

有机分析

(上册)

武汉大学化学系分析教研室有机分析组编

一九七九年元月

前 言

1974年我们曾编写过一本“有机分析”讲义，限于当时条件，内容比较简要，不便学生自学。在这几年教学过程中，对教学内容不断进行一些补充，在此基础上重新编写了该讲义。教材内容分三部分：有机元素和官能团分析、色谱法、光谱法。有机元素和官能团定性原理及实验合编在一起。定量分析及色谱法实验，各编一章。因实验条件不够，光谱法未编写实验内容。近十几年来，有机分析中的仪器分析方法发展很快，因而教材内容增加较多，并增编了高速液相色谱、质谱、X-衍射等章节。教材分两册印刷。光谱法作为下册。

本教材原计划供有机分析专门化学生使用，现情况变化，有机分析作为一门专业选修课，这样教材份量重了一点，有些章节只能作为参考。因难以预计今后几年内有机分析课程的发展变化，仅根据现在情况，将此教材印出，以付教学急需。限于我们水平，教材中定存在不少缺点和错误，这有待于在教学实践中发现和纠正。

有机分析组

1979. 元

上册 目 录

第一章 绪 论	1
§ 1—1 有机分析化学的特点.....	1
§ 1—2 有机分析化学的基本内容.....	2
§ 1—3 有机分析的方法和途径.....	8
§ 1—4 有机分析在三大革命斗争实践中的应用.....	8
§ 1—5 有机分析的发展简述.....	9
§ 1—6 有机分析一般参考资料简介.....	10
第一编：有机元素和官能团分析	12
第二章 初步分析	12
§ 2—1 初步观察.....	12
§ 2—2 灼烧实验.....	13
§ 2—3 物理常数测定.....	13
§ 2—4 溶解度实验.....	27
§ 2—5 有机元素定性分析.....	32
第三章 官能团定性分析	43
§ 3—1 羧基及酰基化合物.....	43
§ 3—2 羟基化合物.....	46
§ 3—3 醚类化合物.....	51
§ 3—4 羰基化合物.....	52
§ 3—5 糖类化合物.....	55
§ 3—6 硝基及类似含氮化合物.....	57
§ 3—7 氨基及类似含氮化合物.....	59
§ 3—8 不饱和化合物.....	63
§ 3—9 卤素化合物.....	63
§ 3—10 烃类化合物.....	65
第四章 衍生物制备	68
§ 4—1 羧基化合物.....	69

§ 4—2 羟基化合物	70
§ 4—3 羰基化合物	72
§ 4—4 胺类的衍生物	73
§ 4—5 卤代烃衍生物制备	75
§ 4—6 芳烃衍生物制备	75
第五章 元素定量分析	108
§ 5—1 有机元素定量分析的应用	108
§ 5—2 有机元素定量分析方法	110
§ 5—3 重要有机元素定量分析	111
第六章 官能团定量分析	128
§ 6—1 官能团定量分析应用	128
§ 6—2 重要官能团的分析方法	130
§ 6—3 测定官能团反应的类型	151
§ 6—4 有机官能团分析注意的问题	153
第七章 非水滴定	156
§ 7—1 非水溶液中的酸碱滴定	156
§ 7—2 非水溶液中的氧化还原滴定——卡尔弗休滴定法	168
第八章 元素和官能团定量分析实验	173
实验一：碳氢测定（经典法）	173
实验二：气相色谱法测定有机碳氢元素	175
实验三：氮的测定——克达尔法	177
实验四：氮的测定——杜马法	179
实验五：有机氯的测定	181
实验六：有机氟的测定	183
实验七：有机磷的比色测定	184
实验八：有机硫的测定	185
实验九：不饱和度的测定——催化加氢法	186
实验十：羟基测定——乙酰化法	188
实验十一：水中微量酚的比色测定	189
实验十二：烯属不饱和键的测定	190
实验十三：羧基的测定——肟化法（酸碱滴定）	191
实验十四：酯的测定——离子交换法	192
实验十五：有机碱及其氢卤酸盐的非水滴定	193
实验十六：卡尔弗休法测定水份	195

第二编：色 谱 法	197
第九章 有机混合物分离	197
§ 9—1 概述	197
§ 9—2 利用化学反应分离混合物	200
§ 9—3 萃取分离	203
§ 9—4 重结晶	207
§ 9—5 蒸馏	208
§ 9—6 精馏	210
§ 9—7 水蒸汽蒸馏	211
§ 9—8 减压蒸馏	212
§ 9—9 升华	215
§ 9—10 其他分离纯化方法	216
§ 9—11 色谱法简介	219
§ 9—12 液—固吸附柱色谱	222
第十章 填充气相色谱法	225
§ 10—1 气相色谱法简介	225
§ 10—2 气相色谱仪	230
§ 10—3 气相色谱固定相	240
§ 10—4 气相色谱检测器	248
§ 10—5 气相色谱基本原理	278
§ 10—6 色谱分离条件选择	298
§ 10—7 气相色谱定性定量分析	306
§ 10—8 气相色谱定量分析	312
第十一章 其他气相色谱技术	323
§ 11—1 毛细管色谱法	323
§ 11—2 程序升温气相色谱法	327
§ 11—3 制备气相色谱法	331
§ 11—4 裂解气相色谱法	333
第十二章 高速液相色谱法	336
§ 12—1 高速液相色谱法简介	336
§ 12—2 高速相色谱法的类型	337
§ 12—3 高速液相色谱基本原理	340
§ 12—4 高速液相色谱流动相	343
§ 12—5 高速液相色谱固定相	334

§ 12—6 高速液相色谱仪.....	348
第十三章 薄层色谱法	353
§ 13—1 薄层色谱法简介.....	353
§ 13—2 吸附剂、开展剂、显色剂.....	354
§ 13—3 薄层色谱操作.....	358
§ 13—4 薄层色谱应用.....	359
第十四章 色谱法实验	365
实验一：气相色谱仪灵敏度的测定.....	365
实验二：气相色谱定性实验和色谱柱效测定.....	367
实验三：气相色谱同系物保留值与碳数关系.....	369
实验四：气相色谱柱效与载气流速关系.....	369
实验五：气相色谱定量分析.....	370
实验六：高级脂肪酸的气相色谱测定.....	372
实验七：六六六的薄层层析测定.....	372

第一章 绪 论

§ 1—1 有机分析化学的特点

分析化学本身是一门基础学科，也是一门综合性学科，它是研究物质化学组成的测定方法的学科。分析化学本身的特殊矛盾是分析对象——分析方法，对象——方法是对立的统一，这一对矛盾的发展推动着分析化学向前发展。在对象和方法的矛盾中，对象是矛盾的主要方面，是主导方面，分析化学以有机物为对象，则产生了有机分析化学。

有机分析化学是随着有机化学发展而发展起来的，是认识有机物组成和结构不可缺少的手段。无机分析的发展为有机分析的产生和发展创造了条件。十八世纪中叶，法国化学家拉瓦锡（A. L. Lavoisier, 1743—1794），最早对有机物的元素组成进行了系统研究，发现植物物质主要由碳、氢、氧组成，动物物质则主要由碳、氢、氧和氮组成。人们在分析和研究有机物的化学组成中，发现有机物主要由碳、氢等元素组成的共同特点，促进了有机化学的产生和发展。通过对有机物分析，进一步发现有机物的性质和种类，不仅与有机物元素组成有关，而且与分子中原子排列顺序有关，从而促进有机结构理论的形成和发展。因此，有机化学的形成是与有机分析分不开的，而有机化学发展的需要又反过来推动有机分析的发展。根据有机物的反应原理，利用无机物的部分分析方法，分析化学渗透到有机化学领域，形成有机分析化学的独立分支，即分离、鉴定和测定有机化合物组成和结构的科学。或者说研究、鉴定和测定有机化合物组成和结构的方法的科学。

有机分析与无机分析在原理和方法上有许多共同之处，如有机分析也有定性、定量分析；根据样品用量，也有常量分析、半微量分析、微量分析；在分析方法上，也有容量法、重量法、比色法；在化学分析原理上，有酸碱滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定等，这是一方面。另一方面，由于有机物的结构和性质与无机物具有本质差别，尽管有机分析引用了无机分析的各种方法和手段，但这些方法在具体运用上还有差别。根据有机物的特点，有机分析本身发展了不少区别于无机分析的特殊方法，这使有机分析具有区别于无机分析的一些特点。

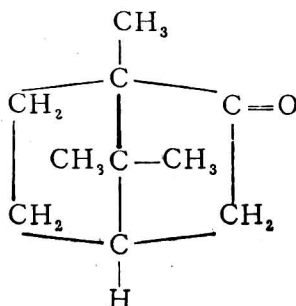
一、无机物一般是离子键，离子反应速度快，付反应少。有机物一般是共价键，它们在溶液中不电离，常以分子形式互相反应，反应速度比较缓慢，反应机理常比较复杂，且常有付反应生发，有时反应不能进行到底。因此，在有机分析中选择分析方法时，要考虑反应速度和付反应。

二、无机分析主要是测定试样的元素（或原子团）和它们的含量。而有机分析中，测定试样中元素及组成，仅是一个方面或一个步骤，而更重要的是测定有机化合物中的官能团，直至测定每一个具体化合物。对于未知的新化合物，还要测定分子结构。

三、有机分析通常利用官能团的特征反应来鉴定和测定试样中有机化合物，而有机分子中官能团的特征反应，受整个分子结构影响。同一种官能团在不同分子结构中表现不同的反

应活性。如碳—碳双键 ($\text{>C}=\text{C}<$) 可与溴的四氯化碳溶液起加成反应, 苯乙烯与溴可迅速反应, 但四氯乙烯, 1,2-二苯乙烯, 与溴反应非常慢, 甚至看不出反应象征来。又如丙酮

($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$) 与樟脑都含有羰基, 用羟胺法测定羰基时, 前者只要数分钟反应即可完



成, 后者则需要三十四天。还有些试剂对某个官能团有反应, 但对不具这个官能团的化合物也有反应, 象前面所说溴的四氯化碳溶液与不含碳—碳双键的甲基酮也发生褪色反应 (是取代而不是加成)。因此, 某些试剂对某个官能团并不具有专一性。反应的选择性和特效性有时不够典型。

四、无机物大都能溶于水, 无机分析反应也大都在水溶液中进行。有机物只有低碳的有机酸、碱、醇、醛等可在水中溶解, 大多数有机物不溶于水。因此, 在有机分析中要通过化学反应, 生成水溶性有机物或无机物进行测定; 除在水溶液中测定外, 还广泛采用非水溶液, 即在有机溶剂中进行测定。在有机分析中常要选择合适溶剂, 考虑溶剂对测定的影响。

五、有机物可从天然产物中提取或通过化学反应人工合成, 分离或合成步骤往往比较多, 在科学研究中, 制备样品量一般很少。如昆虫激素、中草药有效成份等, 分离制备纯样品往往非常困难, 有时只能得到数毫克的最终产物, 这就要求有机分析样品量少, 采用半微量、微量分析技术。因此, 在有机分析中, 微量、半微量分析技术, 使用极为普遍。

六、有机化合物数目大大超过无机化合物。据报导, 现有有机物在7000万以上, 每年要增加10万个以上, 而其他元素的化合物总数只有500万左右。有机物同系物, 各种结构异构体性质非常相近, 象无机物中稀土元素那样性质极相近的情况, 在有机物中是很普遍的。有机物各组份在测定中相互干扰, 由于组份性质相似, 象无机分析那样采用掩蔽剂等消除干扰的办法, 使用价值并不高。因此, 在有机分析中, 混合物的分离测定, 占有重要地位。

§ 1—2 有机分析化学的基本内容

有机分析一般包括定性分析和定量分析。对有机物的定性鉴定, 有时比定量分析要复杂和麻烦些。当然, 定性分析和定量分析往往是互相联系的。

有机分析从学科分类或方法分类来看, 主要包括元素分析、官能团分析、成份分析、结构分析。严格讲, 复杂大分子的结构分析, 已超出一般有机分析范围。结构分析已发展成一门独立学科。

一、有机元素分析：这是有机分析中发展最早、使用最广泛，至今仍是研究得比较多的一个领域。有机分析的产生和发展，首先是从有机元素分析开始。从十八世纪到本世纪初的一百多年，经典有机分析主要是有机元素分析。有机分析中的半微量、微量以至超微量分析技术，首先是在元素分析中发展起来的。它是鉴定有机物的常用手段，主要用在验证未知物分子式或测定有机物含量，也是测定有机物结构不可缺少的工具。从分析操作技术讲，一般都是微量、半微量操作，要求严格、细仔，是有机分析的基本功，是培养有机分析专门人材必不可少的入门训练。

二、有机官能团分析：根据各种有机官能团的化学反应来鉴定或测定有机物。官能团分析的化学基础是测定被测样品和分析试剂之间化学反应生成或消耗的物质。这些生成或消耗的物质大都为无机物或低分子有机物，一般为酸、碱、氧化剂、还原剂、水、气体、有色物质和难溶沉淀等。测定这些物质的方法与无机分析基本一样。

官能团分析包括定性和定量，官能团定性分析在有机物定性鉴定中使用很多，使用样品量可以很少，有机点滴反应是常用的方法。近一二十年来，随着仪器分析发展，官能团定性分析在有机分析中的地位已大大下降，但仍是鉴定有机化合物的辅助方法之一。衍生物制备，也常是通过官能团鉴定有机物的手段。官能团定量分析，在工农业生产上定量测定有机物含量，使用越来越多，也是测定有机物结构的重要步骤。

有机元素和官能团分析，过去主要是化学分析，随着仪器分析的迅速发展，基于电化分析、光分析、色谱分析等原理的各种有机元素或官能团分析仪器逐步取代经典的化学分析方法，不仅节省人力、物力，而且分析速度和准确度都大大提高。

三、成份分析：有机成份分析，是近二三十年来随着石油化工、合成材料发展而发展起来的，可对有机试样多种成份同时进行定性、定量分析。成份分析主要是仪器分析，其中最有代表的是色谱法，特别是气相色谱和近几年来迅速发展起来的高效液相色谱，其次是光谱、质谱等，成份分析仪不仅用在已知有机物的定性、定量测定上，也用在未知新化合物的结构测定上。

四、结构分析：有机化合物的鉴定和结构测定，即结构分析，是两个不同的概念。前者是对前人已研究过，仅对分析者而言是未知的化合物的研究，实际上是定性鉴定或结构验证。后者是对前人未曾研究过，对任何人均未知的化合物的研究，一般称为未知的新化合物，或简称为新化合物。在有机分析常用术语中，“未知物”，一般指仅对分析而言是未知的化合物。

有机物结构测定是确定有机分子中原子和基团的排列顺序。物质的性质，是分子结构的反映，因此，物质的物理、化学性质是测定化合物结构的依据。有机物的结构测定，涉及到有机分析的各种手段，除一般化学分析外，要用到紫外、红外光谱、质谱、核磁共振波谱，此外还有X—衍射、光电光谱、激光拉曼光谱等。亦需要应用物理化学、物质结构等基础理论和电子技术等，它是有机分析的一个特殊课题，是有机分析的重要组成部分。也是结构化学的实验技术。

§ 1—3 有机分析的方法和途径

在阶级斗争，生产斗争、科学实验三大革命运动中，需要进行有机分析的试样多种多

样, 面对一个分析任务, 需根据样品情况, 分析要求, 实验室条件, 决定分析步骤和方法。一般首先根据样品情况或类型, 考虑分析方法。试样类型主要是纯化合物或混合物两大类; 每一类又可能为已知物、未知物或新化合物, 新化合物有人工合成或天然产物, 下面就几类主要样品介绍一下分析方法和途径。

一、试样是纯或比较纯的化合物, 有一主要成份, 其他成份为微量或痕量杂质。

(一) 已知物: 对一个已知其化学成份的有机试样, 需要确定试样纯度, 即主要化学成份含量, 这是最简单的一类分析试样。分析方法是:

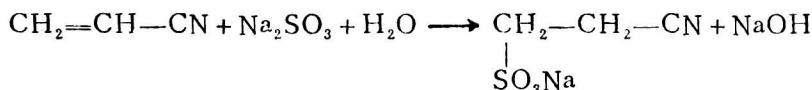
1. 测定物理常数: 确定是否纯化合物。对固体试样, 测熔点; 对液体样品测沸程。如固体有敏锐熔点, 熔距在 1°C 以内; 液体沸程在 1°C 左右, 一般情况可认为是一个纯化合物。

2. 试样熔点或沸程比较宽, 例如 $3^{\circ}\text{C} - 5^{\circ}\text{C}$ 乃至更宽, 则样品不纯或纯度不够高。若需要测定其主要成份含量, 可通过官能团定量或分子中碳、氢、氧以外的特征元素的定量测定来测定其含量。在这种测定中, 需要考虑微量杂质成份干扰。如适合色谱或光谱分析, 也可用色谱、光谱测定其含量。

下面举一个例子。已知一个试样是丙烯腈工业品, 可采用几个方法进行测定:

①测沸程: 丙烯腈沸点为 77.3°C , 若沸程为 $76.8 - 77.8^{\circ}\text{C}$ 沸程在沸点 ± 0.5 之间, 则是纯丙烯腈。

②若沸程比较宽, 为 $75.3 - 79.3^{\circ}\text{C}$, 可测定其含量。丙烯腈与亚硫酸钠起加成反应, 并生成定量的氢氧化钠, 以茜素黄——麝香草酚酞作指示剂, 用标准盐酸滴定生成的氢氧化钠, 即可测定出样品中丙烯腈含量。



③由于样品沸点不高, 也可用气相色谱测定丙烯腈含量。

(二) 未知物: 所谓“未知物”就是分析者不知道样品是何种化合物, 但样品中的化合物前人已研究过, 具有已知结构和物理、化学性质, 有关物理常数也可从手册上查到。分析要求首先是鉴定样品是什么化合物, 可考虑采用下面步骤进行分析。

1. 初步观察: 观察样品物理状态、晶形、颜色, 并可检查样品气味。

2. 灼烧实验: 观察样品燃烧情况。是否有金属元素。

3. 物理常数的测定: 固体样品一般测熔点; 液体样品测沸点或沸程、折光, 必要时还要测比重、比旋光度等。

4. 溶解度实验: 通常试验样品在水、乙醚、5% 盐酸、5% 氢氧化钠、5% 碳酸氢钠等的溶解情况。

5. 元素定性分析: 一般不作碳、氢, 主要定性检查氮、硫、磷、卤素等, 如样品灼烧时有残渣, 还必须鉴定金属元素。特征元素的定性分析, 为化合物类型、官能团定性提供线索和依据。

6. 官能团检定: 通过前面的分析, 未知物已被缩小到可能的某几种化合物, 再对这几类化合物所具有的特征官能团选择适当方法进行鉴定。从而推断未知物所属类型。

7. 查阅手册和有关文献。将上面检定结果与有关化合物的文献记录比较:

(1) 熔点或沸点相差在 5°C 上下。

(2) 所含元素相同。

(3) 溶解度情况相同。

(4) 官能团反应相同。

比较分析结果,符合上述情况者可能是某一个或某几个化合物,这就把未知物的检定范围进一步缩小,局限在少数几个化合物。

8. 化合物鉴定:

确定未知物为几个可能化合物中的某一个,根据情况可以采用不同的方法,主要有:

1. 衍生物制备:选择制备适当的衍生物,再测定该衍生物物理常数,与可能化合物的衍生物文献记录作比较,如果与某化合物相应衍生物文献记录完全相符,即可确定未知物即为该化合物。

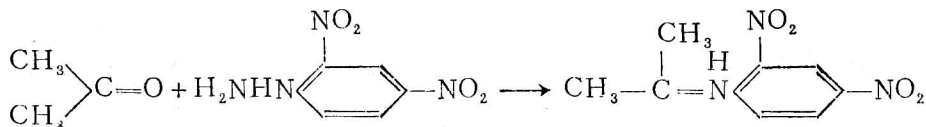
2. 利用红外或紫外谱光鉴定:比较未知物与可能化合物的红外光谱图,可以鉴定为何种化合物。若有紫外吸收光谱,亦可作为鉴定依据。

3. 利用色谱法:进行色谱分析、比较未知物与可能化合物的色谱保留值(气相色谱)或 R_f 值(薄层色谱)。

下面我们举几个例子,说明通过上述步骤鉴定未知物。

例一:有一个液体样品,具有愉快香味,能溶于水和乙醚;燃烧呈亮黄色火焰;沸点 $55-56^{\circ}\text{C}$;与2,4-二硝基苯肼反应,生成黄色沉淀,过滤、干燥后,熔点 128°C ;与对一硝基苯肼反应,生成沉淀,熔点为 $148-149^{\circ}\text{C}$ 。试确定该化合物。

该化合物能溶于水和醚,则应为低分子极性化合物;且燃烧呈亮黄色火焰,化合物可能为含氧化合物,而且应为低级醇、酮、酯,因具有愉快香味;沸点 $55-56^{\circ}\text{C}$,查手册可知丙酮沸点为 56.5°C ,该化合物可能为丙酮。丙酮具有羰基 >C=O ,可与2,4-二硝基苯肼等反应。

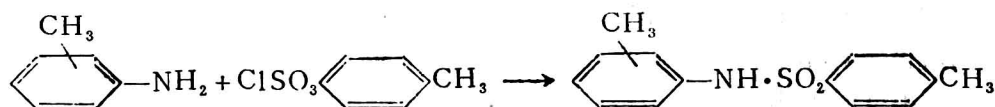


所得产物为2,4-二硝基苯腙。查文献得知,丙酮的2,4-二硝基苯腙衍生物熔点为 128°C ,与对硝基苯肼生成的苯腙衍生物,熔点为 $148-149^{\circ}\text{C}$ 。实验结果与文献一致,该化合物为丙酮。

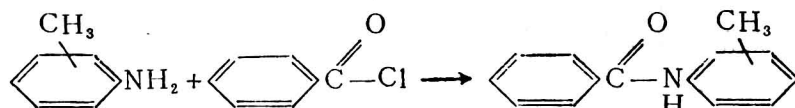
例二:一个浅黄色液体样品,具有刺激性气味,燃烧时生成大量黑烟,不溶于水,可溶于乙醚,溶于5%盐酸,元素分析含有氮,沸程 $198.0^{\circ}\text{C}-200.5^{\circ}\text{C}$;与对甲苯磺酰氯反应,生成油状物,可溶于氢氧化钠;与苯甲酰氯反应,生成熔点为 144°C 的固体衍生物,根据上述试验,说明该样品为何种化合物。

该样品燃烧有黑烟,可能为芳香族化合物;根据颜色和溶解度情况,该化合物应为芳香族胺类化合物,因具有碱性,才溶于盐酸,且含有氮;与对甲苯磺酰氯反应,是芳香族伯胺官能团的特征反应。根据沸程,该化合物可能为0-甲苯胺(b, p 199°C),也可能为间一甲

苯胺 (b. p 203℃),



从沸点看,更接近邻一甲苯胺。与苯甲酰氯反应,生成衍生物应为酰胺,



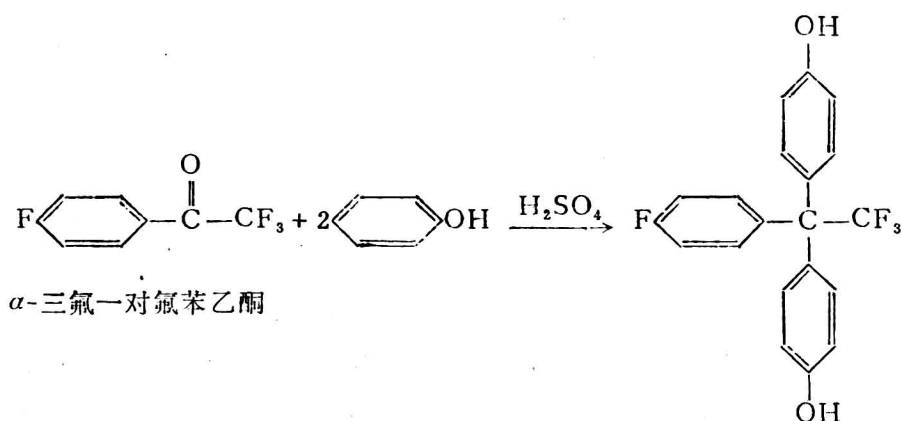
其衍生物熔点144℃,与文献邻一甲苯胺衍生物熔点一致。而与间一甲苯胺衍生物熔点125℃相差甚远,该样品为邻一甲苯胺。

上述实验结果,如在文献上查不到相应化合物,则可断定为前人未研究过的新化合物,还得进一步实验,来确定此化合物的结构。

(六)试样是一个新化合物,即前人未曾研究过的化合物,根据化合物来源,可采用不同途径,验证或测定化合物分子结构。

1. 试样为人工合成的新化合物:人工合成化合物,一般具有明确的合成目的。化学反应进行的步骤是事先预计的,最终产物的分子式、结构式在理论上也可预计到。对这种新化合物的分析主要是验证是否为预计的产物,即验证其分子式和结构式。一般通过元素定量分析或官能团定性、定量分析;还可测定比重、折射率来计算克分子折射度,以及红外、紫外光谱等手段验证其结构式。

例一:通过下述反应合成含氟双酚类化合物:



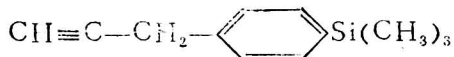
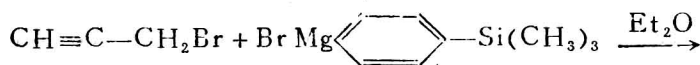
α -三氟一对氟苯乙酮

4,4'-二羟基、氟一苯基、三氟甲基甲烷

m. p 204—205℃

上述4,4'-二羟基、氟苯基、三氟甲基甲烷为一个新化合物,根据预计的结构式,其分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{F}_4$,理论计算:C36.29%;H3.86%;F20.96%;实验测定:C65.95%;H3.74%;F20.67%。实验测定元素含量与计算值一致,该化合物与理论预计一致。

例二，通过下述反应合成含硅化合物：



b. p. 95.5—96.5°C/4.5mmHg

预计化合物为对炔丙苯基、三甲基硅烷，其分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Si}$ ，理论计算：Si 14.92%；实验测定：Si 14.84%；特征元素含量测定值与理论值相符。测定 n_D^{25} 1.5192， d_4^{25} 0.9290；求得克分子折射度 MR_D ：61.62。由结构式 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\langle \bigcirc \rangle -\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 计算 MR_D 为 61.76，测定值与理论预计值相符。证明合成产物为预计的对炔丙苯基、三甲基硅烷。

2. 试样是天然产物：从天然产物中得到的新化合物，完全不知道分子式和结构式，对这类样品分析，首先要确定分子式，然后测定分子结构。

(1) 首先要象分析未知样品一样，进行初步观察，灼烧实验，测定物理常数，溶解度实验，元素和官能团定性等，确定样品是纯化合物，了解样品中存在的元素和官能团，并查阅文献，确定是未知物，然后进一步分析。

(2) 元素定量分析：在元素定性分析基础上，分别进行定量测定，求出化合物的实验式。

(3) 分子量测定：用物理化学方法（熔点降低，沸点升高）或质谱法测定分子量，根据分子量，结合实验式求出化合物分子式。

(4) 在官能团定性分析基础上进行官能团定量分析，结合分子量可求出分子中各官能团的个数。

(5) 分子结构测定：在测定化合物分子式的基础上，就可进行分子结构测定，这需要仪器分析和化学分析方法相配合。

① 仪器分析：研究分子结构常用的仪器分析或物理分析方法很多，它们从不同角度提供分子结构的资料。如红外光谱，可以推测分子骨架和官能团及相互位置；质谱可以推测分子及分子中各基团的质量数；核磁共振谱可以确定有机物分子中氢原子所处环境；X-衍射分析推测分子中原子的立体分布图。这些都是目前国内测定分子结构常用的一些方法。

② 降解产物的分析：进行适当的降解反应，如氧化、水解、酸或碱裂解、热裂解等方法，使样品转变成比较简单的化合物，再将它们进行化学和物理方法测定，可帮助推测原来样品的结构。

③ 合成实验：由前面实验已推断样品是某个结构后，再用已知的方法，逐步合成这个结构式的化合物，并测定它的物理常数与原样品比较，如完全符合，则未知物的结构得到确证。

按照实际情况决定工作方针和方法。上述对天然产的新化合物分析的步骤和方法，需要根据情况具体运用，不一定完全按上述步骤进行，也不一定所有方法都用到。仪器分析的应

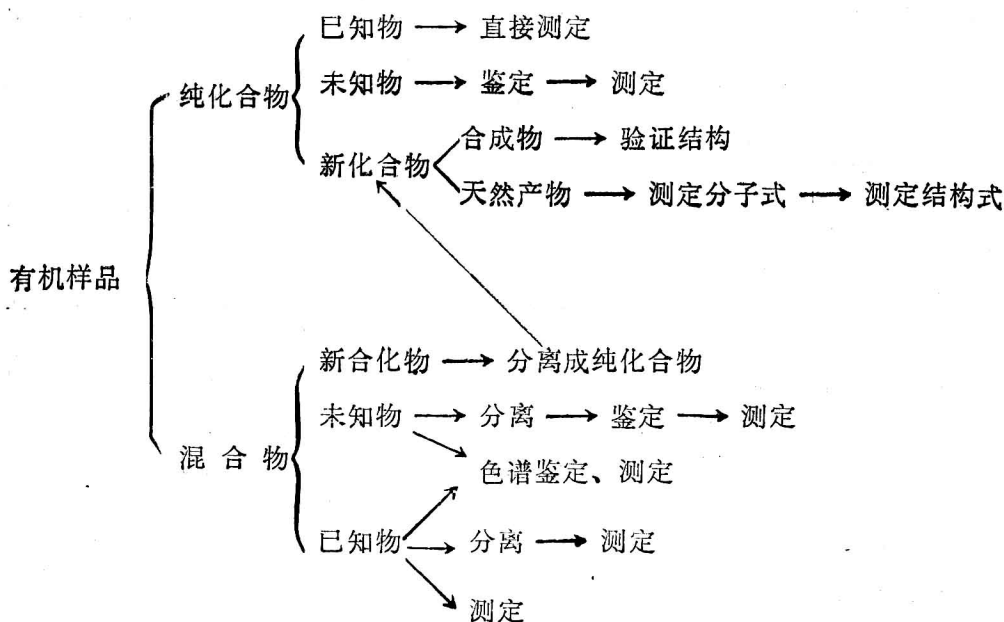
用和发展，通过一种分析手段，可获得分子结构多方面的资料。现在对一个新化合物，一般首先通过红外光谱分析来指路，可获得关于分子骨架及存在的官能团的初步资料；通过元素分析，官能团分析验证红外光谱结论；通过质谱分析，配合红外光谱、元素、官能团分析，就可定出分子结构。最后通过降解，合成实验验证测定结果。

二、试样是混合物：

(一)已知混合物：即混合物的化学成份是已知的，主要是测定各组份的含量。根据样品中组份性质，若各组份化学性质有差别，在测定中不干扰，可用化学方法直接测定含量；如测定中相互干扰，得先分离，然后分别测定。如适合用色谱法测定，则可进行色谱测定。

(二)未知物或新化合物：一般需分离后测定。未知混合物，如大致了解可能的成份，也可用色谱法直接测定。

根据各类有机样品，进行分析的方法和径途，可简要综合如下：



对上述分析方法和途径的理解，需要具有有机分析的基础知识，包括比较多的感性知识，通过本课程学习，将加深对分析方法和途径的理解和掌握。

§ 1—4 有机分析在三大革命斗争实践中的应用

有机分析和其他科学一样，是劳动人民在长期的三大革命斗争中创造、总结而发展起来的。因而它直接服务于生产斗争、阶级斗争和科学实验。在国防建设、工农业生产和日常生活中，都离不开有机化合物，有机物的分析也就成为不可缺少的了。例如：石油化工、基本有机合成、高分子材料合成、医药、农药、炸药、染料、食品等。通过对有机产品的原料、半成品及成品的分析检验，可以指导生产过程正常进行，并为向优质、高产、低成本的方向发展，提供有利的条件；在科学研究中，凡是涉及到新有机化合物的合成，或者从天然产物

中提取未知有机化合物，必须进行分析检定，才能确定化合物的分子结构，从而指导合成工作。新兴科学中的宇宙科学、“环境科学”，理论研究中的有机反应机理、反应动力学研究，都需要借助于有机分析；此外，临床化验、药物检验、商品检验、食品化验及毒物分析等也要用到有机分析。因此，有机分析在有机工业和有机化学科学研究中，起着“眼睛”和“哨兵”的作用。不仅如此，而且在阶级斗争中，为了巩固国防，打击帝、修、反，维护社会治安，必须研究和制造各种现代化武器和常规武器，以及案件侦察破获等，有机分析也是不可缺少的重要工具。下面就几个方面的应用作些说明。

一、石油化工：这是以石油和天然气为原料生产各种石油化工产品，从原料、中间产物到最后产品，都是有机物，包括常见的烃类、醇、醛、酮、酸、酯等有机物分析，大都属于已知物分析，其分析要求和手段主要有：①有机混合物成份分析：以气相色谱作为主要分析手段。②测定物理常数，控制产品质量，这是有机化合物工业产品控制质量的简便方法，主要有熔点、凝固点、沸程、折光、比重、闪点等。③主要成份含量和杂质含量测定：常用元素和官能团定量分析来测定组份含量。也用色谱法、吸收光谱法测定含量。

二、医药：药物与一般化工生产比较起来，反应历程较长，产物结构要复杂些，而且不少属于芳烃、杂环化合物，除石油化工中一些分析方法外，还比较多地用到紫外光谱、比色、非水滴定等测定化合物含量。产品质量指标，也常用测定物理常数。

三、环境保护：环保分析检测属于微量和痕量有机物分析，主要分析手段是色谱法、比色法和电化学方法。

四、科学研究：科学研究一般是未知物分析，主要是验证或测定化合物结构式，需要使用有机分析各种手段，其中以元素分析、红外光谱使用最多。其次是色谱和各种仪器分析方法。

§ 1—5 有机分析的发展简述

有机分析应用广泛，从生产分析看，产品质量分析比较简单，大多是经典分析方法和物理常数测定。但生产中间控制分析比较落后，远不能适应生产需要。在科研上，混和物和结构分析，也不能适应科研需要。与无机分析比较起来，有机分析明显落后于科研和生产需要，这种矛盾正在促进有机分析向前发展。

“科学的发生和发展从开始起便是由生产所决定的。”随着现代工农业生产 and 科学技术的发展，为有机分析这门学科，提出了许多研究的新课题。概括起来有以下四个方面：1.石油化工方面，如各石油炼厂气的组成分析、以及丁二烯、丙烯中痕量杂质分析等；2.环境保护方面，主要指大气、水质、食品和土地污染的分析问题；3.医药卫生方面，如中草药有效成分和生物激素的分离、提取和鉴定分析，以及临床化验等问题；4.基本理论研究方面，如生命起源问题中的核酸结构，蛋白质的分析，还有反应机理的研究等。当前有机分析中经典的化学分析方法，已远远不能适应新的分析对象的要求，“事物内部的这种矛盾性是事物发展的根本原因”。由此，促使人们去探寻新的分析方法，于是推动有机分析朝着简单、快速、自动化和痕量分析的方面展等。

近年来，环境保护已引起世界各国的重视，有机分析在其中起了重要作用。空气和水中

有害物质以及农药残留量的分析；还有中草药有效成分和生物激素的结构分析，推动了微量和痕量分析技术的发展。

在研究以上复杂问题过程中，有机分析应用了物理学原理和测量技术，在发展新的分析仪器中起了重要作用。如新发展起来的激光——拉曼光谱，光电子光谱对测定对称性的分子结构和推测分子中原子间关系显示出特殊的用途；当前，高压液体色谱的兴起，其势如气相色谱发展初期，方法可与气相色谱媲美，在分离技术中有其独特的作用；应用放射线法测定组成物质的元素含量，一般不需分解有机样品，操作简单、快速，准确度高，易于自动化，已广泛用于石油工业分析。

不同仪器的联合使用，也是当前有机分析发展的一种趋势。如气相色谱——质谱，气相色谱——红外光谱，红外光谱——质谱，核磁共振——质谱等联用，解决了不少困难的新课题。

虽然仪器分析有很多优点，但是化学分析仍然需要。不仅是由于仪器昂贵，不能普遍推广，而且物理方法在不同程度上总要与化学方法相结合。在复杂样品的分析过程中，需要化学分离。仪器分析与化学方法联合使用还能显著提高测定的灵敏度，因而近年来化学分析法包括熔样、分离和测定方法各方面都有不少发展。

电子计算技术，已经广泛应用于有机分析。各种分析仪器，配上电子计算机后，不但可以自动报数据，而且可以实现程序控制，解决生产自动化流程中的控制分析问题。

有机分析和世界上所有事物一样，总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。在对有机物质世界的认识和改造的不断深化过程中，在其他科学技术的推动下，有机分析的应用领域将愈来愈广泛。

§ 1—6 有机分析一般参考资料简介

有机分析参考资料繁多，限于条件和水平，不可能进行详细介绍，这里仅提供我们在编写该教材时参阅的主要资料，供进一步学习参考。关于色谱法和光谱法等仪器分析的参考资料在第二、三编中另行介绍。

关于有机分析的中文参考资料（包括翻译资料）主要有：

1. 半微量有机分析，陈耀祖编，高等教育出版社（1965）
2. 有机定性分析，徐墨耕编译，商务印书馆（1959）
3. 有机分析点滴试验（Spot test in Organic Analysis）Fritz Feigl（巴西）（中译本）燃料化学工业出版社（1972）
4. 有机化学实验，复旦大学有机化学教研组编，人民教育出版社（1961）
5. 有机化学制备手册，韩广甸等译，石油化学工业出版社（1977）
6. 实用有机定量分析，张志贤编著，上海科学技术出版社（1965）
7. 有机微量定量分析，兰州大学化学系，中国科学院上海药物研究所编著，科学出版社（1978）
8. 有机元素定量分析，徐仲建编著，高等教育出版社（1959）
9. 近代有机元素分析，林铁铮编，科学出版社（1966）

10. 有机化合物的鉴定, S. 佛贝尔著, 穆光照等译, 中国工业出版社 (1962)
 11. 功能团有机定量分析, Sidney Siggia 著, 北京师范大学化学系译, 化学工业出版社 (1960)
 12. 中草药有效成份的研究 (第一分册), 中国医学科学院药物研究所编, 人民卫生出版社 (1972)
 13. 蛋白质化学研究技术, 潘家秀等编著, 科学出版社 (1973)
- 关于有机分析方面的外文资料
1. A Handbook of Organic Analysis, H. J. Clarke 等著 (1974)
 2. Semi—Micro Qualitative Organic Analysis The systematic Identification of organic compounds, N. D. Chevonis 等著 (1965第三版)
 3. Quantitative Organic Analysis via Functional group Analysis, Sidney Siggia (1972)
 4. Functional Group Determination of Olefinic and Acetylenic unsaturation, K. Niiller (1975)
 5. Quantitative Analysis, Day (1974)
 6. Instrumental Methods of Organic Functional Group Analysis, Sidney Siggia (1972)
 7. Colorimetric methods of Analysis, Snell Foster Dee (1970)
 8. Organic Functional Group Analysis by micro and semi-Micro Methods, Nicholas D. Cheronis, T. S. Ma, (1964)
 9. Introduction to Electrochemistry, M. R. Rific 等 (1974)
 10. Organic practical Handbook of Organic Chemistry, Heinz Becker 等著, B. j. Hazzard (英译) (1973)
 11. Chemical separations and measurements, Peter S 等著 (1974)
 12. Chemical separation Methods, John A. Dean (1969)