

# Part IV: Instrumental Analysis

Lecture by 刘翠

Note by THF

2025 年 5 月 13 日

## 目录

<b>1</b>	<b>课程内容</b>	<b>3</b>
1.1	课程概况 . . . . .	3
<b>2</b>	<b>电位法和永停滴定法</b>	<b>4</b>
2.1	化学电池 . . . . .	4
2.2	指示电极和参比电极 . . . . .	5
2.3	电位滴定法 . . . . .	5
2.4	永停滴定法 . . . . .	6
<b>3</b>	<b>紫外-可见分光光度法</b>	<b>7</b>
3.1	光谱分析分类 . . . . .	8
3.2	吸收带与分子结构的关系 . . . . .	9
3.3	影响吸收带的主要因素 . . . . .	10
3.4	朗伯比尔定律 . . . . .	11
3.5	紫外可见分光光度计 . . . . .	13
3.6	仪器类型 . . . . .	13
3.7	分光光度计校正 . . . . .	14
3.8	有机化合物的紫外吸收光谱 . . . . .	14
3.9	有机物化合物结构分析 . . . . .	14
3.10	定性分析方法 . . . . .	15
<b>4</b>	<b>荧光分析法</b>	<b>16</b>
4.1	概述 . . . . .	16
4.2	特点 . . . . .	16
4.3	分子荧光的产生 . . . . .	17
4.4	荧光的激发光谱和发射光谱 . . . . .	18
4.5	荧光效率 . . . . .	18
4.6	散射光的影响 . . . . .	19

4.7	定量方法测定荧光 . . . . .	19
4.8	荧光分光光度计的结构 . . . . .	20
4.9	时间分辨荧光 . . . . .	20
4.10	本章重点 . . . . .	20
<b>5</b>	<b>红外吸收光谱法</b>	<b>20</b>
5.1	红外吸收光谱产生过程 . . . . .	21
5.2	化学键力常数 . . . . .	21
5.3	两类基本振动形式 . . . . .	21
5.4	峰数 . . . . .	22
5.5	峰位 . . . . .	23
5.6	峰强 . . . . .	23
5.7	红外光谱的特征性 . . . . .	24
5.8	影响红外光谱的因素 . . . . .	24
5.9	红外吸收光谱的应用 . . . . .	25
<b>6</b>	<b>原子吸收分光光度法</b>	<b>25</b>
6.1	原子光谱谱线变宽的因素 . . . . .	25
6.2	原子吸收与原子浓度的关系 . . . . .	26
6.3	原子吸收分光光度计光源 . . . . .	26
6.4	原子化器 . . . . .	26
6.5	灵敏度、特征浓度、检出限 . . . . .	27
<b>7</b>	<b>核磁共振波谱法</b>	<b>27</b>
7.1	核磁共振波谱法基本原理 . . . . .	28
7.2	核磁共振仪 . . . . .	30
7.3	溶剂和试样测定 . . . . .	30
7.4	化学位移 . . . . .	31
7.5	化学位移的影响因素 . . . . .	31
7.6	耦合常数 . . . . .	31
<b>8</b>	<b>质谱法</b>	<b>32</b>
8.1	质谱定义 . . . . .	32
8.2	质谱测定过程 . . . . .	32
8.2.1	真空系统 . . . . .	32
8.2.2	样品导入系统 . . . . .	32
8.2.3	电离源 . . . . .	33
8.2.4	质量分析器 . . . . .	33
8.2.5	检测系统 . . . . .	34
8.3	质谱仪主要性能指标 . . . . .	34
8.4	质谱的表示 . . . . .	35

8.5 质谱分析法 . . . . .

38

8.6 分子式测定 . . . . .

38

Lecture 1

02.25

1 课程内容

课程目标：

- 方法的基本原理
- 仪器的结构、工作原理、功能
- 分析步骤
- 分析实践

考试为闭卷考试，成绩组成：

- 平时成绩：30%
  - 作业（根据交作业的次数）
- 考试成绩：70%

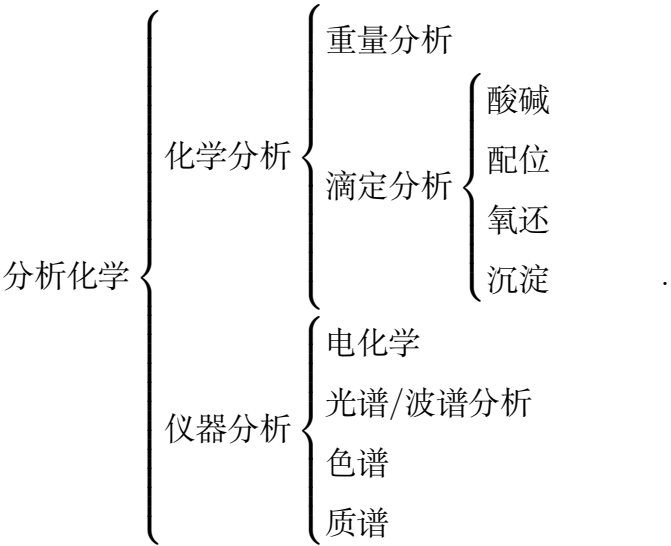
推荐教材：《分析化学》第九版

1.1 课程概况

仪器分析是用特定的科学仪器来测量物质的物理或化学性质，从而对样品进行定性、定量分析的学科，是一门应用广泛的学科。

**Notation.** 化学分析：利用特定的化学反应及计量关系对物质分析

仪器分析：测量物质的某些物理或物理化学性质的参数及其变化获取物质的化学组成、含量和结构等。



光谱分析法的内容：

- 原子光谱
  - 发射
  - 吸收
  - 荧光
- 分子光谱
  - 紫外-可见吸收
  - 红外吸收
  - 分子荧光与磷光
  - 化学发光
  - 拉曼
- 其他
  - 核磁共振、顺磁共振
  - X-射线电子能谱、俄歇电子能谱
  - X-射线荧光、X-射线衍射

仪器分析的特点：灵敏度高、检出限低、重现性好、样品用量少

## Lecture 2

02.28

## 2 电位法和永停滴定法

### 2.1 化学电池

**Notation.** 相接电位：由于带电质点的迁移形成的电荷层，金属和溶液之间一共 3 层：双电层（金属表面）、致密层、扩散层

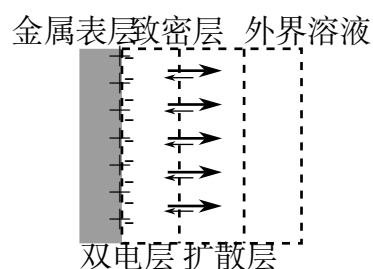


图 1: 化学电池的相接电位

**Notation.** 液接电位：在组成不同或组成相同而浓度不同的溶液之间的离子交换形成的电荷层

## 2.2 指示电极和参比电极

**Definition.** 指示电极：电极电位随被测离子的活度变化而变化

参比电极：电极电位不随被测离子的活度变化而变化

指示电极的要求：符合能斯特方程，响应快，结构简单

**Notation.** 金属基电极：第一种，基于电子转移反应的一类电极；第二种，金属-金属难溶盐；常用于金属离子的测定。第三种，惰性金属电极（铂族金属）

**Notation.** 膜电极：气敏电极、酶电极（葡萄糖和葡萄糖氧化酶  $\rightarrow$  葡萄糖酸 + 双氧水）

参比电极：

**Notation.** 最常见的参比电极：饱和甘汞电极

## 2.3 电位滴定法

手动滴定的缺点：

- 指示剂
- 主观性强
- 速度慢
- 现象不明显

自动滴定的优势：

- 快速准确
- 数据一致性好
- 不需要指示剂

**Definition.** 电位滴定法：根据电池电动势的变化来判断终点

需要使用：参比电极、指示电极、电子电位计、滴定仪

电位滴定法的原理：在指示电极中被测离子的浓度不断变化，指示电极的电位符合能斯特方程，在终点附近引起电极电位的突越。**使用原电池原理**

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{C_1}{C_2} \quad (1)$$

终点的确定方法：

**Notation.**  $E \sim V$  曲线法（图 2）：最常见的滴定曲线

**Notation.**  $\frac{\Delta E}{\Delta V} \sim V$  曲线法，或一阶微分法（图 3）：

**Notation.** 二阶微分法或  $\frac{\Delta^2 E}{\Delta^2 V} \sim V$  法（图 4）

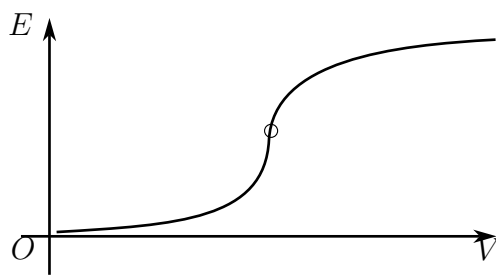


图 2: E-V 曲线

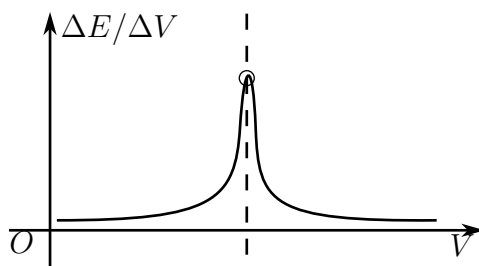


图 3: 一阶微分法

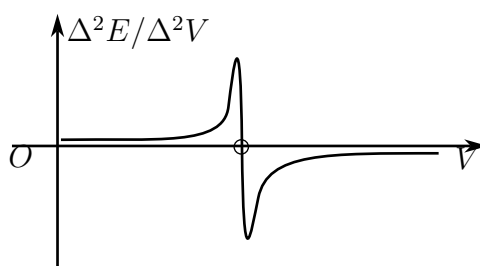


图 4: 二阶微分法

## 2.4 永停滴定法

把两个相同的指示电极插入待测溶液中，加一个小电压，根据电流的变化特性确定终点，  
使用电解池原理

**Notation.** 可逆电对：加一个小电压可以产生电解作用，当氧化态和还原态浓度一致时电流最大，不一致时电流取决于低浓度的物质

**Notation.** 不可逆电对：施加电压时不电解，只在阳极发生氧化反应  
如硫代硫酸根  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

使用永停滴定法的三种变化曲线：

**Notation.** 可逆电对滴定不可逆电对（图 5）：一开始不可逆电对存在，无电流，终点后可逆电对产生电流

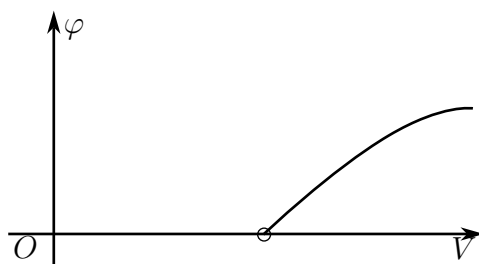


图 5: 可逆滴定不可逆

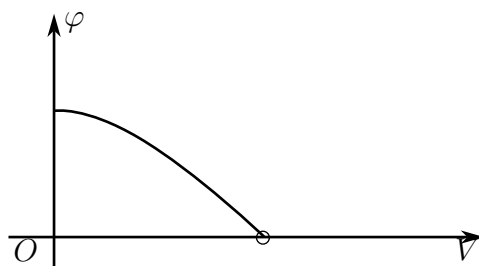


图 6: 不可逆滴定可逆

**Notation.** 不可逆电对滴定可逆电对 (图 7): 一开始有电流, 随不可逆电对滴入电流减小, 终点后无电流

**Notation.** 可逆滴定可逆 (图 7): 电流随滴定先增大后减小, 在化学计量点处最小, 然后增大

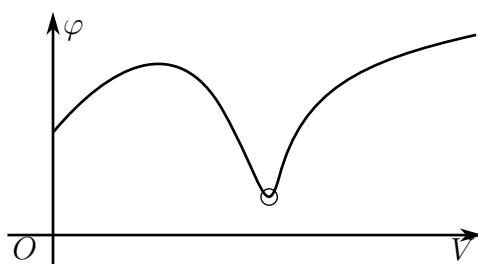


图 7: 可逆滴定可逆

作业: P140: 1,2,7,8

### 3 紫外-可见分光光度法

掌握波数、波长、频率、光子能量的换算, 掌握朗伯-比尔定律

**Definition.** 光学分析法: 检测物质受能量激发后产生的电磁辐射或与物质相互作用后产生的信号变化来获得物质的组成

光谱分析法：物质和外界能量相互作用时内部产生能级跃迁，记录有能级跃迁产生的辐射能强度随波长发生的变化，得到的谱图称为波谱或光谱。强度取决于光子和分子的相互作用强度

复习物理内容：

**Notation.** 电磁辐射和电磁波的波动性：使用波长  $\lambda$ ，频率  $\nu$ ，波数  $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$

波长越长、波数越小、频率越低，**能量越小**

**Notation.** 普朗克认为能量是量子化的，能量的最小单位是光子，使用  $E$  表示

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\sigma.$$

其中  $h$  为普朗克常数， $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$

### 3.1 光谱分析分类

按照作用粒子的类型：分子光谱、原子光谱

按照能级跃迁的方向：吸收光谱、发射光谱（必须先吸收能量）、散射光谱

**Notation.** 原子光谱：测定气态原子外层或内层的能级跃迁产生的光谱，是**线状光谱**

分子光谱：测定分子内部发生的量子化的能级之间的跃迁，是**带状光谱**

## Lecture 3

03.04

**Notation.** 不涉及原子内部的能级跃迁的分析方法称为非光谱分析，如 X 射线单晶衍射、反射分析

按照吸收或发射光的分类：

- 吸收光谱：光子被原子吸收，产生了能级跃迁
- 发射光谱：原子发生能级跃迁，产生一定波长的光
- 散射光谱：光子与介质之间产生碰撞，光直接反射的部分称为**瑞利散射**，改变了频率后再被散射出来的部分称为**拉曼散射**

常见的几种跃迁方式：

**Notation.**  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁：碳碳单键中的电子由  $\sigma$  成键轨道跃迁到  $\sigma^*$  反键轨道，吸收峰在紫外区，能量极高

**Notation.**  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁：碳碳双键上的电子跃迁到双键的反键轨道，摩尔吸光系数较大，即  $\varepsilon > 10^4$ ，为强吸收，如果是共轭双键吸收更强，能量需求越小

**Notation.**  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁：含有羟基、氨基、卤素原子、硫原子等杂原子，吸收峰为紫外光，吸收较强



**Notation.**  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁: 含杂原子的双键, 吸收较弱, 吸收近紫外光 (200-400nm)

常见术语:

**Definition.** 透光率:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \times 100\%.$$

其中:

$$I_0 = I_t + I_a + I_r.$$

$I_t$  为透过光,  $I_a$  为吸收光,  $I_r$  为反射光

当  $T = 0$ , 代表光全部吸收

**Definition.** 吸光度:

$$A = \lg \frac{1}{T} = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I_t}.$$

即:

$$T = 10^{-A}.$$

当  $T = 0$  时,  $A = +\infty$

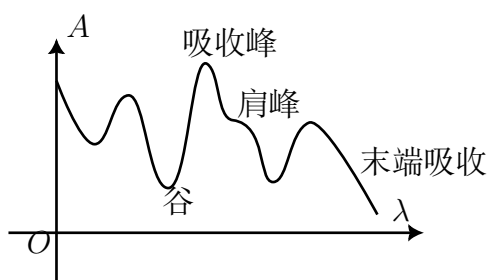


图 8: 吸收光谱示意图

**Notation.** 助色团: 一些含有  $n$  电子的饱和集团, 如羟基、氨基、亚胺等, 本身没有生色功能, 当与生色团相连时发生  $n - \pi$  共轭来增强生色团的颜色

**Definition.** 红移: 或长移, 由于结构改变使得吸收峰向长波长方向改变

同理有蓝移、增色 (上移)、减色 (下移)

强吸收:  $\epsilon_{\max} > 10^4$

### 3.2 吸收带与分子结构的关系

**Definition.** R 带: 基团带, 由  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的吸收带, 杂原子的不饱和集团, 溶剂极性增强发生蓝移, 弱吸收

K 带: 共轭带, 由  $\pi \rightarrow \pi^*$  的跃迁产生, 波长较短, 强吸收, 共轭增强发生红移

B 带: 芳香带, 又称苯的多重吸收带, 在极性溶剂中精细结构转为宽峰, 在 256nm 附近, 弱吸收

E 带: 芳香不饱和带, 由  $\pi \rightarrow \pi^*$  产生, 共两个峰: 吸收峰为 180nm 和 200nm, 均为强吸收

还有一种是无机物的电子转移:

**Notation.** 电荷转移吸收带: 同时具有配位体和受体的分子在吸收外来辐射后, 电子从给体跃迁到受体, 强吸收, 可以用于定量分析, **发生在分子内部, 需要光照**

**Definition.** 简并轨道: 过渡元素的 d 和 f 轨道

当与配位体配合时, 轨道的简并解除, 发生能级分裂, 轨道如果有没有填充电子的位置, 低轨道的电子会吸收能量跃迁到更高的 d 和 f 轨道, 产生吸收光谱

### 3.3 影响吸收带的主要因素

影响形状或位置:

- 结构
- 状态
- 温度
- 溶剂极性

影响吸收带强度:

- 能级差
- 空间位置

**Notation.** 共轭效应: 当  $\pi$  电子共轭增大, 如 1-3 二丁烯, 两个  $\pi$  轨道会形成能量一高一低的两个轨道  $\pi_1, \pi_2$ , 同样  $\pi^*$  会形成两个轨道  $\pi_3^*, \pi_4^*$ , 导致  $\lambda_{\max}$  红移, 吸光系数  $\varepsilon_{\max}$  增大

**Example.** 蔡  $\rightarrow$  蒽  $\rightarrow$  四并苯  $\rightarrow$

**Notation.** 超共轭效应:  $\sigma$  电子不受屏蔽效应的离域作用, 类似共轭效应

位阻效应: 空间阻碍使得共轭体系破坏,  $\lambda_{\max}$  蓝移,  $\varepsilon_{\max}$  减小

**Notation.** 跨环效应: 一些  $\beta, \gamma$  中由于空间结构可以发生  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 使得不在同一个平面的两个不饱和键可以发生共轭, 强吸收

## Lecture 4

03.07

回顾: 电子跃迁的基础

**Notation.** MOT/分子轨道理论: 如果成键必然有成键轨道和反键轨道, 如  $\sigma$  和  $\sigma^*$ ,  $\pi$  和  $\pi^*$ , 其中反键轨道的能量更高,  $E_{\sigma} < E_{\pi}$ , 相应的  $E_{\sigma^*} > E_{\pi^*}$

对于非键轨道  $n$ :

$$E_{\sigma^*} > E_{\pi^*} > E_n > E_{\pi} > E_{\sigma}.$$

其中发生跃迁的可能有:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 。注意  $\sigma$  无法跃迁到  $\pi$  相关的轨道 (空间结构)

**Notation.** 生色团：含有不饱和键的基团；助色团：含有  $n$  电子的饱和基团

- R
- K
- B
- E ( $E_1, E_2$ )

共轭效应：红移

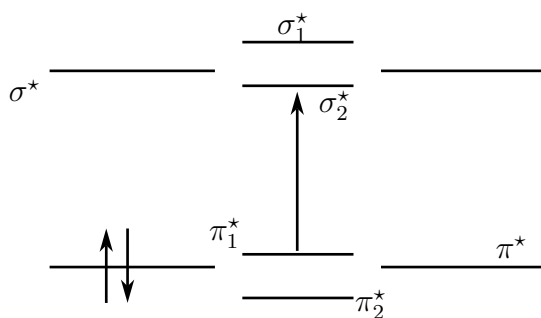


图 9: 共轭效应电子跃迁

溶剂效应：在极性溶剂中  $n \rightarrow \pi^*$  的跃迁能隙增大，发生蓝移；而  $\pi \rightarrow \pi^*$  中， $\pi$  轨道的极性小于  $\pi^*$ ，因此跃迁能隙减小，红移

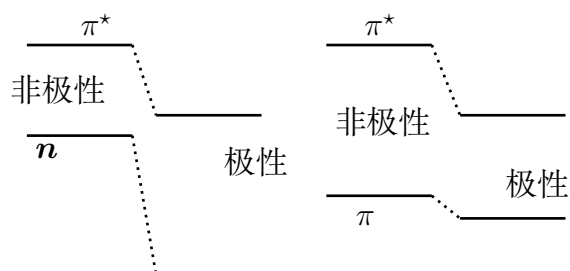


图 10: 溶剂效应

pH 影响：质子化和去质子化，质子化时，p 轨道上的电子不易发生  $p - \pi$  共轭。

### 3.4 朗伯比尔定律

一束光通过样品后：吸光度、透光率有哪些关系

**Notation.** 光的吸收程度  $A$  和吸收层厚度  $l$  成正比，即：

$$A \propto l.$$

后来比尔提出浓度越高吸收越大，即：

$$A \propto c.$$

朗伯比尔定律:

$$A = -\lg T = E l c \quad (2)$$

其中  $l$  的单位为 cm,  $E$  是吸光系数, 分为摩尔系数、浓度吸光系数和百分吸光系数, 根据溶液浓度的条件更改

**Notation.** 朗伯比尔定律描述物质对**单色光**的吸收

吸光系数的不同类型:

- 摩尔吸光系数:  $\varepsilon$ , 表示在**一定波长**时, 溶液浓度为 1 mol/L, 厚度为 1 cm 的吸光度
- 百分吸光系数  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ : **一定波长**, 溶液浓度为 1% (w/v), 厚度为 1 cm 的吸光度

两个之间的换算:

$$\varepsilon = \frac{M}{10} \cdot E_{1\text{cm}}^{1\%}.$$

(通过  $E = A/lc$  单位制计算)

**Notation.** 摩尔吸光系数需要通过实验测得吸光度  $A$  来间接计算

同一物质, 在最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}$  的摩尔吸光系数记为  $\epsilon_{\text{max}}$

**Notation.** 朗伯比尔定律的成立条件:

- 单色光
- 均匀非散射介质
- 吸光物质之间不相互作用

**朗伯比尔定律的偏离**

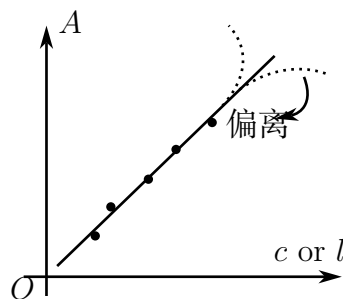


图 11: 朗伯比尔定律偏离

影响:

- 非单色光
- 反射
- 散色光
- 浓度过高 (多聚体)
- 溶质离解
- 缔合
- 互变异构
- ...

### 3.5 紫外可见分光光度计

分为光源、分光吸收池、探测和数据输出，在分光时通过光栅或棱镜得到一束近似的单色光。

**Notation.** 光源需要是连续、有足够强度、稳定的复合光，通过分光器分为不同的波长的光

#### Lecture 5

03.11

##### 光源

常用氢灯、氘灯、钨灯，可以发出连续且较强且稳定的光

##### 单色器

使用棱镜或光栅分光，将符合光分解为单色光

##### 吸收池

可以使用玻璃、石英、高分子材料制作比色皿，用于盛放溶液

##### 检测器

用于检测光的强度并转为电信号

##### 信号处理和显示系统

具有放大功能

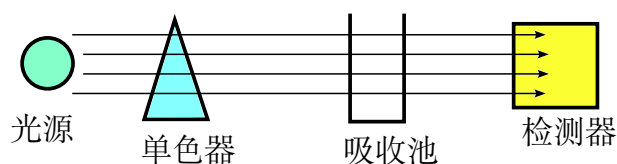


图 12: 紫外可见分光光度计示意图

### 3.6 仪器类型

#### 单波长单光束分光光度计

只使用单光源、一种单色器；优点是简单、廉价；缺点是不能进行全波段扫描，且对单光源和检测器的稳定性有很高要求

### 单波长双光束分光光度计

科研最常用，将单色光在第二部分为两束，一份透过参比池，一份经过吸收池，可以通过对比两个池的光强来相互补充；可以进行全波段扫描，自动记录，可以消除一些不稳定性；缺点是造价较高

### 双波长分光光度计

使用两个单色器得到两种不同波长，交替通过样品池

## 3.7 分光光度计校正

1. 波长校正：测定苯蒸汽的特征吸收峰
2. 交替测定：吸收池内交互加入参比溶液和测定溶液，吸光度差 1%

## 3.8 有机化合物的紫外吸收光谱

### 含孤立助色团和生色团的有机化合物

饱和碳氢键的氢被杂原子取代，具有  $n$  电子，发生  $n \rightarrow \sigma^*$  的跃迁，吸收波长较长。孤立双键有  $\pi \rightarrow \pi^*$  的跃迁，吸收峰一般在 150-180nm 之间，其中醛酮有三个吸收峰（ $\sigma$  键、双键、杂原子），一共可以发生： $n \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $\sigma \rightarrow \sigma^*$  四种跃迁，但是由于  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  能量太大，在紫外可见区，因此一共三个吸收峰

### 共轭烯烃

同一个分子中有两个双键，由两个亚甲基隔开，因此吸收峰位置一致，能量翻倍；如果生成大  $\pi$  键，则  $\pi$  和  $\pi^*$  能级缩小，发生红移；随着共轭体系继续变大，继续红移，化合物逐渐变为有色

### 芳香族

## 3.9 有机物化合物结构分析

- i. 220-800nm 无吸收：脂肪族饱和、胺、无杂原子
- ii. 210-250nm 有吸收：可能含有两个共轭单元
- iii. 260-300nm 强吸收：含有较多共轭单元
- iv. 250-300nm 弱吸收：有羰基
- v. 250-300nm 中等吸收，有振动结构：苯环

### 异构体推定

分为结构异构和顺反异构

## 化合物骨架推定

**Example.** 维生素 B1

### 3.10 定性分析方法

对比两个物质对光的选择性吸收

**Example.** 在一定条件下:  $A \propto c$

#### 定性分析

常用的定性依据:

- $E_{\max}$ : 化合物的特性参数
- 有机化合物的紫外可见吸收光谱: 反映生色团和助色团的特性
- 标准谱图库: 收集了约 46000 种化合物的标准谱图
- $\lambda_{\max}$ : 同上

#### 用于杂质检查

1. 杂质检查: 对比纯物质和杂质物质的吸收图
2. 杂质限量检查:

**Example.** 肾上腺素和肾上腺酮的对比: 肾上腺酮多一个杂原子, 吸光度较高, 规定 310nm 处的吸光度  $A \leq 0.05$

#### 目视比色法

配置标准溶液系列然后直接对比颜色, 方法简便但准确度低

#### 吸光系数法

$$A = \varepsilon bc \implies c = \frac{A}{\varepsilon b}.$$

对照法:

$$\begin{cases} A_1 = \varepsilon bc_1 \\ A_2 = \varepsilon bc_2 \end{cases} \implies \frac{A_1}{A_2} = \frac{c_1}{c_2}.$$

#### 同时测定多组分

### Lecture 6

03.14

第一种: 无干扰, a 的最大吸光度 b 不吸收

第二种: a 干扰 b, b 不干扰 a; 先解出 a

第三种: 相互干扰; 通过计算分光光度法, 利用吸光度的加和性来测定

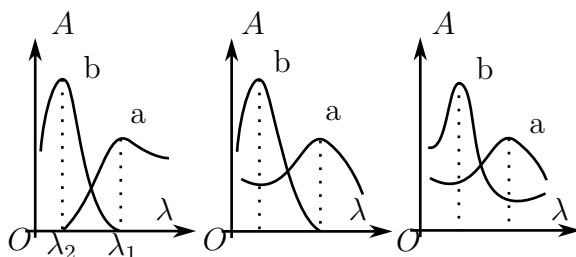


图 13: 混合组分的三种情况

解方程：

$$\begin{cases} A_1^{a+b} = A_1^a + A_1^b \\ A_2^{a+b} = A_2^a + A_2^b \end{cases}$$

第二个方法：等吸收双波长法：在吸收峰两侧选择一对吸光度相等的点，其中一个点落在另一个吸收峰的垂线上：

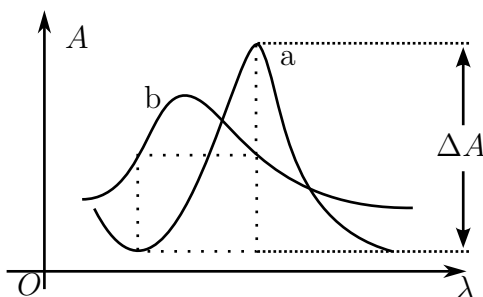


图 14: 等吸收双波长

计算：

$$A_1^b = A_2^b \quad \Delta A = A_2 - A_1 = (A_2^a + A_2^b) - (A_1^a - A_1^b) = A_2^a - A_1^a.$$

## 4 荧光分析法

### 4.1 概述

**Definition.** 发射光谱：处于激发态的原子离子或分子返回基态发出的能量

分子发光：能量以辐射的方式释放

**Notation.** 按激发模式分为：**光致发光、生物发光、化学发光**

光致发光分为**荧光和磷光**，分子荧光分析法通过荧光的位置强度测定物质含量和鉴定

### 4.2 特点

- 灵敏度高：检出限极低，比 UV-vis 还低 3 个数量级



- 选择性好
- 线性范围宽
- 有强荧光的物质不多，应用范围窄，大多用于生物物质

### 4.3 分子荧光的产生

基态原子吸收光能处于激发态 ( $S_1, S_2$ ), 返回基态时通过辐射跃迁和无辐射跃迁释放能量, 如图:

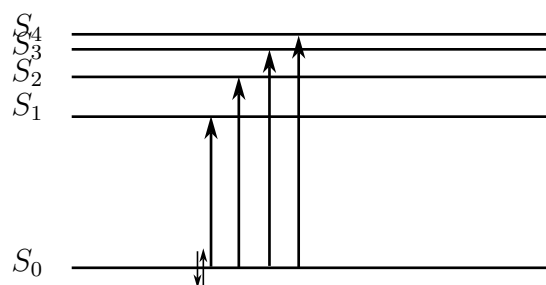


图 15: 基态分子激发态

### 电子能级的多重性

受到激发后, 电子的自旋方向不变, 称为激发单重态, 记为  $S_n$ ; 激发后自旋方向改变, 成为三重态, 称为激发三重态, 记为  $T_n$ , 一般比  $S_n$  的能量低

激发单重态的分子平均寿命短, 三重态的较长。单重态激发到三重态为禁阻跃迁, 进入的几率较小

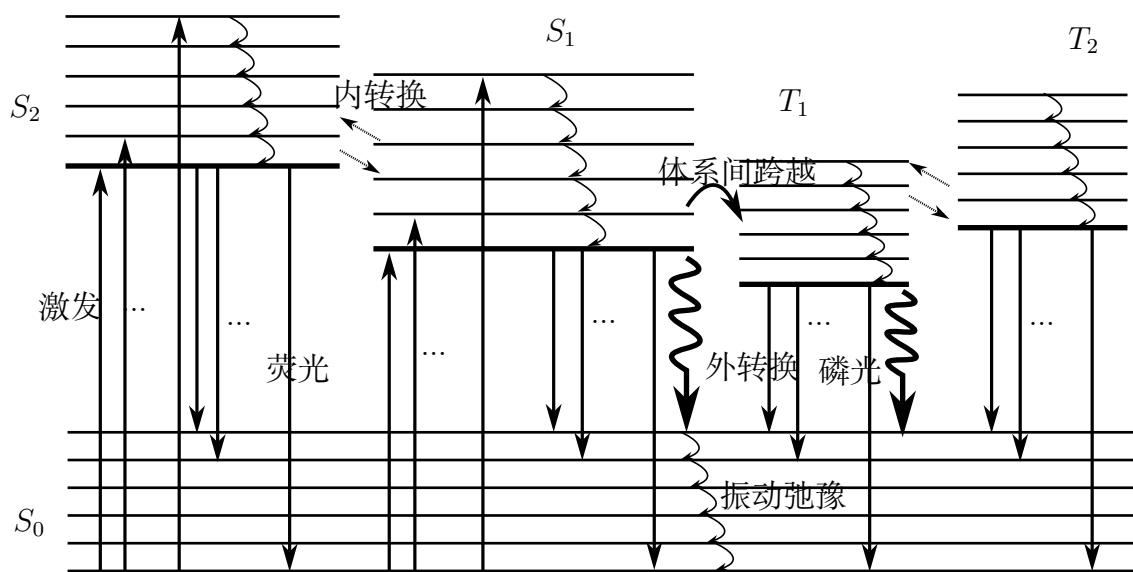


图 16: 振动弛豫、内转换和荧光

## Lecture 7

03.18

**Notation.** 外转换是磷光和荧光的竞争过程，称为荧光的淬灭

荧光得分点：

- 第一激发态
- 荧光波长较激发波长更长
- 荧光的波长单一性（带状光谱）

磷光得分点：

- 先由基态跃迁至  $S_1$ ，经体系间跨越到达  $T_1$
- 第一激发三重态的最低振动能级  $\rightarrow$  基态：发生磷光
- 磷光寿命更长

**Notation.** 长余晖材料：磷光材料

### 4.4 荧光的激发光谱和发射光谱

荧光的激发光谱需要固定激发波长，能够激发最多分子的波长称为**最佳激发波长**，使用  $\lambda_{\text{ex}} - F$  来绘制图像， $F$  为荧光强度。（图17）注意到  $A$  和  $F$  之间有一个位移，称为 Stokes

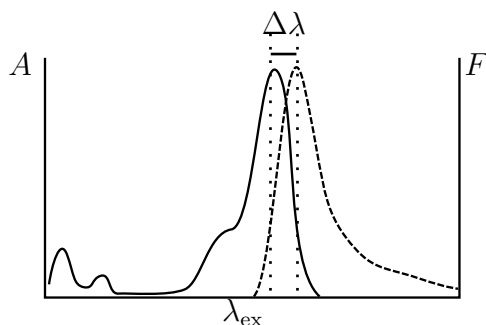


图 17: 线粒体红色荧光探针图像示例

位移，是激发光谱和发射光谱之间的波长差值，产生原因是**振动弛豫和内转换消耗了发射光谱的能量**

在高分辨率的荧光光谱（图18）可以看到每一个能级都有对应的吸收峰和发射峰

### 4.5 荧光效率

## Lecture 8

03.21

荧光强度：

$$F = \varphi_f \times I_a = \varphi_f (I_0 - I_t)$$

其中  $\varphi_f$  为荧光效率， $I_a$  为吸收光强， $I_0$  为激发光强， $I_t$  为透过光强

**Notation.** 当浓度低时， $A \leq 0.05$ ，近似处理为： $F = 2.3\varphi_f I_0 \epsilon l c = Kc$ ，即：

$$F \propto c \quad \epsilon l c \leq 0.05.$$

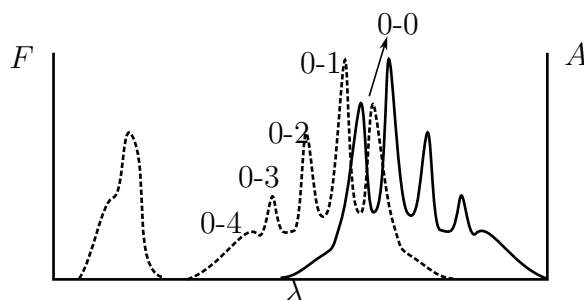


图 18: 高分辨率荧光光谱示例

## 4.6 散射光的影响

**Notation.** 瑞利光: 光子和物质发生弹性碰撞, 不发生能量交换,  $\lambda_{\text{入射}} = \lambda_{\text{散射}}$

**Notation.** 拉曼光: 非弹性碰撞,  $\lambda_{\text{入射}} \neq \lambda_{\text{散射}}$

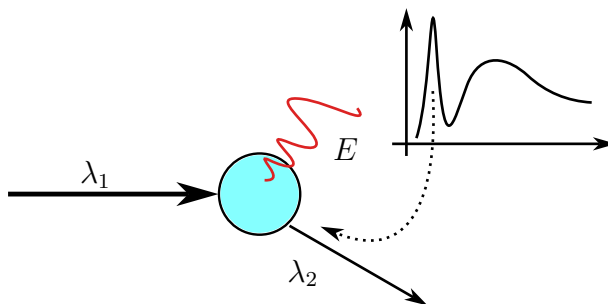


图 19: 拉曼散射

拉曼光对结果干扰较大, 干扰主要来自溶剂, 更换溶剂或选择特定的激发波长可以消除拉曼光干扰

**Example.** 硫酸奎宁在 320nm 和 350nm 下激发, 荧光峰均为 448nm; 在 350nm 下水的拉曼散射为 400nm, 在 320nm 下为 360nm, 如果拉曼散射峰不包括在荧光峰内或相差非常大, 可以忽略; 如果影响比较大造成荧光峰偏移, 需要选择拉曼散射离荧光峰比较远的激发波长

溶剂的拉曼散射波长可以查表得到

## 4.7 定量方法测定荧光

使用标准曲线法:

**Notation.** 配置一系列标准浓度试样测定荧光强度, 绘制  $F - c$  标准曲线, 通过回归求出在  $c_x$  时的荧光强度  $F_x$

使用比较法:

**Notation.** 在线性范围内, 测定标准品和试样的荧光强度比较, 需要使用同一台仪器

## 非荧光物质间接测定

1. 利用化学反应将非荧光物质转为能用于测定的荧光物质
2. 荧光猝灭法

**Notation.** 非荧光物质具有可猝灭某个荧光化合物的荧光的作用时，可以通过：**测定荧光化合物荧光强度的降低来测定非荧光物质的浓度**

**Example.**  $F^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$

## 4.8 荧光分光光度计的结构

光源（通常为汞灯或氙灯）→ 激发单色器（可以选择激发光波长）→ 样品池 → 发射单色器（可以过滤发射光波长）→ 检测器、记录器

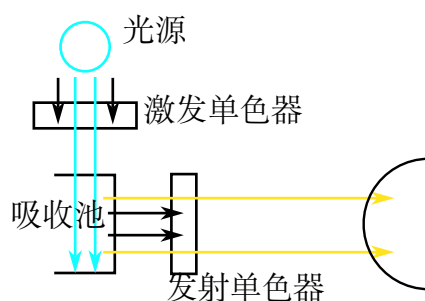


图 20: 荧光分光光度计图示

**Notation.** 提高激发光强可以增大荧光强度，从而**提高测定灵敏度**

## 4.9 时间分辨荧光

镧系元素等的荧光时间较短，可以结合一个有机复合物将能量传递给这些元素

## 4.10 本章重点

1. 图16
2. 荧光量子效率
3. 与分子结构的效应（什么分子的荧光强度大：共轭体系、给电子）‘
4. 环境影响：溶剂极性、pH、温度
5. 拉曼散射

## Lecture 9

03.25

## 5 红外吸收光谱法

**Notation.** 振动能级 + 转动能级跃迁，又称分子振动转动光谱

红外分为 3 个区域, 能量由高到低:

- 近红外区:  $0.76 \sim 2.5\mu\text{m}$
- 中红外区:  $2.5 \sim 25\mu\text{m}$ , 最适合进行红外光谱的定性、定量和结构分析
- 远红外区:  $25\mu\text{m}$  以上

红外吸收光谱一般使用  $T - \lambda$  或  $T - \sigma$  曲线绘制, 常用的  $\sigma \in [400, 4000]\text{cm}^{-1}$

**Notation.** 除了单原子和同核分子 (如 Ne, He,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) 等之外, 几乎所有的化合物在红外光谱区域均有吸收; 除了光学异构体、某些高分子量的高聚物和在分子量只有微小差别的化合物外, **凡是具有结构不同的两个化合物, 红外光谱一定不同**

物质吸收辐射的两个条件:

- 红外辐射的能量与分子的振动能级相同
- 分子振动时, 必须伴随瞬时偶极矩的变化, 即  $\Delta\mu \neq 0$

## 5.1 红外吸收光谱产生过程

当一定  $\lambda$  的光照射分子时, 若分子中某个基团振动频率与其一致, 二者产生共振或**振动偶合**, 此时光的能量通过分子偶极矩变化传递给分子, 使分子的基团吸收能量, 分子跃迁

**Notation.** 常用术语:

**基频峰**  $v = 0$  跃迁到  $v = 1$  时产生的吸收峰

**倍频峰**  $v = 0$  到  $v = 2$  或  $v = 3$  等, 分别称为第二倍频、第三倍频等  
**和频峰、差频峰** 形如  $v_1 + v_2$  的称为和频峰, 反之为差频峰

**泛频峰** 倍频、和频和差频统称为泛频

**Question.** 分子基团的振动是怎么样的? 振动频率取决于什么?

## 5.2 化学键力常数

$$\sigma_{\text{C}\equiv\text{C}} > \sigma_{\text{C}=\text{C}} > \sigma_{\text{C}-\text{C}}.$$

化学键力常数越大, 折合相对原子质量越小, 化学键的振动频率越大, 伸缩振动基频峰的波数越大

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

## 5.3 两类基本振动形式

**伸缩振动**

键长变化、键角不变, 原子沿键轴方向伸缩, 分为对称和反对称两种

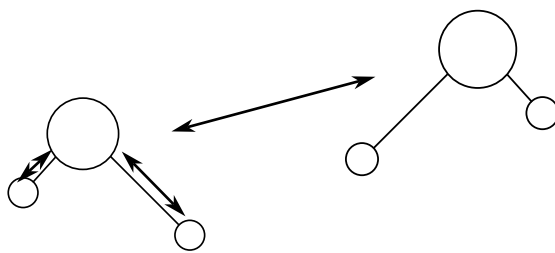


图 21: 反对称伸缩振动

### 变形振动

分为面内和面外，面内的形式有：

- 剪式振动  $\delta$
- 平面摆动振动  $\rho$

面外振动的形势有：

- 非平面摇摆振动  $\omega$
- 扭曲运动  $\tau$

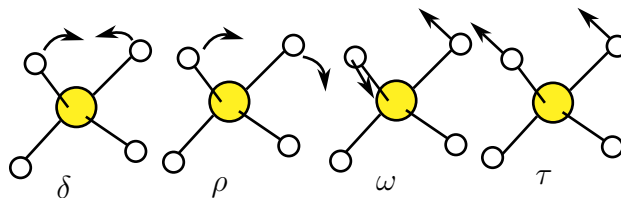


图 22: 变形振动

## 5.4 峰数

**Notation.** 振动自由度  $f$  :

$$f = 3N(\text{运动自由度}) - \text{平动自由度} - \text{转动自由度}.$$

其中线性分子（平动自由度 2, 转动自由度 3）为：

$$f = 3N - 5.$$

非线性分子（平动自由度 3, 转动自由度 3）：

$$f = 3N - 6.$$

**Example.** 水分子是非线性分子,  $f = 3N - 6 = 3$ , 说明水分子有 3 种基本的振动形式; 而二氧化碳为线性分子,  $f = 3N - 4 = 4$ , 但是二氧化碳的吸收峰一般只能看到 2 个峰

某些振动无法看到的原因:

- 峰的简并, 仪器分辨率不足无法观测到, 如  $\beta_{C=O} \approx \gamma_{C=O} \approx 666\text{cm}^{-1}$
- 非红外活性振动, 如  $\nu_{C=O}^s = 1340\text{cm}^{-1}$

**Notation.** Fermi 共振: 某一个振动的基频和另一个振动的倍频或和频接近时, 由于相互作用而在该基频峰附近出现两个吸收带

**Notation.** 振动偶合: 两个化学键的振动频率相等或接近时, 基频吸收峰分裂为两个频率相差较大的吸收峰

**Example.** 酸酐在羰基的吸收峰出现两个吸收峰, 并且  $\Delta\sigma \approx 60\text{cm}^{-1}$

## Lecture 10

03.28

### 5.5 峰位

对应振动的能量:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

一般情况下: 不对称伸缩 > 对称伸缩 > 弯曲伸缩

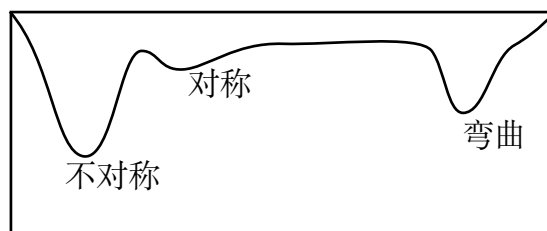


图 23: 水分子

**Example.**

### 5.6 峰强

瞬间偶极矩变化大, 吸收峰强

**Example.** 有杂原子的时候偶极矩变化大, 吸收强

跃迁几率越大, 吸收峰越强

**Example.** 对比:  $\nu_{C=O} : 1745\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C} : 1650\text{cm}^{-1}$ :  $\Delta\mu$  越大, 峰强越大

对比  $\nu_{C=O} (0 \rightarrow 1) : 1745\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} (0 \rightarrow 2) : 3490\text{cm}^{-1}$ : 跃迁几率越大, 峰强越大

**Notation.** 振动形式:

- 反对称伸缩 > 对称伸缩
- 伸缩 > 面内弯曲

**Example.** 二氧化碳: 对称伸缩振动由于偶极矩为 0, 没有红外活性; 弯曲振动发生简并:

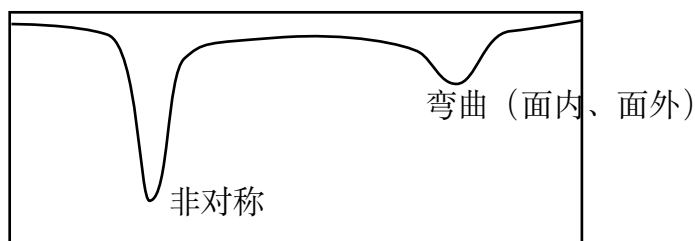


图 24: 二氧化碳红外吸收

## 5.7 红外光谱的特征性

**Example.**      •  $2800 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ : 甲基特征峰

- $1600 \sim 1850\text{cm}^{-1}$ : 羰基特征峰

根据振动形式分为 4 个区:

- $4000 \sim 2500$ : 与氢相关伸缩振动区 (X-H)
- $2500 \sim 2000$ : 三键、累计双键伸缩振动区
- $2000 \sim 1500$ : 双键伸缩振动区
- $1500 \sim 400$ : X-Y 伸缩振动和 X-H 变形振动区

一般把  $4000 \sim 1300$  称为**特征区**,  $1300 \sim 400$  称为**指纹区**: 特征区用于确定化合物有哪些基团并确定化合物的类别, 吸收峰稀疏, 易于辨认; 指纹区吸收峰密集、多变且复杂, 用于判断化合物的细微结构

**Notation.** 诱导效应 (I 效应): 取代基具有不同的电负性, 通过静电诱导作用引起分子中电子分布的变化, 改变键力常数  $k$ , 使基团的特征频率发生位移

## Lecture 11

04.01

## 5.8 影响红外光谱的因素

- 诱导效应: 朝高波数移动
- 共轭效应: 电负性越大的共轭效应越强, 朝低波数移动
- 氢键效应: 电子云密度平均化, 形成氢键基团的伸缩振动频率降低, 峰变宽, 强度增加
- 振动偶合: 一个键的振动通过公共原子是另一个键的长度发生变化
- Fermi 振动



- 空间位阻效应：取代基使得共轭体系受阻，频率往高频移动
- 互变异构效应：如烯醇式互变异构产生共轭
- 环张力效应：环状化合物的吸收频率高于同碳的链状化合物，环元素减少环张力增加，环外双键增强，频率增加；环内双键相反

## 5.9 红外吸收光谱的应用

主要观察：**峰的位置、数目、吸收强度**，可以用于鉴定结构组成，确定化学基团

**Notation.** 吸收谱带的吸收强度和分子组成或化学基团的含量有关

纵坐标为百分透射率  $T\%$ ，横坐标使用波数  $\sigma (\text{cm}^{-1})$

### 一般原则

- 峰位
- 峰强
- 峰型

## Lecture 12

04.08

## 6 原子吸收分光光度法

基于气态的基态原子外层电子对特定谱线的吸收来测定被测元素含量的分析方法

**Notation.** 定量方法：朗伯比尔定律

### 6.1 原子光谱谱线变宽的因素

- 自然宽度  $\Delta\nu_N$
- 多普勒变宽  $\Delta\nu_D$
- 压力变宽：
  - 劳伦兹变宽  $\Delta\nu_L$ ：待测原子和非同种粒子碰撞
  - 赫鲁兹马克变宽  $\Delta\nu_R$ ：待测原子和同种粒子碰撞
- 自吸变宽：光源空心阴极灯发射的共振线被灯内同种基态原子吸收称为自吸现象
- 场致变宽：电场和磁场的印象

劳伦兹变宽：

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

## 6.2 原子吸收与原子浓度的关系

**Notation.** 积分吸收：钨丝灯光源和氘灯经分光后光谱通带为 0.2 nm，但是原子吸收线半宽度仅为  $10^{-3}\text{nm}$ ，仅为总入射光的 0.5%

$$\int K_p dv = KV_\theta.$$

## Lecture 13

04.15

## 6.3 原子吸收分光光度计光源

**Notation.** 作用：提供待测元素的特征光谱

满足以下需求：

- 发射锐线
- 发射待测元素的共振线
- 辐射光强度大、稳定性好
- 寿命长

**Example.** 空心阴极灯：由阳极钨棒和空心管圆筒形阴极构成，内部充入惰性气体。

空心阴极灯原理：

- 当施加电压后，空心阴极内壁的电子将流向阳极，与充入的惰性气体碰撞电离，产生正电荷
- 在电场作用下，正电荷向阴极内壁轰击，使阴极内壁的金属原子溅射
- 溅射出来的金属原子再与惰性气体、电子、离子碰撞而激发
- 激发原子返回基态产生特定波长的光

## 6.4 原子化器

将试样中的待测原子转为原子蒸汽，分为：

- 火焰原子化器
- 石墨炉原子化器
- 其他原子化器

**Notation.** 火焰原子化器：由三部分组成

- 雾化器：吸入试样溶液并雾化
- 雾化室：除去大雾滴，使燃气与助燃气体充分混合
- 燃烧器：使上述物质燃烧产生火焰，使试样转为基态原子

火焰的选择：

- 尽量低温

- 常用空气-乙炔混合火焰（最高温度 2600K），可以测定 35 种元素

见书 P<sub>226</sub> 表 14-2（完整火焰温度表）

**Notation.** 石墨炉原子化器：通过电磁高温使原子转为基态原子

优点：温度高、可控、原子化效率高、绝对灵敏度高

缺点：精密度差、记忆效应严重（上一次测定没洗干净），测定速度慢

**Notation.** 石墨炉原子化器适用于：难挥发物质

## 6.5 灵敏度、特征浓度、检出限

**Notation.** 灵敏度：

$$S = \frac{dA}{dc} \quad S = \frac{dA}{dm}.$$

特征浓度：

$$C_0 = \frac{C_X \times 0.0044}{A} (\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}/1\%).$$

## Lecture 14

04.18

**Notation.** 在石墨炉原子化中，使用特征质量表示：

$$m_0 = m_x \times \frac{0.0044}{A} = C_x \times V_x \times \frac{0.0044}{A}.$$

**特征浓度或特征质量越小，方法越灵敏**

**Notation.** 检出限 (LOD)：在给定的条件下和某一置信度下，可被检测出的最小浓度或最小质量

$$D_c = \frac{c_x}{A} \cdot 3\sigma$$

$$D_m = \frac{m_x}{A} \cdot 3\sigma = \frac{c_x v_x}{A} \cdot 3\sigma.$$

## 7 核磁共振波谱法

**Definition.** 核磁共振：在外磁场的作用下，具有磁矩的原子核存在不同能级，当用一定频率的射频照射分子时，会引起原子核自旋能级的跃迁，产生核磁共振

核磁共振波谱提供化学位移、耦合常数、信号强度比等数据

**Notation.** <sup>13</sup>C 的天然丰度较低，样本中的 C 中 <sup>13</sup>C 含量不到 1%

**Notation.** <sup>13</sup>C-NMR 用于判断分子中的碳原子数、基团和不同种类的碳原子，常常与 <sup>1</sup>H-NMR 配合使用

## 7.1 核磁共振波谱法基本原理

### 1. 自旋:

**Notation.** 质量数和电荷数都是偶数的和为偶-偶核, **自旋量子数为 0**, 因此在磁场中核磁矩为 0, 不产生 NMR 信号

**Example.**  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{16}_8\text{O}$

**Notation.** 偶-奇核: 质量数为偶数, 电荷数为奇数;  $I = 1, 2, 3 \dots$ , 可以将原子核的核电分布看作一个椭圆体, 有自旋现象

**Notation.** 奇-奇核: 质量数为奇数, 电荷数可以为奇数, 也可以为偶数

$$I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots (\text{半整数}) .$$

一般研究  $I = \frac{1}{2}$ , 如  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  等

**Notation.** 核磁矩  $\mu$ : 原子核有自旋现象, 因此有自旋角动量  $P$ :

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

其中  $h$  为普朗克常数, 因此自旋量子数  $I \neq 0$  的都有自旋角动量  
核磁矩的方向服从**右手法则**:

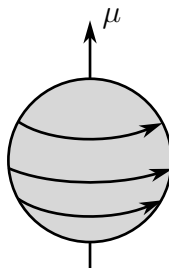


图 25: 核磁矩右手法则

**Notation.** 如果将原子核置于磁场中, 核磁矩可以有不同排列, 共  $2I + 1$  个取向; 以磁量子数  $m$  来表示每一种取向, 则:

$$m = I, I - 1, I - 2, \dots, -I + 1, -I.$$

**Example.** 当  $I = \frac{1}{2}$  时: 共有 2 个取向, 即:  $m = I, I - 1 = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ , 如图:

**Notation.** 核磁矩在磁场  $Z$  轴方向的分量取决于角动量在  $Z$  轴上的分量:

$$P_Z = \frac{h}{2\pi m} \quad \mu = \gamma P.$$

带入得到:

$$\mu_Z = \frac{h\gamma}{2\pi m}.$$

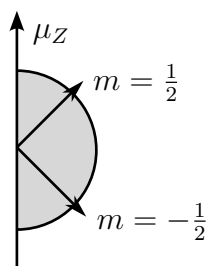


图 26: 氢原子核磁矩取向

核磁矩的能量:

$$E = -\mu_z H_0 = -m\gamma \frac{h}{2\pi} H_0.$$

其中  $m$  为取向, 不同取向的核能级不同, 取向越低, 能量越高, 带入常用的  $m = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ :

$$E_{-\frac{1}{2}} = -\left(-\frac{1}{2}\right) \gamma \frac{h}{2\pi} H_0$$

$$E_{\frac{1}{2}} = -\left(\frac{1}{2}\right) \gamma \frac{h}{2\pi}.$$

计算二者的能级差:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{h\gamma}{2\pi} H_0.$$

即二者的能级差随  $H_0$  增大而增大, 这个现象称为**能级分裂**

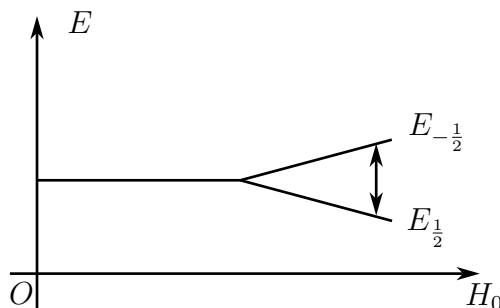


图 27: 能级分裂示意图

**Notation.** 进动频率  $\nu$ : 和磁场  $H_0$ 、磁旋比  $\gamma$  相关, 使用 Larmor 方程:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0.$$

共振吸收:  $\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 = \Delta E$ , 需要满足  $\nu_0 = \nu$  才能实现共振吸收

**Example.** 对  $^1H$  在  $H_0 = 1.4092T$  的磁场中, 进动频率为 60MHz, 因此吸收  $\nu_0 = 60\text{MHz}$

**Notation.** 量子力学**选律**决定只有  $\Delta m = \pm 1$  的能级跃迁才能发生。

**Notation.** 自旋弛豫: 基态核数  $n_-$  与激发态核数  $n_+$  的比例服从 Boltzmann 分布:

$$\frac{n_-}{n_+} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{r h H_0}{2\pi k T}}.$$

带入  $m = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  计算得到:

$$\frac{n_{-\frac{1}{2}}}{n_{\frac{1}{2}}} \approx 0.9999.$$

**Notation.** 在理论上, 在不断施加磁场时, 不断产生高能级, 没有低能级原子后不再产生信号, 称为**饱和**; 在实际上由于弛豫, 会不断产生新的低能级原子, 共振信号不会消失

## Lecture 15

04.22

两种弛豫是 NMR 信号维持的要素:

- 自旋-晶格弛豫
- 自旋-自旋弛豫

### 自旋-晶格弛豫

处于高能态的核自旋体系将能量传递给**周围环境**, 又称**纵向弛豫**

**Notation.** 半衰期用  $T_1$  表示, 液体的  $T_1$  一般较短, 固体的  $T_1$  通常较长

### 自旋-自旋弛豫

处于高能态的核自旋体系将能量传递给**邻近低能态同类磁性核**, 又称**横向弛豫**

**Notation.** 半衰期用  $T_2$  表示, 一般气体和液体试样的  $T_2 \approx 1\text{s}$ , 固体试样  $T_2 \approx 10^{-4} \sim 10^{-5}$

## 7.2 核磁共振仪

分类:

- 连续波核磁共振仪
- 脉冲傅里叶变换共振仪

**Notation.** 连续波核磁共振仪: 有磁铁、射频发生器、射频接收器、扫场线圈, 样品管使用 Helmholtz 线圈来制作扫场线圈, 可以通过直流电的强度来调整磁场的强度

固定照射频率、改变磁场强度的称为**扫场**; 固定磁场强度, 改变照射频率的称为**扫频**

**Notation.** 脉冲傅里叶变换共振仪: 用一个强的射频, 以脉冲方式使系统偏离平衡, 系统在弛豫时会释放信号, 幅度随时间衰减, 称为**自由感应衰减信号**或 FID, 再通过傅里叶变换转为频谱图

## 7.3 溶剂和试样测定

主要考虑:

- 试样溶解度
- 是否产生干扰信号

**Example.** 氢谱常用氘代试剂

## 7.4 化学位移

根据  $\nu_0 = \nu$  :  $^1\text{H}$  在 1.4092T 时只吸收 60MHz 的电磁波, 但是实验发现不同化学环境的氢核所吸收的频率有差异, 数量级在 10ppm 下

### 屏蔽效应

原子核感受到的磁场强度比实际施加的磁场更低, 原因是核外电子绕核旋转产生与磁场方向相反的感应磁场, 抵消一部分磁场

由于屏蔽作用, 实际受到的场强:

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

称  $\sigma$  为屏蔽常数, 带回计算进动频率:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) H_0.$$

使用扫频时, NMR 信号出现在低频区; 使用扫场时, NMR 信号出现在高频区, 即: **右端为高场低频、左端为低场高频**

**Notation.** 由于屏蔽效应的存在, 不同化学环境的氢核的共振频率不同, 称这种现象为**化学位移**  $\delta$ , 一般定义四甲基硅烷的氢原子的化学位移为参考

扫场:

$$\delta = \frac{H_{\text{标准}} - H_{\text{样品}}}{H_{\text{标准}}} \times 10^6 (\text{ppm}).$$

扫频:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准}}}{\nu_{\text{标准}}} \times 10^6 (\text{ppm}).$$

## 7.5 化学位移的影响因素

- 局部屏蔽效应
- 溶剂效应
- 去屏蔽效应
- 电负性: 越大, 化学位移越大

## Lecture 16

04.29

## 7.6 耦合常数

**Definition.** 偶合裂分: 由于相邻磁性核 (如  $^1\text{H}$ ) 之间的自旋-自旋耦合 ( $J$  耦合), 导致单个核的信号峰分裂成多重峰

**Example.** 裂分规律由相邻等价质子的数量决定

- 相邻有 1 个质子 ( $n = 1$ )  $\rightarrow$  二重峰 (doublet, d)

- 相邻有 2 个等价质子 ( $n = 2$ )  $\rightarrow$  三重峰 (triplet, t)
- 无相邻质子 ( $n = 0$ )  $\rightarrow$  单峰 (singlet, s)。

**Definition.** 化学等价: 有相同化学环境的核具有相同的化学位移, 称为一组化学等价核

**Definition.** 磁等价核: 分子中一组化学等价核与分子中其他任何一个核都有相同强弱的偶合, 称为一组磁等价核

如何判断磁等价:

- 在对称分子中, 处于完全对称位置的氢是磁等价
- 若分子内部基团的相对旋转速度大于仪器的响应速度, 则磁不等价体现为磁等价

## Lecture 17

05.06

# 8 质谱法

**Notation.** 结构分析四大谱系: NMR, IR, MS, UV

## 8.1 质谱定义

使用高速电子流击碎样品, 通过带电粒子在磁场中的运动来控制不同碎片的运动距离

**Notation.** 质谱是物理分析法, 通过与 GC 和 HPLC 混用可以测定复杂的混合物组成

**Notation.** 质谱是唯一可以给出分子量并确定分子式的分析方法

质谱的应用范围广 (有机/无机), 灵敏度高 (常用量约 1mg), 分析速度快 (最快千分之一秒), 可以实现色谱-质谱共线联用

## 8.2 质谱测定过程

进样  $\rightarrow$  离子化  $\rightarrow$  质量分析器  $\rightarrow$  检测器  $\rightarrow$  输出

### 8.2.1 真空系统

包含样品导入系统、离子源、质量分析器、检测器, 真空度需要尽量高, 否则会导致氧气烧坏离子源的灯丝、高压放电等

### 8.2.2 样品导入系统

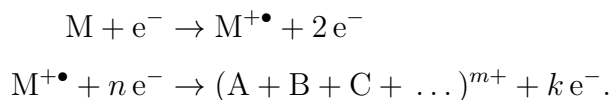
在不降低真空度的条件下将样品导入到离子源中



### 8.2.3 电离源

有硬电离和软电离两种，作用是使样品转为离子

3.1. 电子轰击源：产生电子流将试样轰击，失去电子并断开化学键变为离子碎片：

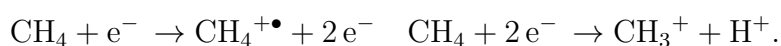


可以通过调节电子的能量来控制电离的强度，一般使用 70eV

**Notation.** EI（电子轰击）源会生成大量碎片离子，不适合难挥发、热不稳定的化合物

3.2. 在样品被轰击之前使用**高压反应气**稀释，称为 CI 源

**Example.** 反应气分子受到轰击：



轰击后的离子可以两两反应，反应后的离子与样品反应生成准分子离子，其中会生成  $M + 1$  的碎片离子

3.3. 快原子轰击源 FAB：使用快速氦离子和热的氦原子交换电荷生成快速氦原子，通过氦气快原子轰击样品使其失去电子

**Notation.** FAB 是一种软电离方法，适用于热不稳定、大分子量、强极性分子、生物分子、配合物等的分析

3.4. 基质辅助激光解析电离源 MALDI：利用脉冲式激光照射样品使其电离

### 8.2.4 质量分析器

将离子按照质核比  $m/z$  分开

**Notation.** 质量分析器的类型：

- 磁质量分析器
- 四级杆质量分析器
- 飞行时间质量分析器
- ...

4.1. 磁质量分析器：最简单的分析器，如图所示

**Notation.** 易得：

$$m/z = \frac{H^2 R^2}{2V} \Rightarrow R = \frac{1.41}{H} \times \sqrt{\frac{mV}{z}}.$$

当  $H, V$  一定时，离子的质荷比越大，偏移（离子色散）越大

4.2. 双聚焦质量分析器：通过先加一个电场来加速离子，达到了能量和方向上的聚焦，分辨率极高但价格昂贵

4.3. 四极杆质量分析器 QMF：有四根平行的金属管，加速离子通过四极杆中间的小孔，不符合要求  $m/z$  的离子撞击到四极杆而被滤除

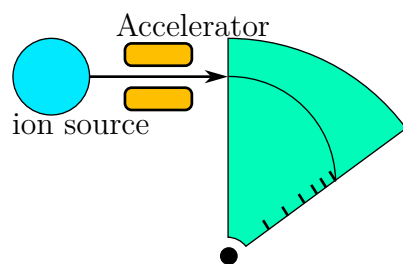


图 28: 磁质量分析器

## Lecture 18

05.09

**Notation.** 经过 QMF 的离子呈螺旋线前进

4.4. 飞行时间质量分析器 TOF: 使用电压加速带电粒子, 通过公式:

$$\frac{1}{2}mv^2 = zU.$$

计算飞行速度和飞行时间:

$$v = \sqrt{\frac{2Uze}{m}} \quad t = \frac{L}{v}.$$

一般来说, 质荷比  $m/z$  越大, 飞行时间越长

**Notation.** 不同质荷比的离子到达终点的时间差:

$$\Delta t = L \frac{\sqrt{(m/z)_1} - \sqrt{(m/z)_2}}{\sqrt{2U}}.$$

4.5. 离子阱, 原理类似 QMF, 使用环形电极来加速离子, 使目标离子进入特定轨道, 其他离子撞击环电极

### 8.2.5 检测系统

常用的有法拉第杯、电子倍增管、微通道板、闪烁计数器; 作用为接受质量分析器的离子并计数, 转换为质谱图

## 8.3 质谱仪主要性能指标

- i. 质量范围:  $\Delta(m/z)$
- ii. 分辨率: 如果两个相等强度的峰强度重合的部分不大于 10%, 就认为可以分辨这两个质量数
- iii. 灵敏度: 仪器出峰的强度和所用样品之间的关系

**Definition.**

$$1\text{amu} = 1.66053906660 \times 10^{-27}\text{kg}.$$

即  $^{12}\text{C}$  质量的  $1/12$

**Notation.** 四极杆质谱仪的质量范围一般在 10-1000amu，磁质谱仪一般为 1-10000amu，飞行时间质谱仪无上限

**Notation.** 仪器的分辨率：

$$R = \frac{m_1}{m_2 - m_1} = \frac{m_1}{\Delta m}.$$

其中  $m_1 < m_2$

当  $R > 1000$  时称为高分辨率

**Example.**  $(m/z)_{\text{N}_2^+} = 28.0061, (m/z)_{\text{CO}^+} = 27.9949$ ，如果要区分这两种离子，需要分辨率达到：

$$R > \frac{27.9949}{28.0061 - 27.9949} = 2499.545.$$

**Notation.** 飞行时间质谱要求提供半峰分辨率

**Notation.** 灵敏度一般定义为：一定分辨率下产生一定信噪比 S/N 所需的进样量

## 8.4 质谱的表示

以质荷比  $m/z$  为横坐标，相对强度为纵坐标，将最强的峰定为基峰，强度定义为 100%；其他的离子通过基峰的含量占比表示 图中的组成：

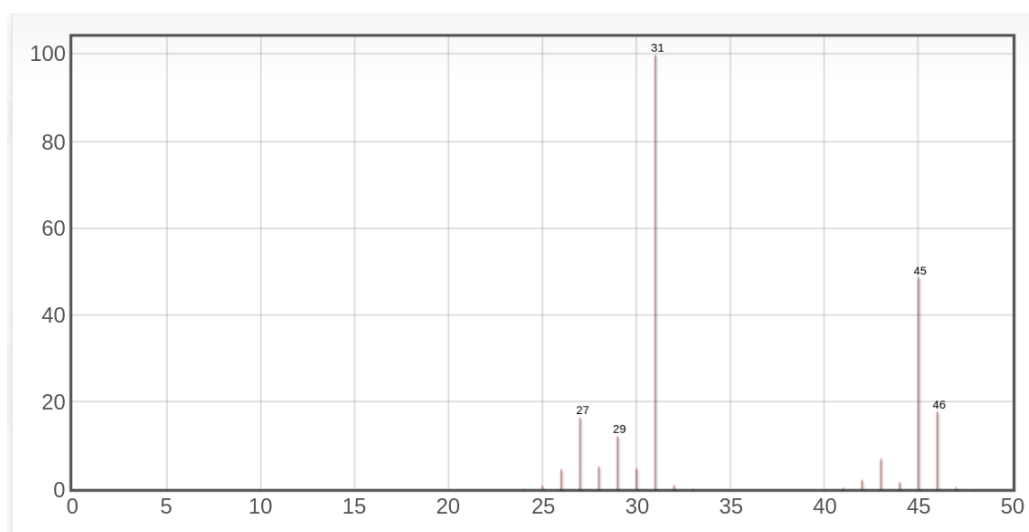
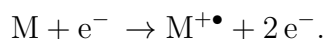


图 29: 乙醇质谱图，图片来源：上海有机所专业数据库

### 分子离子



分子离子的  $z = 1, m/z = m$ ，即最大质荷比的位置即为该分子的分子量

## 碎片离子

分子离子裂解为初级碎片离子，初级碎片离子继续裂解或重排为次级碎片离子

**Example.** 对于丙酮  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ ，其分子离子为  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O}^+)\text{CH}_3$ ,  $m/z = 58$ ，第一次裂解为  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{O}^+$ ,  $m/z = 43$ ，第二次裂解为  $\text{CH}_3^+$ ,  $m/z = 15$

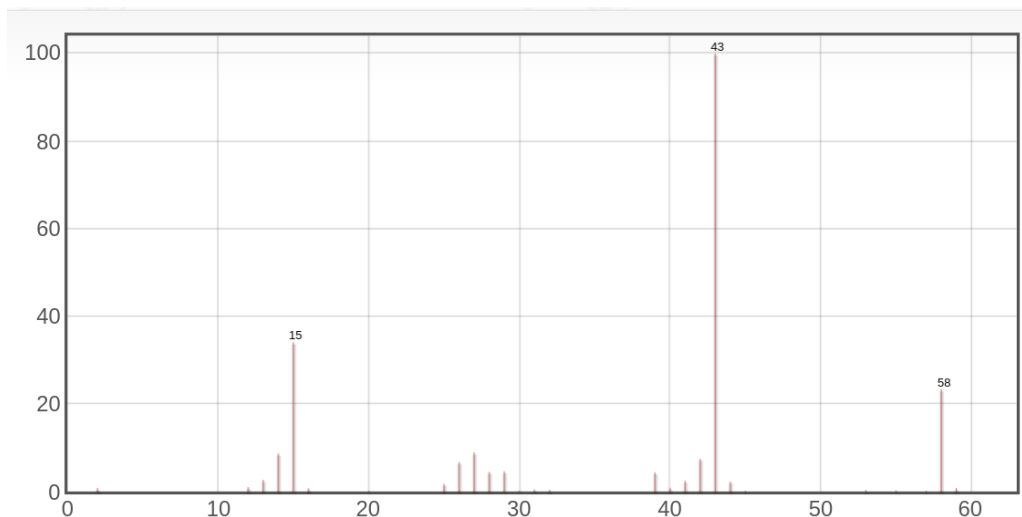


图 30: 丙酮质谱图

## 亚稳离子

在飞行过程中失去了一部分中性碎片的质量，有一部分能量被带走，此时的离子的质量小，能量低，不稳定，用  $m^*$  表示

**Notation.** 一般  $m^*$  的质荷比不是整数

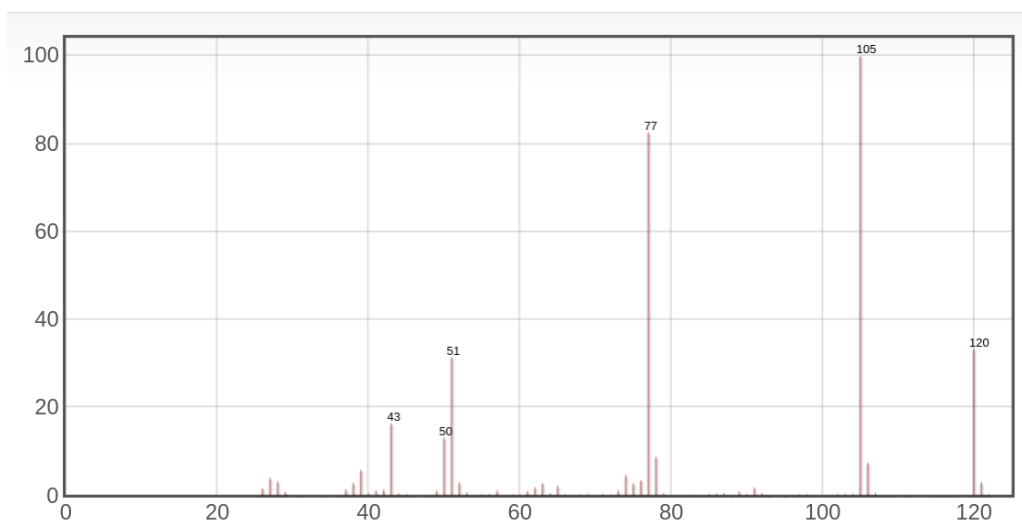


图 31: 苯乙酮质谱图

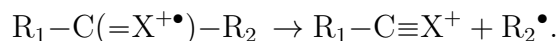
## 同位素离子

在质谱图上体现为  $M + 1$ ,  $M + 2$  的峰, 原因为不同的同位素质量数相差 1 到 2

**Notation.** 阳离子的裂解: 单纯开裂和重排开裂, 失去电子的难易程度:  $n > \pi > \sigma$

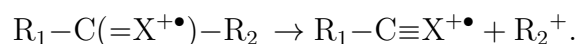
均裂: 成键电子被每个碎片各拿一个

**Example.** 含双键的化合物  $\sigma$  均裂:



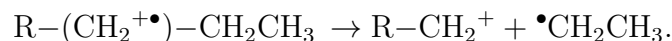
异裂: 两个成键电子都属于某一个碎片

**Example.** 如果  $R_1 > R_2$ , 遵循最大烷基丢失原则:



半异裂: 已经离子化的  $\sigma$  键中仅存的一个电子转移到另一个碎片上

**Example.** 游离的烷基发生半异裂:



**Notation.**  $\alpha$  裂解: 分子中含有  $C-X$  或  $C=X$ , 其中  $X$  可以是 C, O, S, Cl 等, 这个键旁边的键称为  $\alpha$  键, 断裂后, 两个原子的电子可以形成新的双键/三键, 称为  $\alpha$  裂解

苄基断裂: 经过  $\alpha$  裂解后再重排为稳定的苄基基团, 该基团一般会整个谱图中的最强峰 ( $m/z = 91$ , 图32)

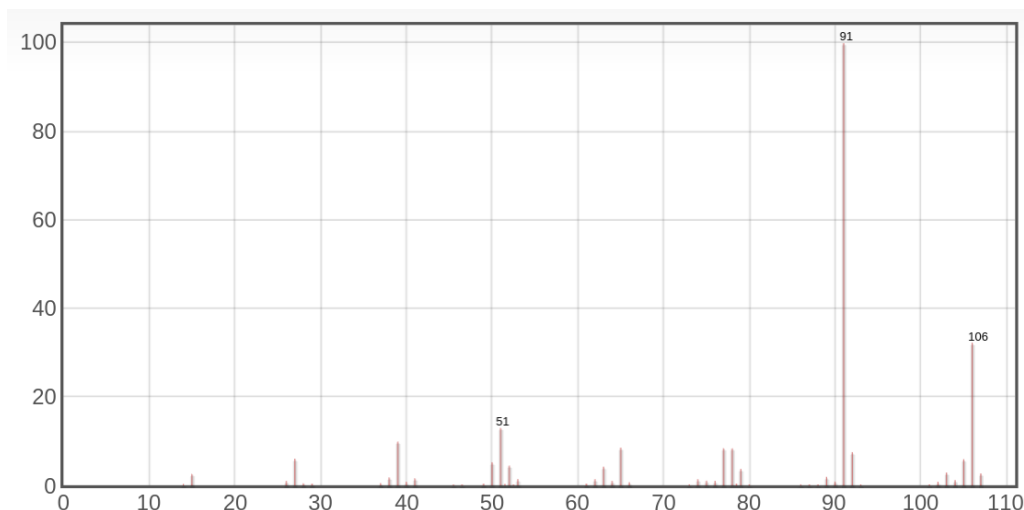


图 32: 乙苯质谱图

同理, 烯丙基的裂解会产生一个  $m/z = 41$  的基峰 (图33)

**Notation.** 重排开裂: 分为麦氏重排和狄尔斯阿尔德重排

麦氏重排: 含有  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $C=S$ ,  $C=C$ , 通过一个六元环体系将  $\gamma$ -H 原子转移到 X 原子上, 同时发生  $\beta$  键断裂

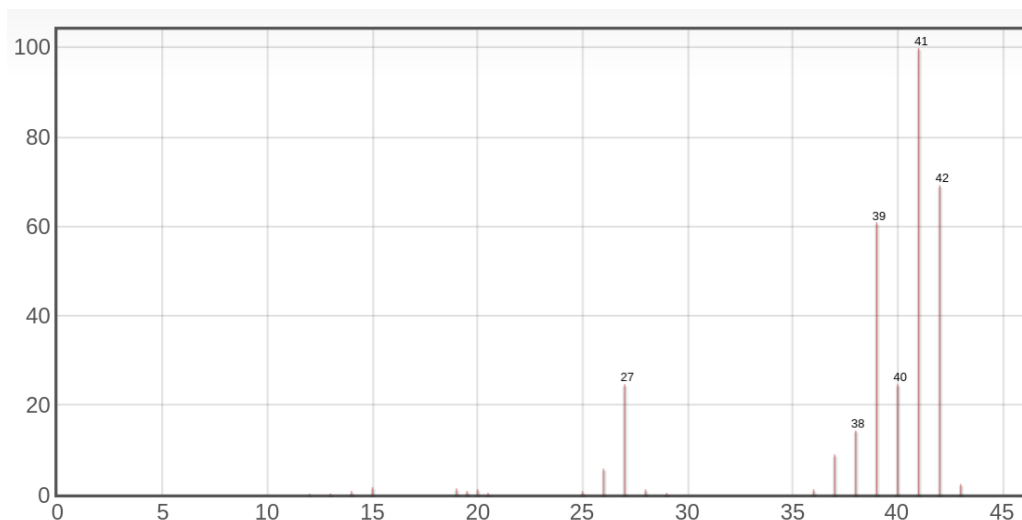


图 33: 丙烯质谱图

## Lecture 19

05.13

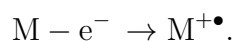
**Notation.** 逆狄尔斯-阿尔德重排: 不饱和环的开裂

**Example.** 环己烯开裂后生成两种稳定离子: 丁二烯正离子 (更稳定) 和乙烯正离子

### 8.5 质谱分析法

### 8.6 分子式测定

**Notation.** 识别分子离子峰: 一般位于质谱最右侧, 即:



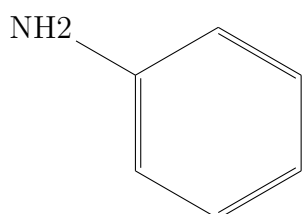
但不一定是 (所有的分子离子都被击碎)

如何鉴别是不是: 首先找质谱中质量数最大的峰, 且应该有合理的质量丢失 (1-3 个 H 原子, 1 个碳原子), 即**比分子离子峰小 4-14 和 20-25 质量单位处不应该有分子离子峰**

综上需要考虑以下几点:

- 比分子离子峰小 4-14 和 20-25 质量单位处不应该有分子离子峰
- 必须符合氮律: 如果含偶数个氮或不含氮, 其  $m/z$  必为偶数, 否则必为奇数
- 有机化合物分子离子峰的稳定性: 芳香环 > 共轭多烯 > 烯 > 脂环化合物 > 直链烷烃 > 醚 > 酯 > 胺 > 酸 > 醇 > 高度支链烷烃

**Example.** 苯胺的分子量: 93



在测得  $M + 1, M + 2$  后, 可以通过查拜诺表来确定分子式; 由于 Beynon 表中不包含 S, Cl, Br 等元素, 如果存在卤素和硫等杂原子,  $M + 1$  和  $M + 2$  需要去除掉其相对强度后再查询

- $M + 2$  的峰含量在 4.4% 以下: 不含 S, Cl, Br
- $M + 2 / M \approx 32$ : 含有 Cl
- $M + 2 / M \approx 96$ : 含有 Br
- $M + 2 / M \approx 4.4$ : 含有 S

$M + 1$  相对强度:

- S: 0.8
- Cl, Br: 几乎没有