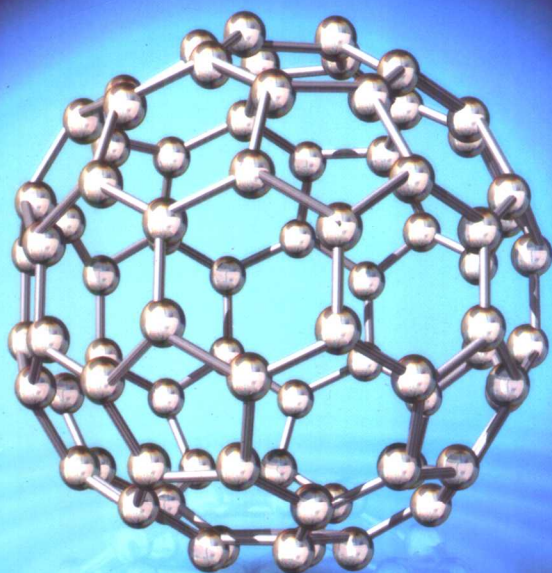


王玉枝 陈贻文 杨桂法 主编

有机分析

YOUJI FENXI



湖南大学出版社

有 机 分 析

主 编 王 玉 枝 陈 贻 文 杨 桂 法

湖 南 大 学 出 版 社

2004·长 沙

内 容 提 要

本书是湖南大学教材建设和教学内容改革的研究成果。全书共三部分十三章。第一部分为分离与提纯,第二部分为化学分析法,第三部分为波谱鉴定法。书中分别论述了有机混合物分离的实验技术、原理和方法,有机物的物理常数的测定,有机元素定性、定量分析和功能团定性、定量分析的原理和方法,四大谱学的基本原理和实验方法,并详细阐述了有机化合物结构与各谱特征信息之间的关系及各谱在化合物结构鉴定中的应用。化学分析部分共收集实验 82 个,均是实践中证明为行之有效的方法,并指出各种方法的应用范围和局限性。

本书可作为大、中专院校化学及化工类有关专业的教材或参考书,也可供从事有机分析的有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机分析/王玉枝,陈贻文,杨桂法主编. —长沙:湖南
大学出版社,2004.9

ISBN 7-81053-836-5

I. 有... II. ①王... ②陈... ③杨... III. 有机分析
IV. O656

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 078845 号

有机分析

Youji Fenxi

主 编:王玉枝 陈贻文 杨桂法

责任编辑:卢 宇

特约编辑:屈姝存

封面设计:张 毅

出版发行:湖南大学出版社

社 址:湖南·长沙·岳麓山 邮 编:410082

电 话:0731-8821691(发行部),8821315(编辑室),8821006(出版部)

传 真:0731-8649312(发行部),8822264(总编室)

电子邮箱:press@hnu.net.cn

网 址: <http://press.hnu.net.cn>

印 装:湖南省地质测绘印刷厂

总 经 销:湖南省新华书店

开本:787×1092 16开 印张:25.75

字数:595千

版次:2004年9月第1版 印次:2004年9月第1次印刷

印数:1~3000册

书号:ISBN 7-81053-836-5/O·55

定价:38.00元

版权所有,盗版必究

湖南大学版图书凡有印装差错,请与发行部联系

前 言

人类各种科学活动与生产活动的最终目的是为了改造客观世界，而要达到这个目的，首先必须认识客观世界。有机分析是人类认识有机物质世界的手段。

今天，在分子生物学、天然有机化学、有机合成、医药学以及石油化工、环境科学、材料科学和国防科学各领域中，无论从基础研究方面还是从生产控制方面，有机分析所起的作用是毋庸置疑的。

有机分析的内容主要包括各种分离与提纯、元素分析、功能团分析、衍生物制备以及波谱鉴定等。为适应有机分析的发展，我们在教学与科研工作中，将有机化学分析单独设课，同时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，取名为“有机仪器分析”。通过我校分析化学专业教学的多年实践，取得了较好的效果，并由湖南大学出版社于1996年相继出版了《有机化学分析》（杨桂法等编）和《有机仪器分析》（陈贻文等编）两本教材。

这两本教材曾被不少兄弟院校采用，也得到了从事有机分析工作的同志的好评。

然而，随着科学的不断发展，有机分析的研究与应用又有了新的进展，高等学校的教学改革也在不断深入，这使我们感到有必要对有机分析的内容进行更新、补充，将有机分析的新成果融合到教材中，力求跟踪这门学科的新进展，重组有机分析内容，将其融合为一个整体，以使其更能适应高等教育教学的需要，同时使其对广大从事有机分析工作的人员更有参考价值。鉴于此，我们将上述两本教材合并，重新编写了这本书，并改名为《有机分析》。

本书在编写过程中，参考了一些相关的专著、教材和文献等，受益匪浅。主要参考资料已列于书后。本书还得到了湖南大学俞汝勤院士及其他同事的帮助和支持，在此一并致谢。

参加本书编写的有：王玉枝、陈贻文、杨桂法、黄文亮、杨霞、周毅刚几位同志。全书由王玉枝统编、审定。

由于作者水平有限，书中如有错误和不妥之处，恳请读者和同行指正。

编 者

2004年6月于湖南大学

目 次

第一部分 分离与提纯

1 半微量分离提纯技术.....	(3)
1.1 重结晶.....	(3)
1.2 蒸馏.....	(6)
1.3 升华.....	(8)
1.4 萃取.....	(8)
习题	(8)
2 经典色谱法.....	(9)
2.1 柱色谱法.....	(9)
2.2 纸色谱法.....	(13)
2.3 薄层色谱法.....	(17)
习题	(26)
3 有机混合物的分离.....	(28)
3.1 分离混合物的原理和方法.....	(28)
3.2 未知混合物的初步检验.....	(29)
3.3 二元混合物的分离.....	(30)
3.4 水溶性多元混合物的分离.....	(33)
3.5 非水溶性多元混合物的分离.....	(35)
3.6 部分水溶性和非水溶性混合物的分离.....	(37)
习题	(38)

第二部分 化学分析法

4 初步试验.....	(41)
4.1 初步审察.....	(41)
4.2 灼烧实验.....	(43)
4.3 有机元素定性分析.....	(43)
4.4 物理常数的测定及其与分子结构的关系.....	(52)
习题	(71)
5 溶解度分组试验.....	(72)
5.1 溶解度分组的方法.....	(72)
5.2 溶解度试验.....	(73)

5.3	各溶解度组中化合物的类型	(74)
5.4	溶解度与分子结构的关系	(75)
	习题	(87)
6	功能团检验	(89)
6.1	烃类的检验	(90)
6.2	卤代烃的检验	(97)
6.3	醇类的检验	(101)
6.4	酚类的检验	(104)
6.5	醚类的检验	(107)
6.6	醛和酮的检验	(109)
6.7	羧酸及其衍生物的检验	(113)
6.8	硝基化合物的检验	(116)
6.9	胺类的检验	(119)
6.10	糖类的检验	(125)
6.11	氨基酸的检验	(127)
	习题	(128)
7	查阅文献和制备衍生物	(131)
7.1	查阅文献	(131)
7.2	制备衍生物	(135)
7.3	烃类的衍生物	(136)
7.4	卤代烃的衍生物	(139)
7.5	羟基化合物的衍生物	(141)
7.6	醚类的衍生物	(143)
7.7	醛和酮的衍生物	(143)
7.8	羧酸的衍生物	(144)
7.9	酰卤与酸酐的衍生物	(145)
7.10	酯的衍生物	(146)
7.11	酰胺的衍生物	(147)
7.12	硝基化合物的衍生物	(148)
7.13	胺类的衍生物	(149)
7.14	糖类的衍生物	(150)
7.15	氨基酸的衍生物	(153)
	习题	(154)
8	定量分析	(156)
8.1	有机元素定量分析	(156)
8.2	功能团定量分析	(173)
8.3	有机物中水分的检验和测定	(230)
	习题	(237)

第三部分 波谱鉴定法

9 紫外光谱法	(241)
9.1 基本原理	(242)
9.2 紫外吸收与分子结构	(247)
9.3 仪器装置与实验技术	(260)
9.4 紫外吸收光谱的应用	(261)
习题	(266)
10 红外光谱法	(268)
10.1 基本原理	(269)
10.2 仪器简介及实验技术	(273)
10.3 影响特征频率的因素	(275)
10.4 各类有机化合物的红外特征吸收	(277)
10.5 红外光谱解析及应用	(291)
习题	(298)
11 核磁共振谱法	(300)
11.1 基本原理	(300)
11.2 核磁共振仪	(304)
11.3 化学位移	(306)
11.4 自旋偶合与自旋裂分	(314)
11.5 偶合常数与分子结构的关系	(322)
11.6 核磁共振氢谱的解析	(329)
11.7 ^{13}C 核磁共振谱	(337)
11.8 其他磁共振技术简介	(347)
习题	(348)
12 质谱法	(353)
12.1 基本原理	(353)
12.2 质谱仪	(355)
12.3 有机质谱中离子的主要类型	(357)
12.4 有机质谱中的裂解反应	(361)
12.5 各类有机化合物的质谱	(363)
12.6 质谱解析	(374)
12.7 色谱-质谱联用分析	(380)
12.8 生物质谱	(381)
习题	(385)
13 谱图综合解析	(387)
习题	(396)
参考文献	(401)

第一部分 分离与提纯

1 半微量分离提纯技术

有机分析的分析对象是有机化合物。在实际工作中,常遇到的是有机混合物,为了避免分析时的相互干扰,事先应该进行混合物的分离和纯化。

分离是根据有机混合物中各组分彼此之间的化学性质或物理性质之间的差别,如有机物质之间极性的大小及挥发性的高低,将其各组分逐一分开的过程。

纯化是从不纯的有机物质中除去杂质的意思,对固体有机物质的纯化,通常采用重结晶、升华、萃取、层析等单元操作,但对液体有机物质,一般利用蒸馏、分馏、减压蒸馏等方法来使其纯化。

在有机分析中所谓的常量、半微量、微量和超微量,一般的大致标准如表 1-1 所示。本书所介绍的分析方法大都是半微量法。

表 1-1 分析用量标准

名称	固体样品约略质量	液体样品约略体积
常量	0.1 g	10 mL
半微量	0.1~0.01 g	10~0.5 mL
微量	10~0.1 mg	500~20 μ L
超微量	100~0.1 μ g	20~0.2 μ L

1.1 重结晶

1.1.1 基本原理

固体有机物在溶剂中的溶解度与温度有密切关系。一般是温度升高溶解度增大。若把固体溶解在热的溶液中使其达到饱和,冷却时即由于溶解度降低,溶液变成过饱和而析出结晶。利用溶剂对被提纯物质及杂质的溶解度不同,可以使被提纯物质从过饱和溶液中析出,而让杂质全部或大部分仍留在溶液中(或被过滤除去)从而达到提纯目的。这种方法称为重结晶。

在进行重结晶时,选择理想的溶剂是一个关键,理想的溶剂必须具备下列条件:

① 在较高温度时(溶剂沸点附近)试样在溶剂中的溶解度比在室温或较低温度下的溶解度大许多(至少大 3 倍);

② 杂质与样品在这个溶剂中的溶解度相差很大,例如,在较高温度时,杂质在溶剂中的溶解度很小,借趁热过滤的方法可以将其除去;或者在较低温度时,杂质在该溶剂中溶解度很大,溶液冷却后它不致随样品一同结晶析出;

③ 不与被提纯物质起化学反应;

④ 试样在其中能形成良好的晶体析出;

⑤ 容易挥发(溶剂的沸点较低,一般在 30℃~150℃),易与结晶分离除去;

⑥ 价廉,无剧毒。

常用的溶剂见表 1-2。

表 1-2 常用的重结晶溶剂

溶剂	沸点/℃	冰点/℃	相对密度	与水的混溶性	易燃性
水	100	0	1.0	+	0
甲醇	64.96	<0	0.7914	+	+
95%乙醇	78.1	<0	0.804	+	++
冰醋酸	117.9	16.7	1.05	+	+
丙酮	56.2	<0	0.79	+	+++
乙醚	34.51	<0	0.71	-	++++
石油醚	30~60	<0	0.64	-	++++
乙酸乙酯	77.06	<0	0.90	-	++
苯	80.1	5	0.88	-	++++
氯仿	61.7	<0	1.48	-	0
四氯化碳	76.54	<0	1.59	-	0

大致说来,物质易溶解在结构相似的溶剂中。当找不到符合上述条件的单纯溶剂时,可以考虑混合使用一种“良溶剂”(即样品在其中溶解度较大的溶剂)和一种“劣溶剂”(即样品在其中溶解度较小的溶剂),这两种溶剂本身应该是互溶的。操作方法是:先将样品溶解在少量良溶剂中,加热,向这个热溶液中,逐滴加入已预热的劣溶剂,直到溶液刚好出现混浊时为止。然后再滴入一滴良溶剂使混浊消失。冷却,待结晶析出。常用的混合溶剂如下:

乙醇—水	乙醚—甲醇
醋酸—水	乙醚—丙酮
丙酮—水	乙醚—石油醚
吡啶—水	苯—石油醚

1.1.2 实验操作

1.1.2.1 溶剂的选择

选择溶剂时,必须考虑到被溶物质的成分与结构。首先根据结构、极性相似相溶的原理来选择溶剂。如高级醇,在水中的溶解度显著降低,但在碳氢化合物中,其溶解度却会增加。

溶剂的最后选择,只能用实验方法决定。其方法是,取 0.1 g 待结晶的固体粉末于一小试管中,用滴管逐滴加入溶剂,并不断振荡。若加入的溶剂量达 1 mL 仍未见全溶,可小心加热混合物至沸腾(必须严防溶剂着火!)。若此物质在 1 mL 冷的或温热的溶剂中已全溶,则此溶剂不适用。如果该物质不溶于 1 mL 沸腾溶剂中,则继续加热,并分批加入溶剂,每次加入 0.5 mL 并加热使沸腾。若加入溶剂量达到 4 mL,而物质仍然不能溶解,则必须寻求其他溶剂。如果该物质能溶解在 1~4 mL 的沸腾的溶剂中,则将试管进行冷却观察结晶析出情况,如果结晶不能自行析出,可用玻棒摩擦溶液液面下的试管壁,或再辅以冰水冷却,以使结晶析出。若结晶仍不能析出,则此溶剂也不适用。如果结晶能

正常析出,要注意析出的量,在几个溶剂用同法比较后可以选用结晶收率最好的溶剂来进行重结晶。

1.1.2.2 溶解及趁热过滤

重结晶操作一般在试管中进行,用微量烧杯(50 mm×15 mm)尤为合适。也可用梨形瓶或小锥形瓶(5 或 10 mL,口径 15 mm)。不要将溶剂量加到超过容器容量的 2/3。加热时,可以用试管夹夹住试管在半微量或微量煤气灯下加热。如果要控制加热的温度,可以用水浴或油浴来加热(根据溶剂的沸点和易燃性,选择适当的热浴加热)。水浴或油浴可在 150 mL 烧杯中进行。

有时为了避免溶剂挥发及可燃溶剂着火或有毒溶剂中毒,应采用回流装置。半微量回流装置常采用在试管口插入一支指形冷凝管(Cooling finger)[图 1-1(a)],也可以用一般冷凝管插在磨口梨形瓶上[图 1-1(b)、(c)]。

在溶解过程中应不停振荡或搅拌,以防暴沸。当物质全部溶解后,即可趁热过滤(若溶液中含有色杂质,则要加活性炭脱色。这时应移去火源,使溶液稍冷,然后加入活性炭,继续煮沸 1~2 min,再趁热过滤。

趁热过滤时,可用多折滤纸及普通玻璃漏斗过滤(先将漏斗烘热)。也可用吸滤法。

吸滤时用 25 mm×150 mm 带有侧管的吸滤管,漏斗用玻璃钉漏斗,如图 1-2 所示。也可以用如图 1-3 所示的过滤器直接将滤液收集于锥瓶中。

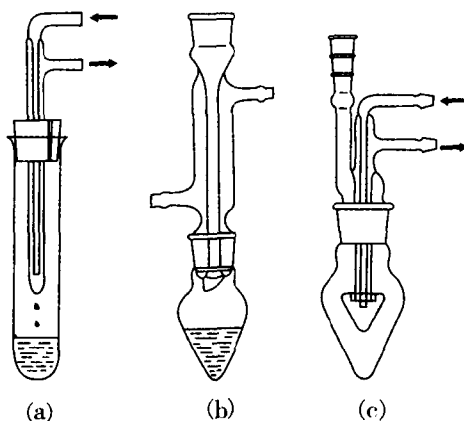


图 1-1 半微量回流加热装置

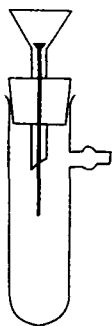


图 1-2 半微量吸滤装置之一

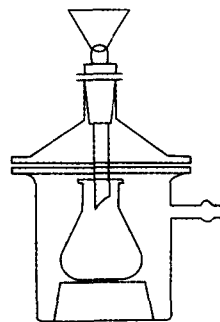


图 1-3 半微量吸滤装置之二

1.1.2.3 结晶

过滤完毕,将盛滤液的锥瓶松开,塞上瓶塞,在室温或冰浴中冷却。为了促使结晶析出,必要时可用玻棒(或不锈钢刮匙)摩擦器壁以形成粗糙面,使溶质分子呈定向排列而形成结晶的过程较在平滑面上迅速和容易,或加入几颗“晶种”(同一物质的晶体),供给定型

晶核,使晶体迅速形成。若溶剂太多,结晶不易析出时,可在热浴上加热蒸发以除去一部分溶剂(注意暴沸!)

1.1.2.4 抽气过滤

结晶析出后,用上述吸滤装置过滤收集。待母液吸干后,停止抽气,用滴管滴几滴溶剂于结晶上,用不锈钢刮匙(3 mm × 150 mm)将结晶轻微拌动(注意勿刮破滤纸!),使全部晶体均受润湿,再吸滤。如此拌洗两三遍,最后用平头玻棒将晶体挤压干。将漏斗取下,用持着漏斗的手的小指轻轻顶一下玻璃钉末端即可将整块压紧的晶体饼块顶出,然后用刮匙拨入表面皿中,如图 1-4 所示。

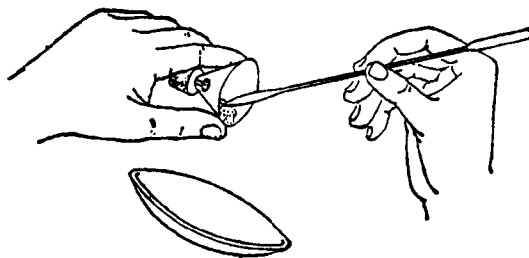


图 1-4 自漏斗取出结晶的操作

1.1.2.5 结晶的干燥

抽滤和洗涤后的结晶,表面上还吸附有少量溶剂,因此尚需用适当的方法进行干燥。固体的干燥方法很多,可根据重结晶所用的溶剂及结晶的性质来选择。常用的方法有如下几种:

空气晾干:将抽干的固体物质转移到表面皿上铺成薄薄的一层,再用一张滤纸覆盖以免灰尘沾污,然后在室温下放置,一般要放几天后才能彻底干燥。

烘干:一些对热稳定的化合物可以在低于该化合物熔点的温度下进行烘干。实验室中常用红外线灯或用烘箱、蒸气浴等进行干燥。

用滤纸吸干:有时晶体吸附的溶液在过滤时很难抽干,这时可将晶体放在两三层滤纸上,上面再用滤纸挤压以吸出溶剂。此法的缺点是晶体上易沾污一些滤纸纤维。

置干燥器中干燥。

1.2 蒸馏

1.2.1 基本原理

蒸馏是提纯物质和分离混合物的一种方法,通过蒸馏还可以测出化合物的沸点,所以它对鉴定纯粹的液体有机化合物也具有一定的意义。

液体的分子由于分子运动有从表面逸出而在液面上部形成蒸气的倾向,这种倾向随着温度的升高而增大。当分子由液体逸出的速度与分子由蒸气中回到液体中的速度相等时,即形成饱和蒸气,饱和蒸气对液面所施的压力,称为饱和蒸气压。当液体的蒸气压增大到与外界施于液面的总压力(通常是大气压力)相等时,就有大量气泡从液体内部逸出,即液体沸腾。这时的温度称为液体的沸点。

将液体加热至沸,使液体变为蒸气,然后使蒸气冷却再凝结为液体,这两个过程的联合操作称为蒸馏。

应用分馏柱来使几种沸点相近的混合物进行分离的方法称为分馏,实际上分馏就是多次的蒸馏。

水蒸气蒸馏是分离和纯化有机物质的常用方法。当与水不相混溶的物质和水一起存在时,整个体系的蒸气压力应为各组分蒸气压之和。当混合物中各组分蒸气压总和等于外界大气压时,这时的温度即为它们的沸点。这时的沸点必定较任一个组分的沸点都低。因此,在常压下应用水蒸气蒸馏,就能在低于 100℃ 的情况下将高沸点组分与水一起蒸出来。此法特别适用于分离那些在其沸点附近易分解的物质,也适用于从不挥发物质或不需要的树脂状物质中分离出所需的组分。

1.2.2 实验操作

图 1-5 所示为各种半微量蒸馏仪器。用这些仪器可蒸馏 5~25 mL 的液体。

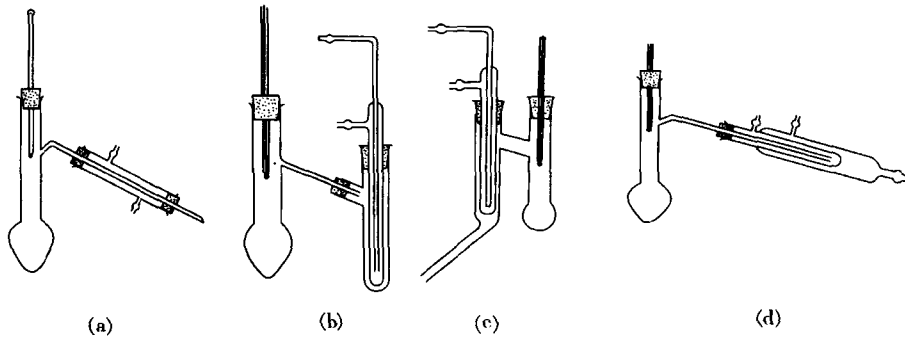
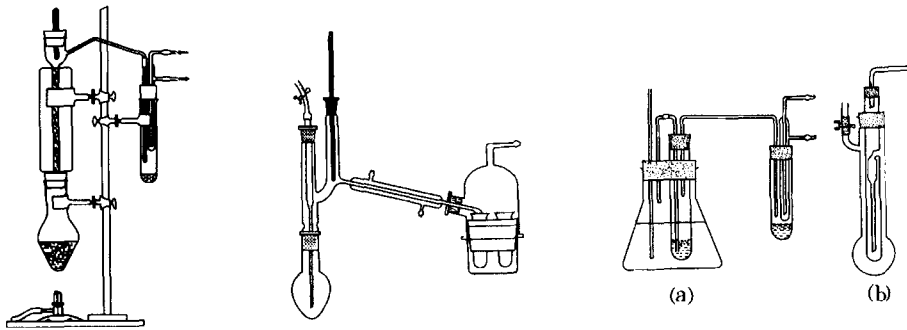


图 1-5 半微量蒸馏装置

进行较精密的分馏时,液样取量要多一些。图 1-6 所示是一般半微量分馏装置。

对那些在常压蒸馏时未达沸点即已受热分解、氧化或聚合的物质,易采用减压蒸馏。图 1-7 所示为半微量减压分馏装置。常用的半微量水蒸气蒸馏装置如图 1-8 所示。其特点在于蒸馏瓶插在水蒸气发生器中,这样可以防止水汽凝结在管中。



1-6 半微量分馏装置 图 1-7 半微量减压分馏装置 图 1-8 半微量水蒸气蒸馏装置

进行蒸馏前,需要准备两个接受器,因为在达到需要物质的沸点之前,常有沸点较低的液体先蒸出。这部分馏液称为“前馏分”或“馏头”。前馏分蒸完,温度趋于稳定后,蒸出的就是较纯的馏出物质,这时应更换一个洁净干燥的接受器接受。记下这部分液体开始馏出时和最后一滴馏出时的温度读数,即是该馏分的沸程。一般液体中或多或少会有一些高沸点杂质,在所需要的馏分蒸出后,若再继续升高加热温度,温度计读数会显著升高;若维持原来加热温度,就不会再有馏液蒸出,温度会突然下降,这时就应停止蒸馏。即使

杂质含量极少,也不要蒸干,以免蒸馏瓶破裂及发生其他意外事故。

1.3 升华

升华是指物质自固态不经过液态而直接转变成蒸气的现象。在某些情况下,升华纯化比重结晶纯化法更为有效,尤其当处理少量样品时更是如此。从理论上来说,任何固体有机化合物凡能够在常压或减压下进行蒸馏而不分解的都可以进行升华;但是实际上,如果一个固体样品在它的熔点 $20^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 以下,减压至数微米汞柱,加热数小时尚不升华时,即不能借升华法来纯化它。

图 1-9 所示是一种常用的微量物质升华仪器。

操作步骤是:将底部铺有约 10 mg 样品的升华管插入加热溶液中达 5~6 mm 深,减压至 5~20 mm。首先在 $45^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 加热 30 min,若无升华现象发生,再升高温度 $10^{\circ}\text{C}\sim 15^{\circ}\text{C}$ 加热 0.5~1 h。如此逐步进行加热,一直到有升华物凝集在冷凝管末端为止。当约有 1 mg 升华物形成后,缓缓放入空气,将冷凝管小心取出,刮下其上的晶体,进行显微镜鉴定或熔点测定。用溶剂淋洗冷凝管,并将洗液收集在一表面皿上,以便待溶剂挥发后尚可回收一部分晶体。将洗净并揩干的冷凝管再插回升华管中,继续升高温度进行第二级分的升华。如此反复进行,可收集 6~8 个级分,根据熔点测定,可以了解分级情况。

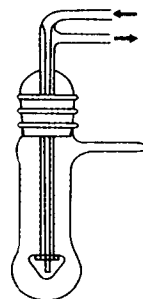


图 1-9 微量升华仪器

1.4 萃取

萃取是利用物质在两种不互溶(或微溶)溶剂中溶解度或分配比的不同来达到分离、提取和纯化目的的一种操作

一般用与水不混合的有机溶剂自水溶液中萃取有机物质时,使用的最简易的仪器是 10~30 mL 的分液漏斗。用 2~5 mL 溶剂在试管中萃取少量物质时,可以用如图 1-10 所示的半微量分液管装置。

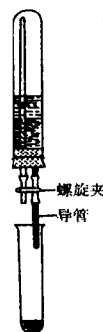


图 1-10 半微量分液管

习 题

1. 举出热不稳定液体的两种纯化方法。
2. 下列固体化合物需要借重结晶操作进行纯化,试举出合适的溶剂,并说明理由。
(1) 对二溴苯;(2) 对氨基苯磺酸;(3) 8-羟基喹啉;(4) 2,4-二硝基苯胺。
3. 哪些种类的化合物适于用水蒸气蒸馏法自混合物中分离出来?

2 经典色谱法

1906年俄国植物学家茨维特(Tswett)所创立的色谱法,是近代有机分析中应用得最广泛的方法之一,既可用于有效地分离复杂混合物,又可以用来鉴定物质,尤其适合于少量物质的分离鉴定。

本章节将扼要叙述柱色谱法、纸色谱法和薄层色谱法。至于气相色谱法和高效液相色谱法,鉴于一般的分析化学书籍均已详细介绍过,故在本书中不再赘述。

2.1 柱色谱法

2.1.1 液-固吸附柱色谱法

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)能力的差异而使之达到分离的。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,组分分子会被洗脱剂解吸附下来(洗脱剂对组分分子有作用力),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,致使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。通过控制流动相(洗脱剂)的流速,各组分就依据其平衡常数的不同而得到分离。

吸附柱色谱中常用的吸附剂有硅胶、氧化铝、活性炭、聚酰胺、纤维素等。吸附剂的吸附能力与吸附剂的极性有关。极性吸附剂选择性地吸附不饱和的、芳香族的和极性的分子。非极性吸附剂如活性炭、硅藻土对极性分子无吸附能力。

在吸附柱色谱中,流动相的选择也是影响分离的主要因素。一般来说,极性大的溶剂对极性大的组分有较大的亲和力,极性小的溶剂对极性小的组分有较大的亲和力,中等极性的溶剂对中等极性的组分有较大的亲和力,当混合样品中有不同极性的组分时,选择相应的不同极性的流动相就可将各组分分离。在实际分析中,所选的流动相最好就是组分的溶剂。

常用的溶剂按其极性的大小顺序排列如下:

石油醚<环己烷<四氯化碳<苯<乙醚<乙酸乙酯<丙酮<乙醇<水

吸附柱色谱的方法是将混合物溶于适当溶剂(流动相)中,使溶液经由填装有吸附剂(固定相)的吸附柱中流过。由于各组分被吸附剂吸附的强弱程度不同,逐渐形成一系列色层带。吸附强的组分留在吸附柱上端,吸附弱的留在吸附柱下端。在色谱法中常将流动相称为展开剂(developer),展开剂移动速率与溶质移动速率的比值用比移值 R_f 来表示,如

$$R_f = \frac{\text{溶质移动速率}}{\text{展开剂移动速率}} = \frac{\text{溶质移动的距离}}{\text{展开剂移动的距离}}$$

在给定的实验条件下, R_f 值对于某一溶质来说是一个特征值, 因此它可作为定性鉴定物质的参数。

如果展开剂与吸附剂间的吸附力(可能是一种范德华作用力,也可能是氢键作用)大于溶质与吸附剂间的吸附力,那么溶质就不能被吸附而随着溶剂冲下,这个过程称为“洗提”或“洗脱”。如果情况相反,那么溶质就被牢固地吸附着而显出较低的 R_f 值。

2.1.2 液-液分配柱色谱法

分配色谱是根据物质在两种不相溶(或部分混溶)的溶剂中的溶解度的不同而有不同的分配系数来实现分离的。这两种溶剂,一种是流动相,另一种是吸着在载体上的液体,称为固定相。当被分离组分的样品加入柱头上时,流动相携带组分沿载体流动,组分就在两相之间进行分配。当温度一定,分配达平衡时,组分在固定相中的浓度与在流动相中的浓度之比为一常数,称为分配系数。用式(2-1)表示

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

式中, K 为分配系数, C_s 为组分在固定相中的浓度, C_m 为组分在流动相中的浓度。分配系数是分配色谱中的重要参数。在分配色谱中其分离主要决定于各组分分配系数的差异。组分的分配系数大,在柱中运行的速度就慢,因而有着较低的 R_f 值;组分的分配系数小,在柱中的运行速度就快,因而有着较高的 R_f 值。本来分配系数相差不大的各组分,在柱中运行一段后,其相差的距离就会越来越远,因此,即使性质相似或相近的组分也能得到分离。

分配柱色谱中载体是起负载固定相作用的。常用的载体有硅藻土型, SiO_2 型和高分子聚合物型等。

在液-液分配柱色谱中使用的固定相,都是一些极性较强的物质,如水及各种水溶液、甲醇、甲酰胺等。

分配柱色谱中流动相的选择,一般是先选用对各组分溶解度大的溶剂来洗脱,再根据分离情况改变流动相的组成。如果被分离组分很容易洗脱下来,则可能分离不好,可在流动相中加入另外一种溶剂,以改变流动相的极性,这可以改善组分的分离。这种溶剂叫做混合溶剂,它由基础溶剂和洗脱溶剂两部分组成,基础溶剂使物质溶解,洗脱溶剂用以改变溶剂的极性,从而改变组分移动的速度。

常用的流动相溶剂有:石油醚、醇类、酮类、酯类、卤代烷烃和苯等以及它们的混合物。

分配柱色谱中还使用一种反相色谱法。正相色谱法所用的固定相是水、甲醇等强极性物质,流动相是有机溶剂,而反相色谱法的固定相是有机溶剂,流动相是水和甲醇等强极性物质。采用正相色谱法分离效果不好的混合物,可用反相色谱法进行有效的分离。

2.1.3 柱上离子交换

离子交换的原理是基于溶液中的离子与某种称为离子交换剂的吸附剂表面的离子之间的相互交换作用。离子交换剂实际上是含有碱性基因或酸性基因的高聚物,如取代酚及氨基酚与甲醛的缩合物、磺化煤或磺化聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸等。离子交换剂分为