

# 有机仪器分析

(下册)

湖南大学分析化学教研室

一九八一年元月

# 有机仪器分析实验讲义

## 目 录

- 实验一、 薄层分析
- 实验二、 马托松纯品的制备与鉴定
- 实验三、 乐果含量的测定
- 实验四、 粮食中六六六残留量的测定
- 实验五、 理论塔板数 (HETP) 的测定
- 实验六、 苯, 甲苯, 乙苯, 二甲苯混合物分析
- 实验七、 混样中乙酸乙酯含量的测定
- 实验八、 乙醇中少量水分的测定

## 目 录

## 第一篇 色层分析中分

1-1

## 第一章 经典液相色谱法

## §1. 色谱法概述

## §2. 分类

1-3

## §3. 吸附作用

1-5

## §4. 分配色谱

1-7

## §5. 柱上层析

1-9

## §6. 纸层析

1-11

## §7. 薄层分析法

1-22

## 第二章 气相色谱法

2-1

## §1. 简介

## §2. 气相色谱法特点

2-2

## §3. 气相色谱分离原理

2-4

## §4. 气相色谱仪的基本构造

2-5

## §5. 气相色谱的基本理论

2-57

## §6. 气相色谱固定相

2-98

## §7. 定性, 定量分析.

2-118

## §8. 毛细管色谱法

2-147

## 第三章 高压液相色谱

3-1.1

## §1. 概况

3-1

## §2. 液相色谱的设备

3-2

## §3. 紫外光度计

3-10

## §4. 示差折光检测器

3-11

## §5. 基本理论

3-11

## §6. 液相色谱分离类型简介

3-26

## 第二篇

## 第四章 红外吸收光谱法

4-201

|                  |      |
|------------------|------|
| §1 绪论            | 4-1  |
| §2 分子光谱的产生       | 4-3  |
| §3. 振动光谱的基本原理    | 4-6  |
| §4. 红外光谱的测量      | 4-11 |
| §5. 红外光谱与分子结构的关系 | 4-17 |
| §6 定性分析          | 4-62 |
| §7. 定量分析         | 4-70 |

### 第五章 质谱分析法

|                |       |
|----------------|-------|
| §1 基本原理及仪器     | 5-280 |
| §2 离子的主要类型     | 5-284 |
| §3. 分子的裂解方式    | 5-292 |
| §4. 质谱的应用      | 5-302 |
| §5. 色谱—质谱联用分析法 | 5-303 |

### 第六章 核磁共振波谱法

|                 |       |
|-----------------|-------|
| §1. 基本原理        | 6-315 |
| §2 核磁共振波谱仪      | 6-317 |
| §3 化学位移与化学结构的关系 | 6-318 |
| §4. 自旋偶合与自旋分裂   | 6-325 |
| §5. 吸收峰的积分强度    | 6-330 |
| §6. 核磁共振波谱的应用   | 6-330 |

# 第一编 色层分析部份

## 第一章 液相色谱法(经典)

### §1 色谱法概述:

#### §1 色谱法概述:

色谱法又称色层法或层析法,

名称来源: 把有色的混合物分离成一层一层的色带, 象一束光线通过棱镜时被分成不同色带的光谱现象一样, 因此把这种现象称为色谱, 相应的方法称为色谱法。

它是怎样发尸起来的?

最初从吸附现象开始

所谓色谱法和重结晶, 升华, 蒸馏等方法类似, 也是一种分离纯化物质的方法, 同时, 它还可以用于混合物成分的测定, 因此色谱法可称为色谱分析法。

这种分离方法最早是从吸附现象开始

1906年, M. Tswett (波兰人、茨维特) 将从绿叶中用石油醚提取出的色素通过一个装有碳酸钙填充剂的柱子, 则所有的色素都被白色碳酸钙吸附住, 这样的分离效率不高, 但是如果用一种溶剂如石油醚去冲洗 (从上到下淋下来) 原来被吸附在柱上的有颜色的物质则随之向下移动分开成一个个带颜色的色环, 他就是用这种方法发现植物叶子中含有叶绿素a, 叶绿素b和叶黄素等组份, 这是用其他的化学分离法很难达到目的的, 所以发现这是一个分离效率很高的方法。

当时这方法并未引起人们很大重视, 过了卅年后, 人们对茨维特的方法进行了一系列的研究, 后来又找到很多吸附剂, 氧化铝、硅胶、淀粉、纤维素等。

前面讲的是对有色物质进行分离, 后来发尸到对无色物质喷上另一种物质使之显色, 这样对无色的物质也可进行分离。

1941年生物化学家 英国人 Martin 想入之合成蛋白质，想搞清楚蛋白质的结构组成，要把构成蛋白质的基本成份氨基酸进行分离，并且想鉴定出来。

他把含有一定水份的硅胶填充到玻璃柱上去，让氨基酸的混合溶液通过柱子，用溶剂淋洗，结果各种氨基酸相互分离开来，叫柱层析法。

1944年他用滤纸代替硅胶，也把各种氨基酸分离开了，这就是所谓纸层析法。

纸层析法的出现引起很大的反响，因为他不仅可用于氨基酸的分离，对糖类、肽类、各种抗菌素，几乎所有的无机物，有机物都可用它来进行分离和析出。

Martin 由于对色谱法的贡献荣获1952年诺贝尔奖金。

现在层析法已由柱层析法，纸层析法逐渐发尸到薄层析法，即在一块玻璃板上铺上一层吸附剂（用淀粉石膏固定）进行分离，在这方面有卓越贡献的是1956年德国 Stahl 设计了一种把薄层作成厚度均匀的涂布装置，同时E. Meerk 公司把薄层用的硅胶加入一定量石膏作为规格化的商品出售，同时还改进了操作方法，从此薄层色谱很快发尸。

到现在色谱法还发尸到具有分离能力和高灵敏度的气相色谱法和高压液相色谱法。

从应用的范围来讲，不但能应用于固体物质而且能应用于液体及气体物质，不仅适用于有机化合物也能应用于部分无机化合物，不仅能应用于有色物质也能应用于无色物质它既可以有效地分离复杂混合物，又可用于鉴定物质，特别是分离方面起的作用，如有机化合物的同系物，同分异构体、同位素，这些都是较难分离的，但色谱法能将它们分开。

所以现在分析化学的一个很重要的分支和化学研究中不可缺少的一个重要手段。

本章液相色谱，包括柱层析，纸层析和薄层析，也就是流动相是液体，这些方法都不需要什么复杂的设备，简单快速容易操作，在医药、食品工业、农药残留分析等方面应用很广泛。

气相色谱和高压液相色谱因为须要特殊的仪器设备和专门的理论知识，所以在后面讲，高压液相色谱从原理讲类似液相色谱。

谱，但从操作方法讲类似气相色谱。

## § 2. 分类:

### 1. 按操作方法分:

按操作方法分柱层析、纸层析、薄层层析、气相色谱法和高压液相色谱法。

这类方法的共同特点是:

混合试样通过一个装有固体吸附剂的柱子，或涂有硅胶的玻璃板或涂敷在固体上的一层液体膜，如硅胶上就有吸附性，但在其上可以涂一层液膜，装在柱子里或在玻璃板上。

另有一不断流动的溶剂来进行冲洗，使物质很好的分离，这溶剂称为流动相；而在柱中填充的吸附剂是不流动的，所以和流动相相对地说叫固定相。

因为流动相可以是气体，也可以是液体，所以有气相色谱和液相色谱之分，而固定相可以是活性固体，即有吸附性的固体，也可以是附着在固体支持物上的液体。

### 2. 按照流动相和固定相的不同来分类

|      |        |                                                                     |
|------|--------|---------------------------------------------------------------------|
| 液相色谱 | 液—固色谱: | 即流动相为液体，固定相为具有吸附活性的固体的色谱法，如柱上吸附色谱<br>薄层色谱<br>高压液相色谱                 |
|      | 液—液色谱: | 即流动相为液体，固定相为被一种叫支持剂或叫担体的固体吸附的液体的色谱法<br>如：柱上分配色谱<br>纸上分配色谱<br>薄层分配色谱 |

此处固体或叫担体，或叫支持剂的不起分离作用，也没有吸附能力，只是用来使固定相停留在柱内。

气相色谱 { 气—固色谱： 流动相为气体，固定相为有吸附活性的固体的色谱。

气—液色谱： 流动相为气体，固定相为附着在惰性担体上的液体。

### 3. 按原理分：

各种形式的色谱，按分离原理分，主要的是吸附和分配，所以分成两类，

吸附色谱

分配色谱

此外还有离子交换色谱和排除色谱。

吸附色谱和分配色谱是我们看重要讨论的，后两种色谱我们简单介绍如下：

#### 离子交换色谱法：

用一种能交换离子的材料为固定相来分离，离子型化合物的色谱方法，

最常用的固定相为一种合成树脂，在树脂物的骨架上分布着固定的带电荷基团和能游动的离子。

样品从柱顶加入后，用适宜的溶液（流动相）洗脱，使样品向下移动，此时溶液中所含样品离子，即与固定相上能游动的离子进行交换。

交换的速度，主要取决于络合剂，络合离子的稳定程度和离子在交换剂上络合的牢固程度。

反应这种交换快慢的差别是以样品离子  $B^+$  或  $Y^-$  在树脂和洗脱剂之间的分配，即分配系数  $K$  表示。

$$K = \frac{B^+ \text{ 或 } Y^- \text{ 在树脂上的克分子量}}{\text{树脂重量(克)}} \div \frac{B^+ \text{ 或 } Y^- \text{ 在溶剂中的克分子量}}{\text{洗脱剂体积(毫升)}}$$

$K$  值差别足够大，这些离子即可以不同速度移动和流出柱外。

成为隔开的谱带。

排除色谱法：

又称凝胶色谱，空间排阻色谱等。

主要用于较大分子的分离，固定相为化学惰性的多孔性物质，多为凝胶。

其孔径大小须与被分离化合物分子大小相近似，小分子可渗透进入孔中而被滞留，中分子可部份进入，大分子则完全不能进入，因此大分子比小分子先流出柱，各组分按尺寸大小得到分离。

### § 3. 吸附色谱。

主要包括吸附柱层析和吸附薄层层析。

前边讲的茨维特的试验就是吸附柱层析的实例，玻璃管中填入碳酸钙是为了利用碳酸钙所具有的吸附能力，这里碳酸钙叫吸附剂，充填吸附剂的玻璃管叫层析柱。

a. 原理：关于吸附柱层析，简单说来，就是被测试各组分在层析柱中的吸附剂上被吸附与被解吸附的反复，在这个过程中，用来起解吸附作用的是向柱中加入的适当溶剂。

当被测试样溶液加至层析柱上后，试样中的各组分就按不同程度地吸附在吸附剂上，称为吸附，如果用适当的溶剂淋洗，被吸附的物质就会从吸附剂上被溶剂溶解下，叫做解吸附，当淋洗时，溶剂的解吸附作用，实际上是和吸附剂的吸附作用同时并交替进行的，由于被测物质各组分各有其对吸附剂的不同亲和力，以及对溶剂的不同溶解度所引起，在继续不断的无限多次的吸附，解吸附，再吸附，再解吸附……的过程中，那些对吸附剂亲和力弱，对洗脱剂溶解度大的组分便较快的随溶剂移动到柱下方，最后从柱中流出，另外一些则不同程度的留在后面，从而达到分离的目的。

吸附薄层层析就是利用上述原理在一块铺有吸附剂的板上，分离不同的组分，所不同的是柱层析是洗脱剂从上到下淋下来，利用重力的作用，板层析则也有从上向下的，但多数是通过毛细管作用，自下而上逐步浸润薄层板，带动试样往上移动，这个过程叫展开，而溶剂则称为展开剂，试样中与吸附剂亲和力弱的组分愈向上。

b. 为什么试样中不同组分会对薄层板上的吸附剂有不同的

亲和力。

吸附剂除少数，如活性炭以外，大多数是极性吸附剂如硅胶、氧化铝，这类型的吸附剂与有机分子间的亲和力主要是静电力、诱导力和氢键，而亲和力大小与各组份的极性大小有关。物质中各组份的极性是由组成该组份的官能基团的特性所决定的。多官能团的化合物则极性最大的官能团对吸附起支配作用，具有相同官能团组成的化合物往往有相近大小的极性，官能团的组成有变化，极性的大小也会有变化。

分子中其他的烃基部份，由于极性较小，竞争能力不及常用溶剂，对吸附的影响较小，由此可见，有机分子的亲和力大小与分子的大小关系不大，而主要是官能团的特性。

吸附剂对物质的吸附能力，除决定于上述的亲和力大小外，与吸附剂表面的形状也很有关系，如果溶质分子中的官能团的相对位置与硅胶表面  $-OH$  的空间位置相适应就能优先吸附于硅胶上，这个关系是吸附剂所以能将某些主体异构体选择分离的原因。

(C) 洗脱剂（展开剂）的选择：

以本例展开剂为例，

在硅胶或氧化铝薄层板上分离醚类、酯类、酮类、醛类、醇类或酸类。

醚类及酯类迁移到薄层板的上方，酮类及醛类在中部醇类在下方，而酸类就停留在原点上。

这个分离的次序就是化合物极性不同的结果。

这几种化合物中，极性较大的是醇类和酸类，极性较小的是醚类和酯类。

苯本身的极性较小，根据相似相溶规则，极性越小的在苯中的溶解度大些。

所以醚和酯在苯中溶解度大而在硅胶或氧化铝上吸附性小，所以他最容易被带动，而酸类他极性最大，被硅胶吸附得最牢，在苯中溶解他最小，所以完全带不动而留在原点上。

这样，对极性吸附剂来讲，如硅胶、氧化铝、展开剂或洗脱剂的极性愈大，则洗脱能力愈强。

常用的溶剂的洗脱能力，大致按下列次序降低：水 > 甲醇 > 乙醇 > 丙酮 > 吡啶 > 乙酸乙酯 > 乙醚 > 氯仿 > 二氧甲烷 > 苯 > 甲苯 > 四氢呋喃 > 氯化碳 > 环己烷 > 己烷。

有机物的极性愈弱，则被吸附的强度愈小，所以洗脱出来的次序愈前，其先后次序一般是：

饱和烃 > 烯烃 > 双烯烃 > 芳烃 > 醚 > 脂 > 酮 > 二元醇 > 羧酸

反之，如采用活性炭或非极性吸附剂，则溶剂的洗脱能力按相反顺序降低。

所以根据被分离物质的极性进行选择展开溶剂，原则上是非极性物质用非极性溶剂展开，而极性物质则用极性溶剂展开，但主要还是靠实践，通常是由一组极性弱到极性强的逐个试验。此外也可试验混合溶剂系统。

对混合物的分离，很多是采用二种或三种溶剂混合，混合溶剂是由：“基础溶剂”和“洗脱溶剂”二部份组成，基础溶剂是为了使物质更好溶解，洗脱剂的多少则使化合物移动快或慢，一般为 9:1，可根据所用吸附剂的活性及被分离的物质性质决定加以适当调整。

#### §4、分配色谱

也包括了分配柱层析和分配薄层层析，分配纸层析。

a、原理：分配色谱是基于各种物质在两种不相混溶的液体中具有不同的分配系数的原理。

此固定相为吸附在惰性担体上的液体，称为固定液，另一相则为流动相。

试样各组份加进来后便在两相中进行分配。

$$\text{分配系数 } K = \frac{\text{在固定相中的浓度}}{\text{在流动相中的浓度}}$$

K值大的则随流动相移动慢。

K值小的则随流动相移动快。

每个组份在一对流动相和固定相溶剂上都有一分配系数，分配系数与浓度无关。

分配系数与温度有关。

分配色谱和吸附色谱，各有优缺点：

吸附色谱：吸附剂种类不多，只有硅胶、氧化铝、聚酰胺、纤维素这些常用的，此外还有淀粉、葡萄糖、蔗糖、碳酸钙。

分配色谱：固定液的种类比较多，但是要找到一个完全被支持剂吸牢而不被流动相溶解的固定液是比较困难的，则此将引起固定液的流失，这样将会破坏固定相。

所以为避免这种固定液的流失，所以在两个相使用之前必须互相饱和，即将两相溶剂放在一起振荡，俟分层后再分别取出应用，至少流动相应先用固定相饱和后再使用，否则在以后洗脱时当通过大量的流动相时就会把支持剂中的固定相逐渐溶解。

b. 洗脱剂的选择：

分配层析选流动相一般先使用对各成份溶解度大的溶剂来洗脱，再根据分离情况改变洗脱剂的组成，如果被分离的组份很容易洗脱下来，则可能分离不好，所以在流动相里加一些别的溶剂改变溶剂极性，以改变各成份被分离的情况与洗脱的速率，根据须要变更混合溶剂的比例。

c. 固定液

正常分配层析常用的固定相为水，或各种水溶液，低级醇等是极性的，流动相为有机溶剂，相对极性小一些，用来分离一些亲水性的极性大的体系。

分配层析常常有所谓“反相层析法”这是和正常层析法相对来讲的，反相层析法刚好相反，正常分配层析的固定相就是他的流动相，而用有机溶剂为固定相，即固定相极性小，流动相极性大，用反相层析，亲脂性成分移动快，则有利于分离，在水中溶解度大的成分移动快，有时正常层析法分离不好的体系可用此法分离。

D. 分配层析用的担体是用以吸牢固定相的，固定液能否牢固地，均匀地附着在担体表面上，这和分子间的力很有关系，对它的要求是惰性，没有吸附能力，能吸住较大量的固定相液体，常用的支持剂有：

### 1、硅胶

可以吸收相当于本身重量的50%以上的水仍不显湿，

### 2、硅藻土：

是现在用得最多的支持剂，主要成份是氧化硅，由于它表面活性很小，有较大的孔体积，最适用于做分配层析。

### 3、纤维素：

也是常用的支持剂，纤维素做支持剂，吸附水做固定相来进行分配层析，实际上就是纸层析。

## §5、柱上层析

用一根下端带有玻璃活塞的玻璃管，下端填棉花或玻璃毛，管内加入一些吸附剂，用一种溶剂润湿后，即成为一个吸附柱，柱的直径与长度应有一定的比例，若柱粗而短则效果差，不易分离清楚，若柱过份的长而细，虽分离效果很好，但耗时间太多，一般柱的直径与高度之比为1:10~1:40，所用带玻璃活塞的玻璃管应比已装入吸附剂的柱长再长一段，以使存有一定量的洗脱剂，视需要而定。



图1-1  
层析柱

### 2、吸附剂：

被分离样品与吸附剂之比要根据被分离样品的组成，以及是否易于分开加以决定，一般说来，吸附剂用量应为被分离样品量的30-50倍，若被分离样品中各成份的性质很相似，则吸附剂用量应更大，可增至100倍或更高些。

吸附剂的颗粒大小，也是根据需要一般为80-200目。

### 3、装柱：

层析柱要求装填均匀，不能有气泡，若松紧不一致，则被分离物的移动速度不规则，影响分离效果，有的情况为了使分离的成份色层边缘整齐，首先将层析管固定于支架上加少许棉花后，再在上部加5毫米厚的洗过的干净沙子，保持一个平整的表面，这样分离效果更好，再进行装柱。

### 装柱的方法:

#### (1) 干装法:

将吸附剂均匀地倒入柱内, 中间不应间断, 吸附剂切勿加入管内, 必要时轻轻敲打层析柱, 使装填均匀。

柱装好以后打开下端活塞, 然后倒入溶剂, 沿管壁轻轻倒入防止冲起吸附剂, 待吸附剂润湿后, 要注意柱内必须没有气泡, 如有气泡可再加溶剂并在柱的上端加压使气泡随溶剂由下端流出。

#### (2) 湿装法:

将吸附剂以洗脱溶剂拌湿, 然后连续不断地倒入柱内, 此时将管下端活塞打开, 洗脱剂切勿流出也随着吸附剂不断向下沉降如完后继续使洗脱剂流出, 直到吸附剂的沉降不再变动, 至吸附剂上部的洗脱剂将尽时, 准备加样。

湿法比干法好, 可以把夹留在吸附剂内的空气全部赶出, 而用干装法仍可能有气泡留在柱内, 干装比湿装操作简便些。

有气泡则使流动不规则, 形成“沟流”现象, 各部份状况不一致, 因而造成色谱变形, 影响分离效果。

### 4. 加样与洗脱

将被分离的样品溶于一定体积的溶剂中, 构成样品溶液, 溶剂肯定极性要小 (因为吸附剂多数是极性的), 溶液体积要小, 体积大则使色层分散不集中, 但是有的成分含较多的极性基团在极性小的溶剂中溶解度太小, 则先用少量的极性溶剂溶解, 再加入苯酚配成溶液, 这样既降低了溶液的极性, 又不使体积太大 (一般体积不超过吸附剂重量)。

样品溶液加入吸附柱前, 首先将柱上端多余的溶剂放出, 直到柱内液体表面达到吸附剂的表面, 停止放出溶剂, 沿柱管壁加入样品, 不让溶液把吸附剂浮起, 样品溶液加完后, 开放活塞使液体徐徐放出, 至液面与吸附剂面相齐, 加洗脱剂, 要连续不断的加, 并保持一定高度的液面 (约 1 厘米), 控制速度, 收集洗脱液, 每份洗脱液多少体积要看分离情况与吸附剂的量, 一般 50 克吸附剂每份收集液 50 ml, 如果各成分结构很相近, 或者洗脱剂极性较大, 每份收集量要小, 分离情况怎样? 多采用薄层层析做眼睛检查, 看流出液中有几个斑点等, 这样可调查收集体

积；也可调査洗脱液的极性。

在整个操作过程注意不要使吸附柱的表面溶液流干，即吸附柱上要保持一层溶剂，一旦流干了再加溶剂亦得不到好的效果，因为干后再加溶剂时，常使柱中产生气泡或裂缝，影响分离，必须十分重视。

此外，流速不应过快，过快则柱中交换来不及达到平衡，因而影响分离效果。

分配柱层析和吸附柱层析的操作相同，只是分配柱层析要把支持剂吸留一定量的固定液做固定相。

例如硅藻土做支持剂，吸收水分做固定相，如用硅藻土直接和水混合，常混不匀，有时就会局部吸水太多而结块，所以就必须将支持剂先放在大量的流动相中，因硅藻土和有机溶剂作用力小，当有水加入后，不断搅拌，则水可以逐步地把有机溶剂置换出来而被均匀地吸附。

## §6. 纸层析

原理讨论：

1、前面讲过纸层析是分配色谱一类的，它是以滤纸作为支持剂。

通常情况下，滤纸的纤维有较强的吸湿性，它能吸收20-25%的水份其中约有6%的水份与纤维素结合成复合物，构成固定相。

滤纸的化学组成是纤维素的集合体 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，即由几个葡萄糖单位组成，内部存在很多亲水性大的羟基，与水以氢键相连，使这部份水扩散降低，因此把这部份水叫固定相。

所用的展开剂，有的资料说是与水不相混合的有机溶剂，但是在实际操作中也常用跟水易混的有机溶剂作展开剂。

2、纸色谱法分离物质的原理与逆流分配法大体相同，

“逆流分配法”又称“反流分布法”一种连续操作的多次液-液提取的分离方法。

被分离的各组份在两种不相混溶的溶剂中有不同的分配系数，以不同程度分布在此二相中，其中一个相不断向前移动，同时不断添加新鲜溶剂进行提取经过多次操作后，可将复杂混合物分离。

为了便于说明，暂规定所用两相溶剂的体积相等，并假设一个单位量的纯成份在此两相溶剂内的分配系数为1，即平衡状态时分配上下层溶剂中的量相等，

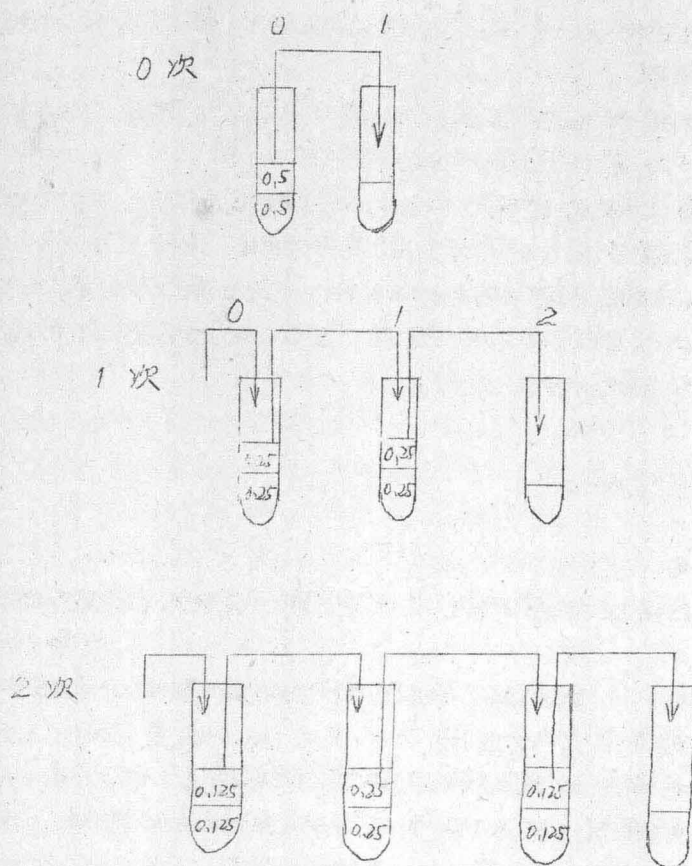


图 1-2 逆流分布示意图

在实际应用中，下层溶剂为固定相，上层溶剂为流动相，但也有将下层溶剂为流动相，上层溶剂为固定相。

将每管上下两相溶剂合并蒸干，或用其他方法测定每管中溶质的量，从试管号为纵坐标，以管号为横坐标则得一曲线

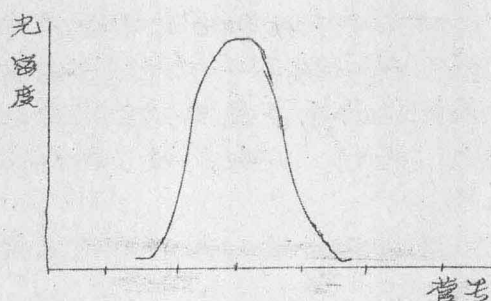


图 1-3

其成份的反流分布情况

(K=0.3 转移53次)

上图表明该成份经多次转移后，将在某一个或几个管中有最高的浓度，一个混合物中的各单一成份，只要它们在两相溶剂中的分配系数不同，那么在经过多次转移之后，每一成份都应有自己的最高浓度的某一管，这些管数都不相同，所以能成功地分离。

我们把纸上层析（即分配层析）看作是溶质（试样）在固定相与流动相之间的连续萃取，但是它和萃取还是有所不同，因为独立存在的两相中的分配完全可达到平衡，但纸色谱，物质在两相中的分配是在随着流动相连续渗透过程之中，因此不可能达到完全的平衡。但是我们为了理解说明问题，还是用平衡时两相间的分配来说明问题，但要懂得按纯理论的情况进行和实际的情况是有一定差别的。

用纸上层析分离混合物时，试样在固定相与流动相之间的连续萃取过程是这样的，当流动相与有机溶剂接触时，由于毛细管作用使有机溶剂（流动相）向前移动，有机溶剂经过原点与样品接触后，样品就根据某一组份在这溶剂系统中的分配系数在水相（固定相）与有机相（流动相）之间发生分配，一部份物质进入有机溶剂层并随着它向前移动，应该说这时某组份在两相的分配处于暂时的平衡状态，但是当流动相继续向前移动时，又进入无溶质区域，这时物质又重新分配，一部份物质由流动相进入固定相，另外，新鲜的有机溶剂继续补充进来，当此溶剂经过原点时，样品又在两相间进行分配，并有一部分物质进入移动相并随着它向前移动，当移动相稍向前移动时，由于分配的平衡遭到破坏，因此物质又在两相间进行重新分配，这样，新鲜的溶剂不断供给