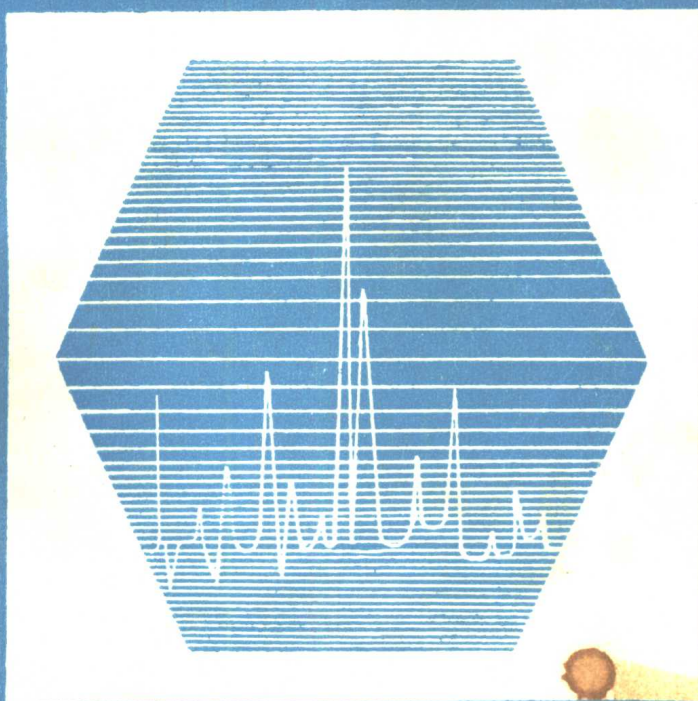


有机仪器分析

- 陈贻文 李庆宏
黄文亮 编
- 湖南大学出版社



有机仪器分析

陈贻文 李庆宏 黄文亮 编

湖南大学出版社

内容简介

本书将有机化合物的色谱分离分析与波谱鉴定相结合,系统地介绍了包括柱色谱法、纸色谱法、薄层色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、紫外光谱法、红外光谱法、质谱法以及核磁共振谱法的基本原理、实验技术和实际应用。内容简明扼要,叙述深入浅出,章末附有习题及主要参考文献。

本书可供大专院校的化学与化工有关专业作教学参考书,也可供有机和分析化学工作者及有关科技人员参考。

有机仪器分析

陈贻文 李庆宏 黄文亮 编

☆

湖南大学出版社出版发行

湖南省新华书店经销

湖南大学印刷厂印刷

☆

850×1168毫米

大32开

12.75印张

308千字

1987年8月第1版

1987年8月第1次印刷

印数: 0001—6000册

ISBN 7-314-00141-3/O·1

统一书号: 13412·8

定价: 2.60元

前 言

随着生产和科学技术的发展,有机分析的发展也极为迅速,它已广泛应用于有机合成、石油化工、医药卫生、农业化学、食品化学、天然有机化学、生物化学以及环境保护等学科,并已取得了多方面的成果。

有机分析的内容主要包括各种分离与提纯、元素分析、官能团分析、衍生物制备以及波谱鉴定等。为适应有机分析的发展,加强结构分析的内容,我们在教学与科研工作中,将各种色谱分离法与波谱鉴定法结合起来,组成了一门新课,并取名“有机仪器分析”。通过我校分析化学专业的多年实践,取得了较好的效果,为了满足读者需要,正式编辑出版。

全书共十章,其中包括色谱法概述、柱色谱法、纸色谱法、薄层色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、紫外光谱法、红外光谱法、质谱法和核磁共振谱法。各章除详细叙述了基本原理和实验技术外,大多都列举了应用实例,以帮助读者对基础知识的理解与应用,章末有习题及主要参考文献,书末附有习题解答,以便复习时参考。

参加本书编写的有:陈贻文第一、二、三、四、五章,第八、九、十章,李庆宏第六章,黄文亮第七章,并由陈贻文负责整理全稿。

在编写本书的过程中,得到湖南大学化学化工系俞汝勤教授、张志华教授的支持与帮助,在此表示衷心地感谢。

由于编者业务水平有限和经验不足,书中错误和缺点在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

1987年元月

目 录

第一章 色谱法概述

§ 1-1 色谱法发展简史.....	1
§ 1-2 色谱法分类.....	2
§ 1-3 色谱法的应用.....	5

第二章 柱色谱法

§ 2-1 液-固吸附柱色谱法.....	7
§ 2-2 液-液分配柱色谱法.....	13
§ 2-3 柱色谱的实验方法.....	15
习题	17
参考文献	17

第三章 纸色谱法

§ 3-1 纸色谱法的基本原理.....	18
§ 3-2 纸色谱的实验方法.....	21
§ 3-3 纸色谱法的应用.....	27
习题	30
参考文献	30

第四章 薄层色谱法

§ 4-1 薄层色谱的基本原理.....	31
§ 4-2 薄层色谱固定相.....	33
§ 4-3 薄层色谱展开剂.....	34
§ 4-4 薄层色谱的实验方法.....	35
§ 4-5 薄层色谱的应用.....	44
习题	46
参考文献	46

第五章 气相色谱法

§ 5-1 气相色谱法概述.....	47
§ 5-2 气相色谱仪.....	51

§ 5-3 气相色谱固定相·····	59
§ 5-4 气相色谱检测器·····	84
§ 5-5 气相色谱理论·····	99
§ 5-6 定性和定量分析·····	116
习题·····	135
参考文献·····	136
第六章 高效液相色谱法	
§ 6-1 高效液相色谱法概述·····	137
§ 6-2 高效液相色谱法基本原理·····	138
§ 6-3 仪器与装置·····	145
§ 6-4 高效液相色谱固定相·····	159
§ 6-5 高效液相色谱流动相·····	175
§ 6-6 高效液相色谱法的应用·····	183
习题·····	185
参考文献·····	185
第七章 紫外光谱法	
§ 7-1 光的基本性质·····	186
§ 7-2 紫外吸收光谱法的基本原理·····	188
§ 7-3 有机化合物的紫外光谱·····	196
§ 7-4 影响紫外光谱的因素·····	216
§ 7-5 分光光度计·····	221
§ 7-6 紫外吸收光谱的应用·····	225
习题·····	232
参考文献·····	233
第八章 红外光谱法	
§ 8-1 基本原理·····	236
§ 8-2 红外光谱仪·····	241
§ 8-3 实验技术·····	244
§ 8-4 红外光谱与分子结构的关系·····	246
§ 8-5 红外光谱的应用·····	275
习题·····	286

参考文献	289
第九章 质谱法	
§ 9-1 基本原理	290
§ 9-2 仪器	293
§ 9-3 离子的主要类型	296
§ 9-4 裂解	303
§ 9-5 有机化合物的质谱	306
§ 9-6 质谱的解析	320
§ 9-7 色谱—质谱联用分析	329
习题	330
参考文献	332
第十章 核磁共振谱法	
§ 10-1 基本原理	333
§ 10-2 核磁共振谱仪	340
§ 10-3 化学位移	342
§ 10-4 自旋偶合与自旋裂分	358
§ 10-5 偶合常数与分子结构的关系	369
§ 10-6 核磁共振谱的解析	380
习题	393
参考文献	399
习题答案	

第一章 色谱法概述

§ 1-1 色谱法发展简史

俄国植物学家茨维特 (Tswett) 于1906年提出了色谱法。他在研究植物色素的组成时,把植物色素的石油醚提取液注入一根装有碳酸钙颗粒的竖直玻璃管中,提取液中的色素被吸附在碳酸钙颗粒上,然后再加入纯石油醚,任其自由流下,经过一段时间以后,在玻璃管中形成了不同颜色的谱带,“色谱”(即“有色的谱带”)一词由此而得名。他把这种分离方法命名为色谱法,把这根玻璃管称为色谱柱。

茨维特的这一发现引起了人们的注意,人们对这种分离技术进行了不断的研究与应用,发现了一些新的吸附剂,如硅胶、纤维素等。1941年马丁 (Martin) 等把含有一定量水份的硅胶填充到色谱柱中,然后将氨基酸的混合物溶液加入柱中,再用氯仿淋洗,结果各种氨基酸得到分离。这种实验方法与茨维特的方法形式上相同,但其分离原理完全不同,他把这种分离方法称为分配色谱法。1944年,他又提出了纸色谱法和薄层色谱法,成功地用于各种氨基酸的分离,对许多无机物(如含铁、钴、镍、铜、镉的盐类)和有机物(如糖类、肽类)都可进行分离和鉴定。

1952年马丁和辛格 (Synge) 研究成功气-液色谱法并提出塔板理论。这种方法在分离、鉴定和测定挥发性化合物中,显示了巨大的优越性,进一步推动了色谱法的发展。马丁和辛格由于在色谱法的研究中作出了重大贡献而荣获1952年的

诺贝尔奖金。1956年荷兰著名学者范第姆特 (Van Deemter) 在总结前人经验的基础上提出范第姆特方程, 使气相色谱的理论更加完善。同年, 戈雷 (Golay) 发明了高效能的毛细管柱, 使色谱分离效能显著提高。五十年代末霍姆斯 (Holmes) 将气相色谱与质谱联用, 这是近代仪器分析发展的重要标志之一。

由于各种新的色谱填充剂的研制成功以及新的色谱技术的发展, 七十年代初高效液相色谱法已发展成一种强有力的分离与分析的手段, 到现在, 其发展速度已超过气相色谱, 并实现了高效液相色谱—质谱联用。

色谱与其他分析方法的联用, 促使分析灵敏度提高、鉴别能力增强、分析速度加快, 得到了大量的数据, 需用电子计算机进行计算和存储, 这样使联用技术与电子计算机紧密结合起来, 进一步促进了色谱与其他分析仪器联用技术的发展。

五十年代初我国的科技工作者就开展了气相色谱的研究与应用工作, 30多年来在薄层色谱、气相色谱、毛细管色谱、高效液相色谱、联用技术以及智能色谱等方面都取得了很大的成就, 在“四化”建设中发挥了重要作用。

§ 1-2 色谱法分类

色谱的方法有多种, 其分类如下:

一、按两相的状态分类

在色谱分析中有流动相和固定相两相。所谓流动相就是色谱过程中携带组分向前移动的物质。固定相就是色谱过程中不移动的具有吸附活性的固体或是涂渍在载体表面上的液体。用液体作为流动相的称为液相色谱法, 用气体作为流动相的称为气相色谱法。又因固定相也有两种状态, 按照使用流动相和固定相的不同, 可将色谱法分为液—固色谱, 即流动相为液

体，固定相为具有吸附活性的固体；液—液色谱，即流动相为液体，固定相为液体；气—固色谱，即流动相为气体，固定相为具有吸附活性的固体；气—液色谱，即流动相为气体，固定相为液体。

二、按色谱过程的机理分类

1. 吸附色谱 是用吸附剂作固定相，利用它对不同组分吸附性能的差别达到分离的目的。这种色谱法根据使用的流动相不同，又可分为气—固色谱和液—固色谱两种。

2. 分配色谱 是利用不同组分在流动相和固定相之间的分配系数（或溶解度）的不同而达到分离的。根据使用的流动相不同，又可分为液—液分配色谱和气—液分配色谱。

3. 离子交换色谱 利用不同组分对离子交换剂亲和力的不同而达到分离的一种色谱方法。这种色谱法广泛地应用于无机离子的分离及生物化学中各种核酸衍生物、氨基酸的分离。

4. 凝胶色谱法 是利用某些凝胶对不同组分分子的大小不同而产生不同的滞留作用，以达到分离的色谱方法。这种色谱法主要用于较大分子的分离。

三、按固定相的性质分类

1. 柱色谱 这种色谱法有两大类。一类是将固定相装入色谱柱内，称为“填充柱色谱”；另一类是将固定相涂在一根毛细管内壁而毛细管中心是空的，称为“开口管柱色谱”或称“毛细管柱色谱”。先将固定相填满一根管子内，再将管子拉成毛细管或再将固定液涂于管内载体上，这称为“填充毛细管柱色谱”。

2. 纸色谱 是以纸作载体，以纸纤维吸附的水分（或吸附的其他物质）为固定相，样品点在纸条的一端，用流动相展开以达到分离，然后进行定性与定量分析。

3. 薄层色谱 是把吸附剂（或载体）均匀地铺在一块玻

璃板或塑料板上形成薄层，在此薄层上进行色谱分离的方法。按分离机理可分为吸附、分配、离子交换等法。

四、按动力学分类

1. 冲洗法 是将试样加在色谱柱的一端，选用在固定相上被吸附或溶解能力比试样组分弱的气体或液体冲洗柱子，由于各组分在固定相上的被吸附或溶解能力的差异，而使各组分被冲洗出来的顺序不同，从而达到分离。如果采用适当的检测器和记录仪将各组分峰的浓度分布曲线测定出来，就得到如图1—1的流出曲线

这种方法的分离效能较高，适合于多组分混合物的分离，是一种使用最广泛的色谱方法。

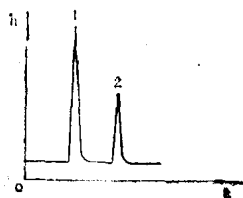


图1—1 冲洗法流出曲线

2. 迎头法 是使多组分的混合物连续地进入色谱柱，混合物中吸附或溶解能力最弱的组分最先流出色谱柱，其次是最弱的与吸附、溶解能力稍强的组分的混合物流出色谱柱，然后是最弱的、稍强的、较强的三个组分的混合物流出色谱柱，依此类推。其色谱流出曲线如图1—2。利用这种色谱法分离多组分的混合物时，所得到的第一个组分为纯品，其余的均为非纯品，因此，它只适用于从复杂组分中分离某一纯组分的分离与分析，也用于测定某些物理常数。

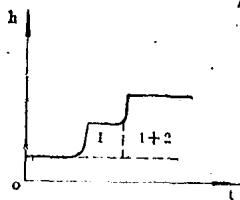


图1—2 迎头法流出曲线

3. 顶替法 是将混合物试样加入色谱柱，将选择的顶替剂加入惰性流动相，这种顶替剂对固定相的吸附或溶解能力比试样中所有组分都强，当含顶替剂的惰性流动相通过柱子后，试样中各组分依吸附或溶解能力的强弱顺序被顶替出色

谱柱，最弱者最先流出，最强者最后流出，得到如图1—3的流出曲线。

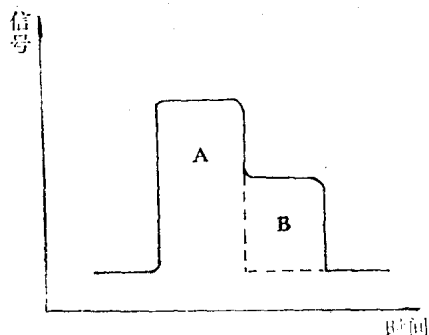


图1—3 顶替法流出曲线

利用这种方法可从混合物中分离出几种纯品，有利于族分析。该法比迎头法的分离效果更好些。

§ 1-3 色谱法的应用

色谱法从创立到现在已有80多年了，目前它已成为从混合物中分离、鉴别物质的强有力的手段，在各种研究实验室及工农业生产中得到了广泛的应用，它已深入到化学、石油化工、医药、卫生、轻化工、农业、食品、环境保护、生物化学、海洋化学、考古学、公安、能源、冶金、地质、机械、宇航等领域，并继续向更广阔的领域发展。

液相色谱法，如柱色谱法、纸色谱法、薄层色谱法，虽是早期的色谱法，但它所需的仪器设备比较简单，操作容易，能满足许多特殊样品的分离与分析要求，其中薄层色谱法使用薄层扫描仪进行分析时，具有分析速度快、灵敏度高、分离效果好等优点，因此，在糖类、氨基酸、农药、染料、贵金属，有

机金属化合物等方面得到广泛应用。

气相色谱法在近30年来发展非常迅速，在理论研究与应用方面都远远超过了经典的液相色谱法，特别是毛细管色谱法的研究与应用，使气相色谱法的发展进入了一个新的阶段，不少的技术难题也得到满意的解决。

近十多年来，高效液相色谱技术发展很快，它克服了气相色谱法的缺点，在高沸点大分子、强极性、热稳定性差的化合物的分离分析方面，表现出极大的优越性。因此，高效液相色谱已成为化学化工，环境保护、医药学、生物化学、食品科学等领域的重要分析工具。

，色谱—质谱联用分析，是剖析复杂物质的最好手段，它发挥了气相色谱分离能力强，灵敏度高，定量准确的优点，与质谱的强鉴别能力、高灵敏度、响应速度快、适于做单一组份的定性鉴定等特性相结合，可以最有效地定性鉴定多组分混合物中的未知组份，也可以测定各种未知化合物的分子结构及分子量。因此，它的应用十分广泛，主要应用在石油炼制、石油化工、环境保护、天然有机化合物的组成、医药卫生以及各种产品的杂质剖析等方面。

第二章 柱 色 谱 法

柱色谱法按分离机理可分为液—固吸附柱色谱法和液—液分配柱色谱法。

§ 2-1 液—固吸附柱色谱法

一、分离原理

吸附柱色谱法是利用各组分在吸附剂与洗脱剂之间的吸附和溶解（解吸）能力的差异而达到分离的。当组分分子到达吸附剂表面时，由于吸附剂表面与组分分子的相互作用，使组分分子在吸附剂表面的浓度增大，这种现象称为吸附。当洗脱剂连续通过吸附剂表面时，由于洗脱剂对组分分子的作用力，组分分子会被洗脱剂溶解下来，在一定温度下，吸附和溶解达到平衡。但由于洗脱剂不断地移动，这种吸附与溶解的过程会反复发生并建立新的平衡，组分分子就随洗脱剂移动，移动的速度与组分分子的平衡常数和洗脱剂的流速有关。当控制流速一定时，各组分就依据其平衡常数（或称吸附平衡常数）的不同而得到分离。

当温度一定时，组分在吸附剂上的吸附规律可用吸附等温线表示。所谓吸附等温线就是一定温度下，当吸附达平衡时，组分在两相中的浓度的相对关系曲线。吸附等温线有三种类型，其形状和相应的色谱图（或称洗脱曲线）如图2—1所示。

图2—1中A为线性等温线，B、C为非线性等温线。线性等温线的斜率与组分在两相的分配系数（即吸附平衡常数）相似，其表达式为：

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad (2-1)$$

当温度一定，分配达平衡时，组分的分配系数为一常数，

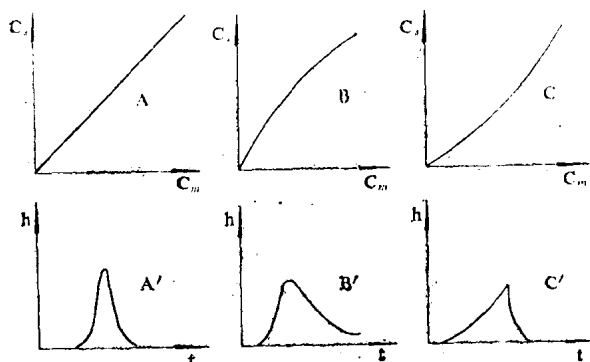


图2—1 吸附等温线 (A、B、C) 及色谱图 (A'、B'、C')

C_s : 组分在固定相的浓度

C_m : 组分在流动相的浓度

h : 色谱峰高

t : 时间

与原始浓度无关。 K 是决定组分在柱中移动速度的，因此组分的吸附等温线呈线性时，它在柱中移动的速度就与其原始浓度无关。此时，组分以恒定的速度向前运行，所得到的色谱图为对称峰形，如图2—1(A')。但是，完全呈线性的情况是很少的，只有组分的浓度在较低的范围内时才呈线性。当组分的浓度较高时，其吸附等温线就会呈非线性，如图2—1(B')(C')，色谱图出现拖尾和前倾，前者称为拖尾峰，后者称为“伸舌头”峰。

在吸附柱色谱分析中，A和C的情况较少，B的情况较多，因此，拖尾峰是普遍存在的。在实际分析中，为了减少色谱峰拖尾，就要控制试样的进样量在允许的范围内。

二、吸附剂

在吸附柱色谱分离中，吸附剂的选择直接影响分离，它主

要根据吸附剂本身的性质和分析的要求通过实验来选择。

对吸附剂有如下要求：

1. 具有较大的表面积和足够的吸附能力。
2. 对不同组分有不同的吸附量。
3. 化学惰性，即不与样品中各组分和流动相起化学反应。
4. 不溶于溶剂和洗脱剂中。
5. 颗粒均匀，具有一定的机械强度和细度。

常用的吸附剂有硅胶、氧化铝、活性炭、聚酰胺、纤维素等。

硅胶是一种最常使用的极性吸附剂，特别是它具有很好的惰性、吸附容量大、容易制成各种不同尺寸的颗粒，一般可用 $m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 表示其组成，其中含有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键，在它的表面存在 $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{OH} \\ | \end{array}$ 基团，表面孔隙直径在 $30 \sim 300 \text{ \AA}$ 。在实际使用中，吸附剂的表面孔隙大小是很重要的。

因硅胶表面存在 $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{OH} \\ | \end{array}$ 基团，能吸着大量的水，这会使其吸附力降低。但加热至 100°C ，所吸着的水又能失出，其吸附力又会增强。因此，硅胶的吸附力与含水量有关。

硅胶的活性分为五级，如表2—1。

表2—1. 硅胶的含水量与活性关系

活 性 级	硅胶的含水量 (%)
I	0
II	5
III	15
IV	25
V	38

硅胶活性的测定：①

将偶氮苯(1)、对甲氧基偶氮苯(2)、苏丹黄(3)、苏丹红(4)、对氨基偶氮苯(5)、对羟基偶氮苯(6) 5种染料各约20毫克溶于10毫升苯中，加50毫升石油醚(沸点60~90℃)稀释。然后取10毫升上述溶液，加到1.5×10厘米的硅胶柱上，再用20毫升苯和石油醚的混合液(1:4)冲洗。(流速1.0~1.5毫升/分)冲洗后，观察染料的位置，由表2—2确定硅胶的活性级。

表2—2 硅胶活性定级法

染料	活性级			
	I	II	IV	V
偶氮苯	0.59	0.74	0.85	0.95
对甲氧基偶氮苯	0.16	0.49	0.69	0.89
苏丹黄	0.01	0.25	0.57	0.78
苏丹红	0.00	0.10	0.33	0.56
对氨基偶氮苯	0.00	0.03	0.08	0.19

注：表中数字为R_f值，定义为溶质移动的距离与流动相移动的距离之比。

氧化铝是另一种常用的吸附剂，具有较强的吸附能力，通常分碱性、中性、酸性三种，而以中性氧化铝使用较多。氧化铝有12种以上的晶型，它们中的大多数可用于色谱分析，而其中以γ—型氧化铝最好用。

①引自《分析化学手册》第二分册，704~705页。