



全国普通高等中医药院校药学类专业“十三五”规划教材
(第二轮规划教材)

供药学类、中药学类、制药工程及相关专业使用

仪器分析

(第2版)

主编◎容蓉 邓赞



中国健康传媒集团
中国医药科技出版社



医药学堂
WWW.YIYAOXT.COM



全国普通高等中医药院校药学类专业“十三五”规划教材 (第二轮规划教材)

分析化学(第2版)
分析化学实验(第2版)
生物化学(第2版)
天然药物化学(第2版)
天然药物化学实验(第2版)
无机化学(第2版)
无机化学实验(第2版)
无机化学学习指导(第2版)
物理化学(第2版)
物理化学实验(第2版)
药剂学(第2版)
药剂学实验(第2版)
药理学(第2版)
药理学实验(第2版)
药理学思维导图与学习指导
药事管理学(第2版)
药物分析(第2版)
药物分析实验(第2版)
药物化学(第2版)
药物化学实验(第2版)
药用植物学(第2版)
▶ 仪器分析(第2版)
有机化学(第2版)
有机化学实验(第2版)

有机化学学习指导(第2版)
制药工程原理与设备(第2版)
中药分析学(第2版)
中药分析学实验(第2版)
中药化学(第2版)
中药化学实验(第2版)
中药鉴定学(第2版)
中药鉴定学实验(第2版)
中药炮制学(第2版)
中药炮制学实验(第2版)
中药商品学(第2版)
中药学(第2版)
中药药剂学(第2版)
中药药剂学实验(第2版)
中药药理学(第2版)
中药资源学(第2版)
生药学
中药栽培养殖学
中药传统技能
制药工程实训
中药商品学实验实训
理化基本技能训练
实验室管理与安全



医药学堂
WWW.YIYAOXT.COM

刮开涂层 获取图书激活码

获取图书免费增值服务的步骤说明:

1. 登陆医药学堂网站< <http://www.yiyaoxt.com> >或下载医药学堂客户端。
2. 注册用户, 登录后输入激活码激活, 免费阅读数字教材、配套数字资源。
3. 使用微信或客户端“扫一扫”功能, 扫描书中二维码即可快速阅读数字资源。

尽享医科新资讯 开启微悦读时代



医药科技官方网站



医药科技官方微信



官方天猫旗舰店

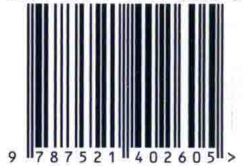


官方京东旗舰店



上架建议
本科药学教材

ISBN 978-7-5214-0260-5



定价: 46.00元

责任编辑\刘丽英 封面设计\学雅阁书装

全国普通高等中医药院校药学类专业“十三五”规划教材（第二轮规划教材）

仪器分析

（第2版）

（供药学类、中药学类、制药工程及相关专业使用）

主 编 容 蓉 邓 贇

副 主 编 吕青涛 邓海山 卞金辉

编 者 （以姓氏笔画为序）

卞金辉（成都中医药大学）

邓 贇（成都中医药大学）

邓海山（南京中医药大学）

吕青涛（山东中医药大学）

刘慧琼（广东药科大学）

吴 良（海南医学院）

张 慧（山东中医药大学）

张国英（山东中医药大学）

张春丽（河南大学）

陈 丽（福建中医药大学）

容 蓉（山东中医药大学）

谢彩侠（河南中医药大学）

廖夫生（江西中医药大学）

秘 书 张 慧（山东中医药大学）



中国健康传媒集团
中国医药科技出版社

内 容 提 要

本教材是“全国普通高等中医药院校药学类专业‘十三五’规划教材（第二轮规划教材）”之一，依照教育部相关文件精神，根据本专业教学要求和课程特点，结合《中国药典》和相关执业考试大纲要求，编写而成。全书共分十五章，内容涵盖了药典通则中关于药物结构分析与含量测定等所涉及的主要仪器分析方法，重点介绍各种光谱分析法和色谱分析法。本教材为书网融合教材，即纸质教材有机融合电子教材、教学配套资源和数字化教学服务（在线教学、在线作业、在线考试），更好地满足大数据时代读者的阅读习惯。

本教材实用性强，主要供全国普通高等中医药院校药学类、中药学类、制药工程及相关专业使用，也可作为考研、医药行业考试与培训的参考用书。

图书在版编目（CIP）数据

仪器分析/容蓉，邓赞主编. —2 版. —北京：中国医药科技出版社，2018. 8

全国普通高等中医药院校药学类专业“十三五”规划教材（第二轮规划教材）

ISBN 978 - 7 - 5214 - 0260 - 5

I. ①仪… II. ①容… ②邓… III. ①仪器分析 - 中医学院 - 教材 IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2018）第 097848 号

美术编辑 陈君杞

版式设计 诚达誉高

出版 中国健康传媒集团 | 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲 22 号

邮编 100082

电话 发行：010 - 62227427 邮购：010 - 62236938

网址 [www. cmstp. com](http://www.cmstp.com)

规格 889 × 11194mm¹/₁₆

印张 18¼

字数 387 千字

初版 2014 年 8 月第 1 版

版次 2018 年 8 月第 2 版

印次 2018 年 8 月第 1 次印刷

印刷 三河市国英印务有限公司

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978 - 7 - 5214 - 0260 - 5

定价 46.00 元

版权所有 盗版必究

举报电话：010 - 62228771

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

全国普通高等中医药院校药学类专业“十三五”规划教材（第二轮规划教材）

编写委员会

主任委员 彭 成（成都中医药大学）

副主任委员 朱 华（广西中医药大学）

杨 明（江西中医药大学）

冯卫生（河南中医药大学）

刘 文（贵阳中医学院）

彭代银（安徽中医药大学）

邱智东（长春中医药大学）

委 员 （以姓氏笔画为序）

王 建（成都中医药大学）

文红梅（南京中医药大学）

邓 赟（成都中医药大学）

池玉梅（南京中医药大学）

严 琳（河南大学）

杨 云（云南中医学院）

杨武德（贵阳中医学院）

李小芳（成都中医药大学）

吴 虹（安徽中医药大学）

吴啟南（南京中医药大学）

何 宁（天津中医药大学）

张 梅（成都中医药大学）

张朔生（山西中医药大学）

陈振江（湖北中医药大学）

周长征（山东中医药大学）

郑里翔（江西中医药大学）

胡 明（四川大学）

郭 力（成都中医药大学）

容 蓉（山东中医药大学）

巢建国（南京中医药大学）

蒋桂华（成都中医药大学）

傅超美（成都中医药大学）

裴 瑾（成都中医药大学）

王诗源（山东中医药大学）

尹 华（浙江中医药大学）

史亚军（陕西中医药大学）

许 军（江西中医药大学）

严铸云（成都中医药大学）

杨怀霞（河南中医药大学）

李 峰（山东中医药大学）

李学涛（辽宁中医药大学）

吴培云（安徽中医药大学）

吴锦忠（福建中医药大学）

张 丽（南京中医药大学）

张师愚（天津中医药大学）

陆兔林（南京中医药大学）

金传山（安徽中医药大学）

周玖瑶（广州中医药大学）

赵 骏（天津中医药大学）

夏厚林（成都中医药大学）

郭庆梅（山东中医药大学）

康文艺（河南大学）

彭 红（江西中医药大学）

韩 丽（成都中医药大学）

曾 南（成都中医药大学）

全国普通高等中医药院校药学类专业“十三五”规划教材（第二轮规划教材）

出版说明



“全国普通高等中医药院校药学类‘十二五’规划教材”于2014年8月至2015年初由中国医药科技出版社陆续出版，自出版以来得到了各院校的广泛好评。为了更新知识、优化教材品种，使教材更好地服务于院校教学，同时为了更好地贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要（2010-2020年）》《“十三五”国家药品安全规划》《中医药发展战略规划纲要（2016-2030年）》等文件精神，培养传承中医药文明，具备行业优势的复合型、创新型高等中医药院校药学类专业人才，在教育部、国家药品监督管理局的领导下，在“十二五”规划教材的基础上，中国健康传媒集团·中国医药科技出版社组织修订编写“全国普通高等中医药院校药学类专业‘十三五’规划教材（第二轮规划教材）”。

本轮教材建设，旨在适应学科发展和食品药品监管等新要求，进一步提升教材质量，更好地满足教学需求。本轮教材吸取了目前高等中医药教育发展成果，体现了涉药类学科的新进展、新方法、新标准；旨在构建具有行业特色、符合医药高等教育人才培养要求的教材建设模式，形成“政府指导、院校联办、出版社协办”的教材编写机制，最终打造我国普通高等中医药院校药学类专业核心教材、精品教材。

本轮教材包含47门，其中39门教材为新修订教材（第2版），《药理学思维导图与学习指导》为本轮新增加教材。本轮教材具有以下主要特点。

一、教材顺应当前教育改革形势，突出行业特色

教育改革，关键是更新教育理念，核心是改革人才培养体制，目的是提高人才培养水平。教材建设是高校教育的基础建设，发挥着提高人才培养质量的基础性作用。教材建设以服务人才培养为目标，以提高教材质量为核心，以创新教材建设的体制机制为突破口，以实施教材精品战略、加强教材分类指导、完善教材评价选用制度为着力点。为适应不同类型高等学校教学需要，需编写、出版不同风格和特色的教材。而药学类高等教育的人才培养，有鲜明的行业特点，符合应用型人才培养的条件。编写具有行业特色的规划教材，有利于培养高素质应用型、复合型、创新型人才，是高等医药院校教育教学改革的体现，是贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要（2010-2020年）》的体现。

二、教材编写树立精品意识，强化实践技能培养，体现中医药院校学科发展特色

本轮教材建设对课程体系进行科学设计，整体优化；对上版教材中不合理的内容框架进行适当调整；内容（含法律法规、食品药品标准及相关学科知识、方法与技术等）上吐故纳新，实现了基础学科与专业学科紧密衔接，主干课程与相关课程合理配置的目标。编写过程注重突出中医药院校特色，适当融入中医药文化及知识，满足21世纪复合型人才培养的需要。

参与教材编写的专家以科学严谨的治学精神和认真负责的工作态度，以建设有特色的、教师易用、学生易学、教学互动、真正引领教学实践和改革的精品教材为目标，严把编写各个环节，确保教材建设质量。

三、坚持“三基、五性、三特定”的原则，与行业法规标准、执业标准有机结合

本轮教材修订编写将培养高等中医药院校应用型、复合型药学类专业人才必需的基本知识、基本理论、基本技能作为教材建设的主体框架，将体现教材的思想性、科学性、先进性、启发性、适用性作为教材建设灵魂，在教材内容上设立“要点导航”“重点小结”模块对其加以明确；使“三基、五性、三特定”有机融合，相互渗透，贯穿教材编写始终。并且，设立“知识拓展”“药师考点”等模块，与《国家执业药师资格考试考试大纲》和新版《药品生产质量管理规范》（GMP）、《药品经营质量管理规范》（GSP）紧密衔接，避免理论与实践脱节，教学与实际工作脱节。

四、创新教材呈现形式，书网融合，使教与学更便捷、更轻松

本轮教材全部为书网融合教材，即纸质教材与数字教材、配套教学资源、题库系统、数字化教学服务有机融合。通过“一书一码”的强关联，为读者提供全免费增值服务。按教材封底的提示激活教材后，读者可通过 PC、手机阅读电子教材和配套课程资源，并可在线进行同步练习，实时反馈答案和解析。同时，读者也可以直接扫描书中二维码，阅读与教材内容关联的课程资源（“扫码学一学”，轻松学习 PPT 课件；“扫码练一练”，随时做题检测学习效果），从而丰富学习体验，使学习更便捷。教师可通过 PC 在线创建课程，与学生互动，开展在线课程内容定制、布置和批改作业、在线组织考试、讨论与答疑等教学活动，学生通过 PC、手机均可实现在线作业、在线考试，提升学习效率，使教与学更轻松。此外，平台尚有数据分析、教学诊断等功能，可为教学研究与管理提供技术和数据支撑。

本套教材的修订编写得到了教育部、国家药品监督管理局相关领导、专家的大力支持和指导；得到了全国高等医药院校、部分医药企业、科研机构专家和教师的支持和积极参与，谨此，表示衷心的感谢！希望以教材建设为核心，为高等医药院校搭建长期的教学交流平台，对医药人才培养和教育教学改革产生积极的推动作用。同时精品教材的建设工作漫长而艰巨，希望各院校师生在教学过程中，及时提出宝贵的意见和建议，以便不断修订完善，更好地为药学教育事业发展和保障人民用药安全有效服务！

中国医药科技出版社

2018 年 6 月

前言

PREFACE

仪器分析课程是药学类、中药学类、制药工程以及相关专业重要的专业基础课程。本课程旨在指导学生学习药学研究中常用的各类仪器分析方法，掌握各类方法的基本原理、分析仪器的组成和特点，熟悉各类仪器分析方法的应用及分析过程，为后期的专业课程学习和实际应用打好基础。

本教材为“全国普通高等中医药院校药学类专业‘十三五’规划教材（第二轮规划教材）”之一，内容涵盖了药典通则中关于药物结构分析、含量测定以及定性鉴别等所涉及的主要仪器分析方法，重点介绍各种光谱分析法和色谱分析法；做到重点突出、层次分明、语言简练、深入浅出。可供全国普通高等院校药学类、中药学类、制药工程以及相关专业使用，也可作为考研、医药行业考试与培训的参考用书。

为适应当前我国医药事业快速发展的要求，紧跟学科发展步伐，更加适应我国“十三五”高等中医药教育事业发展的新形势、新目标和新要求，更好地满足专业人才的培养需求，在上版内容的基础上进行了修订编写工作。为帮助学生更好地学习掌握仪器分析的基本理论、基础知识和基本技能，同时配合在线教育需求，本次修订增加了“书网融合”内容，即纸质教材有机融合电子教材、教学配套资源和数字化教学服务（在线教学、在线作业、在线考试）；相关的知识点覆盖面较全，内容上层次清晰、繁简得当，形式上图文并茂、界面美观；既便于学生在线同步学习，也方便教师创建在线课程，适应于数字化教学服务的需求。

教材由所有编者合作、分工编写，主编整理而成。第一章编写人员为容蓉，第二、十章为谢彩侠，第三章为张春丽，第四章为吴良，第五章为邓海山，第六章为刘慧琼，第七、八章为邓赞，第九章为廖夫生，第十一章为卞金辉，第十二章为陈丽、张慧，第十三章为容蓉、张慧，第十四章为吕青涛，第十五章为张国英。其中色谱部分由容蓉负责统稿审校，光谱部分由邓赞负责统稿审校。吕青涛和邓海山协助对部分章节的内容进行了审校。

在编写教材编写过程中得到各位编者所在学校的大力支持，在此一并深表谢意！受时间与水平所限，编写的教材还有待于进一步完善，欢迎批评指正。

编者

2018年6月



第一章 ● 绪论

第一节 仪器分析的分类与特点	1
一、仪器分析的分类	1
二、仪器分析法的特点	2
第二节 仪器分析的标准方法及其验证	3
一、仪器分析方法的标准化	3
二、分析方法验证的内容、方法和要求	3
第三节 仪器分析的发展和应用	5

第二章 ● 光谱分析法概论

第一节 电磁辐射及其与物质的相互作用	7
一、电磁辐射与电磁波谱	7
二、电磁辐射与物质的相互作用	8
第二节 光学分析法的分类	9
一、非光谱法	9
二、光谱法	9
第三节 光谱分析仪器	10
一、辐射源	10
二、分光系统	10
三、试样容器	11
四、检测器	11
五、信号处理器和显示装置	12

第三章 ● 紫外-可见分光光度法

第一节 基本原理	13
一、紫外-可见吸收光谱	13
二、紫外-可见吸收光谱的有关概念	16

三、吸收带及其与分子结构的关系	16
四、某些常见有机化合物的吸收光谱	17
五、影响紫外吸收光谱的主要因素	19
第二节 Lambert - Beer 定律	21
一、Lambert - Beer 定律	21
二、吸光度的加合性	22
三、偏离 Beer 定律的因素	22
四、测量条件的选择	24
第三节 显色反应及其显色条件选择	25
一、显色反应的类型	26
二、显色条件的选择	26
第四节 紫外 - 可见分光光度计	27
一、主要部件	27
二、类型及校正和检查	29
第五节 定性与定量分析	31
一、定性分析	31
二、纯度检查	32
三、单组分定量分析方法	33
四、多组分定量分析方法	34
五、结构分析	36

第四章 ● 分子荧光分光光度法

第一节 基本原理	39
一、分子荧光的产生	39
二、激发光谱和荧光光谱	41
第二节 荧光强度的影响因素	43
一、荧光效率和荧光寿命	43
二、荧光强度与分子结构的关系	43
三、影响荧光强度的外部因素	45
四、荧光强度与溶液浓度的关系	47
第三节 荧光光谱仪	48
一、荧光光谱仪的类型	48
二、仪器的主要部件	48
第四节 定性和定量分析方法	49
一、定性分析	49
二、定量分析	49
第五节 荧光分析法的应用和新技术简介	50
一、荧光分析法在药物分析中的应用	50

二、荧光新技术	51
---------------	----

第五章 ● 原子吸收分光光度法

第一节 基本原理	54
一、原子吸收线的产生	54
二、原子的各能级分布	55
三、原子吸收线的宽度	55
四、原子吸收光谱的测量	57
第二节 原子吸收分光光度计	58
一、主要部件组成	58
二、仪器的结构和类型	61
第三节 原子吸收光谱的测定	62
一、干扰及其抑制	62
二、实验条件的选择	64
三、定量分析方法	65
四、分析方法与仪器性能的评价	66
第四节 电感耦合等离子体质谱法简介	67
一、基本原理	67
二、仪器组成	68
三、分析方法	69
第五节 应用与示例	69
一、明胶空心胶囊中铬含量的测定	70
二、铅、镉、砷、汞、铜测定法	70

第六章 ● 红外分光光度法

第一节 基本原理	72
一、振动能级和振动光谱	73
二、基频峰与泛频峰	75
三、振动类型与振动自由度	75
四、特征区、指纹区与相关峰	76
五、吸收峰的峰数	77
六、吸收峰的强度	77
第二节 影响谱带位置的因素	78
一、内部因素	78
二、外部因素	80
第三节 红外光谱与分子结构的关系	80
一、红外光谱的九个重要区段	80
二、有机化合物的典型光谱	81

第四节	红外分光光度计及制样	89
一、傅立叶变换红外光谱仪简介	89	
二、样品的制备	91	
第五节	应用与示例	91
一、定性分析	91	
二、谱图解析	92	

第七章 ● 核磁共振氢谱

第一节	基本原理	97
一、原子核的磁性	97	
二、自旋角动量和核磁矩	98	
三、磁化矢量和弛豫	99	
四、核磁共振条件	100	
第二节	化学位移	100
一、化学位移的产生	100	
二、化学位移标准物质和化学位移的表示	100	
三、影响化学位移的因素	101	
四、不同类型质子的化学位移	103	
第三节	峰面积与氢核数目	105
一、峰面积	105	
二、氢核数目	105	
第四节	自旋耦合与自旋系统	106
一、自旋-自旋耦合	106	
二、核的等价性与自旋耦合系统	109	
第五节	核磁共振波谱仪及实验方法	113
一、核磁共振仪	113	
二、实验方法	114	
第六节	核磁共振氢谱的解析	115
一、核磁共振氢谱解析的一般程序	115	
二、解析示例	116	

第八章 ● 核磁共振碳谱和二维核磁共振谱

第一节	碳谱的特点及常见类型	120
一、碳谱的基本特点	120	
二、常见的碳谱类型	121	
第二节	碳谱的化学位移	123
一、影响碳谱化学位移的因素	123	
二、各类化合物 ¹³ C的化学位移	126	

第三节	核磁共振碳谱解析的一般程序	129
一、	利用 ^{13}C -NMR 谱进行结构分析的一般步骤	129
二、	解析示例	129
第四节	二维核磁共振谱简介	131
一、	二维核磁共振谱类型	131
二、	常用二维核磁共振谱解析简介	131

第九章 ● 质谱法

第一节	基本原理与仪器简介	135
一、	基本原理	135
二、	质谱仪的主要部件	135
三、	质谱仪的主要性能指标	139
四、	质谱的表示方式	139
第二节	离子的主要类型	140
一、	分子离子	140
二、	同位素离子	141
三、	碎片离子	142
四、	亚稳离子	142
第三节	离子的裂解类型	143
一、	共价键断裂方式	143
二、	离子的裂解类型	143
三、	常见有机化合物裂解规律	145
第四节	质谱解析	149
一、	分子离子峰的确定	149
二、	分子式的确定	150
三、	质谱解析步骤及示例	151

第十章 ● 波谱综合解析

第一节	综合解析方法	155
一、	综合解析对分析试样的要求	155
二、	综合解析中常用的波谱学方法	155
第二节	综合解析的一般程序	156
一、	分子式的确定	156
二、	结构式的确定	157
三、	结构的验证	157
第三节	综合解析示例	157

第十一章 ● 色谱法概论

第一节 概述 166

 一、色谱法历史 166

 二、色谱法的相关名词 167

 三、色谱法分类 167

第二节 色谱分离过程简介 168

第三节 色谱分析中的重要参数 168

 一、色谱流出曲线 168

 二、色谱分析中的一些重要参数 171

第四节 分配等温线 172

 一、三种分配等温线 172

 二、样品上样量对保留值的影响 173

 三、减小非线性等温线产生的色谱峰拖尾和前伸 173

第五节 色谱法基本理论 174

 一、塔板理论 174

 二、速率理论 176

 三、分离度 (R) 179

 四、色谱分离方程式 180

第十二章 ● 经典液相色谱法

第一节 吸附色谱法 183

 一、基本原理 183

 二、常用吸附剂及其性质 184

 三、流动相 (洗脱剂) 185

 四、色谱条件的选择 185

 五、经典吸附柱色谱操作 186

 六、应用 187

第二节 分配色谱法 187

 一、基本原理 187

 二、固定相 187

 三、色谱条件的选择 188

 四、分配柱色谱操作 188

 五、应用 189

第三节 离子交换色谱法 189

 一、离子交换平衡 189

 二、离子交换树脂 190

 三、操作方法 191

	四、应用	191
第四节	分子排阻色谱法	192
	一、基本原理	192
	二、凝胶的分类	193
	三、实验操作	194
	四、应用	195
第五节	聚酰胺色谱法	195
	一、基本原理	195
	二、应用	196
第六节	平面色谱法	197
	一、平面色谱法概述	197
	二、平面色谱法基本原理	197
	三、薄层色谱法	198
	四、纸色谱法	201

第十三章 ● 气相色谱法

第一节	基本原理	203
	一、气相色谱法基本原理及特点	203
	二、气相色谱仪的基本流程及结构	203
第二节	进样口及进样方式	204
	一、分流/不分流进样口	204
	二、填充柱进样口	206
	三、其他类型进样口	206
	四、进样方式	206
第三节	色谱柱	207
	一、填充柱	207
	二、毛细管色谱柱	210
第四节	检测器	211
	一、检测器的分类与要求	211
	二、热导检测器	212
	三、氢焰离子化检测器	213
	四、电子捕获检测器	214
	五、火焰光度检测器	215
	六、氮磷检测器	215
第五节	色谱分离条件的选择	216
	一、气相色谱速率理论	216
	二、操作条件的选择	217

第六节	定性与定量分析	219
一、定性分析		219
二、定量分析		221
第七节	现代气相色谱法简介	224
一、气相色谱 - 质谱联用		224
二、顶空气相色谱法		225
三、裂解气相色谱法		226
第八节	应用与示例	226
一、中药成分的定性分析		226
二、药效物质及药用辅料的定量分析		226
三、溶剂残留分析		227
四、体内药物分析		228

第十四章 ● 高效液相色谱法

第一节	概述	230
第二节	高效液相色谱仪	230
一、基本组成		230
二、高压输液系统		231
三、进样系统		234
四、分离系统		234
五、检测器		235
第三节	高效液相色谱法中的速率理论	238
一、柱内展宽		238
二、柱外展宽		240
第四节	各类高效液相色谱分离方法	240
一、吸附色谱法		240
二、化学键合相色谱法		240
三、离子对色谱法		243
四、分子排阻色谱法		244
五、其他色谱法		245
第五节	流动相及洗脱方式	245
一、对流动相溶剂的一般要求		245
二、常用流动相溶剂的性质		245
三、洗脱方式		248
第六节	定性与定量分析方法	248
一、定性分析		248
二、定量分析		249
第七节	超高效液相色谱简介	249
一、理论基础		249

二、实现超高效液相色谱的必要条件	250
三、应用前景	250
第八节 高效液相色谱-质谱联用技术简介	250
一、仪器组成原理	251
二、实验条件的选择	251
三、定性、定量分析	251
第九节 应用示例	252

第十五章 ● 高效毛细管电泳与毛细管电色谱

第一节 基本原理	255
一、基本概念	255
二、分离原理	256
三、分析参数	257
第二节 高效毛细管电泳分离模式	258
一、毛细管区带电泳	259
二、胶束电动毛细管色谱	259
三、毛细管凝胶电泳	259
四、毛细管等电聚焦电泳	259
五、毛细管等速电泳	260
六、非水毛细管电泳	260
第三节 高效毛细管电泳仪	260
一、高压电源	260
二、毛细管	261
三、进样方法	261
四、缓冲液池	261
五、检测器	261
第四节 毛细管区带电泳分离条件的选择	261
一、缓冲溶液的选择	261
二、工作电压的选择	262
三、添加剂的选择	262
第五节 毛细管电泳的应用与示例	263
第六节 毛细管电色谱简介	263
一、基本原理	264
二、保留机制	264
三、仪器构造	265
四、应用展望	265

● 附录

附录一 有机化合物主要官能团的 ^{13}C 化学位移	267
附录二 质谱中常见的碎片离子（正电荷未标出）	269
附录三 质谱中经常失去的中性碎片	272
附录四 高效液相色谱法常用溶剂的性质 ^①	273

第六章 红外分光光度法

要点导航

1. 掌握红外光谱产生的条件；吸收峰位置与分子振动能级基频跃迁的关系、振动频率与化学键力常数和折合质量的关系；影响吸收峰的位置、峰数和峰强的主要因素；主要有机化合物的红外吸收光谱特征。
2. 熟悉红外吸收光谱法的定性方法以及简单有机化合物的红外光谱解析。
3. 了解红外光谱仪的构造与红外制样技术。

红外分光光度法 (infrared spectrophotometry, IR) 是以连续波长的红外光作为辐射源照射样品, 记录样品吸收曲线的一种分析方法, 又称红外吸收光谱法或红外光谱法。

红外光波是介于可见光与微波之间的电磁波, 它的波长范围 $0.80 \sim 500\mu\text{m}$, 可分为近红外区, 中红外区和远红外区。近红外区的波长范围是 $0.80 \sim 2.5\mu\text{m}$ ($12500 \sim 4000\text{cm}^{-1}$), 中红外区的波长范围是 $2.5 \sim 25\mu\text{m}$ ($4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$), 远红外区的波长范围是 $25 \sim 500\mu\text{m}$ ($400 \sim 20\text{cm}^{-1}$)。相应地有近红外光谱 (NIR)、中红外光谱 (MIR) 和远红外光谱 (FIR), 通常的红外光谱研究的是中红外区, 它是有机化合物红外吸收最重要的区域, 也是本章所要讨论的区域。

红外光谱具有信息丰富、适用对象广泛 (气态、液态、固态的样品都可进行测试)、样品量少、仪器价格低廉、测试和维护费用低等优点, 特别是对于特征基团的判别快速而简便, 故红外光谱至今仍在有机化合物结构鉴定中广泛应用。近年来, 红外光谱的定量分析应用也有不少报道, 尤其是近红外区、远红外区的研究, 如近红外区用于含有 C、N、O 等原子相连基团化合物的定量, 远红外区用于无机化合物研究等。

第一节 基本原理

分子的红外光谱通常是由分子中各基团和化学键的振动能级及转动能级的跃迁所引起的, 故又叫振-转光谱, 也是一种分子吸收光谱。当样品受到频率连续变化的红外光照射时, 分子吸收了某些频率的辐射, 并由其振动或转动运动引起偶极矩的净变化, 产生分子振动和转动能级由基态到激发态的跃迁, 使相应吸收区域的透射光强度减弱。记录红外光的百分透光率与波数或波长关系的曲线, 就得到红外光谱。

分子发生振动能级跃迁需要吸收一定的能量, 这种能量对应于光波的红外区域 ($12500 \sim 25\text{cm}^{-1}$), 而且只有满足下列条件时跃迁才会发生:

$$E_{\text{光子}} = h\nu_{\text{光}} = \Delta E_{\text{v}} = h\nu_{\text{振}} = hc\bar{\nu} \quad (6-1)$$



扫码“学一学”



即只有当红外光能量 ($E_{\text{光子}}$) 与分子的振动能级差 (ΔE_v) 相等时, 才会发生分子的振动能级跃迁, 从而产生红外光谱。式 (6-1) 中, $\bar{\nu}$ 为波数 (cm^{-1}), 它的概念为每 1cm 长度中波的数目, 即波长的倒数 $\bar{\nu} = 1/\lambda$, 现代红外光谱多用波数表示横坐标。

一、振动能级和振动光谱

为了便于理解红外光谱的基本原理, 首先以简单的双原子分子 (A-B) 为例, 说明分子振动的基本原理。

(一) 谐振子与势能曲线

双原子分子的化学键振动可以近似看成是连接在一根弹簧两端的两个小球的伸缩振动, 即把 A-B 型分子间的化学键看作忽略质量的弹簧, 把两个原子当作各自在其平衡位置附近作伸缩振动的小球 (或质点), 振动模型如图 6-1 所示。

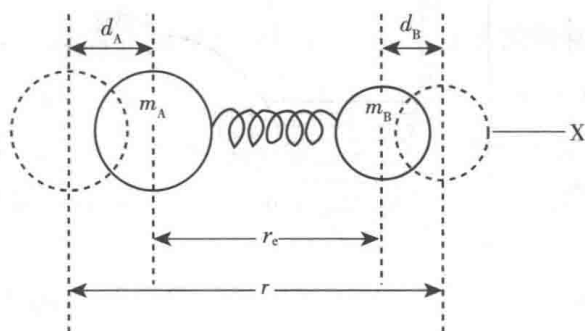


图 6-1 成键双原子间的振动模型
 r_e 为平衡位置时核间距; r 为瞬时核间距

根据 Hooke (胡克) 定律, 这种谐振子恢复力 (F) 的大小与小球 (或质点) 离开平衡位置的位移成正比, 方向则与位移的方向相反。故:

$$F = -K (d_A + d_B) \quad (6-2)$$

式 (6-2) 中, K 为键的力常数, 也叫弹性系数。键的力常数 K 表示键的刚性, 代表键发生振动的难易程度, K 与键的键级 (band order) 和键长直接相关。部分化学键的力常数见表 6-1。

真实分子并非严格遵循谐振子规律, 分子的化学键虽然具有一定弹性, 但并不严格服从 Hooke 定律, 只有当分子中原子间振动的振幅非常小时, 其振动才可以近似地看成谐振子振动。因此实际双原子分子的势能曲线不是抛物线, 而要做些修正, 最常用的是 Morse 修正。双原子分子的实际势能经 Morse 修正后, 表现为如图 6-2 所示的实线部分 (化学键)。由图可知, 振动能 (势能) 是原子间距离的函数, 振动时振幅加大, 则振动能也相应增加。因此振动量子数越大, 振幅也随之加宽, 故势能曲线的能级间隔将越来越小, 振幅超过一定值, 化学键断裂, 分子离解, 能级消失势能曲线趋近于一条水平线, 这时的 E_{max} 等于解离能。由于通常的红外光谱主要讨论从基态跃迁到第一激发态 ($V_0 \rightarrow V_1$), 以及从基态直接跃迁到第二激发态 ($V_0 \rightarrow V_2$) 引起的吸收, 因此, 可以用谐振子的运动规律近似地讨论化学键的振动。



表 6-1 部分化学键的伸缩力常数 (N · cm⁻¹)

键	分子	K	键	分子	K
H—F	HF	9.7	H—C	CH ₂ =CH ₂	5.1
H—Cl	HCl	4.8	H—C	CH≡CH	5.9
H—Br	HBr	4.1	C—Cl	CH ₃ Cl	3.4
H—I	HI	3.2	C—C		4.5~5.6
H—O	H ₂ O	7.8	C=C		9.5~9.9
H—O	游离	7.12	C≡C		15~17
H—S	H ₂ S	4.3	C—O		5.0~5.8
H—N	NH ₃	6.5	C=O		12~13
H—C	CH ₃ X	4.7~5.0	C≡N		16~18

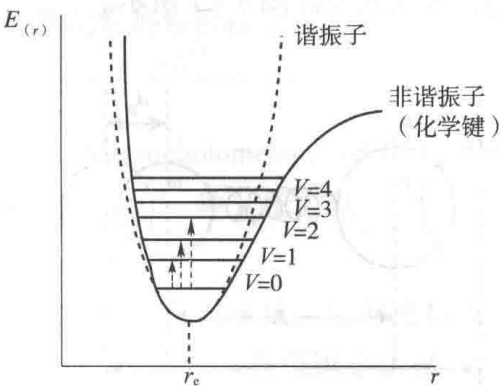


图 6-2 双原子分子的势能曲线
 r_e 为平衡位置时核间距

(二) 振动能与振动频率

根据量子力学，振动能为：

$$E_{\text{振}} = (V + 1/2) h\nu \tag{6-3}$$

式中， ν 为分子振动频率； V 为振动量子数 (0, 1, 2, 3, …, n)。

当辐射能的能量等于分子的两个振动能级能量之差时，分子便吸收该红外辐射能，使振动能级发生跃迁，由基态跃迁至激发态。

把由化学键连接的两个原子近似看成谐振子，由 Hooke 定律可以推导出双原子分子或基团的伸缩振动波数 $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)、化学键力常数 K (N/cm) 与两原子的相对原子质量 (m_A 、 m_B) 之间的关系为：

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{6-4}$$

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \tag{6-5}$$

式 (6-4) 中， K 为化学键的力常数， c 为光速， ν 为振动频率， $\bar{\nu}$ 为波数， μ 为原子的折合质量。

用原子 A、B 的折合原子量 μ' 代替 μ ，因为 $\mu = \mu' / 6.023 \times 10^{23}$ ，则式 (6-4) 可简化为：

$$\bar{\nu} = 1302 \sqrt{\frac{K}{\mu'}} \tag{6-6}$$



该式表明双原子分子的振动频率（波数）随着化学键力常数的增大而增加，同时也随着原子折合质量的增加而降低。

根据式（6-6）可计算出某些基团基本振动频率。

例 6-1 计算 $C \equiv C$ 键的伸缩振动频率。

解：从表 6-1 中查得 $C \equiv C$ 的 $K = 15 \sim 17$ ，令其为 16 N/cm ，代入式（6-6）中得：

$$\bar{\nu} = 1302 \times \sqrt{\frac{16 \times 2}{12}} \approx 2126 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

以上计算结果与红外检测 $C \equiv C$ 伸缩振动频率在 $2400 \sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ 之间基本一致。

二、基频峰与泛频峰

化合物的红外光谱有很多吸收峰，根据吸收峰的频率与基本振动频率的关系，可将其分为基频峰与泛频峰。

（一）基频峰

分子的振动能级是量子化的，振动能级差的大小与分子的结构密切相关。如图 6-2 所示，当分子吸收一定频率的红外辐射后，从振动能级基态（ V_0 ）跃迁至第一激发态（ V_1 ）时，产生的吸收峰叫基频峰（fundamental band）。基频峰频率为分子中某种基团的基本振动频率。基频峰的强度一般较大，是红外光谱上最重要的一类吸收峰。

（二）泛频峰

当分子吸收某一频率的红外光后，振动能级从基态（ V_0 ）跃迁至第二激发态（ V_2 ）、第三激发态（ V_3 ）等所产生的吸收峰，分别称为二倍频峰、三倍频峰等。实际上，倍频峰（overtone band）的振动频率总是比基频峰频率的整数倍略低一点。倍频峰的强度比基频峰弱得多，而且三倍频以上的峰因强度极弱而难于直接测出。

红外光谱中还会产生合频峰或差频峰，它们分别对应两个或多个基频之和或之差。合频峰、差频峰又叫组频峰，其强度也很弱，一般不易辨认。倍频峰、合频峰和差频峰统称为泛频峰，泛频峰都是弱峰，且多数出现在近红外区，但它们的存在增加了红外光谱鉴别分子结构的特征性。

三、振动类型与振动自由度

分子中的化学键都能发生振动，各键的振动频率与化学键的性质及原子的质量有关。

（一）振动类型

双原子分子仅有一种振动类型，而多原子分子则有多种振动类型，可分为两大类。

1. 伸缩振动（stretching vibration） 以 ν 表示。是沿着键的方向的振动，只改变键长，不改变键角。又可分为对称伸缩（ ν_s ）和不对称伸缩（ ν_{as} ）两种。

2. 弯曲振动（bending vibration） 也叫变角振动，以 δ 表示。为垂直化学键方向的振动，只改变键角而不影响键长。可分为面内弯曲振动（ β ）和面外弯曲振动（ γ ）两种形式。而面内弯曲振动又分为剪式振动（ δ_s ）和面内摇摆振动（ ρ ）；面外弯曲振动又分为面外摇摆振动（ ω ）和扭曲振动（ τ ）。以亚甲基（ $-\text{CH}_2$ ）为例，各种振动类型如图 6-3 所示。甲基（ $-\text{CH}_3$ ）的弯曲振动亦有对称和反对称之分， $-\text{CH}_3$ 的三个碳氢键，同时向中心或同时向外振动称为 $\delta_s(\text{CH}_3)$ ； $-\text{CH}_3$ 的三个碳氢键，其中一个向内而同时其他两个向外



的不对称振动称为 δ_{as} (CH_3)。

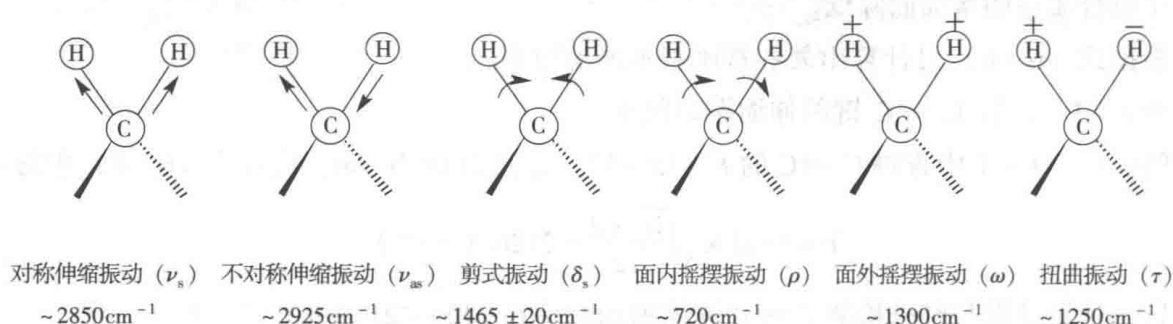


图 6-3 亚甲基的振动类型

“→”: 表示纸面上的振动; “+、-”: 表示垂直于纸面的振动

以上六种振动, 以对称伸缩振动、不对称伸缩振动、剪式振动和面外摇摆出现较多。按能量高低顺序排列, 通常是:

$$\text{高频} \leftarrow \nu_{as} > \nu_s > \delta_s > \omega \rightarrow \text{低频}$$

(二) 振动自由度

研究多原子分子时, 常把其复杂振动分解为许多简单的基本振动 (简正振动), 基本振动的数目称为振动自由度 (vibrational degree of freedom)。因为标定一个原子在空间的位置, 需要有 x 、 y 、 z 三个坐标, 故一个原子有 3 个自由度。在含有 N 个原子的分子中, 每一个原子都有 3 个自由度, 所以分子自由度的总数应是 $3N$ 个自由度。分子作为一个整体, 其运动状态又可分为: 平动、转动和振动三类, 故:

$$\text{分子自由度数 } (3N) = \text{平动自由度} + \text{振动自由度} + \text{转动自由度}$$

$$\text{则: } \text{振动自由度} = \text{分子自由度 } (3N) - (\text{平动自由度} + \text{转动自由度})$$

$$\text{非线性分子振动自由度} = 3N - (3 + 3) = 3N - 6$$

$$\text{线性分子振动自由度} = 3N - (3 + 2) = 3N - 5$$

这是因为线性分子只有 2 个转动自由度, 因其沿分子轴转动时空间位置不发生变化, 故不产生自由度。又如, 线型分子 CO_2 分子有 4 ($3N - 5$) 个振动自由度; 非线型分子 H_2O 有 3 ($3N - 6$) 个振动自由度; 苯分子有 30 ($3N - 6$) 个振动自由度。通常分子振动自由度数目越大, 则在红外吸收光谱中出现的峰数也就越多。

四、特征区、指纹区与相关峰

(一) 特征区

有机化合物分子中一些主要官能团的特征吸收多发生在红外区域 $4000 \sim 1333\text{cm}^{-1}$ ($2.5 \sim 7.5\mu\text{m}$)。该区域吸收峰比较容易辨认, 故通常把该区域叫特征谱带区。该区相应的吸收峰称为特征吸收或特征峰。

(二) 指纹区

红外光谱上 $1333 \sim 400\text{cm}^{-1}$ ($7.5 \sim 25\mu\text{m}$) 的低频区, 通常称为指纹区。在此区域中各种官能团的特征频率不具有鲜明的特征性。出现的峰主要是 $\text{C}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{C}, \text{N}, \text{O}$) 单键的伸缩振动及各种弯曲振动。由于这些单键的键强差别不大, 原子质量又相似, 所以峰带特别密集, 就像人的指纹, 故称指纹区。分子结构上的微小变化都会引起指纹区光谱的明显改变, 因此在确定有机化合物时用途也很大。



(三) 相关峰

一个基团除了有特征峰外,还有很多其他振动形式的吸收峰,习惯上把这些相互依存又相互佐证的吸收峰叫相关峰。

例如:羧基($-\text{COOH}$)的红外吸收峰: $\nu_{\text{O-H}}$ 在 $3400 \sim 2400\text{cm}^{-1}$ 区间有很宽的吸收峰, $\nu_{\text{C=O}}$ 在 1710cm^{-1} 附近有强、宽吸收峰, $\nu_{\text{C-O}}$ 在 1260cm^{-1} 附近有中等强度吸收峰, $\delta_{\text{O-H}}$ (面外弯曲)在 930cm^{-1} 附近有弱宽峰。这一组特征峰是因羧基的存在而存在的,故为相关峰。

在确定有机化合物中是否存在某种官能团时,当然首先应当注意有无特征峰,但是相关峰的存在常常也是一个有力的辅证。

五、吸收峰的峰数

理论上,每个振动自由度(基本振动数)在红外光谱区均产生一个吸收峰。但实际上,峰数往往少于基本振动数目。这是因为:①当振动过程中分子不发生瞬间偶极矩变化时,不引起红外吸收(称为红外非活性振动);②频率完全相同的振动彼此发生简并;③强宽峰通常要覆盖与它频率相近的弱而窄的吸收峰;④吸收峰有时落在中红外区域以外;⑤吸收强度太弱,以致无法测定。

例 6-2 水分子基本振动形式及 IR 光谱。

水分子属于非线性分子,振动自由度 $=3 \times 3 - 6 = 3$ 。分别为 $\nu_{\text{s(O-H)}}$ 3652cm^{-1} ; $\nu_{\text{as(O-H)}}$ 3756cm^{-1} ; $\delta_{\text{s(O-H)}}$ 1595cm^{-1} 。

例 6-3 CO_2 分子的基本振动形式及 IR 光谱。

CO_2 为线性分子,其振动自由度为 4,具体振动形式及其红外光谱如图 6-4 所示。

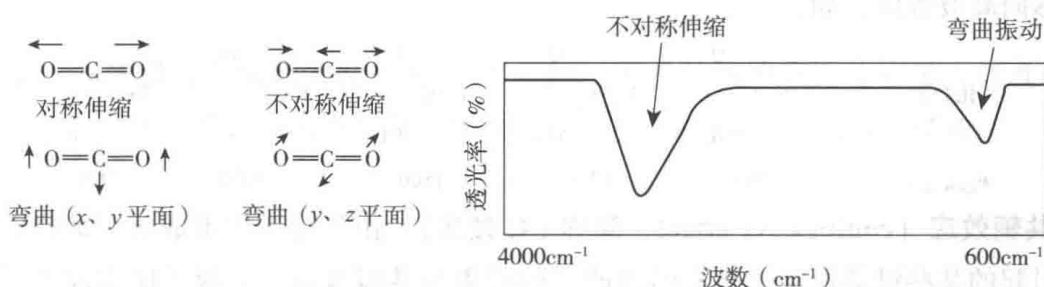


图 6-4 CO_2 分子的振动形式及红外光谱图

CO_2 分子理论上应有四种基本振动形式,但实际上只在 667cm^{-1} 和 2349cm^{-1} 处出现两个基频吸收峰,如图 6-4 所示。这是因为其中对称伸缩振动不引起偶极矩的改变,是红外非活性的振动,因此无吸收峰;而面内弯曲振动($\beta_{\text{C=O}}$ 667cm^{-1})和面外弯曲振动($\gamma_{\text{C=O}}$ 667cm^{-1})又因频率完全相同,峰带发生简并。

六、吸收峰的强度

红外吸收峰的强度通常是指各峰的相对强度,主要取决于振动时分子偶极矩变化的大小。只有偶极矩发生变化的振动形式,才能吸收与其振动具有相同频率的红外线能量,产生相应的吸收峰。而且瞬间偶极矩越大,吸收峰越强。而偶极矩与分子结构的对称性有关,振动的对称性越高,振动中分子偶极矩变化越小,谱带强度也就越弱。因而一般说来,极性较强的基团(如 C=O , C-X 等)振动,吸收强度较大;极性弱的基团(如 C=C , C-H 等)振动,吸收强度较小。

