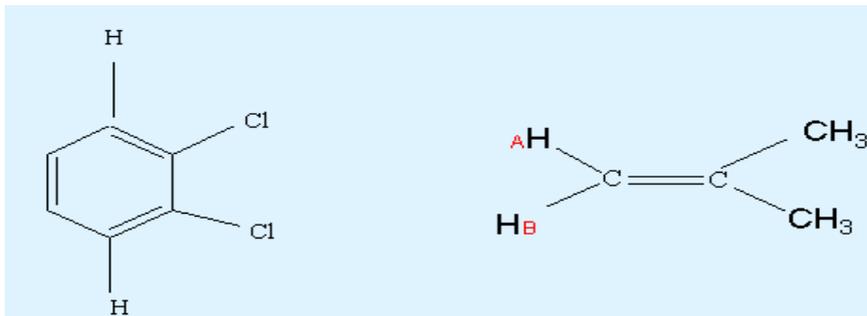
(1) 化学等价: d 相同;

(2) 磁等价: 不仅 d 相同, 而且与分子中任意其他核的耦合常数都相同。

(3) 结论: 化学等价并不一定磁等价, 而磁等价则一般化学等价, 通常所指的等价质子是指磁等价(磁全同)。



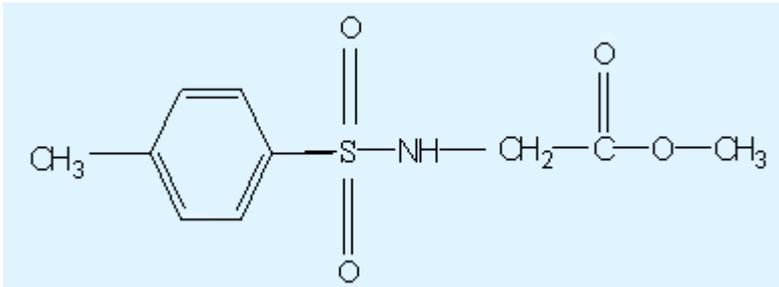
核的等价性(Equivalent)



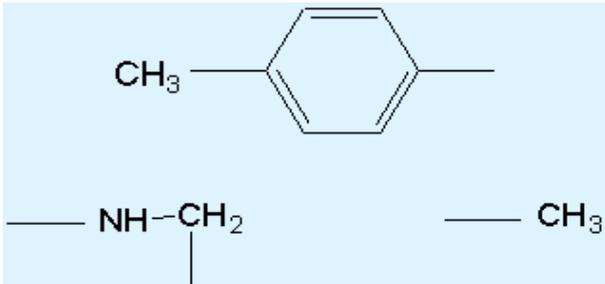
4. 质子群的符号表示(自旋系统):

(1) 质子群(自旋系统): 在分子结构中, 常常包括多种不同类型的核, 相互耦合的核组成一个自旋体系(称为一质子群), 体系内部的核相互耦合、但不和体系外的任何一个核耦合; 在体系内部亦并不要求一个核和除它以外的所有核都耦合。

例：

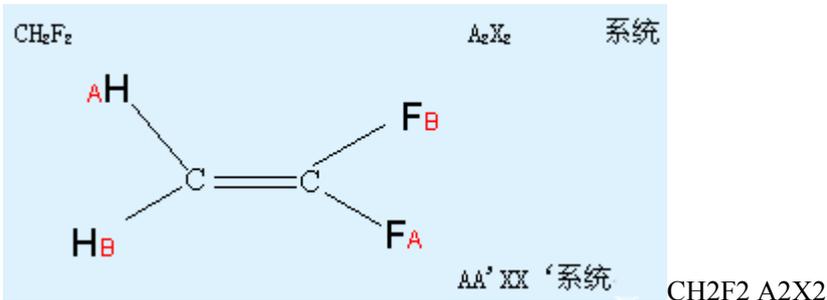


有三个自旋体系：



一般把处于较高场而化学位移接近的质子用 A,B,C.....表示；把处于较低场而化学位移接近的质子用 X,Y.....表示；处于中间的则用 M 表示。若有多个磁全同的核，则用下标数字表示之；若核是化学等价而磁不等价的，则可用同一字母加上标 ‘ 示之。

例：



二、 偶合常数 (J) :

相邻两个氢核之间的自旋偶合（自旋干扰）程度，用偶合常数 (J) 来衡量，反映了多重峰的峰间距的大小，以 Hz 为单位表示，与外磁场无关，而与成键的数目有关；在饱和烃类化合物中，一般只能传递3个单键，大于3键，J 近于 0；但偶合作用又与立体结构有关，有时在大于4键时，仍有耦合分裂，这种耦合，称为远程耦合；双键和叁键较单键更易传递耦合。

一般 J 不大于 20 Hz 。

三、 偶合常数 (J) 类型及其与分子结构的关系

J 值的大小表示邻近核相互干扰程度的大小，与核间相隔的成键数目有关，也与影响成键电子云密度的因素有关，而与外加磁场无关，可分如下几个类型：

- 1.同碳质子（偕质子）偶合常数 $2J$ ，通常为负值；
- 2.邻碳质子偶合常数 $3J$ ，通常为正值；

(1) 饱和型 (H-C-C-H) :

$$\text{Karplus 方程: } {}^3J = J^0 \cos 2\theta \quad \text{--C} \quad , \quad 0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$$

$${}^3J = J^{180} \cos 2\theta \quad \text{--C} \quad , \quad 90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$$

$$J^0 = 8.5 \text{ Hz}, \quad J^{180} = 11.5 \text{ Hz}, \quad C = 0.28 \text{ Hz}$$

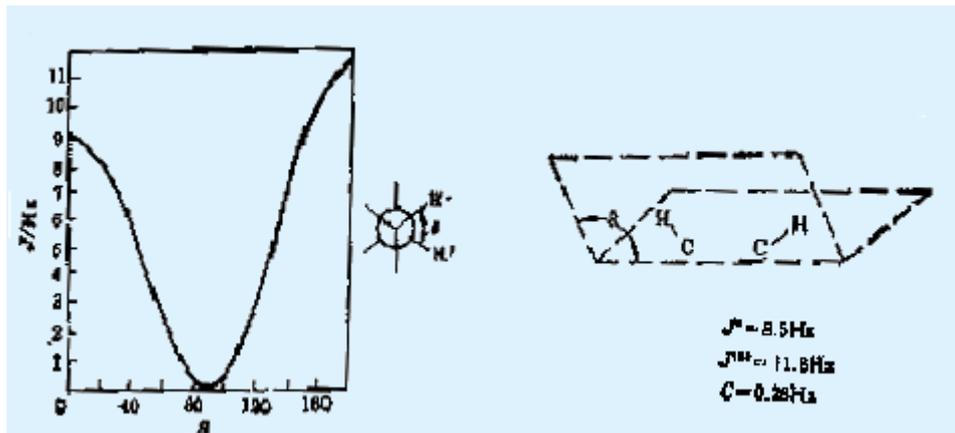


图 12.22 JH-H 与双面夹角的关系

(2) 乙烯型 (H-C=C-H) :

3J 顺 = 6-12Hz, 3J 反 = 12-18Hz,

3. 远程耦合: 四键或四键以上的耦合

问题: 试比较环己烷的平伏键和直立键上的氢相互之间的耦合常数的大小。

第十二章 核磁共振谱

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

第六节核磁共振仪

Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer

一、基本原理图: 如图 12.26 示。

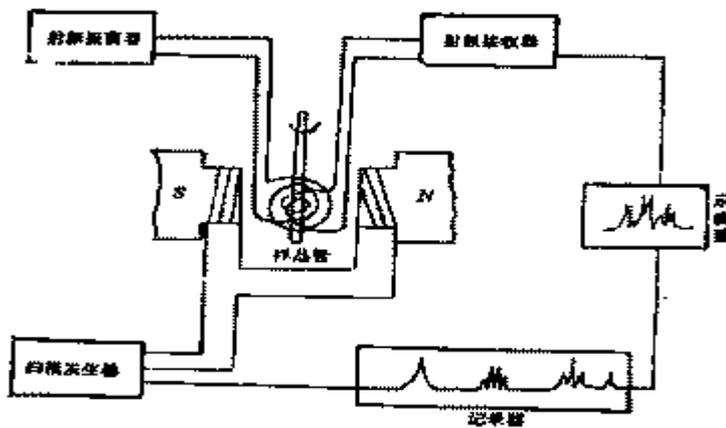


图 12.26 核磁共振仪示意图

二、核磁共振仪:

有两种类型, 即连续波谱仪和傅立叶变换核磁共振仪

1、连续波谱仪 组成包括：

(1)磁铁：

用来产生一个强的外加磁场。按磁场的种类分为永久磁铁、电磁铁、超导体三种。前两种磁铁的仪器最高可以做到 100MHz ，超导磁铁可高达 950MHz 。

(2)射频振荡器：

用来产生射频。一般情况下，射频频率是固定的。在测定其他核如 ^{13}C 、 ^{15}N 时，要更换其他频率的射频振荡器。

(3)射频接受器和记录仪：

产生核磁共振时，射频接受器能检出的被吸收的电磁波能量。此信号被放大后，用仪器记录下来就是 NMR 谱图。

(4)探头和样品管座：

射频线圈和射频接受线圈都在探头里。样品管座能够旋转，使样品受到均匀的磁场。

(5)电子计算机（工作站）：

用于控制测试过程，作数据处理，如累加信号等。

2、脉冲傅立叶变换核磁共振仪

一般连续波核磁共振是在核进动的频率范围内用扫频或扫场的方式来观察 NMR 信号的。由于每一时刻只能观察到一条谱线，所以效率低。

脉冲傅立叶变换核磁共振仪（PFR — NMR 仪）是用一个强的射频，以脉冲的方式（一个脉冲中同时包含了一定范围的各种射频的电磁波）可将样品中所有的核激发。为了提高信噪比，需要多次重复照射、接收，将信号累加。

现在生产的脉冲傅立叶变换核磁共振仪大多是超导核磁共振仪，采用超导磁铁产生高的磁场。超导线圈浸泡在液氮中，为了减少液氮的蒸发，液氮外面用液氮冷却。这样的仪器可以做到 200—900MHz 。仪器性能大大提高，但消耗也大大增加。

第十二章 核磁共振谱

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

第七节 图谱解析

一级图谱

一、一级图谱应满足的条件：

- (1) $\Delta n / J \geq 6$
- (2) 同一组核要磁全同
- (3) 符合 $n+1$ 规律，若邻近核有两组，核数分别是 m 和 n ，则谱峰分裂数为 $(m+1)(n+1)$

二、谱图中化合物的结构信息

- (1) 峰的数目：标志分子中磁不等性质子的种类，多少种；
- (2) 峰的强度(面积)：每类质子的数目(相对)，多少个；
- (3) 峰的位移(δ)：每类质子所处的化学环境，化合物中位置；
- (4) 峰的裂分数：相邻碳原子上质子数；
- (5) 偶合常数(J)：确定基团联结方式、化合物构型

三、谱图解析

三、不饱和度计算: $UN = \text{环} + \text{双键}$ (三键)

四、紫外光谱(UV):

由 ϵ, λ 判断是否有共轭体系、芳环、杂原子

五、红外光谱(IR):

官能团区推测官能团, 指纹区推测结构片断骨架

六、核磁共振 (^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT, 2DNMR, NOESY)

化学位移、偶合常数、峰面积、峰型 (裂分峰数) 确定官能团、结构片断、联接顺序、空间位置等;

七、结构验证:

1. 各种图谱相互佐证;

2. 标准图谱对照;

3. 标准化合物对照。

波谱综合解析实例

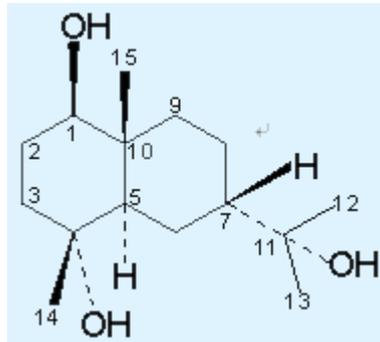


Fig 1. $1\beta, 2\alpha, 11\alpha$ -trihydroxyeudesmane

FAB+ MS Spectrum

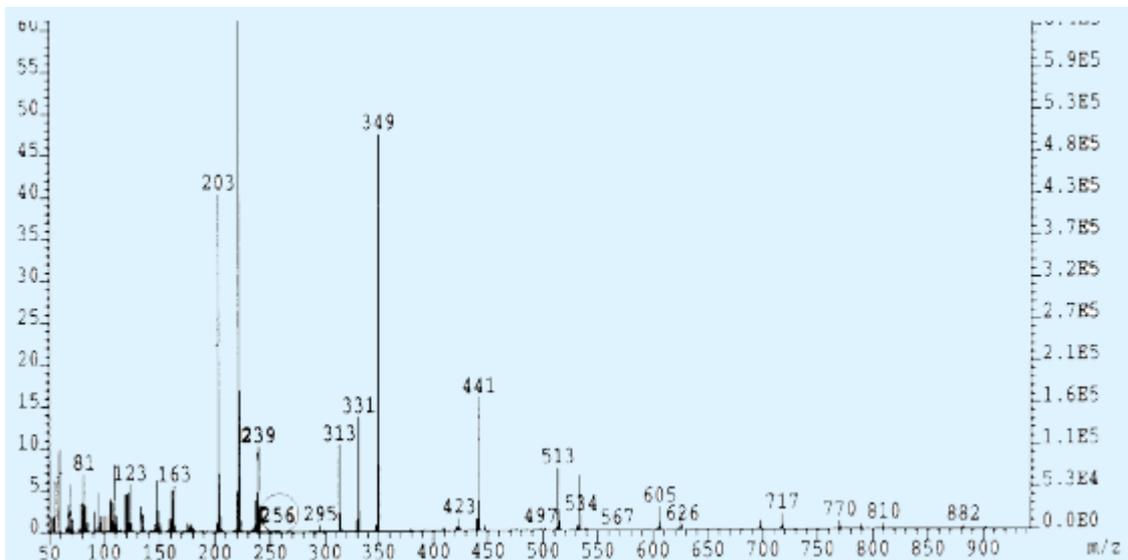


图 12.27 MS of $1\beta, 2\alpha, 11\alpha$ -trihydroxyeudesmane

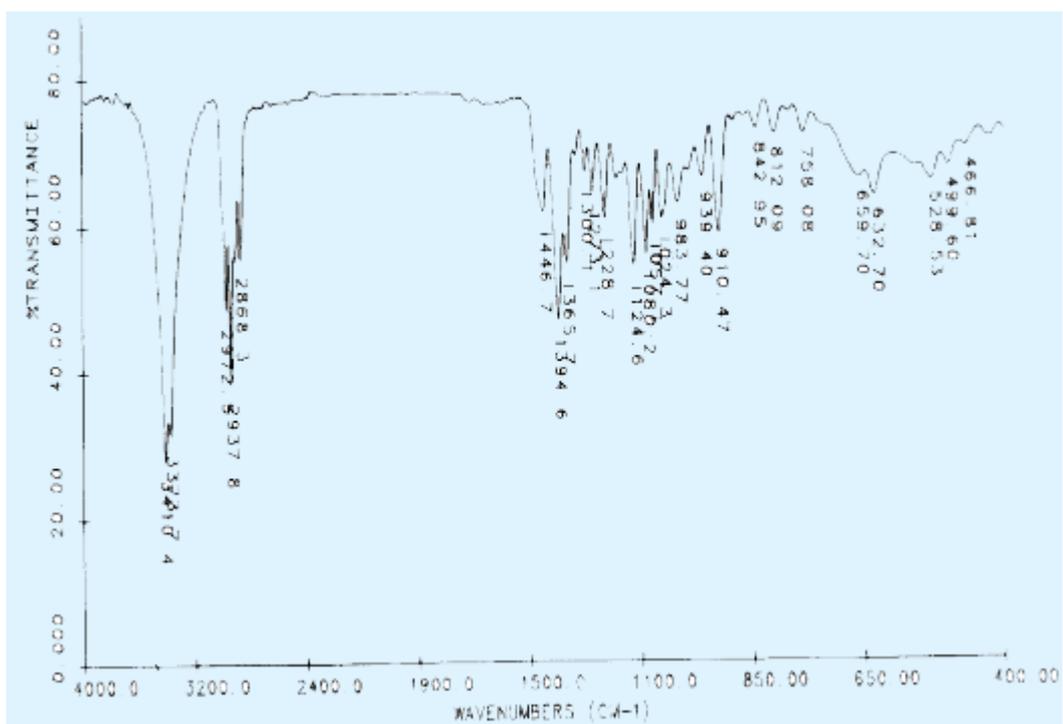


图 12.28 IR Spectrum of 1 β , 2 α , 11 α -trihydroxyeudesmane

^{13}C and DEPT NMR :

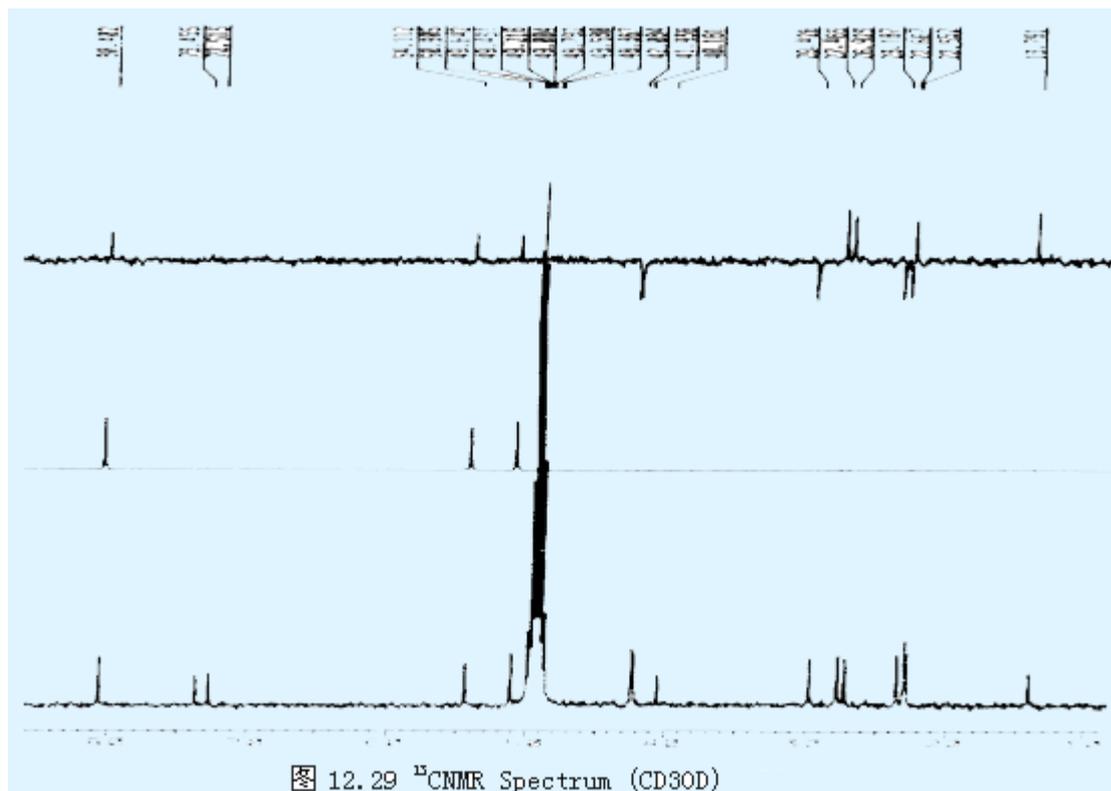
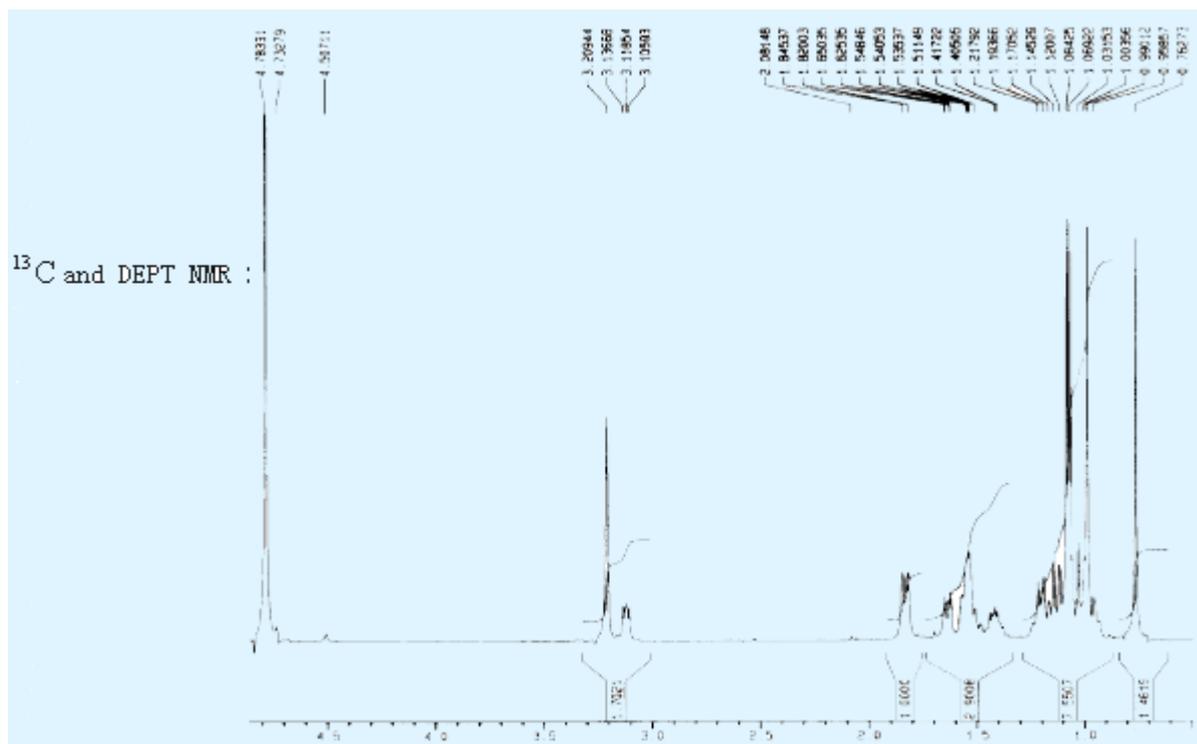


图 12.29 ^{13}C NMR Spectrum (CD₃OD)

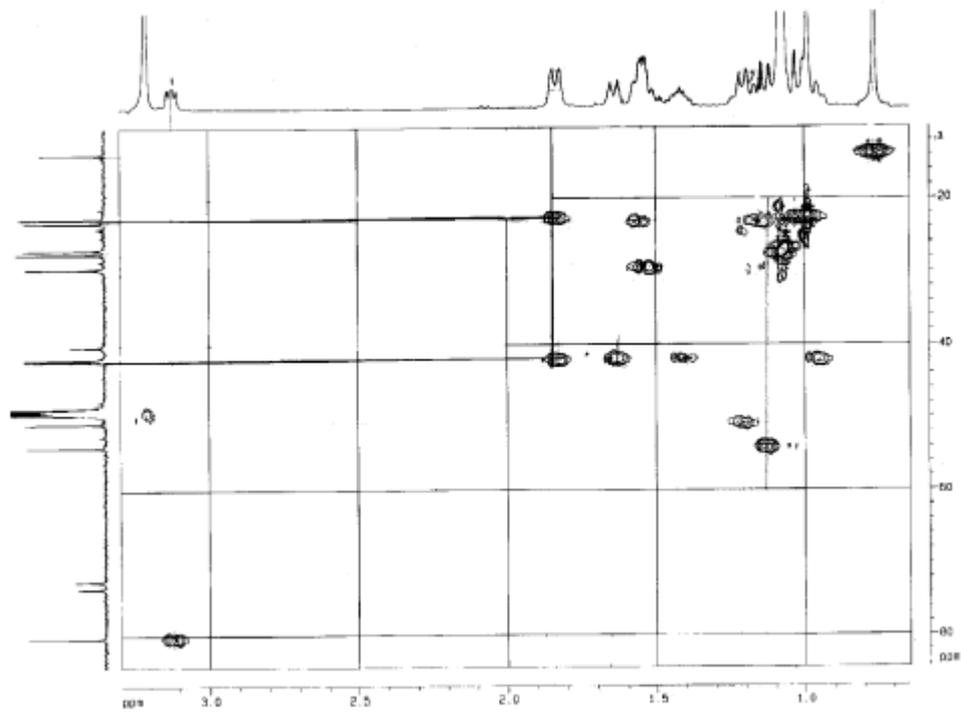


图 12.30 HMBC Spectrum

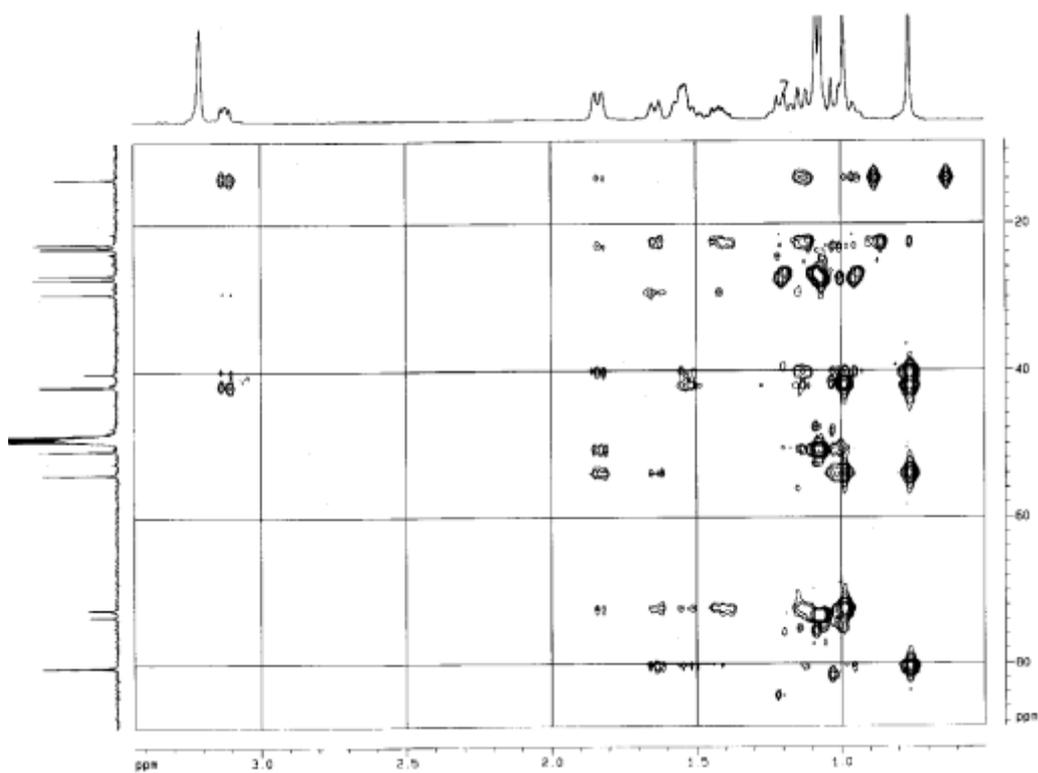


图 12.31 HMBC Spectrum

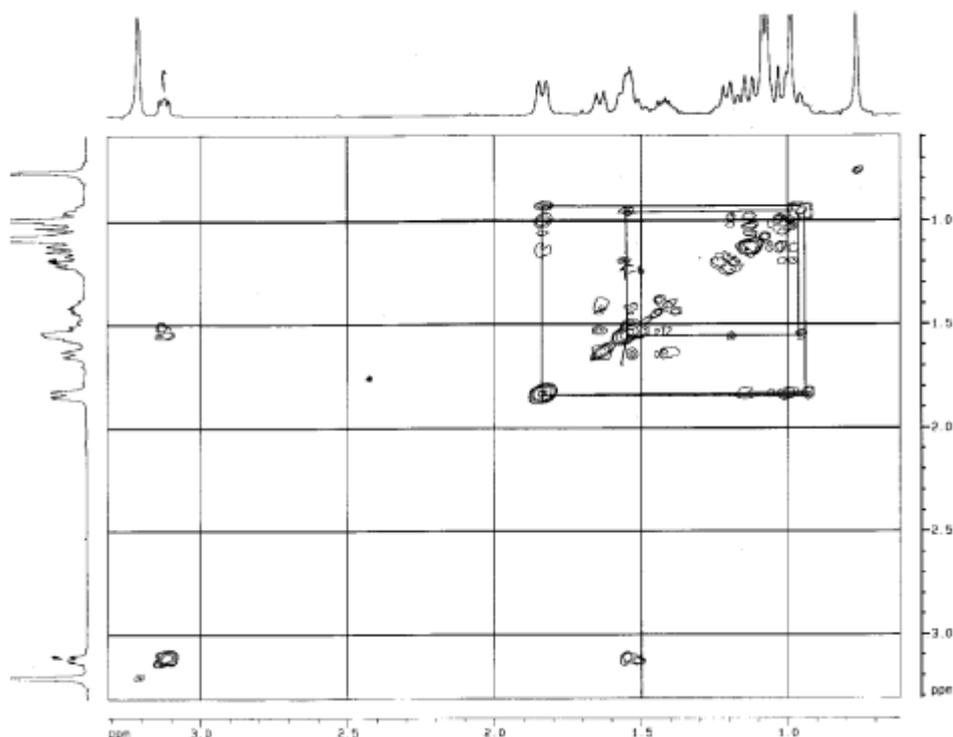


图 12.32 1H-1H COSY Spectrum

波谱综合解析

FAB+ mass spectrum showed very weak molecular ion peak at (m/z)256(0.5), but strong dehydrated peak at 239(11)[M-H₂O+1], 221(100)[M-2H₂O+1], 203(41)[M-3H₂O+1].

IR spectrum showed absorptions attributed to hydroxyl groups(3410.4, 3373.7cm⁻¹, n KBr maxcm⁻¹)

¹H NMR spectrum of compound 14 contained four singlet methyl signals at δ 0.65(15-CH₃), 1.08(14-CH₃), 1.16(12-CH₃), 1.18(13-CH₃) respectively.

¹³C DEPT spectrum exhibited four methyl (-CH₃) signals at δ (ppm) 13.79(C-15), 22.55(C-14), 26.92(C-12) and 27.47(C-13); Five methylene(CH₂) signals at 29.42(C-2), 41.93(C-3), 23.19(C-6), 22.67(C-8) and 42.08(C-9); three methine(-CH) signals at 54.11(C-5), 50.80(C-7) and 80.40(C-1); three quaternary carbon signals at 72.51(C-4), 73.46(C-11) and 40.18(C-10). It was suggested that C-1, C-4 and C-11 were connected with a hydroxyl group respectively. The unsaturated number of the compound is 2

All the information suggested that the compound is typically eudesmane sesquiterpenoid, very similar to ptercomtriol B and is assigned as 1 β , 2 α , 11 α -trihydroxyeudesmane, which is a new compound isolated from *Hedyhium yunnanense* Gagnep.

参考书目:

1. 范康年, 谱学导论, 高等教育出版社, 2001
2. 宁永成, 有机化合物结构鉴定与有机波谱学, 科学出版社, 2001
3. 分析化学手册, 核磁共振分册(第九分册), 科学出版社, 1999
4. 沈淑娟, 波谱分析法, 华东理工大学出版社, 1997
5. 苏克曼, 波谱解析法, 华东理工大学出版社, 2002
6. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry, 7th Edition, Harcourt College Publishers, 1997
7. Skoog D. A., Leary J. J., Principles of Instrumental Analysis, 4th Edition, Barcourt Brace College Publishers, 1992

8. A.E. Derome, NMR Techniques for Chemistry Research , Pergamon Press, NY 1987.
9. Atta-ur-Rahman, Nuclear Magnetic Resonance, Basic Principles , Springer-Verlag, NY 1986.
10. Joseph P. Hornak, The Basics of NMR, 1997-2004.
11. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, Principles of Instrumental Analysis, 5th Edition, Harcourt Brace & Company. 1998