地信网论坛
BBS.35001.COM

分析科学现代方法丛书

复杂样品的综合分析

剖析技术概论

王敬尊 / 瞿慧生 / 著

化学工业出版社

分析科学现代方法丛书

复杂样品的综合分析
——剖析技术概论

王敬尊　瞿慧生　著

质纹地质论坛: http://bbs.3s001.com/

化学工业出版社
·北　京·

（京）新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

复杂样品的综合分析——剖析技术概论/王敬尊，瞿慧生著 .—北京：化学工业出版社，2000.6
（分析科学现代方法丛书）
ISBN 7-5025-2848-2

Ⅰ.复… Ⅱ.①王… ②瞿… Ⅲ.分析科学-应用-化工产品-工业分析 Ⅳ.TQ075

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 21593 号

分析科学现代方法丛书
复杂样品的综合分析
——剖析技术概论
王敬尊 瞿慧生 著
责任编辑：任惠敬
责任校对：陈 静
封面设计：于 兵
*
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京市云浩印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订
开本 850×1168 毫米 1/32 印张 14¾ 字数 401 千字
2000 年 9 月第 1 版 2000 年 9 月北京第 1 次印刷
印 数：1—3000
ISBN 7-5025-2848-2/TQ·1232
定 价：38.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

《分析科学现代方法丛书》编辑委员会

顾　问　汪尔康　周同惠

主　编　费　伦

副主编　潘尉民　胡继明　王敬尊

编　委　（以姓氏笔划为序）

王敬尊　毛希安　朱　静

马礼敦　刘忠敏　林少凡

黄惠忠　张玉奎　胡继明

费　伦　袁　谷　董绍俊

潘尉民

作者小传

王敬尊，1939年8月生，1962年毕业于山东大学化学系，现为北京微量化学研究所研究员，历任“化学通报”、“分析化学”、“分析科学学报”、《分析化学手册》、《分析科学现代方法丛书》、《仪器分析》等杂志和丛书编委。主要研究方向：复杂样品的分离与结构剖析；色谱，质谱，核磁，红外光谱分析；化工、轻工、医药等新产品开发研究。先后出版编、译、专著、合著书6本；国内外发表论文100余篇。主持并完成国家级和国际合作重大科研项目数10项，获全国科学大会奖2项，部级科技进步奖2项、局级科技进步奖12项，国家发明专利2项。荣立部级三等功5次，1993年荣获国务院突出项献科技人员颁发的特殊政府津贴，1997年被聘为美国纽约科学院院士。

瞿慧生，1939年4月生，1963年毕业于武汉大学化学系，现为北京微量化学研究所研究员。主要研究领域有色谱分析、有机微量分离分析、农药残留分析等。曾承担并完成多项国家级和国际合作重大项目，发表论文50余篇，获国家科技进步二等奖1项，部级科技进步一等奖1项，部二等奖2项，局级奖5项，荣记部3等功2次，1996年荣获国务院突出贡献科技人员颁发的特殊政府津贴。

中国分析测试协会

《分析科学现代方法丛书》编委会

序

与读者见面的这一作品是《分析科学现代方法》丛书中的一本，这套丛书将介绍这个领域的各个侧面。希望大家喜爱它。

在刚刚过去的100年中，世界经历了人类历史上空前剧烈和深刻的变化；展望未来，仍将处于飞速的变化中；这种变化在很大程度上是科学技术进步所推动的。比如，计算机技术的广泛应用和通讯的快速发展，正使经济、政治和文化真正具有全球性。要理解和预测未来所展示的可能性，就需系统地研究这些关键性变化，以及正在使生活改变面貌的各种趋势。变化的基础是知识——知识的发现、它的迅速传播以及利用这种知识所需要的教育。获得并运用知识是经济进步的钥匙。分析科学现代方法正是人类知识宝库中最重要、最活跃的领域之一，它不仅是研究的对象，同时又是观察和探索，特别是微观世界的理论和手段，各行各业都离不开它，以1996年底的我国国家标准为例，其中分析方法国家标准占国家标准总数1.7万多个的16.5%左右。可以毫不夸张地说，没有分析科学、分析方法和分析仪器就没有现代工业，没有现代科学技术。

随着社会的变化发展，分析科学现代方法的应用，不断向纵深拓展延伸；同时，又经常面临新需求的挑战，要求改进和发展新分析方法、新分析技术和新概念，提高其灵敏度、准确度和可靠性，从中提取更多的讯息，提高测试质量、效率和经济性。特别是材料科学、环境科学和生命科学等的发展，要求从分子、原子和电子等的角度了解物质的结构、组成和功能间的关系，其范围包括从无机到有机、从常量到微量、从成分到结构、从宏观到微观、从静态到动态等测量和表征物质的属性。发现需求并理解其普遍意义，就成为关键性的环节。

需求是其发展的基本推动力，推动其广泛地从科学知识和科学方法中、前沿科研最新成果中及实践经验中吸取营养，引发启迪研究运用，寻找解答的途径，达到更高层面的概括，扩大并加深其无止境的疆界。

在建设有中国特色的社会主义社会的实践中，广大分析测试工作者做出了自己的努力；在高等学校、科研院所和许多实业公司中，建立许多分析测试中心和分析实验室，一大批分析测试工作者活跃在材料、环境、生物、医学、石化、地质、冶金、宇航、国防、法医、物证、考古、商检和防伪、打假、保护知识产权等战线，为国民经济和国防建设的发展做出很大的贡献，也积累了丰富的实践经验。国际性分析科学的学术讨论会已举行多次，国内的“分析科学学报”也已创刊。在这样的背景下，有必要总结和推广经验，交流成果，不断提高分析测试队伍的业务水平，开阔视野，以适应分析科学与技术的飞速发展和国家发展的需要，为此，于 1991 年，原教委所属高校分析测试中心协会，决定编辑出版一套《分析科学现代方法》丛书，成立丛书的编委会，并作了大量组稿和编审工作。为了进一步提高丛书的质量，扩大丛书编辑和发行，1996 年丛书改由中国分析测试协会主办，调整了编委会和出版计划，确定丛书编辑的主导思想是突出实用性、综合性和新颖性，反映国内分析科学的新水平。初步计划在 4 年内出版 8 本书，计有：

1.《复杂样品的综合分析》　王敬尊　瞿慧生　1999 年出版；
2.《现代核磁共振实用技术及应用》　毛希安　1999 年出版；
3.《表面分析在材料科学中的应用》　黄惠忠　2000 年出版；
4.《现代质谱技术及其应用》　袁　谷　2000 年出版；
5.《X 衍射分析法及应用》　马礼敦　2001 年出版；
6.《生物样品分析中的现代分离技术》　张玉奎　2001 年出版；
7.《计算机技术在分析科学中的应用》　林少凡　2002 年出版；
8.《生物活性样品的分子结构分析》　刘忠敏　2002 年出版。

根据学科发展和读者的要求，出版书目适时增减。

丛书的编辑和出版得到中国分析测试协会杨化理事长、汪尔康和

周同惠两位副理事长、王顺昌秘书长等领导的热情关注和支持，一大批有丰富实践经验的中青年分析化学家积极参与执笔著书，在此谨向他们，以及在丛书编辑出版过程中给予支持和帮助的有关高等院校和研究院所的专家和同行们，致以衷心的感谢，并热烈欢迎广大读者参加撰写丛书的活动中来，也真诚地期待你们的关注和批评指正。

中国分析测试协会

《分析科学现代方法》丛书编委会

1999.12.7

质谱地质论坛: http://bbs.3s001.com/

序

随着科学整体的进步，社会在不断地发展，人们对分析化学的要求也越来越高，分析化学的内容也不断地扩大，大家逐渐认识到“分析化学”已不能确切地表示这门学科的全貌，因此出现了“分析科学”的名称。分析科学充分利用了化学以外的其他许多学科的理论、技术和方法，包括数学、物理、生物学、电子学、计算机、自动化等学科，创造出许多新的分析方法。同时这些分析方法又反过来为解决许多其他学科的问题服务，也帮助和促进了其他学科的发展。所以分析科学被称为科学进步的先锋，是拐杖，也是科学发展的眼睛，因为它给人们提供了认识物质组成，结构信息等的有效方法。其范围则包括宏观和微观，无机和有机，常量和微量，静态和动态，等等，可说是无所不包，无处不在。

由于现代分析科学的内容非常广泛，因此就很有必要出版各种有关的专论著作，以介绍这些分析的新技术、新方法、新成就，以及解决各种复杂问题的方法与途径。国内外虽然也出版了不少书籍，但近年来由于种种原因，在国内有关介绍分析科学前沿的专著并不很多，尤其是介绍复杂样品的综合分析方面还没有见到任何书籍，国外也很少见。王敬尊教授从事此工作已有几十年历史，经验丰富，成绩显著。他将多年的科研和教学经验编写成《复杂样品的综合分析——剖析技术概论》一书，评述和介绍现代分析方法中的分离分析技术，结构分析技术，成分分析技术，以及表面与形貌分析等的综合应用。并以一些典型的样品剖析作为实例，详细介绍剖析技术的特点及如何入手的思路，从样品处理，分离，至结构成分分析的全过程，评述了各种分析方法的综合利用，使读者能得到启发，灵活应用。

此书初稿1995年完成后曾在武汉大学、山东大学、上海理工大

学等学校作为研究生教材和参考书使用，颇受欢迎。现将正式出版发行，以满足广大分析工作者的需要，相信对我国的分析剖析工作将会起很好的推动作用。特此乐为之作序。

中国科学院院士
中国医学科学院药物研究所教授 周同惠

1998 年 3 月

质谱地质论坛: http://bbs.3s001.com/

前　言

现代科学技术的发展，特别是生命科学、材料科学和环境科学等的发展对分析化学提出越来越高的要求，要求提供各种物质的全面结构和组成信息，其范围包括宏观到微观、常量到微量、动态到静态、无机到有机等综合分析，而遇到的样品通常也是复杂的多元体系，这已远远超出经典的分析化学定性和定量分析的范围，因此近年来出现了“分析科学”这一新名称。国内已出版一些有关分析科学中新技术、新方法、新成就的论著，但是有关复杂样品综合分析方面的专著，国内外尚很少见。作者多年来一直从事现代仪器分析和多种样品剖析的教学和研究，积累了丰富的第一手资料和经验，为满足同行的要求和分析科学学科发展的需要，著述成《复杂样品的综合分析——剖析技术概论》一书，首次对剖析技术的学科特点、一般工作程序和应用前景作了评述，并从复杂样品的剖析特点和要求入手，对分析科学中现代分离与纯化技术、结构测定与成分分析技术、表面与形貌分析技术等在剖析研究中的应用，作了综合评价与论述。“剖析”作为分析化学中的一个专业术语，在国内一些论文和报告中常有出现，但是作为分析化学的一个学科尚未见有文述及。作为分析中的一个学科，它的特点是突出分析方法中的“综合性”。综合分析作为分析科学的前沿学科之一，已得到分析科学界的共识。“综合”是技术，也是科学。许多伟大的发明无不来源于各种原理和技术的综合。一些分析化学工作者对各种分析方法的原理了如指掌，但遇到复杂体系样品的分析，则束手无策。本书中许多剖析方法和实例是作者剖析研究中经验总结的首次披露。诚然在本书的第二和第三章也简要介绍了一些分离和光谱分析方法，但不是简单地从任何版本书中抄录，而是作者从实践经验和剖析技术特点需要，从相关学科中选取对剖析最有用的材料。如第二章中样品的分离，“剖析”着眼于样品的制备和样品的

纯度，而不在于分离方法的定量精确度；第三章样品的光谱分析，“剖析”着眼于各种方法在结构分析中的综合应用，客观地评述了各种方法的在剖析中应用的优点和局限性，而不是全面介绍各种方法精深的研究。阅读和理解本书的内容应具备大学化学专业各科的基础知识。

剖析学科的应用领域主要是对各种复杂体系样品中未知组分的结构与成分分析。本书从材料科学、环境科学、能源科学和生命科学等领域中选取一些典型的实际样品，作为剖析应用实例，展示剖析工作的思路，以期对分析科学中的一些综合分析难题，特别在材料科学和商品中新产品的开发研究，引进产品的国产化研究等课题的解决，达到举一反三之功效。

本书的写作和出版得到武汉大学盛蓉生教授，复旦大学费伦教授，北京师范大学刘忠敏教授，华东理工大学朱明华教授等的亲切鼓励和帮助；费伦教授和朱明华教授还认真阅读全文，提出许多具体而宝贵的意见；中国科学院院士周同惠教授百忙中欣然为此书作序；化学工业部沈阳化工研究院、武汉大学分析测试科学系和北京微量化学研究所的同事们参与一些样品的剖析和许多样品图谱的测试，在此一并表示深切的感谢。此书初稿于 1995 年完成后在武汉大学、山东大学和上海理工大学等高校作为研究生和本科生的教材试用，颇受欢迎，现由化学工业出版社正式出版发行，以满足高等院校的学生、研究生和教师，从事新材料和精细化工产品等开发研究及与分析相关领域中应用技术人员的需要。本书如能对我国分析科学和剖析学科的应用发展起到一定的推动作用，将足以慰作者生平之愿。

随着分析科学的发展剖析技术亦在不断地提高和更新，本书提出的许多程序和方法也不可能是一成不变的。书中许多方法和论述仅是作者的经验和一家之言，不当之处和错误在所难免，愿分析界的专家、同人与读者不吝提出批评和指正。

作　者

1999 年 8 月于北京

内 容 提 要

本书从复杂样品的剖析特点和要求入手，对分析科学中现代分离与纯化技术，结构测定与成分分析技术，表面与形貌分析技术等在剖析研究中的应用，作了综合评价与论述。书中还从材料科学、环境科学、能源科学和生命科学等领域中选取一些典型的实际样品，作剖析示例，展示剖析工作的思路及一般工作程序；评述了各种分析方法的综合应用，以期对分析科学中的一些综合分析难题，以及在材料科学中新产品的开发、引进技术及产品的国产化研究等课题的解决，达到举一反三之功效。许多方法和实例是作者多年来从事剖析研究中经验的总结。

本书可为高等院校的学生、研究生和教师作为现代分析科学教学与研究的参考书，也可作为与分析相关领域，如化学、化工、医药、生化、日化、塑料、环境、材料等从事质量检验和新产品开发与研究的人员的剖析入门参考书。

目　　录

第一章　绪论 …… 1
第一节　引言 …… 1
第二节　剖析方法的特点 …… 3
一、复杂的剖析对象 …… 3
二、分析方法的综合性 …… 4
三、复杂的分析过程 …… 4
第三节　剖析研究的一般程序 …… 5
一、对样品来源、用途等商品信息的了解 …… 6
二、对样品的一般性质考察 …… 6
三、样品的预处理 …… 8
四、分离与纯化 …… 9
五、纯度鉴定 …… 12
六、元素的组成分析与分子结构分析 …… 15
（一）元素的组成分析 …… 15
（二）原子在分子中的状态分析 …… 16
（三）有机分子的结构分析 …… 16
七、推测结构的确认 …… 24
八、样品中各组分的定量分析 …… 24
九、非均一体系样品中各组分的分布分析 …… 25
（一）整体分析 …… 25
（二）微区分析 …… 25
（三）表面分析 …… 28
（四）空间分布分析 …… 31
（五）动态与时间分辨分析 …… 31
第四节　剖析与合成、加工、应用研究的关系 …… 33
参考文献 …… 37
第二章　复杂样品的分离与纯化 …… 38

第一节 引言 …… 38
第二节 化学分离法 …… 41
一、蒸馏与分馏 …… 41
二、萃取与提取 …… 41
三、结晶与沉淀 …… 42
四、过滤与膜分离 …… 42
第三节 色谱分离法 …… 43
一、柱色谱法 …… 44
（一）硅胶填料柱 …… 45
（二）氧化铝填料柱 …… 48
（三）聚酰胺填料柱 …… 49
（四）离子交换柱 …… 52
（五）凝胶色谱法 …… 55
二、薄层色谱法 …… 56
（一）概述 …… 56
（二）吸附剂的选择 …… 58
（三）薄层板的制作 …… 60
（四）展开剂的选择 …… 61
（五）点样与展开 …… 64
（六）定性与定量 …… 66
三、高效液相色谱法 …… 70
（一）概述 …… 70
（二）仪器装置 …… 71
（三）分离方式的选择 …… 78
（四）HPLC用于微量样品的分离制备 …… 78
（五）样品的净化预处理柱 …… 85
（六）纯样制备中的“后生杂质”与“后处理” …… 86
四、低压液相色谱法 …… 88
五、离子色谱法 …… 89
（一）离子色谱法的分类 …… 89
（二）离子检测方法 …… 91
六、气相色谱法 …… 92
（一）色谱条件的选择 …… 92

（二）检测器 …… 95
（三）几种特殊进样方式 …… 96
第四节 样品中微量组分的富集与分离 …… 99
一、气体样品采样法 …… 99
二、液体样品中微量有机组分的富集与分离 …… 100
三、固体样品中微量组分的富集与分离 …… 103
第五节 分离方法的选择要点 …… 104
一、样品的体系、组成、性质与分离方法的关系 …… 105
二、分离的目的、要求与分离方法的关系 …… 105
三、样品分离的一般程序与方法 …… 106
第六节 分离技术的新进展 …… 107
一、高效毛细管色谱柱 …… 107
二、超临界流体色谱与超临界流体萃取 …… 108
三、电泳分离法 …… 109
四、膜分离技术 …… 111
五、免疫分析法 …… 112
参考文献 …… 114
第三章 样品的元素组成与分子结构分析 …… 115
第一节 引言 …… 115
第二节 样品的元素组成分析 …… 116
一、原子光谱的基本原理 …… 117
二、原子发射光谱 …… 118
三、原子吸收光谱 …… 120
四、X射线荧光光谱 …… 122
五、电子探针分析 …… 123
（一）电子与物质的相互作用 …… 123
（二）二次电子检测及电子显微镜图像 …… 125
（三）特征X射线的检测与电子探针分析 …… 125
六、物质的晶体结构分析——X射线衍射分析 …… 127
（一）概述 …… 127
（二）X光衍射在分析中的应用 …… 129
（三）X光衍射分析与X光荧光分析的比较 …… 129
七、样品的元素组成和价态分析——电子能谱分析 …… 131

（一）概述 …… 131
（二）电子能谱法特点 …… 133
（三）电子能谱在分析中的应用 …… 135
八、有机元素分析 …… 136
九、小结 …… 138
第三节 有机分子结构分析 …… 138
一、分子光谱分析 …… 139
（一）紫外-可见光谱法 …… 139
（二）红外光谱法 …… 140
（三）拉曼光谱法 …… 157
（四）红外光谱用于剖析示例——一种商品复方感冒药片中有效成分的剖析 …… 161
二、有机质谱分析 …… 163
（一）有机质谱仪器 …… 165
（二）几种特殊技术及其在剖析中的应用 …… 169
（三）有机质谱中分子生成离子的主要类型 …… 179
（四）同位素峰的识别及应用 …… 183
（五）由低分辨质谱图判断分子中的元素组成 …… 187
（六）分子式不饱和度的计算及应用 …… 187
（七）质谱信息的综合分析和分子结构的推测 …… 188
（八）质谱结构分析示例 …… 191
三、核磁共振波谱分析 …… 193
（一）概述 …… 193
（二）质子的核磁共振谱 …… 195
（三）碳的核磁共振谱 …… 205
（四）二维核磁共振谱 …… 209
四、联机分析法 …… 220
（一）GC/MS联用 …… 221
（二）GC/FTIR联用 …… 226
（三）GC/MS/FTIR联用 …… 230
（四）LC/MS联用 …… 234
五、有机结构综合分析小结 …… 237
参考文献 …… 248

第四章　复杂样品的剖析实例 …… 250
第一节　表面活性剂的剖析 …… 250
一、概述 …… 250
二、表面活性剂的化学法定性鉴定 …… 251
三、分离与提纯 …… 254
（一）萃取法 …… 254
（二）离子交换法 …… 255
（三）色谱法 …… 256
四、表面活性剂的结构分析 …… 260
（一）紫外光谱法 …… 260
（二）红外光谱法 …… 260
（三）核磁共振波谱法 …… 262
（四）质谱法 …… 263
五、未知表面活性剂样品的剖析实例——一种商品玻璃清洗剂的剖析 …… 270
（一）样品外观 …… 270
（二）气体组分鉴定 …… 270
（三）挥发性液体组分鉴定 …… 271
（四）难挥发液体的组成分析 …… 271
（五）结论 …… 278
第二节　高分子材料的剖析 …… 278
一、概述 …… 278
二、对样品的一般性能了解 …… 279
三、样品的预处理 …… 286
四、聚合物中各种组分的分离与纯化 …… 287
五、高分子材料的结构鉴定 …… 289
（一）红外光谱法的应用 …… 289
（二）核磁共振波谱在高聚物结构分析中的应用 …… 294
（三）化学降解在聚合物分析中的应用 …… 295
（四）高聚物的热裂解气相色谱分析 …… 299
六、高分子材料中助剂的分离与鉴定 …… 302
（一）常压吸附柱色谱法用于橡胶中助剂的分离 …… 303
（二）HPLC在高聚物助剂剖析中的应用 …… 303

七、高分子材料中无机组分的分析 …… 306
第三节 精细化工材料剖析 …… 309
一、染料剖析 …… 309
（一）染料分类 …… 309
（二）染料的分离与纯化 …… 313
（三）染料的结构剖析实例 …… 314
二、感光材料剖析 …… 315
（一）感光材料剖析一般过程 …… 316
（二）感光材料中各种组分的分离与纯化 …… 317
（三）感光材料剖析实例 …… 320
三、水质稳定剂剖析 …… 331
（一）概述 …… 331
（二）剖析实例 …… 331
四、一种高分子材料中光稳定剂的剖析 …… 335
五、纺织助剂的剖析 …… 340
（一）油剂样品的分离与纯化 …… 343
（二）样品中各馏分的结构分析 …… 344
第四节 石油制品中添加剂的剖析 …… 350
一、概述 …… 350
二、油品添加剂的分离提取与纯化 …… 352
三、添加剂的结构分析 …… 354
四、油品剖析实例 …… 356
（一）压延油中添加剂的剖析 …… 356
（二）固体自润滑轴承材料的剖析 …… 356
第五节 天然产物中的成分分析 …… 362
一、中草药有效成分分析 …… 363
二、天然产物中易挥发成分分析 …… 373
第六节 环境样品中有机污染物的分析 …… 378
一、农药残留分析 …… 378
二、大气中有机污染物的分析 …… 380
三、土壤中有机污染物的分析 …… 382
四、水中有机污染物分析 …… 384
（一）富集和分离 …… 384

（二）石油污染水样的分析示例 …… 389
（三）水中有机磷污染物的分析 …… 393
参考文献 …… 402
附录 …… 404
一、常用分析术语缩写词表 …… 404
二、质谱解析常用数据表 …… 407
（一）常见碎片离子（偶电子为主） …… 407
（二）常见奇电子碎片离子 …… 409
（三）常见中性碎片 …… 411
（四）失去的中性碎片 …… 415
三、核磁解析常用数据表 …… 416
（一）有机化合物中质子化学位移总表 …… 416
（二）甲基连接在不同官能团时的化学位移值 …… 417
（三）亚甲基的化学位移 …… 418
（四）次甲基质子的化学位移 …… 419
（五）有机化合物中 ^{13}C 化学位移总表 …… 420
（六）甲基碳原子总体的 ^{13}C 化学位移 …… 422
（七）CH_3CH_2 型、$-CH_2CH_2-$ 型、$\diagup\!\!\diagdown CHCH_2-$ 型和 $-\overset{\diagup\diagdown}{C}CH_2-$ 型亚甲基碳原子的化学位移 …… 423
（八）$-\overset{\diagup\diagdown}{C}CH\diagup\!\!\diagdown$ 型次甲基碳原子，$(CH_3)_3C$ 型和 $(CH_3)_2\overset{\diagup\diagdown}{C}\diagup\!\!\diagdown$ 型季碳原子的 ^{13}C 化学位移 …… 424
（九）羰基碳原子的总体的 ^{13}C 化学位移 …… 425
四、常见化合物的红外光谱特征峰表 …… 426
（一）脂肪族饱和烃的特征吸收 …… 426
（二）与不同官能团相连接的甲基、亚甲基弯曲振动波数的变化 …… 426
（三）脂肪族不饱和烃的特征吸收 …… 427
（四）与不同官能团相连接的乙烯基型 C—H 面外弯曲振动波数的变化 …… 428
（五）芳香烃的特征吸收 …… 429
（六）其他烷烃的特征吸收 …… 430
（七）醇和酚的特征吸收 …… 430

（八）醛的特征吸收 …… 432
（九）酮的特征吸收 …… 432
（十）羧酸的特征吸收 …… 433
（十一）酯和内酯的特征吸收 …… 434
（十二）醚和过氧化物的特征吸收 …… 434
（十三）其他含氧化合物的特征吸收 …… 435
（十四）胺和亚胺的特征吸收 …… 436
（十五）酰胺的特征吸收 …… 436
（十六）氨基酸及其盐酸盐、金属盐、酰胺酸的特征吸收 …… 437
（十七）不饱和含氮化合物的特征吸收 …… 438
（十八）杂环芳香族化合物的特征吸收 …… 439
（十九）硝基和亚硝基化合物的特征吸收 …… 439
（二十）其他含氮化合物的特征吸收 …… 440
（二十一）有机磷化合物的特征吸收 …… 440
（二十二）有机硫化合物的特征吸收 …… 441
（二十三）含卤素化合物的特征吸收 …… 442
（二十四）有机硅化合物的特征吸收 …… 442
（二十五）无机化合物原子团的特征吸收 …… 443

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

析的能力，真正使分析化学走出仅仅以提供分析数据为中心的“化验室”，成为提供物质结构与成分的全面表征信息，进而成为解决科研与生产中许多实际问题的向导。书中引述的剖析实例，除了注明引用文献出处外，大都是作者及其同事所完成的，并第一次公诸于世。

与现有的分析化学教科书和专著中，以各种分析方法为章节的“分论”叙述方式不同，本书从解决分析实际问题入手，以“综论”的方式评述各种分析技术的特点及应用。

第二节　剖析方法的特点

剖析研究中的样品，通常是组成复杂的混合体系，特别是有机和生命物质，通常只有C、H、O、N、S、P和卤素等几种元素，构成形态、结构各异，功能、作用万千的生命世界和用途广泛的商品市场。现代分析方法中没有一种方法能独立完成这些复杂的分析课题，必须采用多种方法进行综合分析，由此构成剖析技术的一些鲜明的特点。

一、复杂的剖析对象

1. 样品组成的复杂性

许多复合材料是由无机、有机和高分子等多种成分构成；一些动植物体内的成分研究，也是与大多数生化物质共存于一体，剖析研究必须面对世界用途广泛的市场商品。对这些复杂的样品剖析，已主要不是元素的组成，而是各种元素的连接与组合的方式，即物质的分子结构。在现代分析方法中，没有一种方法能圆满地独立完成这种复杂的分析课题，必须采用多种分析方法，并对提供的各种数据、信息进行综合分析，才能给出样品中各组分的结构与成分信息。这种分析方法的操作过程与普通的单一分析法有很大的差异，同时对剖析工作者的训练也提出不同的要求，由此构成剖析研究的一些鲜明的特点。

2. 样品中各组分的含量变化悬殊

有时常量、微量与痕量组分共存于一体，而人们最感兴趣的组分又可能是其中的微量、痕量组分。如半导体、超导材料中的痕量掺杂成分；感光材料中的增感剂等，其含量通常在百万分之几的范围内。

不同含量的组分，要求不同的分析方法和分析过程。

3. 样品取样量的限制

在一些特殊分析样品中，取样量的大小受到严格的限制，如法庭科学的物证鉴定，临床滥用药物的分析等取样量可能只有 μg、μm 或 μl 级，且样品只能一次取样，这就要求全部分析必须采用微量和超微量技术，设计合理的实验程序，确保提供数据的全面与可靠性。

4. 样品组分的稳定性不同

某些组分在加工、贮存或应用过程中，可能已发生某些变化，如高分子材料中的抗氧剂，交联剂等的剖析，通常得到的是发生某些反应后的产物，由此反推其原始物质状态及含量。有时亦需给出变化过程中的信息，即反应动力学与时间分辨信息，从过程中的某一时刻取样分析，预测其整个反应的历程。

5. 复合材料的分布分析

复合材料中各种组分的微区、表面和空间分布分析的信息比本体平均信息更为重要，这就要求采用一些特殊的微束分析法。

二、分析方法的综合性

现代分析科学领域中的各种分析方法，如元素分析、结构分析、成分分析、无机分析、有机分析、生化分析等方法和仪器，都可能成为剖析选用的工具。熟悉和采用最新的分析仪器和方法，提供更丰富、更准确的结构与成分信息，是提高剖析工作效率和准确性的重要措施，所以完善的仪器设备和综合分析能力，是作好剖析研究的重要基础。充分利用邻近实验室的仪器设备，补充剖析研究室中缺乏的手段也是经济可行的。即使剖析实验室没有大型分析仪器，利用常规的化学方法和色谱方法，将样品进行预处理与分离、纯化后，再借助他人实验室的仪器，提供各种结构与成分分析的数据，同样可进行剖析研究。

三、复杂的分析过程

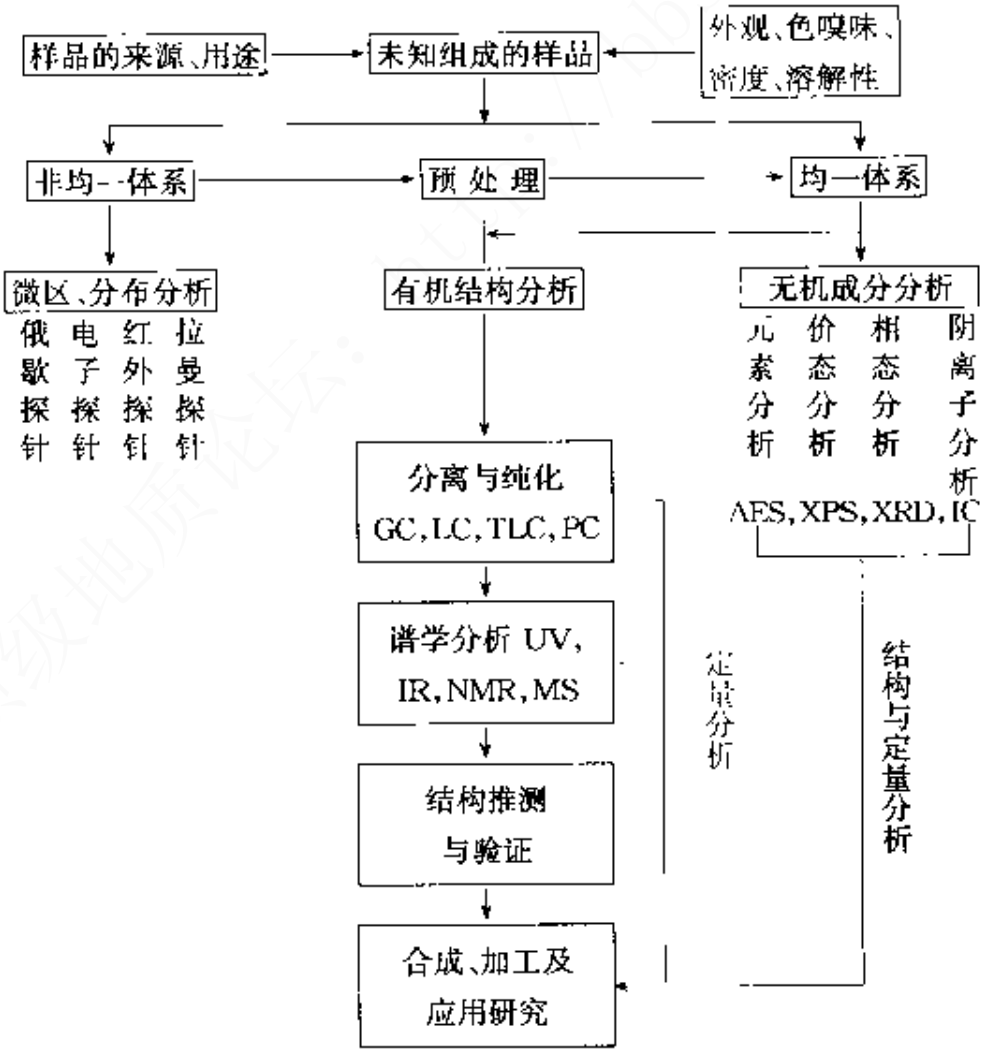
由于样品组成的复杂性和剖析要求的多样性，决定了剖析过程的复杂性。剖析研究的工作程序通常包括三个重要部分：一是对样品中各组分的分离、纯化及纯组分的制备过程；二是对分离出来的各纯组

分进行结构分析与成分含量分析阶段；二是对推测的结构进行合成、加工及应用性能验证阶段。所以整个剖析过程是把分离分析、结构分析与成分分析相结合的一门综合分析技术，又是把分析信息与合成加工及应用技术密切结合的一项系统工程。不同系统样品的剖析程序可能相差很大，增加了剖析研究程序的复杂性。

第三节　剖析研究的一般程序

由于剖析研究的样品体系不同，以及剖析的目的、侧重点不同，其工作程序有很大的差异，试图用一种简单的模式去适应并完成所有样品的剖析研究，是不现实的。表 1-1 中以商品材料剖析为例，概述了剖析研究的一般工作程序。

表 1-1　剖析研究的一般工作程序



一、对样品来源、用途等商品信息的了解

剖析取样应注意厂家、商标、批号、包装、贮存条件等信息，以确保样品来源的可靠性和代表性。非均一体系还要按分析化学的标准方法正确取样。样品来源不准确，取样没有代表性，样品被污染，或存放不合理而变质等都可能使剖析研究复杂化，甚至徒劳无功。同一厂家不同批号的产品组成亦可能不相同。此外，对样品生产厂家的了解，还将有助于缩小文献及专利查阅范围，以及了解商品是否申请专利保护和专利保护的范围、时间等重要信息。

对样品的用途、应用性能的了解，可给出一些重要的结构成分信息。许多商品材料的用途--结构—成分之间有很密切的关系，如高分子材料中高强度的聚合物大都是聚酰胺、聚甲醛和聚碳酸酯等工程塑料；耐高温的高分子材料则可能是含硅、氟或杂环聚合物等。此外对样品的应用价值和性能的了解，对剖析计划的制定，工作的深度、规模及速度等决策都是十分重要的。通常为了了解样品的某种性能信息，仅对样品中某些特定成分进行剖析，如了解某种高分子材料的抗老化性能，只需对抗氧剂或紫外线吸收剂等进行剖析即可。只有在某些引进技术的全面消化与国产化研究中，才需要对样品全面地剖析。

二、对样品的一般性质考察

1. 样品的外观审察

仔细观察样品的外观颜色、形貌，可判断是否为均一体系或为非均一体系。应尽量选用机械、物理和化学方法进行预分离，使不同相态的混合物相互分开，或直接作非破坏性的微区、表面及分布分析。此外，样品的颜色、嗅味、密度、硬度等物理性质亦与其组成有密切关系。

2. 溶解性能检验

利用样品在不同溶剂中的溶解性能可给出很重要的结构组成信息。根据溶质与溶剂结构相似相溶的规律，检验样品的溶剂行为，对样品中各组分的预处理、萃取、提取、重结晶和沉淀分离中溶剂的选择，以及色谱法纯化样品时流动相的选择等都是很重要的信息。作为样品分组预分离的溶剂通常用乙醚，乙醇以及 5% NaOH 和 5% HCl

溶液等。

（1）乙醚　这是非极性与中等极性化合物的最佳溶剂。溶于乙醚又能溶于苯、正己烷中的是非极性化合物；溶于乙醚同时又能溶于醇中，表明分子中含有极性大，可生成氢键的官能团和小于5个碳的中等极性化合物。

（2）乙醇-水体系　这是含羟基、羧基、磺酸基和季铵盐等强极性化合物的最好溶剂。当分子中烷基或芳基增大时，分子的极性减弱，在水中的溶解度降低。一般说，一个极性官能团与4个以下的碳原子匹配构成的化合物，均能溶于水。一个芳环约相当于4个碳原子。易形成氢键的化合物易溶于水，例如硝基苯的极性比苯甲酸大，但苯甲酸易形成氢键，它在水中的溶解度远大于硝基苯。生成分子内氢键的化合物，在水中溶解性降低。如水杨醛在水中的溶解度反比苯甲酸低。成盐后的阴离子化合物，水溶性增加。碱金属以外的金属盐在水中溶解度远小于碱金属盐，如磺酸的钠盐、铵盐易溶于水，但相应的钙、铝等高价金属盐则难溶或不溶于水，需经酸处理，脱掉金属离子后才能溶于水。

（3）5%的NaOH溶液　这是含羧酸、磺酸、酚以及肟、羟肟酸、烯醇、硫醇等的良好溶剂。

（4）5%的HCl溶液　用于含氮的碱性物的提取，随着氮原子上的取代基不同及烷基、芳基类型不同，其水溶性与在稀盐酸中的溶解性差异甚大。

应当特别注意的是，在样品中引入酸、碱溶液常常对样品会产生破坏作用，如酯、酰胺等的水解。尤其是在浓缩样品时，酸、碱的浓度增加，引起样品中组分结构的变化可能更严重。所以，只有在样品量足够和确悉样品中各组分的结构在酸或碱中皆稳定时，才可以作酸、碱溶解分组分离实验。

3. 燃烧性能实验

当剖析样品的量充分时，通过燃烧试验，观察生成火焰的颜色，分解气体的嗅味，残余物的状态等，可给出一些有用的结构信息，特别是对聚合物、纤维等类型的鉴别，是一种简便易行的方法。

用燃烧试验鉴别物质也有很大的局限性，特别是塑料制品通常是高聚物与多种助剂填料复合而成的材料，各种组分的存在可能相互影响生成火焰的颜色、气味及残余物的形态等性能。例如不含芳环的聚合物可能因含酞酸酯类增塑剂而燃烧冒黑烟；样品中的无机填料、阻燃剂等的存在可能影响燃烧速度与状态；有时燃烧会生成有毒气体，如硫化氢、氰化氢等，鉴别气味时可能对人体产生伤害，所以必须谨慎试验才能给出可靠的结论。

三、样品的预处理

剖析研究中的样品的预处理是一个很重要的实验环节，对于一个复杂组成的样品，不经预处理，任何一种现代化的分析仪器，也无法直接分析给出全部表征信息。选择正确的预处理方法是简化实验程序、保证数据可靠性的首要环节。不同的样品，不同的分析仪器和方法，对样品的预处理有不同的要求。

1. 无机组分的预处理

样品中无机组分的预处理比较简单，对样品中常量元素的定性分析，可不作任何处理，而直接选用 X 光荧光光谱（XFS）法或电子 X-射线能谱法（EDAX），很方便地给出准确定性和相对含量的分析数据。当需要准确地定量分析某些元素成分，特别是微量成分时，通常选用原子吸收和发射光谱法（AAS 和 AES），此时需对样品灰化、溶解等处理使之成为溶液后进行分析，已有不少专著评述各种无机材料分析中的制样技术，技术比较成熟[7]，本书不予详述。

2. 微量有机组分的富集与提取

固体中微量成分的富集通常用适宜的溶剂在脂肪提取器中回流提取进行富集。液体中微量成分富集，如水中痕量无机元素通常用离子交换树脂和螯合树脂进行富集。水中微量有机物则推荐用大孔树脂，烷基键合硅胶进行富集与分离[8]。如 Waters 公司推出的 SEP-PAK Cartrige[9]，柱长 15mm，内径 10mm，内填充 C-18 键合硅胶等填料，用于富集水中微量有机物；作者研制成的聚酰胺超短固相萃取柱（50mm×10mm），可从数升水溶液中，富集数 mg 级的一些水溶性有机物[10]。

3. 非均一体系样品的预处理

非均一体系的样品一般不宜直接进行仪器分析，因取样不均匀和样品中各组分的相互干扰，可能使分析结果的解析复杂化。气-液-固混合的复杂体系，可先用吸附、冷凝或吸收等方法将气体和易挥发的液体组分富集起来，再用其他物理化学方法进行预处理；液-固混合物可选用萃取、蒸馏、过滤等方法将液、固两相分开。固体混合物可用机械分离，溶剂抽提等方法将某些组分选择性分离。在得到均一体系后，再选用各种简单的预处理方法或按沸点分离，或按溶剂的溶解性分离，或按在吸附剂上的吸附活性强弱作分组分离。

四、分离与纯化

由于样品组成的复杂性，所要求的分离与纯化的方法与操作，可能有很大的差异。组成比较简单的样品，通过简单的物理、化学方法即可得到分离与纯化。不同的结构分析方法对分离与纯度的要求亦不相同。如有机质谱分析法本身就具有把不同质量数的组分，相互分离的功能，因此它对样品的纯度要求不高，特别是把色谱分离方法与质谱直接联机，如 GC/MS，LC/MS，某些混合样品可不经分离而直接进行分析，但是对大多数组成复杂的样品剖析，须将各组分逐个分离得到纯品后，才能进行结构分析和给出可靠的数据。剖析中样品的纯化分离，最方便、最可靠的方法还是色谱法。色谱法被公认为现代分离科学中的最杰出的方法。

1. 常压柱色谱法

这是色谱法中历史最悠久，应用最广泛的一种分离方法。它具有更换吸附剂和淋洗剂方便，设备简单，可按试样量的需要而自如地改变柱体积等优点，是剖析中对样品进行初步分离与制备纯样操作中首选的方法。除了强极性、水溶液样品外，大部分混合样品都可通过这种方法进行分组分离并达到纯化目的。由于实验是在常压下的手工操作，实验技术与经验对分离效果的影响很大，所用的柱填料一般较粗（100～200 目），柱子粗而短［（5～10）mm×（150～200）mm］，柱效不高，一般只有几十块理论板数，其分离能力主要靠选择吸附剂与淋洗剂合理的搭配，实现对某些组分选择性的分离。对组成完全未知

的样品，可采用常规的梯度淋洗法，把样品按吸附活性，即样品极性大小作分组分离。分离条件的选择简便，并可避免分离操作中引起样品的损失。收集各馏分溶液，除去溶剂后即可进行谱学方法分析和给出结构信息。必要时，反复几次利用柱色谱法，调节不同比例的淋洗剂，即可达到纯化样品的目的。此法的缺点是分离速度较慢，柱填充与淋洗实验条件不易控制与重现，特别是对大多数无色馏分的分离，因无检测器指示流出物的组成，通常只能依靠更换流动相和定体积收集各馏分，各个馏分之间可能出现相互重叠。为此仪器化的低压液相色谱方法近年来又引起许多分离工作者的重视，一些公司推出新型的低压液相色谱系统（LPLC），用于样品的分离与制备。

2. 薄层色谱法（TLC）

与常压柱色谱法比，TLC 的分离效率高得多，理论板数可达到数百块，且对分离展开后各组分的检测显色方便，不需复杂的设备，是剖析研究中进一步分离纯化各组分的最有效方法之一。虽然 TLC 法中使用的吸附剂粒度比高效液相色谱法（HPLC）粗得多，但是在 TLC法中更换展开剂的体系容易，且一次实验所分离的样品量比 HPLC大得多，在分离制备纯样的应用中，比 HPLC 法要方便和适用。TLC法的缺点是分离实验重现性较差，操作者的实验技术与经验，成为影响实验成功与否的重要因素，作者曾用硅胶柱色谱法结合薄层色谱法，对彩色感光材料中的几十种有机物作了成功的分离，在一块自制普通硅胶薄板上，一次可分离出十几个有机成分[11]。

3. 高效液相色谱法（HPLC）

HPLC是现代色谱方法中发展速度最快，应用范围最广的一种，它使经典的柱色谱分离技术摆脱了低效率的手工操作，实现了高效率的仪器化和自动化的操作。一根普通分析柱的理论板数可达数千甚至数万块，使一些用其他色谱法很难分离的课题得以解决，目前它主要用于多组分样品的成分分离与定量分析。在剖析研究中，可使用普通的分析柱，或内径稍粗的半制备柱多次进样作样品的分离制备。

但是使用 HPLC 法分离制备纯样的实验，失败的例子也时常出

现。有时选择出很理想的分离条件，经过多次进样，累集待测馏分，除去溶剂后得到的“纯组分”，经光谱法作结构分析时，发现主体组分仍然是“杂质”。作者对此现象进行实验追踪，发现其杂质来源有三种：一是流动相溶剂中的杂质经浓集后混入样品中，通常样品组分在流出溶液中的浓度约千分之几，可能和溶液中的某些杂质的量在同一数量级；二是流出物中存在通用的紫外检测器不出峰的杂质；三是HPLC柱子因多次进样，大量杂质残留柱顶和柱中，这些杂质随流动相“均匀”流出，在检测器中无馏出峰出现，而仅使基线提高。这就说明，当反复使用相同的HPLC条件对馏出物再纯化时仍然无效的原因。

离子色谱法可作为HPLC方法的一个特例，适用于分离含磺酸基、羧基和胺基等水溶性化合物。通常只以分析为目的，因酸碱缓冲溶液可能将盐引入样品中，各种盐的阴离子，除了卤素以外，将干扰样品的红外光谱分析。

4. 凝胶色谱法

在柱子中填充一些表面有一定孔穴的树脂，当样品的分子随流动相通过柱子时，分子量大的分子不能扩散进入树脂的孔隙中而直接通过，首先从柱中流出。小分子量的化合物则可通过扩散进入树脂的孔隙中，流出行程加长，通过柱子速度慢，比大分子迟后流出，这就使分子量大小不同的分子依次由大到小被分离开。显然这种分离方法，对分子量相差不大的小分子，实现完全分离是很困难的，通常用于从体系中把大分子与小分子相互分离，如用于高分子材料和生化大分子样品中，除去大分子量的组分，浓集小分子组分。

5. 气相色谱法（GC）

GC是色谱法中最成熟的一种技术，特别是毛细管气相色谱仪的发展，使色谱法的分离效率达到近乎完美的程度，一根色谱柱，一次可使数百个组分的混合物，得到完全分离。它的主要应用对象是热稳定性好、易气化、中小分子量的化合物，特别是在能源科学、环境科学中应用十分广泛，作为有机物的定量分析已成为公认的标准方法，但在定性分析方面，主要依靠与标准物质的保留值相比较的方法，或

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

但对提纯困难及微量样品剖析，很难给出作元素分析所需要的量。其二，如样品中存在微量吸附水，结晶水时，可能引起分析结果含 H 量增高，含 C 量降低；如样品中存在小量机械杂质和无机盐等，可能使分析结果中 C、H、N 的含量皆下降；但是微量水、机械杂质和无机盐等，一般对光谱结构分析并不形成严重干扰。其三，用元素分析数据判定纯度的前提是已有一个预测可能的元素组成及分子式，才能计算给出理论值与实验值间的偏差。在剖析研究的分离过程之中就有一个预想的结构式，显然是不现实的，所以在剖析研究的现代方法中，元素分析方法的作用已大大降低，但在有机合成物的纯度鉴定中，它仍有很重要的地位。

3. 色谱法

采用色谱方法提纯样品的过程中，同时也给出样品纯度的信息，当改变不同的色谱条件，如更换不同的吸附剂，改变流动相的种类和比例，采用不同的检出方法等，某一组分皆为一个色谱斑或一个色谱峰，此时可认为该组分已达到“色谱纯”，一般可满足各种谱学结构分析的要求。

虽然色谱法具有很高的分离效率，即令在色谱条件最佳化制备出“色谱纯”的样品，但在光谱结构分析中，有时仍发现“纯度”不能满足要求，这是因为在色谱分离纯化的实验过程中，仍有可能引入新的杂质。Middleditch 曾专门讨论了 GC，HPLC，TLC 和 PC 分离制备样品对 MS 分析的干扰，集实验失败的经验成一书，称为《分析中的后生现象》（Analytical Artifacts）[12]。作者对色谱法分离纯样过程中，引入红外光谱分析中的“鬼峰”进行了研究，提出了识别与消除这些干扰鬼峰的对策，并强调指出，对色谱法制备的纯样通常仍需再进行一次“后处理”，方可满足光谱法结构分析的需要[13]。

4. 有机光谱分析鉴定

剖析研究中分离提纯样品的最终目的，是为了满足有机结构分析中各种光谱（波谱）方法的需要，以提供可靠的谱学结构信息。由于各种光谱方法的原理、特点不同，对样品“纯度”的判别标准也不同，只有各种谱学方法给出的信息一致时，给出的结构信息才是可

信的。

（1）紫外-可见光谱（UV-VIS）法　只能提供样品分子中大共轭体系的结构信息，其灵敏度可达 ng 级。对分子中不存在共轭体系的样品组分，即使含量超过 99% 以上，可能在紫外光谱法中仍然是“视而不见”。例如用紫外光谱法检测石蜡油中的芳烃，在 ng 级时即可检出；相反用于检查苯中饱和石蜡烃，即使石蜡烃含量达到 99% 以上，紫外光谱将仍然毫无察觉。因此在以紫外光谱为检测器的 HPLC 法中，不能单从有无吸收峰或峰的高低来判断馏出峰的纯度。

（2）红外光谱（IR）法　对样品中各组分结构信息的表征比紫外光谱法要“公平”得多。虽然各种化合物在红外光谱中的吸收峰位置及强度可能不同，但是它们的吸光系数，即样品中各组分包括有机物、无机物、高分子、大分子与小分子，峰强度的关系，基本上在相近的数量级内，因此红外光谱是剖析鉴定样品纯度最常用，也是最主要的方法。通常可用红外光谱跟踪分离中各馏分的纯度，待不同的提纯方法皆给出相同的红外光谱图时，且图中各个峰的信置及强度不存在异常现象时，可认为达到红外光谱的“光谱纯”。由于红外光谱法本身的灵敏度不高，当样品中含有的杂质量小于 1%～5%时，在红外光谱中表现可能很不明显，所以红外光谱法鉴定样品时，给出的“光谱纯度”概念，一般可视为纯度达到 95% 以上。幸运地是样品的这个纯度通常可满足有机质谱法和核磁共振分析的需要。由于红外光谱分析简单，所需样品量小（mg～μg 级），且对样品无破坏，可以回收作进一步提纯及其他光谱分析使用，所以在有机结构分析中对样品的纯度鉴定，一般要先通过红外光谱的检查关，再进行其他光谱法分析。

（3）有机质谱法　MS 法对样品的纯度判定是一个复杂的问题。一般说来，由于质谱法本身对样品中不同分子量的化合物具有分离作用，在质谱分析中还可缓慢控制样品的气化温度，使不同的组分按加热时气化的性质差异得到分离，某些高挥发性的杂质，较早气化除去，而大分子、难挥发性的杂质在正常加热时难气化，对样品的质谱解析干扰较少，而被“忽视”。对易气化的、热稳定性好的中小分子，

具有很高的灵敏度，因此又是鉴定样品中含有微量小分子杂质的有效方法，所以不能简单地用质谱法来判断样品的纯度。

（4）核磁共振波谱技术（NMR） NMR 的灵敏度在四大光谱技术中是最低的一种，即它对样品中微量杂质的检出能力也是最低的，因此它对样品的纯度要求不高。但 NMR 技术中给出的信号分辨能力比红外光谱法要好，某些杂质的存在，在 NMR 法常规分析的碳谱和氢谱中，可很容易识别而排除其对结构解释的干扰。达到红外光谱纯度的样品，一般能满足 NMR 分析的要求。适当选用溶剂，避开溶剂峰对样品的干扰和采用超导高场仪器，对 μg 级的样品，也可给出有用的 NMR 信息[14]。

六、元素的组成分析与分子结构分析

样品中各组分的结构与成分分析是剖析研究的核心，它包括提供每个组分中原子的种类，原子在分子中的状态，分子的结构，以及各种元素和分子的含量等信息。

（一）元素的组成分析

元素的组成分析最主要的手段是原子光谱法 如对固体样品快速、直接定性测定的 X 光荧光光谱法（XFS），电子 X-射线能谱法（EDAX）等。由于现代原子光谱技术的发展，使许多组成复杂的无机样品成分分析，成为简单的常规分析方法，在一般的剖析研究中已不是很困难的课题，只是对一些特殊材料的超微量元素分析，如电子与超导材料中的掺杂元素分析等，近年来仍有许多新技术出现。图 1-1 是一些高灵敏度分析方法的最低检出限。

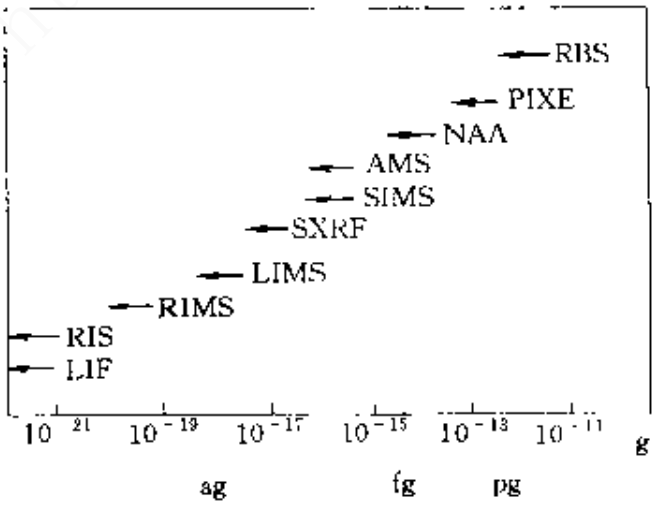


图 1-1 高灵敏度分析方法检出限[1]

LIF—激光荧光光谱；RIS—激光共振电离光谱；RIMS—激光共振电离质谱；LIMS—激光电离质谱；SXRF—同步加速器 X-射线荧光光谱；SIMS—二次离子质谱；AMS—加速器质谱；NAA—中子活化；PIXE—质子 X-射线荧光；RBS—辐射反散射能谱

有机化合物中的C、H、O、N等元素的分析已摆脱了繁琐的手工操作，实现了仪器自动化，已有许多型号的商品仪器出现，可在数分钟内，对小于1mg的试样，同时给出C、H、N等几种主要元素的相对含量，其相对偏差低于0.5%。对有机化合物中含有的杂原子分析，也可采用各种原子光谱法。

（二）原子在分子中的状态分析

原子在分子中的状态，如价态、相态及彼此的结合形态等的分析，在某些科学技术领域中有着很重要的意义。如不同价态的钒，在催化剂中有着完全不同的催化活性；不同价态的砷，在环境与生态中的毒性差别悬殊；不同的相态与晶态的化合物，有着完全不同的物理化学性质，如纯铁有α、β、γ、δ四种不同的晶态，只有α-Fe有磁性；Al_2O_3也有α、β、γ、δ等不同晶形，其中α-Al_2O_3又称刚玉，其硬度仅次于金刚石和SiC，而γ-Al_2O_3则是活性很大的催化剂载体。

分子中原子的状态分析方法有电子能谱法（ESCA），X-射线衍射法（XRD）和红外光谱法（IR）等。电子能谱法中的X光光电子能谱（XPS），是测定分子中原子价态最常用的方法。XRD则是给出化合物相态与晶态信息的最佳方法，而化合物的晶态和相态与元素的类型、在化合物中的状态等有密切关系。红外光谱法对许多无机化合物中非金属成分的阴离子，可给出较准确的结构信息。对溶液中的阴离子种类与含量的分析还可采用离子色谱法（IC），其特点是用量小，灵敏度高，对混合物中共存离子的干扰分辨能力强。此外，经典的化学点滴实验，对某些阴离子的鉴别仍然是简佳和特征的方法，如卤素离子、硫酸根、碳酸根等的鉴定。

（三）有机分子的结构分析

早期的剖析方法主要采用有机官能团反应和元素的定性定量分析，由于消耗样品多，实验手续繁琐，提供的结构与成分信息不准确，目前已很少采用，有时仅作为一种辅助手段，提供一些旁证数据。随着现代分析技术的发展，剖析研究的主要手段已由仪器分析所取代。虽然许多仪器分析的专着中，介绍的分析方法都可以为剖析研

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

接测定固体样品的 NMR 仪器已有很大的发展，但是它的灵敏度和分辨率还远比液体高分辨 NMR 要低。虽然高场 NMR 仪器的灵敏度已有了长足的进步，微克级的样品有可能提供出有用 H 谱信息，数十微克的样品可以给出 ^{13}C 和 2D 的信息，但是仍需较长时间的累加信号和数据处理，因此在各种谱学方法中，NMR 的灵敏度最低与分析速度仍是最慢的一种，限制了它与其他方法的联机应用和在线分析应用。

4．紫外、可见与圆二色光谱

紫外光谱反映分子中价电子跃迁的特征，主要适用于含共轭双键的分子，特别是芳环，杂环和稠环化合物，它给出的结构信息通常只是宽而钝的几个峰，难以表述有机分子复杂的结构规律，而且给出这部分信息的可靠性与严密性，也难与 NMR 等波谱方法相匹敌。因此它在结构分析中的实用性和重要性已日趋降低。它的突出优点是灵敏度高，不耗费样品。在微量样品的分离中，它经常被作为跟踪某些组分去向的“眼睛”和作为定量分析的工具。至今它仍然是液相色谱仪器中最主要的检测器，对大多数芳烃化合物的检测灵敏度可达 ng～pg 数量级。

可见光谱主要用于染料、颜料、天然物中的有色物质和某些无机、络合物等的分析。它是早期比色分析斑点实验、官能团反应定性分析等的基础。它与紫外光谱法相似，给出的结构信息只有简单的 1～2 个峰，不能准确地表征有机物的复杂结构。而且许多显色反应的灵敏度和专一性受试剂与操作条件的影响，很难作出正确的判断。当混合组分共存时，生成颜色的加合性也可能导致错误的结论。它主要用于有色样品的检测。

但是由紫外和可见光谱数据在结构分析中，投了关键一票的例子也是有的，如 Cushman[16]，在用 NMR，MS 和 UV-Vis 联合鉴定一个合成产物的结构，他由负离子 FAB 数据认为结构应为图 1-2（b）$[C_{22}H_{16}O_{10}-1]^-$，而正离子 FAB 却又支持图 1-2（a）的结构，即 $[C_{22}H_{14}O_9+1]^+$。两者分子量相差 18，即相差一个 H_2O 分子。NMR 谱图表明分子中有三个相同的芳环，又支持（b）的结构，结果使

Cushman 得出错误的结论，认为（b）的结构是正确的，质谱中 FAB 正离子的数据，他解释为图 1-2（b）在 FAB 质谱过程中脱掉一分子 H_2O 生成的。

但是该文中的实验部分列出了该化合物的 UV-Vis 数据，有 3 个吸收：312nm（9925），412nm（3415），553nm（10460），这个重要的数据未能引起作者注意。显然这组数据有力地支持形成醌结构的图 1-2（a）结构的可能性，在图 1-2（h）中，结构由于三个芳环不能互相共轭，所以不可能出现有很大吸收和消光值的 553nm 吸收峰。FAB 负离子谱的数据，可解释为质谱过程中加合一分子水的结果；而 NMR 谱中 3 个等价的芳环则可能是由于图 1-2（a）中 OH 中的质子发生快速转移达到平均化的结果[1]。

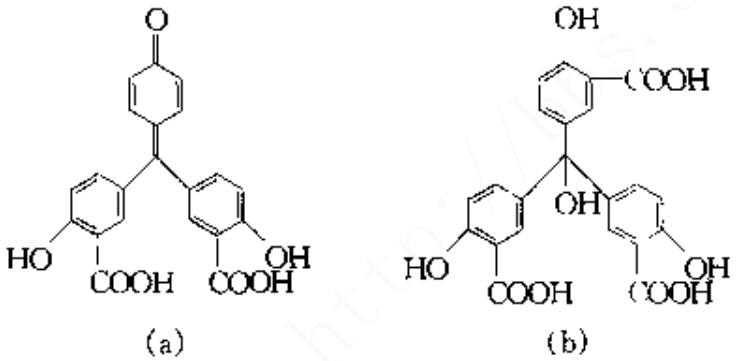


图 1-2　一种三芳甲烷染料的结构互变解释

旋光光谱（ORD）和圆二色光谱（CD）是测定一些天然和生命化学物质中分子具有光学活性的有效方法。当分子中含有不对称的手性碳原子时，使分子出现不同的空间构形和构象，在偏振光的照射下，表现不同的旋光特性，通常用左旋（L 或 −），右旋（D 或 +）和消旋体（DL）来表示。不同的旋光性物质常常有完全不同的生理活性。因为平面偏振光是由左右圆偏振光叠加合成的，如在光路中加上交替产生左右偏振光的装置，测定分子在左右两种圆偏光中的消光系数之差，即为圆二色光谱。由此可见 ORD 和 CD 光谱都是表现分子旋光特性的光谱方法。当分子具有清晰的紫外吸收带时，可采用 CD 光谱法，而对在 UV 光谱中无吸收带的醇、胺、醚等类化合物，用 ORD 比用 CD 更合适些。图 1-3 为一种胆甾醇的 UV 图和 ORD 图比较，可见 CD 比 ORD 更容易辨“隐蔽”的峰，而 ORD 可给出远程

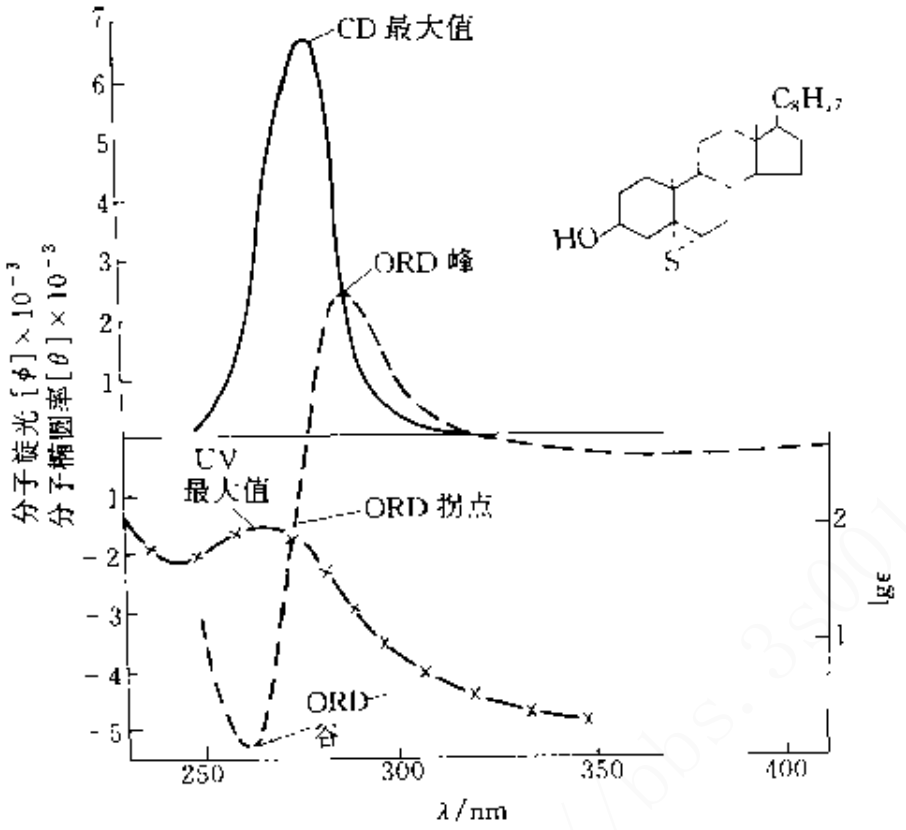


图 1-3　3β-羟基胆甾烷，5α，6α-环
硫化物基因偌跃迁 UV、CD 和 ORD 谱
CD—圆二色光谱；ORD—旋光光谱

发色团的信息。CD 和 ORD 也是生物大分子的二级结构分析，如测定螺旋、折叠、卷曲和无规等构型有效的方法之一。

表 1-2 对几种结构分析的谱学方法特点，应用范围等作了概括和比较。

表 1-2　几种主要谱学结构分析方法比较

分析方法	^{13}C-NMR	^{1}H-NMR 分析	IR 光谱分析	质谱分析
原理	磁场下的^{13}C由于 Zeeman 效应分裂成 2 个能级。观测低级的自旋核吸收照射的电磁波而向高能态的跃迁	磁场下的 1H 核由于 Zeeman 效应分裂成 2 个能级。观测低能级的自旋核吸收照射的电磁波而向高能态的跃迁	样品经红外辐照后，测定在分子振动中能引起偶极矩变化的那些振动产生的吸收	样品经电子束轰击产生电离，在电磁场下，由于质量(质量/电荷)的不同而使不同离子得到分离并测定其离子质量

续表

分析方法		^{13}C-NMR	^{1}H-NMR 分析	IR 光谱分析	质谱分析
定性	定性基础	(1)分子中^{13}C核由于结合状态不同显示不同的化合位移； (2)能得到^{13}C核与^{1}H核的自旋偶合的相互作用而造成有裂分的图谱从分裂峰数可确定^{13}C核的类型	(1)分子中的^{1}H核由其各自磁场环境的不同而显示出特有的化学位移； (2)^{1}H核与其相邻官能团中^{1}H核的自旋偶合作用显示裂分的图谱从分裂峰数能确定与^{1}H核相邻官能团中^{1}H数及其类型	各官能团有其特定的波长范围，并且用所谓的“指纹”区域内的峰来鉴定各种化合物	由电子轰击产生各种离子，其质量/电荷(m/e)和离子的相对强度在一定测定条件下是分子所固有的特征
定量	检测限度	1mg/0.5ml	(mg～μg)/0.5ml	mg～μg	间接进样：1ng 直接进样：1pg
	利用范围	^{13}C核的位移范围 δ300	^{1}H的化学位移 δ15	波数范围：4000～400cm^{-1}	质量数：1～10000 Da
	定量分析基础	吸收峰面积与共振核浓度成正比	吸收峰面积与共振核浓度成正比	logT（透过率)和浓度成正比	质谱峰的强度与浓度成正比
	定量范围	1%～高浓度(低浓度时要多次累加)	1%～高浓度	1%～高浓度	间接进样(ng) 直接进样(pg) GC/MS 10 ^{13}g
	精确度(%)	约 10	2～5	1～5	5～10
	测定时间	几分～几十小时累加	几分～十几分	几秒～几分	几秒～几分
	形　态	液体、溶液	液体、溶液	气、液、固体	气、液、固体
	用样量	0.5～5ml	0.1～0.5ml	mg～μg	液体(μl)，固体(μg)

5. 借助化学反应对有机物的结构鉴定[2,3]

虽然现代仪器分析方法已在剖析研究中占据了主导地位，但是不应否定和忽视化学反应在剖析中的作用。一些经典的化学反应对某些物质的定性鉴别有时仍是快速、经济和准确的方法，广泛用于一些有机物的鉴定。用简单的化学反应，如降解、热解、化学衍生化反应等，使某些物质变成容易测定的形式，或提高化合物的稳定性，检出灵敏度等，再与相应的仪器分析方法相配合，常常可简化实验程序，

提供更多、更准确的结构成分信息，亦受到许多剖析工作者的重视。

（1）化学降解法　对材料和商品中的高聚物，生命科学中的一些大分子等直接用仪器分析作结构测定，通常是很困难的，为此可通过一些简单的化学反应使其降解为相关的小分子化合物，再进行分离和作结构分析。常用的化学降解法有以酸、碱、水和某些化学试剂共存时的溶液降解；在某些化学试剂共存时的高温、高压熔融降解；以及某些生化大分子，如多糖、多肽类选择性的酶化学降解等。化学降解与热解方法比较，其优点是降解生成产物的结构与成分是确定并可以预测，一般受操作条件影响较少，可用于准确的定性与定量分析。化学降解法在复杂有机物分子的结构分析中，应用的成功示例是在染料剖析中使染料分子中含有的酰胺基、偶氮基发生降解。通常与某些还原剂，如保险粉、锌粉、氯化亚锡等共存时生成低分子的芳胺，通过分离并再借助其他仪器分析方法进行结构分析[1]。高分子聚合材料中的交联聚合物，缩聚物等，如醇酸树脂、聚氨酯、聚酰胺聚酯、脲醛树脂等的结构分析，有时需要对其中的各种中间体作出准确的判断，采用化学降解法，使其分解成简单的小分子中间体，再进行分离与鉴定，可给出满意的分析结果。生物大分子的降解通常采用专一性强的生物酶，如专用于糖类大分子水解的解糖酶，用于多肽水解的蛋白酶，以及只使某些特定肽键断裂的选择性内切酶等，已成功地用于分子生物学中一些生化物质的结构分析。

（2）热解法在高聚物与大分子剖析中的应用　采用热解法使一些高聚物裂解成相关的小分子，再通过气相色谱进行分离和鉴定，是高聚物剖析中重要的技术之一。这种方法的特点：一是取样量小，取数mg级材料，即可进行分析；二是对聚合物中的一些助剂、填料可不经分离而直接进行热解，通常不影响分析结果；三是定性方便，速度快。除了用类似的聚合物作同时裂解，对照其指纹色谱图解析，还可直接与结构分析的仪器，如质谱、红外等联用。PGC/MS、PGC/FT-IR皆已出现商品化的仪器，可对热解产物快速、直接进行定性鉴定。热裂解法的局限性是方法的重现性较差，各种实验条件，如裂解方式、裂解温度、样品用量等仪器与操作条件对实验结果的重现性影响

较大，不同的实验室和分析者的实验结果之间的可比性较差。各种实验条件对图谱的裂解规律的研究以及图谱的标准化研究尚有不少的技术难题待解决。目前主要用于选取标准样品，在基本相同的实验条件下与未知样品同时实验，比较其裂解指纹谱来进行定性鉴定。

（3）化学衍生化法　化学衍生化方法曾经是鉴定有机物的经典方法，已有许多收录各种衍生物物理常数的手册、辞典与大全等工具书出版。贝尔斯登的有机化学大全是查阅有机化合物数据最大的有机化学全书。利用这种方法来鉴定有机物，需要娴熟的有机合成技术和较长的实验周期。在仪器分析已经可快速、准确地提供丰富结构信息的时代，利用合成衍生物鉴定有机物的方法已失去其重要性。但是利用化学衍生化使某些化合物改性以有利于采用仪器分析方法，还被普遍地采用。例如对含羟基、羧基等热不稳定的化合物使之醚化、酯化、硅烷化等衍生化生成热稳定性好，易挥发的衍生物，而有利于GC和GC/MS分析；对在GC法电子捕获检测器不灵敏的化合物，可作成氟乙酰化产物，提高其检测灵敏度；或者衍生化生成含荧光的化合物，提高在HPLC法在荧光检测器上的灵敏度。

七、推测结构的确认

尽管综合考虑了各种波谱数据与理化性质推测出最可能的结构，仍可能存在某些差错，这可能是由于：①剖析过程中分离出的样品纯度不够好，因此给出某些错误的结构信息；②实验中选用的仪器、方法可能有一定的局限性，给出的信息可能不够完整和不够准确；③剖析工作者的经验、水平不同，也可能导出某些错误的结论。为此通常需要对剖析推测出来的结构再作进一步确认。确认的方法可选用合成标准样品，作类似的波谱分析，或从文献中查找标准谱图、标准数据，与未知谱图数据作全面比较，以作出最终确认。

八、样品中各组分的定量分析

在某些样品的剖析研究中，不仅要求提供样品中各组分的组成结构，而且还需要提供各组分的准确含量数据。这对某些新产品的开发研究，天然资源的利用，产品质量控制，科研中未知现象的观察与解释等是很重要的。

样品中无机组分的定量分析，经常与定性分析过程同时提供出来，如 ICP-AES 法等。样品中有机组分的定量分析则需要选择专门的方法。因为在剖析的分离过程中，主要的目的是分离制备各组分的纯品，供结构分析用，这与定量分析的要求有所不同，一般不强调分离过程的收率及定量的精度，主要关心样品的纯度。对各组分的定量分析，只有在完成各组分的结构分析后，才有可能选择适宜的分析方法作出定量分析。某些组分的定量分析还要求提供相应的合成标样或纯品，制作标准曲线，才能完成其定量分析。因此要提供一个多组分样品中各组分的定量分析数据，有时尚需开展一定的研究工作，寻找适宜方法和完成一系列的条件选择等。许多波谱和色谱方法都可作为定量分析的方法，这在许多分析方法的文献中已有较详细的介绍。

一些商品的剖析，并不要求非常精确的定量分析结果，采用柱色谱法，以不同的溶剂作梯度淋洗，收集各馏分除去溶剂后，用重量法计算各组分的相对含量，一般可满足新产品研制参考的要求。

九、非均一体系样品中各组分的分布分析

著名的美国分析化学家 Laitinen 把分析化学称为对物质的化学表征和测量的科学。这种表征与测量不仅从整体的结构上进行，对非均一体系的样品还要求从空间分布的不同层次，如微区、表面、断层等进行分析，这在材料科学中尤其具有重要的意义。

（一）整体分析

整体分析（bulk analysis）是严格按照分析取样方法，所取样品对原样品有很好的代表性，分析的结果反映样品中各组分的平均含量，采用的分析方法如前节所述的原子光谱、分子光谱和色谱等分析方法。

整体分析属破坏分析方法，对非均一体系的微量样品及样品中的微量成分分析，给出的数据可能不具有代表性，不能对物质性能作全面正确的表征。

（二）微区分析

所谓微区分析（micro area analysis）通常是指对直径在 100μm 以下样品的颗粒的分析。实现微区分析的主要途径是采用高能量的粒子

束，如电子、离子、光波等，经聚焦照射到样品的微小区域，获取原子、分子等结构成分信息。因此又称微束分析（micro beam analysis），微探针分析（micro probe analysis）。这种技术在复合材料中的成分分布分析，材料中微小区域的污染、掺杂分析，法庭科学中微量物证分析等有着重要的意义。微束分析的空间分辨率，即采样的微区大小，主要由粒子束的“束斑”大小决定的，而粒子束的“束斑”又是由粒子的能量和“波长”决定的，所以高能量的粒子束斑，如X光束，空间分辨率可在1μm以下，而较低能量的红外光，束斑则在5μm以上。

1. 微电子束分析

即电子探针分析（electron probe analysis，EPA），除了专用的电子探针仪外，通常作为电子显微镜的附件，是目前应用最广泛的微束分析技术。它的基本原理是利用高能电子束，激发样品中原子的内层电子，测定伴随电子跃迁发出的X光荧光的能量（称X光能量色散谱，又简称“能谱”，EDAX）或波长（又简称“波谱”，EDWX）。EDAX法主要用于微区样品中的元素快速定性和半定量分析，EDWX法主要用于微区成分的定量分析。由于样品不均一分布，选区误差较大，所以影响EDWX分析的精度，它的分析速度慢，应用比能谱法要少。

电子探针分析的空间分辨率也只有1μm附近，即探测的微区的最小面积直径和深度约为1μm，虽然电子的能量可通过改变加速电压，使电子显微镜的光学分辨率，达到几个Å，由于高能电子束照射样品时，穿透能力达1μm深度，同时电子束受样品中的各种原子的散射，使电子束在样品内部扩散直径又达1μm，实际上获取的微区X光信息，仍扩展到直径1μm附近。EDAX法的灵敏度，对周期表中大多数元素为mg/g级，轻元素的灵敏度低于重元素。

2. 微离子束分析

微离子束分析中最重要技术是扫描质子探针（SPM）和二次离子质谱探针（SIMS）。SPM技术是在专用的加速器内，将质子加速到2～8MeV的高能量，经离子光学系统聚焦到μm级的束斑，照射到

样品上，测定样品中各种元素被激发出来的特征 X 光荧光光谱，其灵敏度为 PPM 级。广泛应用于生物医学、材料科学和地学中微量元素的分析。我国也已建成世界水平的 EPN 装置，并投入运转使用。二次离子质谱法作为电子能谱仪（ESCA）的组成部分之一，已实现商品化，其特点是可以测定元素周期表中所有的元素及共存的同位素比例，具有很高的灵敏度和质量分辨能力，其检出下限可达 fg 级（10^{-15}g），已成为一种实用分析技术。

3. 微光束分析技术

微光束分析是正在发展中的微区分析技术。其中以激光作光源，具有高的光通量和单色性，利用各种能量、各种波长的激光束与物质的相互作用，产生吸收、散射、发射、电离、光声、光热等效应，建立起现代激光分析的新体系。激光共振电离光谱（LRIS）和激光荧光光谱（LIF），是现代分析技术中最灵敏的方法之一，最低检出量达 ag 级水平（10^{-21}g）[1]，各种激光束斑的直径均在 μm 级，是微区元素分析的理想方法。

另一种微光束分析法是最近兴起的同步辐射 X 光荧光探针（SXRF）技术。具有当代国际水平的北京正负电子对撞机（BEPC）的建成与投入运行，为我国高能同步辐射 X 光荧光光谱分析提供了新的光源。这种光源具有高的光通量，频带连续可调，光的准直性好，束斑直径可缩小到 0.1～1μm，灵敏度可达 μg 级，可用于一些特别微小样品中的痕量元素分析。

当采用长波的红外光源作微束分析时，可提供微区样品的分子结构信息。在傅里叶变换红外光谱仪的基础上发展起来的 FT-IR 显微镜，其空间分辨率约为 5μm，检测量下限可到 ng 级。近年来 Bruker 公司推出的 FT-Raman 光谱仪附带的 FT-Raman 显微镜，与红外显微镜给出的分子光谱信息互相补充，为复合材料的微区分析提供重要的分子结构信息，因这两种微区分析方法是提供分子结构组成信息，因此又称为“分子探针”。

微区分析的特点首先是一种原位（in situ）分析方法，可直接对显微镜下感兴趣的部分进行分析，而且通常还可同时给出样品的形

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

外，主要与样品的吸收系数、厚度、密度、比热、热导系数等相关。得到的光声光谱非常类似于红外吸收光谱。

3. 拉曼光谱法

给出分子的散射光谱信息，更适用于表面分析。FT-Raman 仪器及其显微镜的商品化，使拉曼光谱的分析速度，灵敏度等皆有了长足的提高，可以预料它们在表面分析中将发挥更大的作用。表面增强拉曼光谱（surface enhanced Raman spectroscopy，SERS）可给出表面单分子层的分子结构信息，其灵敏度可达到 μg 级样品。

（四）空间分布分析

空间分布分析是在样品的二维和三维空间中进行立体的微区分布分析，以揭示物质空间分布的规律性并解释材料某些宏观性质、特点等的差异。显微分析方法的发展，可提供样品微区的成分结构信息，计算机控制的自动扫描和数据的自动采集处理，特别是现代图像处理与分析（image process and analysis）技术，为空间分布分析提供了快速、准确、直观的表述形式，已成为材料科学重要的研究手段。这种分析通常是在计算机和步进马达驱动下作 x-y-z 不同空间方位的扫描分析，来实现元素与化合物的点分布，线分布，面分布，深度和断层分布等不同层次的分析。扫描方式又可由样品在 x-y 方位的步进扫描和光束扫描两种方式结合起来实现。分布分析通常给出的信息不是一组数字而是直观的元素或化合物的分布图，如三维等高线图，三维波浪线图等皆可给人以直观、明确的效果。许多显微分析仪器和表面分析仪器如 SEM/EDAX，ESCA（SAES），FT-IR 显微镜，FT-Raman 显微镜等皆可配备自动扫描与图像处理和分析的软件，提供样品成分的空间分布二维、三维图像。图 1-4 为红外扫描显微镜给出的一种复合材料的断面成分分布红外图。

（五）动态与时间分辨分析

分析化学中通常提供的信息是静止过程的始态（原料）或终态（产物）物质的表征与测定信息，这种“算总账”的办法固然可提供一些重要的信息，如能在变化的过程中间，及时地提供物质变化的信息，对指导某些科学研究过程可能是更重要的。这就是动力学研究中

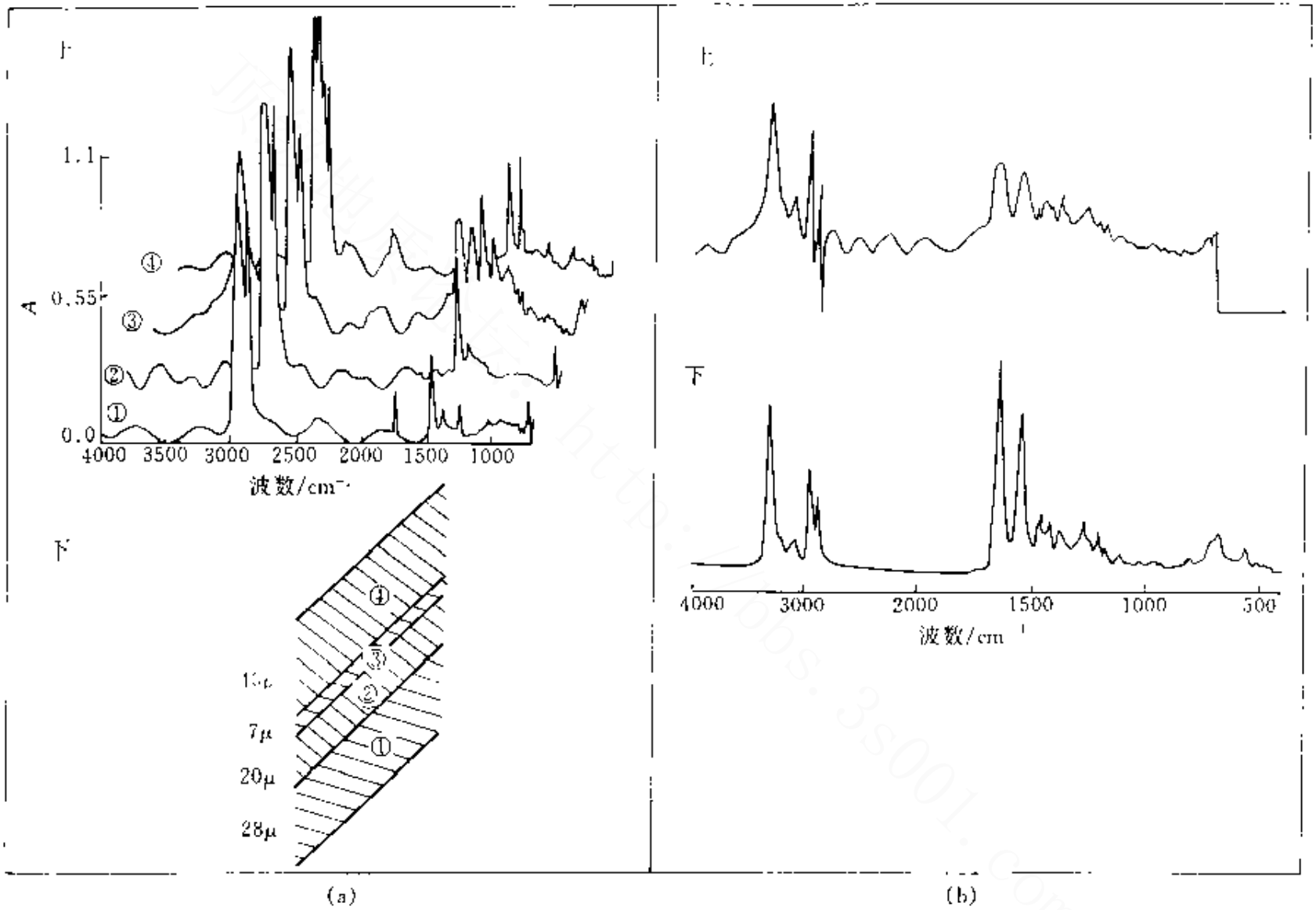


图 1-4　用红外显微镜对一种复合材料的剖面分析

(a) 下为材料剖面，上为四层不同材料的红外图；(b) 上为第三层材料的红外图，下为检索得到标准图，结果表明为尼龙

分析化学的任务。某些物质的变化可能在瞬间过程中，如化学发光、磷光、荧光、自由基等的寿命也是某些物质的重要特性参数，根据物质变化过程的速度，可选择相应时间分辨的仪器和方法，可实现从 s 到 ns 以及更短时间周期中物质的变化信息。时间分辨参数的引入，使一些物质的分析灵敏度和选择性皆可能进一步提高，如激光荧光时间分辨分析，对某些元素可达 fg/ml 的水平。其时间窗口的分辨能力可达 ns 级，现代傅里叶变换光谱技术的发展，如步进快速扫描的 FT-IR 仪器，扫速可到 60 次/s，已成功地用于电化学、光化学和催化过程中的动力学过程研究，获取 μs～ns 级的时间分辨光谱信息。

第四节　剖析与合成、加工、应用研究的关系

对一个未知样的剖析，在完成了各组分的分离、结构与成分含量分析之后，一般认为已圆满地完成了剖析任务。作为剖析研究成果，除了提供样品的结构表征与成分的测量信息外，至多还可以把分离、结构分析和定量测定的方法与数据予以总结，写出几份研究论文与报告，除此之外分析者中很少有人去进一步注意和研究这些信息的实用价值，以至于使一些可能即将到手的重要研究成果半途而废。这些信息可能直接涉及到为某些天然资源的开发利用作决策的依据；或者是对某些重要科学现象作出科学的解释和某些规律的揭示；或者是产业开发部门为某些重要产品的开发、国产化研究中迷途指路的航标。假如剖析工作者对样品的来龙去脉及目的意义弄清楚后，就可积极、主动地设计一些实验方法，去捕捉、考证某些特别信息，细心观察分析中的现象与总结这些数据的规律，一些最重要的结论可能就会把握在分析者的手中，因而可从根本上摆脱分析者历来习惯的只是坐在“化验室”，对来样提供一分“化验单”的被动工作方式，特别是在新产品的开发研究与国产化研究工作中，剖析给出可靠的结构与组成信息，再通过专利查寻，可有效地鉴别专利情报的真伪，避开专利的保护范围，通过自己的合成与加工工艺研究，一项新产品可能应运而生。通过合成、加工以及试制品的应用性能测试研究，又可进一步检

验剖析研究提供的信息是否准确与完整，必要时可能需要重新对原样品中某些特别组分再进行分离、鉴定与定量测定。因此剖析是与合成、加工及应用研究紧密相关的一种交叉学科，是与科学和生产实践关系紧密的一种分析技术。

剖析虽然是现代分析科学中的一个分支，但在大多数实业家心目中的地位，远高于一般的分析测试，这是因为剖析经常与某些商品生产的专利技术、新产品开发和企业的经济利益密切相关，但是由于它与知识产权的敏感关系，许多论文报告中尽量避免使用“剖析”的词条，许多刊物也不愿刊登有关剖析方法与成果的文章。所以正确理解和运用这种技术，并在科研、国防和经济建设中发挥它的独特作用，是很重要的。

1. 在新产品开发研究中的作用

可以直言，剖析研究经常与新产品的开发密切相关。广泛的查阅国内外的专利文摘，从中得到启迪，这在新产品的开发创新研究中是十分重要和无可置疑的事情，据悉在国外一些大的产业公司内，利用剖析技术密切注视同行业市场的最新商品结构和成分信息，了解同行的研究动向，最新技术成就，以确定自己的研究方向，与查阅浩翰的专利文献相比，去伪存真，将有事半功倍之效。如我国的一些染料品种就是在剖析基础上研制成功的。

2. 在引进技术的消化与国产化研究中的应用

引进专利制造技术和与它配套的原材料的消化和国产化研究，在当前尤其具有迫切的意义。通过剖析研究，了解各种进口原材料的结构、组成，寻找国内合适的同类产品，或者从国外其他厂家引进同类（种）产品，有利于国际竞争，可获得很大的经济利益。如我国的一个大型钢铁公司从国外进口的轧钢机械，采用易耗的固体自润滑轴承零部件，经作者剖析后对其制造工艺与配方加以改进，研制成的新产品荣获我国发明“金龙奖”。

直接取材于市场上流通的优质商品进行剖析、对许多仅以配方为技术的产品，直接进行复配，是快速开发产品的捷径之一。市场上流通的大多数商品的制造技术，其工艺、原料与配方则大同小异，多为

已公开的专利与文献资料，因此受保护的仅仅是“商标”牌号权益。通过剖析弄清其商品的产权保护范围，可以直接推出新牌号的商品。

3. 在商品质量检验中的应用

产品在出厂前的结构、成分、性能检验是保证产品质量的最重要程序。一些工业产品的系统分析方法专著和文章，常有出版发行。产品的最终质量检验，对检查工艺过程中是否有计量错误，寻找产品质量性能出现问题的原因等都是很重要的。这种定性鉴定任务并不困难，而更重要是各组分分离与定量测定。

在流通领域中的假冒伪劣商品历来是屡禁不止的。对于那些只以包装为掩盖的假冒商品，有经验的商检和商业人员一眼可以揭穿。但对一些结构成分不同的商品，必须借助于剖析和分析技术来识别其真伪。利用剖析技术使国内外市场上的假冒伪劣商品曝光，更是不乏例举。如有一次从国外进口一批辛醇，按合同应提供直链的正辛醇，但外方却用有侧链的异辛醇顶替，用这种辛醇制造的邻苯二甲酸酯是一种除草剂做成的农用塑料薄膜，导致大面积的农作物死苗事故。经我们用红外光谱与色谱分析提出确切的分析数据，逼迫外方给于了应有的经济赔偿。又如通过剖析发现掺了回收废旧塑料的聚乙烯，造成加工材料的强度下降，掺了菜子油的桐油，成了永不干涸的桐油、掺花生油的香油，甚至掺敌敌畏的“茅台酒”等，无一不在剖析技术面前显出原形。

4. 环境保护中未知污染物的剖析研究

在一些复杂的环境污染物鉴测分析中，对污染物种类的定性鉴别，可以追溯污染源来之何方，以做到从污染源头上进行治理与控制。作者曾对某潜艇舱中的气体进行采样分析，发现含有过量不饱和烷烃和硅烷气体，由此揭示了烯烃引起人的末稍神经系统疾病和硅烷气体引起电机电刷严重磨损的原因，并为降低潜艇噪音提出一项重要措施。

5. 法庭科学物证鉴定中的应用

为各种案情分析提供可靠的物证鉴定，这一方面的例子已为人们所共知，并形成法庭科学中一门特殊的分支——物证鉴定科学。

6. 在考古学中的应用

著名的长沙马王堆出土文物中防腐剂、各种织物及颜料的剖析，曾为我国古代灿烂的科学技术与文化提供了有力的证据；采用质子荧光和X光荧光方法对两千多年前的越王勾践的宝剑和吴王夫差的矛进行了分析，揭示了我国古代冶金史上的辉煌篇章；另一个有趣的示例是前几年在德国出现一起“希特勒日记”伪造案，德国博物馆曾以90万马克收为“历史珍品”，但通过剖析日记本封背用的浆糊发现，系20世纪60年代才推出的聚乙烯吡咯烷酮类化学浆糊，使此案不攻自破。

7. 剖析对保护知识产权的贡献

在现代科学技术竞争激烈的时代，剖析技术对保护知识产权同样可以发挥独特的作用。通过剖析竞争对手的产品，可发现你的专利技术或产品的知识产权是否被侵犯。在知识产权的法律之争中，剖析可提供可靠的法律物证依据。

8. 剖析的局限性

应当说明，剖析并不是包治百病的万能药，在剖析研究中也没有“常胜将军”。任何“高明的”剖析专家也会遇到有解决不了的“复杂体系分离”和“复杂结构鉴定”的难题。即使剖析结果是很完整、很成功，也可能无法完全制成预期性能的产品。这可能是因为：第一，剖析的样品中，某些关键的组分由于合成、加工或贮放过程中已经发生了变化或完全消失，剖析中很难从产品中得到其准确的信息，如高分子材料中的某些聚合引发剂、交联剂等，在合成、加工过程中已发生了化学变化或已消失。第二，剖析技术与水平所限，某些微量组分可能在分离中丢失，或得到的纯品纯度不够，提供信息不够准确，导致结论有误，或是采用仪器方法的灵敏度、准确度不够高，给出的结果不够全面。第三，许多产品的性能还受其合成、加工工艺的限制，得不到预期质量的产品，特别是在复合材料、高分子材料的研究中，产品的性能受其合成、加工工艺的影响非常大。如聚合物的结构规整度、支化度、分子量的分布，链段序列结构分布，聚集态结构中结晶状态，取向情况以及加入助剂在整体中的分布、微区结构等对材料的性质皆有很大的影响，而这些结构信息很难完全通过剖析研究全部弄

清。在某些中医药用植物中对临床有生理活性的物质分离与结构分析研究，有时发现在分离得到各纯组分的临床生理活性反而降低或消失了，而只有处于混合状态时才有效果。这可能由于人体和动物体中复杂的生理过程出现“配伍增效”或“配伍禁忌”的现象。所以剖析研究，尽管是获取科技信息的一个很重要、很有效的手段，在现代科学技术与国民经济的各个领域中都已发挥了很大的作用，并有着广泛的应用前景，但是在解决一些重大工艺技术难题中，仅靠剖析技术是不够的。现代科学技术的发展，在各种专业技术向高精尖方向发展的同时，各种技术的相互交叉，发挥多学科的综合作用将有助于许多重大科学技术问题的突破。

参 考 文 献

1 高鸿主编. 分析化学前沿. 北京：科学出版社，1991

2 杨锦宗编著. 染料分析与剖析. 北京：化工出版社，1987

3 朱善农等编著. 高分子材料剖析. 北京：科学出版社，1988

4 洪少良编. 有机物剖析技术基础. 北京：化工出版社，1988

5 Haslam J，Wills H.A Identification and Analysis of Plastics. 2nd E. S. P London：1972

6 Rosen M. J. Systemic Analysis of Surface Active Agents. Inter. Pub，2nd，1972

7 中国光谱专业委员会. 分析样品的预处理. 北京：中国光学会，P327～352，1985

8 E.Reid. Trace Organic Sampling Handling. Cllis Horwo，1981

9 Waters Vsp. Patent No. B22/Nov，1982

10 翟慧生，朱晓民，王敬尊. 分析化学. 7，803，1992

11 王敬尊. 感光材料. No. 2，14，1988

12 B. S. Middleditch. Analytical Artifacts. E.S.P.AmsT：1989

13 王敬尊，翟慧生. FTIR 技术与应用文集. 北京：中国光学会，1991

14 王敬尊. 分析测试学报. 9，2，21，1990

15 L. J. 贝拉米. 复杂分子的红外光谱. 黄维垣，聂崇实译. 北京：科学出版社，1975

16 M. Cusham. Tetrahedron. 46，1491，1990

17 刘世宏，王当憨，潘承璜. X射线光电子能谱分析. 北京：科学出版社，1988

第二章　复杂样品的分离与纯化

第一节　引　　言

化学作为物质科学的重要使命就是发现与创造各种新物质，分析化学则是对物质的性质与结构进行系统测量与表征的科学，在这种测量与表征的过程中，把各组分相互分离并纯化是最重要的环节之一。所以分离科学是分析化学最基本的一个研究领域，现代化学中的伟大成就，无--不与分离科学密切相关。

在分离科学中由于实验的目的不同，对分离的要求及采用的技术亦不同。以测定物质的结构和性质为目的分离方法，主要是为了得到纯的待测物质，通常注重样品的“纯度”，而不一定要求分离过程的高效率、高精度。当分离的目的是要求测定物质中某成分的含量时，则要求分离方法应具有高分离效率、高回收率和高精度等。对组分的纯度的要求，一般以不干扰定量分析为目标。此外由于分离的对象、规模各不相同，采用的方法、操作程序等彼此可能有很大的差别。分离方法的种类繁多，几乎涉及到物理、化学以至生物领域等多种学科。

在物理学领域中，力、电、磁、热等学科的理论都与分离科学密切相关。如以重力和压力为原理的沉降、离心、过滤等方法；以电磁为原理的电泳、电渗析、电解、磁选等分离方法；利用分子的热力学性质的气化、升华、蒸馏等分离方法；以分子动力学性质建立起来的分离方法如扩散分离，渗透与反渗透分离，膜分离等。

在化学领域中，利用分子的物性，分子量与分子体积，分子之间的相互作用原理等，如溶解、沉淀、溶剂化、重结晶等分离方法；利用物质分子间相互作用力的热力学与动力学性质差异而创建的现代色谱技术，则是分离科学中最活跃和最有成效的研究领域。气-液分配、气-固吸附和分配、液-液分配以及液-固吸附和分配等是构成现代色谱

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

这两种微量的概念，习惯上把微小含量如百万分之几以下的成分分析，称为“痕量分析”，把取样量在 μg 级质量，或 μl 级体积的分析称为‘超微量分析’。在一些特别领域中的样品，如法庭科学中的物证分析，则可能是样品的量足微量，而待测成分又是痕量的。完成这种样品的结构与成分分析的难度是很大的。由于现代仪器分析的灵敏度一般在 μg 级的范围，所以分离与实验的操作一般在 ml 和 μm 级的范围内进行。微量取样的实验操作减少了实验工作量和实验器材的消耗，但实验要求全部在微量技术下进行，必须严格防止微量组分的丢失和各种外来物对样品的污染。图 2-1 是以取样量和待测组分的含量两种相互关系为依据的分析方法分类[1]。

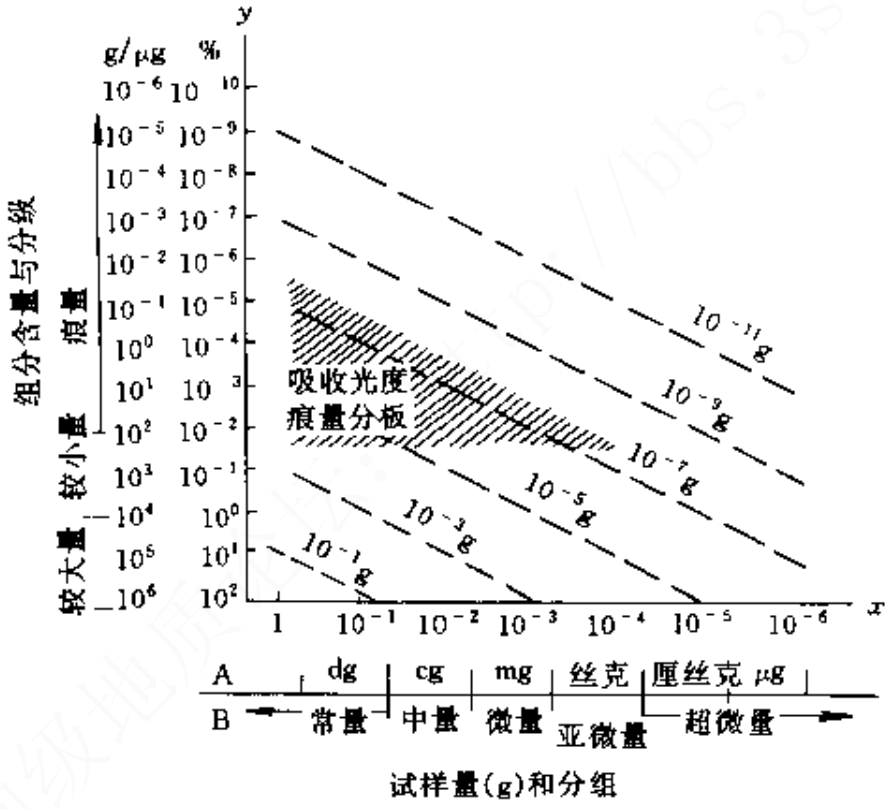


图 2-1　以取样量和待测组分的含量为依据的分析方法分类

由图可见，微量分析的范围，取样量为 mg 或 ml 级。如样品中待测组分的浓度在 0.1%～1% 范围时，相应含量为 μg 级。本书中所谓“微量分析”主要是指微量取样量的分析，如 μl 级的液体，μm 级的颗粒，μg 级的质量等样品的分析。

第二节　化学分离法

所谓的化学分离法是指化学实验中常用的一些经典分离方法，如蒸馏、萃取、重结晶等，这些方法的分离效率虽然不很高，但在分离研究中是不可忽视的方法。它不仅用于样品的预处理，使一些组成不均一的样品，作初步分离后形成均相体系，或使一些简单组成的样品，作到完全分离。同时也是消除样品分离过程中引入的杂质污染"后处理"常用的有效方法。

一、蒸馏与分馏

这是分离沸点和挥发度相差较大组分的有效办法，一些半微量的蒸馏装置可处理数毫升的液体。在样品量足够时，用蒸馏和分馏将各组分进行初步分离，是简便可行的。但对微量样品不易采用，因容器壁的粘附可能使样品受到严重损失。当样品中各组分的热稳定性质不清楚时，应尽量避免过高的蒸馏温度，以免引起某些组分因受热使结构组成改变。采用减压蒸馏可降低温度，但可能使一些易挥发组分损失掉。当样品的溶液中含有表面活性剂类物质时，蒸馏过程中因产生泡沫溢出使实验失败。此时可取尽量少的样品溶液，加入一团经过净化处理的脱脂棉（或玻璃毛），然后在液浴上蒸馏。水不溶性挥发油的分离还常采用水蒸气蒸馏的方法。

二、萃取与提取

这是利用物质在不同的溶剂中的溶解度不同和分配系数的差异，使物质达到相互分离和浓集的方法。半微量的萃取装置可用于处理数毫升的液体。微量液体的萃取也可在一个 10ml 试管内进行。在试管内加入样品 1～2ml 和萃取溶剂 1～2ml，振摇均匀，静置分层，用毛细滴管小心吸取上层或底层液体，经 2～3 次萃取可达到分离的目的。

萃取溶剂的选择，一般根据"相似相溶"的原理。适当改变溶液的 pH，有时可使某些组分的极性和溶解度发生改变。例如萃取分离含有羧酸、酚、胺和酮的混合水溶液，首先加入 $NaHCO_3$ 水溶液，用乙醚萃取，此时羧酸以钠盐形式留在水相中，其余三种组分都转到乙醚层；分出已醚层，加入 NaOH 水溶液，酚以酚钠形式进入水相，

乙醚层只剩下胺和酮；再向乙醚层加入 HCl 水溶液，胺以胺盐形式进入水相，这时只有酮仍留在乙醚层，于是四种组分得到分离。此外，萃取溶剂应选择毒性小、易挥发、易分层的溶剂，一般常用苯，乙醚，乙酸乙酯和丁醇等溶剂。

提取是利用不同的溶剂，从固体样品的基体中，使某些组分得到分离、浓缩。通常将固体基体尽量粉碎成粉状物，置于索氏提取器中（又称脂肪提取器），选用不同极性的溶剂，依次将样品中各组分提取并实现初步分离。例如高聚物与填料的分离，高聚物材料中微量助剂的提取与浓缩处理等。这种方法的缺点是所提取的组分始终处在溶剂沸点的温度下，可能引起一些热不稳定的组分变质。同时因抽提所用的溶剂量较多，在浓缩溶剂时，溶剂中的杂质也被浓缩，可能严重污染和影响微量组分的分离与纯化。微量样品的提取，可在 10ml 离心试管内加入数毫升的溶剂，搅拌、加热、超声振荡等，静置或离心取出上清溶液，经数次提取可以实现微量组分的分离。

三、结晶与沉淀

利用样品中各组分在溶剂中的溶解度差异，使某些组分从浓溶液中生成结晶分离出来，是纯化物质的一种很有效的方法。有时实验得不到很好形状的晶体，可用加入另一种溶剂，降低某些组分的溶解度，使之生成微晶或无定形沉淀。如许多高聚物的分离，可在高分子溶液中，先加入一种溶剂，使高聚物沉降下来，小分子的助剂留在溶液内，加入的这种溶剂又称为“沉淀剂”，用离心或过滤取出沉淀物。必要时可再溶解后，用重结晶或重沉淀进一步纯化。得到的沉淀物可用显微熔点仪测定其熔点与熔距，以判断所得样品的纯度。重结晶与再沉淀技术不仅用于样品的预处理，也常用于各种色谱方法制备纯样过程中，消除引入样品中“后生杂质”污染的有效而简便的方法。图 2-2 中给出一种高强度飞机涂料，用溶解沉降法分离的实例。

四、过滤与膜分离

过滤是分离液-固非均一体系常用的分离方法。常用的滤材有滤纸、滤布、助滤剂、烧结玻璃砂漏斗等，主要用于大于 1μm 以上的

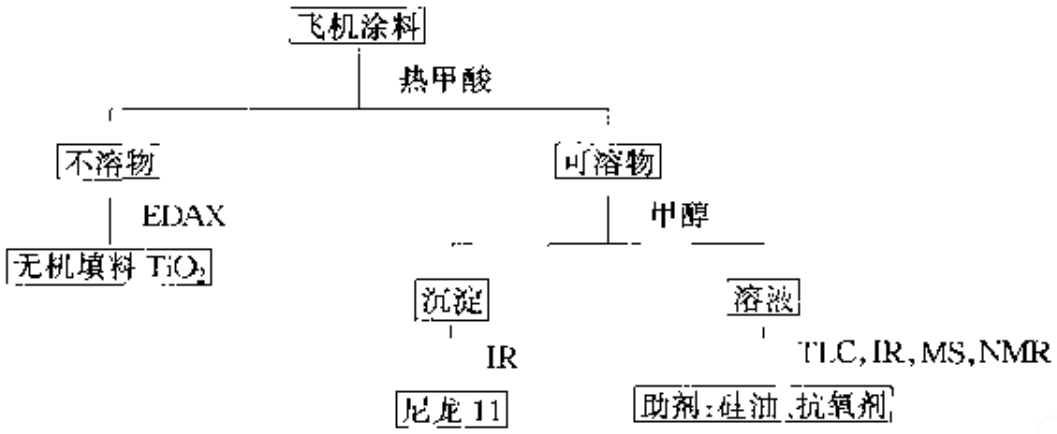


图 2-2　一种飞机涂料的剖析分离示例

颗粒分离。操作可在常压、加压或减压条件下进行。微量样品的过滤，可在用一团脱脂棉填在小漏斗径内进行，以减少样品在滤纸上的吸附损失。选用适宜的溶剂，将脱脂棉上的固体样品溶解、洗脱下来，再除去溶剂，可得到纯度较高的固体样品。

小于 1μm 的颗粒属胶体溶液范围，可穿透过普通的滤材，应采用特制的过滤膜分离。这种分离方法称为精密过滤、超级过滤。因采用成膜的材料和操作形式不同，又分为固体高分子膜，阳离子膜和阴离子膜。结合电场作用建立起来的有电渗析和反渗析技术，用于带不同电荷粒子的分离。固体膜的缺点是制作技术较高，膜的重现性较差，平衡速度慢、流速低，分离的选择性不够高。

第三节　色谱分离法

色谱法是现代分离科学中最伟大的成就之一，20 世纪 50 年代初英国生物化学家马丁因纸色谱的杰出成就而荣获诺贝尔化学奖，随后他又创建了气相色谱法（GC），60 年代兴起的薄层色谱（TLC），70 年代崛起的高效液相色谱法，80 年代的超临界流体色谱（SFC）和超临界流体萃取（SFE），90 年代急剧发展的高效毛细管电泳（CZE）等，使色谱领域一直充满活力和保持蓬勃发展的势头，是应用最广泛的分离分析技术。

色谱法的基本原理是利用物质中的各组分在两种不同的物相体系中，表现出溶解、吸附、亲合作用的热力学和动力学性质的差异而达

到相互分离。按两相的状态、分离的机理和操作形式等可把色谱方法分成不同的类型和赋于不同的名称。按流动相的状态是气相还是液相，通常把色谱方法分为两大类，即气相色谱法和液相色谱法。按分离原理不同进行分类，又可分为吸附色谱、分配色谱、离子色谱、凝胶色谱等四种主要类型。按操作形式不同又可分为两类：柱色谱和平板色谱。柱色谱又分为填充柱色谱和毛细管柱色谱。所以有时对一种色谱方法的命名，包括这三种不同的分类名称，如“气液分配毛细管色谱法”、“气固吸附填充柱色谱法”等，显然这种名字太冗长，习惯上称它们的简缩名字，如气相色谱、液相色谱、薄层色谱、纸色谱、柱色谱，以及突出某些特点的名称，如气相毛细管色谱、高效（压）液相色谱等等。本章主要结合剖析研究中样品的分离、纯化，特别是纯样品分离制备中常用的色谱方法予以概述。有关色谱的理论及仪器结构方面的知识请参考有关专著。

一、柱色谱法

所谓柱色谱法，通常是指经典的常压柱色谱，又称柱层析，是色谱史上最悠久的一种。1906 年波兰化学家茨维特首次采用装有碳酸钙的柱子，分离叶绿素获得成功而创立了柱色谱法，至今在化学实验室中仍被广泛采用。它的突出优点是，分离效率比经典的化学分离方法要高得多。与其他色谱法比，不需贵重的仪器设备，更换流动相溶剂和吸附剂方便，消耗器材少，成本低，虽然柱效率还不够高，但利用不同流动相溶剂和吸附剂对样品的选择性吸附和洗脱，对一些组成相对简单的样品，可实现相互的分离。即使组成比较复杂的样品，也可通过柱色谱作预分离，再采用其他高效色谱法作进一步分离纯化。由于柱子的长短、粗细、填充吸附剂的种类和数量，皆可根据样品量来选定，适应于分离取样量从克到微克级范围很宽的各种样品。根据样品的体系和组分的性质不同，可选用不同的柱填料。常用的柱填料有硅胶、氧化铝、聚酰胺粉、离子交换剂、高分子凝胶等。对柱填料的基本要求是：具有较大的比表面，适宜的表面孔径和吸附活性；与展开剂及样品不反应、不溶解；粒度分布范围尽量窄，并具有一定的强度。从色谱分离机理上分类，它包括了从吸附、分配、离子交换、

凝胶过滤等多种原理，因此适应样品的类型是很广泛的。

（一）硅胶填料柱

硅胶是由多聚硅酸加热适度脱水制成的，一般可用 $SiO_2 \cdot xH_2O$ 的化学式表示，表面上具有一些吸附活性的硅羟基，对不同极性化合物有不同的吸附能力。对强极性、易生成氢键的分子，吸附力较大。如水分子存在时，可以和硅胶表面的羟基形成氢键，占据了硅胶的吸附活性中心，使硅胶失去吸附其他物质的能力，所以控制硅胶的含水量，是调节硅胶吸附活性的有效办法。室温下饱和吸水量可达 38% 以上，控制加热温度在 100～120℃，可制成活性等级不同的硅胶。吸附水量呈可逆性变化。当加热超过 150℃以上时，硅胶中的羟基会全部失水生成硅醚键，吸附活性急剧下降，到 400℃时，出现熔融烧结，失去活性，遇水亦不可逆转，所以色谱硅胶最常用的活化条件是 105～115℃，30～60min。其含水量与活性关系见表 2-1 所示。

表 2-1　硅胶、氧化铝活度分级

活度级	硅胶含水量/%	氧化铝含水量/%	活度级	硅胶含水量/%	氧化铝含水量/%
Ⅰ	0	0	Ⅳ	25	10
Ⅱ	5	3	Ⅴ	38	15
Ⅲ	15	6			

含水量受活化条件和储存条件等多种因素的影响，很难准确控制一致，这也是吸附色谱法实验结果重现性不好的主要因素之一。

1．净化处理

由于硅胶具有很强的表面吸附活性，所以在生产、贮存过程中，它可能吸附空气、生产设备、包装材料中的一些污染物，使用前必须进行净化处理。许多文章中介绍了用浓 HCl 和 NaOH 净化处理的方法，操作麻烦，费时较长。对一般有机组分的剖析分离，只需用丙酮、乙醇、水依次在柱内洗脱一遍，适度活化后即可满足剖析工作的需要。净化后的硅胶应保存在有盖的广口瓶中，尽量避免与空气和塑料容器长时间的接触。

2. 活度选择

硅胶是一种微酸性的吸附剂，吸附活性比氧化铝稍低，可用于分离大多数弱极性、中等极性和较强极性的化合物。它对非极性的化合物，如长键饱和烃等吸附活性很低，分离各种石油制品时，常选用活性更大的氧化铝作吸附剂。强极性化合物，如多羟基、有机酸的盐等，由于它们与硅胶吸附作用力大，很难用有机溶剂完全洗脱，造成较大的吸附残留，使样品损失。一般不宜采用水和酸、碱等洗脱柱子，因硅胶中水溶性的杂质可能污染样品；有机碱类化合物，可能与硅胶吸附太强，用一般的溶剂难以洗脱，此时可用微碱性（NaOH，NH_4OH）的甲醇溶液使之完全洗脱。一般说来，分离极性较弱的化合物，应选择活性较强的硅胶；而分离极性较强的化合物，应选活性较低的硅胶。如分离含磺酸基的化合物，可将硅胶用乙醇-水冲洗后凉干，不经活化处理而直接应用。此时硅胶的分离机理已主要不是吸附，而是以水-乙醇作固定液的分配色谱。

3. 装柱与加样

色谱柱通常选用内径 5～30mm 的玻璃管，一端拉细而成。一些文章中介绍，在管的下端装上玻璃活塞，或烧结玻璃作支持体，这种柱的实际操作并不方便，易引起样品损失。柱长可在 10～50cm 间，填充剂的高度可在 5～30cm 之间选择，主要由样品量的大小所决定。通常克级以下的样品，选用 10cm×40cm 的色谱柱，填充吸附剂高度在 10～15cm 附近，可得到满意的分离结果。

填料装柱的方法有湿法和干法两种。所谓湿法是把柱填料悬浮在低极性溶剂，如石油醚中，快速倾倒入柱中并在色谱分离过程中始终保持柱中填料不露出溶剂面。这种装柱法可保证色谱柱内不进空气泡，因而柱分离效率较高，但操作须细心和连续淋洗不间断操作。干法装柱是将吸附剂直接装入柱中，然后用不同的溶剂淋洗。这种方法操作方便，通常也有较好的分离效率。

向色谱柱中加样的方式也有湿式和干式两种。湿式加样是把样品溶解在少量低极性溶剂中，倾入柱顶后，样品均匀地吸附在吸附剂的表面，然后用不同的溶剂作洗脱展开。切忌以强极性溶剂或非均相的

悬浊体系样品直接加入柱中，这将导致分离实验的失败。干式加样是将样品选择适宜的溶剂溶解，并加入适量的吸附剂，充分搅拌均匀，挥去溶剂，直接加到柱顶，一般可保持较高的柱效率和实验重现性。

4．展开与洗脱

展开与洗脱是色谱分离的关键操作。展开溶剂应尽量选择易挥发、毒性小的溶剂，以便于除去溶剂，回收样品。同时必须注意溶剂对样品中的各种组分以及与吸附剂之间不发生化学反应。洗脱液中各馏分的监测，一般采用间断式定体积收集流出液，控制流速 1～3 滴/秒。流速主要受吸附剂的粒度、填充高度和柱上流动相溶剂高度的影响。

以吸附原理为主的硅胶柱，流动相的选择，一般按溶剂的极性由小到大顺序加入。常用的有机溶剂按极性由小到大的顺序排列如下：

正己烷＜石油醚＜环己烷＜四氯化碳＜苯＜甲苯＜氯仿＜乙醚＜乙酸乙酯＜丙酮＜乙醇＜甲醇＜水＜乙酸＜甲酸。

将上述溶剂以适当比例混配，可调制成极性梯度更细的混合溶剂，其极性顺序见表 2-2。

表 2-2　一些常见溶剂及二元混合体系的洗脱能力顺序[2]

Trappe 体系	Neher 和 Von Arx 体系		Trappe 体系	Neher 和 Von Arx 体系	
石油醚			氯仿	苯-乙酸乙酯	50:50
环己烷				氯仿-乙醚	60:40
四氯化碳				环己烷-乙酸乙酯	20:80
四氯乙烯				乙酸丁酯	
甲苯				氯仿 甲醇	95:5
苯	苯			氯仿-丙酮	70:30
二氯乙烷				苯-乙酸乙酯	30:70
	苯-氯仿	50:50		乙酸丁酯-甲醇	99:1
氯仿	氯仿			苯-乙醚	10:90
	环己烷-乙酸乙酯	80:20	乙醚	乙醚	
	氯仿-丙酮	95:5		乙醚-甲醇	99:1
	苯-丙酮	90:10		乙醚 二甲基甲酰胺	99:1
	苯-乙酸乙酯	80:20	乙酸乙酯	乙酸乙酯	
	氯仿-乙醚	90:10		乙酸乙酯-甲醇	99:1
	苯-甲醇	95:5		苯-丙酮	50:50
	苯-乙醚	60:40		氯仿-甲醇	90:10
	环己烷-乙酸乙酯	50:50		二氧六环	
	氯仿-乙醚	80:20	丙酮	丙酮	
	苯-丙酮	80:20	正丙醇		
	氯仿-甲醇	99:1	乙醇		
	苯-甲醇	90:10	甲醇	甲醇	
	氯仿-丙酮	85:15		二氧六环-水	90:10
	苯-乙醚	40:60			

从吸附色谱柱上用溶剂极性从小到大的顺序作梯度洗脱时，样品中各组分的洗脱顺序亦按极性由小到大依次被洗脱下来。以分子中常见官能团的极性由小到大排列，可见到如下规律：烷烃＜烯烃＜醚类＜酰胺类＜醇类＜酚类＜羧酸＜磺酸＜盐。上述极性大小的顺序受极性官能团的数目，非极性取代基数目与大小影响而有许多例外。所以各类化合物的准确洗脱顺序需通过实验确定。对大多数结构与组成未知的样品，只能用定体积、按溶剂极性由小到大作梯度淋洗的方法，收集各馏分，通过光谱检测后，再对淋洗剂的极性顺序作调整。经过数次重复实验，方可选择出某一组分的最佳洗脱溶剂。

（二）氧化铝填料柱

氧化铝是由$Al(OH)_3$在300～400℃脱水制得。因制备条件不同可分中性氧化铝、酸性氧化铝和碱性氧化铝。中性氧化铝应用较广泛，适用于烃、酯、酮、醚类等中等极性和强极性化合物的分离。当用硅胶吸附剂对某些弱极性、非极性化合物分离效果不理想时，换用氧化铝吸附剂常可给出满意的分离效果。强极性化合物，如有机酸、糖、肽等，因在氧化铝柱上被吸附太牢而难以用溶剂洗脱下来，因而不易用来分离制备这些强极性的化合物。相反，可用于从弱极性的样品中除去这类强极性物质。酸性与碱性氧化铝分别适用于分离某些含弱酸性基团和生物碱类化合物。

氧化铝中含水量与活性的关系如表2-3所示。含水量多少与活化温度相关。一般在100～150℃活化，使氧化铝中含水量保持在10%～15%，其活性在Ⅳ～Ⅴ级，在150～300℃活化，含水量在3%～6%，活性在Ⅱ～Ⅲ级，在300～400℃活化使含水量降到0～3%，其活性最高，为Ⅰ～Ⅱ级，500℃以上因Al_2O_3被熔融失去孔径和表面活性，因此其色谱行为变化很大。当样品中含有强极性的组分时，一般先用硅胶柱分离，将强极性组分分离开后，再用氧化铝柱将非极性、弱极性组分分离。

一些溶剂对氧化铝柱的洗脱能力顺序如表2-3所示，溶剂的洗脱能力顺序与硅胶略有差异。

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

表 2-4　各种染料在聚酰胺柱上的吸附容量

染料名称	酸性紫	毛绿	曙红	棉红	罗丹明 B
吸附容量/(mg/g)	15.0	14.3	13.2	8.0	2.1

表 2-5　聚酰胺对水中染料的浓集及回收率

染　料	曙　红		酸 性 紫	
溶液体积/L	1.0	2.0	10.0	10.0
浓度/(mg/L)	10.0	1.0	0.01	0.001
洗脱液/ml	4.0	4.0	5.0	5.0
回收率/%	90.0	80.0	93.0	85.0

由表 2-5 数据可以看出，5g 柱填料，可以把 10L 浓度为 mg/L 级的染料全部富集并分离出来，回收率达 80% ~ 90%。水溶液中存在无机盐时，无机盐随水溶液流出，在柱中不保留，对染料的回收无影响。

图 2-3 为聚酰胺柱对几种典型染料的吸附与洗脱行为曲线。(a)

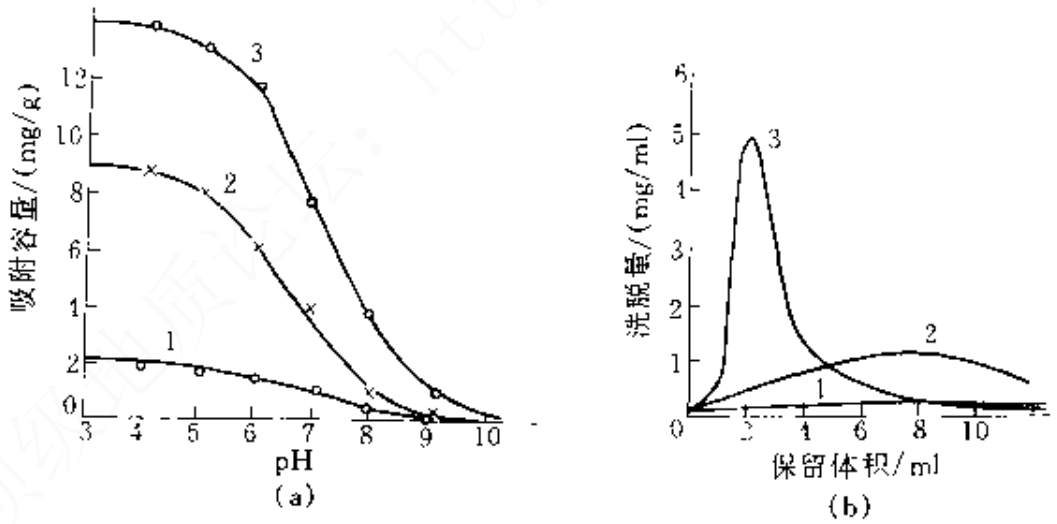


图 2-3　在聚酰胺柱上染料的吸附与洗脱曲线

(a) 三种典型染料水溶液的 pH 对吸附容量的影响

1—酸性紫；2—棉红；3—罗丹明 B

柱填充：3g 聚酰胺填料；柱子：0.8cm×20cm；流速：5ml/min；温度：室温

(b) 不同 pH 的溶剂对酸性紫的洗脱效果

1—pH7 水；2—甲醇；3—pH9 甲醇（氨水）

柱子、条件：同图 (a)

为酸性、中性和碱性染料，各取一种作代表研究其吸附容量与溶液pH的关系。由图可见在pH3～4时的吸附容量最大，在pH=8～9时的吸附容量最小。（b）为不同pH溶液的洗脱曲线，pH9的甲醇-氨水有很好的洗脱效果，洗脱液可浓集在3～5ml溶液中。

聚酰胺柱亦成功地用于表面活性剂的分离，其吸附与洗脱行为与水溶性染料相似。对水中微量阴离子表面活性剂，如十二烷基苯磺酸钠的吸附容量达15mg/g，浓集倍数达数万倍。回收率90%以上。当非离子与阴离子表面活性剂共存时，阴离子表面活性剂被吸附，非离子表面活性剂不被吸附，而与无机盐同时随水溶液流出，烤干水溶液后用醇把非离子溶解分离出来。用甲醇的碱性溶液（pH=8～9）可把阴离子表面活性剂从柱上完全洗脱下来，使两类表面活性剂得到完全分离。

4. 聚酰胺柱的再生

待样品中各组分从柱中洗脱后，再进一步用甲醇:氨水（1:1）充分洗涤柱子，可将柱中吸附残留的样品全部解吸下来，再换用pH=3～4的HCl水溶液通过柱子，使聚酰胺恢复原有的活性，可重复使用。这就为把聚酰胺作成HPLC的柱填料创造了必备的条件。在以制备纯样为目的的实验中，调节溶液的pH值尽量采用稀NaOH和HCl，以免样品中引进其他的阳离子和阴离子，对样品的红外图谱产生干扰。用NH_4OH溶液调节pH时，在样品中引入了NH_4^+离子，在红外图1400cm^{-1}会出现一尖锐的强峰，干扰了样品的红外图谱。为此可在样品溶液中加入NaOH溶液，调节pH9，在红外灯下烤干，此时铵盐消失，又转化成钠盐，消除了铵离子对红外图谱的干扰。

（四）离子交换柱

离子交换剂（ion exchanger）是一些具有网状结构的高聚物，在聚合物的骨架上接上许多可以电离和交换的基团，如磺酸基、羟基、季铵盐等。通过交联度控制网状结构中孔隙的大小，调节交换平衡的速度。交换容量的大小是由骨架中可交换的基团数目决定的，普通树脂的交换容量在3～4mg/g之间。根据树脂含有的可交换基团的不同，把离子交换剂分为两大类，即阳离子交换剂和阴

离子交换剂。

1. 阳离子交换剂（cation exchanger）

即用于交换阳离子的树脂。树脂的骨架上含有 $-SO_3H$ 和 $-COOH$ 等基团，交换过程发生在金属阳离子与树脂中的 H^+ 之间。用化学式表示为：$R-SO_3-H + M^+ \longrightarrow R-SO_3-M + H^+$

即在中性水溶液中，阳离子 M^+ 与树脂中的 H^+ 交换，吸附到树脂上，再用酸性水溶液洗脱交换剂，回收树脂吸附的阳离子。调节不同的酸度，可使不同类型的阳离子得到分离洗脱。

树脂上可交换基团除了强酸型的 $-SO_3H$ 外，还有中等酸型和弱酸型基团，如磷酸、羧酸、酚羟基等，强酸型阳离子交换剂主要用于金属离子的分离，弱酸型交换树脂常用于生化样品中氨基酸和肽类的分离。

2. 阴离子交换剂（anion exchanger）

树脂上含有碱性活度基团，可交换阴离子。碱性基团主要是含氮的胺基，如季胺、叔胺、仲胺和伯胺，可交换基团的活性依次减弱，即季胺盐型属强碱性阴离子交换剂，伯胺则为碱性最弱的阴离子交换剂，用化学式表示阴离子的交换过程为：

$$R-N(CH_3)_3-OH + A^- \longrightarrow R-N(CH_3)_3-A + OH^-$$

图 2-4 为 44 种氨基酸的分离示例图[4]。柱填料为 8% 交联度的阴离子树脂，微球形，粒度大小为 50μm，以柠檬酸钠溶液作洗脱液，控制适当的酸度梯度，最先流出的是酸性氨基酸，即分子含两个羧基一个氨基，如天冬氨酸、谷氨酸等；接着是中性氨基酸，即分子中含一个羧基和一个氨基，分子中同时含芳基的氨基酸，如甘氨酸、苯丙氨酸随后流出，最后流出的是碱性氨基酸，如色氨酸、赖氨酸、精氨酸等，这类分子中含有两个以上的氨基和一个羧基，全部氨基酸在 5h 后流出，以紫外分光光度计检测，可给出每个氨基酸的定量分析数据和定性保留体积数据。

离子交换平衡是在中性和酸性介质中进行，剖析中常用阴离子交换剂分离阴离子表面活性剂。市售商品阳离子交换剂一般为 Na^+ 型，

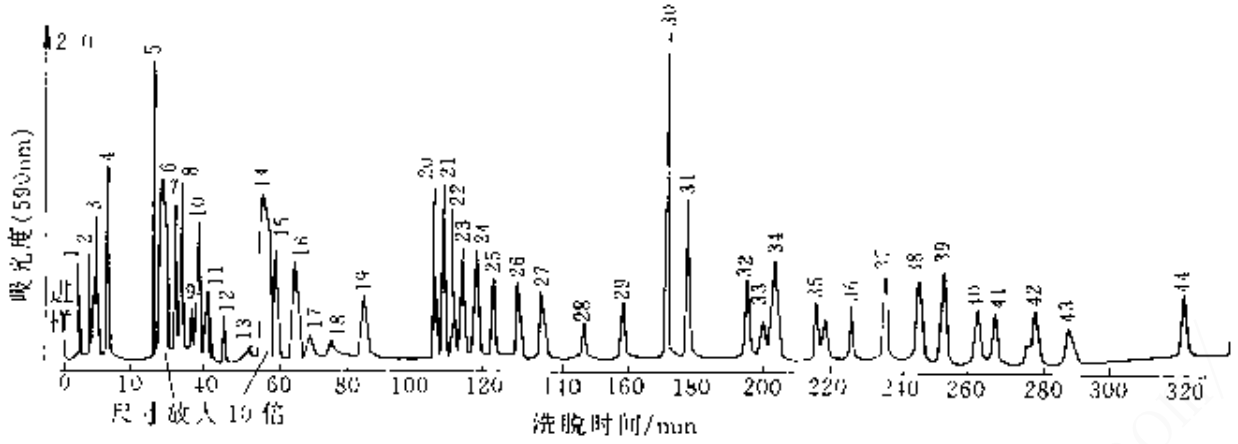


图 2-4　44 种氨基酸的离子交换色谱分离图

1—磷酸丝氨酸；2—牛胆碱；3—磷酸乙醇氨；4—尿素；
5—天冬氨酸；6—羟基脯氨酸；7—苏氨酸；8—丝氨酸；9—天冬酰胺；
10—谷氨酸；11—谷酰胺；12—肌氨酸；13—α-氨基己二酸；14—脯氨酸；
15—甘氨酸；16—丙氨酸；17—瓜氨酸；18—α-氨基-n-丁酸；19—缬氨酸；
20—胱氨酸；21—蛋氨酸；22—消旋-和别-胱硫醚；23—异白氨酸；
24—白氨酸；25—正白氨酸；26—酪氨酸；27—苯丙氨酸；28—β-丙氨酸；
29—β-氨基异丁酸；30—γ-氨基丁酸；31—高胱氨酸；32—乙醇胺；
33—色氨酸；34—氨；35—消旋-和别-羟基赖氨酸；36—肌酸酐；37—鸟氨酸；
38—赖氨酸；39—组氨酸；40—1-甲基组氨酸；41—3-甲基组氨酸；
42—肌肽和鹅肌肽；43—L-α-氨基胍内酸；44—精氨酸

使用前需转为 H^+ 型用于阳离子交换，阴离子交换剂一般为 Cl^- 型，可直接用于阴离子的交换，也可转化成 OH^- 型，两者交换能力相当。

3. 离子交换实验技术

（1）树脂的净化和预处理　填充柱用的离子交换树脂应控制一定的粒度分布，一般以 80～120 目为好，如果商品树脂的粒度过粗，应磨细过筛分级。为除去树脂中的杂质，一般需用 4～6mol/L HCl 浸泡 1～2d，用去离子水洗涤至中性。这种处理使阳离子交换剂转换成 H^+ 型，阴离子交换剂则转换为 Cl^- 型。净化处理后的树脂，浸泡在去离子水中备用。

（2）装柱与加样　离子交换柱与普通的硅胶色谱柱相同，但装柱时必须用湿法装柱，在整个实验过程中保证气泡不进入柱中，为此柱子的出口可接上一段软的乳胶管，用止水夹控制流速，以防止操作过

程中气泡进入柱中。样品必须以均一的溶液形式加入，并控制加样量不超过柱子的总交换容量。溶液从柱顶向下移动的过程即为离子的交换过程。不断地检测流出液中是否出现被交换的离子，当流出液中出现待交换离子时，交换柱达到饱和状态。此时柱的交换量可近似地作为柱子的总交换容量。交换容量的大小受柱中树脂的粒度，溶液的pH值，柱填充高度和流速等影响，常用的工作条件是：树脂粒度80～120目，柱填充高度20～30cm，柱内径0.8～1.5cm，流速2～5ml/min。

（3）分离与洗脱　将一定pH的溶液，如洗脱阳离子时，加入一定酸度的HCl溶液，洗脱阴离子时加入一定碱度的NaOH作洗脱液，可使柱上已交换的离子被解吸洗脱下来，控制不同pH值可使柱中吸附的混合离子依次得到分离洗脱，洗脱剂的pH值和流速是影响洗脱效果的主要因素。酸性或碱性洗脱液的浓度一般在3～4mol/L时，洗脱效率可达到最大值。

（五）凝胶色谱法

凝胶色谱法又称分子排阻色谱法（molecular exclusion chromatography）。根据分离的对象是水溶性化合物还是有机溶剂可溶物又可分为凝胶过滤色谱（gel filtration chromatography，GFC）和凝胶渗透色谱法（gel Permeation chromatography，GPC）。GFC一般用于分离水溶性的大分子，如生化蛋白、多糖类化合物，凝胶的代表类型为葡聚糖系列（Sephadex系列），洗脱溶剂主要是水。GPC法主要用于有机溶剂中可溶的高聚物分子量分布分析及分离，常用的凝胶品种为聚丙烯酰胺系列，洗脱溶剂为醇、氯代烃等有机溶剂。

商品凝胶是一些经过交联的网状高聚物。由交联度控制网的孔径大小。交联度大的，网眼小，适用于分离小分子量的物质。相反，交联度小，网眼大，适用于分离大分子量的物质。各种凝胶应在溶剂中溶胀而不溶解、不变性、不与溶剂及溶质作用。

凝胶色谱法的分离原理是当流动相与样品的组分一同在凝胶柱中向下流动时，样品中小分子量的组分，可以进入凝胶的网眼孔隙内，增加了移动的流程即受凝胶的阻滞作用大，保留体积大，最后流出。

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

剂中的毛细现象，沿着一定方向移动，使样品中的各组分，在薄层中的吸附剂和展开剂之间，由于吸附与解吸的性质差异而得以相互分离。把薄层色谱法发展成一门重要的分离技术，应特别提出20世纪50年代末德国化学家E.stahl的杰出贡献。由于这种方法的分离效率比经典的柱色谱法要高得多，不需要复杂的实验设备，因此它的应用普及性远超过色谱法中的其他分支，它的主要特点是：

①设备简单，操作方便，消耗溶剂和吸附剂小，是一种经济的分离方法。

②分离操作时间短。一个薄板展开只需十几分钟，而且可以多个样品或不同条件的薄板同时展开，工作效率高。

③薄层制作技术简单，根据实验的要求可以方便的更换吸附剂和制成大小、厚度不一的各种薄层。

④适应的样品范围宽，从ng级的微量检出到几十毫克的制备量皆很容易实现。样品的性质从极性大到非极性化合物皆可适用。

⑤流动相的更换方便，各种多元混合溶剂皆可选作展开剂，比高效液相色谱法所能选用的溶剂的范围宽。可充分利用样品中各组分在多元混合溶剂中的分配系数差异，实现高效率分离。一个普通TLC理论板数可达到几百块，有利于一些复杂样品的分离。

⑥展开操作技术丰富多样，如双向展开、圆形展开、多次展开、旋转展开等，以适用于各种复杂体系样品的分离与制备。

由于薄层色谱法具有以上突出优点，使得它成为剖析研究中分离、纯化与样品制备的主要方法。通常采用柱色谱法作粗分离，进一步纯化采用TLC法，可得到满意的分离效果。作者在彩色感光材料的剖析中，应用柱色谱法和TLC法相互配合，使一种胶片中共存的几十种有机成分，逐一得到分离，并制备出纯品进行结构分析[6]。

薄层色谱法缺点主要是实验的重现性差，不同的实验室，不同的操作者，甚至同一操作者的实验条件和结果很难完全重现，因此作为定量分析的误差一般较大，可达到5%～10%。不同实验者的实验条件和数据的可比性较差。引起误差的原因较多，如薄板的制作技术不

良引起的薄层的厚度不均一；薄板的活化，贮放条件不严格引起的板的活度不规范；样品体系复杂，某些大量组分与微量组分间可能相互影响、互相溶解而难分离，或者样品中存在高分子或无机盐时，使某些组分包敷在里面，引起斑点的拖尾；展开过程中展开剂的组成变化也是影响展开结果的因素之一。因此实验分离效果的好坏极大地依赖实验者的水平与经验。这是影响 TLC 方法的推广应用和提高的一个主要因素。采用商品预制板和薄层定量分析用光密度扫描仪，是减小 TLC 方法定量实验误差的重要措施，可把误差降低到 3%～5%。

（二）吸附剂的选择

1．硅胶

这是最常用的吸附剂，要求表面孔径在 80～100 Å，粒度在 20～40μm。国产青岛海洋化工厂的 TLC 硅胶，其色谱性能完全可以与德国 Merck 产的 TLC 硅胶媲美。商品 TLC 硅胶 H 为不含粘合剂的硅胶；硅胶 G 含 13%～15%的煅石膏（$CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$）；硅胶 GF254 是在硅胶中加入石膏和荧光指示剂，在波长为 254nm 的紫外光激发下发出黄绿色荧光。荧光物质常用的是硅酸锌（$ZnSiO_3 \cdot Mn$）和硫化锌（ZnS·Ag），在水中和各种有机溶剂中有很好的稳定性。粘合剂除了石膏外，还可以加入 0.5%的羧甲基纤维素（CMC）、聚乙烯醇、淀粉等。这类有机粘合剂制成的薄板机械强度比石膏好，但使用水、甲醇等强极性溶剂作展开剂和洗脱溶剂时，小分子量的粘合剂分子，可能污染样品。

硅胶的活度主要由硅胶中的含水量决定，常规用的板在 105～115℃活化 30～60min，其含水量在 5%～15%，主要用于弱极性和中等极性化合物的分离，其分离的机理以吸附色谱法为主。当用于分离强极性化合物时，活化温度在 100℃以下，或在室温下让空气中的水蒸气饱和，或铺制后，凉干使用，硅胶中含有 15%～35%水，此时主要作分配色谱板使用，物质在流动相和硅胶中吸附的水之间发生分配平衡，而使不同的组分相互分离。有时吸附与分配两种机理可能同时作用于待分离的组分。由于硅胶板中的含水量以活化，保存条件不同，其活性亦不同，所以文献中的展开剂，很难直接引用，实验中可

根据具体情况再作调整。

2．氧化铝

主要用于非极性化合物的分离，它的吸附活性比硅胶大。根据制备时的 pH 不同，又分为碱性、中性和酸性三种类型。其活度与含水量的关系见表 2-1。

应当注意氧化铝是一种具有催化活性的吸附剂，有可能引起试样发生一些化学反应，如引起酯水解，醛酮缩和，双键位置迁移，脱氯化氢，酮的烯醇异构化等。所以氧化铝薄板的应用比硅胶板少。

3．聚酰胺

把聚酰胺粉铺成薄层板，可用于分离易生成氢键的极性化合物，如酚、醛、酮、醌、醇、酸等。所用展开剂的洗脱能力在柱色谱法一节中已述。当用于分离中等极性和弱极性的化合物时，主要表现为吸附色谱原理。因此它的适用范围是很宽的。

4．纤维素

纸色谱法可以看作是以纤维素为吸附剂的一种薄层色谱法。它的操作形式与 TLC 相同，分离的机理通常是以分配色谱法为主。它的应用历史比 TLC 法还要早些，从 20 世纪 50 年代起已被广泛采用。由于纤维素分子中的多羟基存在，可吸附 20%～25%的水分，形成色谱过程中的固定液，样品的分离是发生在展开剂和滤纸中的水作固定液之间的分配平衡过程。主要用于强极性和水溶性化合物，如氨基酸、糖类、有机酸及其盐等的分离。当以非水流动相分离中等极性的化合物时，它也可表现出吸附色谱的性质。

纸色谱法的特点是操作比 TLC 板方便，可以随意切割，分离结果易于保存，实验的重现性比 TLC 好。但展开速度慢，斑点扩散比较大，检出灵敏度亦比 TLC 低约一个数量级，通常为 μg 级。用质厚滤纸制备纯样，洗脱样品时，纤维素中杂质可能混入样品，干扰样品的结构分析。为此使用前须将滤级在乙醇，丙酮（1:1）的溶剂中用上行法展开，使纸中的杂质浓缩于纸的顶端后剪掉。在洗脱样品时避免使用水作溶剂，并用红外光谱监视～1050cm^{-1}是否出现宽而强的纤维素峰。必要时将样品吹干后再用少量甲醇转移一次，可消除样品

中的纤维素的干扰。

纸色谱法除了用于极性有机化合物的分离外，还可用于多种金属阳离子，阴离子的分离与鉴定。在缺乏仪器分析的实验室中，也可作无机化合物鉴定的一种辅助手段[2]。

（三）薄层板的制作

薄层板的制作质量好坏是分离成功与否的关键技术之一，质量好的薄板要求吸附剂均匀、光滑，不易脱落。商品预制板质量较好，但由于经济原因，许多实验室仍使用自制的薄板。简便地制作方法常用的是将含一定比例粘合剂的硅胶与定量的水混合调成糊状，迅速倾倒在玻璃板上，用玻璃棒推平后用手轻轻振动薄板，使硅胶层尽量均匀。方法简便但制成薄板的质量不高。比较好的方法还是借助专用涂布器的方法。文献［5］中介绍一些不同类型的涂布器，皆可选用。只要练习几次，一般制成的薄板质量皆可以。控制吸附剂的稠度和手拉速度还可制出 2～3mm 厚的制备板，一次可在一个 20cm×20cm 的方板上制备数十毫克的纯样。因制备面积大的板厚度均一性难控制，通常用 5cm×20cm 的窄板，多块点样，代替方形制备板。常用的吸附剂及薄层制作条件如表 2-6 所示。

表 2-6　常用的吸附剂及薄层制作条件

薄层类别	吸附剂:水用量	活化
硅胶 G	1:2 或 1:3	80℃或 105℃ 1/2～1h
硅胶 CMC-Na	1:3(0.5%～1.0%CMC-Na 水溶液)	80℃ 20～30min 或阴干
硅胶 G CMC-Na	1:3(0.2%CMC-Na 水溶液)	80℃ 20～30min 或阴干
氧化铝 G	1:2 或 1:2.5	110℃ 30min
氧化铝-硅胶 G(1:2)	1:2.5 或 1:3	80℃ 30min
硅胶-淀粉	1:2	105℃ 30min
硅藻土 G	1:2	110℃ 30min
纤维素	1:5	

无论是自制板，还是商品预制板，用于分离制备纯样时，须防止吸附剂中吸附的杂质对样品的污染。作者曾将商品 Merek 预制板与

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

谱所用吸附剂和展开剂，实验可由此为基础，加以适当的调整。对于多组分复杂体系的样品，一般很难由文献直接找到合适的展开剂，必须通过实验选定。

2. 展开剂的选择方法

快速，简便的选择方法有微量圆环法和微型薄板法。微量圆环法是在一个薄板上加上多个样品斑点，然后在每个样品点的中心滴加入一种溶剂，观察每个样品斑点中各组分的扩散情形，如图 2-6 所示。

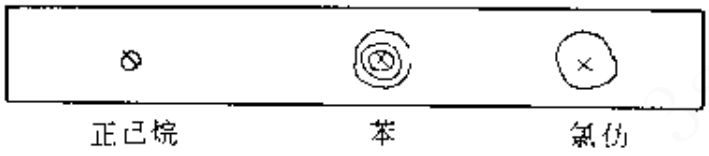


图 2-6　展开剂选择的微量圆环法

由图可见，正己烷中样品斑点不扩散表明溶剂极性太小。而氯仿中各组分皆随溶剂前沿移动。表明溶剂极性太大。只有苯作展开剂时，同一斑点分离出三个圆环，表明苯为主体的展开剂适用于此样品的分离。

此外可用微型薄板，即显微镜载片制成的薄层板，在培养皿中展开，只用几分钟即可见到分离效果。微型板用的分离操作条件，在用作常规板时仍需作相应的调整，才能得到满意的展开剂体系。

一般组成简单的样品，可能用一元体系达到相互分离。但是对复杂体系的样品，则可能需要二元甚至多元混合体系展开剂。从众多的有机溶中如何选择适宜的溶剂组合，是色谱过程中最费时间也是最困难的技术环节。各种溶剂的组合配比主要由实验技术来确定。但并非完全随意组合，一些实验的经验规律，可作展开剂的选择参考使用。下面以一个 A-B-C-D 四元组成的展开剂为例，讲述每种溶剂在展开剂体系中的作用。

A 组分通常为展开剂中极性小，比例大，对样品不溶或微溶的溶剂。它在展开剂中主要是对样品起“输送剂”的作用。如单独使用，不能使样品的斑点移动。

B组分极性比A组分大，能使样品中各组分充分溶解，在展开过程中起“分配剂”作用。

C组分的极性介于A与B溶剂之间，是展开剂的“极性调节剂”，使A和B能够互溶。如果样品的R_f值较大，接近溶剂的前沿，应主要降低B组分的比例。反之，如样品的R_f值太小接近原点，则应增加B组分的比例。

D组分是为改进样品中某些极性特别大的组分在展开中斑点拖尾或在原点不动，而加入强极性溶剂，如甲醇、酸、碱等。其作用主要是“薄板的活性调节剂”。在展开剂中，D组分占的比例较小，必须严格控制加入量的准确性。把一个混合均一的展开剂体系中各组分的作用作以上简单的归属，可能不够严格与准确，但对理解各组分在展开剂中的主导作用，有效地改变展开剂中的各溶剂比例，调节各组分对R_f值的影响，减小实验次数，选择最佳体系的展开剂是有益的。作者在分离彩色胶片中十几种性质相差很大的有机成分时，选择出石油醚-氯仿-乙酸乙酯-甲醇（体积比=30:20:4:1）体系，在一个薄板上成功地分离出10多个组分[6]。

当然对于一些组成较简单的样品并不一定都需要四元体系。相反，展开剂的组成以简单为佳。一般选用两元体系，即一个极性小的作“输送剂”，另一个极性较大的作“分配剂”，两者以一定比例混合即可能达到分离的目的。

3. 对展开剂中溶剂的要求

(1) 溶剂的纯度　许多文献中曾强调，展开剂用的有机溶剂需经特殊的纯化处理，如重蒸馏等。对于大多数剖析研究中的色谱分离，直接使用普通的分析纯溶剂，一般皆可以满足实验的需要。但是应注意到有些溶剂质量可能严重不纯，如丙酮、甲醇、乙醇等含水量过大，影响溶剂的极性；乙醚、四氢呋喃等醚类溶剂可能因放置时间太长，其中含有过氧化物和聚合物，严重影响样品的纯度；大多数溶剂还可能被塑料器皿污染，而含有微量的烃类和增塑剂酞酸酯类化合物，影响样品的质谱和红外分析结果等，必须引起注意。

（2）溶剂的物理常数选择　溶剂的沸点要适宜，太低易挥发可能引起展开剂组成改变，沸点太高，溶剂可能残留在样品中，影响样品的纯度；组成沸点相差太大的混合溶剂，易引起展开剂的组成改变；溶剂的黏度太大展开速度太慢；溶剂毒性应尽量小，价格便宜，市场上易买到等。

（3）溶剂的化学稳定性好　溶剂之间，溶剂与样品间不应发生化学反应，如展开剂中酸、醇共存时可能发生酯化反应。酸、碱存在可能引起酯、酰胺等基团的水解。有氨水存在时可能与金属离子交换生成相应的铵盐，将影响红外光谱的测定。

（4）溶剂必须保证为均一体系　特别是两种极性相差较大的溶剂共存时，如石油醚-甲醇体系中，当甲醇比例增加时，两种溶剂不能互溶，出现混浊，在展开时可能出现双溶剂前沿现象。

（五）点样与展开

1．点样样品溶液必须是均一体系

应避免将非均相的混浊溶液点到纸或板上。溶液的浓度应在1%左右，太稀时加样体积增加，引起斑点扩散，加样量从ng到mg级，由分离目的而定。点样方法，定性分离时可用玻璃毛细管，定量分析时可用微量注射器，定量加入数微升的溶液。

配制样品溶液的溶剂尽量选用易挥发、极性较小的溶剂，以保持样品斑点尽量不大于0.5cm。样品溶液太稀时可分多次加样，两次加样之间适当间歇一定时间，以使溶剂充分挥发。

为了保证样品斑点在一定的面积内，文献［5］中介绍了许多方法，如把样品加到一定面积的圆形滤纸上，再转移到薄层上；把薄层下端铺成一段活性低的硅藻土薄层与上部硅胶层相接，制成所谓带浓缩区的薄层，可防止因样品原点扩散而引起的斑点扩散，但是这种薄层的制法和操作麻烦。作者习惯用“化学聚焦”的方法，使点样时扩散了的原点，重新会聚成一条细线。办法是把点样后的薄板插入甲醇溶液中，待甲醇溶液前沿到达样品原点处，迅速取出薄板，斑点即会聚成一条线，再进行展开。图2-7为化学聚焦的示意图。其效果与带浓缩区薄层相同，但操作简便得多。

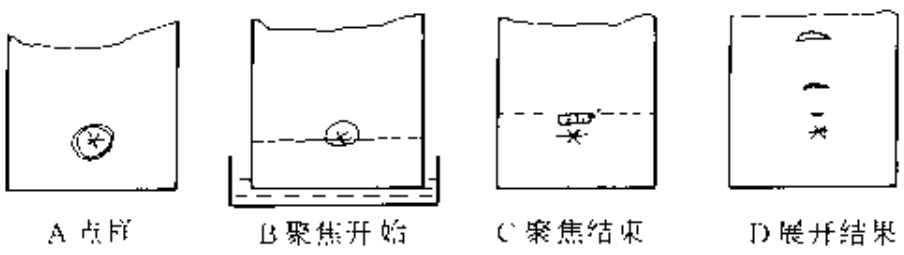


图 2-7　化学聚焦的示意图

2. 展开

TLC的展开装置和展开方式在许多文献中已有详细介绍。文献中大多强调展开装置应密闭，保持展开槽内展开剂的蒸气充分饱和，以消除“边缘效应”，即由于板不被溶剂饱和而出现的边缘溶剂蒸发速度与板中心不一致，所以引起边缘斑点的 R_f 值比板中心的斑点高，如图 2-8 为麦角碱展开时的边缘现象。但是也有完全相反的实验结果报道。Zeeuw 实验观察预测饱和与未饱和的展开缸对巴比妥类样品的展开影响。结果表明，未饱和的展缸中，展开剂在上升时同时向周围蒸发，因而上升速度较慢，同样的距离需较长的展开时间，因而可使各组分的分离效率增大（图 2-9）[5]。

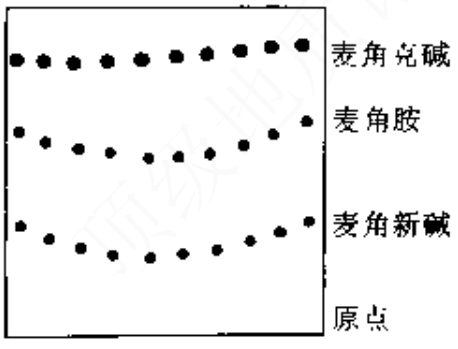


图 2-8　麦角碱展开时的边缘现象

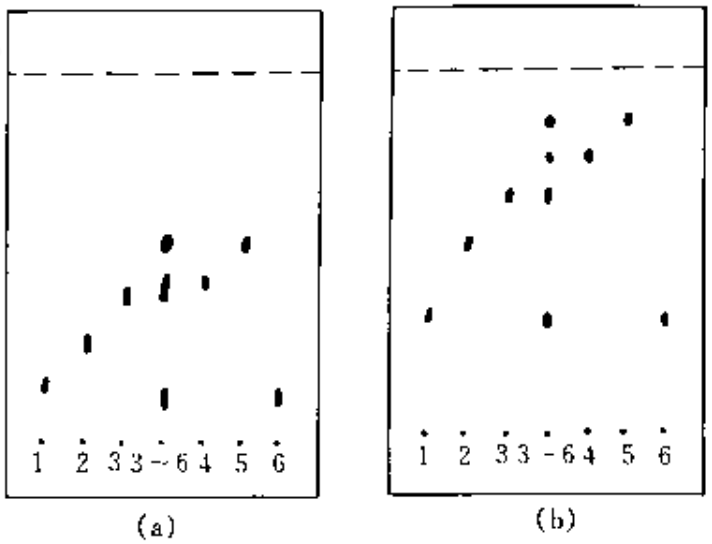


图 2-9　不饱和展开对分离的影响
(a) 饱和层析缸；(b) 未饱和层析缸

作者在实验中经常使用与薄板长短相近的烧杯作展开缸，杯上用

一块平板玻璃作盖。结果如图 2-10 所示。图（a）似饱和式展开法，(b) 似连续展开法，(c) 似蒸发式展开。后两种属不饱式展开，适于分离 R_f 值小于 0.3 的组分。斑点集中，分离效率高。调节玻璃盖对烧杯的覆盖程度，可得到不同的效果。这种展开方法简便易行，可省去专用的展开装置。

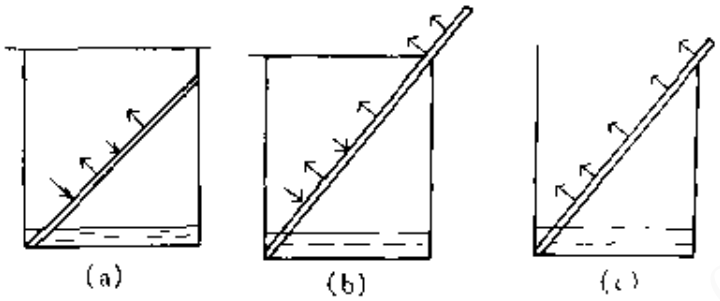


图 2-10　以烧杯作展开缸的几种展开方式

(a) 饱和展开；(b) 连续展开；(c) 蒸发展开

其他常用的展开方法还有两次展开和多次展开，即可用一种展开剂作两次以上的展开，或选用不同的展开剂作两次或多次展开。这对于分离在同一样品中极性相差较大的组分时，是很有用的展开方法。还有按薄板垂直两边的方向，选用两个不同的展开剂，作二元展开。

（六）定性与定量

1. 定位

对展开后的薄板进行定性与定量分析的前提是确认板上各组分的色斑或色带的位置，通常称显色。常用的显色方法有紫外-荧光法、碘熏法和化学显色法等。

（1）紫外-荧光法　许多有机化合物在紫外线照射下会产生不同颜色的荧光，因此可在紫外分析灯下直接观察到斑点的位置。对于不具备荧光性质的化合物，可利用带荧光的薄板，展开后仍在紫外分析灯下，观察板上的荧光，在样品斑点的位置处，由于荧光的猝灭效应，会在明亮的黄绿色荧光背景上出现一个暗斑。由于紫外灯中仍存在小量可见紫色光，所以这种斑点又常显淡紫色。这种显色方法，对化合物没有选择性，检出灵敏度比较高，一般在 μg 级范围，是目前应用最广泛的一种显色方法。采用进口的预制板荧光背景明亮、均匀，国产的预制板和用 GF254 硅胶自制的薄板，荧光强度比进口板

要差得多。特别是实验室内的自制板，由于制板时搅拌时间稍长，石膏固化，引起硅胶中的荧光粉在板上下沉，制成的薄板，表面荧光不均匀，有水纹暗条，似有组分的色带存在，影响准确地辨别组分的位置。

（2）碘熏法　大多数有机物可以吸附碘蒸气，而形成棕黄色斑点，其灵敏度可达0.5μg，而且这种吸附作用大都是可逆的过程，放在空气中或热风稍吹一下碘即可除去，不影响样品洗脱后的定性与定量分析，且操作简便、迅速，有时碘熏后再在紫外灯下观察，可提高某些组分的检出灵敏度。

（3）化学法　是向板上喷撒某些特殊的化学试剂，可以使样品中的某些组分发生化学反应，生成有色或有荧光的物质，以达到检出的目的。这是一种破坏性检出方法。在作定性与制备分离时，样品点成条状展开，可用另一纸条遮盖住板的大部分面积，只留出边缘一窄条作化学显色，然后在色带相同的位置上标记并剥离下吸附剂，洗脱回收待测的样品。这种显色方法有时还可给出样品的官能团类型和结构信息。文献［5］中收录了160余种显色剂的配制方法和化合物的特征反应。

这种把化学试剂加到薄层或滤纸上发生的反应，与许多试管中的反应条件不同，要求反应迅速、完全，和检灵敏度高，反应条件又不能太苛刻。这种方法被称为原位（insitu）反应法。这种反应也可用来作展开前的化学衍生化反应，以改变某些难分离样品的分离。如章观德等[5]用薄层法分离测定中草药三七中的一个止血氨基酸（denci-chine），使样品先在板上与荧光胺反应，生成绿色荧光衍生物，再展开时，可与其他10余种氨基酸的衍生物完全分离，检出灵敏度为4ng。常用的化学反应有氧化、还原、水解、缩合、酯化、荧光衍生化等，在定性检出时可提高灵敏度及选择性，但在剖析研究中要慎用，引入各种反应试剂，可能生成一些副产物，使结构分析复杂化。

2．定性

薄层色谱法中对斑点定性的方法，除了选择性的显色剂和从板上将斑点中的组分洗脱下来，间接采用其他结构分析方法作定性分析

外，在薄板上直接测量斑点的位置，用相对移动距离，即比移值（R_f 值，rate of flow）来表示。R_f 值是与组分的结构性质直接相关的一个参数。一般说来，组分在流动相中的溶解度大，其 R_f 值大；相反，组分受吸附剂的吸附作用强，则 R_f 值低。

显然薄层色谱法中的这种定性方法是有很大的局限性的，只有在同一板上，将标准物质与未知样品同时展开，比较其 R_f 值的大小，才有一定的意义。与文献中的 R_f 值比较，可靠性甚小。虽然按照文献同样的条件进行操作，也难得到完全相同的结论，许多实验参数都可能影响实验的 R_f 值。

在影响 R_f 值的实验参数中，最主要的因素是吸附剂的活性。影响吸附剂活性的因素有吸附剂的颗粒大小与均匀性，颗粒的表面积及孔结构，同一规格的吸附剂，其活性影响主要取决于其中的含水量。薄板的活化温度、时间，特别是活化后薄板的保存条件及实验环境的湿度等对其活性影响很大，甚至在点样的几分钟内，薄板从周围空气中吸收湿气也会明显影响其活性。不同活性板的 R_f 值变化可能差几倍。由于保存条件及实验室环境条件一般难以保持规格化和恒定不变，所以薄板的活性就很难保持恒定。这是薄层色谱法中 R_f 值和分离效果多变的主要因素。其次，展开剂的比例变化也是影响 R_f 值的另一重要因素。由于配制展开剂时计量不严格，展开溶器清洗后未烘干，展开剂中某些组分易挥发，重复使用或展开剂放置时间稍长引起溶剂之间比例的改变，或展开剂之间出现反应而发生组成改变等，都将严重影响 R_f 值的重现性。展开方式，如展开缸的溶剂饱和程度等，也对 R_f 值有一定的影响。第三，样品的体系组成也会影响某些组分的 R_f 值，特别是样品中含有某些高沸点油剂的量较大时，它可能作为固定液或流动相参与展开过程，使某些微量组分始终伴随着它的移动而移动。某些高分子材料存在于样品中时，可能形成“网”一样，把某些成分拖住，而出现斑点严重拖尾现象。所以在使用薄层色谱作纯化样品前，对样品进行预处理，适当简化样品的组成是很必要的。

薄层色谱分离后的定性分析最可靠的方法还是将样品斑点从吸附

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

的过滤洗脱效果。实践证明，这是一种简便和有效地从吸附剂上洗脱样品并防止吸附剂混入样品的方法。

3. 薄层色谱定量分析方法

可分两类，一种是溶剂洗脱-分光光度测定的间接法，方法的误差在5%以内，已成为国内外许多工业产品质量控制的标准化方法。产生误差的原因主要取决于分离操作和洗脱过程的损失大小。另一种是在板上原位直接定量测定法。即测定斑点的面积法，误差较大，一般10%～15%之间；或测定斑点光密度法，误差较小，一般为±10%。商品的薄层扫描仪，以测定斑点的光密度来进行定量分析，已成为TLC定量分析的主要方法。但是方法的精密度仍不够理想，误差经常在5%以上，且仪器的价格较贵，推广应用受到限制。所以薄层色谱的定量分析目前主要采用间断式的洗脱-分光光度法。方法的准确度比HPLC法仍要差一些。

薄层色谱技术中近年来主要的进展是高效薄层色谱法（HPTLC）的出现和发展。这种技术的关键是把吸附剂的粒度降低到直径5～10μm的微粒，即与HPLC相同的吸附剂辅成的预制板。使每个板的分离塔板数提高数十倍，并使分离时间缩短到十几分钟内完成。由于斑点扩散小，检出灵敏度也提高了约10倍。结合扫描式定量分析仪，可使定量分析的误差降到±5%以下，由于吸附剂价格很贵，且每个板只能一次使用，显然是不经济的，限制了这种方法的推广应用，更不宜作分离制备样品用。

三、高效液相色谱法

（一）概述

经典的柱色谱法中，流动相靠溶剂的重力作用实现其色谱过程，分析速度慢，柱效低，缺乏实时检测分离手段，不能满足一些复杂物质的分离需要。为了克服这些缺点，从20世纪60年代以来，色谱学家开始研制以高压泵来输送流动相，以高活性细颗粒5～10μm的柱填料代替80～100μm粗颗粒吸附剂，并在柱子出口安装上实时检测流出物浓度的检测器，实现全部色谱分离过程的自动化。为了与早期的液相柱色谱法相区别又称它为高效液相色谱法（high performance

liguid chromatography，HPLC)、高压液相色谱法。按其柱中的填料类型和分离机理不同，又可分为：以微粒硅胶为填料的吸附色谱；以化学键合固定相为填料的反相分配色谱；以离子交换剂为填料的离子色谱和以高分子凝胶为填料的凝胶色谱，其中应用最多的还是反相键合分配色谱法。

高效液相色谱法的突出优点是分析速度快，柱效高，检测灵敏度高，使定量分析方法的准确度大大提高。特别是计算机技术的引入，实现分析条件的最佳化快速选择和准确的定量处理。它与气相色谱法相配合，几乎可以承担绝大部分的有机分离分析任务。近年来，随着生命科学的发展，对制备型 HPLC 提出更多的要求，使 HPLC 从分析型逐步转到分析与制备并重，并使以制备为主要目标的低压液相色谱又出现了“复兴”新时代。分析与制备技术上的区别不仅是进样量大小不同，实验的目的和技术要求亦不相同。分析型液相色谱主要是追求高柱效、高灵敏度和高分析速度；而制备型的液相色谱法则注重高的制备效率和所得样品的纯度，其理论过程主要建立在非线性色谱法的原理上，此时高分离度、高选择性比高柱效更为重要。目前商品的低压液相色谱仪主要用于生化系统分离水溶性物质。由于溶剂流路系统利用各种塑料软管及部件，因此使用有机流动相受一定的限制。关于液相色谱法的文献和专著在国内已有多种版本出版，本节不再作详细介绍，仅从分离制备样品的角度对各种方法的应用作简要的叙述。

（二）仪器装置

主要由下列部分组成，即流动相液体的压力输送系统，色谱柱分离系统，馏分检测系统，以及数据记录、处理系统等。

1．流动相输送系统

这是液相色谱的关键技术之一。流动相的输送由压力输液泵来完成，要求压力恒定，无脉动；流量调节准确，范围宽；泵体材料耐磨、耐腐蚀，维修方便等。商品仪器使用的输液泵有螺旋注射泵、气动放大泵、往复柱塞泵等。螺旋注射泵，属恒流泵，更换流动相时需中断加压。气动放大泵属恒压泵，构造简单，价格便宜，液体无脉

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

detector，DAD）与普通的可变波长紫外检测器相比，结构差异主要是经全息光栅衍射的色散光，可按波长间隔 2nm 顺序聚焦在阵列的发光二极管上，实时记录各个波长下的吸光值，由此给出每个色谱峰在最佳吸收波长下的响应值和它的紫外吸收图，它可在 1ms 的时间内完成紫外-可见光波长的扫描，因此可在 HPLC 色谱流出的每一时刻，在给出色谱峰的同时，得到该峰的紫外-可见吸收峰，同时给出其定量与紫外光谱定性信息，即可给出每个色谱峰的保留时间-吸光度-吸收波长三维色谱图。当对一个流出色谱峰的前沿、峰顶和尾部三处各取一点，比较此三点的紫外吸收图，或者对一个色谱峰，选择三个不同波长记录的峰形和保留值是否一致，可判断流出峰的“色谱纯”或“紫外光谱纯”的程度。利用各个峰对不同波长的响应值不同，在定量分析中可选择适宜的波长使某一组分响应值增大，另一组分响应值变小，或被抑制而不出峰，有利于对某些分离不完全峰的定量分析。图 2-11 ~ 图 2-13 分别是同一样品不同波长记录的色谱图，纯度分析检测图，时间-吸光度-波长三维等高线图的应用示例。

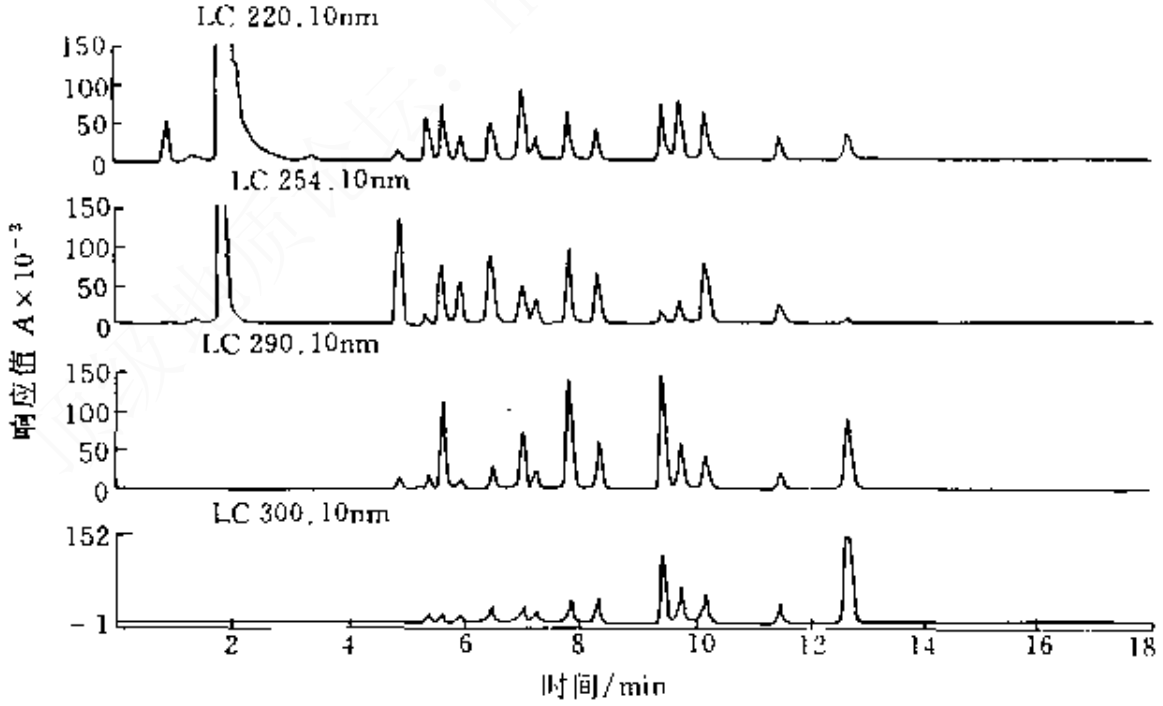


图 2-11　同一样品不同波长的色谱图

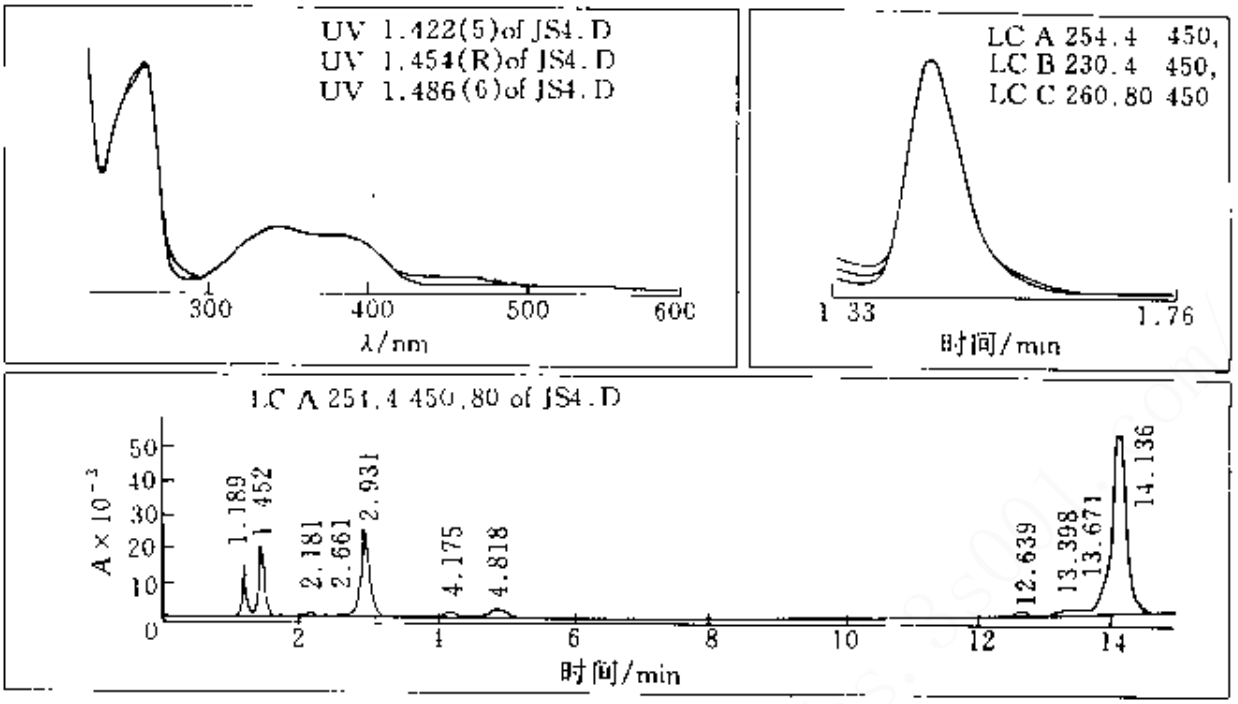


图 2-12　色谱峰“纯度”检查图

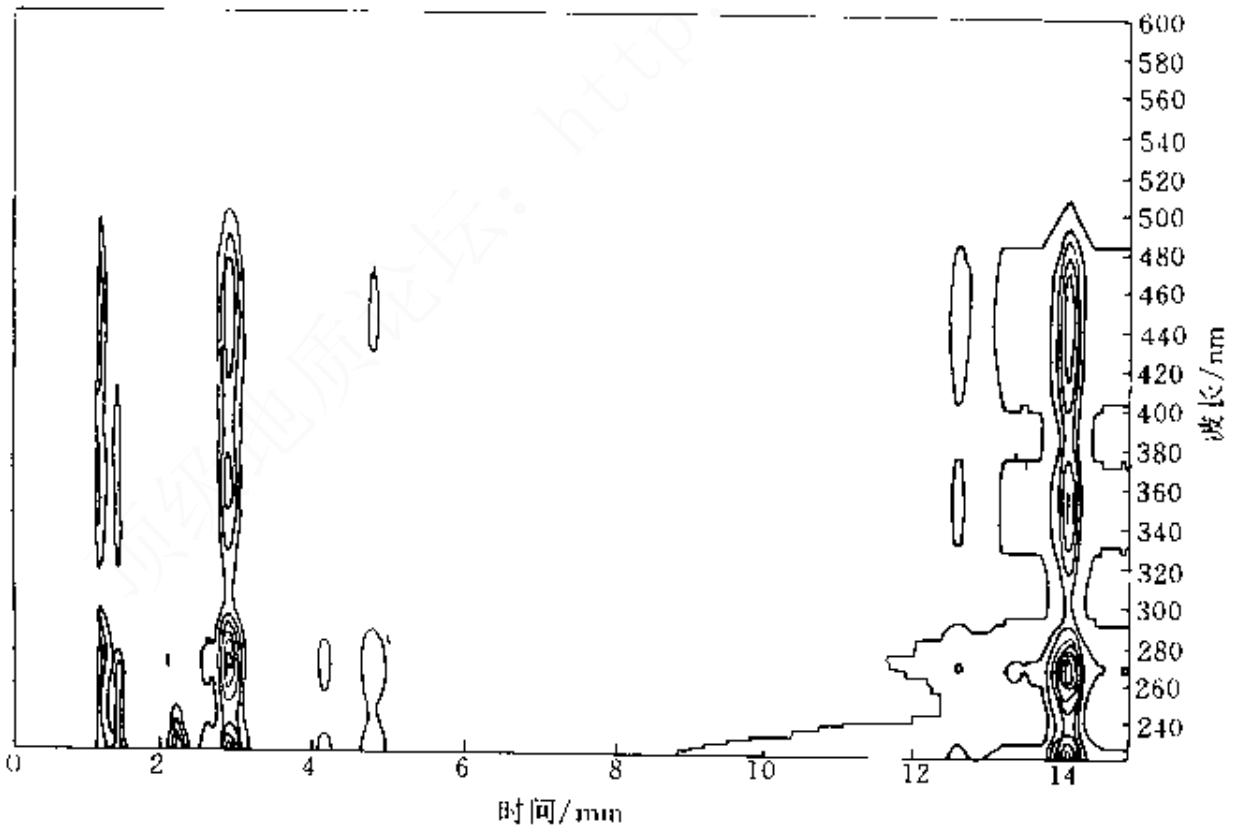


图 2-13　色谱峰三维图

荧光检测器（RF）主要用于在紫外光激发下能发射荧光的化合物，其灵敏度比紫外检测器约高 2～3 个数量级，可检出 ng 级的痕量有机物。对一些不产生荧光的化合物可以在柱前或柱后与某些荧光试剂进行化学反应，使之生成有荧光的化合物后进行检测。许多生化、药物、生理活性物质，可用荧光检测器进行测定。

示差折光检测器（RI）是一种通用检测器，但灵敏度比紫外检测器低约 3 个数量级，且受温度影响波动较大，不能用于梯度冲洗系统。主要用于粗柱、大进样量的制备色谱。

光散射检测器（LSD）是近年来推出的一种新型的通用性质量检测器，其原理是把色谱柱中的流出物引入一个雾化室，在高速氮气流下被雾化并通过温控漂移管，低沸点的溶剂被蒸发后除去，溶质成为细小的雾状微粒，对通过池子的光束（激光）产生光散射，由光敏检测器测定散射光的强度，正比于光散射室中的溶质的质量。它克服了 RI 的不足，不受温度变化和溶剂梯度洗脱的影响；与 UV 不同，其响应不受化合物结构和流动相的成份影响，只与流动相中溶质的浓度相关；检测池体积小，灵敏度可达 10^{-9}g。图 2-14 为一种甘油三酸酯在 UV（a）和 LSD（b）两种检测器上的响应，可见在 LSD 上的信号比 UV 大的多。

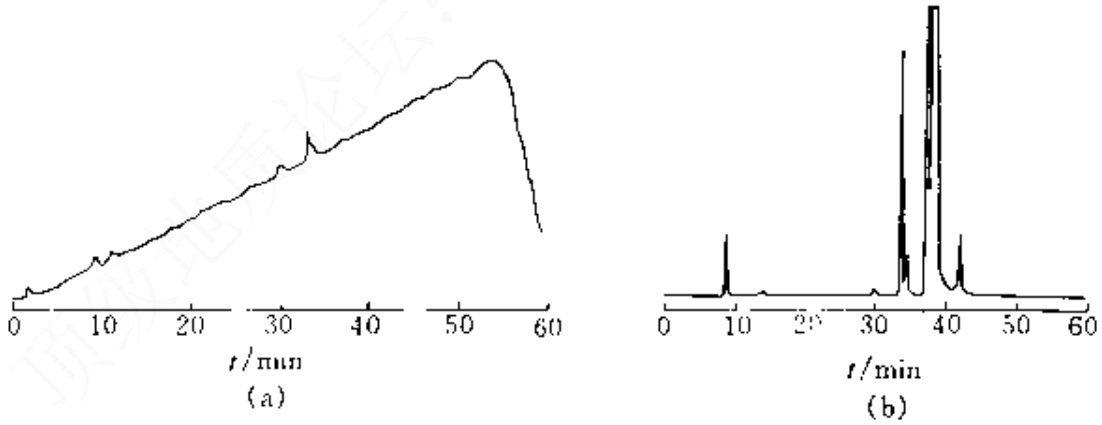


图 2-14　甘油三酸酯（橄榄油）在 UV 和 LSD 两种检测器上的响应比较

柱：250mm×4.6mm，C-18，5μm；流动相：乙醇-乙腈：20%～100%

流速：1.5ml/min；进样：20μl；检测器：(a) UV 225nm；(b) 光散射检测器（LSD）

电化学检测器是利用流出液的电化学性质，如极谱、库仑、电导等方法，可选择性测定某些有电化学特性的物质，设备简单，灵敏度

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

（三）分离方式的选择

HPLC中的各种方法都有自己的适用范围，实验中选用哪一种方法主要取决于样品的组成、结构类型、溶剂性能、分子量范围等。如以分子量大小对分离方法进行分类，一般把分子量大于2000以上的称为大分子和高分子化合物，主要采用凝胶色谱法进行分子量分级分离。分子量小于2000的化合物可利用它在水中和有机溶剂中的溶解度及溶解性质进行分类。如极性大的水溶性化合物，在水中可解离的离子化合物，可用不同类型的离子交换树脂作柱填料，以离子色谱法进行分离；在水中溶解但不解离的化合物，如糖类，还可用反相色谱法分离，以甲醇或乙腈-水作流动相。

醇水不溶的弱极性和非极性样品的分离，主要用吸附色谱法，如微粒全多孔硅胶（球形、无定形、堆集硅珠等），氰基键合硅胶作正相色谱分离。氰基键合相的性质与硅胶相似，但极性较硅胶弱些，在相同的条件下各组分的保留值比硅胶小，常用的流动相是正乙烷-异丙醇［（75～85）：（25～15）］体系。

氨基键合相与硅胶的性质有很大差异。硅胶是微酸性吸附剂，而氨基呈微碱性，在酸性流动相中，表现出弱的阴离子交换性质，同时因氨基具有形成氢键的能力，在水-乙腈作流动相时，可用于单糖、双糖和多糖的分离，看来似反相色谱的行为，但实验中发现当增加流动相中的水含量时，使保留体积减少，所以实质上是按正相原理分离的。应注意氨基易被氧化和可能与羰基化合物反应，在保存及分离样品中应注意避免使用含羰基的溶剂。

分离方式确定后，主要的研究工作是选择适宜的流动相。各种流动相与固定相之间的匹配关系如表2-7～表2-9所示。

（四）HPLC用于微量样品的分离制备

高效液相色谱法作为一种定量分析方法已得到广泛的应用，但是作为纯品的制备方法尚有不少的问题有待解决。现代科学技术的发展提出越来越多复杂的分析课题，要求首先将样品中各组分实现分离、纯化并制备出纯品，然后才能进行结构与成分分析。所以对发展HPLC的制备功能提出更多的要求。制备液相色谱与分析型色谱相比

除了柱子加粗，进样量加大外，在仪器构造、操作技术甚至基础理论都有不同的要求，这是正在发展中的一种色谱技术。

表 2-7　各种溶剂的强度参数

溶　剂	ε^0	n_b	溶　剂	ε^0	n_b
氟　烷	−0.25		二氯甲烷	0.42	4.1
正戊烷	0.00	5.9	二氯乙烯	0.44	4.8
异辛烷	0.01	7.6	甲乙酮	0.51	4.6
石油醚	0.01	6.7	1-硝基丙烷	0.53	4.5
癸　烷	0.04	10.3	三乙胺	0.54	7.5
环己烷	0.04	6.0	丙　酮	0.56	4.2
环戊烷	0.05	5.2	二氧六环	0.56	6.0
1-戊烯	0.08	5.8	四氢呋喃	0.57	5.0
二硫化碳	0.15	3.7	乙酸乙酯	0.58	5.7
四氯化碳	0.18	5.0	二乙胺	0.63	7.5
二甲苯	0.26	7.6	硝基甲烷	0.64	3.8
异丙醚	0.28	5.1	乙　腈	0.65	10.0
异氯丙烷	0.29	3.5	吡　啶	0.71	5.8
甲　苯	0.29	6.8	二甲基亚砜	0.75	8.0
正氯丙烷	0.30	3.5	异丙醇	0.82	8.0
苯	0.32	6.0	乙　醇	0.88	8.0
溴乙烷	0.35	3.4	甲　醇	0.95	8.0
氯　仿	0.40	5.0	乙二醇	1.1	8.0

1．色谱柱加粗的影响——“无限直径柱效应”

从色谱过程的基础理论中知道，引起色谱峰加宽的原因之一是样品在色谱柱内的横向扩散的结果。由于流动相沿着色谱柱管壁的流速比管中心区要快，这就加速了样品从柱中心向管壁区的扩散，将导致色谱流出峰的加宽与畸形，这种影响称为色谱柱的管壁效应。消除色谱柱的管壁效应是提高分离效率的一个重要因素。采用内壁光滑的管材和加粗色谱柱的内径是减少管壁效应的两个重要的措施。

从色谱过程的动力学因素考虑，当样品注入柱床的中心时，样品在流动相带动下发生两种扩散过程，一是在压力下沿柱子的轴方向扩散移动，另一个是由于管壁效应，从柱中心向管壁作横向扩散。如果柱子直径足够大，使样品在流出色谱柱之前，还没有扩散到管壁区，这就可以从根本上消除管壁效应。这个直径足够大的柱子即称为“无限直径柱”。从色谱理论上粗略计算，当样品是由点式进入色谱柱中

心时，柱填料直径约5μm，柱长250mm，折合流速为3（流动相的线速与样品沿柱横向扩散速度之比），“无限直径柱”的柱内径需大于4.5mm。实际上实现“从柱中心点式进样”的技术是很困难的，所以真正达到理想的“无限直径”要比这个数字大得多，柱子的加粗是减少管壁效应，提高柱效的一个有效措施。普通分析柱内径一般在

表 2-8　混合溶剂强度表

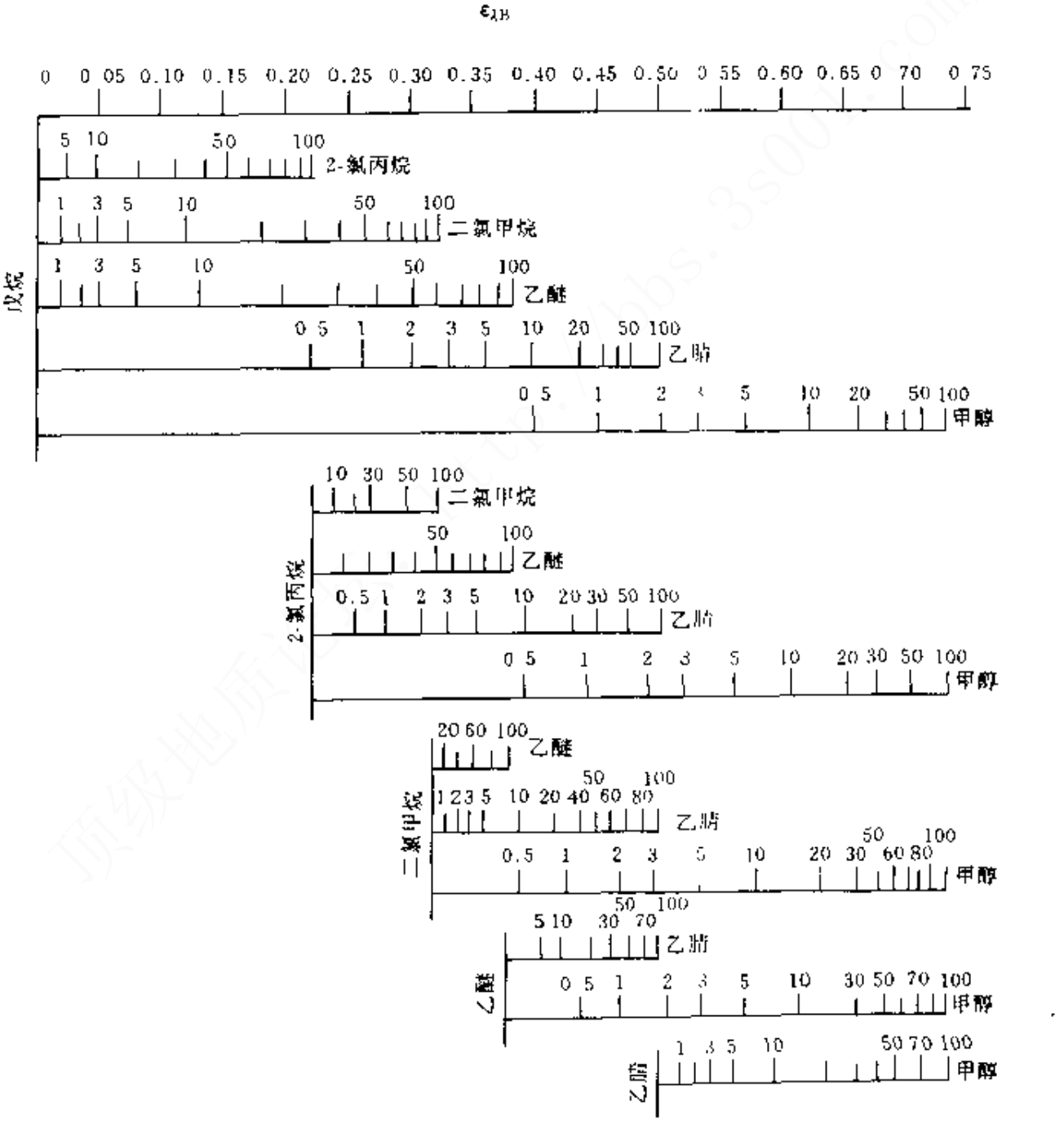
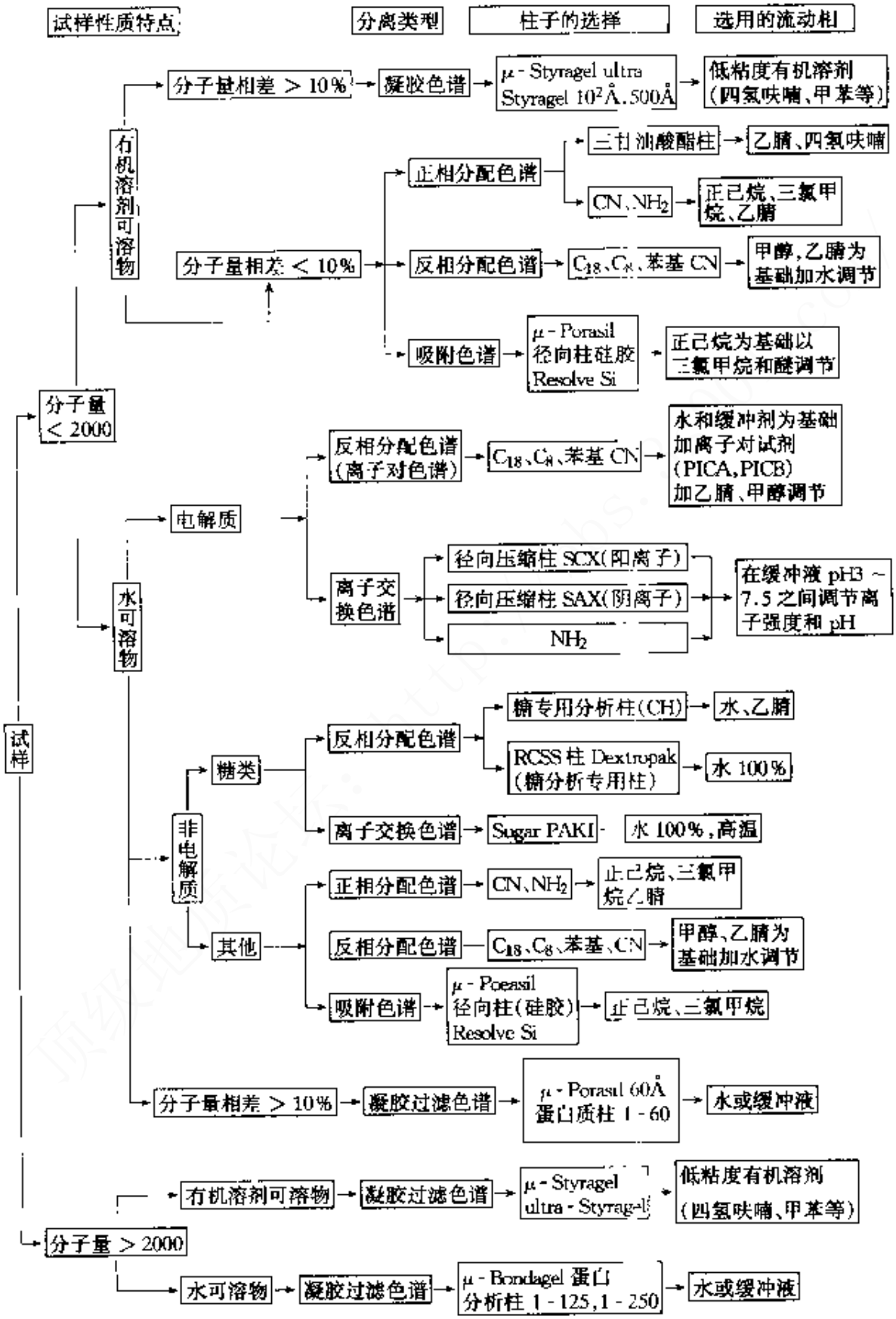


表 2-9　固定相与流动相的选择



4～6mm 之间，柱长 10～30cm。当作微量样品（μg～mg 级）的制备时，柱径为 8～10mm，柱长为 30～50cm。柱管材不锈钢质的内壁经抛光加工需达到光洁度 Δ8 以上。

2. 加大进样量的影响

关于柱效率与进样量的关系已有许多人作了研究，并得到一致的结论，即柱效率随着进样量加大而急骤下降。如图 2-16 所示。由图 2-16 可以看出，要保持足够高的分离柱效率，必须使柱负荷（样品的重量 g/吸附剂重量 g）保持在 $1:10^{4-5}$；即如果一次进样是在 1～2mg，要求柱中吸附剂的填充量应在 30～50g。如此多的柱填料，以及由此引起流动相流速的大幅度增加（一般为数 10ml/min），使实验

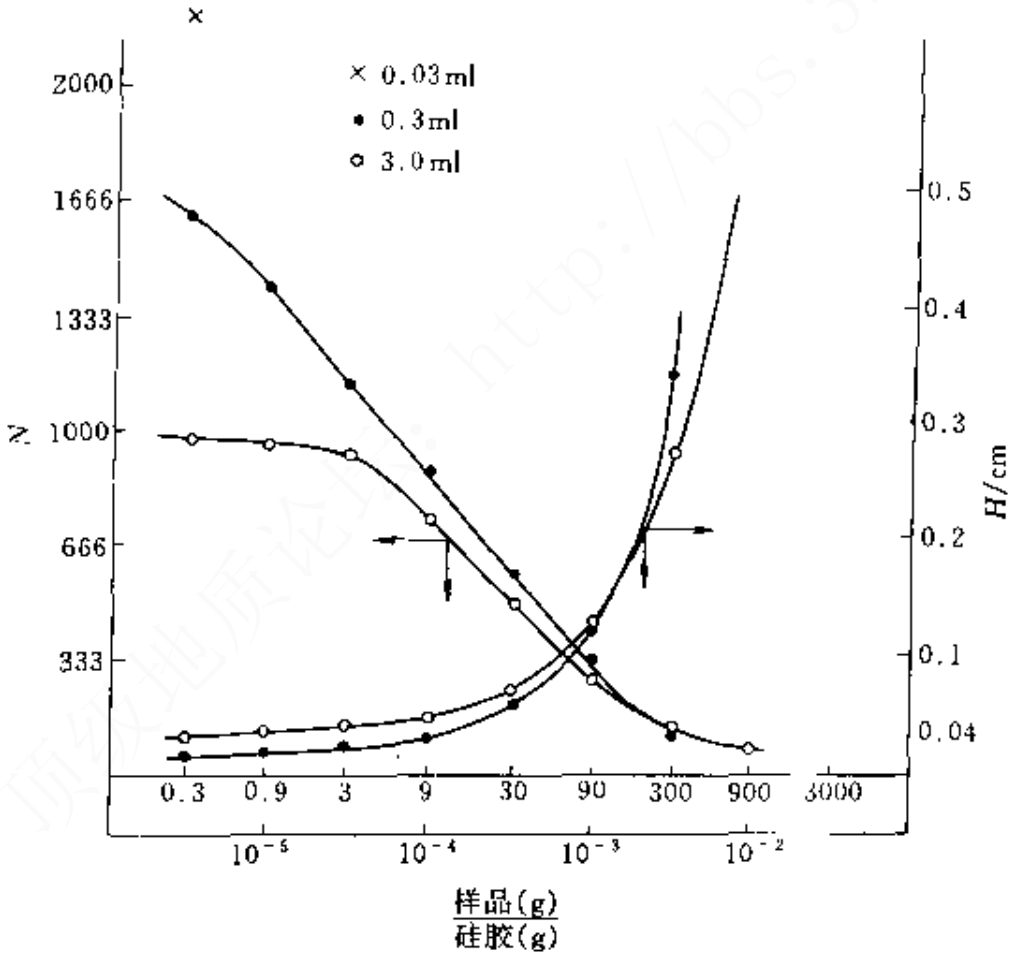


图 2-16　柱效率与进样量的关系

色谱柱：I.D. 330mm×2.6mm 不锈钢柱管，干法填充 22～33μm 的硅胶，90g；
流动相：环己烷，20ml/min；试样：乙酰丙酮；
进样量：0.3～3ml；k'：0.8；检测器：UV

的经济成本亦大幅度的提高，为此实践中应尽量采用较细的制备柱和减少每次进样量，而采用多次累计进样的方法，来制备 mg 级的纯样品。

3．流动相非线性梯度洗脱

当用等强度的洗脱溶剂，分离极性范围宽、组成复杂的样品时，一般难以得到满意的分离效果。此时可能先流出的峰分离很好，但后流出的峰因保留体积过大，峰宽增加，峰高降低，使检出灵敏度降低，以致某些微量组分可能漏掉。如改变溶剂强度，减小后面流出峰的保留体积，又可能使前面的流出峰发生重叠而影响彼此的分离。为此采用梯度程序改变流动相组成的办法，即溶剂强度梯度洗脱方法，可在适当的流出时间内，使各组分都得到满意的分离。这就是把两种或两种以上洗脱能力不同，但可互溶的溶剂，按一定时间程序改变它们的混合比例，以连续式或阶梯式的变化，使混合物实现分离的技术，一种二元体系的梯度洗脱示意图如图 2-17 所示。

图 2-17 中，洗脱能力较弱的 A 溶剂，按一定的时间程序和逐步增加的比例与洗脱能力强的 B 溶剂混合，对色谱柱作梯度洗脱。溶剂变化梯度曲线 1 表示为线性梯度洗脱。曲线 2、3 为凸和凹形梯度洗脱，曲线 4 为阶梯形梯度洗脱。几种洗脱方式中只有线性梯度理论较为成熟。而实际应用中，大量的实验参数是采用变化自如的二元甚至多元溶剂作非线性梯度洗脱，装置与操作较复杂，每次重复进样时，必须使柱子恢复到初始平衡态。由于检测器的局限性，流动相的选择也受到一定的局限性。

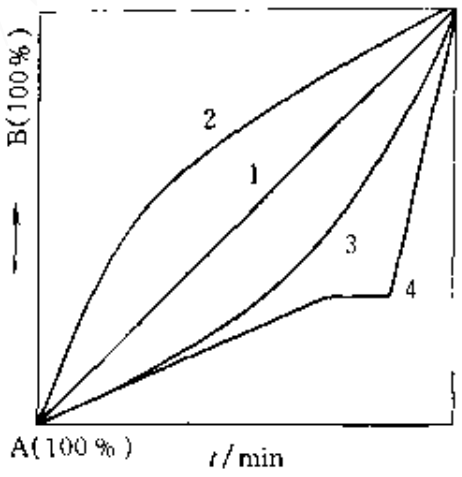


图 2-17　非线形梯度洗脱示意图
（A，B 二元体系）
1—线性梯度；2，3—非线性梯度；
4—程序梯度

4．循环流动分离技术

循环流动分离技术是对某些分离不完全的组分，通过一个循环泵，将从柱中的流出液重新送入分离柱顶部，再作一次洗脱分离，如此多次循环可使一馏分多次通过分离柱，直至各组分获得满意的分离

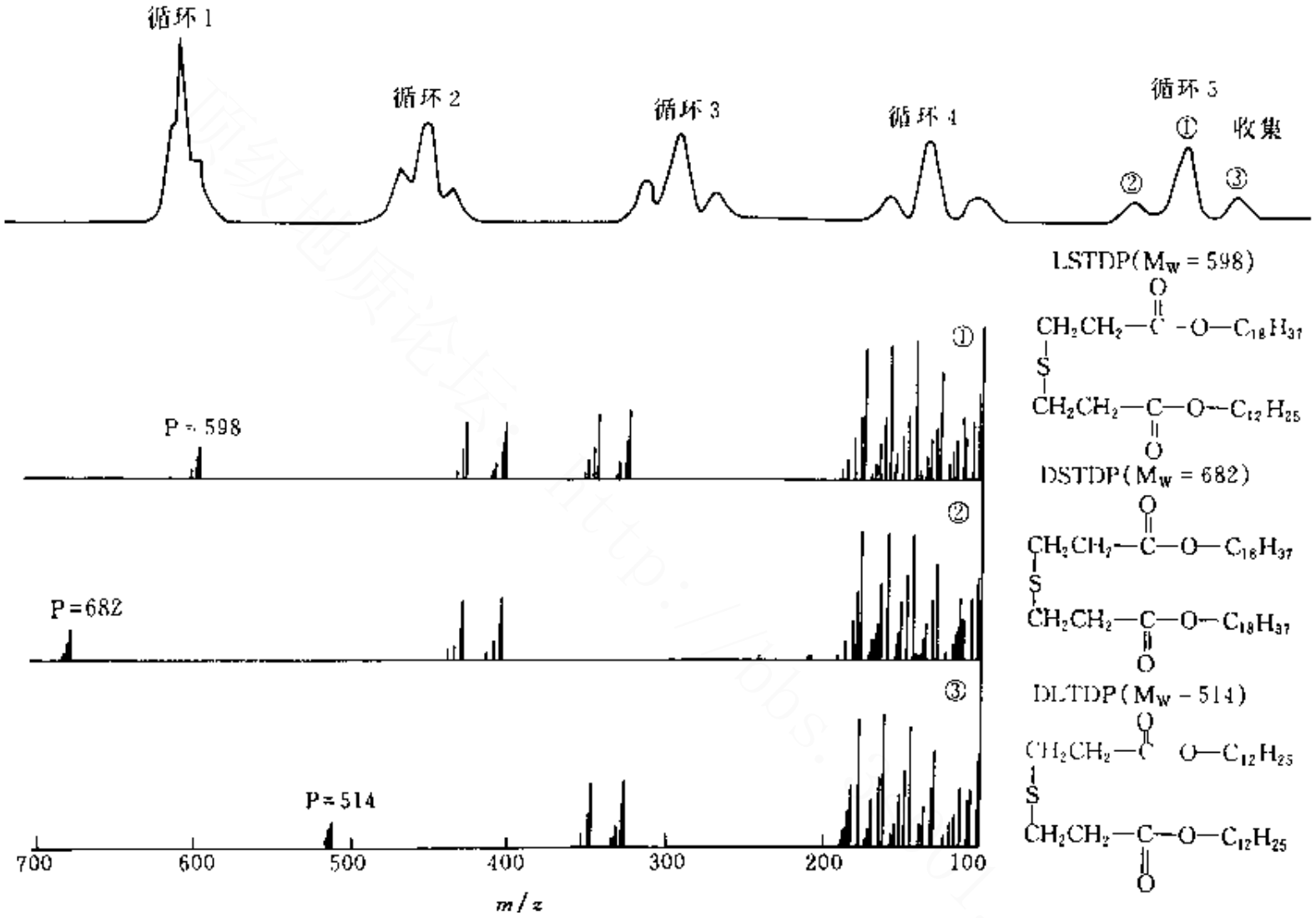


图 2-18 一种商品聚合物添加剂——硫代二丙酸酯的循环流动分离与鉴定[10]

效果为止。这种技术可以在不增加柱长和由此造成的柱阻力增加的情况下，提高柱分离效果，使某些难分离的组分得到分离。图 2-18 是一种商品聚合物添加剂——硫代二丙酸酯的分离与鉴定。在第一循环时，三个组分分离不完全，互相重叠，经过 5 次循环后，三个峰得到完全分离，收集此三个流出峰，经质谱分析，结果表明它们为不同碳数的烷基硫代二丙酸酯。

（五）样品的净化预处理柱

虽然 HPLC 法有很高的分辨率，在遇到一些体系很复杂的样品时，如不经预净化处理，直接进入色谱柱中时，可能使一个价格昂贵的色谱柱污染而很快失去其高分离柱效，为了保护色谱柱，延长其使用寿命，通常在分离柱前加一小段与分离柱填料相同的预保护柱，但是富集在预保护柱中的杂质，仍可能随流动相缓慢流出而污染样品，所以最好的办法还是在进入仪器前，对样品先作适当的净化预处理，这个保护柱在一定工作时间后，应更换一次。样品的净化处理方法可用经典的柱色谱法，对样品按极性大小作预组分分离。操作虽然麻烦些，但通常净化效果是很好的。近年来国外推出一种名为“Cartridge”小柱，其原意是“子弹筒”形的小柱，又称固相萃取柱（SPE）对 HPLC 的样品作简单的预处理，常可收到很好的分离、富集与净化效果。如 WATERS 公司的 SEP-PAK Cartridge 柱，直径约 10mm，柱长 5～10mm，可用注射器的压力，一次使 5ml 样品溶液通过柱子。用填充了氧化铝的 Cartridge 柱，成功地净化除去可乐饮料中的色素酸，然后用 HPLC 法测定饮料中的糖，回收率达 100%，使 HPLC 分析柱的寿命延长 10 几倍[9]。

用硅胶填充的 SEP-PAK 柱还用于富集和分离植物中的氨基甲酸酯类残留农药。其作法是取 10g 干燥的植物样品加入 50ml 二氯甲烷溶液，搅拌，静止澄清后用注射器取 5 ml 溶液，使之通过 SEP-PAK 柱。先用 2ml 二氯甲烷淋洗柱子，以除去胡萝卜素和其他色素的干扰，再用 4ml CH_3OH/CH_2Cl_2（1:9）洗脱柱子，即可得氨基甲酸酯的纯品。Bio-Rad 公司与瑞典 LKB 公司也推出一系列规格与不同填料的 Cartridge 柱，直径 5～15mm，柱长从 10～50mm，内可充填硅胶，

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

杂质对 MS 分析的影响，称为“分析中的后生现象”（Analytical Artifacts），俗称“鬼峰”[11]。显然消除这些“后生杂质”不宜重复使用相似的色谱分离方法。由于色谱方法制备的纯样一般只有 mg 级，常规的化学纯化方法，如重结晶等也很难采用。如何对此微量样品进一步纯化，很少有文述及。作者对此进行了研究，提出一些简便可行的“后处理”（post-treatment）纯化方法，通常可收到令人满意的纯化效果。这些方法概述如下。

1．溶剂转移法

将色谱法制备出来的样品，除去流动相溶剂后，再选用一种对样品溶解度大的溶剂，用滴管小心沿器壁加入数毫升溶剂，再用干净滴管移出溶液，重复三次，可将样品中可溶部分转移到 10ml 小烧杯中，再除去溶剂，回收制备的纯品。此法可清除样品中水溶性和不溶性机械杂质，特别是来源于流动相水中溶解的无机盐类杂质，因此可有效地消除红外光谱中约 1100cm^{-1}的宽而强的吸收峰。

2．溶剂洗涤法

将转移到小烧杯中的样品，选用对样品溶解度差的低极性溶剂，如正己烷、苯等，用滴管沿杯壁加入 2～3ml，再将洗涤溶剂用干净滴管转移到另一小烧杯中，重复 2～3 次，可有效地除去样品中一些可溶性杂质，如烃类和增塑剂等对样品的污染，即使这种洗涤操作无效，因样品并无损失，可再选用其他溶剂，或混合溶剂进一步洗涤，或对已洗出的样品合并后再进行洗涤，这实际上是一种微量组分的萃取和提取操作技术。

3．溶解-沉降处理法

取 1ml 对样品溶解度好的溶剂，加入小烧杯中，使样品充分溶解，稍浓缩后，一滴滴加入另一种对样品溶解度较差并能与溶液混溶的溶剂，以降低样品在溶液中的溶解度，可能出现混浊或沉淀，静置使样品溶液澄清，用干净滴管小心移出上层清液转移到另一干净的小烧杯中。将沉淀与溶液分别浓缩、干燥，用红外微量压片的方法检查沉降分离效果。这种利用溶解度差异的沉降纯化方法与高分子材料中的沉降处理和化学法中重结晶操作原理是相似的，即使一次操作无

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

有采用 PEK 管、聚氟烃材料和柱塞泵的装置可耐大多数有机溶剂，扩展了分离应用的范围。

五、离子色谱法[12]

离子色谱法（ion chromatography，IC）是用于分离能在水中解离成离子的有机和无机化合物。这类方法所用的固定相为不同类型的离子交换剂，流动相为不同体系的缓冲溶液和某些有机溶剂的水溶液，其操作方式与 HPLC 法相似，因此可把它作为现代液相色谱方法的一个分支。从 20 世纪 70 年代中期问世以来，很快成为水溶液中阴离子和阳离子的重要分析手段。它的特点是设备比较简单，应用范围宽，几乎可涉及到周期表中大多数元素的数百种离子和化合物，灵敏度高（μg/L），用样量小（μl 级），选择性好，可同时分离分析十几种元素，作为定量分析方法的重现性、准确度与 HPLC 法相同，一般可达 ±2%。

（一）离子色谱法的分类

离子色谱是在经典的离子交换层析法的基础上发展起来的。经典的离子交换层析法从 20 世纪 40 年代以来，首先在分离原子能工业中的裂变废物和后来的稀土化合物的冶金工业中得到应用，近年来逐步扩大到生化领域中一些重要的课题，如氨基酸、DNA 的分离，常用的吸附剂为强酸性阳离子和强碱性阴离子交换剂，洗脱液为强电解质的酸碱溶液。由于洗脱液的导电本底信号高，不能直接采用电导检测器测定溶液中的阳、阴离子。为此开发用低容量的离子交换树脂作柱填料，使之动态平衡时间缩短，同时在分离柱后接上一个抑制柱，用以消除流动相的电导本底，可直接使用电导检测器测定流动相中的离子，使这种分离技术有了突破性的进展，出现了现代的高效离子色谱法，并首先在阴离子分析中得到广泛的应用。这种方法被称为双柱法。进一步对双柱法作了改进，以低浓度、低电导度的淋洗液取代强电解质的淋洗液，不需要再接上抑制柱，而直接用电导检测分析，这种方法称为单柱离子色谱法。单柱法的检测灵敏度比双柱法差一些，但由于淋洗液为弱电解质，对泵及检测器耐腐蚀性要求低，因此可在普通 HPLC 仪器上进行，使得它的应用与推广更为方便。双柱法因淋

洗液为强的酸和碱，对泵体及检测器等材料必须用耐腐蚀性强的钛合金或聚四氟等特种塑料，必须在专用的离子色谱仪上进行分析工作。

从分离原理上离子色谱分为高效离子色谱、离子对色谱和离子排斥色谱三种。

1. 高效离子色谱法

离子色谱主要的填料为低容量的离子交换树脂或硅质键合型离子交换剂。这类填料的特点具有多孔、大孔，以便于快速达到交换平衡；树脂粒度一般在 15～25μm，柱效高，理论板数每米可达 25 000 块。柱使用寿命长，可反复再生与重复使用。离子交换剂可在 pH 1～14 的宽范围内工作。硅胶键合型化学稳定性较差，只能在 pH＝2～8 内工作。双柱型操作，其抑制柱填料为与分离柱型号相反的离子交换剂。如分离阴离子时，分离柱内填充强碱型阴离子交换剂，抑制柱用强酸型高容量的阳离子交换剂作填料；分离阳离子时则与此相反。洗脱液：洗脱阴离子时常用 Na_2CO_3-$NaHCO_3$ 溶液；洗脱阳离子常用 HCl 和间苯二胺的盐酸盐。近期提出一种薄膜型抑制器，以高容量的离子交换膜织成的网与离子交换膜交替叠放，减小了抑制柱中引起分离区带的扩散，可用于梯度洗脱。低容量的季胺盐型阴离子交换剂为固定相，以 Na_2CO_3/$NaHCO_3$ 为淋洗液，可在 30min 内分离 36 种阴离子。图 2-19 为双柱法分析阴离子的示例[4]。

2. 离子对色谱法

在流动相中加入一种与待分离的离子电荷相反的离子，使之与待测离子作用生成疏水性中性化合物，然后按一般 HPLC 的分离方式进行分离与检测。因此全部分析过程可在普通的 HPLC 仪器上进行，扩大了 HPLC 仪器的应用范围，使各种离子的分离分析更容易实现。加入的反应试剂称为“对离子”，与待测离子生成“离子对”化合物。常用的对离子试剂，分析阳离子用烷基磺酸类，如己烷磺酸钠。分析阴离子用季胺盐类化合物，如十六烷三甲基氢氧化铵。固定相常用 C-18 键合的微粒硅胶，流动相为含对离子试剂的甲醇-水溶液，其分离机理也似 HPLC 法，利用不同的离子对化合物在固定相与流动相之间分配按保留值不同而得以分离。

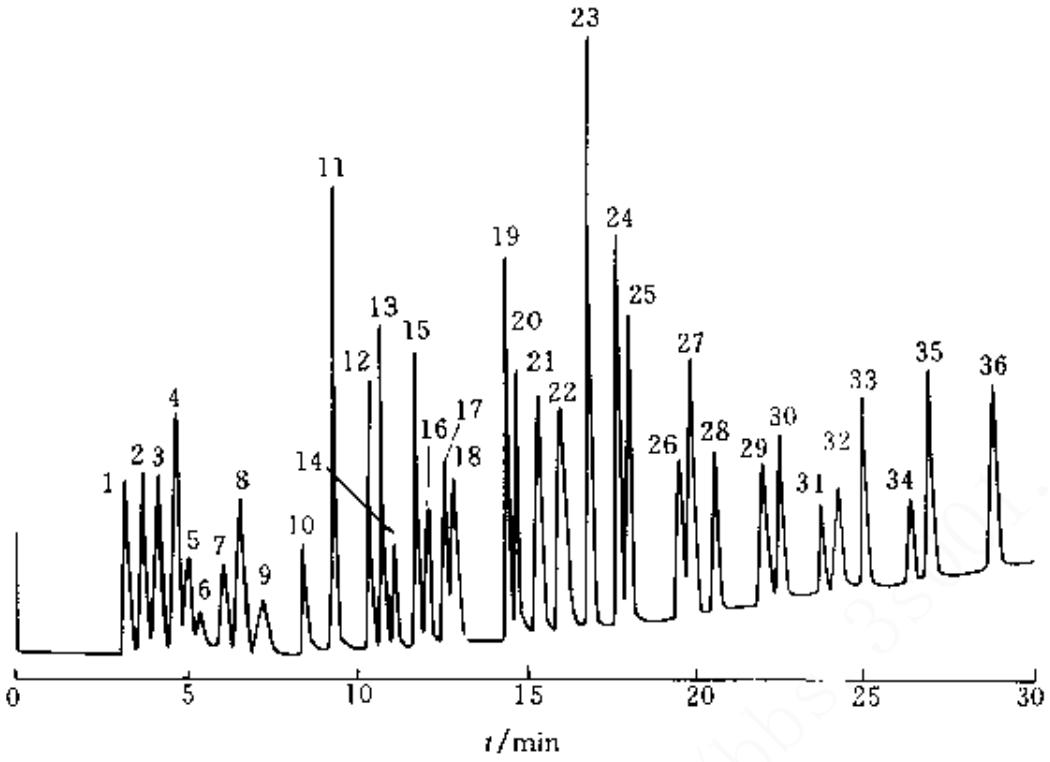


图 2-19　高效离子色谱分析阴离子示例

柱：Ionpac As 5A；检测器：电导检测器；样品：1μg/ml

1—F^-；2—α-羟基丁酸；3—乙酸盐；4—甘醇酸酯；5—丁酸；6—葡萄糖酸盐；7—α-羟基戊酸盐；8—甲酸；9—戊酸盐；10—丙酮酸盐；11—氯乙酸盐；12—BrO_3^-；13—Cl^-；14—半乳糖醛酸盐；15—NO_2^-；16—葡萄糖醛酸；17—二氯乙酸盐；18—三氟乙酸盐；19—HPO_3^{2-}；20—SeO_3^{2-}；21—Br^-；22—NO_3^-；23—SO_4^{2-}；24—草酸；25—SeO_4^{2-}；26—α-酮戊二酸；27—富马酸；28—邻苯二甲酸盐；29—草乙酸盐；30—PO_4^{3-}；31—AsO_4^{3-}；32—CrO_4^{2-}；33—柠檬酸盐；34—异柠檬酸盐；35—顺式乌头酸盐；36—反式乌头酸盐

3. 离子排斥色谱法

以全磺化、高容量的 H 型阳离子交换剂作柱填料，以稀盐酸（0.001mol/L）作淋洗液，根据膜排斥理论，强电离组分受排斥、不被保留，弱酸则有一定的保留值。主要用于分离有机酸、含氧无机酸根，如硼酸根、碳酸根、硫酸根等，如在柱后结上一个 H 型抑制柱，可提高检测灵敏度。

（二）离子检测方法

电导检测器是离子色谱法中使用最广泛的检测器。双柱法中的抑制柱技术和单柱法中电导补偿技术皆具有很高的灵敏度和很好的稳定

性。通常检出限为 μg/L 级。此外一些阴离子在电极上可发生氧化还原反应，如卤素、氰基、亚硝酸根和一些有机酸可用安培法或库仑法等电化学原理的检测器进行测定。紫外检测器可用于鉴定在 195～300nm 之间有强烈吸收的离子，如硝酸根、亚硝酸根等，可检测到 μg/L 级。在淋洗液中加入有紫外吸收的组分，如邻苯二甲酸盐，分析银离子，加入 Cu^{2+} 离子分析阳离子。此时出现紫外吸收的负信号。可直接用 HPLC 仪器测定多种阴离子和阳离子。

离子色谱法由于仪器价格比光谱仪器便宜，操作方便，因此在工厂的质量分析和已知体系的样品分析中是方便和常用的分析方法。但是定性分析仅靠保留体积的数据，可靠性不好，对复杂体系、多元素的化合物定性与定量分析，不如各种原子光谱法可靠与准确。但在阴离子分析中它比各种原子光谱法要优越得多。所以离子色谱法的最重要的应用领域是各种无机和有机阴离子的分析。

六、气相色谱法

自 1952 年 Martin 和 Jame 首次提出气相色谱法（gas chromatography，GC）以来，已经历了 40 多年的历史，它的理论与仪器比较成熟，在分析中皆得到广泛的应用。特别是 20 世纪 60 年代以来，毛细管技术的发展，一根色谱柱可同时实现上百个组分的分离，成为现代分离科学中最惊人的成就之一，成为能源和环境科学中最主要的分析手段。这种方法的局限性是它主要用于热稳定性好，易挥发的中、小分子量的化合物的定量分析。其准确度可达 ±2%。在定性分析中只能靠与标准物质的保留指数进行比较，其结果的可靠性不大。在剖析研究中，它的主要用途是与质谱和红外光谱的联机分析，对某些有机物的混合物，同时实现分离与结构分析。用 GC 方法分离制各纯样，由于柱后快速自动收集各馏分的实验技术有困难，所以实际应用不多。本节简要介绍气相色谱的主要特点、色谱条件的选择，以及化学反应 GC 在某些特别样品鉴定中的应用。

（一）色谱条件的选择

1. 色谱柱的选择

色谱柱是色谱方法中影响分离效果的关键因素，常用的色谱柱可

分为填充柱和毛细管柱。许多专著中详细介绍了填充柱的载体、固定液以及柱填料的制备、填充及应用。商品的固定相、载体品种多达数百种，尽管已提供许多成功的应用实例，但是仍缺乏严格的理论依据。一般以“相似相溶”的原则来考察分离对象与固定液间的关系，即非极性组分，选择非极性固定液，组分与固定液间以色散力为主，各组分以沸点由低到高顺序流出。沸点相同但极性不同的组分，极性大的组分先流出。强极性组分的分离通常选用极性固定液，这种情况下，组分的分子与固定液之间的作用为偶极定向力。组分的流出按极性顺序，极性小的先流出。毛细管柱的出现和发展使气相色谱法的分离能力出现了巨大飞跃，柱子的理论板数可达几十万块，特别是近年来广泛应用的石英交联和键合毛细管柱，取代了传统的填充柱，在气相色谱法中占据了主导地位。由于它的高分辨能力，使实验中对柱子固定液的选择过程大大简化。通常只用几种典型的柱子，就可以满足绝大多数化合物的分离要求。如聚乙二醇类强极性固定液柱（Carbowax 20M），分子量约 20 000，使用最高温度 225℃，主要用于分离脂肪酸、醇等极性强的化合物；聚乙二醇的酯类固定液，如 FFAP，DEGS 等主要用于酯、酮、醛、醇等中等和弱极性化合物的分离；聚硅氧烷类固定液，根据引入官能团的极性大小不同，可用于各类样品的分离。

色谱柱的直径与长度对分离亦有很大影响，一般分离度增加 1 倍，柱长需增加 4 倍，而分析时间也增加 4 倍。柱子过长，不仅分析时间延长，由于峰的扩散，亦使灵敏度下降。通常实验中选用 15～30m 柱长，可完成绝大部分样品的分离。特别复杂的样品可适当延长柱子到 50m。柱径变化对柱容量有很大影响，一般以柱径 r^4 与柱容量成正比，通常选用柱径 0.25mm 的毛细柱，作正常分析用。作 GC/FT-IR 时，则常用较大孔径的色谱柱，如 0.32mm 柱。

固定相的用量和液膜厚度对分离效果有明显的影响。一般说来，固定液液膜厚度大，达到传质平衡时间长，使柱效下降，但柱容量增大。固定液用量减少，传质平衡快，保留时间短、柱效提高，但柱容量减少。总之，采用低固定液量的柱子和减少进样量，可提高分离效

果，降低柱温和缩短分离时间。

应该注意毛细管柱内径与固定液膜厚度之间的关系对分离效率亦有很大的影响，如在孔径 530μm，液膜厚 1μm 的大空径柱中得到满意的结果，但在换用 220μm 细柱，在同样的固定液和液膜厚度时，低沸点组分分离效率低，高沸点组分不出峰，柱分离效率下降的原因是径相比 β 值（phase ratio）选择不合适。β 值的计算方法为：

$$\beta=\frac{ID}{4f}$$

式中 ID——柱内径，μm；

f——液膜厚度，μm。

上述两个柱子的径相比分别为 $530\div4\times1=133$ 和 $220\div4\times1=55$。经验表明当 $\beta\leqslant80$ 时，属厚膜型柱，主要用于小分子物质的分离，不适于高沸点化合物的分离，因膜较厚，分子扩散平衡速度太慢，使峰展宽，甚至消失在基线的噪音中。为了保持细柱有相同的分离效率，应该降低液膜厚度，即 $133=220\div4\times f$，$f=0.4\mu m$，应选用液膜厚度为 0.4μm。

2. 操作参数的选择

色谱仪的操作参数主要有载气的种类、流量的选择及气化室、柱子和检测器的温度等。常用的载气有氮气、氢气与氦气。FID 检测器主要使用 N_2 气，TCD 法则多采用 He 气和 H_2 气，GC/MS 和 GC/FTIR 联用主要使用 He 气。载气流量，填充柱一般为 40～50ml/min，毛细柱一般 1～3ml/min。为减少毛细柱后扩散，需补加柱后尾吹气。气化室、检测器和柱子的温度是 GC 法中的很重要的参数。气化室的温度在保证样品全部组分能迅速气化，不会发生分解时，可尽量高一些，一般应在样品中高沸点组分的沸点以上为宜。而检测器的温度则应保证各组分对检测器不冷凝、不残留、不污染，一般应高出样品中最高的沸点 30～40℃。温度太高则易引起噪声增加。柱温是一个可变的参数，通常采用不同速率的程序升温的方法，以使各组分得到最佳的分离效果。对多组分宽沸程的样品，首先采用程温法选择柱子的温度条件。升温速率过快，虽然分离时间可缩短，但柱效降

低。升温最高终止温度主要受固定液的最高使用温度的限制，为延长柱子使用寿命，一般最高终止温度应低于柱子的极限使用温度 20～30℃。当然也要兼顾到样品中最高沸点的组分能在较短的时间流出来。为此可以在柱子的最高允许使用温度以下保持恒温一定时间，以保证高沸点组分的流出。GC 法中进样量是影响柱效率和引起峰畸变的一个重要参数。由于各组分在固定相和流动相的分配比即容量因子 k 值的不同而出现“拖尾”或“伸舌头”峰，如图 2-20 所示。

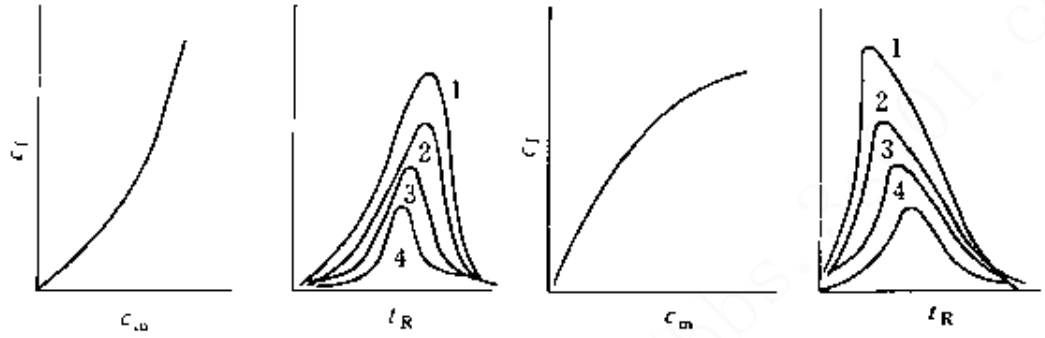


图 2-20　GC 法中进样量对柱效率的影响

(a) 探头峰及吸附等温线　　(b) 拖尾峰及吸附等温线

色谱柱：20% β，β-二氧丙酯，2m；　　色谱柱：20%磷酸三甲苯酯，8m；

柱温：70℃；样品：乙酸乙酯　　柱温：79℃；样品：乙酸乙酯

c_f—溶质在气相中浓度；c_m—溶质在固定相中浓度

1—2μl；2—4μl；3—8μl；4—16μl

一个新的柱子或长期未用的柱子，使用前应在高于实验所需柱温，较大的载气流速并与检测器隔断的条件下，老化一昼夜以减小柱子中低沸点组分对分析样品的污染。

（二）检测器

通用性检测器是热导池（TCD）和氢火焰离子化检测器（FID）。特别是 FID 检测器结构简单，稳定性好，灵敏度高，对大多数有机物响应线性范围宽，受载气与温度影响小，是一种性能优异的质量检测器，应用最广泛。其他几种检测器，如碱焰离子化检测器（AFID），又称氮磷检测器（NPD），火焰光度检测器（FPD），和电子捕获检测器（ECD）等，是选择性的检测器，主要用于化合物中含

N、P、S、卤素和极性大的官能团，如对 NO_2 等有很高的灵敏度和特异性的响应，主要用于环境、食品、药物、农约、毒物等的样品分析。从广义上讲，质谱仪和红外光谱仪与气相色谱仪直接联用时，也可算作气相色谱的特殊检测器，由于这两种分析方法的联用技术比较复杂，一般把它们看作是两种仪器的联用，将在下章中作进一步介绍。

（三）几种特殊进样方式

色谱进样方式对柱效率、检测器灵敏度有一定的影响，不同的样品、不同的实验要求对进样方式有不同的要求。下面简要地介绍几种进样方式，如分流和不分流进样法；柱头进样；顶空进样和热解进样等以及各自特点和适用的范围。

1. 分流进样与无分流进样

分流进样是应用最普及的一种 GC 进样方法. 当样品在气化室内被气化后，通过一个分流阀，把载气和样品的混合气体，按一定分流比，送入色谱柱中，而另一部分则排到空气中。为了得到良好的分离效果，要求进样操作能在瞬间完成。分流比一般在 1:50～200 之间，所以 1μl、1%浓度的样品，进入柱中的样品量只有 0.1μg 左右。分流进样的主要优点是装置简单、使用方便、定量分析精度高，而且可把样品中非挥发性组分阻留在分流器中，避免进入色谱柱，使柱子受到污染。通过定期清洗分流器可除去残存的难挥发组分。缺点是对不同沸点的组分，特别是高沸点组分有歧视效应，即分流是非线性，样品中各组分的分流比可能有差异，增加定量分析的误差。另外它要求样品迅速气化，气化室温度一般较高，对热稳定性较差的样品分析，可能发生热分解。进样操作技术的差异也将影响柱效率。

无分流进样主要用于微量组分的分析。此时溶剂和组分的沸点及柱温对柱效影响甚大。溶剂的沸点应选择高于柱子入口的温度而低于被分析组分的沸点，通常选用低沸点的溶剂。当气化的溶剂进入温度较低的柱入口处，溶剂被冷凝在柱子的入口处，增加了气相中溶质的相组比，待流入的载气体积为气化室的体积约 1.5 倍时，再打开载气的分流阀，载气把气化室内残存的挥发物吹扫干净并排入空气中，此

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

分析，同时给出定性与结构分析信息。这种方法的局限性是定量分析误差大。对高沸点组分的灵敏度不高，样品加热浴一般在150℃以下，高沸点组分的蒸气分压仍很低。各组分的蒸气分压受温度、加热平衡时间、样品体系组成等影响因素甚多，影响定量的精度，溶液状态比固态时测定的精度高；溶液中存在无机盐时可提高某些组分的检测灵敏度。

顶空分析在许多领域中得到成功的应用。如直接监视发酵过程中的挥发物，以控制发酵质量；控制食品包装材料中挥发性助剂及单体的含量；化工与材料生产环境中污染源控制分析；法医科学中体液的挥发性组分分析；水质污染中挥发性有机物的分析等。

4. 热解进样法

高聚物材料和生化大分子样品因加热难气化、不能直接用GC分析法。但是如果采用热解方法，使之分解成为小分子化合物后可再通过GC分离分析。由于热解后生成碎片的组成、相对含量与组分的结构密切相关，因此把裂解后的色谱图，作为化合物结构的特征“指纹图”，可对化合物的归属提出定性分析的信息。这种方法的优点是对样品不需作任何处理，任何固体、液体样品都可直接应用，用样量小、灵敏度高、分析速度快，分离效率高等优点。

常用的热解器有连续电加热炉式和居里点脉冲加热式裂解器。裂解反应是一个复杂的化学反应过程，受裂解温度、时间、样品量、样品组成和裂解器结构等许多因素影响，必须严格控制实验条件和操作过程才能保证实验的重现性，连续加热炉的温度可随意调整，但温度控制不够准确，热解过程持续时间较长，易发生二次裂解反应，影响实验的重现性。居里点加热因加热温度受铁磁合金的组成控制可实现在严格的“居里点”温度下发生热解，实验重现性较好。但一种合金材料只有一个居里点温度，改变裂解温度需选用不同的铁磁合金。

裂解色谱法在高聚物的鉴定中和热老化机理研究中得到广泛的应用，在生物与微生物领域内，用于细菌的分类，蛋白质、抗菌素、酶

及植物种子的分类；在医学中用于临床快速诊断，中草药快速鉴定等。在地球化学、能源科学中用于石油、煤炭地质矿物成因、资源分析亦收效甚好；如将裂解色谱与 MS 联机可给出更准确的结构分析信息。

第四节　样品中微量组分的富集与分离

将复杂样品中各组分逐一分离开，是剖析研究中的关键环节，而将样品中的微量组分进行富集、分离与纯化，又是分离技术中最困难的课题之一。它需要把各种经典的化学分离方法与现代分离法，如色谱分离法，膜分离法和生化分离法结合起来，作综合分离，才能完成一项复杂的分离课题。不同的样品体系，对分离工作有不同的要求，可能采用不同的分离方法和分离程序。本节从样品不同的形态和相态入手，分别讨论微量组分的富集与分离研究程序，在第四章中则以不同的样品体系讨论其分离方法。

一、气体样品采样法

气体样品来源有环境大气和生产环境排放废气两类。这些气体样品中除了气体成分外，还可能有固体粉尘、液体细雾，即气溶胶存在。采样方法有直接采样、溶剂吸收、深冷捕集、吸附和过滤等。

1. 直接采样法

此法是将样品气体直接导入适当的容器内，如注射器、玻璃容器、各种塑料、橡胶袋等。为减小样品在气袋中的吸附，可用内衬铝膜、聚四氟薄膜、聚乙烯、聚酯薄膜等。导入气体的方法有真空法、排水取气法等。长时间放置可能使样品在容器壁上的吸附损失增加。样品气中微量气体成分的分析，通常采用 GC 法和 GC/MS 法，可测到 μg/L～ng/L 级的浓度，虽然定量分析的误差一般较大，但方法的灵敏度已足够满足环境大气监测的要求。

2. 过滤法

这是捕集气体中悬浮固体和液体的常用方法，过滤材料有滤纸、棉布、玻璃纤维及合成纤维、聚氨酯泡沫等，孔径 0.1～0.5μm，气

体体积计量用泵和流量计控制。对一般粉尘、烟雾（颗粒直径 0.1～100μm）捕集效率达 90%以上。小于 0.1μm 的气溶胶，捕集效率低。将滤材上捕集的固体粉尘和液体雾滴选用适当的溶剂洗脱下来，作为待测样品。

3. 溶剂吸收法

一定体积的气体样品定量通过溶剂吸收瓶，使气体中的某些组分定量地转移到吸收液中去。吸收液可用水和丙酮、乙醇、乙醚、苯、己烷、二氯甲烷等有机溶剂，控制气体流速在 1L/min 附近，气体进入溶剂的管口常采用烧结玻璃砂，使气泡分散均匀，改进吸收效率。吸收溶液浓缩后再进一步分离与纯化。溶剂吸收法同时加上低温冷阱冷凝，吸收效果会更好，低温可由冰盐水、干冰等提供。

4. 吸附法

溶剂吸收法由于溶剂与玻璃容器携带不便，气体流速不能太快等缺点，目前使用较多的是采用吸附剂的吸附法，常用的吸附剂有活性碳、硅胶、氧化铝、大孔网状树脂如 XAD，Chromosorb，Porapaks，GDX，硅镁吸附剂等。吸附效率比液体吸收法高，可允许比较高的气体流速，如 2L/min 以上。富集在吸附剂上的样品，可以用加热并通入 N_2 气脱附后直接通入 GC，或用溶剂洗脱，进一步用 HPLC，TLC 纯化后再作成分与结构分析。用活性碳作吸附剂吸附效率高，但解吸不完全，回收率较低；大孔网状树脂吸附与解吸皆较好但树脂价格较贵；硅胶、氧化铝等价格便宜，吸附效果好，解吸容易，是常用的吸附剂。

二、液体样品中微量有机组分的富集与分离

液体样品中微量组分的富集特别是水样品的处理是环境与三废排放中重要的研究课题。常用的富集与分离方法有顶空采样，蒸馏与水蒸气蒸馏提取，萃取、吸附等方法。根据不同的样品体系和分析要求可选用不同的富集方法。

1. 气提与顶空取样法

利用水溶液中某些组分有较大的挥发性，在样品的水溶液中通入 N_2 气或水蒸气，可使水相中易挥发的有机组分富集到气相中，可直

接用自动顶空采样或用注射器取容器中液体上空的气体，进入 GC 或 GC/MS 中作定性与定量分析。如将气体通过小的吸附柱，富集气相中的有机物，洗脱后作 GC 分析，可提高微量组分的检测灵敏度。这种方法对水中易挥发、溶解度小的烃类组分和挥发油等有较好的效果，对极性组分的应用有很大的局限性。

2. 蒸馏法

这是分离不同沸点的液体组分常用的方法，主要用于常量组分和低沸点组分的分离，用蒸馏除去大量低沸点的溶剂，使样品得到浓缩。微量组分由于形成共沸体系而很难与主成分完全分离开，高沸点的组分因加热温度高可能引起某些组分的热分解，减压蒸馏又会使某些组分被真空抽走而损失。

3. 溶剂萃取

这是采用与水不相溶的有机溶剂，利用水中有机组分在水和有机相中溶解度的不同而进行的分离方法。常用的有机萃取剂有乙酸乙酯、乙醚、丁醇等，是分离水中有机物，包括强极性离子型有机物，有效和简便的分离方法，数次萃取可以使有机物提取效率达 90% 以上。如感光材料剖析中，将明胶的酶解产物与多种有机物和无机盐水溶液用丁醇萃取三次，可把除了氨基酸外的全部有机物转移到丁醇层。水层剩下无机盐和氨基酸。稍加热有利于两相的分层分离。微量样品在 1～2ml 范围时的萃取可在 10ml 试管内进行。振摇后静止分层，用滴管取出上层（或下层）液体。必要时可重复几次。

4. 吸附分离法

这是富集水中微量有机组分的简便和有效的方法。常用的吸附剂有 XAD 树脂（其中 XAD-2，XAD-4，XAD-7 应用最多），C-18 键合硅胶和聚酰胺等，它们可以选择性的保留弱极性、强极性的有机化合物，而强电离的无机盐在这些吸附剂中不保留。表 2-10 中报道了用 XAD-4 对一些化合物的回收率，对大多数中性和弱极性化合物的热脱附回收率皆在 80% 以上。对于分子量较大的化合物和热不稳定化合物，一般用有机溶剂洗脱回收样品。应注意 XAD 树脂中萘、苯甲酸、乙苯等杂质和溶剂中的杂质对样品的污染，应在使用前用溶剂充

分洗脱净化。C-18 键合硅胶吸附剂特别适用于吸附分离水中强极性和水溶性组分，此时含微量有机组分的水溶液，通过装有 C-18 键合硅胶的吸附剂小柱时，强极性有机化合物被吸附剂保留，而水溶性无机盐则随水通过柱子不保留，再用甲醇可将柱中吸附的有机物洗脱下来，浓集倍数可达几万倍。Waters 公司推出的 SEP-PAKC-18 型“Cartridge 柱”即属于此类。作者研制成的聚酰胺柱填料价格便宜，使用方便，可成功地用于水溶性有机物如染料、表面活性剂等的吸附，富集与分离。如 10L 1μg/L 的酸性紫水溶液可浓集在 3～5ml 溶液中，回收率达 85%以上[3]。这种吸附分离法通常在小型色谱柱中进行，柱子尺寸一般 1.0cm×（5～10）cm，可允许 1～50L 水溶液通过柱子，吸附容量 1～20mg/g 吸附剂，洗脱液可用碱性甲醇溶液，洗脱回收样品，浓缩定容到 1ml，作 IR，MS 和 NMR 结构分析。

表 2-10　XAD-4 对一些化合物的吸附和回收率①

化合物	吸附时间/min	解吸温度/℃	回收率/%
甲苯	15	210	88
萘	10	180	96
萘	15	210	90
己烷	8	175	88
氯仿	4	175	93
环己醇	5	200	88
正庚醇	6	200	100
苯甲醇	13	200	83
甲基异丁酮	8	200	100
对甲基苯乙酮	13	200	99
庚酸乙酯	10	200	96
溴代苯	10	200	106
邻二氯苯	10	200	102

① 每种样品溶液 20ml，浓度为 10pg/g（总量 200ng）。

5．离子交换树脂

用于水中有机和无机离子型化合物子的富集与分离，有很好的效

果，但易受水中无机和有机离子的干扰。

三、固体样品中微量组分的富集与分离

石油制品和复合材料中的微量添加剂、植物中的有效成分、环境中有毒成分分析等通常是含量甚微，但又是十分关键组分，在成分与结构分析前必须进行富集与分离。常用的富集方法有溶剂提取、溶解沉降和柱色谱分离等。

1. 溶剂提取

将固体样品充分粉碎，然后选取对微量成分溶解度较好，但对基体成分不溶的溶剂，在脂肪提取器内回流萃取，必要时可选用极性不同的溶剂作梯度多次提取。常用的溶剂有己烷、苯、氯仿、乙醚、乙酸乙酯、丙酮、乙醇和水，依次可得到不同极性的组分。除去溶剂后得到含某些微量组分的混合样品，再作进一步的色谱纯化分离。一般塑料中的助剂剖析和植物中药物成分分离皆可采用此法预浓集。

2. 溶解与沉降

选取对固体样品与各种助剂溶解度皆较好的溶剂，先将样品全溶解或大部分溶解，除去不溶性高聚物（交联网状结构大分子等）和无机添加剂。在溶液中缓慢滴加上一种对基体溶解度差，对微量组分溶解度较好的溶剂，使基体高分子、大分子沉降下去而使微量助剂成分仍留在溶液中。这是高分子的助剂剖析以及生化样品中除去蛋白、无机盐等的有效办法。必要时可重复溶解—沉降，可使微量组分充分富集后再进一步分离与纯化。

3. 色谱法浓缩分离

将固体样品溶解成液体样品，再选用不同的吸附剂，用经典的柱色谱法作富集分离，用对基体组分溶解性能好的溶剂，充分淋洗色谱柱，尽量除去大量的基体组分，微量成分或在基体组分之前或之后再用适当的溶剂洗脱下来，常常可达到很好的富集分离目的。许多复合材料中的添加剂剖析及天然药物中有效成分皆可采用此法作富集和预分组分离。

溶剂提取法操作简便，提取效率高，但对易挥发物应用有困难；溶解沉降法，分离效率不够高，微量组分可能有损失或基体材料除去

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

一、样品的体系、组成、性质与分离方法的关系

表2-11中前两项是分离对象的性质，即亲水与疏水、离子与非离子两类。通常，疏水化合物为非离子型，而亲水的为离子型或强极性的化合物。两类化合物的分离方法一般不相同，比较困难的分离课题是亲水的和极性大、离子型化合物，一般选用萃取、离子交换、电泳和渗析以及平板色谱法（薄层色谱和纸色谱）分离。第三项属性是与热性质相关的特性，如挥发性、热稳定性，首选的分离方法是蒸馏与GC法。

样品的组分是简单的或复杂的是选择分离方法另一个重要的因素。组成简单的样品无论是成分分析还是结构分析都比较容易。剖析中的样品大多是复杂的体系，必须选用多种分离方法。色谱法是分离多组分样品的首选方法，而色谱法中又有众多分支，可按样品性质及分析要求作出合理的选择。

综上所述，分离方法的选择通常是与被分离的样品和各组分的宏观物理、化学性质相关。如组分的蒸气压、溶解度、分子量、分子的形状与体积，偶极矩与极化率、分子电荷、热稳定性，化学稳定性等，如吸附分离主要与分子的偶极矩、极化率、溶解度相关；离子交换，电泳，电渗析分离则与组分的分子所带电荷性质相关；凝胶色谱法与分子的体积、分子量相关等。由于复杂组成的样品中各组分性质可能相差甚远，因此必须选用不同类的分离方法实行综合分离才能给出满意的结果。

二、分离的目的、要求与分离方法的关系

分离的目的与要求见表2-11中后面的四项。首先要考虑的是定性还是定量。定性分离的目的并不要求分离的高效率和方法的准确性，而主要目的是为了得到纯度足够结构分析用的样品。定量分析则要考虑分离方法的精密度和准确性。样品的数量和某些组分的含量是决定选择分析方法的规模和技术的另一准则。微量样品则要求采用微量实验技术。而大量样品中微量和痕量成分的分离则要求先进行富集，如萃取、吸附等，再进行纯化分离。

分离达到的纯度要求，对定量分析则要求不高，一般以不相互干

扰影响定量分析的精度为准。有时并不要求得到纯组分，而只对某一类物质进行定性与定量分析，如高分子，石油制品和表面活性剂中各品种的鉴定，通常只要求给出某类化合物的平均分子量。

三、样品分离的一般程序与方法

对于体系复杂、非均相的气-液-固混合样品，首先应采用简单的物理、化学分离方法如蒸馏、过滤、离心、吸收等将样品分离成气、液、固三种均相样品，气体成分，可以通过吸收、吸附、浓缩或直接采用 GC，GC/MS，GC/IR 进行结构与成分分析；经过蒸馏、过滤、离心或提取得到的液相样品，可用萃取或吸附浓集后按极性大小分组，再选用相应的色谱方法作进一步分离、纯化，得到纯组分样品后，再选用相应的 IR、MS、NMR 等方法作结构与成分分析；固体样品按分子量大于或小于 2000 作分组，小分子量的组分，可按液体样品处理办法，用提取、吸附等方法按极性大小分组，再选用相应的色谱方法进行分离和波谱方法作结构与成分分析；大分子量的组分，

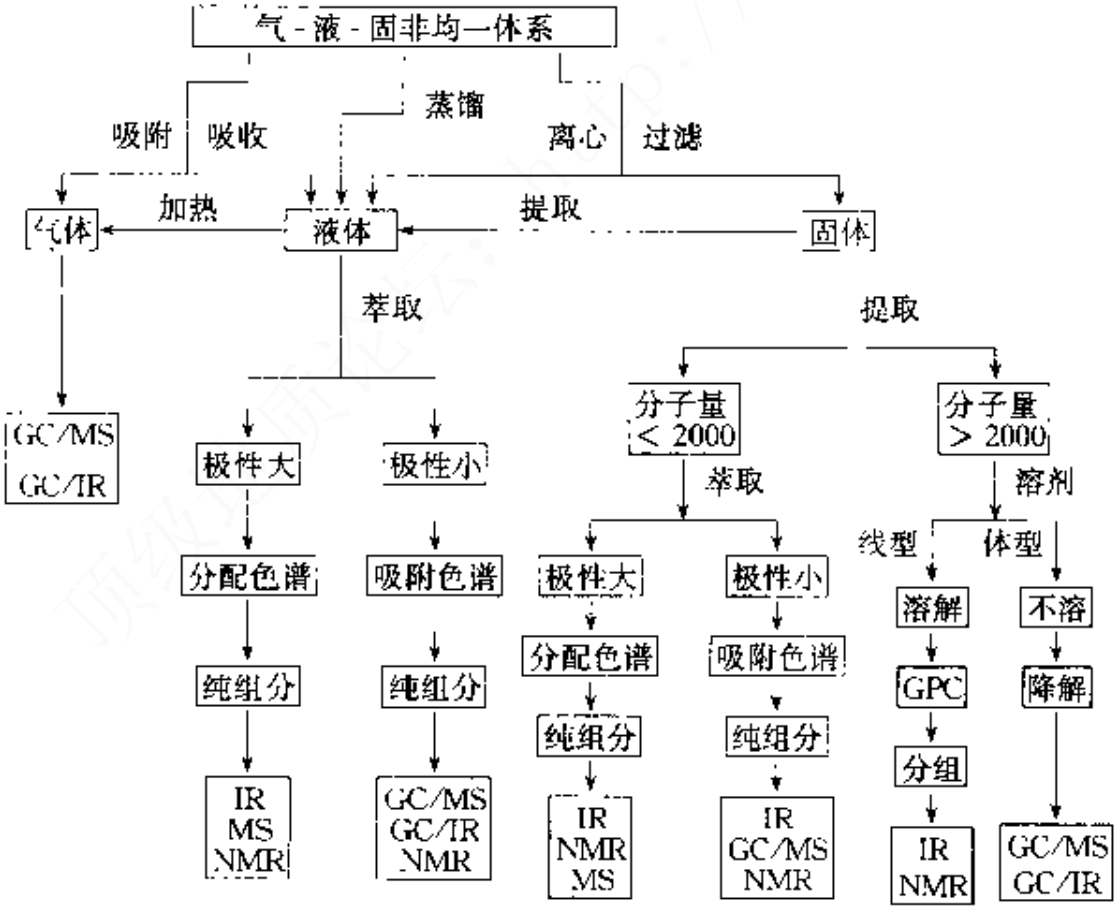


图 2-21　气-液-固非均一有机样品分离程序

可用适当的溶剂-沉降分组，可溶性组分为线性、可塑性高聚物，可用 GPC 作分子量分级分组，再用 IR、NMR 作结构分析；不溶性组分除了无机添料外，为网状，交联热固性高聚物，可用 IR 技术中的 ATR 或采用降解，如热解、化学降解等，使之变成小分子单体和可溶性小分子，再用 GC、GC/MS、GC/IR 等作结构成分分析。

在安排分离程序和选用分离方法时，除了考虑样品的性质、规模、分离目的要求外，还要考虑实验室条件，如设备、试剂、费用，分析速度、精度，以及实验者的个人因素，如熟练程度、经验等，总之分离技术是一个复杂的多因素系统工程，不是简单的一个模式可以概括的。图 2-21 是作者概括以气-液-固混合多相样品分离的简单程序与方法的示意图，可以为一般分离工作参考。

第六节　分离技术的新进展

分离技术的发展主要寄希望在提高分离效率、速度、定量分析的精度、检测灵敏度、仪器自动化、智能化等方面不断地有新的突破。从分析方法上看，在色谱法的柱效与检测手段，毛细管电泳技术，膜分离技术以及生化分析中一些新技术新方法近年来有长足的发展。

一、高效毛细管色谱柱

一般分为两大类，即空心柱与填充柱。柱管材料有石英、玻璃、不锈钢、聚氟烃塑料等。其中各种空心柱，如毛细管壁涂柱（wall-coated open tubular column，WCOT 柱），载体-壁涂开管柱（support-coated open tubular column，SCOT 柱），和多层开管柱（poly-porous layer open tubular column，PLOT 柱），是现代毛细管气相色谱法广泛采用的柱子。在毛细管气相色谱技术中，一根柱实现几十万理论板数已不是困难的技术，近期的发展一是各种手性固定相柱子的推出，在生物化学物质的分离中发挥了重要作用；二是高温固定相的研究，如耐 400℃以上的高温固定相研究成功，为 GC 的应用拓宽了更大的范围；三是大柱径（0.5mm）厚液膜的柱子，增加 GC 的柱容量，并可在较低的温度下分离高沸点化合物，同时为提高 GC/FTIR 联用技术的灵敏度提供了必要的条件。

此外，空心毛细管制备技术的发展，为毛细管电泳技术和微柱HPLC创造了条件，内径10～30μm的微型柱，在液相色谱技术中可实现数百万理论板数的高分离效率。微型柱使流动相流速和体积大大减少，有利于实现HPLC和MS的联用。

微填充柱（packed microbore column）是指柱径在200μm～1mm，柱长5～15m，填充固定相的粒度3～5μm，柱内径与填充剂粒径之比为50～200之间的柱子。如在直径25～100μm的毛细管内，填充上5～10μm的填料，称微填充毛细柱（packed micro capillary column），柱内径与柱填料粒径之比为5～10，其理论板数比普通填充柱高1.5倍，即可达到10～20万理论板。

在HPLC技术中提高分离柱效和分离速度的研究，最关键的因素是制备粒度小、分布均匀，表面活性高的柱填料。表2-12给出吸附剂粒度与理论板数的关系。使用2μm的十八烷基硅烷化的硅胶（ODS，或C-18 SiO_2）作固定相，柱效是10μm填料的5倍，柱效可高达200 000～270 000块。

表2-12　吸附剂粒度与理论板数的关系

吸附剂粒度/μm	理论板数/m	吸附剂粒度/μm	理论板数/m
10	40 000	3	120 000
5	80 000	2	210 000

HPLC在生命科学研究中的应用成为最活跃的领域之一，手性固定相，专用蛋白分析柱，单克隆，多克隆抗体配体研究，正在广泛开展。由于分子结构研究的需要，制备型HPLC受到更大的关注。

二、超临界流体色谱与超临界流体萃取

20世纪80年代以来出现的超临界流体色谱（supercritical fluid chromatography，SFC）技术，是以超临界流体二氧化碳或液氨等作流动相，在毛细管柱内实现高效分离。它与GC和HPLC法互相补充，扩大了色谱分析应用的领域。与GC法相比，它可在更低的柱温下工作，用于GC法中热不稳定、极性较大、沸点较高、分子量较大的样品分析；与HPLC相比，柱效与分析速度大大提高，并且可利

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

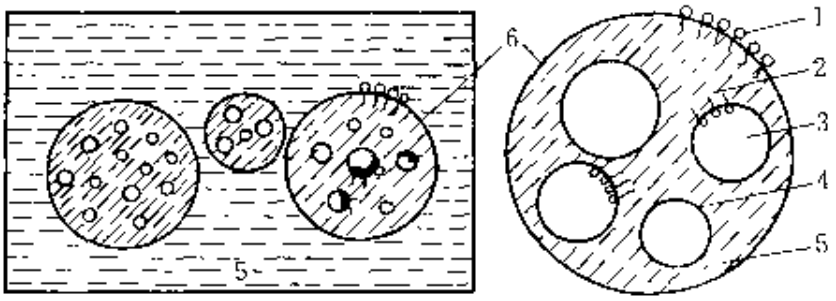


图 2-23　液膜的结构与分离原理示意图

1—表面活性剂；2—膜相（油相）；3—内相（接受相）；
4—膜相与内相界面；5—外相（连续相；如废水）；6—乳滴

由图 2-23 可见，所谓液膜是悬浮在液体（外相）中的一些直径在约 0.1mm 大小的微小乳滴，这种乳滴主要由表面活性剂、膜溶剂、流动载体及膜的稳定剂组成。

表面活性剂是调节膜稳定性的主要成分。根据不同的膜体系，如油包水型（W/O）（又称油膜）和水包油型（O/W）（又称水膜），可选用不同类型的表面活性剂。油膜常用的是斯盘 80（失水山梨醇单油酸酯），水膜常用的皂角苷。

膜溶剂是膜的基体。选择膜溶剂的依据主要是考虑液膜对溶质的溶解度和液膜的稳定性，对于无流动载体的液膜，溶剂应对需要分离的组分有比较高的选择性溶解。在有流动载体的液膜体系中，溶剂应易溶解载体，而不溶解溶质。此外，溶剂应不溶于膜的内相与外相。常用的油膜溶剂有 S 100N 中性油和 Isopar M 多侧链烷烃。

流动载体是可与溶质生成稳定配合物的试剂，如与无机金属离子生成的配合物，这种络合物易溶于油膜，而不溶于膜的内外相，并不产生沉淀。而且在膜外侧生成的络合物能在膜中扩散，转移到膜内侧后又能解络。因此流动载体是实验分离传质的关键，许多能与金属离子生成络合物的试剂，都可选用作载体，如冠醚，硫冠醚等，已成功地用于痕量金属离子的富集与分离。在有机物分离中主要用于生化物质的分离，即生物膜系统，已成为生化分离中的热门话题，此处不多述及。

五、免疫分析法[1]

免疫化学本来属于生物医学中的一个分支，它的原意是当某种外

来物质（称为“抗原”）进入动物体内时，在动物的血液中即产生一种与这种抗原物质相对抗的新物质，称为“抗体”。这种抗体与抗原的结合有极高的选择性。利用这种特异性，可以用抗体测定抗原物质，这种利用动物体内的免疫化学反应测定微量和痕量成分的方法称为免疫分析法。首先把免疫分析付诸于生物化学和医学中的应用是Yalow建立的放射免疫分析法，Yalow因此而荣获1977年度诺贝尔医学奖，但实质上这是分析科学家在生物医学领域中作出的贡献。这种方法以极高的灵敏度（$10^{-1}\sim10^{-15}$mol/L），特异的选择性，可用于许多生物活性物质的定性与定量分析。如人体中药物，法庭科学中的毒物分析，特别是临床医学中某些疾病的诊断，如真菌毒素的测定：T-2毒素、黄曲霉素B1、赭曲酶素A等的测定，可达到ng～pg级的灵敏度。

1. 抗原与抗体

抗原是一种能刺激机体使机体产生一种专一性的物质（抗体），并能与抗体结合，发生所谓免疫反应。抗原物质通常是与机体不同的异性蛋白质，多糖类高分子物质，具有一定的化学结构和分子范围，其分子量越大，免疫属性越强。

抗体是机体在抗原的刺激下产生的一种专一性的免疫球蛋白分子，能与抗原分子发生免疫化学反应。抗体是在动物体内合成的，通常包含在动物的血清中，含有抗体的血清又称为抗血清。

2. 放射免疫分析法

这是在同位素稀释分析法基础建立起来的。这种方法的前提是待测定抗原分子结构是已知，并先合成出放射性同位素标记的抗原分子与非标记的抗原分子一同加到机体中去，使之与抗体生成复合物，再将这种复合物与游离的抗原分开，测定抗原-抗体复合物的比放射性，因标记抗原的放射性强度被非放射性抗原分子所稀释，而使比放射性下降，由放射性下降的比例可求出样品中非放射抗原的浓度。分离抗体与抗原及生成的复合物的方法有凝胶色谱法、离子交换色谱法、盐析法、电泳法、免疫沉淀法等。

3. 非放射性免疫法

由于放射性免疫法需合成特殊的放射性标记抗原物质以及由此带来的放射性污染、测定方法的复杂性等问题，近年来又发展出非放射性免疫分析法，主要有酶免疫分析，发光与荧光免疫分析。用酶，化学发光物质的荧光试剂作为免疫抗原的标记物，代替常用的放射性碘-127标记的放射性抗原分子，用测定相应的酶活性，测定发光、荧光强度及时间分辨谱的分析，建立成功的免疫分析法，是正在研究与发展中的新型超微量分析方法，已在药物、毒物及维生素、环境监测分析中取得成功的应用示例。

参 考 文 献

1 朱明华，施文赵编. 近代分析化学. 北京：高等教育出版社，1991

2 柴田村治著. 纸色谱法及其应用(日). 王敬尊译. 北京：科学出版社，1978

3 瞿慧生，王敬尊. 分析化学. 7，803，1992

4 邵令娴编. 分离及复杂物质的分析. 北京：高教出版社，1984

5 周同惠等编著. 纸色谱和薄层色谱. 北京：科学出版社，1987

6 王敬尊. 感光材料. 12，1989

7 席时权，王敬尊等编. FT-IR 应用文集. 北京：中国光学会，1991

8 朱善农著. 高分子材料的剖析. 北京：科学出版社，1988

9 ERIC REID. Trace-Organic Sample Handling. Ellis Horwood Ltd，N. Y 1981

10 中村茂. J. Chromatography. 83，279，1973

11 B.S. Middledifch. Analytical Artifacts. E. S. P 1989

12 牟世芬著 离子色谱法. 北京：科学出版社，1992

13 王应玮，梁树权编著. 分析化学中的分离方法. 北京：科学出版社，1991

第三章　样品的元素组成与分子结构分析

第一节　引　　言

分析化学的历史使命是从“质”与“量”两方面来研究和描述物质的特性。20 世纪 60 年代以前，主要的分析手段是建立在以化学原理为基础，即以物质化学变化的宏观现象来表述物质的质与量的变化，称为化学分析法，如元素的定性定量分析，有机官能团的定性定量分析，重量法与容量法的定量分析等。这些方法至今仍在分析化学中占有重要的席位，广泛应用在工业控制与质量分析中。这一时期的剖析方法实际上只是一种定性的“鉴定（identification）”，大多数情况下须与标准物同时进行比较分析，因此又称为“比定”、“同定”。各种特征显色试剂与元素的化学法定量分析是剖析研究的主要手段。但是对复杂组成的样品，由于缺乏高灵敏、高选择性的分析方法而束手无策。

20 世纪 70 年代以来，以物理和电子技术为基础的仪器分析方法的发展，使分析化学进入仪器分析的新阶段。各种原子光谱法的出现和发展，使复杂样品的多元素同时定性与定量分析，成为常规的分析方法；各种色谱方法的发展，使许多复杂组成的样品，实现高纯度的快速分离，为许多有机与生化物质的结构分析，提供了必要的条件；各种谱学方法的发展为复杂有机分子结构分析，提供了丰富而精确的结构信息，使剖析从简单的“比定”进入到准确地测定分子精细结构的新阶段。现代材料科学的发展，对分析科学提出更高的要求，许多特殊性能的新型复合材料，要求给出其本体、微区、表面和空间分布的结构与成分信息，促使微束分析技术得到迅速的发展。

80 年代以来，生命科学中的样品分离分析，成为分离科学研究的热点；各种新的原子和分子的结构与成分分析以及联机分析方法，可以更准确地描述原子在分子中的价态、状态和分子的一维、二维、

三维结构；计算机科学的发展，把分析化学推向新阶段，分析数据和图谱的处理，特别是谱图的存贮、检索和实验最佳参数的选择，以及智能专家系统在分析、结构推测与解释中的应用，必将减轻或部分替代人的脑力劳动，使剖析研究进入一个全新的时代。尽量采用分析科学的最新成就，可为剖析提供更快、更准确的结构与成分信息。本章将对剖析常用分析方法的基本原理、特点及应用作简单的介绍。

第二节　样品的元素组成分析

在样品的元素分析方法中，各种原子光谱技术占据了主导地位。20世纪50年代以来原子吸收与原子荧光光谱法的出现（AAS，AFS），60年代电感耦合等离子体发射光谱法的发展（ICP-AES），70年代激光共振电离光谱法（LRS）的出现，80年代等离子体-质谱（ICP-MS）的崛起，成为接近理想的“多元素同时分析法”，以及用多种高能辐射源，激发原子的内层电子而产生的X射线荧光光谱（XFS），是目前原子光谱法最常用的几种元素分析方法。原子光谱法目前仍在迅速发展之中，差不多每10年就有一种新方法问世，其灵敏度也每10年提高一个数量级，定量分析的精度从初期AES法的±20%，提高到ICP-AES法±1%。一些重要的高灵敏度痕量分析方法如表3-1所示，由表中数据可见，各种原子光谱法的检出灵敏度在10^{-10}～10^{-12}g/g范围，比经典的重量法和容量法高出5～6个数量级。

表3-1　重要痕量分析方法及其检出限

方　法	检出限/g		方　法	检出限/g	
	Karasek	Muller		Karasek	Muller
气相色谱	10^{-6}～10^{-12}	10^{-12}	电感耦合等离子体发射光谱①		10^{-11}
液相色谱	10^{-3}～10^{-11}		催化分析法		10^{-17}
质谱①	10^{-12}～10^{-15}	10^{-12}	活化分析法①（中子活化）	10^{-12}	10^{-12}
X射线荧光光谱①	10^{-7}	10^{-7}	放射性同位素稀释		10^{-15}
常规吸光光度法		10^{-8}	红外光谱（气体与固体）	10^{-2}	
荧光光度法		10^{-2}	SIMS②	10^{-16}	
溶出伏安法	10^{-11}	10^{-10}	离子选择性电极	10^{-10}	
原子吸收光谱			重量分析		10^{-5}
光焰式	10^{-3}	10^{-10}	容量分析		10^{-7}
非火焰式	10^{-12}	10^{-12}			
发射光谱①	10^{-9}	10^{-10}			

① 有可能同时测定多种元素的方法；
② SIMS是“二次离子-质谱法”，也称为“次级离子-质谱法”。

一、原子光谱的基本原理

由近代原子结构的基本理论知道，每种元素的原子都是由原子核和绕核运动的核外电子组成的，电子按离原子核由近到远，能量由小到大排列成不同壳层的电子轨道，在原子不受外力作用时，各个电子处于能量最低的基态。当原子受到热、光辐射或其他粒子的碰撞时吸收能量，原子中的电子从基态跃迁到较高的激发能态，不同能量的外加能源，可引起原子核不同轨道上的电子激发，出现光电子、俄歇电

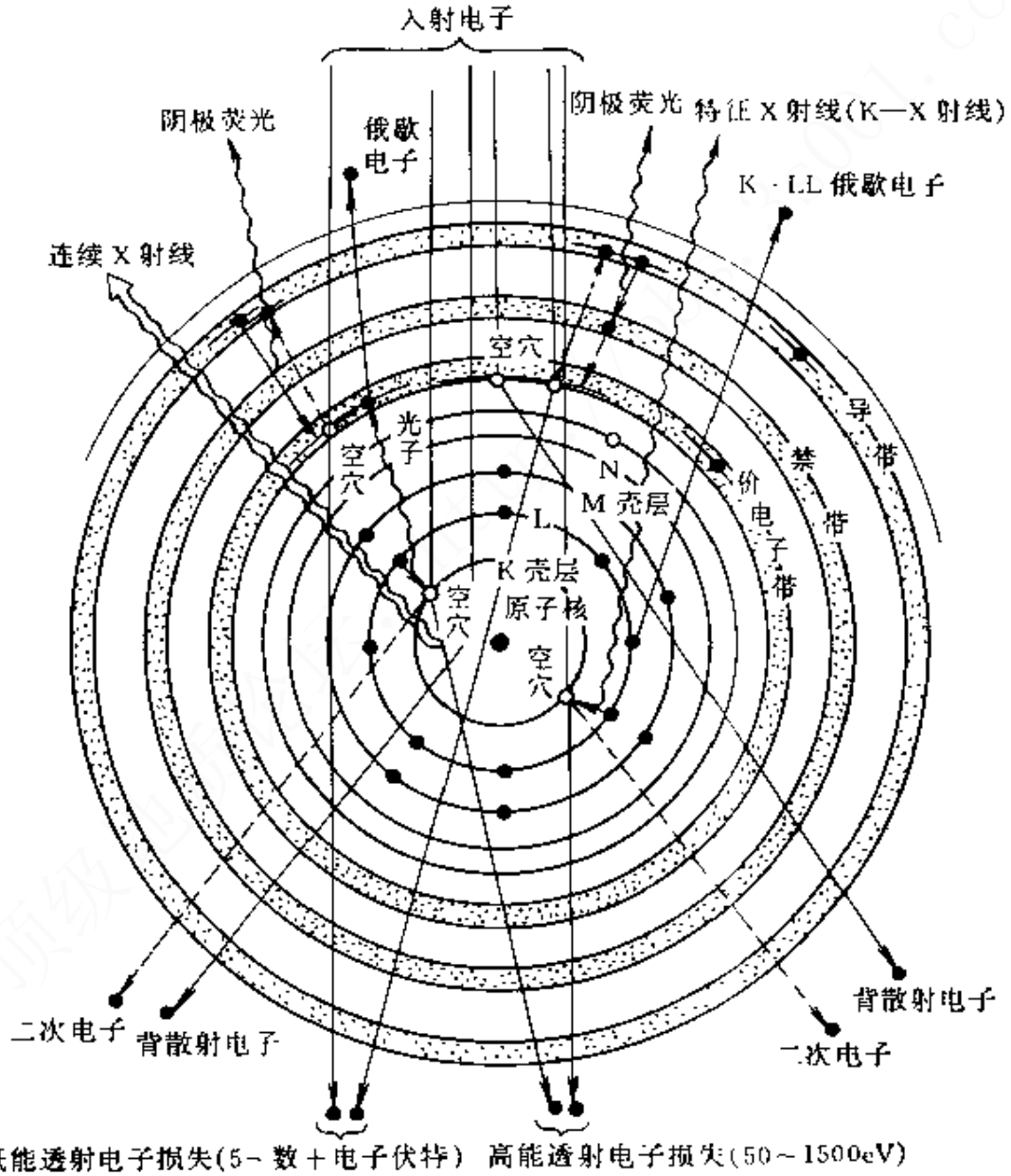


图 3-1　常见的原子光谱法中激发、吸收与发射光谱的原理示意图

子、离子等，构成不同的光谱方法。如吸收相应的电磁辐射，由基态跃迁到激发态，构成原子吸收光谱；激发态的原子回到基态时释放出多余能量发射出与吸收波长相同的光谱，构成原子发射光谱；如经过能量较低的中间态，再回到基态，放出能量比激发能量较小、波长较长的光辐射，称为荧光光谱等。两个能级差 ΔE 转化为光辐射放出时，其波长 λ 或频率 υ 与能量关系为：$\Delta E = h\mu = hc/\lambda$。不同能量的激发源可选择性地激发原子中不同轨道上的电子，从而产生不同机理的原子光谱法。图 3-1 为常见的原子光谱法中，激发、吸收与发射光谱的原理示意图。这类方法的优点是：灵敏度高、选择性好、分析速度快、用样量小，能同时进行多元素的定性、定量分析。由于原子光谱的本质是原子外层电子能级的跃迁而产生的光谱，只能反映原子和离子的种属及数量，而与原子或离子的来源及组成的分子形式无关。

由于原子中电子各种运动状态之间的相互作用，使得电子的运动能级更加复杂化，表现出原子光谱复杂的精细结构，成为识别各种原子的重要特征谱线，特别在有外加磁场存在时，原子的磁矩与外加磁场的相互作用，而出现多重裂分，一条谱线被裂分为（$2n+1$）条谱线，这种现象被称为光谱的塞曼效应。

二、原子发射光谱[2]

原子发射光谱（atomic emission spectroscopy，AES）法是历史最久、应用最广的一种原子光谱法，至今已有 100 多年的历史，直至目前，这种技术仍保持不断更新和发展的势头。从仪器方面看，主要的发展在光源和检测系统两个方面。光源是使样品实现原子化、激发与电离的首要过程。40 年代的光源是电弧和火花源，20 世纪 50 年代是火焰源，80 年代出现感耦等离子体源（inductive coupled plasma，ICP），至今仍在 AES 法中占据主导地位。它的温度极高（6000K 以上），样品在等离子体中能得到较好的蒸发、原子化和激发，化学干扰少，激发能力强，对许多元素的检出限都在 ng 级，且动态范围宽，可测元素达 70 多种，是一种较理想的光源。缺点是操作维持费用高，非金属元素分析灵敏度较低，不能用于固体样品的直接分析，存在光谱干扰，溶剂效应，易电离元素影响等。80 年代以来出现的 ICP 与

质谱法联用的仪器，即 ICP-MS 仪，其灵敏度比 AES 提高了 1－2 个数量级，分辨率高，干扰少，可同时作多元素及同位素测定，但是这种方法的测定原理已经不是原子发射光谱了，而是元素的离子质量谱，即质谱；与此同时，又出现一种新的可直接作固体样品分析的辉光放电源（glow discharge，GD），简化了 AES 分析中的样品处理技术，并有可能发展成为固体材料表面与断层分析的新方法。

一种新的组合式级联光源（tandem source，TS），兼得光源的两个基本功能，即原子化和原子激发。从激发的角度看，最有效地不是热激发而是非热激发源，但非热激发源的原子化效果又较差，所以最理想的光源应是原子化能力强的热光源和激发能力强的非热光源的组合。如 ICP-GD 源，ICP-MIP 源（微波诱导等离子体源），激光微波诱导等离子源（LA-MIP）等，可充分发挥两种源的优势，具有很大的潜力。

光谱信号的分光多用中阶梯光栅，结构更紧凑，并具有更高的光谱分辨率和光学的能量输出，提高了仪器的检出灵敏度，有利于多元素的同时测定。

光谱信号的记录，早期 AES 仪器采用感光胶片将原子的各条发射谱线记录下来，因此又称摄谱仪，这种传统的方法曾在 AES 仪器中长时间占据主导地位，各种谱线的波长作为元素的定性鉴别依据，而每条谱线的“黑度”是样品定量分析的信息。这种测量与记录方法虽然简单，但使用不够方便，记录胶片的冲洗与测量速度太慢，已逐步被新型的光电直读光谱仪和光电二极管阵列（PDA）光谱仪所取代，特别是 PDA 检测器是一种性能优异的新型检测器，给出波长响应范围宽，可作多元素同时测定；光谱分辨率高，元素的相互干扰小；信号响应速度快，可记录瞬间变化的信号和快速给出定性与定量分析结果；光谱响应灵敏度高，可同时进行背景校正，是一种较理想的检测器。图 3-2 中给出几种记录光电信号的检测器特性，可以看出，PDA 检测器和近年来出现的电荷耦合阵列检测器（CCD），比常规的光电倍增管（PMT）的量子效率、波谱响应范围皆优异得多。

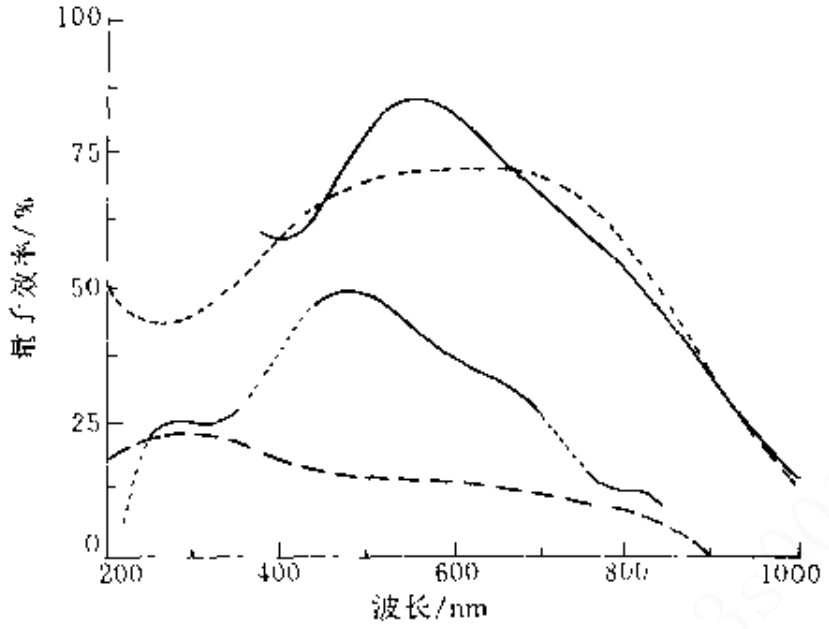


图 3-2　电荷耦合阵列（CCD）、光二极管阵列（PDA）、电荷注入阵列（CID）及光电倍增管（PMT）的量子效率

—CCD；- - - PDA；┈CID；- - - PMT

三、原子吸收光谱

原子吸收光谱法（atomic absorption spectroscopy，AAS）是利用气态原子可以吸收一定波长的光辐射，使原子中外层的电子从基态跃迁到激发态的现象而建立的。由于各种原子中电子的能级不同，将有选择性地共振吸收一定波长的辐射光，这个共振吸收波长恰好等于该原子受激发射光谱的波长，由此可作为测定元素的成分信息。作为一种分析方法是 1955 年澳大利亚科学家 A.Walsh 的贡献，随后开始了 AAS 光谱蓬勃发展的新时代，目前已进入成熟期，成为无机元素定量分析应用最广泛的一种分析方法，它的优点：敏度高，火焰法可达 μg~ng 级，石墨炉法可达 pg 级；定量分析的准确度高，一般可达到 1%左右；分析速度快，自动进样的 AAS 仪器可在 30min 内测定 50 个以上的试样；可测元素范围广，周期表中可测元素已达 70 多个；共存元素影响较少，大多数样品只要溶解成溶液后可直接进样分析；仪器结构简单，价格较便宜，操作方便，有利于推广应用。

AAS 法的不足之处是多元素同时测定尚有困难，对未知样品的

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

ICP 价格便宜。

表 3-2　AES 和 AAS 方法检出限比较

检出限/(μg/ml)	AES	AAS
$<10^{-4}$	Ca、Li、Na	- - - - - - -
$<10^{-3}$	Sr	Ag、Ca、Cd、Hg
$<10^{-2}$	Al、Ba、Cr、Cs、Cu、Fe、Cd、In、K、Mg、Mn、Rb、V	Au、Be、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mn、Na、Ni、Pb、Rb、Sr、Zn
$<10^{-1}$	Ag、Be、Co、Mo、Tl、V	Al、As、Ba、Bi、Cs、Ga、Ge、In、Mo、Pt、Sb、Se、Si、Sn、Ti、Tl、V
<10	Ge、Ni、Pb、Sn	Hg

四、X 射线荧光光谱

X 射线是一种短波长的电磁辐射波，其波长介于紫外线和 γ 射线之间，一般是指波长 0.01～500 Å 的电磁波，当照射原子核的射线能量与原子核的内层电子的能量在同一数量级时，核的内层电子共振吸收射线的辐射能量后发生跃迁，而在内层电子轨道上留下一个空穴，外层电子将跳回这个空穴，并同时释放出一定能量的电磁辐射，这种发射出的电磁辐射被称为荧光 X 射线，其能量等于两层电子的能量之差，它是各种元素的特征信息，由此建立了 X 光荧光光谱（X-ray fluorescence spectrometry，XFS）分析法。目前它已成为材料分析中原子成分信息的主要分析方法之一。测量发射出来的荧光 X 射线能量或波长，分别为荧光 X 光能谱分析和波谱分析。

荧光 X 射线的波长是通过分光晶体，由正比计数器或闪烁计数器进行测量。主要用于定量分析，准确度较高。

测量荧光 X 射线的能量是利用半导体探测器。当硅、锗等半导体材料渗透锂离子后，在 X 光照射下会转化成电信号，由静电放大器放大记录下这种光电信号。入射 X 光的能量与产生的电流成一定的线性关系，这种半导体检测器又称锂漂移硅或锂漂移锗检测器。为防止室温下锂离子的高速扩散流动，这种检测器必须在液氮温度下工作，主要用于以高速电子为激发源的 X 射线能谱仪。这种检测器响应速度快，背景干扰少，主要用作固体材料直接

定性分析。

X射线荧光光谱在无机元素的定性和定量分析中得到广范应用，它的突出优点是：谱线简单，元素之间的干扰比发射光谱小，除少数轻元素外，它基本不受化学键和元素在化合物中的状态的影响；分析灵敏度高，大多数元素的检出限达$10^{-5}\sim10^{-8}$g/g；分析元素的范围宽，从Li到超铀元素皆可分析；定量分析响应范围宽，从常量组分到μg/g级的微量杂质皆可同时给出分析数据；分析方法的精密度较高，误差一般在5%以内；制样简单，固体样品可直接进行分析，样品在分析中不受破坏，属无损分析法；分析速度快，仪器控制，数据采集及处理，已全部实现计算机自动化。

图3-3为几种金属氧化物混合物加压成片后给出的X光荧光光谱图，由图中各种元素的对应的谱线，可对样品中存在的元素作出准确的鉴定。这种方法对周期表中轻元素灵敏度低，重元素的灵敏度高。通常以^{22}Ti作为区分轻重元素的中心元素，更换不同的分光晶体，可覆盖周期表中绝大部分元素的定性分析。

五、电子探针分析

电子探针分析（electron probe analysis，EPA）是利用高能电子束与物质相互作用产生的特征X射线，对物质的元素组成进行分析。通常将高能电子束聚焦成非常细的微束，照射在样品的微小区域的面积上，因此EPA方法属于微束分析（micro beam analysis，MBA）和微区分析（micro area anslysis，MAA）中的一种。EPA装置通常又和扫描或透射电子显微镜相配合，在对样品作形貌观察时，对感兴趣的微区部分的元素组成同时进行分析。

（一）电子与物质的相互作用

当高能电子束与物质相互作用时，与物质表面原子中的电子发生作用，激发生成二次电子、放出俄歇电子和发出特征X射线，利用这些物理现象，构成不同的分析方法。二次电子是被高能电子束激发放出原子核外层的电子产生的，其能量一般在30eV以下，只能穿过样品表面100Å左右的深度，所以二次电子给出深度为100Å左右的材料表面组成信息，收集二次电子为电子显微镜观察样品形貌的主要

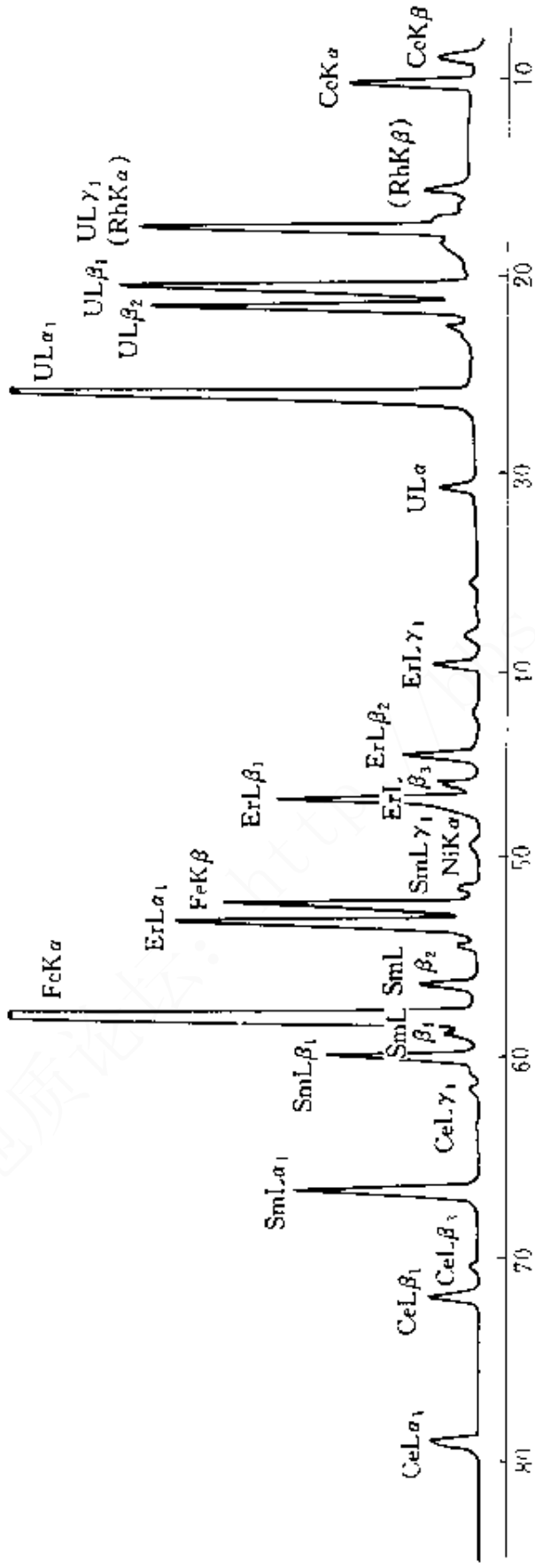


图 3-3　几种金属氧化物混合物的 X 光荧光光谱图

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

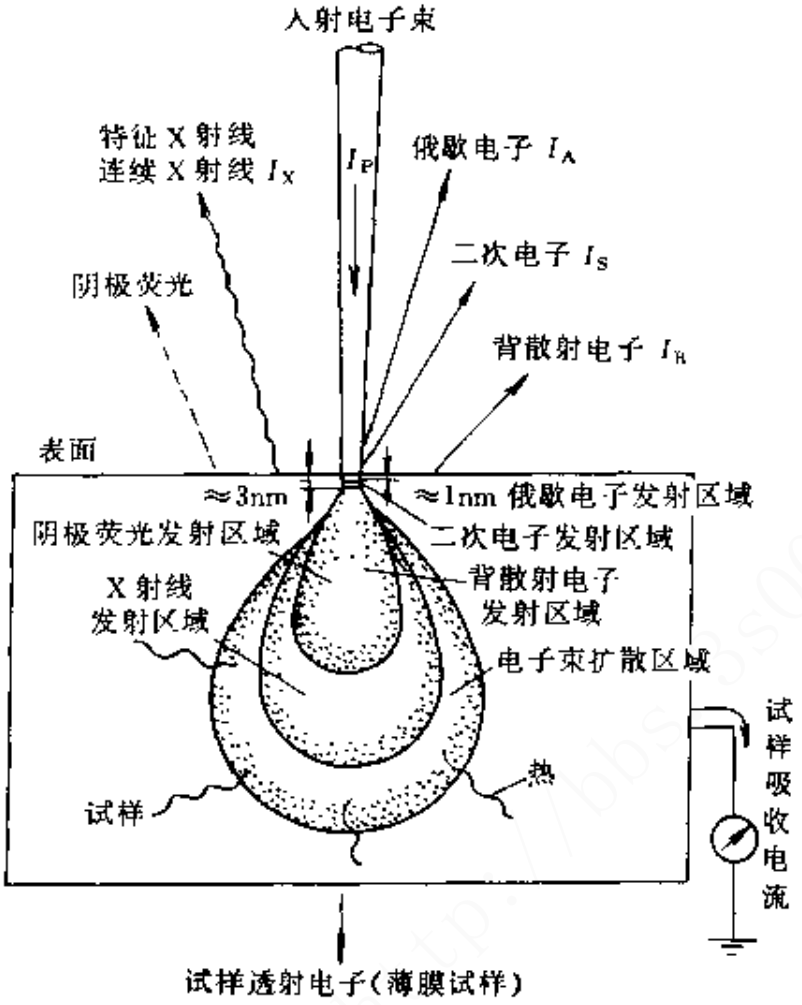


图 3-5　原子光谱中各种激发信号及空间分布的梨形图

含量的卤素、硫、磷等非金属元素，而未发现一定比例的金属离子同时出现，则表明这些非金属元素可能以有机态存在于样品中。硅的出现应注意到样品可能被灰尘污染，Al 的出现可能由于铝质样品台给出的信息。

六、物质的晶体结构分析——X 射线衍射分析

结晶物质对 X 射线的衍射现象早在 1912 年被 Max Von Lawe 发现，此后荷兰科学家 P.Debye 和美国科学家 H.A.Hauptman 在 X 射线晶体结构分析中做出卓越贡献，先后于 1936 年和 1985 年荣获了诺贝尔化学奖。X 射线衍射仪已成为现代物质结构分析最重要的工具之一。

（一）概述

当 X 射线照射物质时，将发生透过、散射、衍射或吸收后发射

出次级 X 射线，或激发原子核外电子，生成光电子。这些不同物理现象可构成不同的 X 射线分析方法。绝大部分（95%以上）固体无机化合物和部分固体有机物的分子和原子的排列是规则有序的晶体，以周期性的不同点阵排列。当 X 射线照射这种晶体结构时，将受到晶体中点阵排列的不同原子或分子所衍射（图 3-6）。

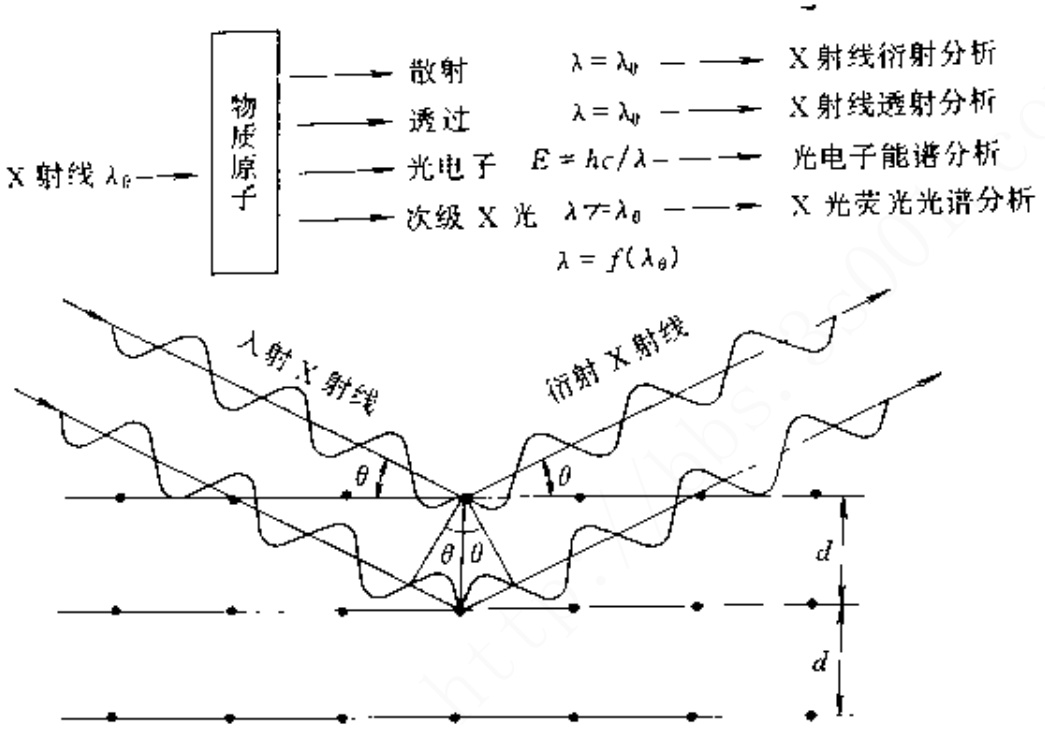


图 3-6　X射线与物质的相互作用及被晶面的衍射现象示意图

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

当 X 射线照射两个晶面距为 d 的晶面时，受到晶面的反射，两束反射 X 光的波长，和反射角皆相同，但走过的光程不同，当两束光的光程差 $2d\sin\theta$ 是入射波长的整数倍时，即 $2d\sin\theta = n\lambda$（n 为整数），如两束光的相位一致将相互加和而增强，而在其他状态下则互相减弱。这种现象和光在光栅上的衍射现象完全一致。晶体对 X 射线的这种衍射规则称为布拉格规则。

X 光的衍射与普通的光反射比较，虽然入射光与反射光的波长和反射角皆相同，但两者有很大的差异：①X 光的衍射，入射的 X 光可发生在深度达数千个结晶面上的反射，而普通可见光反射只发生在极薄的表面层上；②X 光的衍射须满足布拉格方程，对一种物质的晶

体只在一个特征的入射角上发生反射，可见光的反射可发生在任意角度上；③光滑的镜面对可见光的反射效率可接近100%，X光的衍射效率最高只有25%左右。

X光衍射仪装置主要由三部分组成：（1）X光发生单元（高压30～50kV电源、X光管及控制部分）；（2）衍射角测定单元（精确测定衍射角、样品计数器联动装置、X光聚焦狭缝等）；（3）X光强度记录单元（闪烁计数器、数据处理系统等）。

（二）X光衍射在分析中的应用

将粉末状样品置于X光光路中并沿固定轴旋转，这些颗粒呈无规则分散态，在任何方向上都可能收集到符合布拉格方程的衍射X光。记录衍射角度2θ对光强度的信息，由$2d\sin\theta = n\lambda$的关系式可知，当入射角θ和入射X光波长λ为已知时，可以求出晶体的晶面矩d值，再查阅标准2θ-d数据表，可对未知组成的某晶体样品的结构和组成，给出定性的分析结果。

图3-7为一种高温陶瓷在不同温度下的X射线衍射图，虽然陶瓷的元素组成没有变化，但其晶形发生了变化，由此可见，X光衍射图是对物质的晶形敏感的一种分析方法。

许多有机物亦有一定的晶形，因此可以由X光衍射指数对其结构成分作出准确的定性鉴定，如复方感冒药中三种有效成分为乙柳酰胺（ethenzamide），布斯啶（bucetin）和咖啡因（caffein）混合成的片剂，其X衍射图如图3-8所示。由图可以清楚地识别三种成分的特征衍射峰。

（三）X光衍射分析与X光荧光分析的比较

这两种X射线分析方法的基本原理都是基于布拉格方程$2d\sin\theta = n\lambda$，两者都是测定衍射角θ值，但X光衍射分析是已知X光的波长λ，通过测定θ值求出晶体的晶面矩d值，由d值作为物质晶体状态的表征信息，而X光荧光分析是把d值视作常数，通过测定θ值，求出次级X光的波长，由此给出物质组成元素的表征信息。可见两者给出的信息完全不同，结果如表3-3所示。图3-9中（1）和（2）为两种不同组成的合金，因晶格相同，所以给出的衍射图十分相似，

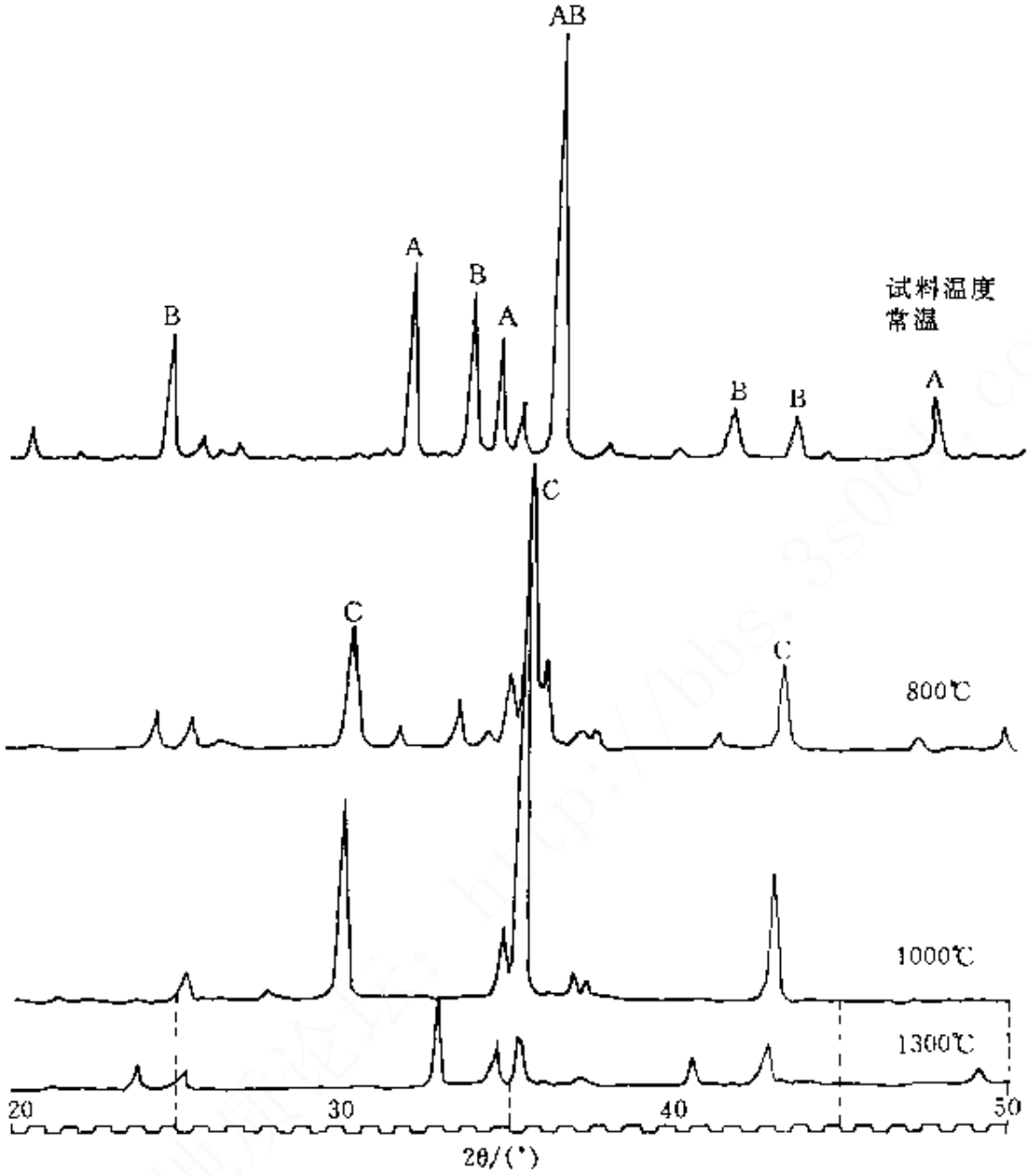


图 3-7　一种高温陶瓷在不同温度下的 X 射线衍射图

A—ZnO；B—Cr_2O_3；C—$(CrZn)MnO_4$

而（1′）和（2′）两种合金的 X 光荧光谱则区别明显；与此相反，图中（2′）和（3′），一种铁合金和氧化铁的 X 光荧光图相近，对应的 X 光衍射图（2）和（3）则差别甚大。两种方法互相补充，成为许多无机物鉴定的重要方法。

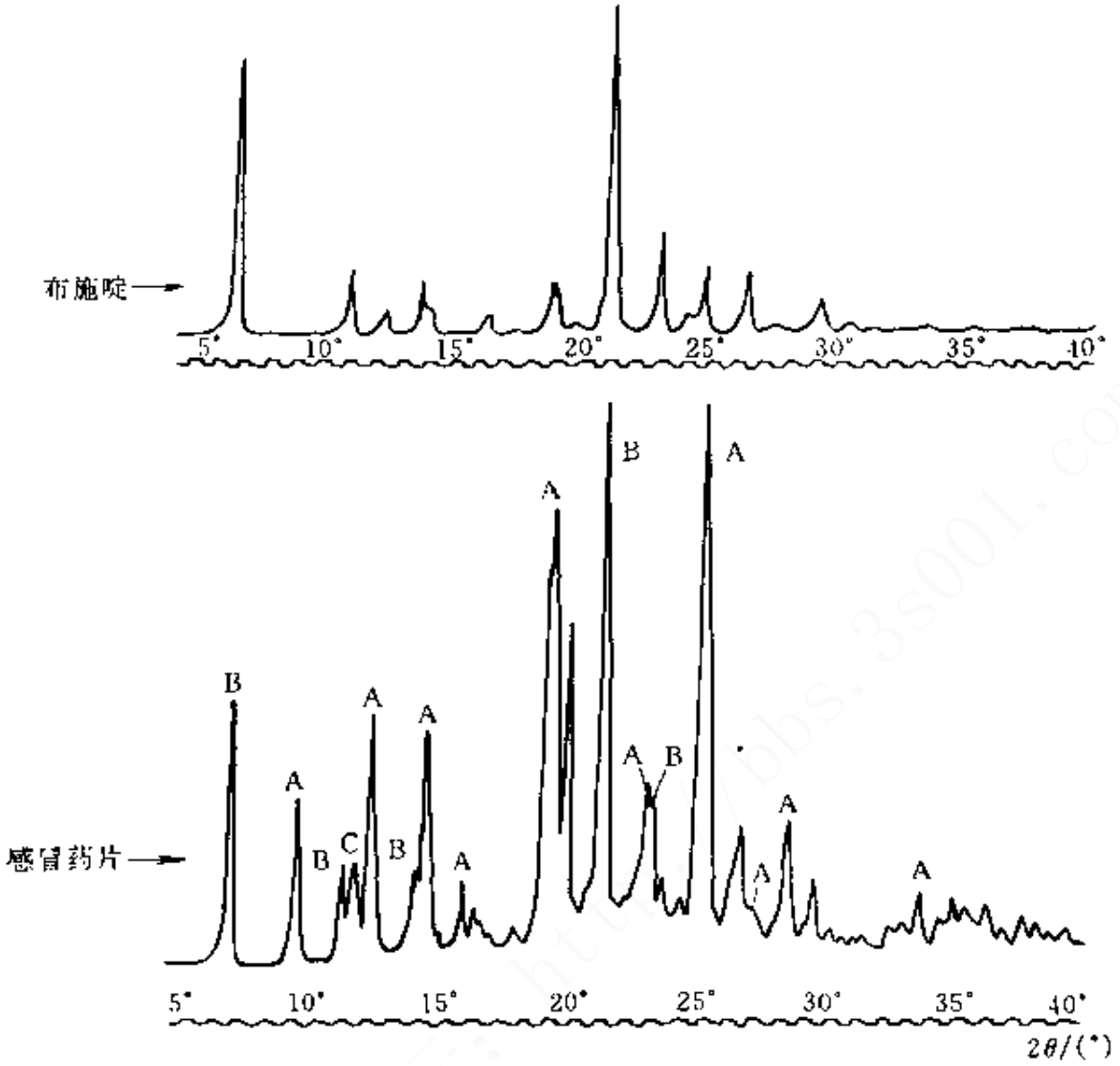


图 3-8　感冒药片的 X 光衍射图

A—乙柳酰胺；B—布施啶；C—咖啡因

表 3-3　X 光衍射分析和 X 光荧光分析的比较

名　称	X 光波长	衍射角 θ	晶面距 d	应　用
X 光衍射分析	已知	测定	未知	晶体结构分析
X 光荧光分析	未知	测定	已知	元素定性分析

七、样品的元素组成和价态分析——电子能谱分析

（一）概述

当高能粒子或射线与物质的原子相碰撞时，激发出原子核外的电

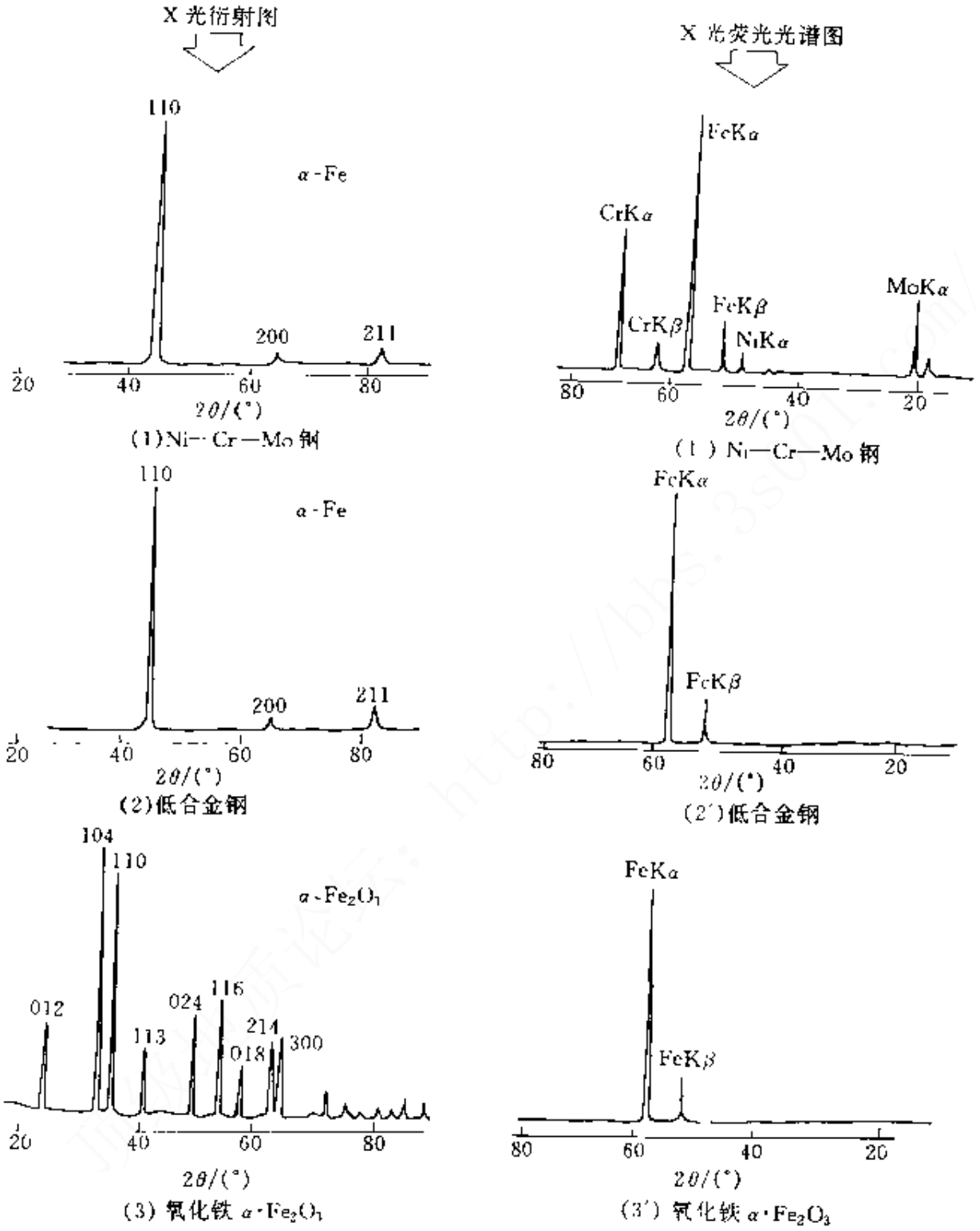


图 3-9　两种不同组成的合金的 X 光衍射图和 X 光荧光光谱图

子，直接测定这种激发过程中产生的电子能量，也是物质的重要表征信息，这门学科是由瑞典物理学家 K.Siegbahn 教授首先创立的，他

精确地测定了周期表中各种元素的内层电子结合能，发现这种结合能受核外电子云密度（即价态），化学环境变化而发生明显的化学位移，成为研究分子结构与原子价态，表面分析化学的重要工具。他们将这个新的学科命名为“化学分析中的电子能谱（electron spectroscopy for chemical analysis，缩写成 ESCA）”，1981 年 Siegbahn 因此而获诺贝尔物理学奖。在 ESCA 技术中，最常用的一种方法是以 X 射线为激发源的光电子能谱法，即“X-ray photoelectron spectroscopy 简称 XPS”，所以人们有时也把 XPS 作为 ESCA 的同义词。

在现代电子能谱仪中，除了以 X 射线为激发源的 XPS 外，大多同时配备几种激发源。如以紫外光作激发源，测定分子中价电子结合能的紫外光电子能谱（ultraviolet photoelectron spectroscopy，UPS）；以高能电子束作激发源测量激发出来的电子能量，构成的扫描俄歇电子能谱仪（scanning auger electron spectroscopy，SAES）；以高能离子束，如 Ar^+，Kc^+ 等，作激发源轰击样品表面，因溅射而产生的二次离子，利用质谱法原理测定二次离子的种类，这种方法称为二次离子质谱（secondary ion mass spectroscopy，SIMS）。因为这些方法都只能给出物体表面深度为数 Å 到 100Å 深度的元素成分与结构信息，因此把这些方法统称为表面分析法。在各种表面分析的电子能谱法中，研究与应用最多的还是 XPS 法。本节以 XPS 为例简述电子能谱法的特点及应用，详情可参看有关专著[3]。

电子能谱仪一般由 X 射线源，样品室，氩离子枪，离子能量分析器和检测器，以及配套的真空系统，自动控制及数据记录与处理的计算机系统等单元组成。

（二）电子能谱法特点

1. XPS 是获取超微量表面信息的主要手段. 样品分析的表面深度只有几个原子层，即 5～50Å 的范围内，取样量在 μg～ng 级，检出绝对灵敏度可达 10^{-18}g。

2. 分析范围除了 H、He 以外，对周期表中所有的元素的灵敏度具有相同的数量级，因各元素的能级谱线相差甚远，相互干扰小，定性与定量的可靠性较高。

3. 由化学位移的信息可提供元素在化合物中的状态，价态和化学键等结构信息。与其他分析方法相比，XPS 的绝对灵敏度高，所提供的化学键信息准确，是其他方法难以比拟的。表 3-4 和表 3-5 是 XPS 与其他几种表面分析方法和相关分析方法间的比较。各种分析方法各有其特点，互相补充和联合使用，对于解决复杂的实际课题是非常重要的。

表 3-4　几种表(界)面分析技术性能比较

方法	信息	空间分辨率	取样深度(单层)	灵敏度(数量级)	定量	不能分析的元素	普及性①	操作方便性②	入射粒子/发射粒子
AES	元素分析(化学状态)	0.2μm	3	0.3%	容易	H,He	* * *	* * * *	电子或X射线/俄歇电子
ISS	元素分析	1mm	1	1%	容易	H,He	*	* * *	离子/散射离子
SIMS(静态)	元素分析(化学状态)	1mm	2	0.1%			* *	* *	离子/溅射离子
SIMS(动态)	元素分析	0.5μm	40	1ppm	较难		* *	* * *	离子/溅射离子
UPS	化学状态	3mm	3	1%			* *	* * *	紫外光/光电子
XPS	元素分析化学状态	0.1mm	3	0.3%	容易	H,He	* * *	* * * *	X射线/光电子

① * 的多少代表目前普及程度；
② * 的多少代表操作方便的程度。

表 3-5　XPS 与某些分析方法的比较

方法名称	信息来源/Å	分析方式	样品状态	样品用量/g	分辨率	灵敏度	真空 p/Pa
XPS	表面<80	非破坏	固、气、液	10^{-6}～10^{-8}	较低	10^{-18}	1.33×10^{-4}～1.33×10^{-9}
吸收光谱	本体	非破坏	固、气、液	10^{-2}～10^{-3}		10^{-9}	
发射光谱	本体	破坏	固			10^{-12}	
质谱	本体	破坏	气、液、固	10^{-3}～10^{-4} mol	高	10^{-13}	1.33×10^{-2}～1.33×10^{-3}
NMR	本体	非破坏	液(固)(气)	5×10^{-3}	高		
穆斯鲍尔谱	表面	非破坏	固(Fe,Sn,稀土)	10^{-3}			
电子探针	表面	非破坏	固			10^{-16}	1.33×10^{-1}～1.33×10^{-4}
离子探针	表面	破坏	固			10^{-11}	
X射线荧光	表面<10000	非破坏	固			10^{-17}	

（三）电子能谱在分析中的应用

周期表中每个元素的原子结构互不相同，其内层电子的结合能是元素的特征信息，准确测定各种元素的电子结合能，可作为元素分析的“指纹”，因此又称 XPS 为“原子的指纹”，图 3-10 为第二周期元素 1*s* 电子的 XPS 图，表 3-6 为几种轻元素的 K 层电子结合能，可见各元素的结合能差异甚大，作为元素定性分析，XPS 是准确可靠的一种方法。原子在分子中的化学环境不同，使内层电子受到的屏蔽大小不同，因此其结合能数值在不同化合物中会有一些变化，这种变化称为化学位移。准确测定电子结合能的化学位移值，可以给出元素在化合物中的价态等重要的结构信息。

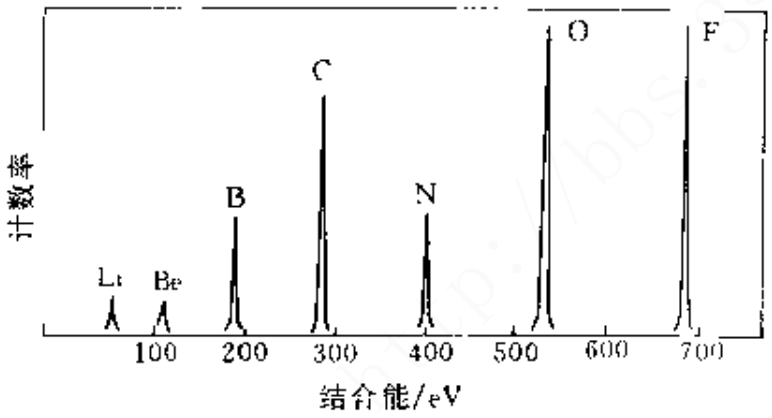


图 3-10　第二周期元素 1*s* 电子的 XPS 谱图

表 3-6　几种轻元素的 K 层电子结合能(eV)

元素	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
结合能	55	111	188	285	399	532	686	867
元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
结合能	1072	1305	1560	1839	2149	2472	2823	3203

图 3-11 为人的头发中硫的 S2*p* XPS 图。其中 164.2eV 是头发中 S—S 键的能谱，而 168.3eV 为硫被氧化生成 $-SO_3H$ 和 SO_4^{2-} 的峰。在楼兰古女尸的头发中 168.3eV 峰明显变高，表明头发中有 SO_4^{2-}。同理，可解析活人的头发长发稍中的六价硫峰高，而发根部则很低。

表面分析的一个重要应用是在催化剂表面上吸附化合物的研究，

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

硫、磷、卤素等的分析，目前仍主要用氧瓶燃烧和容量法分析[2]。

有机元素仪器分析的方法，分析速度快，数据的绝对偏差小，一般可达到±0.3%，但分析中需要昂贵的氦气，最好多样品连续分析。因称样量一般在1mg左右，所以需要感量在1～0.1μg的超微量天平，即百万分之一到千万分之一的电子天平。

有机元素分析在历史上曾经是有机结构分析中最重要的数据，在高分辨质谱仪出现后，对许多有机化合物，可直接给出分子量和分子式，它的作用已大大降低，但它比质谱仪便宜，对许多分子量较大，难气化，热不稳定的化合物分析，有机合成的结构分析，仍被广泛应用。在纯物质和标准物的纯度鉴定中，由于它是以重量法为基础以及对样品中各组分无歧视效应，因此是不可缺少的基础数据和分析手段。

九、小结

现将剖析中常用的元素分析方法概述如下：

①无机元素的定性分析一般用EPA（EDAX），XFS，ICP-AES（MS）；定量分析用AAS和ICP-AES。

②无机阴离子分析可用离子色谱，毛细管电泳和红外光谱。

③元素价态分析可用XPS和XRD。

④无机和部分有机化合物的晶体结构分析可用X射线衍射分析。

⑤样品的表面分析和空间分布分析可用ESCA中的XPS，SIMS，AES和分子光谱中的ATR-IR，IR-光声光谱，拉曼光谱中的表面增强光谱（SERS）。

⑥有机元素分析中的C、H、N、O采用有机元素分析仪分析；杂原子分析可用无机分析的原子光谱法。

第三节　有机分子结构分析

有机结构分析是剖析研究中最困难的环节之一。这是因为有机化合物只有碳氢氧氮等少数几种元素，组成多达几百万种的化合物，加之有机结构的仪器分析方法发展较晚，仪器结构一般比较复杂，价格较贵，也是影响普及使用的原因之一。在各种结构分析方法中，分子光谱、质谱和核磁共振波谱法是最主要的方法，通称有机结构分析的

“光谱学（spectroscopy）”方法，有时也称“波谱法”或“谱学”方法。一个复杂有机化合物的结构分析，通常需要各种谱学方法的综合应用才能完成。

一、分子光谱分析

从广义上讲，物质的分子吸收各种辐射能量发生能级的跃迁，产生的吸收、发射、散射和电离等皆属分子光谱范围。按吸收能量的高低可分为紫外光谱，可见光谱和红外光谱。物质的原子和分子吸收不同的辐射能形成的各种光谱分类如表 3-7 所示。

表 3-7　不同能量的电磁辐射与各种光谱法分类

名称	波长范围		频率范围/Hz	波数范围/cm^{-1}
	常用单位	m		
X 射线	$10^{-2}\sim10^{2}$ Å	$10^{-12}\sim10^{-8}$	$10^{20}-10^{18}$	
远紫外	10～200nm	$10^{-8}\sim2\times10^{-7}$	$10^{18}\sim10^{15}$	
近紫外	200～400nm	$2\times10^{-7}-4.0\times10^{-7}$	$10^{15}\sim7.5\times10^{14}$	
可见	400～750nm	$4.0\times10^{-7}\sim7.5\times10^{-7}$	$7.5\times10^{14}\sim4.0\times10^{14}$	25 000 ～18 000
近红外	0.75～2.5μm	$7.5\times10^{-7}\sim2.5\times10^{-6}$	$4.0\times10^{14}\sim1.2\times10^{14}$	13 000～4000
中红外	2.5～50μm	$2.5\times10^{-6}\sim5.0\times10^{-5}$	$1.2\times10^{14}\sim6.0\times10^{12}$	4000～200
远红外	50～1000μm	$5.0\times10^{-5}\sim1\times10^{-3}$	$6\times10^{12}\sim10^{11}$	200～10
微波	0.1～100cm	$1\times10^{-3}\sim1$	$10^{11}\sim10^{8}$	$10\sim10^{-2}$
无线电波	1～1000cm	$1-10^{2}$	$10^{3}\sim10^{5}$	

（一）紫外-可见光谱法

分子中各种原子相互联接是通过成键电子的结合，如形成单键的 σ 键电子，双键的 π 键电子及未成键的孤对电子 n 等。只有分子结构中含有 n-体系和 π-共轭体系才可能出现紫外-可见吸收光谱（ultraviolet and visible spectroscopy，UV-Vis）。含有共轭体系的官能团称为生色团。含孤对 n 电子的基团，可影响生色团的吸收光谱性，如—OH、—OR、$—NH_2$、—SH、—Cl、—Br、—I 等这类基团称为助色团。当助色团与生色团直接共轭时，可导致生色团的吸收谱带向长波（红移）位移和使吸收强度增强。当多个助色团共存时，其影响具有加合性，由此可推测分子中生色团与助色团的类型和数目。

此外溶剂的极性对吸收谱带亦有较大的影响，溶剂极性增加，使

π-π共轭吸收峰红移，而使 n-π 吸收带紫移。为了获得精细谱带结构，应选用非极性溶剂，所以在给出某化合物的紫外可见吸收数据时，应注明所使用的溶剂体系。

紫外与可见光谱通常只用于分子中有共轭 π 键体系的分子结构测定，且给出的结构信息通常只有贫乏的 1～2 个峰，因此它在现代的有机结构分析中的地位日趋下降。但是因为它的检测灵敏度甚高，可达 10^{-6}～10^{-9}g/ml，在定量分析中，得到广泛的应用，迄今为止，它仍是 HPLC 法中，最主要的一种检测器。紫外光谱仪器的价格便宜，使用方便，灵敏度高，不消耗样品，在许多有机结构的分类中仍有广泛的用途，如：

（1）化合物在 220～800nm 区间无强吸收峰，表明该类化合物为脂肪烃及其卤代物、醇、酸、酯、醚等的衍生物；

（2）如在 220～250nm 内有强吸收峰（$\varepsilon>1000$），这表明此物存在两个共轭双键，如共轭二烯，α，β 不饱和醛、酮等；

（3）如在 250～300nm 之间显示中等强度的吸收峰，表明分子中存在单苯环及其衍生物；

（4）在 250～350nm 有低吸收峰（$\varepsilon<500$），表明分子中可能存在 n-π 体系，如羰基 C═O 等；

（5）300nm 以上有强吸收，表明分子中存在大的共轭体系，如稠芳环及其衍生物。

为作出准确的结构判断，还应取标准样品的紫外光谱或标准的 Sadtler 紫外图进行比较。应注意的是由于紫外图给出的信息比较贫乏，即使两张图谱完全一致，亦不能由此得出结论，两个化合物的结构完全相同。通常它只能提供化合物骨架类型分类的信息。准确的结构分析，仍应借助其他谱学方法。

（二）红外光谱法[4,5]

1. 概述

分子光谱法中，提供分子的结构信息最丰富、应用最广泛的方法是红外光谱法（infrared spectroscopy，IR）。拉曼光谱法由于仪器的进展较慢，使用尚不很普及，本节中只作简要的介绍。

红外光谱法从20世纪的50年代，出现第一代棱镜分光式红外光谱仪，为有机结构分析揭开了新的篇章。至20世纪60年代，光栅式红外光谱仪的出现，使红外光谱仪成为普通分析实验中最重要的结构分析工具，应用更加普及。20世纪70年代以来，以麦克尔逊干涉仪为原理的傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）出现，使红外光谱仪的性能有了突破性的进展。与上一代的光栅式仪器相比，它的灵敏度提高了2～3个数量级，可以很容易实现μg级甚至ng级量样品的分析。分析速度的提高更为惊人，光栅式仪器数分钟给出一张红外图，而FT-IR仪器，可以在1s内获取数张红外光谱图。借助于计算机的累加方法，可在较短的时间内，作多次扫描累加，进一步提高了分析的灵敏度。如采用特殊的步进扫描（step-scan）技术，可在数纳秒的时间间隔内获取不同的红外光谱图，用于时间分辨和动力学分析。同时仪器的稳定性、可靠性及波数准确度等方面，亦远远超过光栅式仪器。近年来由于计算机的发展与普及，使得FT-IR仪器的价格亦低于光栅式红外光谱仪，所以FT-IR以极快的速度普及并取代了光栅式红外仪器。同时由于它的高速度、高灵敏度、高精度等优点，出现了气相色谱与红外联用仪（GC/FTIR）和红外扫描显微镜，为混合物的结构分析，微小样品的微区分析和表面分析提供新的分析工具。与其他谱学方法比较，红外光谱法的特点是：

（1）适用的样品范围最广，气体、液体、固体、悬浊体、弹性体等样品，不管是纯样品或混合样品，有机物或无机物，皆可进行红外测定，并给出相应的结构信息，其他的谱学方法，对样品的形态、种类等有较大的局限性。

（2）提供结构成分的信息很丰富。由于所有的有机化合物红外光谱图皆有较多的吸收峰，在一张谱图上可同时提供出峰的位置、形状、强度等一组信息，享有“有机化合物的指纹谱”之称。这些信息通常不受仪器及操作条件、实验水平的影响。红外光谱已经累积出版的sadtler红外标准图有十余万张，是有机化合物的结构剖析中最有效、最可靠的参考资料之一。剖析开始对混合物的样品作一张“总图”，分离过程中跟踪各组分的去向，分离纯化后各组分的纯度判定，

结构信息的推测，每一步骤都离不开红外光谱分析。

（3）与其他结构分析仪器相比，如质谱、核磁等，它的仪器价格便宜，使用维护方便。

（4）它的不足之处是：提供的结构信息虽然丰富，但是对谱图的理论解释和结构的准确推测比较困难。红外光谱中各峰的归属，主要是靠经验的总结；谱图中许多峰的来源，经常难以准确的归属与说明。此外它对样品中含量较少的组分检测不敏感，样品中含量1%以下的组分，在红外图中可能完全无信息。所以红外光谱对结构分析的样品的纯度要求达到90%以上即可。

红外光谱的波段分为近、中、远红外三部分，有机结构分析应用最多的是中红外400～4000cm^{-1}范围。10～400cm^{-1}为远红外区，主要用于元素有机物的分析；4000～15000cm^{-1}为近红外区，主要用于天然有机物的定量分析。

红外吸收峰的强度主要取决于分子中化学键的偶极矩变化大小，当分子中有极性化学键时，其偶极矩变化大，吸收峰较强。相反，两端原子相同的化学键，如 C—C，—N═N—，S—S 等的红外吸收峰较弱，这类非极性基团通常在拉曼光谱中有较强的信号。

2．样品的一般制备及特殊制样法[6]

气体样品的分析，早期的文献分绍采用不同规格的气体池。但是实际应用不多，因为对气体及易挥发液体等小分子样品的分析，采用气相色谱及质谱法更为方便。近年来 GC/FTIR 技术的发展，可以用于气体样品的直接分析。液体样品，可选用不同规格和不同材料的液体池进行分析。池的厚度在 0.01～1mm 之间，池材料由对红外透过率很高的 KBr，NaCl 等材料组成。样品为水溶液时，可选用对水不溶解的 KRS-5（溴碘化铊），AgCl 窗片。由于液体池的装拆不甚方便，只有在使用红外光谱作定量分析方法时才使用。定性分析时可把液体直接涂在 KBr 或 NaCl 盐片上，即可进行分析。对于易挥发的液体，可用两片盐片中间夹住小量液体即可得到满意的谱图。

固体样品的红外光谱分析通常采用压片法。将样品与一定量的 KBr 粉同时研磨成 μm 级的细粉，采用专用的压片设备，压制成透明

度好的薄片，即可进行分析。KBr 可选用分析纯试剂，在 150～200℃烘箱中烘干数小时，以除去 KBr 吸附的水分，然后在干燥器内冷却，并放在密闭的瓶内备用。在湿度较大的环境内研磨、压片时，KBr 粉极易吸潮，在样品的红外谱图中 3400cm^{-1}和 1630cm^{-1}处出现 H_2O 的吸收峰，可能干扰样品分子结构的分析，所以实验应在干燥的环境中，如干燥箱内或在红外灯下进行。KBr 和样品量的选择主要靠实验经验判断，一般在（100～50）∶1，研磨的时间与细度亦无严格的要求。当样品的粒度在红外波长 2.5～25μm 范围之间时，可能出现有规律的正弦波式干涉条纹。进一步研磨、压片即可以消除。许多资料中强调压片过程中应在真空中进行，这将增加压片操作的手续与设备。实践证明这并不必要，在常压下操作通常也可得到很好质量的压片和给出满意的红外图。压片机有压力为 10t 的油压机或手扭动式压片机，模片的直径一般为 10mm，微量样品的分析可选用微量压片模具和聚光器，压制成直径 1～0.5mm 的片，所用样品量只有 μg 级。分析更微量的样品时可选用红外显微镜。

当研究某些样品中含 —OH 基和 —NH_2 基的光谱时，为排除 KBr 中湿气的干扰，可选用聚四氟乙烯粉作压片的载体，或将样品分散在石蜡油中，研磨成糊状物，再涂在盐片上进行分析。在样品中加入几滴重水（D_2O），可消除 1630cm^{-1}、3300cm^{-1}等水峰对样品信号的干扰，这对多肽的二级结构测定是很重要的。

红外光谱分析中有时遇到一些难溶解，难粉碎的样品，如橡胶、塑料等；或者是分布不均匀的固体样品，如催化剂，表面涂料等；一些特殊的场合，所得样品量极小，如刑事侦破中的一根纤维，一片油漆样品等。在这些情况下，需要特殊的一些制样技术，如显微聚光分析，金刚石池技术，光声光谱技术，多次内反射技术等。

（1）红外显微聚光分析（microsampling analysis of IR） 微量样品的分析，如 μg 或 μm 级的样品，可采用微量采样技术，如红外聚光器（4～6 倍聚光器）、金钢石池和红外显微镜等，把红外光束聚集到小于 1mm 微束，照到直径数 mm～μm 大小的样品上，可得到满意的红外图。用金刚石池采样器将纤维或弹性体放在两片金刚石中一压

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

生多次反射吸收，吸收峰增强，这就是红外光谱中的 ATR 技术。常用的 ATR 晶体材料有 KRS-5 和晶体锗。KRS-5 是溴碘化铊的晶体，有毒、质软、表面易被擦伤；锗的硬度大，折射率高，但价贵，易破碎。入射角有 30°、45°、60°，和可调角度的装置。入射角的改变影响光穿透样品的深度和反射的次数。接近临界角时，穿透深度迅速增加，45°以后穿透深度变化不大，光谱比较稳定，所以常用 45°角的 ATR 装置。

反射光谱和透射光谱很相似但有一定差异，主要在低波数区吸收峰的反射光谱强度较大，为了减少两种谱的差异，应尽量选用折射率大的晶体，所以锗（$n=4$）是很理想的光学晶体材料。图 3-14 为一种聚丙烯酸酯类压敏胶带薄膜的 ATR（a）和 KBr 压片法（b）得到的红外图比较。

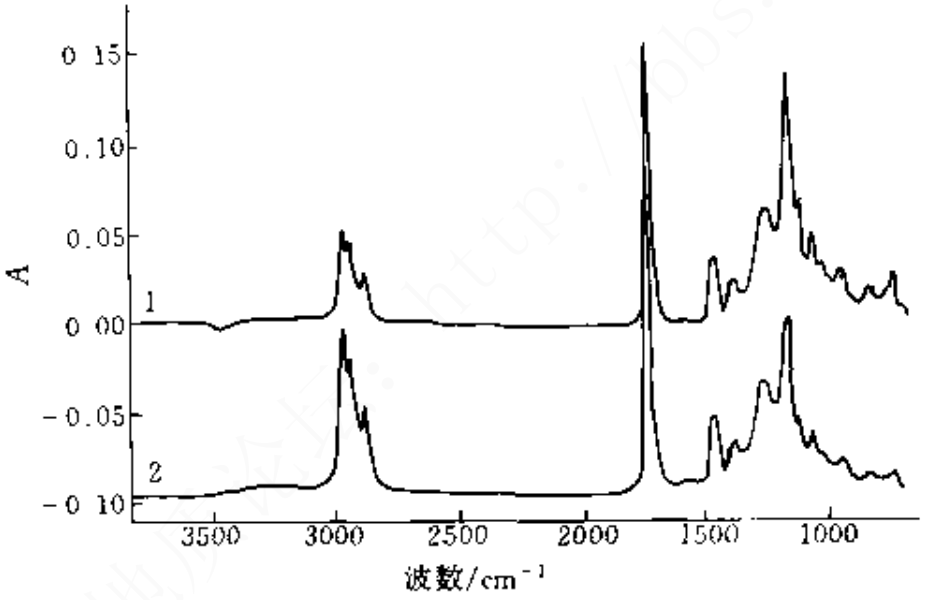


图 3-14　一种聚丙烯酸酯类压敏胶带薄膜的
ATR 和 KBr 压片法得到的红外图比较
1—ATR 法；2—KBr 压片法

ATR 技术广泛用于高聚物薄膜，表面涂层，弹性体，纤维等难制样和水溶液中的有机物分析，特别在复合材料的表面分析中，可给出深度在 0.1～1μm 表面有机物的分子结构信息。

（3）漫反射分析技术（diffuse reflectance spectroscopy，DRS）

这是用于难粉碎样品红外分析的一种简便制样方法。样品直接放在内径 10mm，深 3mm 圆形的不锈钢圆盘，将粉末状或薄膜状的样品平铺在盘中，当红外光束照到样品表面上时，部分红外光穿透进入样品表面一定的深度（一般透过深度为数微米），被样品的分子吸收后再被反射出来并被探测器测定。该方法不要求样品表面光洁，对许多难制样的样品，如纤维、涂料、塑料、橡胶等可直接放入光路中测定。微量粉末状样品或对红外有强吸收的黑色样品，可用 KBr 粉末稀释或平铺在 KBr 粉末的表面直接测定，也可得到满意的光谱。图 3-15 为聚酯纤维的漫反射红外图。

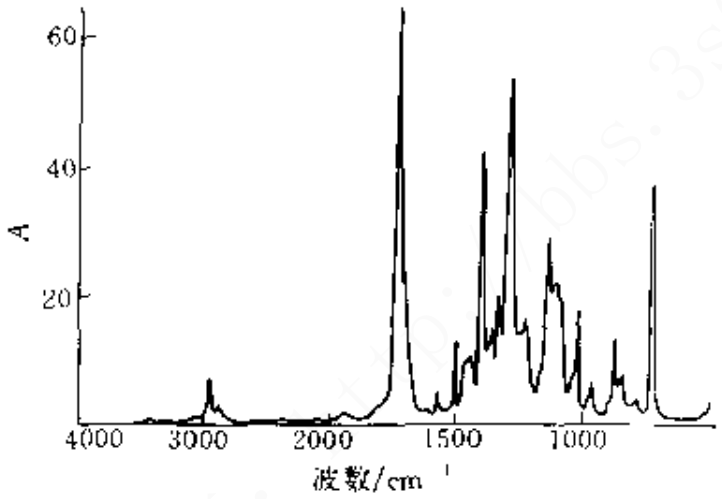


图 3-15　聚酯纤维的 DRS 红外图

（4）红外光声光谱（photoacoustic spectroscopy，PAS）　当遇到粗糙表面的样品，如对催化剂表面吸附物分析时，PAS 是一种有效的方法。它的基本原理是把样品放在一个密封池内，样品受到红外照射时，分子吸收红外能量后的振动会引起池内空气的振动，用一个特殊设计的微音器检测得到的光声信号。吉林大学研制成的红外光声检测器，比同期的国外产品灵敏度高，价格便宜，已推广应用。图 3-16 为用 PAS 技术测定棉布上的油污的种类，结果表明为菜子油斑。

（5）混合物不分离的红外光谱分析方法-计算机差谱技术的应用　红外光谱分析通常需要对样品预先进行分离纯化，制备成纯品后才能进行分析，随着 FT-IR 技术的发展，如 GC/FT-IR 技术，已成为对混合物分析的有效方法，但需要专用装置。有时对某些样品不经

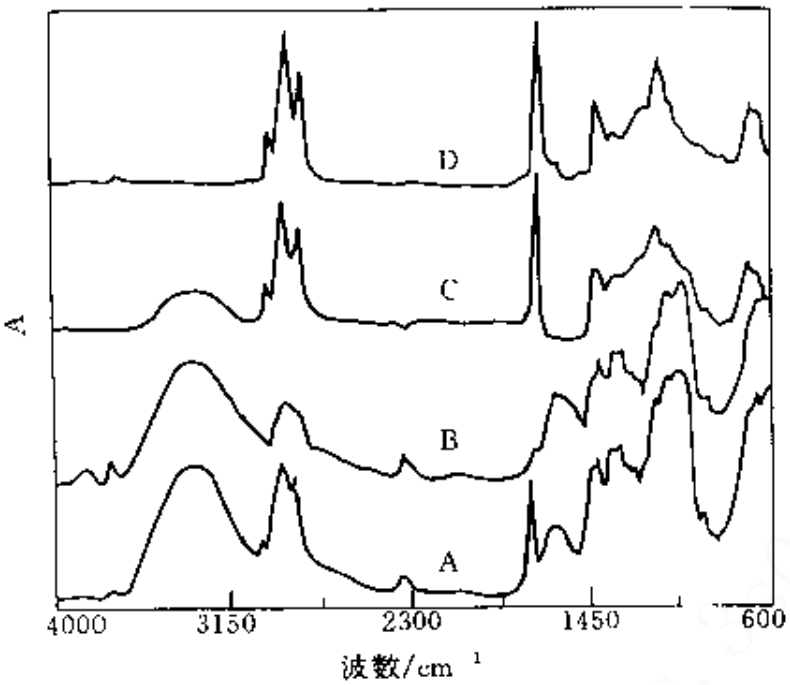


图 3-16　光声光谱法和吸光度差谱技术联用分析棉布上的油渍
A—棉布上的油渍；B—棉布；C—A—B 的差谱；D—对照结构菜籽油

分离而采用红外差谱技术直接进行分析，也可得到满意的结果。但实际应用时得到谱图的质量受样品中各组分的浓度和性质的影响很大。

从原理上讲，差谱是基于吸光度的加和性，而吸光度和浓度的关系只有在一定浓度范围内才遵守比尔定律，各组分的浓度相差较大而偏离比尔定律的线性范围，是产生误差的主要原因。以双酚 A 和胆固醇的固体混合物为例，当组分的含量在 5% 以上时，得到差谱的质量皆较好（图 3-17，图 3-18）。

液体混合物的差谱一般比固体差。如邻苯二甲酸二辛酯和石蜡油在 1:1 时仍得不到好的差谱。这可能是因处于液态的各组分互为溶剂，产生的溶剂效应引起峰的位移约 $8cm^{-1}$（图 3-19，图 3-20）。对多组分的混合物，通过差谱消除少量组分对主组分的干扰，使主组分谱图纯化，可提高检索的可靠度；相反如想通过差谱除去大量组分得到少量组分高质量的图是很困难的。

3．官能团的特征吸收与红外光谱图的解释

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

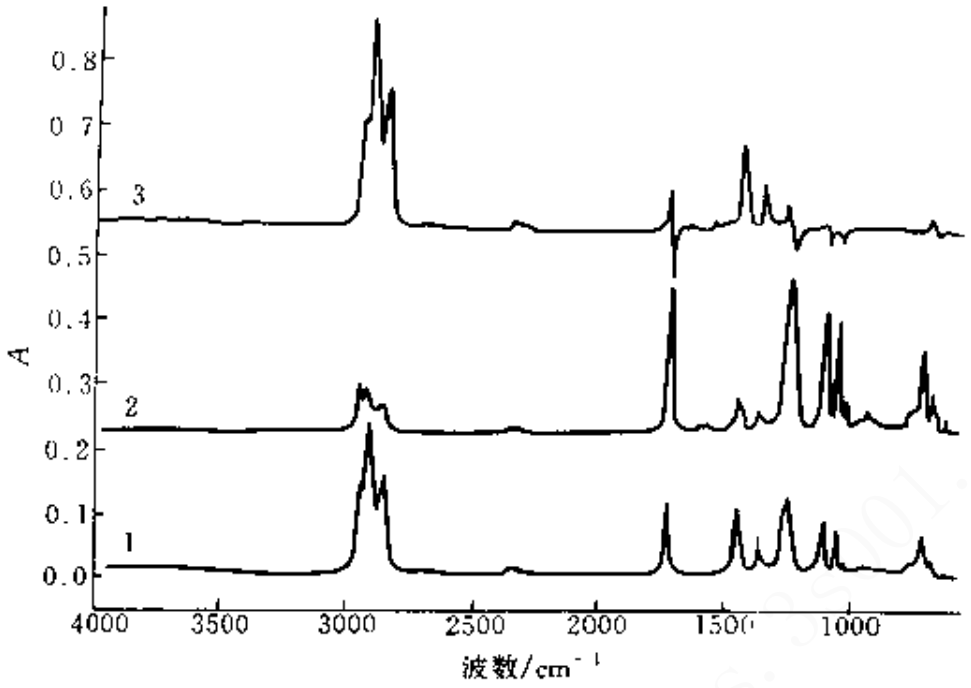


图 3-19　邻苯二甲酸酯与石蜡混合样的红外计算机差谱分析

1—邻苯二甲酸二辛酯与液体石蜡的混合物（1:1）；

2—纯邻苯二甲酸二辛酯；3—差谱(1　2)

频、费米共振等。试图对分子的各种振动方式作出准确的理论解释是很困难的。近年来也有一些计算程序，用于一些简单分子的简正矩阵模式的计算，但是对大多数复杂有机分子的红外光谱解释，目前仍然以经验总结为主。各种官能团对吸收频率的影响也有一些经验的规律。归纳起来有下列两类。即内部因素和外部因素：内部因素包括：一是电子效应，即相邻基团的偶极影响，如诱导效应、共轭效应、共振效应等；二是空间效应，如环的张力效应、空间位阻影响等。外部因素主要包括相态效应、氢键效应、溶剂效应等[4,5]。

对于有机化合物的红外光谱解释最常用的是将 400～4000cm^{-1}分成不同区域进行的归纳法。分区的方法在许多文献中已进行了介绍。作者在研究中习惯于下列分区法。首先以 1300cm^{-1}为界分成官能团区和指纹区两部分。

官能团区从 4000～1300cm^{-1}，是由含氢的官能团和含双键、三键的官能团产生的，由于折合质量小或键的力常数大，因而出现在高

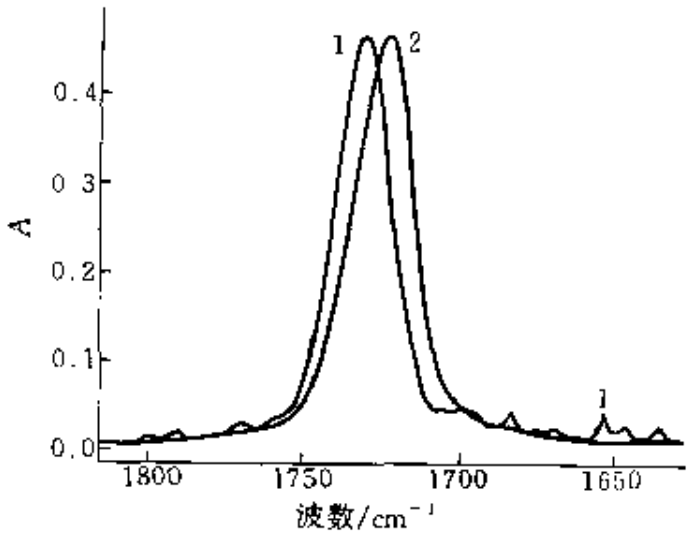


图 3-20　邻苯二甲酸酯与石蜡混合样引起羰基吸收峰的位移

1—邻苯二甲酸二辛酯与液体石蜡混合物中（羰基吸收峰）1731cm^{-1}；

2—纯邻苯二甲酸二辛酯中（羰基吸收峰）1723cm^{-1}

波数区，峰的数目较少但强度较大，一般说来，每个峰都可得到较确切的归属，由此给出化合物的特征官能团和结构类型的重要信息。

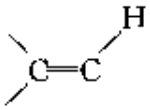
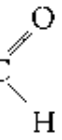
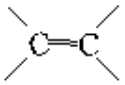
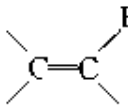
从 1300～400cm^{-1}区域内通常称为指纹区，主要由不含氢的单键官能团伸缩振动和双键、三键的变角振动引起的，各种振动的频率差别较小，数目较多，相互重叠偶合，谱图变化较多，大部分峰找不到准确的归属，但综合起来作为化合物的具体特征指纹图。

主要官能团的红外吸收谱带如表 3-8 所示。

进一步的详细解析再分成 6 个区对常见的官能团作以下归属。

（1）4000～2500cm^{-1}是 X—H 伸缩振动区（X＝C、N、O、S 等元素）。羟基在 3200～3650cm^{-1}范围。由于氢键的缔合作用，对峰的位置、形状、强度有很大的影响。处于气态、低浓度的非极性溶剂中的羟基和有空间位阻的羟基，是无缔合的游离羟基，其吸收峰在高波数（3610～3640cm^{-1}），峰形尖锐。当有分子间缔合时，吸收峰的位置移向低波数 3300～3400cm^{-1}附近，峰形宽而钝。羟基形成分子内氢键时，吸收峰可降到 3200cm^{-1}。如羧酸内的羟基由于羟基与羰基的强烈缔合，从 2500～3400cm^{-1}出现一个很宽的吸收带。

表 3-8　主要官能团在红外光谱中的分布

波长/μm	波数/cm^{-1}	产生吸收的键
2.7～3.3	3750～3000	O—H　N—H(伸缩)
3.0～3.4	3300～2900	—C≡C—H，，Ar— H(C—H 伸缩)
3.3～3.7	3000～2700	—CH_3—CH_2≡C —H，(C —H 伸缩)
4.2～4.9	2400～2100	C≡N　C≡C(伸缩)
5.3～6.1	1900～1650	C═O(羧酸，醛，酮，酰胺，酯，酸酐中的 C═O 伸缩)
5.9～6.2	1650～1500	(脂肪族和芳香族，伸缩)；，伸缩
6.8～7.7	1475～1300	≡C—H(弯曲)
10.0～15.4	1000～650	　Ar—H(平面外弯曲)

胺基的红外吸收与羟基类似，游离胺基的红外吸收在 3300～3500cm^{-1}范围，缔合后吸收位置降低约 100cm^{-1}。

伯胺有两个吸收峰，因 NH_2 有两个 N—H 键，它有对称和非对称两种伸缩振动，这使得它与羟基形成明显的区别，其吸收强度比羟基弱，脂肪族伯胺更弱些。

仲胺只有一种伸缩振动，出现一个吸收峰，其吸收比羟基的要尖锐些。

叔胺因氮上无氢，在这个区域没有吸收。

(2) 以 3000cm^{-1}为界，不饱和烃基的 C· C—H 伸缩振动在高波数 3030cm^{-1}，炔氢 —C≡C—H 在 3300cm^{-1}呈尖峰；饱和 C—H 的伸缩振动在低波数区，CH_3 在 2960 和 2870cm^{-1}附近，CH_2 在 2925 和 2850cm^{-1}；与氧原子相连时向低波数位移，醛基的氢在 2820 和 2720cm^{-1}有一对峰，是 C—H 的倍频和 C—H 的费米共振所致。

(3) 2500～2000cm^{-1}是三键和累积双键 —C≡C—，—C≡N，

—N═C═O,O═C═O 等的吸收峰，除了空气中的 CO_2 在 2365cm^{-1}吸收峰外，任何小峰都不可忽视。

(4) 2000～1500cm^{-1}是双键伸缩振动区，提供分子的管能团特征峰的很重要区域。大部分 C═O 峰在 1600～1900cm^{-1}之间，如酮、酵、酐等都是图中最强或次强的尖峰。 C═C,N═O,C═N 等的峰出现在 1500～1670cm^{-1}，其中芳环和芳杂环的特征峰在 1500 和 1600cm^{-1}附近。

(5) 1500～1300cm^{-1}主要提供 C—H 的弯曲振动信息。如 CH_3 在 1370 和 1450cm^{-1}，CH_2 仅在 1470cm^{-1}附近。

(6) 1300～400cm^{-1}为分子的指纹区，主要为单键和部分含重原子的基团，如 OH，S═O,P═O,P═S,S═O 等的伸缩振动。其中 900～650cm^{-1}为苯环取代特征区。

为了从红外谱图中获取正确的信息和作出合理解释，还必须注意以下几点：

首先应了解样品的来源、用途、制备方法、分离方法、理化性质、元素组成及其他光谱分析数据，如 UV、NMR、MS 等，有助于对样品结构信息的归属和辨认。当发现样品中有明显杂质存在时，应利用色谱、重结晶等方法纯化后再作红外分析。

第二，辨认并排除谱图中不合理的吸收峰，如由于样品制备纯度不高存在的杂质峰，仪器及操作条件等引起的一些“鬼峰”（表 3-9)。这些鬼峰的出现将影响结构解析的准确性。特别是利用计算机作检索时，常被误认为样分子中的吸收峰，造成检索失败。所以准确识别这些鬼峰，以及尽量消除它们对 IR 的干扰是很重要的。

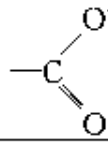
第三，注意红外光谱峰的位置、强度和峰形三个特征要素。吸收峰的波数位置和强度都在一定范围时，才可推断某基团的存在。如在 1680～1780cm^{-1}有吸收峰但强度不大，表明它不是主成分结构中的羰基，而可能是有含羰基的杂质存在。吸收峰的形状也是一个重要信息，如缔和的羟基，伯胺基和炔烃中的氢，其吸收峰皆在 3300～3600cm^{-1}附近，但羟基峰圆而钝，伯胺的峰有两个分叉的峰，炔烃的氢和未成氢键的羟基为尖峰。

第四，在谱图解析时还应注意同一基团出现几个吸收峰之间的相关性。分子中的一个官能团在红外光谱中可能出现伸缩振动和多种弯曲振动，因而在红外图的不同区域内显示出几处相关的吸收峰，如CH_3的吸收峰，应有2960，2870，1460，1380cm^{-1}一组同时出现的吸收峰。如分子中存在醇羟基时，应在3300cm^{-1}附近和1050～1150cm^{-1}附近同时出现吸收峰。而3300cm^{-1}和1630cm^{-1}出现吸收峰，则表明样品中或制样过程中KBr带入水分子的干扰，而不能仅仅由3300cm^{-1}的峰判断分子中是否有羟基的存在。

表3-9a　在任何波长可能发生的假谱带

原　因	来　源
克里士丁生(Chriatiancon)效应	在用溴化钾压片法或用浆糊法制样时，如果晶体颗粒的大小与辐射波长的大小在同一数量级时，有时在真实吸收带的短波侧看到一假谱带
差示分析	如果在参比光束中用一充满溶剂的液池作差示分析时，在溶剂有强吸收的区域，由于辐射能量不足或没有能量，记录笔便停死了，在一览光谱图时，往往被误认为是谱带，因此在实验中，应对这些无用的范围作出明确的标记
干涉条纹	很平的固体薄片，如果其厚度与红外波长相近，往往出现干涉条纹而被误认为是吸收带，例如在用反射技术观测在金属上面的有机涂层时就是如此
熔融固体	熔融固体的观察有其缺陷，例如，突然结晶(甚至在结晶以后的相变)能引起透过率的快速下降而误认为是吸收带
外界气体	在作双光束实验时，在实验室空气中的一些气体一般不会引起多大干扰，然而当进行校准试验时(如单光束或测试信号实验)将遇到空气以外的某些气体如空调机漏出的氟里昂气，溶剂蒸气等的谱带
晶体的取向	晶体的取向对光谱有决定的影响。在有一定取向的晶体膜中，某些功能基可处于不与光源发出的辐射作用的位置，此外在光谱仪中的入射辐射往往是部分偏振的，而在转动晶体样品时，吸收带的相对强度将要发生变化
光学衰减器	光梳齿的非线性将在吸收带的边上出现台阶或肩带，在0～10%透过率范围内此效应最明显
多晶现象	同一物质的不同晶型显示不同的红外光谱。当解释晶体的红外光谱时，这点应该经常记住，有时将晶体溶于溶剂，然后借蒸发溶剂使之沉淀于盐片上就可以得到不同的晶形。浆糊法或KBr锭片法也能引起原始试样晶型的变化
光学切换	光栅和滤光片的切换可在切换点造成假峰

表 3-9b　IR 谱图中一些异常谱带的来源

波数	化合物或结构	来　　源
3704	H_2O	在近红外区使用厚吸收池，可画出在四氯化碳或烃溶剂中非缔合水的—OH 吸收，谱带很锐
3650	H_2O	某些熔融石英窗出现由附着水引起的锐谱带
3450	H_2O	溴化钾压片中含微量水引起的宽谱带，很常见，真空干燥可以除去
2347	CO_2(气体)	当双光束没有调整平衡，将出现正的或负的大气 CO_2 的吸收
2326	CO_2(溶解的)	长期保存在干冰中的液体样品有时出现由于溶解的 CO_2 引起的谱带
1996	BO_3	某些天然氯化钠晶体中所含杂质偏硼酸离子引起的谱带
1810	$COCl_2$	除去乙醇的氯仿(用作红外溶剂)曝露在空气中和日光下氧化生成光气引起的谱带，强度随时间而逐渐增强
1764～1696	$>C=O$	在某些瓶盖、衬里的涂层或釉被溶剂溶解，引起假的 C=O 基谱带，或来自色层分离时，连接管增塑剂及其分解产物的污染
1639	H_2O	在矿物，某些无机盐，纤维素，碳水化合物和烷，芳基磺酸表面活性剂中的夹带水引起的谱带
1613～1515		卤化碱金属红外窗片，特别是溴化钾，能与羧酸，特别是二元羧酸(如马来酸)反应生成少量的碱金属羧酸盐而出现羧酸阴离子引起的假谱带，溴化钾压片也有类似情况
1428	CO_3^{2-}	某些碱金属晶体和溴化钾压片中的无机碳酸盐杂质引起的弱谱带
1378	KNO_3	溴化钾中的杂质 KNO_3 引起的吸收，有时会误认是甲基对称弯曲振动谱带
1380，1450，2800～2950	$(CH_2)_n$	烃类溶剂引进的杂质
1365	$NaNO_3$	靠近能斯特光源的 NaCl 窗片与光源点燃时形成的氧化氮及窗片吸着的水汽生或的 $NaNO_3$ 引起的吸收谱带
1265	$Si-CH_2$	活塞上的硅树脂被溶剂洗下造成的污染
1110	$Me-O$	由振动磨或玛瑙研钵中的灰尘造成对溴化钾的污染，出现一宽谱带
1110～1053	$Si-O$	用玻璃研钵研磨样品制成白油浆糊，有时可能看到在所得光谱中由玻璃粉末引起的宽谱带
980	K_2SO_4	在无机硫酸盐溴化钾压片光谱中有时会看到，此谱带系由于溴化钾与无机硫酸盐的离子交换反应生成 K_2SO_4 引起的
837	$NaNO_3$	(见 1355cm^{-1})

续表

波数	化合物或结构	来　　源
823	KNO_3	此谱带有时出现在无机硝酸盐溴化钾压片的光谱中，这是由于溴化钾与无机硝酸盐反应生成了硝酸钾
794	CCl_4(气)	由于液池漏，溶剂四氯化碳挥发成气体而引起
787	CCl_4	测定四氯化碳溶液之后，或用四氯化碳清洗液池后没有吹干除净溶剂就测试其他样品将引起此谱带的出现
730	聚乙烯	聚乙烯广泛用于制作各种实验室制品，偶而作为样品的污染物而出现
727	Na_2SiF_4	SiF_4 沉积于氯化钠窗片上生成 Na_2SiF_4 引起窗片污染
719	聚乙烯	(见 730cm $^{-1}$)
697	聚苯乙烯	用于机械振荡磨中混合固体样品和溴化钾的聚苯乙烯瓶，容易磨损，所得的溴化钾锭片、常出现聚苯乙烯的这一谱带
668	CO_2	当仪器两光束不平衡，将出现由大气中的二氧化碳引起的正或负的吸收

第五，应当注意，一些分子量较大的同系物，指纹区的红外图可能非常相似或基本相同；某些制样条件也可能引起同一样品的指纹区吸收发生一些变化，所以仅仅依靠红外图对化合物的结构作出准确的结论，仍是不严格的，还需用其他谱学方法互相印证。

第六，对化物结构的最终判定必须借助于标准样品或标准图谱。Sadtler 谱图库收集标准化合物和商品样品图达 10 余万张，除了谱图集外，还可用计算机检索，使 10 余万张谱图的检索在几分钟内完成，大大减轻了红外工作者的劳动和极大的节省了工作时间。

4. 红外标准谱图的检索

在各种结构分析的谱图库中，红外谱库是最大和应用最多的一种。萨特勒（Sadtler）的红外谱图集已有 10 余万张，从如此大的谱库中，人工快速查找到一张未知结构的谱图，是一件十分困难和耗费时间的工作，这需要较丰富的经验和熟练的技巧。近年来借助于计算机技术，可在几分钟内完成 10 余万张谱图的检索。但是全数字化的计算机谱库，价格十分昂贵，目前在普通实验室中主要还是靠手工查找。应注意各种谱图由子使用的仪器分辨率不同，作图条件和样品的

状态、纯度不同，得到的谱质量也不相同。早期用棱镜式的红外得到的谱图分辨率低质量很差，已被光栅式仪器的谱图和数字化的 FTIR 谱图所取代。

萨特勒红外谱库是美国 BIO-RAD 公司萨特勒实验室从 1947 年开始出版，目前已有标准物谱库 65 000 张，商品库 35 000 多张，气相红外谱库 10 000 张共计 11 万多张。早期的谱图用棱镜式仪器做出的图，1969 年后开始出版光栅式仪器的谱图，20 世纪 80 年代以来随着 FTIR 仪器的普及，大量的谱图为数字化的 FTIR 光谱图，分辨率可到 $1cm^{-1}$ 以下，但因红外光谱学者长期已习惯观看分辨率为 4～$8cm^{-1}$ 的光栅式谱图，这些图且已满足结构分析的需要，所以 FTIR 仪器通常也只在 4～$8cm^{-1}$ 的分辨率下工作，测得 IR 图与光栅式图混排成统一的谱图集。谱图的查阅可借助于各种索引，如分子式索引，化合物名称索引，化学分类索引，光谱号索引，谱带索引等，在得到谱图同时，还可给出化合物的名称，分子式，结构式，熔点或沸点，以及化合物对应的 UV，NMR 和 Raman 谱图号。商品红外谱图的分类如下。

DP	Polymer Additives	聚合物添加剂
E	Plasticizers	增塑剂
F	Food Additives	食品添加剂
G	Fats, Waxes and Derivatives	脂肪、蜡及衍生物
GM	Germicides	杀菌剂
H	Lubricants	润滑剂
J	Rubber Chemicals	橡胶化学品
K	Fibers	纤维
L	Solvents	溶剂
M	Intermediats	中间体
MN	Minerals	矿物
N	Organometallics	有机金属化合物
P	Petroleum Chemicals	石油化学品
PP	Prepared and Prescription Drugs	成药和处方药品
R	Pharmaceuticals	药物
T	Textile chemicals	纺织物化学品

TX	Toxic Chemicals	毒物化学品
X	Dyes, Pigments and Stains	染料、颜料和着色剂
Y	Inorganics	无机物
WT	Water Treatment Chemicals	水处理化合物
A	Agricultural Chemicals	农业化学品
AD	Abused Drugs	被滥用的药物
AS	Adhesive and Sealants	胶粘剂与密封剂
B	Polyols	多元醇
C	Surface Active Agent	表面活性剂
CC	Coating Chemicals	涂料化学品
D	Monomers and Polymers	单体和聚合物
	Pyrolyzates of Polymers	聚合物热解物
DD	Controlled pyrolyzates of polymers	聚合物控制热解物

图 3-21 为一种未知样品的 IR 图和由 Sadtler 谱库计算机检索的结果，其中置信度指数 HQI 值大于 950 以上有 10 多个，C9938，C3549 等 5 个标准 IR 图的 HQI 皆大于 970，结构皆为月桂醇的硫酸酯钠盐。

（三）拉曼光谱法

1. 概述

拉曼光谱（raman spectroscopy）和红外光谱都是分子振动光谱，但是产生的机理却完全不同，红外光谱属于吸收光谱，拉曼属于散射光谱。当一束光照射到一种物质上时，一部分光在物质的表面发生弹性反射和散射，光的波长不发生改变，这部分光被称为瑞利散射；还有部分入射光将和分子发生能量交换而改变振动的频率，即发生非弹性散射，入射光的频率与分子振动能量相减产生的散射光，称为斯托克散射，另一部分光和样品的振动频率相加，生成短波长的光，称为反斯托克散射（图 3-22）；1928 年印度科学家 Raman 和 Krishnan 首次利用分子对光的这种非弹性散射现象，建立了拉曼光谱法，由此荣获 1952 年的诺贝尔物理学奖。由于红外光谱的强度比拉曼光谱强数百万倍，使拉曼光谱相行见拙，发展缓慢，直到 20 世纪 70 年代引入激光技术，进入激光拉曼光谱的新时代。20 世纪 80 年代又把红外光

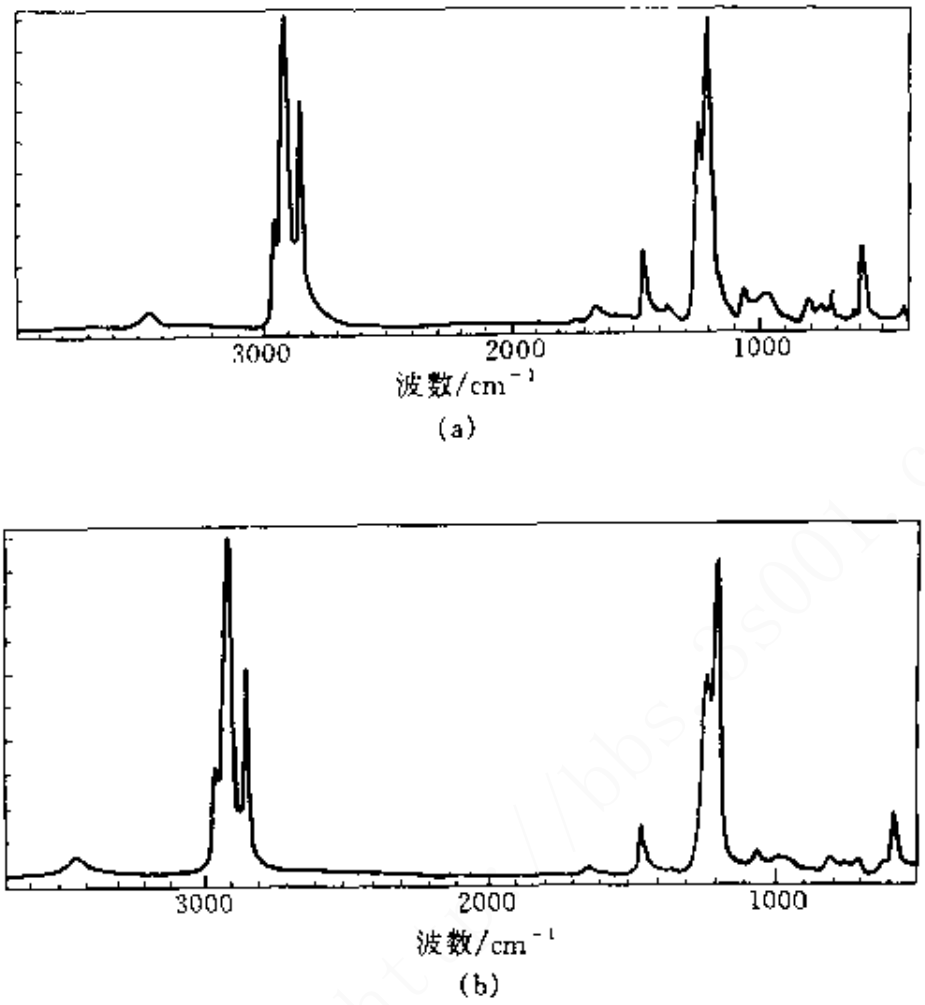


图 3-21　一种未知样品的 IR 图和由 Sadtler 谱库计算机检索的结果

（a）未知物的 IR 图；（b）Sadtler 库中 C3549 图（月桂醇的硫酸酯钠盐）

序号	谱库号	HQI	化学名称
1	C5171	985	阴离子表面活性剂（CARSONOL SLS）
2	C9938	982	月桂醇的硫酸酯钠盐（WAQ-CH）
3	C3549	981	月桂醇的硫酸酯钠盐（DUPON QC）
4	C7801	974	月桂醇的硫酸酯钠盐（EMP LZV/E）
5	C5805	972	月桂醇的硫酸酯钠盐（EMER 6402）

谱中的傅里叶变换和麦克尔逊干涉技术引入拉曼光谱学中，出现新一代的 FT-Raman 光谱仪，使得仪器的灵敏度和分析速度有了很大的提高，仪器的价格大大降低，为拉曼光谱进入普通实验室和广泛应用，提供必要的条件。近年来 CCD 检测器和二极管阵列检测器用于激光拉曼谱仪，使激光拉曼的灵敏度和分析速度得到进一步提高，为微量样品的分析提供可行的条件。

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

路中进行测定。

表 3-10　部分有机分子官能团的拉曼和红外特征波数

振　动	出现区域/cm^{-1}	强　度	
		拉曼	红外
ν(O—H)	3000～3650	弱	强
ν(N—H)	3300～3500	中	中
ν(≡C—H)	3300	弱	强
ν(═C—H)	3000～3100	强	中
ν(—C—H)	2800～3000	强	强
ν(-—P—OH)	2550～2700	中	弱
ν(P—H)	2275～2440	强	弱
ν(—S—H)	2550～2600	强	弱
ν(—C≡N)	2220～2255	中 强	强
ν(C≡C)	2100～2250	很强	弱
ν(C═O)	1680～1820	中 强	很强
ν(C═C)	1500～1900	很强-中	弱
ν(C═N)	1610～1680	强	中
	1550～1580	中	无
ν(N═N)	1410～1440	中	无
$\nu^a(NO_2)$	1530～1590	中	强
$\nu^s(NO_2)$	1340～1380	很强	中
$\nu^a(SO_2)$	1310～1350	弱	强
$\nu^s(SO_2)$	1120～1160	强	强
ν(SO)	1020～1070	中	强
ν(C═S)	1000～1250	强	弱
$\delta(CH_2)$,$\delta^a(CH_3)$	1400～1470	中	中
$\delta^s(CH_3)$	1380	中-弱	强-中
ν(C═C)	1000	强(间,1,3,5 取代)	弱
	1450,1500	中-弱	中-强
	1580,1600		强-中
ν(C—C)	600～1300	强 中	中-弱
ν^a(C—O—C)	1060～1150	弱	强
ν^s(C—O—C)	800～970	中 强	弱
ν(O—O)	845～900	强	弱
ν(S—S)	430～550	强	弱
ν(═C—S)	1080～1100	强	中-强
ν(—C—S)	630～790	强	中-强
ν(C—Cl)	550～800	强	强
ν(P═S)	580～750	强	弱
ν(P—S)	500～550	强	弱

（3）红外已收集了大量的标准图谱，积累了丰富的光谱库

用作结构检索，并总结一些谱图与结构关系的规律供结构解析用；拉曼光谱由于发展较慢，积累的谱图较少，光谱-结构关系也正在总结和建立之中。

（4）作为定量分析方法，红外光谱法由于谱带重叠严重，选择谱带困难，峰强度与样品的浓度成对数关系，数据处理麻烦，误差较大，一般在3%～5%之间。拉曼谱线的分辨率高，峰的重叠少，且峰的强度与浓度成线性关系，但目前色散型的激光拉曼因实验条件重现性不很好，尚很少用于定量分析，FT-Raman 谱仪的工作条件稳定，可望得到更好的定量分析精度，在生物样品的二级结构分析中发挥重要作用。

（5）在 FT-Raman 谱仪中，采用波长 1.064μm 的二极管泵浦 Nd-YAG 作激光源，具有体积小，效率高，稳定性好，寿命长等突出优点，使 FT-Ranam 作为 FT-IR 的一个附件，组合成一台仪器，大大降低了拉曼仪器的价格，有利于拉曼谱仪的推广和应用。同时因 FT-Raman 使用的光源功率低，减少了激光光源对有机和生化样品的光热分解，基本上消除了荧光对光谱的干扰，拓宽了拉曼光谱的应用范围。图 3-23 给出有强烈荧光的罗丹明 B 的拉曼图。

（6）FT-Raman 同样会遇到一些光热不稳定化合物的分解问题，一些长共轭链的化合物，仍将出现荧光而淹灭微弱的拉曼信号。对近红外有严重吸收的“黑体”样品，如炭黑，石墨等黑色样品，由于吸收红外光后出现的热发射，也可能淹没拉曼信号。由于拉曼散射光的强度与入射光的频率成正比，所以近红外光的激光器比可见光激光器给出谱图的信噪比要低。

（7）红外光谱的谱宽通常在 400～4000cm^{-1}的中红外区，得到远红外图需要换不同的分束器，实验很麻烦；拉曼光谱可很方便的一次获取 50～4000cm^{-1}的谱图，有利于提供重原子的振动信息，可为许多无机和络合物提供更丰富的结构信息。图 3-24 为 PbO 的拉曼谱图。

（四）红外光谱用于剖析示例—— 一种商品复方感冒药片中有效成分的剖析

药品中有效成分的分析对监督药品的质量，防止假冒伪劣药品对

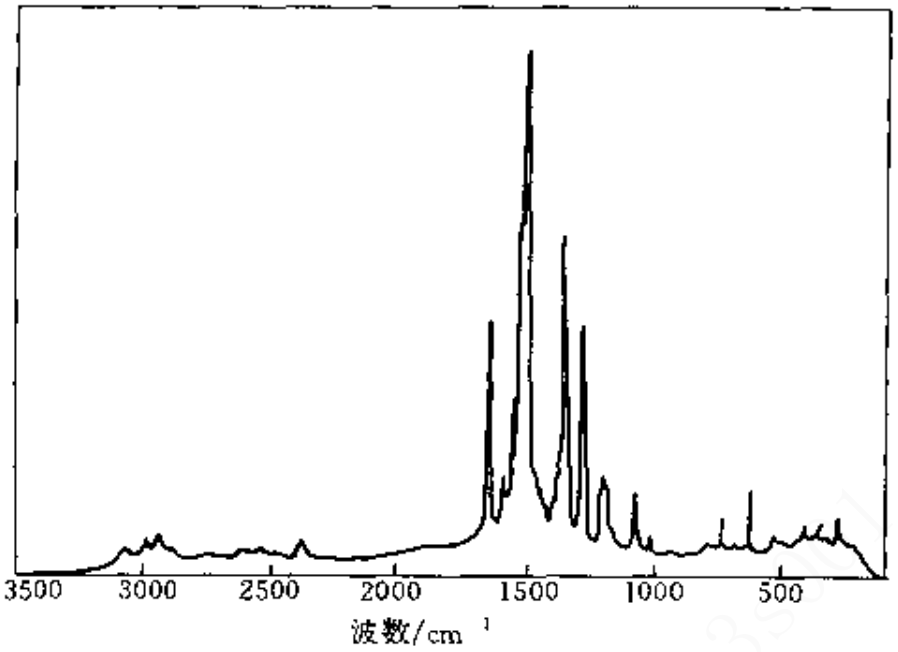


图 3-23　罗丹明 B 的拉曼谱图

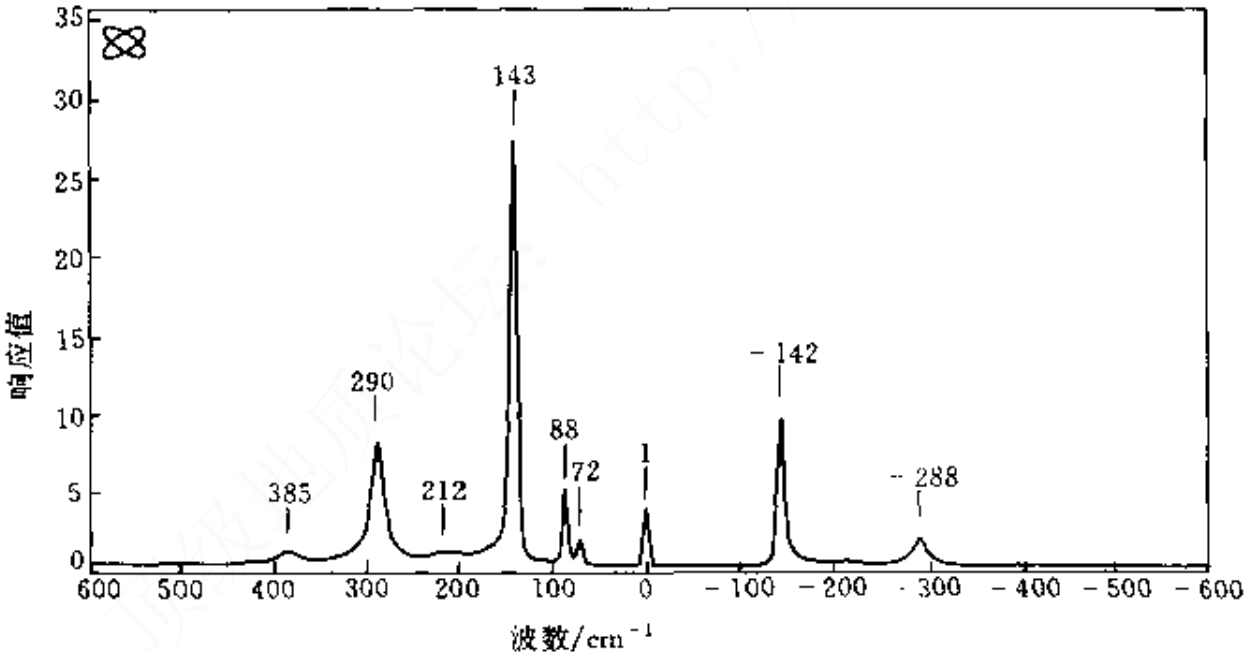


图 3-24　氧化铅（PbO）的拉曼谱图

人体的危害都是很重要的。下面是一种商品复方感冒药片中有效成分的剖析，用 TLC 分离，IR 鉴定其中有效成分。

样品的预处理与 TLC 分离　取一片药片，研成细粉，加 5ml 氯仿，搅拌过滤，重复 3 次，滤液浓缩至 1ml，取 10μl 在硅胶 GF254

荧光板上点样，用苯-丙酮（3∶2）展开，结果如图 3-25 所示；IR 鉴定在紫外灯下观察色带位置，剥离各色带，用氯仿洗脱，除去溶剂后作 IR 测定，结果如图 3-26～图 3-29 所示，经谱图库检索，确认它们分别为：图 3-26 咖啡因；图 3-27 布施啶；图 3-28 乙柳酰胺；图 3-29 降莨菪品。用甲醇溶解后用 UV 定量分析，给出各份的含量分别为 15%，40%，25%和 20%。

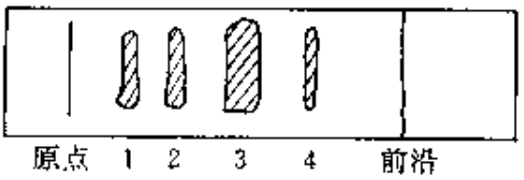
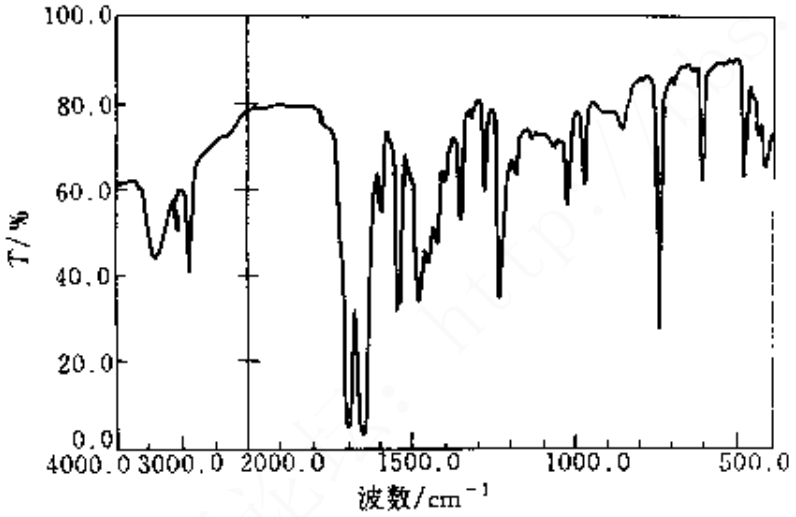
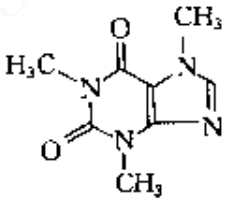


图 3-25 一种感冒药片的 TLC 分离
吸附剂：硅胶 G_{254}；
展开剂：苯-丙酮（3:2）；
显色：UV254





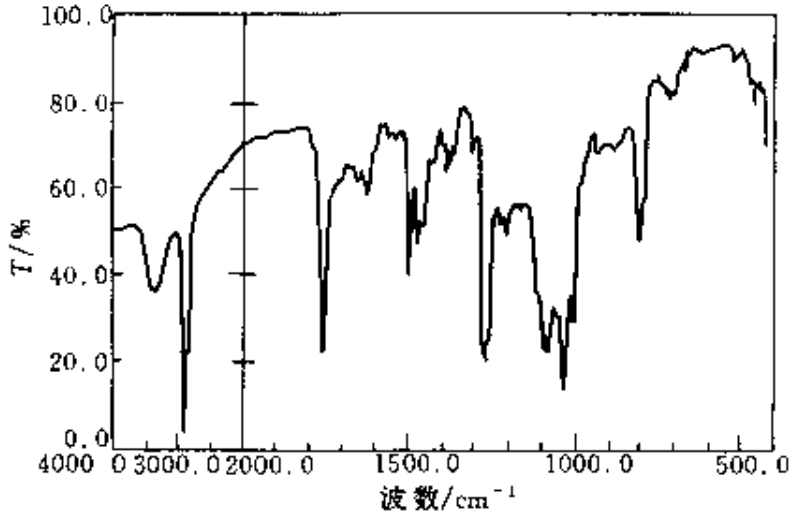
咖啡因
(Caffein)

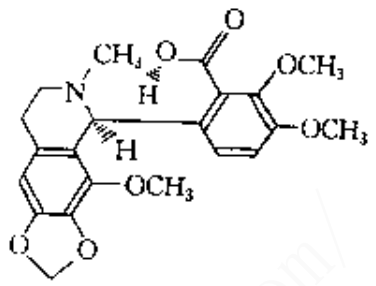
图 3-26 1 号色带的红外图

二、有机质谱分析[7,8]

质谱故名思义是物质分子的质量谱，即提供分子的质量、强度信息，表征物质的成分与结构。这种方法的基本原理是首先将样品中的分子电离生成离子，再利用不同质量的离子在电场或磁场中的运动，按不同的质量和所带的电荷比（质荷比，m/z）得以相互分离，收集信号记录成谱，称为质谱（MS）。早期的质谱仪用于无机化合物与同位素的分析。有机质谱仪是在石油化学工业发展后而出现的。多种有机化合物电离的技术，操作参数的选

质量论坛：http://bbs.3s001.com/





降莨菪品
(Norscapine)

图 3-29　4 号色带的红外图

（一）有机质谱仪器

从原理上分类主要有磁质谱、四极质谱、离子阱质谱、飞行时间质谱、离子回旋傅里叶质谱等类型。现将各类谱仪的性能特点简述如下。

1．磁质谱仪

磁质谱仪是利用扇形电场（E）和磁场（B）分析器，将不同质量的离子相互分离，给出质谱图。磁质谱仪的主要特点是可实现很高的分辨率，商品的双聚焦质谱仪分辨率可到 5～10 万，是目前高分辨质谱分析的主要仪器，对许多中小分子的化合物（分子量 3000 以下），可以给出准确的分子质量，离子质量及其元素组成与分子式、离子式等重要的结构信息。这类仪器体积庞大，结构复杂，价格贵，使用及维护亦较困难，因此主要供有机化学研究使用。

2．四级质谱仪（quadropole mass spectrometer，QUAD-MS）

四级质谱仪的质量分析器是由四根棒状电极组成，两对电极中间施加交变射频场，在一定射频电压与射频频率下，只允许一定质量的离子通过四级分析器而到达接收器，这种分析器又称四级滤质器。四级质谱仪的突出优点是仪器结构简单，体积小，价格较使宜，操作与维护容易，因无磁铁作分析器，所以无磁滞效应，扫描响应速度快，特别适合于与 GC 的联用分析，是 GC/MS 分析应用最多的仪器，适

合工厂质量控制等分析应用，亦用于组合成多级质谱-质谱联用仪器。缺点是分辨率较低，质量范围小，一般在 1000 以内。

3. 离子阱质谱仪（quadrupole ion storage trap，又称 quistor）

离子阱质谱仪是在四极质谱后发展起来的，样品的离子引入并储存在圆形电极和一组射频电极组成的离子盒中，改变射频逐个拉出所有的离子。仪器体积更紧凑，可作成 GC 和 LC 的检测器，装配成体积小、价格便宜、高扫速的新一代的台式 GC/MS，LC/MS 仪。离子阱式质谱仪，仅靠改变射频场的电压，就可实现多级质谱联动扫描（MS/MS^n），即由母离子可找到相关的子离子。图 3-30 为一种有机磷化合物的 MS/MS/MS 联用分析结果。m/z 196 是化合物的分子离子，即母离子，m/z 152，120，109 则是它的“子离于”，“孙离子”。

4. 飞行时间质谱（time-of flight MS，TOF-MS）

第一台 TOF-MS 出现在 50 年代，它的原理与仪器结构非常简单，只是把引入离子室的样品分子电离后，将离子加速并通过一个真空管无场区，不同质量的离子具有不同的能量，通过无场区的飞行时间长短不同，可依次被收集检测出来。这种结构简单的质谱仪，由于受飞行距离的限制，分辨率很低，只能用于低分子量气体的分析，所以未得到推广和应用。但是近年来采用一些延长离子飞行距离的新离子光学系统，如各种离子反射透镜，可以随意改变飞行距离，以及离子延迟引出技术等，质量分辨率达到几千到一万，使这种方法重新引起人们的关注。它的突出优点，一是不存在聚焦狭缝，因此灵敏度很高；二是扫描速度快，可达 10 000 张/s 谱；三是测定的质量范围仅取决于飞行时间，可达到几十万质量数，为近年来生命科学中生化大分子的分析，提供了诱人的前景。

5. 离子回旋共振傅里叶质谱仪（ion cyclotron resonance forier transform mass spectrometer，ICR-FTMS）

由于傅里叶技术的发展，新型的 ICR-FTMS 出现，与此同期发展的 FT-IR 和超导 FT-NMR，开辟了现代有机结构傅里叶谱学分析的新时代。Bruker 公司近期推出的 APEX 型 ICR-FTMS，是一种超

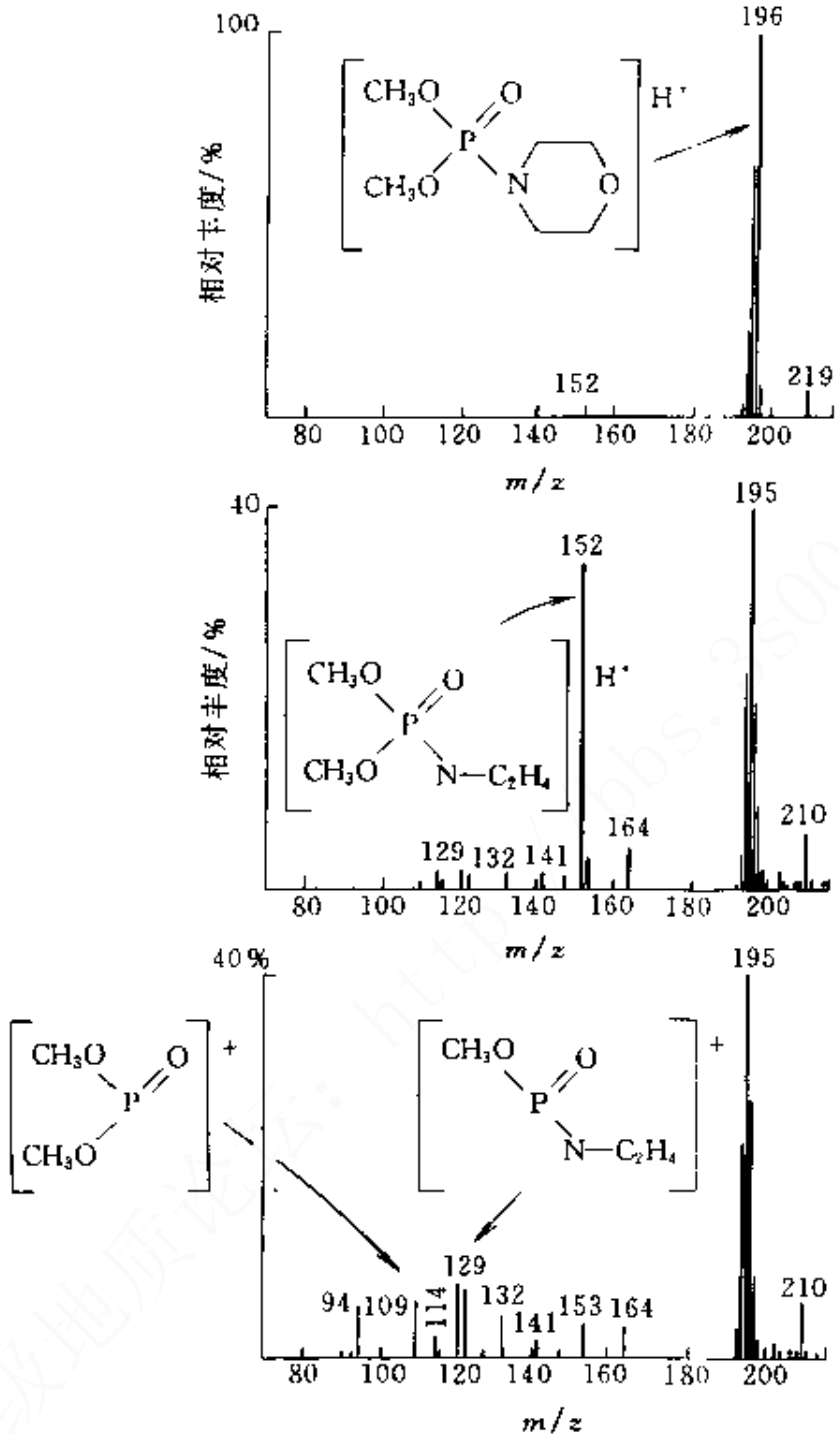


图 3-30　离子阱质谱法 MS-MS 技术应用示例

高分辨、测定大分子量的质谱仪器。仪器的核心部分是由超导磁体组成的强磁场，和置于磁场中的离子盒组成。离子盒有三对互相垂直的平板电极，第一对电极为发射一定射频的激发极，使各种离子以特定的频率在离子盒内作共振回旋；第二对电极为储存极，它与磁场方向

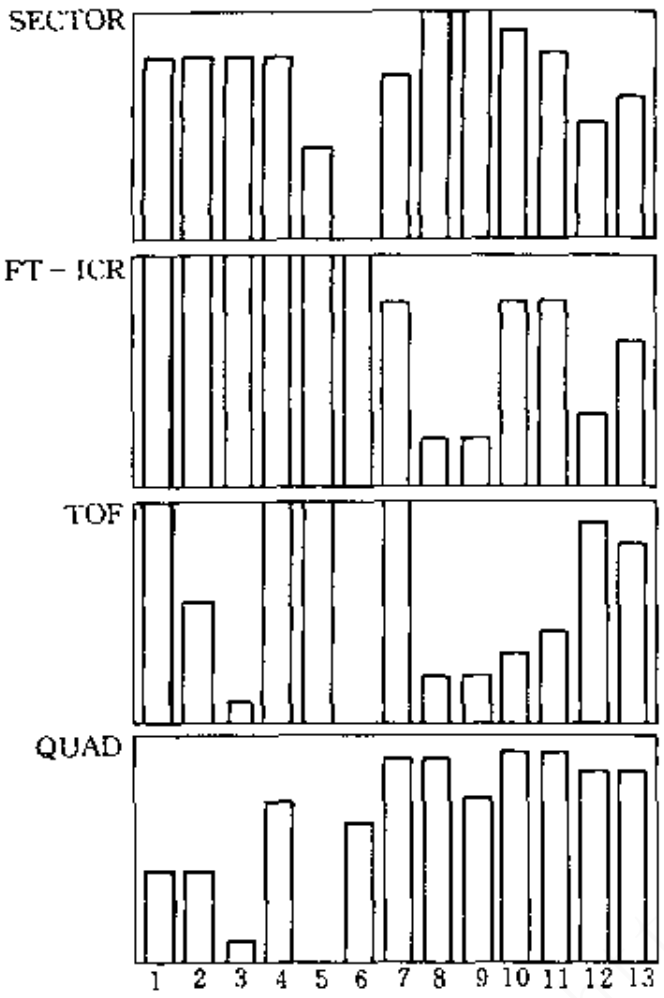


图 3-31　四类质谱仪的部分性能指标比较

1—质量范围；2—分辨率；3—精确质量测定；4—灵敏度；5—全离子检测；6—离子储存；7—扫描速度；8—动态范围；9—定量能力；10—MS-MS 能力；11—样品引入；12—装备简单性；13—性能-价格比

SECTOR—磁质谱；FT-ICR-傅里叶质谱；TOF—飞行时间质谱；QUAD—四极杆质谱

垂直，电极板上加上一定的正电压，可延长离子在室内的回旋滞留时间；第三对是收集电极，用于接受离子作检测电极。所以在 FTMS 仪器中，离子的产生、储存、分析与检测皆集中在一个离子盒中进行。

FTMS 仪器的特点是：

（1）灵敏度高，检测限在 pg 级，且一次进样全部离子可以储存在离子盒内，用改变射频的方法，依次可对每个离子作扫描分析；因无狭缝，即使在高分辨率下仪器的灵敏度仍不受损失。

（2）分辨率极高，可从数十万到百万，精确质量数可测到百万分之一质量单位。

（3）扫描速度快，在 ms 时间内完成一次扫描，这不仅可满足色谱 GC/MS 的联用的需要，而且为高速化学反应动力学过程研究提供了方便。

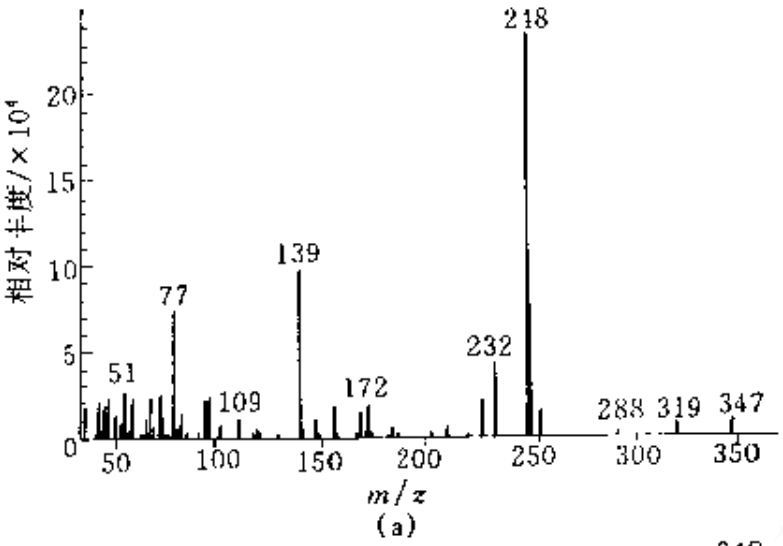
（4）测定质量范围宽到 1 万 Da 以上，可供生物大分子测定用。

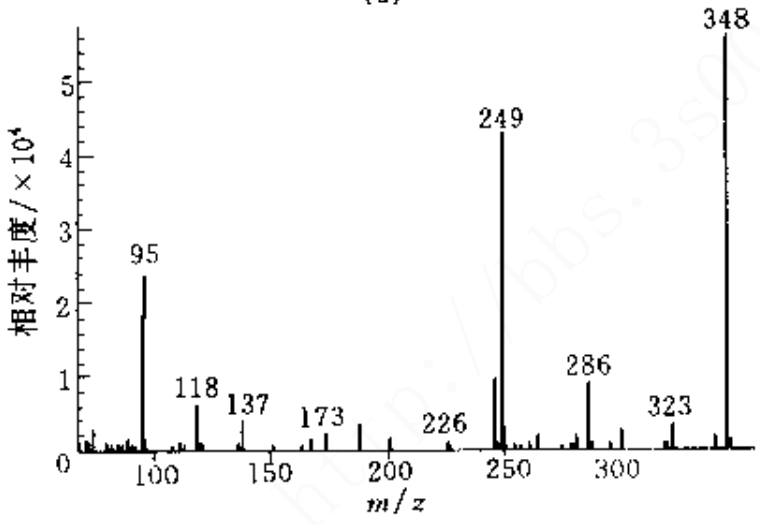
但是这种仪器因有超导磁体存在，必须在液氦和液氮的温度下工作，离子盒须在 10^{-8}Pa 的高真空系统下维持其正常工作，对工作环境要求较高，仪器的价格亦甚贵。

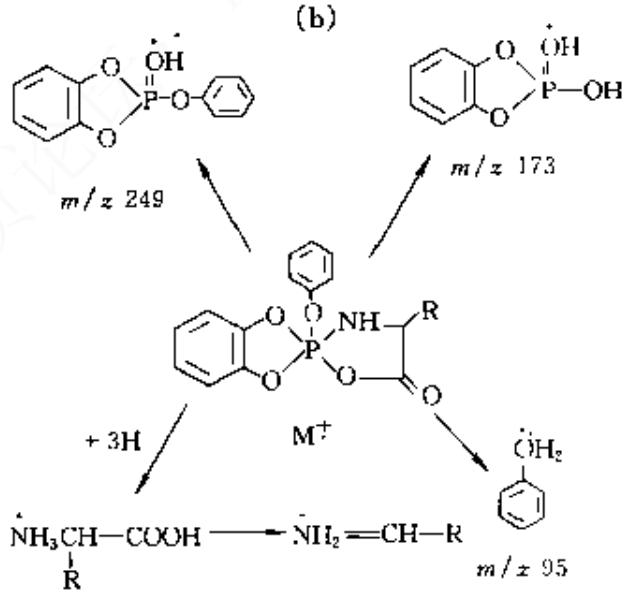
四类主要质谱仪的一些性能指标如图3-31所示，由此可见，各种

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/







(c)

图 3-32　氨基磷酸酯的 EIMS 和 CIMS 图

(a) EIMS 图；(b) CIMS 图；(c) 结构解释

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

弹”样轰击样品分子，并与样品分子发生能量交换，使样品分子电离并溅射出来，进入离子源中，生成离子流。实验需将样品预先溶解并分散在一定的底物（matrix）中，性能良好的底物应具备分子量较小，沸点离，对样品的质谱干扰小等特点，常用的有甘油、硫代甘油、三乙醇胺等。FAB质谱中将给出$(M+H)^+$，$(M+Na)^+$等准分子离子峰，和与甘油分子加合以及失去一分子水的一系列簇离子峰，即$(M+nG+H)^+$，$(M+nG-H_2O+H)^+$，以及底物甘油分子（G）的一些簇离子峰，$[93n+1-(H_2O)_m]^+$等。图3-34为一种蒽醌磺酸钠的FABMS图。图3-35为一种磷酰肽的正负离子FABMS图，在正离子FAB图中出现M+1或N+Na的准分子离子峰，在负离子FAB图中出现M−1的准分子离子峰。

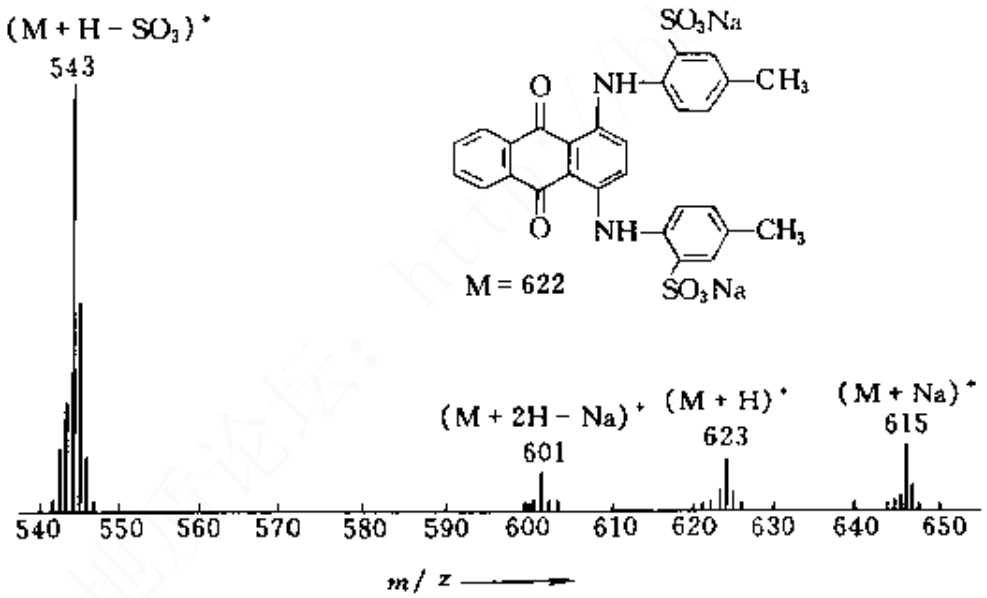
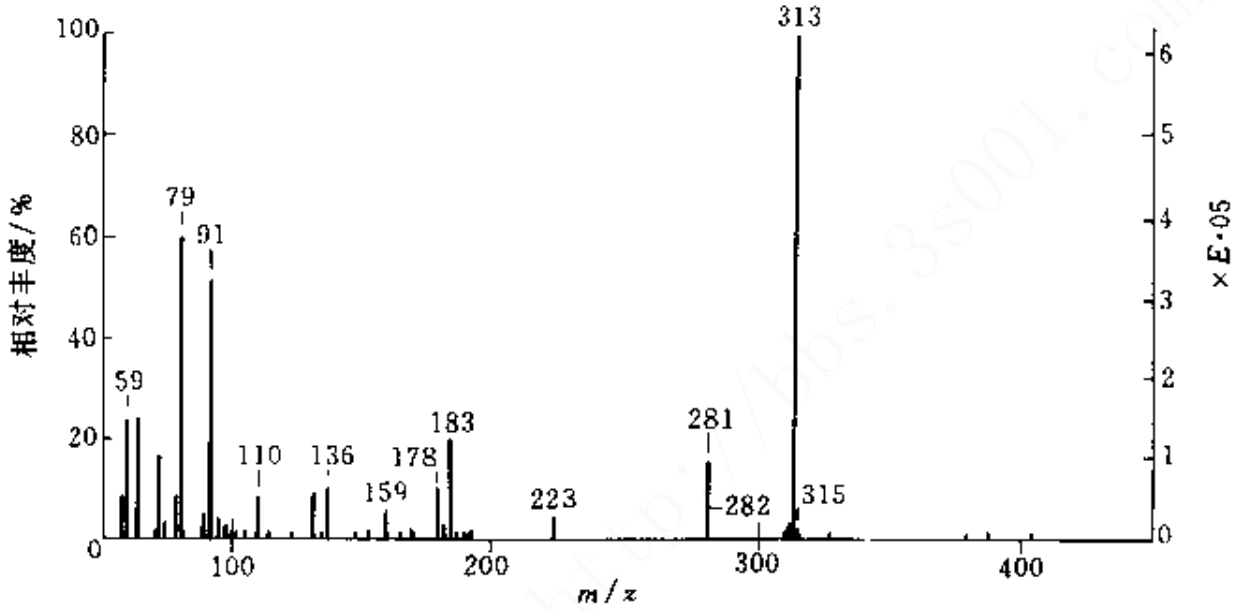


图3-34　一种蒽醌磺酸钠的FABMS图

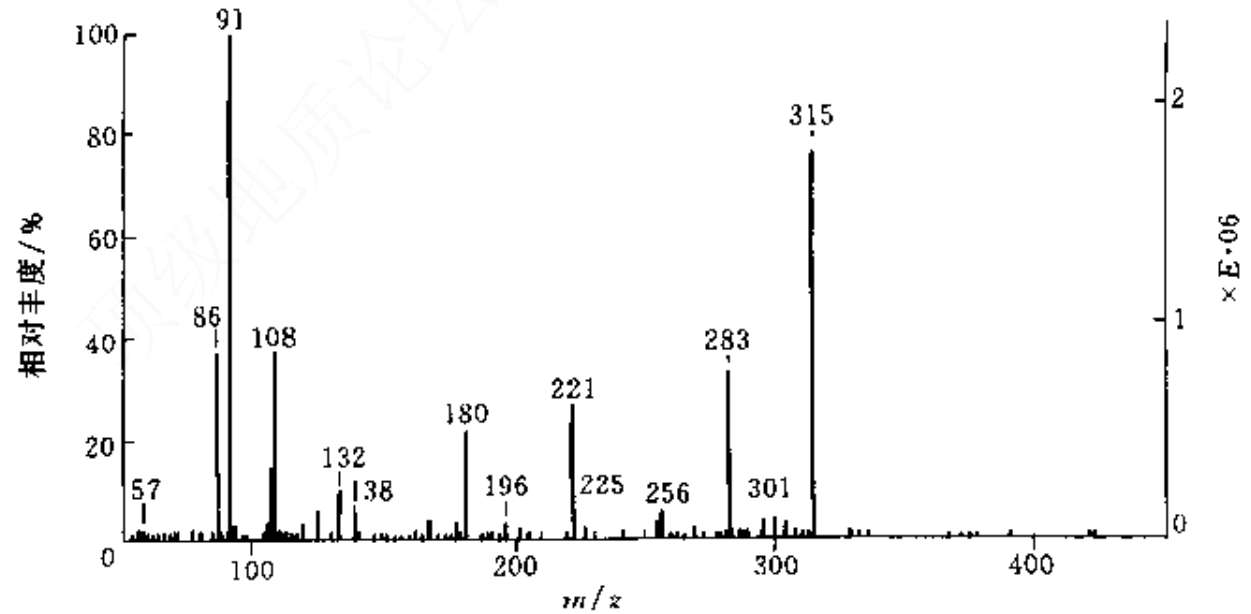
FABMS分析中底物分子的干扰，特别是对低质量数区的干扰，影响质谱峰的解释。当样品在底物中溶解度与分散度不好时，难给出满意的FAB结果。在FAB中可供选择的底物种类不多，也限制了它对一些极性较弱，但分子量较大，难气化分子的分析。

二次离子质谱（secondary ion mass spectrometry，SIMS），与FAB源十分相似，只是轰击样品分子的不是中性快原子，而是在电

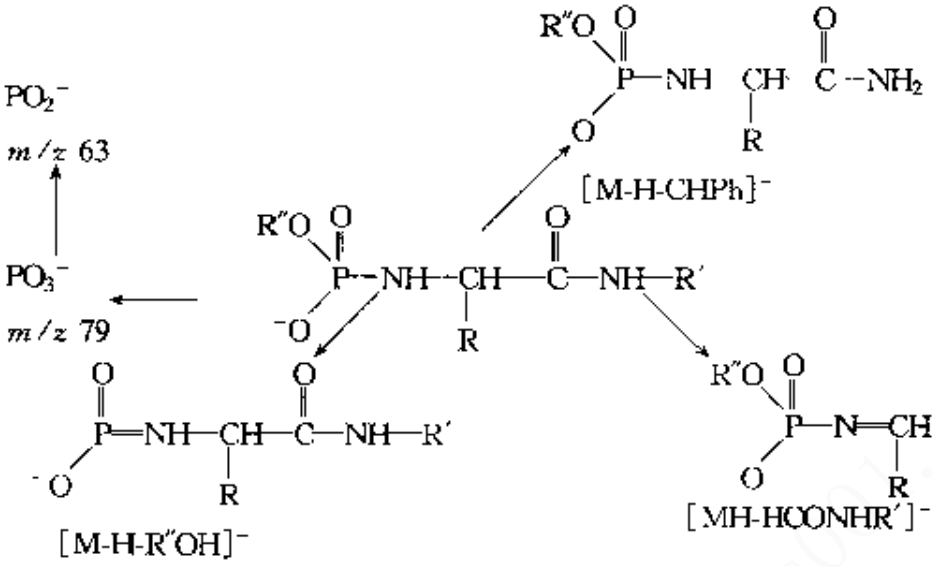
场下加速了高能离子，如 Ar^+、Cs^+等，与样品分子碰撞并发生能量交换，引起样品分子电离并溅射出来，进入离子源中。SIMS 的操作技术，如底物的选择，样品的溶解与加入，以及给出质谱图的规律等也与 FAB 相似。以 CsI 枪中 Cs^+作离子源的 SIMS，其灵敏度比 FAB 高约一个数量级，CsI 本身又可作高质量区的校正质量刻度坐标。因样品以液体存在，因此又称它为 LSIMS。



(a)



(b)



(c)

图 3-35　*N*-(*O*-烷基)磷酰肽类似物的正、负离子 FABMS 质谱及裂解规律

(a) 正离子 FAB; (b) 负离子 FAB; (c) 裂解规律

2. 高分辨质谱与精确质量测定

在质谱法中区分两个分辨质量的能力，定义为质谱的分辨率，即 $R=\triangle M/M$，$\triangle M$ 为两个“可分辨峰”（峰谷重叠高度小于峰高的 10%）之间的质量差。

高分辨质谱分析法通常将仪器分辨率调整到 5000 以上时，给出测量精度可达到 $(3\sim5)\times10^{-3}$(毫质量单位) 级的水平。按国际原子量单位新标准，以 C 的原子量 12.000000 表示，^{1}H:1.007825; ^{14}N:14.003074; ^{16}O:15.994915 等。以精确的原子质量计算出来的分子量，为精确分子量。在常规低分辨质谱分析中，很难区分分子量相同，而分子式不同的异构体化合物，但在高分辨质谱法中，它们的分子量中小数部分将有明显的差别而达到相互区分。如分子式 $C_6H_{14}O_4$，$C_9H_{10}O_2$ 和 $C_9H_{14}N_2$ 三个化合物的分子量皆为 150，但精确分子量分别为 150.0892，150.0681 和 150.1157，在小数点后第二位已有明显差别。

由精确质量数可推算出化合物的元素组成和精确的分子式，这是在其他谱学方法中得不到的重要结构信息。

由于磁质谱类高分辨测定时仪器的狭缝比低分辨小得多，所以高分辨质谱法的灵敏度比低分辨约低一个数量级，对仪器的灵敏度状态要求较高，对较弱的质谱峰，测量的误差较大。目前主要是对 EI、CI 源及 GC/MS 源可分析的样品进行高分辨测量。

3. 亚稳离子及串级质谱的应用

在质谱机理研究与未知结构推测的研究中，亚稳离子的检测，以及离子动能谱、质能谱、联动扫描、串级质谱、碰撞活化等技术的应用，构成有机质谱技术中的一个非常活跃的分支。在此概要介绍这些方法的特点及应用前景。

（1）亚稳离子的产生与检测　在一般情况下，分子在离子源中被电离后，立即被离子源内的施加的电场（通常为 5～8kV）加速，并由离子光学系统引出，进入分析器，最后到达检测器。离子从产生到引入离子源，为离子获得能量的加速阶段，其寿命约为 10^{-6}s。离子从离子源引出后，在分析器内只发生能量聚焦和方向聚焦，而无能量变化。离子在这段飞行时间约为 10^{-5}s。通常在离子源内，伴随分子的电离，生成的离子具有很大的内能。这些具有过剩能量的离子，可进一步发生解离，但分解速度较慢，其寿命在 10^{-5}～10^{-6}之间，即在飞出离子源后和达到检测器前又发生分解，丢失一个中性碎片，带走部分能量，生成新的离子：$m_1^+ \rightarrow m_2^+ + N$，$m_1^+$称为母离子（parent ion），$m_2^+$称为子离子（daughter ion），N 为中性碎片。生成的子离子和中性碎片在分析器内的飞行速度与母离子相同，但其能量比母离子小，此时被检测器记录下来的子离子“表观”质量数比从离子源内生成的 m_2^+要小，用 m* 表示，它与 m_1^+和 m_2^+的质量数关系为

$$m^* = m_2^2/m_1$$，式中的 m^*为亚稳离子质量

离子从离子源到检测器的飞行过程中，皆可发生离子分解和生成亚稳离子，但在分析器的磁场和电场中发生分解，生成的亚稳离子，因其能量突然改变，离子将偏离正常的轨道，不能到达检测器。只有在离子源和分析器之间的无场区或磁分析器与电场分析器之间的无场区内发生的离子分解及生成的亚稳离子才可能被检测出来。在现代质谱技术中，亚稳离子的检测，用扫描加速电压，或扫描静电场分析器

电压的方法，可测定出任一母离子的子离子，从而对质谱图中每个母离子的裂解规律作出准确的归属。保持加速电压不变，扫描静电场电压，可使离子源工作处于最佳状态，保持仪器较高的灵敏度和分辨率，是更常用的方法，如离子的质能谱测定。质能谱是“质量分析离子动能谱”的简称（mass analyzed ion kinetic energy spectrum，MIKES），又称“子离子直接分析法”（direct analysis of daughter ions，DADI）。质能谱是利用磁场在前，静电场在后的倒置型双聚焦质谱仪上完成的，通过第一分析器选取感兴趣的某个离子，观察该离子在第二无场区发生裂解生成的所有子离子并同时记录下来。这种方法给出的亚稳离子信息丰富、直观。在混和物的质谱图中，可以选择感兴趣的离子，并找到它的全部子离子，由此对质谱图作出合理的相关解释，是应用最多的一种亚稳技术。

图 3-36 为富勒烯分子在 DEI 源中的亚稳离子分析，结果表明每一个 C-60 分子在质谱过程中一次只失去两个碳原子，依次生成 C-58，C-56，C-54 等子离子[11]。

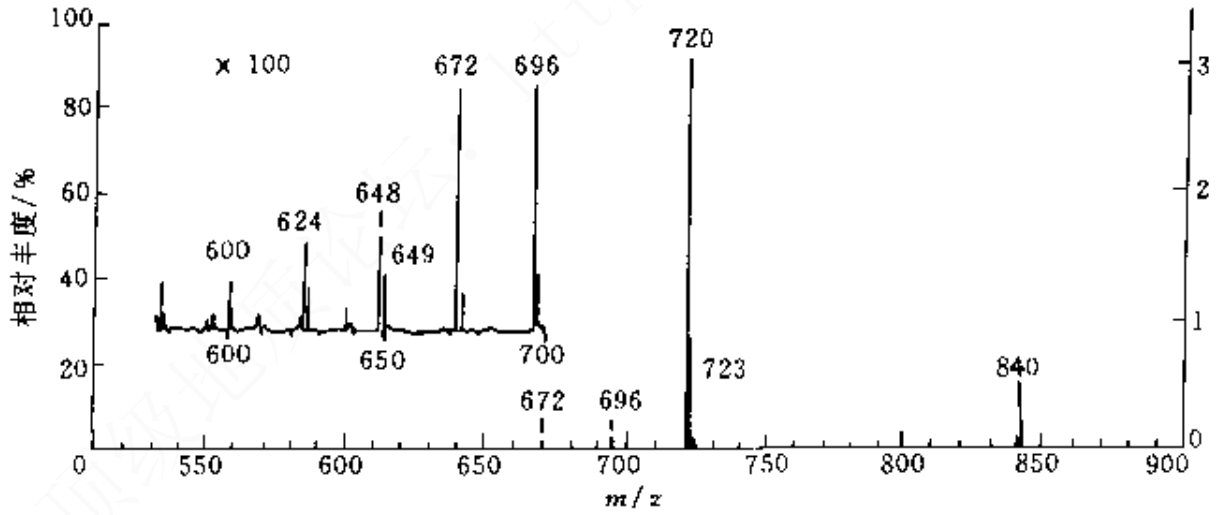


图 3-36　富勒烯的 DEI 源中的亚稳离子分析[11]

（2）联动扫描　质谱分析过程中仪器的三个主要参数：加速电压 V，磁场强度 B 和静电场电压E，如保持一个参数不变，使另外两个参数按一定程序同时改变，并保持其比值为常数，即所谓联动扫描（linked scanning）。与前述的动能谱和质能谱的扫 E 和扫 V 相比有明

显的优点。联动扫描主要在正置型仪器中对第一无场区内的亚稳离子进行检测。

B/E 联动扫描　这是使用最多的联动扫描技术，由于保持 B 不变，可保持离子源的参数处于最佳状态和最好的分辨率及灵敏度。一次扫描可给出选定母离子的所有子离子，有利于母离子的结构分析与推测。

B^2/E 联动扫描　可以对指定的子离子找出产生它的母离子，有利于对质谱中某些峰的来源作出准确的归属。

保持$B^2(1-R)/R^2$ 为常数进行扫描时，为丢失固定中性碎片的联动扫描，可以找到某一中性碎片质量丢失的所有母-子离子对，式中的 $R = E_2/E_1 = m_2/m_1$。

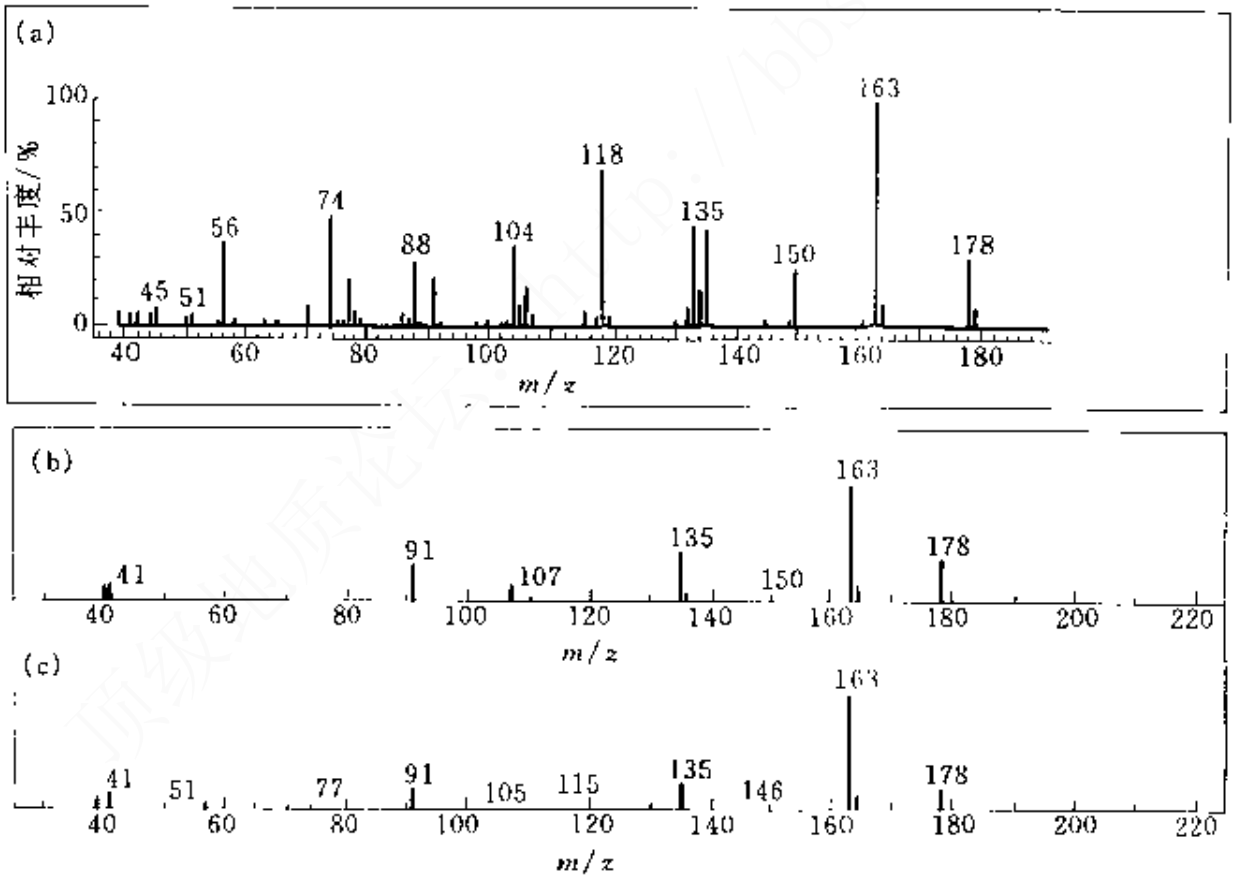


图 3-37　一种混合物的 MS/MS 分析

(a) 混合物质谱图；(b) m/z 178 的 MS/MS 图；

(c) 质谱库 NBS 中 4-叔丁基苯甲酸的标准图

（3）串级质谱　质谱/质谱联用分析（tandem MS/MS），是质谱技术中最新发展的重要的分支之一，它在质谱机理研究，混合物不分离直接分析等方面展示了很大的应用前景。这种装置一类是把质谱中的三个以上的质量分析器，如磁分析器、静电分析器和四极滤质器，混合串联，组成形式繁多的串级质谱，如三级四极质谱仪和磁、电、四极杆式三级质谱；二是利用离子阱或 FTMS 技术。串级质谱法中可在第一级质谱中选取所研究的母离子，经过碰撞活化产生新的子离子，再由第二，第三级质量分析器分析记录，图 3-37 为用 FT-MS 作 MS/MS 分析应用的一个示例。图中（a）为一个混合物的质谱图，(b) 为选取 $m/z178$ 时得到的所有的子离子，(c) 是由质谱库中检索得到对位叔丁基苯甲酸的标准质谱图，可见两者谱图基本相同，由此对混合物中 $m/z178$ 组成结构给出准确的结果。

（4）碰撞诱导裂解　将质谱源中的离子引入一个充满气体的碰撞活化室内，高速运动的离子与中性气体分子碰撞，引起离子的裂解，因此称为碰撞诱导裂解（collisionally induced dissociation，CID），简称碰撞活化（collisional atrivation，CA）分析，它常和软电离技术配合或与质能谱以及串级质谱分析结合，增加有用的碎片信息，它给出的信息比 EI 源小，比 CI，FD 等多，有助于结构解析。

（三）有机质谱中分子生成离子的主要类型

1. 分子离子

这是质谱中最重要的信息，识别分子离子峰是质谱解析的首要步骤。分子离子的一般规律如下：

（1）分子离子通常应是谱图中最高质量的离子，当高质量数区有几个不相关的质量峰出现时，应根据与谱中其他峰的相互关系选取最合理的峰，或者进一步纯化样品，观察质谱的变化。

（2）分子离子必须是奇电离子，文章中用 OE（odd-electron）和 “$^{+}_{\cdot}$” 表示，这个概念是表示分子外层价电子或孤对电子丢掉一个电子而形成奇电荷离子。奇电荷在分子中位置通常标在含有孤对电子的杂原子上，如果位置不很准确，也可在分子式的右角上用 “$\urcorner^{+}_{\cdot}$” 表示。

（3）分子离子通常可以找到丢失一些小质量数的中性碎片，在高质量区会有一些合理相关的碎片离子，如失去 H、CH_3、H_2O、NH_3、NO 等中性碎片，分别生成 M-1、M-18、M-15、M-17、M-30 等碎片峰。如两峰之间的质量数相差为 4-13，21-25 时，则是不合理的相关峰。

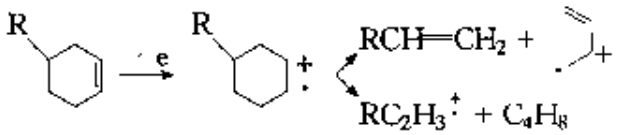
（4）分子离子的质量数必须符合氮规则。在有机化合物中常见的组成元素中，如 H、O、C、N、S、P、卤素等，除了 N 元素外，其他元素的化合价和质量数两者或均为偶数或均为奇数，只有 N 的质量数为偶数，而化合价为 3 或 5，皆为奇数，这虽然只是个巧合，但由此产生出识别分子离子峰的一个十分严格的“氮规则”，这个规则就是：如果分子含有奇数个氮原子，其分子量一定为奇数，而含偶数个氮原子（包括不含氮原子的化合物）的化合物，分子量一定为偶数，由此可以推论识别离子的氮规则，即含偶数个氮原子的碎片，其电荷为偶电荷，质量数为奇数，而含奇数氮原子的离子碎片电荷为偶数，离子质量则为偶数。由氮规则还可作出另一个推论：如果在整个质谱图中，特别是在低质量区都是奇质量峰，而没有重要的偶质量峰，则表示分子量应为偶数，但未在图中出现，即质谱主要得到的是分子的碎片离子峰。

（5）分子离子峰强弱与分子结构的关系。分子离子峰的强弱与分子的稳定性大小相关，通常共轭芳环和环状化合物的分子离子峰较强；长碳链烃及其衍生物，多侧链的化合物，在 EI 源中生成的分子离子峰很弱或不出现分子离子峰；脂肪族醇、酸、硝基化合物，胺等也很少出现分子离子峰。对于难给出分子量信息的化合物，也可采用软电离方法或低能 EI 实验或制备成适当的衍生物后再进行质谱分析。

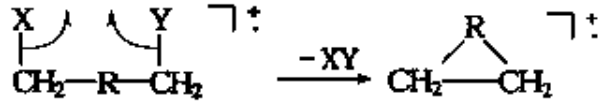
（6）$(M+1)^+$和$(M-1)^+$峰的识别。醚、酯、酰胺等类化合物，有时易捕获一个质子生成 $(M+1)^+$峰比 M^+峰强；而一些醇、醛和氮杂环化合物，在质谱中常出$(M-1)^+$比 M^+强的现象。在 CI、FD 和 FAB 源中也常出现较强的 $(M+1)^+$峰，但有时也不出现 $(M+1)^+$，其规律与机理尚不很清楚。

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

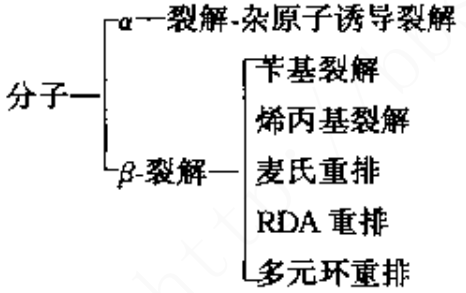


（3）多元环消除重排　相邻两个碳原子上的取代基在质谱过程中通过四元、五元，八元环重排消除一个小分子，生成一个不饱和的新离子，通式可用下式表示：



此外化合物还可能失去 CO、NO、H_2S、HCN、CH_2═C═O、CH_3OH 等中性分子，也可能发生芳环的邻位取代基，双键的顺式取代基消除等。

（4）分子裂解的基本方式小结



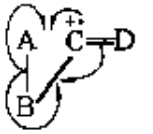
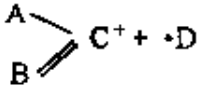
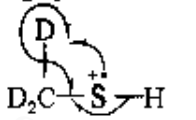
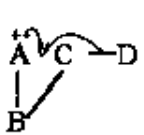
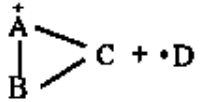
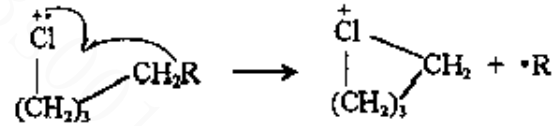
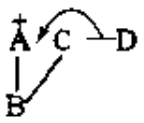
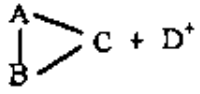
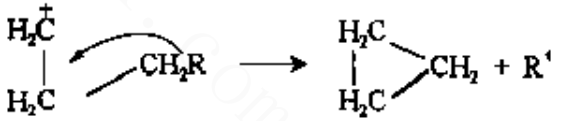
质谱中各种离子类型如表 3-11。只有对质谱中离子断裂规律充分掌握和熟练运用后，才能做到对一张结构完全未知的质谱图中的任何一个峰，可毫不犹豫地说出是奇数氮还是偶数氮；奇电荷还是偶电荷；碎片峰还是重排峰。

还要说明一点，质谱中离子电荷的表示与化学领域中其他地方不同，如 M^+ 在质谱中表示分子断裂失去两个电子生成的偶电荷碎片离子；丢失一个电子生成的奇电荷离子用 $M^{+\cdot}$ 来表示。

（四）同位素峰的识别及应用

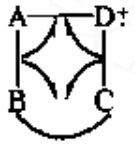
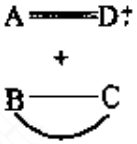
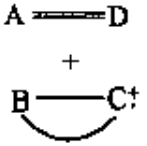
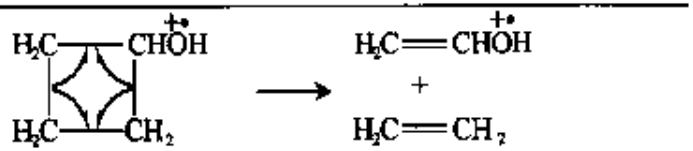
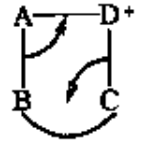
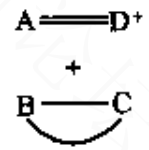
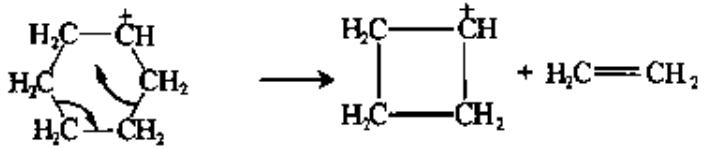
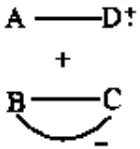
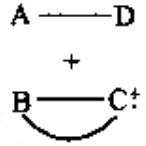
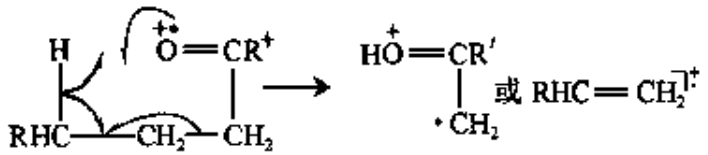
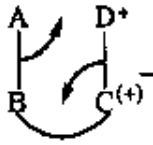
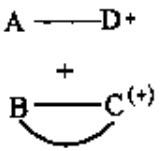
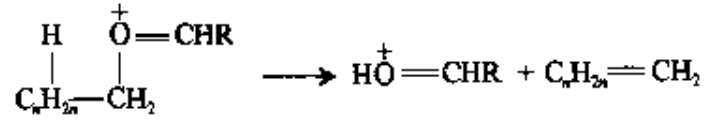
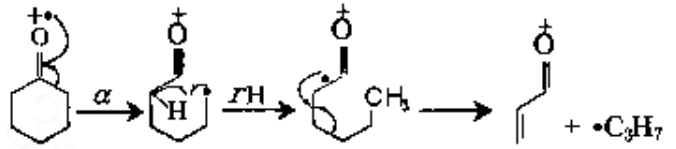
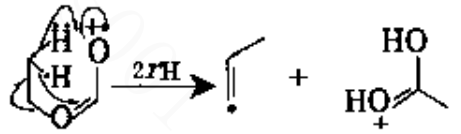
元素周期表中给出的各元素的原子量皆为各元素的平均原子量，它是由该元素的各种同位素的质量，加权其在自然界的丰度计算或测定出来的平均数，这是化学中通常使用的原子量和由它加合而成的分子量，与质谱中的原子量和分子量则不完全相同。质谱法中是采用元素中丰度最大的同位素质量作原子量，计算分子式时，亦以此元

表 3-11　离子分解的类型[①]

离子类型	反应物	产物		实例
		电荷保留	电荷转移	
一键断裂				
OE^+	$AB^{\bullet+}CD$ $\xrightarrow{\sigma}$	$AB^{\bullet} + CD^+$	$(AB^+ + {}^{\bullet}CD)$	$C_2H_5-CH(CH_3)_2 \longrightarrow C_2H_5^+$ 或 $^+CH(CH_3)_2$
OE^+	$AB-\overset{+\bullet}{C}D$ $\xrightarrow{\sigma}$	$AB^{\bullet} + CD^+$		$C_2H_5-\overset{+\bullet}{S}CH_3 \longrightarrow C_2H_5{}^{\bullet} + {}^+SCH_3$
OE^+	$AB-\overset{+\bullet}{C}D$ 或 $AB-C-\overset{+\bullet}{D}$ $\xrightarrow{i}$		$AB^+ + {}^{\bullet}CD$	$C_2H_5-\overset{+\bullet}{O}CH_3 \longrightarrow C_2H_5^+ + {}^{\bullet}OCH_3$ $C_2H_5-CR=\overset{+\bullet}{O} \longrightarrow C_2H_5^+ + {}^{\bullet}CR=O$
OE^+	$AB-C-\overset{+\bullet}{D}$ $\xrightarrow{\alpha}$	$AB^{\bullet} + C=\overset{+}{D}$		$C_2H_5-\overset{+\bullet}{C}H_2OR \longrightarrow C_2H_5{}^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2=\overset{+}{O}R$
EE^+	$AB-C-\overset{+}{D}$ 或 $AB-\overset{+}{C}=D$ $\xrightarrow{i}$		$AB^+ + C=D$	$(CH_3)_3C-CR_2-\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + CR_2=CH_2$ $C_2H_5-\overset{+}{O}=CH_3 \longrightarrow C_2H_5^+ + O=CH_2$
OE^+	 $\xrightarrow{rd}$			
OE^+	 $\xrightarrow{rd}$			
EE^+	 $\xrightarrow{rd}$			

行业电子资料：http://bbs.xxxxx.com

续表

离子类型	反应物	产物		实例
		电荷保留	电荷转移	
二键断裂				
$OE^{+\cdot}$				
EE^{+}				
$OE^{+\cdot}$				
EE^{+}				
三键断裂				
$OE^{+\cdot}$	$\alpha\alpha\alpha$	电荷保留		
$OE^{+\cdot}$	αii	电荷保留		
$OE^{+\cdot}$	αii (iii)	—	不常见的电荷转移	
EE^{+}	iii		不常见的电荷转移	

① 本表中符号：$OE^{+\cdot}$ — 奇电离子；EE^{+} — 偶电离子；↷ — 单电子转移；⇝ — 双电子转移；i — 电荷诱发反应；r — 重排反应；rc, rd, re, $r\mathrm{H}$ = 分别表示环化、置换、消除和氢转移重排；α = 与奇电离子邻接原子键的断裂。

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

素干扰较少。由 A+2 峰的强度可快速、准确地给出化合物中这些元素的数目。当分子中含多个这类元素时，可用 $(a+b)^n$ 展开后的各项系数而定。a、b 分别为两种元素同位素丰度之比。

应注意在质谱中常出现 M+1 和 M−1 峰，饱和烃与含一个不饱和度的烯烃或环状物亦差两个质量数，干扰同位素峰的应用，特别是用一些文献中 M+1 峰的数据计算碳原子数目时，给出的数据一般偏高。一些化合物含多同位素的无机元素，可能出现一群同位素峰，如 Zn，Sn，Ge 等，由此计算无机元素的数目比较困难。分子中含氢的数目很多时，可能影响 M+1 峰的判别。

（五）由低分辨质谱图判断分子中的元素组成

①存在氧原子时易丢 17（OH），18（H_2O）的碎片峰，出现 m/z31，45，59，73，…系列峰。

②存在氮原子时分子离子峰遵守氮规则；N 在链上，出现较多的含 N 的偶数碎片峰和不含 N 的奇数碎片峰；N 在环上，易出现丢 27 的峰；存在—NH_2 时可见 m/z30，44，58，72，86，…系列峰；存在—NO_2 时，易丢 m/z30，46 的碎片；

③存在硫原子时有 M+2 峰，一个 S 时的强度约 4.5%；易出现丢失 33，34，47，48，64，65 等峰（—SH，CS，SO，SO_2，S_2 等）。

④存在氯原子时易，出现 M+2 峰，强度为 M 峰的 33%，可能出现丢 36 的峰。

⑤存在氟原子时可能出现丢失 m/z19，20 的峰。

⑥存在溴原子时有 M+2 峰出现，强度与 M 峰相同；易出现丢 m/z79，80 的峰。

⑦存在碘原子时易出现丢失 m/z127 的峰，可能出现 m/z127，128，254 的峰（I、HI、I_2）。

⑧存在磷原子时易出现 m/z47，65，81，98，99 等峰。

（六）分子式不饱和度的计算及应用

当用元素分析或质谱数据推测出化合物的分子式时，进一步通过不饱和度的计算，检查分子式是否合理。所谓不饱和度（unsaturated number，USN）是指分子式中含双键和环的数目，这实际上是分子

式“缺氢数目”计算。无双键和无环的饱和分子，其不饱和度为零，双键是一个不饱和度，叁键则表示两个不饱和度，环为一个不饱和度。USN 计算公式如下：

分子式为 $C_xH_yN_zO_n$ 的不饱和度：$USN = X - (Y/2) + (Z/2) + 1$。如果以元素的化合价态表示，分子式中各种价态元素的数目分别为 Iy、IIIz、IVx，则 I 价元素包括 H，卤素原子，III 价有 N、P、As 等元素，IV 价为 C，Si 等元素，$USN = IVx - Iy/2 + IIIz/2 + 1$。

由上式还可以看出，计算不饱和度的式中，不包括两价元素如 O、S、Se 等的数目，所以砜、亚砜及硫酸根、磺酸根中的双键不计其中。同样 N、P 等元素只算其 3 价态，5 价态亦按 3 价计算，即一个 NO_2 算作只有一个双键。

（七）质谱信息的综合分析和分子结构的推测

在有机结构分析中，质谱给出的信息，如分子量、元素组成和分子式的信息，对于判别预想结构是否合理是很容易的。对于结构较简单的分子，有时仅靠质谱给出丰富的碎片信息和分子量、分子式数据，仔细分析各种碎片间的相互关联，找出可能的结构单元组合，就可推测出可能的结构。

利用质谱数据作结构分析时，应强调说明的是首先判断质谱给出的数据是否都可靠，这可以从两方面考虑，其一是分析质谱中的总离子流（TIC）图，在严格程序控制样品蒸发温度时，可得到离子强度对不同质谱扫描数（或扫描时间）的一条类似色谱峰状的 TIC 曲线。当样品纯度较好和加样量适当时，样品的分子通常在较短的时间内发生气化电离，因而出现 TIC 峰。如样品的热稳定性不好，升温时发生热分解或纯度不好的样品，在 TIC 图中给不出较好的峰，而出现多个峰或很宽的平台峰，不同的扫描数给出的质谱图完全不同。充分利用 TIC 曲线给出的信息，选择合理的质谱图，避免把有用的质谱信息漏掉，而选择某些杂质的质谱图，使结构分析步入歧途。

其二是纵览质谱全图给出的信息是否合理。一般先从高质量数区观察有无较强的信号峰出现，其质量数与预想的样品结构是否相符

合，与质谱中的氮规则是否符合；高质量数区各峰之间相差的质量数，是否符合质谱中的质量合理相关规则。必要时可以改变电离方法，如低能 EI 源、CI 源、FD 源和 FAB 源等确认化合物的分子量。然后再观察低质量区的峰有无干扰。在样品纯度不高时，特别易受长碳链烃和酯类等杂质的干扰，而出现间隔质量为 14 的“栅栏”状峰，这些峰在较低的蒸发温度下，强度大，在较高的温度下其强度锐减，因此很容易识别这些峰的来源是杂质污染；最后再从质谱图中观测基峰和几个强度较大的峰，分析是否是结构最易生成的断裂峰或重排峰。注意识别有无质谱分析中的记忆峰，仪器本底峰等。只有在确认质谱图给出的信息完全可靠时，再进行质谱的结构推测。如果样品纯度有限或受质谱分析条件所限，给出的谱图中可能与某些杂质共存，此时应仔细分析所有的质谱峰，找出其中合理的相关峰，除去某些明显不合理的杂质峰，再进行解释。

常用的质谱解析程序概述如下：

①研究所有可能得到的其他结构信息（光谱、化学、样品历史等）。

②检验分子离子峰是否正确；它必须是谱图中最高质量峰，属奇电子离子，且给出合理的中性碎片丢失。

③根据分子离子质量数和同位素丰度，判断分子中含 C、H 和杂原子的数目；

④标出重要的奇电子离子并解释它与分子离子间的关系。

⑤研究谱图的概貌。分子稳定性，各峰间的相关性，特征的碎片离子。

⑥根据重要的高质量离子、低质量离子和重要的特征离子及它们之间的关联性，列出可能的分子结构式；计算分子中不饱和度(环加双键数值)。

⑦参考标准谱图和类似化合物的谱图作检验，或者根据裂解机理作谱图解释。

⑧谱库检索。质谱数据库的检索与应用在各种有机结构分析的谱学数据库中，是使用较多和收效比较好的一种，这是因为一是质谱数据库储存的图谱数较多，一般的质谱仪所带的数据库都有十几万张；

二是质谱数据为棒状图，数据的存储与检索比较容易，数万张谱图的检索，可在几分钟内完成；三是质谱数据的计算机智能化检索与解析研究开发较好，国内外皆有一些智能化解释程序达到实用水平。

计算机检索后给出的信息首先是选择列出一些化合物的分子式、分子量及沸点等数据和相应的质谱图，以及每张检索出来的质谱图与未知质谱图之间的差谱，如图 3-38 所示。所谓纯度系数是指检索出来的已知图与未知图之间的符合程度，两张谱图完全相同，purity 指示为 1000，一般说，只有 purity 数值大于 900 时，检索结果的可信度才是比较大的。

在检索列出每个化合物的“purity”系数后面，还给出两个数据，一是“Fit”，即匹配系数，表示未知图中包含已知图的程度，Fit 最大值为 1000，表示已知谱图中的所有峰皆在未知谱中出现，且两图中峰的强度比例亦相同。显然“Fit”值越大，检索结果的可信度亦越大。另一个数值是“Rfit”，即逆匹配系数，它与“Fit”系数相反，表示已知谱图中包含未知谱图的程度。显然在 purity 系数较大时，这三者皆较大，但因计算方式不同，三者的数据亦有差异。这种纯度与匹配程度可以用已知图与未知图差谱表示。当两者纯度和匹配度很高时，两者差谱应近乎一条直线，否则在差谱中会出现一些正峰和负峰。

计算机谱库的存储与检索，已成为分析化学家非常有力的助手，可大大节省查阅标准谱图所耗费的时间。随着计算机及软件技术的发展，化学家一直在企盼能利用计算机的人工智能化，实现谱图的解释与结构推测。如 Mclafferty 提出的智能自训练解析的“STIRS 系统”(selftraining interpretation and retrieval system)[7]，遗憾的是目前化学家对许多谱学数据的认识，大多仍停留在经验的总结上，给出的规律和规则是不够严格，不够准确的，因此目前用计算机还不能完全代替人工的智能。

计算机质谱谱库检索法也有一定的局限性：即①现有的质谱库只有 EI 源的数据，最大的谱库有十几万张，但有许多谱图是同一化合物在不同的仪器、不同实验条件下测得的，谱图的重现性不够好。②由于质谱法本身的局限，对结构相近的同系物和同分异构体的质谱图

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

少，无法提供红外和核磁共振数据；试由它的高分辨质谱图（图 3-39），提出可能的结构[7]。

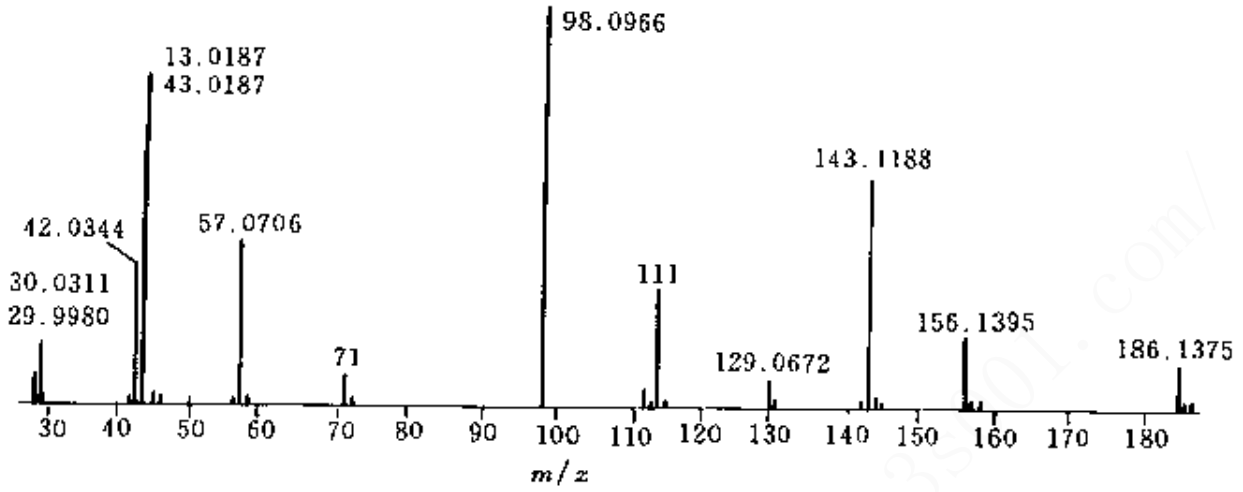
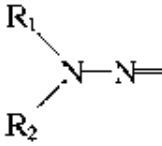
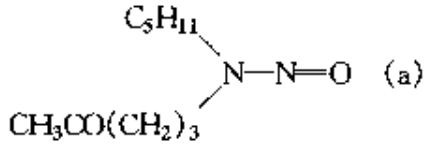


图 3-39　一种霉变食品中有害物的 HRMS 图

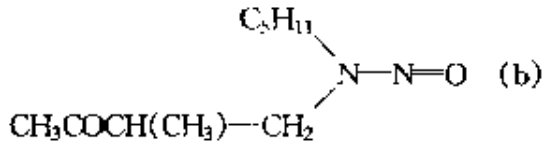
结构分析　由 M^+（m/z186）的高分辨数据给出分子式 $C_9H_{18}N_2O_2$（理论计算值 186.1368，与实验值仅差 0.7mu）不饱和度数为 2。考察 m/z30 峰，它的组成为 CH_4N^+（由高分辨数据 30.0344）和 NO^+（29.9980）。m/z42 峰是 $C_2H_4N^+$（42.0344），这清楚地表明两个氮原子所在官能团是胺基和亚硝基，还差一个氧和一个不饱和度。

推测这个化合物属于亚硝基胺类  。另一个氧原子和不饱和度应在 R_1 或 R_2 部分。

考察 m/z 43 峰，高分辨数据指出它是由 CH_3CO^+（43.0187）和 $C_3H_7^+$（43.0549）两束离子组成的，这就指出另一个氧是一个乙酰基，而 R_1 和 R_2 的其余部分都应该是饱和的了。本例中 m/z 98 峰的组成为 $C_6H_{12}N^+$（98.0966），可知 R_1 是由 C_5H_{11} 所组成，低端偶电子离子 m/z29，43，57，71 证实了这一点；其余部分应与乙酰基一起组成 R_2，这有两种可能性



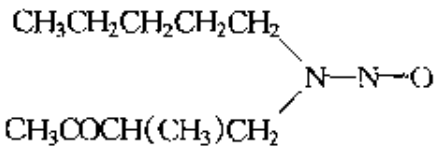
(a)



(b)

从高强度的 M－43（M－CH_3CO）峰考虑，它应当符合胺类 α 碎裂的要求，所以式 b 更合理。由羰基引发的 α 碎裂所产生的是 m/z 43 峰，而不是（M－43）峰。

最后剩下 C_5H_{11} 部分的结构。从（M－57）峰（m/z129.0672）可知丢失的是 C_4H_9，可见 R_1 与氮直接相连接的碳上没有叉链取代（n-C_5H_{11}—），于是该化合物可写作：



三、核磁共振波谱分析[9,12]

（一）概述

核磁共振研究的对象是磁矩不等于零的原子核，在外加磁场中将出现能级裂分，处于基态的原子核，可以吸收外界微波辐射能量，从基态跃迁到高能级态，这就是核的磁共振现象。从量子力学的基本理论知道，当原子核中质量数或电荷数为奇数时，其磁矩则不等于零，即存在磁共振现象。有机分子中质子氢是普遍存在的元素，质量和电荷数皆为奇数，是核磁共振研究最多，最灵敏的核。另外两种主要元素 ^{12}C 和 ^{16}O，由于质量数和电荷数皆为偶数，没有磁共振现象。幸运的是自然界中碳原子的同位素中有 1.1% 的 ^{13}C，因质量数为奇数，亦有磁共振现象，是研究和应用最多的另一种原子。周期表中绝大多数元素的同位素中皆可能找到具有磁共振现象的原子核。因此核磁共振可用于多种元素的分析。这种方法是 1945 年由 F.Bloch 和 E.M.purcell 发现的，于 1952 年获得诺贝尔物理奖，开创了有机结构分析的新时代，1991 年瑞士科学家 R.R.Ernst 因为他在二维 NMR 和核磁共振成像等方面的贡献获诺贝尔化学奖。今天的核磁共振波谱方法已成为有机结构分析应用最有效的手段。新的仪器，新的方法仍在不断的出现，这表明 NMR 技术仍是十分活跃并迅猛发展的学科之一。

核磁共振波谱仪器从 20 世纪 60 年代出现的第一代电磁铁连续波式的 60 兆仪器，到 70 年代，出现脉冲傅里叶式波谱仪，使 NMR 方

法的灵敏度提高了一个数量级，但是与结构分析的其他波谱方法相比，它的灵敏度仍是很低的。20 世纪 80 年代，出现超导磁体式谱仪，使磁场强度从 100MHz 的 1.35T 提高到目前 800MHz 的 18.79T，使核磁共振方法的灵敏度提高了 3～4 个数量级，已实现 μg 级样品的分析。随着磁场的提高，仪器的价格与维持费也更加昂贵，除了特别微量的样品和大分子研究外，300～400MHz 的仪器已可满足绝大多数有机样品的分析需要。

在有机结构分析的各种谱学方法中，NMR 方法给出的结构信息是最准确，最严格的一种。在一张已知结构的 NMR 谱图上，结构中的每个官能团和结构单元都可找到确切对应的吸收峰，也就是说谱图中每一个峰都应该并且可能找到准确的理论解释和归属。另一方面，从一个结构完全未知谱图中，给出各种官能团的信息及结构的预测也是最好的一种方法。对于结构比较简单，分子量不很大的小分子化合物，在获取各种 NMR 提供的信息后，适当参照其他谱学数据，推测并排列出化学结构式，其准确性甚至不必再经过合成验证。不足之处是所有的样品都必须溶解在适合于核磁分析的特殊溶剂内进行分析，而且需有足够的样品量，一般在 mg 级范围。此外仪器价格与维持费都较贵，也影响它的广泛使用。

原子核在磁场中发生共振吸收的现象是一种纯物理的过程，严格描述这个过程涉及许多量子力学和波动力学的原理，以及微波脉冲技术和傅里叶变换的数学方法。这使许多化学工作者望而生畏。其实 NMR 方法一进入化学领域，则主要讨论分子中不同的原子之间相互联结，由此产生的化学环境不同，引起共振频率的位移，即化学位移变化，以及各种原子核之间的相互作用产生的偶合裂分。产生共振吸收的原子核数目多少，决定共振吸收峰的强度和峰的积分面积，由此给出分子中各种原子及组成的官能团数目，作为定量分析的依据。所以化学位移、偶合常数与积分面积是核磁共振分析中最重要的三个参数。因本书不是核磁共振的专著，所以尽量谱免涉及过多的 NMR 原理及实验技术，而着重介绍一些最有用的实验方法及在结构分析中的应用，特别是对给出的结构信息图谱的理解与应用。

（二）质子的核磁共振谱

质子的核磁共振（^{1}H-NMR）是研究最多，应用最广的核磁共振谱。这由于氢原子外围只有一个电子，与所有其他核相比，它在自然界中丰度很大，占 99.9% 以上，且它的灵敏度最高。在有机化合物中它又是分布最广的元素之一。几乎所有官能团都直接或间接与氢原子有密切的关系，通过对氢原子的测定可表述各种官能团之间的联接关系。

1. 化学位移

假如同一原子核在磁场中发生共振吸收的频率完全相同，这对化学家提供不出更多的有效结构信息。由子分子中各种原子核的周围皆有一些电子围绕核旋转，形成一定密度的电子云，这种电子云对磁场中的原子核起到一定屏蔽的作用。同一种原子在分子中连结的原子不同，即化学环境不同，原子周围的电子云密度会有微小差异，这种差异一般不超过外加磁场强度的百万分之几，被称为“化学位移”，用 δ 代表。测量和表述化学位移的绝对数值比较麻烦，通常选用一个标准物，以它的共振吸收值为零坐标，其他各种原子的位移与它进行比较而得到的相对值，文献中通用 ppm 这种无量纲单位来表示，这个单位并不是国际标准计量单位。对质子来说，当共振频率为 100MHz 时，化学位移数值 1 相应于 100Hz，对 500MHz 的仪器，化学位移为 1 相应于 500Hz，此时化学位移又用有量纲的赫兹（Hz）来表示，同种核在不同仪器的共振吸收频率不同，但其化学位移数值相同，以便相互比较。核磁共振分析中的标准物质，通常用四甲基硅烷（TMS）中氢或碳的化学位移作为零来表示，有机化合物中绝大部分原子的化学位移与它比皆出现在低磁场一端，即定义 δ 值一般为正数。各种化合物中氢质子的化学位移在 δ0～20 之间。实验时不一定每次都加入 TMS 作标准物质，也可以用溶剂的特征峰作二级标准，此时以溶剂峰对 TMS 的化学位移作标准数据。如 $CHCl_3$ 中的^{1}H，化学位移为 7.23，^{13}C 的位移为 77.2；丙酮中甲基中的^{1}H 化学位移为 2.10，甲基中^{13}C 的化学位移为 30.4。

分子中各种氢原子的化学位移是由氢原子的化学环境不同决定

的，氢原子周围的环境中，任何原子或基团使氢原子核外电子密度降低，都将使氢原子的屏蔽减小，即起到去屏蔽作用，因而使氢原子的化学位移向低场移，即向谱图中左方位移，化学位移数值增加。反之，使氢原子的电子云密度增加，称屏蔽作用，将使氢的化学位移向右方高场移动。

影响氢化学位移的因素主要有下列几点。

（1）取代基的电负性影响　由于诱导效应，取代基电负性越强，与取代基连结于同一碳原子上的氢原子的共振吸收峰越向低场移。这种诱导效应沿链的单键方向递减，α 位碳上的氢位移明显，β 位上碳原子的氢仍有一定的位移，γ 碳上的氢一般影响甚微。

（2）共轭体系中环电流的影响　乙烯与苯同为 sp^2 杂化的双键体系，但乙烯中氢的化学位移 δ 值为 5.23，而苯的 δ 值为 7.3，明显向低场位移。产生这种现象，可用苯环中的环电流效应来说明。

设想苯环分子平面与外加磁场方向垂直，苯环中的 π 电子将在环的平面内产生环电流，由环电流产生的磁力线在环的上下方与外磁场方向相反。在环的侧面，它受到顺磁屏蔽效应，使环上氢的共振频率吸收峰移向低场，这种现象在其他环状共轭体系中也同样会出现。在磁场中某些化学键与官能团出现磁的空间方向性，如 —C≡C— ，—C═C— 等联接的氢，皆表现出各向异性。

炔烃中氢的化学位移与烯烃比，意外地出现在较高场，这是因为炔烃中的环电流沿着键轴垂直的方向，而炔中的氢原子恰在三重键的轴向上，轴向上环流感应的磁场与外磁场方向相反，氢原子受到磁场作用相对减弱，屏蔽作用加强，使炔中的氢出现在较高场区。

（3）分子周围介质的影响　不同的溶剂有不同的磁化率，样品的分子在不同的溶剂中受到的磁场强度亦有差异。因此 NMR 实验中化学位移的数值必须注明溶剂的种类。利用溶剂的这种性能，可以使某些重叠的峰相互分离开。当溶剂与样品分子存在氢键作用时，氢受到强烈的去屏蔽作用，因此将出现在更低的磁场。如羧酸、酚等官能团中的氢的 δ 值一般超过 δ10。因氢键缔合程度不同，其化学位移的变化范围可达 δ4～5 以上。此外，浓度、温度也有一定的影响。如苯

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

的氢，其裂分数目为 $2\times2+1=5$ 重峰。

如果在质子周围存在磁不等价的质子，化学位移和耦合常数皆不同，两类质子的数目分别为 n 和 n'，由此引起的裂分数为 $(n+1)(n'+1)$。

裂分遵循 $(n+1)$ 或 $(n+1)(n'+1)$ 规律的 NMR 谱称为一级谱。在某些耦合常数与化学位移数值相近的体系中，耦合裂分数目不遵循 $(n+1)$ 或 $(n+1)(n'+1)$ 规律，这种谱称为二级谱。应该指出的是在以往文献与教科书中讨论了许多复杂的多核耦合体系，由于高场仪器的出现，已使谱图大大简化，即原来低场是强耦合系统的二级谱，在高场仪器中则变成弱耦合的一级谱，大大简化了 NMR 谱图解释，这是因为耦合常数是不随仪器场强增加而改变的一个结构常数，而自旋系统中的相对化学位移数值则随仪器场强增加而增大，如在 80 兆仪器中 $\Delta\delta/J=3$，在 400 兆仪器中将增大 5 倍 $(400/80=5)$，即 $\Delta\delta/J=15$，所以高场 NMR 仪器不仅仅是使峰的位移相互拉开，另一个重要的特点是使谱图大大简化，特别是二维相关谱的出现，使许多关于氢谱中复杂多核体系的解释与计算，失去其实用意义，也值早期在许多低场仪器上测到的^{1}H-NMR 标准图也失去了应用价值。图 3-40 为樟脑在 90，270 与 400 兆仪器上测得的^{1}H-NMR 图、仅由三张图谱已无法确认为同一物质。

(2) 耦合裂分峰的强度关系　耦合裂分生成的各个峰强度亦有一定的规律。一般在一级谱中符合二项式 $(a+b)^n$ 展开后各项的系数来表示，如二重裂分两峰强度为 1:1，三重峰强度比为 1:2:1，四重峰的强度比为 1:3:3:1，五重峰的强度比为 1:4:6:4:1 等。在二级谱中，各峰的强度不遵守上述规则，许多早期的专著中介绍了一些对各峰的强度比进行计算的方法。由于高场仪器的应用，值许多谱图得到很大简化，一些二级谱已变成简单的一级谱，更易于识别与解释。

(3) 裂分峰的距离-耦合常数　同组核耦合裂分后各峰之间距离相等，其间距用 Hz 来表示，称为耦合常数 J。虽然耦合常数也是一个重要的结构常数，但是它与结构的相关性及变化规律，与化学位移

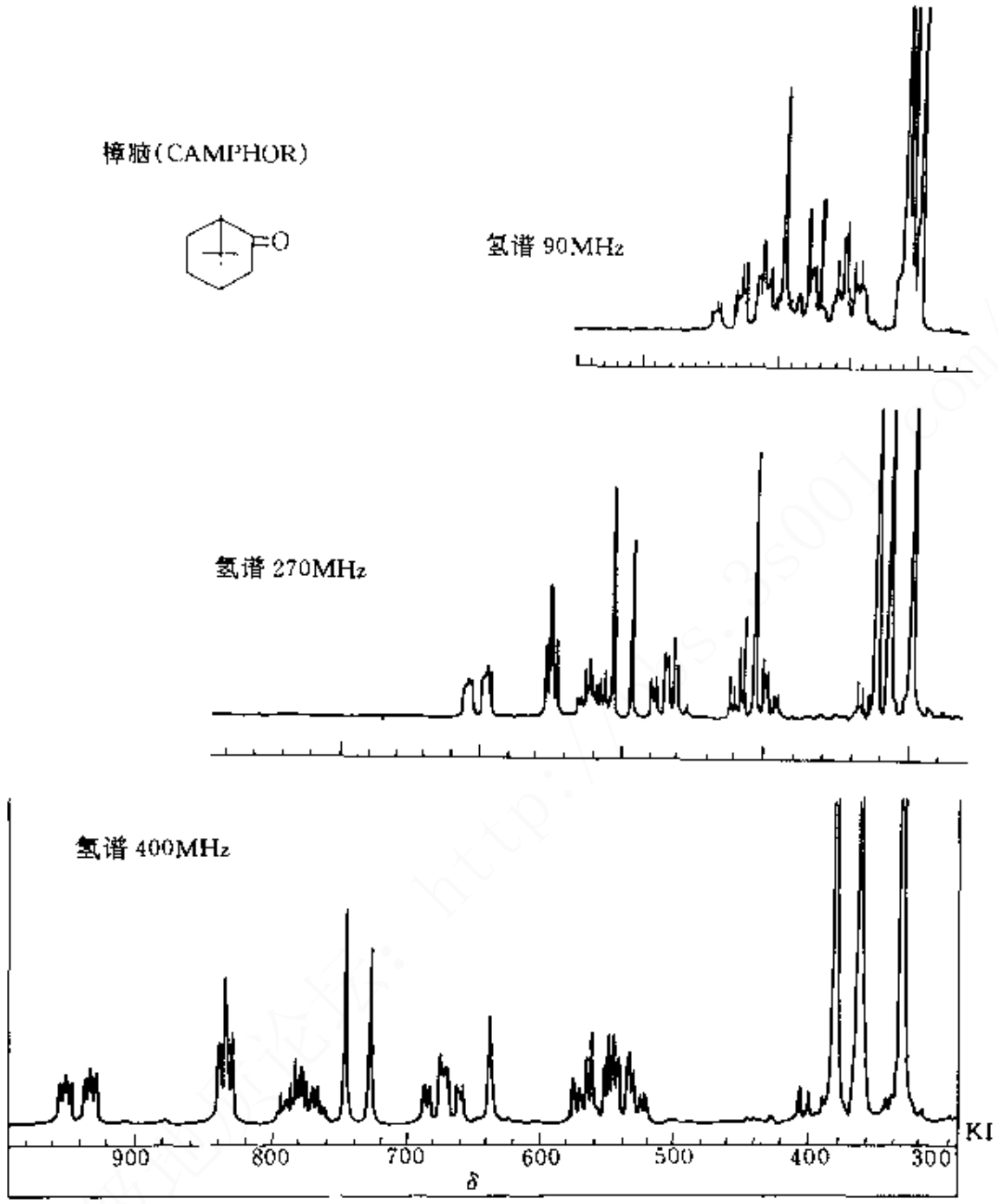


图 3-40　樟脑在 90，270 与 400 兆^{1}H-NMR 图

相比，尚不很严格。只有一些经验规律概述如下：

①取代基的电负性增加，^3J 略有下降，烯烃上的氢下降较大。

②两个质子间的二面夹角的影响，$J_{180°}>J_{0°}$，如烯烃中的氢，顺式两个氢二面角为零，面反式氢的夹角为 180℃，所以 $J_{反}>J_{顺}$。

③六元脂环化合物中，直立与平展氢之间的耦合常数关系：$J_{aa}>$

$J_{ae} \gg J_{ee}$。

④键长的影响，随键长减少^3J值增加。随着环的增大，双键上的氢^3J值逐渐增加。

⑤长程耦合键的J值一般小于2Hz，跨越4个单键以上的耦合称为长程耦合。但有共轭体系存在时，耦合传递的键数可能更长些，如苯环间位两个氢的耦合为^4J约1～3Hz。有时更远的一些键上氢之间可能发生空间耦合。

3. 核的NOE效应

两个相互耦合的原子核，当其中的一个接受射频能量达到饱和时，另一个核的谱线强度将增加，最大可达1.5倍。这种现象最早被Overhauser发现，因此称为Nuclear Overhauser Effect，简称NOE。在某些化学结构中，两个远距离的氢，虽然无直接的键合关系，但空间距离较近，在范德华力半径范围时，两核之间即可能出现NOE现象。因此NOE现象的观测是研究立体化学中的一个重要技术。

如图3-41所示，化合物二氮杂萘酮硝化时硝基的位置。通过NOE效应测定可以很简单地确定NO_2取代的位置。当照射乙酰中的甲基时，发现4位氢和芳环中一个单峰强度增加，［见图3-41（b）NOE差谱］，结果表明芳环中6位氢是孤立的，即NO_2取代在7位上。

4. ^{1}H-NMR谱的解析一般程序

^{1}H-NMR的解析是NMR技术中最基本环节，这是因为H谱最容易获得，灵敏度最高，如果由氢谱获得的信息足以能对结构做出判断，可以减少或省去其他复杂的NMR测定。许多专著中都总结了一些质子NMR谱的解释程序，大同小异，作者习惯于下列程序。

（1）首先检查给出的谱图是否满意，如峰的对称性、分辨率、线性以及信噪比等参数。峰的对称性不好，可能是相位调节不佳所致，将严重影响面积积分的准确度。分辨率和线性主要由仪器的匀场操作是否最优化引起的。观察溶剂峰或TMS内标信号峰的宽度，可以很容易估价仪器匀场操作的好坏。如观察溶剂$CDCl_3$中残余氢的峰是否足够窄，特别是峰的基部宽度；氘代丙酮$(CD_3)_2CO$中残余氢出

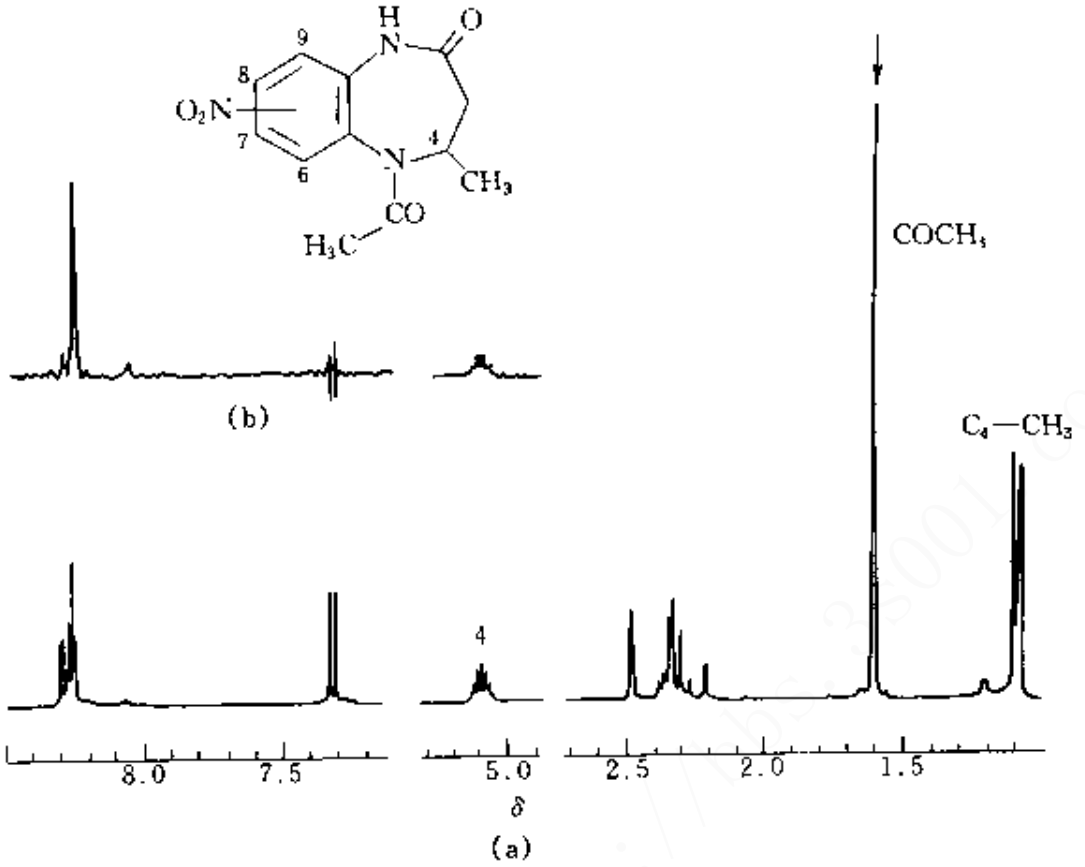


图 3-41　化合物二氮杂䓬酮硝化物的 NOE 图

现的五重峰，是否彼此分开等。与其他光谱仪器不同，在 NMR 方法中，灵敏度与分辨率成正比，分辨率越高，信号的灵敏度越高。所以匀场操作是 NMR 实验中首要环节。

（2）辨认谱图中有效峰与无效峰。首先指认出谱图中溶剂峰、旋转边带峰、^{13}C 卫星峰及微量组分的杂质峰。溶剂峰可由使用的溶剂予以确认；旋转边带峰可以用改变样品管的转速予以确认，转速越大，边带峰离主峰距离拉开，停止旋转，边带峰消失，边带峰过大是由于匀场不佳引起的，它的出现将影响谱图的解释，特别是影响对各峰的面积积分测定，在定量计算氢的面积及效目时，应把边带峰合并到主峰中，同时计算。

^{13}C 卫星峰是由于 ^{13}C-^{1}H 之间耦合裂分引起来的，其裂分间距在 120～250Hz 之间，它不受样品管转速和其他条件的影响而改变，由于 ^{13}C 在自然界碳的同位素中只有 1.1% 的丰度。所以 ^{13}C 卫星峰的强

度一般不大，大约只有主峰的1%。只有某些特别大的信号，如 $CDCl_3$ 溶剂峰等才能出现这种卫星峰。

识别微量杂质峰稍困难一些，首先在谱图中确认出一个样品的信号峰，并由积分算出一个氢所占有的峰面积，然后依次对每个峰代表的氢数目进行计算，当峰面积远不足一个氢时，或远大于对应峰的氢数目时，该峰肯定是杂质或有杂质混入。当峰的面积不是整数倍氢时，如果峰的相位、基线调节均较好，可能在该峰中混入杂质峰，相差半个氢是允许的。样品中较大量的杂质经常由于溶剂中的长链烷基等杂质引起的。样品中信号的峰，通常在强度、位移及裂分数目等呈现合理的相关性。

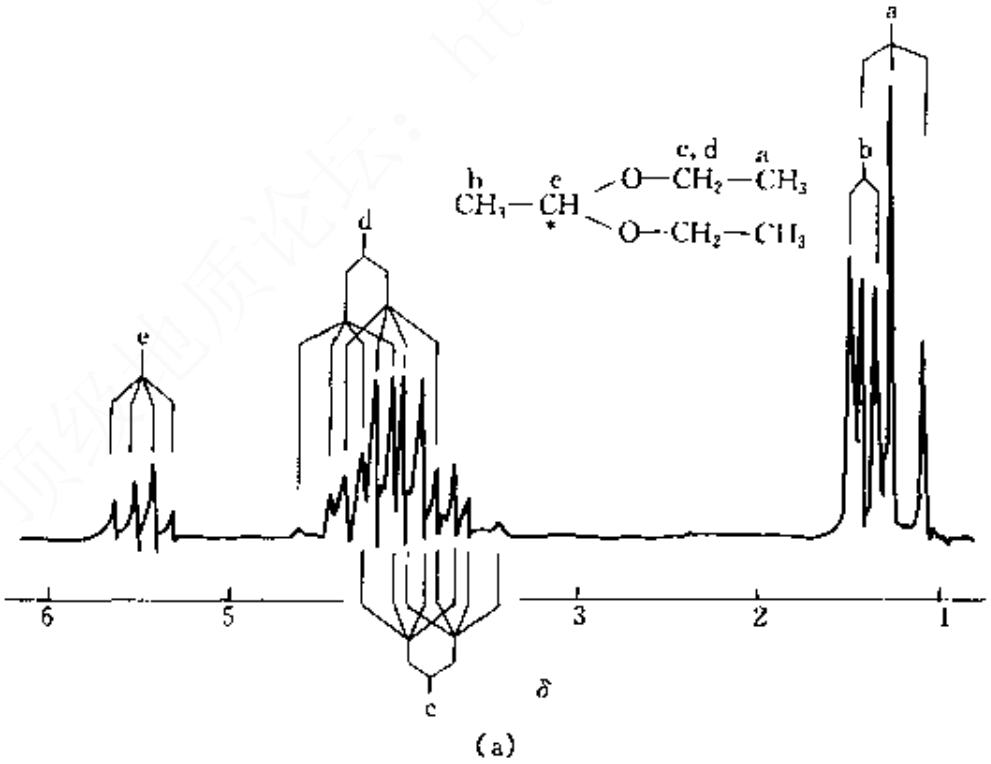
（3）由积分数据给出各个峰代表的质子数，以及总的质子数目，与质谱、元素分析给出的数据比较是否一致。由于 NMR 的实验技术，如相位调整、匀场、线性、基线校正、峰的弛豫时间以及基础峰的选择，杂质干扰等的影响，也会影响峰信号的强度。在 NMR 方法中，氢数目的计算误差一般在3%～5%之间，尽量选用位移相近的峰作峰面积与氢数目的计算，误差会较小些。

（4）由各组峰的位移推测结构中存在的基团。根据化学位移的一般规律，可以粗略地对结构类型及主要官能团作出分类归属。如以 $\delta5$ 为中心，小于 $\delta5$ 高场区的峰，一般为饱合烃中的氢（炔烃例外），而低场大于 $\delta5$ 的峰大都为不饱合键上的氢及少数与杂原子相联的次甲基 CH 中的氢。其中共轭芳烃中氢的化学位移一般出现在 $\delta6$ 以上；$\delta9$ 以上的峰为醛、酸、酚中可生成氢键的活泼氢和 —OH，$—NH_2$，—NHCO—，—SH，—COOH，$—SO_3H$ 基团中的氢，可被重水交换，位移受浓度、介质影响较大，变化范围很宽。如 $CDCl_3$ 作溶剂时，溶剂中微量的水峰出现在 $\delta1.5$ 附近。用重水作溶剂时，观察不到活泼氢的峰。可改用 DMSO 作溶剂。也可在样品管中加入一滴重水，振摇后观察某些峰的消失予以辨认。氨基上的氢因受 N 的核四极距影响，峰比较宽，与重水交换速度慢，有时在测定中不出现，当加入酸后向低场出现大的位移。进一步推导各峰所代表的基团及各基团的关系，可利用各种专著中化学位移经验图表，如附表三中的

数据。

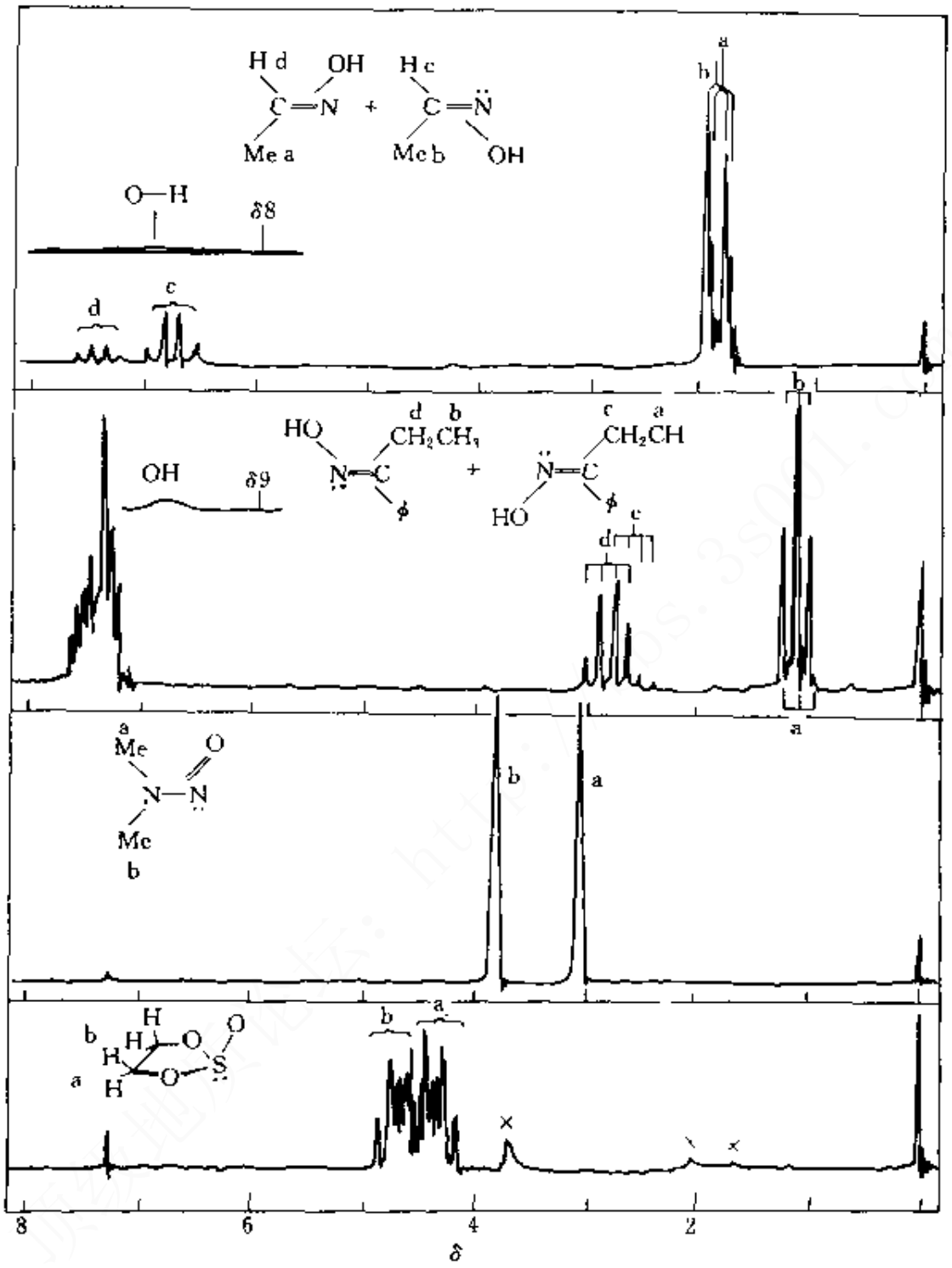
（5）由耦合裂分找出各种基团间的关联性，这是更为仔细的结构推测。测定各峰的裂距、峰形及峰的面积，推测这些基团之间的连接关系，这是一维谱图分析中比较困难的过程。在二维技术出现后，使各种基团的关联关系识别变得十分容易。

（6）某些复杂裂分峰的分析。当谱图中某些裂分较多，重合严重的峰，除了化学位移相近叠加以外，各种氢之间的强耦合产生的高级谱，以及核磁共振中出现的磁不等价现象，也是使峰的解释复杂化的因素之一。化学位移的重叠和某些高级耦合谱，在高场仪器中会得到很大的简化，而分子立体结构中磁不等价引起的峰的裂分，是核磁共振中一个特殊的现象。分子中两个相同的原子或基团处于相同的化学环境时，它们的化学性质相同，称为化学等价（chemical equivalent）。但是化学等价的两个基团在磁场中并不一定是磁等价的（magnetic equivalent）。如分子中存在手性碳时，与手性碳相联的前手性（prochirality）两个基团，在立体化学中，通过对称操作，不能重合，这种非对映异位（diastereotopic）的基团是磁不等价的，在 NMR 中将出现



(a)

图 3-42　几种磁不等价分子的^{1}H-NMR 图[12]



(b)

图 3-42　几种磁不等价分子的^{1}H-NMR 图[12]

(a) 手性碳原子引起的磁不等价；(b) N，S原子引起的磁不等价

不同的位移。如在图 3-42 分子 (a) 中，由于连醚基的 CH 为手性碳,所以与它连接的次甲基中的氢是磁不等价，化学位移不重合。化学位移不等价的基团，通常也是磁不等价的，如环化合物中 CH_2 的 2 个氢，

因可能出现直立与平展两种构形，其化学不等价，磁亦不等价，将出现不同的化学位移值和相互耦合及对环境质子不同的耦合作用。某些单键不能快速自由旋转时，联结的两个相同基团，化学等价，磁不等价。如C—N键不能高速自由旋转，所以N上的两个甲基虽然化学等价但磁不等价，它们对其他核表现的耦合常数不同。图3-42为分子中含手性碳、N、S等杂原子引起磁不等价产生的NMR复杂裂分现象。

（7）分子对称性的考虑。当分子中具有完全相同对称中心时，会使峰的数目成倍的减少；某些完全磁等价的对称基团，其化学位移将重合，峰的强度将成倍数的增加。

（8）根据核磁中各种数据的分析，推测各种结构单元及各个单元可能的连接方式，组合出可能的结构式，再返回去用NMR的各种数据检查有无矛盾，并综合考虑可能得到的其他结构信息，如质谱中分子量、元素组成、碎片结构；紫外，红外中官能团等信息，以及沸点、熔点、溶解性等数据是否合理，从中选择最合理的结构式。如果仍然得不到确切的结论，可再进行核磁的其他数据测定，如碳谱，二维谱等。

（9）最后推测出来的结构一般仍需用标准样品、标准谱图及标准数据等作验证。最可靠的验证方法是取标准样品在相同条件下进行多种谱学测定后进行比较判定。

（三）碳的核磁共振谱

1. 概述

在自然界碳的同位素中，天然丰度只有1.1%的同位素^{13}C，质量数为奇数，其自旋量子数$I=1/2$，它在磁场中响应的灵敏度只有^{1}H核的1/64，所以^{13}C核在NMR中的灵敏度只有^{1}H核的约1/6400。在高场超导仪器上数毫克的样品，在1h内可取得有用的碳谱信息。碳谱信息的广泛应用，为有机结构分析开拓了新的境地。在许多有机结构分析的现代谱学方法中，它取代了紫外光谱的地位，而挤身子红外光谱、质谱、氢谱之中称为新的“四大光谱”。与^{1}H谱相比，它的突出优点是：

（1）碳谱的化学位称范围大，可达δ300，比氢谱大20倍，分子

中碳原子的数目一般比氢少，所以碳谱的分辨能力大，化合物结构中一些微细的差别，亦可得到反映。对分子量为 400～500 的化合物，其碳原子数目大都在 30～40 个范围内，一般皆可观察到对应的碳谱线。在采用去耦技术时，实验给出的碳谱为很窄的棒状图，重叠较少，解释较容易。而氢谱中由于氢原子的数目比碳多，相互耦合强，化学位移范围窄，常给出重叠严重的峰，使结构解析更困难。以取代苯为例，氢谱的变化在 δ3 以内，而碳谱则达 δ60。

（2）碳原子是在分子中构成分子骨架最重要的原子，碳谱中关于碳原子连接顺序的测定方法，如长程耦合异核相关 COLOC 谱，同核相关 INADEQUATE 谱，可以给出分子中结构骨架信息。这是氢谱和其他谱学方法无法作到的事情。

（3）某些碳谱技术，如 INEPT，DEPT 等，可以进一步提供分子中各种碳原子的结构类型，如伯、仲、叔、季碳原子的数目和官能团的类型，提供氢谱中无信号的季碳原子信息。

（4）碳原子的弛豫时间较长，从 0.1s 到数十秒的时间，而弛豫时间是有机结构的另一个重要的参数。由于各种碳的弛豫时间差别很大，在碳谱测定中，不同的实验条件，如脉冲延迟时间长短不相同，给出的碳谱峰的强度不同，所以碳谱中峰的信号强度与碳原子数目通常不是定量的关系。季碳原子的弛豫时间较长，在碳谱中峰的高度比其他碳峰要低，在实验参数选择不佳时，特别是两次脉冲间的延迟时间不够长，脉冲宽度较大时，弛豫时间较长的季碳原子不能恢复平衡，即使长时间累加，亦不能使信号强度增加。这就是在碳谱测定中，季碳峰较小甚至丢失的原因。如需对碳峰高度作定量测定时，需采用特殊的反转门控去耦技术。

2. 碳谱化学位移规律

（1）取代基电负性的影响　碳原子相连的取代基电负性增加时，碳原子上的电子云密度降低，屏蔽减少，其化学位移向低场移动，这与氢的位移的规律是相同的。烷基取代碳原子的 δ 值在 δ55 以上，当与电负性较大的杂原子相连时，δ 值可扩展到 δ80。

（2）空间效应　电负性的基团引入使烷烃中 α、β 碳原子的共振

移向低场，但使 γ 碳原子的位移移向高场。这种现象可用空间效应来解释。当 α 碳上引入 R 取代基团时，由于碳链的 W 型的曲折，R 基团与 γ 碳上的氢原子接近，挤压 γ 碳上的 H，并使 H 的电子云移向 γ 碳原子，增加碳原子的磁屏蔽作用，因而使 γ 碳的 δ 向高场移。此外，当碳原子的取代基体积增大时，如多侧链的基团，亦使碳原子的化学位移增大，这一点亦与氢的化学位移相似。

（3）介质的影响　溶液的浓度及不同的溶剂可能影响碳的 δ 值变化达 10，特别是有氢键效应的溶剂及化合物，这种影响更大些。溶液的 pH 值变化，对可离解的基团，如酸、胺、酚、氨基酸等，α 碳因电效应与诱导效应相互抵消，化学位移影响不大，β 碳因受电场效应较大，故其 δ 值向低场移，γ 碳受电场影响不大位移不明显。各类基团的 δc 化学位移，如烷烃、烯烃、芳烃、羰基化合物等的化学位移皆有一些经验的公式和常数，供分子中碳的位移作理论预测与解释用。一些基团的化学位移数据见附表三，查图表的方法比计算法方使，使用较多。

3. 碳谱解析的一般程序

（1）谱图中有效峰的识别　首先识别谱图中与样品分子结构无关的一些峰，如溶剂峰、杂质峰等。含碳的氘代溶剂在碳谱中皆有峰，且大多数是多重峰，如 $CDCl_3$ 溶剂峰为 δ77.0 处 D（$I=1$）使 ^{13}C 裂分数目为（$2\times I+1=3$）三重峰。同理，氘代甲醇溶剂将在 δ49.3 处出现（$2\times3\times I+1=7$）七重峰。由于溶剂皆为小分子，其弛豫时间 T_1 较长，虽然在样品管中的含量较大，但其峰的强度一般不太高。

图中其他意外峰，如折叠峰、杂质峰等，可参考氢谱的经验予以识别。峰强度过大有可能是意外引入的杂质峰；谱宽取的不够时，可能出现低场区的折叠峰，特别是季碳峰的折叠；有时也会出现碳峰数比预想的要少的情况，这可能是由于季碳原子的丢失或结构中出现环境完全对称的结构单元引起峰的重叠造成的。实验参数中每次脉冲倾角过大，两次脉冲间隔时间不够充分时，即便是长时间累加也会出现季碳丢失的现象。倾角过小，延迟时间过长，又会损失测定的灵

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

Decoupling With Suppressed NOE） 这种方法是把两次脉冲间的延迟时间延长到 $t_R > 5T_1$，而去耦时间控制很短，在 NOE 刚产生时即终止。此时全去耦的碳谱受 NOE 影响较小，给出碳的谱线强度，基本上与碳原子的数目成正比，由此提供碳原子的定量信息。

（5）综合上述碳谱数据，结合氢谱数据，将各种结构单元组合成可能的结构式，再参考质谱、元素分析给出的元素组成及分子量信息，选出其中合理的结构，最后查寻标准谱图，作出最终的结论。

（四）二维核磁共振谱

1. 概述

早在 1971 年，Jeener 首次提出二维核磁共振谱（2D-NMR）的方法，4 年后 R.R.Ernst 实现了第一个 2D-NMR 实验，并立即显示出它在结构分析中巨大的潜力，为化学和生命科学研究中的结构分析揭开了一个崭新的天地。

二维 NMR 方法的提出和脉冲序列的设计，虽然是波谱学家的贡献，并涉及较多的波谱物理学和数学的知识，对化学工作者感到陌生，但是将它应用在化学领域中，给出的结果却很直观和很容易理解。对于有机结构分析工作者，并不一定要去了解波谱学的全部理论和脉冲序列的设计与计算，只要掌握一般的^{1}H 和^{13}C-NMR 一维谱学的基本知识，充分理解和应用 2D-NMR 的谱图作结构解析，并不是很困难的事情，所以本文将避开 2D-NMR 方法学的物理与数学背景，仅从给出的谱图入手，学习与掌握 2D-NMR 的知识。特别是对大多数从事有机结构分析的化学家，不一定拥有高场的 NMR 仪器，或并不需要直接操作仪器，对许多实验条件相关的参数也可以不去深究，只需要判断谱图是否可靠以及正确辨别图中各峰的信号。

此外还应强调的一点是，在使用 NMR 数据作结构解析时，通常是在一维的^{1}H 和^{13}C 谱分析的基础上，提出一些结构的设想，然后再用二维谱去验证这种设想的正确性。这种解析结构的程序是合理的。但是绝不应固守一维 NMR 的设想，因为 2D-NMR 给出的数据比一维数据可靠性要大得多。例如 COSY 谱中出现的交叉峰，是表示两个基团的耦合连接关系的“确证”，而不是一维图中各种推测的“可

能性”。

虽然2D-NMR技术提供的信息非常有效，但是与一维NMR实验相比，它需要占用较多的仪器工作时间，如果样品量小或浓度不够大时，完成一个2D-NMR实验，可能需要几个小时以上的工作时间。因此，如果一维NMR数据对结构解析已经足够时，并不一定都要进行2D-NMR实验。在花样众多的2D-NMR实验中，也只能根据结构分析的需要，安排必要的2D实验，而不应盲目的追求更多的2D新技术，这对节约实验的时间和开支都是十分重要的，所以充分了解各种2D方法的特点及功能，以便安排最少的实验，获取最有效的NMR结构信息。

常规的氢谱和碳谱是由脉冲自由衰减信号（亦称时强谱）经FT变换成频率与峰强度的函数（亦称频强谱）。这种只有一个频率变量的NMR图，通称为一维NMR谱。即使引入其他一些实验参数，如时间、浓度、温度等，一张NMR谱图中包含频率、浓度（温度）和强度三个变量信息，在NMR领域中仍定义为一维NMR谱。NMR技术中的2D谱，是特指在一张NMR谱图引入两个频率变量，即X-Y轴两个坐标方向皆为频率变量，并由此两个频率相互关联给出交叉信号，并用等高线来表示交叉信号的强度图。2D谱的获得是在一次实验中通过改变脉冲序列的方法，引入两个时间变量，经两次FT变换后，得到两个独立的频率变量及耦合产生的交叉信息。常见的2D-NMR谱可分成两类，一类是X-Y两个坐标皆为化学位移信息（δ），称为位移相关二维谱（δ-δ），以氢和碳核为例，可分成：同核^{1}H-^{1}H相关图，又称^{1}H,^{1}H-COSY谱，异核位移相关^{1}H,^{13}C-COSY谱，和^{13}C,^{13}C-COSY谱等三种，这是结构分析中最有用的三种信息。另一类2D谱是耦合常数与化学位移的相关谱，即J-δ谱，主要用于氢核的耦合常数的测定，又称J分辨谱。其应用范围及在结构分析中的作用远比前一类方法要小。本节将重点介绍常用的位移相关谱特点及应用。

文献中有关二维NMR谱的名称，R.Freeman和R.Ernst的提法略有不同，R.Freeman把2D-NMR移为“H的化学位移相关二维

谱”，R.Ernst 简称为“H, H-COSY”，即“H, H-correlated spectroscopy”的缩写，后种名称应用更为普遍些。

2. H,H-COSY 谱

H,H-COSY 谱是二维 NMR 技术中最重要的一种。谱图中的二维坐标皆为 H 的化学位移。对角线外的峰为分子中 H 原子的相关交叉峰。图 3-43 是苯并异喹诺酮的 H，H-COSY 图，低场 δ 8.44 是羰基相邻的 H-8 的峰；由水平方向 δ 8.08，7.62，7.48 可见三个交叉峰，依次为 H-5，H-6 和 H-7 的交叉峰；δ 8.08 处为两个不等价质子

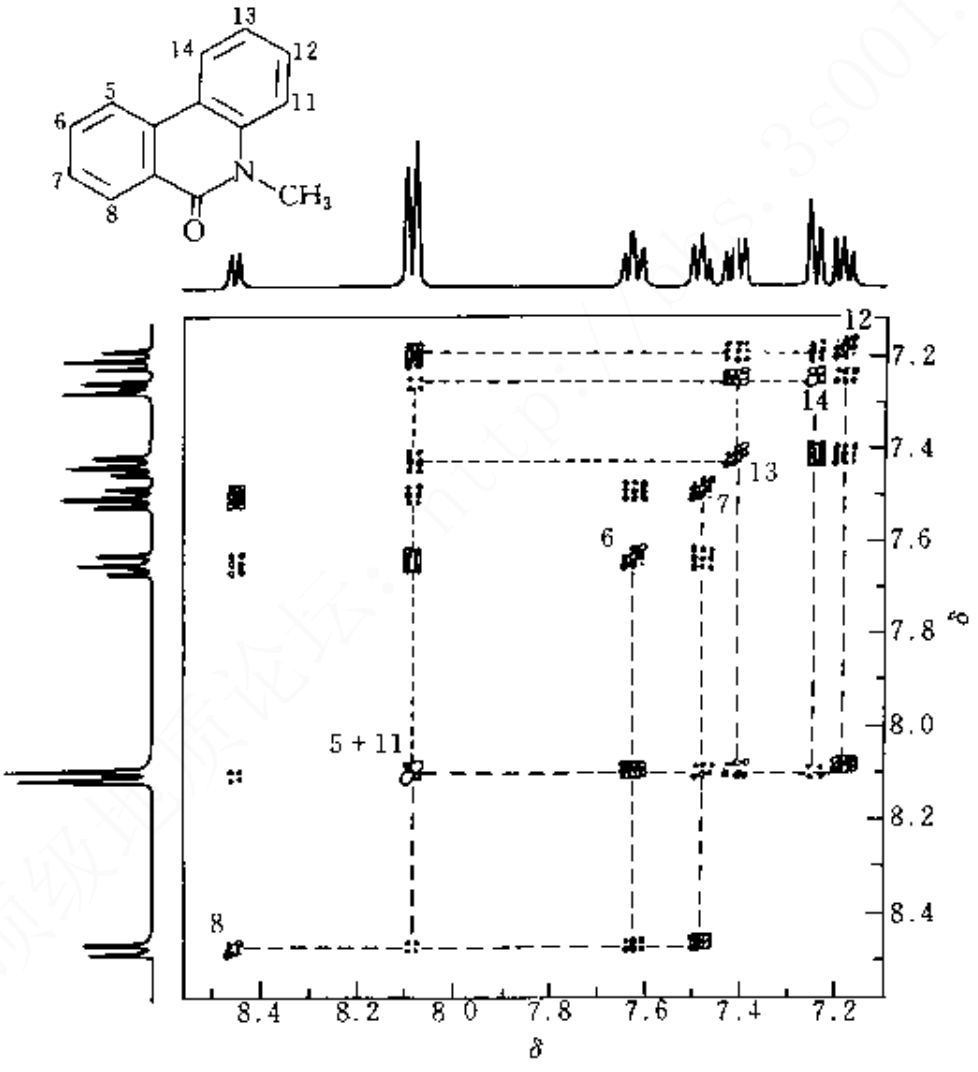


图 3-43　苯并异喹诺酮的H,H-COSY图（仅显示芳烃氢）

的双重峰；其中一个为与 H-5 相关的 H-6，H-7，H-8 的峰，另一个为与 H-11 相关的 H-13，H-14 和 H-12 的峰；此外从交叉峰的形状和

数目还可给出耦合裂分的信息；如用双量子滤波谱或相敏 COSY 谱，可求出各峰的耦合常数。由接力H,H-COSY 谱，还可给出不直接相关氢的信息。

3. 异核位移相关二维谱（H,C-COSY 谱）

H,C-COSY 谱是^{1}H 的化学位移与^{13}C 的化学位移相关联的二维谱图，它与H,H-COSY 谱是结构解析中最重要的两种二维实验方法，它给出分子中碳原子骨架及连接氢的数目和近邻基团的关系等重要结构信息。远程 C、H 耦合的 COLOC 谱和异核接力相干转移谱（RCT）亦属于异核位移相关二维谱中的特殊类型。

在结构解析中，通常先由H,H-COSY 找出全部氢的归属及交叉关系，再由H,C-COSY 谱进一步找出 H 与 C 的连接关系和对 C 原子作出正确的归属。一些结构较简单的分子仅由这两种二维方法即可推出其化学结构。即使复杂的结构，通常也从这两个谱的分析入手，逐个推测出各种结构单元及各官能团之间的关系，必要时再用接力相关谱和远程相关谱确认分子的全部结构。

与H,H-COSY 谱相比，由于^{13}C 谱的位移宽，在H,C-COSY 谱中很少出现峰的重叠，因此很容易识别在 H 谱中重叠峰的信号。图 3-44 为一种金刚烷类药物的H,C-COSY 谱，分子中C,H 的归属清楚地标在图谱中。

4. 异核远程位移相关谱（COLOC）

H，C-COSY 实验仅给出一键^{1}J 耦合信息，如果分子中含有季碳原子，在H,H-COSY 和 H，C-COSY 谱中，皆不出现直接耦合的交叉峰，因此碳原子连接的骨架信息就中断了。远程耦合相关谱（correlation spectroscopy via long-range coupling COLOC）则是利用延长脉冲的延迟时间，获取二键、三键（^{2}J、^{3}J）远程异核位移相关峰，给出碳原子的骨架信息。例如 H*-C-C*（甚至 H*-C-C-C*）的连接信息，所以远程位移相关对结构推测是很有效的核磁技术。图 3-45 为香草醛的 COLOC 谱，图中出现一键耦合峰（用圆圈标志的峰），如 2，5，6，7 位上的氢；图中同时出现一些三键耦合峰，如 C_1-H_5，C_2-H_7，C_3-H_5，C_4-H_6 和 C_7-H_6 等的交叉峰；由 C_3 与 OCH_3 有强的耦

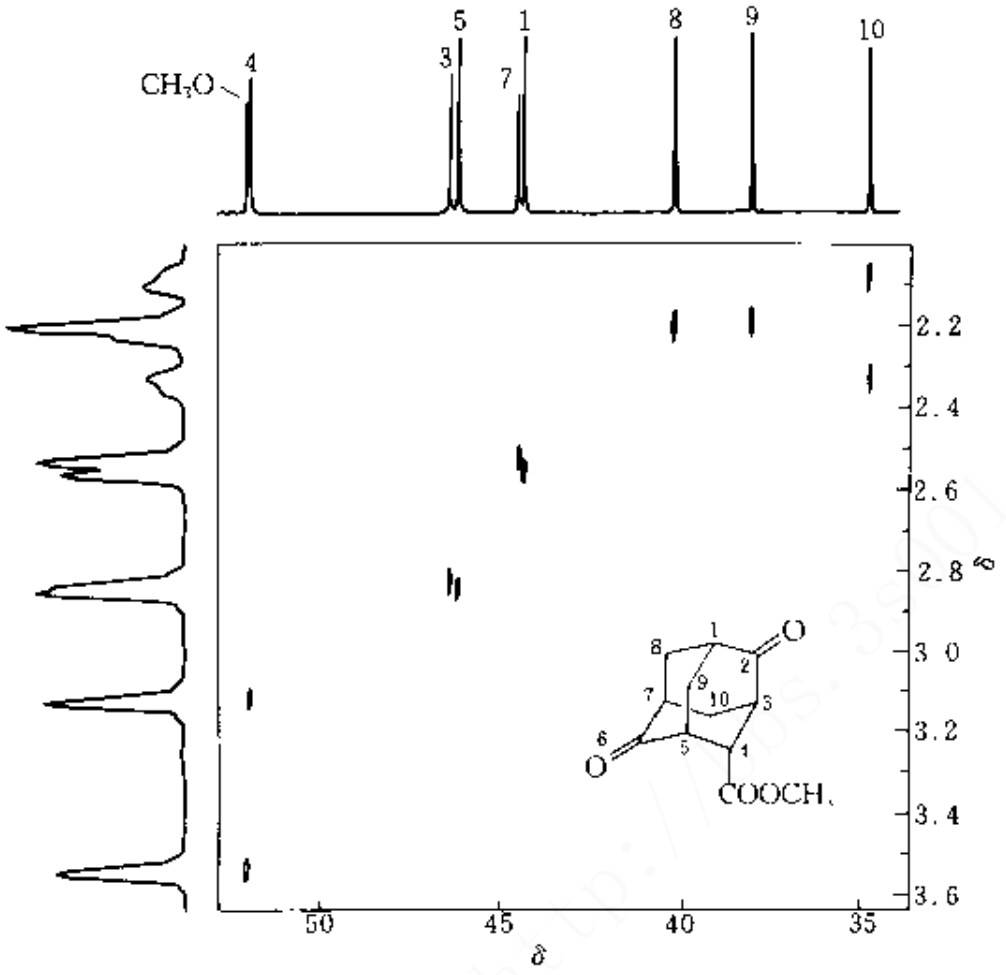


图 3-44　一种金刚烷药物的H,C-COSY

合峰，表明 OCH_3 接在 C_3 上。

5．同核全相关谱（total correlation spectroscopy，TOCSY）

这是提供分子空间构型中远程相关信息有效的方法，给出完整的同核接力相干转移信息和分子中原子的连接顺序。最早由 Hartmann 和 Hahn 提出，又称 HOHAHA 谱（Homonuclear Hartmann and Hahn)。图 3-46 为马钱子碱的 2D-TOCSY 谱，图中清楚的标出一些远程相关信息。

6．多重选择激发与脉冲梯度场技术

选择性去耦实验和多种 2D-NMR 光谱提供丰富、准确的结构信息，已成为化学家在结构分析时最有力的工具。但是为了获取各种 2D 谱图通常需要数小时，甚至几十小时的实验时间，长时间占用一

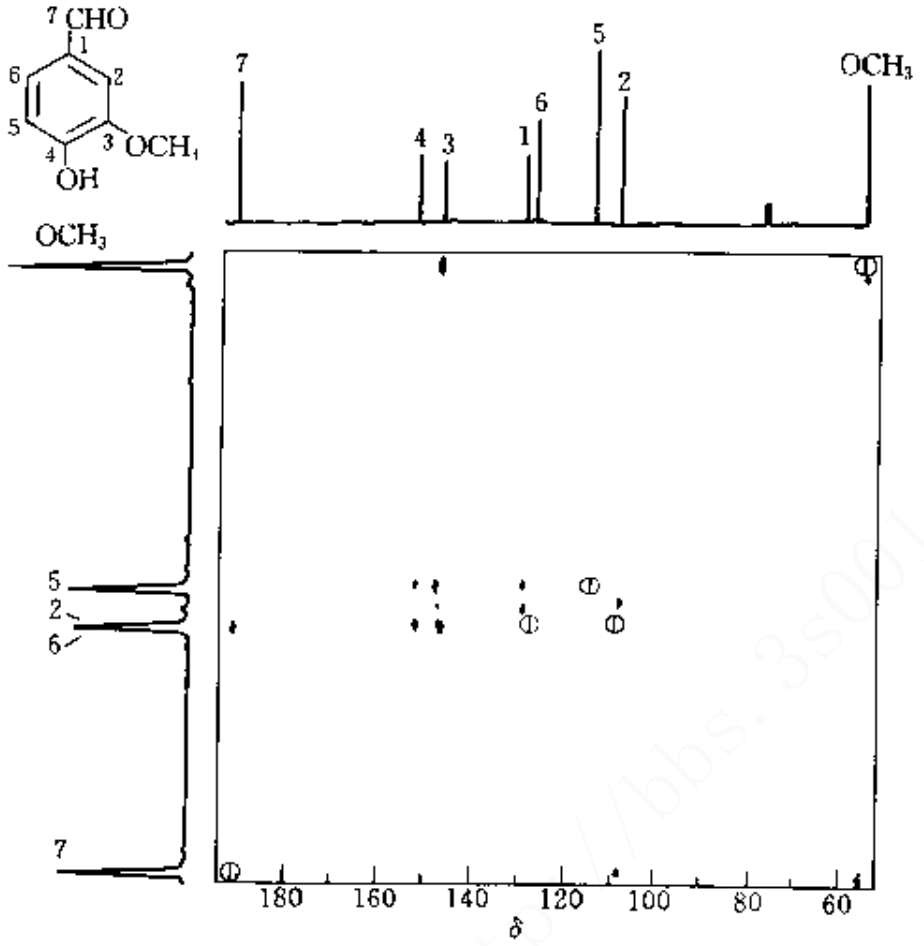


图 3-45　香草醛的 COLOC 谱

台价格昂贵的实验仪器，显然是很不经济的。为此波谱学家最新推出两种可大大缩短实验周期的新技术，即多重选择激发（multiple selective excitation）和梯度场波谱技术（gradient spectroscopy，GRASP）。

多重选择激发是利用长时间（ms）低功率高斯形射频脉冲取代通常的短时间（μs）高功率矩形脉冲，来激发光谱图中谱线很紧密的某一个共振峰，不干扰邻近的共振峰，此时图中只出现与此共振峰直接耦合相关的峰，其他峰则不出现，因此可依次准确给出各种峰之间的相关信息。图 3-47 为三个氨基酸的环肽（L-Pro-L-Pro-L-Thz）选择激发 NMR 图，图（b）中分别为图（a）中相应的共振谱线选择激发区域的放大图，可以使谱图的相关归属，变得一目了然。

脉冲梯度场技术是快速获取 2D 信息的最新 NMR 技术，由于它消除了相循环所耗费的时间，可把几十个小时完成的一些 2D-NMR

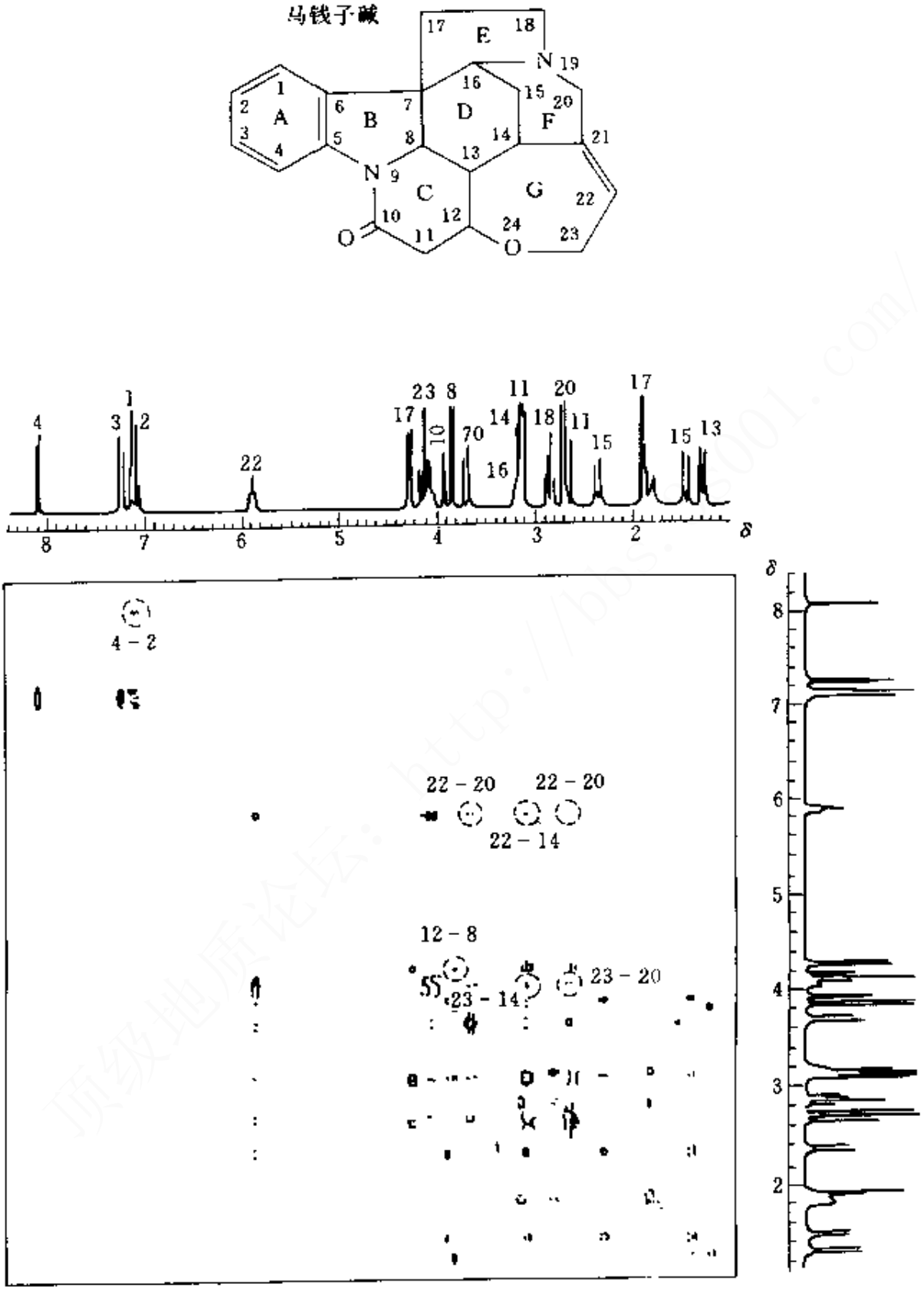


图 3-46　马钱子碱的 2D-TOCSY 谱

实验，缩短在数分钟内完成，同时可以降低 T_1 噪声和提高谱图的 S/N 值。这对获取长程质子相关和空间相关的 2D 图，是非常方便的。

7．2D-COSY 谱解析中应注意的几个问题

（1）交叉峰的消失　在 2D 实验中有时也可能丢失结构中存在的耦合交叉峰，其原因之一是核间的耦合常数太小，因耦合相关信号随 J 值减小而降低，交叉峰强度亦降低；二是实验参数选择不当，如采用 Sinebell 窗函数，可能损失处于化学交换状态的核（NH，OH 等）之间的耦合信息；当分子中 T_1 范围太宽时，脉冲间隔太快，T_1 较长的核可能未达到充分的弛豫，使信号变弱甚至丢失，所以通常在 2D 实验中选取小的脉冲倾角（$<45°$）和较长的脉冲延迟时间（$>2s$），以避免不适当的 FID 信号截尾，使某些弱的交叉峰消失。

（2）2D 谱中的噪声　各种电信号的热噪声，通过多次累加可使信号峰强度提高 $\sqrt{N}$ 倍。NMR 中来自频率发生器的相位误差，脉冲序列稳态失调，发射和接受器的热噪声，统称 T_1 噪声，出现在 2D 谱中平行于 F_1 轴的一条状谱带，强度正比于信号峰的强度。2D 图中溶剂峰和某些强峰常伴随有较强的 T_1 噪声峰，对 2D 谱中一些有用的信号形成严重的干扰。完全消除 T_1 噪声是很困难的。良好的场-频联锁系统，稳定的磁场和环境条件，多次累加使噪声平均化和梯度场技术等，可有效地降低 T_1 噪声。

（3）对称操作与假峰的防止　在 2D-COSY 谱中，经常出现不对称的 T_1 噪声信号，可能淹没有数的信息，特别是溶剂峰出现强的 T_1 噪声，经过“对称性”操作处理，无对称性的 T_1 噪声和轴峰被很大的抑制了，提高了 2D-COSY 中有效交叉峰的信号强度，但是对称性处理仍不能消除因射频脉冲系统的误差产生的假峰，如脉冲倾倒角的不准确性、射频场的不均匀性和旋转边带、射频相位误差等产生的假峰。同时对称性处理也可能丢失弱的相关峰，并产生新的假峰。

8．NMR 在结构分析中应用示例

在 NMR 的结构分析中通常先获取一维 H，C 谱的全部信息并作出所有的 H，C 归属和组合成一些可能的结构单元，再通过 2D 谱找出各种结构单元的连接关系，组装成一些可能的结构，这种过程颇像

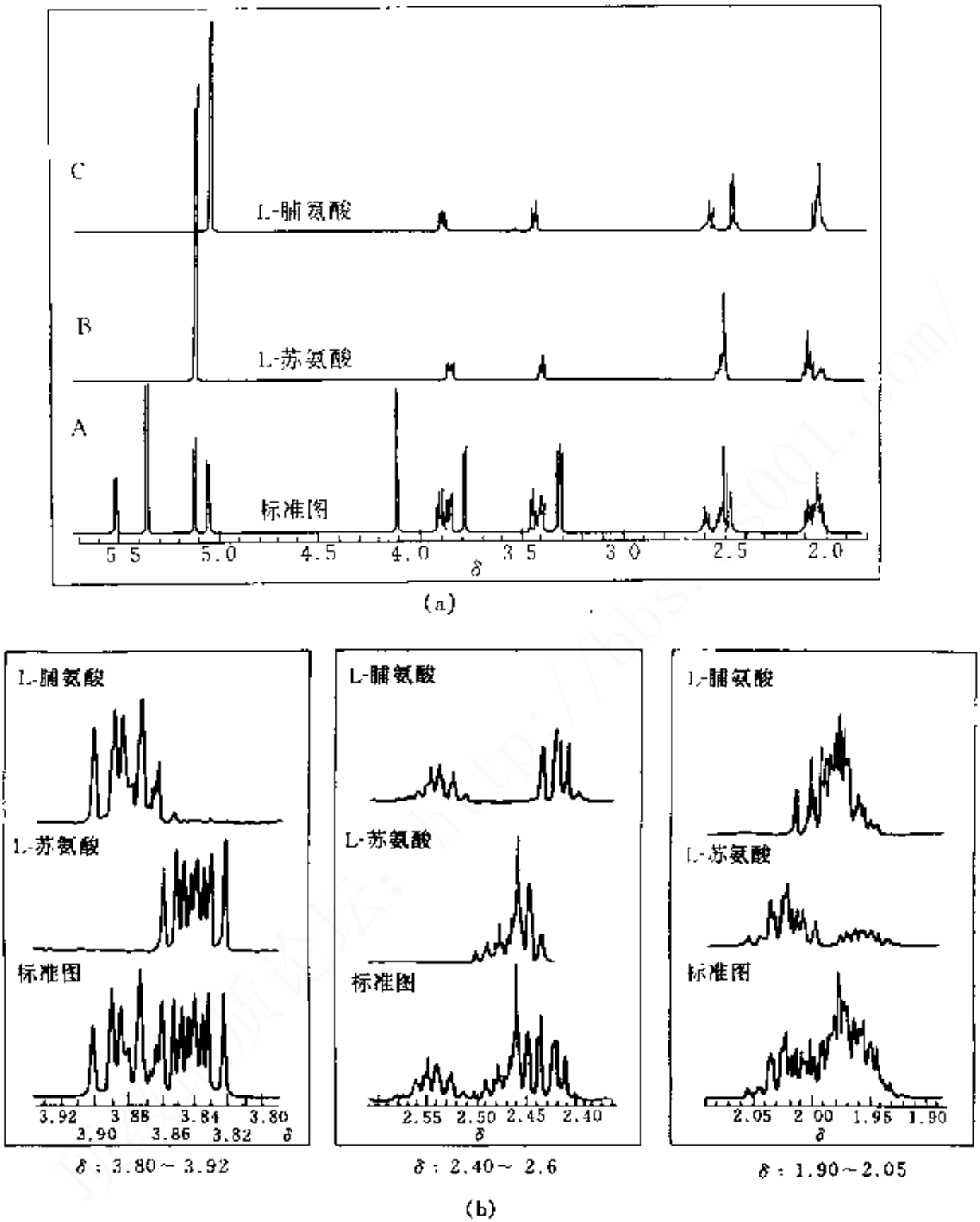


图 3-47　三个氨基酸的环肽（L-Pro-L-Pro-L-Thz）选择激发 NMR 图
（a）三个氨基酸的环肽（L-Pro-L-Pro-L-Thz）的 H-NMR 谱和 L-Prolinel 和 2 的一维选择激发 TOCSY 谱；（b）图（a）的局部峰的放大图

拼图案的游戏一样，所以可把 NMR 技术比拟为分子结构分析的总组装师。下面是用 NMR 作结构分析的程序。

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

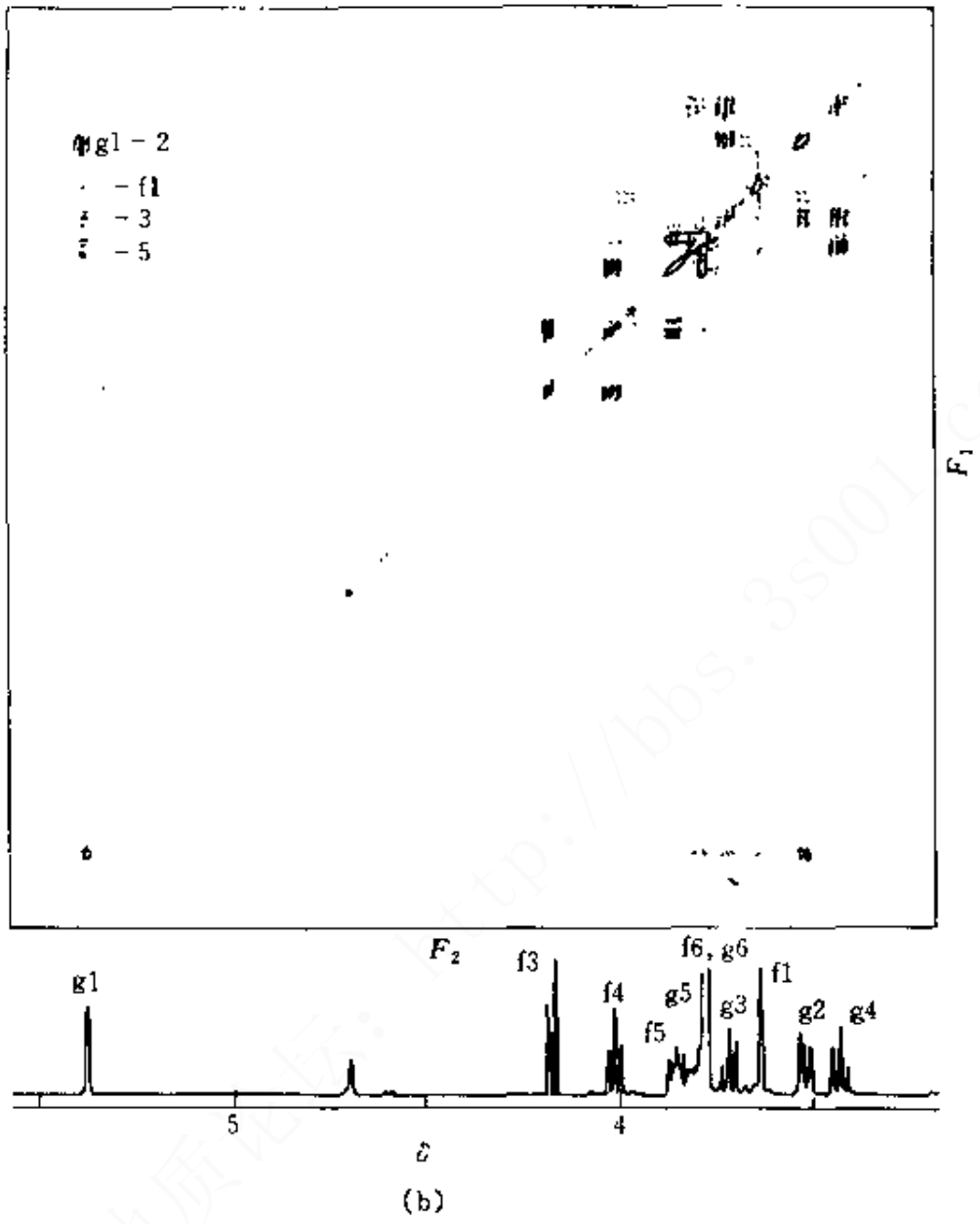


图 3-48　蔗糖的 H-NMR 谱（a）和 H，H-COSY 谱（b）

G—葡萄糖；F—果糖

外，其他 H 原子的峰都相互分离并可准确归属。糖中的—OH 基因与溶剂 D_2O 交换消失在 δ4.8 的 HDO 峰中。

图 3-48（b）为 H，H-COSY 谱，可清楚地辨认各 H 的相关峰，但 g5～f5，g6～f6 位移相近，分辨不好。意外的是图中还出现 g1 与 g3，g5，f1 等远程相距 4～5 键的耦合相关信息。

图 3-49 为蔗糖的 H，H-COSY 局部放大图，各氢原子间的关系

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

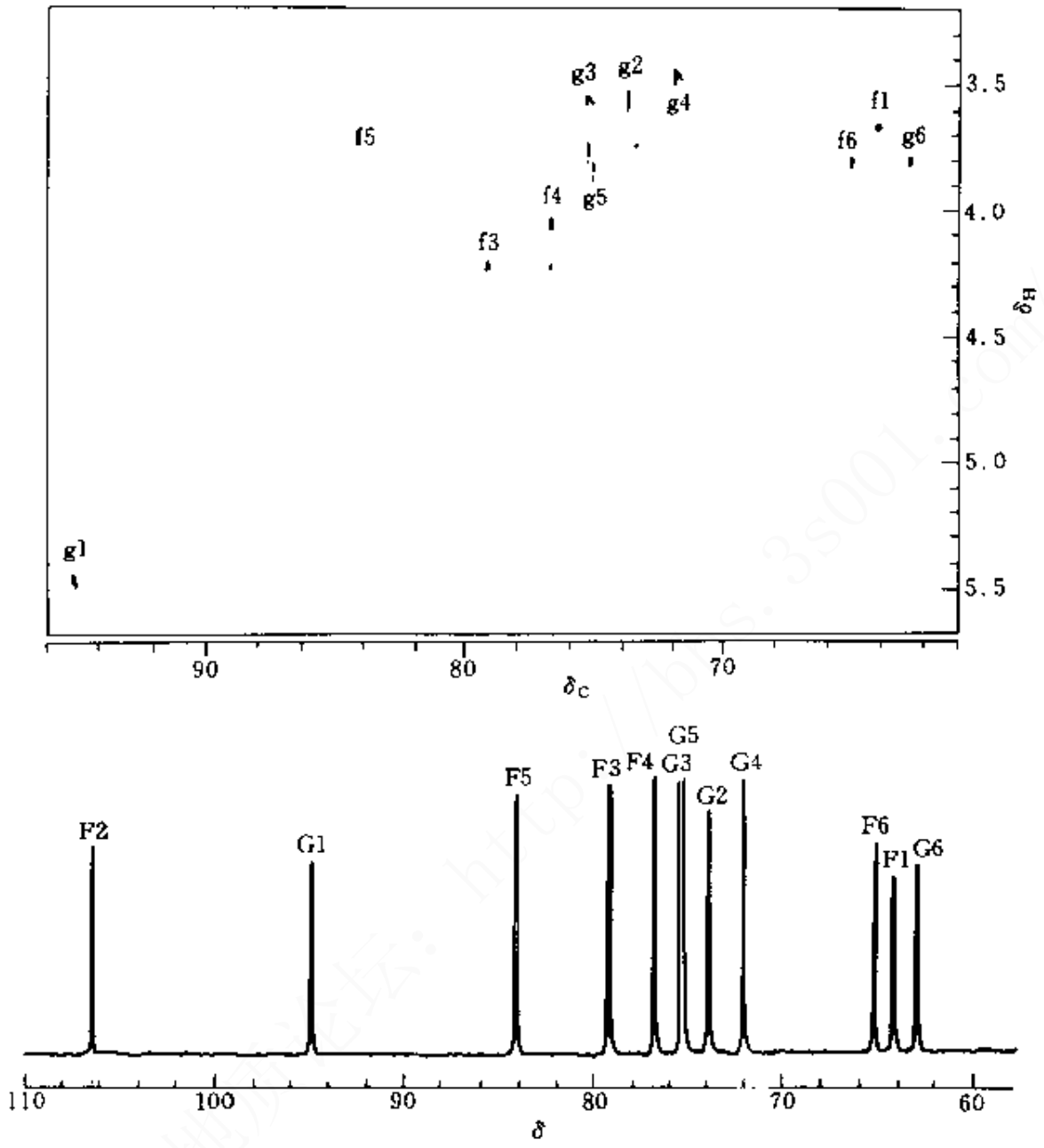


图 3-50　蔗糖的 C 谱和 H，C-COSY 图

短，提高分析方法的灵敏度和准确度，获得两类方法单独使用时不具备的功能。因此许多分析化学家多年来一直致力于研究和发展联机分析法，其中最成功的是 GC-MS 联用和 GC/FTIR 分析。HPLC 法与 MS 的联用，近期也有较大的进展，ESI-MS/MS^n，LC-APCI-MS/MS^n 已实现商品化。LC/NMR 也接近实用阶段。

（一）GC/MS 联用

这是各种联用方法中，应用最广泛的一种分析方法。早期的 GC

与 MS 联用使用填充柱气相色谱，由于柱子中载气的流量大，色谱柱的出口处仍有几百个 Pa 的柱后压（1atm＝101.3Pa），而质谱离子源中的常规工作压力，在 10^{-4}～10^{-6}Pa 的高真空范围，因此色谱柱与质谱联用时必须通过一个专用的接口，把过量的载气和样品分流出去。由于填充柱的分离效率不高，柱中的固定液易流失而引起质谱仪的污染和本底提高，所以在毛细管柱气相色谱兴起后，取代了填充柱的地位。毛细管柱的柱径一般为 0.22mm，载气流量大大下降，一般只有 1～3ml/min，可以实现毛细管柱与质谱的直接联用。目前常用的毛细管柱与质谱仪的联接有分流式和不分流式两种进样方式。分流式是在毛细管的出口处，通过一个限流三通阀，将部分载气与样品引入质谱仪中，其余部分放空，避免过量的样品进入质谱仪引起质谱离子源的污染。但是采用分流操作，引入质谱中的样品只有几十分之一，所以灵敏度下降，对微量组分的检测不利，为此对微量组分分析时可采用不分流进样，直接把毛细管柱与质谱连接，灵敏度比分流式高十多倍。由于毛细管柱出口直接处于离子源的真空室中，载气线速变化较大，引起柱效下降约 50%。一般的 GC/MS 仪器同时具备这两种操作方式，可根据分离情形与样品中备组分的含量而随意选择。由于 GC 与 MS 联机时的工作条件与常规的 GC 工作条件不尽相同，在联用实验中，GC 的工作参数仍需探索与选择。

GC/MS 方法提供的信息：

1. 总离子流色谱图（total ion current chromatogram，TIC）

生成备种质量的碎片离子，经离子光学系统聚焦，在进入质谱的质量分析器前，在离子源与质量分析器之间，加入一个总离子流检测器，收集部分离子的信号，经计算机处理，再现对应于色谱中每个峰的信号，称为总离子流色谱图（TIC）。对 TIC 图中的每个峰，可同时给出对应的质谱碎片峰图，由此可推测每个色谱峰的分子结构组成。在 GC/MS 的 TIC 图中，没有峰出现的地方仍然可收集到质谱图，这是由于仪器本底，如源的污染，色谱柱子的流失物，载气中的杂质等造成的。在低浓度组分的检测与鉴定中，必经注意每个流出峰前后的本底质谱图，必要时应通过计算机扣除每个峰附近的本底后，

给出的信息更为可靠。

TIC图与GC的FID图十分相似，给出各个峰的保留时间、峰高、峰面积，可作为每个峰的定量参数，但是各个峰的响应因子与FID不同。一般TIC的灵敏度比FID高，它对所有的峰都有相近的响应值，是一种通用性检测器，据此对每个峰作出定量分析。图3-51是同一样品的TIC和FID相比较，可见质谱法中的TIC灵敏度比色谱中的FID要高。

影响TIC图的因素有进样量超载、质谱仪本底污染、色谱柱固定液的流失、载气流速的波动等。仪器扫速必须保证每个色谱峰中能有2～3个点取到全质谱图。四极和离子阱质谱仪因结构简单、价格便宜、扫速快，是应用最多的GC/MS联用仪。

2．质量色谱图（mass chromatogram，MC）

在GC/MS联机分析过程中，质谱可对色谱中的每个峰作数次扫描，给出其相应组分的质谱图，通过计算机作数据处理后，可以重排出以一定质荷比的离子强度对应该离子出现的时间（一般也可用扫描序号表示）作图，称为质量色谱图。这种方法的优点是可以得到不同质荷比的离子，对应于不同组分的色谱图，即可对色谱中不同保留时间的峰所含的化合物给予定性鉴别。当色谱峰分离不完全时，还可将该峰中包含不同质荷比的组分给予分离和区别开来。如图3-52是C_{14}～C_{22}正构烷烃的TIC图和MC图，由MC图各峰的质荷比对应TIC图中各个峰，并对TIC图中每个峰作出定性鉴定。

图3-53为TIC图中两个分离不完全的峰A和B。从质量色谱MC中可以看到A组分的碎片有43，71，85，100；B组分的碎片有57，71，85，100。两个化合物为同分异构的饱和烃，由A和B分别生成m/z43和57的质量碎片，可以推测A组分为5-二甲基异庚烷，B组分为4-三甲基异庚烷。

3．重建总离子流图（RTIC）和重建质谱图（RMS）

以质量色谱图MC中每个峰的极大值对不同扫描序号作图，可得到重建总离子流图。这种方法的特点是可消除由于仪器本底，柱子流失物，及色谱峰分高不完全等引起TIC峰的重叠，给出分辨率更高

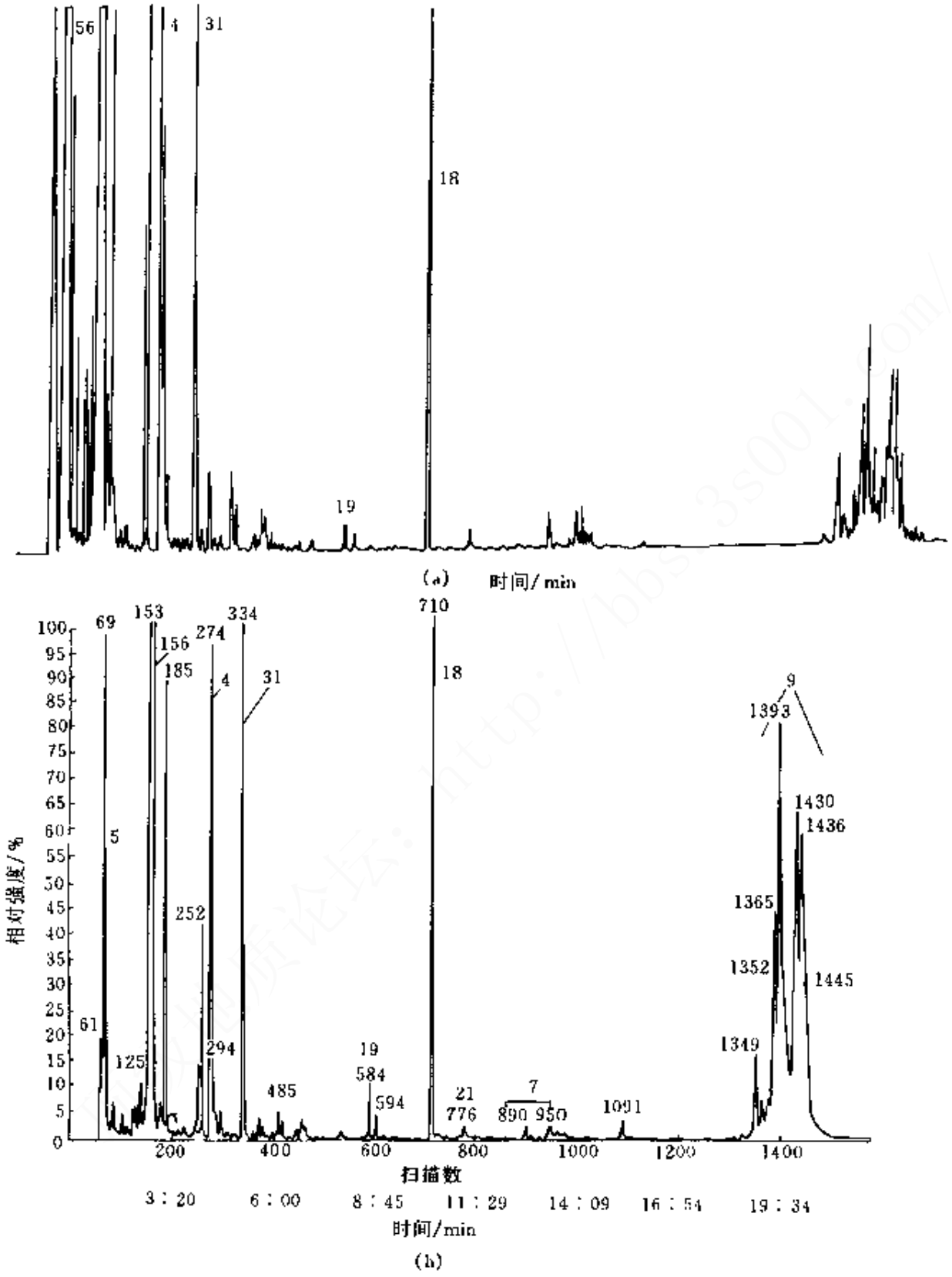


图 3-51　GC/FID 与 GC/MS-TIC 的比较

(a) FID; (b) TIC (峰上标号为加入标样)

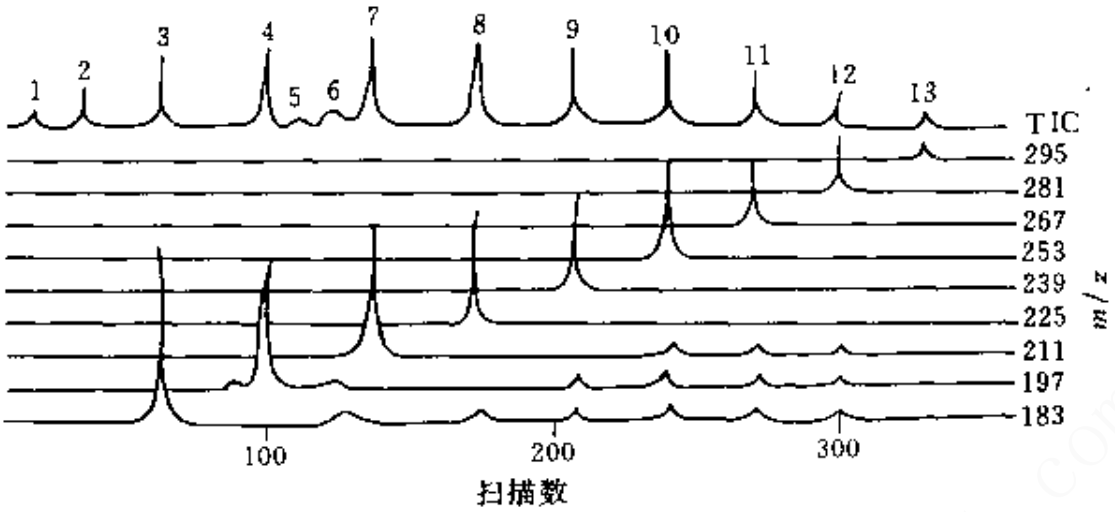


图 3-52　C_{14}～C_{22}烷烃的 TIC 和 MC 图

的总离子流图，图 3-54（a），（b）分别为一种混全醛样品的 TIC 图和 RTIC 图，由图可以看到，在 TIC 图中分离不完全的峰，如 No.692 和 736 两个峰，在 RTIC 图分离成三个不同质量的峰。RTIC 图中每个峰对应的质谱碎片图，称重建质谱图（RMS），由 RMS 图给出的质谱图的“纯度”与可靠性皆有很大提高，图 3-54（c），（d）分别为扫描号为 860 峰的常规 MS 和重建质谱图的比较。由图可以看到，扫描号 860 的峰 TIC 中强度很小，由此得到的正常质谱图（c）的本底噪声与杂峰很多，经过重建后的 RMS 图（d），本底杂峰基本消除，给出的质谱图似“纯”化合物的质谱图。

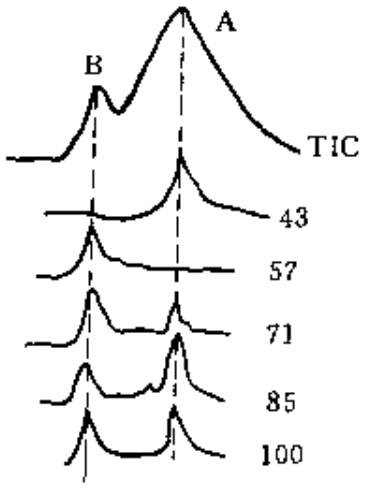


图 3-53　TIC 图中两个分离不完全的峰 A 和 B 的质量色谱图

4．质量碎片图（mass fragment，MF）

这是在质谱分析中应用最多和最重要的数据。在 GC/MS 分析中，由于对样品中每个组分的分子量范围难以准确的预测，通常选择足够宽的质量范围内全扫描，给出的总离子流色谱图（TIC）和每个峰的质量碎片图，包含丰富的结构信息，由此推测或通过谱库检索给出化合物的结构。如扫描质量范围过宽，每次

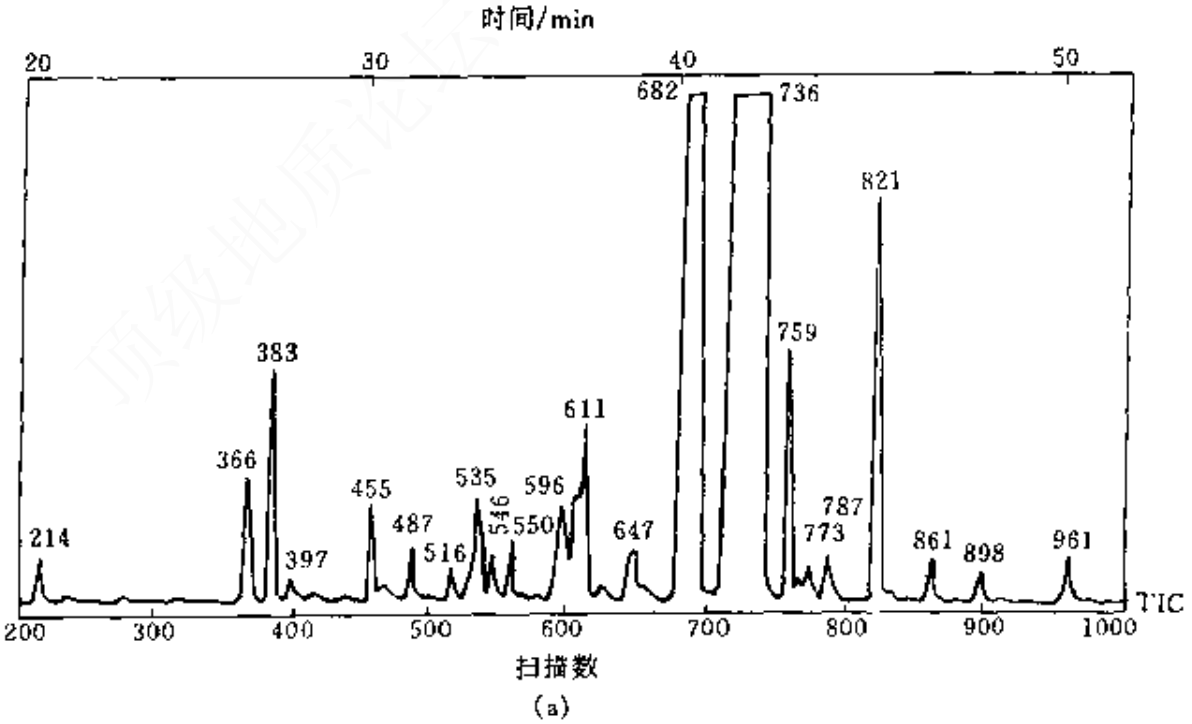
扫描时间太长，平均分配到每个色谱峰上的扫描时间和计算机采样时间都较短，因此给出的 TIC 图强度也较低，对某些含量较小组分可能被“漏掉”而检测不出来。试探进样一次，基本弄清样品中的质量范围，把扫描的质量范围尽量减小到适用的范围。

5. 选择离子检测（selected ion detector，SID）

当对样品中的某些特定的微量组分进行分析时，可把扫描改为选定某一个或几个质量数，这种方法称为选择离子检测（SID）或多离子检测（MID）。通常用设定加速电压的数值来实现。这种方法的灵敏度比 TIC 法提高达 2～3 个数量级，且对色谱分离不完全或未分离的峰，利用其分子量或碎片质量的不同，仍能进行分别测定。由于对每个峰可多次扫描、采样，并由计算机作数据累加平均化，因此减小了质谱分析的误差，可用于定量地检测样品中某些微量成分，灵敏度可达 pg 的水平，在环境监测分析中得到广泛的应用。

（二）GC/FTIR 联用

GC/MS 的联用使混合物的分离与结构分析同时实现，但是当样品中存在同分异构组分或空间构形不同的化合物时，单依靠质谱数据来确定其准确结构是很困难的。红外光谱在结构分析中可提供完整的



(a)

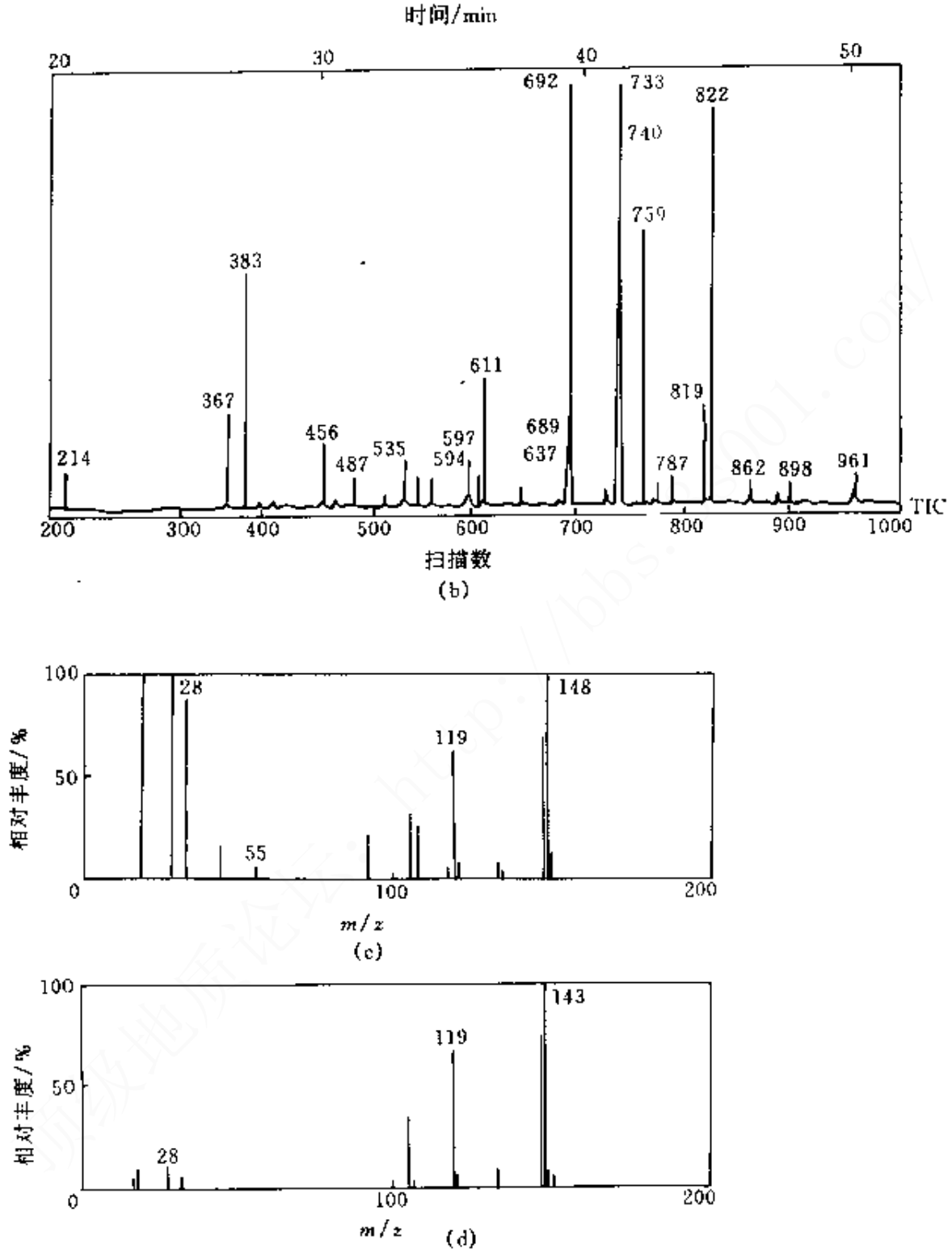


图 3-54　混合醛的 GC/MS 分析

(a) 混合醛的 TIC 图；(b) 混合醛的 RTIC 图；
(c) 860 号峰的 MS 图；(d) 860 号峰的 RMS 图

分子结构信息，特别是对异构体的判别比质谱法要准确得多。普通光

栅式红外光谱仪由于扫描速度慢，灵敏度低，与GC不匹配，所以长时间未能实现GC-IR的联机使用。70年代以来傅里叶红外光谱技术的发展，提供高扫速（4～20次/s，即在1s内可获得数张全谱红外图），高灵敏度（ng级）和高的波数精度（0.01cm^{-1}），特别是80年代以来毛细管色谱与FTIR直接联用技术的成功，使得这一技术取得迅速的发展，并在能源、化工、环保与材料等科学中得到广泛的应用。

1．GC-FTIR接口

包括传输线与光管两部分。传输线是联接GC毛细管出口与FTIR光管之间的金属毛细管，为防止它对样品的吸附及催化分解作用，管内涂以玻璃、石英等惰性材料；传输线应保持比技温稍高的温度，以防止样品在管内的凝集吸附。为减小色谱柱分离后的各组分出现扩散混合，应尽量采用细而短的管线。

光管是FTIR的样品池，是内径1mm，长15～20cm的石英管，管壁内镀金反射层，两端由KBr窗片密封；接近窗口处一端有气体引入口，另一段有引出口，红外光通过一端的KBr窗口入射到光管内壁上，多次反射后从另一KBr窗口引出，经聚焦汇聚到高灵敏度的MCT（汞镉碲）半导体检测器上，收集色谱各馏分的红外光谱信息。为减少色谱峰在管中的扩散引起的分离度降低，尽量减少光管的体积是很重要的。只有色谱峰的半高宽体积V_1等于或大于光管体积V_2时，才能获得最佳分辨率。毛细管柱的峰半高宽体积为$V_1/2=0.1\sim0.3$ml，光管尺寸为15cm×1mm，即V_2（光管）≈0.12ml，两者基本上可以匹配，因此技效一般不会出现大的下降。但因光管与传输线的内径皆大于毛细管内径，因此从毛细管柱出口处出现压力降和载气平均线速降低，也将引起峰的扩散展宽而使分离度下降，为此可在毛细管柱出口添加尾吹气的方法予以改进。通常尾吹气的流速为40～50ml/min，可减少柱分离效率的下降。光管温度对FTIR谱图质量有明显的影响，一般应保持光管温度高于柱子最高工作温度10～30℃，以防止样品在光管中的吸附和凝集污染。但是在300℃以上时可能引起KBr窗片的蒸发、密封材料老化。同时温度升

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

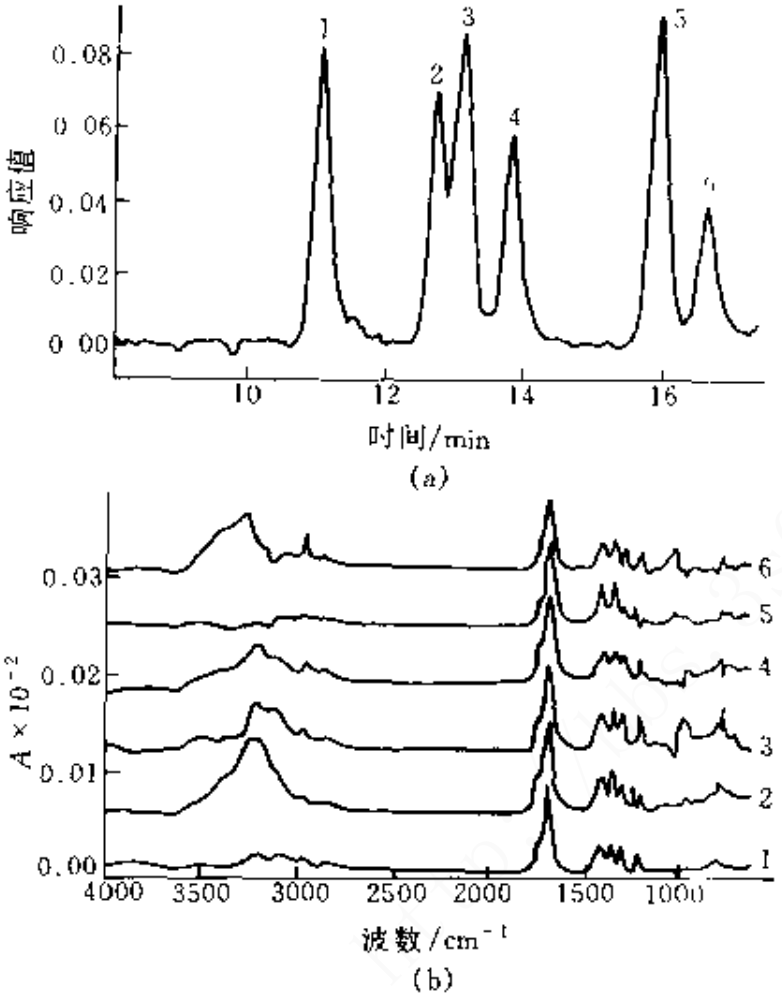


图 3-56 Bio-Rad 的 Tracer GC-FTIR 系统和应用示例

GC 条件：

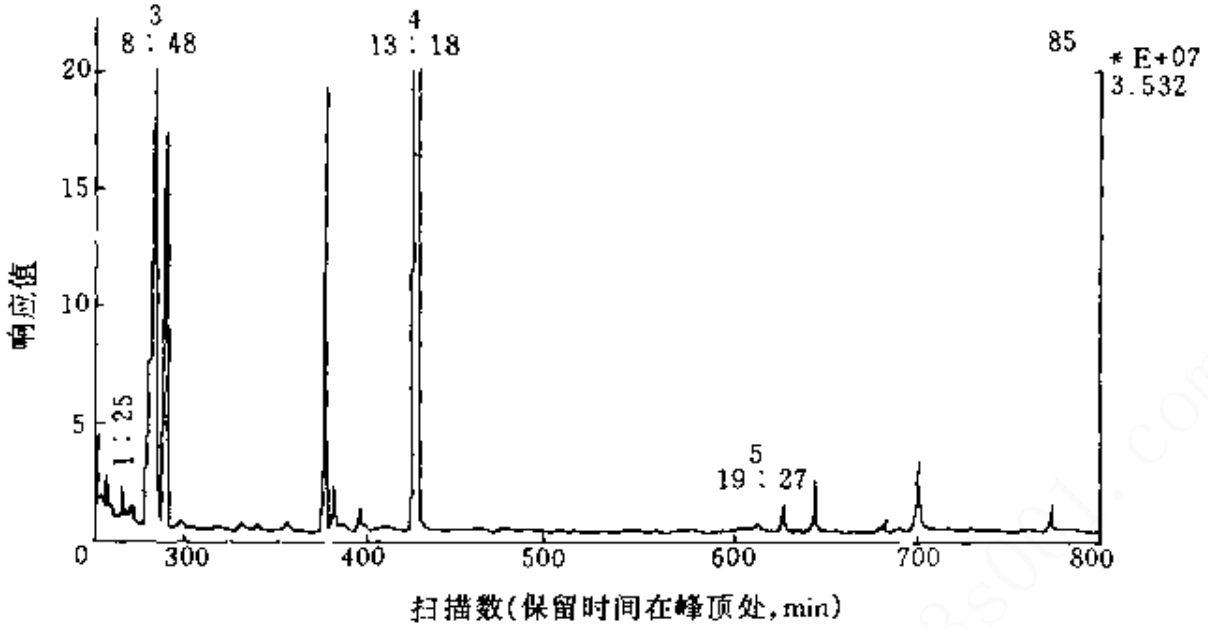
柱：SE-54 29m×0.25mm i.d.（0.25μm 液膜厚）；

进样：1μl，分流比＝1∶30；

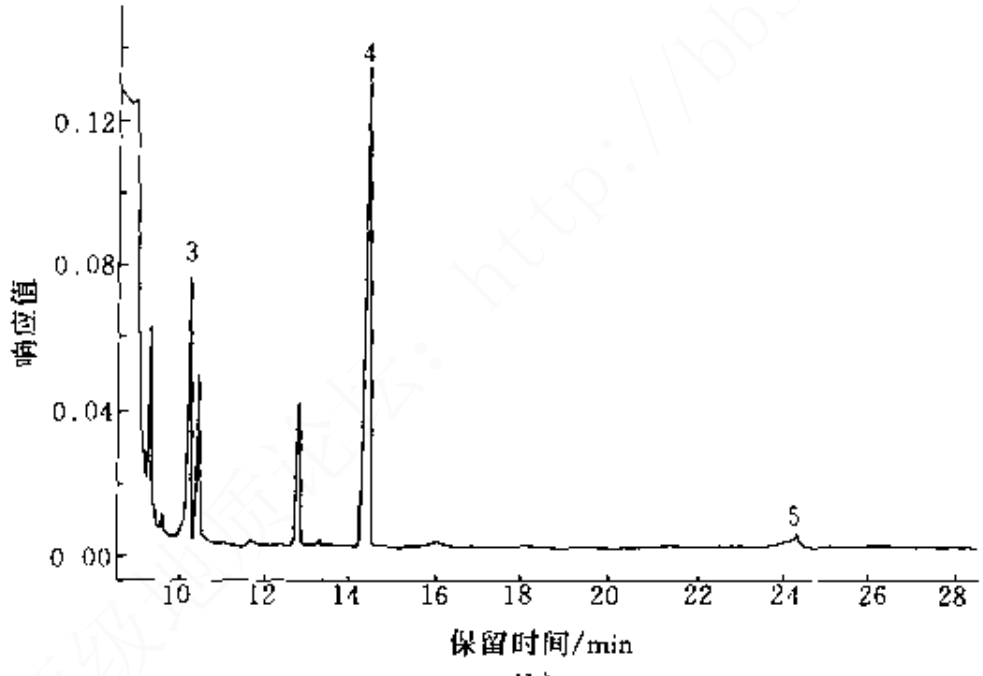
柱温：100℃（3min），10℃/min，升到 250℃；

载气：He，0.7ml/min，尾吹 21ml/min

和 IR 信息。如美国 HP 公司推出的 HP 5970MSD/5965IRD 型的 GC/MS/IR 三机联用仪器，是在 GC 进样后并联两根毛细色谱柱，一根是 6m 长的 HP-5（SE-54）柱，0.1mm i.d.，0.17μm 液膜厚；另一根柱是 7m 长的 HP-5（SE-54），0.32mm i.d.，0.5μm 液膜厚，两根柱的分流比为 1∶10，进样量 150～400ng 之间。图 3-57 为水样中有机毒物污染的 GC/MS 分析总离子流图（a）和 GC/IR 分析的重组红外色谱图（b）。GC/MS 分析进样 1μl，而 GC/IR 分析为浓缩 5 倍后



(a)



(b)

图 3-57　水中污染物的 GC/MS-TIC 图和 GC/IR-RIRC 图

(a) 水中污染物的 GC/MS-TIC 图；(b) 水中污染物的 GC/IR-RIRC 图

进样 5μl，可见 GC/IR 分析比 GC/MS 分析的灵敏度低 2 个数量级。图 3-58～图 3-64 是用 GC/MS/IR 三机联用仪器鉴定一种毒品的混合物得到的分析结果。图 3-58 为 6 种毒品的 TIC 图。图 3-59～图 3-64 分别为咖啡因、美洲酮、可卡因、可待因、乙酰吗啡和海洛因的 IR

和 MS 谱图。经文献谱库检索结果是令人满意的。

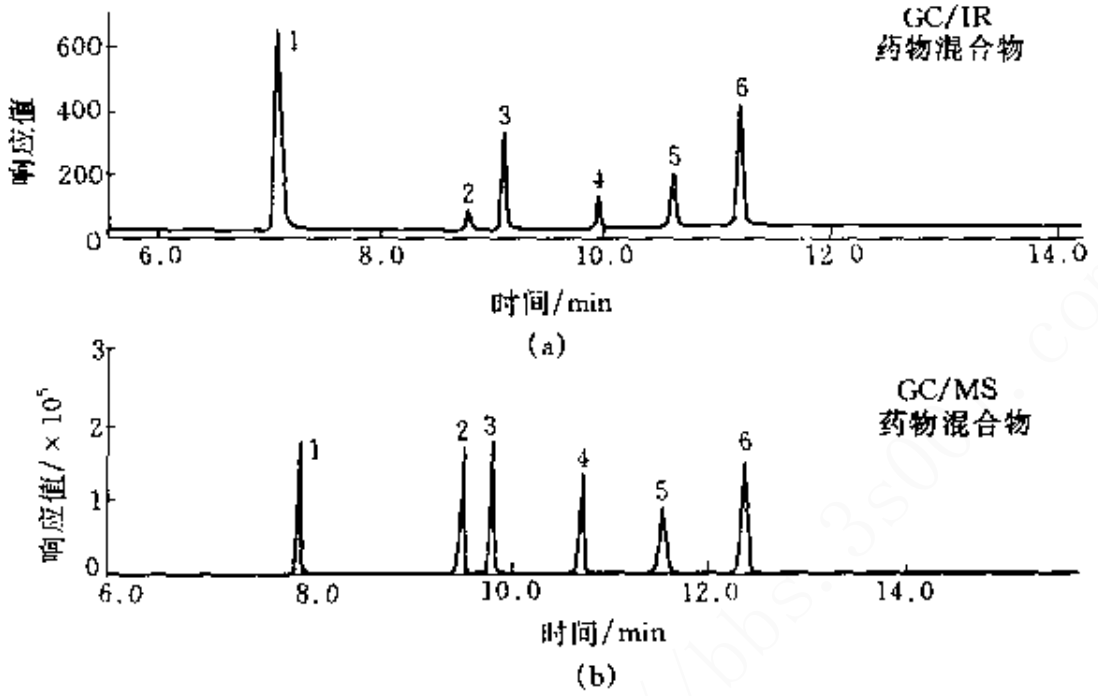


图 3-58　混合毒品的 GC/IR RIRC 图（a）和 GC/MS TIC 图（b）

1—咖啡因；2—美洲酮；3—可卡因；4—可待因；5—乙酰吗啡；6—海洛因

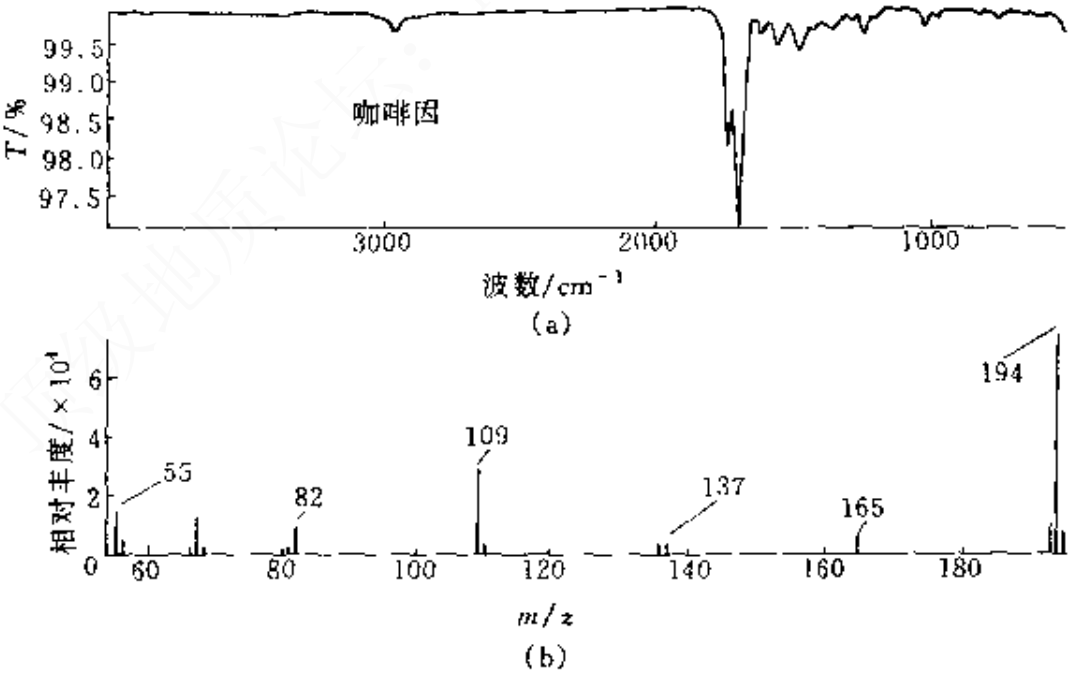


图 3-59　1 号峰—咖啡因的 IR 图（a）和 MS 图（b）

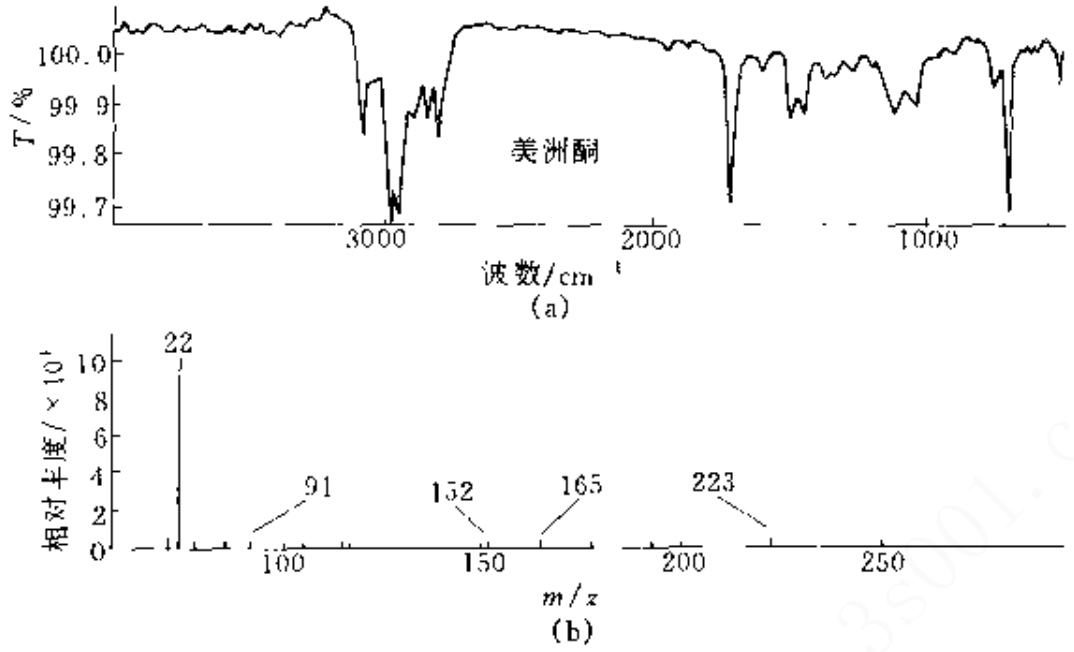


图 3-60　2 号峰—美洲酮的 IR 图（a）和 MS 图（b）

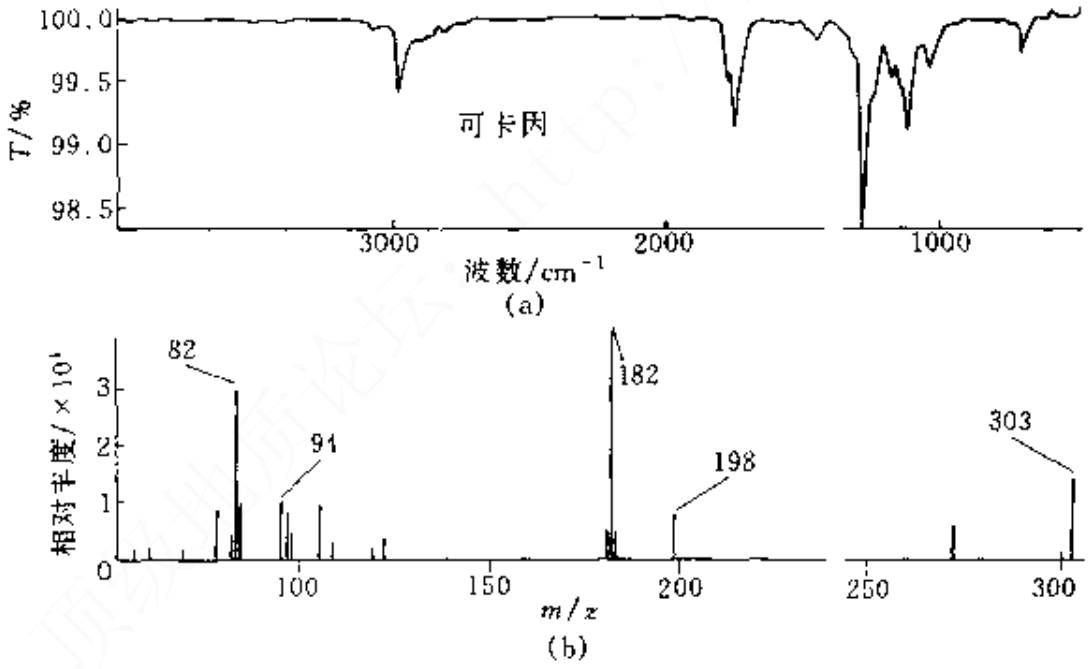


图 3-61　3 号峰—可卡因的 IR 图（a）和 MS 图（b）

（四）LC/MS 联用

GC/MS 法的联用，解决了许多复杂体系样品的定性与定量分析课题，但是由于 GC 法本身的局限性，即只能用于热稳定性好，易挥发的小分子量化合物分析，这类分析课题在有机分析中大约只占

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

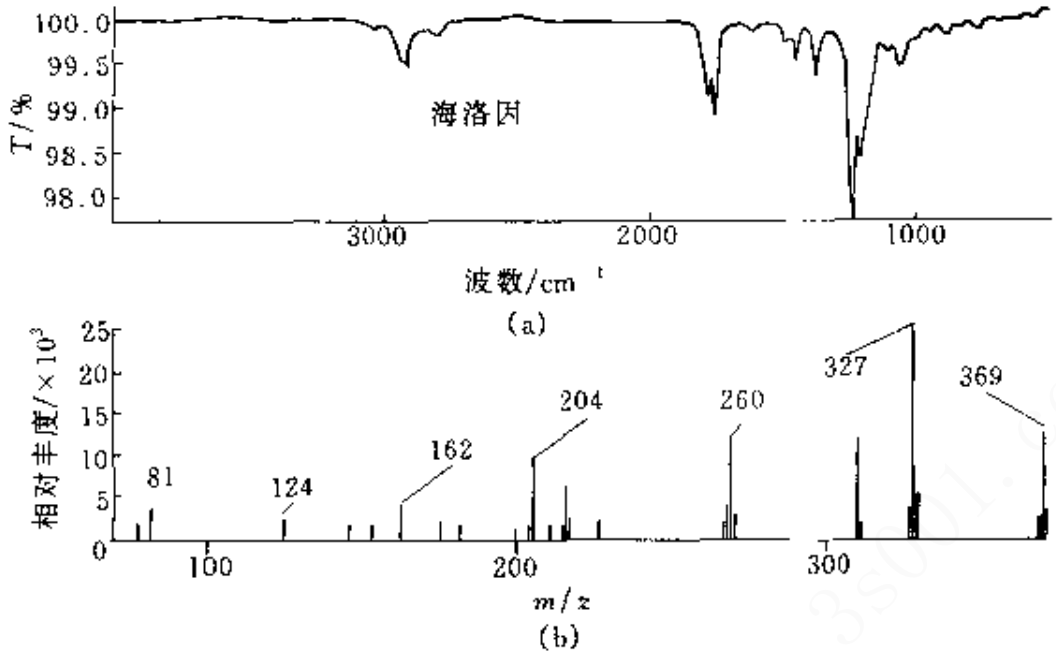


图 3-64　6 号峰—海洛因的 IR 图（a）和 MS 图（b）

的流速 1～3ml/min 高几百倍，这将使质谱离子源的真空度下降到无法正常工作，所以如何分离和除去流动相溶剂成为 LC/MS 联用的关键技术之一；此外，LC 色谱法分离的样品多为极性大、难挥发、大分子量的化合物，如何使这些化合物电离成为离子后引入质谱分析器内，也是一个困难的课题。在 LC 与 MS 联用的接口技术中，先后推出商品化的接口主要有热喷雾，粒子束喷雾和电喷雾等三种，前两种由于设计的缺欠很快被淘汰，大气压电离式的电喷雾接口（APCI）成为目前 LC/MS 连用较理想的接口。

电喷雾接口（electrospray interface，ESI）是 90 年代为生物化学家测定多肽等生化大分子化合物的分子量而设计的新型接口，最大分子量可测到几十万，准确度达 0.01%，灵敏度可到 1pico mole 的纯肽。ESI 接口的基本原理是将样品的溶液从石英毛细管引入 ESI 接口中，在毛细管和电极板之间施加上 8kV 电压，使样品溶液形成高度分散的带电液滴，同时通入干燥的氮气，控制流速 3～5ml/min，温度 360℃，由于压差使样品通过取样孔进入 1mPa 的真空区，带电雾滴中的溶剂进一步蒸发后成为带多电荷的溶质分子，然后通过第二个取样孔而进入质谱分析器中，各种粒子的质荷比被测量并记录下来。

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

表 3-13　一些有机官能团结构与各种图谱之间的关系

主要的部分结构	^{13}C-NMR δ	^{1}H-NMR δ	IR(波数/cm^{-1})	MS(m/z)
CH_3	由位于 0～82 之间的化学位移(q,四重峰)确定,从其位置可有效确定出与其相邻的部分结构,也能知道 CH_3 数	在 0～5 之间,从质子数可确定是 CH_3、CH_2 或 CH,显示出一级图谱时,由分裂谱型和出现的位置,有可能推测出与其相邻部分的结构	1460,1380,特别是 1380 只有 CH_3 的特征吸收谱带,能推断有异丙基,叔丁基,由于相邻官能团的不同会引起吸收谱有一些位移	支链上有甲基时(M-15)
CH_2、CH	可由 0～82 之间的化学位移(t,三重峰)和(d,二重峰)来确定,从其位置在某种程度上能推测与其相邻部分的结构,并可知道有几个 CH_2 和 CH		CH_2 是 1470,由于相邻官能团的不同会有一些位移,难于直接得到 CH 的信息	有 CH_2 则相差 14
季碳原子	由 0～82 间的化学位移(s,单峰)确定,难于推断与其相邻部分的结构	不能得到直接信息	难于得到直接信息	叔丁基(t-C_4H_9)57,41
C═C	82～160 至少需要有 2C 的吸收峰,用 CH_2 = (t)、CH = (d)、C = (s)的组合可确定各种类型。从其位置也能确定出大部分与其相邻的官能团	若有 H,在 4～8,由质子数和自旋-自旋偶合相互作用能推断出各种顺反构型	1650(由于对称性,有时不出现)在 1000～800 可推断出各种构型	R—CH═CH—CH_2^+ 是强的(41,55,69…)

续表

主要的部分结构	^{13}C-NMR δ	^{1}H-NMR δ	IR(波数/cm^{-1})	MS(m/z)
芳香环	82～160(芳杂环～175)有构成碳原子数的吸收峰,由(s)或(d)和吸收峰形状,能推断出取代方式,从其位置也可大致推断出取代基	环上质子 6～8,由^{1}H 数大致能推断出取代基数,从分裂谱型大致能推断出取代基的系统、取代方式	首先看 1600、1500 的吸收谱带,然后用 900～700 能推断出取代类型	有苯环时,出现 77、63、51(39)(分子量增大时,这些峰变小)
C≡C	65～100	若有 H,在 2～3	2260～2100,如果有氢原子,更进一步在 3310～3300 出现吸收谱带	(26)
C=O 羧酸 酯 酰胺 醛 酮	155～225 (s) 160～186 (s) 由相邻碳原于,有进一步确证的可能 (s)155～177 (d) 174～225 (s)	没有直接信息。10～13 在 O—C—R 中与其相邻的烷基质子在 3.6～5 5～8.5 9～10 与其相邻的烷基质子在 2.1～2.65	1850～1650 由附表四的数据,可确定它们属于哪一种	酸 60、74… 酯 酮 R—C≡O^{+} 酰胺 44 醛(M-1) R 若是烷基,则 43,57,71,…其中之一肯定有一个强的(甲酯 74 乙酯 88)
OH NH	没有直接信息;与其相邻的碳原子的吸收峰和烷基碳原子相比,向低磁场位移	在很大范围内出现信号,加入重水后,吸收峰会发生变化	在 3550～3100 很宽范围内有很强的吸收谱带,用 1300～1000,1000～900 能确定出各种醇的类型 3500～3100 有中等强度或强而窄的吸收谱带	$(M-H_2O)^{+}$, ($R-CH_2OH$,31,45…) ($R-CH_2NH_2$,30,44…)

续表

主要的部分结构	^{13}C-NMR δ	^{1}H-NMR δ	IR(波数/cm^{-1})	MS(m/z)
C—O—C	没有直接的信息，与其相邻的碳原子的吸收峰和烷基碳原子相比，向低磁场位移	没有直接的信息，与碳原子相邻的H吸收峰和烷基质子相比，向低磁场位移	烷基醚 1150～1070 芳香族醚 1275～1200，1075～1020	(31，45，…)
C≡N	117～126	没有直接的信息	2275～2215	(M—HCN)$^{+}$ 41，54 等
NO_2	没有直接的信息	没有直接的信息	C—NO_2 1580～1500 1380～1300 O—NO_2 1650～1620 1285～1270 N—NO_2 1630～1550 1300～1250	(46)
含硫官能团	没有直接的信息	除SH外同上	S—H 2590～2550 S═O 1420～1010	32＋R，34＋R
含磷官能团	没有直接的信息	除PH外同上	P—H 2440～2550 P═O，P—O 1350～940	
C—X（卤原子）	20～80，不太有效	没有直接的信息，在某种程度上能确定出 CH_3、CH_2、CH 的位置	有各种吸收谱带，但不太有效	Cl：^{35}Cl：^{37}Cl 是 3∶1 $(a+b)^n$ 系数 Br：^{79}Br：^{81}Br 是 1∶1

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

离子的解析和结构的推测。在得到分子式后，可由此计算分子的不饱和度数，作为选择可能结构的一个重要参数。

3．NMR 分析

当用 IR 和 MS 分析及谱库检索得不到可靠结论时，必须作 NMR 分析。利用核磁得到分子中氢、碳原子的数目和类型，以及由二维数据找到各种氢和碳原子的连接顺序，试装并推测出分子的准确结构。在 NMR 数据中最重要的是一维的氢谱、碳谱、DEPT 谱和二维的 H、H-COSY、H、C-COSY 谱，由此可方便的给出分子中 H、C 原子数目、类型和连接方式。在研究分子中的碳氢原子的准确连接顺序和空间构型时，可采用 TOCSY 谱，接力相关 R-COSY 谱和 NOESY 谱等。

4．推测结构式

综合分析上述谱学数据，推测和组装成可能的结构式；用得到的各种谱学数据检查排除明显不合理的结构，选取谱学数据合理，可靠性大的结构；结合样品的来源、用途、物理常数和性质，纯化过程中的色谱行为，进一步鉴别选取结构的可靠性。

5．结构验证

通过已知结构标准样的各种物理常数，标准数据，标准图谱等对比，判定推测结构的准确度。最后，应由合成、加工和应用性能的检查，对剖析结论的可靠性和完整性，作出最终的结论。

下面以一个实例演示光谱分析的一般程序。

样品：一种白色固体有机物，试由 IR，MS 和 NMR 数据确定其结构。

纯度检查：样品溶于氯仿、丙酮和甲醇，不溶于水和己烷，用硅胶 GF254 TLC 板，氯仿-甲醇（5:1）展开检查为单一斑点的纯品。

结构分析

（1）IR 分析　IR 图 3-66 中除了 1720cm ^{1}的强峰和 2500～3500cm^{-1}的宽峰，表明分子中有— COOH 基团存在外，图中给出其他峰很多，但很难给出更准确的结构信息。

（2）MS 分析 EIMS 和 FDMS 分析　图 3-67 给出化合物的分子量为 206，HRMS 精测质量数为 206.1309，推算其最可能的元素组成为 $C_{13}H_{18}O_2$（理论值为 206.1296，与测定值的偏差为 0.1mu）；此

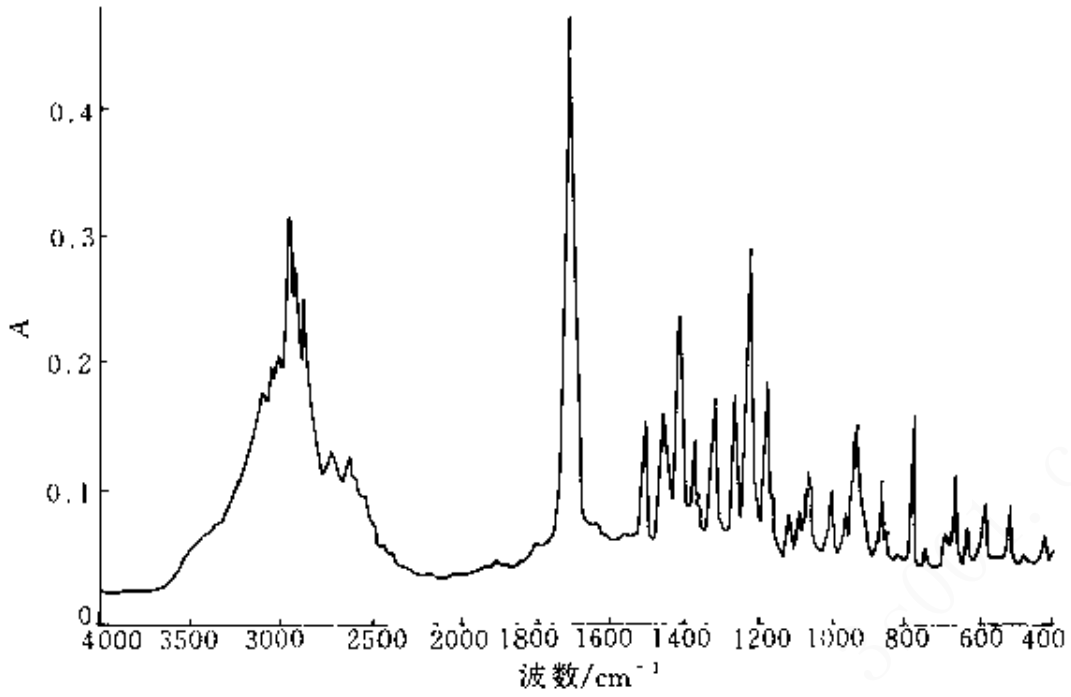


图 3-66　白色固体的 IR 图

外由主要的碎片峰，可推测分子异丙基，羧基和苯苄基存在，但不能给出其连接位置，质量相关如下。

$$m/z \quad 206 \xrightarrow{-43} 163\ (161) \xrightarrow{-44} 119 \xrightarrow{-28} 91$$

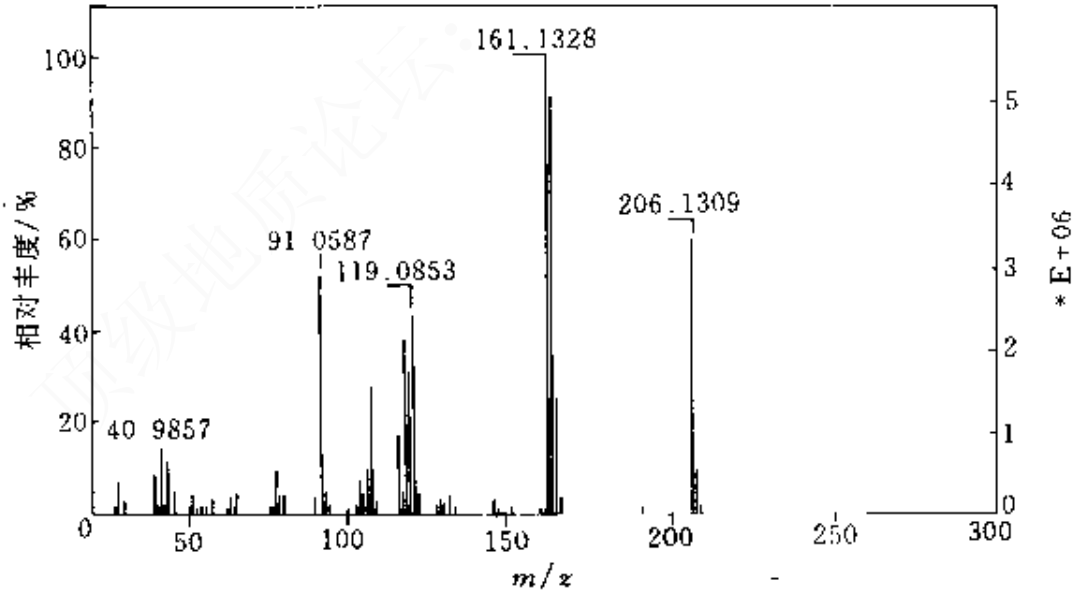


图 3-67　白色固体 HR—MS—EIMS 图

（3）H 谱 NMR 分析　NMR 分析用 AM-500MHz 的仪器作了 H

谱、H,H-COSY 谱、^{13}C 谱、DEPT 谱、C,H-COSY 谱和 LR-CH-COSY 谱给出分子中的各结构单元和准确地连接顺序。

H 谱 NMR 分析，氘代甲醇作溶剂，结果如图 3-68 和表 3-13。

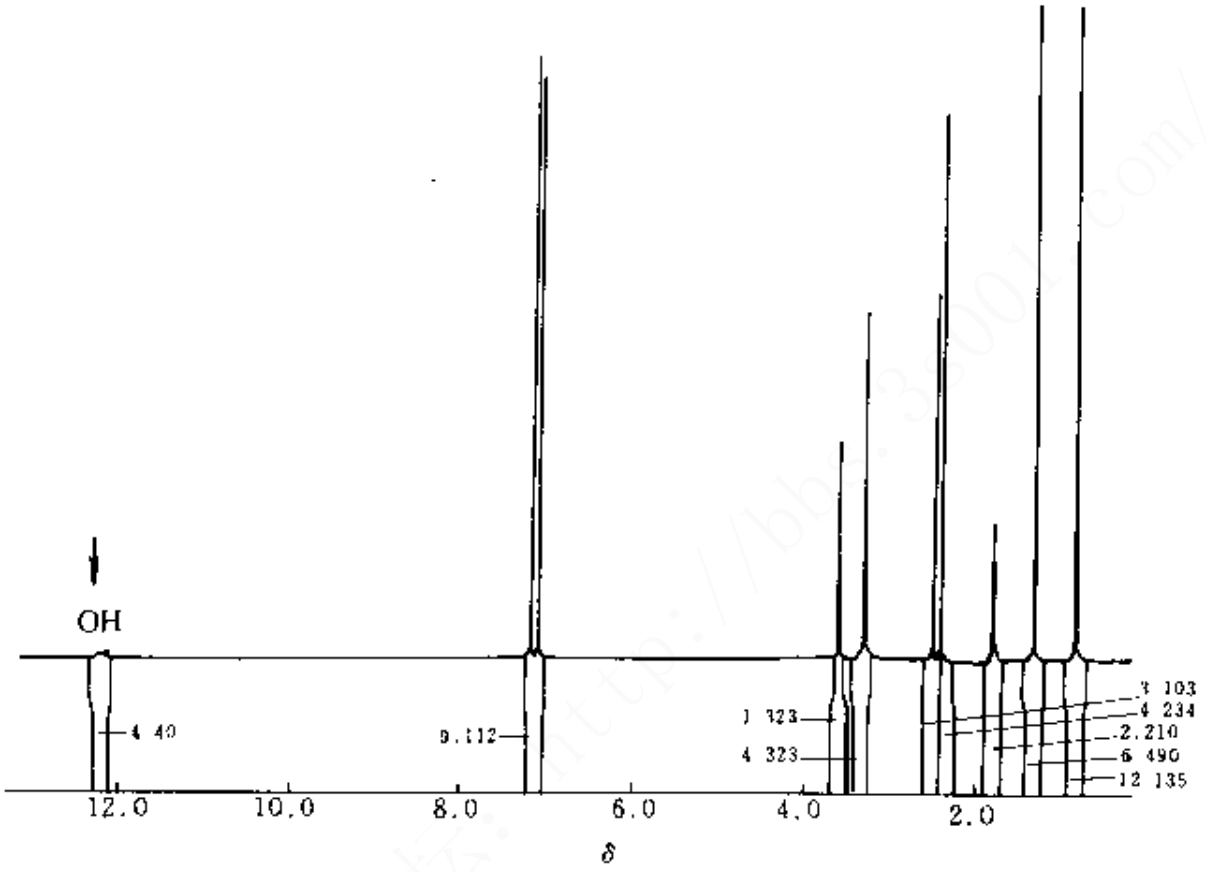


图 3-68　白色固体 H-NMR 图

峰的序号	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ
化学位移(δ)	1.08	1.62	2.04	2.62	3.87	7.28	7.39	12.2
峰形和裂距/Hz	d6.4	d7.3	m7.3	d7.3	q7.3	d8.2	d8.3	s
面积和氢数	6	3	1	2	1	2	2	1
氢的归属	$(CH_3)_2CH$	CH_3CH	CH_3CHCH_2	CH_2Ph	CCH_3CHAr	$-C_4H_4-$		COOH

因甲醇作溶剂引起分子中的活泼氢交换而丢失，更换 DMSO 溶剂再分析，在 δ12.2 处出现一个羧基上的氢，与上表中的 17 个氢总和表明该分子共有 18 个氢。

(4)^{13}C 谱和 DEPT 谱　如下表（图 3-69）：

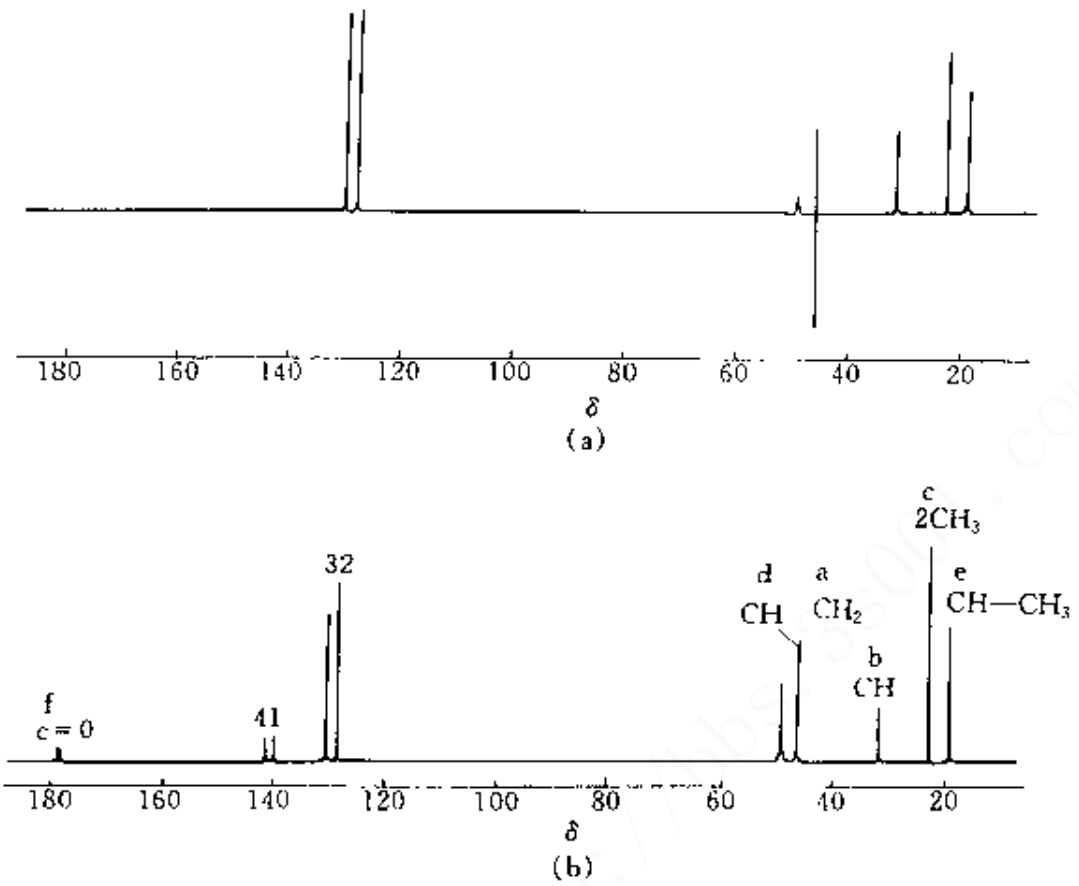


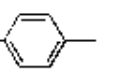
图 3-69　白色固体 DEPT（135°）谱（a）和^{13}C-NMR 谱（b）

化学位移	18.1	22.7	31.4	46.0	46.7	128.2	130.2	139.6	141.3	178.5
归　属	CH_3	CH_3	CH	CH_2	CH	═CH—	═CH—	═CH—	═CH—	—COOH

碳谱表明该分子共有 3 个 CH_3，1 个 CH_2，6 个 CH，其中 4 个 ═CH— 碳在苯环上，2 个芳环季碳，1 个羧基中的 C═O，共有 13 个碳原子。

（5）H,H-COSY 谱（图 3-70）

由氢的位移 2D 相关谱可见，峰 1，Ⅲ，Ⅳ相关，Ⅱ，Ⅴ相关，和Ⅵ，Ⅶ相关；这表明分子中存在如下基团：

$(CH_3)_2CHCH_2$ —；— $CH(CH_3)$—；

由这三种基团和前面已给出的— COOH 基及碳谱数据组合，该分子的结构可能是：



（6）C,H-COSY 和 LR-C,H-COSY 谱　从C,H 异核位移相关谱

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

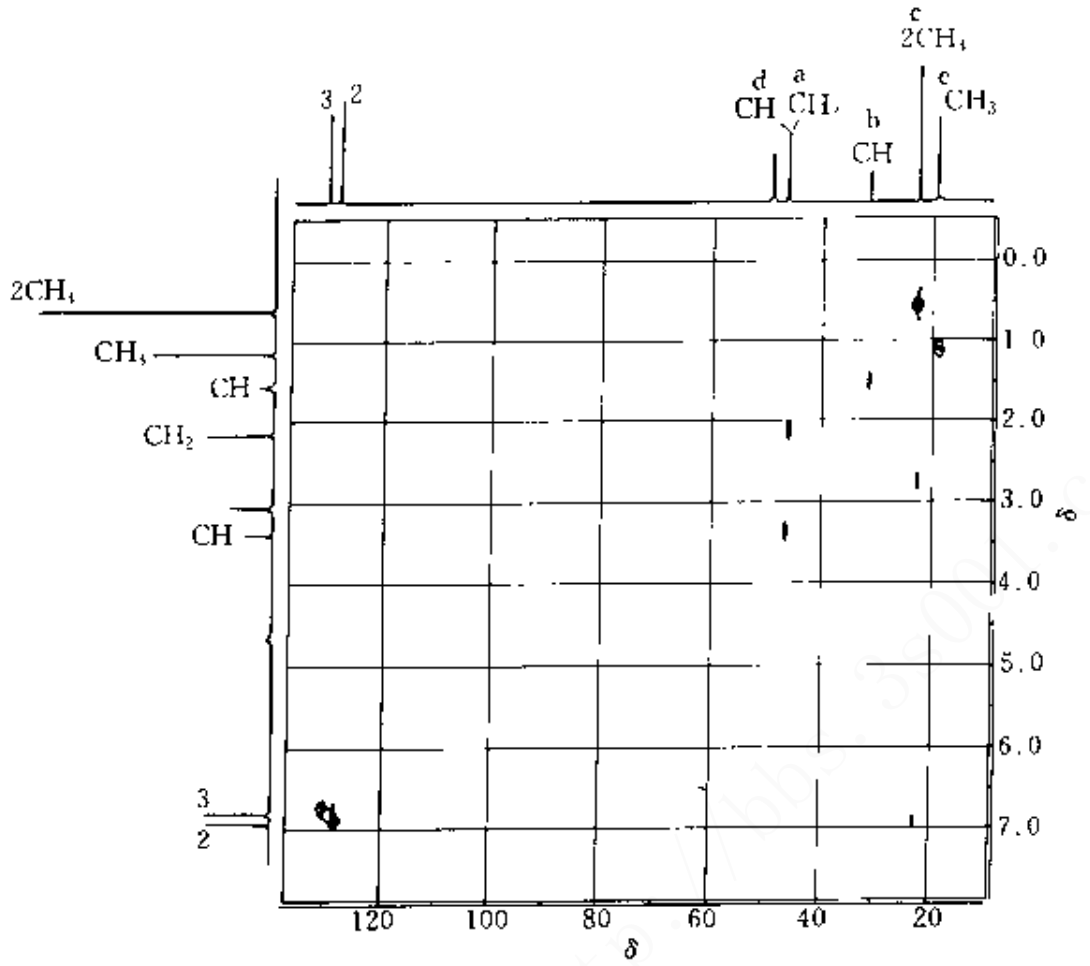


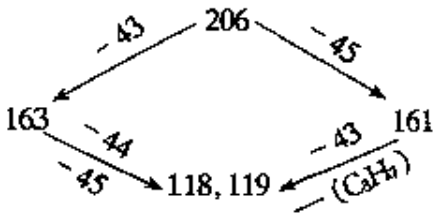
图 3-71　白色固体 C-H，COSY 图

需用标准光谱数据或标准物质的光谱数据进行确证。

在该化合物的结构分析中核磁的数据发挥了最重要的作用，所有的核磁数据皆得到合理的归属和解释，仍还应进一步通过红外和质谱解释来确认。

从红外光谱图中除了— COOH 基团的吸收峰外，还可找到 1380cm^{-1}，1370cm^{-1}异丙基基团的峰和 1500cm $^{-1}$，850cm^{-1}芳环对位取代的证据。

质谱图中的重要碎片如 m/z 206，163，161，119，91 等皆可得到合理的解释：



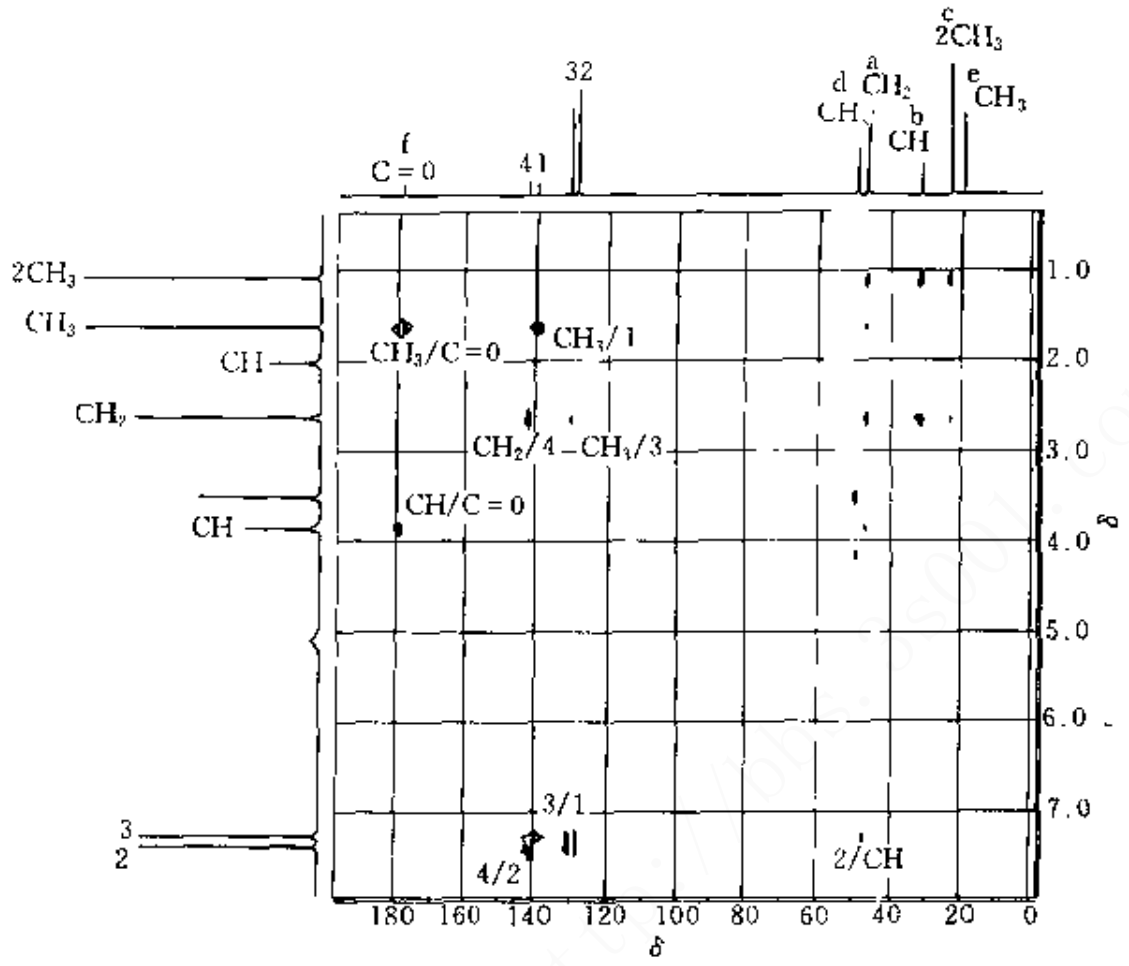
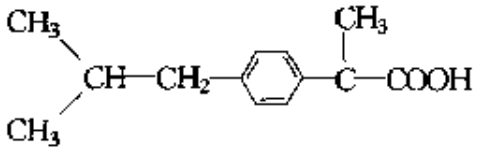


图 3-72　白色固体的 LR-C，H-COSY 图

至此，全部光谱数据的解释与前面推测的结构完全合理，表明给出的结构是正确的。查阅 CA 表明这是一种化学药物，化学名为 4-异丁基，1-苯异丙酸，中译名布洛芬，化学结构为：



参　考　文　献

1　朱明华，施文赵主编．近代分析化学．北京：高等教育出版社，1991

2　邓勃，宁永成，刘密新．仪器分析．北京：清华大学出版社，1991

3　刘世宏，王当憨，潘承璜编著．X 射线光电子能谱分析．北京：科学出版社，1988

4　王宗明，何欣翔，孙殿卿编．实用红外光谱学（第二版）．北京：石油化工出版社，1992

5 L.J. 贝拉米. 复杂分子的红外光谱. 聂崇实，黄维垣译. 北京：科学出版社，1975
6 席时权，王敬尊主编. FT-IR 应用技术文集. 北京：中国光学会，1992
7 唐恢同编著. 有机化合物的光谱鉴定. 北京：北京大学出版社，1992
8 F.V.Mclaffety. 有机质谱解释. 王光辉，汪聪慧译. 北京：化学工业出版社，1987
9 H. 杜德克. 近代核磁共振谱阐明结构. 于德泉译. 北京：北京医科大学出版社，1991
10 王敬尊，付华，武轶. 分析测试学报. 1，25，1995
11 YI WU（武轶），WANG Jing-Zun（王敬尊），FU HUA（付华）.Microchem. J. 48，1993
12 梁晓天编著. 核磁共振高分辨氢谱的解析和应用. 北京：科学出版社，1976

质纹地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第四章　复杂样品的剖析实例

剖析样品广泛来源于材料、能源、环境和生命等科学中的一些实际样品，其样品的多样性和复杂性，决定了剖析过程和方法的综合性与灵活性，没有一种剖析程序和方法可通用于所有样品的剖析。不同的样品体系，其分离过程和采用的分离方法可能不同，而结构不同的组分，采用的结构分析方法亦不会相同。本章拟把一些体系和性质相近的样品，归纳于一组，探讨其剖析过程的特点，并以一些典型样品的剖析为实例，展示剖析程序设计的思路以及对各种剖析方法的选用规律，作为剖析研究的一些模式，供剖析工作者借鉴，以期达到举一反三之功效。下面将以表面活性剂、高分子材料、精细化工材料的剖析，天然物中有效成分的分析，以及能源、环境等领域中的一些实际样品剖析为例作一概述。

第一节　表面活性剂的剖析

一、概述

表面活性剂（surfactants，SA）是一类可以改变液体、固体的表面或界面理化性质的一类物质，如乳化、分散、渗透、润湿、起泡、洗净、润滑、柔软、增溶、稳定及抗静电等物理化学性质，广泛应用于科技、工业及人民生活中的各个领域，如农药、化肥、造纸、纺织、印染、食品、医药、塑料、涂料、印刷、照像、化妆、洗涤、石油、机械、地质、矿业、金属加工等各个产业及科技部门。表面活性剂的应用、制造以及三废处理与分析监测皆为非常重要的课题，每年都有许多专著与文献问世，其中与分析相关的专著亦有许多版本[1~3]。在表面活性剂的市场上可见到的品种多达数千种，但从其化学结构特点看，在分子中必须同时具有亲油和亲水两大类基团，亲油性基团主要为长链烷基、芳基相关的基团；亲水性基团则主要是含

阴离子的基团，如— COONa 、— SO_3Na 、— PO_3Na 等；含阳离子的季铵盐类化合物；以及含多羟基、酰胺基、醚基等的非离子亲水基团。一个分子中含有阴、阳两种亲水基团，可构成两性表面活性剂。含醚键的非离子表面活性剂的名称较混乱，如以环氧乙烷（或环氧丙烷）为原料制成的非离子表面活性剂，可称为聚氧乙(丙)烯醚、聚乙(丙)二醇，或直称为环氧乙(丙)烷加成物等。各类表面活性剂的结构和原料组成分类见表 4-1。熟知各种结构的分类和应用特点，对剖析是非常重要的。

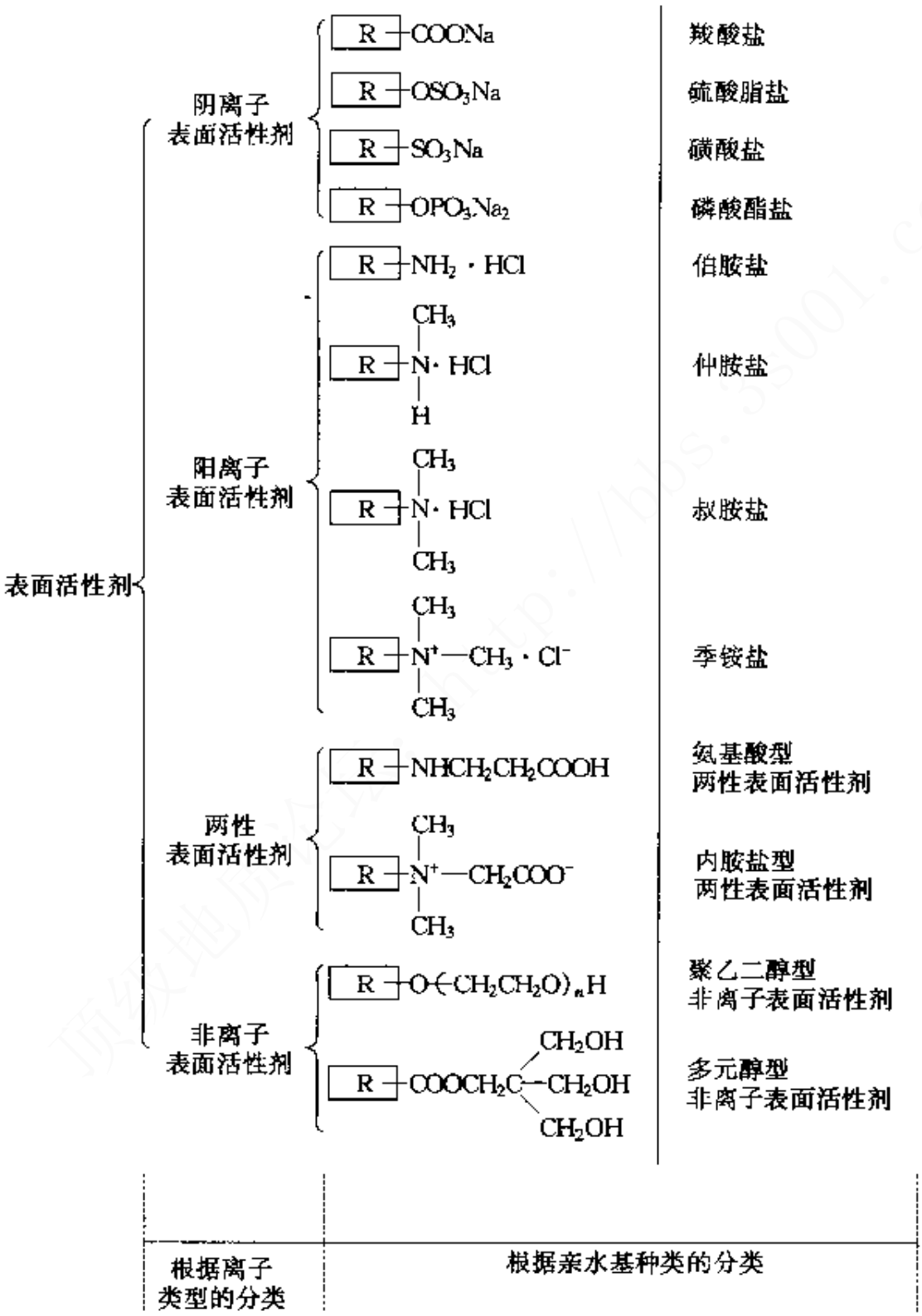
表面活性剂剖析是很困难的课题之一，首先是由于它经常与多种有机、无机、高分子和生化分子共存于一体，且含量一般较小，剖析中首先需从这些复杂体系中进行提取和富集；其次是这类分子结构的特殊性，即在同一分子中含有亲水和亲油两类基团，同一种表面活性剂可能在极性不同的多种溶剂中都能溶解，使得常规的萃取、色谱分离变得困难；由于它们的水溶液多具有发泡能力，因此用常规的蒸馏法分离亦有困难；其三，许多表面活性剂分子量的不确定性，如亲油基烷烃链的碳数不规整；聚氧乙烯醚类化合物通常是聚合度数不等的混合物，而且聚合度数大小不一样，其分子的性质相差甚远，如烷基酚的聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂，聚合度 $n<4$ 时为油溶性，可溶于萃等有机溶剂中；$n>8$ 为水溶性；$n=4\sim8$ 之间在有机溶剂与水中皆有部分溶解而易形成乳状液（图 4-1）。剖析中除了需要准确地测定其亲油和亲水官能团的结构外，还需要测定其平均聚合度和分子量的分布。第四，为了改进溶液的性质，一种样品中常含有两种以上的表面活性剂，特别是非离子和阴离子的混用。阴、阳离子表面活性剂相遇可能生成沉淀，不能混用；阳离子常用作杀菌剂和抗静电剂。所以表面活性剂剖析中的分离技术与结构测定技术，是组成复杂的多组分体系样品剖析的典型示例之一。

二、表面活性剂的化学法定性鉴定

通常从样品的用途和某些表观物理化学性质，如是否存在润湿、乳化、起泡、分散、洗涤、渗透等作用，不难推测样品中是否有表面活性剂组分的存在。但是更确切的结论可借助某些特殊化学方法作进

一步检验。常用的化学方法多是利用表面活性剂与某些染料指示剂的增溶、转移、显色作用。

表 4-1　表面活性剂的分类



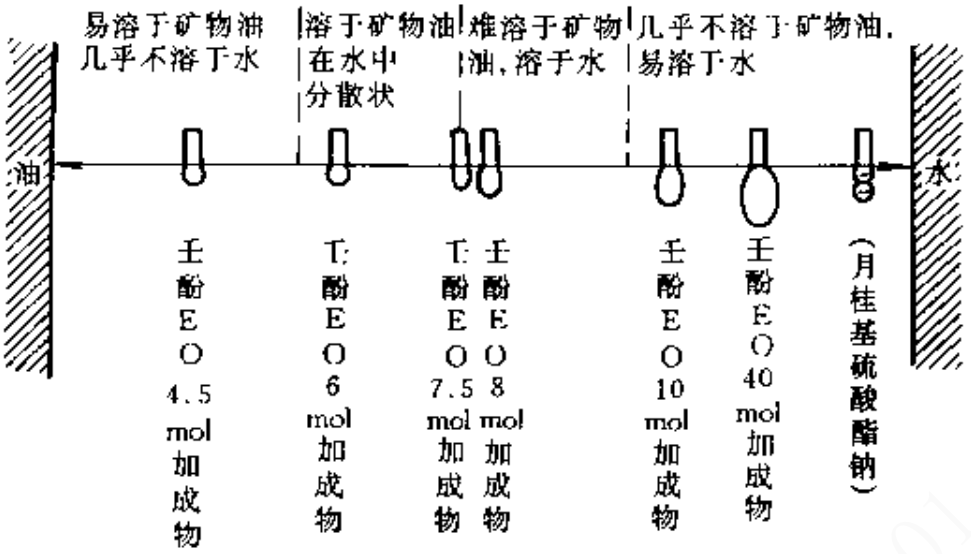


图 4-1　含不同环氧乙烷数的表面活性剂性质

1. 借助染料的增溶作用对表面活性剂的全面检出[1~3]

油溶性染料一般不溶于水，当样品中含有表面活性剂时，可显著地增加这些染料在水中的溶解度，这种胶束增溶、增敏现象，已广泛地应用于分析化学研究中，有许多文章作了报道。如在样品的水溶液中，加入小许粉末状亮蓝 BMA（CI 16）与 NaCl 的混合物，振摇溶液如呈现明显的蓝色，则表明有表面活性剂存在，对 50 余种商品表面活性剂全面试验，其灵敏度可达 20μg/g。

2. 表面活性剂的离子类型鉴定

不同离子的表面活性剂与某些染料指示剂在一定的介质中，会出现不同的颜色或沉淀，可以有效地区别表面活性剂离子的种类。例如 0.1%百里酚蓝的酸性溶液，在阴离子表面活性剂存在时，溶液从橙色变为紫红色，而阳离子存在时，则溶液由橙红变黄，样品中有非离子表面活性剂存在时不干扰对阴、阳离子表面活性剂的测定。此外在样品溶液中，加入次甲基蓝的酸性溶液（5ml 0.001%），同时加入 1ml 氯仿，振摇静置分层，如氯仿层呈现蓝色，水层为无色，则表明样品中有阴离子表面活性剂存在；如果氯仿与水层的颜色皆呈蓝色，则表明样品中可能有阳离子表面活性剂存在。阳离子表面活性剂还可用溴酚蓝鉴定。在 1ml 样品中加入 5ml 0.1%溴酚蓝乙醇溶液，1ml 稀盐酸和 5ml 氯仿，振摇，若氯仿层出现黄色，则表明有阳离子表面

活性剂存在。

非离子表面活性剂主要是聚氧乙(丙)烯醚类化合物，这类化合物的特点之一是加热时溶液会出现混浊，产生混浊时的温度称浊点，其浊点随环氧乙烷的聚合数目增加而提高。定性检出最常用的方法是用Dragendorff试剂显色试验。将样品溶液滴到滤纸上，再滴上碱式硝酸铋的乙酸溶液和KI水溶液❶，如样品中有聚氧乙烯醚类化合物存在，纸上呈现橙红色斑点，灵敏度为10～100μg。此外用硫氰酸钴盐(174g NH_4SCN 和28g $Co(NO_3)_2$ 溶于1L水中) 1%的水溶液，与试样水溶液混合，摇匀，静置2h，当有聚氧乙烯醚类非离子存在时，生成蓝色溶液。阳离子表面活性剂的存在会生成蓝色沉淀或紫红色溶液。化学方法定性鉴定简便易行，但给不出更确切的结构信息。由于仪器分析方法的发展，化学法鉴定现已很少使用。

三、分离与提纯

表面活性剂通常共存在不同体系的样品中，如在食品、化妆品、洗涤剂、纺织助剂、农药助剂、染料助剂、高分子材料助剂以及其他一些工业品和离品中，它们存在的状态可能是水溶液、乳状液、膏状物以及固体等不同的形态；分离的目的是从各种样品中提取、富集和纯化表面活性剂组分。不同的体系，分离方法不尽相同，但最常用的有萃取法、离子交换法和色谱法等。

(一) 萃取法

萃取法是浓集和预分离表面活性剂简便易行的方法。萃取操作可以在水溶液中用正丁醇直接进行，也可以把样品的水溶液在红外灯下烤干后，用适当的溶剂从固体残余物中萃取。

1. 表面活性剂与无机物的萃取分离

表面活性剂常与一些无机盐共存，如氯化钠、硫酸钠、磷酸钠、碳酸钠、硅酸钠、硼酸钠等相混，面体中的表面活性剂一般可用无水乙醇、甲醇等萃取。大部分无机盐不溶于无水的有机溶剂中，只有少

---

❶ Dragendorff试剂：A液0.8g碱式硝酸铋，10ml冰醋酸，40ml水；B液40%KI水溶液，用时取A液:B液=1:1混合后立即使用。

量碳酸盐和硼酸盐可溶于含水的醇和丙酮中。将萃取液蒸干后再用无水乙醇溶解转移出溶液，是进一步除去无机盐的简便方法。如果样品是水溶液或乳浊液，也可蒸干或烤干后再用乙醇等萃取。

2. 表面活性剂与有机物的萃取分离

有机物属于非极性或弱极性，可用石油醚、苯等萃取，表面活剂可能留在醇水溶液中。样品中有极性很强的有机物成分共存时，如糖类、多元醇、氨基酸等难溶于无水有机溶剂，可用无水乙醇、丙酮、乙酸乙酯和丁醇等萃取分离。样品的主组分不溶于有机溶剂，如某些高分子材料中的助剂，可直接选用合适的溶剂萃取其中的表面活性剂。

当样品为水乳液时，也可用丁醇直接萃取。丁醇可以将各种烷基、苯基的磺酸、羧酸盐类阴离子表面性剂，以及烷基吡啶盐类阳离子表面活性剂和聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂从水溶液中分离出来，此时水中大量的无机盐，如氯化钠、磷酸盐、碳酸盐、硫酸盐等留在水中。丁醇中可溶解小量水，小量无机盐（<0.1%），如碳酸钠、硫酸钠等可能进入丁醇相中。当水溶液中含有其他极性和弱极性有机物时，可与表面活性剂同时进入丁醇相中。由于表面活性剂的乳化作用，界面分层可能不好，稍加热一下溶液有助于分层。减压蒸去丁醇后，得到表面性剂和其他有机组分的混合物，仍需采用色谱法作进一步提纯。

当含表面活性剂的样品是含水的半流体或膏状物时，可直接在红外灯下烤干后得到固体样品，再放入脂肪提取器中，选用适当的溶剂直接进行提取。提取的溶剂可以用石油醚、苯、氯仿、乙醚、丙酮、乙醇等按极性由小到大依次作梯度提取。表面活性剂通常在乙醚、丙酮、乙醇份中。

将样品溶液的 pH 调节到 4～5 时，阴离子转化为相应的酸，可增加在醇中的溶解度；如调 pH＝8～9，阳离子转化为游离碱，也可提高它在有机溶剂中的浓度。

（二）离子交换法

各种商品中多使用混合型表面活性剂，以调节其应用性能。阴离子与非离子的混合使用最多。离子型和非离子型表面洁性剂相互分离

的方法中，最常用的是离子交换法。分离时可以用动态法，即用普通的离子交换柱法；或用静态法，把一定量的离子交树树脂加到表面活性剂的水溶液中，长时间搅拌达到平衡后过滤，滤液中含非离子型表面活性剂，树脂上吸附了离子型表面活性剂，再选用酸或碱性溶液洗脱，即可得到较纯的离子型表面活性剂。常用的离子交换剂有强酸型和弱酸型阳离子交换剂，用于吸附分离阳离子表面活性剂；强碱型和弱碱型阴离子交换剂用于分离阴离子表面活性剂。将强碱和弱碱两种树脂混合或串联柱子的方法，分离效果更好一些。强碱型树脂吸附含磺酸基团的阴离子表面活性剂，弱碱型离子交换剂吸附含羧酸基团的弱阴离子表面活性剂，由此可使磺酸和脂肪酸及非离子表面活性剂相互分离开。应当注意，当样品中含有易被水解的组分，如硫酸酯、甘油酸酯及羧酸酯类化合物存在时，可能发生一定程度的水解，生成相应的酸和醇，与未反应的原料混在一起，因此影响结论的判断，采用氯型中性阴离子交换树脂，可避免酯类化合物的水解。离子交换剂使用前需作繁琐的预处理。

（三）色谱法

这是分离与纯化表面活性剂的有效方法。其中常压柱色谱法，用于分离制备量较大的样品。纸色谱与薄层色谱法灵敏度高，检出鉴定方便，但对样品的负荷量小，常用于微量样品的定性鉴定和微量样品的分离制备。

1．柱色谱法

样品经过萃取和离子交换分离将离子型和非离子型分开后，但仍得不到纯的表面活性剂组分时，可进一步选用柱色谱法提纯。常用硅胶色谱柱，柱子规格一般 ϕ8～10mm，长 30～40cm 玻璃管，填充 150～200 目色谱硅胶，柱高约 10cm，干法拌样上柱，用极性不同的溶剂作梯度洗脱。如用石油醚洗脱可除去长碳键烃类组分，用苯洗脱可将甘油三酸酯类油脂分离出来。由于非离子表面活性剂中加成的环氧乙烷数目不同，分子的极性与溶解性亦有显著差异，当 $n<4$ 时为油溶性，主要在氯仿份出现；当 $n=4\sim8$ 时，在水和有机溶剂中皆有部分溶解度，主要在氯仿-丙酮份；当 $n>8$ 以上时，为水溶性，主要出

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

宽，常与极性相近的其他有机组分混为一体，易影响对非离子的分离和结构分析，但其他有机组分一般都有一定的分子量与结构，只出现在一个馏分样品中，而非离子表活性剂可能在不同馏分出现，其红外光谱、质谱通常是相似的，只是某些峰的强度有变化，不影响对非离子的识别和结构鉴定。

2．纸色谱法

因为表面活性剂大多为水溶性较大的强极性化合物，所以利用以纤维素为基体的纸上分配色谱法有很好的分离效果，常用于微量样品的定性鉴定。滤纸的负荷小，洗脱样品时易带入纸中的水溶性杂质，一般不用纸色谱来分离制备样品。纸色谱法用的滤纸有进口的 Whatman 纸，国产杭州新华色谱纸等，使用前最好在丙酮-乙醇（1:1）的溶液中上行展开过夜，使纸中吸附的一些杂质尽可能赶到滤纸前沿，然后剪去前沿，凉干后使用。样品一般配制成浓度约为 1% 的甲醇溶液，点样 5～10μl，展开剂有乙酸乙酯-甲醇-氨水（10:5:1），丁醇-乙酸-水(4:1:1) 等，般开 3h，凉干后选用适当的显色剂显色，记录斑点的颜色、荧光、位置及形状等信息。阴离子通常用品那黄（pinacryptol），罗丹明 6G 的醇溶液，或碘熏等方法显色；非离子常用 Dragendorff 试剂（碘化铋钾试剂）显色；阳离子多为胺类的取代物，因此可用水合茚三酮或二溴荧光黄显色。表 4-3 为一些表面活性剂的纸色谱法展开及用品那黄显色的结果，展开剂为乙酸乙酯-甲醇-氨水（60:15:5)。

表 4-3　表面活性剂的纸色谱展开及用品那黄展色(紫外灯下)

表面活性剂	加热前颜色	加热后/80℃	R_f
烷基苯磺酸钠(C_{12})	橙	橙	0.70
烷基磺酸钠(C_{18})	橙	橙	0.75
磺化平平加(C_{12})	紫	紫	0.65
肥皂	淡黄	人	0.60
烷基酚聚氧乙烯醚(C_8, n10)	淡蓝	蓝	0.95
甲苯磺酸盐	橙	橙	0.15
季铵盐阳离子	淡蓝	蓝	0.60

虽然这些表面活性剂的 R_f 值相近，但实际样品中多种同类表面活性剂的混合使用并不常见，一般只有两类表面活性剂与其他有机组

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

数目的分布。当体系中含有极性相近的其他有机组分时，需采用不同体系的展开剂，作多次分离纯化。

四、表面活性剂的结构分析

在表面活性剂的结构分析中，经典的物理常数、元素分析和官能团化学分析法，无法给出其准确的化学结构，因此必须借助于光谱方法，即紫外、红外、核磁及质谱法。

（一）紫外光谱法

紫外光谱在表面活性剂的结构分析中主要用于鉴定含芳环类基团，如烷基酚类非离子，烷基芳胺季胺盐类阳离子和烷基苯磺酸盐类阴离子表面活性剂的结构类型。它的优点是灵敏度高，不破坏样品。表 4-5 是常见表面活性剂的紫外吸收数据。

表 4-5　一些表面活性剂的紫外吸收值(溶剂:水)

表面活性剂(SA)	UV/nm(lg$E$)		
十二烷基苯磺酸钠	225(2.6)	261(1.2)	
壬基酚聚氧乙烯醚	225(2.2)	277(1.4)	
十八烷基二甲基氯化铵	215(2.0)	263(1.3)	
丁基萘磺酸钠	235(3.3)	280(2.3)	315(1.8)
萘磺酸甲醛缩合物		290(2.4)	320(1.5)
油酸钠	225(1.7)		
三乙醇胺油酸盐	235(1.6)		

（二）红外光谱法

这是表面活性剂分类及结构分析最常用的分析方法，即便是红外光谱的初学者，也很容易从红外图中辨认出表面活性剂的骨架类型。如在 1100cm^{-1}附近出现强面宽的峰，表示可能有非离子聚氧乙烯醚类化合物的存在；1200cm^{-1}附近的强面宽的峰，表示有阴离子磺酸类化合物的存在，1600cm^{-1}附近的强峰可能有烷基羧酸盐（肥皂）类表面活性剂的存在。但是试图从红外图中得到更多、更准确的结构信息，即使是有丰富经验的红外光谱专家，在没有标准物质和标准图对比时，也难给出更准确的结构信息。特别是当样品纯度不够好时，杂质的峰会严重干扰表面活性剂分子结构的识别。由于红外光谱分析简便易行，所需样品量小（mg～μg 级），因此它常被用作分离提纯

过程中，样品纯度的判别方法。只有通过不同的分离方法，样品的红外图稳定不变，图中不存在不合理的峰时，才可认为样品达到谱学分析所需的“光谱纯度”，由此给出的结构分析数据才是可靠的。关于表面活性剂的红外光谱分析可参看 Hummel[6]的专著，该书中收集了450 个表面活性剂的标准及商品红外光谱图。Sadtler 公司的红外光谱库中亦有 500 多张标准和商品的红外光谱图。表 4-6 是表面活性剂特征基团的红外吸收谱带，可供剖析参考。

表 4-6　表面活性剂(SA)特征基团的红外吸收谱带

基　团	波数/cm^{-1}	峰形和峰强	归　属
含 C、H、O 的 SA			
OH，ν	3450～3330	宽，中～强	聚乙二醇及衍生物
C═O，ν			
脂肪酯	1740～1730	锐，强	烷基醇的酯
羧酸	1710～1700	锐，强	游离酸
非对称 ν	1610～1540	宽，强	游离酸盐，肥皂
对称 ν	1470～1370	宽，强	游离酸盐，肥皂
C═C，ν	1600，1500	锐，中～强	烷基酚的衍生物
C— H，δ	1380～1370	锐，中	环氧丙烷的衍生物，多侧链烃
C═O，ν			
芳烃	1250～1230	锐，强	烷基酚的衍生物
羧酸	1240～1220	宽，中～强	游离酸
酯	1180～1160	宽，中	烷基醇的酯
C— OH，ν			
伯醇	1050～1040	宽，中	甘油单酯
仲醇	≈1100	宽，中	甘油单酯
叔醇	≈1150	宽，强	多元醇
C— C，ν			
—CH_2CH_2O—	860～840	宽，中	聚氧乙烯醚类
—$(CH_2)_n$—，δ	≈720	锐，中	直链烃，$n>4$
含硫 SA			
S— O，ν			
不对称— OSO_3^-	1270～1220	宽，特强	有机硫酸盐
不对称，— SO_3	1190～1180	宽，特强	有机磺酸盐
对称— OSO_3	1100～1060	宽，强	有机硫酸盐
对称— SO_3	1060～1030	宽，中～强	有机磺酸盐
含— SO_2NH—	1330～1320	锐，中～强	磺酰胺

续表

基　团	波数/cm^{-1}	峰形和峰强	归　属
含磷 SA			
P═O，ν			
O═P—$(OR)_3$	1280～1250	宽，特强	聚氧乙烯醚磷酸酯
O═P—$(OR)_2$	1250～1220	宽，特强	聚氧乙烯醚磷酸酯
O═P(OR)O_2^-	1100～1090	宽，特强	聚氧乙烯醚磷酸酯
含氮 SA			
—NH，—NH_2，ν	3330～3120	锐，中	阳离子 SA
胺盐	2900～2450	宽，强	阳离子 SA
	1390～1400	锐，特强	
	1610～1560	锐，特强	
酰胺	1670～1640	锐，特强	
	1540～1590	锐，特强	

（三）核磁共振波谱法

红外光谱法对表面活性剂分子中亲油基的碳链长短及芳环类型，取代位置；亲水基团中环氧乙烷加成物的数目，烃基的数目等，无法给出准确的结构信息。NMR 是解决上述问题的最佳选择。它可准确地给出分子中含质子基团的结构类型及数目；各种碳原子的结构类型及数目。如由 H-NMR 图中化学位移 δ0.8～1.2，峰的形状、位置及强度，可准确地测定出分子中亲油性烷基的结构信息，如碳链的长度，侧链的数目等。由 δ3.6～3.9 宽而强的峰，可准确推出环氧乙烷聚合的数目；由 δ6.5～7.5 峰的位置、形状及强度可确定分子中存在芳环的类型及取代位置等。表 4-7 是表面活性剂中常见的官能团中氢的化学位移值。早期的 NMR 仪器多为低场 60MHz、100MHz 的仪器，给出的氢谱严重重叠，使图谱解释增加很大困难。近年来超导磁场仪器的发展，不仅大大地提高了 NMR 方法的灵敏度，也使氢谱的分辨能力增加，使许多在低场时重叠的峰完全分开，给出谱峰的数目和形状亦有很大差异，但化学位移规律是一致的。

表 4-7　表面活性剂中一些基团的质子化学位移

质子类型	化学位移 δ	峰形
R—CH_3	0.88	T
—$CH(CH_3)$—	0.9～1.1	D
$\leftarrow CH_2\rightarrow_n$	1.2～1.5	M
Ar—CH_2—R	2.5～3.0	T
—O—CH_2—R	3.5～4.0	T
R—CH_2—OH	3.5～4.0	T
R—NH—CH_3	2.0～2.5	D
—CH_2CH_2—O	4.5～6.0	M
Ar—H	6.5～8.0	M
R·CHO	9.5～10.0	S
RCOOH	10.5～12	S

（四）质谱法

由于大多数表面活性剂的分子中含有难气化的强极性官能团，所以使用常规的 EIMS 和 CIMS 质谱法很难给出满意的质谱结果。随着软电离技术，如场解吸质谱法（FDMS），快原子轰击质谱法（FABMS）和电喷雾液相色谱-质谱法（LC/ESI-MS）等的发展和应用，许多表面活性剂的质谱分析已成为常规的技术。

1．FDMS 鉴定非离子表面活性剂

大多数非离子表面活性剂为聚氧乙烯醚或聚氧丙烯醚类的衍生物，即$RO(C_2H_4O)_mH$ 或$RO(C_3H_7O)_mH$，分析的主要目的是确定亲油基 R 基团的结构和亲水基聚氧乙烯或聚氧丙烯的数目。图 4-2 给出一种工业品的烷基酚聚氧乙烯醚的 FDMS 图，由图中可以看到 m/z 从 338 到 778 一组共有 11 个较强的峰，其间距恰好为 44，即相差一个（—CH_2CH_2O—）结构单元，清楚的看到它的分子量分布数据。表 4-8 为不同烷基碳链取代的苯酚与环氧乙烷加成，生成化合物的理论分子量数值，即（C_nH_{2n+1}）—C_6H_4O—$(C_2H_4O)_mH$，由表中数据很容易找出图 4-2 中表面活性剂分子结构中烷基碳数 $n=8$，$m=3$～13，m 平均数为 8。此外从图中还可以看到一些小峰，如 440、484、528、572、616、660、714 等另一组相间距为 44 的群峰，比主峰高出 14 个质量数，由表中数据可知是烷基中碳数 $n=9$ 时的一组同系

物峰。另一组强度更小的峰：450、494、538、582、626、714 和 758 等峰相当于苯酚双烷基取代后的环氧乙烷加成物，即 $(C_8H_{17})_2—C_6H_3O—(C_2H_4O)_mH$，$m=3\sim7$。由于 FD 源一般不会引起分子的断裂，且对各化合物的响应值基本相同，因此还可由这些峰的强弱得出表面活性剂的平均分子量、聚合度和某些杂质的含量。应当注意，在 FD 质谱图中经常出现 M + H 和 M + Na（M + 23）的准分子离子峰，因此在判断分子离子峰时应扣除 1 或 23 个质量数。

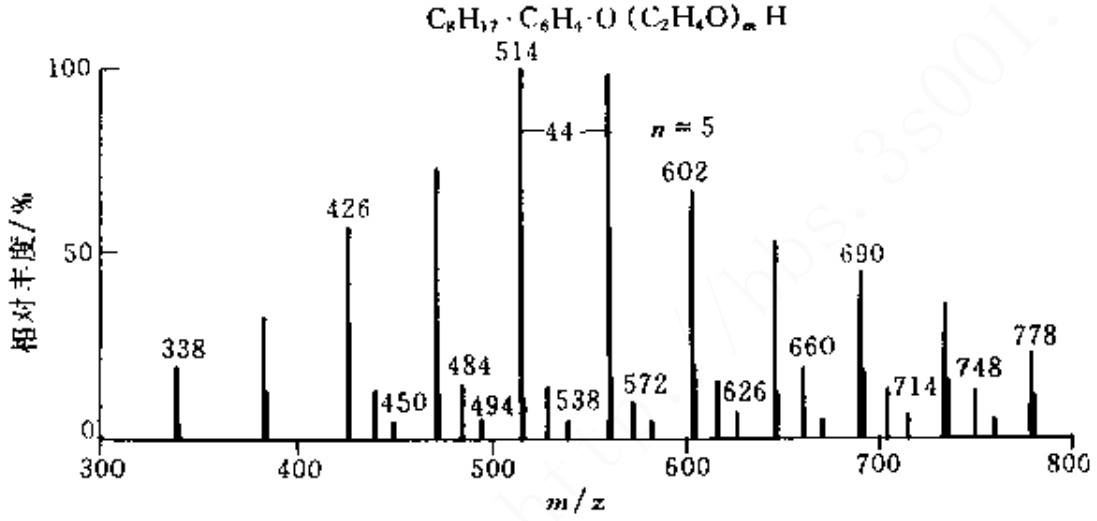


图 4-2　聚氧乙烯醚辛基苯醚的 FDMS 图

表 4-8　不同烷基碳链取代的苯酚和不同环氧乙烷加成数的非离子表面活性剂 $[C_nH_{2n+1}\cdot C_6H_4\cdot O(C_6H_4O)_mH]$ 的 FD-MS 分子离子峰数值

n	m												
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
6	354	398	442	486	530	574	618	662	706	750	794	838	882
7	368	412	456	500	544	588	632	676	720	764	808	852	896
8	382	426	470	514	558	602	646	690	734	778	822	866	910
9	396	440	484	528	572	616	660	704	748	792	836	880	924
10	410	454	498	542	586	630	674	718	762	806	850	894	938
11	424	468	512	556	600	644	688	732	776	820	864	908	952
12	438	482	526	570	614	658	702	746	790	834	878	922	966
13	452	496	540	584	628	672	716	760	804	848	892	936	980

在非离子表面活性剂中经常共存的一个组分是不同分子量的聚乙二醇，它是环氧乙烷加成时的自聚物，易溶于水，在 FDMS 谱中可能出现 $44n+18$（再加 H 或加 Na）的系列峰，如表 4-9 所示。

表 4-9　聚合度为 n 的聚乙二醇分子量(加 H 或加 Na)

n	M+H	M+Na	n	M+H	M+Na
11	503	—	23	1031	1053
12	547	569	24	1075	1097
13	591	613	25	1119	1141
14	635	637	26	1163	1185
15	670	701	27	1207	1229
16	723	745	28	1251	1273
17	767	789	29	1295	—
18	811	823	30	1339	—
19	855	877	31	1383	—
20	899	921	32	1427	—
21	943	965	33	1471	—
22	987	1009			

2. 负离子场解吸质谱（negative ion field desorption，NFD)

与常规的正离子 FD 方法不同，加在发射丝上和分析器中的电压与正离子 FD 相反，检出器的电极方向也需作相应的改变，以检测质谱过程中产生的负离子，通常给出 $(M-1)^-$ 峰，常用于阴离子表面活性剂的分析。图 4-3 为一种工业级烷基苯磺酸钠 $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ 的 NFDMS 图。m/z269 到 367 相应于 $n=8\sim15$ 的一组峰。其中 m/z325 相应为 $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-$ 的峰。

3. 快原子轰击质谱的应用

FAB 技术自 20 世纪 80 年代出现以来，发展迅速，已成为强极性和离子型化合物的重要软电离技术，广泛应用于糖类、氨基酸、多肽和表面活性剂的分析。实验时首先需将样品溶解在一定基体溶液(统称底物，Matrix）中稀释。常用的底物有甘油、硫代甘油等。在 FAB 的谱中经常会出现甘油与样品分子离子加合的簇离子峰，如 $(M+93n+1)^+$，$n=0\sim5$。当样品的浓度较低或溶解度较小时，图中主要出现 $(93n+1)^+$ 甘油底物的系列峰，影响对样品分子信息的

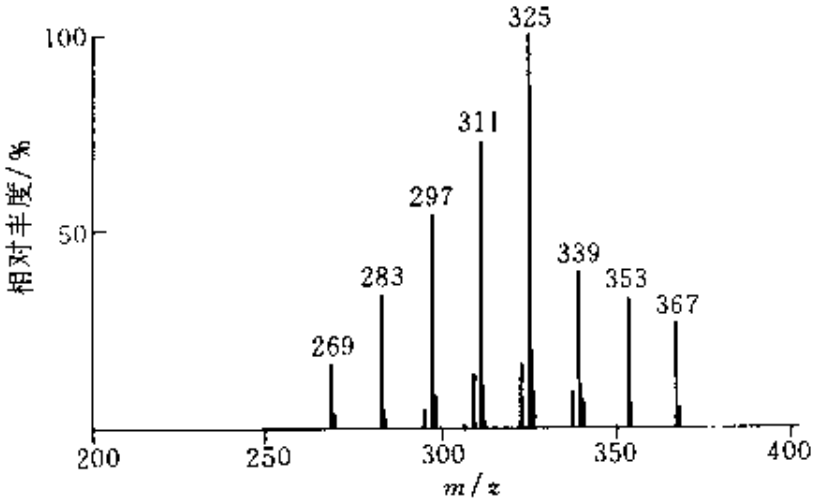


图 4-3　一种工业级烷基苯磺酸钠（325 峰）的 NFD-MS 图
（发射极；10μm 活化钨丝，通加热电流 18mA）

辨认。图 4-4 为一种阳离子表面活性剂，*N*-二甲基，*N*-十四烷基，*N*-苄基氯化铵的分析结果：*m*/*z*332 为 $C_{14}H_{29}—N^+(CH_3)_2—CH_2—C_6H_5$ 的准分子离子峰；*m*/*z*140 为 *m*/*z*332 再丢失一分子甲苯（M92）的峰；*m*/*z*135 为 *m*/*z*332 脱去 $C_{14}H_{29}$—(197) 的峰。图 4-5 为非离子表面活性剂的 FAB 图；图 4-6 为一种阴离子表面活性剂的 FAB 图，两图皆给出满意的分析结果。

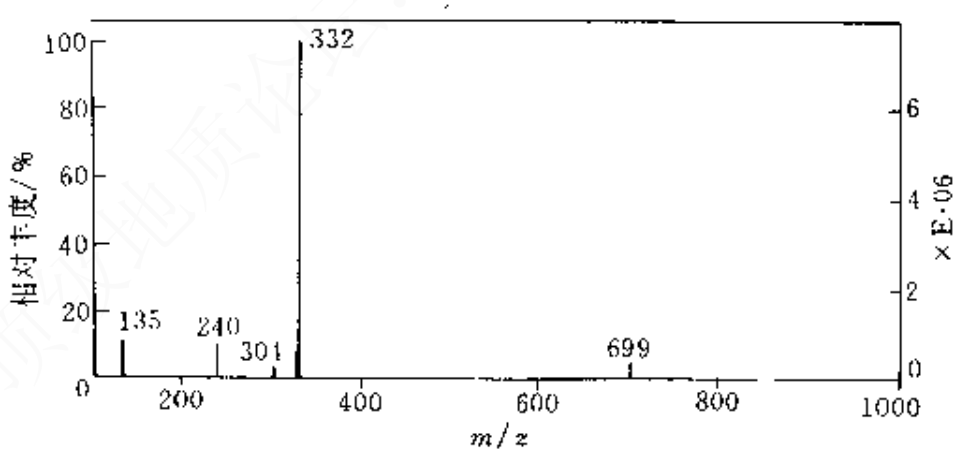


图 4-4　阳离子表面活性剂 *N*-二甲基，*N*-十四烷基，*N*-苄基氯化铵 FABMS
$C_{14}H_{29}—N^+(CH_3)_2—CH_2—C_6H_5 \cdot Cl^-$，[M — Cl]，*m*/*z*332

4. 电喷雾质谱技术（electrospray ionization，ESI-MS）

电喷雾质谱技术是近年质谱学领域中最杰出的成就之一，成功地

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

图 4-7 为一种工业品阴离子 SA 混合物的 ESIMS 图。图中 $m/z295$ 为十四烷基硫酸酯（$C_{14}H_{29}OSO_3H$）的 M_1+1 准分子离子峰；$m/z567$ 与 $m/z295$ 差 272，恰好为十二烷基磺酸钠（$C_{12}H_{25}SO_3Na$）的分子量（M_2），所以 $m/z567$ 为两个阴离子的（M_1+M_2）复合离子；$m/z839$ 为（M_1+2M_2），$m/z1111$ 为（M_1+3M_2）的簇离子峰。

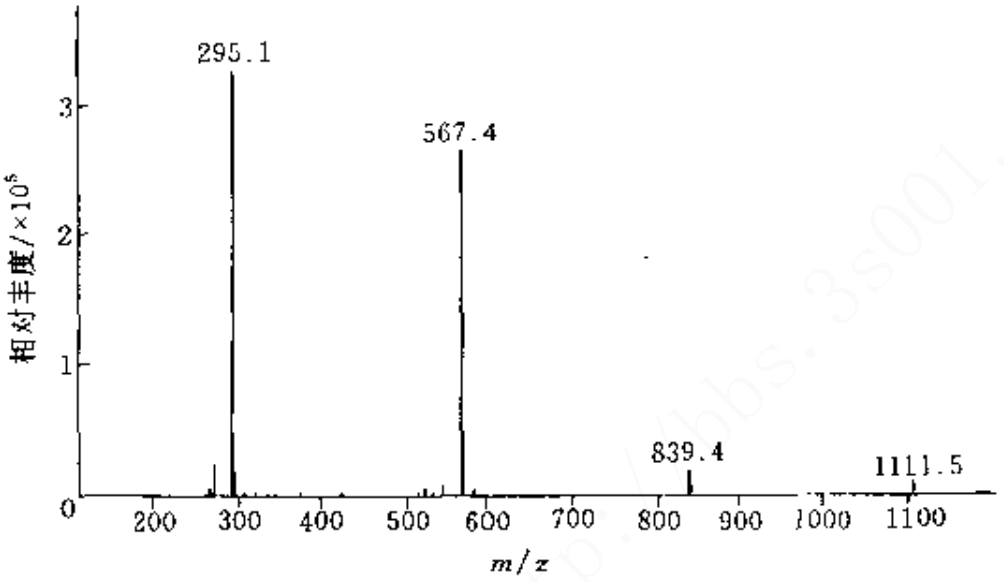


图 4-7　阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠正离子 ESI-MS

图 4-8 为阴离子十二烷基磺酸钠（M_w272）的负离子 ESI-MS，出现 $m/z249$ 为 M-Na 峰。$m/z521$ 为 2M-Na 的簇离子峰。

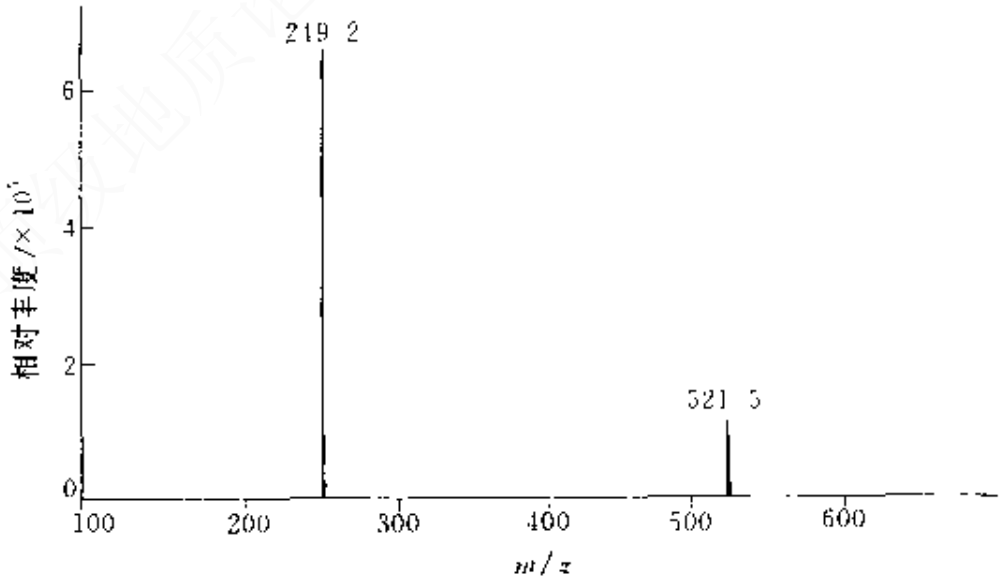


图 4-8　阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠的负离子 ESI-MS 图

图 4-9 为非离子壬基酚聚氧乙烯醚SA[C_9H_{17}— C_6H_4—O—$(C_2H_4O)_nH$]的 ESIMS 图。图中 $n=3\sim11$ 对应的 m/z375，419，463，…，771 等系列峰皆为M+Na的准分子离子峰，n 的平均值为7；图中还出现 $n=7\sim10$ 的聚乙二醇M+Na m/z349，393，…，481 的峰。

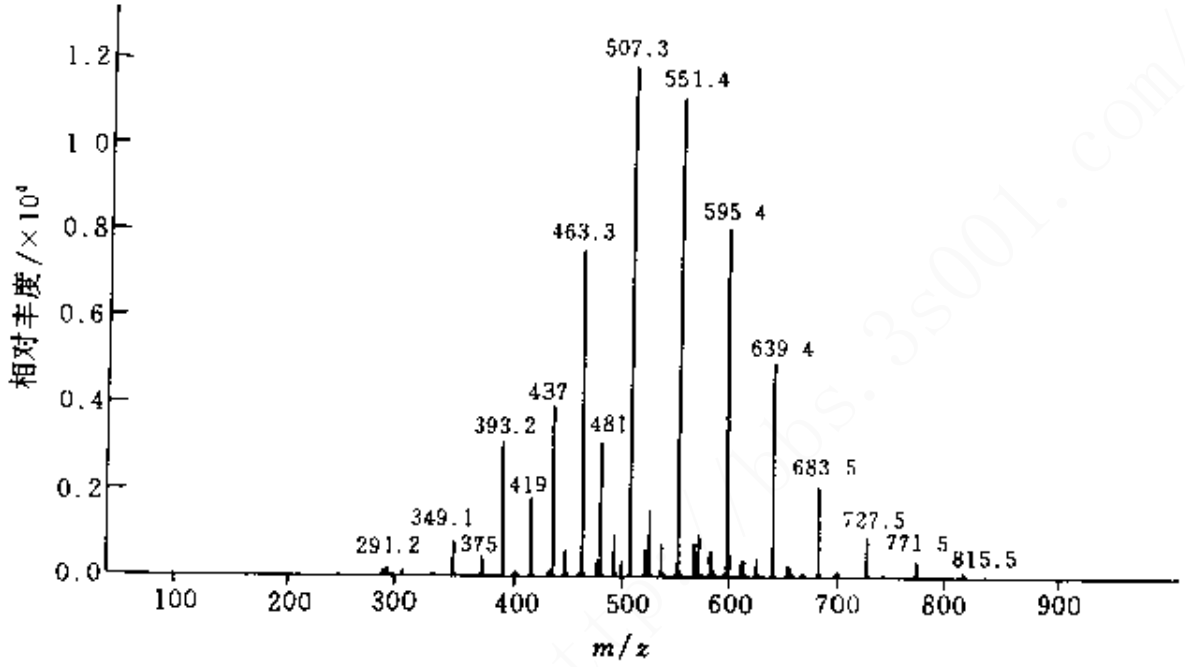


图 4-9 非离子壬基酚聚氧乙烯醚
[C_9H_{17}— C_6H_4 —O—$(C_9H_4O)_nH$]的 ESI-MS图

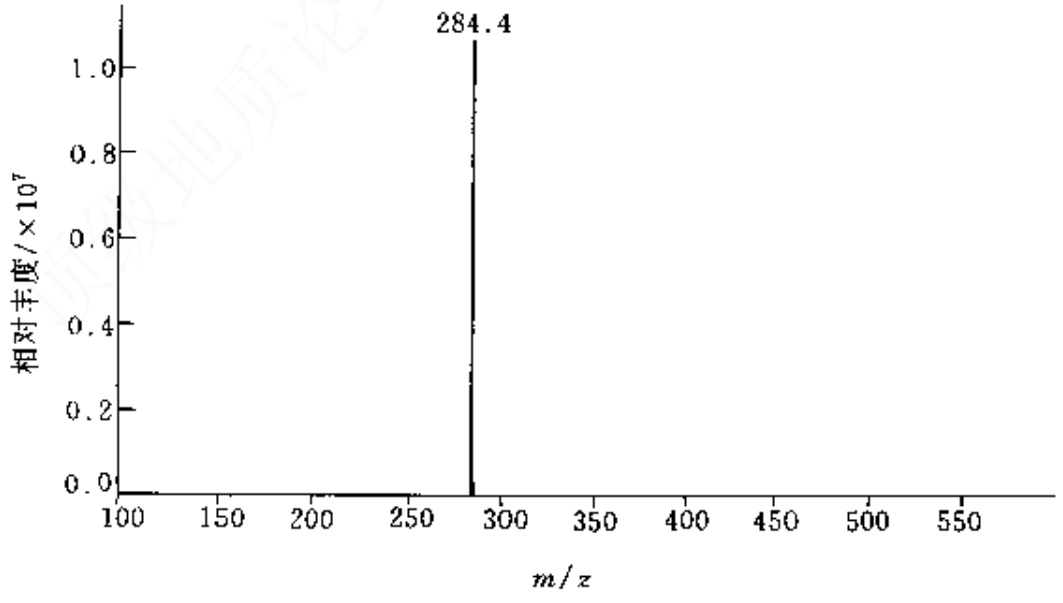


图 4-10 阳离子十六烷基三甲基溴化铵盐的 ESI-MS 图

图 4-10 为阳离子十六烷基三甲基溴化铵的 ESIMS 图。图中只出现阳离子 M-Br m/z284 的峰。

五、未知表面活性剂样品的剖析实例——一种商品玻璃清洗剂的剖析

（一）样品外观

密封金属罐装，有压力，使用时手压喷嘴喷出白色乳状液细雾。

（二）气体组分鉴定

将罐中液体喷入 100ml 三角磨口瓶中，用注射器抽取瓶中的气体，利用 GC/MS 分析，主要质谱峰为 m/z72、59、43、29 等，基峰为 43，由此可知，罐中气体为异丁烷，在罐中作推进喷射剂用。

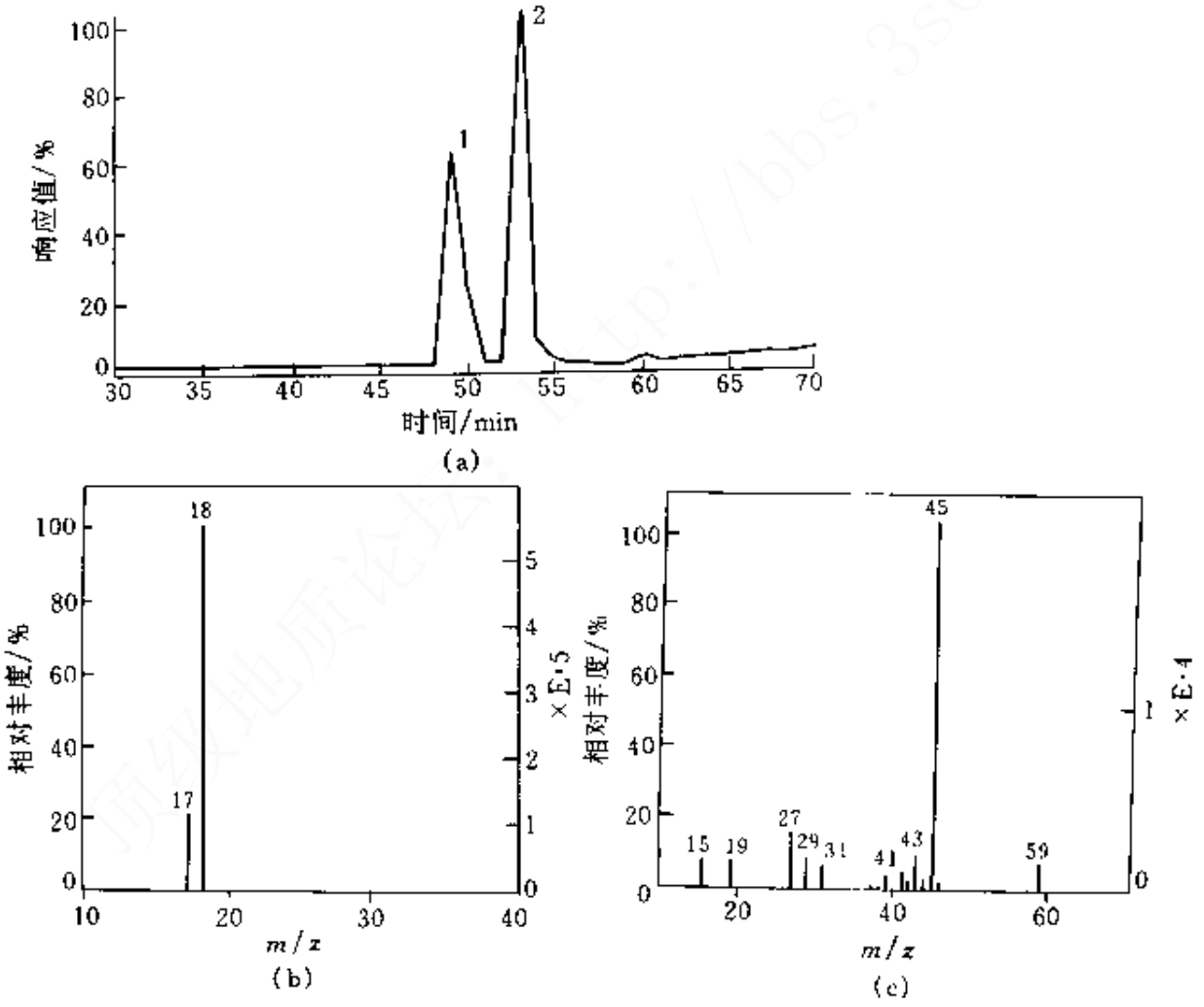


图 4-11 易挥发分的 GC/MS

(a) GC-MS 总离子流 TIC 图

GC：进样 120℃，DB-5 柱，0.22mm×15m，柱温 120℃；

MS：扫速：12/d，质量范围 2～500，R1000

(b) 1 号峰的 MS 图；(c) 2 号峰的 MS 图

（三）挥发性液体组分鉴定

取三角瓶中的液体 10ml，置于压口密封的顶空进样用的样品瓶中，置于 80℃水浴中 30min，取样品瓶顶空气体进样，气相色谱柱 DB-5，15m，柱温 120℃，质谱仪 Finnigan MAT 90，其总离子流色谱和质谱如图 4-11，对应 1 号峰组成为 H_2O，$m/z18$，2 号峰的组成为异丙醇（$m/z60$），两者的比例约为 2:3，在样品中作溶剂。

（四）难挥发液体的组成分析

取约 5ml 从罐中喷出的液体样品，在红外灯下烤干，取小量涂在 KBr 片上，作 IR 分析，如图 4-12。图中主峰在约 1080cm^{-1}，表明样品的主体成分为非离子聚氧乙烯醚类表面活性剂，此外得不到更多的有用信息。

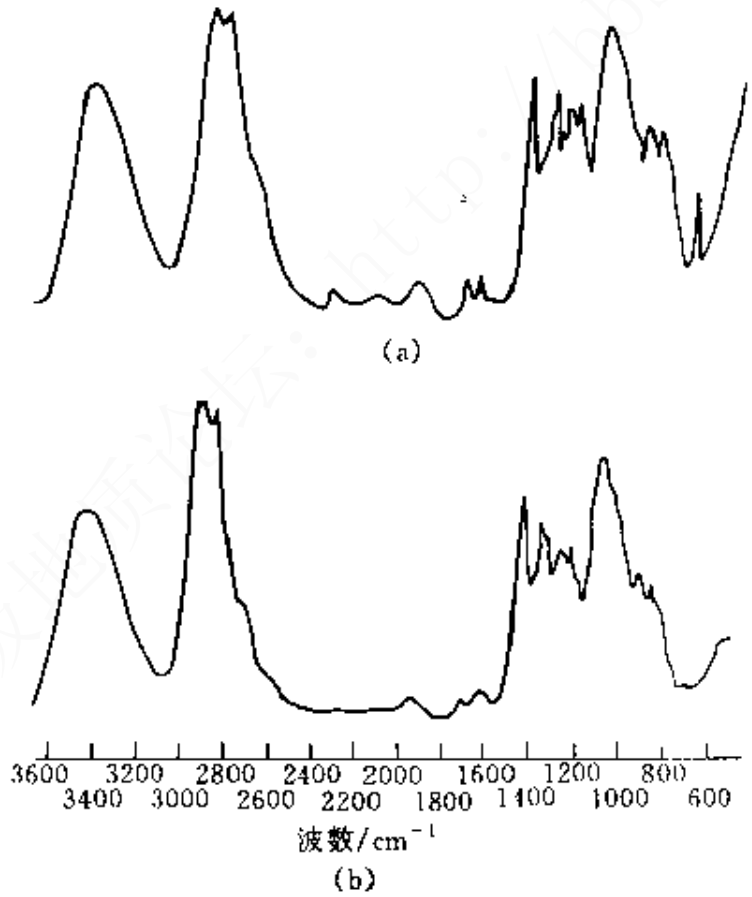


图 4-12　有机混合物 IR 总图

（a）未知样 IR；（b）Sadtler 谱库 C3570，非离子聚氧乙烯醚 SA

在样品中加入少量柱色谱用硅胶，拌匀在红外灯下烤干后，装入

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

存在，而可能有较多的侧链甲基存在，由此该化合物结构为含有 R—CO—O— 和 —$(CH_2CH_2O)_nH$ 类化合物，至于亲油基 R 的细微结构以及环氧乙烷加成数目 n 的多少，甚至是否有环氧丙烷加成物存在，皆难以从红外光谱中得出更确切的结论。红外光谱谱库检索，与 C8943 Tween 80 完全相同。

（2）紫外光谱　用甲醇溶解后作紫外光谱，在 210～400nm 范围内未见明显吸收峰，表明亲油基团 R 中不含芳环等不饱和基团。

（3）核磁共振波谱分析　用 $CDCl_3$ 作溶剂，Bruker AM-500MHz 仪器，测定化合物的氢谱图 4-14 和碳谱图 4-15。H-NMR 的信息如下表所示。

峰号	化学位移 δ	峰　形	氢的数目	氢　的　归　属
1	0.88	单形	9	叔丁基中的甲基 CH_3
2	0.90	双重	3	亚甲基上的甲基 CH_3
3	0.5～1.70	多重	5	CH_2，CH 中的氢
4	2.70	单峰	1	末端 OH 中的氢，加重水后消失
5	3.60	单峰	≈20	聚氧乙烯醚中的氢，$n=5$
6	4.05	三重	2	—O—CH_2—CH_2—OH 中邻 OH 的 CH_2 峰
7	4.45	单峰	2	—O—CH_2—O—
8	7.25	单峰	0.5	氘代氯仿中未氘化的杂质峰

由 ^{1}H-NMR 给出的官能团信息，有 $(CH_3)_3C$—，—CH_2—，—$CH(CH_3)$—CH_2—，—$O(CH_2CH_2O)_n$—H 等结构单元信息，推测该化合物中 R 可能为 $(CH_3)_3C$—CH_2—CH—(CH_3)—CH_2—COO—；—O—$(CH_2CH_2O)_nH$，$n=4$。从该化合物的 ^{13}C-NMR 和 DEPT 技术的数据进一步确认，该化合物中含有 4 个 CH_3，其中 3 个甲基位移在 δ1.0，为叔丁基中的甲基，一个甲基在 δ1.1，为接在亚甲基中的甲基，3 个可辨认的 CH_2 和一个 —CH—，及一个季碳原子。还有一组碳原子在 δ70 处，相互重叠数目不易辨认，但表明皆为接氧原子的 CH_2，即 —O(CH_2—$CH_2O)_n$— 中的碳。因 ^{13}C-NMR 定量分析不够准确，不易由碳峰的高低直接给出碳的数目。

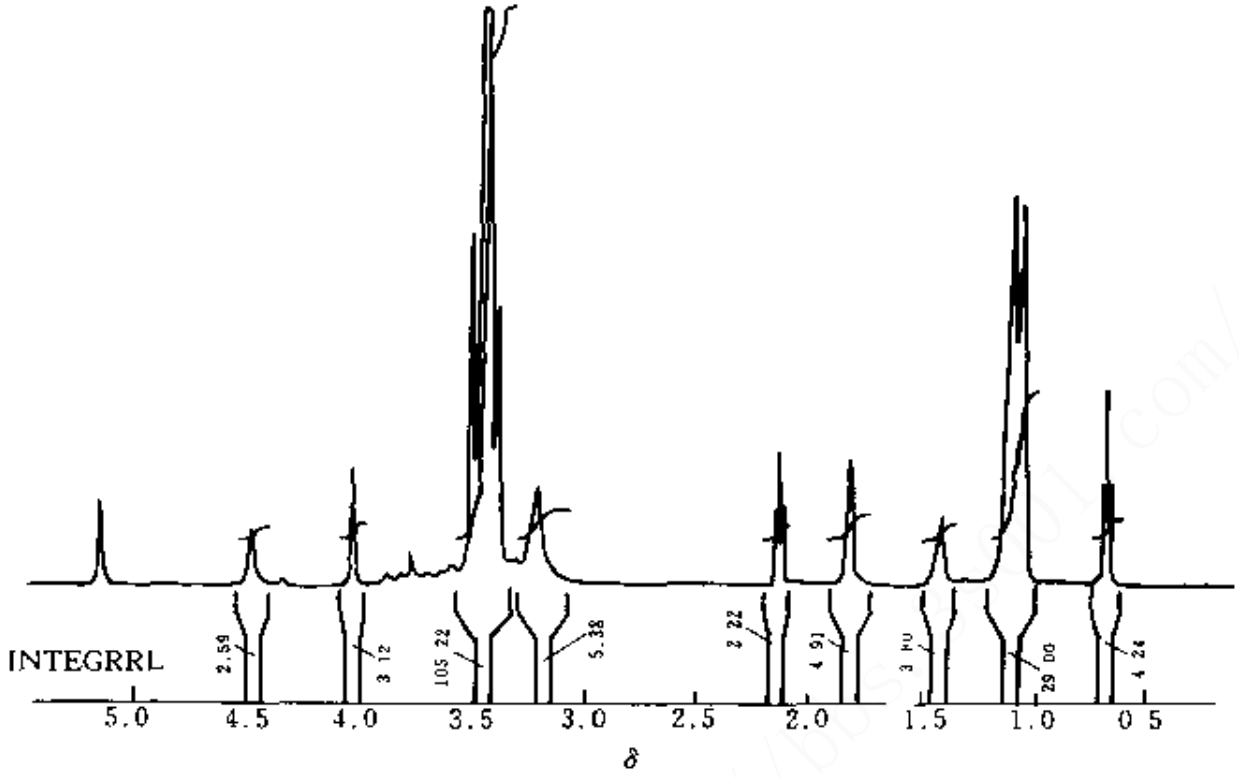


图 4-14　氯仿-丙酮份 H-NMR 图

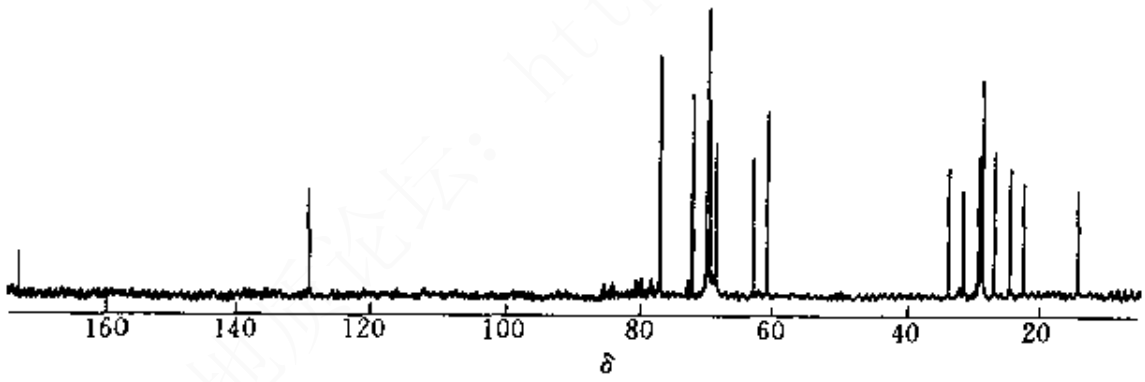


图 4-15　氯仿-丙酮份^{13}C 图

（4）质谱分析　将样品直接用 FD-MS 技术进行分析（图 4-16），仪器为 Finnigan MAT90，发射电流 0～40mA，场解吸电压 8000V。给出质谱信息中 m/z489、533、577、885、929 等相间 44 个质量单位的系列峰。由红外谱库检索为 Tween 80 系列非离子 SA，但由质谱分子量确认其准确的结构应为 Tween 40，化学全名为聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯（polyethylene sorbitan onopalmitate，$n=2\sim12$，平均数为 6）。在图中还可看到质量数高 2 的一组小峰，m/z535、

579、623，为样品中饱和十六碳酯的峰；另一组质量数大 16 的小峰，m/z681、725、770，为原料中含山梨醇的环氧乙烷加成产物。由此可见，红外光谱可给出准确的结构类型，而质谱可进一步确定该化合物的准确分子量和结构。

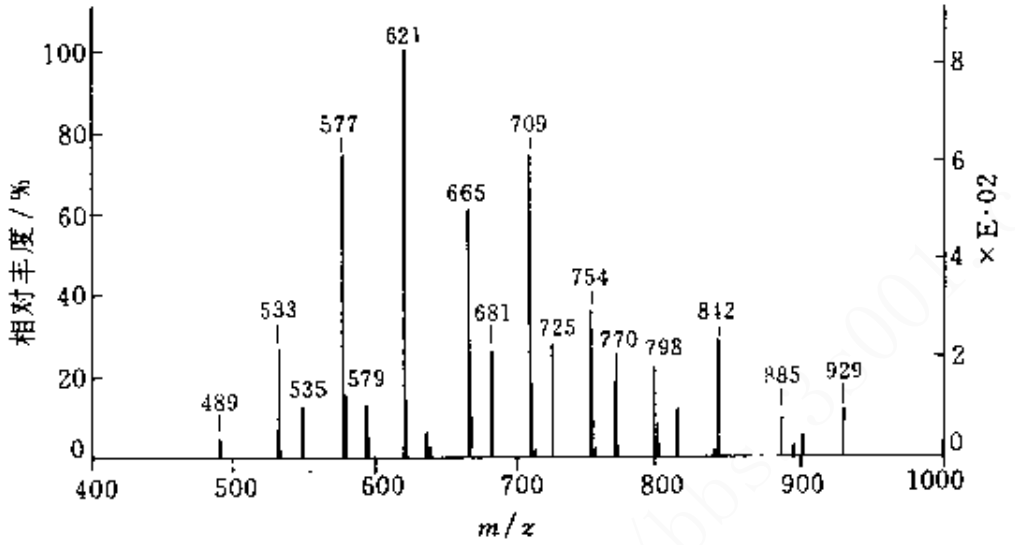


图 4-16　氯仿-丙酮份 FD-MS 图

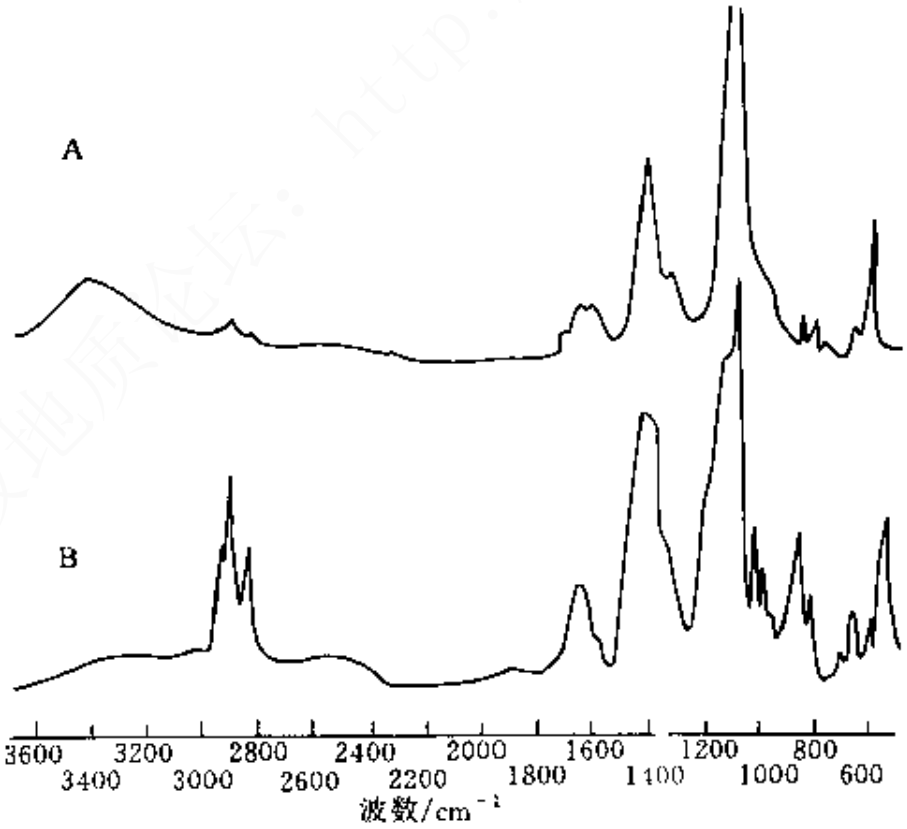


图 4-17　甲醇馏分的红外图

A 未知样 IR 图；B Sadtler 谱库 C3604，烷基苯硫酸酯

3. 甲醇份的结构测定

除去溶剂后余下白色固体，溶于甲醇，水和丙酮中，微溶于氯仿。水溶液摇动起泡，亦为表面活性剂类物质。

（1）紫外光谱分析　样品的甲醇溶液紫外吸收图，在 228nm 和 250nm 有两个吸收峰，表明分子中可能有苯环结构单元。

（2）红外光谱　KBr 压片，结果如图 4-17。

从红外图上可以见到 1200cm^{-1}出现 S=0 不对称伸缩吸收峰，表明分子中有 —OSO_3— 基团；1380、1460 以及 2870、2950cm^{-1}一组峰，表明分子中存在较长的碳链，1380cm^{-1}附近出现双峰表明碳链中有侧链甲基取代；1600、820cm^{-1}可能有对位取代苯结构。经 Sadtler 红外光谱库计算机检索，与烷基苯硫酸盐的标准图 C3640 图十分相近。

（3）核磁共振波谱分析　以 $CDCl_3$ 作溶剂在 AM-500 兆测得 ^{1}H-NMR 图数据如下表所示由此推测为 R——OSO_3Na，R 为 C_{12}。

化学位移	形　状	质子数目	归　属
0.89	三重峰	3	CH_3—(CH_2)
1.10－1.90	多重峰	20	—$(CH_2)_{10}$—
2.5	三重峰	2	—CH—CH_2—ph
7.20	双重峰	2	R—ph—OSO_3Na
7.80	双重峰	2	R—ph—OSO_3Na

（4）FDMS 分析　样品的 FDMS 分析，结果如图 4-18 所示。其相应准分子离子峰分别为 m/z343，357，371 和 385，对应的结构式就为 $C_{12\sim15}H_{25\sim31}$—C_6H_4—O—SO_3 Na；m/z691，704，718，732 峰分别为 $[2M+H]^+$，$[2M+Na]^+$簇离子峰。

由上述紫外、红外、核磁及质谱数据确证该阴离子表面活性剂的主体成分结构式应为十二烷基苯硫酸酯钠盐，即 $C_{12}H_{25}$—C_6H_4—OSO_3H(Na)。

4. 水份

样品中的无机盐一般在水份中，用电子扫描显微镜中附带的“能谱仪”，将水份的固体样品，用导电胶带固定在铝的基体上，直接给

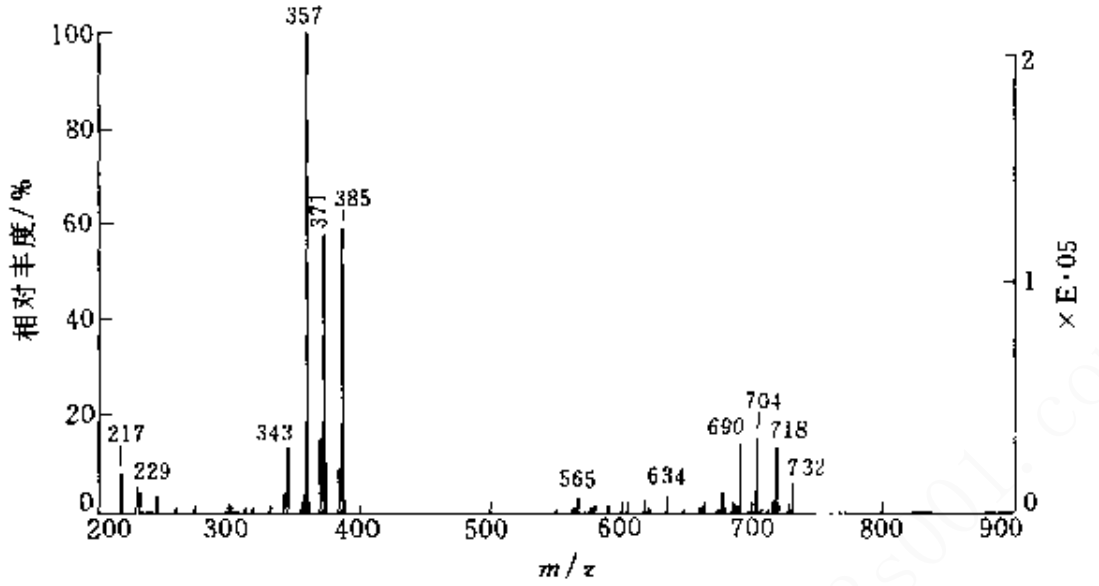


图 4-18　十四烷基苯硫酸酯钠的 FDMS 图

出样品中各颗粒和大面积固体物的 X 射线荧光能谱图 4-19。由检测器收集的 X 射线能谱数据经计算机计算直接给出其图中各元素的含量。由图可以看到主要元素是 Al、S、Cl、Na 和 Si。元素铝是样品台的基体。硅的存在可能是样品份带入的污染物，因样品溶液呈中性，不可能含硅酸钠类洗涤助剂；元素 S、Cl 和 Na 的存在是十二烷基苯硫酸酯钠盐生产过程中的副产物：Na_2SO_4、NaCl。此外不含其他元素。

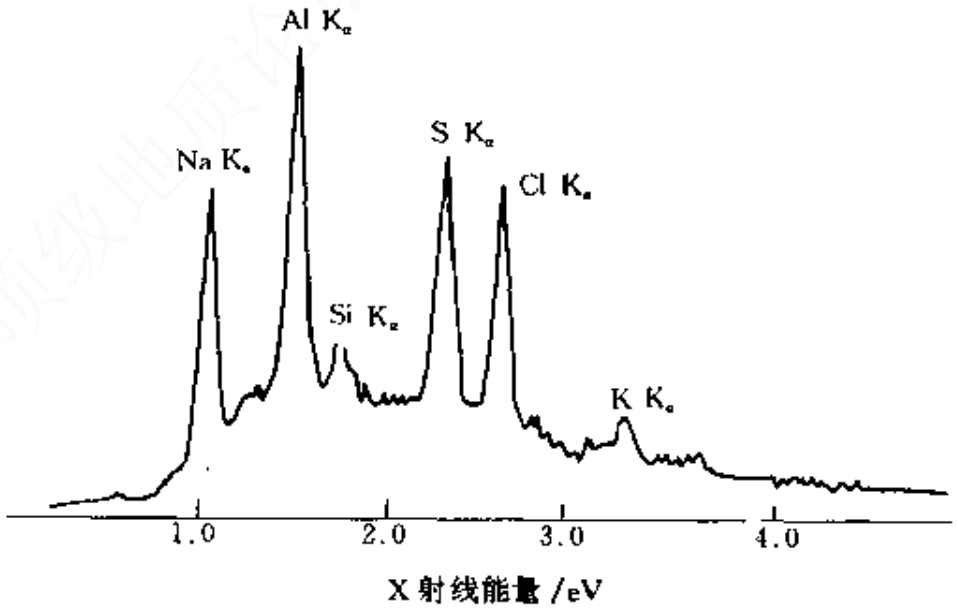


图 4-19　水份的 SEM/EDAX 能谱分析

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

种聚合物剖析为例，对样品的预处理，微量成分的浓集与分离，和各种结构鉴定方法的应用及特点予以概述。

二、对样品的一般性能了解

从剖析样品中首先得到的信息是用途及应用特性。一个对高分子材料的合成、加工及应用有很好了解的剖析工作者，由此可以得到高分子基体材料的类型、结构及主要添加剂的种类等重要信息，可缩小剖析研究追踪的范围，简化剖析工作程序，有利于选择合理的剖析方法，提高剖析的工作效率。例如，高强度、承受高压力的材料，大都是交联结构，或加有无机填料、纤维增强的复合材料；能在高温下长期应用的材料只能是含氟、硅及杂环的聚合物；水溶性的聚合物为含羟基、羧基、磺酸基及酰胺基等的材料。高分子材料单体的种类较少，因此对高聚物材料种类的判断并不很困难。充分了解高分子材料的合成，应用及加工知识，对高分子材料的剖析是很重要的。

此外，由样品的外观物理状态，如透明度、颜色、硬度、弹性等的观测以及通过加热、燃烧、溶解等简单的试验，可进一步提供高聚物的结构信息。如聚乙烯、聚丙烯、聚甲醛、聚酰胺等，加热可以像蜡一样软化，出现可塑性、粘弹性以至可流动的液体，称为热塑性高分子，其结构为线形高分子。加热直至分解也不软化的高聚物为交联的体形高分子。300℃以上仍不分解的为硅、氟聚合物；加热600℃以上，所有的高聚物皆分解而成小分子，剩余的残渣，则可能是无机填料。热塑性材料可以找到一种溶剂溶解，有利于进一步的分离纯化；热固性材料则只有尽量粉碎后用各种溶剂将其中可溶性助剂抽提取来，剩余固体直接用红外光谱 ATR 技术进行测定，或化学降解及热降解后进行分析。

如果样品量足够时，取小量样品放在小钢刀上在酒精灯的火焰上直接燃烧，观察火焰的颜色、气味，可给出聚合物一些重要的结构组成信息。例如，以饱和碳氢为主体的聚乙烯、聚丙烯类聚合物，易点燃，离开火焰后仍能自燃，火焰明亮，有蜡烛燃烧的气味；含卤素的聚合物如聚氯乙烯、氯丁橡胶等不易点燃，火焰中燃烧后分解放出强刺激臭味的卤化氢气体；含苯环的聚合物燃烧时冒出浓烟及生成烟

臭；酚醛、聚甲醛、聚丙烯酸酯类燃烧放出相应单体的特征气味；有机硅类化合物难燃，冒出特征的白烟；含硫的高聚物燃烧时放出难闻的臭鸡蛋味；含氮的聚酰胺类化合物燃烧时则放出氨类气体和毛发燃烧时特殊气味。表 4-10 中列举了一些代表性的聚合物燃烧时火焰的颜色，放出气体气味，酸、碱性等，有助于对聚合物的结构分类识别。必须指出，燃烧实验鉴定高聚物也有一定的局限性。首先它是破坏性试验，样品量少时不易采用；当聚合物中有添加剂存在时会严重干扰实验现象的识别，如含有增塑剂邻苯二甲酸酯的聚烯烃，燃烧时也会冒出浓黑烟；加有阻燃剂的聚合物可掩盖聚合物基体的燃烧性能；加有含氮紫外吸收剂的材料也会放出含氮化合物燃烧的气味；一些含杂原子化合物的材料燃烧时可能放出强刺激性或有毒的气体，如二氧化硫、氰化氢、氟化氢、氯化氢等，观测气味时可能引起人的伤害，所以实验中应尽量取少量样品，并应在通风良好的实验场所进行。

表 4-10　燃烧实验对聚合物的结构识别[7]

试样的燃烧特点						聚合物类别
燃烧性	试样的外形变化	分解出的气体的酸碱性	火焰的外表	分解出的气体的气味	其　他	
不燃烧	无变化				在烈火中生成白色 SiO_2 的外形	有机硅
		强酸性		在烈火中分解出刺鼻的氟化氢		聚四氟乙烯
	变软	强酸性		在烈火中分解出刺鼻的氟化氢和氯化氢		聚三氟氯乙烯
火焰中很难燃烧，离开火焰后自灭	保持原形，然后开裂和分解	中性	发亮；冒烟	酚与甲醛味		酚醛树脂
		碱性	淡黄，边缘发白	氨、胺（鱼腥）、甲醛味	焦化	脲醛树脂 三聚氰胺树脂

续表

试样的燃烧特点						聚合物类别
燃烧性	试样的外形变化	分解出的气体的酸碱性	火焰的外表	分解出的气体的气味	其　他	
火焰中能燃烧，不容易点燃，离开火焰后自灭	分解	强酸性	边缘发绿	氯化氢与焚纸味		氯化橡胶
	首先变软，然后分解；样品变为褐色或黑色	强酸性	黄橙，边缘发绿	氯化氢味		聚氯乙烯 聚偏氯乙烯
	变软，不淌滴	中性	绿；起炭（冒黑烟子）			氯化聚醚
	收缩，变软，熔化	酸性	黄橙，边缘发绿	氯化氢味		氯乙烯-丙烯腈共聚物
	变软	酸性	黄，边缘发绿	氯化氢味		氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物
	熔化，分解、焦化	中性，开始时为弱酸性	明亮；起炭	无特殊味		聚碳酸酯
火焰中能燃烧，不太容易点燃，离开火焰后自灭	熔化，淌滴然后分解	碱性	黄橙，边缘蓝色	烧头发、羊毛味		聚酰胺
	分解，焦化	碱性	黄，光亮	烧头发、羊毛味		酪素塑料
火焰中能燃烧，容易点燃，离开火焰后自灭	熔化，成滴	酸性	暗黄；起炭	乙酸味		三乙酸纤维素
	胀大，变软分解	中性	黄；冒烟	苯胺，甲醛味		苯胺-甲醛树脂
火焰中能燃烧，离开火焰后慢慢自灭	通常会焦化	中性	黄	苯酚，焚纸味		层压酚醛树脂
	熔化，焦化	中性	明亮；冒烟	苯甲醛（苦杏仁）味		苄基纤维素
	熔化，变软，变褐色，分解	中性	明亮	刺激味		聚乙烯醇
火焰中能燃烧，不容易点燃，然后能继续燃烧	变软，熔化淌滴		黄橙；起炭	甜香，芳香味		聚对苯二甲酸乙二醇酯
	熔化，分解	中性	明亮	刺激味（丙烯醛）		醇酸树脂

续表

试样的燃烧特点						聚合物类别
燃烧性	试样的外形变化	分解出的气体的酸碱性	火焰的外表	分解出的气体的气味	其　他	
火焰中能燃烧，不容易点燃，然后能继续燃烧	熔化，缩成滴	酸性	蓝，边缘发黄	油酚味		聚乙烯醇缩丁醛
		酸性	边缘发紫	乙酸味	不像聚乙烯醇缩丁醛那样会滴滴	聚乙烯醇缩乙醛
		酸性	黄-白	稍有甜味	不像聚乙烯醇缩丁醛那样会滴滴	聚乙烯醇缩甲醛
		中性	明亮（中间发蓝）	石蜡（蜡烛吹熄）味	滴下小滴继续燃烧	聚乙烯
		中性	明亮（中间发蓝）	石蜡（蜡烛吹熄）味	滴下小滴继续燃烧	聚丙烯
		中性	黄，明亮；起炱	辛辣味		聚酯（玻璃粉填料）
			黄，边缘发蓝	酯味		丙烯酸酯树脂
火焰中能燃烧，很容易点燃，离开火焰后继续燃烧	变软	中性	明亮；起炱	甜味（苯乙烯）		聚苯乙烯 聚甲基苯乙烯
		酸性	深黄，明亮；稍起炱	乙酸味		聚乙酸乙烯酯
	变软，燃烧过的部分发粘	中性	深黄；起炱	烧橡皮味		天然橡胶
	变软，稍有焦化	中性	黄，边缘发蓝，明亮；稍起炱；有破裂声	水果甜味（甲基丙烯酸甲酯）		聚甲基丙烯酸甲酯
	变软	中性	黄；起炱	烧橡皮味		硫化的丁腈橡胶

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

塑　料	可　溶	不　溶
共聚物类		
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯	二氯甲烷	醇类,脂肪烃,水
苯乙烯-丁二烯	乙酸乙酯,苯,二氯甲烷	醇类,水
氯乙烯-乙酸乙烯酯	二氯甲烷,环己酮,四氢呋喃	醇类,烃类
氧茚-酚树脂	芳香烃,氯代烃,酮类,酯类,吡啶,干性油	醇类,水
环氧树脂		
中间体类	醇类,二氧六环,酮类,酯类	烃类,水
固化的含氟聚合物	实际上不溶	
聚四氟乙烯	碳氟化合物油,例如热的 $C_{21}F_{44}$	所有溶剂,沸腾的浓硫酸
聚氟乙烯	在 110℃以上:环己酮,碳酸丙烯酯,二甲基亚砜,二甲基甲酰胺	
聚偏氟乙烯	二甲基亚砜,二氧六环	
天然橡胶	氯代烃及芳烃类	醇类,丙酮,乙酸乙酯
固化酚醛树脂	苄胺(200℃),热碱	
未固化酚醛树脂	醇,酮类	氯代烃,脂肪烃
聚丙烯酸衍生物		
聚丙烯酰胺	水	醇类,酯类,烃类
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺,丁内酯,硝基苯酚,无机酸,二甲基亚砜,某些无机盐的水溶液	醇类,酯类,酮类,甲酸,烃类
聚丙烯酯酯类	芳香烃,酯类,氯代烃,丙酮,四氢呋喃	脂肪烃类
聚甲基丙烯酸酯类	芳香烃,二氧六环,氯代烃,酯类,酮类	乙醚,醇类,脂肪烃类
聚酰胺类	酚类,甲酸,四氟丙醇,浓无机酸	醇类,酯类,烃类
聚丁二烯	芳香烃类,环己烷,二丁基醚	醇类,酯类
聚碳酸酯类	氯代烃类,二氧六环,环己酮	醇类,脂肪烃类,水
聚酯类(不饱和、未固化的)	酮类,丙烯酸酯类	脂肪烃类
聚对苯二甲酸乙二醇酯	甲酚,浓硫酸,氯苯酚	
聚乙烯	二氯乙烯,1,2,3,4-四氢萘,热的烃类	极性溶剂:醇类,酯类等
聚乙二醇	氯代烃类,醇类,水	脂肪烃类
缩甲醛	热溶剂:酚类,苄醇,二甲基甲酰胺	醇类,酮类,芳香烃

续表

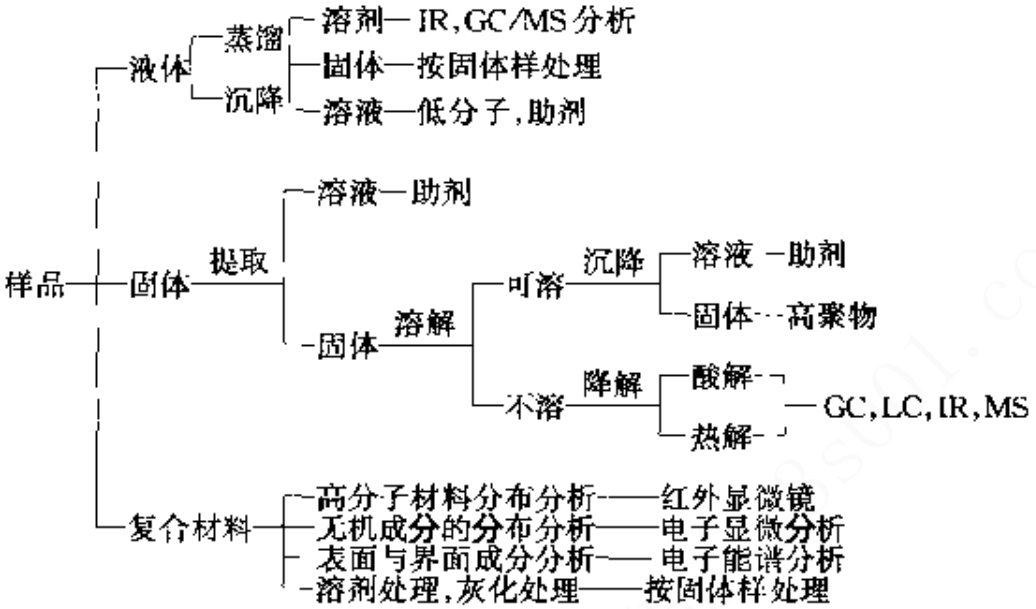
塑　料	可　溶	不　溶
聚异戊二烯	苯	醇类，酮类，酯类
聚甲醛	二甲基甲酰胺(150℃)，二甲基亚砜	烃类，醇类
聚丙烯	在高温下：芳香烃，氯代烃，四氢萘	醇类，酯类，环己酮
聚苯乙烯	芳香烃，氯代烃，吡啶，乙酸乙酯，甲乙酮，二氧六环，四氢萘	醇类，水，脂肪烃
聚氨酯	四氢呋喃，吡啶，二甲基甲酰胺，甲酸，二甲基亚砜	乙醚，醇类，苯，水，盐酸(6mol/L)
聚乙烯醇缩乙醛	醚类，酮类，四氢呋喃	脂肪烃类，甲醇
聚乙烯醇缩甲醛	二氯乙烷，二氧六环，冰醋酸，酚类	脂肪烃类
聚乙酸乙烯酯	芳香烃，氯代烃，丙酮，甲醇，醚类	脂肪烃类
聚乙烯基醚类		
聚乙烯基甲醚	甲醇，水，苯	碱，可溶性盐类，脂肪烃类
聚乙烯基乙醚	芳香烃，氯代烃，酯类，醇类，酮类	水
聚乙烯基丁醚	脂肪烃，芳香烃，氯代烃，酮类	醇类
聚乙烯醇	甲酰胺，水	乙醚，醇类，脂肪烃及芳香烃，酯类，酮类
聚乙烯咔唑	芳香烃，氯代烃，四氢呋喃	乙醚，醇类，酯类，脂肪烃类，酮类，四氯化碳

三、样品的预处理

高分子材料的基体可能是一种单体的均聚物，也可能是几种单体等规、无规、嵌段的共聚物，或几种聚合物共存的混炼产物。另外，在聚合物制备过程中的一些助剂、催化剂、溶剂、引发剂、分散剂、调节剂、链终止剂、交联剂以及未反应完的单体等通常也保留在聚合物中；在高分子材料加工过程中，为了改善材料的某些特殊性质，需要添加许多加工助剂，如增塑剂、稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧剂、偶联剂、增强剂、着色剂、阻燃剂、导电剂等。样品分析前需先对样品进行预处理，将高分子与小分子化合物分开、有机物与无机物分开，线形聚合物与交联体形聚合物分开。不同的高分子材料，分析中

有不同的要求、采用的分析鉴定方法不同，所要求的预处理方法亦各不相同，表 4-12 概述了对高分子材料的一般处理过程。

表 4-12　高分子材料的预处理程序



通过预处理得到的高子材料，低分子助剂，无机填料等，再采用柱色谱、薄层色谱、液相色谱、凝胶色谱等方法作进一步纯化，然后再进行结构与成分分析。

四、聚合物中各种组分的分离与纯化

通过简单的溶解—沉降、蒸馏、萃取等预处理，对聚合物中量大的组分，如基体、填料等，有时即可达到较好的分离效果。对材料样品中的小量组分，特别是一些反应与加工助剂，有的含量甚微，但对材料的某些特殊性能影响很大，常常是剖析所要求的重点。由于这些微量组分种类、性质、含量相差甚远，其分离纯化程序与方法也各不相同。例如为了得到纯度较好的聚合物，可在聚合物的浓溶液中加入大量对高聚物不溶的乙醚-己烷溶液，高聚物则以絮状物沉淀析出，再用己烷或乙醚充分洗涤沉淀物，即可得到纯度较高的高聚物。此时部分小分子的聚合物及大部分助剂则留在溶液中。

对微量组分的进一步分离与纯化，最有效的方法仍是各种色谱法。下面对各种色谱法在高分子剖析中的应用作一概述。

1. 气相色谱法

分离效率居各种色谱法之首，但是在高聚物剖析中适用的样品范围很窄，仅能用于易挥发、热稳性好的小分子化合物分析。绝大多数高分子材料，不能直接采用GC法进行分析，但是将高分子材料经过化学降解或直接热降解后，可用GC法分析其中小分子的单体和分解产物，或者将难挥发的强极性小分子经化学衍生化，如醚化、酯化、硅烷化后再作GC分析，利用保留值的数据作定性分析，或与质谱、红外联用，直接给出定性结果。

2．高效液相色谱法

HPLC用于分离GC法不能分析的高沸点，强极性化合物，如低分子助剂的分离、纯化与分析。由于目前HPLC中信号的检测主要为紫外检测器，所以限制了一些在紫外区有强吸收的溶剂用作流动相，如苯、丙酮、氯仿等。使用最多的柱填料为烷基键合的细粒度硅胶，流动相主要使用甲醇-水体系，其分离机理为反相分配色谱。因柱容量限制，馏分中杂质干扰和流动相耗费较多等原因，使用HPLC法对微量组分的分离制备，仍有不少的实际困难

3．常压吸附柱色谱法

这种经典的柱色谱法，因吸附剂与流动相更换与选择方便，对样品的负荷量大，目前仍广泛应用于高分子材料的剖析研究中。常用的吸附剂有硅胶和氧化铝。流动相为极性不同的易挥发有机溶剂。因为大多数高分子材料和助剂在各种溶剂中的溶解度及极性有一定差异，因此仅采用这种色谱技术，许多样品就可以得到相互分离。实验成功的关键是选择极性适宜的溶剂作梯度洗脱，定体积收集各流出物，除去溶剂后，即可得到待分离的组分，供各种谱学方法作结构分析。有些高分子化合物的溶解度受其聚合度的影响很大，不同分子量的组分可能出现在不同的溶剂中。如不同分子量的聚碳酸酯可溶解在从石油醚到甲醇等各种不同极性的溶剂中。

4．薄层色谱法

其分离效率比常压柱色谱高，且流动相采用的溶剂范围宽，对样品的容量较大，设备简单，操作方便，因此对常压柱色谱中难分离的组分，可进一步采用TLC法作纯化分离。常用的吸附剂有硅胶，氧

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

表 4-13　常见的聚合物红外光谱鉴定分类[7]

(a) 聚合物谱图分类鉴定表

≈ 1725cm^{-1}(C═O)

有 1590 和 1490cm^{-1} 附近

有(芳香族)		无(脂肪族)	
cm^{-1}		cm^{-1}	
1540 1220	聚氨酯	1430 1235	聚乙酸乙烯酯
1300 1230 725	间苯二甲酸酯类、醇酸树脂和聚酯	1430 690(b)	乙酸乙烯酯 - 氯乙烯共聚物 乙酸乙烯酯 - 偏氯乙烯共聚物
1230 1120 1075 740 705	邻苯二甲酸酯类、醇酸树脂和聚酯	1265 1240 1190— 1150(s)	聚甲基丙烯酸酯类
1265 1110 867 725	对苯二甲酸酯类、醇酸树脂和聚酯	1250 1190— 1150(s)	聚丙烯酸酯类
1235 1175 826	双酚 A 环氧树脂类	1110— 1150(b)	纤维素酯类
813 781 700	乙烯基甲苯酯类		
778 700	苯乙烯化酯类		

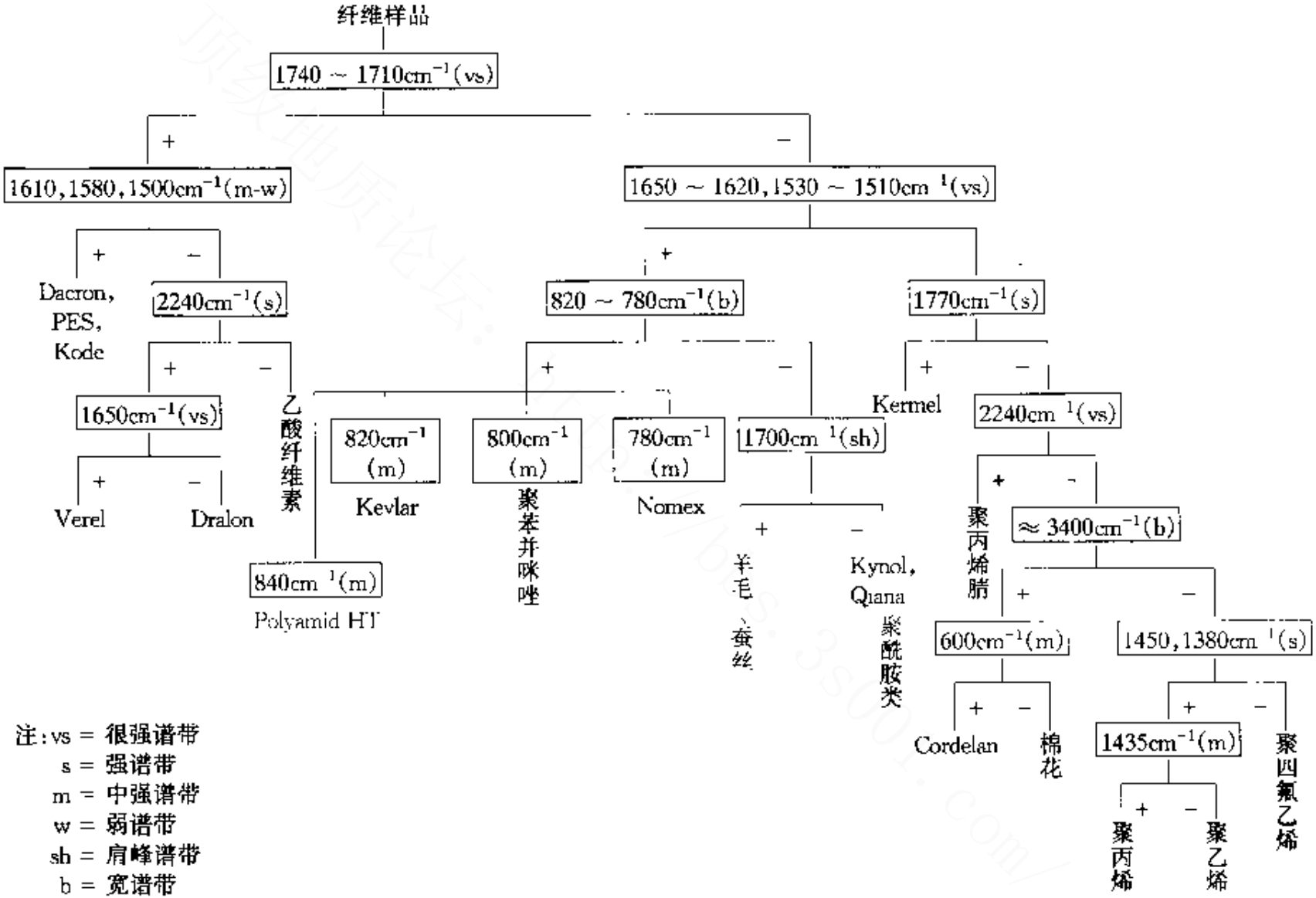
注：b = 宽谱带
s = 强谱带
vs = 非常强谱带
vvs = 极强谱带
w = 弱谱带
d = 双谱带

无 1590 和 1490cm^{-1} 附近

有(芳香核)		无(脂肪族)	
cm^{-1}		cm^{-1}	
3330 1220 910 670	酚醛类树脂	3330,1430,1100(b)	聚乙烯醇
		2940(vs),1470,1380(w),730 ~ 720(ds)	聚乙烯
		2940(vs),1470(s),1380(s),1160,970	聚丙烯
1430 1110— 1000(s)	聚苯基硅氧烷	2260	聚丙烯腈
		1640	脲醛树脂
		1540	聚酰胺
		1640,1280,834	硝酸纤维素
1235 1180 826	双酚 A 环氧树脂类	1540,826	苯并胍胺 - 甲醛树脂
		1540 813	三聚氰胺 - 甲醛树脂
		1430 690(b)	氯乙烯 - 偏氯乙烯共聚物
814 780 700	聚乙烯基甲苯	1265,1110 ~ 1000(s)	聚甲基硅氧烷
760 700	聚苯乙烯	1220 ~ 1150(d,vs)	聚四氟乙烯
		1110	纤维素醚类
		1250 ~ 1110 1000 ~ 910	聚三氟氯乙烯

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

（c）纤维的光谱分类鉴定表



注：vs = 很强谱带
s = 强谱带
m = 中强谱带
w = 弱谱带
sh = 肩峰谱带
b = 宽谱带

与解析的劳动和时间，给出的结论也更为可靠。常见的聚合物以及橡胶、纤维的红外光谱鉴定分类见表 4-13[7]。

当得到一张结构组成未知的红外光谱图时，仔细地观察和分析图中主要吸收谱带的位置，强度和形状，根据红外光谱与分子结构的相关规律和表 4-13 中的分类数据，不难辨认出样品分子结构中的某些特征官能团，由此推测高分子材料基体的结构组成。虽然高分子化合物的分子量可能有几百万，但是它们通常是由少数几种单体所组成结构单元重复加合而成，因此它们的红外光谱图，经常与相应的单体或同系物的红外谱图很相似，只是高分子的谱带稍宽些。由某种特征官能团对聚合物材料的种类作出初步推断后，再从聚合物红外光谱图集相应的分类中进一步查找相同或相似的红外图，可提高剖析工作的效率。Hummel 收集了 1100 多张聚合物和助剂的红外光谱图，Sadtler 公司的商品红外光谱图集中收集 2000 多张聚合物的谱图，对查找更确切的聚合物结构是有帮助的。

由红外光谱图作出结构推断时，应特别注意以下几点：

（1）由不同分辨的仪器，如棱镜、光栅和傅里叶红外光谱仪所给出的谱图质量可能相差很大，吸收峰的位置可能相差到 $10cm^{-1}$，某些峰的形状也会有一些变化；有时两个相同组成的高聚物，由于聚合加工时的规整度、结晶度不同，或提纯过程中纯度的差异，皆可能引起红外光谱图的细小差别，在作结构推断时应仔细分析这些差异的原因和结合其他分析数据才能给出可靠的剖析结论。

（2）有些聚合物虽然单体、原料、性能等不同，但分子中含有相同的结构单元，如聚氨酯和聚酰胺类化合物中皆含有特征的酰胺官能团，其红外光谱图差异不大，因此可能导致结构类型判断的失误。

（3）当共聚物中某种单体组分的含量小于 5%时，在聚合物红外光谱中的结构特征表现不明显，结构推测时可能遗漏掉这些含量较少的单体组分。

（4）两种或多种单体的共聚物，与各单体单独聚合物共混融的混合物材料，其红外图可能没有明显的差异，仅由红外图难以准确推断材料是共聚物还是混炼物。利用这个特性，可以将几种单一单体的聚

合物，按不同比例混炼或研磨成均一体系，将它的红外图与未知样品的图相比较，可以方便地推测出未知样品中共聚单体的组成种类及比例。

（5）热固性的交联体形树脂，由于交联剂的结构在反应中已发生变化，因此在材料的红外图中，往往找不到交联剂的特征结构信息。

（6）当样品的纯度不够好时，会出现不相关的异常峰，特别是有无机填料存在时，可能使红外光谱图出现宽而强的吸收峰。如雾化硅类填料在 1100cm^{-1}附近的干扰，碳酸钙在 1450cm^{-1}附近峰的干扰等。绝大多数无机化合物的红外光谱吸收峰数目较少，但峰强而宽，因此较易识别。

（7）如果在聚合物的红外谱图集中找不到相同或相近的红外图，这种聚合物可能为一种新型的高分子材料，仅从它的红外光谱图很难推测出它的确切结构，必须再采用其他的结构分析方法，如 NMR 谱，以及化学降解、热降解成小分子单体后再用 GC/MS 或 GC/IR 作进一步的结构分析。但是在作出“新型高分子”的结论时还必须考虑到材料的用途和价值，因新型的高聚物材料，一般价格较高，只能在某些特种材料和高科技领域内使用。在普通的民用商品材料中，一般很少应用。因此应考虑到样品的红外图是否可靠，样品的纯度如何，是否存在有某些杂质的干扰。

（二）核磁共振波谱在高聚物结构分析中的应用

核磁共振波谱法是测定高聚物结构的有效的方法之一。特别是对多种单体共聚物的组成分析，构型与构象分析，序列结构分析等，核磁共振波谱法给出的信息是其他任何分析方法都无法提供的。特别是近年来高场超导核磁共振仪的发展，如 500 兆、600 兆仪器的出现，使 NMR 方法的灵敏度提高了 3～4 数量级，除了^{1}H 谱和^{13}C 谱外，多种二维谱出现，为结构分析提供了更加丰富而准确的信息，使得 NMR 技术成为高聚物结构分析的重要手段之一。聚合物 NMR 实验的前提是选择一种适宜的溶剂将高聚物溶解并配制成一定浓度的溶液。交联的体型高聚物，因找不到可溶解的溶剂，不能进行高分辨的核磁共振分析。为了避免溶剂分子中的氢原子对聚合物分子的氢谱干

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

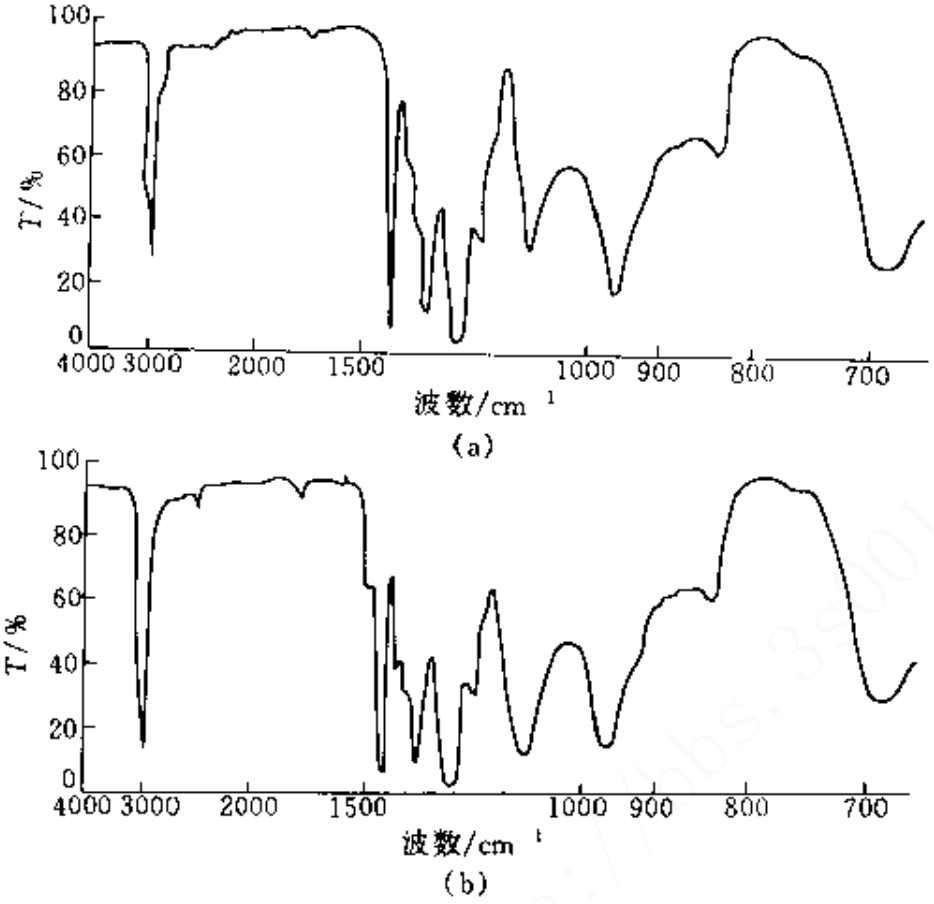


图 4-20　两种高聚物的红外光谱图

(a) 聚氯乙烯的红外光谱图；(b) 氯乙烯-乙烯基异丁醚共聚物的红外光谱图

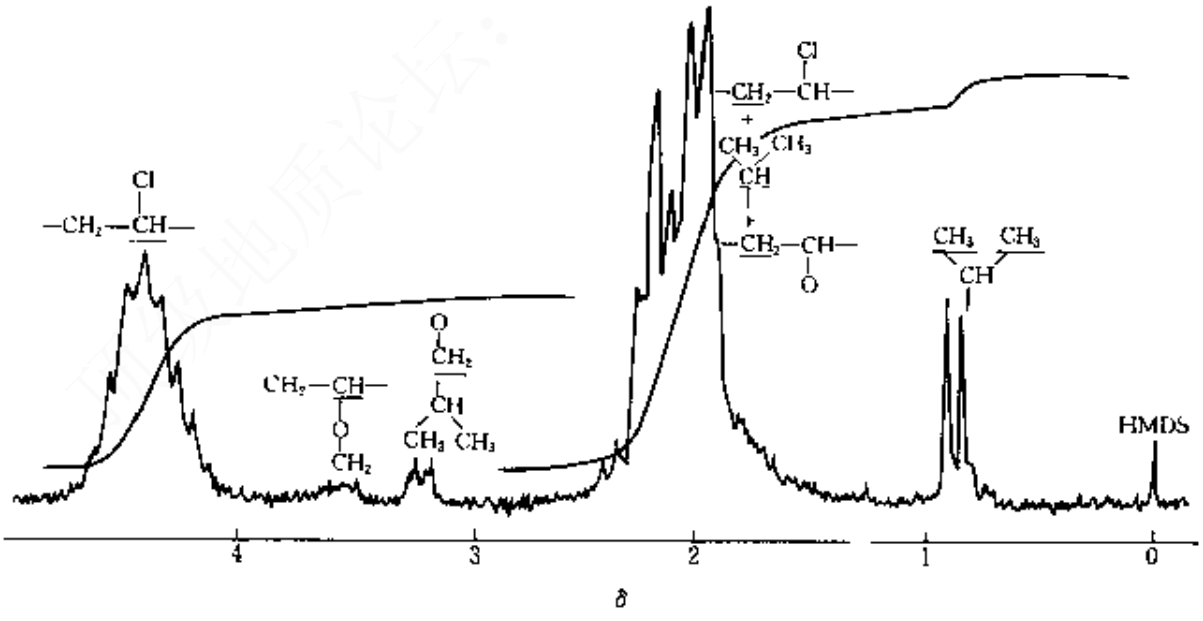


图 4-21　氯乙烯与乙烯基异丁醚共聚物的^{1}H NMR 谱图

溶剂为对二氯代苯，140℃记谱，100MHz 仪器

法主要有酸和碱的水溶液或醇水溶液在一定温度下进行水解或高温熔融降解。如用氢碘酸降解聚丙烯酸酯；用氢溴酸降解聚醚；用盐酸降解聚酰胺；用 NaOH 的醇水溶液降解聚酯等。高温熔融法通常把固体 NaOH 与样品同时加热，使之熔融后发生降解。化学降解实验一般不需特殊设备，在普通化学实验室中皆可实现，是高聚物结构鉴定的一种重要辅助手段。

高聚物结构中的酯、醚、酰胺键易被酸、碱水溶液水解，使一些难溶的高聚物水解成相应的小分子单体。样品在 150℃ 封管水解 8h，聚酯分子完全水解成相应的多元醇、酸；聚醚和异氰酸酯水解生成芳香二胺，再用色谱法分离和波谱法进行结构分析。

以三乙醇胺、环氧丙烷和数种多元醇缩聚生成的聚醚型聚氨酯为例，在乙酸酐中水解并生成相应的乙酰化产物，再用 GC 分析。反应

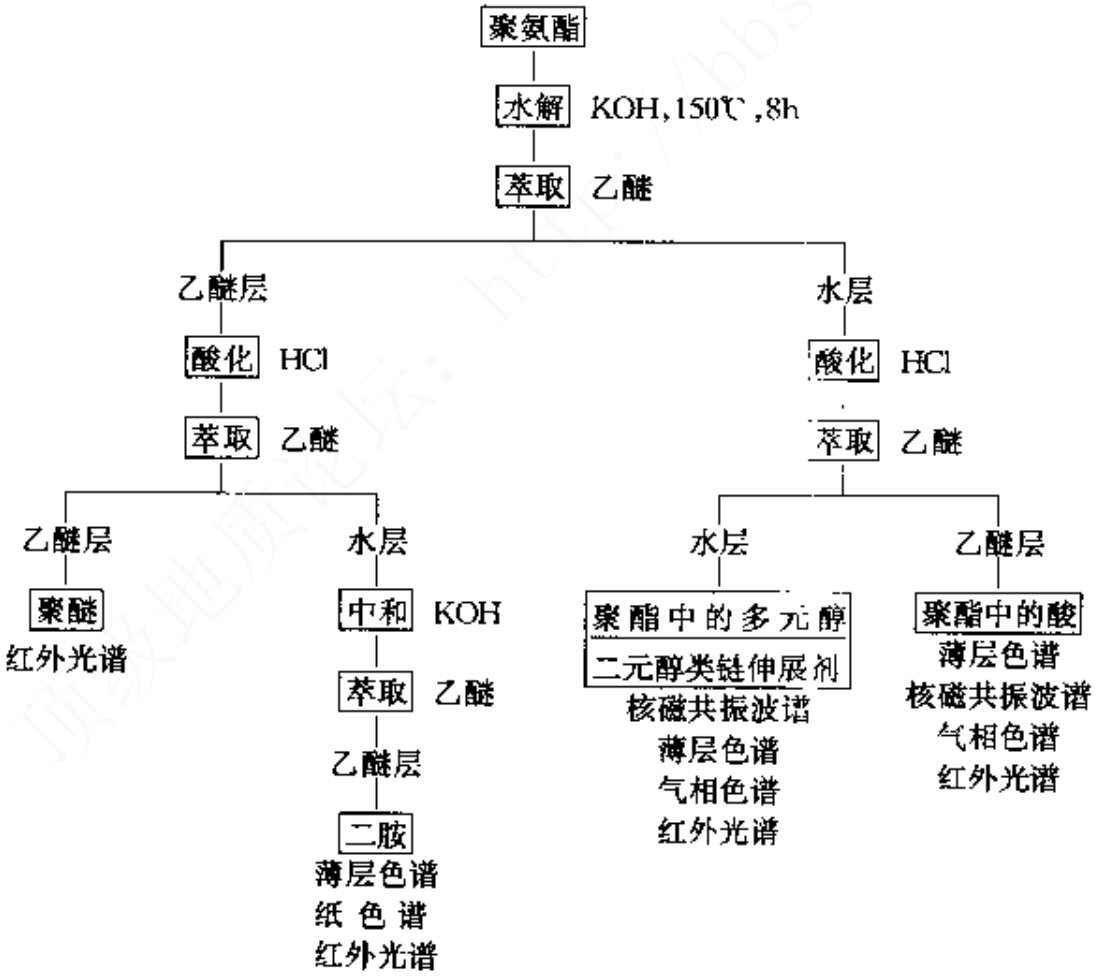


图 4-22　聚氨酯水解分析流程图

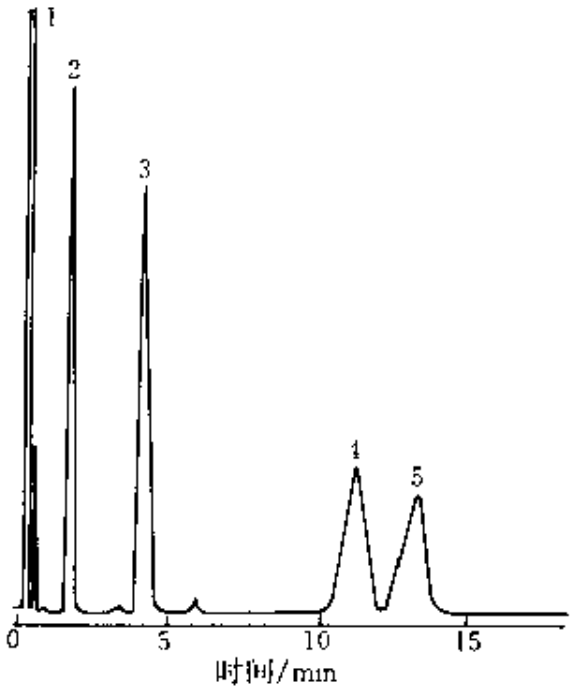
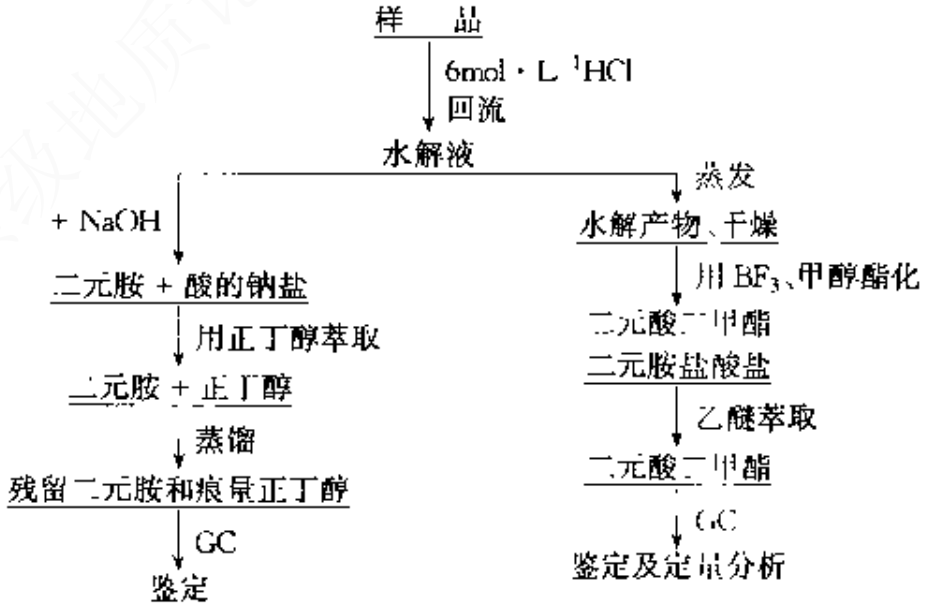


图 4-23　聚氨酯聚醚的反应产物的气相色谱图
色谱条件：柱子 1m×3mm，内装涂有 15%FFAP 的 60～80 目 Uniort B，柱温 170℃，记录纸速度 1cm/min
1—丙二醇二乙酸酯；2—甘油三乙酸酯；3—三羟基丙烷三乙酸酯；4—三乙醇胺三乙酸酯；5—季戊四醇四乙酸酯

是在乙酐-对甲苯磺酸试剂（80g 乙酐滴加在 120g 对甲苯磺酸中，在 120℃ 加热 20min 而成）在 120℃加热 2h，反应生成物用碳酸钠中和，乙醚萃取，水洗、干燥、浓缩后用 GC 进行分析，分析过程和结果如图 4-22 和图 4-23 所示：五种相应的多元醇酯和三乙醇胺的三乙酸酯，得到很好的分离和鉴定。

图 4-24 为酸解法鉴定聚酰胺中的二元酸和二元胺。聚酰胺俗名尼龙，分子结构式可用下列通式表示：$H_2NRNH—[COR'CO—NHRNH]_n-COR'COOH$，式中 R 和 R′分别代表二元胺和二元酸碳联原子的数目，如 R 碳数为 6，R′碳数也是 6，生成的聚合物称尼龙 66。酸解可用 6mol 的盐酸，常压回流 24h，乙醚萃取，TLC 分离纯化，经 IR 鉴定，或乙酰化后用 GC 鉴定，其流程和结果如图 4-24。



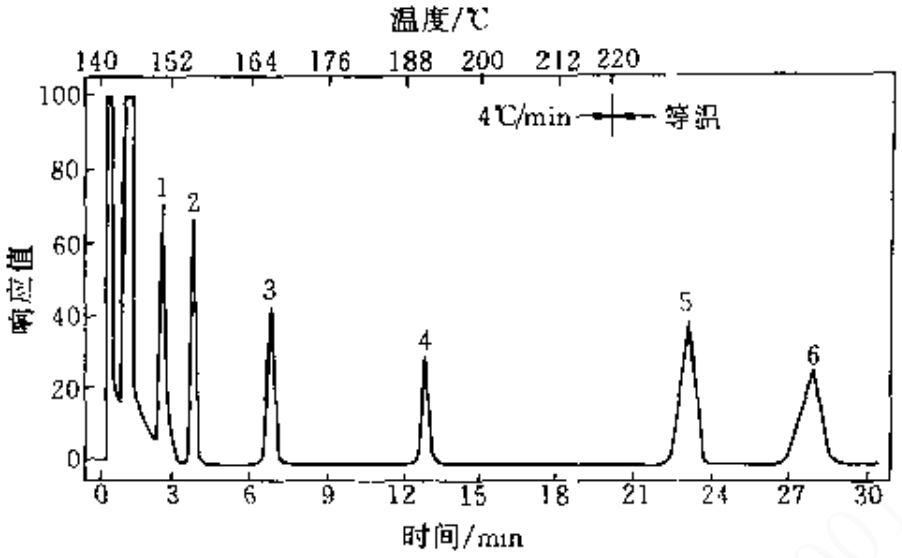


图 4-24　尼龙 6 和尼龙 66 酸解混合物的色谱图

（色谱条件：柱长 2m×3mm，内填装涂有 5% 新戊二醇己二酸酯的 80～100 目 Celite545，氮气流速 80ml·min^{-1}，140～220℃，4℃·min^{-1}，220℃恒温）

1—戊二酸甲酯（内标）；2—己二酸甲酯；3—γ-氨基正丁酸甲酯-TFA（内标）；4—ε-氨基正己酸甲酯-TFA；5—己二胺-TFA；6—辛二胺-TFA（内标）

（四）高聚物的热裂解气相色谱分析

各种高聚物在加热到一定的温度时皆会发生热裂解，生成小分子，如果严格控制裂解的环境和条件，一种类型的聚合物，其裂解产物与聚合物的结构组成有较为严格的相关性。如果将裂解产物直接引入 GC 色谱进行分离，可给出特征性的裂解色谱指纹图，这就是裂解气相色谱法（pyrolysis gas chromatography，PGC）。

PGC 法的特点是：

（1）方法的灵敏度高，用样量小，实验手续简便，一般取 mg 级的聚合物，在几十分钟内即可完成全部分析，特别是对共混物、共聚组分中少量组分的鉴定，可以快速准确地给出其组成信息。

（2）可以直接用于高分子加工材料的鉴定。高分子复合材料中常常加有一些无机填料，如无机盐，玻璃纤维等，这些填料对热裂解一般无大影响；少量的助剂存在，对裂解色谱的干扰亦不大。

（3）适用的聚合材料广泛，各种粉末、薄膜、弹性体、纤维以及复合材料，特别是对热固性树脂、涂料等皆可直接进行分析。

（4）可以方便地与结构分析的仪器，如质谱、傅里叶红外光谱仪

直接联用，即 PGC/MS，PGC/FTIR，同时给出各种裂解产物的分子量与化学结构，为高聚物材料分析提供更准确的结构信息。

由于高分子的热裂解过程比较复杂，实验受裂解器的结构、裂解条件以及材料的组成等影响较大，所以不同的仪器，不同的实验者之间的实验结果重现性还不够好，PGC 中的各个峰与高分子材料组成的相关性解释也不够严格与标准化，所以这种技术与设备仍需进一步研究改进与发展，通常需用标准样同时对比才能给出可靠的结论。

PGC 装置主要由高聚物的热解器和气相色谱仪组成。热裂解器需要有很宽的加热范围，一般在 400～900℃ 内可以调节；升温速度应尽量快，以减少裂解产物扩散引起 GC 分辨率的降低。此外，裂解器的体积要小，以减小色谱峰的扩散。常用的裂解器有居里点裂解器和管式炉状裂解器。居里点裂解器升温速度快，在 ms 时间内，可升到 600～800℃，死体积小，操作简便，是比较理想的一种裂解方式，缺点是裂解温度受合金材料限制，不能随意调节，一种合金材料只能给出一种裂解温度；管式炉裂解器结构简单，温度可调节，适用样品范围宽，缺点是升温速度慢，死体积较大，降低了 GC 的色谱分辨率。这两种裂解器皆可用于高聚物的 PGC 分析。GC 装置则是通用的气相色谱装置，配备程序升温和氢火焰检测器。

PGC 在高聚物中的应用几乎涉及到所有类型的化合物，已收集并出版了一些裂解色谱图集，下面以共聚物与共混物的鉴定作为一个典型例子说明 PGC 的应用。

为了改进橡胶制品的应用性能，工业品常用多种橡胶共混炼并添加一些无机填料和有机助剂制成，这给剖析工作的分离与组分鉴定带来很大的困难。采用 PGC 法不用分离直接分析，很容易鉴定出各种共聚和共混橡胶的种类。如聚丙烯腈（PAN）、聚苯乙烯（PST）和丙烯腈-苯乙烯的共聚物（PAN-ST）分别作 PGC 分析如图 4-25。在图中保留时间 10 和 16min 处可找到丙烯腈-苯乙烯的二聚体的色谱峰，这在共混材料中是见不到的。图 4-26 为天然-丁苯-顺丁橡胶的三元共混物的 PGC 色谱图。从图上很容易识别出天然橡胶的特征裂解

产物异戊二烯和二戊烯（2，5 号峰）；丁苯胶的裂解特征苯乙烯的峰和顺丁烯胶的特征裂解峰（1，3，4 号峰）。

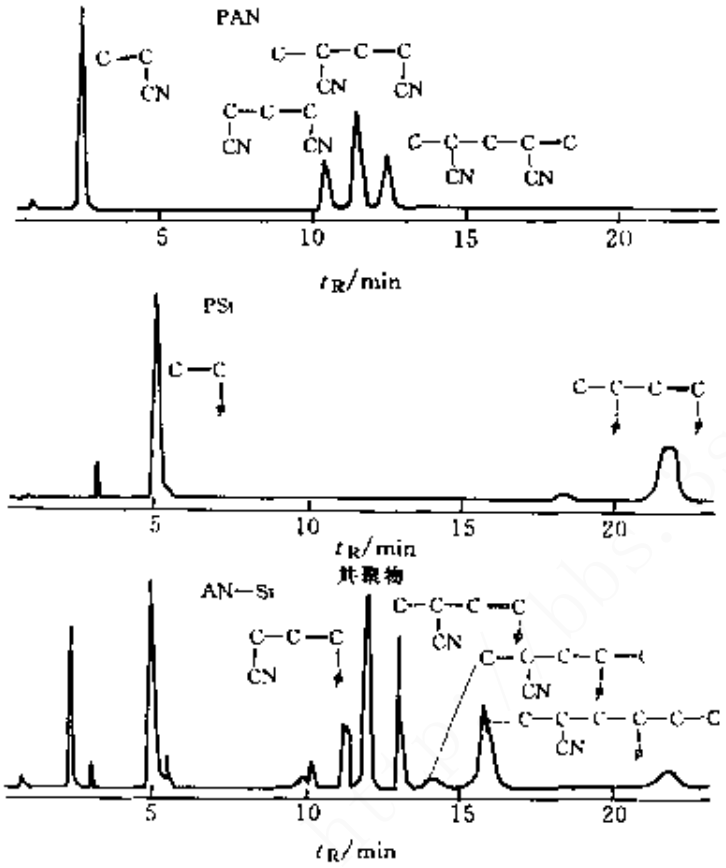


图 4-25　丙烯腈-苯乙烯共聚物的裂解谱图

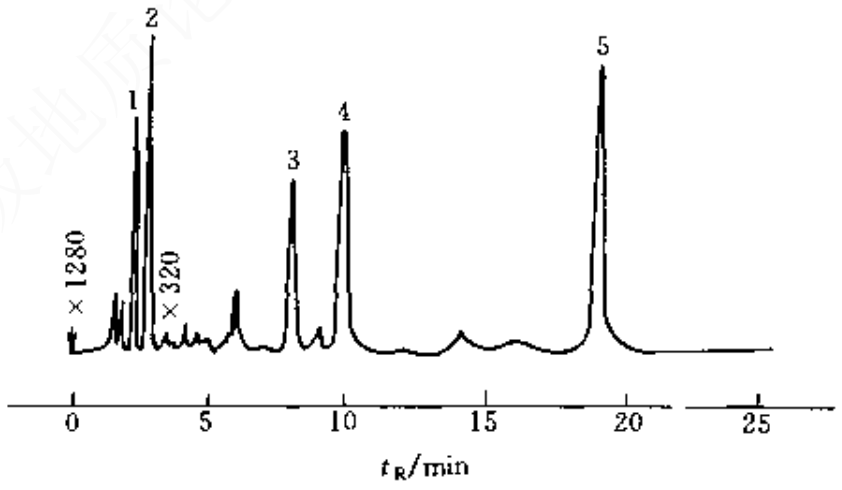


图 4-26　天然-丁苯-顺丁橡胶的三元共混物的 PGC 色谱图

1—丁二烯；2—异戊二烯；3—4-乙烯基环己烯；4—苯乙烯；5—二戊烯

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

（一）常压吸附柱色谱法用于橡胶中助剂的分离

取一根长300mm，内径12mm的玻璃色谱柱，内装25g在500℃活化6h的Al_2O_3作吸附剂，将常用的9种橡校助剂混合样加到柱顶，依次用CCl_4、苯、乙醇不同比例的溶剂作梯度淋洗，各收集一定体积，除去溶剂后，用紫外、红外鉴定各组分的助剂，9种助剂可以很好的分离和鉴定（表4-15）。

表4-15　柱色谱法用于橡胶中助剂的分离①

流　出　液	助剂商品名	助　剂　结　构
1 CCl_4	MBT	2-巯基苯并噻唑
2 CCl_4+1%苯	DGB	二苯胍
3 CCl_4+5%苯	Nonox BL	丙酮与二苯胺的反应物
4 CCl_4+5%苯	Nelzone D	苯基-β-萘胺
5 苯	Santoflex AW	6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2二羟基喹啉
6 苯+1%乙醇	nonox DPPO	*N*、*N*′-二甲基对苯二胺
7 苯+5%	Age Rite White	*N*、*N*′-二β-萘基-对苯二胺
8 苯+50%乙醇	Antioxidant 4010	*N*-苯基,*N*′-环己基-对苯二胺
9 苯	Flectol H	2,2,4-三甲基,1,2-二羟基喹啉的聚合物

① A.Fiorezen，G.Bonomi，Rubber Chem.Technol.41，630，1968。

（二）HPLC在高聚物助剂剖析中的应用

高效液相色谱法承担了气相色谱法不能完成的大部分强极性、难挥发、热不稳定性化合物的分离分析任务，已成功地用于某些助剂的分高、制备和定量分析，以及对某些高聚物作分子量分级分析。用作制备纯样时，应注意制备过程中可能引入一些杂质，分离后仍需再进行“后处理”，以除去这些“后生杂质（artifacts）”。下面选择两个应用实例，展示HPLC在高分子材料剖析中的应用。

【例1】 硫化丁腈橡胶（NBR）的剖析

（1）PGC分析基体胶　取1mg汽车用耐油NBR橡胶，用居里点裂解器和GC法测定，得到的PGC如图4-27所示，由图中的丁二烯和丙烯腈的峰，可清楚的确认这是一种合成丁腈胶。

（2）HPLC分高后收集各馏分助剂的剖析　取10g商品硫化NBR橡胶，剪成小块，在索氏提取器中用$CHCl_3$回流24h，浓缩萃取物，过滤分离析出的沉淀直接作IR和EPA分析结果证明是稳定剂

硬脂酸锌［图 4-29（f）］；滤液直接用 HPLC 进行分离，收集 A、B、C、D、E 5 个流出峰，结果如图 4-28。除去溶剂后再用红外光谱作结构分析如图 4-29。

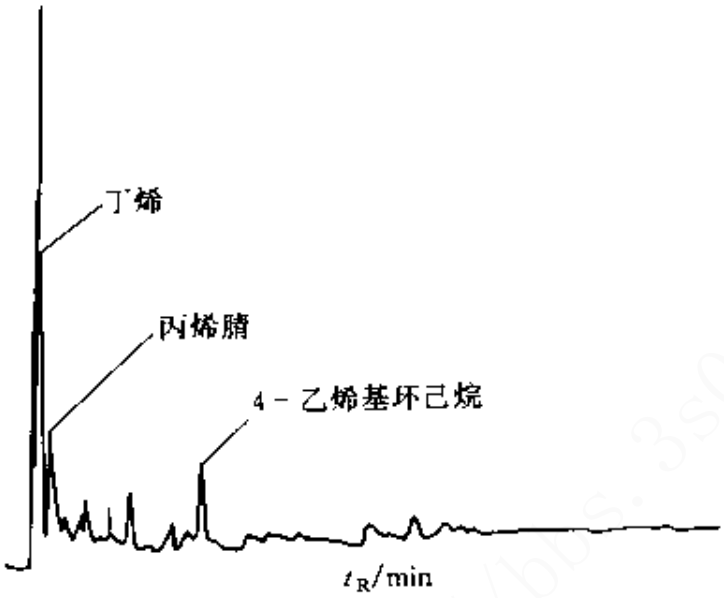


图 4-27　硫化橡胶的 PGC 图

裂解温度：590℃，3s；柱子：10%SE-30，2m；载气：$H_2$40ml·mol^{-1}

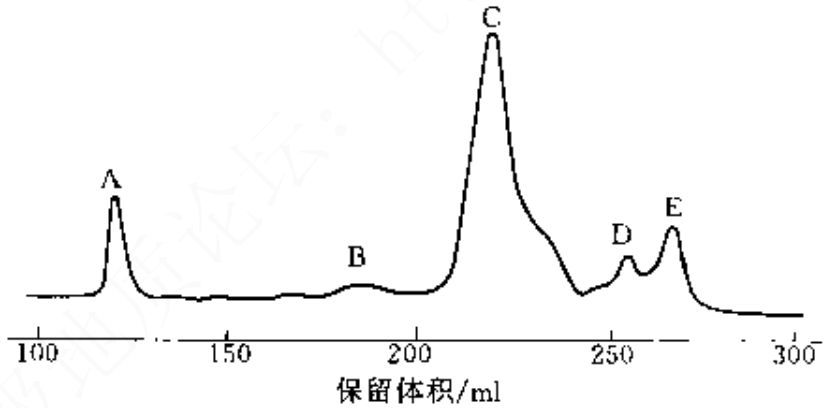


图 4-28　硫化橡胶的 HPLC 图

柱子：JAIGEL-2H；流动相溶剂：氯仿；

流速：4ml/min；检测器：示差折光 RH-2

【例 2】　聚丙烯纤维纺丝油剂剖析

取 10g 商品聚丙烯纤维，剪成数毫米长的短丝，放入索氏提取器中，以 $CHCl_3$ 回流提取 12h，浓缩、过滤后直接采用制备型 HPLC 进行分离制备，以示差折光检测器，氯仿（A.R）作流动相，JALGEL-

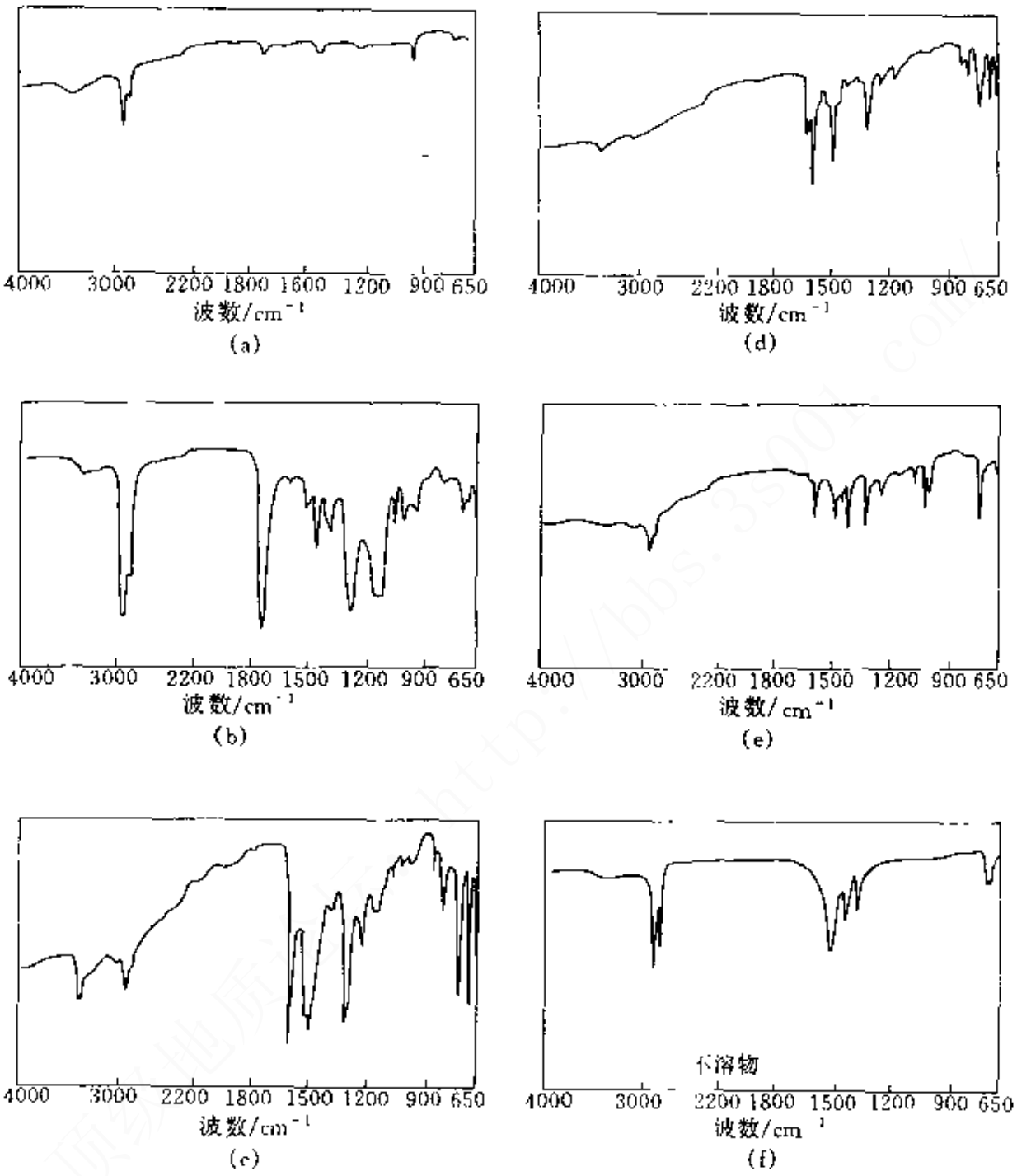
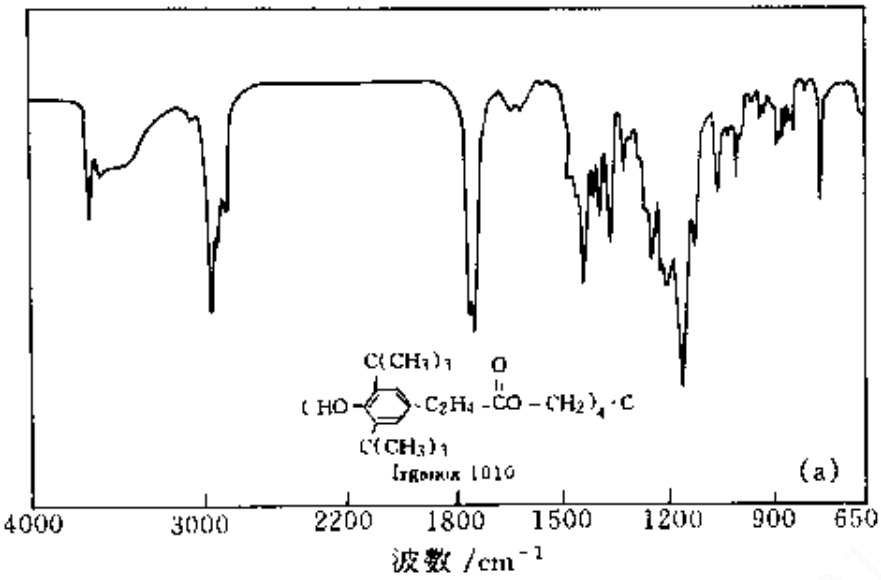
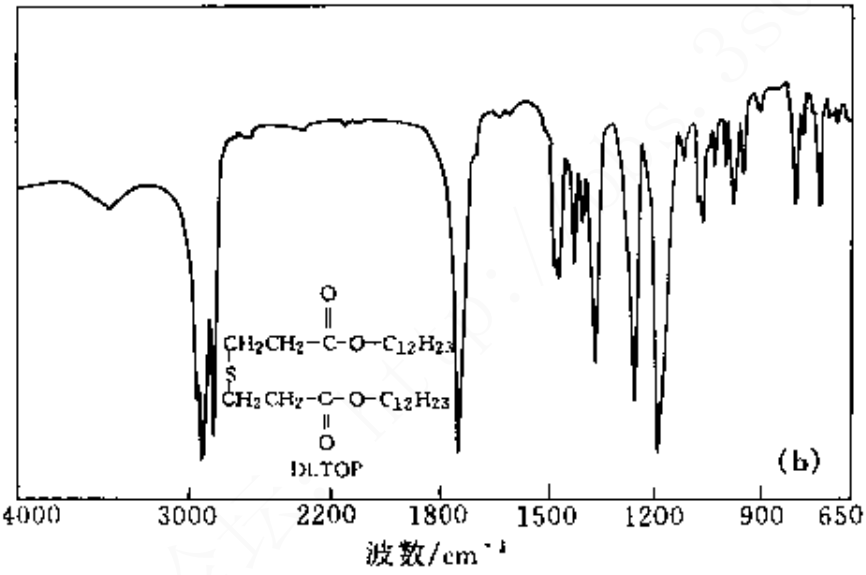


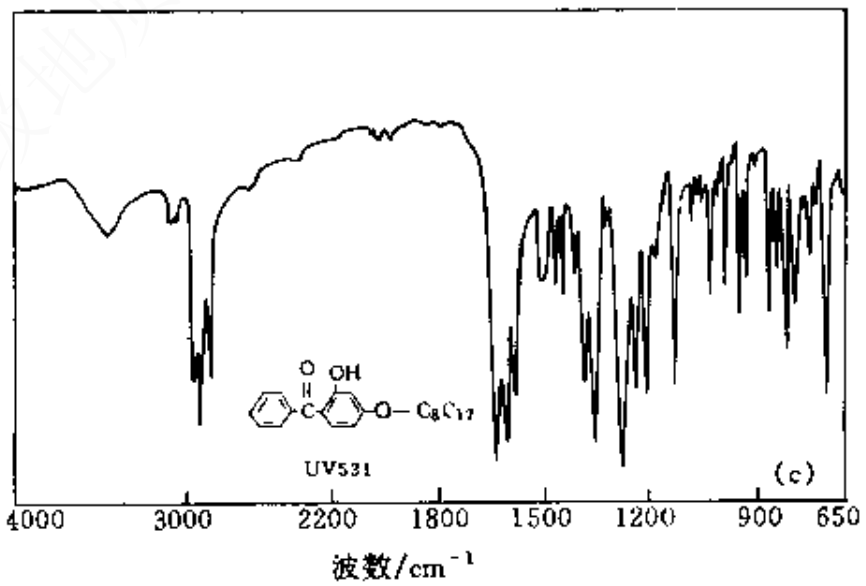
图 4-29　硫化橡胶中助剂-HPLC分离后红外鉴定

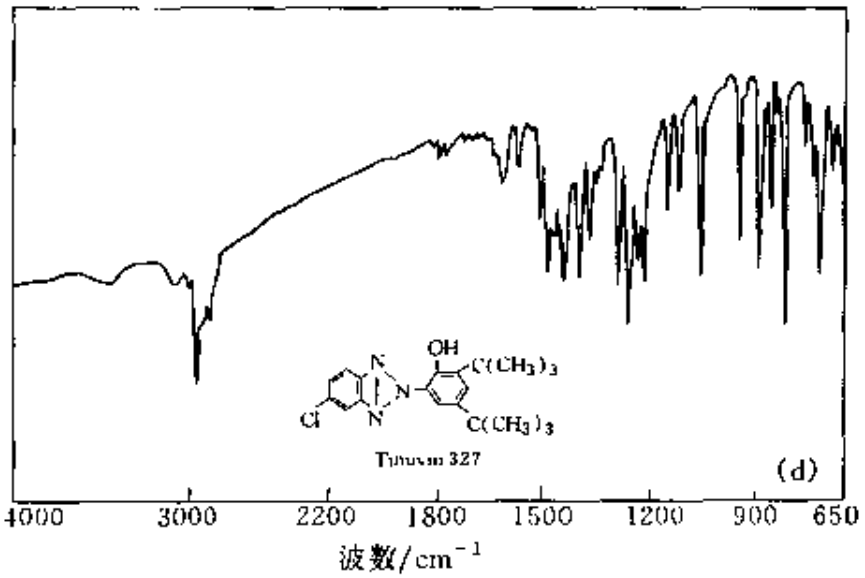
(a) 图 4-28 中峰 A	NBR	小分子量丁腈胶
(b) 图 4-28 中峰 B	邻苯二甲酸酯	增塑剂
(c) 图 4-28 中峰 C	芳香胺	防老剂
(d) 图 4-28 中峰 D	对胺基二苯胺	防老剂
(e) 图 4-28 中峰 E	2-巯基苯并噻唑	硫化促进剂
(f) 图 4-28 中沉淀份	硬脂酸锌	稳定剂

质量论坛：http://bbs.3s001.com/


C(CH3)3
O
(HO
C2H4
CO
(CH2)4
C
C(CH3)3
Irganox 1010
(a)
4000
3000
2200
1800
1500
1200
900
650
波数 /cm-1


O
CH2CH2
C
O
C12H23
S
CH2CH2
C
O
C12H23
O
DLTOP
(b)
4000
3000
2200
1800
1500
1200
900
650
波数/cm-1


O
OH
C
O
C8C17
UV531
(c)
4000
3000
2200
1800
1500
1200
900
650
波数/cm-1



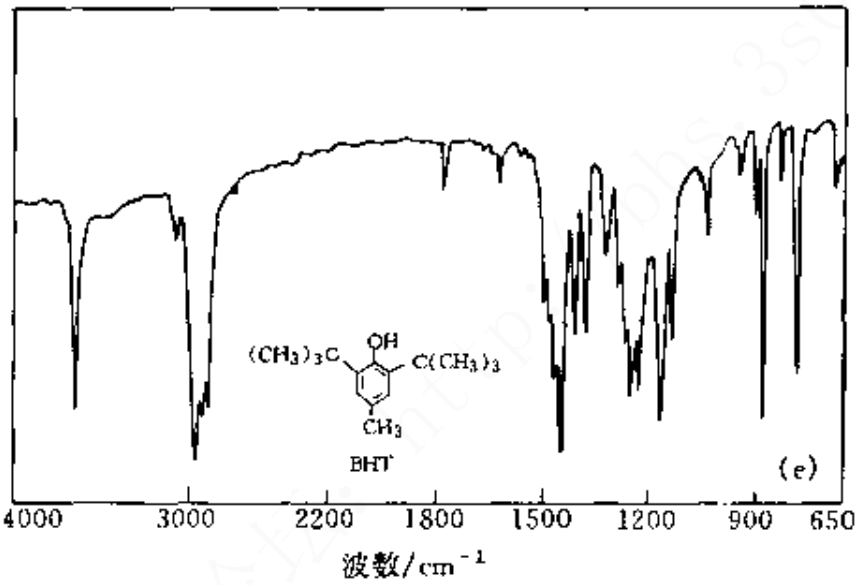


图 4-31　聚丙烯纤维中的油剂 HPLC 分离后红外鉴定

(a) 抗氧剂 1010；(b) 稳定剂 DLTDP；(c) 紫外线吸收剂；

(d) 稳定剂 327；(e) 抗氧剂 BHT

剖析程序与时间。即使是对一种材料进行了全部剖析，提出所有组分的结构与成分信息，在参照剖析结果进行某些材料的研制时，可能发现试制品的性能仍有一些差距。出现这种现象的主要原因是：

①材料中某些重要成分在合成、加工、贮存中已发生变化或已消失，剖析给出的组成信息是不完全的。

②高分子材料的很多性能受合成和加工工艺条件影响，其分子量分布、聚合规整度等差异，完全从剖析中准确地提供这些信息是困

难的。

③由于剖析工作者的经验，采用的方法、仪器的灵敏度等限制，提供的结构与成分信息可能不够准确和不全面。

所以剖析给出的结果，通常仅作为材料研制参考，实际研究中还需根据高分子材料的合成、加工、应用文献资料合理地进行调整，特别是应根据实际应用要求和原料工艺条件等作调整，并经反复实验，才能把剖析研究的成果转化成有用的工业产品。

第三节　精细化工材料剖析

所谓精细化工产品，通常是指把多种原材料，按一定的工艺和配比，经合成或加工成具有某些特性和用途的产品，其种类几乎包罗绝大部分的日用商品。在此只择几类常见产品的剖析作为例子，概述其剖析的一般过程。

一、染料剖析

染料是一类本身有颜色或可以生成有颜色并能使其他物质着色的物质，从广义上讲它还包括颜料、指示剂、成色剂、增白剂等，与人们生活中的日用品紧密相关，如纺织品、塑料制品、食品、药品、化妆品、皮革、纸张、油漆、涂料、照像、印刷等行业皆与染料密切相关。国内开展染料剖析研究亦是历史最久的剖析专业之一，对我国的染料工业及日用轻工业的发展起了很大作用。有兴趣的读者可参看杨锦宗的《染料分析与剖析》专著[12]。

（一）染料分类

染料的品种甚多，仅在国外第三版的《染料索引》（CI）中登记的已有 7895 种，但是其中有相当多的品种，虽然生产与应用多年，其结构仍未解密。染料的分类可按化学结构类型分为偶氮、蒽醌、酞菁、三芳甲烷等类，但通常是按应用性能分为以下几类：

（1）碱性染料　分子中含胺基，与无机酸生成相应的盐，又称阳离子染料，多用于毛、丝、皮革、聚丙烯腈等的染色。分析时可用 5% 乙酸从纤维上剥离下来。

（2）酸性染料　分子中含有磺酸或羧酸基团并以钠盐存在，易溶

于水，用于毛、丝、尼龙等的直接染色，对棉、聚酯纤维等无亲合力。通常可以用1%的氨水煮沸，使之从纤维上剥离下来。

（3）直接染料　主要为含磺酸基的多偶氮染料，分子量较大，多为对称结构，易溶于水，主要用棉、丝、毛、皮革、纸张等的染色。纤维上的直接染料可用5%的NaOH煮沸数分钟剥离下来。

（4）分散染料　一般为水不溶，有机溶剂可溶的染料，主要用于合成纤维中涤纶、尼龙等的染色。可以用氯苯萃取下来。

（5）活性染料　通常含有某些活性基团，如二氯三聚氰、氨基苯磺酸等，能与纤维中一些官能团，通过化学反应生成共价键结合，染料母体分子与纤维结合较牢，不被有机溶剂、稀酸、稀碱所剥离，所以从纤维上完整的将染料分子剥离下来比较困难，只有采用一些苛刻的化学方法，才能将染料裂解成一些碎片掉下来，再进行结构分析。

（6）还原染料　不溶于水，但用保险粉还原生成隐色体后成为水溶性物质，用于棉纤维和动物纤维染色，结构类型主要有硫靛、蒽醌和硫化还原染料等三类，在一般的有机溶剂中不溶，仅在加热下的二甲基甲酰胺中，可以从纤维上剥离下来。

各种染料的分类和化学鉴定法如表4-16所示。图4-32为用TLC对染料的分类鉴定。

表4-16　各种染料的化学鉴定分类法

（a）水溶性染料的保险粉还原再氧化法分类①

染料化学类别	中性保险粉	碱性保险粉	空气	酸性过硫酸盐	特殊试验
硝基	D	D	CNR	CNR	
亚硝基	D	D	CNR	CNR	检定 Fe^{3+}
偶氮	D	D	CNR	CNR	检定 Cr^{3+} 和 Cu^{2+}，苯萃取，颜色反应
噻唑	ND或PD	ND或PD			试 Primuline 和 Thioflavine
二苯甲烷	ND或微变	ND或微变		CR	

续表

染料化学类别		中性保险粉	碱性保险粉	空气	酸性过硫酸盐	特殊试验
三苯甲烷	胺	PD	D	CR（有时）	CR	DZn 酸性三苯甲烷染料能被中性保险粉褪色；碱性保险粉还原褪色后可用酸性过硫酸盐复原
	酚	PD	D	CR（有时）	CR	
氧蒽	焦宁类	PD	D	CR（有时）	CR	
	酞类	ND 或 PD	D	CR	CR	DZn 酸性过硫酸盐的醚萃取液带色是酸性染料
氮蒽		ND	黄沉淀			
二氮蒽		黄	褪色	CR	CR	
氧蒽		D	D	CR	CR 或变棕	
双氧氮蒽		D	D	CR	CR	用 CrF_3 水溶液能沉淀氧氮蒽和硫氮蒽类碱性媒染染料
硫氮蒽		D	D	CR	CR 或变色	
蒽醌	酸性	ND（变色）	ND（变色）	CR	CR	
	水溶性分散	ND（变色）	ND（变色）			
	可溶性还原	ND（变色）	ND（变色）	色沉淀	色沉淀	
酞菁	磺酸	紫	紫	CR	绿	
	碱性	蓝绿沉淀	蓝绿沉淀			
靛族	酸性	黄溶液	黄溶液	CR	CR	
	可溶性	黄溶液	黄溶液	色沉淀	色沉淀	
菁族		ND	D	CR	CR	DZn
喹啉黄		ND	DN；黄沉淀			

(b) 不溶性染料的还原-氧化法分类[1]

染料类别		(1)碱性保险粉	(2)加酸性过硫酸盐到(1)	(3)用5% Na_2CO_3煮沸	(4)用95%乙醇煮沸
硝基颜料		D	CNR	特征反应	有些能溶解
酞类		D	CR	溶解	溶解
分散染料	蒽醌	溶解,色改变	CR	不溶解	溶解
	偶氮	D	CNR	不溶解	溶解
硫化染料		黄或棕黄溶液可染棉	CR	不溶解	不溶解
靛族		黄、棕或橙色溶液可染棉	CR	不溶解	不溶解
蒽醌还原染料		深色溶液可染棉	CR	不溶解	不溶解
硫化还原染料		黄或棕黄溶液可染棉	CR	不溶解	不溶解
媒染染料	蒽醌(茜素)	红、棕溶液不能染棉	CR	溶解	溶解
	亚硝基酚	D	CNR	溶解	溶解
	酞类	D	CR	溶解	有些能溶解
	氧氮蒽类	D	CR	溶解	有些能溶解
冰染染料		D	CNR	不溶解	不溶解
直接酸性和酸性媒染染料的色淀		D	CNR	有色溶液,溶液能以正常方法染棉和羊毛	
碱性染料的色淀				色淀分解	乙酸溶液媒染棉
尼格罗辛		不溶解		不溶解	有些能溶解
酞菁类		不溶解		不溶解	不溶解
喹啉黄		不变		不溶解	溶解
媒染染料色淀(土耳其红类型)		有色溶液	有色,不一定原色	不溶解	不溶解

（c）用锌粉-乙酸还原法进行染料类别的鉴定

锌粉还原褪色			锌粉还原不褪色或褪色慢	锌粉还原不褪色，但改变色调
暴露空气中颜色复原	空气中色不复原遇其他氧化剂色复原	无论空气或其他氧化剂色皆不复原		
氮氮蒽	三苯甲烷	硝基	喹啉	蒽醌
氧氮蒽	酞酞	亚硝基	噻唑	
硫氮蒽		偶氮		
氮蒽				
酞酞				
靛族				

①表中缩略语含意：

D——褪色；CR——褪色能复原；CNR——褪色不能复原；PD——部分褪色；ND——不褪色；DZn——锌粉-乙酸煮沸褪色。

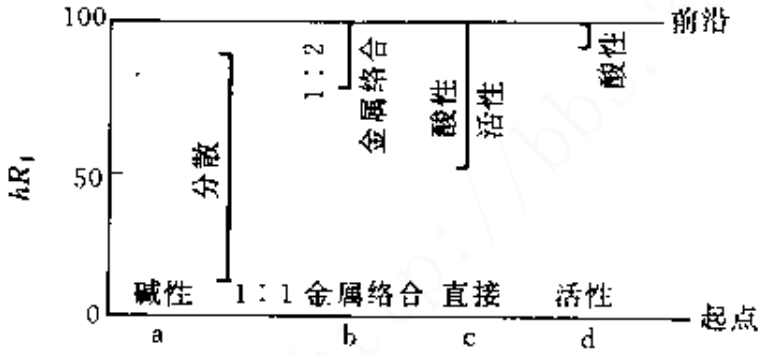


图 4-32　用薄层色谱法进行染料类别的鉴定

a—硅胶/氯仿-甲醇（95∶5）；b—纤维素/异丙醇-浓氨水-水（70∶10∶10）；c—纤维素/10%食盐水-丙酮（60∶30）；d—纤维素/DMF-25%氨水（80∶20）

展开前先在原点上用碳酸钠热固定 5min

（二）染料的分离与纯化

1．商品染料

染料单一性检查可撒少许染料粉末在滤纸上，再喷少许水，一目了然鉴定出样品中有几种染料。以一种染料为主体与部分助剂混合加工而成的粉剂和膏状物，分离比较容易，通常用溶解-重结晶反复处理几次，即可达到纯化目的。混合染料需借助色谱法，如柱色谱和薄层色谱法等进行分离和纯化。常用的助剂是表面活性剂类的分散剂。助剂的剖析与分离方法可参看表面活性剂的剖析。

2．纤维上的染料剥离

除了活性染料外，各种染料皆可用一定的溶剂从纤维上剥离下来，常用的溶剂有二甲基甲酰胺（DMF），二甲基亚砜（DMSO），氯苯，吡啶等，剥离后的溶液由于溶剂沸点较高，可用减压蒸馏除去溶剂，必要时再用色谱法进行纯化。

3．基体中颜料的分离

颜料与染料的区别仅仅在于应用过程中在介质中的溶解度，颜料在介质中不溶，而染料则溶于相应的介质中。颜料的应用范围亦甚广，如印刷油墨、油漆、橡胶、塑料、涂料印花等。虽然各种有色基体的颜色可能很浓，但在基体中的含量一般只有千分之几。分离时通常选用对颜料溶解度较好，但对基体材料溶解度较差的溶剂，从数十克固体样品中，用提取法分离富集颜料，再选用适宜的色谱方法进行纯化。

4．食品、药物中染料的分离

这类染料的特性是必须对人体无毒。各国卫生法中都有明确规定可使用的染料品种及含量。从食品及药品中分离油溶性染料的方法，可用乙酸乙酯萃取，再用硅胶柱色谱或薄层色谱分离纯化；水溶性染料可用水、醇提取，过滤，在酸性介质中通过聚酰胺粉填充柱，染料将被吸附在柱中，再用不同 pH 的甲醇-氨水淋洗柱子，可将染料从柱中洗脱下来，除去溶剂，测定染料的可见紫外光谱与红外光谱，可给出定性、定量的分析结果[14]。

（三）染料的结构剖析实例

商品染料种类繁多，剖析方法亦有较大差别。大部分染料为水溶性，含多个磺酸基团，分子量较大，直接剖析测定结构难度较大，为此常用水解、还原等方法使之变成小分子产物，再进行结构测定。只有分散染料为油溶性，用光谱测定结构较方便。下面列举一种艳红分散染料剖析。

1．染料提纯

取商品染料单一性检查为单色，用苯提取后，浓缩后得粗染料，在苯中重结晶，得深红色晶体，m.p.147～148℃。

2．染料分类与结构分析

染料分类实验　碱性保险粉还原，染料由红色变橙红色，氧化后

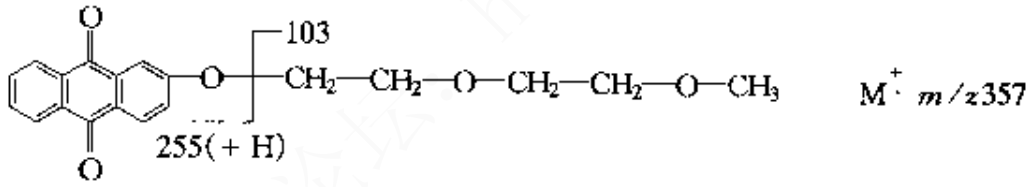
复原为红色，确认该染料为蒽醌染料。

UV 光谱　λ_{max} 257nm (MeOH)，与蒽醌类染料的紫外吸收峰一致。

IR 光谱　图 4-33（a）中 3460，3320cm^{-1}处双峰，表明分子中有 —NH_2 基；1612m，1585s，1285s·cm^{-1}为蒽醌环特征峰，且表明羰基迫位有— NH_2 和— OH 基存在，与蒽醌的羰基形成分子内氢键，使羰基峰由常规 1680cm^{-1}移到 1612cm^{-1}。

NMR H 谱　图 4-33（b），90MHz，$CHCl_3$ 溶剂。δ3.41 的单峰，表示有— OCH_3 存在；δ3.63，3.69，3.94 和 4.31 四组峰，表示分子中有四个与氧原子相联的 CH_2 存在；δ7.68，7.79 和 δ8.25，8.37 为蒽醌环上 5 个 H；δ11.35 为蒽醌环 4 位的— OH 的峰，与 5 位羰基成分子内氢键后移向低场；

EIMS谱　图 4-33（c），仪器 MAT 311A，70eV。分子离子峰 m/z327，奇数质量表示分子含奇数 N 原子；m/z256 为 1 — NH_2，2,4 -2 — OH 蒽醌的母核的碎片离子峰，与另一碎片 m/z103 相连恰好为染料的分子离子峰，所以 m/z103，59 表示分子中存在— CH_2CH_2— OCH_2CH_2 — OCH_3 的结构单元。推测染料的分子结构为：



元素分析　分析数据　C% 63.80，64.54；H% 5.95，5.51；N%3.74，4.09；

理论计算　C%63.86；H%5.32；N%3.63。

分析数据与理论计算两者偏差小于 0.3，说明推测结构是正确的。

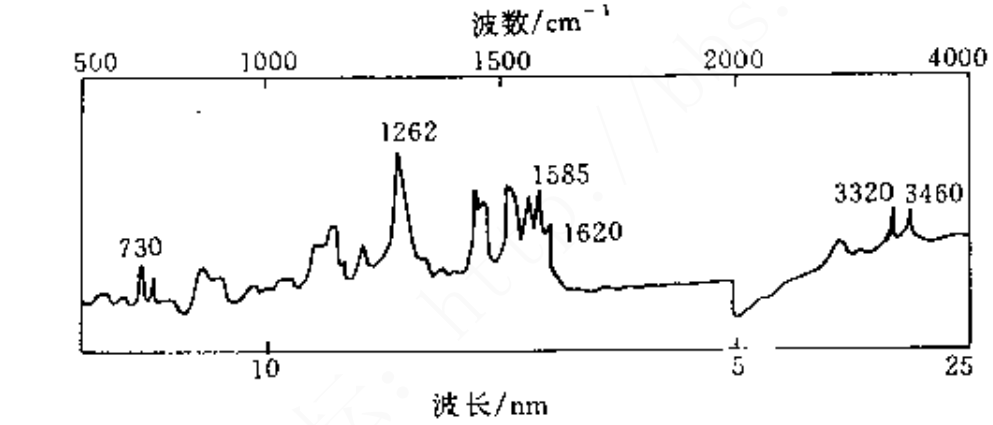
二、感光材料剖析

感光材料品种繁多，如彩色片、黑白片、底片、正片、中间片、相纸、幻灯片、印刷片、缩微片、航空片、X 光片、重氮片等，这类商品的特点一是组成复杂，在薄如纸的胶膜中，常有数十种组分共存；二是这些组分性质相差甚远，有无机物、有机物、大分子、小分子、高分子等材料；有弱极性、非极性、油溶组分，如成色剂、油

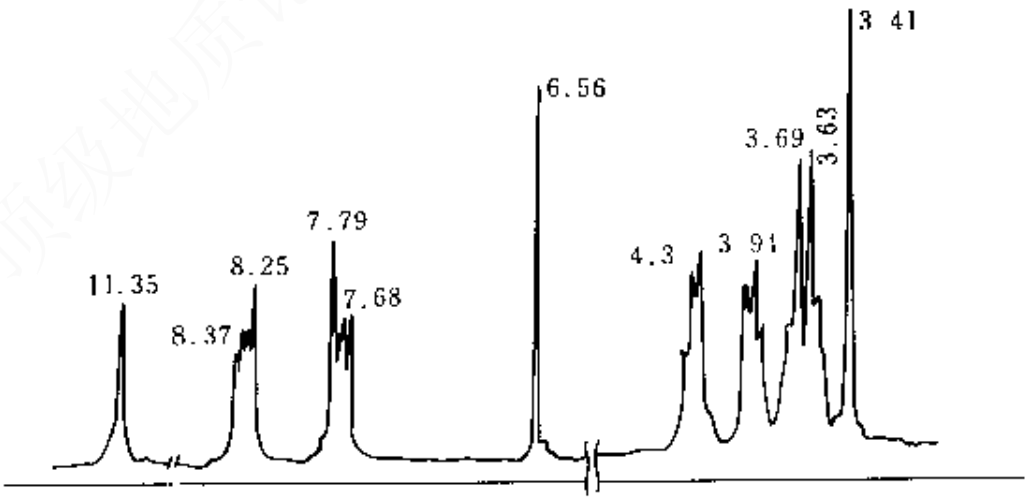
剂、稳定剂等；也有极性大的水、醇可溶组分，如表面活性剂，增感剂、阻光染料等；三是各组分的含量相差很大，从常量组分百分之几十到百万分之几的超微量组分；四是这些材料对光、热及环境影响十分敏感，在贮存、感光和显影加工过程中，许多成分可能发生某些变化。国内感光材料工业，特别是油溶性彩色胶片起步较晚，但一开始就借助剖析技术，对国外几十种片型，近百种组分进行了全剖析，准确地获取国外最新技术信息，研究创制自己的新品种，有力地促进了我国感光材料工业的发展。本节中以成色剂、增感剂的剖析为例，展示感光材料剖析中分离与结构分析的一般过程和特点。

（一）感光材料剖析一般过程

感光材料的主体成分之一是承担感光作用的卤化银和作为微晶卤



(a)



(b)

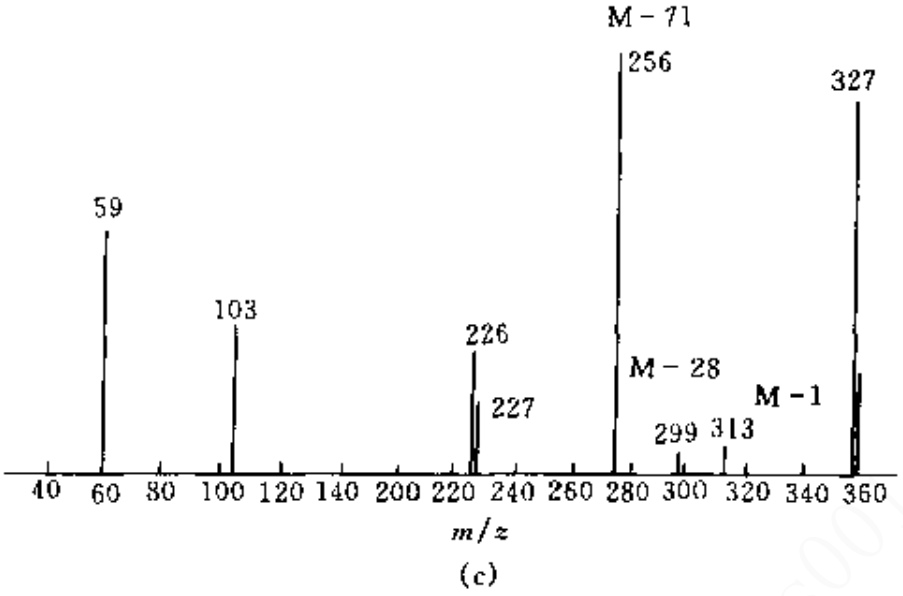


图 4-33　染料的剖析实例

(a) IR 谱；(b) H-NMR 谱；(c) EIMS 谱

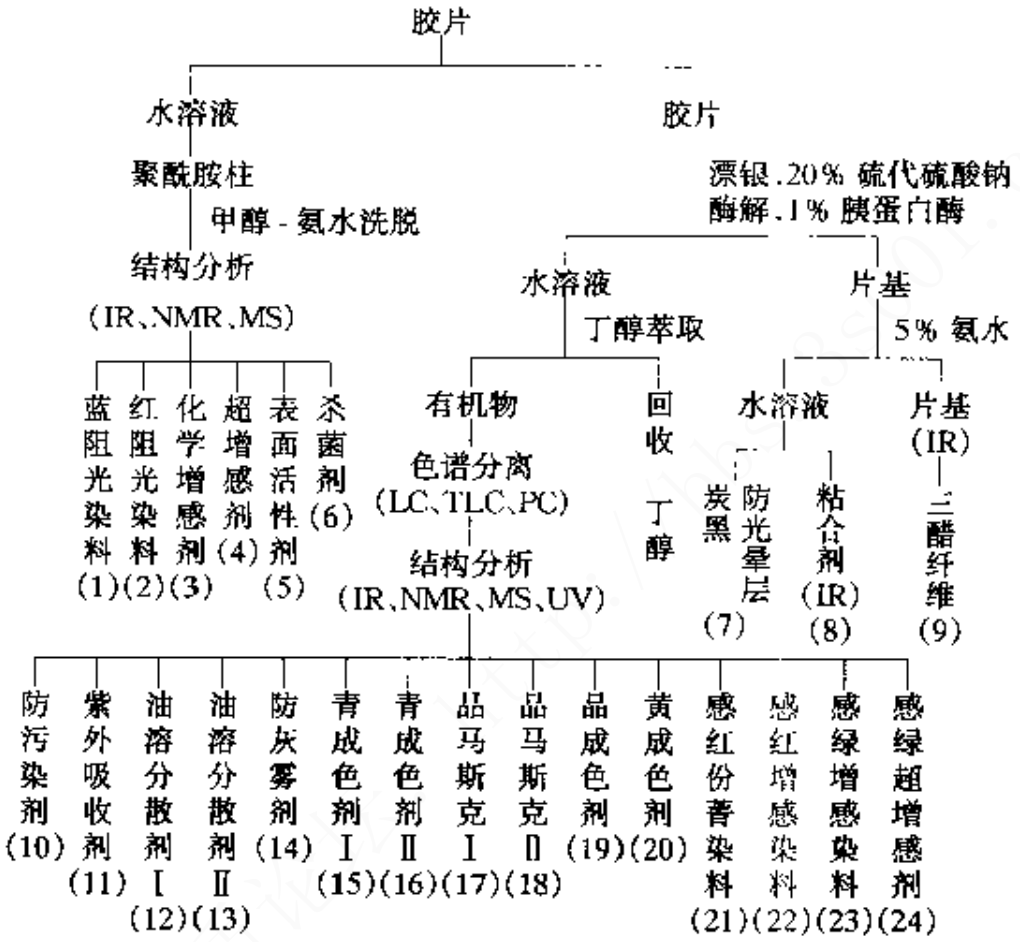
化银分散载体的明胶膜，以及支持胶膜的片基。将氯、溴、碘不同比例的卤化银，在特定的工艺条件下，制备成不同晶形，不同粒度的微晶体。胶膜中氯、溴、碘的相对比例可采用化学法或 X 光荧光光谱法（XFS）直接测定。在感光过程中卤化银会发生光分解，并由此引发胶膜中其他一些感光助剂发生化学变化，所以在剖析过程中需首先用硫代硫酸钠将胶膜中卤化银漂白溶解除去。明胶主要是动物骨胶，性能最好的是牛骨胶。明胶影响感光性能的因素很复杂，至今尚不很清楚。为减小加工过程中明胶的吸水量和提高耐热性，通常需用坚膜剂对明胶膜进行化学交联处理。剖析过程中加入胰蛋白酶，在 30～45℃使明胶发生酶解，生成水溶性小分子的肽和氨基酸，使胶膜与片基分离开，分散在胶膜中的备种感光助剂转移到水溶液中，再选用适宜的有机溶剂萃取分离出各种感光助剂。为减少漂银过程中一些水溶性成分的丢失，可先用水浸泡胶片，以分离出水溶性组分，或将漂银与酶解过程合并为一步进行。彩色感光胶片的剖析过程概要如表 4-17 所示。

（二）感光材料中各种组分的分离与纯化

胶片中通常含有几十种有机和无机成分，将这些成分逐一分离，

并分别作出结构分析，是一种典型的“复杂体系样品的综合分析”示例，也是十分困难的剖析课题之一，作者及其同事曾对国外几十种片型中上百种成分进行了系统的剖析研究，总结出各种组分分离和结构分析方法的特点和规律性，并在胶片剖析中得到成功的应用。

表 4-17　彩色感光胶片剖析程序



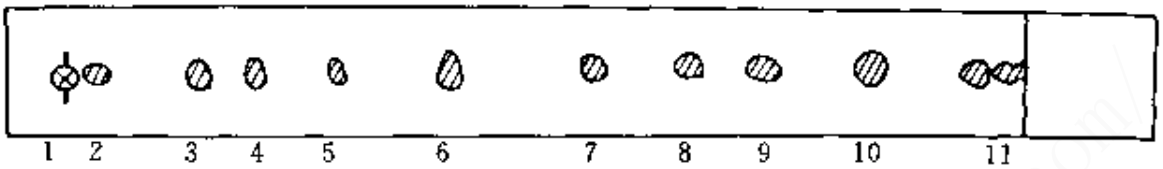
胶片中的各种组分按溶解性可分为水溶性与油溶性两大类。水溶性组分的富集与分离，最常用的方法是聚酰胺柱色谱法，洗脱与展开剂体系为含氨水的甲醇、丙酮体系。聚酰胺柱色谱法中使用的聚酰胺粉，活性较好的为尼龙 6 或尼龙 66 作成的粉。为减少常压下柱子的阻力，可在聚酰胺粉中加入一定比例、粒度相近的硅藻土助滤剂，如气相色谱中的白色载体，或制备成一定粒度和一定机械强度的颗粒状填料，可减小柱阻力与提高柱效率[14,15]。

胶片中有机成分种类繁多，性质与含量变化范围广泛，绝大多数有机物可以用丁醇从酶解液中萃取出来，减压除去丁醇后，得到有机

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

碳酸钙 TLC 为弱碱性吸附剂，成功地用于胶片中含氮化合物，如咪唑型增感染料的分离；展开剂体系主要为氯仿-甲醇体系。

图 4-34 为一种彩色底片中成色剂和增感剂的 TLC 分离结果，10 多种组分在一个板上得到很好的分离。



序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
R_f 值	0.01	0.02	0.15	0.20	0.28	0.40	0.55	0.65	0.72	0.85	0.95～1.0
显色	蓝～棕		橙黄	橙红	紫红	蓝	品	品	黄	青	青～棕
成分	阻光染料		感绿$_1$	感绿$_2$	感红$_1$	感红$_2$	品 1	品 M	黄 1	青 M	青～油剂

展开剂　石油醚：氯仿：乙酸乙酯：甲醇（30：15：10：2）

显色剂　UV254——荧光　　CD2——碘熏——氨熏

图 4-34　一种彩色底片中有机物的硅胶 G TLC 板的分离结果[15]

（三）感光材料剖析示例

【例 1】　彩色感光胶片中青成色剂的剖析

彩色照片中青成色剂对光不稳定，易褪色使影像泛红，是感光材料中的一大难题。80 年代初国外推出一种自称为划时代的“不褪色、不泛红”的新胶片，为了及时掌握最新科技信息，对此片进行了剖析。分离过程参见表 4-17。由硅胶柱色谱和薄层色谱法分离得到白色针状结晶，用彩色显影剂 CD-2 显天蓝色，证明为青成色剂，用光谱法综合分析得到准确的化学结构，分析过程简述如下[16]。

1．红外光谱分析

红外光谱图如图 4-35 所示。从图 4-35 可以看到，3200cm^{-1}附近的两个吸收峰，表示分子中可能有 —NH 和— OH 存在；1700cm^{-1}以上无峰说明分子中不含酯、酸的基团；1650，1540cm^{-1}一对强峰，表明分子中可能含有酰胺基 —NHCO— 的结构单元；1500，1600cm^{-1}峰表示有芳环存在；1140 和 1330cm^{-1}则预示分子中可能存在磺酰胺— SO_2NH —结构单元。除此之外，从红外光谱图中很难得到更确切的结构信息。

2．核磁共振氢谱分析

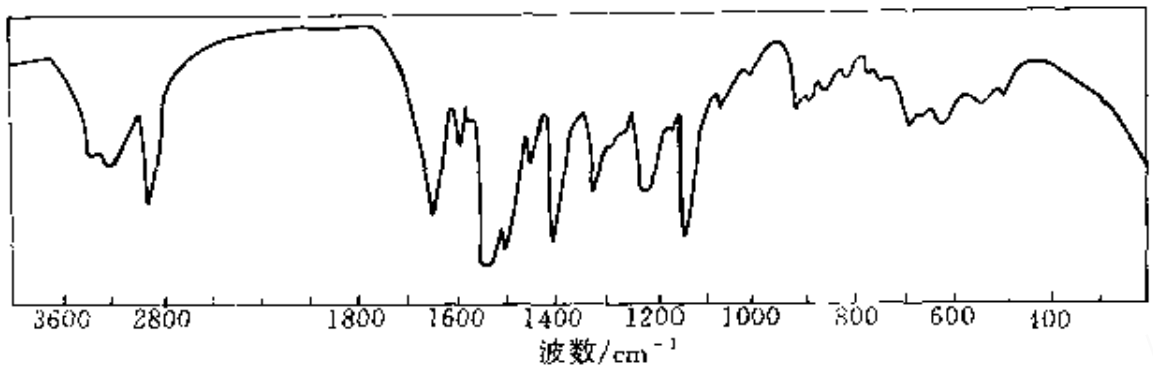


图 4-35　青成色剂的 IR 图

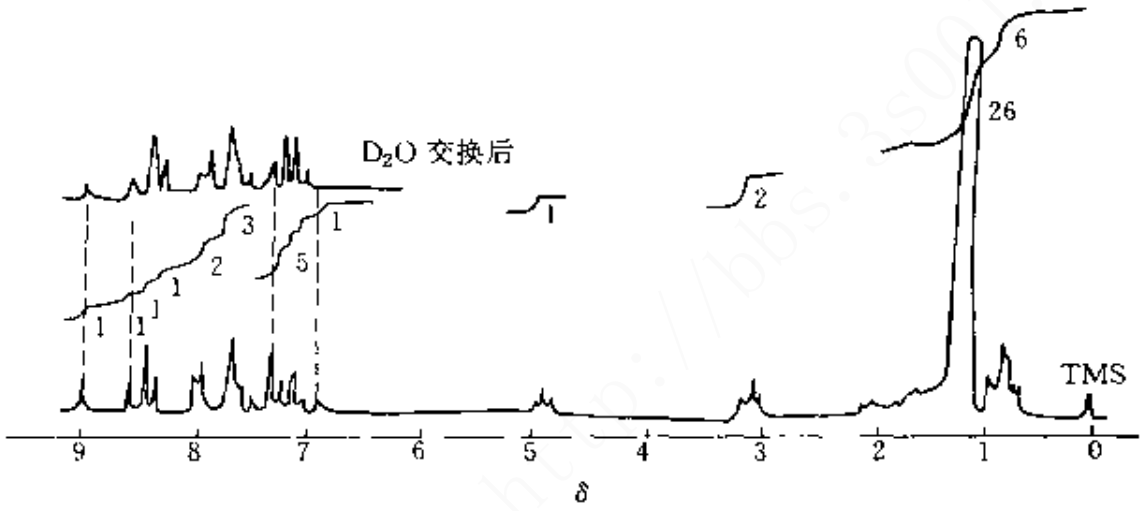


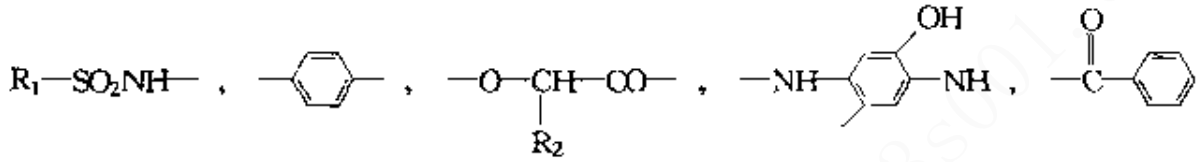
图 4-36　青成色剂的 NMR 氢谱图（90MHz，$CHCl_3$）

从图 4-36 的高场区可以看到，在 δ0.88 处有一组不对称的双三重峰，从峰的形状及积分值预示有两种长碳链端甲基存在；δ1.2 处的强峰，表示有长碳链烷烃结构单元，从积分值估算约有 13 个 CH_2 存在；δ3.02 的三重峰与砜基邻接的 CH_2 位移相符合，即可能存在 $-CH_2-CH_2-SO_2-$ 的结构单元；δ4.97 的三重峰可能为次甲基中一个氢的峰；从位移 δ0.8～3.2 之间积分值总和计算，分子中可能含 16 个饱和碳的长碳链基团，在成色剂中起防止扩散基团作用。

从图 4-36 的低场区 δ6.6～9 之间，总面积相当于 15 个氢。经重水交换实验后发现，δ6.70 的峰迅速消失，应属芳环上—OH 中的氢，而 δ8.92，8.52 处两峰，交换实验两天后部分减弱，十天后完全消失，表明它们是两个酰胺基中的氢，而 δ7.72 处的单峰，在交

换十天后，方发现部分减弱，与磺酰胺中氢的性质相符合。这表明分子中存在四个活泼氢，即一个 OH，2 个 —CONH— 和 1 个 $—SO_2NH—$ 。在 δ7.2 处有一组规则的四重峰，表示分子中有一个苯环对位取代的结构单元。δ8.3，8.4 处两个单峰属苯环上两个孤立的氢。剩余 δ7.5，7.8 两组峰，恰好为 5 个氢，似有苯环单取代的结构。

综合红外和核磁数据，未知青成色剂中可能存在如下的一些结构单元，即：



其中碳链（$R_1 + R_2$）中 CH_2 的总数为 16，成色剂发色母核为对二胺基苯酚的衍生物。

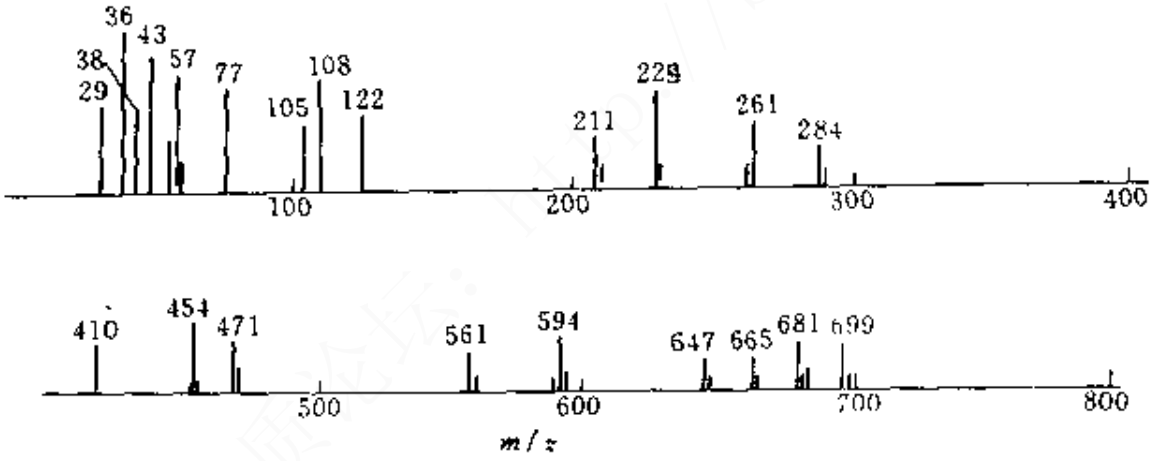


图 4-37　青成色剂的质谱图（JMS-D300，$R = 1000$，EI70eV）

3. 青成色剂的质谱数据

如图 4-37 所示。从图中可以看到，最大质量数 699 可能为分子离子峰，根据氮规则，奇数质量表明分子中存在奇数个 N 原子，这与 NMR 数据给出有三个 —NH 基相吻合。同时从 m/z699、681、36、38 等峰的同位素强度可以看出，该分子中存在 1 个氯原子。根据青成色剂的结构规律和 NMR 的数据，氯原子只能位于发色母核中酚基的对位：

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

素组成和测定结果十分吻合，由此确证推测结构的合理性。其质谱裂解的主碎片如下所示：

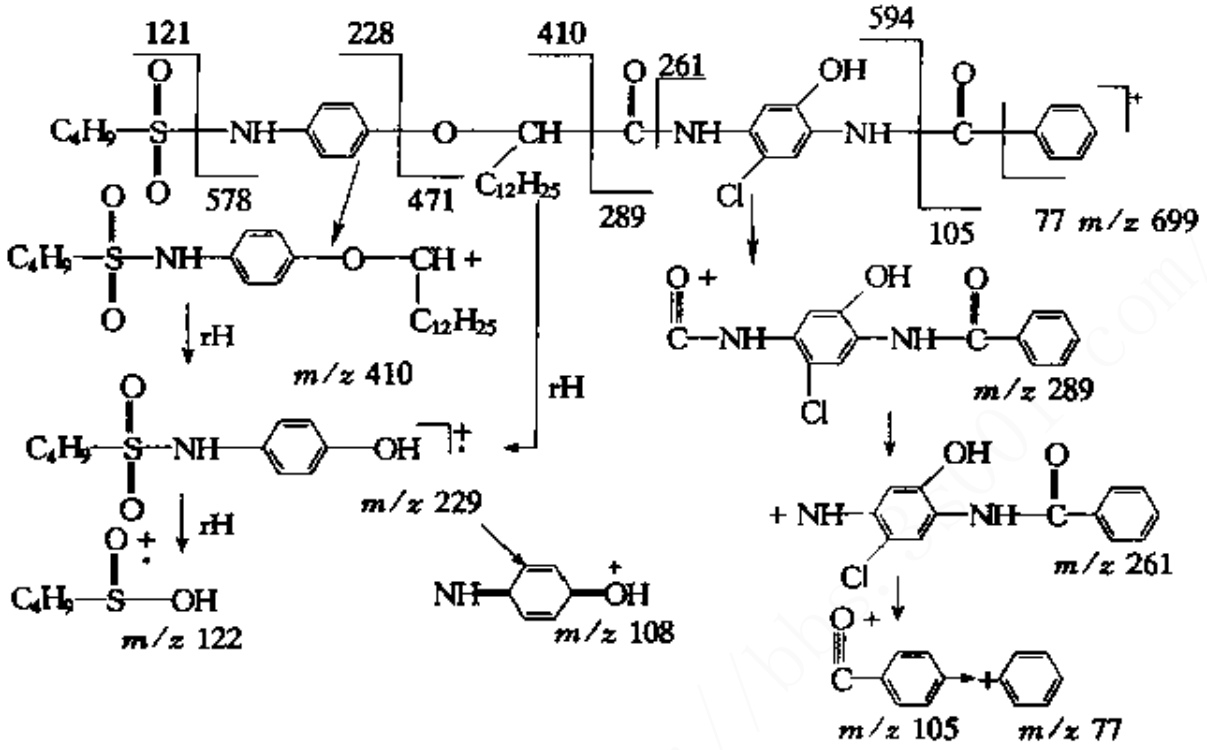
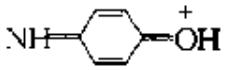
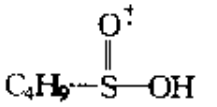
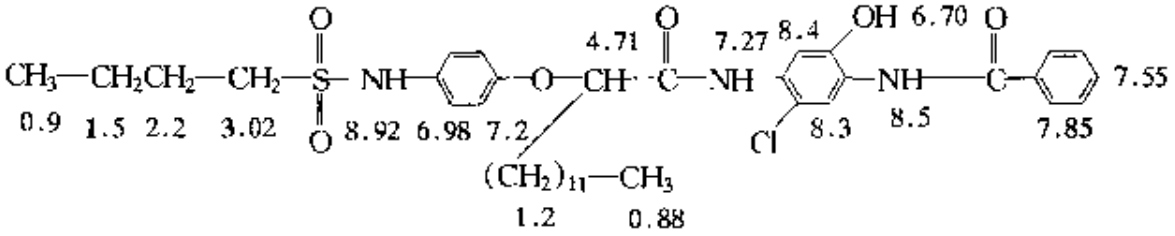


表 4-18　青成色剂部分碎片的高分辨质谱分析①

m/z	实测质量	计算质量	偏差 (mD)	元素式	可能结构式	不饱和度
108	108.0426	108.0447	−2.1	C_4H_6NO		5
122	122.0390	122.0401	−1.0	$C_4H_{10}SO_2$		0
681	681.2994	681.3001	−0.7	$C_{37}H_{48}N_3O_5ClS$	M^+-H_2O	15
682	682.3036	82.3079	−4.3	$C_{37}H_{49}N_3O_5ClS$	M^+-OH	15

① 仪器 JMS-D300，R8000，E170eV。

NMR 数据解释如下，结构式中的数字为相对应氢的化学位移值，结构式中 49 个氢皆得到合理的归属，进一步说明推测结构的合理性。经合成验证，全部波谱数据完全相同，确认推测的结构正确无误。



【例 2】 彩色相纸中感红增感染料的剖析

增感染料是影响感光度的关键成分，在胶膜中的含量一般只有百万分之几，它们都是光敏性物质，对光、热等多种环境因素的稳定性很差，感红增感染料的结构稳定性更差，这给样品的分离和结构分析带来很大的困难，一直是感光材料剖析中最困难的课题之一。作者对数十种感光材料进行剖析研究，总结出一套样品分离纯化方法，从约 10m 35mm 胶片中分离纯化，可得到约 0.5mg 纯增感染料，采用红外光谱和多种质谱技术，准确地测定多种增感染料的结构。本节仅介绍一种感红增感染料的剖析[17]。

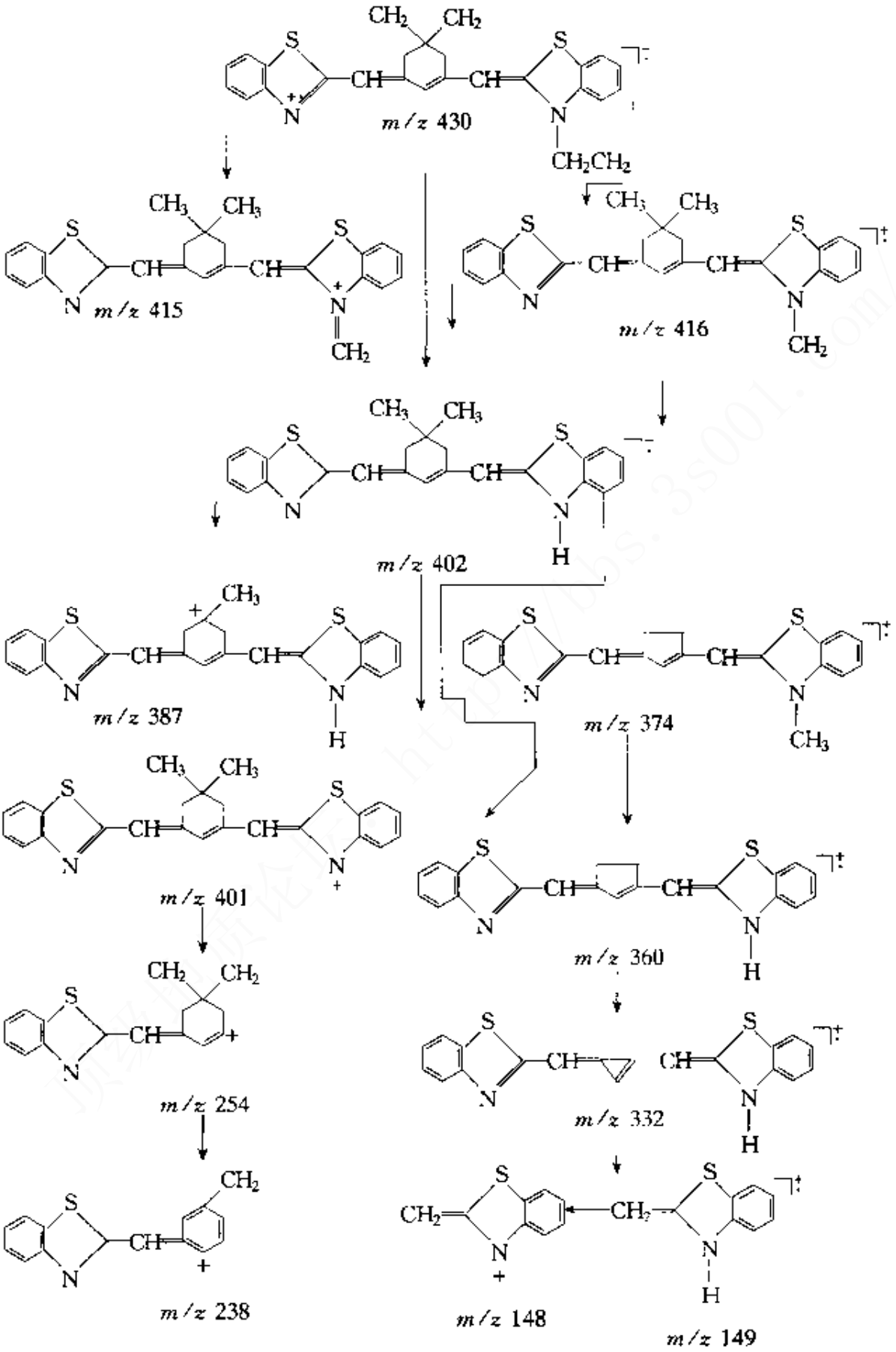
1. 样品的分离与纯化

取 $1m^2$ 相纸剪成数片，浸泡在 500ml 20% 硫代硫酸钠水溶液中，加 10ml 5% 的蛋白酶水溶液，在 35～40℃ 保持半小时，纸上的胶膜全部酶解进入水中，再用丁醇萃取水中有机组分，减压蒸馏除去丁醇，得到膏状有机混合物，先用硅胶柱色谱依次用不同比例的石油醚、苯、氯仿等溶剂洗脱，分离出油剂、稳定剂、成色剂等组分，然后用氯仿-甲醇（6:1）淋洗，收集紫红色感红增感染料溶液，再用硅胶 TLC 板，氯仿-甲醇（4:1）展开纯化，收集紫红色带，即得到有金属光泽的蓝黑色感红增感染料固体纯品，易溶于甲醇、丙酮，不溶于苯，表明为离子型菁染料。

2. 结构分析

UV-Vis 光谱　染料的甲醇溶液 λ_{max} 655nm；由菁染料发色母核和甲川链数目对可见光谱的影响推测，只有五甲川硫碳菁染料和三核菁染料才可能达到这样的波长。

IR 光谱　用 KBr 微量压片，得红外图 4-38。红外图中 1500～$1800cm^{-1}$区间无明显吸收峰，排除了有 C═O 存在的三核菁如若丹菁，海因菁等存在的可能性；1060、$1130cm^{-1}$表明分子中可能有磺


m/z 430
m/z 415
m/z 416
m/z 402
m/z 387
m/z 374
m/z 401
m/z 360
m/z 254
m/z 332
m/z 238
m/z 148
m/z 149

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

的 9，11 位碳上取代构成的六元环，结合 m/z 387、374、360和 332 等碎片，推测 m/z 430 为该染料的骨架见表 4-19 的峰号 1 的结构。

为了检查推测结构的可靠性，对主要的碎片作了高分辨 MS 分析，结果如表 4-19。由表中数据可见，12 个主要碎片结构高分辨精确质量测定的值，与碎片的理论计算值的偏差皆在 4mu 之内，进一步确认推测结构的合理性。

氮原子上的取代基及阴离子对染料的溶解性能和上卤化银晶体上的吸附及增感性能有很大影响，在 EIMS 中给不出有用的结构信息。为此进一步作了场解吸 FDMS，如图 4-40 图中高质量 m/z 575 和 m/z 553 两个相差 22 个质量数的峰，分别为 M + 1 和 M + Na 的峰，表明化合物的准分子离子峰为 553，即其分子量应为 552，与染料骨架碎片 m/z 430 相差 122，相当于 $-CH_2CH_2CH_2SO_3^-$ 基团，通常为季氮原子上的取代基，这个碎片同时也在低质量数区出现 m/z 122 和 m/z 123 的峰。综合上述，经可见，红外，低、高分辨质谱和场解吸质谱数据分析，推定该感红增感染料的结构为9,11 -新戊基，3-乙基，3′-丙基磺内酯硫二碳菁：

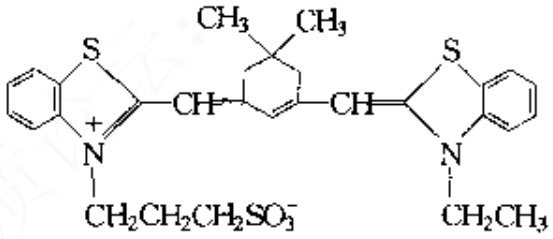
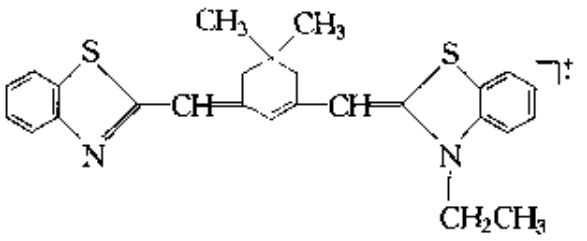
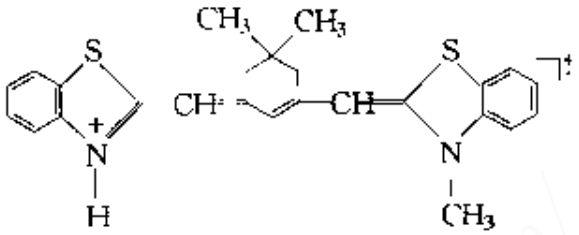
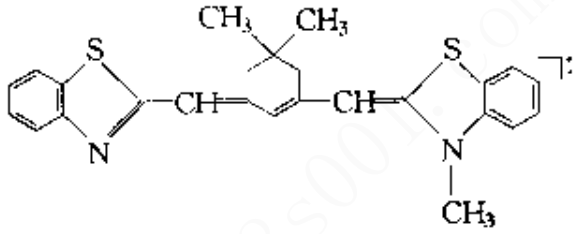
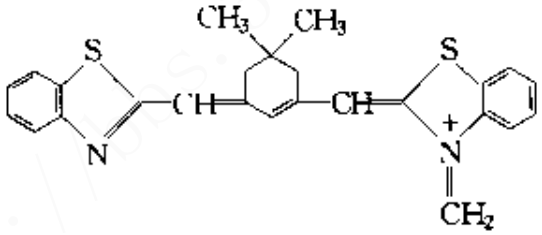
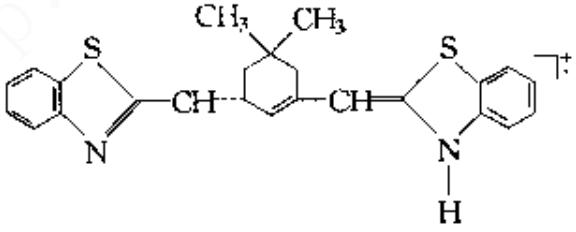
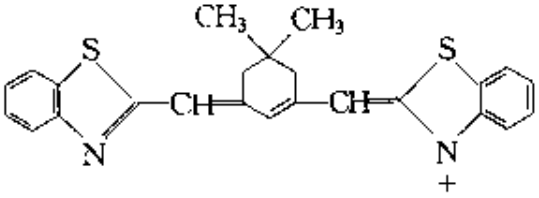
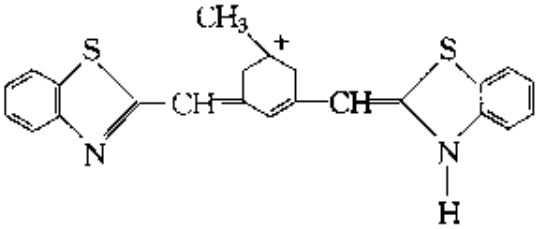
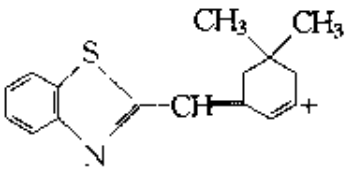


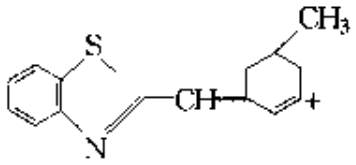
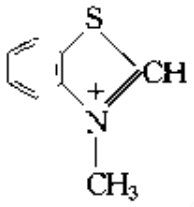
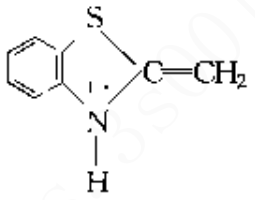
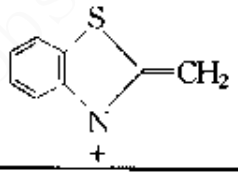
表 4-19　蓝染料 EI 高分辨数据①

峰号	峰强度	精测质量	元素组成	理论质量	偏差/mu	可　能　结　构
1	7.9	430.1561	$C_{26}H_{26}N_2S_2$	430.1536	2.4	

续表

峰号	峰强度	精测质量	元素组成	理论质量	偏差/mu	可能结构
2	3.8	417.1437	$C_{25}H_{25}N_2S_2$	417.1458	−2.2	
3	17.7	416.1378	$C_{25}H_{24}N_2S_2$	416.1379	−0.1	
4	2.4	415.1298	$C_{25}H_{23}N_2S_2$	415.1301	−0.3	
5	3.4	402.1180	$C_{24}H_{23}S_2N_2$	402.1223	−4.3	
6	9.8	401.1144	$C_{24}H_{21}N_2S_2$	401.1145	−0.2	
7	9.2	387.1017	$C_{23}H_{19}N_2S_2$	387.0988	2.8	
8	2.2	254.0996	$C_{16}H_{16}NS$	254.1003	−0.7	

续表

峰号	峰强度	精测质量	元素组成	理论质量	偏差/mu	可能结构
9	1.2	238.0684	$C_{15}H_{12}NS$	238.0090	−0.5	
10	1.3	150.0372	C_8H_8NS	150.0377	−0.5	
11	0.8	149.0279	C_8H_7NS	149.0298	−1.9	
12	1.5	148.0217	C_8H_6NS	148.0220	−0.3	

① 仪器 MS-50，分辨率 12000。

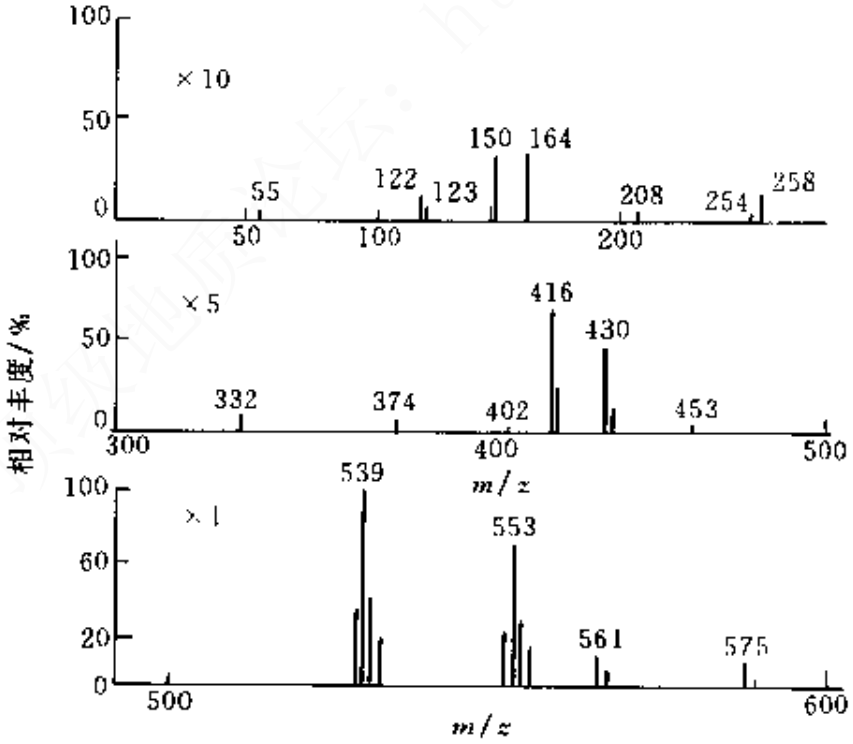


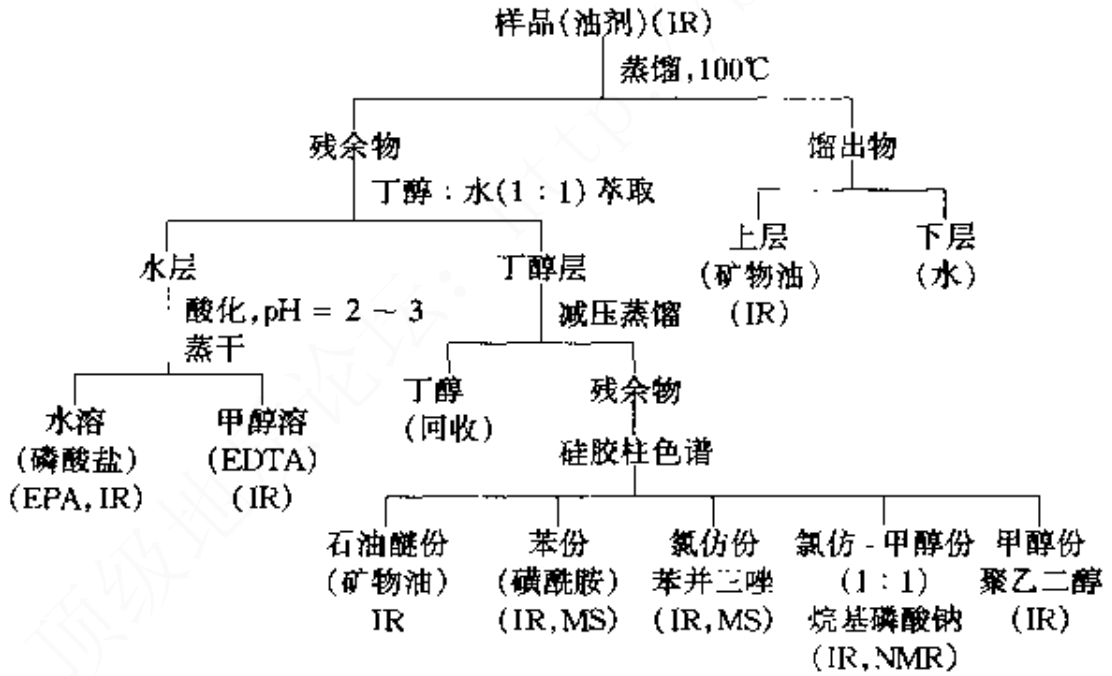
图 4-40　未知蓝染料的 FD-MS 图

三、水质稳定剂剖析

（一）概述

在钢铁、石油、化工等大型成套设备的运转中，需要用大量净化无离子水作冷却循环水。这种净化水除了常规的加絮凝剂过滤除去悬浮物外，为防止结垢还需通过离子交换塔，除去水中大部分阴、阳离子。在引进的成套设备中，为减缓循环水对设备的腐蚀，延长设备的使用寿命，还配套加有特别的腐蚀抑止剂和水质稳定剂等。絮凝剂主要是聚丙烯酰胺及其与丙烯酸钠的共聚物；大部分水质稳定剂为含氮的有机胺和含有机磷的磷胺盐等。按溶解性能分类可分为水溶性和有机溶剂可溶性两类，其剖析程序如表 4-20 所示。分离后各组分用红外光谱等光谱法作结构鉴定，典型化合物的红外特征吸收峰如表 4-21 所示。

表 4-20　水质稳定剂剖析程序示例



（二）剖析实例

下面以一轧钢厂冷却循环水中水质稳定剂剖析为例，说明其剖析过程。

样品外观为棕色油状液体，略有胺腥味，pH6，系轧钢设备闭路循环冷却水系统中的水质稳定剂，使用浓度为 1∶2000。

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

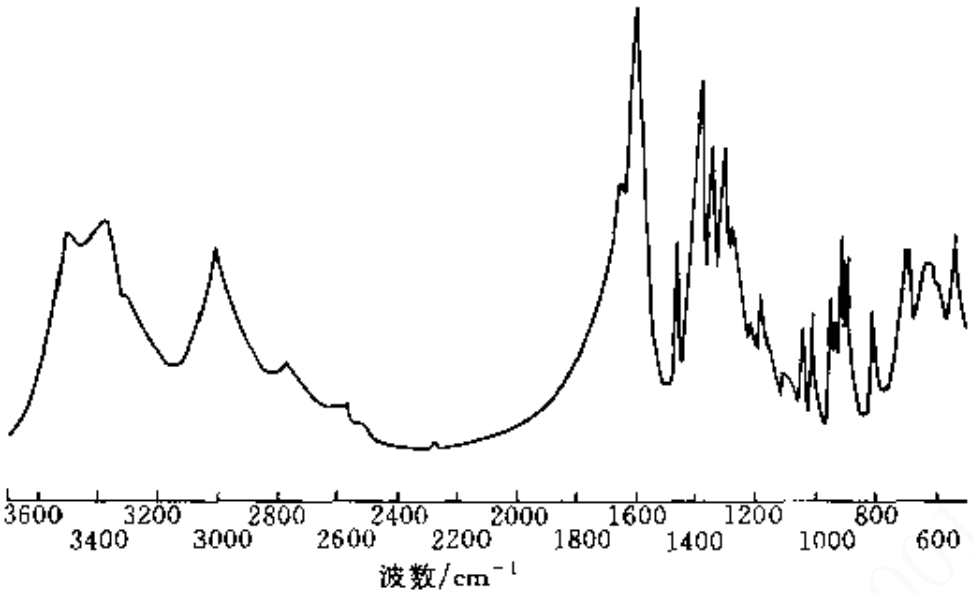


图 4-41　水质稳定剂固体物 EDTA 二钠盐 IR 图

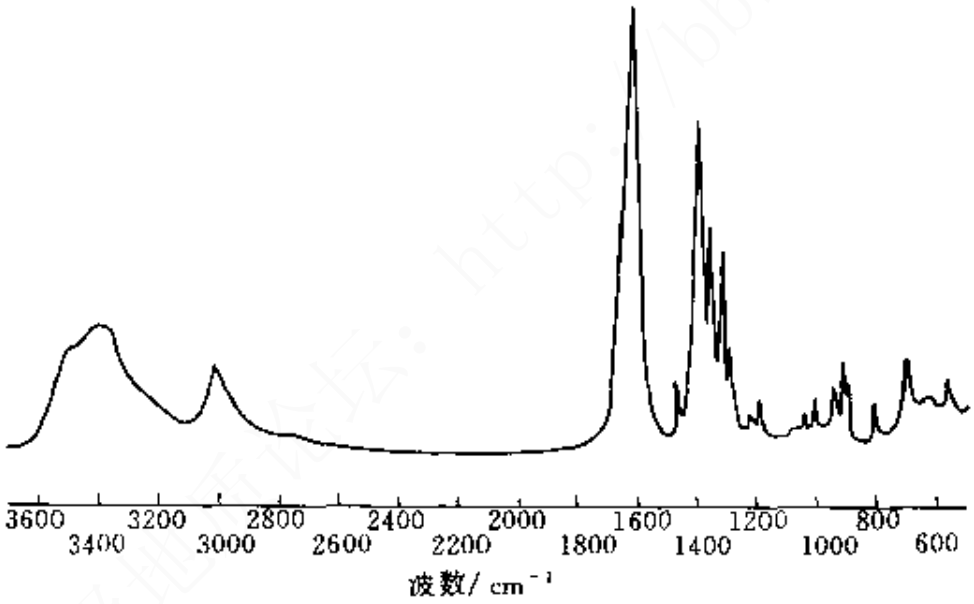


图 4-42　软水剂 EDTA 酸的 IR 图

2. 硅胶柱色谱分离

丁醇层减压除去丁醇后仍得棕色油状物，再经硅胶柱色谱分离，收集不同极性溶剂的馏分，分别用 IR，NMR 和 MS 进行结构分析。

(1) 石油醚份　无色透明粘稠液体，经 IR 分析，证明其成分为石脑油，作防锈剂和消泡剂用。

(2) 苯份　为浅黄色粘稠液体，其红外图明显出现 1160 和

1330cm^{-1}磺酰胺中 S = 0 的吸收峰，1380、1460cm^{-1}和 2860、2940cm^{-1}一组长碳链的吸收峰（图 4-43），即该组分结构可能为 R—SO_2NH_2，其中 R 通过 H—NMR 分析为直链，碳数在 12 附近。

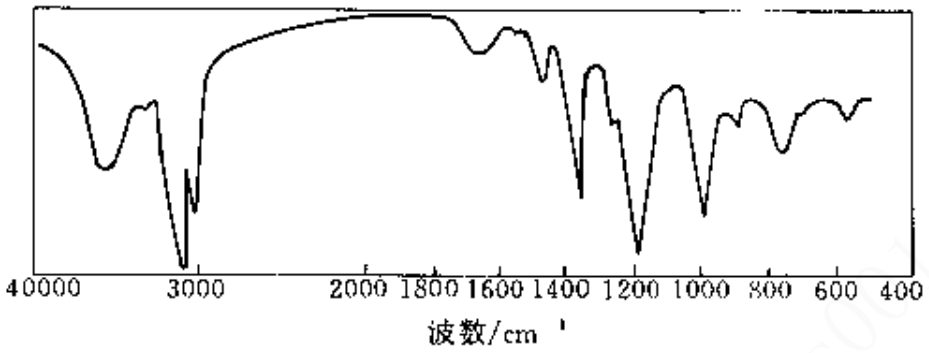


图 4-43 十二烷基磺酰胺（R_{12}—SO_2NH_2）的 IR 图

（3）氯仿份 为白色针状结晶，其红外光谱（图 4-44）经 Sadtler 谱库检索，证明为苯并三氮唑，亦作防锈剂用。

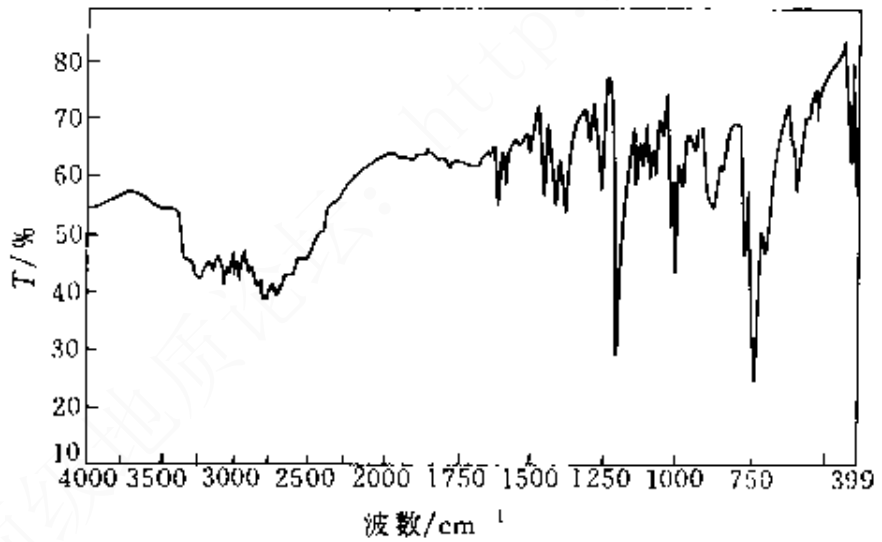


图 4-44 防锈剂苯并三氮唑 IR 图

（4）氯仿-甲醇份 仍为淡黄色粘稠液体，溶于水、醇，其红外图见 4-45，明显出现 1100、1250 和 1500cm^{-1}的强吸收峰，表明该组分的结构可能是烷基磷酸酯的环氧乙烷加成物，由于环氧乙烷加成的数目是可变的，磷酸酯中烷基的数目亦可变，因此该组分为烷基磷酸酯加成环氧乙烷的同系物，分离很难得到单一组分的样品。

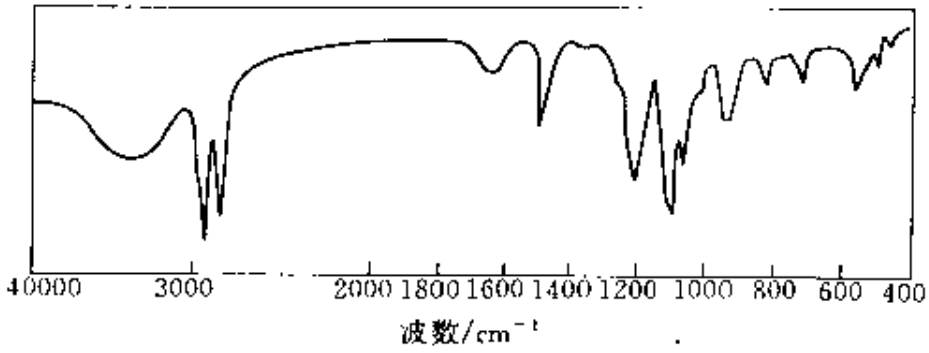


图 4-45　烷基磷酸酯的环氧乙烷加成物的 IR 图

（5）甲醇份　白色固体，由红外图 4-46 中给出 1100cm^{-1}的强峰表明为聚乙二醇，样品量不多，可能为烷基磷酸酯与环氧乙烷加成时生成的副产物。

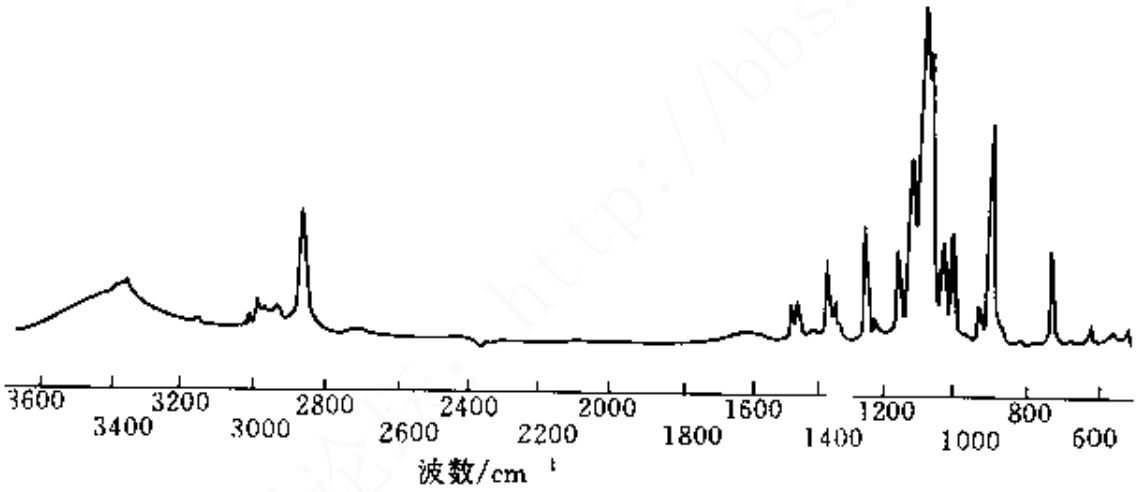


图 4-46　聚乙二醇的 IR 图

四、一种高分子材料中光稳定剂的剖析

为了改善高分子材料对光的稳定性，在材料加工时需加入一些紫外线吸收剂，抗氧剂等作为光稳定剂。常用的有受阻酚、受阻胺类和杂环类物质。下面介绍一种在聚氨酯、聚烯烃等多种高聚物材料中用的光稳定剂剖析实例。样品是从聚氨酯塑料中用氯仿抽提，并用硅胶柱色谱纯化，收集的氯仿份，经重结晶得到白色粉末，易溶于丙酮、氯仿，不溶于水和已烷中，UV 无明显吸收峰，表明结构中无共轭芳环存在。

1. 红外光谱分析

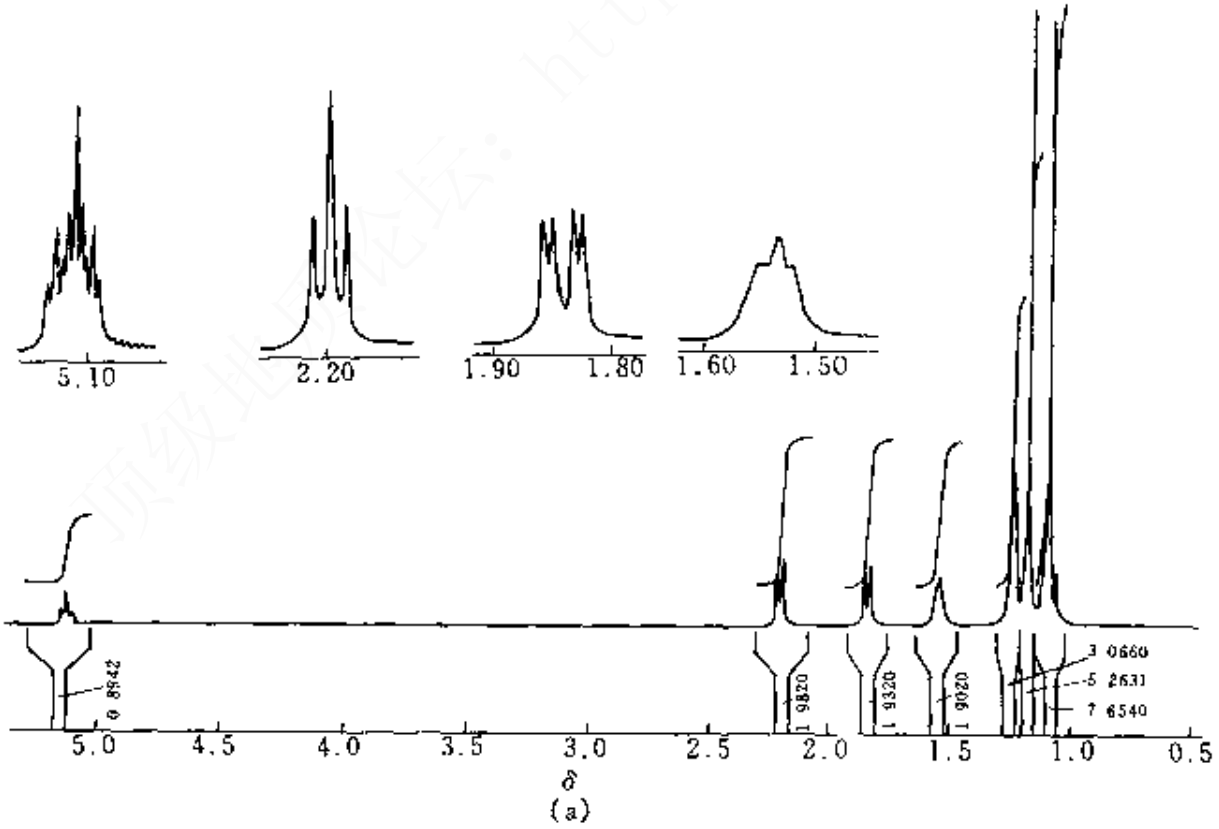
样品的红外光谱分析图上可以看到 3250cm^{-1}为一尖峰，表明分子中可能有 —NH— 基存在；1740cm^{-1}的峰表明样品为一种饱和的酯类化合物；1375、1380、1460cm^{-1}的峰较强，表明分子中有较长的碳链和较多的甲基存在。其他一些峰则难给出准确的解释。

2. 质谱分析

样品的 EIMS 得不到分子离子峰，表明分子的稳定性不够好。经 FDMS 分析（Finnigan MAT 90 双聚焦质谱仪）只给出 m/z 480、465、140 几个峰，表明 m/z 480 为该化合物的分子量，m/z 465 为分子丢失一个 CH_3 生成的碎片峰，m/z 140 为分子中一个较稳定的碎片。分子可能含偶数氮（或不含氮），不含 Cl，Br，S 等杂原子。

3. NMR 共振波谱分析

该样品的结构分析过程中，由 UV、IR、MS 只给出部分结构信息，在整个结构的推测中，NMR 分析起了主导作用。用 Bruker AM



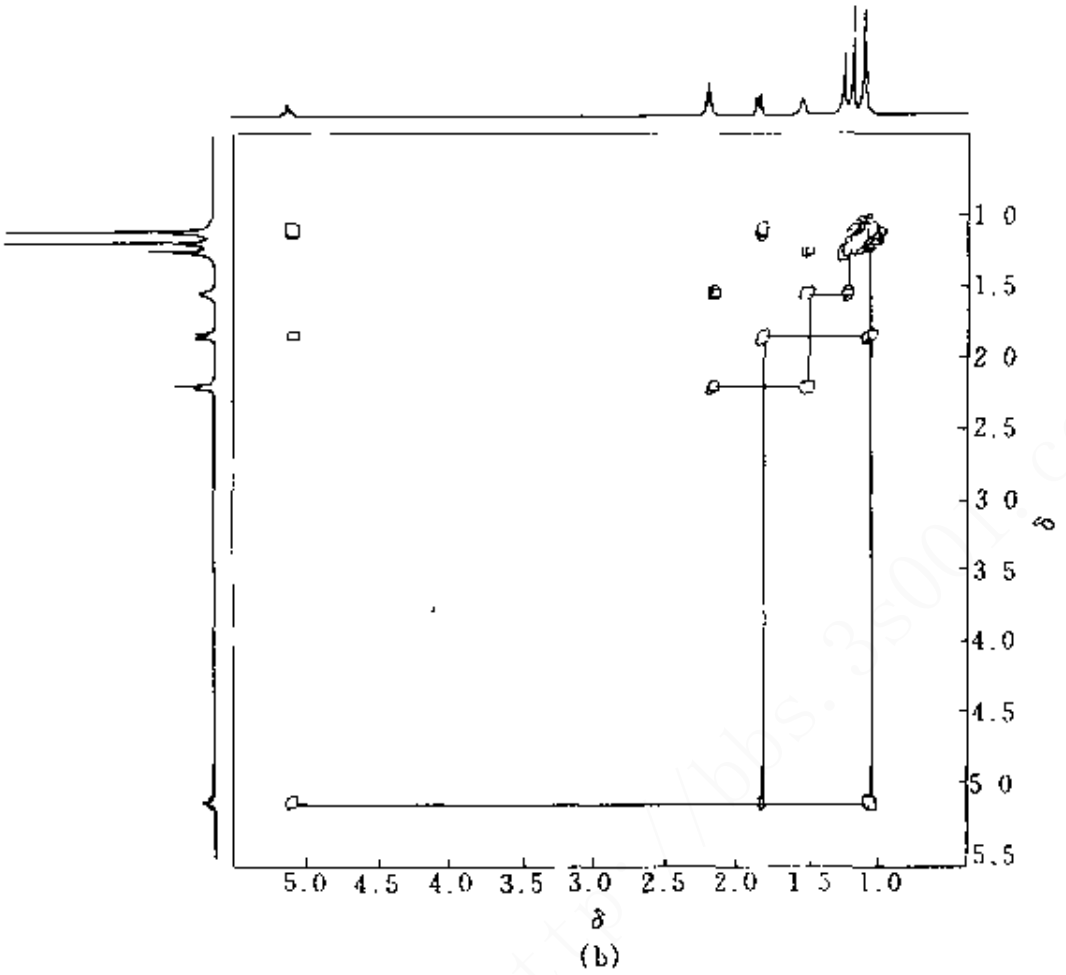


图 4-47　未知样品的 NMR 图

(a) H-NMR 谱；(b) H，H-COSY 谱

500MHz 超导核磁共振波谱仪，共用^{1}H 谱，^{13}C 谱，DEPT 谱，反转门去耦碳的定量分析，氢的同核二维相关谱（H,H-COSY），异核相关二维谱图（H,C-COSY）等技术，对分子中碳氢数目、类型及相互联结关系，推出准确的结构。具体结构推测与解析过程如下：

（1）^{1}H-NMR 谱和H,H-COSY 谱（图 4-47）　从 H 谱可以看到 δ5.5 以下低场无吸收峰，表明分子中无不饱和氢存在。图中出现 7 组氢，其位移，积分面积和代表氢的数目如表 4-22。

表 4-22　未知样的氢谱数据表

化学位移	1.09	1.17	1.23	1.53	1.83	2.19	5.12
峰形	单峰	单峰	单峰	5 重	4 重	3 重	9 重
氢的数目	8	6	4	2	2	2	1

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

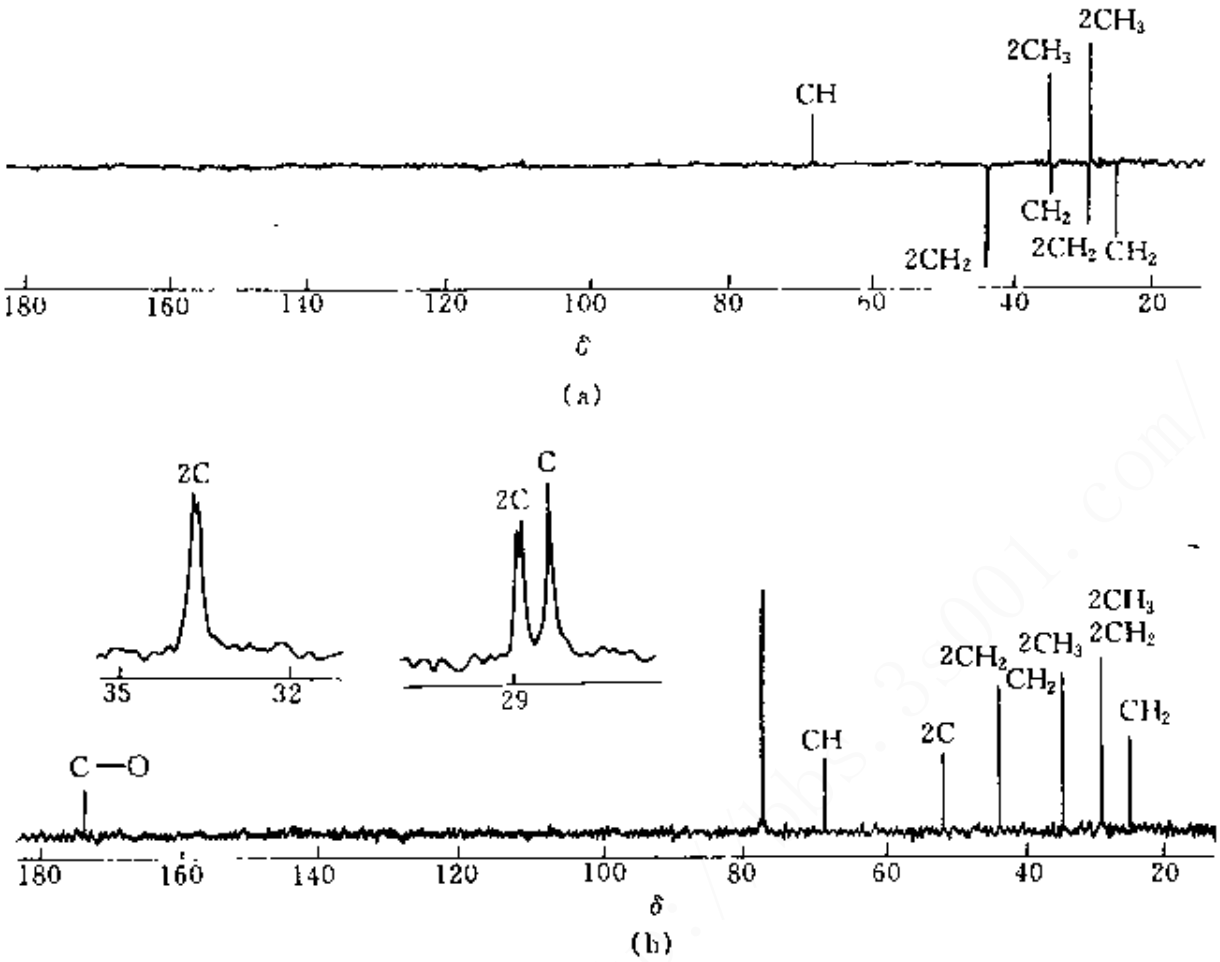


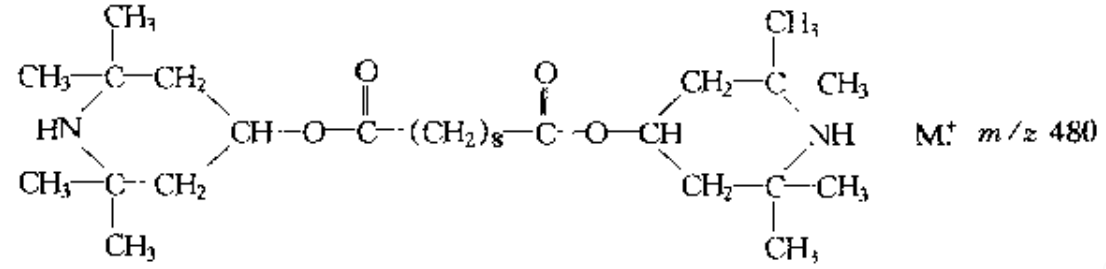
图 4-48　未知样品的^{13}C-NMR 谱和 DEPT 谱

(a) DEPT 图；(b) 碳谱定量图

DEPT 谱（a）和 H，C-COSY 谱（图 4-49）可以看到谱图中共有 14 个碳：一个羰基碳（δ173.2），两个季碳（δ51.5），一个 CH（δ68.3），6 个 CH_2（δ43.7，2 个；34.6，一个；29.9，2 个；24.6，一个）和 4 个 CH_3（δ34.5，2 个；29.8，2 个）。全部碳的 NMR 信息与上述结构单元完全相符。

至此，全部氢谱和碳谱的信息得到合理的解析，但是这部分结构的质量数只有 240，恰好为质谱测定给出的分子量 480 的一半。因此该化合物的分子结构应为对称的两个上述结构单元结合而成，即癸二酸，双2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯，[bis (2,2,6,6 -tetramethyl-4-piperuidine) -sebacate]，质谱中出现 m/z 140 的特征碎片，恰为哌啶环结构单元的佐证；由于六元饱和环的存在，环上两个 CH_2 中的氢将出现直立和平伏两类位移不同的氢。至此全部红外、质谱和核磁的分

析数据皆可得到合理的解析。这是一种用途广泛、性能优异的位阻胺类光稳定剂。



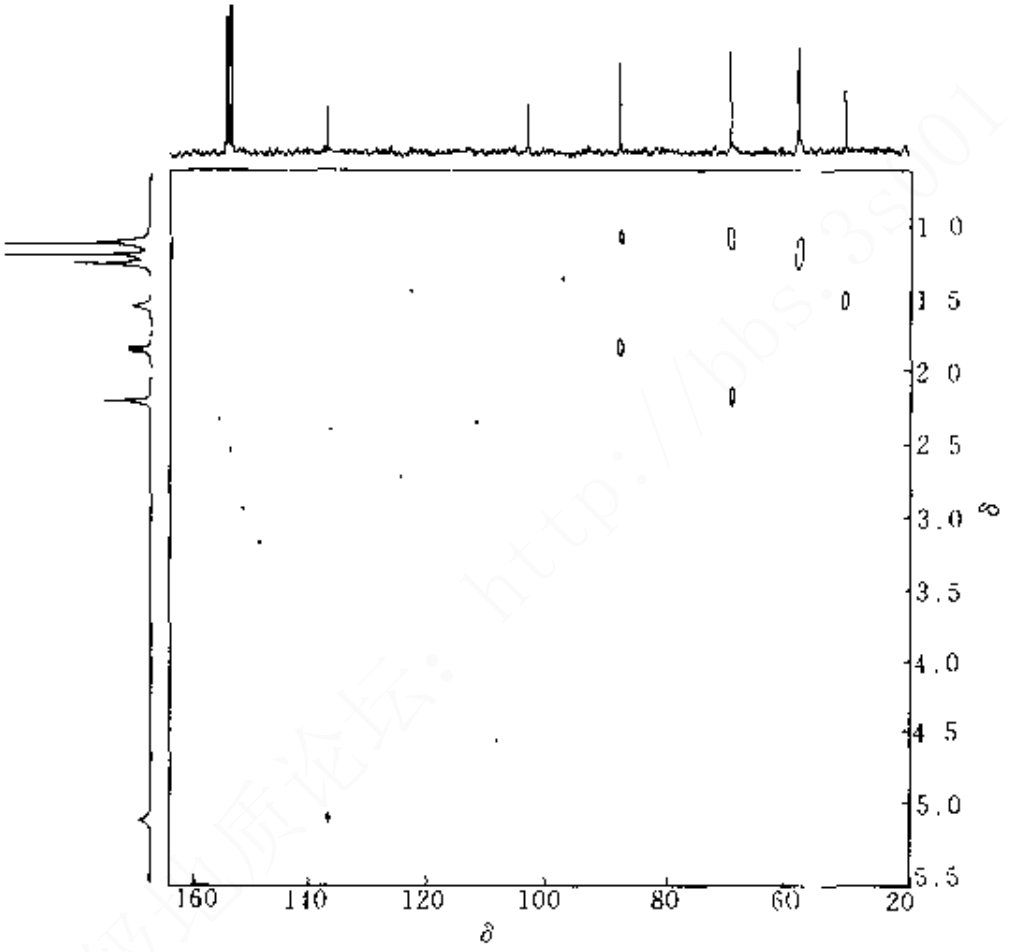


图 4-49　未知样品的 C，H-COSY 谱

五、纺织助剂的剖析

纺织助剂在纺织工业中起着重要的作用。在抽丝、编织、染色和后整理等每个工序中都需要使用不同类型的纺织助剂，以改善纤维的纺织、染色及织物的柔软、蓬松、抗静电性能，使织物具有良好的手感、挺括等特性。按不同的加工过程和不同的用途，纺织助剂又可分为：纺织助剂、印染助剂、后整理助剂等。下面以两种化纤纺丝油剂

剖析为例，阐述其剖析的一般过程。

【例 1】 聚酯纤维纺丝油剂的剖析

取 20g 纤维放在索氏提取器中用氯仿抽提 8h，浓缩提取物至 1ml，用 HPLC 分离如图 4-50。收集各馏分，用 IR 作结构鉴定，结果如图 4-51。

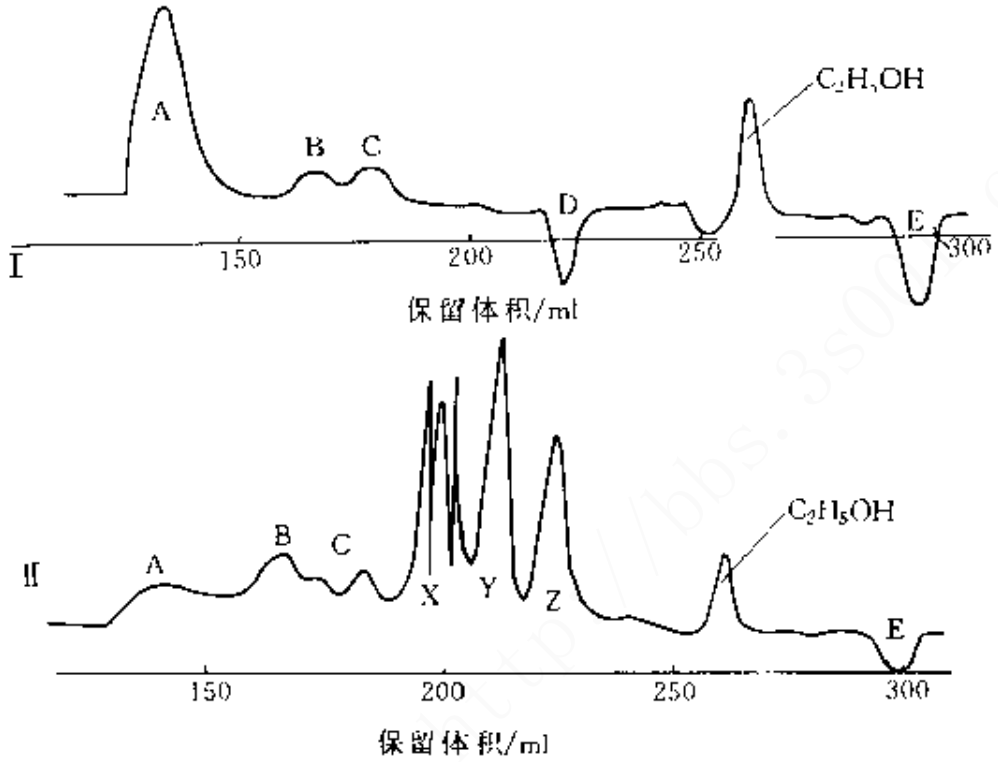


图 4-50 油剂的 HPLC 图

Ⅰ—商品油剂混合样 HPLC 图；Ⅱ—聚酯油剂提取物分离图：JAIGEL-2H；流动相：氯仿；检测器：示差折光，RI-2

（A，B，C，D，E 见图 4-51，X，Y，Z 小分子聚合物）各馏分的红外图如图 4-51 和图下的表所示。

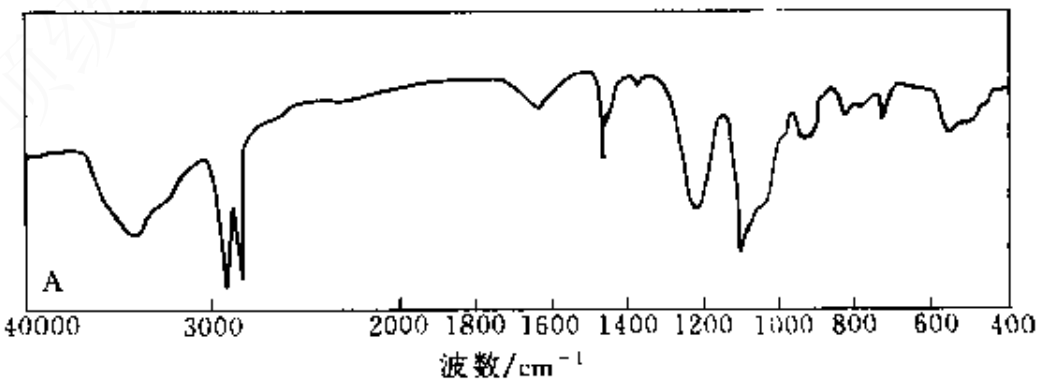


图 4-51 图 4-50 中各馏分的红外图

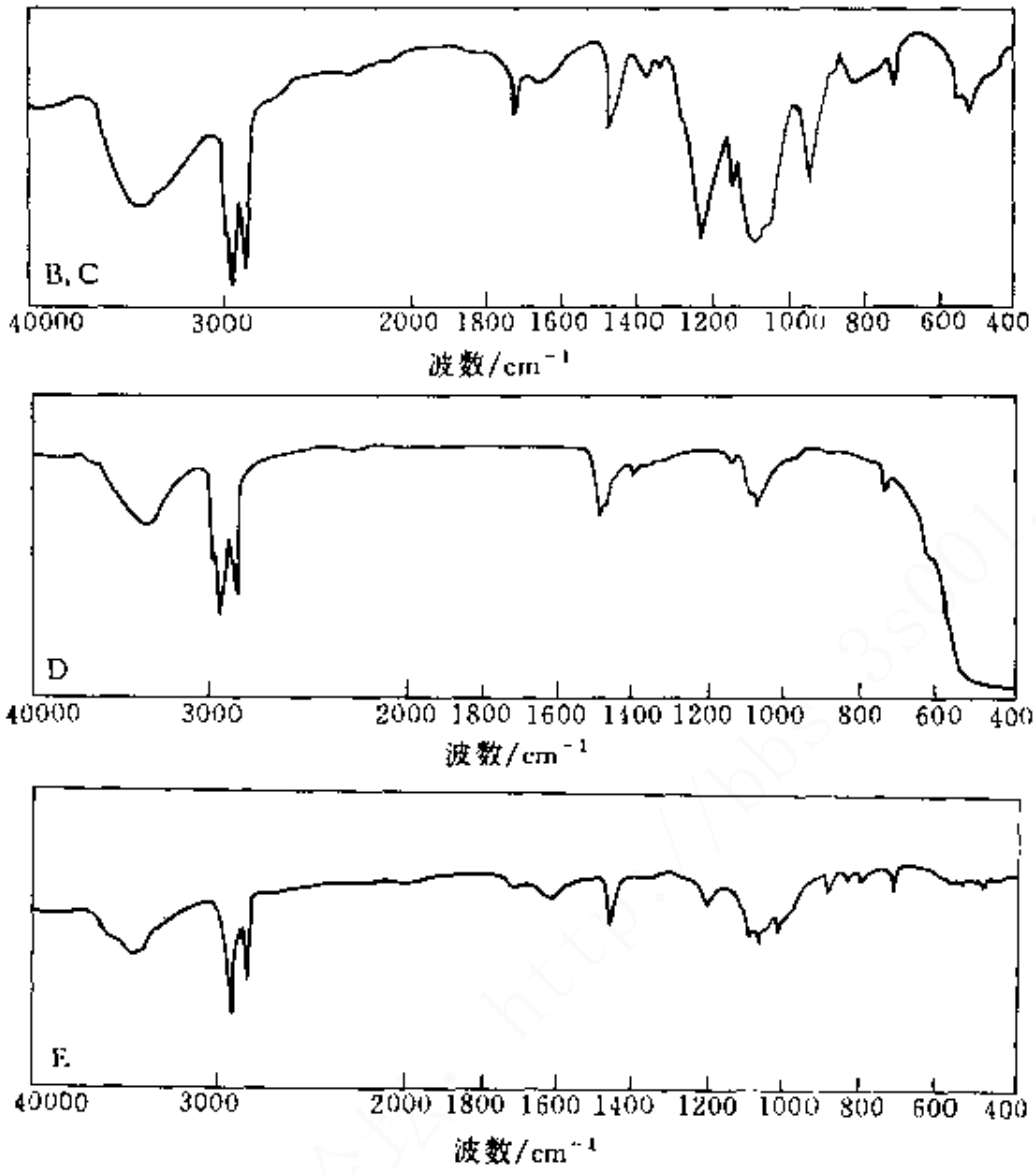


图 4-51　图 4-50 中各馏分的红外图

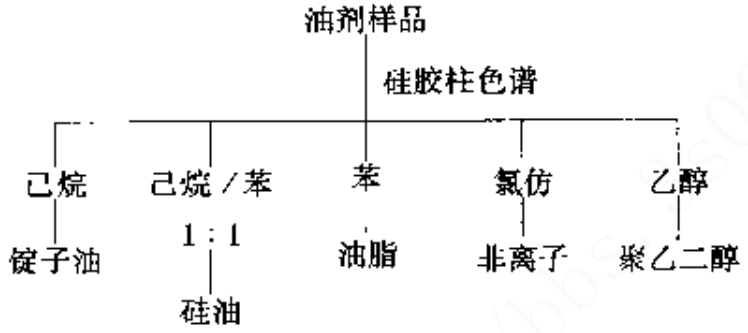
峰号	推测结构	化学结构式
A	聚氧乙烯醚磷酸酯	$RO-P(=O)(O(EO)_nH)(O(EO)_mH)$　R: C_{12}　m, n: 2 ~ 4
B	高级醇聚氧乙烯醚	$RO-(EO)_n-H$　R: C_{12}　$n>10$
C	聚氧乙烯醚单磷酸酯	$RO-P(=O)(OH)(O(EO)_nH)$　R: C_{12}　n: 2~4
D	高级醇	$C_{12}H_{25}OH$
E	烷基磷酸酯钾盐	$RO-P(=O)(OH)(OK)$　R: C_{12}

【例 2】 尼龙纺丝油剂剖析

（一）油剂样品的分离与纯化

纺织油剂样品外观为透明、粘稠的淡黄色液体，溶于正己烷、苯，不溶于醇、水等极性溶剂。取少量样品，拌入少许柱色谱硅胶凉干后干法装柱，经硅胶柱色谱分离，用不同极性的溶剂作梯度洗脱，收集各馏分洗脱液，除去溶剂后作 IR、NMR 和 MS 分析。剖析简要程序如表 4-23 所示。

表 4-23 纺织油剂剖析流程示意图



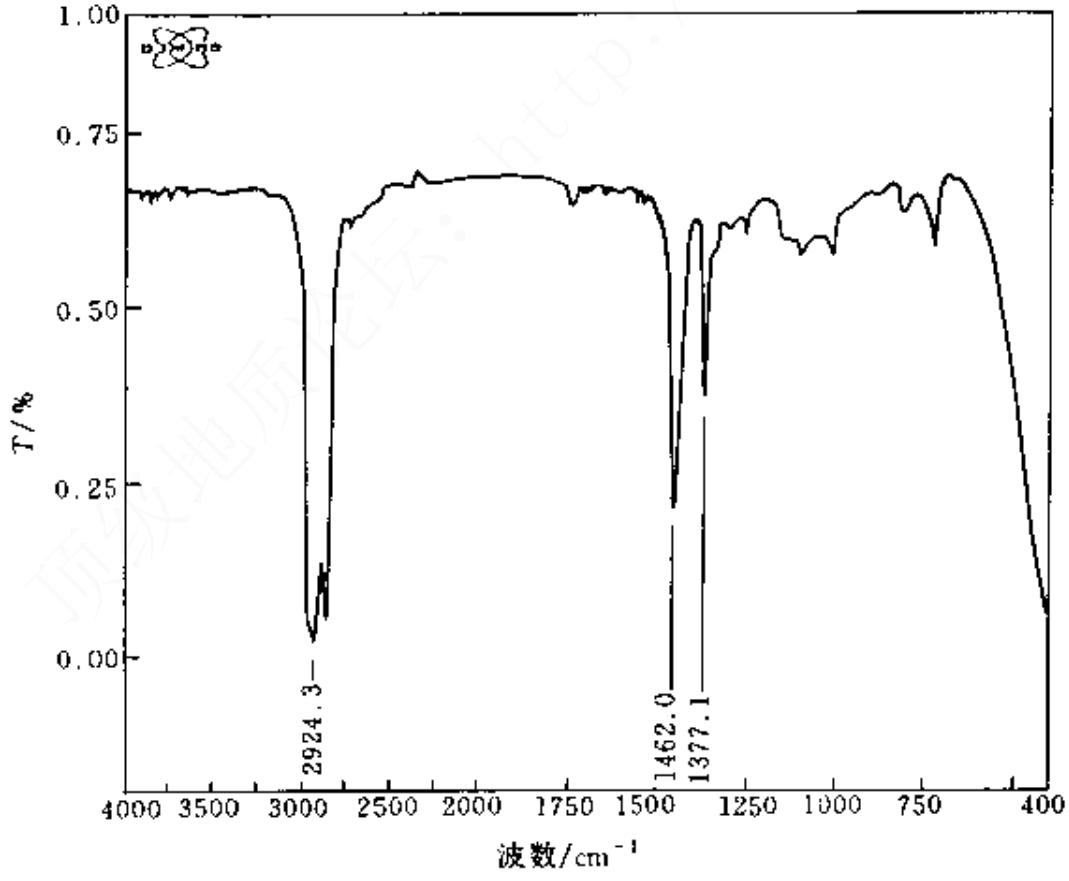


图 4-52 油剂原样 IR 图

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

织工业中称之为锭子油，又称白蜡油，作润滑剂用。

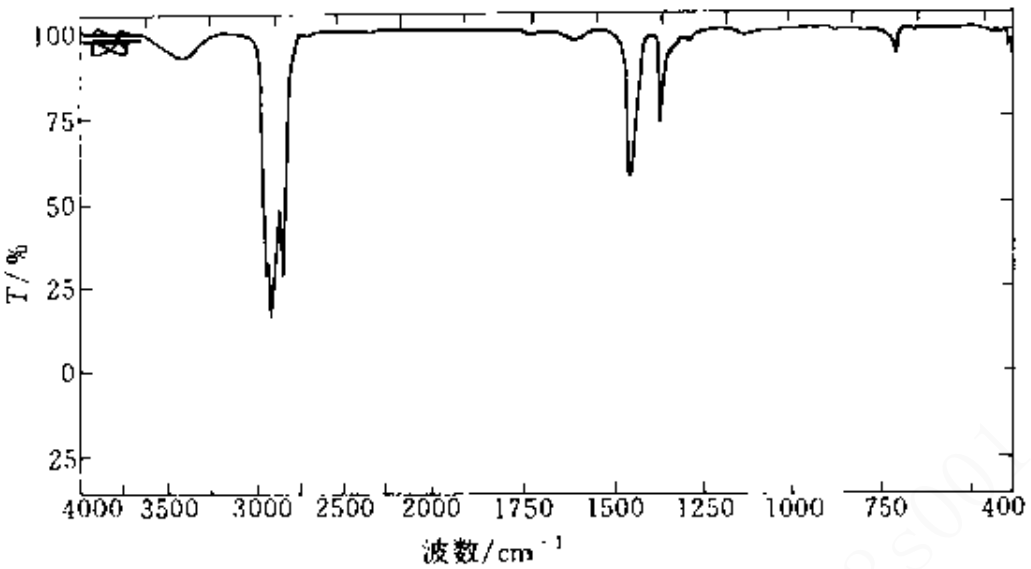


图 4-54　己烷份 IR 图

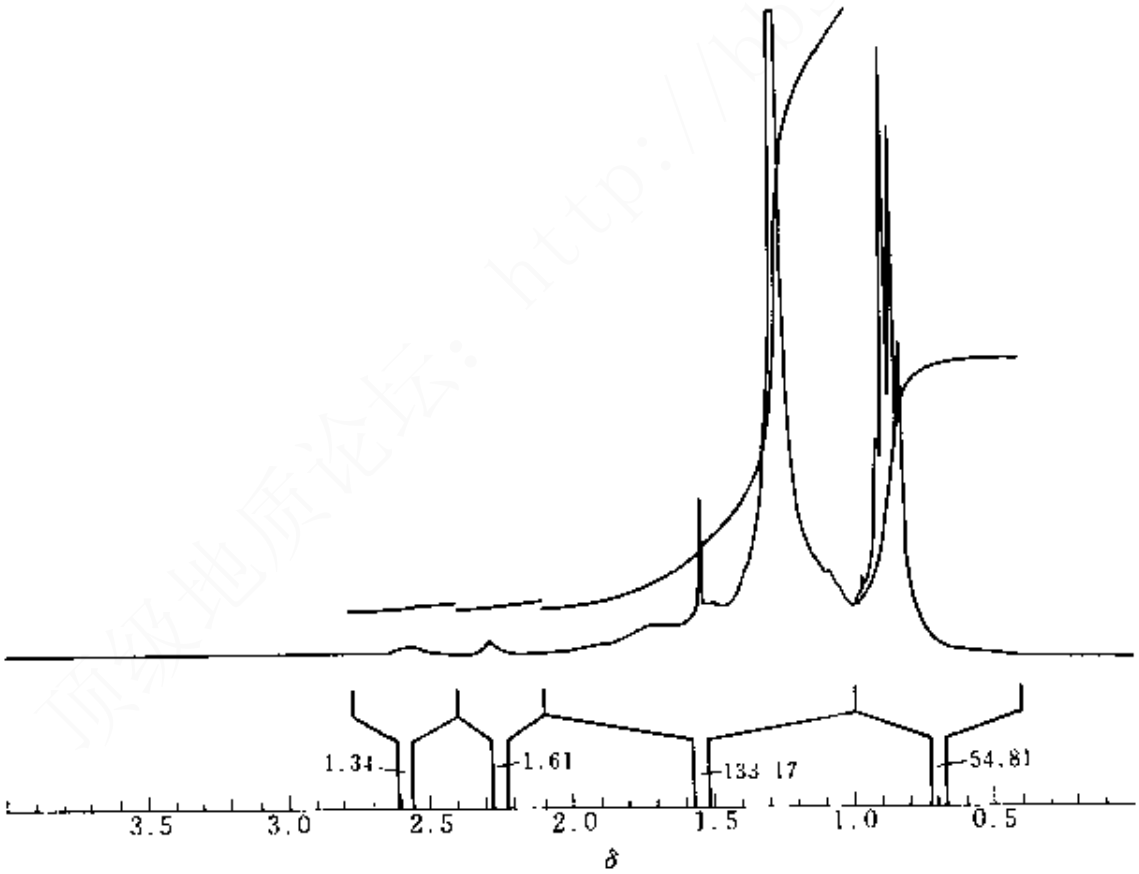


图 4-55　己烷份的 H-NMR 图

3. 己烷-苯（1:1）份

亦为无色透明液体，量较少，约 1%，其红外光谱图 4-57 中

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

表明该组分为长碳链脂肪酸酯，其 NMR 数据中分别为氢谱图 4-59，H,H-COSY 谱图 4-60，碳谱图 4-61。

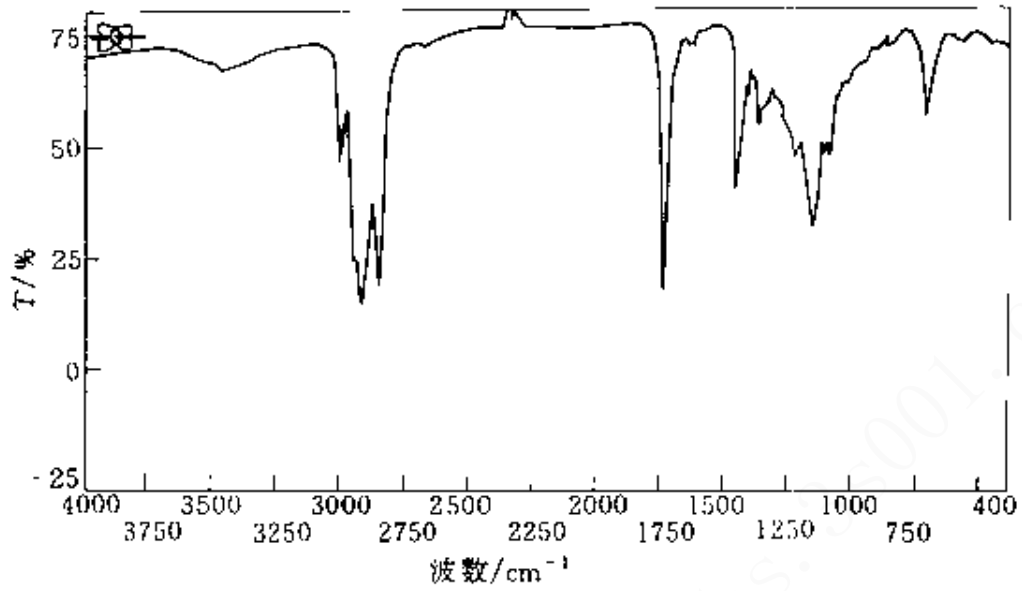


图 4-58　苯份 IR 图

从[1]H-NMR 的数据可以看出，大于 δ6 无峰，表明分子中无芳环存

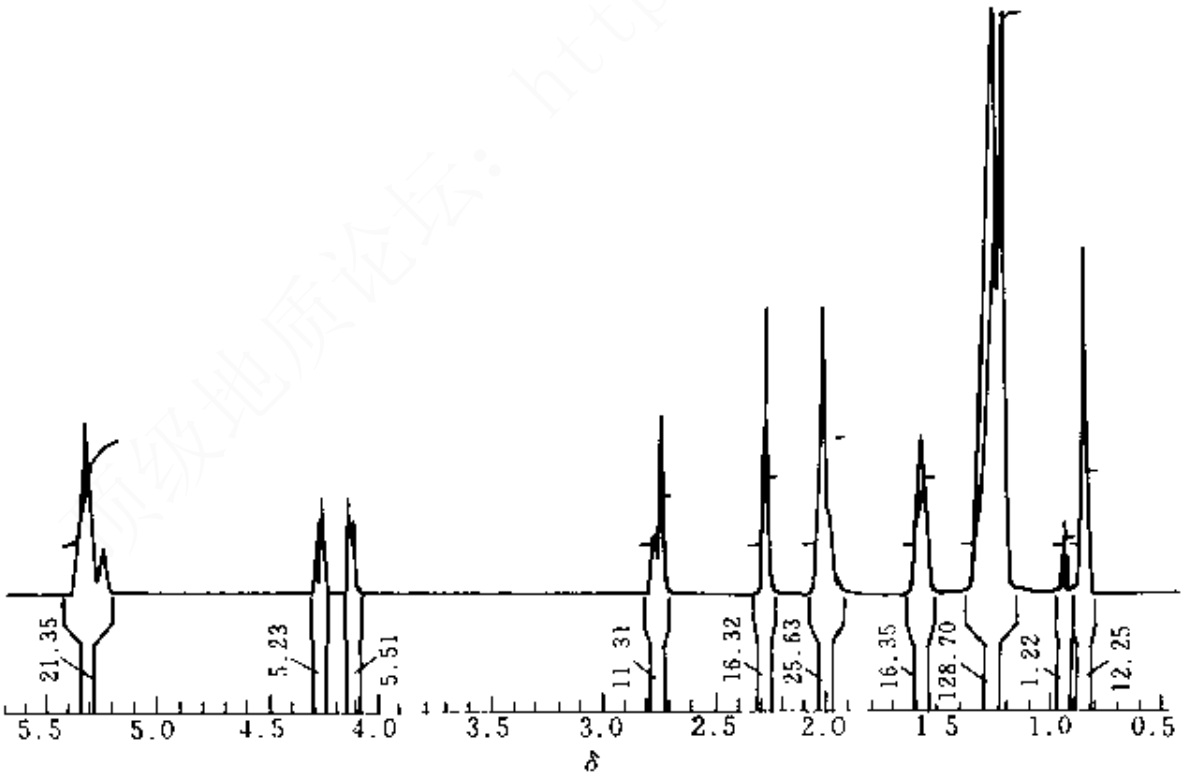


图 4-59　苯份[1]H-NMR 图

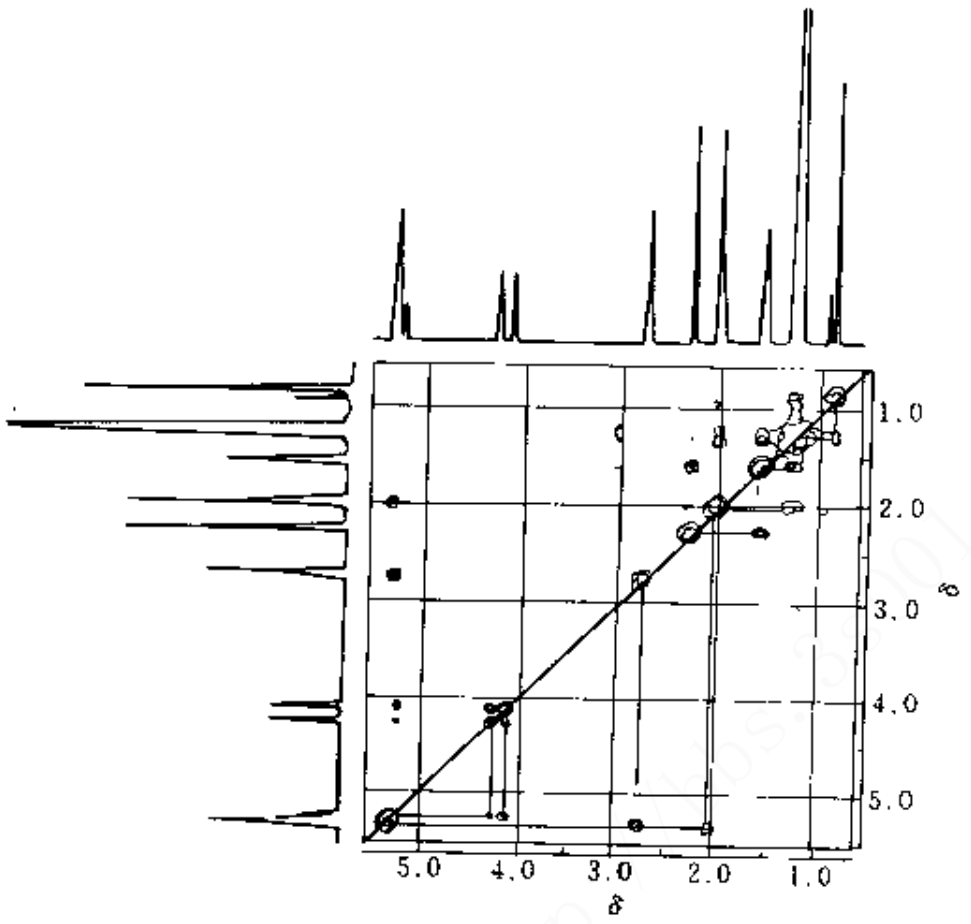


图 4-60　苯份H,H-COSY 图

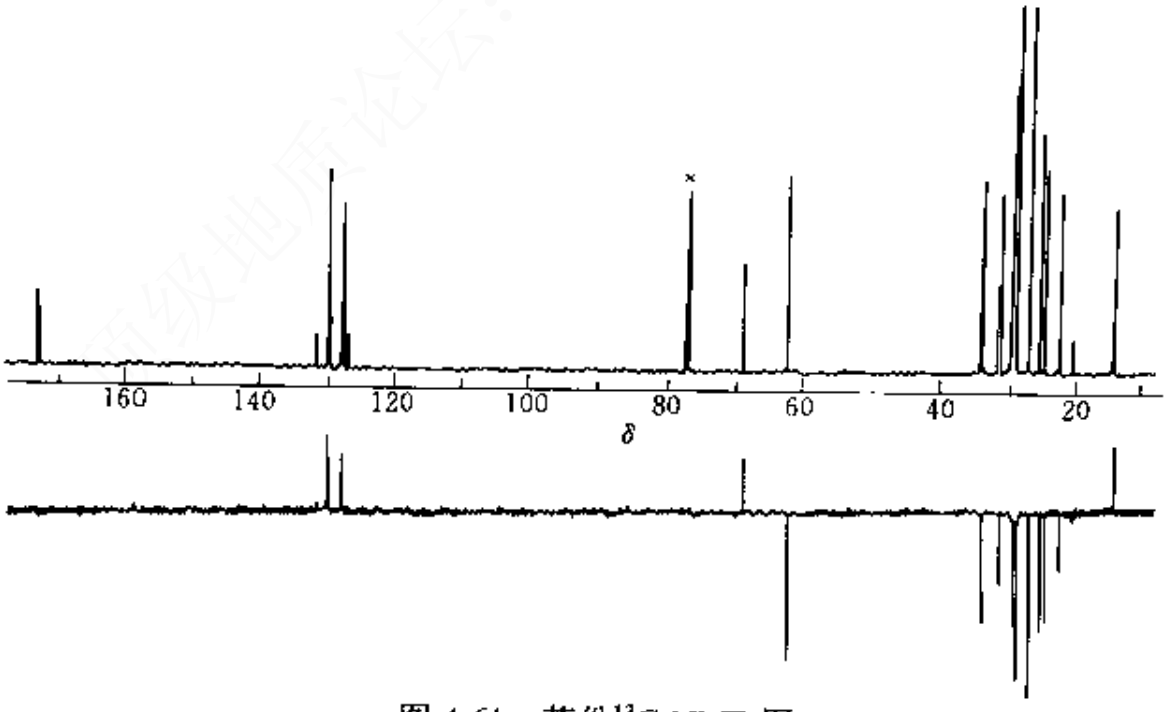


图 4-61　苯份^{13}C-NMR 图

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

二叔丁基甲酚和苯基-1-萘胺作抗腐蚀添加剂，可以降低对锌-铜巴氏合金轴承的腐蚀。在内燃机中，一般是用硫代磷酸的锌、钡和钙盐作抗腐蚀添加剂。

抗磨剂的作用是在重荷润滑条件下，在金属表面吸附形成一层表面膜，以降低机械构件间的相互摩擦和磨损。典型的抗磨剂为氯化石蜡和有机铅、硫、磷的化合物。在液压泵、齿轮和扭力转换器中广泛地使用磷酸三甲苯酯和二烷基二硫代磷酸锌来降低磨损。如果在极压的条件下，金属与金属的接触摩擦更大，这就需使用活性硫、氯和铅的化合物作添加剂。这些添加剂能与金属表面起化学反应而形成低剪切强度的表面膜，如硫化铅、氯化铁或硫化铁等。

润滑油中清净分散剂的作用是防止或去除内燃机部件上的油溶性淤渣、漆膜、碳和铅的积垢。一般在轿车和柴油机机油中是使用钡和钙的磺酸盐和酚盐作清静分散剂。近年来无灰清静分散剂已获得了发展，用来减少油中的低温淤渣。

许多无灰清静分散剂为在侧链上含有极性氮原子的甲基丙稀酸酯和聚丁烯基丁二酸的衍生物。这些添加剂一般是多效的，除了具有清静分散性能外，还有防锈和改进润滑油的粘度指数和倾点的作用。

降凝剂一般为聚甲基丙烯酸酯类聚合物，其作用是在低温下油中的石蜡开始形成结晶时就吸附在此结晶体上，以防止其生长形成网状结构而使油丧失流动性。飞机中使用的液压油对此类添加剂有更苛刻的要求。现代的汽车在冷启动时，如油品的倾点过高就会使蓄电池中的电能消耗过大。

一般改进粘度的添加剂为聚甲基丙烯酸酯，聚异丁烯和聚烷基苯乙烯，基本作用是在维持原粘温系数的情况下提高轻质油品的粘度。

现在市场上出售的各种稠化轿车机油基本上是用上述各种添加剂调制而成的。目前研究的重点是放在维持增稠能力的情况下改进添加剂的剪切稳定性。氧化和空腔作用会引起聚合物降解而使油丧失粘度。很多新产品是用含有极性氮的油溶性聚合物所制成。这样，它们既具有改进粘度的性能，又具有分散和降凝的作用。

由于航空事业的发展对合成油，如有机酯、硅酮油、聚苯基醚和

磷酸酯中使用的添加剂也受到广泛的注意。

水基系统如聚乙二醇水溶性油，由于使用了各种添加剂组分，它们的性能也得到了改善。

二、油品添加剂的分离提取与纯化

石油制品中的添加剂含量通常只有百分之几到千分之几的微量组分，分析时必须先除去基础油等主体组分，将添加剂浓缩后再分离纯化。富集与分离的方法有溶剂提取法、液相色谱法、膜透析法等。

1. 溶剂提取法

直接使用极性溶剂萃取油品中的添加剂，由于分层困难和提取效率低，使用较少。一种较好的提取方法是把油品拌入硅胶（130℃活化4h，1g油品/40g硅胶）放入40mm×150mm纸袋中，并置于脂肪提出器的上部，用石油醚加热回流4h，萃取硅胶吸附油品中的基础油；换用苯萃取回流4h，基本上可将基础油除去。再用甲醇萃取4h，各种添加剂浓集在甲醇提取液中，蒸发除去甲醇，可得各种添加剂的混合物样品，供色谱进一步分离使用。用乙二醇作为萃取剂，可萃取矿物油中的抑制剂，然后进行紫外光谱检定。由于乙二醇也能萃取低分子芳烃，因而对于较轻的油，如锭子油不适用。萃取的方法是40ml油加入10ml乙二醇，放在分液漏斗中，在震荡机上摇动30min，然后静置分层，取乙二醇层测定紫外光谱，结果如表4-24。

表4-24　UV对润滑油中的添加剂的测定

油　品	萃　取　剂	鉴定出的添加剂
合成机油	乙二醇	苯基,α-萘胺
透平油	乙二醇	2,4-二甲基,6-叔丁酚
矿物油	乙二醇	苯基,α-萘胺
合成酯油	乙醇	苯基,α-萘胺,酚噻嗪

2. 柱色谱法

液相色谱是常规的分离方法，最常用的是硅胶柱色谱，通常采用

不同直径的多段柱，用 100～200 目● 的硅胶经 120℃活化 4h 填入柱中，硅胶柱预先用 100ml 石油醚润湿，按吸附剂∶油样（质量比为 20∶1），加入溶于 100ml 石油醚中的 10g 油样，依次按石油醚（或己烷）、苯、乙醚、乙醇冲洗。各收集 200ml 馏分，除去溶剂后恒重计算各组分的收率。

高分子聚合物，例如聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、硫磷化聚丁烯，同基础油中的饱和烃和基础油中的少许芳烃被石油醚冲出；接着酚类、芳胺、氯化石蜡、二烷基二硫代磷酸盐、二硫代胺基甲酸盐及部分酯类被苯冲出；大部分酯类、磷酸酯、硼酸酯被乙醚冲出；有机酸、磺化皂类被乙醇冲出。

3．薄层色谱法

这是很有效的分离方法，不仅可用于鉴定，而且可用于样品的制备。启勒（Killer）和阿姆斯（Amos）在“薄层色谱在石油分析中的应用”一文[18]，比较系统地叙述了 ESSO 石油有限公司利用薄层色谱鉴定石油中各种烃的类型，抗氧剂，磷酸酯，清净剂，抑制剂及二烷基二硫代磷酸锌和对未用过的新润滑油分离分析。

薄层色谱法既可作分离手段也可作鉴定手段，定性方法是喷洒各种显色剂或在荧光灯下检出色谱斑点。

4．离子交换色谱

阿姆斯和阿尔包（Albaugh）对渗余物的分离方法作了较大的修改[19]。他们采用离子交换树脂分离润滑油添加剂中的酸、碱和某些极性组分，此法对于分离渗余物中的水解产物组分特别有效。适于石油添加剂分析的大网孔离子交换树脂是 Amberlyst15（一种磺酸阳离子交换树脂）和 Amberlyst29（一种季铵盐阴离子交换树脂）。离子交换树脂比其他方法优越之处，在于它能提供适于光谱分析的纯馏分，而用碱（NaOH）萃取能引起乳化，用一般的吸附剂硅胶、铝胶或硅酸镁分离时，易引起皂化、酯化和化学吸附效应。Amberlyst29 可按提供的氯型来使用，最好转化为 OH 型，碳酸盐型或乙酸盐型。氯型

● 100～200 目即直径 0.014～0.007mm 筛孔。

和 OH 型是强吸附剂，它能吸附弱酸性物质，而碳酸盐及乙酸盐型能提供好的选择性。例如从烃中物理吸附酚类，用极性溶剂可作为一个单独馏分而洗提出来。

5. 薄膜渗析分离法

渗析法主要用于分离添加剂或基础油中的高聚物或浮游剂。常用乳橡薄膜袋，将欲分离的试样装入袋中加入适量的石油醚，袋口缚在一段玻璃管上以便与大气相通，将袋浸入有多量石油醚的容器中，渗析数小时后，将袋中的渗余物和袋外的渗出物分别蒸出溶剂，然后分别测定其红外光谱。

渗透系数不仅取决于薄膜的材料，而且也取决于渗透分子的分子量，一般分子量小于 2000 易透过膜，而分子量在 10000 时则难于通过膜，所以渗吸法易将高分子聚合物和低分子化合物分离开。

一般磺酸盐、磷酸盐、酚盐，以及高聚物像聚甲基丙烯酸，含硼聚异丁烯、聚异丁烯、硫磷化聚丁烯、烷基酚钡、聚酰胺、聚酯等均不能渗析或渗析很慢，而二硫代甲氨酸锌、二烷基二硫代磷酸锌，低分子量酯类、酚类，磷酸酯和硼酸酯等容易渗析。要注意的是，各种乳胶袋制品，在溶剂中浸泡很容易变脆，所以渗析时间不能超过 2h，而且不能重复使用。

6. 水解

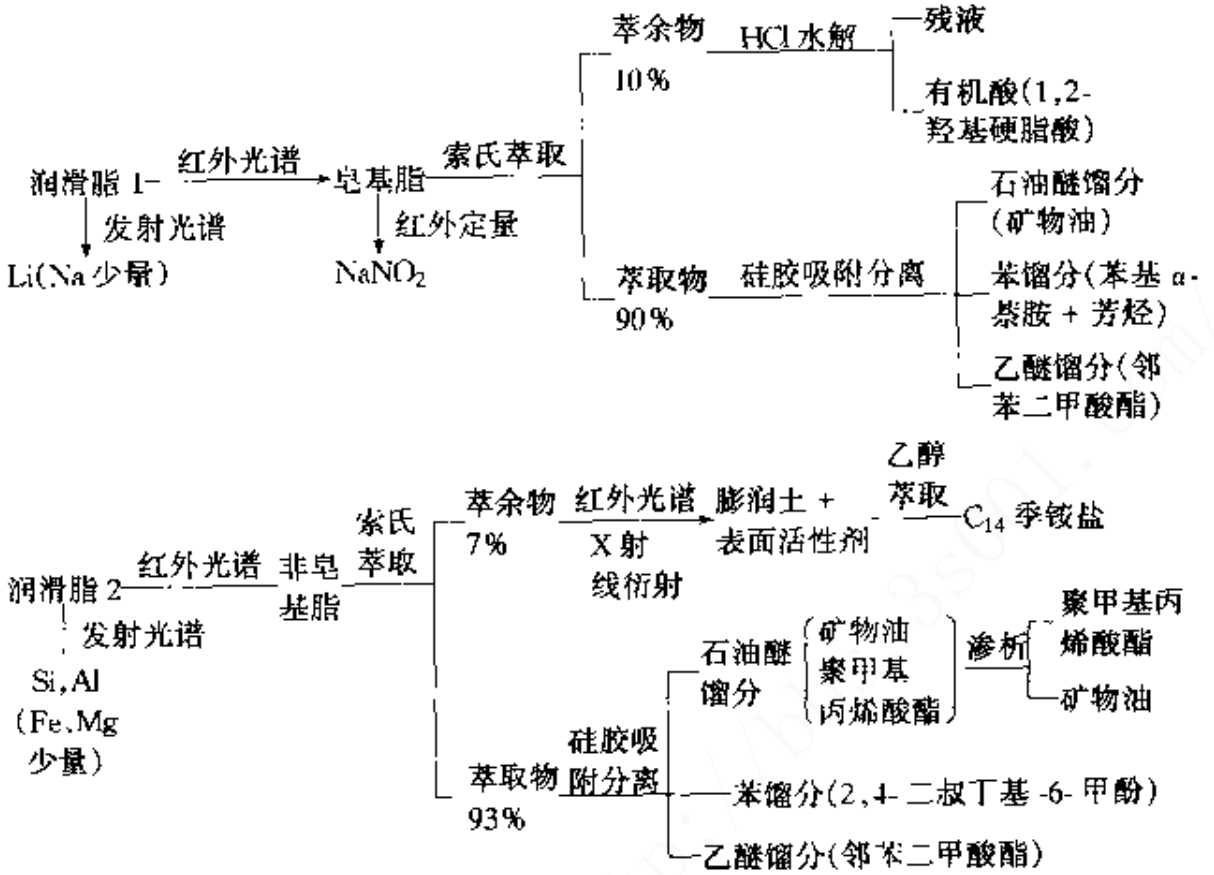
水解分离实质上是一化学分离方法，多半是用盐酸进行酸解。用此法能够除去渗析浓缩物中的碳酸盐、氢氧化物，或使酯水解，用乙醚萃取其中的有机物，蒸去乙醚后进行红外光谱测定或甲酯化以后，再用气液色谱测定碳链长短。

三、添加剂的结构分析[20]

油品添加剂的结构种类繁多，例如除去润滑油中污垢的清净分散剂；防止油品对机械部件的氧化和腐蚀而添加的抗氧剂、抗蚀剂；为改进油品的温度，粘度流动性而添加的降凝剂，粘度改进剂等；为改进油品在机械表面的附着力，降低机械部件之间的磨损而加入的抗磨剂，增加机械负荷的增负剂，极压剂等，如此种类繁多的添加剂，包括了有机、无机、高分子等多种物质，其分离和结构分析方法涉及多

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

4. 润滑脂的剖析



四、油品剖析实例

(一) 压延油中添加剂的剖析

将 2g 油品加小量石油醚稀释，加入 85g 硅胶（100～200 目，约 125℃活化 4h），装入滤纸筒中，用不同的溶剂作梯度萃取，如石油醚和苯各萃取 4h，除去大量的基础油；再用甲醇萃取 4h，浓缩出现沉淀物经 IR 鉴定为硬脂酸锌，作为稳定剂；溶液进一步用 HPLC 纯化制备，IR 光谱法作结构分析，1、2、3、4、5 号峰分别为脂肪酸酯、脂肪酸、磷酸三甲酚酯、酞酸酯和三乙醇胺，剖析流程如图 4-64 和图 4-65。

(二) 固体自润滑轴承材料的剖析

固体自润滑轴承是一种新型机械传动部件，具有润滑效率高，使用方便，寿命长等特点，并可适用于一些特殊工作环境，如无油，高温，低温，抗水，密封等的需要。作者曾对一轧钢厂引进设备中用的多种镶嵌式自润滑轴承材料进行了剖析，在此基础上研制和开发出的

产品，荣获新产品国家发明金龙奖，性能完全取代进口产品，节约大量外汇。

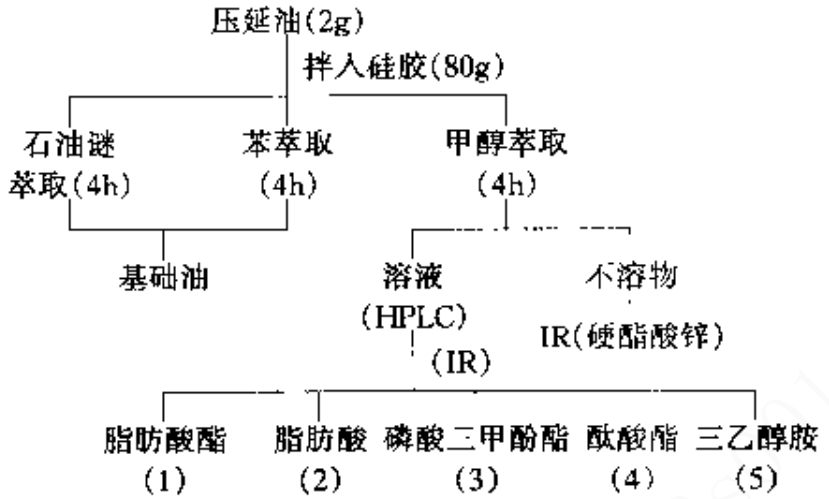


图 4-64　压延油中添加剂的提取与分离流程

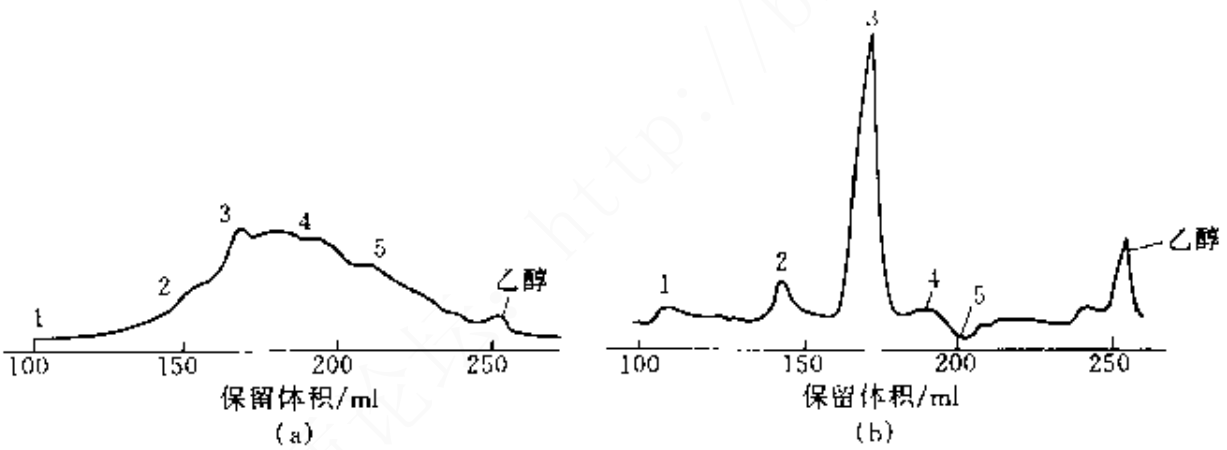


图 4-65　一种压延油中的添加剂 HPLC 分离

(a) 原样的 HPLC 色谱图；(b) 预处理后的 HPLC 图

柱：JAI Gel-2H；乙醇-氯仿作流动相；RI 检测器

1—脂肪酸酯；2—脂肪酸；3—磷酸三甲酚酯；4—酞酸酯；5—三乙醇胺

样品为轧钢设备的运输机，开卷机等的机械轴承，基体为黄铜圆筒，外壁镶嵌一些黑色圆柱材料，质地较软，为固体润滑剂主要成分。采用机械方法将黑色嵌件材料剥离下来，作分析样品，采用化学溶剂提取，色谱分离，用 IR 测定其中有机成分。对机体及嵌件中无机成分，直接采用 EPM 及 XRD 等作无机元素成分分析，剖析流程

如图 4-66。

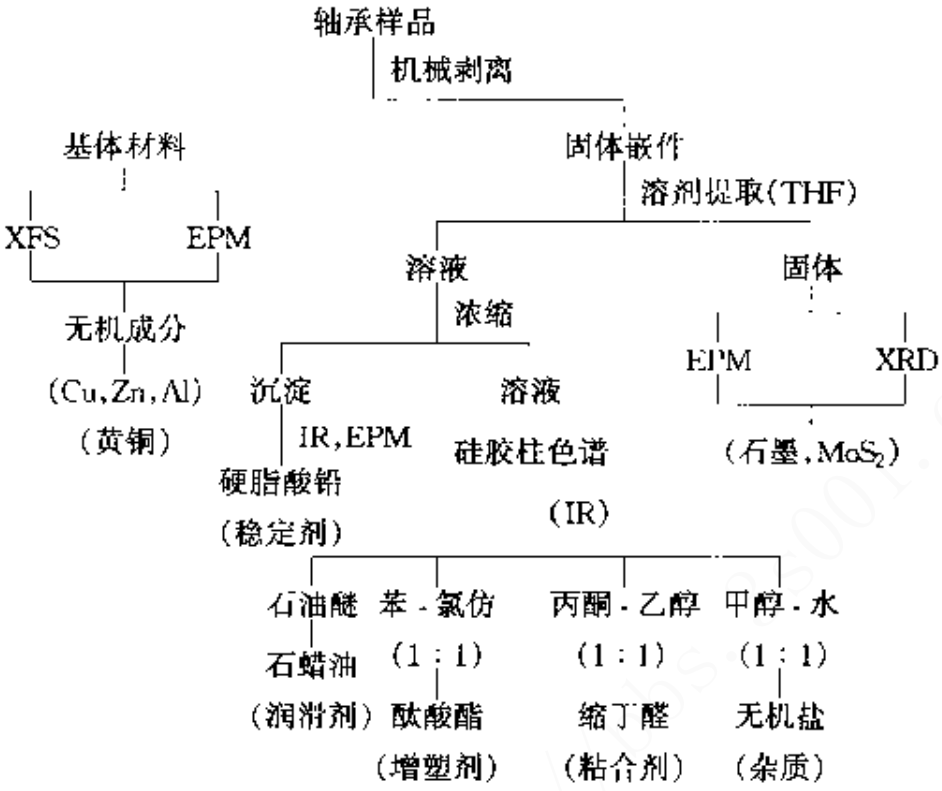


图 4-66　固体自润滑轴承材料的剖析流程图

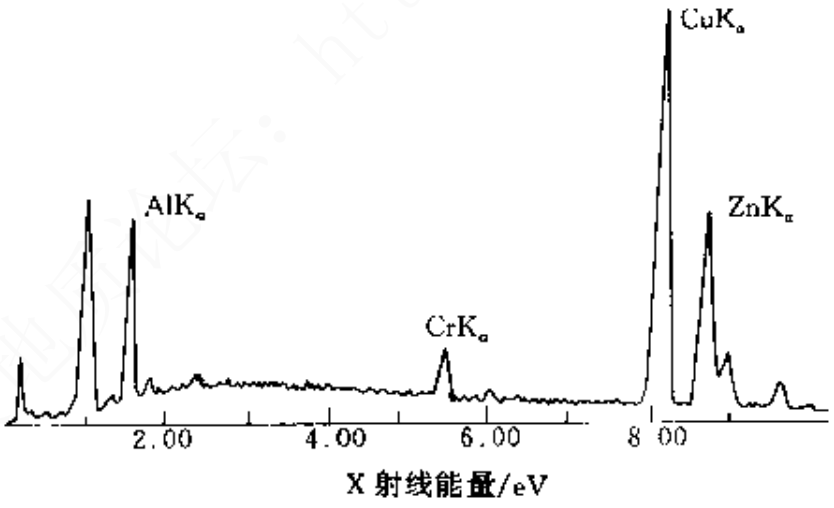


图 4-67　基体的 EDAX 分析

元素	K	Z	A	F	元素	含量/% WT.%	AT.%	%S.E.
AlK	0.0311	1.099	0.260	1.000	AlK	18.05	34.23	0.90
CrK	0.0297	1.010	0.968	1.069	CrK	2.42	2.38	2.04
CuK	0.5320	0.982	0.997	1.000	CuK	50.18	40.41	0.45
ZnK	0.3137	0.983	0.999	1.000	ZnK	29.35	22.98	0.69
						.....		
						100.00		

1. 两种基体的 EPA（仪器为日立 650SEM/EDAX）分析

数据如图 4-67 和表 4-26 所示。结果表明，这是黄铜类合金材料。

表 4-26 轴承基体的元素分析

元素	Al	Mn	Fe	Cu	Zn
1 号样	4.2	1.8	1.7	61.2	31.1
2 号样	9.0	2.8	2.7	63.2	22.3

2. 固体润滑材料中有机组分的分离与鉴定

（1）燃烧实验 取小量黑色固体嵌件颗料在喷灯下加热，初始冒出小量黑烟，似蜡燃烧味，加热到微红（约 500℃）黑色固体不燃烧，继续加热到白热，黑色物质燃烧至尽，残留小量白色固体，由此推测黑色嵌体为石墨和少量粘合剂及添加剂等。

（2）有机物提取 将嵌体粉碎置于脂肪提取器中，选用苯、氯仿、丙酮、四氢呋喃、乙醇等作梯度提取，其提取物红外图相近，因此选用提取效率较好的四氢呋喃（用时必须重蒸馏，以除去其中的过氧化物）作提取剂，提取液除去溶剂后，再用硅胶柱色谱进行梯度洗脱分离，得到各种有机组分。

（3）有机物样品的红外总图分析（图 4-68） 不同的轴承材料，其提取物红外图相近，从图中可以得到很重要的结构成分信息。

①图中存在 724、1380、1460、2870、2930cm^{-1}一组峰，推测其中含有长碳链及一定数目的侧链的烃类物质存在。

②图中存在 1170、1730cm^{-1}的峰，推测样品中可能含有有机酸的酯类，且主要为饱合酸酯类存在。

③图中存在 3400、1050、1260cm^{-1}的峰，可知其中含有—OH 的醇类存在。

④图中 1060～1120cm^{-1}的强峰，可推知其中含有醚类物质（C—O—C）或官能团存在，且主要为饱和醚。

⑤图中约 1500、约 1600、1600～1700 及 700～900cm^{-1}之间无强峰及较强峰出现。

由上述分析说明样品中的主体组分为不含芳烃结构的粘结剂和助剂，从而排除了酚醛、环氧双酚 A、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、醇胺树脂等粘合剂大量存在的可能性。样品中的有机组分的主体为长碳链的饱合烃和含有醚基，羟基及酯基等特征官能团的聚合物和助剂。

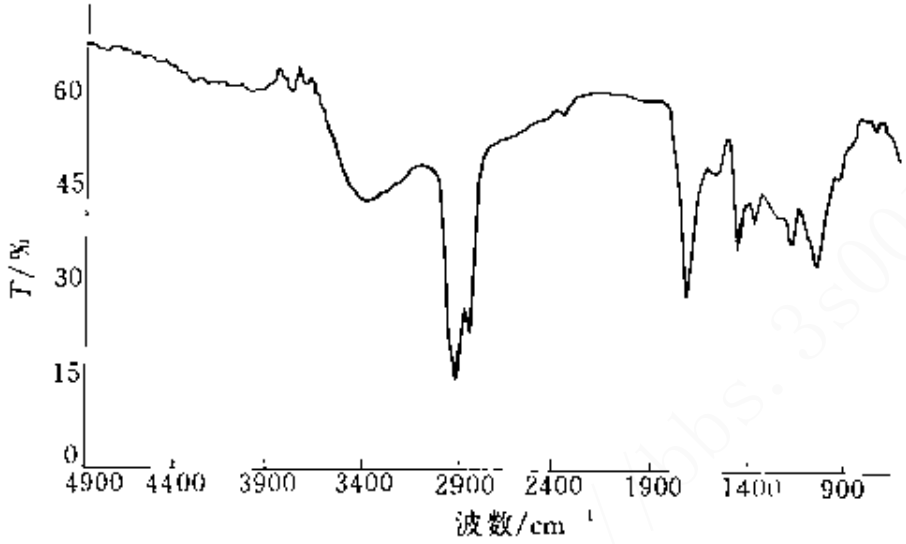


图 4-68　有机物的红外总图

（4）有机物的色谱分离及红外光谱鉴定　虽然混合物的红外光谱图给出许多重要的信息，由于这些信息相互加合与干扰，不能得到最终的结论。为此必须进行分离成单一的各个组分，再进行光谱鉴定。实验中采用以硅胶作吸附剂的柱色谱法，按吸附色谱的原理以不同极性溶剂作梯度洗脱，收集不同溶剂的馏分，逐一用红外光谱进行结构组成鉴定，各馏分分析结果如下：

①石油醚份　为无色油状物，溶于石油醚，苯，不溶于丙酮及醇类，红外图中主要吸收峰可见到 722、1376、1463、2853、2924cm^{-1}等。显然这是一类含有长碳链饱合烃物质，即液体润滑油类物质。此外在 1730cm^{-1}附近出现一中等强度以下的峰，表明样品中含有少量酯类增塑剂物质。它是一种常用的液体烃类润滑油。

②苯-氯仿份　为淡黄色油状物。红外图中（图 4-69）除了上述石蜡油的吸收峰外，在 1720～1730cm^{-1}之间明显增强，显然这是羧酸及酯类中 C═O 的吸收峰。同时在约 1120、约 1280cm^{-1}出现芳香

类 C—O 的峰及～1175cm^{-1}饱合酯的 C—O 吸收峰。表明此份中含芳香酸的长链脂肪酸酯类物质。在粘结剂中通常加入邻苯二甲酸酯类物质作为增塑剂使用。

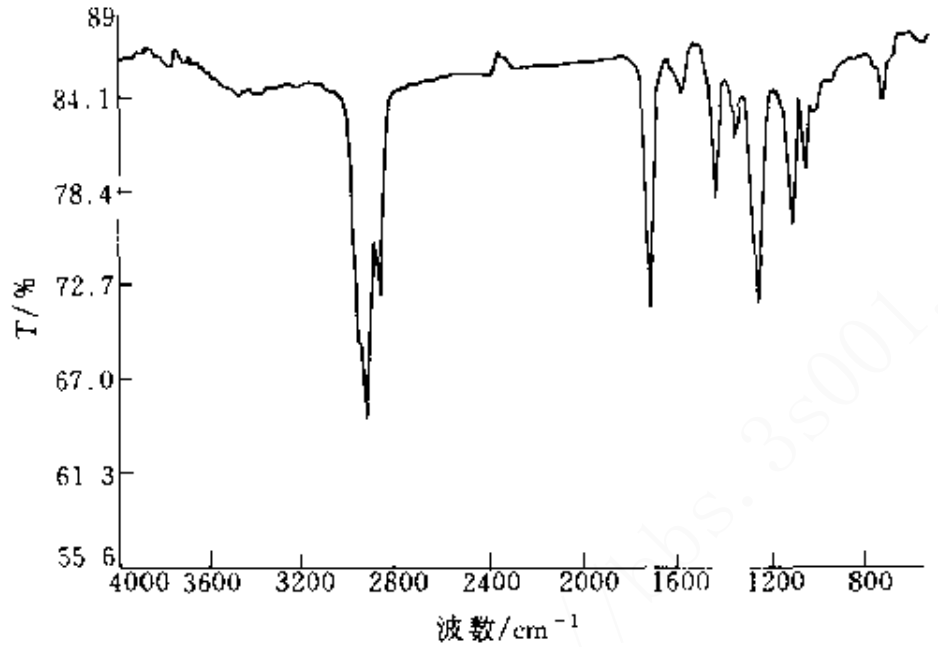
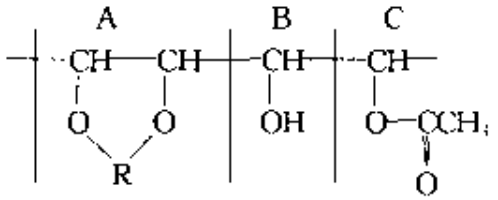


图 4-69　苯-氯仿份红外图

③丙酮-乙醇份　深黄色油状物。红外如图 4-70 所示，该图中除了碳氢的吸收峰较强外，在 1040～1120cm^{-1}之间的吸收峰成为第一吸收，这表明分子中存在较强的 C—O—C 键，同时在 3400cm^{-1}附近出现中强的宽峰和 1730cm^{-1}附近出现较弱的峰，表明该份中存有一定数量的 OH 基和酯基，结合该份在醇-酮中的可溶性推断，该份结构为聚乙烯醇类缩醛化合物，是一类应用广泛的粘结剂，其结构组成为：



式中的 R 为 C_1～C_4 的烷基。一般缩醛基占 80%～90%，羟基 10%～20%，酯基 5%～10%。调节 A、B、C 的比例，可以改进粘结剂的物理性能。本样品中的此份为缩了醛。

由红外图还可以看到在 1240cm^{-1}出现中强的峰以及 1500、

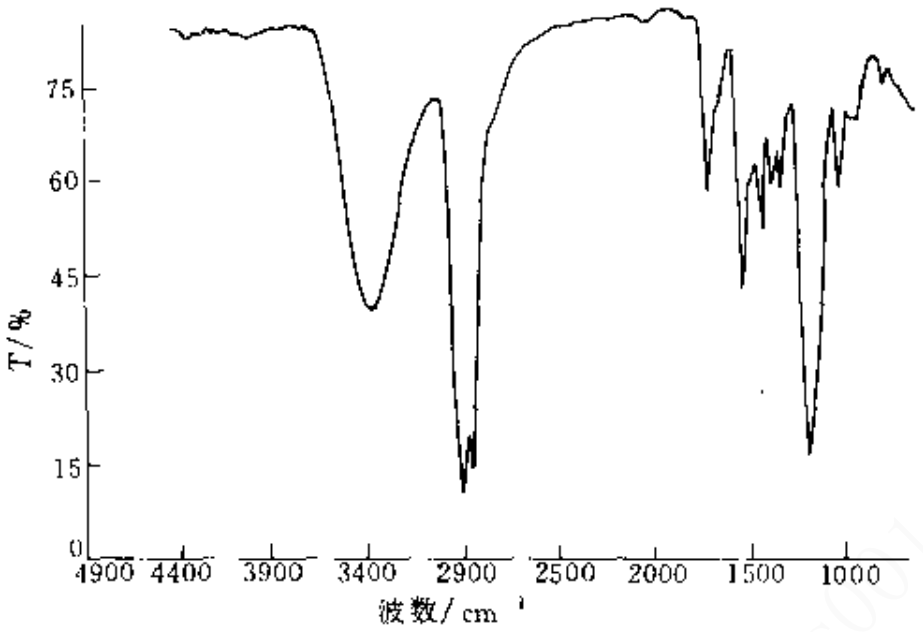


图 4-70　丙酮份红外图

1600cm^{-1}附近出现的弱峰，推测分子中存在少量芳醚键。据文献介绍，缩醛类粘结剂常常加少量酚类共聚或加入少量酚醛树脂与之混炼，作为粘结剂中的增强剂，其比例一般在 10∶(1～3)。在此作为轴承中固体自润滑材料的复合粘结剂。这种复合胶粘剂适用粘结的材料十分广泛，如金属、水泥、玻璃、纸张、皮革、布类等材质之间的相互粘合，具有很高的抗油性、抗水性、长时间、高负荷使用的稳定性，且其剥离、剪切强度性能也十分优异。加之它的制备容易，使用方便，价格较便宜，因此可作为飞机，汽车等机械部件的高强度粘结剂。

④甲醇-水份　为淡黄色固体，具有很好的水溶性，其红外图中 CH 峰很小，主要为硅胶吸附剂上解吸下来的粘结剂及其他一些有机物，此外在 1404、3030～3100cm^{-1}分别出现一个尖而强的峰和宽而强的峰，表明其中可能会有铵盐。从应用的角度分析，加入此类物质似无意义，可能为杂质或副产物存在于样品中。

第五节　天然产物中的成分分析

天然产物中有效成分分析，其样品体系的复杂性和结构成分的复杂性，又是一类典型复杂体系样品的“综合分析”，也是剖析技术应

用最早、最成功的领域。天然资源，特别是中草药有效成分的分离与结构分析，药物在动植物体中的代谢，残留研究等，为剖析研究提供许多成功的成分分离与结构鉴定方法，其学术性和实用性都是很高的，已有许多专著出版[21,22]。材料科学中的样品剖析，由于多涉及到某些商业秘密，采用的分离方法和结构鉴定方法，很少有文公开报道，所以天然产物中结构与成分的分离与鉴定文献，成为剖析工作者可以学习和借鉴的最重要文献。

一、中草药有效成分分析

天然产物的成分十分复杂，包括生命的起源与遗传密码的多肽及DNA研究；生物体能源与代谢调节相关的糖、苷、酶、色素、甾体等的研究；各种挥发成分，香精、香味中萜，酯类物质的研究；药物活性生物碱，色原酮物质的研究等，结构成分类别繁多，采用的分离，结构分析等剖析方法也彼此区别很大。本书由于篇幅所限，不能过多述及，仅择几个实例作示范说明，有兴趣的读者可进一步参考有关的专著。表4-27为天然资源中常见的一些有效成分分离制备样品的流程示意图[21]，在得到纯的组分后再采用各种谱学方法进行结构分析。

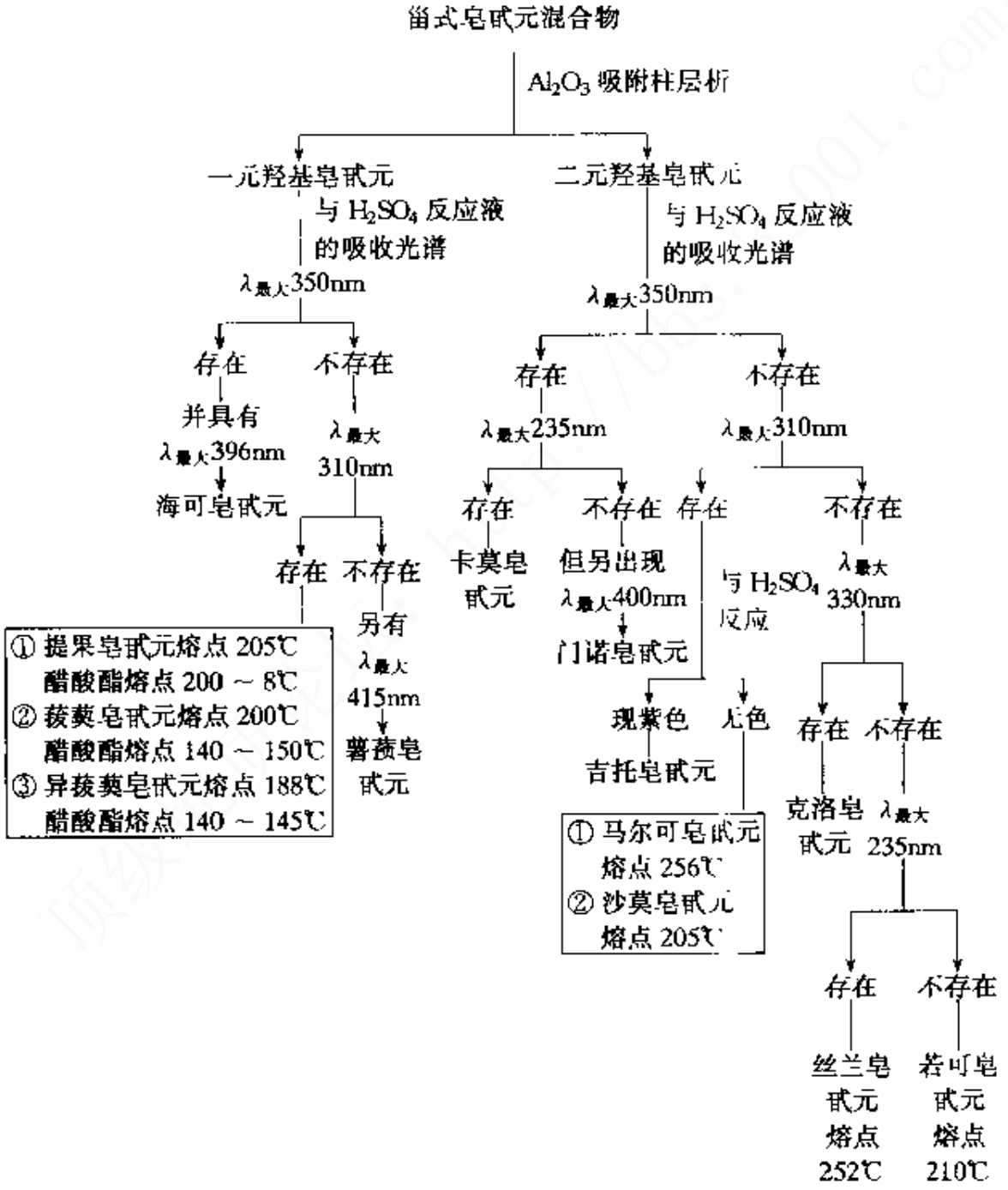
下面以羊红膻中新黄酮甙和多元醇的结构鉴定作为剖析的实例如下。

羊红膻系伞形科植物缺刻叶茴芹（pimpinella thelungiana wolff），全草入药，民间作为壮阳药。药理实验表明全草有扩张冠脉，降血压作用，对肾虚模型动物有复健功效；能促进动物生长发育。临床在治疗高血压、冠心病方面也取得显著疗效。关于化学成分的研究，曾分得4个黄酮甙。从根中分得α,β-谷甾醇及新化合物-羊红膻根素。中医认为羊红膻春草比秋草疗效好。为此我们作了春草的提取分离及初步药理实验，结果显示：羊红膻有抗氧化作用，对清除自由基，抗细胞衰老有显效。全草含有多种微量元素，如Mg、Ca、Ni、Si、Cu、Mn、Fe等。为寻找有效成分，从春草的正丁醇部分得到2个黄酮类化合物（Ⅰ，Ⅱ），经过化学和紫外、红外、核磁共振（^{1}H、^{13}C、DEPT、H,H-COSY）、质谱（EI、FAB、FD）等光谱分析结构

鉴定，确认化合物Ⅰ为洋芹素-7-*O*-*β*-D-葡萄糖甙（apigenin-7-*O*-*β*-glucoside），化合物Ⅱ为羊红膻酯（thellungianate），即洋芹素-7-*O*-*β*-D-葡萄糖酸丁酯（apigenin-7-*O*-*β*-D-butylglucuronide）。化合物Ⅰ系从该植物中首次得到，化合物Ⅱ为一种新的化合物。

表 4-27　天然资源中常见的一些有效成分分离的示意流程

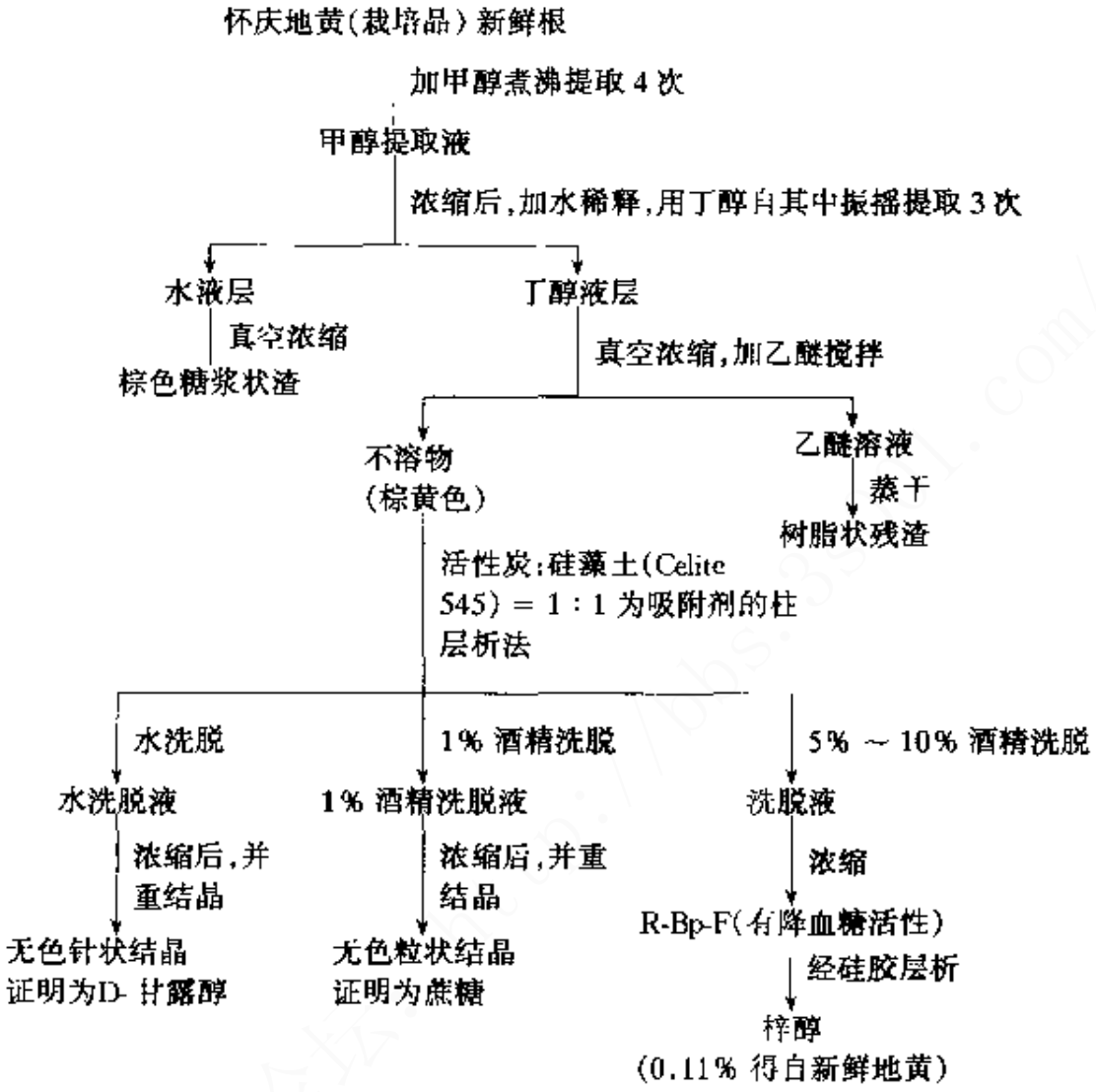
（a）常见植物来源甾式皂甙元的系统分析



质量论坛：http://bbs.3s001.com/

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

(d) 糖类成分的分离示例——地黄降血糖有效成分的分离



实验中的熔点用 XSC-04 显微熔点测定仪；红外光谱用 DS-701G 型红外光谱仪；紫外光谱用 UV IKON 860 型紫外光谱仪；氢谱、^{13}C 核磁共振谱用 Bruker-Spectrospin AM-500 型；质谱用 Finnigan MAT-90。柱层析硅胶和薄层板为青岛海洋化工厂产品。凝胶 Sephadex LH-20 为瑞典产品。展开系统：①EtAc—MeCOMe—36%EtOH（6∶3∶1)；② $CHCl_3$—MeCOMe—MeOH（4∶4∶2)；③ $CHCl_3$—MeOH—H_2O（7∶3∶1)，水饱和 20min 后使用。显色剂硫酸喷雾，100℃烘烤。

1. 提取与分离

取干燥羊红膻春季全草，热水煮提，提取液浓缩后，拌入 80 目硅胶 1600g，干燥后置索氏提取器中，以石油醚、氯仿、乙酸乙酯、

正丁醇、甲醇、水，依次回流提取。正丁醇份浸膏，经硅胶柱层析，二氯甲烷-甲酸乙酯（6:4）份析出结晶，经凝胶柱分离，甲醇重结晶，得晶Ⅰ。在二氯甲烷-乙酸乙酯（2:8）份得淡黄色针晶，经凝胶柱，甲醇精制后得结晶Ⅱ。甲醇份经硅胶柱分离得结晶Ⅲ。晶Ⅰ、晶Ⅱ、晶Ⅲ经薄层层析［展开系统①、②］显示皆为单一斑点。

2. 酸水解

把晶Ⅰ、晶Ⅱ分别点在3cm×5cm的高效硅胶薄板上，将板放在小烧杯内，再将小烧杯放入盛有浓HCl的烧杯中，杯口密闭，70℃水浴保温30min后取出，挥尽HCl，再点上葡萄糖标准品，置层析槽内，用展开系统③上行展开，硫酸铈显色。晶Ⅰ与晶Ⅱ的浅棕黑色斑点的 R_f 值较葡萄糖 R_f 值大，说明是一种新型糖元。

3. 鉴定

晶Ⅰ：淡黄色片状结晶，mp208～211℃（MeOH），UV谱见表4-28。IR KBr压片：3390（OH），1650（C═O），1600，1508cm^{-1}（Ar），光谱数据及理化常数与洋芹素-7-*O*-*β*-D-葡萄糖苷一致。

晶Ⅱ：淡黄色粉末，TLC为单一斑点；mp250～252℃（甲醇）；溶于热甲醇。HCl-Mg反应橘红色，Molisch反应阳性，示为黄酮甙。

UVλ_{nm}=286，327（sh）。338为黄酮类化合物的吸收特征峰。加MeONa带Ⅰ向长波移50nm，带Ⅱ无变化，示有游离的C_4羟基，加入$AlCl_3$/HCl带Ⅰ向长波移动48nm，示有游离的C_5羟基，加NaAc带Ⅰ位移距离与MeONa相同（表4-28）。

表4-28　结晶Ⅰ、Ⅱ的光谱分析数据(nm)

化合物	结晶Ⅰ	结晶Ⅱ
MeOH	268,327(sh),338	268,327(sb),338
MeONa	270,388	269,389
$AlCl_3$	278,301,345,386	279,301,347,388
$AlCl_3$/HCl	278,301,345,386	279,301,347,388
NaAc	269,388	269,388
H_2BO_3/NaAc	269,340	269,344

IR 出现 2 个羰基吸收峰，1655cm^{-1}（ C=O ）为典型黄酮母核 C_4 羰基的吸收峰，比正常吸收峰低约 30ccm^{-1}，表明在黄酮环的 5 位上存在一个羟基，与 4 位的羰基生成分子内氢键；1730cm^{-1}确证分子中存在酯基。

EIMS 确认该化合物的分子量为 502，基峰 m/z 270 为黄酮甙元，m/z 429 为分子失去 73 个质量数，即可能是 C_4H_9O—的碎片。高分辨 MS 测定出分子式为 $C_{25}H_{26}O_{10}$。

在 H-NMR［（图 4-71；表 4-29）］中，低于 δ6 处有 7 个峰，其中 6.8～7.8 处有一组 AA′BB′系统 4 重峰，表明分子中存在对位取代

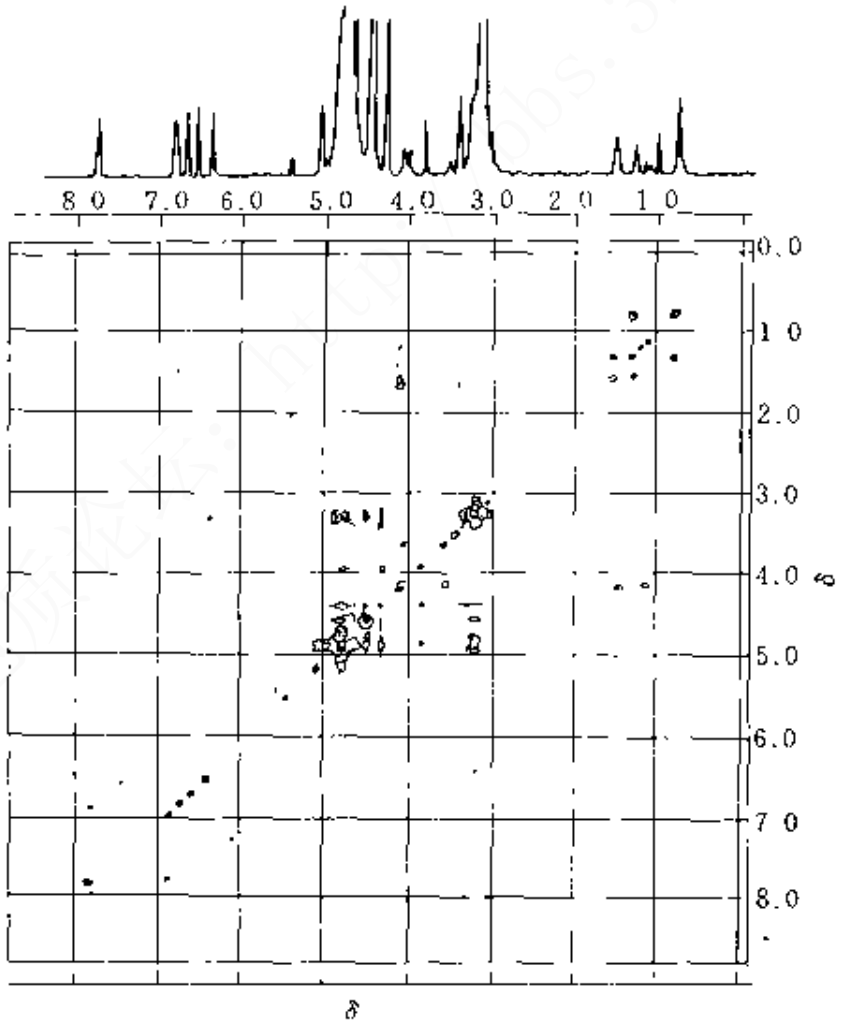


图 4-71　结晶Ⅱ的 H，H-COSY 谱图

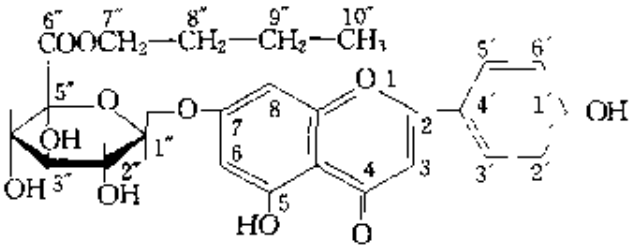
苯酚结构单元；δ6.4，6.6 和 6.7 三个单峰分别为黄酮环上 4、6、8 位上的氢，6，8 位上的两个峰向低场位移，表明 7 位上有醚基存在；高场区 0.88、1.3 和 1.6 三组氢，结合二维 H，H-COSY 谱看到它们以直链连接，且于 δ4.1 另一个与氧相接的 CH_2 相连接，即分子中存在一个 $CH_3CH_2CH_2CH_2$—O— 的结构单元；在 δ3～5 区间内尚有 5 个氢的共振峰，与分子式内 26 个氢相比，相差 5 个氢。这是因为在 NMR 分析中采用 CD_3OD 作溶剂，分子中的活泼氢被交换而淹没在 HDO 的峰中，由此推测这 5 个氢可能为糖单元中的 4 个羟基中的氢和酚中的一个羟基。δ5.1 的质子为两上醚键中间碳上的氢，表明它是糖中 1 位与黄酮 7 位碳以 β 醚键相接。

表 4-29　结晶Ⅱ的^{1}H 和^{13}CNMR 数据

碳位	$^{13}C/\delta$	碳的类型	$^1H/\delta$	碳位	$^{13}C/\delta$	碳的类型	$^1H/\delta$
2	169	=C—O		4′	164	=C—O	
3	102	=CH—	6.6	1″	97	O-CH—O	5.1(J=7.0)
4	185	C=O		2″	75	-CH—O	3.4
5	160	=C—O—		3″	78	-CH—O	3.6
6	102	=CH—	6.1	4″	74	-CH—O	3.5
7	171	=C—O		5″	77	—CH—O	4.2
8	105	=CH—	6.7	6″	164	>C=O	
9	165	=C—O		7″	67	CH_2—	4.1
10	102	=C		8″	32	—CH_2—	1.6
1′	124	=C—O		9″	21	CH_2—	1.3
2′,6′	131	=CH—	7.8	10″	16	CH_3—	0.8
3′,5′	118	=CH—	6.8				

在碳谱中，恰好出现 25 个碳原子的共振吸收峰（图 4-72）。其中在低场 δ100～200 区域 16 个碳原子吸收峰，应属芹黄酮结构单元上不饱和碳和另一酯基中的羰基碳。在 0～100 区域有 9 个饱和碳的峰，其中 4 个碳为直链烷基，另外 5 个为糖环中的碳。从 NMR-DEPT 技术中对 25 个碳原子的类型作了归属分类，其中 1 个 CH_3，3 个 CH_2，12 个 CH 和 9 个季碳原子。从 H，H-COSY 图证明分子中 3 个 CH_2 是直链相接的丁基单元，这表明葡萄糖单元中的 7 位上的碳为丁酯基

形式，即该化合物的结构如下：



结晶Ⅱ的化学结构式

结晶Ⅲ的结构测定　结晶Ⅲ易溶于甲醇和丙酮，微溶于氯仿，不溶于苯、石油醚；紫外光谱无明显吸收峰，表明无芳环存在；EIMS只出现无规的碎片峰。FDMS分析给出分子量为204。红外光谱除了1050和3400cm^{-1}多羟基吸收峰外，无其他更有用的信息。

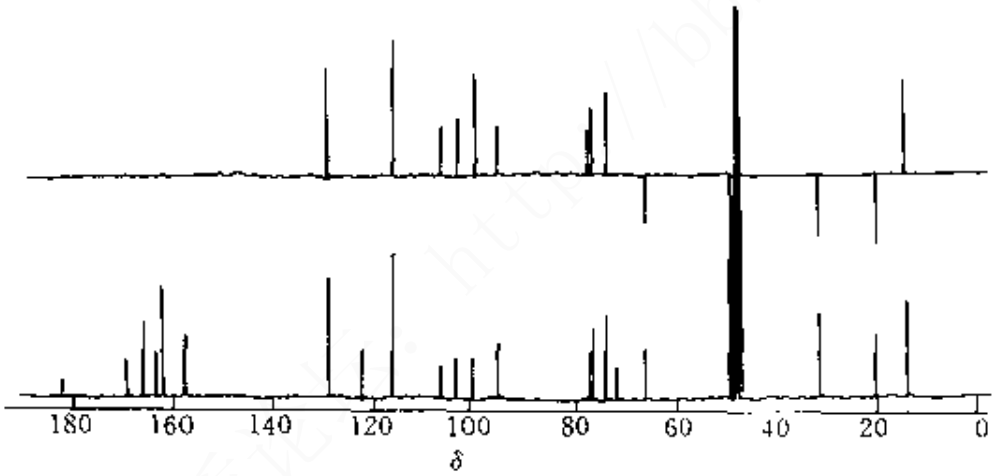


图4-72　结晶Ⅱ的^{13}C和DEPT NMR图

H-NMR谱（溶剂DMSO），所有峰皆出现在δ0～5区内，进一步确认结构中无不饱和结构单元存在。δ0.85有一个端甲基，1.3和1.4有两个多重峰，各为两个氢，预示分子中有$CH_3CH_2CH_2$—的结构单元，在2D H，H-COSY谱中证实δ3.35有另一个CH_2与δ1.45CH_2相关，表明分子中有一直链丁基$CH_3CH_2CH_2CH_2$—存在。重水交换确认δ4.30、4.45、4.48三个峰为共有4个可交换的OH；δ4.45～4.48处三个OH环境相似，分别与δ3.50、3.60和3.65三个H互相耦合，即分子中有三个CH—OH；δ4.32一个OH基与

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

的 HO—CH—C 亚甲基中 H 的位移意外地皆重合在 3.6 附近。用 DTMM 分子结构能量动态最优化计算表明，这个分子为船式结构，2,6 位的 H 表现 a，e 两种构型；1 位的直链丁基出现空间折叠，使 10 位的 H 与 1 位 OH 空间距离只有 2～3Å，由此对 NMR 中的相关现象得到合理解释。

二、天然产物中易挥发成分分析

香料、酒类等挥发性物品的质量鉴定，历来主要靠有经验人的鼻子、舌头等来评价，很难规范化管理，这对产品的质量控制和防伪等带来很大的困难。现代分析仪器的发展为这些产品的鉴定提供新的手段。下面以一种桂花油和中药细辛油的分析为例，介绍 GC/MS 和 GC/IR 结合的方法，对多种挥发物成分的同时鉴定。

1. 天然桂花油的成分分析[27]

水蒸气蒸馏从山桂花中提取的一种香料，用 GC/MS 和 GC/IR 分析，其总离子流色谱图和重组 GC/IR 图，如图 4-74 和图 4-75。由 GC/MS 中分离出近百个色谱峰，通过质谱库检索出较可靠的有 29 个主要组分的结构。在 GC/FTIR 重组色谱图中只出现 16 个色谱峰。通过气相红外谱库检索出其中较可靠的 10 个组分结构。图 4-76 分别为其中 356 和 384 号峰的 MS 和 IR 检索图。

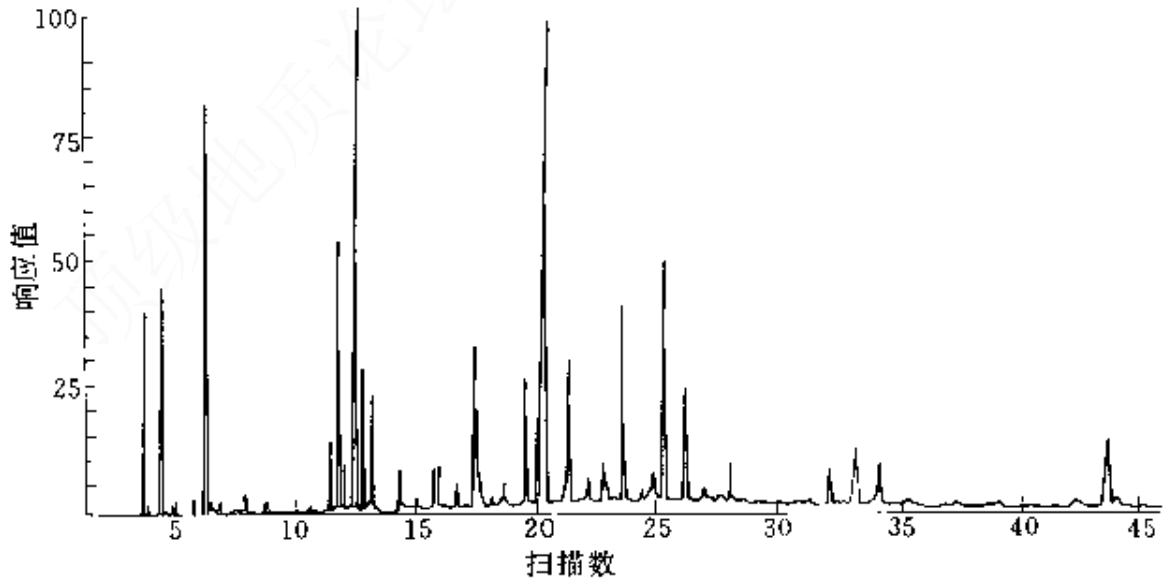


图 4-74　山桂花油的 MS-TIC 图

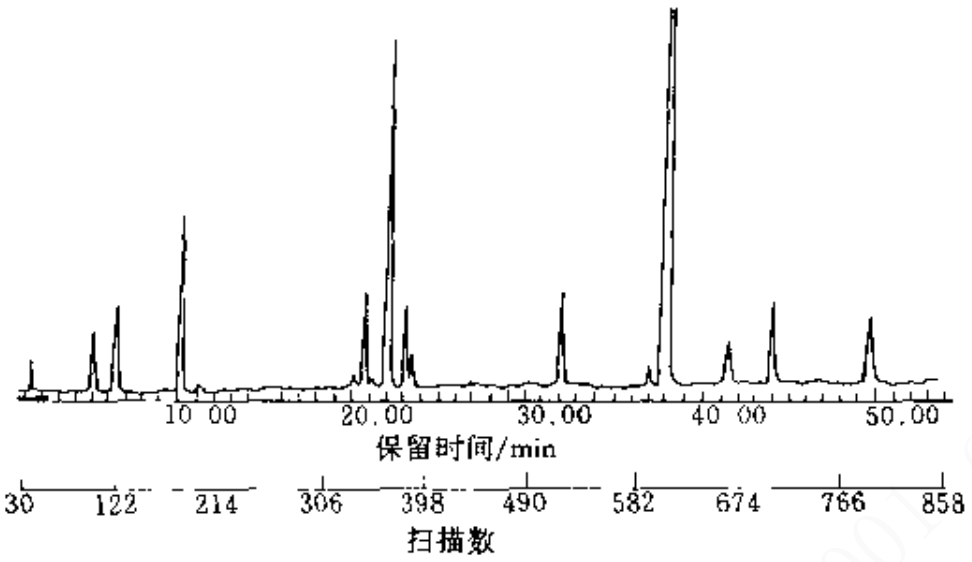


图 4-75　山桂花油的重组 GC/IR 图

不同空间构形的异构体在 MS 图中相差甚小，相应的红外图则可明显地区别出不同的顺反异构体，可见两种方法相互参证在结构分析中的作用。

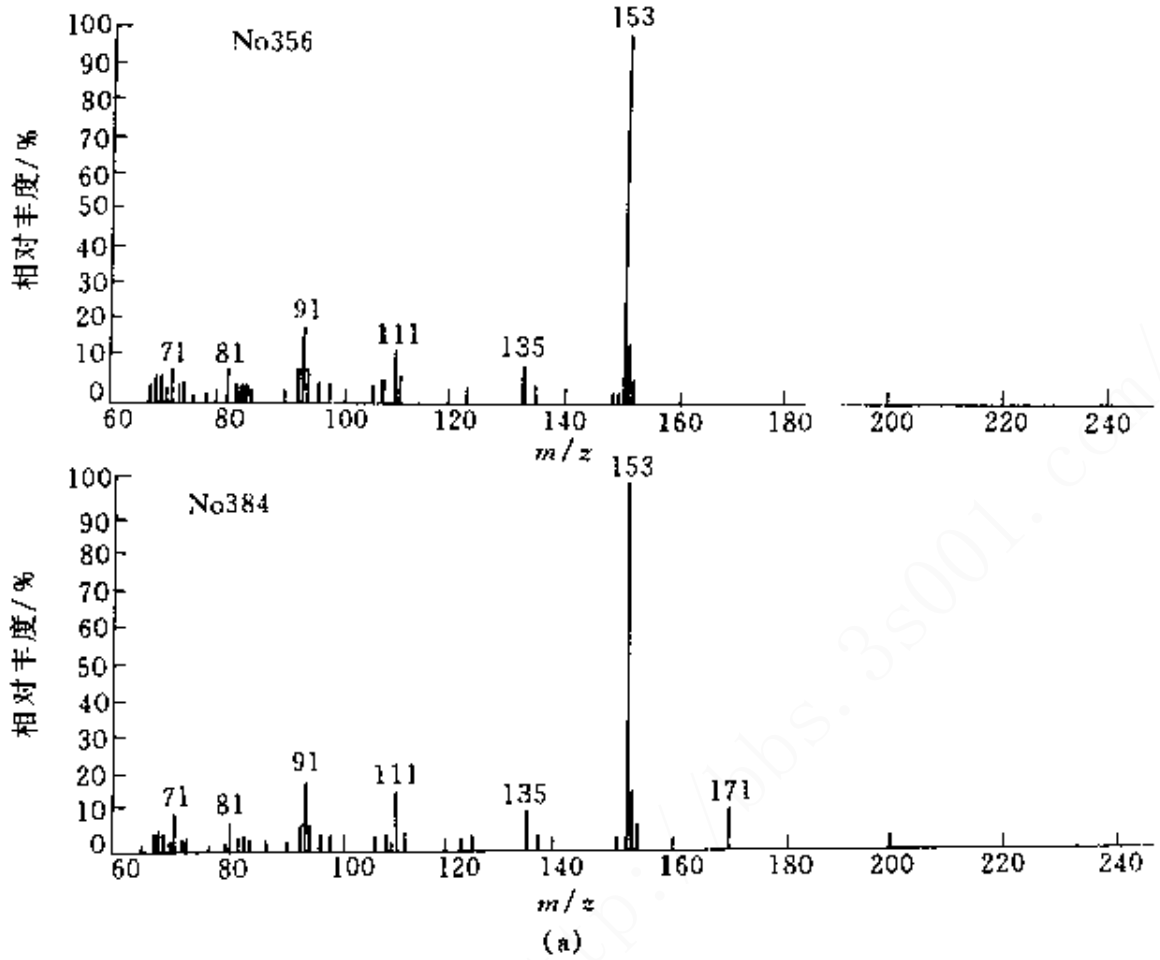
2. 细辛油的成分分析[28]

细辛是一种传统的中草药，其根部含有的挥发油有镇咳祛痰、消炎止痛等药理功能，临床上用于治疗感冒、支气管炎等有显著疗效。对其挥发油的成分研究表明，其中有丁香酚甲醚、细辛醚等 11 种主要成分。

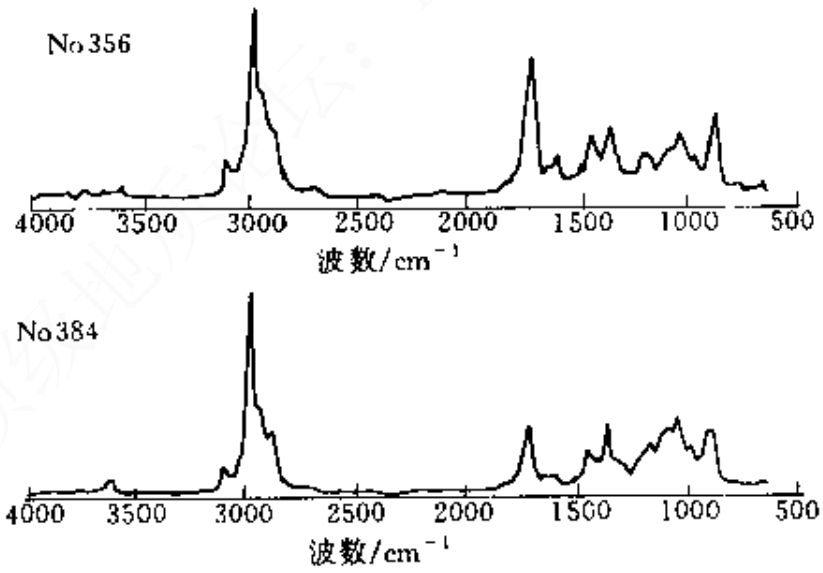
挥发油中的化学成分研究，随着现代仪器分析技术的发展而面貌一新。GC 毛细管色谱法使挥发油的分离达到近乎完美的境地；顶空进样技术正确地表达了挥发油中“易挥发”组分的组成；GC/MS 联用技术把 GC 毛细管的高分离能力与 MS 法在结构定性中的特长相结合，使许多复杂物质的组成分析成为现实。GC/FT-IR 方法的出现，又弥补了质谱分析对同分异构体区分困难的短处，为鉴定挥发油的化学结构，给出更确切的结果。本节采用 GC 及 GC/MS，GC/FT-IR 法对细辛油的化学成分同时进行了分析，并讨论了这些方法各自特点与局限性。

仪器与条件：

仪器：Finnigan MAT90/VarianGC3400；



(a)



(b)

图 4-76　扫描数 356 和 384 的质谱（a）与红外图（b）

No.356：5-乙基-4-羟基-α，α，5－三甲基-顺式，2－呋喃甲醇；

No.384：5-乙基-4-羟基-α，α，5－三甲基-反式，2－呋喃甲醇

GC 条件：On-column 进样，0.6μl 丙酮溶液，DB-5 毛细管交联石英柱，30m，i.d. 0.25mm，程温 80℃（10min）－12℃/min －190℃（5min）；

MS 条件：EI 70eV，R1000，离子盒 200℃。

FT-IR 仪器与条件：

仪器：Bio-Rad Digilab FTS65/GC HP5890，配 MCT 窄带检测器；

条件：光管温度 200℃，分辨率 $4cm^{-1}$，GC 柱 0.32mm，30m DB-5 石英弹性柱，其他条件同上。

样品制备：取干细辛根部，粉碎，水浸取并用水蒸气蒸馏，得细辛挥发油。

GC 色谱分析如图 4-77。各个峰的 GC/MS 和 GC/IR 分析检索结果如表 4-30 所示。从 GC/MS 图中检索出 28 个组分的结构，在 GC/IR 图中只找到 8 个结论相同的峰。显然其他只有 MS 或 IR 各一种数据给出的结论不是很可靠的。

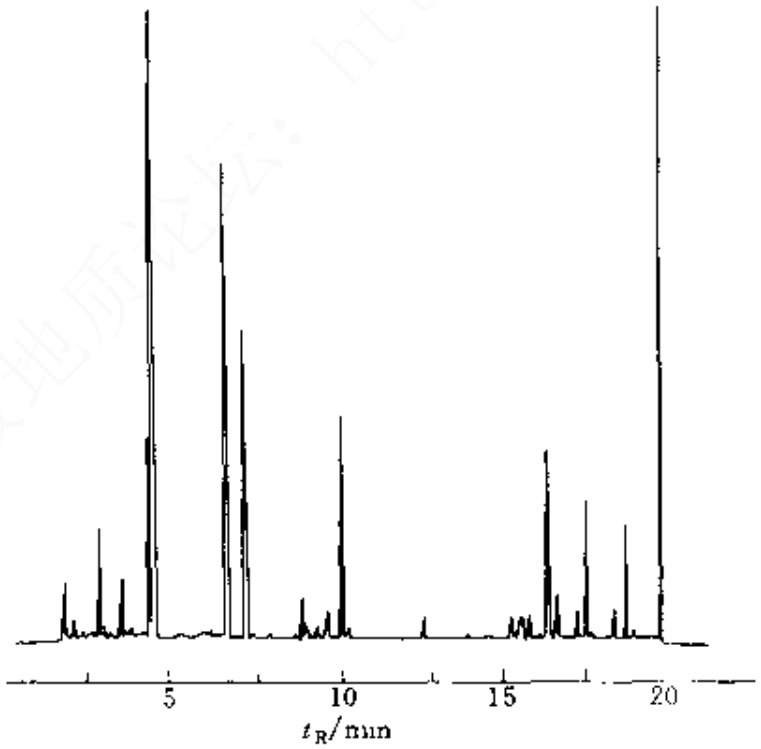


图 4-77　细辛油的 GC 图

表 4-30　细辛油的 GC/MS 分析结果

序号	扫描数	M_w	分子式	结　构　名　称	Fit 值①	GC/FT-IR 峰号
1	177	136	$C_{10}H_{16}$	2,6,6-三甲基-双环庚-2 烯	960	3
2	198	136	$C_{10}H_{16}$	6,6-二甲基-1-(亚甲基)-双环庚烷	971	6
3	218	136	$C_{10}H_{16}$	3,7,7-三甲双环庚-3-烯	901	7
4	234	136	$C_{10}H_{16}$	1-甲基-5-(1-亚甲基-乙烯)1,4-双环庚二烯	956	
5	259	154	$C_{10}H_{18}O$	顺-对-盖烯-1-醇	921	8
6	284	136	$C_{10}H_{16}$	1-甲基-5-(1-甲乙撑)环己烯	962	
7	319	152	$C_{10}H_{16}O$	O-薄荷-1(7)-8-二烯-3-醇	872	11
8	337	150	$C_{10}H_{14}O$	2,6,6-三甲基-2,4-环庚酮	985	
9	373	148	$C_{10}H_{12}O$	1-甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯	927	13
10	396	154	$C_{10}H_{18}O$	1,1,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇	964	
11	414	154	$C_{10}H_{18}O$	2,3,5-三甲基-1,4-苯二酚	841	
12	430	152	$C_9H_{12}O_2$	5-甲氧基-2,3-二甲基苯酚	776	
13	461	162	$C_{13}H_{13}O_2$	5-(丙烯基)-1,3-苯并间二氧环戊二烯	947	15
14	513	196	$C_{12}H_{20}O_2$	1,7,7-三甲基-双环庚-2-醇	865	
15	540	164	$C_{10}H_{12}O_2$	2-甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚	964	
16	560	178	$C_{11}H_{14}O_2$	1,2-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯	983	17
17	607	182	$C_{10}H_{14}O_3$	1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯	968	
18	630	164	$C_{10}H_{12}O_2$	1-(4-苯甲醚)-1-丙酮	898	
19	646	192	$C_{11}H_{12}O_2$	4-甲氧基-6-(2-丙烯基)-1,3-苯并间二氧环戊二烯	921	
20	675	192	$C_{11}H_{12}O_2$	5,6-二甲氧基茚酮	627	
21	724	222	$C_{15}H_{26}O$	苍术醇	928	
22	741	208	$C_{12}H_{16}O_2$	1,2,3-三甲氧基-5-(2-丙烯基)苯	982	
23	788	194	$C_{14}H_{10}O$	9,(10)蒽酮	897	
24	803	222	$C_{15}H_{26}O$	3,7,11-三甲基-1,6,10,12-四烯醇	970	
25	823	194	$C_{12}H_{18}O_2$	4-环丙烯-5-亚甲基-2-庚酸甲酯	789	
26	828	204	$C_{15}H_{24}$	1A,2,3,5,6,7,A,B-八氢-1,1,4,7 四甲基甘菊兰	889	
27	887	222	$C_{15}H_{26}O$	1,4-二甲基-7-(1-亚甲基)1-萘酚	904	
28	970	218	$C_{15}H_{22}O$	1,1a,4,5,6,7,7a-八氢-1,7,7,7-四甲基-环丙基萘二酚	828	

①Fit:未知物 MS 谱与 NBS 库中标准图相似性置信度数值 0～100。数值愈大,置信度越高,一般 Fit 值高于 900 对,置信度较大。但有对并不能完全从 Fit 值大小取舍结构,应参照其它数据选择最合理的结构。

第六节　环境样品中有机污染物的分析

环境污染的监测和治理成为当今世界各国普遍关心的重大课题。化学制品的大量生产和应用是最大的污染源之一。建立高灵敏度的检测手段是环境治理的前提，其中有机物的污染分析又是环境分析中最困难的问题。通常微量的毒物组分和大量的有机物共存一体，且大都以其分解和衍生物状态存在，增加了分离和结构分析的困难，作者曾组织指导和直接参与联合国禁止化学武器核查实验中一些环境污染样品的测试，其分析结果得到“满分”的优异成绩，名列全世界 30 余发达国家实验室之前茅。下面以植物体中的农药残留、环境大气、土壤和水中的有机物污染分析为例子以说明。

一、农药残留分析

20 世纪 70 年代有机氯农药残留的公害，引起人们普遍的关注。许多发达国家已明令禁止有机氯农药的使用，代用在自然界易代谢和易分解的有机磷、氨基甲酸酯以及天然资源中的药物，如除虫菊酯、沙蚕毒类生物农药来防治病虫害。各种农药的代谢与残留分析对指导农药的安全使用和人类的环境生态平衡都是很重要的。有机氯工业品多氯联苯（PCBs）和二噁英（dioxin）对环境的污染和对人类的危害已引起人们的极大关注。特别是农药在生物体内的代谢过程和残留量分析是一项很有意义的工作。农药在动植体内代谢后的成分，一般成为低毒或无毒成分，但也有的代谢后产物仍然有毒，甚至毒性更大，如氨基甲酸酯类农药苯来特，对各种植物病害有很好的防治效果，研究它在植物体内的代谢时发现，它的一种代谢产物（MBC）的生物活性更大，为此我国农药专家直接以此结构作农药，创制成高效广谱农药多菌灵（MBC），简化了生产工艺。

【例 1】 茶叶中残留的 MBC 分析

采用 HPLC 法，荧光检测器，可测定 MBC 在植物中 mg/kg 级的残留（图 4-78）。利用 MBC 分子中的胺基在碱性和酸性溶液中溶解度不同，交替改变提取液的 pH 值，使 MBC 得到富集和分离。

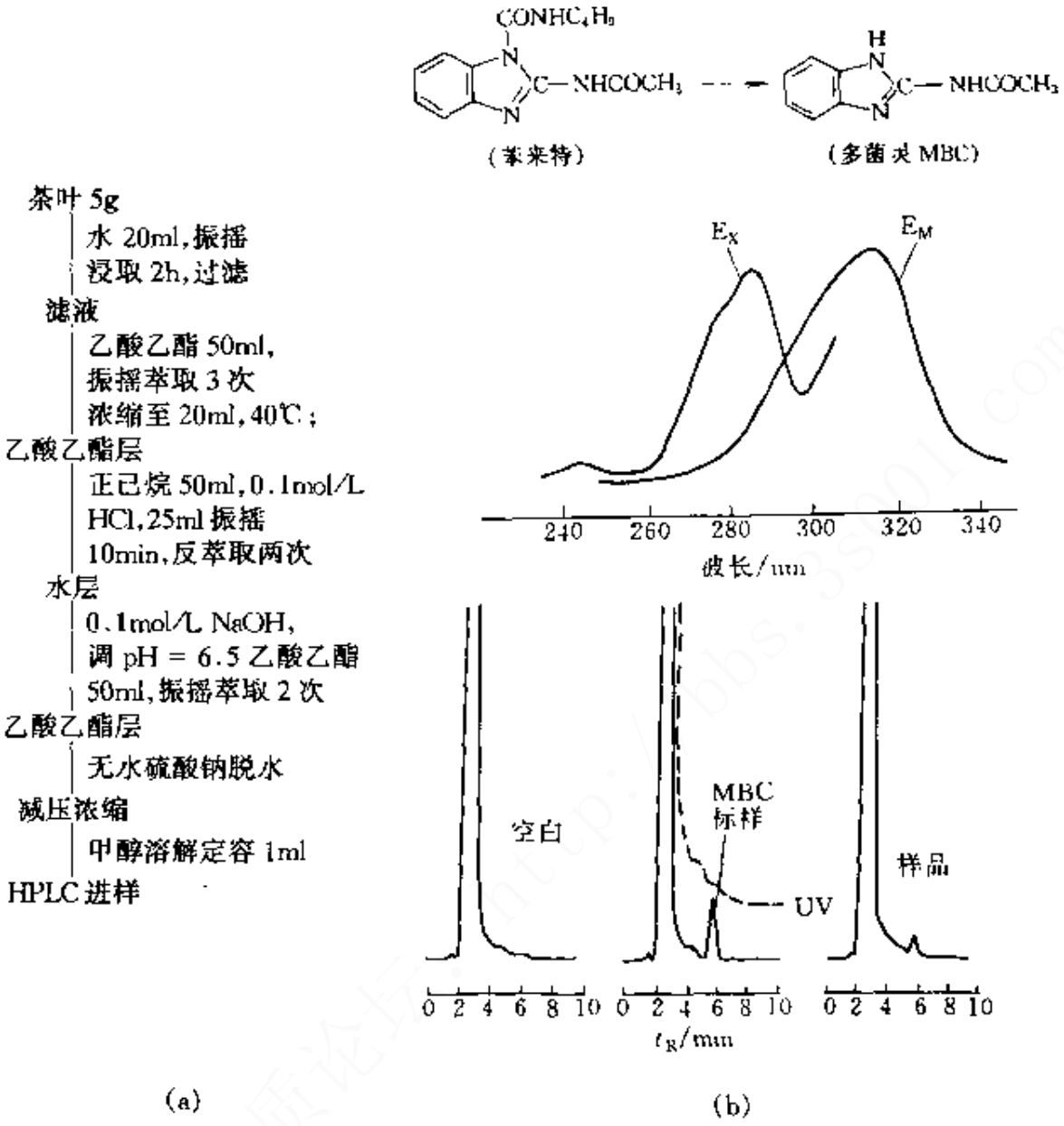


图 4-78　HPLC 分析茶叶中残留的 MBC
(a) 茶叶的预处理；(b) 茶叶中 MBC 的残留分析
激发光波长 E_X285nm，荧光发射波长 E_M315nm

【例 2】 除草剂拉索（LASSO）在花生中的残留分析[25]

拉索又命甲草胺，是一种性能优异的除草剂，在花生等多种农作物地膜覆盖播种技术中应用，有良好的除草和增产效果。拉索为氯代乙酰胺类化合物，易溶于己烷，苯类非极性溶剂中，不溶于醇水中。残留分析时，它在花生的大量脂肪中，很难分离。利用芳胺可与酸生成季铵盐类化合物，变成在醇水中可溶的特性，将它分离出来，再用 GC/ECD 作定量分析，可测出花生中残留 0.1mg/kg 的拉索（图

4-79 和图 4-80)。

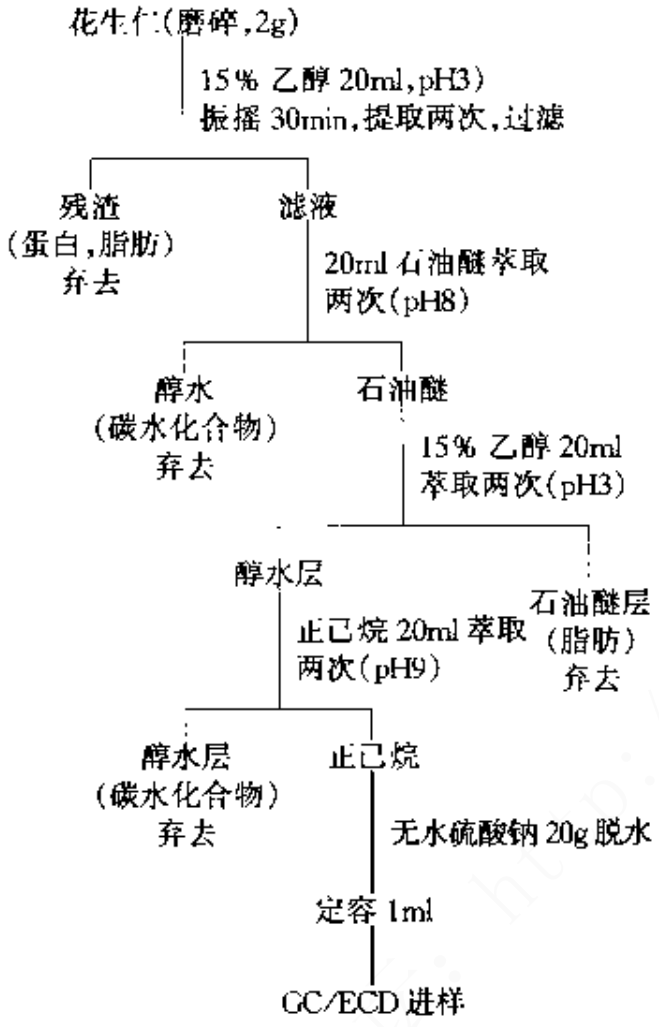
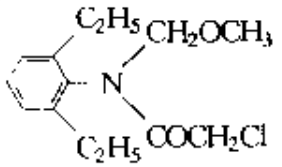


图 4-79 花生仁中的拉索残留分析样的预处理



图 4-80 拉索的 GC 残留分析图



拉索结构式

SCOT 毛细管色谱柱内径 0.4mm,长 45m,用动态法作 5μm 粒度的"上试 101"载体上涂 7.1%OV-17 和 7.1%OV-210 混合固定液,在 220℃老化 20h 后使用。
柱温 220℃,气化温度 250℃
电子捕获检测器 250℃
用高纯氮作载气,柱前压 32psi,流速 4.0ml,尾吹氮气 0.3kPa
记录器 10mV "↓"所指峰为 LASSO

二、大气中有机污染物的分析

气体中的有机气溶胶可用注射器直接采样。低浓度时可用低温冷阱捕集法、溶剂吸收法、吸附法等采样。小型采样泵每分钟可采集数十升气体中的有机物,采集效率一般可达 90% 以上。图 4-81 和图 4-82 为一种环境气体的分析。图 4-81 (a) 为 GC/IR 重组色谱图;图 4-81 (b) 为 GC/MS TIC 图;图 4-82 为保留时间 10.945 峰的 IR 和 MS 图,由 IR 和 MS 谱库检索皆表明为乙基苯。

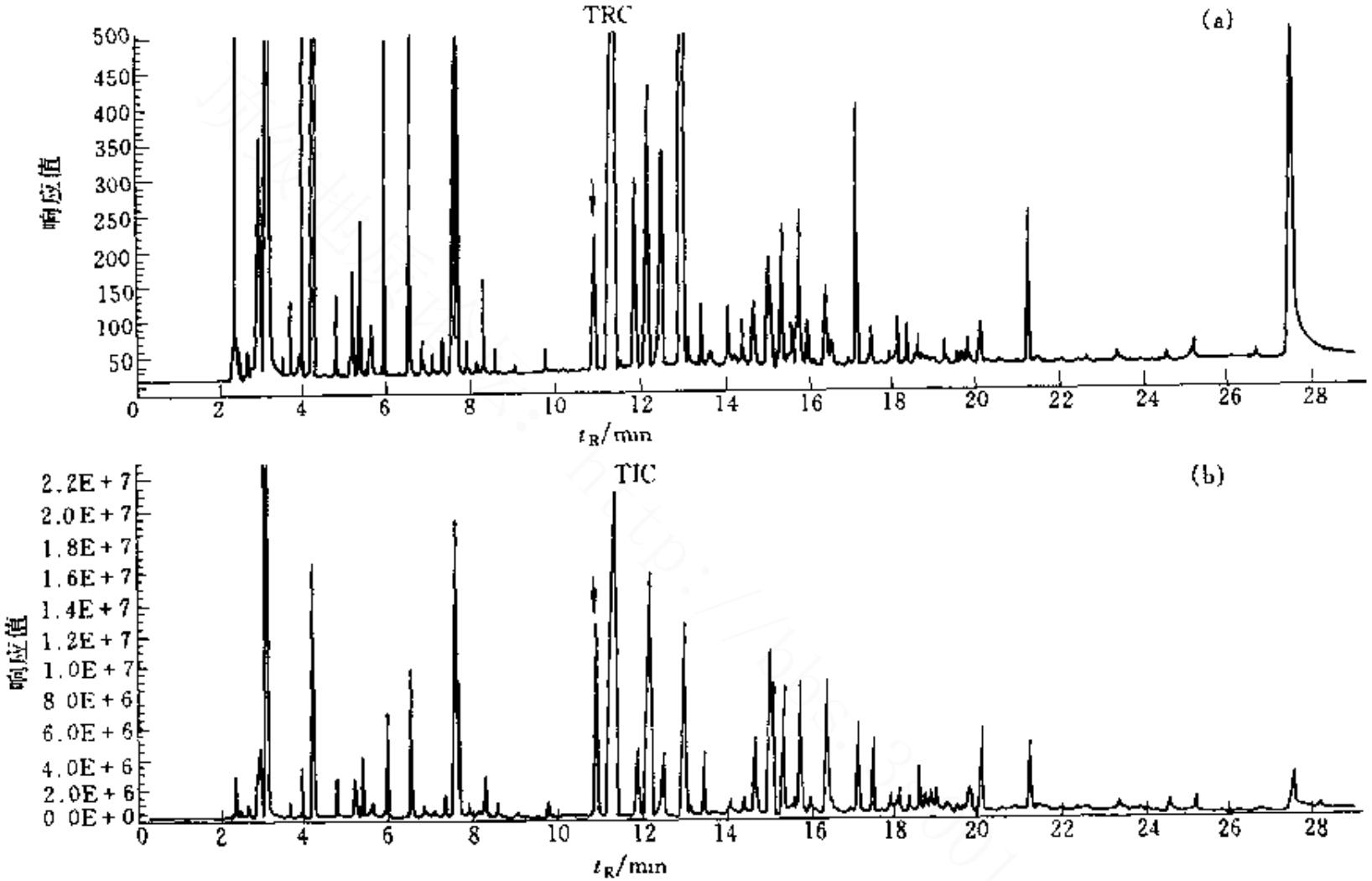


图 4-81　一种环境气体的分析

(a) 重建红外色谱图；(b) 重建质谱总离子流图

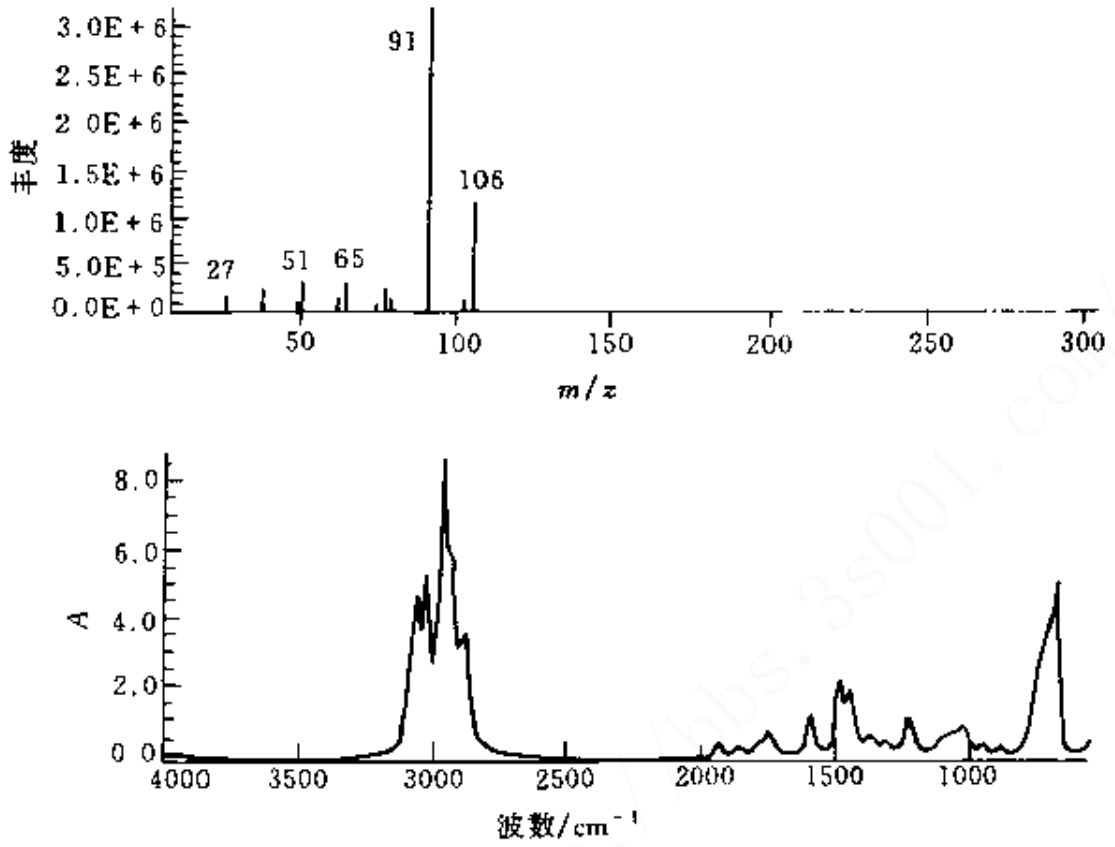


图 4-82　保留时间 10.9min 的峰 MS，IR 图

三、土壤中有机污染物的分析

工业废物和化学农药以及它们中的原料、分解产物等有毒物质分析是环境科学中的重要课题之一。土壤中有机污染物的浓集和分离常用溶剂提取法。弱极性组分可用 $CHCl_3$ 提取，浓缩后用 GC/MS 和 GC/IR 分析；强极性组分用不同 pH 的甲醇溶液提取，浓缩后经甲基化或硅烷化，再选用 GC/MS 和 GC/FTIR 分析。下面是我们承担联合国禁止化学武器实验水平核查，一个土壤样品中有机污染物的分析实例，如图 4-83～图 4-93 所示。其中图 4-83 为样品的预处理程序；图 4-84～图 4-89 为有机污染物的 GC/MS 分析；图 4-90 与图 4-91 为有机污染物的 GC/FTIR 分析；图 4-92 与图 4-93 为有机污染物的 NMR 分析。通过以上综合分析，发现样品中有两个含氮的氨基醇化合物存在，它们是化学武器中芥子气的重要的中间体。详细分析如表 4-31。

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

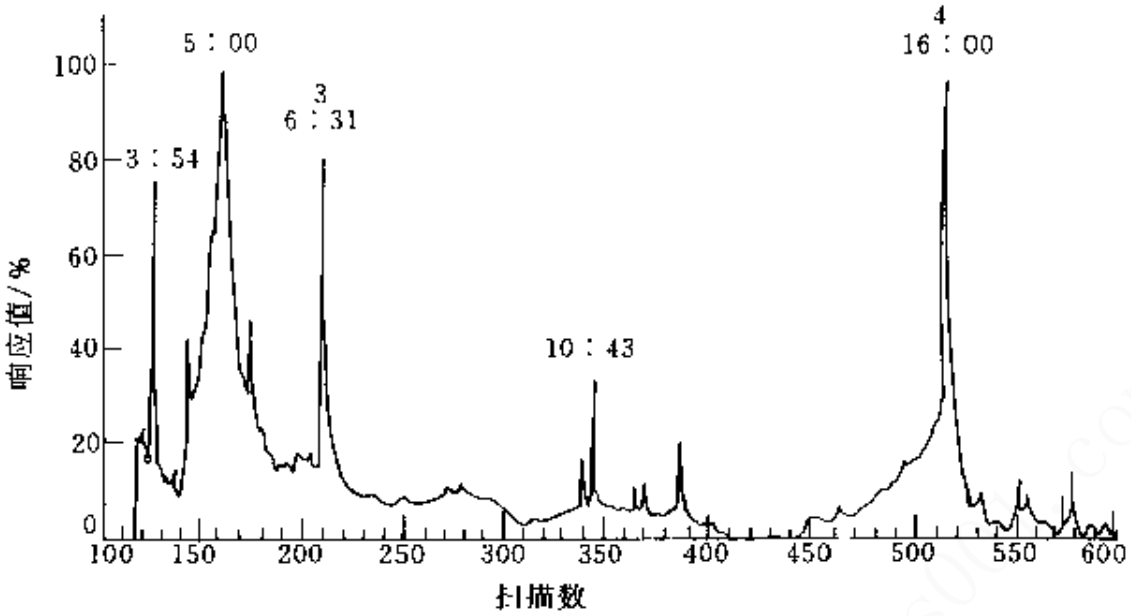


图 4-85　土壤中污染物的 GC/MS CI TIC 图

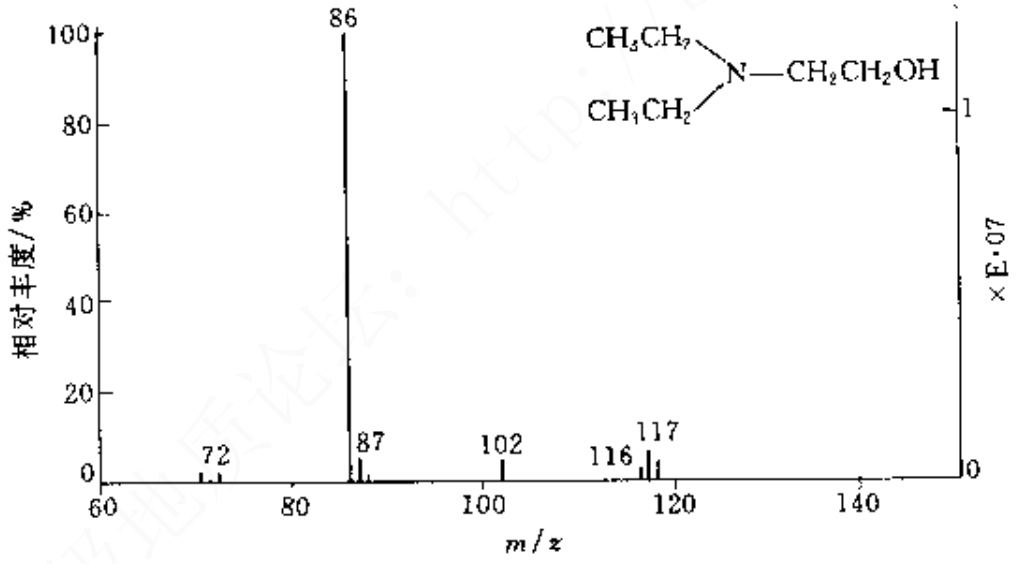


图 4-86　污染物 3 的 EI 图

四、水中有机污染物分析

（一）富集和分离

水中有机污染物的富集和分离常用有机溶剂萃取法，气提法和吸附法等。

1. 溶剂萃取法

这是一种简便易行的方法，常用的溶剂有已烷、苯、乙酸乙酯、

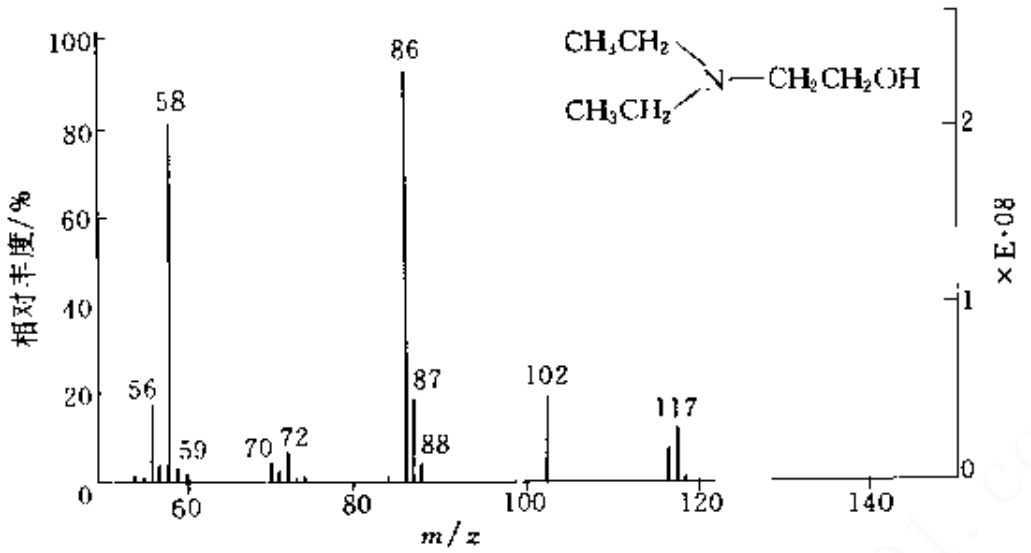


图 4-87　污染物 3 的 CIMS 图

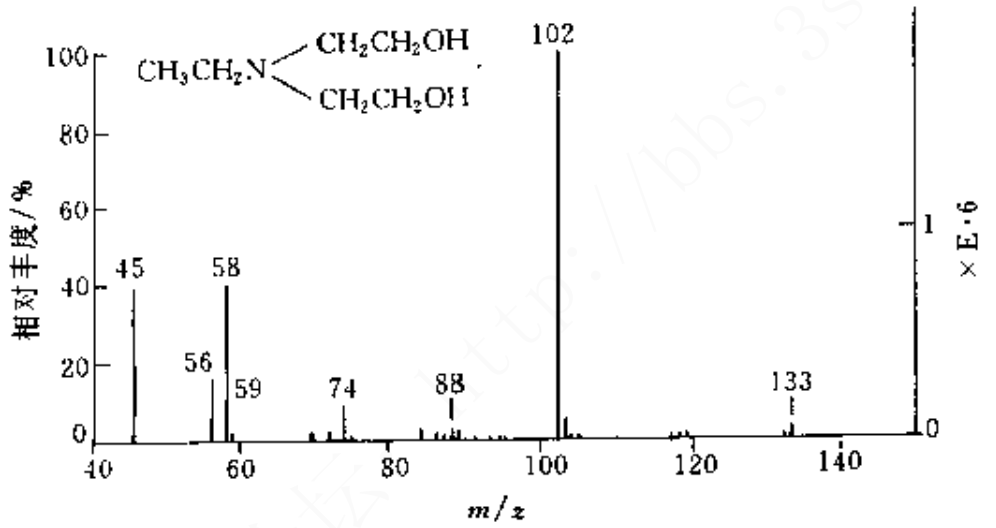


图 4-88　化合物 4 的 EIMS 图

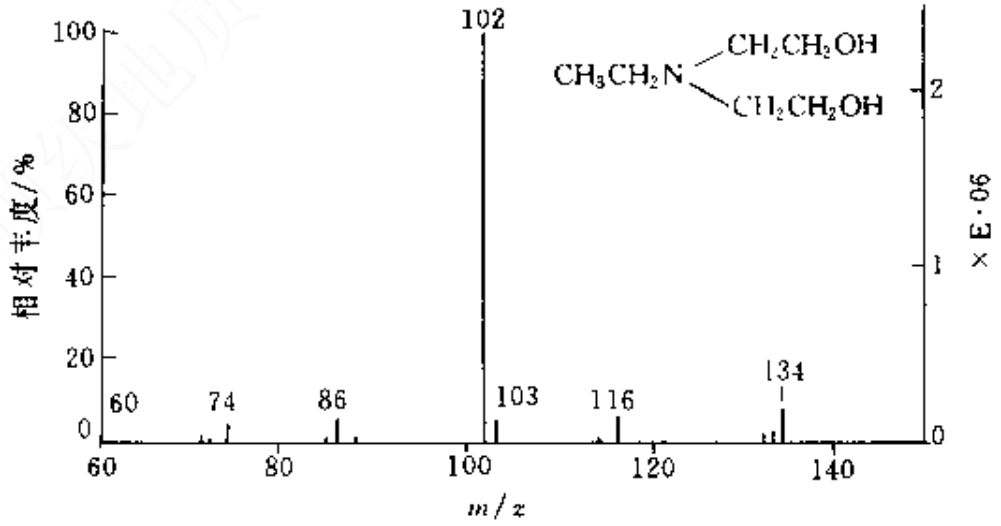


图 4-89　化合物 4 的 CIMS 图

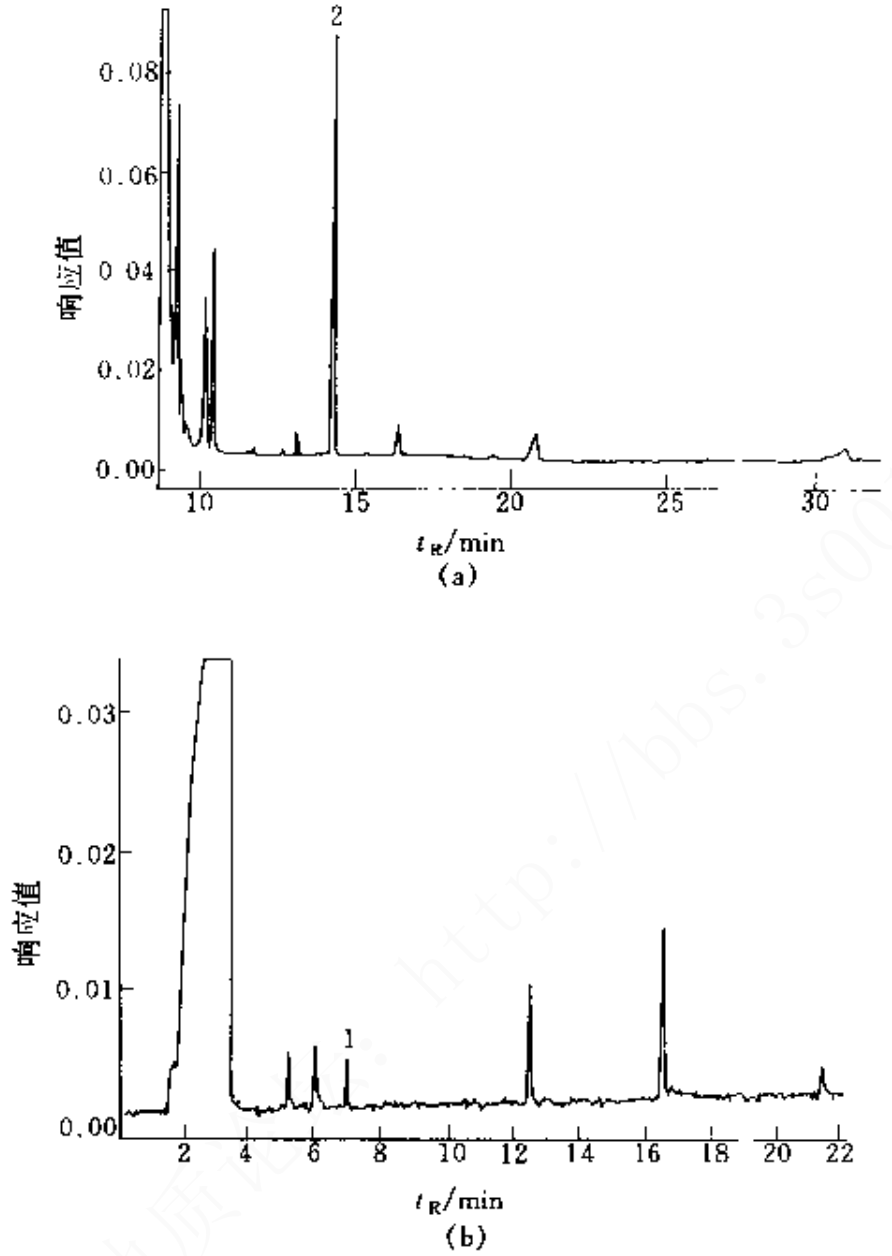


图 4-90　土壤中污染物 GC/FTIR 重组色谱图

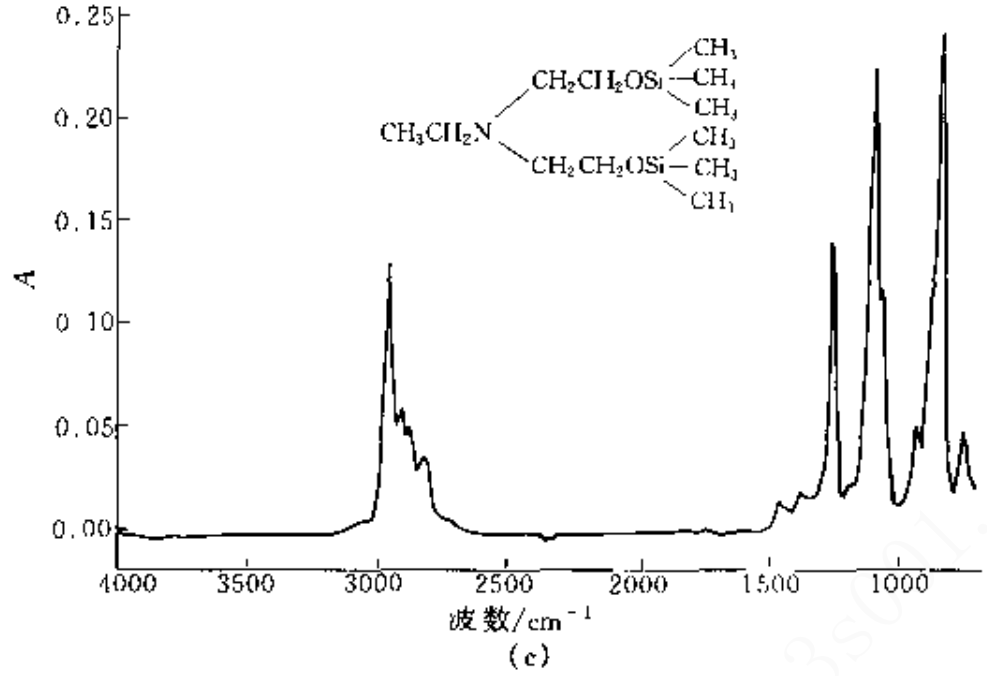
(a) 峰 2 的硅烷化重组色谱图；(b) 峰 1 的重组色谱图

乙醚等，对多数有机成分有满意的萃取效率。但多次萃取使用的溶剂体积大，在浓缩时可能引起易挥发成分的损失，溶剂中的杂质也会影响低含量组分的分析。

2. 气提法

对水中挥发性较大的组分，可向水中吹氮气或用水蒸气蒸馏的方法把水中的有机物分离出来。通常还与冷凝富集结合，对 C_{10}以下的

质量论坛：http://bbs.3s001.com/



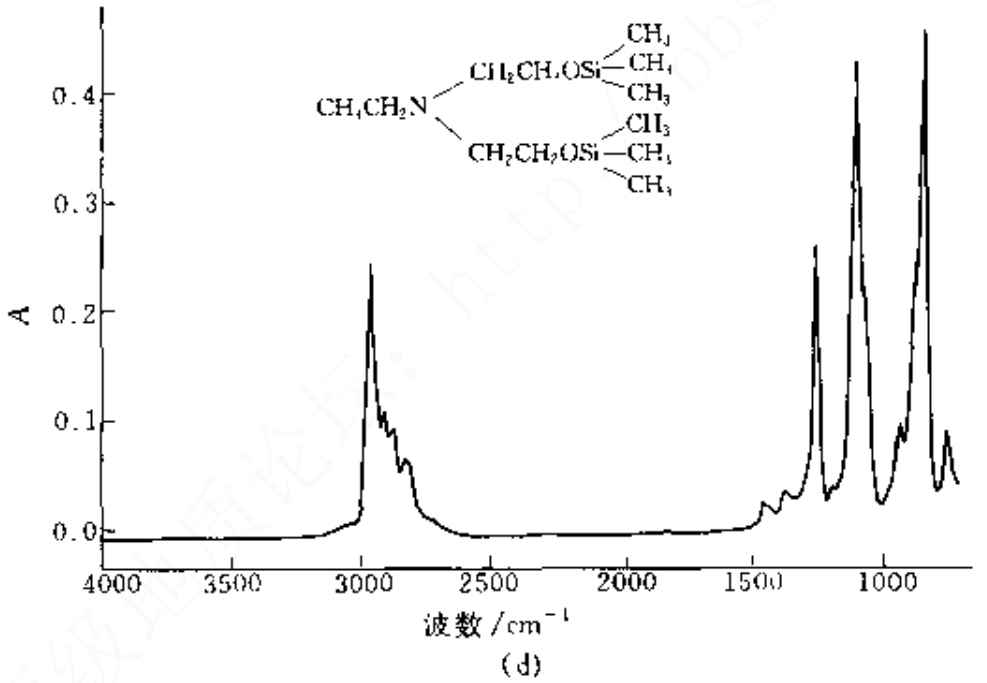


图 4-91　土壤中污染物 1，2 号峰的 IR 图
(c) 2 号峰的标准样 IR 图；(d) 2 号峰的红外图

C_{18}，大孔树脂 XAD-2，聚酰胺，离子交换树脂等。C_{18}和 XAD-2 等对大多数有机物有很好的吸附效率，1cm×10cm 的小柱，可通过 1～50L 的水样，吸附数十毫克的有机组分，用乙醚等有机溶剂洗脱后，直接作 GC/MS 和 GC/IR 分析。聚酰胺和阴离交换树脂主要分离水

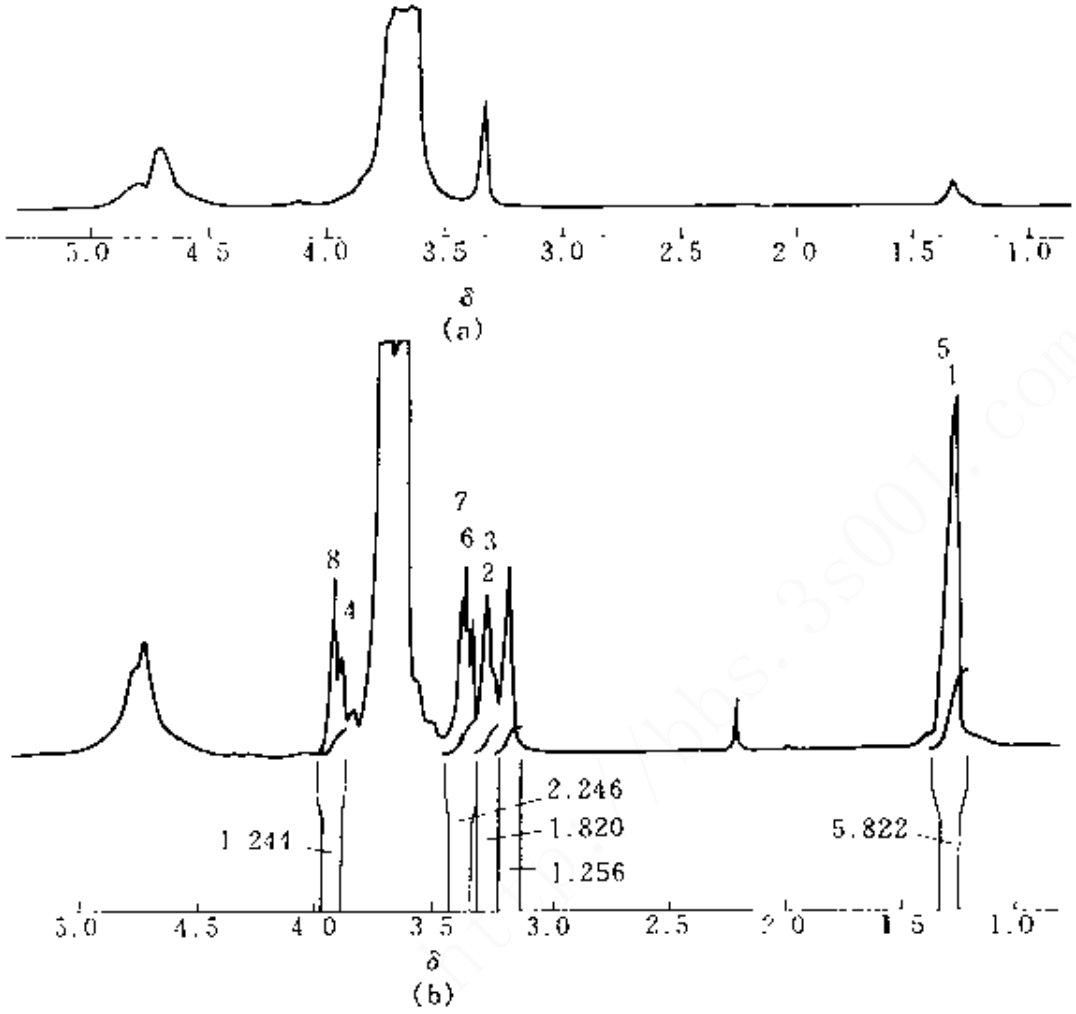


图 4-92　土壤样品的^{1}H-NMR 谱

(a) 空白；(b) 样品

中阴离子，如有机酸和酚等。作者曾用自制的聚酰胺柱成功的富集和分离了水中的微量染料和阴离子表面活性剂[14,26]。

（二）石油污染水样的分析示例[29]

取约 10L 水样用 XAD-2 树脂吸附富集，再通过硅胶柱分离，GC/MS 分析，如图 4-94。环已烷份的 GC/MS 分析如图 4-95，主要成分为 C_{11-26} 的正构烷烃；芳烃份的 GC/MS 如图 4-96，经质谱库 EPA 检索为 17 种苯，萘，蒽等的衍生物；极性份（图 4-97）为 20 余种含氮、氧的酚，胺、吡啶、喹啉的同系物。图 4-98 为扫描号 1076 的质谱，检索结果为1,6 -二甲基萘；图 4-99 为 568 号峰的 MS 图，其成分为1,2,3,4 -四氢萘。

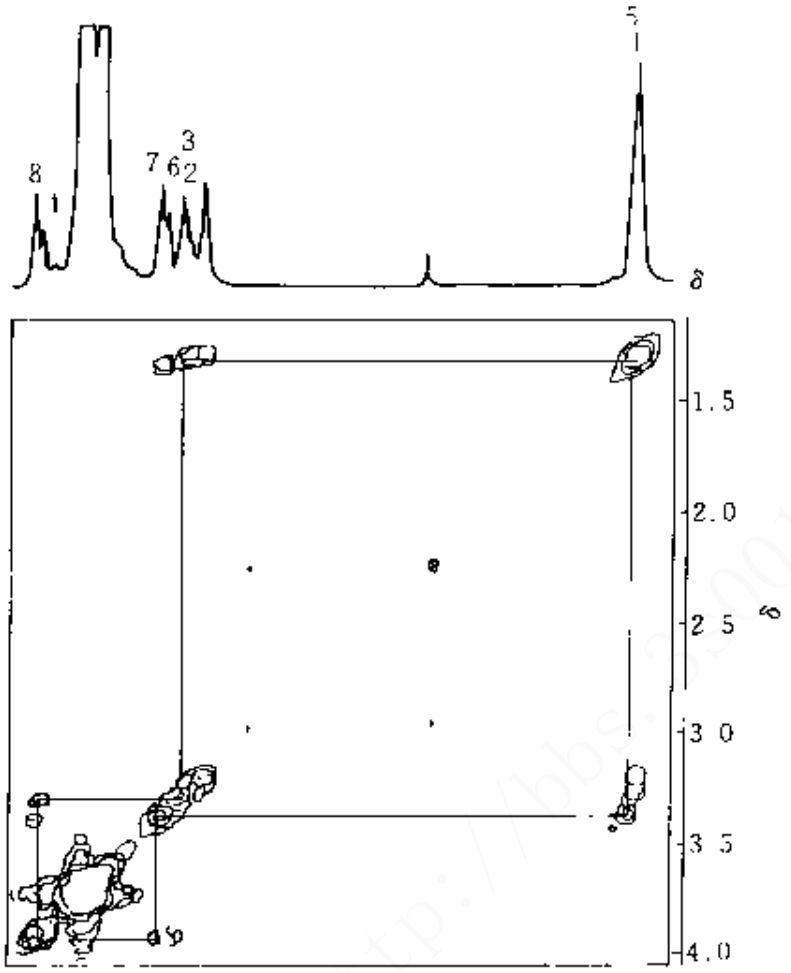


图 4-93　土壤样的 H，H-COSY 谱图

表 4-31　土壤中污染物的综合解析

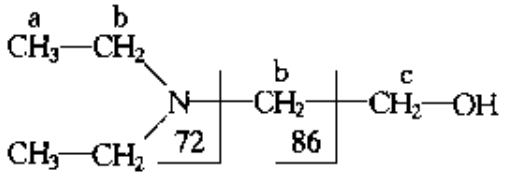
化合物 3

GC/MS：

CI：	*m/z*	118		
EI：	*m/z*	117	86	72

NMR：

		a	b	c
^{1}H-NMR	δ	1.25	3.2	3.85
	A	6	6	2
	R	CH_3	CH_2	CH_2



GC/IR 与二乙基乙醇胺相同

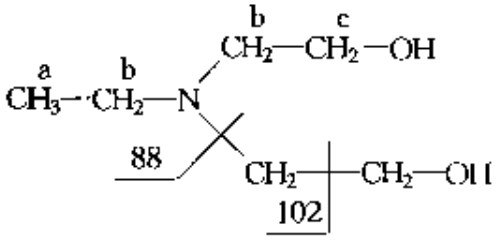
化合物 4

GC/MS:

EI:	m/z	88	102	133
硅烷化:	m/z	277($M^+ + 1$)	262($M^+ - 15$)	

NMR:

		a	b	c
^{1}H-NMR	δ	1.25	3.2	3.80
		CH_3	$3CH_2$	$2CH_2$



GC/IR: 与乙基二乙醇胺标样图相同

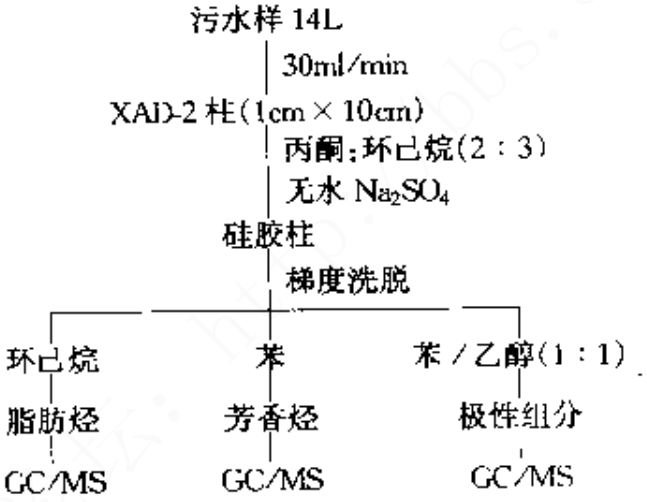


图 4-94 油污水样的预处理

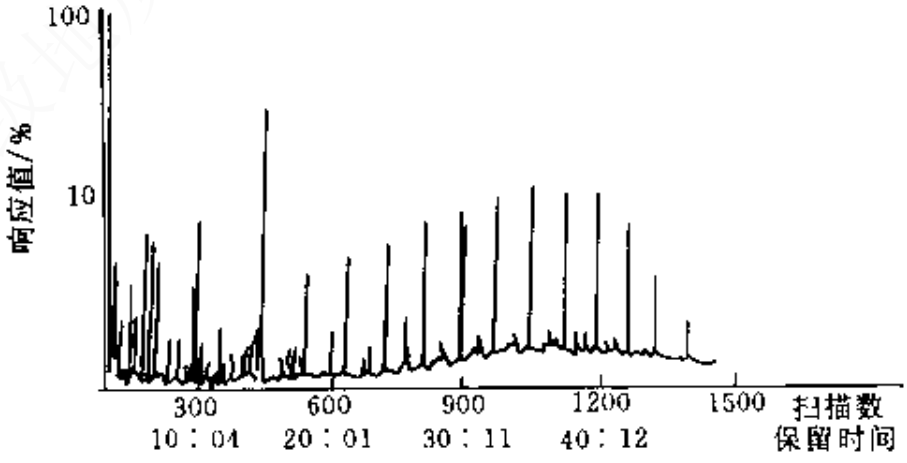


图 4-95 脂肪烃总离子流图

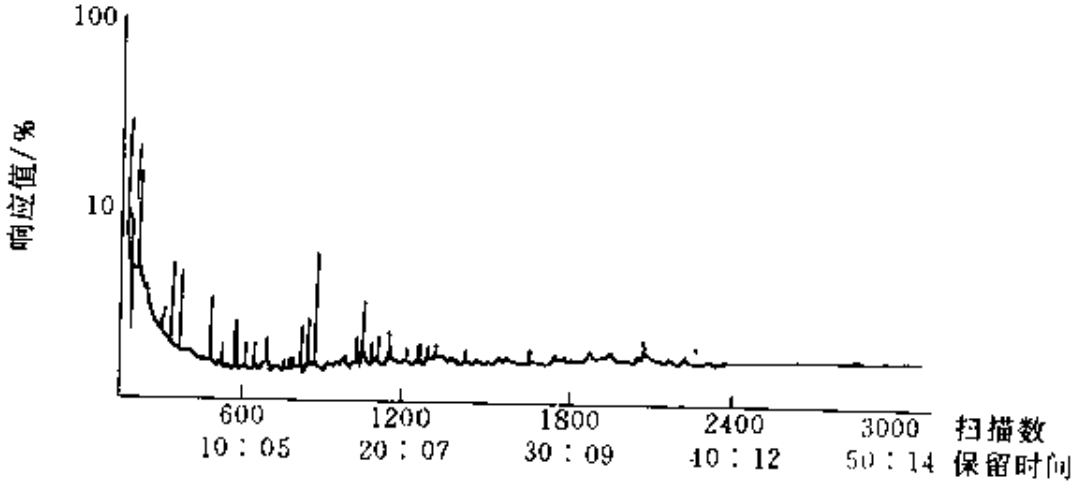


图 4-96　芳香烃总离子流图

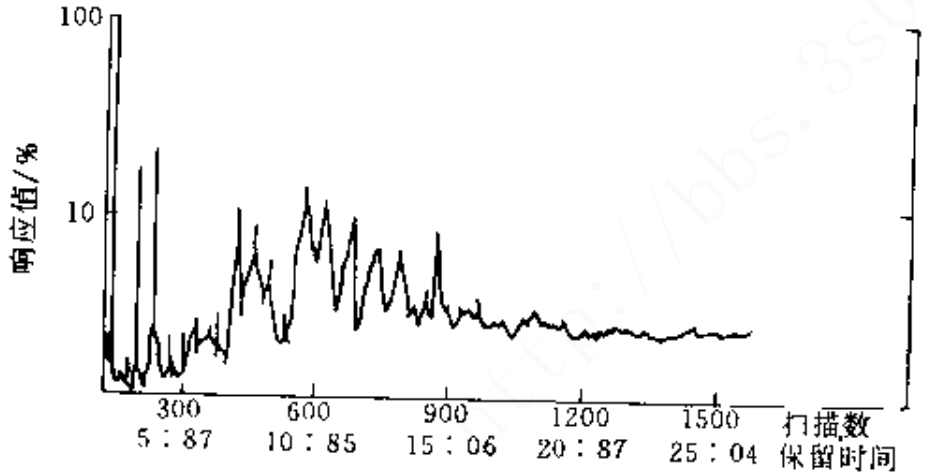


图 4-97　极性化合物总离子流图

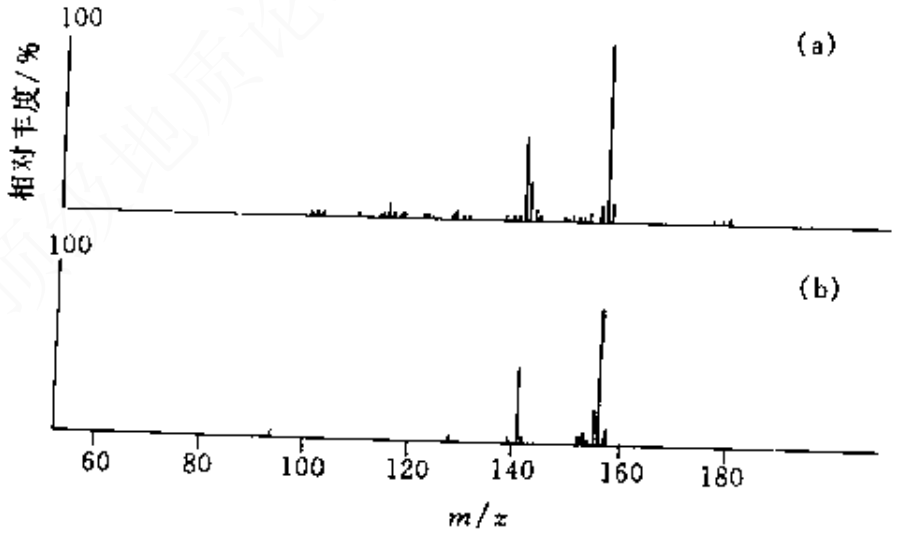


图 4-98　1,6 -二甲基萘质谱图

(a) MS 标准谱图 (1,6 -二甲基萘 MS 图)；(b) 油污水样的 MS 图

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

1. 样品的预处理

水样外观为无色透明的液体，pH7，总体积 50ml。取 2×10ml 按下列程序进行预处理。

2. 结构分析

每个组分的结构分析必须采用 GC/MS（EI，CI），GC/IR 和 NMR（H，P）谱等综合结构分析方法并获取完全一致的结论，报出最终的结构才算可信的。

（1）GC/MS　水样经重氮甲烷甲基化后用 GC/MS 分析，条件如下：

GC：Varian 3400，BPX-5 石英毛细管交联柱，膜厚 0.25μm，内径 0.22mm，柱长 25m；气化室温度 250℃，程温 40～250℃，升温速率 10℃/min，离子源温度 250℃；载气 He 的流速 35cm/s；

MS：MAT 90，EI 70eV，分辨率 1400，扫速 1.85s，质量范围，45～400m/z；

CI：150eV，反应气 i-C_4H_{10}。

总离子流图见图 4-100 和图 4-101。对照空白本底样后发现在保留时间 6.3 和 12.5min 两个峰可能为待测组分 1，2 的峰，对应的 EI 和 CI 质谱图见图 4-102～图 4-105。

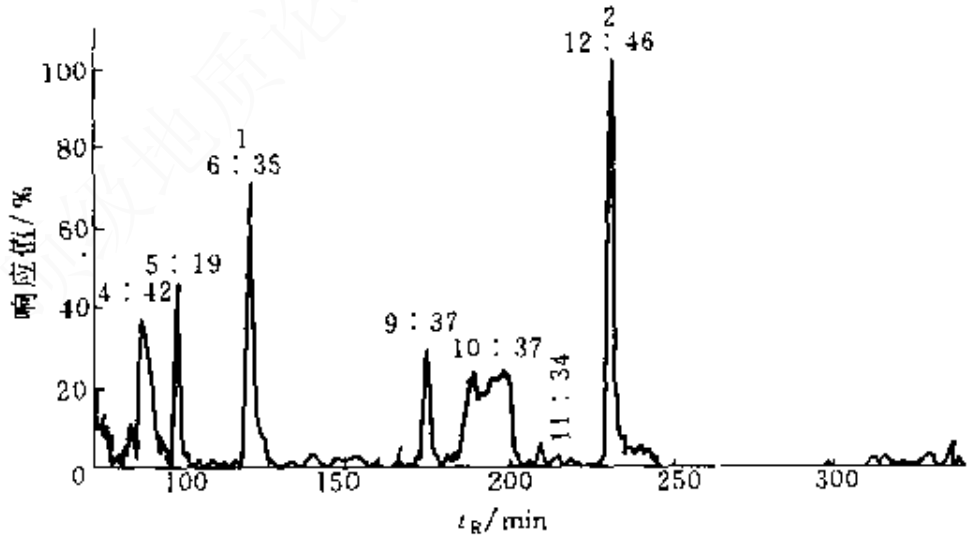


图 4-100　水样中有机污染物的 GC/EIMS TIC 图

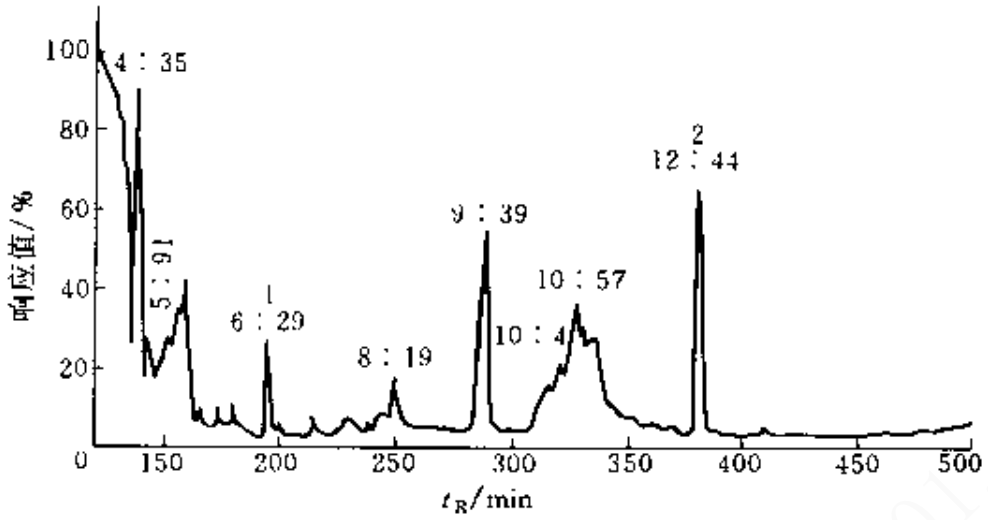
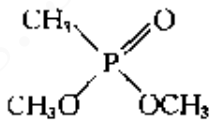


图 4-101　水样中有机污染物的 GC/CIMS TIC 图



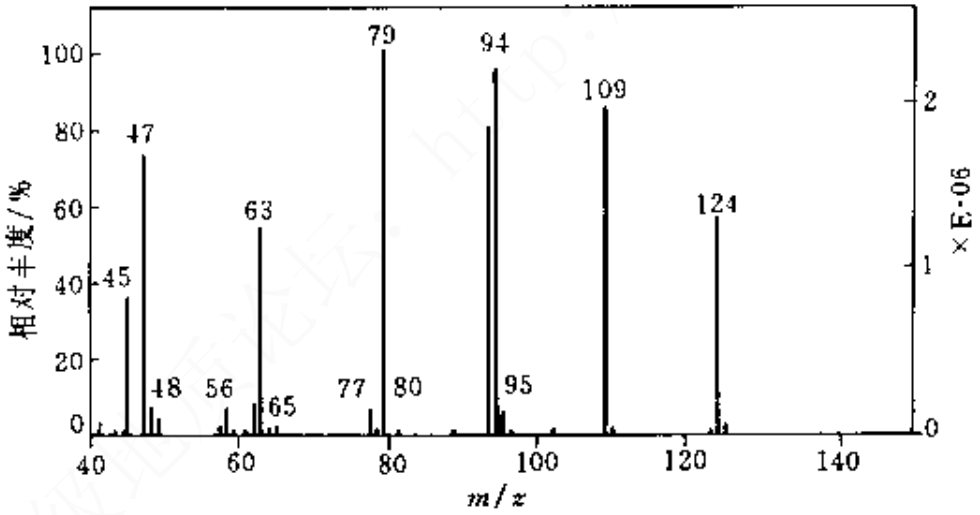


图 4-102　水样中化合物 1 的 EI 图

由图 4-102 和图 4-103 可看到化合物 1 的分子离子峰，m/z124；m/z94 为甲基磷酸 $CH_3-P(O)(OH)_2$ 特征重排峰，其碎片峰 m/z109 和79 分别为 m/z124 和 94 失去一个甲基的峰。由此可知，该化合物的结构可能为甲基磷酸的二甲氧基酯。因在 GC/MS 分析时对样品预先作甲基化处理，所以原始样品分子中的甲氧基数目无法由

此作出确证。

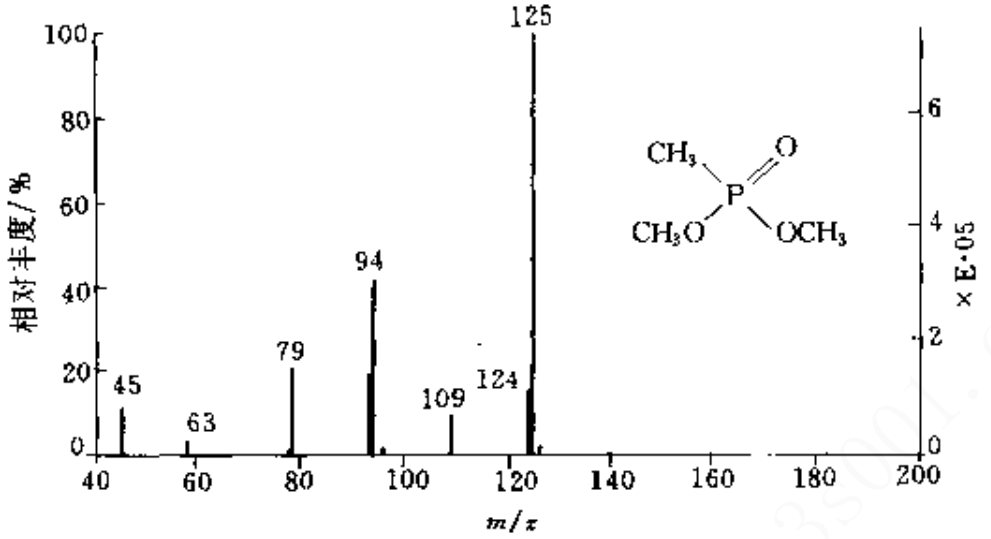


图 4-103　水样中化合物 1（甲基磷酸二甲酯）的 CIMS 图

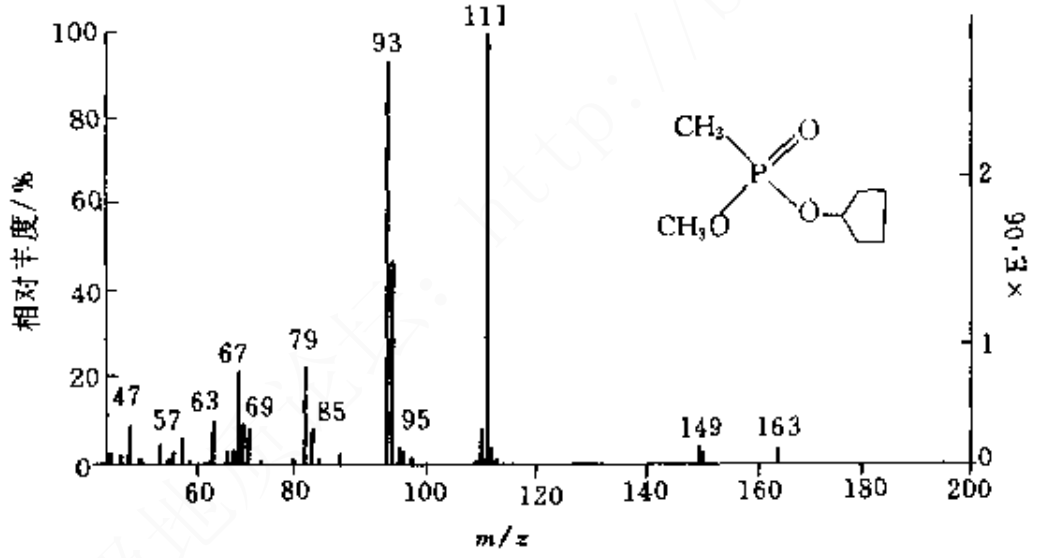


图 4-104　水样中化合物 2（甲基环戊氧基磷酸甲酯）的 EIMS 图

由图 4-104 和图 4-105 可看到化合物 2 的分子量为 178，由碎片峰 m/z79，93 和 94 等峰推测该化合物可能仍为甲基磷酸类的同系物，但分子中加上一个质量数为 54 的基团，如 C_4H_6，即分子比甲基磷酸一甲酯多一个 C_5H_9 的基团，从 m/z69（C_5H_9），85（C_5H_9O）的碎片峰可推测分子中存在环戊烷的结构单元，即分子结构可能为甲基磷酸的甲氧基和环戊氧基酯。

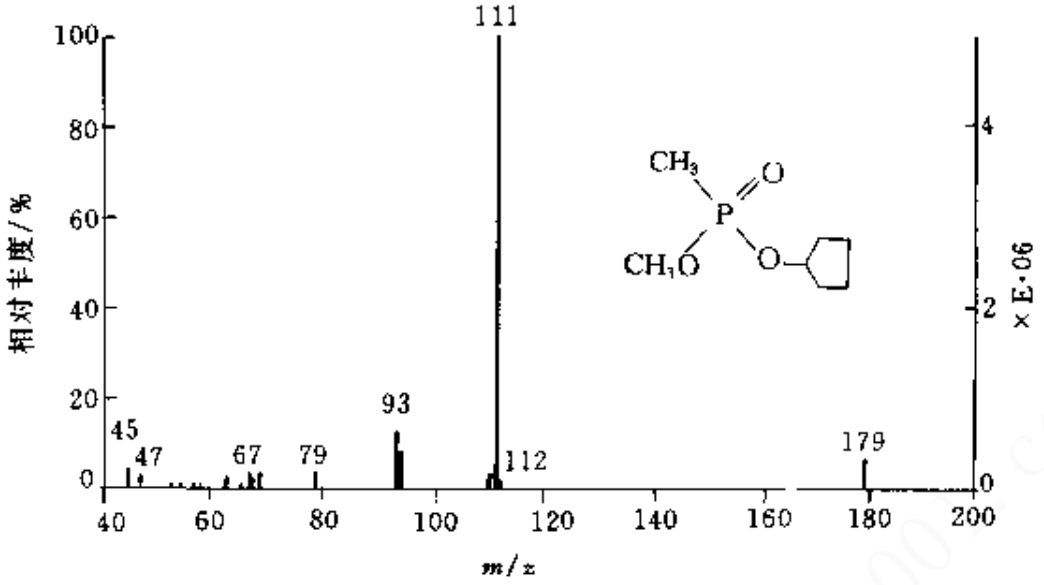


图 4-105　水样中化合物 2（甲基环戊氧基磷酸甲酯）的 CIMS 图

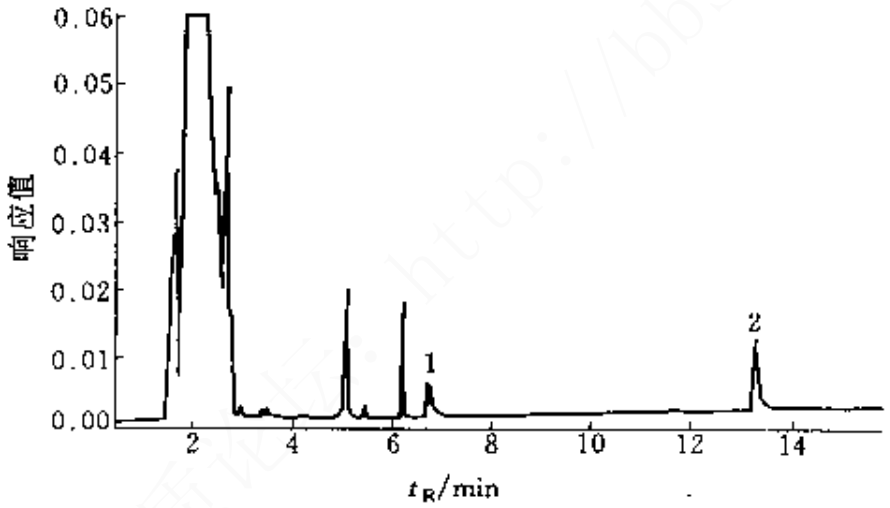


图 4-106　水样（甲基化）的红外重组色谱图

（2）GC/IR 分析　经重氮甲烷甲基化后的水样 Wm 用 GC/FT-IR 分析，条件如下：

GC：HP5890，HP-5 石英毛细管交联柱，膜厚 0.53μm，内径 0.32mm，柱长 25m；气化温度 250℃，程温 40～200℃，10℃/min，FID 源温度 250℃；载气 N_2 流速 2.8ml/min；

IR：Bid-Rad FTS-65 FT-IR，光管温度 210℃，分率 8cm^{-1}，扫速 4 次/s，检测器 MCT，谱宽 4000～680cm^{-1}。

得到红外重组色谱图如图 4-106 所示。对照空白样品和 GC/MS

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

取 20ml 水样在 KD 浓缩器中减压浓缩至 0.1ml，加入 0.5mlD_2O，在 Bruker AM500 NMR 仪器上用双照射法抑制水峰，其^1H 谱，TOCSY 谱和^{31}P 谱见图 4-109～图 4-111 和表 4-32。

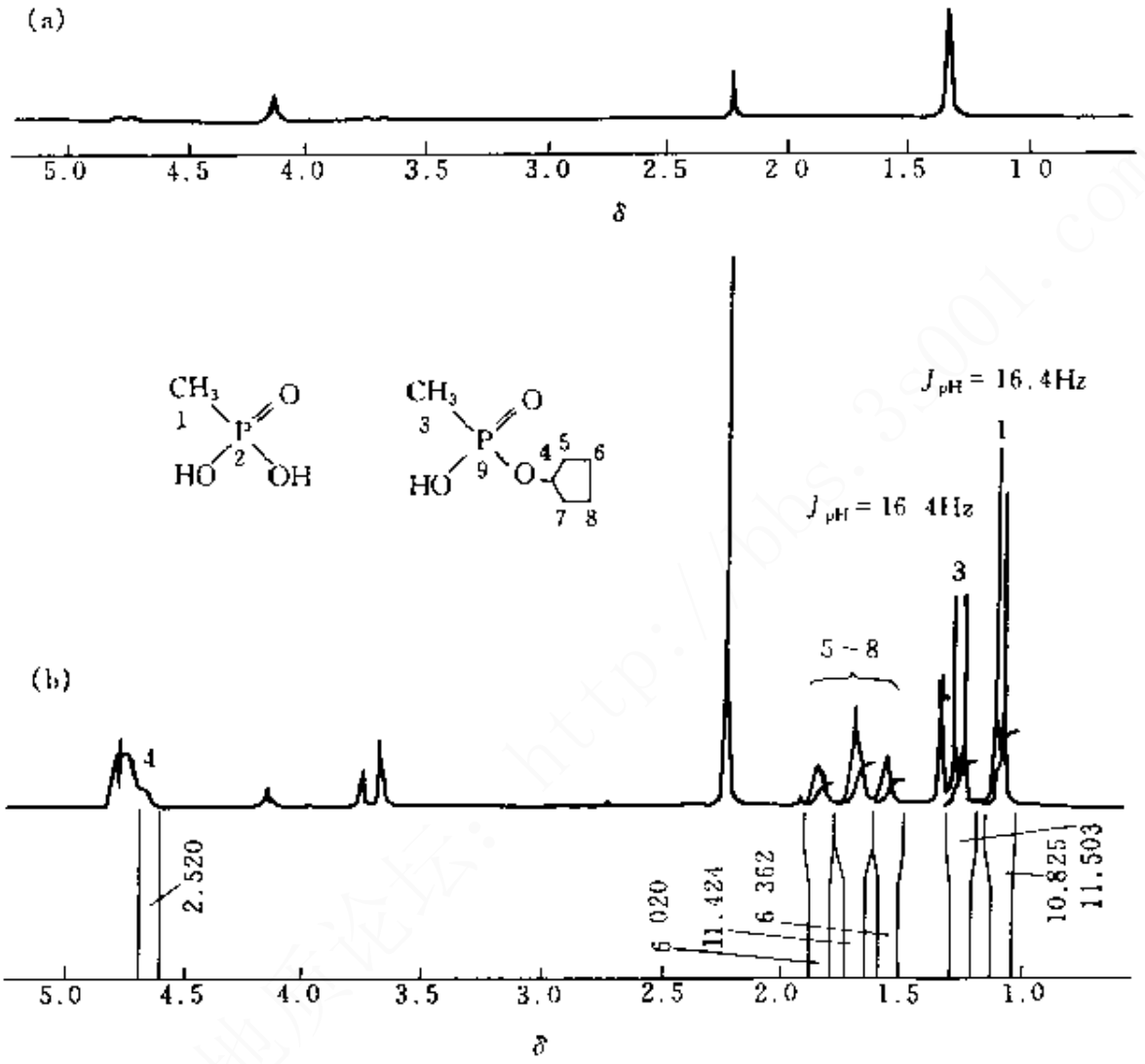


图 4-109　水样的 H-NMR 图

(a) 空白溶剂；(b) 水中污染物

由图 4-109 可以看到，除去上部对照空白样的峰外，在 δ1.10 和 1.36 处有两组双重峰，双峰间的裂距皆为 16.4Hz，恰为 $J_{P\text{-}C\text{-}H}$的特征偶合常数。表明样品中存在两个甲基磷酸类的化合物。另外在 δ1.52～1.85 处有三个多重峰，面积积分表明共有 8 个氢。在 δ4.6 水峰的右边有一个小肩峰，约为一个氢；由图 4-110 的 TOCSY 谱显示这四组峰为全相关峰，即表明分子中存在 —O—CH—CH_2

—CH_2—CH_2—CH_2— 的结构单元，因为谱图中未出现端甲基的峰，所以这个结构单元只能是五元饱和的环戊烷氧基团，由此推测该水样中有一个甲基磷酸的环戊基酯和一个甲基磷酸存在。

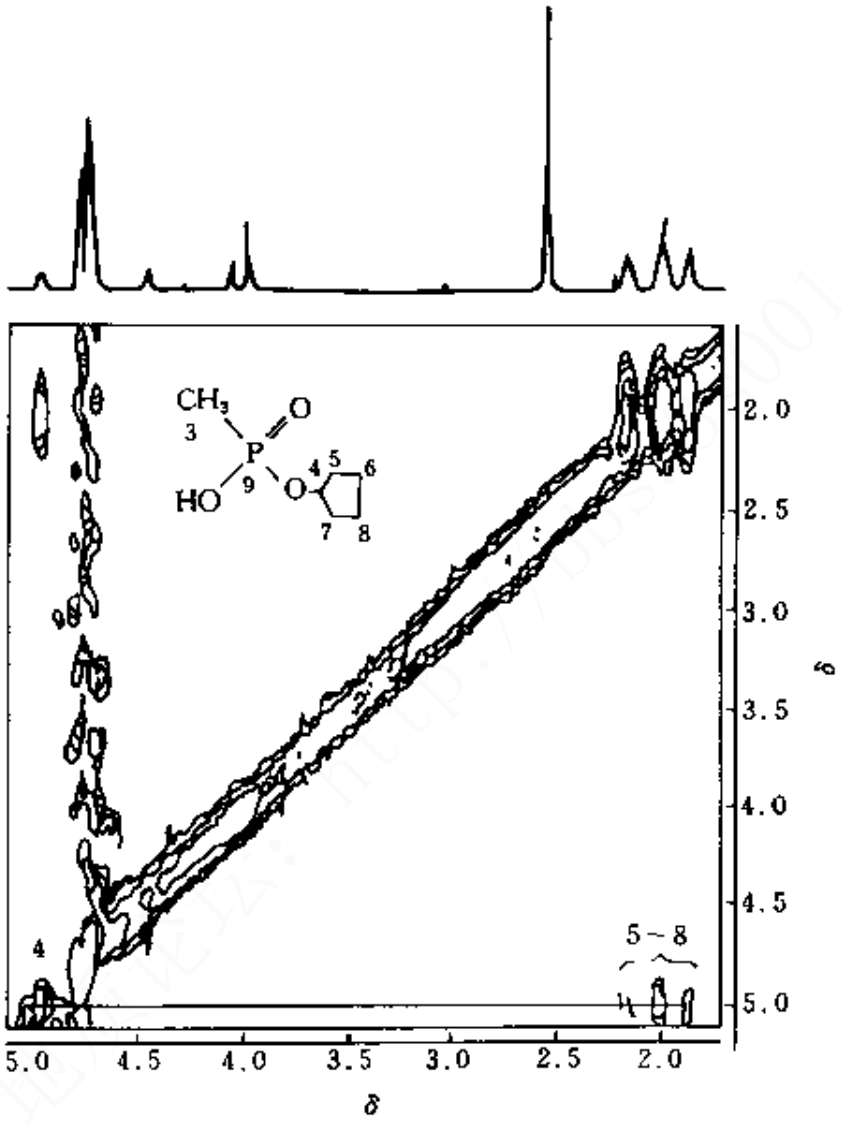


图 4-110　水中污染物的 TOCSY 谱图

图 4-111 为样品的^{31}P-NMR 谱图，在图中 δ21.9 和 26.6 处有两个甲基磷酸中磷原子峰出现，由于这类化合物中磷原子的 NMR 峰特别易受溶液 pH 和其他共存组分的影响，在缺少标样对比实验时，很难得到准确的结论。在该图的上方对氢未去偶的磷谱中可看到右边的峰为四重峰，表明该分子结构中只有一个 —P—CH_3 存在，另外两个 OH 基未被酯化，即该化合物 1 为甲基磷酸；图中左边的峰在未去

偶时为 8 重峰，表明与磷原子相联的基团除了 CH_3 外还有一个磁不等价的氢存在，即有 CH_3—P(O)，（ —O—CH— ）基团，所以化合物 2 分子的结构应为甲基酸的单环戊酯。

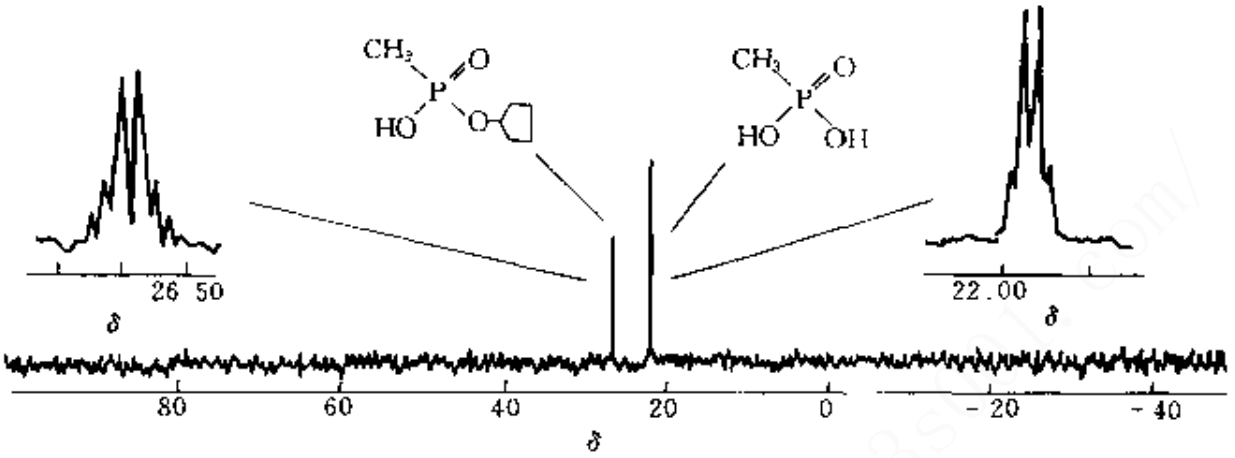


图 4-111　水样中污染物的^{31}P-NMR 谱图

各种图谱的综合解析如表 4-32。由此得出结论，该水样中含有甲基磷酸和甲基磷酸单环戊基酯两种与神经毒剂化学武器相关的化合物存在。

表 4-32　水样中污染物的综合结构解析

化合物 1

GC/MS：

1. 甲基化

CI：　m/z　125

EI：　m/z　124　110　96

2. 硅烷化

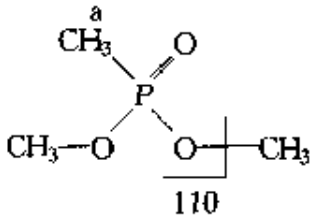
m/z　240-225(M^+ — CH_3)

NMR：

^{1}H-NMR　δ　a,1.1　　J　16Hz(d)

3.0～4.0　无 CH_3—O-·P 基团

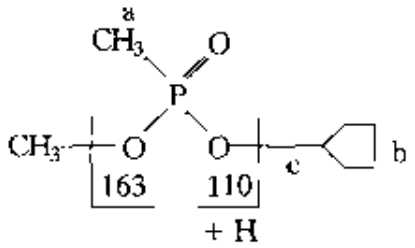
^{31}P-NMR　δ　21.9　　J_{PH}17Hz(Q)



GC/IR：甲基化与甲基磷酸二甲酯相同

化合物 2
GC/MS:
1. 甲基化

CI:	m/z	179	111			
EI:	m/z	178	163	110	96	



NMR:

		a	b	b	b	c
^{1}H-NMR	δ	1.36	1.55	1.68	1.82	4.6
	nH	3	2	4	2	1
^{31}P-NMR	δ	26.7	J_{pH}16HzQ			

GC/IR: 与烷氧基甲基磷酸相似

参 考 文 献

1 M. R. Rosen. Systemic Analysis of Surfactant. N. Y: 1972
2 藤本武彦. 新表面活性剂入门. 高仲江, 顾得荣译. 北京: 化学工业出版社, 1989
3 M. R. Porter. Recent Development in Analysis of Surfactant. Elservier, N. Y 1991
4 J. Drewry, Analyst. 88, 225; 89, 279, 1964
5 山中. 油化学. 18, 161, 1969
6 D. Hummel. Identification and Analysis of Surface Active Agent by Infrared and Chemical Method. N. Y: Wiley-Inter, 1962
7 朱善农著. 高分子材料的剖析. 北京: 科学出版社, 1988
8 沈德言著. 红外光谱法在高分子研究中的应用. 北京: 科学出版社, 1982
9 王正熙著. 聚合物红外光谱分析和鉴定. 成都: 四川大学出版社, 1989
10 J. 欧班斯基. 合成聚合物和塑料分析手册. 陈本明, 张德和译. 北京: 化学工业出版社, 1982
11 D. O. Hummel, F. K. Schall. Infrared Analysis of Polymer. Resins and Additives. An Atlas, Vol. 1, Part 1, N. Y Wiley-Inter, 1971
12 杨锦宗著. 染料的分析与剖析. 北京: 化学工业出版社, 1987
13 瞿慧生, 王敬尊. 分析化学. 7, 803, 1992
14 J. Z Wang (王敬尊). Proceeding of '87 BCEIA. 932, 1989
15 王敬尊. 感光材料. 2, 1989

16 王敬尊. 分析化学前沿（高鸿主编）. 267，北京：科学出版社，1991
17 王敬尊. 感光材料. 6，1987
18 F. C. Killer，R. Amous. J Ind. Pertrolium. 52，315，1966
19 R. Amous. Chromatography in Petroleum Analysis. N. Y：Brother. Ltd. 1977
20 王宗明，何欣翔，孙殿卿. 实用红外光谱学.（第二版）. 北京：石油出版社，1990
21 林启寿编著. 中草药成分化学. 北京：科学出版社，1977
22 沙世炎，徐礼桑编著. 中草药有效成分分析法. 北京：人民卫生出版社，1982
23 薛孔芳，王敬尊. 中草药. 451，23，1992
24 薛孔芳，王敬尊. 中草药. 1，29，1998
25 瞿慧生，彭兴义. 分析化学. 796，8，1982
26 J. Z. WANG（王敬尊），H. S. QU（瞿慧生），Proceeding of '95 PITTCON. 1309，PITTCON. Press New Orleans：1995
27 马亚萍，洪涛. '90 全国质谱学年会文集. 北京：中国质谱学会，1990
28 席时权，王敬尊主编. FT-IR 应用技术文集. 北京：中国光学会，1992
29 李瑞琴，徐兵. 90 全国质谱学年会文集. 北京：中国质谱学会，1990

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

缩 写	英 文 名	中 文 名
FPD	flame photometry detector	火焰光度检测器
FT-IR	fourier transform infrared spectrometry	傅里叶变换红外光谱
FT-MS	fourier transform mass spectrometry(ICR-MS)	傅里叶变换质谱
GC	gas chromatography	气相色谱
GC/MS	gas chromatography/mass spretrometry	气相色谱/质谱联用
GFC	gel filtration chromatography	凝胶过滤色谱
GPC	gel permeation chromatography	凝胶渗透色谱
HETP(H)	height equivalent of theoretical plate	理论塔板高度
HPLC	high performance liquid chromatography	高效液相色谱
HPTLC	high performance thin-layer chromatography	高效薄层色谱
IC	ionic chromatography	离子色谱
ICP	inductively coupled plasma	感偶等离子体
ICP-AES	inductively coupled plasma-AES	感偶等离子体原子发射光谱
ICP-MS	inductively coupled plasma-MS	感偶等离子体质谱
ICR-MS	ion cyclotron resonance mass spectrometry	离子回旋共振质谱
IPC	ion-pair chromatography	离子对色谱
IR	infrared spectrometry	红外光谱
ISE	ion selective electrode	离子选择电极
ISS	ion-scattering spectroscopy	离子散射光谱
J	coupling constant for NMR	偶合常数
K'	capacity factor for GC and LC	容量因子
LC	liquid chromatography	液相色谱
LD	laser desorption	激光解吸
LRIS	laser resonance ionization spectroscopy	激光共振电离光谱
LSD	laser scattering detector	激光散射检测器
LSIMS	liquid secondary ion mass spectrometry	液体二次离子质谱
MAS	magic angle spinning	魔角旋转
MALD TOF	matrix associate laser desorption TOF	底物辅助激光解吸飞行时间质谱
MCT	Hg-Gd-Te detector	汞镉碲检测器
MS	mass spectrometry	质谱
m/z	mass-charge ratio	质荷比
NAA	neutron activation analysis	中子活化分析
NCI	negative chemical ionization	负离子化学电离

缩 写	英 文 名	中 文 名
NMR	nuclear magnetic resonance	核磁共振
NOE	nuclear overhause effect	核磁 Overhause 效应
NPD	nitrogen-phosphorous detector	氮-磷检测器
ORD	optical rotatory dispersion	旋光色散
PAS	photoacoustic spectrometry	光声光谱
PC	paper chromatography	纸色谱
PGC	pyrolysis gas chromatography	热解色谱
PLOT	porous-layer open tubular	多空层开口管柱
R_f	ratio of flow ability	比移值
RI	refractive index (detector)	折光指数检测器
RIRC	reconstruct infrared chromatography	重组红外色谱图
RPC	reversed-phase chromatography	反相色谱
RRS	resonant raman spectroscopy	共振拉曼光谱
RTIC	reconstruct total ion current chromatography	重组总离子流色谱
SAM	scanning auger microprobe	扫描俄歇微探针
SCOT	support coated open tubular	填充载体涂覆开管柱
SEC	size-exclusion chromatography	排阻色谱
SEM	scanning electron microscopy	扫描电子显微镜
SERS	surface-enhanced raman spectroscopy	表面增强拉曼光谱
SFC	supercritical fluid chromatography	超临界流体色谱
SFE	supercritical fluid extraction	超临界流体萃取
SID	selected ion detector	选择离子检测器
SIMS	secondary ion mass spectrometry	二次离子质谱
S/N	signal to noise ratio	信噪比
TCD	thermal conductivity detector	热导检测器
TGA	thermogravimetry analysis	热重分析
TIC	total ion current chromatography	总离子流色谱图
UPS	ultraviolet photoelectric spectroscopy	紫外光电子能谱
UV-Vis	ultraviolet-visible spectrometry	紫外-可见光谱
WCOT	wall coated open tubular	壁涂开口管柱
XAFS	X-ray absorption fine structure analysis	X 光吸收精细结构分析
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	X 光电子能谱

二、质谱解析常用数据表

（一）常见碎片离子（偶电子为主）

Δ[①]	m/z	组 成 式	化合物类型[②]
×	31、50、69、100、119、131、169、181、193	C_nF_m	全氟链烷
×	38、39、50、51、63、64、74、75、76	芳香系列(低)	对具有电负性取代基的芳香化物比较丰富
×	39、40、51、52、65、66、77、78、79	芳香系列(高)	对具有给电子取代基，N 和 O 杂环化物比较丰富
×	45、57、58、59、69、70、71、85	环内含硫芳香系列	噻吩类
×	69、81～84、95～97、107～110	环外含硫芳香系列	硫接在芳香环上
×	73、147、207、221、281		二甲基硅氧烷
−6	77、91、105、119、113	$C_6H_5C_nH_{2n}$	苯烷基(特殊断裂，也有重排)
	105、119、133	$C_nH_{2n+1}C_6H_4CO$	苯甲酰基(特征峰)；119 及更高质量、不饱和的或环的苯氧基
	63、77、91	$C_nH_{2n+1}O_3$	ROCOOR 特殊重排失去(R — 2H)或者(R — 2H + (R — H)
	49、63、77、91、105	$C_nH_{2n}Cl$	氯代烷基；$R(CH_2)_5Cl$ 的 m/z 91 最大
−5	78、92、106、120、134	$C_6H_4NC_nH_{2n}$	吡啶基、氨基芳香化合物(特殊断裂，也有重排)
−4	79、93、107、121	C_nH_{2n-5}	萜烯类及其衍生物(重排)；其他 m/z 离子也是常见的
	107、121、135	$C_nH_{2n+1}C_6H_4O$	$HOC_6H_4CHR\overset{\beta}{\vert}Y$ ， $RC_6H_4OCH_2\overset{\beta}{\vert}Y$ $C_6H_5\underset{\alpha}{CHOR}$，等
	93、107、121、135	$C_nH_{2n}Br$	溴代烷基；$R(CH_2)_5Br$ 的 m/z135 最大
−2	39、53、67、 81、95、109	C_nH_{2n-3}	二烯类、炔类、环烯类[③]
	81、95、109	$C_nH_{2n-1}O$	呋喃烷基(特征峰)；多不饱和或环氧化合物(醇、醚、醛类)
−1	54、68、 82、96、110、124、138	$C_nH_{2n}CN$	烷基氰化物、环烯胺、二环胺
0	83、97、111、125	$C_6H_3SC_nH_{2n}$	噻吩类(特征峰)、硫杂苯基
	27、41、55、 69、83、97、 111	C_nH_{2n-1}	烯类、环烷类[③]
	55、 69、83、97	$C_nH_{2n-1}CO$	烯羰基、环烷羰基(特征峰)；二不饱和的环醇或环醚[④]
+1	56、 70、84、98	$C_nH_{2n}N$	烯胺、环烷胺、环胺类[③]
	56、 70、84、98、 112、126	$C_nH_{2n}NCO$	烷基异氰酸酯
+2	15、29、43、 57、71、85、 99、113	C_nH_{2n+1}	烷基
	29、43、 57、71、85、 99	$C_nH_{2n+1}CO$	饱和羰基(特征峰)；$m/z>43$；环醚类；环烷醇类[③]

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

（二）常见奇电子碎片离子[①]

Δ[②]	m/z	组成式	化合物类型
−7	76、90、104、118、132[③]	C_nH_{2n-2}	R—苯酮⋯HY*、R—苯酮⋯YY′，R—苯基—C_nH_{2n-1}⋯HY*
−6	77、91、105、119、133[③]	$C_nH_{2n-7}N$	R—吡啶基⋯HY*、R—苯基⋯N(R′)⋯YY′，等(见76,90…)
−5	92、106、120	C_nH_{2n-6}	R—苯基—CR′R″⋯Z⋯H
	92、106、120、134[③]	$C_nH_{2n-8}O$	(—O—苯基—R)⋯HY*，(—O—苯基—R)⋯YY′，R—苯基—COCHR′⋯Z⋯H
−3	94、108、122	$C_nH_{2n+1}C_6H_4OH$	R—苯基—O⋯Z⋯H，HO—苯基(R)⋯Z⋯H
	66、80、94	$C_nH_{2n+2}S_2$	RSS⋯Z⋯H，H⋯Z⋯SS⋯Z⋯H
	66、80、94	C_nH_{2n-4}	环链酮⋯YY′，C_nH_{2n-4}⋯YY′，环烷酮⋯YY′
−1	68、82、96、110	C_nH_{2n-2}	环烷基⋯HY，环烷基⋯YY′，C_nH_{2n-2}⋯YY′，从酮等失去 $C_nH_{2n}+H_2O$
0	41、55、69、83、97、111、125[③]	$C_nH_{2n-1}N$	烷基氰化物(非特征的)
+1	126[③]	C_nH_{2n-14}	R—萘酮⋯HY*，R—萘基⋯YY′，R—萘基—C_nH_{2n-1}⋯HY*
	42、56、70、84、98、112、126	C_nH_{2n}	CHR═CR′CHR″⋯Z⋯H，环烷类，C_nH_{2n}⋯RY，H⋯C_nH_{2n}⋯Y*

续表

Δ[②]	m/z	组 成 式	化合物类型
+1	42、56、70、84、98、112、126	$C_nH_{2n-2}O$	2-烷基环酮、环丁酮类(特征)；m/z98 来自 Y $(CH_2)_{n>5}$—CO—Y
	98、112、126[③]	$C_nH_{2n-4}S$	R-3-噻吩基 ··CHR′—Z—H
+2	85、99、113	$C_nH_{2n-1}NO$	烷基异氰酸酯类(非特征的)
+3	44、58、72、86、100	$C_nH_{2n}O$	RCOCHR′—Z—H，O═C(CHR—Z—H)$_2$、CHR═CR′O—Z—H，$C_nH_{2n}O$—YH，环烷醇
+4	59、 101、115	$C_nH_{2n-1}NS$	烷基异硫氰酸酯
	59、73、87、 101、115	$C_nH_{2n+1}NO$	RR′NCOCHR″—Z—H、HON═CRCHR′—Z—H
+5	46、60、74	$C_nH_{2n}S$	环硫化物、$C_nH_{2n}S$—HY
	60、74、88、 102	$C_nH_{2n}O_2$	ROCOCHR′—Z—H、H—Z—OCOCHR—Z′—H、$C_nH_{2n}O_2$—RY

① 缩写：R—H 或烷基；X—任何卤原子；Y—官能团；Y*—吸电子官能团，例如—X、—NO_2、—COOR、—CN；Z—可提供一个重排氢原子的基团，例如 RCOCH$_2$—Z—H 可以是 $RCOCH_2CH_2CH_3^+ \longrightarrow RC(OH)CH_2^+ + C_2H_4$。常见的 Z 官能团有—$CH_2CH_2$—、—$CH_2O$—、—$OCH_2$—、—$COCH_2$—、—COOR 和有取代基的或者含其他杂原子的类似物；

② 见第 414 页表注①；

② 该系列可以延续到更高的质量数。

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

Δ[①]	质　量	组 成 式	例[②,③]
+2	43、57、71	HNCO	由胺基甲酸酯、环酰胺、尿嘧啶类失 —NR—CO—
	1	H	不稳定 H、烷基氰化物、较低的氟化物和醛(稳定的 RCO^+),环丙基化合物
	15、29、43、57、71 等	C_nH_{2n+1}	烷基丢失(α 断裂或有利的支链位置);伴随氢重排由环烷基消除烷基[②]
	29、43、57	$C_nH_{2n+1}CO$	$C_nH_{2n+1}CO\!\!\leftarrow\!\!\rightarrow\!\!R$ (仅适用于稳定的 R^+)
	127	I	$R\!\!\leftarrow\!\!\rightarrow\!\!I$
+3	2、16、30、44、58、72 等	C_nH_{2n+2}	从支链位置失 RH;主要从偶电子离子失 H_2 或 CH_4
	16	NH_2	芳香的或其他的胺;很少能生成高丰度离子
	30	NO	硝基芳香化合物、硝基酯、N-亚硝基化合物
	44	$CONH_2$	$R\!\!\leftarrow\!\!\rightarrow\!\!CONH_2$ (仅适用于稳定的 R^+)
	16	O	N-氧化物、某些亚砜;低环氧化物、硝基化合物、醌类、脂环酮肟、二酮烯胺
	30	CH_2O	$ROCH_2OR$、环醚、甲氧基芳香化合物[②]
	44、58、72 等	$C_nH_{2n+2}CO$	$RCOCH_2R'$:特殊氢重排⟶$(R'—H)^+$ (仅适用于稳定的离子)[③]
	44	CO_2	碳酸酯、环酐[③]、内酯、$CH_3—N$ 和 $Ar—N$—酰酰胺
	44	CS	噻吩类、Ar—S—Ar
	2、3、4	H_n	硼烷、硅烷、膦类
+4	17	NH_3	胺类;不常见,除非有能够稳定电荷的其他基团
	17	OH	酸、肟;重排(如 $o\text{-}NO_2C_6H_4CH_3$)

续表

Δ[①]	质　量	组 成 式	例[②,③]
+4	31、45、59	$C_nH_{2n+1}O$	R—OR′；RCO—OR′
	59、73	$C_nH_{2n+1}CO_2$	R—OCOR′；R—COOR′（仅适用于稳定的 R^+ 和小的 R′）[④]
	73	C_3H_2Si	$(CH_3)_3Si$—
+5	18	H_2O	醇类(伯醇有利)；较高级的醛、酮、醚类[③]
	18、32、46、60、74	$C_nH_{2n+1}OH$ ($n=0,1,2$) $C_nH_{2n+1}OH+C_nH_{2n}$	由 $R'CH_2OR$ 和带活泼氢的 R′COOR 失 ROH，这些离子进一步失去 C_nH_{2n} ($n>1$)
	46、60	$CO+C_nH_{2n+1}OH$	由带活泼氢的 R′COOR 失 CO+HOR；环—COHRO—
	46	NO_2	硝基芳香化合物、硝基酯类
	60、74	$C_nH_{2n+1}COOH$	R′COO—R—H（稳定的 R^+，小的 R′）
	60	COS	硫代碳酸酯
	32	S	硫化物、多硫化物[③]、芳香硫醇
	46	CH_2S	甲基芳香硫化物、某些环硫代烷烃
+6	33	CH_3+H_2O	某些醇

续表

Δ[①]	质　量	组 成 式	例[②,③]
+6	19、33、47	$C_nH_{2n}F$	氟代烷烃
	33、47、61	$C_nH_{2n+1}S$	R⟨—SR′ 、R^+比R'^+更稳定;在芳香硫醇和异硫氰酸酯中$(M-33)^+$
+7	20	HF	R⟨—HF（伯氟代烷有利）
	34、48、62、76	H_2S、$H_2S+C_nH_{2n}$	硫醇(伯硫醇有利);甲硫醚;这些离子进一步失去C_nH_{2n}($n>1$)
	48、62、76、90	$C_nH_{2n+3}SiOH$	带不稳定H的甲硅烷醚,如从$(CH_3)_3SiOR$失去质量90
+8	77、91	C_nH_{2n-1}	R′—C_6H_4—R（稳定的R^+）
	35、49	$HF+C_nH_{2n+1}$	C_nH_{2n-1}—⟨—R⟨—HF
	35、49、63	$C_nH_{2n}Cl$	氯化物(不稳定键断裂)
+9	36、50、64	$(C_nH_{2n+1}OH)_2$	二醇、甲氧基醇类等
	36	HCl	R⟨—HCl（醒目的^{37}Cl,伯氯代烷有利）
	64	SO_2	RSO_2R, Ar—SO_2OR

① Δ = 质量 − 14n + 1

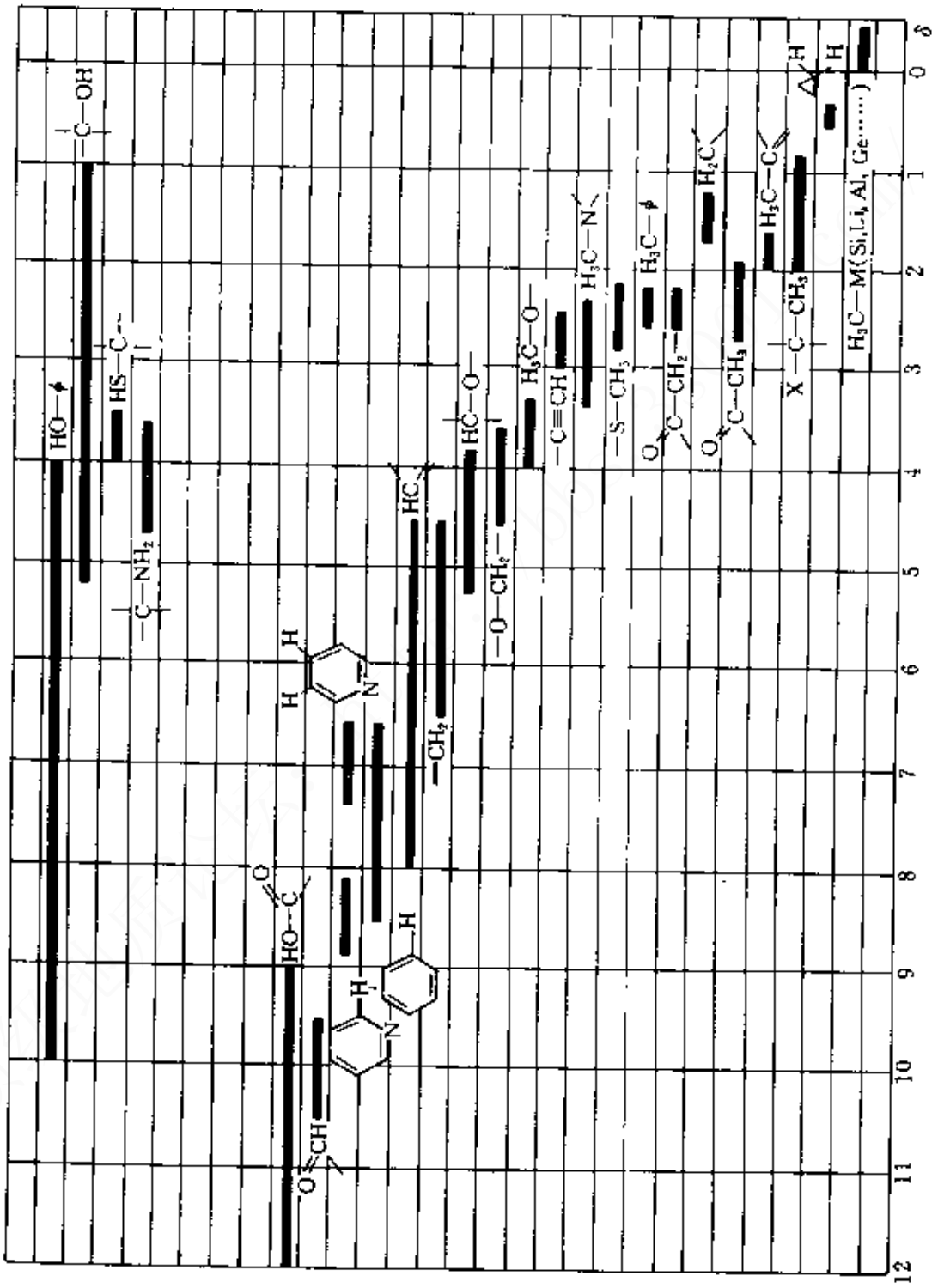
② 能给出主要峰的特殊断裂通常可指示特殊的结构单元。

③ 通过二级分解(包括随机重排在内)形成的低质量偶电子离子("离子系列")常有显著的丰度,因此这类离子一般用来指示化合物类型,而不是特定的结构单元。

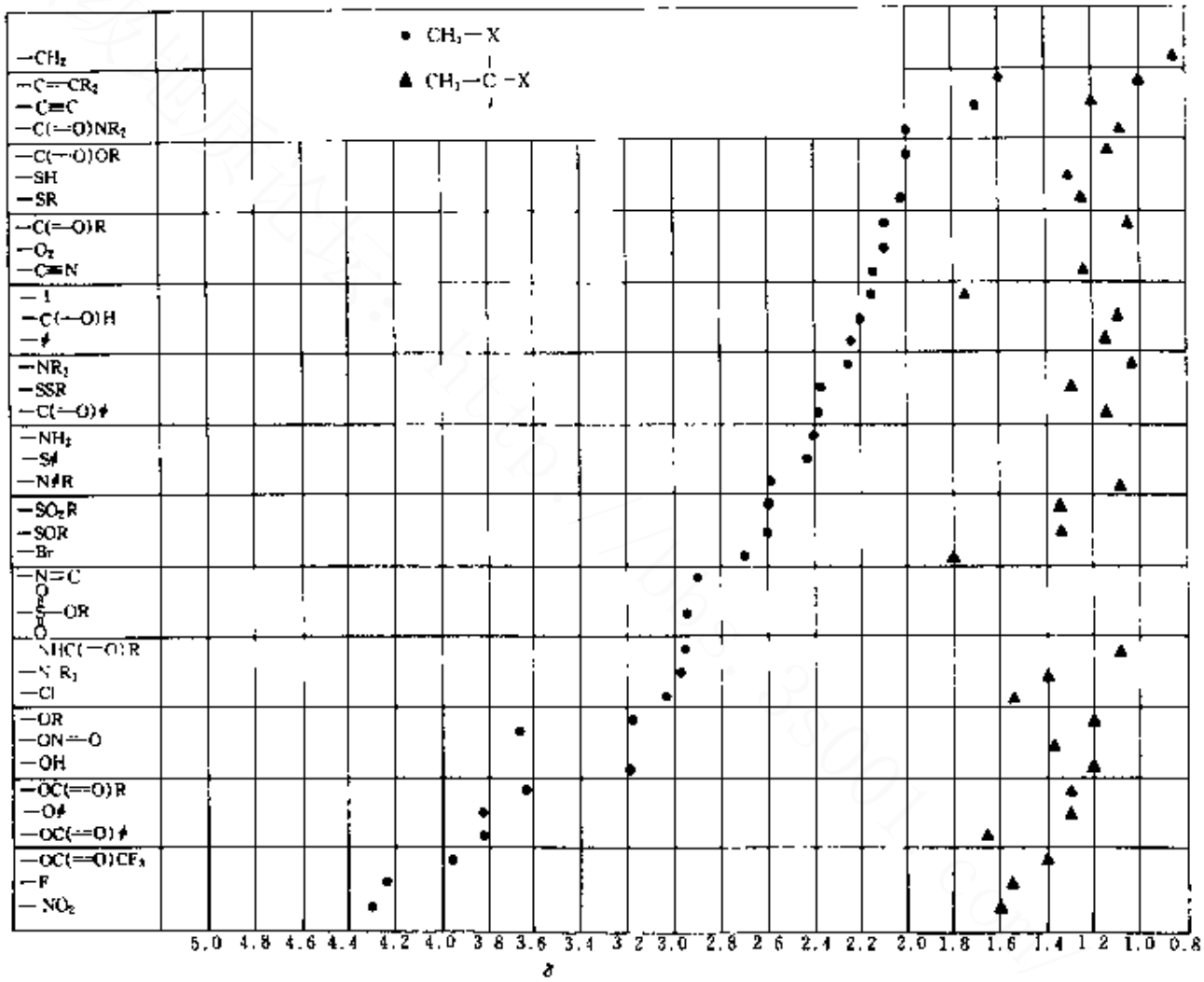
质量论坛：http://bbs.3s001.com/

三、核磁解析常用数据表

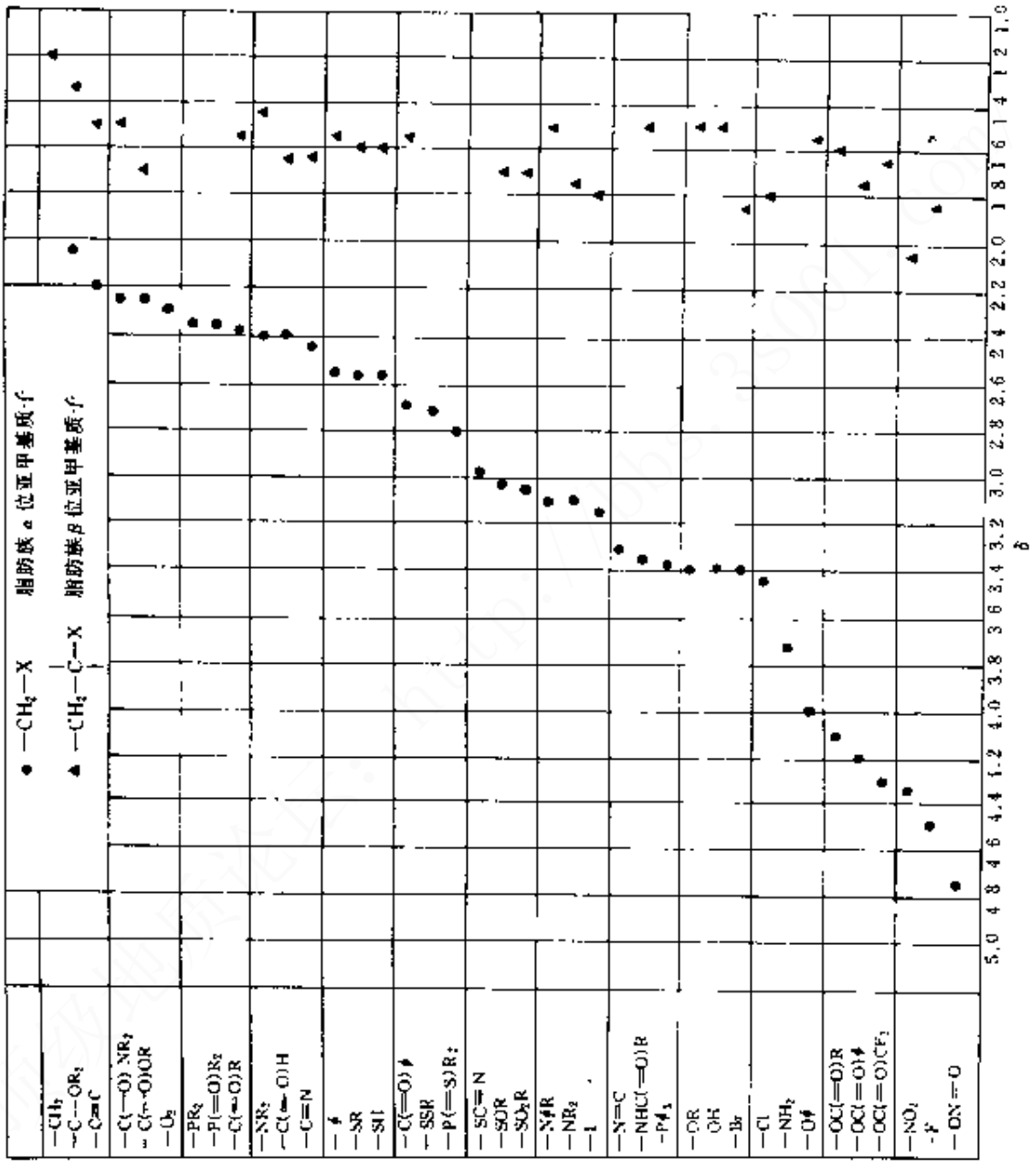
（一）有机化合物中质子化学位移总表



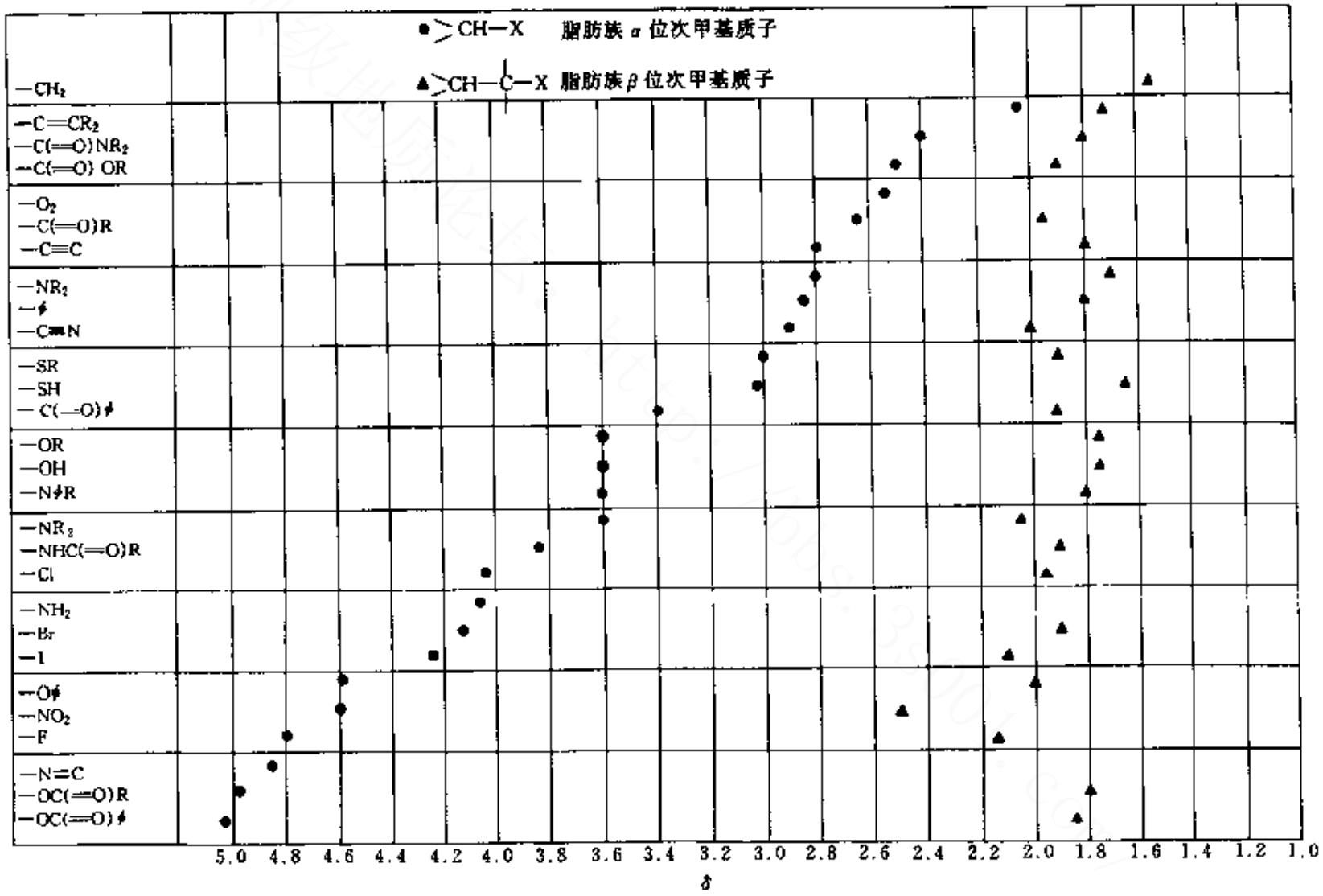
(二) 甲基连接在不同官能团时的化学位移值(●代表官能团在 CH_3 的 α 取代位置，▲代表在 CH_3 的 β 取代位置)



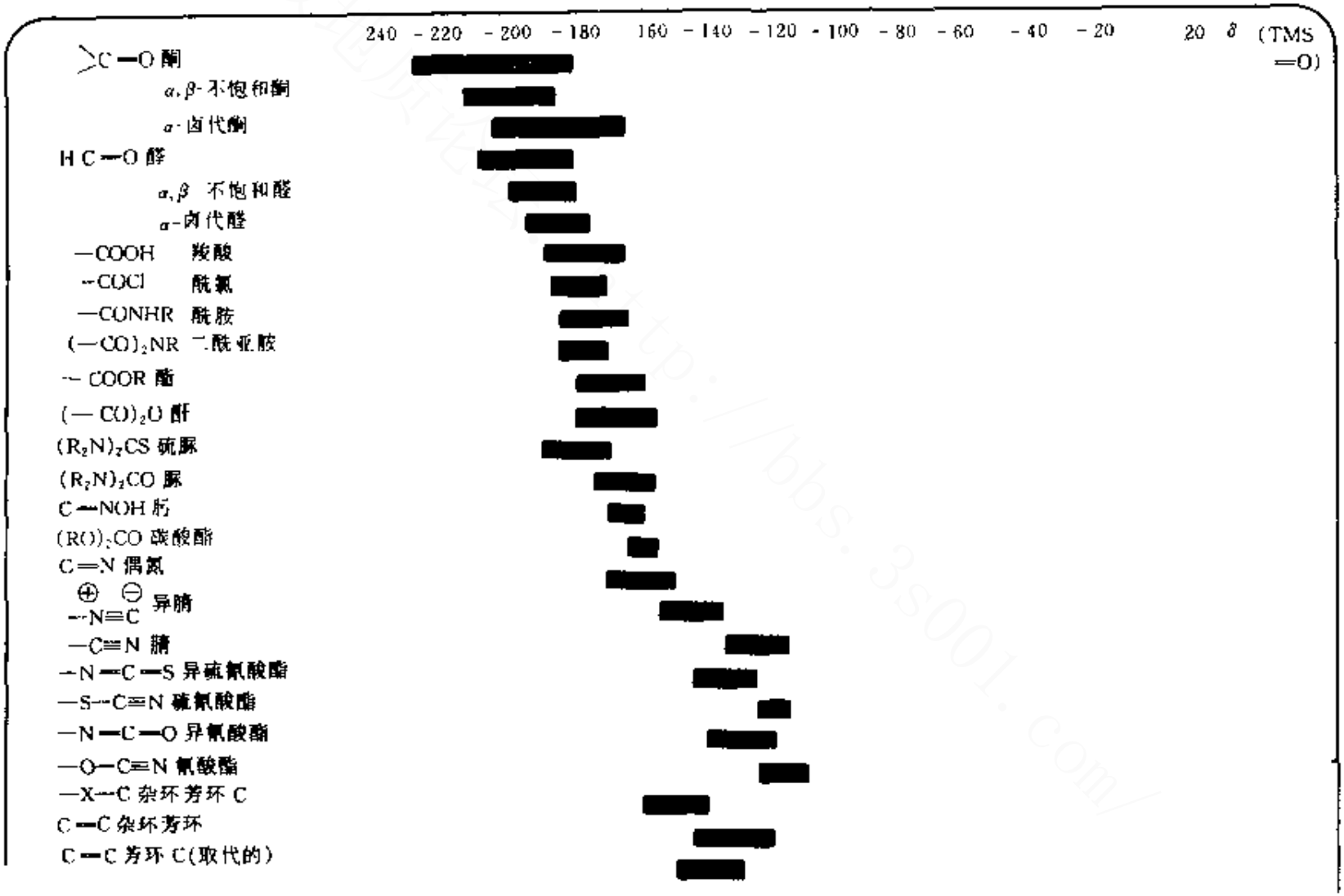
(三) 亚甲基的化学位移

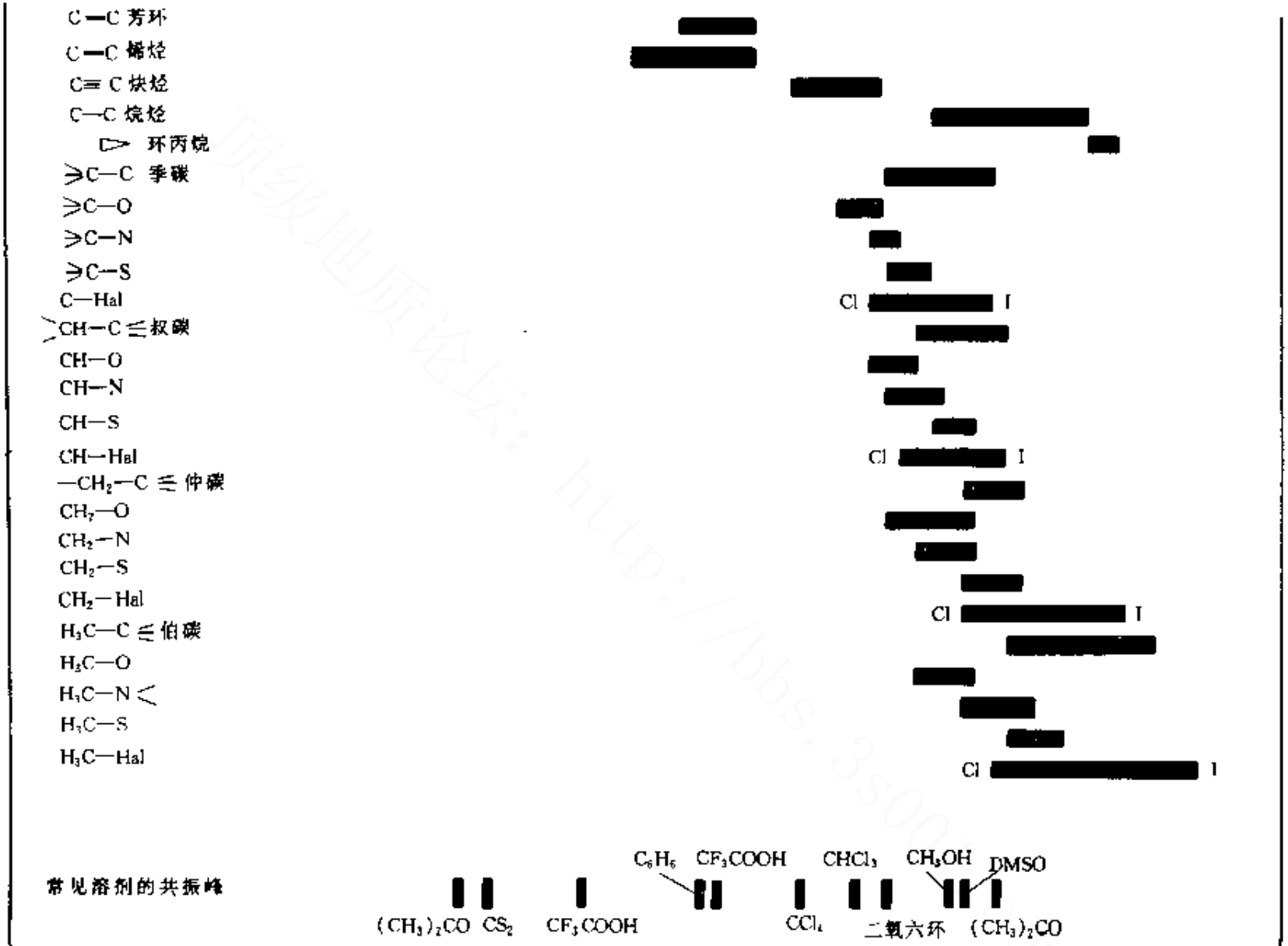


（四）次甲基质子的化学位移



（五）有机化合物中^{13}C化学位移总表

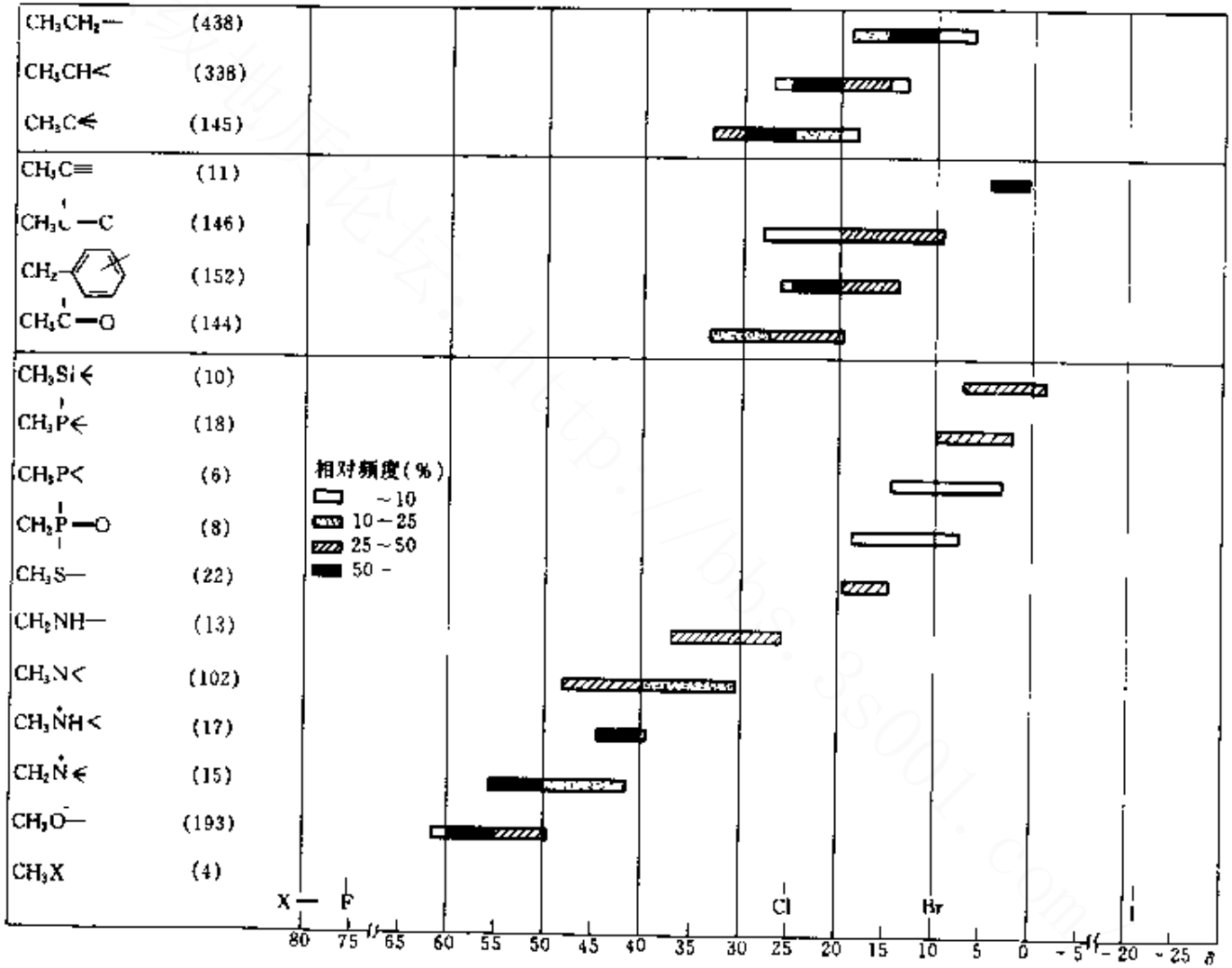




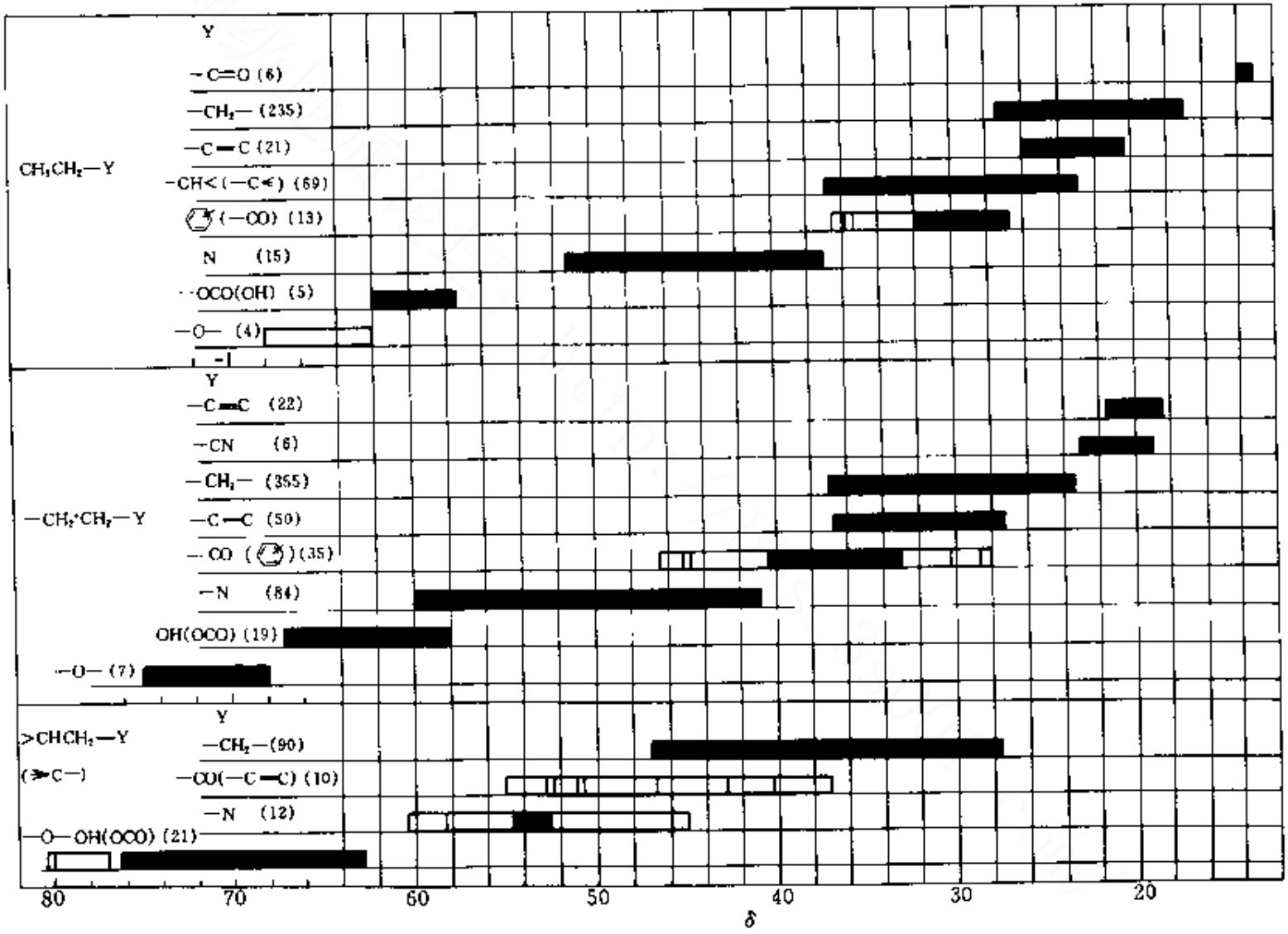
顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com

（六）甲基碳原子总体的^{13}C化学位移

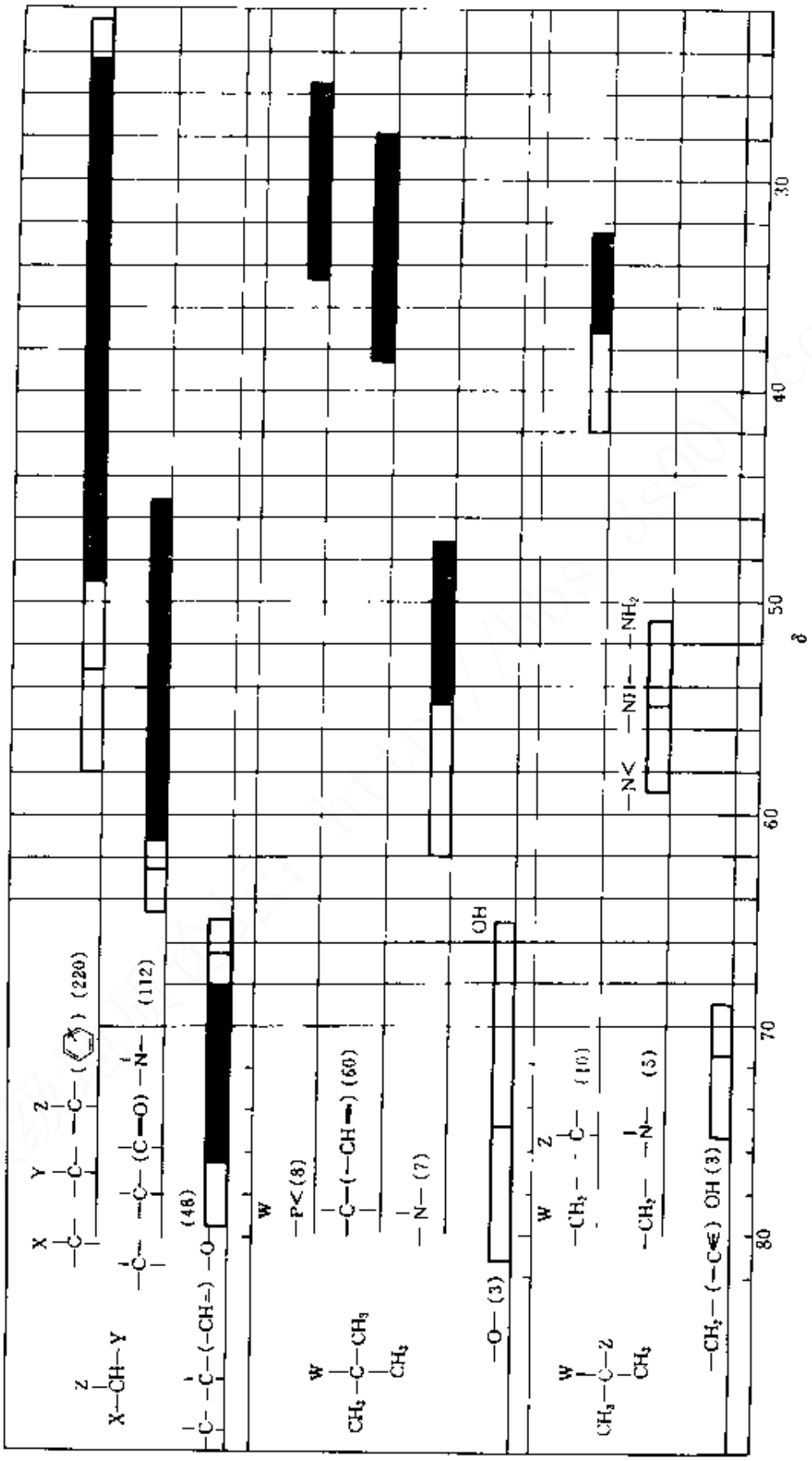
括号内的数据是用相对度数表示的分布 —C<（—季碳原子；—CH<（-次甲基碳原子



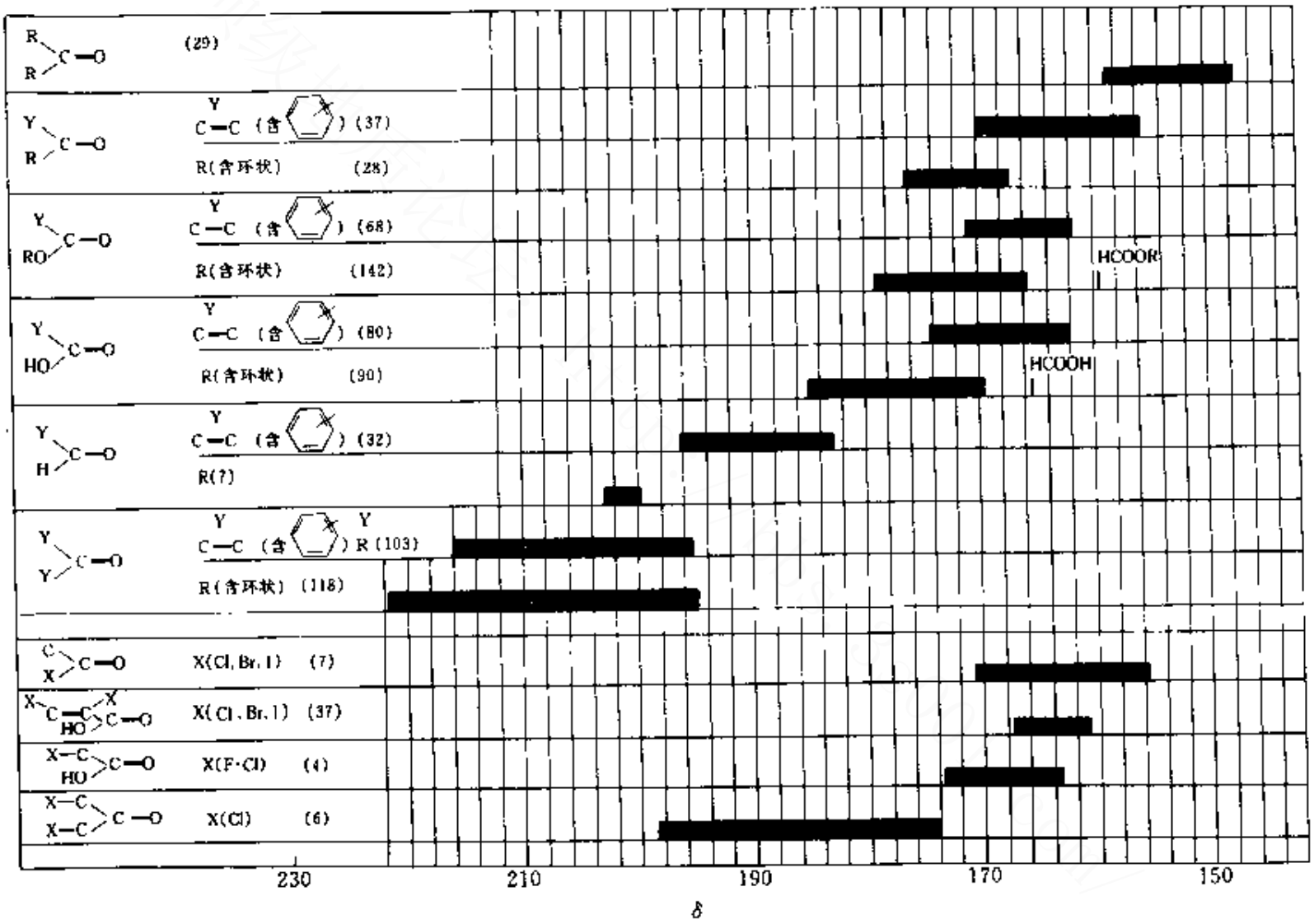
(七) CH_3CH_2—型、—CH_2CH_2—型、$\diagup$CHCH_2—型和—CCH_2— 型亚甲基碳原子的化学位移



(八) $\diagup\!\!\diagdown$CH$\diagup\!\!\diagdown$ 型次甲基碳原子，$(CH_3)_3C-$ 型和 $(CH_3)_2C\diagup\!\!\diagdown$ 型季碳原子的^{13}C化学位移



(九) 羰基碳原子的总体的^{13}C化学位移



四、常见化合物的红外光谱特征峰表

（一）脂肪族饱和烃的特征吸收

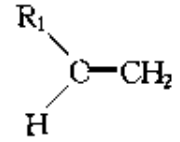
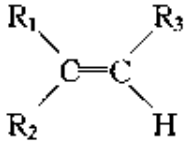
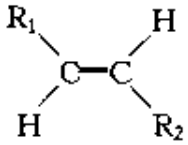
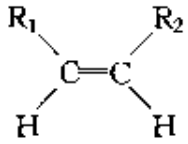
归　属	吸收位置/cm^{-1} μm	强　度
C—CH_3		
ν_{as}	2960(3.38)	150
ν_s	2890～2870 (3.46～3.48)	90
δ_{as}	1460(6.85)	15
δ_s C—CH_3	1380(7.25)	15
δ_s 叔丁基	1385(7.22) 1375(7.27)	双峰强度相同
δ_s 叔丁基	1385(7.22) 1375(7.27)	长波长处的峰强度是2倍
—$(CH_2)_n$—		
ν_{as}	2925(3.42)	75
ν_s	2850(3.51)	45
（剪式振动）	1470(6.80)	8
面外摇摆 $n\geqslant4$ 结晶	730,720(13.7,13.9)	
面外摇摆 $n\geqslant4$ 非结晶	722(13.85)	
面外摇摆 $n<4$	770～730 (13.0～13.7)	
—C(—)—H		
ν	2890(3.46)附近	弱

（二）与不同官能团相连接的甲基、亚甲基弯曲振动波数的变化

归　属	吸收位置，cm^{-1} (μm)	强　度
$CH_3$①，δ_s		
C=C—CH_3	1385～1375 (7.22～7.27)②	比 C—CH_3 大
芳香族 —CH_3		
C(=O)—C(=O)—CH_3	1360～1355 (7.35～7.38)	比 C—CH_3 大
O—C(=O)—CH_3	1380～1365 (7.25～7.23)	比 δ_{as} 大
O—CH_3	1455～1435 (6.87～6.97)	

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

归属 / 结构	ν_{C-H}	δ_{C-H}(面内)	δ_{C-H}(面外)	$\nu_{C=C}$	$\delta=CH_2$(扭曲)
	ν_{CH_2}3095～3075 (3.23～3.25)		990(10.10)和 910(10.99)		635～630 (15.8～15.9)
		1420～1300 (7.04～7.69)			
	ν_{CH}3040～3010 (3.29～3.32)		强度 50 和 110	1645～1640 (6.08～6.10)	552～550 (18.1～18.3)
			倍频 1860～1890 (5.38～5.56)		
	ν_{CH_2}2975(3.36)		强度 30		
	3040～3010 (3.29～3.32)		840～800 (11.90～12.50) 强度 40	1675～1665 (5.97～6.00)	
 (反式)	3040～3010 (3.29～3.32)		965(10.36) 强度 100	1675～1665 (5.97～6.00)	
 (顺式)	3040～3010 (3.29～3.32)	1405(7.12)	730～675 (13.7～14.8) (不可靠)	1665～1650 (6.00～6.06)	

(四) 与不同官能团相连接的乙烯基型 C—H 面外弯曲振动波数的变化

官能团	990cm^{-1} 吸收谱带	910cm^{-1} 吸收谱带①	官能团	990cm^{-1} 吸收谱带	910cm^{-1} 吸收谱带①
Cl	938	894	OCOR	950	873
Br	936	898	OCH_3	960	813
I	943	905	CHO	984	963
COOH	982	970	OC_6H_5	944,962(肩峰)	851
COOR	982	961	COR	984～993	955～962

① 这些官能团与 $CH_2=CH-CH_2-$ 相连时，在大多数情况下是向高波数处位移约 10～20cm^{-1}。另外，在亚乙烯基中，一端取代基是甲基时，C—H 面外弯曲振动波数可认为是位于比此值约低 20cm^{-1}的低波数处。

〔五〕芳香烃的特征吸收

归　属	吸　收　位　置	强　度
ν_{C-H}	3100～3000(3.23～3.33)几个峰	20～60
δ_{C-H}倍频、组频	2000～1660(5.0～6.0)	≈5
$\nu_{C=C}$	1600,1500(6.25,6.67)附近	≈100
δ_{C-H}面外和 ϕ —C C		
单取代单 δ_{CH}	770～730(13.0～13.7)(五个相邻的 H 原子)	100～300
δ_{CH}	710～690(14.1～14.5)	100～200
ϕ —C C	560～418(17.9～23.9)	
二取代邻 δ_{CH}	770～735(13.0～13.6)(四个相邻的 H 原子)	100～700
ϕ C—C	470～418(21.3～23.9)	
间 δ_{CH}	900～860(11.1～11.6)(一个 H 原子)	中
δ_{CH}	810～750(12.4～13.3)(三个相邻的 H 原子)	100～500
δ_{CH}	725～680(13.8～14.7)	100
ϕ C C	490～415(20.4～24.1)	
二取代对 δ_{CH}	860～800(11.6～12.5)(二个相邻的 H 原子)	100～500
ϕ —C—C	552～446(18.1～22.4)	
三取代 1,2,3-δ_{CH}	280～760(12.8～13.2)(三个相邻 H 原子)	强
δ_{CH}	745～705(13.4～14.2)	强
ϕ —C—C	570～535(17.5～18.7)	
1,2,4-δ_{CH}	825～805(12.1～12.4)(二个相邻 H 原子)	100
δ_{CH}	885～870(11.3～11.5)(一个 H 原子)	20
ϕ C—C	476～428(21.0～23.4)	
1,3,5-δ_{CH}	900～860(11.1～11.6)(一个 H 原子)	
δ_{CH}	735～675(13.6～14.8)	100
ϕ —C C	535～500(18.7～20.0)	
四取代 1,2,3,4-δ_{CH}	810～800(12.4～12.5)(二个相邻的 H 原子)	
1,2,3,5-δ_{CH}	850～840(11.8～11.9)(一个 H 原子)	
1,2,4,5-δ_{CH}	870～855(11.5～11.7)(一个 H 原子)	
1,2,3,4- 1,2,3,5- 1,2,4,5- $\}\phi$ C—C	585～505(17.1～19.8) 470～420(21.3～23.8)	
五取代 δ_{CH}	900～860(11.1～11.6)(一个 H 原子)	
ϕ C—C	580～558(17.2～17.9)	
δ_{C-H}面内		
1,2-;1,4-;1,2,4-	1275～1175(7.84～8.51) 1175～1125(8.51～8.89) 1070～1000(9.35～10.00)双峰	弱
单;1,3-;1,2,3-;1,3,5-	1175～1125(8.51～8.89) 1110～1070(9.01～9.35)(1,3,5-除外) 1070～1000(9.35～10.00)	弱
1,2-;1,2,3-;1,2,4-	1000～960(10.00～10.42)	弱

（六）其他烷烃的特征吸收

归　属	吸收位置	强　度
炔类衍生物		
ν_{C-H}	3310～3300(3.02～3.03)	100
$\nu_{C\equiv C}$ 末端	2140～2100(4.67～4.76)	5
中间	2260～2190(4.43～4.57)	1
$\delta_{\equiv C-H}$	692～578(14.45～17.30)	强
$\delta_{C-C\equiv C}$	353～335(28.3～29.9)	强度有变化
丙二烯类衍生物		
$\nu_{C=C=C}$	1950(5.13)	强
δ_{C-H}末端	850(11.76)	极强
环烷烃		
环丙烷	1020～1000(9.80～10.00)	20～80
环丁烷	920～860(10.87～11.63)或 1000～960(10.00～10.42) (不可靠)	中
环己烷	1005～925(9.95～10.80)和 1055～1000(9.48～10.00) (不可靠)	中

（七）醇和酚的特征吸收

归　属	吸收位置	强　度
ν_{C-H}		
游离	3650～3590(2.74～2.79)	40～70
二分子缔合	3600～3500(2.78～2.86)	100
多分子缔合	3400～3200(2.94～3.13)	强(宽)
π电子缔合	3600～3500(2.78～2.86)	
螯合作用	3200～2500(3.13～4.00)	螯合作用越大,位移越多,其吸收峰越宽
ν_{C-O}		
伯醇	n—C—C—OH (β) 1050(9.52)附近	200
	—C(—)—C—OH[①] =C—C—OH[①]	
	1030(9.71)附近	200
	1010(9.90)附近	200
仲醇	—C(—)—C—OH (β)	

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

（八）醛的特征吸收

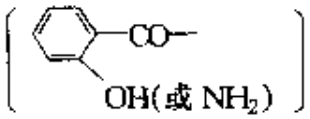
归　属	吸 收 位 置	强　度
$\nu_{C=O}$		
饱和脂肪族	1740～1720(5.75～5.81)	强
$\alpha\beta$ 不饱和	1705～1680(5.87～5.95)	强
$\alpha\beta$-$\gamma\delta$ 不饱和	1680～1660(5.95～6.02)	强
芳香族	1715～1695(5.83～5.90)	强
$\alpha\beta$ 不饱和 β 羟基	1670～1645(5.99～6.08)	强
ν_{C-H}	2900～2700(3.45～3.70)通常有二个，一个在 2720(3.7)附近	弱
δ_{C-H}	950～780(10.3～12.8)	中
其他的振动		
脂肪族	1440～1325(6.94～7.55)	中
芳香族	1415～1350(7.07～7.41)	中
	1320～1260(7.58～7.94)	中
	1230～1160(8.13～8.62)	中

（九）酮的特征吸收

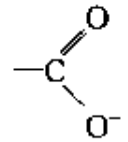
（强度 300～600）

归　属	吸 收 位 置
$\nu_{C=O}$	
饱和链状（ $-CH_2-CO-CH_2-$ ）	1715(5.83)
α,β 不饱和（ $-CH=CH-CO-$ ）	1685～1665(5.93～6.01)
α,β-α',β' 不饱和	1670～1663(5.99～6.01)
（ $-CH=CH-CO-CH=CH-$ ）	
芳香族（ Ph—CO— ）	1700～1680(5.88～5.95)
二芳基（ Ph—CO—Ph）	1685～1660(5.93～6.02)
α 卤代（ —CBr—CO— 等）	1745～1725(5.73～5.80)
α,α'-二卤代	1765～1745(5.67～5.73)
（ —CBr—CO—CBr— 等）	
α 二酮（ —CO—CO— ）	1730～1710(5.78～5.85)
β 二酮(烯醇式)	1640～1540(6.10～6.49)
（ $-CO-CH_2-CO-$ ）	
$\alpha\beta$ 不饱和 β 羟基(或氨基)	1640～1540(6.10～6.49)
（ $-CO-C=C-$ 的 OH 或 NH_2 ）	
1 酮基 2 羟基(或氨基)芳香族	1655～1635(6.04～6.12)

续表

归　属	吸　收　位　置
	
γ二酮	1725～1705(5.80～5.87)
（—CO—CH_2—CH_2—CO—）	
（—CO—CH_2—O—CO—）	1745～1725(5.73～5.80)
六员环或七员环酮	1725～1705(5.80～5.87)
五员环酮	1750～1740(5.71～5.75)
四员环酮	1795～1775(5.57～5.63)
三员环酮	1815(5.51)
醌类　二个CO在同一环上	1690～1660(5.92～6.02)
二个CO在两个环上	1655～1635(6.04～6.12)
芳庚酚酮	1600附近(6.25附近)
$\nu_{C=O}$以外的吸收	
烷基酮	1250～1025(8.00～9.76)
芳香族酮	1325～1215(7.55～8.23)

（十）羧酸的特征吸收

归　属	吸　收　位　置	强　度
ν_{O-H}(缔合状态,下同)	3300～2500(3.00～4.00)	强(宽)
$\nu_{C=O}$		
饱和脂肪酸	1725～1700(5.80～5.88)	约500
α卤代脂肪酸	1750～1720(5.71～5.81)	强
α,β不饱和酸	1715～1690(5.83～5.92)	强
芳香族酸	1700～1680(5.88～5.95)	强
酸中含有分子内氢键	1670～1650(5.99～6.06)	强
δ_{O-H}(面内)	1440～1395(6.94～7.17)	弱
ν_{C-O}	1320～1210(7.58～8.26)	强
δ_{C-H}(面外)	955～890(10.47～11.24)	宽,强度是可变的
	1610～1550(6.21～6.45)	强
	1420～1300(7.04～7.69)	强
特别是固态脂肪酸谱带的递增	1350～1180(7.41～8.47)	弱
δ_{O-C-O}	675～590(14.8～16.9)	
δ_{O-C-O}	495～465(20.2～21.5)	

（十一）酯和内酯的特征吸收[①]

归　　属	吸　收　位　置
ν_{C-O}(ε500～1000)	
饱和脂肪族酯	1750～1735(5.71～5.76)
α,β不饱和酯和芳香族酯	1730～1715(5.78～5.83)
乙烯基酯	1780～1740(5.62～5.75)
含有α电负性取代基的酯	1770～1745(5.65～5.73)
α酮酯	1755～1740(5.70～5.75)
β酮酯(烯醇式)	1650附近(6.1附近)
β酮酯(酮式)	1750～1735(3.71～5.76)
水杨酸酯和邻氨基苯甲酸酯	1690～1670(5.92～5.99)
γ及较高级酮酯	1750～1735(5.71～5.76)
δ内酯	1750～1735(5.71～5.76)
饱和的γ内酯	1780～1760(5.62～5.68)
α,β不饱和γ内酯	1785,1755(5.60,5.70)
β,γ不饱和γ内酯	1800附近(5.55附近)
β内酯	1820附近(5.5附近)
硫醇酯	1675附近(6.0附近)
ν_{C-O-C}(ε500～1000,两个)	
甲酸酯	1180(8.48) 1150～1000(8.70～10.00)
乙酸酯	1240(8.07) 1100～1000(9.09～10.00)
芳香族乙酸酯	1210附近(8.3附近)
丙酸及其他高级酸酯	1200～1150(3.33～8.70) 1150～1050(8.70～9.52)
丙烯酸酯,反丁烯二酸酯及顺丁烯二酸酯	1300～1200(7.7～8.3) 1180～1130(8.48～8.85)
苯甲酸和邻苯二甲酸酯	1310～1250(7.63～8.00) 1150～1100(8.70～9.09)

① 吸收谱带都是强峰。

（十二）醚和过氧化物的特征吸收

归　　属	吸　收　位　置	强　　度
ν_{C-O-C}		
烷基醚	1150～1070(8.70～9.35)	极强
芳香族醚和其他含有 ═C—O 基团的化合物	1275～1200(7.85～8.33) 1075～1020(9.31～9.80)	极强,较下项强 200～1000

续表

归　属	吸　收　位　置	强　度
环醚(1)环氧化物	1250 附近(8.00 附近)	强
	950～810(10.53～12.35)	
	840～750(11.90～13.33)	中
(2)较大的环状化合物	1140～1070(8.8～9.4)	极强
烷基过氧化物	脂肪族 890～820(11.2～12.2)	极弱
	芳香族 1000 附近(10.00 附近)	极弱

(十三) 其他含氧化合物的特征吸收

归　属	吸　收　位　置	强　度
酰卤化物		
$\nu_{C=O}$	1815～1770(5.51～5.65)	强
共轭时	1780～1750(5.62～5.71)	强
δ_{O-C-Cl}(饱和脂肪族)	440～420(22.7～23.8)	
酸酐		
$\nu_{C=O}$(链状)	1850～1800(5.41～5.56)	强
	1790～1740(5.59～5.75)	强
(五员环)	1870～1820(5.35～5.49)	强
	1800～1750(5.56～5.71)	强
(六员环)	1800 附近(5.56 附近)	强
	1750 附近(5.71 附近)	强
(芳香族)	1805～1780(5.54～5.62)	强
	1785～1755(5.60～5.70)	强
ν_{C-O-C}(链状)	1175～1045(8.51～9.57)	强
(环状)	1310～1210(7.63～8.26)	强
氢过氧化物		
ν_{O-H}	3450(2.90)	强
有机碳酸酯		
$\nu_{C=O}$(饱和)	1750(5.71)	强
(不饱和)	1770(5.65)	强

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

归　属	吸　收　位　置	强　度
缔合	1650 附近(6.06 附近)	强
仲酰胺游离	1670 附近(5.99 附近)	强
缔合	1650 附近(6.06 附近)	强
叔酰胺游离	1650 附近(6.06 附近)	强
缔合		
环状酰胺		
六员环以上	1680 附近(5.95 附近)(游离)	强
γ-内酰胺 单环	1750～1700(5.71－5.88)	强
γ-内酰胺 稠环	1700 附近(5.88 附近)	强
β-内酰胺 单环	1760～1730(5.68～5.78)(游离)	强
β-内酰胺 稠环	1780～1770(5.62～5.65)(游离)	强
δ_{N-H}(酰胺Ⅱ)		
伯酰胺游离	1620～1590(6.17～6.29)	强
缔合	1650～1620(6.06～6.17)	强
仲酰胺(非环状)	1550～1510(6.45～6.62)	强
游离		
缔合	1570～1515(6.37～6.60)	强
δ_{C-N}		
伯酰胺(只有伯酰胺)	1420～1400(7.04～7.14)	中
$\delta_{N-C=O}$		
伯酰胺	632～570(15.8～17.5)	
仲酰胺	610～550(16.4～18.2)	
叔酰胺	600～570(16.7～17.5)	
$\delta_{C-C=O}$		
伯酰胺	520～450(19.2～22.2)	
仲酰胺	480～430(20.8～23.3)	
叔酰胺	480～440(20.8～22.7)	

(十六) 氨基酸及其盐酸盐、金属盐、酰胺酸的特征吸收

归　属	吸　收　位　置	强　度
NH_3^+ 振动①		
νNH_3^+	3130～3030(3.19～3.30)	中
δNH_3^+ 氨基酸 1	1660～1610(6.02～6.21)	弱
δNH_3^+ 氨基酸 2	盐酸盐到 1590(6.29)	
	1550～1485(6.45～6.73)	中
NH 振动·ν_{NH}酰胺酸②	3390～3260(2.95～3.07)	中
COOH 振动羧基离子③	1600～1560(6.25～6.41)	强
正常的酸的 C═O(未离子化的),盐酸盐		
α 氨基酸	1754～1720(5.70～5.81)	强

续表

归　属	吸收位置	强　度
α 酰胺酸	1724～1695(5.80～5.90)	强
β,γ 及其在更远位置取代的氨基酸	1730～1700(5.78～5.88)	强
3000～2000cm^{-1}(3.3～5μm 区域)		
氨基酸④	2760～2530(3.62～3.95)	弱
	2140～2080(4.67～4.81)	弱
氨基酸盐酸盐	3030～2500(3.3～4.0)一系列连续的吸收谱带	弱
酰胺酸④	2640～2360(3.79～4.24)	弱
	1945～1835(5.14～5.45)	弱
其他特征吸收		
氨基酸 大部分的氨基酸盐酸盐	2000 附近(5.0 附近)	弱
氨基酸 大部分的氨基酸及其衍生物	1300 附近(7.7 附近)	中
酰胺酸 酰胺Ⅰ(C═O)α 酸	1620～1600(6.17～6.25)	强
酰胺酸 其他酸	1650～1620(6.06～6.17)	强
酰胺酸 酰胺Ⅱ	1570～1500(6.37～6.62)	强
δ_{COO^-} 或 $\delta_{C\ C\ N}$	560～500(18.2～20.0)	

① 含有 NH_2 的氨基酸和盐酸盐特有的,不包括氨基酸的金属盐。
② 酰胺酸酯向长波长处位移。
③ 包括氨基酸及其所有金属盐,但不包括盐酸盐。
④ 存在于大部分但不是所有的氨基酸或酰胺酸中。

(十七) 不饱和含氮化合物的特征吸收

归　属	吸收位置	强　度
$\nu_{C\equiv N}$		
饱和脂肪族腈	2260～2240(4.43～4.46)	弱～中
芳香族腈	2240～2220(4.46～4.50)	强
αβ 不饱和脂肪族腈	2235～2215(4.47～4.51)	强
异氰酸酯	2275～2250(4.39～4.44)	1300～2000
$\nu_{C=N}$		
链状化合物	1690～1640(5.92～6.10)	可变
链状 αβ 不饱和化合物	1660～1630(5.95～6.13)	可变
环状共轭化合物	1660～1480(6.02～6.76)	可变
$\nu_{N=N}$	1630～1575(6.13～6.35)	可变
$\nu_{-N=C=N}$	2155～2130(4.64～4.70)	强
$\nu_{N=N}$(叠氮化合物)	2120～2090(4.72～4.79)	强
	1310～1200(7.63～8.33)	弱
$\delta_{C\ C\equiv N}$		
饱和脂肪族腈	390～350(25.6～28.6)	

（十八）杂环芳香族化合物的特征吸收

归　属	吸　收　位　置	强　度
吡啶和喹啉类		
ν_{C-H}	3020 附近(3.3 附近)	强
$\nu_{C=N}$和 ν_{C-H}	1650～1550(6.06～6.45) 1550～1500(6.45～6.67)	中
环的振动和 δ_{C-H}	1200 附近(8.3 附近) 1100～1000(9.1～10.0) 900～650(11.1～15.4) 710 附近(14.1 附近) 635～600(15.7～16.7) 420～385(23.8～30.0)	强 强 强 强
嘧啶类		
ν_{C-H}	3060～3010(3.27～3.32)	强
$\nu_{C=N}$和 ν_{C-H}	1580～1520(6.33～6.58)	中
环的振动和 δ_{C-H}	1000～960(10.0～10.4) 825～775(12.1～12.9)	中 中

（十九）硝基和亚硝基化合物的特征吸收

归　属	吸　收　位　置	强　度
RNO_2		
$-C-NO_2$ $\nu_{as}NO_2$	1580～1530(6.33～6.67)	强
$\nu_{s}NO_2$	1380～1300(7.25～7.69)	强
ν_{C-N}	920～850(10.87～11.76)	
δ_{C-NO}	650～600(15.4～16.7)	
$\delta_{CH_2NO_2}$	490～465(20.4～21.5)	
δ_{CHNO_2}	550～515(18.2～19.1)	
$-O-NO_2$ $\nu_{as}NO_2$	1650～1620(6.06～6.17)	强
$\nu_{s}NO_2$	1285～1270(7.78～7.87)	强
$-N-NO_2$ $\nu_{as}NO_2$	1630～1550(6.14～6.45)	强
$\nu_{s}NO_2$	1300～1250(7.69～8.00)	强
RNO		
$-O-N=O$ $\nu_{N=O}$	1680～1610(5.95～6.21)双峰	强
ν_{O-N}	815～710(12.27～14.08)	
$-C-N=O$ $\nu_{N=O}$	1600～1500(6.25～6.67)	强
$N-N=O$ $\nu_{N=O}$	1500～1430(6.67～6.99)	强
氧化胺	1300～1200(7.69～8.33)	强

（二十）其他含氮化合物的特征吸收

归　属	吸收位置	强　度
肟类（ —C═N—OH ）		
ν_{O-H}	3650～3500(2.74～2.86)	强
$\nu_{C=N}$	1685～1650(5.93～6.06)	可变
ν_{N-O}	960～950(10.42～10.53)	
氨基甲酸酯类（ R—O—CO—N— ）		
$\nu_{C=O}$	1740～1690(5.75～5.92)	强
尿素衍生物（ —NH—CO—NH— ）		
$\nu_{C=O}$	1680～1640(5.95～6.10)	强
δ_{NH}	1620～1500(6.17～6.67)	强
（酰）亚胺类（ —CO—NH—CO— ）		
$\nu_{C=O}$	1790～1720(5.59～5.81)	强
	1710～1670(5.85～5.99)	强
N-氧化物(N,O)		
脂肪族	970～950(10.31～10.53)	强
芳香族	1350～1200(7.40～8.33)	强
	890～845(11.23～11.83)	强

（二十一）有机磷化合物的特征吸收[1]

归　属	吸收位置	强　度
磷-氧键		
$\nu_{P=O}$(游离)	1350～1250[1](7.4～8.0)[2]	强
（缔合）	1250～1150(8.0～8.7)	极强
ν_{P-O-C}（芳香族）	1240～1190(8.1～8.4)	强
（脂肪族）	1050～990[2](9.5～10.1)[3]	极强
P—O—C_2H_3（含 P—O—Ar ）	1170～1150(8.5～8.7)	弱
P—O—CH_3	1180±10(8.5±0.1)	弱
ν_{P-O-P}	970～940(10.3～10.6)	宽
ν_{O-H}（ P—OH 时）	2700～2560(3.7～3.9)	宽
磷-氢键		
ν_{P-H}	2440～2250(4.10～4.44)	中
δ_{P-H}	1080～1070(9.26～9.34)	
	～805(～12.42)	
磷-碳键		
P—C(芳香族)	1450～1435(6.9～7.0)[4]	中
P—C(脂肪族)	没有合适的特征吸收	

续表

归　属	吸 收 位 置	强　度
P—CH_3(δ_{CH_3})	1320～1280(7.6～7.8)	
磷-硫键		
$\nu_{P=S}$	862～685(11.6～14.6)	
	730～635(13.7～18.7)	中
磷-卤键		
P—Cl	565～435(17.7～23.0)	强
P—F	885～810(11.3～12.4)	强
有机磷酸酯		
芳香族取代体	1090～1040(9.2～9.6)	
脂肪族取代体	1180～1150(8.5～8.7)	强
	1080 附近(9.3 附近)	

① 最近已出版了有关这一方面的书[L.C.Thomas:"Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphrus Compounds",Heyden & Son Ltd.,London(1974)]。

② 特殊的例子可位移到 1175(8.5)。

③ 特殊的例子可向低波数处位移。

④ 根据芳香环的吸收。

(二十二) 有机硫化合物的特征吸收

归　属	吸 收 位 置	强　度
ν_{S-H}	2590～2550(3.86～3.92)	弱
ν_{S-S}	500～400(20.0～25.0)	弱
ν_{C-S}	700～600(14.3～16.7)	弱
ν_{C-S}	1200～1050(8.3～9.5)	强
(—N—C=S)	1500～1470(6.67～6.80)	强
ν_{S-O}(—SO—)	1060～1040(9.43～9.62)	强
(—SO—OH)	1090 附近(9.2 附近)	强
(—SO—OR)	1140～1125(8.77～8.89)	强
(—O—SO—OR)	1215～1150(8.23～8.70)	强
—SO_2—ν_{asSO_2}	1350～1310(7.41～7.63)	强
ν_{sSO_2}	1160～1120(8.62～8.93)	强
—SO_2—Cl	比 —SO_2— 稍高	强
—SO_2—N—ν_{asSO_2}	1370～1330(7.30～7.52)	强
ν_{sSO_2}	1180～1160(8.48～8.62)	强
—O—SO_2—ν_{asSO_2}	1420～1330(7.04～7.52)	强
ν_{sSO_2}	1200～1145(8.33～8.64)	强
—O—SO_2—O—ν_{asSO_2}	1450～1330(6.90～7.52)	强
ν_{sSO_2}	1230～1150(8.13～8.70)	强
—SO_3H 和—SO_2—		
ν_{asSO_2}	1260～1150(7.94～8.70)	强
ν_{sSO_2}	1080～1010(9.26～9.90)	强
ν_{C-S}	800～600(12.5～16.7)	

质量论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

归　属	吸　收　位　置	强　度
Si—芳香族	~1430~(~7.0~)	极强
	1135~1090(8.81~9.17)	极强
Si—C—C δ_{Si-C-C}	515~445(19.4~22.0)	
Si—O—Si 环状结构		
ν_{Si-O} 三聚体	1020~1010(9.8~9.9)	极强
ν_{Si-O} 四聚体	1090~1080(9.2~9.3)	极强
ν_{Si-O} 五聚体以上	1080~1050(9.3~9.5)	极强
	495~480(20.2~20.8)	
Si—O—C 和 Si—O—Si 链状		
	1090~1020(9.2~9.8)	极强
	625~480(16.0~20.8)	宽
Si—H ν_{Si-H}	2300~2100(4.4~4.8)	极强
	680~460(14.7~21.7)	窄
Si—OH ν_{O-H}(游离)	3690 附近(2.7 附近)	
(缔合)	3250 附近(3.1 附近)	
δ_{O-H}	880~830(11.36~12.05)	

(二十五) 无机化合物原子团的特征吸收

原　子　团	吸　收　位　置	强　度
BH_4^-	2400~2200(4.2~4.5)	强,单峰~多重峰
	1130~1040(8.8~9.6)	强
$B_4O_5^-$	850~740(11.8~13.5)	极强
	450~390(22.2~25.6)	强①
	380~350(26.3~28.6)	强①
CO_3^{2-}	1530~1370(6.5~7.3)	
	890~800(11.2~12.5)	中
	740~670(13.5~14.9)	②
HCO_3^-	3300~2000(3.0~5.0)	
	1930~1840(5.2~5.4)	弱
	1700~1600(5.9~6.3)	
	1420~1400(7.0~7.1)	强
	1000~940(10.0~10.6)	中
	840~830(11.9~12.0)	中
	710~690(14.1~14.5)	中
	670~640(14.9~15.6)	弱

续表

原 子 团	吸 收 位 置	强 度
NH_4^+	3300～3030(3.0～3.3)	极强
	1480～1390(6.8～7.2)	极强
N_2^-	3400～3150(2.9～3.2)	强
	2150～2020(4.7～5.0)	弱
	660～620(15.2～16.1)	弱
NO_2^-	1400～1170(7.1～8.5)	强
	840～800(12.0～12.5)	
NO_2^-	1810～1730(5.5～5.8)	弱①
	1520～1280(6.6～7.8)	强
	860～800(11.6～12.5)	中
NO_2^+	1410～1370(7.1～7.3)	强
NO^+	2370～2230(4.2～4.5)	强
NO^+（配位化合物）	1940～1630(5.2～6.1)	强
NO （配位化合物）	1170～1050(8.5～9.5)	强
PO_4^{3-}	1120～950(8.9～10.5)	强
	650～540(15.4～18.5)	中②
HPO_4^{2-}	2400 附近(4.2 附近)	强
	1900～1000(5.3～6.3)	强
	1450～1250(6.9～8.0)	中
	1200～830(8.3～12.0)	强
$H_2PO_4^-$	580～530(17.2～18.6)	
	2400 附近(4.2 附近)	中
	1300 附近(7.7 附近)	中
	1100 附近(9.1 附近)	强
	900 附近(11.1 附近)	弱
ClO_2^-	1050～900(9.5～11.1)	极强
	630～610(15.9～16.4)	强①
	630～470(18.9～21.3)	强①
ClO_4^-	1150～1050(6.7～9.5)	极强
	660～600(15.2～16.7)	强①
$C_rO_4^{2-}$	950～800(10.5～12.5)	强
$C_{r2}O_7^{2-}$	990～880(10.1～11.4)	强
	840～720(11.9～13.9)	强
	380～350(26.3～28.6)	弱
CN^-	2230～2130(4.5～4.7)	强
CNO^-	2250～2180(4.4～4.6)	强

续表

原 子 团	吸 收 位 置	强 度
	630～590(15.9～17.0)	中
CNS^-	2200～2000(4.5～5.0)	强
	490～420(20.4～23.8)	双峰
$-C\equiv O^+$	2100～2000(4.8～5.0)	强
HF_2^-	2100～2050(4.8～4.9)	中
	1600 附近(6.3 附近)	强
	1230 附近(8.1 附近)	强
IO_2^-	830～690(12.1～14.5)	强
	420～300(23.8～33.3)	2～3 个峰
MnO_4^-	950～870(10.5～11.5)	极强
	400～370(25.0～27.0)	弱②
H_2PO_4	560～530(17.9～18.9)	中
	450 附近(22.2 附近)	中
$S_2O_3^{2-}$	1010～990(9.9～10.1)	强
	690～640(14.5～15.6)	强
	570～530(17.5～18.9)	弱
$S_2O_5^{2-}$	1176 附近(8.5 附近)	强
	1090～1040(9.2～9.6)	中
	990～970(10.1～10.3)	强
	660～650(15.2～15.4)	中
	570～560(17.5～17.9)	中
	540～510(18.5～19.6)	中
	450～440(22.2～22.7)	中
SO_3^{2-}	1090～990(9.2～10.1)	强
	660～610(15.2～16.4)	强
	520～470(19.2～21.3)	中
SO_4^{2-}	1210～1040(8.3～9.6)	极强
	680～570(14.7～17.5)	中
HSO_4^-	900～850(11.1～11.8)	强
	620～600(16.1～16.7)	中
	580～560(17.2～17.9)	中
	480～450(20.8～22.2)	中
硅酸和硅酸盐	1100～900(9.1～11.1)	强
	470～460(21.3～21.7)	强
UO_2^{2+}	940～900(10.6～11.1)	强

① 吸收谱带是窄的；
② 有时也会不出现。