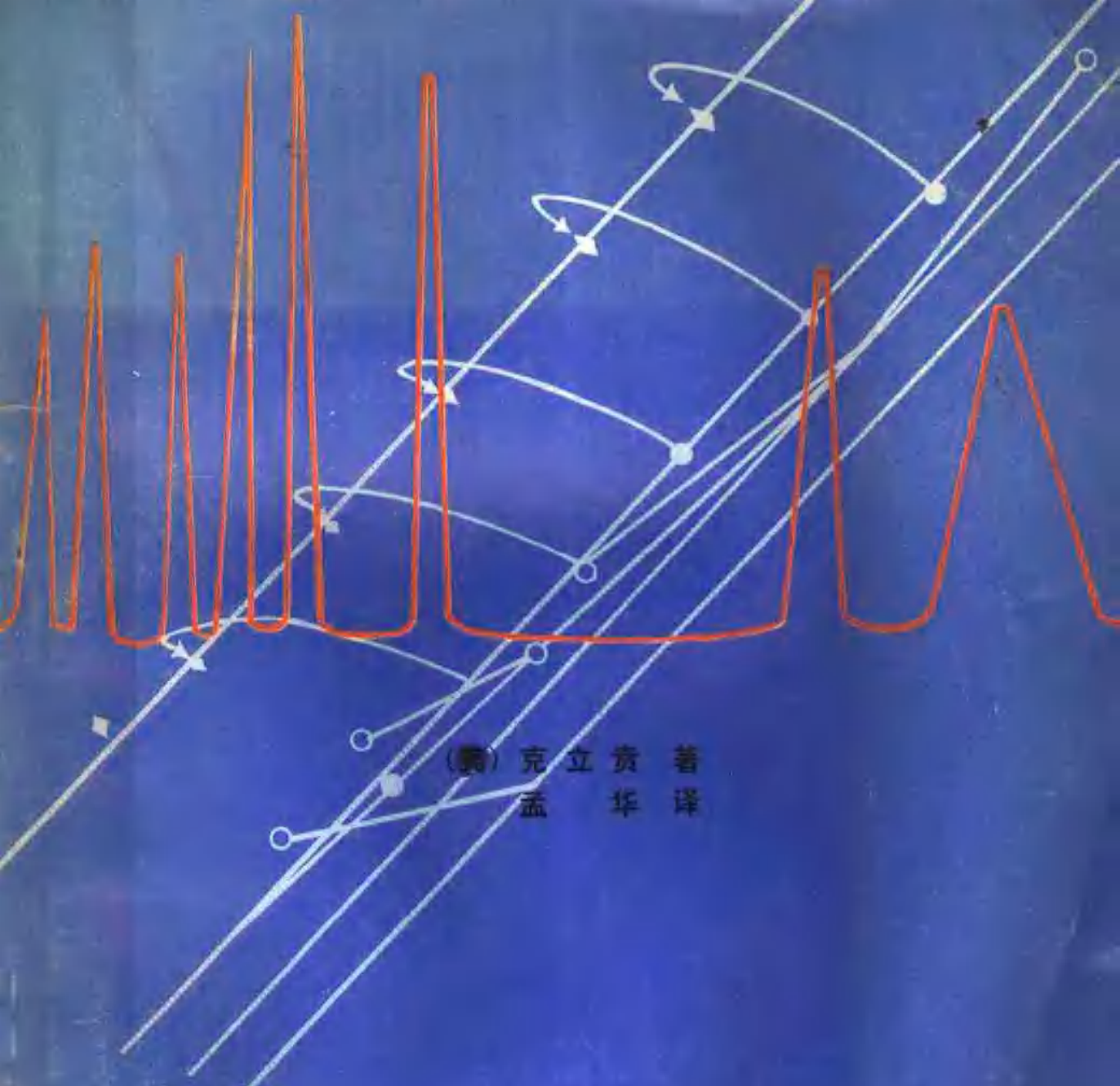




(美) 克立贵 著
孟 华 译

应用气相色谱法鉴定有机化合物

贵州省轻工业科学研究所 出版

贵州轻工译文丛书之一

应用气相色谱法鉴定有机化合物

(美) 克立 贲 著
孟 华 译

贵州省轻工业科学研究所 出版

内 容 提 要

本书作者 Raymond C. Crippen 是美国北肯塔基省大学数理系实验室主任,他在书中系统地论述了如何利用现代主要分析手段之一——气相色谱法分析和鉴定有机化合物,特别对于与应用气相色谱法分析有机化合物有密切关系的一些基本理论和实际问题,如溶解度问题,物理特性测定问题,官能团与分类测试问题,均有独到的精辟的阐释。可供科学研究单位、实验室化学分析工作者与大学师生学习参考。

Identification of Organic Compounds
with the Aid of Gas Chromatography
By Raymond C. Crippen

应用气相色谱法鉴定有机化合物

孟 华 译

贵州省轻工科研所 出版发行

贵州新华印刷厂 印 刷

开本 787×1092 1/16 印张 10.5 字数 240000

印数 1—1000

目 录

第一章 引 言

(一) 有机化合物的一般鉴定	(1)
(二) 新化合物的鉴定	(2)
(三) 气相色谱检定法	(3)
(四) 如何使用本书	(4)
(五) 记录簿与报告书	(5)

第二章 预备检验与实用气相色谱法

(一) 结晶法	(6)
(二) 组分纯度测定	(8)
(三) 组分同一性的测定	(9)
(四) 总观察	(9)
(五) 火焰热解测试	(10)
(六) 水分存在的测定	(11)
(七) 不饱和测试	(11)
(八) 氢化	(11)
(九) Friedel-Craft反应 (用于芳族物)	(12)
(十) 元素分析	(12)
(十一) 气相色谱法	(16)
(十二) 烃指数	(17)
(十三) 液相和气相色谱柱	(18)
(十四) 实用气相色谱法	(19)
(十五) 一般商榷	(20)

第三章 溶解度研究

(一) 溶解方法	(25)
(二) 气相色谱法中的溶解度	(27)
(三) 一般理论商榷	(28)

(四) 溶解度试剂·····	(37)
(五) 酰胺与胺的溶解度·····	(44)
(六) 溶液类型·····	(46)

第四章 物理特性测定

(一) 熔点·····	(55)
(二) 凝固点测定·····	(57)
(三) 折射率·····	(58)
(四) 密度测定·····	(63)
(五) 沸点测定·····	(76)
(六) 蒸汽蒸馏·····	(87)
(七) 升华·····	(89)
(八) 旋光度·····	(90)
(九) 分子量测定·····	(92)
(十) 其它方法·····	(92)

第五章 官能团与分类测试法

(一) 分析程序的逻辑顺序·····	(93)
(二) 只含有碳与氢的化合物·····	(94)
(三) 含有碳与氧或碳、氧、氢的化合物·····	(101)
(四) 官能团中含有氮的化合物·····	(117)
(五) 含有卤素为主要官能团的化合物·····	(137)
(六) 主要官能团内含有硫的化合物·····	(141)
(七) 杂类官能团试验·····	(146)

第一章 引言

自然界发见的或人工合成的每一种物质，都或多或少地含有杂质。这些未知物质必须加以鉴定，以便减少或除去其杂质而增加其收得率。

气相色谱仪是把化合物的混合物分离为其各个组分的有效工具（参阅图1-1）。分离所得的化合物“并不会贴着标签走出来”，因此，对分离所得的这些物质进行鉴定，就成为分析化学工作者的任务。

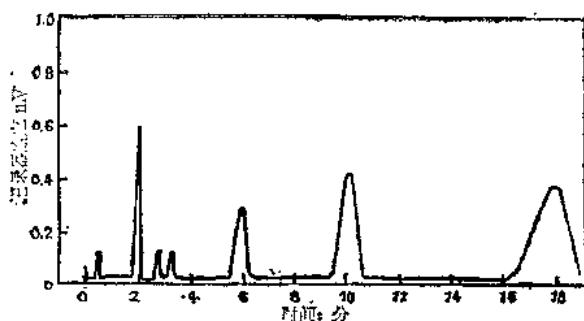


图1-1 真漆溶剂组分的气相色谱分离（“这些组分并不会贴着标签走出来”）

（一）有机化合物的一般鉴定

本书将阐述化学工作者如何使用各种分析气相色谱柱来分离各种类型的化合物。利用溶解性以适当溶剂和试剂进行的预备分离和部分级分结晶或级分划分，可使此种分析更易于进行，同时，官能团的测定对分析工作者也有帮助。特殊分离需要特殊方法。

在鉴定分离所得各种化合物时，除常规方法外，还可以使用许多其他方法。例如：保留时间同已知化合物在同种柱上的保留时间的对比，加成法和减除法以及利用衍生物。有关已知化合物的大多数文献都要用这些方法来加以验证。分离文献未知化合物时，要把这些化合物收集起来，用其他仪器分析法，如红外、紫外、核磁共振、极谱、拉曼光谱、化学镜检和另外一些方法，加以鉴定。Cheronis和Entrikin还报告过使用指示剂分类的方法。

应当尽可能设法多发现每一种试样的物理和化学组成或各种特性，例如：溶解度、熔点

或沸点、密度、元素组成和官能团。如此物质不纯，应取此试样一份经提纯后再进行测定，第四章将说明如何根据保留数据来预示物理特性。

颜色、气味和其他物理特性往往会给一种试样的组成提供线索。元素分析对所有试样都要按常规进行。如果除碳、氢或氧以外还发现有氮、卤、硫、磷或其他元素，就可以预先得出这样的结论，即有一种含有这些元素之一的官能团存在。

了解过去如何使用和将如何使用试样是有帮助的。知道其他类似的制备物是如何配制或合成的，就会对试样的概然组成取得进一步的线索。

试样可按Shriner, Fuson和Curtin指出的格式或各种商用式格报告。如本章以后所述，须备一记录本记录全部测试方法和结果。对物理或化学特性的观察，即使最细微的，也可以对未知物的概然组成为化学工作者提供某种指示。

本书将为化学工作者就气相色谱法的通用操作法作一般阐述，就气液色谱法作特殊阐述，但不应指望这两种方法可以取代所有其他方法。化学工作者应当学会结合其他标准化学鉴定法和问题解析法来应用这两种方法。每一种仪器和方法都有它的长处和短处；一种方法不适用，就要用另一种方法。

为了易于复原，本书数据均以图解形式提出，而不包括为数繁多的有关熔点，保留数据和其他物理、化学特性的表格。在准确度上虽然有所损失，但可于更广的规模上重新标绘使之复原。

(二) 新化合物的鉴定

单独使用气液色谱法验证已知化合物或概然混合物的组成是比较容易的，但对完全未知试样，则须利用红外、核磁共振、紫外吸收或其他仪器方法和化学方法，以验证特定组分的同一性。一种未知化合物可能在数种色谱柱上有疑似某种已知物的性状，但分析工作者如未实际收集此未知物并以其他仪器分析手段加以检定，则其确实组成仍属未定。两种不同化合物可能有相同的极性或非极性，因此，必须利用其他手段做确实的鉴定（参阅图1—2）。脂肪酸色谱中的一种痕量组分可能是枝链脂肪酸，也可能是不饱和脂肪酸。

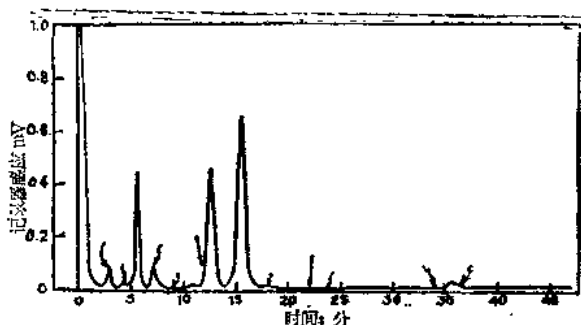


图1-2 人血清胆固醇脂肪酸（作为甲酯）的气相色谱分离（乙二醇琥珀酸酯柱，185℃）

当此种物理、化学特性同文献中查得的资料不相符时，必须合成此化合物，并将其特性同分离所得物质相比（参阅图1—3）。在此例中，红外、紫外、近红外和核磁共振式样表明：在有两个羟基的五碳链上不存在末端甲基。气相色谱保留数据预示出了1,5-二羟基戊烷的概然结构。但是，在未进行此化合物的实际合成时就不能取得验证。

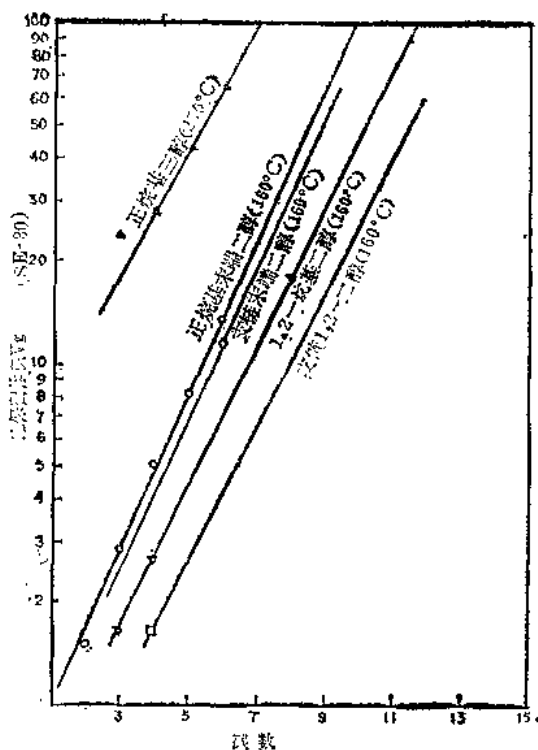


图1-3 烷基二醇和三醇类的分离〔硅酮橡胶 (SE-30) 柱, 160和250°C〕

使之既有挥发性而又稳定(参阅图1--4)。许多化合物属于不挥发性，亦不分解，必须转化为挥发性衍生物，以便取得适当的色谱。

最有效的日常应用是用气相色谱法进行定性分析。将试样于已知条件下注入色谱仪，然后就其保留时间作精密量测。量测纯标准物的保留时间，此保留时间和未知试样保留时间之比定义为相对保留时间。以此值与已知保留值或相对保留值相比较，研究其在各种色谱柱上的性状（自极性至非极性），即可为有无官能团存在提供指征。这些官能团可经过适当反应和进一步的气相色谱检定加以验证（参阅第五章）。保留数据表可于文献中查得。

(三) 气相色谱检定法

气相色谱法单独使用即能从复杂的混合物中将各个组分分离开来，而且能在一定程度上为存在的每种组分定量。与其他物理、化学测定法并用时，可大大有助于析离所得组分的鉴定。

气相色谱法对较纯化合物能提供与溶解度、分子量、熔点或沸点、密度、光折射率以及有无官能团存在有关的资料（参阅第二章至第四章）。

注入气相色谱仪的试样可归入三种范畴：1）挥发性的，在分析中稳定，2）挥发性的，在分析中不稳定，3）不挥发性的（稳定或不稳定）。

大多数物质可归入第一范畴，而无须作进一步的分析制备。属于第二范畴的物质，必须经过适当的处理转化为既有挥发性而又稳定的化合物；例如：抗坏血酸易分解，应衍生为三甲基甲硅烷基化合物。

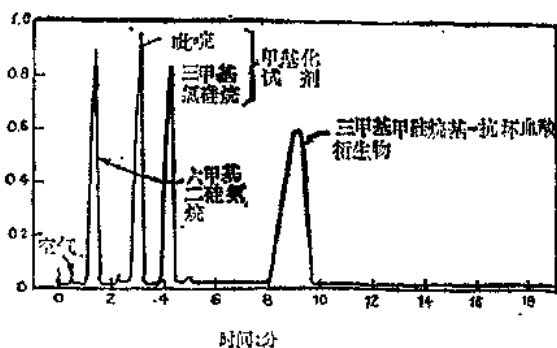


图1-4 通过转化为稳定性三甲基甲硅烷基衍生物分离热分解性抗坏血酸（5呎×1/8吋SE-30柱，100°C）

溶解度研究因溶剂反应物的应用气相色谱检定而有了扩展。因此，按普通溶解度测试法，在测试溶剂中表现溶解度较小的试样，以气相色谱法作更细致的检定时，就可以表明有无官能团存在，例如：相对不溶的羟基硬脂酸，由于有羟基存在，就可能比普通硬脂酸表现出更大的溶解度。

对一种化合物的物理特性进行检定并与同系物相比较，更易于预示此物的概然同一性。在常规分析下，无充分试样可供测定时，或无可靠数据可供参考时，此法对预示物理特性也是有效的（参阅第四章）。

由溶解度与物理测定取得的结果，应与气相色谱检定结果汇集一处。分析工作者使用这些数据，能将试样转化为各种衍生物，并重行检定其物理特性和气体色谱分析性状。此种方法，在大多数情况下，均有助于对未知物的组成进行验证。在三种不同柱上（未知物对已知物）查出同一保留时间，被认为是验证的好方法。

物质的元素分析在研究中早期进行是必不可少的。例如：一种中性氮化合物，其特性可能与中性烃相似，如未经利用其他仪器或化学反应进行检定，揭示其不同，即有可能误认为羟。

气相色谱仪与红外、紫外等光学仪或核磁共振等电磁仪和质谱仪结合使用，可产生有效的仪器结合效果。应以气相色谱仪收集适当的试样，以便其后利用近红外、紫外、可见光、红外、核磁共振或质谱法连续鉴定使用。试样还可使用萤光仪检定，进一步验证其紫外特性。

（四）如何使用本书

本书是作为一种教材或标准有机分析与鉴定法的补充读物设计编写的。气相色谱法大大加速了未知物质的鉴定。

化学工作者在任何有机定性分析中均可参考本书。如下所述，同系列，凡可能利用时均应利用；但在某些情况下，应用同系列不甚恰当，例如甾族化合物。将此类数据应用于其最近的同系列，即有可能作出预示：

1. 研究工作者结合应用气相色谱法与有机定性分析法时应作预备测试，以测定试样是否在仪器中挥发，一般并应检定其颜色、气味以及其他显然可见的物理或化学特性。灼烧测试也能提供另外一些数据，特别是以挥发物引入气相色谱仪时。

2. 其次，应检定试样的元素组成，包括可用于碳、氢、氮的分析法。可利用交替定性法，硫、卤、磷亦应测定。金属元素可于残灰中检定。与元素钠、镁和碳酸钠、铔和碳酸钠或氧化钙同熔，可为另外许多元素作出定性测试。

3. 然后应于各种溶剂中检定试样的溶解度，并将每一级分以气相色谱仪作进一步检定。溶解度低可能表明有一种可能存在的官能度，与预示值可能仅稍有差异，如0.1对预示值0.01%。此溶解度和保留数值使研究工作者有可能对此物质的同一性作出进一步的预示。

4. 然后可检定此化合物的物理特性，并将之与任何同系列的保留数据对照作成标绘。如此，将为此物质的概然同一性揭示许多新线索。

5. 然后检查此物可能存在的官能团。每一反应亦应以气相色谱仪检验，此种检验有时可

揭示应用普通标准检验法无法观察的一种微量的官能度，例如长链烃对单羟基。以反应物与高级和低级同系物对比作出标绘，可证实其可能的同一性。

6. 此时分析工作者应制备一系列衍生物，以证实其试探性的结论。如此观察正确，则预示保留数据应与实际观察数据包括观察熔点、沸点或其他物理测定关系谐调。

7. 对某些非同系化合物（文献中未报告的新化合物），化学工作者可能必须以捕获法收集试样，并以其他仪器手段一一加以检定。

8. 气相色谱法，除鉴定有机化合物外，对于预示多数热动力学特性也是有效的。

研究工作者应用上述方法时，要勇于以批判的态度对待数据。现有的已发表的数据，这样，就可以受到怀疑。例如：关于硅氧烷的数据，在未按上述规定方法严格检查以前，有许多误差并不明显。预示超过所得数据范围者，应外推现有曲线至充分超过已量测的范围求得。

（五）记录簿与报告书

每个实验室和每个研究工作者都有他自己的记录方式和报告方式，但记录簿和报告书的记载必须包括这样几个要点：1）全部观察和要点均应于观察与结论结束时立即记录。这样，记录簿就可以象年代史一样地把数据按照时间顺序记录下来。2）报告书之不同于记录簿在于报告书是依据记录总结研究工作，侧重于结论而非年代史。

下列资料须按所检验的每种已知或未知试样记入记录簿内：

1. 记录试样收到日期，标明试样性质，例如单级溶剂，“混合溶剂”混合物或“一般未知物”。

2. 记录总观察、元素分析、溶解度观察和物理测定的结果以及气相色谱分析数据。将概然性最大的化合物或化合物的类别列表。

3. 将所作官能团测试和每一观察列表。将气相色谱柱内的每种反应物的性状列表。

4. 根据物理与化学数据概括检验物质的概然组成。与物理特性表中查得的数据比较。

5. 将用于产生概然化合物衍生物的反应类型列表，并预示其在各种色谱柱上行将表现的性状。

6. 概括用于制备衍生物的各种方法，列出典型反应式。拟定每种衍生物的纯化法并列举其理由。与色谱数据并列记录有关熔点的观察。

7. 将原试样和衍生物物理常数数据同表上查得的数字或根据已知化合物取得的数字比较。必要时，以同系物的色谱分析结果与其物理常数对比作出标绘，比较实际数据和预示数据。

8. 根据以上观察，记述有关同一性的最终结论。与高纯已知化合物比较其他仪器观察结果。全部数据均须符合。

分析工作者可采用他自己乐于使用的任何一种标准记录形式或办法。若干研究工作者曾采用打孔卡，记录其观察，如气相色谱数据卡，红外卡，核磁共振数据卡。气相色谱文献亦可记录于打孔卡上。试样上附加标志关系重要：对每一种试样，均应尽量多提供资料而使鉴定简化。

读者欲了解有关气相色谱法的更详细的理论背景，可参阅一些名著。

第二章 预备检验与实用 气相色谱法

有机化合物的任何预备检验和鉴定，其第一步都是要测定此化合物是混合物或是纯质物。如此试样为固体，则熔点可指示其纯度；如为液体，则须量测其沸点，以确定其纯度。比较快的方法，是用气相色谱仪就此物质进行检验。如第一章所述，物质可归入三种范畴：

（1）在气相色谱仪中挥发；（2）在气相色谱仪中分解；（3）不分解。如能注意保证溶剂不掩盖此物质或含有使鉴定复杂化的杂质，固体物可溶解于适当的溶剂中，然后加以检验。

未知固体亦可于显微镜或放大镜下检验其有无不均质迹象。结晶或粒子可以在透镜下按外观加以分离，然后个别检验。如此物外观为均质的，但熔点范围广，而在色谱上又有几个峰，可将之再结晶一次或多次，然后再行检验。

未知液体可用制备气相色谱法加以蒸馏或分离。如为蒸馏，则试样的第一馏份和最后馏份，可以气相色谱仪检验其有无杂质，或量测两馏份的光折射率，然后与试样主体比较。如全部馏份基本相同，则此物即可视为较纯。在蒸馏中连速上升或分步上升表明此物系混合物。技术材料或工业材料于开始或结束时呈现初升，而大多数产品的蒸馏则以单一温度相始终。

（一）结 晶 法

自一种物质溶液或化合物的混合物中分离固体结晶，一般均涉及将此有机化合物溶解于适当溶剂内，最好是热时较冷时易溶的溶剂。此种固体亦可溶解于水可溶混的溶剂内，水可溶混溶剂在加水时可使此物质分离为结晶。

有时必须以水或其他可提取杂质的不溶混溶剂洗涤结晶。例如，苯酸盐以稀释碳酸钠溶液洗涤，以除去不反应的苯酸，或破坏过量苯酰氯。

1. 溶剂选择

适宜地选择溶剂在应用结晶法使衍生物纯化时关系重要。不幸，理想溶剂无法从理论上的考虑或单纯的经验作严格的选择。有关衍生物的文獻可对所用溶剂提供若干资料，但能提供溶剂数据者极少。然而，应用气相色谱法则可迅速测定其溶解度（参阅第三章）。纯度可就首次收获的结晶测定。如结晶纯度远大于原物纯度，所用溶剂即属适宜，否则，须另行选择。

略举一般法则数则，可使溶剂选择更易于进行：

(1) “同类物通常溶解同类物”，因此，一种固体最易溶解于结构上相似的液体中。例如，固态酯类极易溶解于醋酸乙酯或其他溶剂酯中（除极易溶于甲醇或乙醇外）。

(2) 可能时以选择不纯物于热时最易溶解而冷时则仅微溶的溶剂较好，如此，即可将不纯物保留于溶剂中。

(3) 当一种不纯化合物可全溶于一种冷溶剂而仅微溶于其他冷溶剂时，以使用混合溶剂为有效。例如：如此化合物甚溶于丙酮，即可先将之溶于少量丙酮中，然后徐徐加烃，迫使其结晶。

(4) 以结晶法纯化时，最好能使此有待纯化的化合物尽量可溶，而其杂质不溶或溶解甚少。例如：醇的苯胺基甲酸乙酯衍生物溶解于热石油醚，而其杂质二苯胺则不溶解。在结晶前与结晶后进行气相色谱检验，即能确定其杂质是否已除去。

(5) 除杂质可在反应中除去而如此纯化的化合物又可回收外，分析工作者自应避免使用与此纯化化合物发生反应的溶剂。例如：若干种酸性物质可溶于氢氧化钠溶液内而后纯化，再经过滤除去其杂质，然后以矿酸处理沉淀其原酸性物。

(6) 某些化合物是新化合物而文献中又未列有适当的溶剂，可根据此化合物的性质试以：

- a) 甲醇，乙醇，或低级醇混合物；
- b) 水，丙酮，或丙酮与醇混合物；
- c) 苯，苯与甲苯混合物，石油醚，或苯与石油醚混合物；
- d) 冰醋酸或含水冰醋酸。

表 2-1 列示了可用于各种衍生物结晶的溶剂和溶剂偶。理想的法方是：先选择一种溶剂，在此溶剂中有待纯化的化合物极易溶解，然后在其溶液中另加一种有待纯化的化合物在其中不溶或仅微溶的溶剂。两种溶剂必须是可互相溶混的。将溶液加热可有助于纯化。此溶液在结晶前与结晶后应以气体色谱仪加以检验，测定是否已达某种纯度。

较难溶解的物质，可用更强而有力的溶剂，如二甲基亚砷（注意：能伤皮肤），四氢呋喃，硝基烷等，可单独用，亦可并用。

结晶的诱导可采用化学诱导，亦可采用物理诱导。化学诱导包括添加种晶，添加可以诱导结晶的另一种溶剂或固体物。物理诱导包括加热、冷却、刮痕或局部干燥，以生成结晶诱导场。

2. 结晶用溶剂量

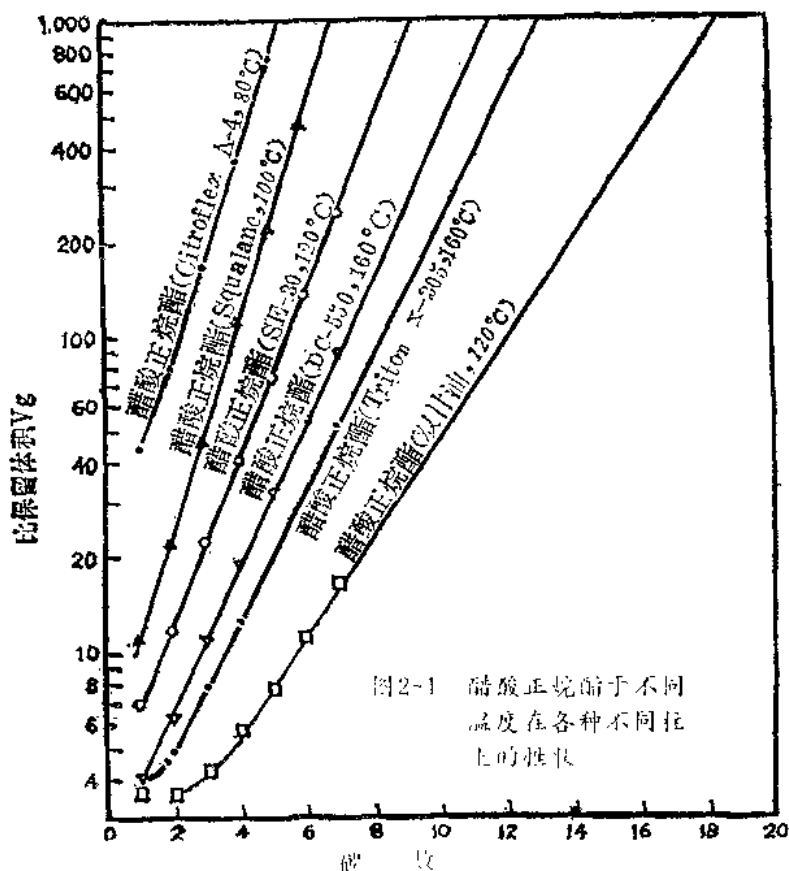
溶剂的适当用量，可按第三章所述方法将混合物混合于各种溶剂中，然后加以确定。以溶剂与衍生物同振荡，使之澄清或分离，而后将溶剂层注入气体色谱仪中。色谱上衍生物峰与溶剂峰对比的相对面积可示出其在溶剂中的近似溶解度。如此固体物非显然可溶，可再加溶剂，至此化合物溶解为止；否则，可将此化合物加热。某一种溶剂能完全溶解某种固体物但在溶解度上无冷热之分，即不能用于衍生物的纯化。此时可加另一种溶剂于此混合物中，使此固体物分离而不带入杂质。欲利用溶解度的冷热之差使衍生物纯化有效，则此化合物在热溶剂中的溶解度至少必须大于在冷溶剂中的溶解度五倍。

有时，未知物试样不除去多量溶剂即不结晶。此时通常可按如下方式解决，即将其溶液于热皿上加热，并以空气流或氮气流吹过其表面，至充分除去溶剂而能诱导结晶为止。重要的是：毋使蒸发过度，否则，杂质即可能同已纯化的结晶泥沙俱下。

表 2-1 衍生物结晶用溶剂与溶剂偶按溶剂极性递减次序列示

溶剂或溶剂偶	待结晶衍生物
水	羧酸、酰胺与取代酰胺
甲醇	酯酸酯, 苯甲酸酯, 3,5-二硝基苯酸酯, 其他酯类, 酰胺, <i>p</i> -酰替 甲苯胺, 硝基与溴基衍生物等
甲醇-水	苯酯, <i>p</i> -硝基苯酯, 酰替苯胺, 磺酰胺, 苦味酸酯, 缩氨基脒, 脒与取代脒
乙醇	与甲醇、甲醇-水项下所列相同的化合物; 分子络合物
二噁烷-水	咕吨基酰胺
醋酸乙酯	季氨盐、酯
异丙醚	季氨盐
丙酮-醇	脒, 溴基化合物, 硝基化合物
石油醚	苯基脒烷, α -萘脒烷等
石油醚-苯	<i>p</i> -硝基苯脒烷, 3,5-二硝基苯脒烷
苯	苦味酸盐, 分子络合物
氯仿与四氯化碳	磺酰氯, 酰基氯, 酐

(二) 组分纯度测定



色谱上的峰应以Crippen与Smith法致细检验,证明其有无污染。还应当使用极性程度不同的数种柱对此化合物进行色谱分析。然后另以几种不同柱对由此组分制备的衍生物重新进行色谱分析(图2~1)。

当分离所得组分已测定基本上系一种化合物而存在的官能团或元素的种类又已确定时,即须准确无误地确定此化合物的同一性。

(三) 组分同一性的测定

如有充分材料可用或可供分离时,则此任务较易完成。固体可测定其熔点;液体量测其沸点、光折射率和其他特性。这些特性也可以用Schneider法或以保留数据与特性对比标绘,就微量进行测定(参阅第四章)。

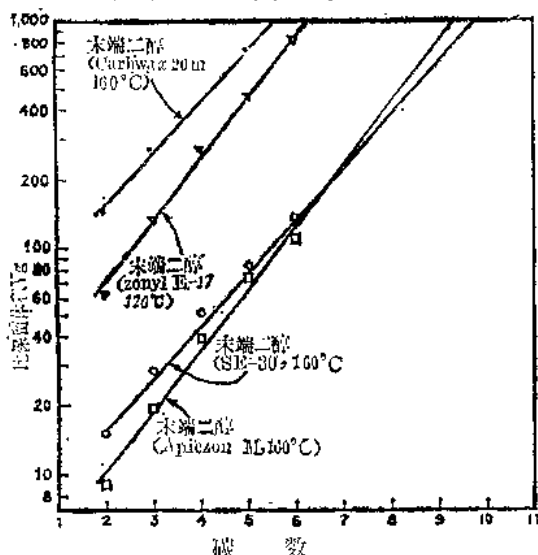


图2-2 用各种不同柱于不同温度分离末端二醇

气体色谱保留值是用已知类似化合物就已知和未知化合物测定的。使用这些数据,如图2-2所示,作成保留时间与碳数对比的标绘。至关重要的是标绘须以同类型化合物绘出。例如:在所标绘中,多元醇试样是从混合物中分离的。此试样由碳、氢、氧组成,而带有羟基($-OH$)。核磁共振光谱分析表明无末端甲基。还有三个未伴有羟基的亚甲基和两个附着于末端亚甲基的羟基存在。

以1,4-丁二醇和1,6-己二醇作出了标绘。未知物试样的保留时间与1,5-戊二醇一致。制成醋酸酯,提供了相似的保留数据。合成纯1,5-戊二醇,证实了全部数据和物理或化学特性。红外和核磁共振光谱与未知物一致。

(四) 总 观 察

有经验的化学工作者往往能从具有特征的气味、颜色、结晶形状和其他可观察的特性,为概然的同一性发见重要线索。一种化合物的官能团类别,可通过致细研究气味作出决定。颜色也可以指示官能团的存在。即使一种无色化合物,通过在紫外区检定后,也可以看出有无官能团存在。结晶形状可以为可能存在的官能团类型增加线索。

在总特性全部经过检定和记录以后,可进一步用化学显微镜或冶金学显微镜,通过结晶的光学检验来扩大检定。这些检定可为一种物质的概然同一性揭示多种资料。例如:检验单晶可揭示此种单晶在加热或熔化后有其光学特性。就光学特性,对结晶加以检验,一般可取得10~12种特征,有助于此物质的鉴定。有了这些总数据和镜检数据,加以气体色谱与物理数据,具有相同的一系列特性的某种其他物质的概然性就会少于百万分之一。

注意：所有化合物鼻嗅时均须极端谨慎。有些有毒，有些极不卫生，应当注意直到对此物质有更多的了解。

(五) 火焰热解测试

以少量测试物质（约100毫克）置于坩埚内。如此试样为液体，可以火焰掠过其表面，以测定其是否燃烧。如试样不灼烧，或为固体，先以本生灯徐徐加热，然后以烈火加热。就如下观察作出记录：

- 1.可燃性
- 2.火焰特性（发光，有烟，带蓝色等），
- 3.固体，其熔化、升华、蒸汽释出、颜色变化等，
- 4.气味，
- 5.如坩埚内有任何残余物残留，应作如下测试：
 - a、是否熔融？
 - b、是否溶解于水？
 - c、为酸性或为碱性？
 - d、加稀盐酸时是否有气体发生？
 - e、如有任何金属残余物，其性质如何？

将一定量物质置于一带塞的小试管内，此小试管内有一短玻璃管浸没于某种溶剂内，如氯仿。将试样加热以至开始热解，然后蒸馏。继续进行，至热解物有气泡进入溶剂为止。将此热解物溶液注入气体色谱仪。由试样的高温降解可取得应用其他方法难于分析的许多宝贵资料。许多聚合物可降解为单体，以便进行更为简单的鉴定。

如此即可用火焰或热解测试为有机化合物的同一性取得许多线索（参阅表2~2）。

表 2-2 火焰与热解测试

火焰测试		
火焰①	化 合 物 类 别	
	液 体	固 体（全部熔解燃烧）
有烟灰	芳族烃	芳族烃
黄 色	脂族烃	脂族烃
发 白	醚	固态醚
净蓝色	醇、酮、酸、酯②	固态醇、酮、酸、酯②
热解测试		
结果③	化 合 物 类 别	
	液 体	固 体（熔化）
挥发(无残余)或不变	不可分解	不可分解固体
挥发而有若干分解	稍不稳定	稍不稳定
分解为气体或液体	聚合物	固态聚合物
有残余物	有机化合物盐②③	有机化合物盐②③

①按碳较少与氧较多的次序排列。

②碳水化合物被碳化。

③按稳定性递减的次序排列。

④可能稳定，亦可能不稳定。

(六) 水分存在的测定

水十分普遍地存在于我们周围的环境中,使得大部分物质,除非采取预防措施,总要吸收一定量的水分。虽然水在许多测试中不产生干扰,但在其他一些试验中,例如钠熔融与检测羟基官能团时,就要除去水分。水,可用分子筛或硫酸钙、氧化钙一类的干燥剂,从液体中有效地除去。注意:毋使用无水高氯酸镁或类似的强氧化剂,这一类氧化剂同有机物接触时会发生爆炸。

液体或可溶固体中的水分,可加无水硫酸铜检测。硫酸铜与水接触,即由白色变为蓝色。水,亦可使用高度非极性柱如硅酮油或烃聚合物柱,例如 *Poropak2*,以气体色谱仪检出

固体通常可于烘箱或真空中加热除去其水分。即使置于干燥器中于干燥剂上以室温贮存,亦可有效地除去其水分。

(七) 不饱和测试

不饱和化合物,其反应性各有不同。易于氧化或易于经受加成反应的不饱和化合物,具有活性不饱和键。高锰酸盐水溶液能使此种不饱和键迅速氧化,而不见其紫色。溴(1—2%) 在四氯化碳中迅速脱色,而毫无溴化氢释出,表明溴直接加附于双键上。

1. 高锰酸盐 (Baeyer氏) 反应

溶解待测试化合物(约0.1克)于盛于试管中的2毫升水、醇或醚中,另加高锰酸钾溶液(1%)数滴。紫色迅速消失是有不饱和和官能团存在的良好指征。某些醛、酮、酸或易氧化的羟基化合物,虽反应速度较迟,但将破坏高锰酸盐。以气相色谱仪检验此氧化产物的保留时间的变化。

2. 溴的四氯化碳溶液

将未知化合物(约0.1克)溶解于四氯化碳或冰醋酸中,以滴注器加1—2%溴的四氯化碳溶液。如所需要的溴溶液不止数滴,则此化合物有不饱和和官能团存在。如有带辣味的白烟,证明有溴化氢释出,即有取代反应而非加成反应发生。带有活性甲基的酚类、芳族胺类、醛类、酮类和其他化合物可使溴脱色,而释出溴化氢。以气相色谱仪检验反应物的保留时间的变化。

(八) 氢化

氢化程度可以氢化弹中的氢压减少测定。若干研究工作者将试样加氢注入活化镍前置柱中。不饱和化合物峰自色谱上消失,而饱和物峰增加。(参阅图2-3)。

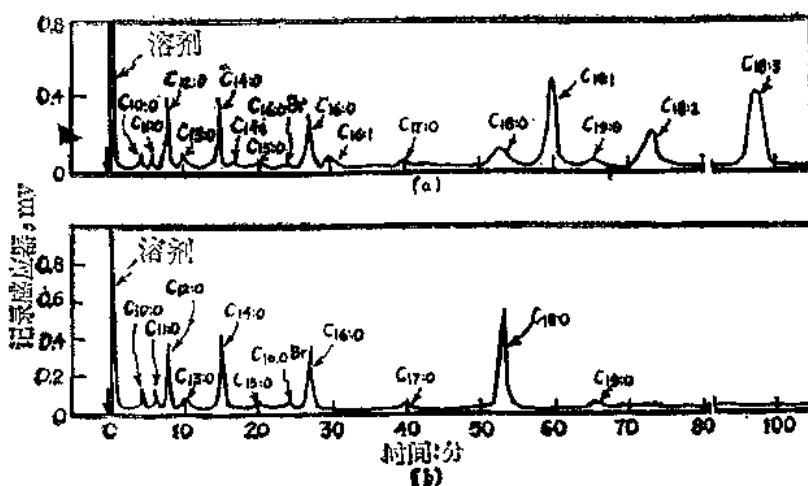


图 2-3 脂肪酸甲酯的分离：(a) 氢化前，(b) 氢化后
(聚乙二醇己二酸酯柱，175°C)

(九) Friedel-Craft 反应 (用于芳族物)

芳族化合物，在四氯化碳或氯仿存在下，与无水氯化铝反应，产生呈色络合物。

以未知化合物 0.1 克溶解于盛有 1~2 毫升乾四氯化碳或氯仿的试管中。加 0.2 克无水氯化铝，以涂布液面以上的管壁。将试管倾斜，以溶液使管壁上的盐湿润。如有芳族化合物存在，盐即呈色，但溶液中颜色的生成则远迟于盐。脂族或环状非芳族化合物通常不呈色。芳族化合物与其卤化物呈色，自黄橙色至红色；更复杂的芳族化合物产生蓝至紫色，再复杂的芳族化合物产生绿色 (表 2-3)。

表 2-3 Friedel-Craft 反应中生成的颜色

化合物	颜色
苯与其同系物	橙至红
芳基卤	橙至红
萘	蓝
二萘	紫
菲	紫
蒽	绿

其反应溶液可以气相色谱仪验证是否确有反应发生。即使芳族化合物不存在时，由于溴的存在，亦可取得黄色，由于碘的存在，可取得红紫色或紫色 (详见第五章分类测试法)

(十) 元素分析

碳和氢

自从采用气相色谱设备测定碳、氢、氧以来，许多实验室都常规地对一切试样进行此