

修订版

仪器 有机 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

(修订版)

陈贻文 李庆宏 黄文亮 编

湖南大学出版社

1996年·长沙

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

(修订版)

Youji—yiqi—Fenxi

陈贻文 李庆宏 黄文亮 编

责任编辑 卢 宇

☆

湖南大学出版社出版发行 湖南省新华书店经销

(长沙岳麓山 邮政编码 410082)

湖南省新华印刷三厂照排 长沙九芝堂印刷厂印装

☆

850×1168 32开 13.25印张 320千字

1996年8月第2版 1996年8月第1次印刷

印数:1—3000册

ISBN 7-81053-037-2/O·2

定价:17.80元

(湖南大学版图书凡有印装差错,请向承印厂调换)

修订版前言

《有机仪器分析》一书自1987年出版以来,由于其将基本原理、实验技术和实际应用相结合,内容深入浅出,因此被不少院校用作教材,并受到有机分析专业人士的好评。此书自出版至今已近9年,在这期间,从事有机分析工作的专业队伍不断扩大,要求学习有机分析的人员不断增加,有机仪器分析的研究与应用又有了新的进展,一些兄弟院校和许多读者来信,希望本书能再版,并对本书的再版提出了很好的意见和建议。根据这些意见和建议,并结合我们自己在教学实践中积累的经验 and 体会,我们对本书进行了增补和修订。

在修订时,我们力求把有机仪器分析的新成果融入教材中,并照顾到不同层次读者的需要,以使本书不仅适合教学,同时也对广大从事有机分析的工作人员有所帮助。

这次增补修订的主要内容包括:全部采用国家法定计量单位;书中各种名词术语及公式进行了标准化叙述及表示;在薄层色谱法一章中,增写了高效薄层色谱法一节;气相色谱法中增补了载气流速的校正及毛细管柱气相色谱法的内容;高效液相色谱法中简要介绍了高效离子色谱法;紫外光谱法中,有关分光光度计一节进行了重写;核磁共振谱法中,增加了 ^{13}C 核磁共振谱的内容。章节内容增加的同时,习题数量也有所增加。

参加本书修订工作的有陈贻文(第一、二、三、四、五、八、九、十章)、黄文亮(第七章)、李庆宏(第六章),由陈贻文统稿。书中插图由刘利绘制。

限于我们的水平,书中不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

本书的再版得到了湖南大学的领导及有关专家的大力支持与帮助,出版社的同志为本书的再版付出了辛勤的劳动,在此表示衷心的感谢。

编 者

1996年3月于湖南大学

第一版前言

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 次

1	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)
2	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	(12)
2.3	柱色谱的实验方法	(14)
	习题	(17)
	参考文献	(17)
3	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	(29)
	参考文献	(30)
4	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)
4.6	高效薄层色谱法简介	(45)
	习题	(48)
	参考文献	(48)

5	气相色谱法	
5.1	气相色谱法概述	(49)
5.2	气相色谱仪	(53)
5.3	气相色谱固定相	(61)
5.4	气相色谱检测器	(85)
5.5	气相色谱理论	(99)
5.6	定性和定量分析	(116)
5.7	毛细管柱气相色谱法简介	(134)
	习题	(138)
	参考文献	(139)
6	高效液相色谱法	
6.1	高效液相色谱法概述	(141)
6.2	高效液相色谱法基本原理	(142)
6.3	仪器与装置	(149)
6.4	高效液相色谱固定相	(163)
6.5	高效液相色谱流动相	(176)
6.6	高效液相色谱法的应用	(182)
6.7	高效离子色谱法简介	(184)
	习题	(188)
	参考文献	(188)
7	紫外光谱法	
7.1	光的基本性质	(189)
7.2	紫外吸收光谱法的基本原理	(191)
7.3	有机化合物的紫外光谱	(199)
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	(231)
	参考文献	(233)

8 红外光谱法	
8.1 基本原理	(235)
8.2 红外光谱仪	(240)
8.3 实验技术	(244)
8.4 红外光谱与分子结构的关系	(245)
8.5 红外光谱的应用	(271)
习题	(283)
参考文献	(286)
9 质谱法	
9.1 基本原理	(287)
9.2 仪器	(290)
9.3 离子的主要类型	(293)
9.4 裂解	(300)
9.5 有机化合物的质谱	(303)
9.6 质谱的解析	(317)
9.7 色谱-质谱联用分析	(326)
习题	(327)
参考文献	(329)
10 核磁共振谱法	
10.1 基本原理	(330)
10.2 核磁共振谱仪	(336)
10.3 化学位移	(339)
10.4 自旋偶合与自旋裂分	(352)
10.5 偶合常数与分子结构的关系	(365)
10.6 核磁共振谱的解析	(376)
10.7 ^{13}C 核磁共振谱	(390)
习题	(404)
参考文献	(410)
习题答案	(411)

1 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。1957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。50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,70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,而得到的大量数据,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。

50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,40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、毛细管电动色谱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:

1.2.1 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-固色谱法,即流动相为液体,固定

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

1.2.2 按色谱过程的机理分类

(1) 吸附色谱法。以吸附剂为固定相，利用它对不同组分吸附性能的差别进行色谱分离和分析的方法。这种色谱法根据使用的流动相不同，又可分为气-固色谱法和液-固色谱法。

(2) 分配色谱法。利用不同组分在流动相和固定相之间分配系数(或溶解度)的不同而进行分离和分析的方法。根据使用的流动相不同，又可分为液-液分配色谱法和气-液分配色谱法。

(3) 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。这种色谱法广泛应用于无机离子、生物化学中各种核酸衍生物、氨基酸等的分离。

(4) 凝胶色谱法。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。

1.2.3 按固定相的性质分类

(1) 柱色谱法。这种色谱法分两大类。一类是将固定相装入色谱柱内，称为填充柱色谱法。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，称为开管型毛细管柱色谱法。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，这称为填充型毛细管柱色谱法。

(2) 纸色谱法。以纸为载体，以纸纤维吸附的水分(或吸附的其它物质)为固定相，样品点在纸条的一端，用流动相展开以进行分离和分析的色谱法。

(3) 薄层色谱法。将吸附剂(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。

1.2.4 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器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。

(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。

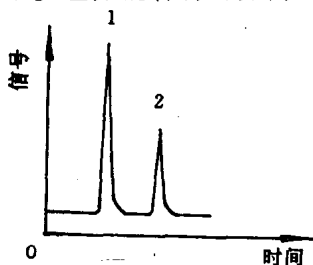


图 1.1 冲洗法流出曲线

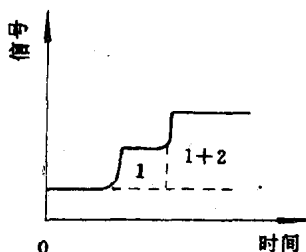


图 1.2 迎头法流出曲线

(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。

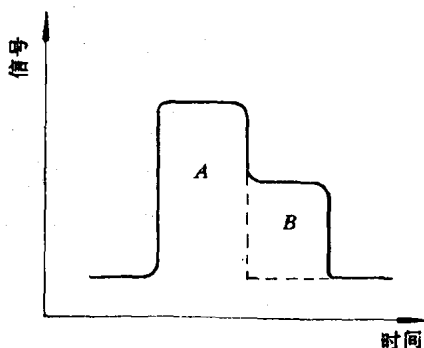


图 1.3 顶替法流出曲线

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 90 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、机金属化合物等方面得到广泛应用。

气相色谱法在近 40 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 10 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、适于做单一组分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分,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。

2 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

2.1.1 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解吸附下来,在一定温度下,吸附和解吸附达到平衡。但由于洗脱剂不断地移动,这种吸附与解吸附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(或称吸附系数)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之间的吸附系数 k 相似,吸附系数可表示为: