

下册附录

附录一 有机化学实验的一般知识

1-1 有机化学实验目的

1. 知识的获得：可以巩固和加深理解书本上的理论知识。了解和掌握有机化学实验的基本知识，包括实验的安全、实验的预习、实验报告的书写、常用实验仪器的认识、实验装置、实验技术和基本操作等。
2. 能力的培养：包括实验动手能力、分析问题和解决问题的能力。
3. 素质的提高：通过实验可以锻炼大家严谨细致的作风，实事求是的科学态度。

1-2 实验室的基本要求

1. 保持实验室的安静，整个实验过程都要保持安静，只有这样，才能静下心来，专注实验，认真观察和思考。
2. 要节约水电、试剂药品、玻璃仪器，特别是玻璃仪器，损坏、丢失都要赔偿。
3. 要爱护公物，如实验台的桌面、公用的仪器要爱护。同样损坏要赔偿（全额）。不要随便移动公用仪器，一些小的公用品，如剪刀、镊子、打孔器等，用后立即放回原处。
4. 应自始至终注意实验室的整洁。做到桌面、地面、水槽和仪器的干净。同学轮流做值日生，值日生职责为整理公用仪器，打扫实验室，倒清废液缸，检查水电，关好门窗。

1-3 实验的基本要求

1. 实验前必须认真预习有关实验的全部内容，并做好预习笔记和实验安排。通过预习，明确实验的目的和要求及实验的基本原理、步骤和有关操作技术，熟悉实验所需的药品、仪器、装置，了解实验中的注意事项。做好一切准备工作后方能开始实验。
2. 实验进行中，必须严格按操作规程进行操作，养成及时记录的良好习惯，凡是观察到的现象和结果以及有关的重量、体积、温度或其它数据，都应立即如实写在记录本上。
3. 实验完毕，必须及时做好处理工作（包括清洗仪器，处理废物、检查安全等），将记录（合成实验要上交产品）交教师审阅，待教师签字后方可离开实验室。
4. 注意安全，遵守教师和实验室工作人员的指导，若有疑难问题或发生意外事故，必须立即报请老师及时解决和处理。

1-4 实验室的安全

进行有机化学实验经常要使用易燃溶剂，如乙醚、乙醇、丙酮和苯等；易燃易爆的气体和药品，如氢气、乙炔和干燥的苦味酸（2,4,6—三硝基苯酚）等；

有毒药品，如氰化钠、硝基苯和某些有机磷化物等；有腐蚀性的药品，如氯磺酸、浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、溴和烧碱等。这些药品使用不当，就有可能产生着火、爆炸、烧伤、中毒等事故。此外，碎的玻璃器皿、电器设备使用不当也会产生事故。但是，这些事故都是可以预防的。只要实验者集中注意力，严格执行操作规程，加强安全措施，就一定可以杜绝事故的发生。

一、 实验的一般注意事项

1. 实验开始前，应检查仪器有无破损，装置是否正确稳妥。
2. 实验进行时，不准随便离开工作岗位，要经常注意反应进行的情况和装置有无漏气，破裂等现象。
3. 估计可能发生危险的实验，在操作时，应使用防护眼镜、手套等防护设备。
4. 实验中所用药品不得随意散失、遗弃。对反应中产生有害气体的实验，应按规定处理，以免污染环境，影响身体健康。
5. 实验结束后，要细心洗手，严禁在实验室内吸烟或吃饮食。
6. 将玻璃管（棒）或温度计插入塞中时，应先检查塞孔大小是否合适，玻璃管（棒）两头是否平滑，然后用布条裹住或涂些甘油等润滑剂后旋转入内。握玻璃管（棒）的手应该靠近塞子，防止因玻璃管（棒）折断而戳伤。

二、 实验室事故的预防

1. 火灾的预防

(1) 在操作易燃的溶剂时，要特别注意：

- (a) 应该远离火源；
- (b) 切勿将易燃溶剂放在广口容器或烧杯内加热；
- (c) 加热必须在水浴中进行，切勿使容器密闭，否则会造成爆炸事故。
当附近有露置的易燃溶剂时，切勿点火。

(2) 在进行易燃物质试验时，应养成先将酒精一类易燃物质搬开的习惯。

(3) 蒸馏易燃的有机物时，装置不能漏气，如发现漏气时，应立即停止加热并检查原因，若因塞子被腐蚀时，则待冷却后才能换掉塞子。从蒸馏装置接受瓶出来的尾气出口应远离火源，最好用橡皮管引入下水槽。

(4) 回流或蒸馏易燃低沸点液体时，应注意：

- (a) 应放入几粒沸石或者一端封口的毛细管，以防止液体爆沸，若在加热后才发觉未放沸石时，绝不能立即揭开瓶塞后补放，而应停止加热，等被蒸馏的液体冷却后才能加入，否则，会因液体爆沸而发生事故；
- (b) 严禁直接加热；
- (c) 瓶内液体量最多只能装至 $2/3$ ；

- (d) 加热速度宜慢不宜快，避免局部过热。
- (e) 用油浴加热蒸馏或回流时，必须十分注意，以避免因冷凝水溅入热油浴内，使油外溅到热源上而引起火灾。通常发生危险的原因，主要是由于橡皮管套到冷凝管的侧管时不严密，开动水龙头过快，水流过猛把橡皮管冲出来，或者由于套不紧而漏水，所以要求橡皮管套到侧管时要很紧密，开动水龙头也要慢动作，使水慢慢流入冷凝管中。
- (f) 当处理大量的可燃性液体时，应在通风柜中进行，室内应无火源。
- (g) 不得把燃着或者带火星的火柴或纸条等乱扔，也不得丢入废液缸中，否则，极易发生危险事故。

2. 爆炸的预防

- (1) 易燃有机溶剂(特别是低沸点易燃溶剂)在室温时即具有较大的蒸汽压。空气中混杂有机溶剂的蒸汽达到某一极限时(表 1.1)，遇明火即发生燃烧爆炸。而且有机溶剂蒸汽都比空气的比重大，会沿着桌面或地面飘移至远处。因此，切勿将易燃溶剂倒入废物缸中，更不能用开口容器盛放易燃溶剂。
- (2) 使用易燃气体(如氢气、乙炔等)时，要保持室内空气畅通，严禁明火，防止一切火星的发生，如由于敲击、鞋钉磨擦、马达炭刷或电器开关等所产生的火花。
- (3) 卤代物与金属钠接触，因反应太猛会发生爆炸。

表 1.1 常用易燃溶剂蒸汽爆炸极限

名称	沸点/°C	闪燃点/°C	爆炸范围(体积%)
甲醇	64.96	11	6.72~36.50
乙醇	78.5	12	3.28~18.95
乙醚	34.51	-45	1.85~36.50
丙酮	56.2	-17.5	2.55~12.80
苯	80.1	-11	1.41~7.10

表 1.2 易燃气体爆炸极限

气体	空气中的含量(体积%)	气体	空气中的含量(体积%)
氢气 H ₂	4~74	甲烷 CH ₄	4.5~13.1
一氧化碳 CO	12.50~74.20	乙炔 C ₂ H ₄	2.5~80

3. 中毒预防

- (1) 有毒物品必须认真操作。实验后的有毒残渣必须妥善而有效的处理，不准乱丢。
- (2) 开启贮有挥发性液体的瓶塞，必须先冷却后开启。开启时，瓶口必须指向无人处，以免由于液体喷溅而遭致伤害。如遇瓶塞不易开启时，必须注意瓶内物体的性质，切不可贸然用火加热或乱敲瓶塞等。
- (3) 某些有毒物质会渗入皮肤，因此，接触这些物质时必须戴橡皮手套，操作后立即洗手，切勿让毒品沾到五官或伤口。
- (4) 在量取有毒或腐蚀性液体的药品时，应在通风橱中进行，使用后的量具应及时清洗。在使用通风橱时，不得把头伸入橱内。

4. 触电的预防

使用电器时，应防止人体与电器导电部分直接接触，不能用湿手或手握湿的物体接触电插头。实验后应切断电源，再将连接电源插头拨下。特别注意不要将电插头扔在水槽内。

三、 事故处理的方法

1. 火灾的处理

实验室如发生火灾事故，室内全体人员应积极而有秩序地参加灭火。一般采用如下措施：一方面防止火势扩展，应立即熄灭附近所有火源（酒精灯等），切断电源，并且移开附近的易燃物质；另一方面灭火，有机实验室灭火，常采用使燃着的物质隔绝空气的方法，通常不能用水，否则反而引起更大火灾。在着火初期，不能用嘴吹，必须使用灭火器、黄沙、石棉布等。如果火势小，可用抹布把着火的仪器包裹起来。如在小容器内着火（烧杯、烧瓶内），可盖上石棉板使其隔绝空气而熄灭。

如果油类物质着火，要用黄沙或灭火器灭火，也可以撒上干燥的固体碳酸钠或碳酸氢钠粉末，就能扑灭。

如果电器着火，必须先切断电源，然后再用二氧化碳或四氯化碳灭火器灭火（注意四氯化碳有毒，在空气不流通的地方使用有危险！）。因为这些灭火剂不导电，不会使人触电。绝不能用水或泡沫灭火器去灭火。

如果衣服着火，应立即在地上打滚，盖上石棉布，使之隔绝空气而灭火。

总之，一旦火灾发生，应根据起火原因和火场周围的情况，采取不同的方法扑灭火焰。无论使用哪一种灭火器材，都应从火的四周开始向中心扑灭。

2. 玻璃割伤

玻璃割伤是常见的事故，受伤后要仔细观察伤口有没有玻璃碎片，若伤势

不重，让血液流出片刻，再用消毒棉花和硼酸水（或双氧水）洗净伤口，涂上碘酒后包扎好；若伤口深，流血不止时，可在伤口上下 10cm 处用纱布扎紧，使流血减慢进而凝固，并随即到医院就诊。

3. 药品灼伤

酸灼伤皮肤时，应立即用大量水冲洗，再用 5%碳酸氢钠溶液洗涤后，涂上油膏，并将伤口扎好。灼伤眼睛时，应抹去溅在眼睛外面的酸液，立即打开水龙头，用大量的水冲洗，再用稀碳酸氢钠溶液洗涤眼睛，最后滴入少许蓖麻油。酸溅在衣服上时，先用水冲洗，再用稀氨水洗，最后用水冲洗。

碱灼伤皮肤时，先用水冲洗，再用饱和硼酸溶液或 1%醋酸溶液洗涤后，涂上油膏，并包扎好。灼伤眼睛时，应抹去溅在眼睛外面的碱，再用水冲洗，然后用饱和硼酸溶液洗涤，滴入蓖麻油。碱溅在衣服上时，先用水冲洗，然后用 10%醋酸溶液洗涤，再用氢氧化铵中和多余的醋酸，最后用水冲洗。

溴灼伤时，应立即用酒精洗涤，涂上甘油，用力按摩，将受伤处包扎好。如眼睛受到溴蒸汽刺激，暂时不能睁开时，可对着盛有卤仿或酒精的瓶内注视片刻。

4. 烫伤

轻伤者涂以玉树油或烫伤油膏。重伤者涂以烫伤油膏后，立即送医院治疗。

上述各种急救法，仅为暂时减轻疼痛的措施。若伤势较重，在急救之后，应讯速送到医院诊治。

1-5 实验的预习、记录和实验报告

一、 实验预习

每个学生都应准备一本实验记录本，在每次实验前必须认真预习，作好充分准备。预习的具体要求如下：

1. 要将实验的目的要求、反应式（主要反应，主要副反应）、主要试剂和产物的物理常数（查阅手册或辞典）以及主要试剂的用量（克、毫升、摩尔）和规格，摘录于记录本中。
2. 列出粗产物纯化过程及原理，明确各步操作目的和要求。
3. 写出简单步骤。每个学生应根据实验内容上的文字，写成简单明了的实验步骤（不要照抄实验内容）。各个步骤中的文字可用符号简化，例如写分子式、克=g、毫升=mL、加热= Δ 、加= $+$ 、沉淀= \downarrow 、气体逸出= \uparrow …。仪器以示意图代之。学生在实验初期可画装置简图，步骤写得详细些，以后逐步简化。

二、 实验记录

进行实验时要做到操作认真、观察仔细、思考积极，并将观测到的现象和测得的各种数据及时地如实记录于记录本中。记录要做到简要明确，字迹整洁。

实验完毕后，同学应将实验记录本和产物交给老师，回收于实验室已准备好的试剂瓶中。

计算产率并根据实验情况讨论观察到的现象及结果（也可由教师指定回答部分思考题）。或提出对本实验的改进意见。

在进行实验操作后，总结进行的工作，分析出现的问题。整理归纳结果是完成实验不可缺少的一步，同时也是把直接的感性认识提高到理性思维的必要一步。实验报告就是进行这项培养和训练的。因此，务必认真对待。

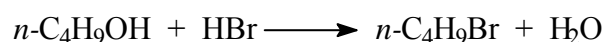
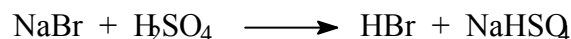
三、实验报告举例

正溴丁烷

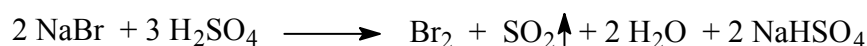
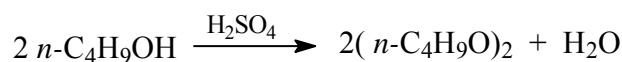
1. 目的要求：

- (1) 了解从醇制备溴代烷的原理及方法。
- (2) 初步掌握回流及气体吸收装置和分液漏斗的应用。

2. 反应式：



副反应：



3. 主要试剂及产物的物理常数

名称	分子量	性状	折光率	比重	熔点℃	沸点℃	溶解度		
							克/100水	毫升醇	溶剂醚
正丁醇	74.12	无色透明液体	1.3993	0.80978	-89.2~ -89.8	117.71	7.920	∞	
正溴丁烷	137.03	无色透明液体	1.4398	1.299	-112.4	101.6	不溶	∞	

4. 主要试剂用量及规格：

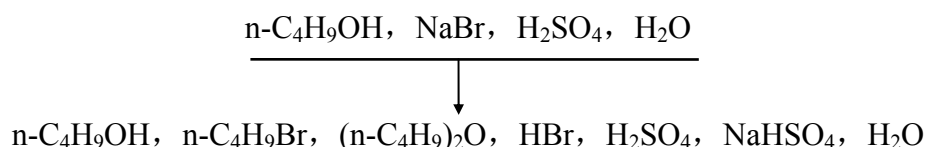
- 正丁醇 实验试剂，15克（18.50毫升，0.20摩）
 浓硫酸 工业品，29毫升（53.40克，0.54摩）

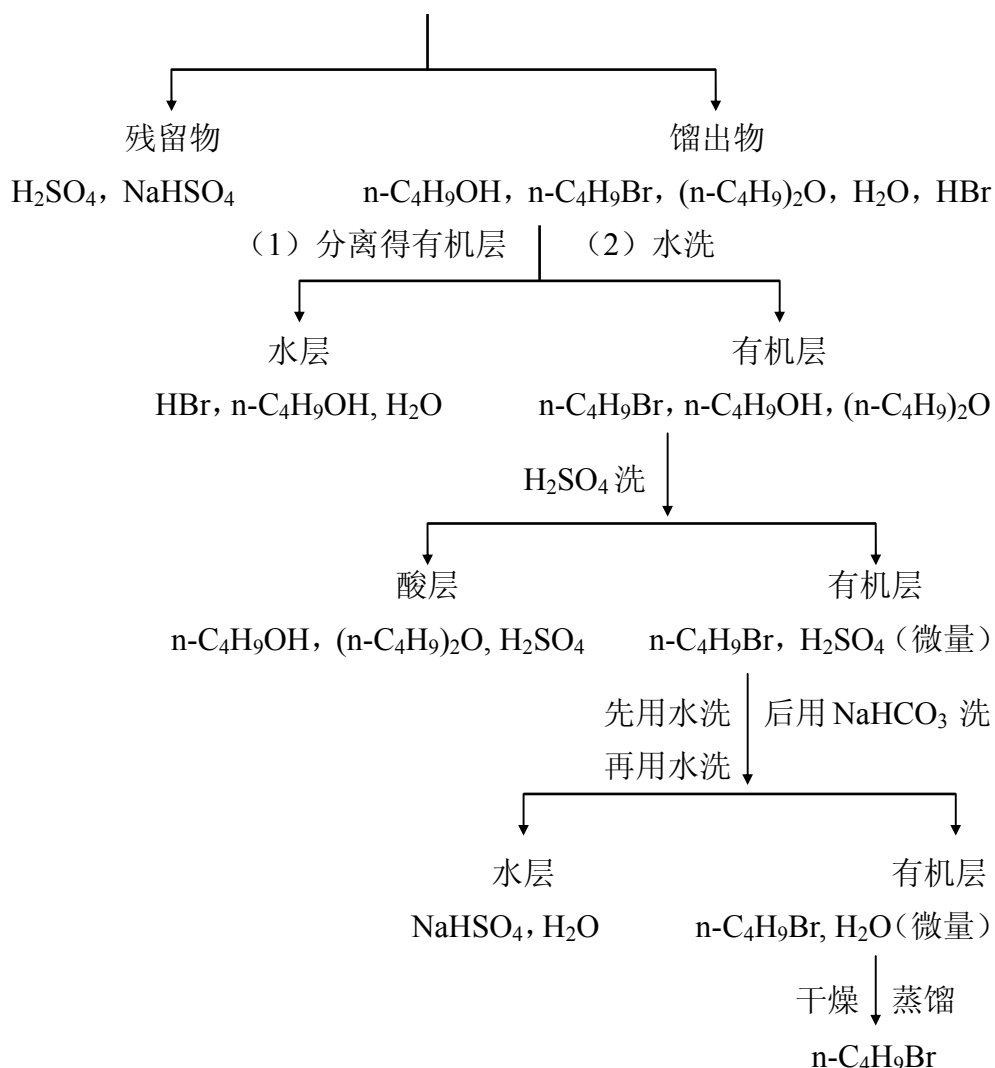
溴化钠 实验试剂, 25 克 (0.24 摩)

5. 实验步骤及现象记录:

步 骤	现 象
(1) 在 150mL 烧瓶中放 20mL 水, +29mL 浓 H ₂ SO ₄ , 振摇冷却。	放热, 烧瓶烫手。
(2) +18.5mL n-C ₄ H ₉ OH 及 25g NaBr。振摇+沸石	不分层, 有许多 NaBr 未溶。瓶中已出现白雾状 HBr。 沸腾, 瓶中白雾状 HBr 增多。并从冷凝管上升, 为气体吸收装置吸收, 瓶中液体由一层变成三层。上层开始极薄。中层为橙黄色。上层越来越厚, 中层越来越薄, 最后消失。上层颜色由黄→橙黄色。
(3) 装冷凝管、HBr 吸收装置, 石棉网小火△半小时。	出液浑浊, 分层, 瓶中上层越来越少, 最后消失, 片刻后停止蒸馏。蒸馏瓶冷却析出无色透明结晶 (NaHSO ₄), 产物在下层。
(4) 稍冷, 改成蒸馏装置, +沸石。蒸出 n-C ₄ H ₉ Br。	
(5) 粗产物用 15mL 水洗。在干燥分液漏斗中用 10mL H ₂ SO ₄ 洗, 15mL 水加一滴浓 H ₂ SO ₄ 沉至下层, 证明产物在洗, 15mL 饱和 NaHCO ₃ 洗, 15mL 上层水洗。	
(6) 粗产物置于 50mL 烧瓶中, +2g CaCl ₂ 干燥	粗产物有些浑浊, 稍摇后透明。
(7) 产物滤入 30 mL 烧瓶中+沸石蒸馏收集 99~103°C 馏分	90°C 以前, 出液很少。长时间稳定于 101-102°C 左右, 后升至 103°C。当温度下降, 瓶中液体很少时停止蒸馏。产物为无色液体。瓶重 15.5g, 共重 33.5g, 产物重量 18.0g。

6. 粗产物纯化过程及原理





7. 产率计算

因其它试剂过量，理论产量应按正丁醇计算。0.2 摩尔正丁醇能产生 0.2 摩尔（即 $0.2 \times 137 = 27.4$ 克）正溴丁烷

$$\text{产率} = (18 \div 27.4) \times 100\% = 66\%$$

8. 讨论

- (1) 醇可以与硫酸生成共盐，而卤代烷不溶于硫酸，故随着正丁醇转化为正溴丁烷，烧瓶中分成三层。上层为正溴丁烷，中层可能为硫酸氢正丁酯，中层消失即表示大部分正丁醇已转化为正溴丁烷。上中两层液体呈橙黄色，是由于副反应产生的溴所致。从实验可知溴在正溴丁烷中的溶解度较硫酸中的溶解度大。
- (2) 蒸去正溴丁烷后，烧瓶冷却析出的结晶是硫酸氢钠。
- (3) 由于操作时疏忽大意，反应开始前忘记加沸石，使回流不正常。停止加热，稍后再加沸石继续回流。这点今后要引起注意。

1-6 有机化学常用仪器及装置

一、普通玻璃仪器介绍

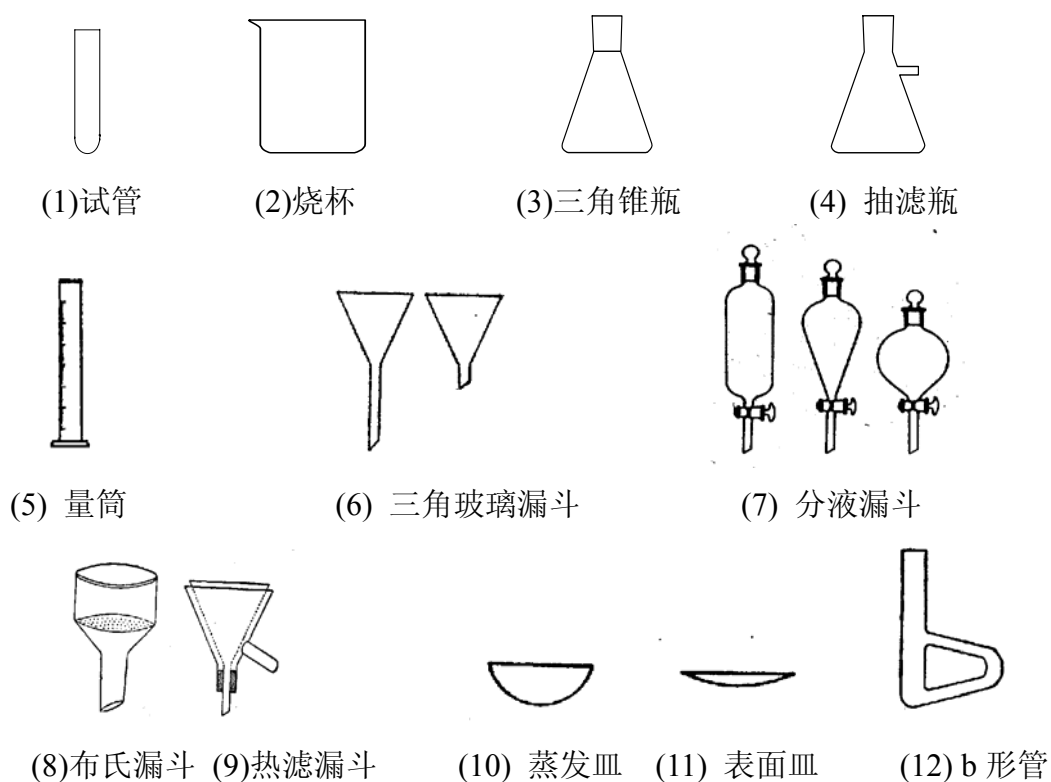
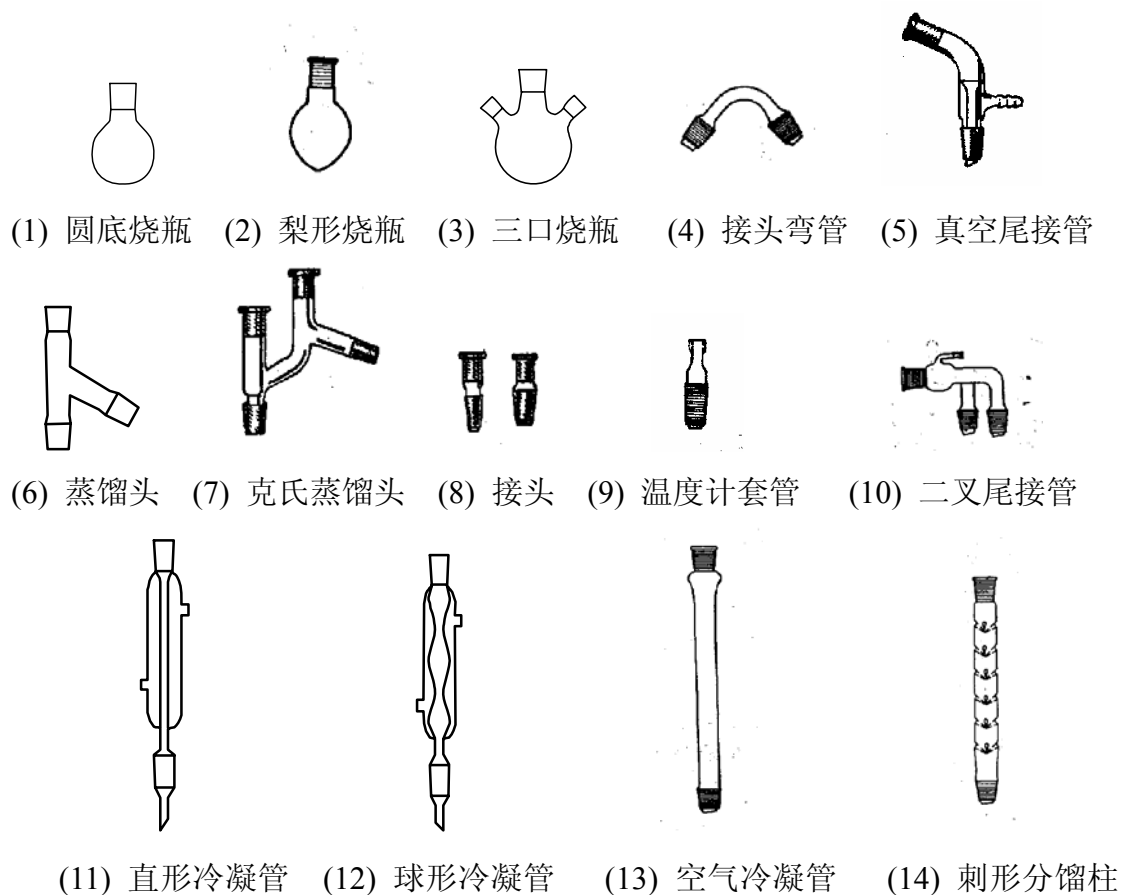


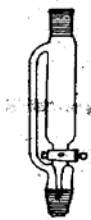
图 1-1 常用普通有机实验玻璃仪器

二、标准磨口玻璃仪器介绍





(15) 油水分离器



(16) 恒压滴液漏斗



(17) 干燥管

图 1-2 常用磨口有机实验玻璃仪器

三、 仪器装置方法

有机化学实验常用玻璃仪器装置，一般都用铁夹将仪器依次固定在铁架上。铁夹的双钳应该贴有橡皮、绒布等软性物质，或缠上石棉绳、布条等。若铁夹直接夹住玻璃仪器，则容易将仪器夹破。

用铁夹固定玻璃器皿时，先用左手手指将双钳夹紧，再拧紧铁夹螺丝，待手指感到螺丝触到双钳时，可停止旋转，做到夹物不松。以蒸馏装置为例，仪器装置时，应先根据热源高低（以升降台上升 10cm 为准），用铁夹夹住圆底烧瓶颈部，垂直固定在铁架上。铁架应该正对实验台外面，不要歪斜。若铁架歪斜，则重心不一致，装置不稳。然后将蒸馏头装在圆底烧瓶上，再在蒸馏头上安装温度计套管和温度计，最后装上直形冷凝管、尾接管、接受瓶，用铁夹夹紧冷凝管中上部。整个装置要求横看、竖看都在一个平面内。总之，仪器安装应先下后上，从左到右，做到正确、整齐、稳妥。

其次，在装配实验仪器和装置时，时常要用到橡皮塞。在使用橡皮塞子时，主要应注意：（1）选择大小合适的塞子；（2）掌握正确的打孔和组装方法。选择塞子时，应以橡皮塞可塞入瓶口或管口的部分为塞子高度的 $1/2 \sim 2/3$ 为宜（见图 1-3）。



图 1-3 橡皮塞大小的选择

钻一个孔时，把橡皮塞放在桌面上，小的一端向上。先用手指转动钻孔器，在塞子的中心刻出印痕（图 1-4(a)）。然后用左手扶住塞子，用右手握住（或用几个手指捏住）钻孔器，一边按同一个方向均匀地旋转钻孔器，一边略微用力向下压（图 1-4 (b)(c)）这时，钻孔器应始终与桌面保持垂直，如果发现二者不垂直，应及时加以纠正。当塞子被钻穿时，即可拔出钻孔器。

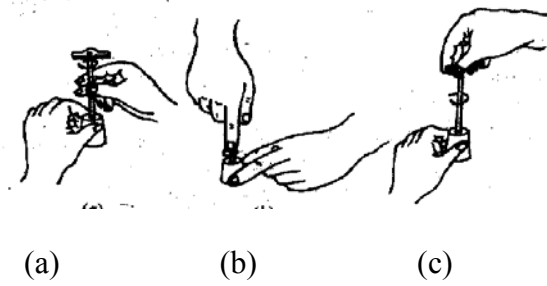


图 1-4 橡皮塞钻孔

将玻璃管（或温度计）插入塞孔时，可先用水或甘油润湿玻璃管插入的一端，然后一手持塞子，一手捏着玻璃管，逐渐旋转插入。应当注意：插入或拔出玻璃管时，手指捏住玻璃管的位置与塞子的距离不可太远，应当保持 2~3 厘米，以防止玻璃管折断而割伤手。插入或拔出弯玻璃管时，手指不要捏在弯曲处，因为该处容易折断。

附录二 有机化学实验技术

2-1 加 热

在室温下，某些反应难于进行或反应速度很慢，为了增加反应速度，需要在加热下进行反应。有机物质的蒸馏、升华等也都需加热。下面介绍几种最常用的加热方法。

1. 直接加热

物料盛在金属容器或坩埚中时，可用火直接加热容器。玻璃仪器则要在石棉铁丝网上加热，如果直接用火加热，仪器容易因受热不均匀而破裂，其中的部分物料也可能由于局部过热而分解。

2. 水浴加热

加热温度不超过 100°C 时，最好用水浴（图 2-1）加热。加热温度在 90°C 以下时，可将盛物料的容器部分浸在水中（注意勿使容器接触水浴底部），调节火焰的大小，把水温控制在需要的范围以内。如果需加热到 100°C 时，可用沸水浴；也可把容器放在水浴的环上，利用水蒸气来加热。如欲停止加热，只要把浴底的火焰移开，水即停止沸腾，容器的温度就会很快地下降。



图 2-1 普通水浴

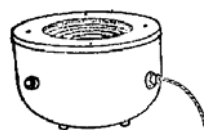


图 2-2 电热套

3. 油浴加热

加热温度在 100°C 以上至 250°C 以下时，可以用油浴。油浴的优点在于温度容易控制在一定范围内，容器内的反应物受热均匀。容器内反应物的温度一般要比油浴温度低 20°C 左右。

用油浴加热时，要特别当心，防止着火。当油的冒烟情况严重时，即应停止加热。万一着火，也不要慌张，可首先关闭电源或煤气灯，再移去周围易燃物，然后用石棉板盖住油浴口，火即可熄灭。油浴中应悬挂温度计，以便随时调节电压或灯焰，控制温度。

加热完毕后，把容器提离油浴液面，仍用铁夹夹住，放置在油浴上面。待附着在容器外壁上的油流完后，用纸或干布把容器擦净。

4. 沙浴加热

沙浴使用方便，可加热到 350°C 。一般用铁盘装沙，将容器半埋在沙中加热。沙浴的缺点是沙对热的传导能力较差，沙浴温度分布不均，且不易控制。因此，

容器底部的沙层要薄些，使容器易受热；而容器周围的沙层要厚些，使热不易散失。沙浴中应插温度计，以控制温度；温度计的水银球应紧靠容器。使用沙浴时，桌面要铺石棉板，以防辐射热烤焦桌面。

此外，目前在有机化学实验室中，电热套是较常用的加热工具之一(图 2-2)，通过调压器来调节电压，就可控制加热的温度。

2-2 冷 却

放热反应进行时，常产生大量的热，它使反应温度迅速增高。如果控制不当，往往会引起反应物的蒸发，逸出反应器，也可能引起副反应，有时甚至会引引起爆炸。为了把温度控制在一定范围内，就需要适当进行冷却。最简便的冷却方法是将盛有反应物的容器适时地浸入冷水浴中。

某些反应需在低于室温的条件下进行，则可用水和碎冰的混合物作冷却剂，它的冷却效果要比单用冰块为好，因为它能和容器更好地接触。如果水的存在并不妨害反应的进行，则可以把碎冰直接投入反应物中，这样能更有效地保持低温。

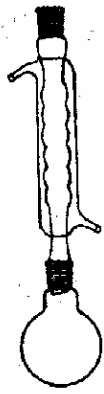
如果需要把反应混合物保持在 0℃ 以下，常用碎冰（或雪）和无机盐的混合物作冷却剂。制冰盐时，应把盐研细，然后和碎冰（或雪）按一定比例均匀混合（混合比例参见下表）。

表 2-1 常用冷却剂

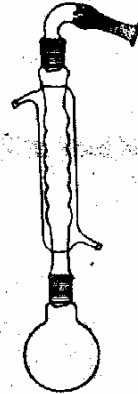
盐 类	100 份碎冰（或雪）中 加入盐的重量份数	混合物能达到的 最低温度（℃）
NH ₄ Cl	25	-15
NaNO ₃	50	-18
NaCl	33	-21
CaCl ₂ · 6H ₂ O	100	-29
CaCl ₂ · 6H ₂ O	143	-55

在实验室中，最常用的冷却剂是碎冰和食盐的混合物，它实际上能冷却到 - 5~ - 18℃ 的低温。用固体的二氧化碳（干冰）和乙醇、乙醚或丙酮的混合物，可达到更低的温度（ - 50~ - 78℃）。

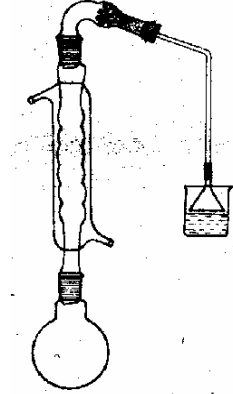
许多有机化学反应需要使反应物在较长的时间内保持沸腾才能完成。为了防止蒸气逸出，常用回流冷凝装置（图 2-3(a)），使蒸气不断地在冷凝管内冷凝，返回反应器中。为了防止空气中的湿气进入反应器或反应中产生的有毒气体进入空气，可在冷凝管上口连接氯化钙干燥管或气体吸收装置（图 2-3(b)(c)）。为了使冷凝管的套管内充满冷却水，应从下面的入口通入冷却水。水流速度能保持蒸气充分冷凝即可。进行回流操作时，也要控制加热，蒸气上升的高度一般以不超过冷凝管的 1/3 为宜。



(a)



(b)



(c)

图 2-3 回流冷凝装置

2-3 搅拌和振荡

在固体和液体或互不相溶的液体进行反应时，为了使反应混合物能充分接触，应该进行强烈的搅拌或振荡。此外，在反应过程中，当把一种反应物料滴加或分批、小量地加入另一种物料时，也应该使二者尽快地均匀接触，这也需要进行强烈的搅拌或振荡，否则，由于浓度局部增大或温度局部增高，可能发生更多的副反应。

1. 人工搅拌和振荡

在反应物的量小，反应时间短，而且不需要加热或温度不太高的反应操作中，用手摇动容器就可达到充分混合的目的。也可用两端烧光滑的玻璃棒沿着器壁均匀地搅动，但必须避免玻璃棒碰撞器壁。若在搅拌的同时还需要控制反应温度（例如在苯胺的重氮化反应中），则可用橡皮圈把玻璃棒和温度计套在一起；为了避免温度计水银球触及反应器的底部而损坏，玻璃棒的下端应稍伸出一些。

在反应过程中，回流冷凝装置往往需作间歇的振荡。振荡时，把固定烧瓶和冷凝管的铁夹暂时松开，一只手靠在铁夹上并扶住冷凝管，另一只手拿住瓶颈作圆周运动。每次振荡后，应把仪器重新夹好。也可以用振荡整个铁台的方法，使容器内的反应物充分混合。

2. 机械搅拌

在那些需要用较长的时间进行搅拌的实验中，最好用电动搅拌器。在反应过程中，若在搅拌的同时还需要进行回流，则最好用三口烧瓶。中间瓶口装配搅拌棒，一个侧口安装回流冷凝管，另一个侧口安装温度计（图 2-4(a)）或滴液漏斗（图 2-4(b)）。

搅拌装置的装配方法如下：首先选定三口烧瓶和电动搅拌器的位置。然后，将搅拌棒插入搅拌器套管（或聚四氟乙烯搅拌头）。搅拌器套管的内径应比搅拌棒稍大一些，使搅拌棒可以在套管内自由地转动。搅拌棒与套管间用一节短乳胶管连接和密封。为使搅拌棒能转动自如，可在乳胶管和搅拌棒间涂一点凡士林进行润滑。把搅拌棒和搅拌器连接起来。然后把配有搅拌棒的搅拌套管插入三口烧瓶的中间瓶口内，并塞紧。调整三口烧瓶的位置（最好不要调整搅拌器的位置，若必须调整搅拌器的位置，应先拆除三口烧瓶，以免搅拌棒戳破瓶底），使搅拌棒的下端距离瓶底约 5 毫米，中间瓶颈用铁夹夹紧。从仪器装置的正面和侧面仔细检查，进行调整，使整套仪器正直。开动搅拌器，试验运转情况。当搅拌棒和玻璃管间不发出磨擦的响声时，才能认为仪器装配合格，否则，需要再进行调整。装上冷凝管和滴液漏斗（或温度计），用铁夹夹紧。上述仪器要安装在同一个铁台上。再次开动搅拌器，如果运转情况正常，才能装入物料进行实验。

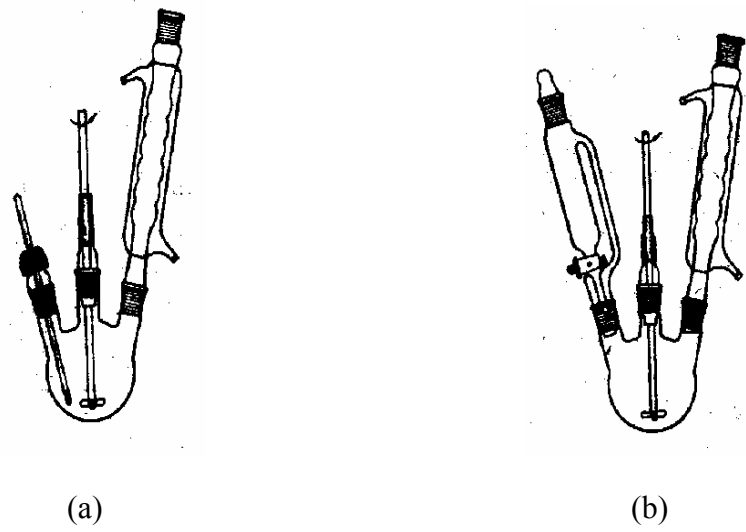


图 2-4 机械搅拌装置

搅拌的速度，可根据实验需要来调节。搅拌所用的搅拌棒通常用玻璃棒制成，样式很多，常用的如图 2-5 所示。

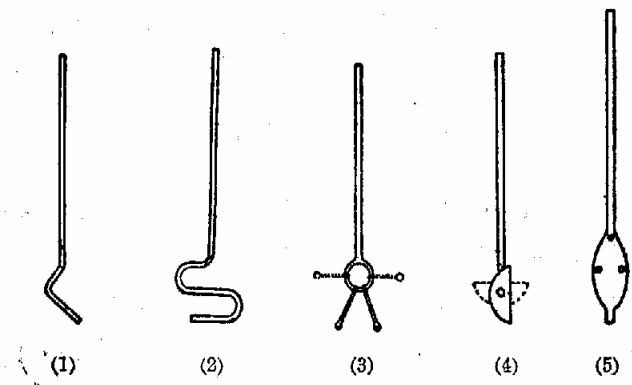


图 2-5 常用搅拌棒

2-4 蒸 馏

蒸馏是分离和提纯液态有机化合物的最常用的方法之一。应用这一方法，不仅可以把挥发性物质分离，还可以把不同的物质以及有色的杂质等分离。

液体的分子由于分子运动有从表面逸出的倾向，这种倾向随着温度的升高而增大。实验证明，液体在一定的温度下具有一定的蒸气压，这个蒸气压被称为液体的饱和蒸气压（图 2-6）。随着温度的升高，液体的饱和蒸气压也不断增大，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，就有大量的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。显然，沸点与所受外界压力的大小有关。蒸气压的度量一般是以 MPa 表示。通常所说的沸点是指 0.1MPa（760mmHg，一个大气压）下液体的沸腾温度。将液体加热至沸腾，使液体成为蒸气，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。

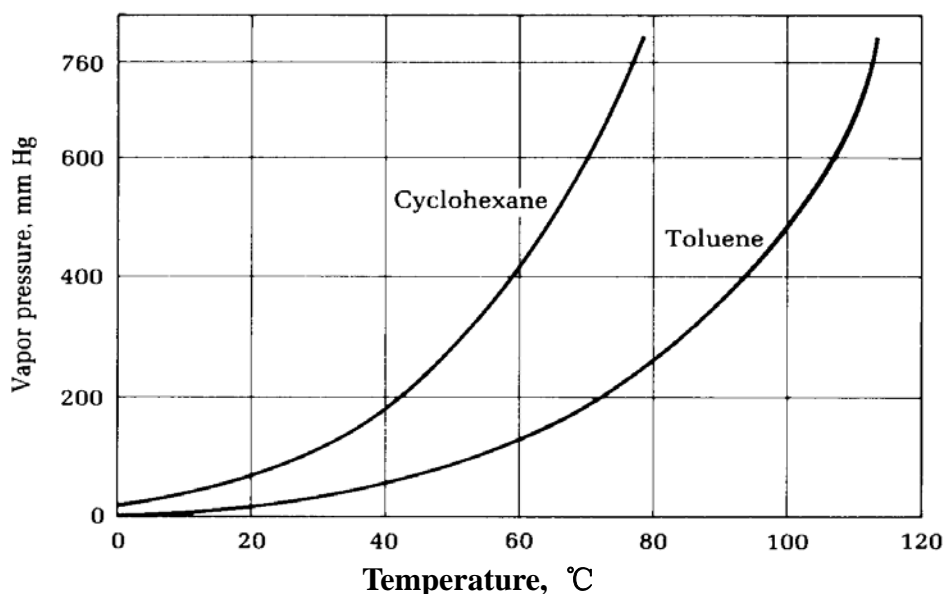


图 2-6 液体的蒸气压与温度曲线

在通常情况下，纯粹的液态物质在大气压下有一定的沸点。如果在蒸馏过程中，沸点发生变动，那就说明物质不纯。因此可借蒸馏的方法来测定物质的沸点和定性地检验物质的纯度。某些有机化合物往往能和其他组分形成二元或三元恒沸混合物，它们也有一定的沸点。因此，不能认为沸点一定的物质都是纯物质。

1. 蒸馏装置

蒸馏装置主要包括蒸馏烧瓶、冷凝管和接受器三部分，蒸馏烧瓶是蒸馏时最常用的容器。选用什么样大小的蒸馏烧瓶，应由所蒸馏的体积来决定。通常所蒸馏的原料液体的体积应占蒸馏烧瓶容量的 1/3~2/3。如果装入的液体量过多，当加热到沸腾时，液体可能冲出，或者液体飞沫被蒸气带出，混入馏出液体中。

如果装入的液体量太少，在蒸馏结束时，相对地会有较多的液体残留在瓶内，蒸不出来。

蒸馏装置的装配方法如下：将温度计插入温度计套管，把配有温度计的套管塞入蒸馏头中。调整温度计的位置，务使在蒸馏时它的水银球能完全为蒸气所包围。这样才能正确地测量出蒸气的温度。通常水银球的上端应恰好位于蒸馏烧瓶支管的底边所在的水平线上（图 2-7）。再选一个合适的圆底烧瓶以及冷凝管、尾接管、接受瓶等。首先固定好蒸馏烧瓶的位置，然后如图所示，装配其它仪器。在装其他仪器时，不宜再调整蒸馏烧瓶的位置。

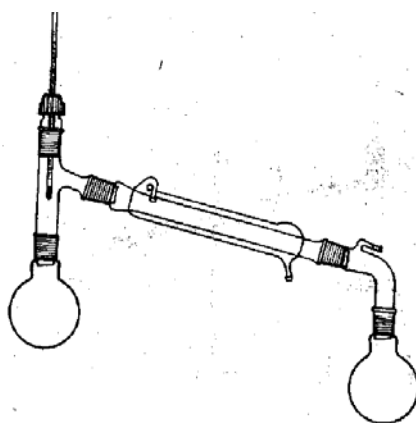


图 2-7 普通蒸馏装置

在铁架上，用另一铁夹夹住冷凝管的中上部分，调整铁架和铁夹的位置，使整个装置横看一条线，正看一个面。总的要求是要稳、妥、端、正。装配蒸馏装置时，应注意以下几点：

- (1) 首先应选定蒸馏烧瓶的位置，然后以它为基准，顺次地连接其他仪器。
- (2) 装配严密，以防止在蒸馏过程中蒸气漏出，使产品受到损失或发生着火等事故。
- (3) 绝对不允许铁器和玻璃直接接触，以免夹破仪器。所用的铁夹必须用石棉布、橡皮等作衬垫。铁夹应该装在仪器的背面，夹在蒸馏瓶支管以上的位置和冷凝管的中央部分。
- (4) 常压下的蒸馏装置必须与大气相通。
- (5) 在同一实验桌上装置几套蒸馏装置且相互间的距离较近时，每两套装置的相对位置必须是蒸馏烧瓶对蒸馏烧瓶，或接受器对接受器，避免使一套装置的蒸馏烧瓶与另一套装置的接受器紧密相邻，因为这样有着火的危险。
- (6) 如果蒸馏出的物质易受潮分解，可在尾接管上连接一个氯化钙干燥管，以防止湿气的侵入。如果蒸馏的同时还放出有毒气体，则尚需装配气体吸收装置。
- (7) 如果蒸馏出的物质易挥发、易燃或有毒，则可在接受器上连接一长橡皮管，

通入水槽的下水管内或引出室外。

(8) 当蒸馏沸点高于 140℃ 的物质时，应该换用空气冷凝管。

2. 蒸馏操作

蒸馏装置装好后，把要蒸馏的液体经长颈三角漏斗倒入蒸馏烧瓶里。漏斗的下端须到蒸馏头支管的下面。若液体里有干燥剂或其它固体物质，应在漏斗上放滤纸，或一小撮松软的棉花或毛玻璃等，以滤去固体。也可把蒸馏烧瓶取下来，把液体小心地沿器壁倒入瓶里。然后往蒸馏烧瓶里放入几根毛细管沸石，也可投入 2~3 粒沸石以代替毛细管沸石，沸石是把未上釉的瓷片敲碎成米粒大小即可。沸石的作用是防止液体暴沸，使沸腾保持平稳。当液体加热到沸点时，沸石能产生细小的气泡，成为沸腾中心。在持续沸腾时，沸石可以继续有效，但一旦停止沸腾或中途停止蒸馏，则原来的沸石即失效。再次加热蒸馏前，应补加新的沸石。如果事先忘记加入沸石，则决不能在液体加热到近沸腾时补加，因为这样往往会引起剧烈的暴沸，使部分液体冲出瓶外，有时还易发生着火事故。应该待液体冷却一段时间后，再行补加。如果蒸馏液体很粘稠或含有较多的固体物质，加热时很容易发生局部过热和暴沸现象，加入的沸石也往往失效。在这种情况下，可以选用适当的热浴（如油浴）加热。是选用合适的热浴加热，还是在石棉铁丝网上加热（烧瓶底部一般应紧贴在石棉铁丝网上），要根据蒸馏液体的沸点、粘度和易燃程度等情况来决定。

加热前，应再次检查仪器是否装配严密，必要时，应作最后调整。开始加热时，可以让温度上升稍快些。开始沸腾时，应密切注意蒸馏烧瓶中发生的现象。当温度计的水银柱很快地上升时，调节火焰或浴温，使从冷凝管流出液滴的速度约为每秒钟 1~2 滴。应当在实验记录本上记录下第一滴馏出液滴入接受器时的温度。当温度计的读数稳定时，另换接受器收集。如果温度变化较大，须多用几个接受器收集。所用的接受器都必须洁净，且事先都须称量过。记录下每个接受器内馏分的温度范围和重量。若要收集馏分的温度范围已有规定，即可按规定收集。馏分的沸点范围越窄，则馏分的纯度越高。

蒸馏的速度不应太慢，否则易使水银球周围的蒸气短时间中断，致使温度计中的读数有不规则的变动。蒸馏速度也不能太快，否则易使温度计上的读数不正确。在蒸馏过程中，温度计的水银球上应始终附有冷凝的液滴，以保持气液两相的平衡。

蒸馏低沸点易燃液体时（例如乙醚），附近应禁止有明火，决不能用灯火直接加热，也不能用正在灯火上加热水浴加热，而应该用预先热好的水浴。为了保持必需的温度，可以适时地向水浴中添加热水。

当烧瓶中残留少量液体时（常量约 0.5~1mL，小量约 0.3mL），应停止蒸馏。

2-5 分 馏

液体混合物中的各组分，若其沸点相差很大，可用普通蒸馏分离，若其沸点相差不太大，则用普通蒸馏法就难以精确分离，而应当用分馏的方法分离。

如果将两种具有不同沸点 (T_A 、 T_B) 且能混溶的液体 (A、B) 混合物进行蒸馏 (图 2-8(a))，那么组成为 C_1 的 A-B 混合物在沸腾温度下，其气相与液相达成平衡，出来的蒸气中含的较多易挥发物质的组分 A。将此蒸气冷凝成液体，其组成与气相组成等同，即不是纯 A，而是一种主要含 A 但有些 B 的组成为 C_2 的混合物，残留物中却含有较多量的高沸点组分 B，这就是进行了一次简单的蒸馏。如果将蒸气凝成的液体重新蒸馏，即又进行一次气液平衡，再度产生的蒸气中所含的易挥发物质组分 A 又有所增高，同样，将此蒸气再经过冷凝而得到的液体中易挥发物质 A 的组成当然也高。这样，我们可以利用一连串的有系统的重复蒸馏，最后能得到接近纯组分的两种液体 A 和 B。

应用这样反复多次的简单蒸馏，虽然可以得到接近纯组分的两种液体，但是这样做既费时间，且重复多次蒸馏操作的损失又很大，所以通常利用分馏来进行分离。其原理如图 2-8(b) 所示。

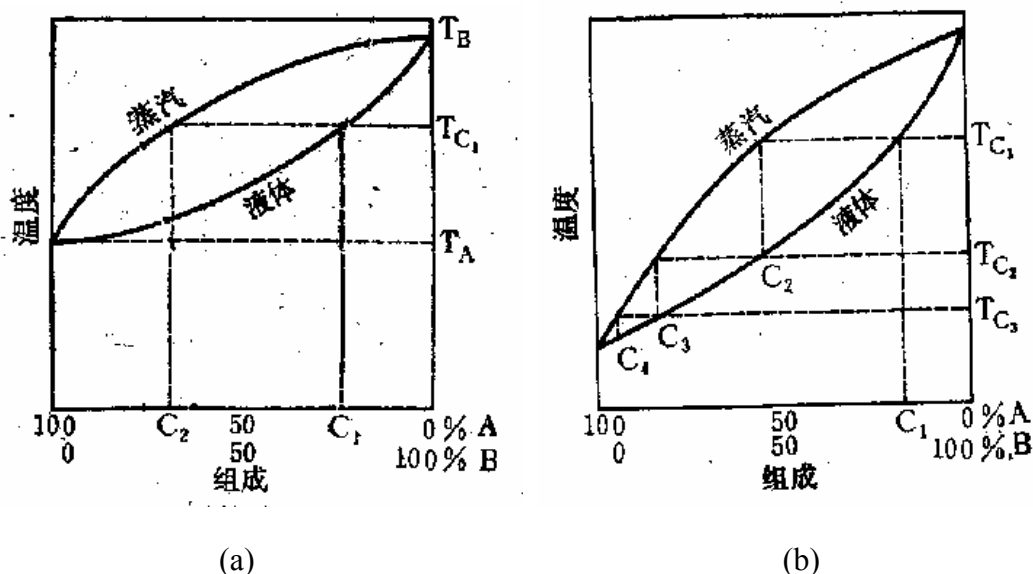


图 2-8 理想液体两组分相图，说明分馏原理

利用分馏柱进行分馏，实际上就是在分馏柱内，使混合物进行多次气化和冷凝。当上升的蒸气与下降的冷凝液互相接触时，上升的蒸气部分冷凝放出热量使下降的部分气化，两者之间发生了热量交换。其结果是上升蒸气中易挥发组分增加，而下降的冷凝液中高沸点组分增加。如果继续多次，就等于进行了多次的气液平衡，即达到了多次蒸馏的效果。这样，靠近分馏柱顶部易挥发物质的组分的比率高，而在烧瓶里高沸点组分的比率高。当分馏柱的效率足够高时，开始从

分馏柱顶部出来的几乎是纯净的易挥发组分，而最后在烧瓶里残留的则几乎是纯净的高沸点的组分。

实验室最常用的分馏柱如图 2-9(a) 所示。分馏装置如图 2-9(b) 所示。

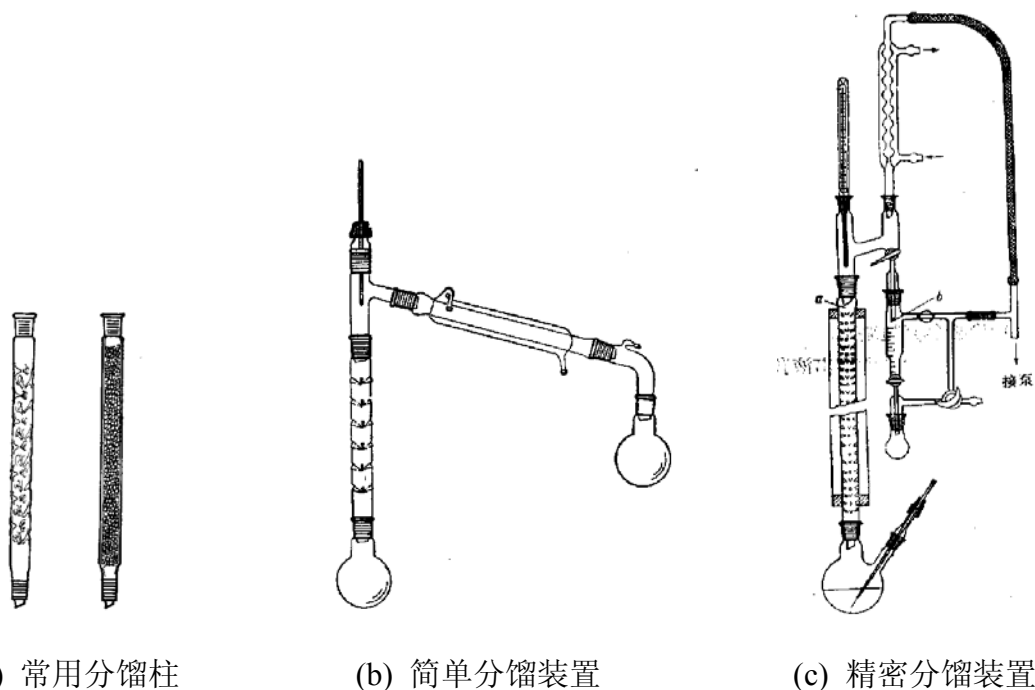


图 2-9 分馏装置

分馏装置的装配原则及操作与蒸馏相似。分馏操作更应细心，柱身通常应保温。这种简单分馏，效率虽略优于蒸馏，但总的说来还是很差的，如果要分离沸点相近的液体混合物，还必须用精密分馏装置。

精密分馏的原理与简单分馏完全相同。为了提高分馏效率，在操作上采取了两项措施。一是柱身装有保温套，保证柱身温度与待分馏的物质的沸点相近，以利于建立平衡。二是控制一定的回流比（上升的蒸气在柱头经冷凝后，回入柱中的量和出料的量之比）。

精密分馏仪器如图 2-9(c)，在烧瓶中加入待分馏物料和几粒沸石。柱头的回流冷凝器中通水，关闭出料旋塞（不得密闭加热）。对保温套及电炉通电加热，控制保温套温度略低于待分馏物料组分中最低的沸点温度。调节温度使物料沸腾，蒸汽升至柱中，冷凝、回流形成液泛（柱中保持着较多的液体，使上升的蒸汽受到阻塞，整个柱子失去平衡）。降低电炉温度，待液体回流烧瓶，液泛现象消失后，提高炉温，重复液泛 1-2 次，充分润湿填料。经过上述操作后，调节柱温，使之与物料组分中最低沸点相同或稍低。控制电炉温度，使蒸汽缓慢地上升至柱顶，冷凝而全回流（不出料）。经一定时间后柱及柱顶温度均达到恒定，表示平衡已建立。此后逐渐旋开出料旋塞，在稳定的情况下（不泛液），按一定回流比连续出料。收集一定沸点范围的每个馏分，记下每一馏分的沸点范围及重量。

2-6 水蒸气蒸馏

水蒸气蒸馏操作是将水蒸气通入不溶或难溶于水，但有一定挥发性的有机物质（近 100℃时其蒸汽压至少为 0.0013MPa(10mmHg)中，使该有机物质在低于 100℃的温度下，随着水蒸气一起蒸馏出来。

两种互不相溶的液体混合物的蒸气压，等于两液体单独存在时的蒸气压之和。当组成混合物的两液体的蒸气压之和等于大气压力时，混合物就开始沸腾。互不相溶的液体混合物的沸点，要比任意单一物质的沸点低。因此，在不溶于水的有机物质中，通入水蒸气进行水蒸气蒸馏时，在比该物质的沸点低得多的温度，而且比 100℃还要低的温度，就可使该物质蒸馏出来。

在馏出物中，随水蒸气一起蒸馏出的有机物质同水的重量（ G_A 和 G_{H_2O} ）之比，可按下列式计算：

$$\frac{G_A}{G_{H_2O}} = \frac{M_A \times P_A}{18 \times P_{H_2O}} \quad P_A \text{ 和 } P_{H_2O} \text{ 分别为两者的分压}$$

例如，苯胺和水的混合物用水蒸气蒸馏时，苯胺的沸点是 184.4℃，苯胺和水的混合物在 98.4℃就沸腾。在这个温度下，苯胺的蒸气压是 42 毫米汞柱，水的蒸气压是 718 毫米汞柱，两者相加等于 760 毫米汞柱。苯胺的分子量为 93，所以馏出液中苯胺与水的重量比等于

$$\frac{93 \times 42}{18 \times 718} = \frac{1}{3.3} \quad \text{由于苯胺略溶于水，这个计算所得的仅是近似值。}$$

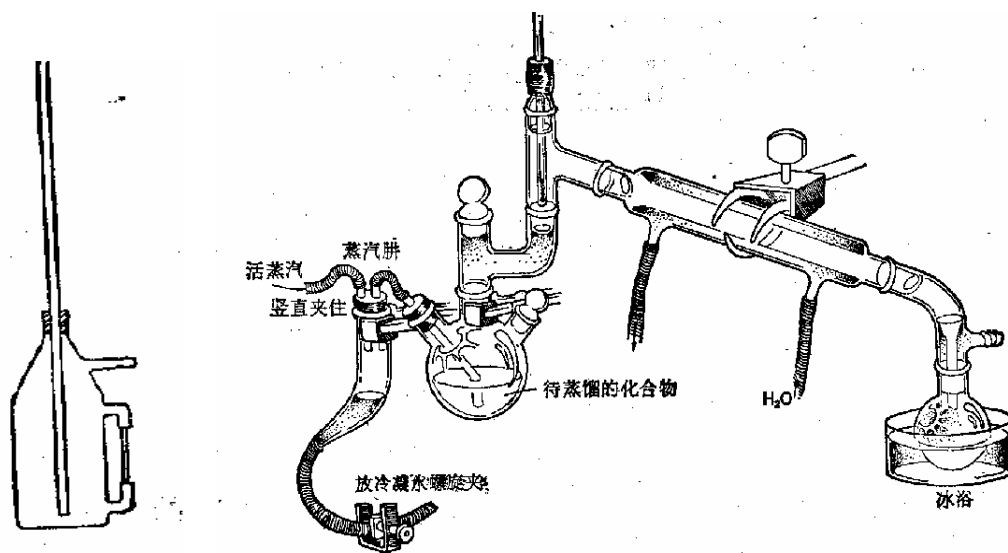
水蒸气蒸馏是用以分离和提纯有机化合物的重要方法之一，常用于下列各种情况：

1. 混合物中含有大量的固体，通常的蒸馏、过滤、萃取等方法都不适用。
2. 混合物中含有焦油状态物质，采用通常的蒸馏、萃取等方法非常困难。
3. 在常压下蒸馏会发生分解的高沸点有机物质。

水蒸气蒸馏装置，如图 2-10 所示，主要由水蒸气发生器(a)和蒸馏装置(b)组成。水蒸气发生器通常是铁质的，也可用圆底烧瓶代替。器内盛水约占其容量的 1/2，可从其侧面的玻璃水位管察看器内水平面。长玻璃管为安全管，管的下端接近器底，根据管中水柱的高低，可以估计水蒸气压力的的大小。三口圆底烧瓶应当用铁夹夹紧；一侧口插入水蒸气导管，另一侧口用玻璃塞塞住。中间口装上克氏蒸馏头，以免飞溅起的液沫被蒸气带进冷凝管中。导管的外径一般不小于 7 毫米，以保证水蒸气畅通，其末端应接近烧瓶底部，以便水蒸气和蒸馏物质充分接触并起搅动作用。用长的直型冷凝管可以使馏出液充分冷却。由于水的蒸发潜热较大（约 40.67kJ/mol），所以冷却水的流速也应稍大一些。发生器的支管和水

蒸气导管之间用一个 T 形管相连接，在 T 形管的支管上套一段短橡皮管，用螺旋夹旋紧，它可用来除去水蒸气中冷凝下来的水分。在操作中，如果发生不正常现象，应立刻打开夹子，使与大气相通。

把要蒸馏的物质倒入烧瓶中，其量约为烧瓶容量的 1/3。操作前，水蒸气蒸馏装置应经过检查，必须严密不漏气。开始蒸馏时，先把 T 形管上的夹子打开，用直接火把发生器的水加热到沸腾。当有水蒸气从 T 形管冲出时，再旋紧夹子，让水蒸气通入烧瓶中，这时可以看到瓶中的混合物翻腾不息，不久在冷凝管中就出现有机物质和水的混合物。调节火焰，使瓶内的混合物不致于飞溅得太厉害，并控制馏出液的速度约为每秒钟 2~3 滴。为了使水蒸气不致在烧瓶内过多地冷凝，在蒸馏时通常也可用小火将烧瓶加热。在操作时，要随时注意安全管中的水柱是否发生不正常的上升现象，以及烧瓶中的液体是否发生倒吸现象。一旦发生这种现象应立刻打开夹子，移去火焰，找出发生故障的原因，必须把故障排除后才可继续蒸馏。



(a) 水蒸气发生器

(b) 水蒸气蒸馏装置

图 2-10 水蒸气蒸馏

当馏出液澄清透明，不再含有有机物质的油滴时，一般即可停止蒸馏。这时应首先打开夹子，然后移去火焰。

由于使用水蒸气发生器较麻烦，在实验室中也常用简易水蒸气蒸馏装置来进行水蒸气蒸馏。简易水蒸气蒸馏装置如图 2-11 所示。采用滴液漏斗替代水蒸气发生器，实验时直接加热三口烧瓶，并从滴液漏斗中不断滴加水，以补充水的损失。

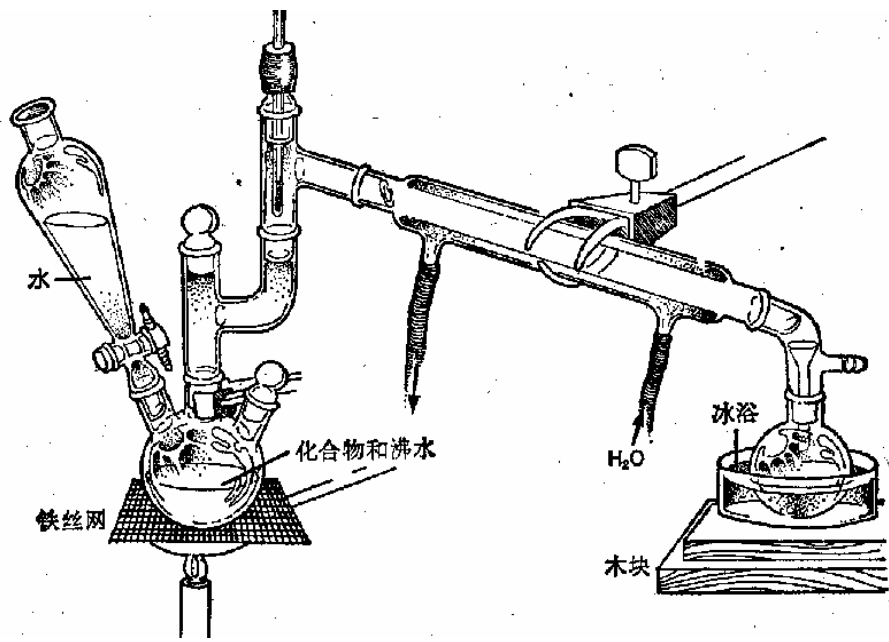


图 2-11 简易水蒸气蒸馏装置

2-7 减压蒸馏

很多有机化合物，特别是高沸点的有机化合物，在常压下蒸馏往往发生部分或全部分解。在这种情况下，采用减压蒸馏方法最为有效。一般的高沸点有机化合物，当压力降低到 0.0027MPa (20mmHg) 时，其沸点要比常压下的沸点低 100~120℃。

由蒸馏的原理知道，物质的沸点与压力有关，液体沸腾的温度是随外界压力的降低而降低的。根据热力学原理，在给定压力下的沸点可近似的从下列公式求出：

$\log P = A + B/T$ 其中 P 为蒸气压，T 为沸点（绝对温度），A、B 为常数。

如以 $\log P$ 为纵坐标， $1/T$ 为横坐标作图，可以近似得一直线。因此可从二组已知的压力和温度算出 A 和 B 的数值。再将所选择的压力代入上式，算出液体的沸点。另外，还可从图 2-12 所示的沸点-压力经验计算图近似地推算出高沸点物质在不同压力下的沸点。

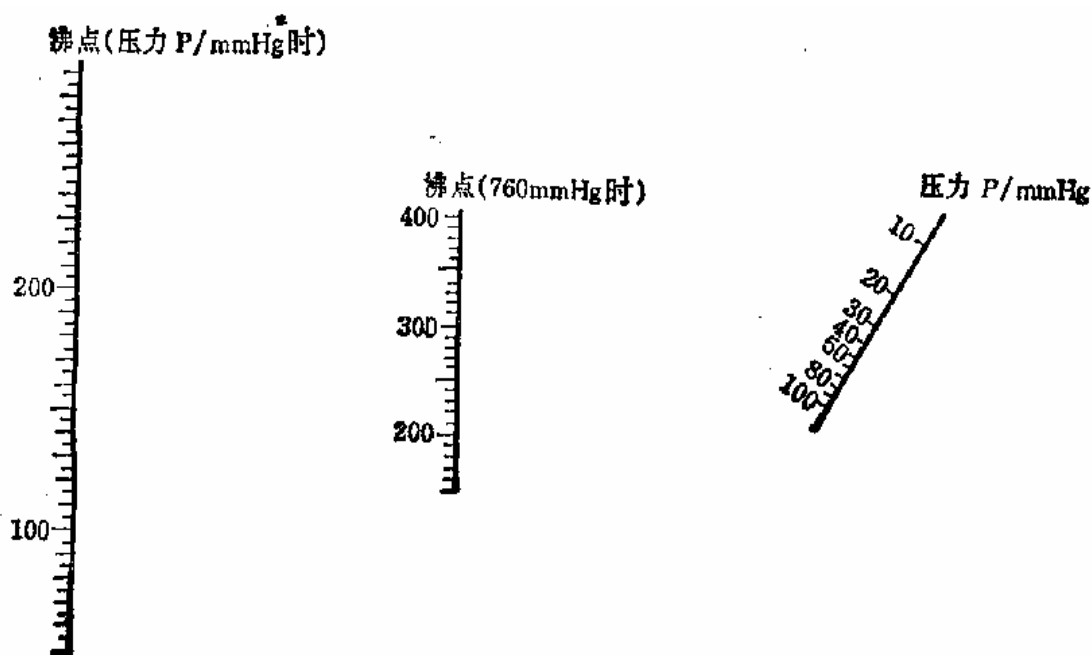


图 2-12 有机液体的沸点-压力的经验关系图

*根据国家标准，压力的单位应为 Pa，1mmHg=0.133kPa。

一、减压蒸馏装置

减压蒸馏装置通常由蒸馏烧瓶、接受器、水银压力计、干燥塔、缓冲用的吸滤瓶和减压泵等组成。简便的减压蒸馏装置如图 2-13 所示。

减压蒸馏中所用的蒸馏瓶为圆底烧瓶，而蒸馏瓶通常为克氏蒸馏瓶，它有两个瓶颈，带支管的瓶口插温度计，另一瓶口则插一根末端拉成毛细管的厚壁玻璃

管；毛细管的下端要伸到离瓶底约 1~2 毫米处。在减压蒸馏时，空气由毛细管进入烧瓶，冒出小气泡，成为沸腾中心，同时又起一定的搅动作用。这样可以防止液体暴沸，使沸腾保持平稳，这对减压蒸馏是非常重要的。

毛细管有两种：一种是粗孔的，一种是细孔的。使用粗孔的毛细管时，在烧瓶外面的玻璃管的一端必须套一段短橡皮管，并用螺旋夹夹住，以调节进入烧瓶的空气量，使液体保持适当程度的沸腾。为了便于调节，最好在橡皮管中插入一根直径约为一毫米的金属丝。使用细孔的毛细管时，不用特别调节，但在使用前需要进行检验：把毛细管伸入盛有少量乙醚或丙酮的试管里，从另一端向管内吹气，若能从毛细管的管端冒出一串很小的气泡，就说明这根毛细管可以使用。

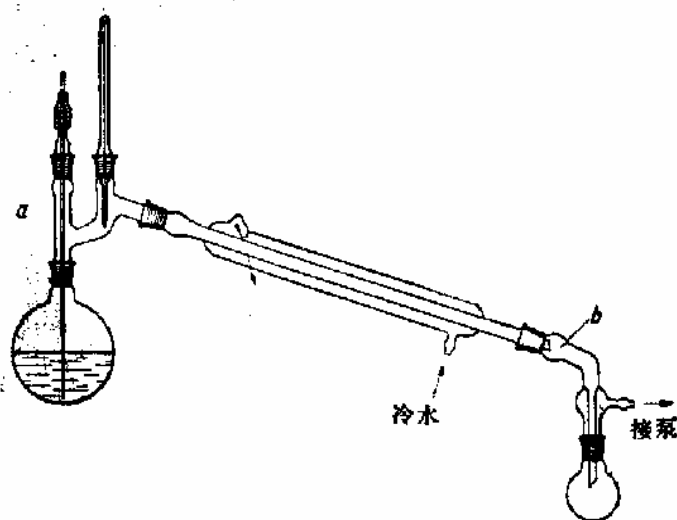


图 2-13 减压蒸馏装置部分

减压蒸馏装置中的接受器通常用蒸馏烧瓶、吸滤瓶或厚壁试管等，因为它们能耐外压，但不要锥形瓶作接受器。蒸馏时，若要收集不同的馏分而又不中断蒸馏，则可用多头尾接管（图 1-2(10)）；多头尾接管的上部有一个支管，仪器装置由此抽真空。

接受器（或带支管的接引管）用耐压的厚橡皮管与作为缓冲用的吸滤瓶连接起来（图 2-14(b)）。吸滤瓶的瓶口上装一个二孔橡皮塞，一孔接三通旋塞，一孔接一导管，导管的末端应接近瓶底，上端与冷井连接（图 2-14(a)），冷井与压力计相连接。压力计与吸取酸气、水蒸气和有机物蒸气的干燥塔相连接。最后将干燥塔的抽气口与减压泵相连接。

减压泵可用水泵或油泵，在水压力很强时，水泵可以把压力减低到 1.995~2.66kPa (15~20mmHg)，这对一般减压蒸馏已经足够了。油泵可以把压力顺利地减低到 0.266~0.532kPa (2~4mmHg)。使用油泵时，需要注意防护保养，不使有机物质、水、酸等的蒸气进入泵内。易挥发有机物质的蒸气可被泵内的油

所吸收，把油污染，这会严重地降低泵的效率。水蒸气凝结在泵里，会使油乳化，也会降低泵的效率，酸会腐蚀泵。为了保护油泵，应在泵前面装设干燥塔（图 2-14(b)），里面放粒状氢氧化钠（或钠石灰）和活性炭（或分子筛）等以吸收水蒸气、酸气和有机物蒸气。因此，用油泵进行减压蒸馏时，在接受器和油泵之间，应顺次装上水银压力计、干燥塔和缓冲用的吸滤瓶，其中缓冲瓶的作用是使仪器装置内的压力不发生太突然的变化以及泵油的倒吸。

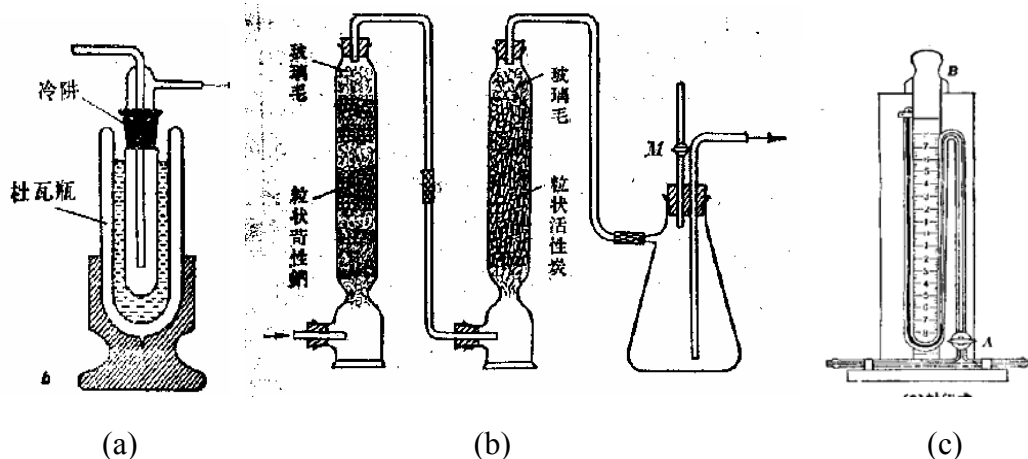


图 2-14 吸取酸气、水蒸气和有机物蒸气的冷阱、干燥塔、U-型水银压力计

减压蒸馏装置内的压力，可用水银压力计来测定，一般用如图 2-14(c)中所示的 U 型水银压力计。装置中的压力是这样来测定的：测定压力时，通常把旋塞打开，根据左右臂的水银柱顶端线所指示的刻度，直接相减得出装置内的压力。使用这种水银压力计时，不得让水和其他脏物进入 U 型管中，否则会严重地影响其正确性。（为了维护 U 型水银压力计，在蒸馏过程中，待系统内的压力稳定后，可经常关闭压力计上的旋塞，使与减压系统隔绝。当需要观察压力时，再临时开启旋塞，记下压力计的读数。

减压蒸馏装置中的连接处都要塞紧，瓶口连接处应涂以真空树脂。在普通实验室中，可设计一小推车（图 2-15）来安放油泵、保护以及测压设备。

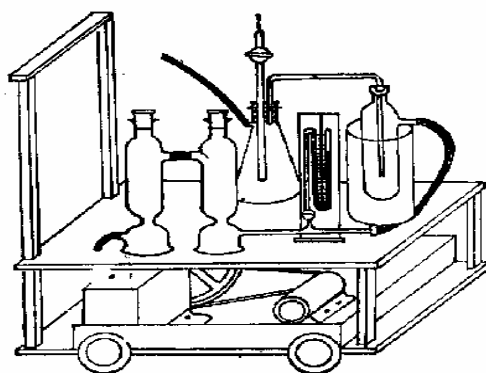


图 2-15 油泵车

二、操作方法

仪器装置完毕，在开始蒸馏以前，必须先检查装置的气密性，以及装置能减压到何种程度。在蒸馏烧瓶中放入约占其容量 $1/3$ — $1/2$ 的蒸馏物质。先用螺旋夹把套在毛细管上的橡皮管完全夹紧，打开旋塞，然后开动泵。逐渐关闭旋塞，从水银压力计观察仪器装置所能达到的减压程度。

经过检查，如果仪器装置完全合乎要求，可开始蒸馏。加热蒸馏前，尚需调节旋塞，使仪器达到所需要的压力：如果压力超过所需要的真空度，可以小心地旋转旋塞，慢慢地引入空气，把压力调整到所需要的真空度。如果达不到所需要的真空度，可从蒸气压-温度曲线查出在该压力下液体的沸点，据以进行蒸馏。然后加热，浸入热浴中的烧瓶的球形部分，应占其体积的三分之二，但注意不要使瓶底和浴底接触。逐渐升温，热浴温度一般要比被蒸馏液体的沸点高出 20°C 左右。如果需要，调节螺旋夹，使液体保持平稳的沸腾。液体沸腾后，再调节热浴的温度，使馏出液体的速度每秒钟不超过一滴。在蒸馏过程中，应注意水银压力计的读数，记录下时间、压力、液体沸点、热浴温度和馏出液流出的速度等数据。

蒸馏完毕时，停止加热，撤去热浴，慢慢地打开旋塞，使仪器装置与大气相通（注意：这一操作须特别小心，一定要慢慢旋开旋塞，使压力计中的水银柱慢慢地回复到原状，如果引入空气太快，水银柱会很快地上升，有冲破 U 型压力计的可能），然后关闭油泵。待仪器装置内的压力与大气压力相等后，方可拆卸仪器。

2-8 干燥及干燥剂

一、液体的干燥

在有机化学实验中，在蒸掉溶剂和进一步提纯所提取的物质之前，常常需要除掉溶液或液体中含有的水分，一般可用某种无机盐或无机氧化物作为干燥剂来达到干燥的目的。

1. 干燥剂的分类：

- (1) 和水能结合成水合物的干燥剂，如氯化钙、硫酸镁和硫酸钠等。
- (2) 和水起化学反应，形成另一化合物的干燥剂，如五氧化磷、氧化钙等。

2. 干燥剂的选择：

选择干燥剂时，首先必须考虑干燥剂和被干燥物质的化学性质。能和被干燥物质起化学反应的干燥剂，通常是不能使用的，干燥剂也不应该溶解在被干燥液体里。其次还要考虑干燥剂的干燥能力、干燥速度和价格等。下面介绍几种最常用的干燥剂：

无水氯化钙：由于它吸水能力大（在 30°C 以下形成 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ），价格便宜，所以在实验室中广泛地使用它。但它的吸水速度不快，因而用于干燥的时间较长。工业上生产的氯化钙往往还含有少量的氢氧化钙，因此这一干燥剂不能用于酸或酸性物质的干燥。同时氢氧化钙还能和醇、酚、酰胺、胺以及某些醛和酯等形成络合物，所以也不能用于这些化合物的干燥。

无水硫酸镁：它是很好的中性干燥剂，价格不太贵，干燥作用快，可以干燥不能用氯化钙来干燥的许多化合物（如某些醛、酯等）。

无水硫酸钠：它是中性干燥剂，吸水能力很大（在 32.4°C 以下，形成 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ），使用范围也很广。但它吸水速度较慢，且最后残留的少量水分不易被它吸收。因此，这一干燥剂常适用于含水量较多的溶液的初步干燥，残留水分再用强有力的干燥剂来进一步干燥。硫酸钠的水合物（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）在 32.4°C 就要分解而失水，所以温度在 32.4°C 以上时不宜用它作干燥剂。

碳酸钾：吸水能力一般（形成 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），可用于腈、酮、酯等的干燥。但不能用于酸、酚和其他酸性物质的干燥。

氢氧化钠和氢氧化钾：用于胺类的干燥比较有效。因为氢氧化钠（或氢氧化钾）能和很多有机化合物起反应（例如酸、酚、酯和酰胺等），也能溶于某些液体的有机化合物中，所以它的使用范围很有限。

氧化钙：适用于低级醇的干燥。氧化钙和氢氧化钙均不溶于醇类，对热都很稳定，又均不挥发，故不必从醇中除去，即可对醇进行蒸馏。由于它具有碱性，所以它不能用于酸性化合物和酯的干燥。

金属钠：用于干燥乙醚、脂肪烃和芳烃等。这些物质在用钠干燥以前，首先要用氯化钙等干燥剂把其中的大量水分去掉。使用时，金属钠要用刀切成薄片，最好是用金属钠压丝机（见图 2-16），把钠压成细丝后投入溶液，以增大钠和液体的接触面。

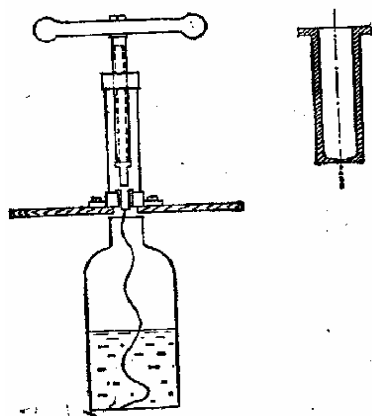


图 12-16 金属钠压丝机

现将各类有机化合物常用的干燥剂列于表 2-2 中。

表 2-2 各类有机化合物常用的干燥剂

有机化合物	干燥剂	有机化合物	干燥剂
烃	氯化钙、金属钠	酮	碳酸钾、氯化钙（高级酮干燥用）
卤烃	氯化钙、硫酸镁、硫酸钠	酯	硫酸镁、硫酸钠、氯化钙、碳酸钾
醇	碳酸钾、硫酸镁、硫酸钠、氧化钙	硝基化合物	氯化钙、硫酸镁、硫酸钠
醚	氯化钙、金属钠	有机酸、酚	硫酸镁、硫酸钠
醛	硫酸镁、硫酸钠	胺	氢氧化钠、氢氧化钾 碳酸钾

3. 操作方法：

把干燥剂放入溶液或液体里，一起振荡，放置一定时间，然后将溶液和干燥剂分离。干燥剂的用量不能过多，否则由于固体干燥剂的表面吸附，被干燥物质会有较多的损失。如果干燥剂用量太少，则加入的干燥剂便会溶解在所吸附的水中，在此情况下，可用吸管除去水层，再加入新的干燥剂。所用的干燥剂颗粒

不要太大，粉状干燥剂在干燥过程中容易成泥浆状，分离困难。温度越低，干燥剂的干燥效果越大，所以干燥应在室温下进行。在蒸馏之前，必须把干燥剂和溶液分离。

二、固体的干燥

固体在空气中自然晾干是最简便、最经济的干燥方法。把要干燥的物质先放在滤纸上面或多孔性的瓷板上面压干，再在一张滤纸上薄薄地摊开并覆盖起来，然后放在空气中慢慢地晾干。

烘干可以很快地使物质干燥。把要烘干的物质放在表面皿或蒸发皿中，放在水浴上、沙浴上或两层隔开的石棉铁丝网的上层烘干。也可放在恒温烘箱中或用红外线灯烘干。在烘干过程中，要注意防止过热。容易分解或升华的物质，最好放在干燥器中干燥。常用的干燥器有：

1. 普通干燥器（图 2-17(a)）：盖与缸身之间的平面经过磨砂，在磨砂处涂以真空脂，使之密闭。缸中有多孔瓷板，瓷板下面放置干燥剂，上面放置盛有待干燥样品的表面皿等。
2. 真空干燥器（图 2-17(b)）：它的干燥效率较普通干燥器好。真空干燥器上有玻璃活塞，用以抽真空，活塞下端呈弯钩状，口向上，防止在通向大气时，因空气流入太快将固体冲散。最好用另一表面皿覆盖盛有样品的表面皿。在用泵抽气的过程中，干燥器的外围最好能以金属丝（或用布）围住，以保安全。
3. 真空恒温干燥器（图 2-17(c)）：此设备适用于少量物质的干燥（若所需干燥的物质数量较大，可用真空恒温干燥箱），在 2 中放置五氧化二磷。将待干燥的样品置于 3 中，烧瓶 A 中放置有机液体，其沸点须与欲干燥温度接近，通过活塞 1 将仪器抽真空，加热回流烧瓶 A 中的液体，利用蒸气加热外套 4，从而使样品在恒定的温度下得到干燥。

使用的干燥剂应按样品所含的溶剂来选择。例如，五氧化二磷可吸水；生石灰可吸水和酸；无水氯化钙吸收水和醇；氢氧化钠吸收水和酸；石蜡片可吸收乙醚、氯仿、四氯化碳、苯等。

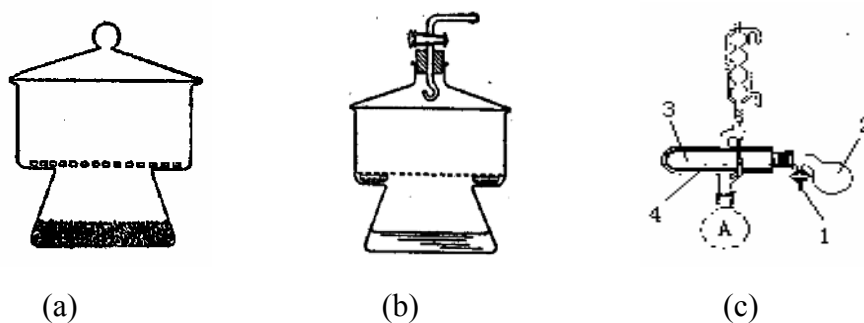


图 2-17 干燥器

2-9 过 滤

一、普通过滤

普通过滤通常用 60° 角的圆锥形玻璃漏斗。放进漏斗的滤纸，其边缘应该比漏斗的边缘低。先把滤纸润湿，然后过滤（见图 2-18(a)）。倾入漏斗的液体，其液面应比滤纸的边缘低 1 厘米。

过滤有机液体中的大颗粒干燥剂时，可在漏斗颈部的上口轻轻地放入少量疏松的棉花或玻璃毛，以代替滤纸。如果过滤的沉淀物粒子细小或具有粘性，应该首先使溶液静置，再过滤上层的澄清部分，最后把沉淀移到滤纸上，这样可以使过滤速度加快。

二、减压过滤（抽气过滤）

减压过滤通常使用瓷质的布氏漏斗，漏斗配以橡皮塞，装在玻璃的吸滤瓶上（见图 2-18(b)），吸滤瓶的支管则用橡皮管与抽气装置连接。若用水泵，在吸滤瓶和水泵之间应连接一个缓冲瓶（配有二通旋塞的吸滤瓶，调节旋塞，可以防止水的倒吸）；若用油泵，在吸滤瓶和油泵之间应连接吸收水蒸气的干燥装置和缓冲瓶。滤纸应剪成比漏斗的内径略小，以能恰好盖住所有的小孔为宜。

过滤时应先用溶剂把平铺在漏斗上的滤纸润湿，然后开动水泵（或油泵），使滤纸紧贴在漏斗上。小心地把要过滤的混合物倒入漏斗中，使固体均匀地分布在滤纸上，直到几乎没有液体滤出时为止。为了尽量把液体滤净，可用空心玻璃塞压挤过滤的固体。

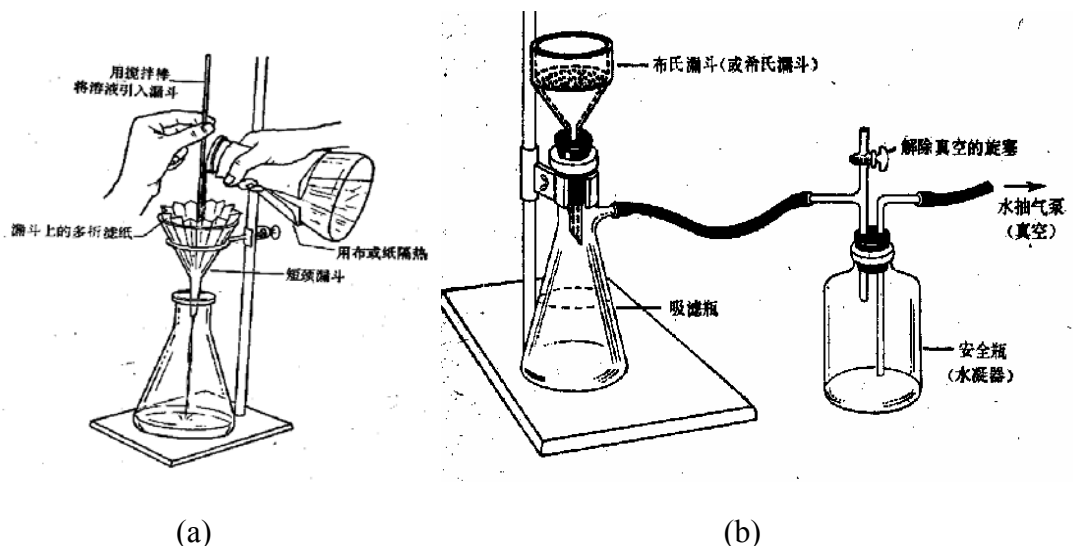


图 2-18 过滤装置

在漏斗上洗涤滤饼的方法：把滤饼尽量地抽干、压干，拔掉抽气的橡皮管，使恢复常压。把少量溶剂均匀地洒在滤饼上，使溶剂恰能盖住滤饼。静置片刻，使溶剂渗透滤饼，待有滤液从漏斗下端滴下时，重新抽气，再把滤饼尽量抽干、压干。这样反复几次，就可把滤饼洗净。必须记住：在停止抽滤时，应该先拔去

抽气的橡皮管，然后关闭抽气泵。

减压过滤的优点为：过滤和洗涤的速度快，液体和固体分离得较完全，滤出的固体容易干燥。

强酸或强碱性溶液过滤时，应在布氏漏斗上铺上玻璃布、涤纶布或氯纶布来代替滤纸。

三、加热过滤

用锥形的玻璃漏斗过滤热的饱和溶液时，常在漏斗中或其颈部析出晶体，使过滤发生困难。这时可以用保温漏斗来过滤，保温漏斗的外壳是铜制的，里面插一个玻璃漏斗，在保温漏斗中间装水，在外壳的支管处加热，即可把夹层中的水烧热而使漏斗保温（图 1-1(9)）。

为了尽量利用滤纸的有效面积以加快过滤速度，过滤热的饱和溶液时，常使用折叠式滤纸，其折叠的方法如图 2-19 所示：

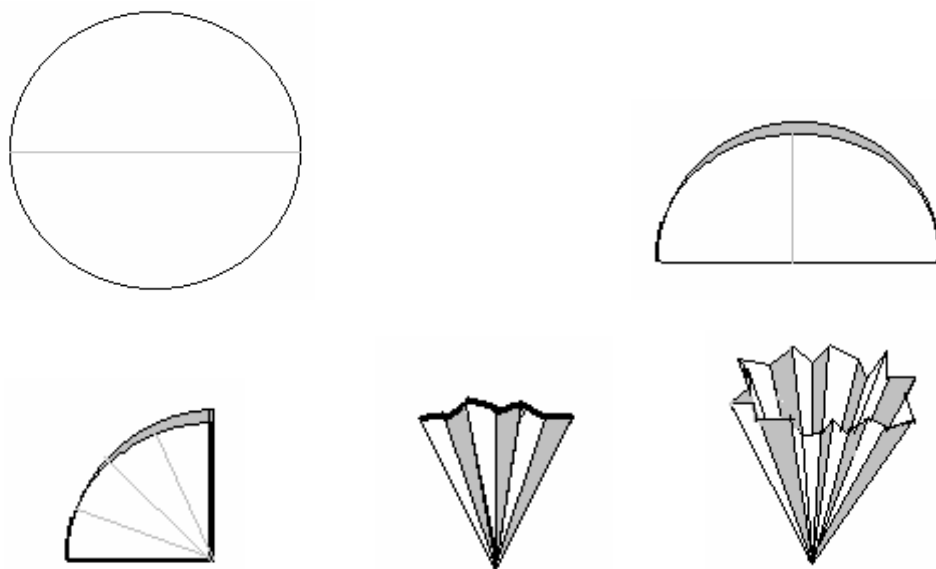


图 2-19 折叠式滤纸的折法

先把滤纸折成半圆形，再对折成圆形的四分之一，按图中的步骤所示方法折叠，最后做成折叠滤纸，就可以放入漏斗中使用。在每次折叠时，在折纹近集中点处切勿对折纹重压，否则在过滤时滤纸的中央易破裂。

过滤时，把热的饱和溶液逐渐地倒入漏斗中，在漏斗中的液体仍不宜积得太多，以免析出晶体，堵塞漏斗。

也可用布氏漏斗趁热进行减压过滤。为了避免漏斗破裂或在漏斗中析出结晶，最好先用热水浴、水蒸气浴或在电烘箱中把漏斗预热，然后用来进行减压过滤。

2-10 重 结 晶

从有机化学反应中制得的固体产品，常含有少量杂质。除去这些杂质最有效的方法，就是用适当的溶剂来进行重结晶。重结晶过程，一般是使重结晶物质在较高的温度下溶解于合适的溶剂里，得到过饱和溶液，再在较低的温度下结晶析出，而使杂质遗留在溶液内。

一、 过饱和溶液的制法

过饱和溶液的制法有二种：（1）把溶液的溶剂蒸发掉一部分；（2）将加热下制得的饱和溶液加以冷却。一般用第二种方法。

二、 溶剂的选择

正确地选择溶剂，对重结晶操作有很重要的意义。在选择溶剂时，必须考虑被溶解物质的成分和结构。例如，含羟基的物质一般都能或多或少地溶解在水里，高级醇（由于碳链的增长）在水中的溶解度就显著地减小，而在乙醇和碳氢化合物中的溶解度增大。溶剂的选择必须要符合下列条件：

1. 不与重结晶的物质发生化学反应；
2. 在高温时，重结晶物质在溶剂中溶解度较大，而在低温时则很小；
3. 能使溶解的杂质保留在母液中；
4. 容易和重结晶物质分离。

此外，也需适当地考虑溶剂的毒性、易燃性和价格等。现将常用的溶剂及其沸点列于表 2-3 中。

表 2-3 常用的溶剂及其沸点

溶剂	沸点(°C)	溶剂	沸点(°C)	溶剂	沸点(°C)
水	100	乙酸乙酯	78	氯仿	61
甲醇	65	冰醋酸	118	四氯化碳	76
乙醇	78	二硫化碳	46.5	苯	80
乙醚	34	丙酮	56	粗汽油	90~150

为了选择合适的溶剂，除需要查阅化学手册外，有时还需要采用试验的方法。其方法是：取几个小试管，各放入约 0.2 克要重结晶的物质，分别加入 0.5~1 毫升不同种类的溶剂，加热至完全溶解，冷却后能析出最多晶体的溶剂，一般可认为是最合适的。如果固体物质在 3 毫升热溶剂中仍不能全部溶解，可以认为该

溶剂不适用于重结晶；如果固体在热溶剂中能溶解，而冷却后无晶体析出，这时可用玻璃棒在液面下的试管内壁上磨擦，以促使晶体析出，若还得不到晶体，则说明此固体在该溶剂中的溶解度很大，这样的溶剂也不适用于重结晶。如果物质易溶于某一溶剂而难溶于另一溶剂，且该两溶剂能互溶，那么就可以用二者配成的混合溶剂来进行试验。常用的混合溶剂有乙醇与水、甲醇与乙醚、苯与乙醚等。

三、操作方法

通常在锥形瓶或烧杯中进行重结晶，因为这样便于取出生成的晶体。使用易挥发或易燃的溶剂时，为了避免溶剂的挥发而发生着火事故，把要重结晶的物质放入锥形瓶中，锥形瓶上应装有回流冷凝管，溶剂可由冷凝管上口加入。先加入少量溶剂，加热到沸腾，然后逐渐地添加溶剂（加入后，再加热煮沸），直到固体全部溶解为止。但应注意，不要因为重结晶的物质中含有不溶解的杂质而加入过量的溶剂。除高沸点溶剂外，一般都在水浴上加热，不要忘记：**在加入可燃性溶剂时，要先把灯火熄灭。**

所得到的热饱和溶液，如果含有不溶的杂质，应乘热把这些杂质过滤除去。溶液中存在的有色杂质，一般可利用活性炭脱色。活性炭的用量，以能完全除去颜色为度。为了避免过量，应分成小量，逐次加入。须在溶液的沸点以下加活性炭，并须不断搅动，以免发生暴沸。每加一次后，都须再把溶液煮沸片刻，然后用保温漏斗或布氏漏斗趁热过滤。过滤时，可用表面皿覆盖漏斗（凸面向下），以减少溶剂的挥发。

静置等待结晶时，必须使过滤的热溶液慢慢地冷却，这样，所得的结晶比较纯净。一般地讲，溶液浓度较大、冷却较快时，析出的晶体较细，所得的晶体也不够纯净。热的滤液在碰到冷的吸滤瓶壁时，往往很快析出晶体，但其质量往往不好，常需把滤液重新加热使晶体完全溶解，再让它慢慢冷却下来。有时晶体不易析出则可用玻璃棒磨擦器壁或投入晶种（同一物质的晶体），促使晶体较快地析出；为了使晶体更完全地从母液中分离出来，最后可用冰水浴将盛溶液的容器冷却。晶体全部析出后，可用布氏漏斗于减压下将晶体滤出。

2-11 升 华

固体物质具有较高的蒸气压时，往往不经过熔融状态就直接变成蒸气，蒸气遇冷，再直接变成固体，这种过程叫做升华。严格说来，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。然而，对有机化合物的提纯来说，重要的是物质蒸气不经过液态而直接转变成固体，因为这样常能得到高纯度的物质。因此，在有机化学实验操作中，不论物质蒸气是由固态直接气化还是由液态蒸发而产生的，只要是物质从蒸气不经过液态而直接转变成固体的过程也都称之为升华。一般说来，对称性较高的固态物质，具有较高的熔点，且在熔点以下具有较高的蒸气压，易于用升华来提纯。

要控制升华的条件，就必须了解单组分体系的固、液、气三相平衡。图 2-20 为单组分体系的三相图，图中 ST 表示固相与气相平衡时固体的蒸气压曲线，TW 是液相与气相平衡时液体的蒸气压曲线，TV 表示固、液两相平衡时的温度和压力关系曲线。三条曲线相交于 T 点，此点即称为三相点。在此点，固液气三相可同时并存。

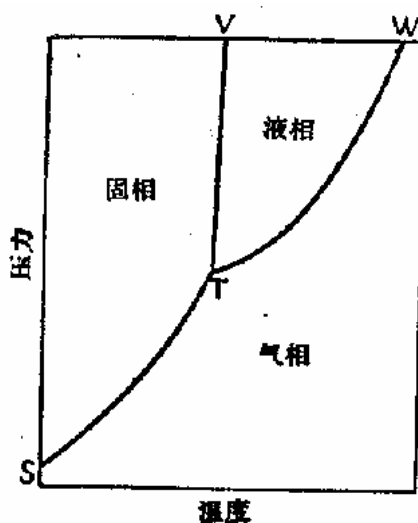


图 2-20 单组分物质的三相平衡图

在三相点以下，物质只有固、气两相，若降低温度，蒸气就不经过液态而直接变成固体，若升高温度，固态也不经过液态而直接变成蒸气，因此，一般的升华操作皆应该在三相点以下进行。若某物质在三相点以下的蒸气压很高，气化速率也很大，就可以容易的从固态直接变成为蒸气，且该物质蒸气压随温度降低而下降非常显著，稍降低温度即能由蒸气直接转变成固体，则此物质可容易地在常压下用升华的方法来纯化。例如樟脑（三相点温度 179°C ，压力 370mmHg ）在 160°C 时蒸气压为 218.8mmHg ，即未达到熔点前已有相当高的蒸气压。只要缓

缓加热，使温度维持在 179°C 以下，它就可不经熔化而直接蒸发，蒸气遇到冷的表面就凝结成为固体，这就被称为常压升华。

常压升华装置如图 2-21(a)所示，在蒸发皿中放置粗产物，上面覆盖一张穿有许多小孔的滤纸，然后将大小合适的玻璃漏斗倒覆在上面，漏斗的颈部塞有玻璃毛或棉花团，减少蒸气的逃逸。在石棉网（或用电热套）上加热，小心控制和调节好加热温度，控制浴温低于被升华物的熔点，使其慢慢升华。蒸气通过滤纸小孔上升，冷却后凝结在纸上或漏斗壁上，必要时漏斗外壁可用湿布冷却。容易升华的物质含有不挥发性杂质时，可以用升华方法进行精制。用这种方法制得的产品，纯度较高，但损失较大。

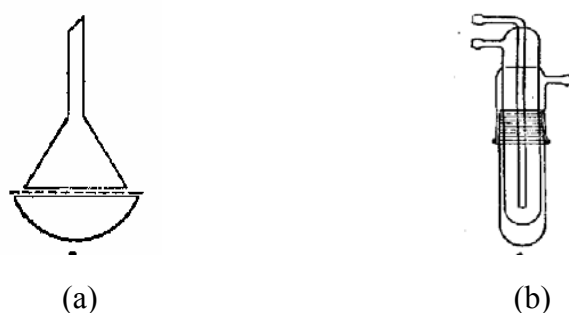


图 2-21 常用升华装置

然而，有些物质在三相点时的平衡蒸气压比较低，例如苯甲酸熔点 122°C 时，蒸气压为 6mmHg ，这时如用上述升华樟脑的方法，就不能得到满意的升华产物。因此，应采用减压升华操作来进行升华提纯。减压升华装置如图 2-21(b)所示，将固体物质放在升华器中，然后装好“冷凝指”，利用水泵或油泵减压，接通冷凝水流，将减压升华器在热浴中加热，使之升华。

2-12 萃取与洗涤

萃取和洗涤是利用物质在不同溶剂中溶解度不同来进行分离的操作。萃取和洗涤在原理上是一样的，只是目的不同。从混合物中抽取的物质，如果是我们所需要的，这种操作叫做萃取或提取；如果是我们所不要的，这种操作叫做洗涤。

一、从液体中萃取

通常用分液漏斗来进行液体中的萃取。必须事先检查分液漏斗的盖子和旋塞是否严密，以防分液漏斗在使用过程中发生泄漏而造成损失，检查的方法通常是先用水试验。

在萃取或洗涤时，先将液体与萃取用的溶剂（或洗液）由分液漏斗的上口倒入，盖好盖子，振荡漏斗，使两液层充分接触。振荡的操作方法一般是先把分液漏斗倾斜，使漏斗的上口略朝下，如图 2-22 所示，右手捏住漏斗上口颈部，并用食指根部压紧盖子，以免盖子松开，左手握住旋塞；握持旋塞的方法既要能防止振荡时旋塞转动或脱落，又要便于灵活地旋开旋塞。振荡后，令漏斗仍保持倾斜状态，旋开旋塞，放出蒸气或发生的气体，使内外压力平衡。若在漏斗内盛有易挥发的溶剂，如乙醚、苯等，或用碳酸钠溶液中和酸液，振荡后，更应注意及时旋开旋塞，放出气体。振荡数次以后，静置，使乳浊液分层。有时有机溶剂和某些物质的溶液一起振荡，会形成较稳定的乳浊液，在这种情况下，应该避免急剧的振荡。如果已形成乳浊液，且一时又不易分层，则可加入食盐，使溶液饱和，以降低乳浊液的稳定性。轻轻地旋转漏斗，也可使其加速分层。在一般情况下，长时间的静置，可达到使乳浊液分层的目的。

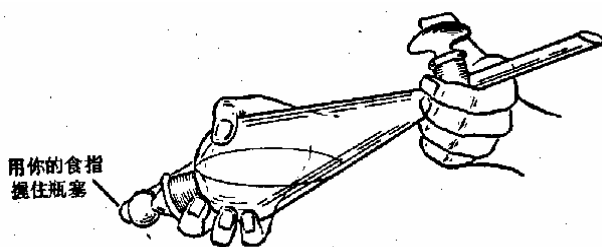


图 2-22 分液漏斗的使用

分液漏斗中的液体分成清晰的两层以后，就可以进行分离。分离液层时，下层液体应经旋塞放出，上层液体应从上口倒出。如果上层液体也经旋塞放出，则漏斗旋塞下面颈部所附着的残液就会把上层液体弄脏。

先把顶上的盖子打开（或旋转盖子，使盖子上的凹缝或小孔对准漏斗上口颈部的小孔，以便与大气相通），将分液漏斗的下端靠在接受器的壁上，转动旋塞，让液体流下。当液面间的界限接近旋塞时，关闭旋塞，静置片刻，这时下层液体往往会增多一些。再把下层液体仔细地放出，然后把剩下的上层液体从上口倒入另一个容器里。

在萃取或洗涤时，上下两层液体都应该保留到实验完毕。否则，如果中间的操作发生错误，便无法补救和检查。在萃取过程中，将一定量的溶剂分做多次萃取，其效果要比一次萃取为好。

二、从固体混合物中萃取

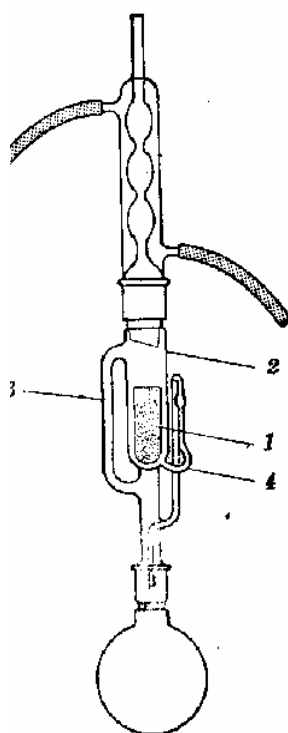


图 2-23 脂肪提取器

从固体混合物中萃取所需要的物质，最简单的方法是把固体混合物先行研细，放在容器里，加入适当溶剂，用力振荡，然后用过滤或倾析的方法把萃取液和残留的固体分开。若被提取的物质特别容易溶解，也可以把固体混合物放在有滤纸的锥形玻璃漏斗中，用溶剂洗涤。这样，所要萃取的物质就可以溶解在溶剂里，而被滤取出来。如果萃取物质的溶解度很小，则用洗涤方法要消耗大量的溶剂和很长的时间。在这种情况下，一般用索氏（Sachet）提取器（又称脂肪提取器，见图 2-23）来萃取，将滤纸做成与提取器大小相适应的套袋，然后把固体混合物放置在纸袋内，装入提取器中。溶剂的蒸气从烧瓶进到冷凝管中，冷凝后，回流到固体混合物里，溶剂在提取器内到达一定的高度时，就和所提取的物质一同从侧面的虹吸管流入烧瓶中。溶剂就这样在仪器内循环流动，把所要提取的物质集中到下面的烧瓶里。

2-13 色谱分析

色谱分析最初是由俄国植物学家茨维特于二十世纪初在研究植物色素分离时发现的一种物理的分离分析方法，借以分离和鉴别结构与物理化学性质相近的一些有机物质。长期以来，经过不断改进，已成功地发展为各种类型的色谱分析方法。由于它具有高效、灵敏、准确等特点，已广泛应用在有机化学、生物化学的科学研究和有关的化工生产等领域。

色谱分析是以相分配原理为基础的，它基于分析试样各组分在不相混溶并作相对运动的两相（流动相和固定相）中的溶解度的不同，或在固定相上的物理吸附程度的不同等，即在两相中分配的不同而使各组分分离。

分析试样可以是气体、液体或固体（溶于合适的溶剂中）。流动相可以是惰性载气、有机溶剂等。固定相则可以是固体吸附剂、水、有机溶剂或涂渍在担体表面上的低挥发性液体。

目前常用的色谱分析法有：（1）气相色谱法，（2）柱色谱法，（3）纸色谱法，（4）薄层色谱法。现分述如下：

一、气相色谱法

在色谱的两相中用气相作为流动相的是气相色谱，根据固定相的状态不同，气相色谱又可以分为气—液色谱和气—固色谱两种。气—液色谱的固相是吸附在小颗粒固体表面的高沸点液体，通常将这种固体称为载体，而把吸附在载体表面上的高沸点液体称为固定液。由于被分析样品中各组分在固定液中溶解度不同，从而将混合物样品分离，因此，它是分配色谱的一种形式。气—固色谱的固定相是固体吸附剂如硅胶、氧化铝和分子筛，主要利用不同组分在固定相表面吸附能力的差别而达到分离的目的。由于气—液色谱中固定液的种类繁多，因此它的应用范围比气—固色谱要广泛。

气相色谱是近几年来迅速发展起来的一种新技术，它已广泛地应用于石油工业、有机合成、生物化学和环境检测中，特别适用于多组分混合物的分离，具有分离效率高、灵敏度高、速度快等优点，但是对于不易挥发或对热不稳定的化合物以及腐蚀性物质的分离，并不适用，还有其局限性。

1. 气相色谱的流程

常用的气相色谱仪由色谱柱、检测器、气流控制系统、温度控制系统、进样系统和信号记录系统等设备所组成（见图 2-24）。

在测量时先将载气调节到所需流速，把进样室、色谱柱和检测器调节到操作温度，待仪器稳定后，用微量注射器进样，气化后的样品被载气带入色谱柱进行分离。分离后的单组分依次先后进入检测器，检测器的作用是将分离的每个组分

按其浓度大小定量地转换成电信号，经放大后，在记录仪上记录下来。记录的色谱图上，纵坐标表示信号大小，横坐标表示时间。在相同的分析条件下，每一个组分从进样到出峰时间都保持不变，因此可以进行定性分析。样品中每一个组分的含量与峰的面积成正比，因此根据峰的面积大小也可以进行定量测定。

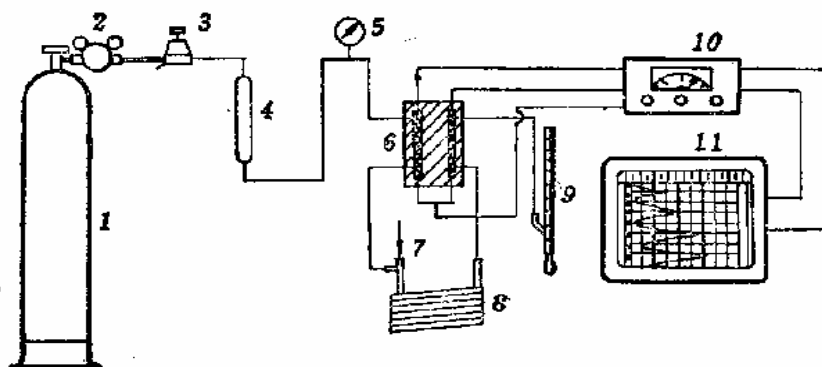


图 2-24 气相色谱流程

1-高压钢瓶；2-减压阀；3-精密调压阀；4-净化干燥管；5-压力表；6-热导池；7-进样器；8-色谱柱；9-皂膜流速计；10-测量电桥；11-记录仪

2. 简单原理

从上面介绍中我们可以清楚地看出，色谱柱、检测器和记录仪是气相色谱的主要部分。下面分别对色谱柱和检测器进行简单的讨论。

(1) 色谱柱

最常用的色谱柱是一根细长的玻璃管或金属管（内径 3~6 毫米，长 1~3 米），然后弯成 U 形或螺旋形，在柱中装满表面涂了固定液的载体。另一种是毛细管色谱柱，它是一根内径 0.5~2 毫米的玻璃毛细管，内壁涂以固定液，长度可以达几十米，用于复杂样品的快速分析。

分配色谱柱分离效能的高低，首先在于固定液的选择。在固定液中溶解组分的挥发依赖于它们之间的作用力，此作用力包括氢键的形成，偶极-偶极作用或络合物的形成等。根据经验总结，要求固定液的结构、性质、极性与被分离的组分相似或相近。因此，对非极性组分一般选择非极性的角鲨烷、阿匹松（Apiezon）等作固定液。非极性固定液与被溶解的非极性组分之间的作用力弱，组分一般按沸点顺序分离，即低沸点组分先流出。如样品是极性混合物，在沸点相同时极性物质最先流出。对于中等极性的样品，选择中等极性的固定液如邻苯二甲酸二壬酯，组分基本上按沸点顺序分离，而沸点相同的极性物质后流出。含有强极性基团组分一般选用强极性的固定液如 β, β' -氧二丙腈等，组分主要按极性顺序分离，非极性物质首先流出，而对于能形成氢键的组分，例如一甲胺、二甲胺和三甲胺

的混合物，在用三乙胺作固定的色谱柱中，则按形成氢键能力大小分离，三甲胺最先流出，最后流出的是一甲胺，刚好与沸点顺序相反。固定液的选择除考虑结构、性质和极性以外，它还必须具备热稳定性好、蒸气压低、在操作温度下为液体等条件。目前固定液的种类很多，现将一些常用的固定液列于表 2-4 中。

表 2-4 常用固定液

固定液	英文名 或缩写	最高使用 温度(°C)	溶剂	分离对象
角鲨烷	Squalane	140	乙醚	分离一般烃类和非极性化合物
阿匹松 L	Apiezon L	240~300	苯、氯仿	高沸点极性物质
阿匹松 M	Apiezon M	270~300		
甲基硅橡胶	SE-30	300	氯仿+丁醇 (1:1)	高沸点、弱极性化合物，应用很广
甲基苯基硅油	DC-701	350	丙酮	高沸点非极性和弱极性化合物、有机农药等
	OV-17	160		
硅油	Silicone (I)~(V)	150~250	乙醚	热稳定性好，一般应用
邻苯二甲 酸二丁酯	Di-n-butylph thalate DNP	100	甲醇、乙醚	烃、醇、酮、酸主酯等 各类有机化合物
邻苯二甲 酸二壬酯				
聚乙二醇己二 酸酯	PEGA	200 (270)	氯仿	醇、酮、酯及饱和脂肪 烃类
有机皂土-34	Bentone-34	180 (230)	苯	分离醇、酚、芳烃和芳 香族异构体
β,β' -氧二丙腈	β,β' -Oxydipr opiontrile	100		分离芳烃及低级含氧 化合物

聚乙二醇 300	PEG 300			
600	600			氢键型固定液，分离极性物质醇、醛、酮和脂肪酸酯，根据样品沸点不同选用分子量不同的 PEG
1000	1000			
1500	1500	60—225	乙醇、氯仿、丙酮	
4000	4000			
6000	6000			
20000	20000			

色谱柱中的载体一般要求表面大、结构均匀、机械强度好，这样使固定液在载体表面形成均匀液膜。同时通常对载体还需用酸洗、碱洗、釉化或硅烷化等处理来进行钝化，致使载体呈惰性。表 2-5 列有现在国内常用的载体。

表 2-5 常用载体

载体代号	特点	用途
红色 硅藻 土型	6201 未加助熔剂，含少量 Fe ₂ O ₃ ，比表面 4.0M ² /g 平均孔径 1μ，柱效较高，强度较好，但活性中心较多	分离非极性和弱极性物质，不宜高温使用
	201	
	202	
	釉化载体	一般应用
	性能介于红色载体和白色干载体之间	
白色 硅藻 土型	301	分析极性物质，能用于高温。它们的硅烷化载体可分析氢键型物质
	302	
	101 加助剂，含少量 Na ₂ O 和 K ₂ O，比表面 1.0M ² /g 平均孔径 8~9μ，柱效较低，强度较小，但活性中心少	
	102	
非硅 藻土 型	103	分析含氟、极性和有腐蚀性化合物
	104	
	701 聚四氟乙烯载体，高温下使用	
玻璃球载体 GDX	702	低温分离高沸点物质分析二氧化碳、甲烷、乙烯、丙烯和水分
	比表面 0.02M ² /g	

(2) 检测器

气相色谱中应用的检测器种类很多，常用的有以下几种：

(a) 热导检测器

热导池的基本结构如图 2-25，是由不锈钢或铜壳体装上一对钨丝组成。这

两根钨丝长短、粗细应相同，电阻也应相同，即 R_1 等于 R_2 。在 R_1 一边通入载气作为“参比臂”， R_2 一边通入由色谱柱出来的载气称“测量臂”，这种热导池称双臂热导池。 R_1 和 R_2 与固定电阻 R_3 和 R_4 连接成惠斯顿电桥（如图 2-26），当由色谱柱出来的载气中没有分离的组分流时，电桥是平衡的， $R_1/R_2 = R_4/R_3$ ，A、B 二点没有信号输出。当分离的样品组分逐一进入测量臂时，由于组分热导系数和载气不同，使臂内灼热钨丝的热条件发生了变化，因而引起钨丝阻力的改变，这样使电桥的平衡破坏，在 A、B 二点就有电信号输出。

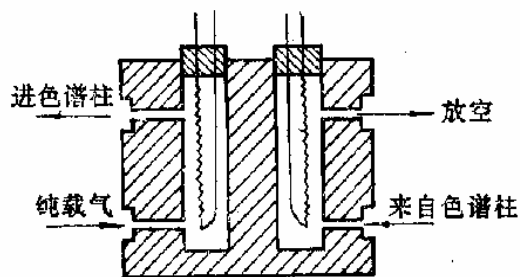


图 2-25 热导池基本结构

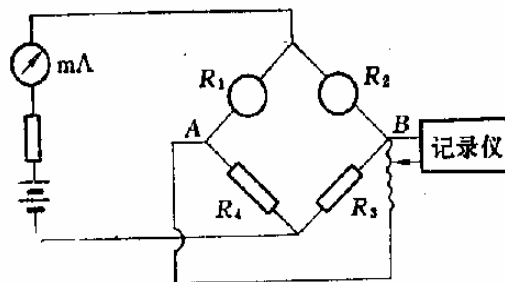


图 2-26 惠斯顿电桥线路

在用热导池为检测器的气相色谱中，通常用氮气或氢气作载气。实验证明，氢气的灵敏度比氮气高，有时也用灵敏度很高的氦气。

(b) 氢气火焰电离检测器

氢火焰电离检测器主要是一个离子室，离子室以氢火焰为能源，在氢火焰附近设有收集极与发射极，在两极之间加有 150 伏到 350 伏的电压，形成一直流电（见图 2-27）。当样品组分从色谱柱流出后，由载气携带，与氢气汇合，然后从喷口流出，与进入离子室的空气相遇，在燃烧着的氢火焰高温作用下，样品组分被电离，形成正离子和电子（电离的程度与组分的性质和火焰的温度有关），在直流电场的的作用下，正离子和电子往极性相反的电极运动，从而产生微电流信号，利用微电流放大器测定离子流的强度，最后由记录仪进行记录，从记录纸上所画出的色谱流出曲线便可知道未知样品的组分及各组分在样品中的浓度。

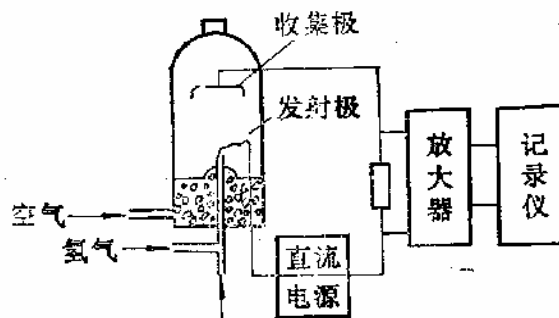


图 2-27 氢火焰电离检测器

这种检测器是利用有机化合物在氢火焰中的化学电离进行检测的，故称氢火焰电离检测器。氢火焰检测器的灵敏度比热导池高得多。

(c) 电子捕获检测器

这是一种高选择性、高灵敏度的检测器，尤其对电负性强的组分灵敏度极高。但对一般组分，如烃类等信号极小，因此常用来测定含卤、硫、氮、磷的有机化合物，多环芳香族化合物和金属有机化合物等，特别适用于这些物质的痕量分析。我国生产的 103 型、SP-2306 型等型号的色谱仪中都有这种检测器。

3. 操作步骤

先按照色谱仪说明书的流程图正确安装仪器，并衔接各种管道和电器线路，然后按如下步骤进行：

(1) 色谱柱的装制

称取载体重量的 5~25% 的固定液，溶于比载体稍多的低沸点溶剂（氯仿、苯、乙醚）中，然后将载体和固定液的溶液混合均匀，在不断搅拌下用红外灯加热，除去低沸点溶剂。然后将涂好的填料在 120℃ 恒温加热 1~2 小时，这样制成的填料就可用来直接填装色谱柱。

取一根清洁而干燥的色谱柱管，将它的一端用玻璃毛塞住，在管的另一端放置一玻璃漏斗，在减压和不断振动下加入上面制成的填料。色谱柱的装填必须紧密而均匀，待填料闭满后，用玻璃毛再将开口一端塞好。

(2) 仪器的稳定

(a) 用热导检测器测试

将装有填料的色谱柱，经连接管接入热导池的测量臂进口部位。将载气调节到所需流量，然后将色谱室和汽化室的温度分别调节到操作温度，并将“放大器”的热导及氢焰转换开关置于“热导”上。打开电源开关，将桥路电流调节到操作所需的数值，并把衰减开关指于一定数值，半小时以后，接通记录仪电源，调节热导的“平衡”调节器和“零调”调节器，使记录仪的指针在零位上，待基线稳定后，即可进行样品的测试工作。

(b) 用氢火焰电离检测器测试

将色谱柱末端，经连接管接入氢火焰离子室的进口部位，并调节载气流量，然后将色谱室、汽化室和氢火焰离子室分别调节到所需温度。再将“放大器”的热导及氢焰转换开关放置在“氢焰”上，打开电源开关，稍等片刻后，再打开记录仪电源开关。将“灵敏度选择”开关和衰减开关指于所需位置，把“基始电流补偿”电位器按逆时针方向旋到底。调节“零调”使记录仪指针指示在零处，待基线稳定后，调节空气流量为 300~800 毫升/分，氢气流量为 25~35 毫升/分。在流量稳定的条件下，可以开始点火将引燃开关拨至“点火”处，约十秒钟后就把

开关扳下，这时若记录仪突然出现较大信号，则说明氢火焰已点燃。再调节基始电流补偿电位器，使指示在零位上，然后进行样品分析。

(3) 样品的测定

被分离的混合物一般用微量注射器吸取一定体积样品，固体样品通常溶于低沸点溶剂，由于低沸点溶剂很快通过色谱柱，因此不干扰测定。

气化样品经色谱柱分离后，各组分先后进入检测器，信号通过放大后，在记录仪上可以得到色谱图。例如，用气相色谱分析 1-苄基环戊醇，1-苄基环戊烯和 1-苄叉环戊烷的混合物时，我们得到图 2-28。

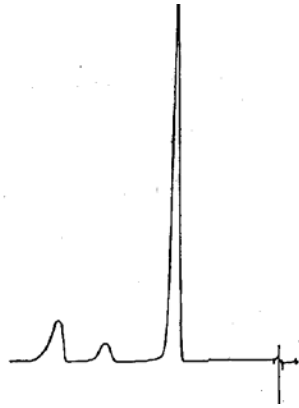


图 2-28 1-苄基环戊醇的气相色谱图*

***气相色谱条件: 1020 气相色谱仪 载体: 102 白色载体(60-80 目) 固定液: Apiezonl (重量比: 15%) 载气: 氮气, 15 毫升/分 色谱柱: 不锈钢管 ϕ 3 毫米 \times 4 米 柱温: 200 $^{\circ}$ C 气化温度: 250 $^{\circ}$ C 样品量: 2 μ L**

从图中可以看到 1-苄基环戊烯从进样到它出现浓度最大点所需时间(通常称为保留时间)为七分钟, 1-苄叉环戊烷的保留时间是十二分钟, 而 1-苄基环戊醇则为十五分半。因此一般利用保留时间可以方便地定性测定。但是由于化合物的保留时间随分析条件(如载气流量等)的变化而不同, 因此, 通常用已知纯样品进行对照, 若在未知样品中有此化合物, 当相邻物质的保留值比较接近时, 准确地确定保留值有困难, 那么可以加入某已知纯样品于未知混合物中, 假如未知样品中某组分的峰显著增加, 则表示这未知组分为此化合物。

二、柱色谱法

二十世纪初, 人们就开始应用柱色谱法来分离复杂的有机物。在分离较大量的有机物质时, 柱色谱法在目前仍是有效的方法。

柱色谱法涉及到被分离的物质在液相和固相之间的分配, 因此可以把它看作是一种固-液吸附色谱法。固定相是固体, 液体样品通过固体时, 由于固体表面对液体中各组分的吸附能力不同而使各组分分离开。

柱色谱法是通过色谱柱(如图 2-29)来实现分离的, 色谱柱内装有固体吸附剂(固定相), 如氧化铝或硅胶。液体样品从柱顶加入, 在柱的顶部被吸附剂

吸附。然后，从柱顶部加入有机溶剂（作洗提剂），由于吸附剂对各组分的吸附能力不同，各组分以不同的速率下移，被吸附较弱的组分在流动相（洗提剂）里的百分数含量比被吸附较强的组分要高，以较快的速率向下移动，此过程与前述的气相色谱过程相似。

各组分随溶剂以不同的时间从色谱柱下端流出，用容器分别收集之。如各组分为有色物质，则可以直接观察到不同颜色谱带，如为无色物质，则不能直接观察到谱带。有时一些物质在紫外光照射下能发出荧光，则可用紫外光照射。有时则可分段收集一定体积的洗提液，再分别鉴定。

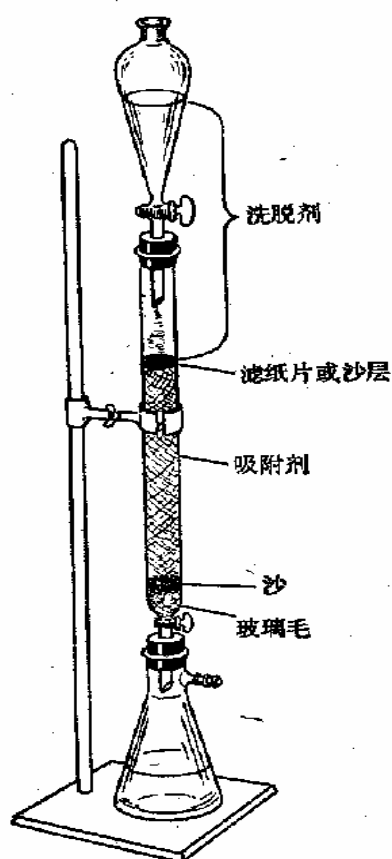


图 2-29 柱色谱

1. 吸附剂

选择吸附剂时，需考虑到以下几点：它不溶于所使用的溶剂；与要分离的物质不起化学反应，也不起催化作用等；具有一定的组成；一般要求是无色的；颗粒大小均匀。颗粒越小，则混合物的分离程度越好，但溶剂流经柱子的速度也就越慢，因此要根据具体情况选择吸附剂。

最广泛使用的吸附剂是活性氧化铝，非极性的一些物质通过氧化铝的速率较极性物质为快。有一些物质由于被吸附剂牢牢吸附，将不能通过。活性氧化铝不溶解于水，也不溶于有机溶剂，含水的与无水的物质都可使用这种吸附剂。

吸附剂的吸附能力不仅取决于吸附剂本身，也取决于在色谱分离中所用的溶剂，因此，对不同物质，吸附剂按其相对的吸附能力可粗略分类如下：

- (1) 强吸附剂：低水含量的氧化铝，活性炭。
- (2) 中等吸附剂：碳酸钙，磷酸钙，氧化镁。
- (3) 弱吸附剂：蔗糖，淀粉，滑石。

2. 溶剂

上面已讲过，吸附剂的吸附能力大小取决于溶剂和吸附剂的性质。一般来说，非极性的一些化合物，用非极性溶剂。通常先把非极性溶剂的混合物放在柱顶，然后用稍极性溶剂使谱带显色，再用更大极性溶剂洗提被吸附的物质。例如：某一个柱色谱分离中，将混合物放到柱顶，以石油醚作溶剂，用苯使谱带

显色。再用乙醇洗提不同谱带。当然，也可以用混合溶剂，如石油醚-苯、苯-乙醇等洗提。普通溶剂的极性增加顺序大致如下：石油醚、四氯化碳、环己烷、二硫化碳、乙醚、丙酮、有机酸酯、醇、水、吡啶、有机酸。

3. 仪器设备及吸附剂的装入方法

色谱柱的尺寸范围，可根据处理量来决定，柱子的长径比例很重要，一般长径之比为 10 比 1 就比较满意。

为了得到满意的结果，在柱子中吸附剂必须装均匀，空气必须严格排除，一般有两种装填吸附剂的方法。(1) 湿法：用溶剂和少量吸附剂充填柱子，装填到合适的高度。在闭填之前，应将玻璃棉和砂子用溶剂润湿，否则柱子里会有空气气泡。此外，还可以预先将溶剂和吸附剂调好，倒入柱子里，使它慢慢沉落，如果柱子底部有旋塞，这时可以打开旋塞。溶剂慢慢流过柱子，使吸附剂装填均匀。也可以用铅笔或其他木棒敲打，使吸附剂沿管壁沉落。(2) 干法：加入足够装填 1-2 厘米高的吸附剂，用一个带有塞子的玻璃棒做通条来压紧，然后再加另一部分吸附剂，一直到达足够的高度。更简单的方法是加入少量吸附剂之后，在实验桌上敲打管子底部。重要的是吸附剂的顶部应是水平的。加一小片滤纸来保护这个水平面。

4. 操作步骤

取一根玻璃柱子（或用滴定管代替），把玻璃棉装到管的底部，在玻璃棉上覆盖约 5 毫米砂子，然后再按上法装入吸附剂，再加一层约 5 毫米砂子。不断敲打，使砂子上层成水平面，在砂子上面放一片滤纸，其直径应与管子内径相当。用 95%乙醇洗柱子，如果速度很慢，可以抽吸，使其流速大约为 1 滴/4 秒，连续不断地加乙醇，使柱顶不变干。如果速度适宜，当在砂层顶部有一毫米高一层溶剂时，把要分离的物质加入，然后用溶剂洗提。

三、纸色谱法

纸色谱法是色谱法的一种。在这里，滤纸可视作惰性载体，吸附在滤纸上的水或其他溶剂作固定相，而有机溶剂（展开剂）作流动相。分析样品内的各组分，由于它们在两相中的分配系数不同而可达到分离的目的。纸色谱法属于液-液分配色谱法。由于纸色谱法所需的样品量少，仪器设备简单，操作简便，故广泛用于有机化合物的分离和鉴定，特别是适用于分子量高和沸点高的化合物的分离和鉴定，其操作步骤为：

1. 滤纸的准备：纸色谱法所用的滤纸要求质量均一、平整、有一定机械强度、展开速度合适。可采用国产层析纸或中速滤纸，也可用质量较好的普通滤纸按一定规格剪成纸条备用。
2. 展开剂：根据被分离物质的不同，选用合适的展开剂。所选用的展开剂应对

被分离物质有一定的溶解度，溶解度太大，被分离物质会随着展开剂跑到前沿；太小，则会留在原点附近，使分离效果不好。选择展开剂的原则大致如下：

- (1) 对能溶于水的物质，以吸附在滤纸上的水作固定相，以与水能混合的有机溶剂（如醇类）作展开剂。
- (2) 对难溶于水的极性物质，以非水极性溶剂（如甲酰胺、二甲基甲酰胺等）作固定相，以不能与固定相混合的非极性溶剂（如环己烷、苯、四氯化碳、氯仿等）作展开剂。
- (3) 对不溶于水的极性物质，以非极性溶剂（如液体石蜡、 α -溴萘等）作固定相，以极性溶剂（如水、含水的乙醇、含水的酸等）作展开剂。

上述原则可供参考，要选择合适的展开剂，一方面需要查阅有关资料，另一方面还需要通过实验。

3. 点样：取少量试样，用水或易挥发的有机溶剂（如乙醇、丙酮等）将它完全溶解，配制成浓度约为 1% 的溶液。用毛细管吸取少量试样溶液，在滤纸上距一端约 2~3 厘米处点样，控制点样直径在 0.3~0.5 厘米。然后将其晾干或在红外灯下烘干。用铅笔在滤纸边上作记号，标明点样位置。
4. 展开：于层析槽中注入展开剂。将晾干的已点样的滤纸悬挂在层析槽内，并使滤纸下端（有试样斑点这一端）边缘放到展开剂液面下约 1 厘米处，但试样斑点位置必须在展开剂液面之上。将层析槽盖上（见图 2-30）。借毛细管的作用，展开剂沿着滤纸逐渐向上移动，滤纸上的试样斑点也随着展开剂的移动而逐渐向上移动。于是试样与固定相（如水）和流动相（如有机溶剂）不断接触。由于试样中各组分在两相中的分配系数不同，因此各组分随展开剂移动的速度也不同。分配系数大的组分在滤纸上滞留时间较长，向上移动速度较慢，分配系数小的组分在滤纸上滞留时间较短，向上移动速度较快。这样，随着展开剂的移动，试样各组分在两相中经过反复多次的分配而分离开。当展开剂升到一定高度，各组分明显分开时，将滤纸取出晾干。
5. 显色：有色物质展开后得到有各种颜色的斑点，不需显色。但对于无色物质，展开后还需根据该化合物的特性采用各种方法进行显色。例如：有的化合物在紫外光下产生荧光，则可利用紫外光照射来使化合物显色。酚类用三氯化铁的乙醇溶液喷雾显色，芳香伯胺类可用对二甲氨基苯甲醛喷雾显色等。
6. 纸色谱的鉴定：试样斑点经展开及显色（对无色物质）后，在滤纸上出现不同颜色及不同位置的斑点，每一斑点代表试样中的一个组分（如图 2-31）。用 R_f 值表示化合物的移动率：

$R_f = a/b$ 其中 a 为化合物移动距离； b 为溶剂移动距离。

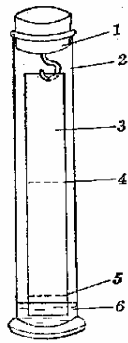


图 2-30 纸色谱的展开

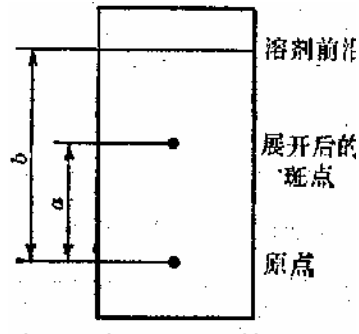


图 2-31 纸色谱的鉴定

R_f 值与化合物及展开剂的性质、温度和滤纸质量等因素有关。若展开剂、温度及滤纸等实验条件相同， R_f 值应是化合物的特性常数。但由于影响 R_f 值的因素很多，难于准确测定，故一般采取在相同实验条件下用标准试样作对比实验来进行化合物的鉴定。

四、薄层色谱

薄层色谱法是一种微量快速的分离方法。它具有灵敏、快速、准确等优点。薄层色谱法的原理和柱色谱法一样，它属于固-液吸附色谱的类型。分析样品内所含有的各组分由于在吸附剂（固定相）及作为展开剂的有机溶剂（流动相）中的分配系数不同而达到分离的目的。

在薄层色谱法中，固体吸附剂是以薄层（厚度约 0.25 毫米左右）均匀地涂在玻璃板上、硬质塑料板或金属板上，制成色谱板。

薄层板制备得好坏直接影响色谱的结果，薄层应尽量均匀，而且厚度(0.25~1 毫米)要固定，否则，在展开时溶剂前沿不齐，色谱结果也不易重复。

通常先将吸附剂调成糊状物：称取 3 克硅胶 G，加蒸馏水 6 毫升，立即调成糊状物，如采用 3 克氧化铝，则慢慢加蒸馏水 3 毫升。然后将调成的糊状物采用下面两种涂布方法制成薄层板。

- (1) 平铺法：可用自制涂布器（图 2-32）涂布。将洗净的几块玻璃板摆好在涂布器中间，上下两边各夹一块比前者厚 0.25 毫米的玻璃板，然后用边缘光滑的不锈钢尺自左至右将糊状物刮平。

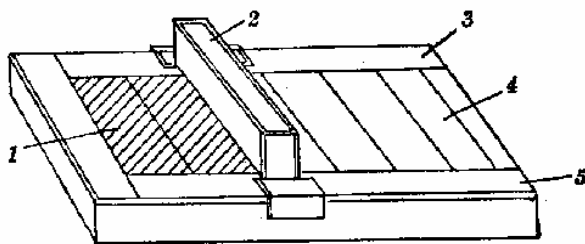


图 2-32 薄层涂布器

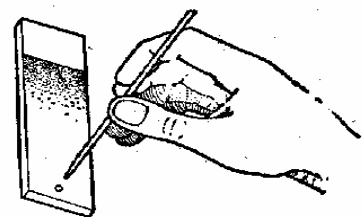


图 2-33 薄层色谱的点样

1-吸附剂薄层；2-涂布器；3-5-夹玻板；4-玻璃板

(2) 倾注法：将调好的糊状物倒在玻璃板上，用手摇晃，使其表面光滑均匀。

柱色谱法中采用的固体吸附剂可用于薄层色谱法，而最常用的是氧化铝和硅胶，其颗粒大小以 120~150 目为宜。柱色谱法中的各种溶剂的相对洗提能力也同样适用于薄层色谱。

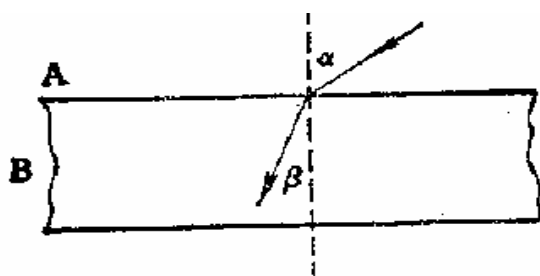
在操作上薄层色谱法和纸色谱法基本上一样。用毛细管吸取样品溶液（见图 2-33），最好不用水溶解，而用易挥发的有机溶剂溶解，以免影响吸附剂活性，在色层板的一端约 2 厘米处点样，晾干后放入层析槽中展开，点样处的位置必须在展开剂液面之上。待溶剂上升到一定高度或各组分已明显分开时，将色层板取出晾干即可。根据 R_f 值的不同对个组分进行鉴定。

薄层色谱法在灵敏度、快速、准确等方面优于纸色谱法。在显色方面，纸色谱法所用的显色剂都可由于薄层色谱法中，此外，薄层色谱法中还可使用一些腐蚀性的显色剂（如硫酸等），而在纸色谱法中却不能使用。但薄层色谱也有不足之出，如在操作上不如纸色谱简便，色层板不易保存等。

2-14 液体化合物折光率的测定

一般地说，光在两种不同介质中的传播速度是不同的。所以光线从一种介质进入另一种介质，当它的传播方向与两个介质的界面垂直时，则在界面处的传播方向发生改变，这种现象称为光的折射现象。根据折射定律，波长一定的单色光线，在确定的外界条件（如温度、压力等）下，从一种介质 A 进入另一种介质 B 时，入射角 α 和折射角 β （见下图）的正弦之比和这两个介质的折光率 N（介质 A 的）与 n（介质 B 的）成反比，即：

$$\sin\alpha/\sin\beta=n/N$$



若介质 A 是真空，则其 $N=1$ ，于是 $n=\sin\alpha/\sin\beta$ ，所以一个介质的折光率，就是光线从真空进入这个介质时的入射角和折射角的正弦之比，这种折光率称为该介质的绝对折光率。通常测定的折光率，都是以空气作为比较的标准。

折光率是有机化合物最重要的物理常数之一，它能精确而方便地测定出来。作为液体物质纯度的标准，它比沸点更为可靠。利用折光率，可鉴定未知化合物。如果一个化合物是纯的，那么就可以根据所测得的折光率排除考虑中的其他化合物，而识别出这个未知物来。

折光率也用于确定液体混合物的组成。在蒸馏两种或两种以上的液体混合物且当各组分的沸点彼此接近时，就可利用折光来确定组分的组成。因为当组分的结构相似且极性都小时，混合物的折光率和摩尔组成之间呈线性关系。例如，由 1 摩尔四氯化碳和 1 摩尔甲苯组成的混合物， n_D^{20} 为 1.4822 而纯甲苯和纯四氯化碳在同一温度下 n_D^{20} 分别为 1.4994 和 1.4651。所以，要分馏此混合物时，就可利用这一线性关系求得馏分的组成。

物质的折光率不但与它的结构和光线波长有关，而且也受温度、压力等因素的影响。所以折光率的表示须注明所用光线和测定时的温度，常用 n_D^T 表示。D 是以钠灯的 D 线（5893Å）作光源，T 是与折光率相对应的温度。例如 n_n^{20} 表示 20°C 时，该介质对钠灯的 D 线的折光率。由于通常大气压的变化，并不显著影响折光率。所以只在很精密的工作中，才考虑压力影响。

一般地说，当温度增高一度时，液体有机化合物的折光率就减小 $3.5 \times$

$10^{-4} \sim 5.5 \times 10^{-4}$ 。某些液体，特别是测定折光率的温度与其沸点相近时，其温度系数可达 7×10^{-4} 。在实际工作中，往往把某一温度下测定的折光率换算成另一温度下的折光率。为了便于计算，一般采用 4×10^{-4} 为温度变化常数。这个粗略计算，所得的数值可能略有误差，但却有参考价值。

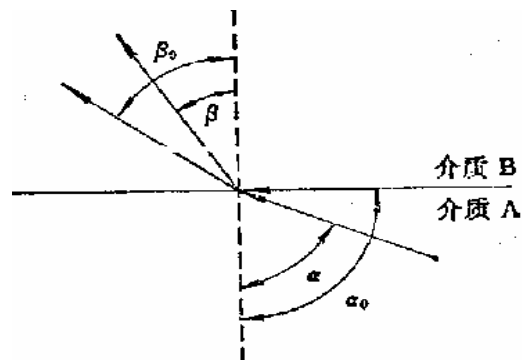


图 2-34 光的折射现象

测定液体折光率的仪器构成原理见图 2-34。当光由介质 A 进入介质 B，如果介质 A 对于介质 B 是疏物质，即 $n_A < n_B$ 时，则折射角 β 必小于入射角 α ，当入射角 α 为 90° 时， $\sin \alpha = 1$ ，这时折射角 β 达到最大值，称为临界角，用 β_0 表示。很明显，在一定波长与一定条件下， β_0 也是一个常数，它与折光率的关系是：

$$n = 1 / \sin \beta_0$$

可见通过测定临界角 β_0 就可以得到折光率。这就是通常所用阿贝 (Abbe) 折光仪的基本光学原理。阿贝折光仪的结构见图 2-35。

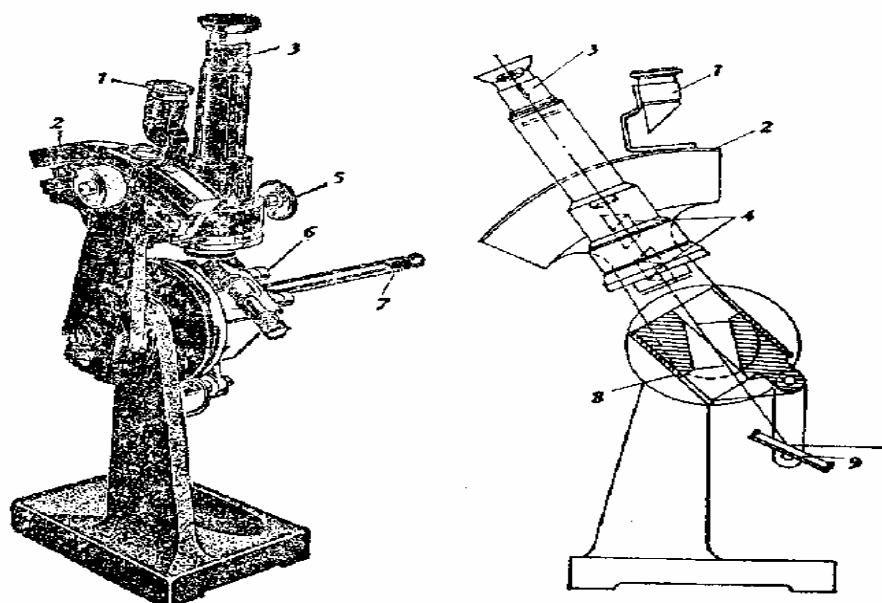


图 2-35 阿贝折光仪结构图

1-指针连放大镜；2-标尺；3-望远镜；4-消色散镜；5-消色散镜调节器；6-接恒温槽接口；7-温度计；8-直角棱镜；9-反射镜

为了测定 β_0 值，阿贝折光仪采用了“半明半暗”的方法，就是让单色光由 $0\sim 90^\circ$ 的所有角度从介质 A 射入介质 B，这时介质 B 中临界角以内整个区域均有光线通过，因而是明亮的；而临界角以外的全部区域没有光线通过，因而是暗的，明暗两区域界线十分清楚。如果在介质 B 的上方用一目镜观测，就可看见一个界线十分清楚的半明半暗的象。

介质不同，临界角也不同，目镜中明暗两区的界线位置也不一样。如果在目镜中刻上一“+”字交叉线，改变介质 B 与目镜的相对位置，使每次明暗两区的界线总是与“+”字交叉线的交点重合。通过测定其相对位置（角度），并经换算，便可得到折光率。而阿贝折光仪的标尺上所刻的读数即是换算后的折光率，故可直接读出。同时阿贝折光仪有消色散装置，故可直接使用日光，其测得的数字与钠光线所测得的一样，这些都是阿贝折光仪的优点所在。

阿贝折光仪的使用方法：先使折光仪与恒温槽相连接，恒温后，分开直角棱镜，用丝绢或擦镜纸沾少量乙醇或丙酮轻轻擦洗上下镜面。待乙醇或丙酮挥发后，加一滴蒸馏水于下面镜面上，关闭棱镜，调节反光镜使镜内视场明亮，转动棱镜直到镜内观察到有界线出现或出现彩色光带；若出现彩色光带，则调节色散，使明暗界线清晰，再转动直角棱镜使界线恰巧通过“+”字的交点。记录读数与温度，重复两次测得纯水的平均折光率与纯水的标准（ n_D^{20} : 1.33299）比较，可求得折光仪的校正值，然后以同样方法测定待测液体样品的折光率。校正值一般很小，若数值太大时，整个仪器必须重新校正，使用折光仪应注意下列数点：

1. 阿贝折光仪的量程从 1.3000 至 1.7000，精密度为 ± 0.0001 ，测量时应注意保温套温度是否正确。如欲测准至 ± 0.0001 ，则温度应控制在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的范围内。

表 2-6 不同温度下纯水与乙醇的折光率

温度 $^\circ\text{C}$	水的折光 n_D	乙醇(99.8%)折光率 n_D	温度 $^\circ\text{C}$	水的折光 n_D	乙醇(99.8%)折光率 n_D
14	1.33348		26	1.33241	1.35803
16	1.33333	1.36210	28	1.33219	1.35721
18	1.33317	1.36129	30	1.33192	1.35639
20	1.33299	1.36048	32	1.33164	1.35557
22	1.33281	1.35967	34	1.33136	1.35474
24	1.33262	1.35885			

2. 仪器在使用或贮藏时，均不应曝于日光中，不用时应用黑布罩住。
3. 折光仪的棱镜必须注意保护，不能在镜上造成刻痕。滴加液体时，滴管的末端切不可触及棱镜。
4. 在每次滴加样品前应洗净镜面，在使用完毕后，也应用丙酮或 95%乙醇洗净镜面，待凉干后再闭上棱镜。
5. 对棱镜玻璃、保温套金属及其间的胶合剂有腐蚀或溶解作用的液体，均应避免使用。
6. 最后还应当指出，阿贝折光仪不能在较高温度下使用，对于易挥发或易吸水样品测量有些困难，M 另外对样品的纯度要求也较高。

此外，鉴定从天然产物分离和由合成得到的有机化合物并确定其结构，是有机化学工作者面临的一项重要任务。在 50 年代以前，在有机化学发展的漫长道路上，人们一直借助化学实验的方法来了解有机化合物结构方面的某些信息。这种经典的方法具有样品和试剂的消耗量大、步骤多和周期长等缺点，鉴定一个化合物往往非常困难，有的甚至需要长达几十年的时间。随着现代测试技术的进步，近几十年发展起来的波谱方法已成为非常重要的研究有机化合物结构的手段。目前，在众多的物理方法中，紫外光谱（简称 UV）、红外光谱（简称 IR）、核磁共振（简称 NMR）和质谱（简称 MS）等已广泛应用于有机化学中。但本书不介绍有关的知识，请参阅相关的书籍。

附录三 有机化学实验

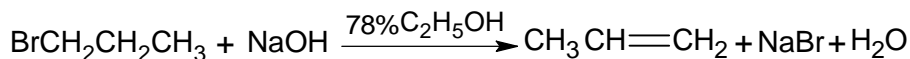
3-1 有机合成基本知识

3-1-1 烯烃的制备

烯烃是重要的有机化工原料。石油裂解是工业上制备烯烃的主要方法，有时也利用醇在氧化铝等催化剂存在下，进行高温脱水来制取。实验室中主要由醇的脱水及卤代烃的脱卤化氢来制备，常用的脱水剂主要有：硫酸、磷酸、无水氯化锌等。

醇的脱水作用随它们的结构而有所不同。一般情况下，脱水的速度是：叔醇 > 仲醇 > 伯醇。由于高浓度的硫酸还会导致烯烃的聚合和分子间的脱水，以及碳骨架的重排。故醇的脱水反应中，主要副产物是烯烃的聚合物和醚。

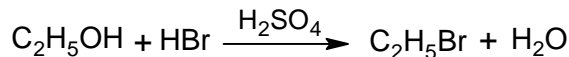
除了醇的脱水外，用卤代烃与碱的醇溶液作用脱去卤化氢，也是制备烯烃的一种方法。例如：



3-1-2 卤代烃的制备

卤代烃是一类重要的有机合成中间体，卤代烃根据烃基的结构不同，可分为卤代烷，卤代烯和卤代芳烃等。通过卤代烃的取代反应，能制备多种有用的化合物，如腈、胺、醚等。在无水乙醚中，卤代烃和镁作用生成格氏试剂（Grignard Reagent） RMgX ，后者与羰基化合物如醛、酮及二氧化碳等作用，可制取醇和羧酸。

制备卤代烷的原料，最常用的是结构上相对应的醇。由于合成和使用上的方便，一般实验室中最常用的卤代烷是溴代烷。它的主要合成方法是由醇和氢溴酸（47%）作用，使醇中的羟基被溴原子所取代。



为了加速反应和提高产率，操作时常常加入浓硫酸作催化剂，或采用浓硫酸和溴化钠或溴化钾作为溴代试剂。

由于硫酸的存在会使醇脱水成烯或醚，故应控制好反应条件，减少副反应的发生。用以上方法从叔醇制取叔溴代烷时更易产生烯烃；但叔醇与氢卤酸的反应较易进行，故制取叔溴代烷时，只需用 47% 的氢溴酸即可，而不必再加硫酸进行催化。为除去反应后多余的原料（醇）及副产物（烯及醚），可用硫酸来洗涤。

氯代烷可通过醇和氯化亚砷（ SO_2Cl ）或浓盐酸在氯化锌存在下来制取。碘代烷可通过醇和三碘化磷或在红磷存在下和碘作用而制得。

卤代芳烃的制法与卤代烷不同。一般是用卤素（氯或溴）在铁粉或三卤化铁催化下与芳香族化合物作用，通过芳香族的亲电取代反应将卤原子引入苯环。实际上这个芳环卤代反应的真正催化剂是三卤化铁。铁粉先和卤素作用生成三卤化铁，然后再起催化作用。由于三卤化铁很易水解而失效，所以反应时所用仪器和试剂都应该是无水和干燥的。

通常芳环上连有碘原子或氟原子的卤代芳烃都是通过重氮盐来制备的。

3-1-3 醇的制备

醇在有机化学上应用极广，不但可用作溶剂，而且易于转变成卤代烷、烯、醚、醛、酮、羧酸等化合物，所以它是一类重要的有机化工原料。工业上，醇主要是利用水煤气合成，淀粉发酵，羧酸酯或脂肪的高压氢化以及石油裂解气中烯烃部分的加水催化和烷烃部分卤化后水解等方法来制取。实验室中结构复杂的醇主要是由 Grignard 反应来制备。

卤代烷在无水乙醚中和金属镁作用后生成的烷基卤化镁 RMgX 称为 Grignard 试剂。



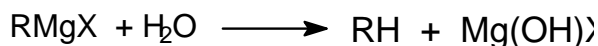
Grignard 试剂实际上是下列结构的平衡：



芳香族氯化物和氯乙烯类型的化合物，在上述乙醚为溶剂的条件下，不生成 Grignard 试剂。但若该用碱性比乙醚稍强、沸点较高的四氢呋喃（66℃）作溶剂，则它们也能生成 Grignard 试剂，且操作时比较安全。

Grignard 试剂能与环氧乙烷、醛、酮、羧酸酯等化合物进行加成，将此加成物进行水解，便可分别得到伯、仲、叔醇。

Grignard 反应必须在无水和无氧条件下进行。因为微量水分的存在，不但会阻碍卤代烷与镁之间的反应；同时会破坏 Grignard 试剂而影响产率。Grignard 试剂遇水后按下式分解：



Grignard 试剂遇氧后，发生如下反应：



因此，反应时最好用氮气赶走反应瓶中的空气。用乙醚做溶剂时，由于乙醚的挥发性大，也可借此赶走反应瓶中空气。此外，其它有活性氢的化合物也会

使 Grignard 试剂分解，所以也应设法除去。

在 Grignard 反应进行的过程中，有热量放出，因而滴加速度不宜太快。必要时反应瓶需用冷水冷却。在制备 Grignard 试剂时，必须先加入少量的卤代烷和镁作用，待反应引发后，再将其余的卤代烷逐滴加入。调节滴加速度使乙醚保持微沸为宜。对于活性较差的卤代烷或反应不易发生时，可采取加热或加入少量碘粒来引发反应。

Grignard 试剂与醛、酮等形成的加成产物，在酸性条件下进行水解，一般常用稀盐酸或稀硫酸以使产生的碱式卤化镁转变为易溶于水的镁盐，便于乙醚溶液和水溶液的分层。由于水解时放热，故要在冷却下进行。对于遇酸极易脱水的醇，最好用氯化铵溶液进行水解。

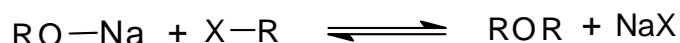
3-1-4 醚的制备

大多数有机化合物在醚中都有良好的溶解度，有些反应（如 Grignard 反应）也必须在醚中进行，因此醚是有机合成中常用的溶剂。

醚的制法主要有两种，一种是醇的脱水：



另一种是醇（酚）钠与卤代烃作用：



前一种方法是由醇制取单纯醚的方法，所用的催化剂可以是硫酸、磷酸以及氧化铝等。醇和酸的作用随温度的不同，生成不同的产物。在 100℃ 时反应，产物是硫酸氢乙酯；在 140℃ 时是乙醚；在大于 160℃ 时是乙烯。因此，由醇脱水制醚时，必须严格控制好反应温度。同时，该反应是可逆的，故可采用蒸出产物（水或醚）的方法，使反应向生成醚的方向进行。

醇（酚）钠和卤代烃的作用，主要是合成不对称醚的方法。特别是在制备芳基烷基醚时产率较高。

3-1-5 酮的制备

酮是一类重要的化工原料。根据分子结构不同，酮可分为脂肪酮和芳香酮。仲醇的氧化和脱氢是制备脂肪酮的主要方法，工业上大多用催化氧化或催化脱氢法，及用相应的醇在较高的温度（250-350℃）和有银、铜、铜-铬合金等金属催化的情况下来制取。实验室一般都用试剂氧化，酸性重铬酸钠（钾）是最常用的氧化剂之一。此外，Grignard 试剂和腈、酯的加成反应，乙酰乙酯合成法等也是

实验室制备酮的常用方法。

芳香酮的制备通常利用 Friedel-Crafts 反应。所谓 Friedel-Crafts 反应是指芳香烃在无水三氯化铝等催化剂存在下，与卤代烷、酰氯、或酸酐作用，在苯环上发生亲电取代反应引入烷基或酰基的反应。前者称为烷基化反应，后者称为酰基化反应。

Friedel-Crafts 烷基化反应的试剂除卤代烷外，亦可以用醇或烯。使用的催化剂除常用的三氯化铝外，还有无水氯化锌、氯化锡、三氟化硼、氟化氢、硫酸等。若用三氟化硼作催化剂时，只能使醇和烯进行烷基化反应，卤代烷则不行。

由于烷基化反应时常产生基团重排或多元取代的副反应，所以在实验室制备中不常用。然而用 Friedel-Crafts 反应进行酰基化时，反应可停止在一酰基化阶段，故可用来制取芳香酮。

烷基化和酰基化反应对于三氯化铝的用量有所不同。烷基化时三氯化铝的用量是催化量，但在酰基化时因有一部分三氯化铝与酰氯或芳酮生成络合物，所以每 1 摩的酰氯，需用多于 1 摩的三氯化铝。

当用酸酐作酰基化试剂时，因为有一部分三氯化铝与酸酐作用，所以三氯化铝的用量要更多，一般需要 2 摩的三氯化铝，在实际操作中尚需过量 10~20%。

由于三氯化铝遇水或潮气会分解失效，故在操作时必须注意，且反应中所用仪器和试剂都应是干燥和无水的。

Friedel-Crafts 反应是一放热反应，但它有一个诱导期，所以操作时要注意温度的变化。反应一般都在溶剂中进行，常用的溶剂有作为反应原料的芳烃或二硫化碳、硝基苯等。

3-1-6 羧酸的制备

制备羧酸最常用的方法是氧化法，可以将烯烃、醇、醛等的氧化来制取羧酸。芳香烃的苯环比较稳定较难氧化，而苯环上含有 α -氢的烷基则不论长短，用强氧化剂氧化时，最后都变成羧基，这是通常制备芳香族羧酸的方法。

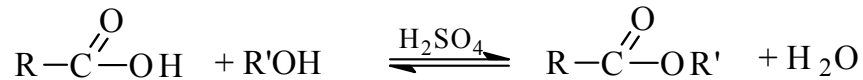
氧化时所用的氧化剂有硝酸、重铬酸钠（钾）-硫酸、高锰酸钾、过氧化氢及过氧乙酸等。或用催化氧化的方法，即在催化剂存在下，通空气进行氧化。

由于硫酸是酯化反应的催化剂，故当用重铬酸钠-硫酸氧化醇类化合物成羧酸时，往往会有酯生成。用高锰酸钾进行氧化时，根据需要可以在中性、酸性或碱性介质中进行。催化氧化法，是在催化剂存在下，用空气作氧化剂，因此，不仅成本低廉，而且可大规模连续进行，适用于现代化工业生产。

此外，羧酸还可以通过腈的水解、Grignard 试剂和二氧化碳作用或甲基酮的卤仿反应等来制取。

3-1-7 羧酸酯的制备

羧酸酯一般都是由羧酸和醇在少量浓硫酸催化下作用制得：



这里的浓硫酸是催化剂，它能促使上述可逆反应较快的达到平衡。除了浓硫酸外，还可采用干燥的氯化氢、有机强酸或阳离子交换树脂等进行催化。

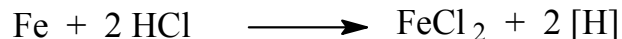
在制备甲酸酯时，由于甲酸本身是一个强酸，所以不需要用硫酸等其它催化剂。因为羧酸酯很容易水解成羧酸和醇，因此在平衡时一般只有 2/3 的酸和醇转变为酯。为了获得较高产率的酯，通常都用增加酸或醇的用量及不断地移去产物酯或水的方法来进行酯化反应。至于使用过量酸还是过量醇，则取决于原料来源的难易和操作是否方便等因素。例如制备乙酸乙酯时，是使用过量的乙醇与乙酸作用，因为乙醇比较便宜；再制备乙酸正丁酯时，则用过量乙酸与正丁醇反应，因为乙酸比正丁醇更易得到。

除去酯化反应中的产物酯和水，一般都是借形成低沸点共沸物来进行。例如制备苯甲酸乙酯时，由于酯的沸点较高（213℃），很难蒸出，所以采用加入苯的方法，使苯、乙醇和水组成一个三元共沸物（沸点 64.6℃），以除去反应中生成的水，使产率提高。

3-1-8 芳香胺及其衍生物

芳香族硝基化合物在酸性介质中还原，可以制得芳香族伯胺 ArNH_2 。常用的还原剂有：铁-盐酸、铁-醋酸、锡-盐酸、氯化亚锡-盐酸等。其中尤以铁-盐酸为最常用，因为成本低，但需要较长的反应时间，且残渣铁泥也难以处理。

在用铁和盐酸还原硝基苯制备苯胺时，盐酸的用量仅为理论量的 1/40。这是因为除产生初生态氢外，主要由生成的氯化亚铁来还原。



还原用的盐酸也可以用弱碱盐酸盐来代替，例如在还原对硝基甲苯时，就可采用氯化铵溶液来提供盐酸。此外，利用催化加氢的方法，也可以使硝基化合物还原成伯胺。

芳香族伯胺与相应的脂肪胺一样，能起许多反应，在有机合成中有时为了保护氨基常用到它的乙酰化反应。例如在制备对氨基苯磺酰胺（一种最简单的磺胺药，俗称 SN 或“苯磺酰胺”）时，应先将苯胺乙酰化，然后再氯磺化和氨解，最后在酸性介质中水解除去乙酰基。乙酰化的试剂很多，有乙酸、乙酰氯和乙酸酐等。

3-1-9 重氮盐的制备及其反应

芳香族伯胺在酸性介质中和亚硝酸钠作用生成重氮盐的反应叫做重氮化反应。



这个反应是芳香族伯胺所特有的，生成的化合物（ ArN_2X ）称为重氮盐。它是制取芳香族卤代物、酚、芳腈及偶氮染料的中间体，无论在工业上或是实验室中都具有很重要的价值。

重氮盐的制法通常是把 1 摩尔的胺溶于 2.5~3 摩尔的盐酸水溶液中，把溶液冷至 0~5℃，然后加入亚硝酸钠溶液，直至反应液用淀粉碘化钾检测时变兰为止。由于大多数重氮盐很不稳定，温度高时容易分解，所以必须严格控制反应温度。同时，重氮盐也不宜长期保存，制好后最好立即使用，而且通常都不把它分离出来，而是直接用于下一步合成。

酸的用量比理论量多 0.5~1 摩尔，过量的酸是为了维持溶液一定的酸度，防止重氮盐和未起反应的胺进行偶联。

重氮盐具有很强的化学活性，若以适当的试剂处理，重氮基可以被-H、-OH、-F、-Cl、-I、-CN、-NO₂、-SH 及一些金属基团取代，因此广泛应用于芳香族化合物的合成中。重氮盐的盐酸溶液，在卤化亚铜的作用下，重氮基被卤素取代，这个反应称为 Sandmeyer 反应，这是在芳环上引入卤素或氰基的一个很重要的方法。Sandmeyer 反应的关键在于相应的重氮盐与卤化亚铜能否形成良好的复合物。实验中重氮盐与氯化亚铜以等摩尔混合。由于卤化亚铜在空气中易被氧化，所以氯化亚铜以新鲜制备为宜。

重氮盐的另一类重要反应是与芳香族叔胺或酚起偶联反应，生成偶氮染料。偶联反应一般尽可能用浓的水溶液。介质的酸碱性对反应的影响颇大，酚类的偶联反应，宜在中性或弱碱性中进行，有时也可在弱酸性中进行（pH=5~9）；胺类的偶联反应，宜在中性或弱酸性中进行（pH=3.5~7）。并根据偶联的难易程度及重氮盐的稳定性而保持一定的温度。

附录四 其它

I、有机实验常用仪器使用方法介绍

1. 搅拌器

搅拌器有电动搅拌器和磁力搅拌器两种。电动搅拌器可调速，但不能加热。磁力搅拌器具有搅拌、加热、控温和定时的特点。这两种搅拌器都用作合成实验用。

2. 循环水式多用真空泵

循环水式多用真空泵是以循环水为工作流体的喷射泵，主要利用射流技术产生负压的原理设计的一种新型真空泵。主要作用是用于合成实验中减压抽滤用，可同时抽滤三人/次。

3. 旋转式蒸发器

旋转式蒸发器是同时利用旋转、加热、抽气，将溶剂快速蒸发掉，用于处理含有大量溶剂的浓缩、回收。操作方法：

(1) 分批加料操作

- (a) 从蒸发管上取下蒸发烧瓶，注入蒸发液，确保液体不超过烧瓶体积的一半。
- (b) 加料旋塞置于关闭状态。
- (c) 在冷凝管的盘管中通入冷却水，并保证循环流动（可为自来水，也可为冰水）。
- (d) 将接受瓶直接置于冰水浴或干冰容器中。
- (e) 接通电源，将速度调节适应最佳蒸发条件。
- (f) 操作升降机构，将蒸发烧瓶仔细降低到适应的水浴中。
- (g) 如果需要在低压下蒸发，抽真空嘴上套上真空橡皮管抽真空。

(2) 连续加料操作

除了加料旋塞通，并用料管接通另一盛料容器外，操作原理基本与分批操作相同。

4. 显微熔点测定仪

显微熔点测定仪的功能是测定晶体的熔点温度，主要作单晶或共晶等有机物的分析和鉴定，还可以作为液体清亮度的测定，在其偏振光或非偏振光下均能使用。使用方法如下：

- (a) 插电源，波段开关置于停止位置“】”上（如预热热台时，可将它置于“▲”上）。
- (b) 仪器使用前，应将热台预热除去潮气（此时需将物镜用棉纸包上，打开上隔热玻璃）。一般热台加热到 200℃时，潮气基本消除。然后将波段开关由

快速升温位置旋向停止位置“】”上，再将金属散热块置于热台中，以使热台迅速下降到所需温度并拿下物镜上的棉纸。

- (c) 将载玻片用稍沾有酒精和乙醚混合物的脱脂棉擦净，放入热台工作面上，并加微量结晶（0.1 毫克以下）。然后在被测结晶上再加盖玻璃片按压及转动，使盖物片紧贴载物片，接着用拨圈移动载物片，将被测结晶放置在加热台中央的小孔上，最后将上隔热玻璃盖在加热台的上台肩面上。
- (d) 转动反光镜并旋转手轮，以达到调节样品位置，使被观察结晶标本位于目镜视场上，以获得清晰的图象。
- (e) 如样品的熔点为已知，则在隔熔点 30~40℃时，将波段开关旋向测试位置“▲”上，由电位器来控制升温速度大约在 2~3℃/分钟。离熔点 10℃时，由电位器控制升温速度在 1℃/分钟以内（调节电位器时，电压表上相对指示值）。
- (f) 当被测样品熔成小滴液时，立即旋转波段开关，由测试位置“▲”旋向停止位置“】”，此时被测样品熔成较大的液滴，并同时温度计上读出此瞬间熔化温度值。
- (g) 当样品熔点为未知时，可先进行一次预测，步骤同上。
- (h) 测定完毕后，如还需要进行第二个样品测定，可将金属散热块置于热台上，以使热台温度迅速下降到所需温度，即可进行第二个样品测定。
- (i) 如需在偏振光下使用，可将起偏振光转入光路中。其它步骤同上。
- (j) 用完后，将止紧螺钉拧松，再将载热台降到最低位置。

5. 紫外分析仪

大多数有机物在紫外灯照射下，呈现出它特有的荧光现象。通常物质不同，呈现的荧光色泽也不同；同一物质，它产生的荧光强度也与它的浓度成正比。因此，某些物质的定性或定量分析，可不必经过复杂的化学方法，只要根据它荧光的色泽不同和荧光的强弱，可在紫外分析仪下精确地区别开来。紫外分析仪就是利用这个原理制成的，它主要的结构是用一支低压汞灯管，通过深紫色的滤色片把大部分可见光滤去，仅使紫外光通过，一般紫外光的波长为 3650Å（长波），利用这种波长的紫外光，可测定一般紫外光所不能测定的有机物。

使用方法：将仪器箱体向上翻，接上 220V 电源，开启电源开关，指示灯亮，灯管立即发光处于工作状态。此仪器因采用低压汞灯，不需加热，可随开随关。3650Å 紫外分析仪为半封闭式，部分箱体已起到遮蔽外来发光之作用。但如果观察时罩以黑布或在暗室操作，效果更佳。

6. 红外灯

由一红外灯泡连接调压器组成。可调节温度高低，主要用于烘烤固体有机物。

(根据有机物的熔点不同,可通过调压器调以适当的温度,最好在固体样品旁放一支温度计)。

II、常用有机试剂的纯化

1. 无水乙醚

沸点 34.51°C , 折光率 $n_D^{20}1.3526$; 比重 $d_4^{20}0.71378$ 。

普通乙醚中常含有一定量的水、乙醇及少量过氧化物等杂质,这对于要求以无水乙醚为溶剂的反应(如 Grignard 反应),不仅影响反应进行,而且易发生危险。试剂级的无水乙醚,往往也不符合要求,且价格较贵,故实验室中常需自行制备。

制备无水乙醚时,首先要检验和除去过氧化物。为此取少量乙醚与等体积的 2%KI 溶液,加入几滴稀盐酸一起振摇,若能使淀粉溶液呈紫色或蓝色,即表明有过氧化物存在。除去过氧化物可在分液漏斗中加入普通乙醚和相当于乙醚体积 1/5 的新配制硫酸亚铁溶液,剧烈振摇后分去水溶液。

然后,在 250mL 两口烧瓶中,加入 100mL 除去过氧化物的普通乙醚和几粒沸石,装上冷凝管。侧口上装一滴液漏斗,其中盛有 10mL 浓硫酸。通入冷凝水,将浓硫酸慢慢滴入乙醚中,由于脱水作用产生的热,乙醚会自行沸腾。加完后摇动反应物。

待乙醚止沸后,拆下冷凝管,改成蒸馏装置。收集乙醚的接受瓶支管上连一氯化钙干燥管,并用与氯化钙干燥管连接的橡皮管把乙醚蒸汽引入水槽。加入沸石后,用水浴加热蒸馏。蒸馏的速度不宜太快,以免乙醚蒸汽冷凝不下来而逸散室内。当收集到约 70mL 乙醚,且蒸馏的速度明显放慢时,即可停止蒸馏。瓶内所剩残液,倒入指定回收瓶中,切不可将水加入残液中!

将蒸馏收集的乙醚倒入干燥的锥形瓶中,用压钠机直接压入 1.0g 钠丝,然后接一氯化钙干燥管,以防止潮气侵入和使产生的气体逸出。放置 24 小时以上,若不再有气泡逸出,且钠丝表面较好,则可储放备用。若放置后,金属钠表面已全部发生作用,需重新压入少量钠丝,放置至无气泡产生。这种乙醚符合一般无水要求,可用于 Grignard 反应。

2. 甲醇

沸点 64.96°C ; 折光率 $n_D^{20}1.3288$; 比重 $d_4^{20}0.7914$ 。

通常所用的甲醇,系由合成而来,含水量不超过 0.5~1%。由于甲醇和水不能形成共沸点的混合物,为此可借高效的精馏柱将少量水除去。精制甲醇含有 0.02%的丙酮和 0.1%的水,一般已可应用。如要制得无水甲醇,可用镁的方法。甲醇有毒,处理时应避免吸入其蒸气。

3. 无水无噻吩苯

沸点 80.1°C ；折光率 $n_D^{20}1.5011$ ；比重 $d_4^{20}0.87865$ 。

普通苯含有少量的水（可达 0.02%），由煤焦油加工得来的苯还含有少量噻吩（沸点 84°C ），不能用分馏或分步结晶等方法分离除去。为制得无水、无噻吩的苯可采用下列方法：

在分液漏斗内将普通苯及相当苯体积 15% 的浓硫酸一起摇荡，摇荡后将混合物静置，弃去底层酸液，再加入新的浓硫酸，这样重复操作直至酸层呈现无色或淡黄色，且检验无噻吩为止。分去酸层，苯层依次用水、10% 碳酸钠溶液、水洗涤，用氯化钙干燥，蒸馏，收集 80°C 的馏分。若要高度干燥可加入钠丝（见“无水乙醚”）进一步去水。

噻吩的检验：取 5 滴苯于小试管中，加入 5 滴浓硫酸溶液，振荡片刻。如呈墨绿色或蓝色，表示有噻吩存在。

4. 丙酮

沸点 56.2°C ；折光率 $n_D^{20}1.3588$ ；比重 $d_4^{20}0.7899$ 。

普通丙酮中往往含有少量水及甲醇、乙醛等还原杂质，可用下列方法精制：

- (1) 于 1000 毫升丙酮中加入 5.0g 高锰酸钾回流，以除去还原性杂质，若高锰酸钾紫色很快消失，需再加入少量高锰酸钾继续回流，直至紫色不再消失为止。蒸出丙酮，用无水碳酸钾或无水硫酸钙干燥，过滤蒸馏收集 $55\sim 56.5^{\circ}\text{C}$ 的馏分。
- (2) 于 1000 毫升丙酮中加入 40 毫升 10% 硝酸银溶液 35 毫升 0.1N 氢氧化钠溶液，振荡 10 分钟，除去还原性杂质。过滤，滤液用无水硫酸钙干燥后，蒸馏收集 $55\sim 56.5$ 的馏分。

5. 乙酸乙酯

沸点 77.06°C ；折光率 $n_D^{20}1.3723$ ；比重 $d_4^{20}0.9003$ 。

乙酸乙酯沸点在 $76\sim 77^{\circ}\text{C}$ 部分的含量为 99%，已可应用。含量为 95~98%，含有少量水、乙醇及醋酸，可用下列方法精制：

于 1000 毫升乙酸乙酯中加入 100 毫升醋酸、10 滴浓硫酸，加热回流 4 小时，除去乙醇及水等杂质，然后进行分馏。馏液用 20~30g 无水碳酸钾振荡，再蒸馏。最后产物的沸点为 77°C ，纯度达 99.7%。

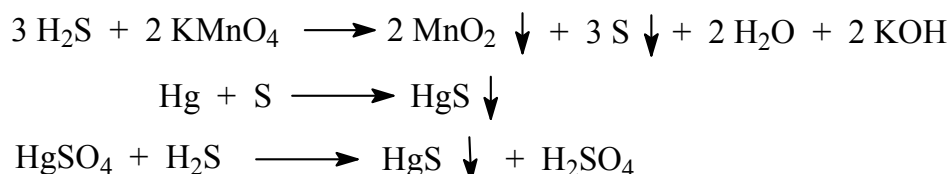
6. 二硫化碳

沸点 46.25°C ；折光率 $n_D^{20}1.6319$ ；比重 $d_4^{20}1.2632$ 。

二硫化碳是有毒的化合物（有使血液和神经组织中毒的作用）。又具有高度的挥发性和易燃性。所以在使用时必须注意，避免接触其蒸汽。一般有机合成实验对二硫化碳要求不高，在普通二硫化碳中加入少量磨碎的无水氯化钙，干燥数

小时，然后在水浴上（温度 55~65℃）蒸馏收集。

如需要制备较纯的二硫化碳，则需将试剂级的二硫化碳用 0.5%高锰酸钾水溶液洗三次，除去硫化氢，再用汞不断将它振荡除硫，最后用 2.5%硫酸汞溶液洗涤，除去所有恶臭（剩余的 H₂S），再经氯化钙干燥，蒸馏收集之。其纯化过程的反应式如下：



7. 氯仿

沸点 61.7℃； n_D^{20} 1.4459；比重 d_4^{20} 1.4832。

普通用的氯仿含有 1%的乙醇，这是为了防止氯仿分解为有毒的光气，作为稳定剂加进去的。为了除去乙醇，可以将氯仿用一半体积的水振荡数次，然后分出下层氯仿，用无水氯化钙干燥数小时后蒸馏。

另一种精制方法是将氯仿与小量浓硫酸一起振荡两三次。每 1000 毫升氯仿，用浓硫酸 50 毫升。分去酸层以后的氯仿用水洗涤，干燥，然后蒸馏。除去乙醇的无水氯仿应保存于棕色瓶子里，并且不要见光，以免分解。

8. 石油醚

石油醚为轻质石油产品，是低分子量烃类（主要是戊烷和己烷）的混合物。其沸程为 30~150℃，收集的温度区间一般为 30℃左右，如有 30~60℃、60~90℃、90~120℃等沸程规格的石油醚。石油醚中含有少量不饱和烃，沸点与烷烃相近，用蒸馏法无法分离，必要时可用浓硫酸洗涤两三次，再用 10%的硫酸加入高锰酸钾配成的饱和溶液洗涤，直至水层中的紫色不再消失为止。然后再用水洗，经无水氯化钙干燥后蒸馏。如要绝对干燥的石油醚则加入钠丝（见“无水乙醚”）。

9. 吡啶

沸点 115.5℃；折光率 n_D^{20} 1.5095； d_4^{20} 0.9819。

分析纯的吡啶含有少量水分，但已可供一般应用。如要制得无水吡啶，可与粒状氢氧化钾或氢氧化钠一同回流，然后隔绝潮气蒸出备用。干燥的吡啶吸水性很强，保存时应将容器口用石蜡封好。

10. N,N-二甲基甲酰胺

沸点 149~156℃；折光率 n_D^{20} 1.4305； d_4^{20} 0.9487。

N,N-二甲基甲酰胺含有少量水分。在常压蒸馏时有些分解，产生二甲胺与一氧化碳。若有酸或碱存在时，分解加快，所以在加入固体氢氧化钾或氢氧化钠在室温放置数小时后，即有部分分解。因此，最好用硫酸钙、硫酸镁、氧化钡、

硅胶或分子筛干燥，然后减压蒸馏、收集 76°C/36 毫米汞柱的馏分。如其中含水较多时，可加入十分之一体积的苯，在常压及 80°C 以下蒸去水和苯，然后用硫酸镁或氧化钡干燥，再进行减压蒸馏。

11. 四氢呋喃

沸点 67°C(64.5°C)；折光率 n_D^{20} 1.4050； d_4^{20} 0.8892。

四氢呋喃系具有乙醚气味的无色透明液体，市售的四氢呋喃常含有少量水分及过氧化物。如要制得无水四氢呋喃，可与氢化锂铝在隔绝潮气下回流(通常 1000 毫升约需 2~4 克氢化锂铝)除去其中的水和过氧化物，然后在常压下蒸馏，收集 66°C 的馏分。精制后的液体应在氮气中保存，如需较久放置，应加 0.025% 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚作抗氧化剂。处理四氢呋喃时，应先用小量进行试验，以确定只有少量水和过氧化物，作用不致过于猛烈时，方可进行。

四氢呋喃中的过氧化物可用酸化的碘化钾溶液来检验。如过氧化物很多，应以另行处理为宜。

III、常用元素原子量表及酸碱密度和百分组成表

附表 1 常用元素原子量表

元素名称	原子量	元素名称	原子量
银 Ag	107.868	碘 I	126.9045
铝 Al	26.98154	钾 K	39.098
溴 Br	79.904	镁 Mg	24.305
碳 C	12.011	锰 Mn	54.9380
钙 Ca	40.08	氮 N	14.0067
氯 Cl	35.453	钠 Na	22.9898
铬 Cr	51.996	氧 O	15.9994
铜 Cu	63.546	磷 P	30.97376
氟 F	18.99840	铅 Pb	207.2
铁 Fe	55.847	硫 S	32.06
氢 H	1.0079	锡 Sn	118.69
汞 Hg	200.59	锌 Zn	65.38

常用酸碱溶液密度及百分组成表

附表 2 盐酸

盐酸重量 百分数	密度 d_4^{20} (g/mL)	100 毫升水溶液 中含盐酸克数	盐酸重量 百分数	密度 d_4^{20} (g/mL)	100 毫升水溶液 中含盐酸克数
1	1.0032	1.003	22	1.1083	24.38
2	1.0082	2.006	24	1.1187	26.85
4	1.0181	4.007	26	1.1290	29.35
6	1.0279	6.167	28	1.1392	31.90
8	1.0376	8.301	30	1.1492	34.48
10	1.0474	10.47	32	1.1593	37.10
12	1.0574	12.69	34	1.1691	39.75
14	1.0675	14.95	36	1.1789	42.44
16	1.0776	17.24	38	1.1885	45.16
18	1.0878	19.58	40	1.1980	47.92
20	1.0980	21.96			

附表 3 硫酸

硫酸重量百 分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水 溶液中含硫 酸重量(克)	硫酸重量百 分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水 溶液中含硫 酸重量(克)
1	1.0051	1.005	65	1.5533	101.0
2	1.0181	2.024	70	1.6105	112.7
3	1.0184	3.055	75	1.6692	125.2
4	1.0250	4.100	80	1.7272	138.2
5	1.0317	5.159	85	1.7786	151.2
10	1.0661	10.66	90	1.8144	163.3
15	1.1020	16.53	91	1.8195	165.6
20	1.1394	22.79	92	1.8240	167.8
25	1.1783	29.46	93	1.8279	170.2
30	1.2185	36.56	94	1.8312	172.1
35	1.2599	44.10	95	1.8337	174.2
40	1.3028	52.11	96	1.8355	176.2
45	1.3476	60.64	97	1.8364	178.1
50	1.3951	69.76	98	1.8361	179.9
55	1.4553	79.49	99	1.8342	181.6
60	1.4983	89.90	100	1.8305	183.1

附表 4 硝酸

硝酸重量百 分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水 溶液中含硝 酸重量(克)	硝酸重量百 分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水 溶液中含硝 酸重量(克)
1	1.0036	1.004	65	1.3913	90.43
2	1.0091	2.018	70	1.4134	98.94
3	1.0146	3.044	75	1.4337	107.5
4	1.0201	4.080	80	1.4521	116.2
5	1.0256	5.128	85	1.4686	124.8
10	1.0543	10.54	90	1.4826	133.4
15	1.0842	16.26	91	1.4850	135.1

续前表:

硝酸重量百 分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水 溶液中含硝 酸重量(克)	硝酸重量百 分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水 溶液中含硝 酸重量(克)
20	1.1150	22.30	92	1.4873	136.8
25	1.1469	28.67	93	1.4892	138.5
30	1.1800	35.40	94	1.4912	140.2
35	1.2140	42.49	95	1.4932	141.9
40	1.2463	49.85	96	1.4952	143.5
45	1.2783	57.52	97	1.4974	145.2
50	1.3100	65.50	98	1.5008	147.1
55	1.3393	73.66	99	1.5056	149.1
60	1.3667	82.00	100	1.5129	151.3

附表 5 醋酸

醋酸重量 百分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水溶液 中含醋酸克数	醋酸重量 百分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/m})$	100 毫升水溶液 中含醋酸克数
1	0.9996	0.9996	65	1.0666	69.33
2	1.0012	2.002	70	1.0685	74.80
3	1.0025	3.008	75	1.0696	80.22
4	1.0040	4.016	80	1.0700	85.60
5	1.0055	5.028	85	1.0689	90.86
10	1.0125	10.13	90	1.0661	95.95
15	1.0195	15.29	91	1.0652	96.93
20	1.0263	20.53	92	1.0643	97.92
25	1.0326	25.82	93	1.0632	98.88
30	1.0384	31.15	94	1.0619	99.82
35	1.0438	36.53	95	1.0605	100.7
40	1.0488	41.95	96	1.0588	101.6
45	1.0534	47.40	97	1.0570	102.5
50	1.0575	52.88	98	1.0549	103.4
55	1.0611	58.36	99	1.0524	104.2
60	1.0642	63.85	100	1.0498	105.0

附表 6 发烟硫酸

游离 SO ₃ 重量百分数	密度 d ₄ ²⁰ (g/mL)	100 毫升中 游离 SO ₃ 重量(克)	游离 SO ₃ 重量百分数	密度 d ₄ ²⁰ (g/mL)	100 毫升中 游离 SO ₃ 重量(克)
1.54	1.860	2.8	10.07	1.900	19.1
2.66	1.865	5.0	10.56	1.905	20.1
4.28	1.870	8.0	11.43	1.910	21.8
5.44	1.875	10.2	13.33	1.915	25.5
6.42	1.880	12.1	15.95	1.920	30.6
7.29	1.885	13.7	18.67	1.925	35.9
8.16	1.890	15.4	21.34	1.930	41.2
9.43	1.895	17.7	25.65	1.935	49.6

附表 7 氢溴酸

氢溴酸重量百分数	密度 d ₄ ²⁰ (g/mL)	100 毫升水溶液 中含氢溴酸克数	氢溴酸重量百分数	密度 d ₄ ²⁰ (g/mL)	100 毫升水溶液 中含氢溴酸克数
10	1.0723	10.7	45	1.4446	65.0
20	1.1579	23.2	50	1.5173	75.8
30	1.2580	37.7	55	1.5953	87.7
35	1.3150	46.0	60	1.6787	100.7
40	1.3772	56.1	65	1.7675	114.9

附表 8 氢碘酸

氢碘酸重量百分数	密度 d ₄ ²⁰ (g/mL)	100 毫升水溶液 中含氢碘酸重量(克)	氢碘酸重量百分数	密度 d ₄ ²⁰ (g/mL)	100 毫升水溶液 中含氢碘酸重量(克)
20.77	1.1578	24.4	56.78	1.6998	96.9
31.77	1.2962	41.2	61.97	1.8218	112.8
42.7	1.4489	61.9			

附表 9 碳酸钠

碳酸钠重量百分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水溶液中含碳酸钠重量(克)	碳酸钠重量百分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水溶液中含碳酸钠重量(克)
1	1.0086	1.009	12	1.1244	13.49
2	1.0190	2.038	14	1.1463	16.05
4	1.0398	4.159	16	1.1682	18.50
6	1.0606	6.364	18	1.1905	21.33
8	1.0816	8.653	20	1.2132	24.26
10	1.1029	11.03			

附表 10 氢氧化钠

氢氧化钠重量百分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水溶液中含氢氧化钠重量(克)	氢氧化钠重量百分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水溶液中含氢氧化钠重量(克)
1	1.0095	1.010	26	1.2848	33.40
2	1.0207	2.041	28	1.3064	36.58
4	1.0428	4.171	30	1.3279	39.84
6	1.0648	6.389	32	1.3490	43.17
8	1.0869	8.695	34	1.3696	46.57
10	1.1089	11.09	36	1.3900	50.04
12	1.1309	13.57	38	1.4101	53.58
14	1.1530	16.14	40	1.4300	57.20
16	1.1751	18.80	42	1.4494	60.87
18	1.1972	21.55	44	1.4685	64.61
20	1.2191	24.38	46	1.4873	68.42
22	1.2411	27.30	48	1.5065	72.31
24	1.2629	30.31	50	1.5253	76.27

附表 11 氢氧化铵

氨的重量百分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水溶液中含氨的重量(克)	氨的重量百分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水溶液中含氨的重量(克)
1	0.9939	9.94	16	0.9362	149.8
2	0.9895	19.79	18	0.9295	167.3
4	0.9811	39.24	20	0.9229	184.6
6	0.9730	58.38	22	0.9164	201.6
8	0.9651	77.21	24	0.9101	218.4
10	0.9575	95.75	26	0.9040	235.0
12	0.9501	114.0	28	0.8980	215.4
14	0.9430	132.0	30	0.8920	267.6

附表 12 氢氧化钾

氢氧化钾重量百分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水溶液中含氢氧化钾重量(克)	氢氧化钾重量百分数	密度 $d_4^{20}(\text{g/mL})$	100 毫升水溶液中含氢氧化钾重量(克)
1	1.0083	1.008	28	1.2695	35.55
2	1.0175	2.035	30	1.2905	38.72
4	1.0359	4.144	32	1.3117	41.97
6	1.0544	6.326	34	1.3331	45.33
8	1.0730	8.548	36	1.3549	48.78
10	1.0918	10.92	38	1.3769	52.32
12	1.1108	13.33	40	1.3991	55.96
14	1.1229	15.82	42	1.4215	59.70
16	1.1493	19.70	44	1.4443	63.55
18	1.1688	21.04	46	1.4673	67.50
20	1.1884	23.77	48	1.4907	71.55
22	1.2083	26.58	50	1.5143	75.72
24	1.2285	29.48	52	1.5382	79.99
26	1.2489	32.47			

IV、水的蒸气压表 (0~100℃)

附表 13

℃	P 毫米汞柱	℃	P 毫米汞柱	℃	P 毫米汞柱	℃	P 毫米汞柱
0	4.579	15	12.788	30	31.824	85	433.6
1	4.926	16	13.634	31	33.695	90	525.76
2	5.294	17	14.530	32	35.663	91	546.05
3	5.685	18	15.477	33	37.729	92	566.99
4	6.101	19	16.477	34	39.898	93	588.60
5	6.543	20	17.535	35	42.175	94	610.90
6	7.013	21	18.650	40	55.324	95	633.90
7	7.513	22	19.827	45	71.88	96	657.62
8	8.045	23	21.068	50	92.51	97	682.07
9	8.609	24	22.377	55	118.04	98	707.27
10	9.209	25	23.756	60	149.38	99	733.24
11	9.844	26	25.209	65	187.54	100	760.00
12	10.518	27	26.739	70	233.7		
13	11.231	28	28.349	75	289.1		
14	11.987	29	30.043	80	355.1		

V、常用有机溶剂沸点、密度表

附表 14

名 称	沸点 (℃)	密度 d_4^{20}	名 称	沸点 (℃)	密度 d_4^{20}
甲醇	64.96	0.7914	苯	80.1	0.87865
乙醇	78.5	0.7893	甲苯	110.6	0.8669
乙醚	34.51	0.71378	二甲苯(o,m,p)	140	
丙酮	56.2	0.7899	氯仿	61.7	1.4832
乙酸	117.9	1.0492	四氯化碳	76.54	1.5940
乙酐	139.55	1.0820	二硫化碳	46.25	1.2632
乙酸乙酯	77.06	0.9003	硝基苯	210.8	1.2037
二氧六环	101.750	1.0337	正丁醇	117.25	0.8098

VI、部分共沸混合物组成表

附表 15 三元共沸混合物

第一组分		第二组分		第三组分		沸 点 ℃
名称	重量 %	名称	重量 %	名称	重量 %	
水	7.8	乙醇	9.0	乙酸乙酯	83.2	70.3
水	4.3	乙醇	9.7	四氯化碳	86.6	61.8
水	7.4	乙醇	18.5	苯	74.1	64.9
水	7	乙醇	17	环己烷	76	62.1
水	3.5	乙醇	4.0	氯仿	92.5	55.5
水	7.5	异丙醇	18.7	苯	73.8	66.5
水	0.81	二硫化碳	75.21	丙酮	23.98	35.04

附表 16 二元共沸混合物

混 合 物 的 组 分	760mmHg 时的沸点 °C		重 量 百 分 比(%)	
	单组分的沸点	共沸物的沸点	第一组分	第二组分
水*	100			
甲苯	110.8	84.1	19.6	81.4
苯	80.2	69.3	8.9	91.1
乙酸乙酯	77.1	70.4	8.2	91.8
正丁酸丁酯	125	90.2	26.7	73.3
异丁酸丁酯	117.2	87.5	19.5	80.5
苯甲酸乙酯	212.4	99.4	84.0	16.0
2-戊酮	102.25	82.9	13.5	86.5
乙醇	78.4	78.1	4.5	95.5
正丁醇	117.8	92.4	38	62
异丁醇	108.0	90.0	33.2	66.8
仲丁醇	99.5	88.5	32.1	67.9
叔丁醇	82.8	79.9	11.7	88.3
苄醇	205.2	99.9	91	9

续前表:

混 合 物 的 组 分	760mmHg 时的沸点 °C		重 量 百 分 比(%)	
	单组分的沸点	共沸物的沸点	第一组分	第二组分
烯丙醇	97.0	88.2	27.1	72.9
甲酸	100.8	107.3(最高)	22.5	77.5
硝酸	86.0	120.5(最高)	32	68
氢碘酸	34	127(最高)	43	57
氢溴酸	-67	127(最高)	52.5	47.5
氢氯酸	-84	110(最高)	79.76	20.24
乙醚	34.5	34.2	1.3	98.7
丁醛	75	68	6	94
三聚乙醛	115	91.4	30	70
<u>乙酸乙酯*</u>	77.1			
二硫化碳	46.3	46.1	7.3	92.7
<u>己烷*</u>	69			
苯	80.2	68.8	95	5
氯仿	61.2	60.0	28	72
<u>丙酮*</u>	56.5			
二硫化碳	46.3	39.2	34	66
异丙醚	69.0	54.2	61	39
氯仿	61.2	65.5	20	80
<u>四氯化碳*</u>	76.8			
乙酸乙酯	77.1	74.8	57	43
<u>环己烷*</u>	80.8			
苯	80.2	77.8	45	55

*: 有“—”符号者, 为第一组分。

VII、常用化学物质毒性和易燃性

附表 17 相对急性毒性标准^[1]

级别	LD ₅₀ (mg/kg) ^[2] 大鼠经口	LC ₅₀ (ppm)大鼠 吸入	LD ₅₀ 皮肤吸收 (mg/kg)(兔)	说明
0	5000 以上	10000 以上	2800 以上	无明显毒害
1	500-5,000	1000-10000	340-2,800	低毒
2	50-500	100-1000	43-340	中等毒害
3	1-50	10-100	5-43	高度毒害
4	1 以下	10 以下	5 以下	剧毒

[1] An identification system for occupationally Hazardous materials 17(1974)。

[2] LD₅₀ 为致死中量。指被试动物（大、小白鼠等）一次口服、注射或皮肤涂抹药剂 后产生急性中毒而有半数死亡所需该药剂的量。LD₁₀₀ 则为绝对致死量或致死量，即被试动物全部死亡所需最低药剂的量。两者单位都是 mg/kg。

附表 18 常见化学物质毒性和易燃性

化学物质	急性毒性 ^[1] (大鼠 LD ₅₀)	闪点(°C)	爆燃极限 %	MAK ^[2] (mg/m ³)	TLV ^[3] (mg/m ³)
臭氧				0.2	0.2
重氮甲烷	剧毒				0.4
氨	250(or,LD ₁₀₀)(猫)			50	18
烯丙醇	64(or)0.6(p.i.)	21	3~18	5	3
喹啉	460(or)				
异喹啉	350(or)				
萘		79	0.9~5.9	50	50
α和β-萘酚	150(or,LD ₁₀₀)(猫)				
氯	1(p.i.)			3	3
氯化汞	37(or)				
氯醋酸	76(or)				
氯仿	2180(or)			200	240
氯苯	2910(or)	29	1.3~7.1	230	350

续前表:

化学物质	急性毒性 ^[1] (大鼠 LD ₅₀)	闪点(°C)	爆燃极限 %	MAK ^[2] (mg/m ³)	TLV ^[3] (mg/m ³)
2-氯乙醇	95(or)0.1(p.i.)	60	4.9~15.9	16	16
氰化钾	10(or)0.2(p.i.)				
氰化氢	LCt ₅₀ 5000mg/m ³ , 分 钟(对人)			11	11
硝基苯	500(or)	35	7.3	5	5
硫酸二甲酯	440(or)	83		5	
硫酸二乙酯	800(or)				
硫化氢	1.5(p.i.LD ₁₀₀)			25	15
氯化氢	2-4(p.i.LD ₁₀₀)			10	7
溴化氢				17	10
溴				0.7	0.7
溴甲烷	20(p.i.LD ₁₀₀)			50	60
碘甲烷	101(腹腔)				28
醋酸	3300(or)	43	4~16	25	25
醋酸酐	1780(or)	54	3~10	20	20
醋酸丁酯		27	1.4~7.6	950	710
醋酸乙酯	5620(or)	-4.4	2.18~9	1400	1400
醋酸戊酯		25	1~7.5	1050	525
聚乙二醇	29000(or)				
聚丙二醇	2900(or)				
迭氮化钠	50(or,LD ₁₀₀)37.4 (小鼠,or)				

[1] or 为经口 (mg/kg), p.i. 为每次吸入 (数字表示 mg/m³ 空气), 无特别注明者所用实验动物皆为大鼠。

[2] MAK 为德国采用的车间空气中化学物质的最高容许浓度。

[3] TLV 为 1973 年美国采用的车间空气中化学物质的阈限值。

附录五 常用分析仪器及操作方法简介

一、光谱分析仪器

(一) 紫外可见分光光度计

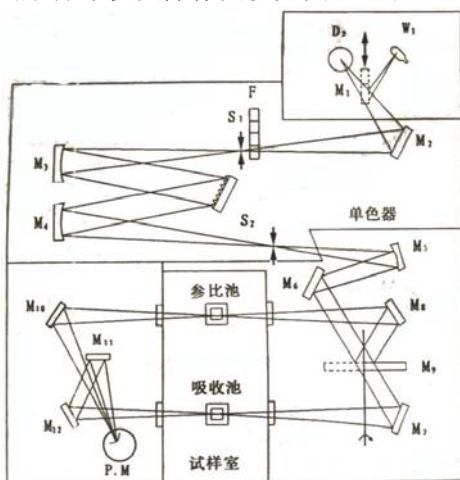
1. UV-240 型紫外—可见分光光度计

UV-240 型紫外—可见分光光度计由分光光度计和单片微处理机两大部件组成。这是双光束带有数字显示并配有单片微处理机控制的仪器，具有编制操作程序、数据处理和绘制光谱图等功能。波长范围 190~900nm。

(1) 工作原理

仪器的光学原理系统如附图 5-1 所示。

仪器的整机示意图、图形打印机及操作面板如图 1-2 和 1-3 所示。



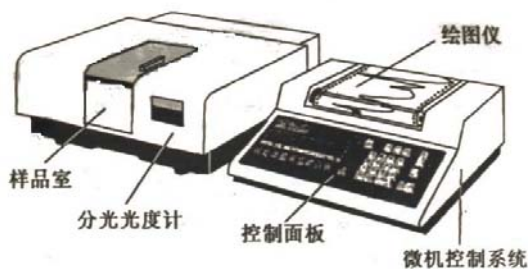
附图 5-1 UV-240 紫外可见分光光度计光路图

D_2 —氘灯 W_1 —钨灯 S_1 —进口狭缝 S_2 —出口狭缝
 M_1 — M_{12} —反射镜 F —除去杂散光滤光片 $P.M.$ —光电倍增管

(2) 仪器的使用方法

①开机：确认试样室中光路上无遮挡物时，打开电源开关，仪器自检，约 10min 后显示器上显示波长 700.0nm，即可进行测定。

②将两个空吸收池分别置于参比光路和试样光路，按 ABS 0
100%T 键进行校正。



附图 5-2 UV-240 型紫外可见分光光度计整机示意图

③参数设置

本机的操作由单片微处理机键盘操作控制。欲输入某参数或选择某工作方式，先按相应的功能键或参数键，显示器上即显示当前状态，承认当前状态 **ENTER** 键；若欲修改，**ENTER** 新的参数后按 键。

下面以重复扫描与单波长定点测量为例说明使用方法。

● 重复扫描：

- ① 将试剂液和参比溶液置于试样室中。
- ② 按照表 1-1 设置参数，仪器自动完成扫描。

● 单波长定点测量：

- ① **MODE** **4** **ENTER** 各键，选择定点测量。
- ② **GOTO** λ **数字键** **ENTER** 各键，选择测量波长。

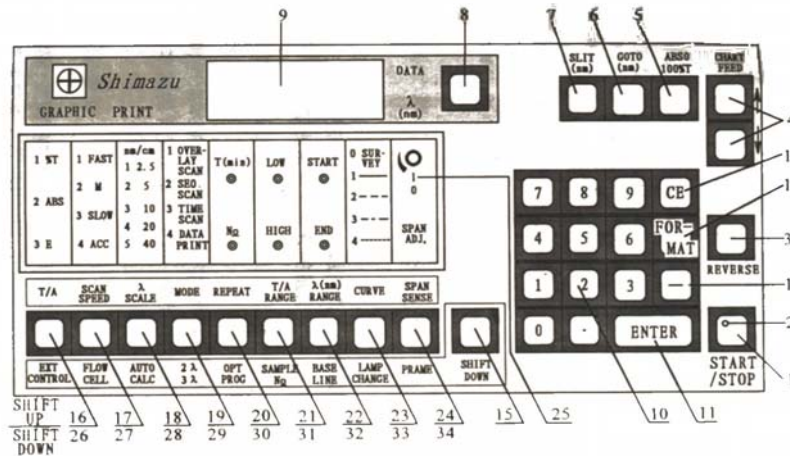
- ③ 将参比溶液置于试样光路，按 **ABS 0** **100%** 键校正 100% (T)。

- ④ 将试液置于试样光路，按 **START STOP** 键，打印输出吸光度值。

(4) 关机按 **GOTO** λ **700.0** **ENTER** 键，待显示器上出现 700.0nm 后，切断电源开关。

[注意事项]

- (1) 严格遵守操作程序，否则会造成仪器内存混乱，不能正确测量。
- (2) 热敏纸勿与有机溶剂接触，否则会变质而失效。当热敏纸出现红色粗线后要停止使用。不能在无记录纸状态下打印，以免热敏头受损。



附图 5-3 图形打印机操作面板及各按键的功能

	上档功能	下档功能
1.启动/暂停键	10.数字输入键	16.T、A、E 选择键
2.波长扫描指示灯	11.回车键	17.扫描速度选择键
3.倒转单色器键	12.负号键	18.波长标度扩展键
4.进退记录纸键	13.清洗键	19.记录方式选择键
		26.外部 CPU 控制键
		27.外接流动池键
		28.浓度计算方式选择键
		29.2/3 测定波长选择键

- | | | | |
|-------------------------|----------|-----------------|-------------|
| 5.A 零调和 100%T 调节 | 14.打印格式键 | 20.重复扫描时间周期和次数键 | 30.操作程序选择键 |
| 6.波长选择键 | 15.上、下档键 | 21.设定 A (T) 范围键 | 31.输入样号键 |
| 7.狭缝选择键 | | 22.扫描波长范围键 | 32.基线校正键 |
| 8. λ/T (A) 值选择键 | | 23.绘图线类型选择 | 33.光源切换波长设定 |
| 9.数值显示 | | 24.记录纸跨距调节键 | 34.绘制谱图坐标键 |
| | | 25.记录纸跨距调节钮 | |

附表 5-1 重复扫描参数设置

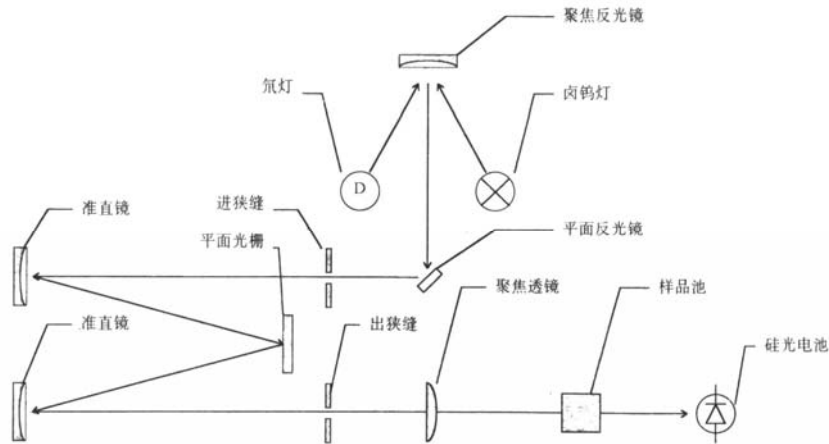
按 键	说 明
T/A 2 ENTER	设置测光方式为吸光度 A
SCAN SPEED 四种速度任选 ENTER	设置扫描速度
λ SCALE 五种刻度标任选 ENTER	设置 λ 坐标扩展度 (nm/cm)
MODE 1 ENTER	设置重复扫描 (OVERLAY)
T/A RANGE 下限 ENTER 上限 ENTER	设置吸光度 A 的上、下限
λ SCALE 上限 ENTER 下限 ENTER	设置扫描波长范围 (从长波到短波)
CURVE 四种线任选 ENTER	设置扫描绘制图线型
FORMAT	打印设置参数
SHIFT DOWN	打印图谱坐标
START STOP	扫描

2. UV-7500 型紫外—可见分光光度计

7500 型紫外-可见分光光度计是以钨灯和氘灯为光源、衍射光栅为色散元件、硅光电池为检测器、具有人机对话操作功能的单光束紫外-可见分光光度计。波长范围 200~900nm。

(1) 工作原理

仪器的光学原理系统如附图 5-4 所示：

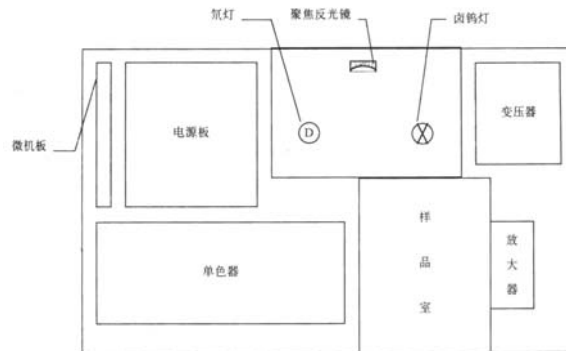


附图 5-4 7500 光路原理图

7500 紫外-可见分光光度计总体结构布局见图 1-5，仪器主要由五大部件组成、光源室、光学单色系统，样品室，模拟电路系统及微机系统。

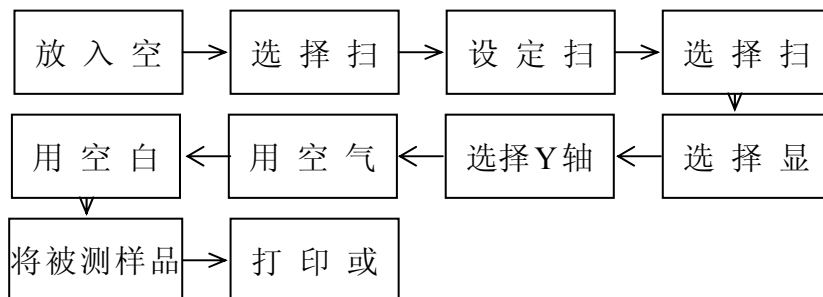
(2) 仪器的使用方法

打开 7500 主机电源，仪器显示主板 LCD 上显示“UV/VIS 7500”，随后钨灯自动点亮，氘灯在钨灯点亮后约 6 秒左右自动点亮。主机将自动做一系列自检工作（需 5 分钟）。待仪器预热 20 分钟后，可进行样品测量。

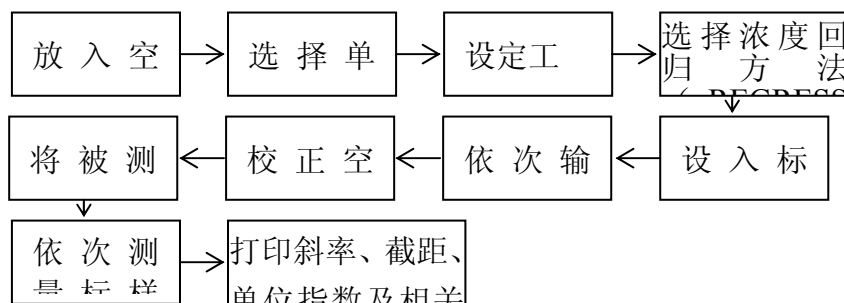


附图 5-5 7500 主机结构图

●自动扫描定性分析操作步骤如下：



●单点浓度回归法，操作步骤如下：



附表 5-1 7500 型光度计操作面板各键盘的功能

键盘字符	功 能
4-9	数字键
0	在输入数字时是数字键，在校正暗电流时是 0.0% τ 键（暗电流扣除键）
1	在输入数字时是数字键，在校正空白时 110% τ 键（满刻度）
2	在输入数字时是数字键，在打印时是打印图谱的所有的峰键
3	在输入数字时是数字键，在打印时是打印图谱的所有的吸收峰键
-	在输入数字时是负号键，在其它功能状态下是显示波长键
SE/.	在输入数字时是小数点键，在其它功能状态下是选择键
MODE	模式键
ENTER	输入键
PRINT	在扫描，记忆存储及带宽检测时打印图谱，在其它功能状态下打印数据
STORE	时间扫描或波长扫描时的曲线记忆存储键

附表 5-2 显示字符的含义

字 符	含 义
SELECT MODE	选择功能
SING	模式一：单点扫描操作
SCAN	模式二：自动扫描操作
TIME	模式三：时间扫描操作
2WAV	模式四：双波长操作
3WAV	模式五：三波长操作
MWAV	模式六：多波长操作
TEXT	模式七：图谱操作（图谱扩展打印、图谱组合打印）
LAMP	模式八：灯开关控制
D2/W	模式九：光谱带宽检测
WAVE-LENGTH SET	波长设定
WAV1 (2, 3, ...)	波长 1 (2, 3, ...)
MEAS UNIT SET	输出方式选择
T%	透过率
ABS	吸光度
CONC	浓度
PRESS "ENTER" TO TARGRT WAV	按 "ENTER" 键至指定波长
ENERGY TEST	能量检测
REFERENCE TEST	参比检测

No.	序号
REGRESS	浓度回归
DIRECT	浓度直读
CONC PARAMETER	浓度参数
STANDARD SAMPLE	标准样品
K= * * * *	浓度标准曲线的斜率
B= * * * *	浓度标准曲线的截距
E=-*	浓度标准曲线的单位指数
r=* * * *	浓度标准曲线回归的线性度（相关系数）

SCAN RANGE SET	扫描范围设定
START WAV	起始波长
END WAV	结束波长
SPEED	时间扫描采样频率设定
TIMES/min	设定扫描时间的单位(次/分钟)
STEP SET	扫描步长设定
(nm)	扫描步长的纳米数(扫描波长间隔的纳米数)
MEAS RANGE SET	输出图谱上下限设定
MAX	最大值
MIN	最小值
OVER	输入数据超出可设定范围
PRESS "ENTER" TO START SCAN	按"ENTER"键开始扫描
PRINT NOT LINK	打印机未连接好
NO FOUND D2 LAMP 656.1 nm CHARACTER	未搜索到氙灯特征谱线
TEXT NOT IN RAM	没有存储的曲线

(二) 红外光谱仪

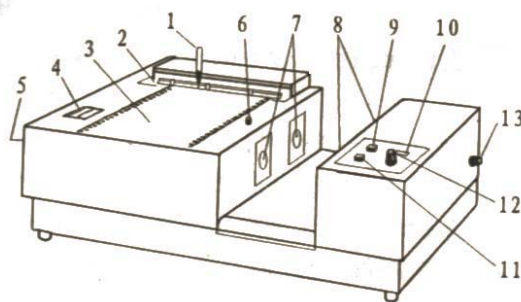
1. IR-408 型红外分光光度计

IR-408 型红外分光光度计是日本岛津公司生产的一种笔录式仪器,用于记录波数为 $4000\sim 650\text{cm}^{-1}$ 范围的红外吸收光谱。其波数精度在 $4000\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 范围内为 $\pm 15\text{cm}^{-1}$, 在 $2000\sim 650\text{cm}^{-1}$ 范围内为 $\pm 3\text{cm}^{-1}$ 。

(1) 仪器组成及外型

IR-408 型红外分光光度计采用硅碳棒作为光源,真空热电偶为检测器。为了除去高级次光的重叠干扰,仪器配置有三块滤光片。

IR-408 型红外分光光度计由电压调节器和主机两部分组成,主机面板及说明见图 1-6。



附图 5-6 IR-408 型红外分光光度计组机外型

1.记录笔 2.记录纸导轮 3.记录纸 4.波数读数盘 5.调波数旋钮 6.调透射比为 100%旋钮 7.试样池架
8.光闸 9.记录笔开关 10.电源开关及指示灯 11.波数扫描开关及指示灯 12.放大增益开关 13.光强选择开关

(2) 仪器的使用方法

- ①打开稳压电源开关。开启电压调节器开关,电源指示灯亮。
- ②将光强选择开关旋至“1”处,预热 10min 以上。
- ③将放大增益开关放于“1”处(若光源强度减弱,或被测物对红外光的吸收较弱时,可适当将此开关旋至高位)。
- ④先打开参比遮光板,然后打开样品遮光板。
- ⑤托住笔托,安装记录笔。
- ⑥转动调波数旋钮,使波数盘上的“4000”刻度对准游标尺的“0”刻度。

- ⑦将记录纸两端标有箭号“→”的小孔套在带白点的轮齿上。
- ⑧转动“100%调节”旋钮，调透射比为85~95%。
- ⑨将样品架（夹）插入试样安放处。
- ⑩按下笔开关。
- ⑪按下扫描开关，扫描即开始。当扫描至 650cm^{-1} 处，扫描结束，笔自动抬起。
- ⑫继续扫描时，需重新转动波数旋钮，使波数盘上的“4000”刻度对准游标尺的“0”刻度，扫描方能开始。
- ⑬扫描结束后，按次序将样品遮光板、参比遮光板、主机电源开关、稳压电源开关复原。托住笔托，将笔取下。最后套好仪器套。

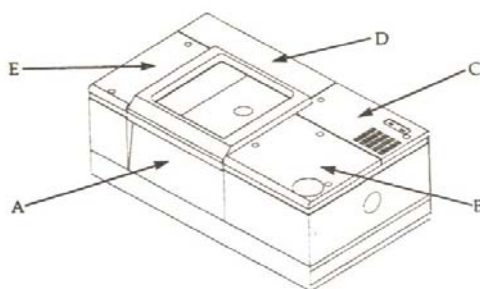
2. EQUINOX 55 型 Fourier 变换红外光谱仪

(1) 外形及光路图

Equinox 55 型 Fourier 变换红外光谱仪包括光学台（见图 1-7）、计算机、打印机，其波数范围在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 的中红外光谱区域。Equinox 55 型光学台光路图见图 1-8。

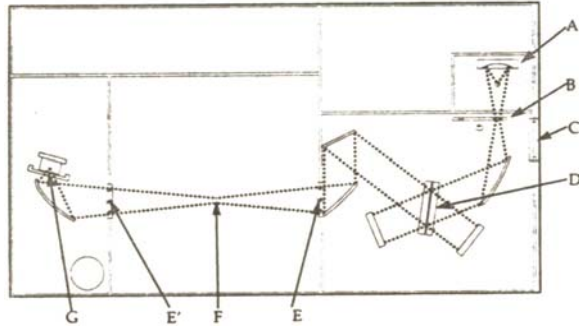
(2) 仪器的使用方法

- ①开机、开光学台，计算机和打印机。
- ②获得一张光谱图
 - A. 确认样品室无样品，按 **Measurement** 再按 **Collect Background**，进行背景扫描。
 - B. 将待测样品插入样品支架，再按 **Collect Sample**，进行样品扫描。
 - C. 对图谱进行“Baseline Correction”调基线，“Smooth”平滑，“Scale All”自动定标。“Peak pick”拾峰等处理
 - D. 按 **print** 打印光谱图。
- ③退出 OPUS 系统，关计算机和打印机。



附图 5-7 光学台

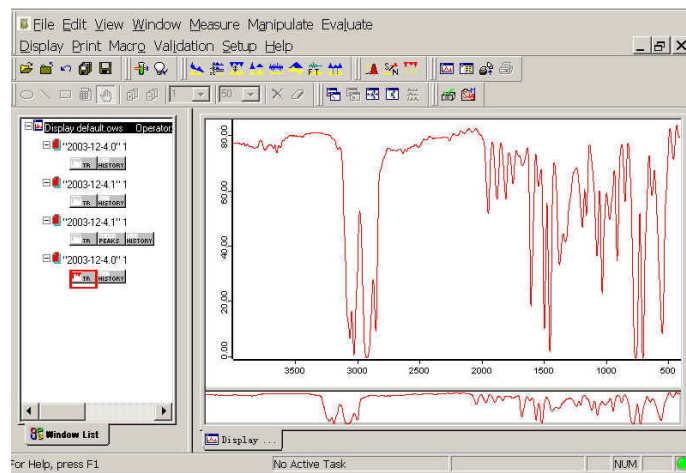
A. 样品室 B.干涉仪系统 C.红外光源和控制电路 D.电源 E.检测室



附图 5-8 光学台光路图

A 红外光源 B.光阑 C.外接出口 D.分束器 E、E'.窗口 F.样品支架 G.检测器

OPUS 系统被启动后，显示屏上显示如附图 5-9 所示的画面。



附图 5-9 OPUS 窗口示意图

a. OPUS 下拉菜单 b.工具图标 c. OPUS 文件管理器
d. 光谱窗口 e. 数据文件全范围预览 f. 在线帮助 g. 当前活动任务栏

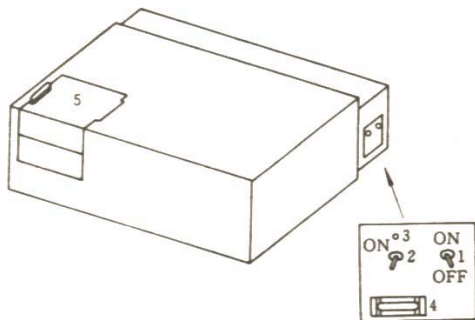
(三) RF-540 型荧光分光光度计 [日本岛津公司]

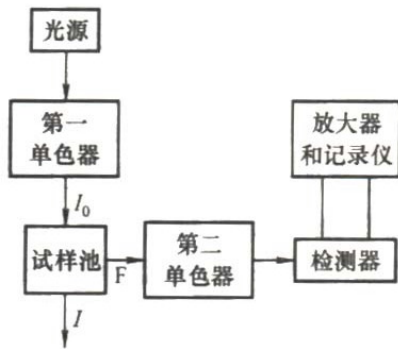
1. 外形及光路图

荧光分光光度计主要由光源、单色器（光栅）液槽及检测器组成，但需要两个独立的波长选择系统，一个用于激发，另一个用于发射。光源为氙弧灯连续光源，可用于 200~1000 波长范围。RF-540 型主机及工作原理示意图分别于附图 5-10，附图 5-11。键盘见附图 5-12。

2. 仪器的使用方法

(1) 启动仪器



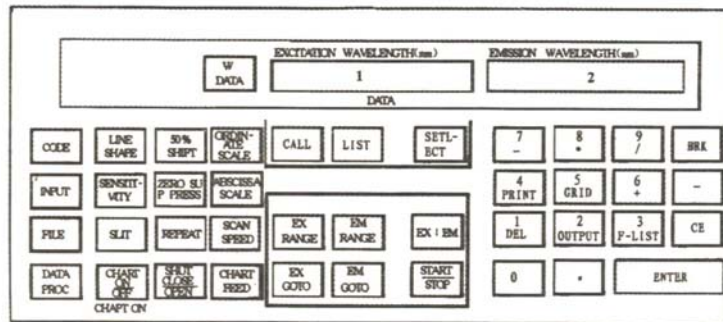


附图 5-10 RF-540 型荧光分光光度计工作原理示意图

附图 5-11 RF-540 型荧光分光光度计工作

1.主开关 2.氙灯开关 3.氙灯指示灯 4.计时器 5.样品室

打开主机开关, 6 秒后, 向上拨氙灯光源开关到 ON 位置直到光源指示灯亮, 松手, 氙灯光源开关自动回到向下位置。启动开始的信号声约持续 5s, 仪器自检, 显示窗显示无意义的数字, 打印机打印出“RF-540V-3.0”字样,待激发波长显示 350nm, 发射波长显示 397nm 时,启动完成(关机时只需关闭总开关)。



附图 5-12 键盘

1.激发波长显示窗 2.发射波长显示窗

(2) 修改参数

置 START/STOP 键于 STOP 位置, 按要修改的参数键, 激发指示窗显示“1=”, 激发指示窗显示现存的数字, 如果此数字是可以接受的, 按 **ENTER** 键, 现存数字即被输入; 如要输入新的参数值, 则键入新的数字后按 **ENTER** 键。如果用该键设置的参数多于 1 个, 发射指示窗显示 “2=” 继续上面的操作, 直到将全部参数修改完毕。启动条件下的部分参数见表 1-2。

(3) 测量光谱

先将激发波长置于 250 nm, 在 250 nm~700 nm 波长范围测量样品发射光谱, 从中找出最大发射波长 λ_{em} ; 再将发射波长置于 λ_{em} , 在 200 nm~ λ_{em} nm 波长范围测量激发光谱, 从中找出最大激发波长 λ_{ex} 。操作步骤如下:

- ① 按 **EX GO TO** 250 **ENTER** **EM RANGE** 250 **ENTER**, 700 **ENTER**。
- ② 将盛有样品溶液的石英液体池放入池架内。
- ③ 按 **CHART FEED** 键, 使纸走出 3~4cm。
- ④ 按 **LIST** 键, 打印出所有现存参数。

- ⑤ 按 **START/STOP** 键，扫描开始。
- ⑥ 在 250 nm 和 500 nm 处出现的波峰对应于激发光束的散射光，在其他波长处出现的峰可能是溶质的发射峰或溶剂的拉曼光谱。水和乙醇在不同激发波长下的拉曼光谱峰见表 1-3。
- ⑦ 在同样条件下测量溶剂空白，溶剂的拉曼光谱和杂质的发射峰可在溶剂空白的光谱中得到，从未知样的光谱峰中减去对应的溶剂峰或杂质峰即得到试样的纯峰。
- ⑧ 如果发射峰值超出坐标，应减小纵坐标参数。
- ⑨ 如果未测到试样的发射峰，将激发波长每次加大 50 nm，按步骤（5）~（8）重复测量发射峰。
- ⑩ 测得发射光谱后，置发射单色器于 λ_{em} 处，置 EX 范围于 200 nm~ λ_{em} 。
- ⑪ 置 **EX|EM** 于 EX 一边。
- ⑫ 按 **CHART FEED** 键，使纸走出 3-4cm。
- ⑬ 按 **START/STOP** 键，扫描激发光谱。
- ⑭ 在 λ_{em} 和 $\lambda_{em}/2$ 处，激发光谱上所看到的峰是由散射光产生的。
- ⑮ 在同样条件下测量溶剂空白，从样品的激发光谱中减去相应的溶剂空白峰，即得试样的激发峰。

附表 5-2 启动条件下的部分参数

参数	参数状况	灯	说明
CHART ON/OFF	走纸打印	ON	设置参数时可置于 OFF 状态
EX EM	EM	ON	EM 灯亮，扫描发射光谱； EX 灯亮，扫描激发光谱
SHUTTER	OPEN	OFF	光闸。待测溶液需避光时应关闭
START/STOP	STOP	OFF	按此键则测量开始，测完自动停止
EX RANGE	300~500nm		激发光谱范围，200.0~1000.0 nm
EM RANGE	300~500nm		发射光谱范围，200.0~1000.0 nm
EX GO TO	300 nm		置激发单色器于选定的波长
EM GO TO	397 nm		置发射单色器于选定的波长
SCAN SPEED	(3)中速		扫描速度，分 1~4 档(由快至慢)
SENSITIVITY	(1)高速		灵敏度：(1)高 (2)低 相差 100 倍
LINE SHAPE	(1)实线		线形状：(1)实线 (2)虚线 (3)横-点线
ORDINATE SCALE	(7)×64		纵坐标标度，1~11，使读数倍增
ABSCISSA SCALE	(2)×2		横坐标标度，1~6，使走纸长度倍增

(4) 测定样品的荧光强度

根据测得的发射光谱和激发光谱确定样品的发射波长和激发波长后，可在该组波长下测量样品溶液的荧光强度。

- ① 按 **EX GO TO** ×××.× **ENTER**，将激发单色器置于激发波长。

② 按 $\times \times \times \cdot \times$ ，将发射单色器置于发射波长。

③ 将 **EM GO TO** 电子放入池架。 **ENTER**

④ 按 **CODE 13 ENTER**，打印机即将打印出该溶液的荧光强度值，若显示为 1.0.2.3，表明数值超出读数范围，应将纵坐标参数减小后重测，将测得值乘以纵坐标减小的倍数。

(5) 常用数据处理功能键

① 打格：按 **CODE 5 ENTER**，可在已扫描的图上打格，以便确认曲线中峰的位置。

② 调零：按 **CODE 11 ENTER**，可使光闸被自动关闭并自动调零，在改变激发狭缝宽度或灵敏度之后必须进行调零。

③ 数据打印：按 **CODE 13 ENTER**，在显示窗上显示的荧光强度值可被打印出来，并同时打印出激发和发射波长。

附表 5-3 水和乙醇溶液的激发波长与拉曼光波长之间的关系

拉曼光 波长/nm 溶剂	λ_{ex}/nm					
	250	300	350	400	450	500
水	273	334	397	463	531	601
乙醇	270	329	390	453	518	589

(四) AA-300 型原子吸收光谱仪

原子吸收光谱仪具备能产生被测元素特征光谱的光源，能将样品中的被测元素转变成基态原子蒸气的原子化器；能分辨出被测元素所需的特征谱线的光学系统；以及能将光信号转变成电信号，并以多种方式输出这一信息的检测系统。其波长范围为 190~900nm。

1. 外形及光路图

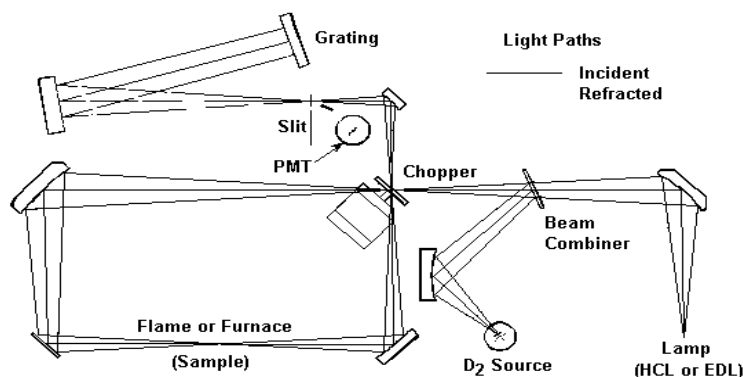
Analyst300 专家型全自动原子吸收分光光度计仪器的外观及光路系统见附图 5-13 和 1-14，包括原子吸收仪(包括火焰和石墨炉原子化器)，计算机和打印机。操作界面见图 1-15。



附图 5-13 AA-300 型外观 (火焰装置)

2. 仪器的使用方法

(1) 火焰法



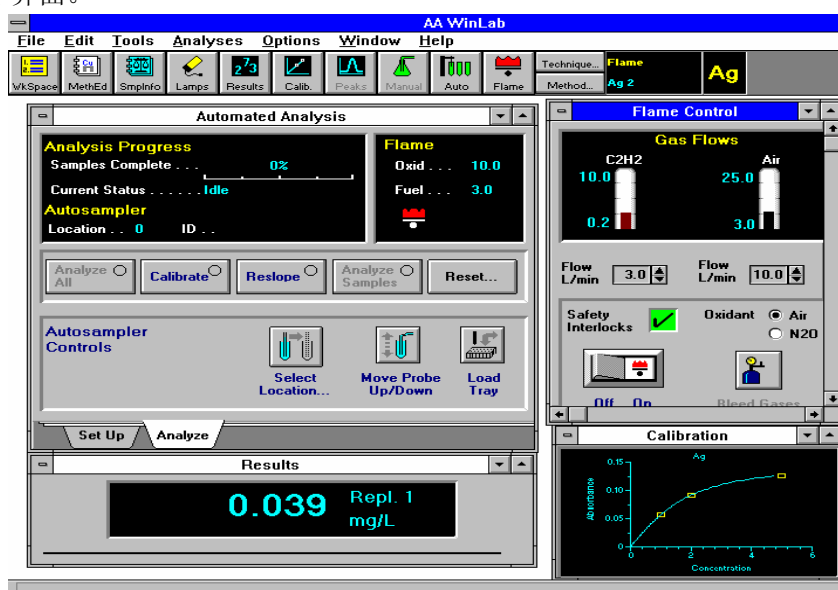
附图 5-14 AA-300 型光路系统图

开机:

依次打开空气压缩机, 排气扇, 稳压电源, 计算机, AA 主机电源, C₂H₂ 气瓶 (出口压力为 0.8Mpa)。

AA 软件设置及操作:

- ① 双击计算机桌面上的 Reconfigure 图标, 单击两次 next。IEEE 为联机操作; Simulator 为模拟状态。单击 next;
- ② 进入 IEEE, 双击 AA WinLab Analyst 图标, 选择 Flame 方式, 点击 Menus and Toolbar 图标进入 AA 操作界面。



附图 5-15 AA 软件操作界面⑤

- ③ 测定方法设置及样品测定 (手动进样):

MethEd: New Element 选择测定元素, 设置 air/C₂H₂ 的流量, 元素灯参数, 测定重复的次数及标准系列的浓度等。保存方法;

Lamps: 元素名称前 setup 点灯, 能量要大于 50;

Tools: Continuous Graphics, 选择 Auto Zero 基线调平稳;

WK Space: 打开 manual.flm, 即打开了 Manual Analysis, Results, Flame Control 和 Calibration 四个窗口, 如图 1-15 所示;

Flame Control: 点击 Bleed Gases 排出空气, 点击 On 点火;

Manual Analysis: 毛细管插入二次水进行冲洗, 再分别插入空白及标准系列和样品中, 分别点击 Analyze Blank\Standard\Sample 进行空白校正、标准系列和样品测定同时记录测定结果。(样品测定前要用水冲洗)。

关机:

- ① 同法用二次水冲洗, Flame Control 的 Off 关火, Rotate 关灯, 关闭乙炔钢瓶, 点击 Bleed Gases 放气, 关闭 AA WinLab Analyst, 及 AA 主机电源;
- ② 关闭空压机, 关闭计算机、稳压器和排气扇。

(2) 石墨炉法

开机:

- ① 依次打开排气扇, 稳压电源, 循环冷却水, 计算机及氩气瓶(出口压力为 4 公斤/厘米²);
- ② 手动调节进样针的位置, 在自动进样器样品盘上放置 1 号: 空白, 2 号: 标准, 以后依次为样品。开石墨炉电源, AA 主机电源;

AA 软件设置及操作:

① 同(1)火焰法 AA 软件设置及操作①②, 只是双击 AA WinLab Analyst 图标后, 选择 Furnace;

② 测定方法设置及样品测定(自动进样):

MethEd: New Element 选择测定元素, 元素灯参数, 在 Calib 中输入 Sample Volume (进样体积), Replicates Number (重复测定次数), Units (浓度单位) 及 Standard Concs (标准系列的浓度), 保存方法;

Lamps: 元素名称前 setup 点灯, 能量要大于 50;

Tools: Continuous Graphics, 选择 Auto Zero (Bkgnd.Corr: 背景校正同时打开);

SmpInfo: 输入样品名、在样品盘上的位置等信息;

WK Space: 打开 auto.frn, 即打开了 Automated Analysis, Results, Perks 和 Calibration 四个窗口。

Furnace: Flush Sampler 洗针, Clearout Temp.空烧石墨管;

Automated Analysis: set up 中分别输入保存样品信息和结果的文件名, Analyze 中点击 Analyze All、Calibrate 或 Analyze Samples 仪器自动测定全部标准系列和样品或分别测定。

关机:

- ① 测定完成后, Flush Sampler 再次洗针, Lamps 图标, Rotate 关元素, 点击 Bkgnd.Corr, 关闭所有窗口和 AA 软件
- ② 关闭氩气瓶, AA 主机电源, 石墨炉电源, 计算机, 循环冷却水和稳压电源。

二、电分析化学仪器及操作

(一) 指示电极和参比电极

在电位分析法中常用到两种电极, 一种用来指示电极表面被测溶液中某一离子的活度(或浓度), 称为指示电极。它作为一种传感器响应激发信号和被测溶液的成分, 但在整个测试期间它却不引起被测溶液本体成分可察觉的变化。另一种电极在测试电极电位时提供电位标准, 称为参比电极。这两种电极都是去极化电极。

1. 指示电极

电位分析法中常用的指示电极有以下几种。

(1) 铂、金等惰性金属指示电极, 用于测定同一种金属的两种不同氧化态离子的浓度比, 如 Fe(II)/Fe(III)。金属与其离子有可逆半反应的, 如银、铜、汞、铅、镉等纯金属也能作金属指示电极, 能测定相应金属的阳离子浓度。

金属指示电极在使用前应对其表面作彻底清洗, 可用抛光粉抛光、超声波清洗或用稀硝酸浸泡后再用去离子水冲洗即可使用。

(2) pH 玻璃电极, 用于测定溶液的 pH 值或酸碱电位滴定的指示电极, 它对溶液中氢离子有响应。pH 玻璃电极的结构示意于附图 5-16。电极的下端

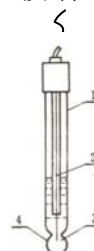
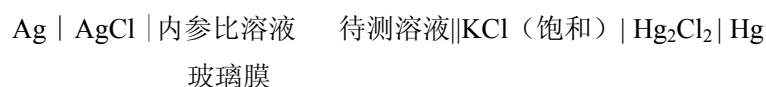


图 2-1 玻璃电极

1.玻璃外壳 2.Ag-AgCl 电极
3.含 Cl⁻ 的缓冲溶液 4.玻璃薄膜

是用特殊玻璃吹制成的薄膜小球，内装 pH 值一定的内充液（pH 为 7 的含有氯离子的磷酸盐缓冲溶液），溶液中插一个 Ag-AgCl 内参比电极。将甘汞电极和玻璃电极浸入待测溶液，组成下列电池：



电极电位随待测液 pH 值的变化而变化：

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

上式中， φ^0 为常数，R 为摩尔气体常数，T 为热力学温度，F 为法拉第常数。

玻璃电极电阻很高 ($>10^8 \Omega$)，不能用普通的电位差计测量电池电动势，需要用高阻抗的毫伏计（即 pH 计）来测量。在 pH 计上可以直接读出溶液的 pH 值。

由于玻璃电极存在着不对称电位，且每支电极又有差异；甘汞电极又有液体接界电位，用盐桥也不能完全消除。所以 pH 计上有“定位”补偿器，在测定前用标准缓冲溶液进行定位校准。

玻璃电极有许多优点：它不受溶液中氧化剂、还原剂及其他活性物质的影响，可在浊性、有色或胶体溶液中使用，少量的溶液即可进行 pH 测定。缺点是泡极薄、易碎及阻抗太高需配合高阻抗电位计才能使用。

使用玻璃电极应注意以下几点：

① 切忌与硬物接触，一旦发生破裂则完全失去作用。在安装电极时，甘汞电极下端应稍低于 pH 玻璃电极的玻璃泡。如果使用电磁搅拌，注意搅拌磁子不能与玻璃泡相碰。

② 玻璃电极使用前，先在蒸馏水中浸泡一昼夜以活化电极，短时间不用时，应浸泡在水中。

③ 在碱性溶液中使用时应快速操作，用完后立即用蒸馏水冲洗。

④ 玻璃膜不可沾有油污。如发现有油污，可先浸入酒精中，再放于乙醚中，然后移入酒精中，最后用水冲洗干净。

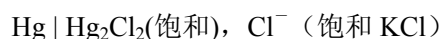
(3) 离子选择性电极，这是一种电化学传感器，它的电极电位与溶液中指定离子的活度的对数有线性关系。离子选择性电极对“游离”离子活度而不是对特定型体的总浓度响应。在做定量测定时，要配制离子强度调节缓冲液（TISAB），它由维持试液离子强度的电解质溶液、消除干扰作用的络合剂以及控制试液 pH 的缓冲溶液组成。离子选择电极包含以下几类：均相膜电极（如 F⁻ 电极），多相晶膜电极（如 I⁻ 电极），流动载体电极（如 NO₃⁻ 电极）以及气敏电极和酶电极等。测试前要用纯水或含相应离子的溶液浸泡活化。

此外，滴汞电极以及伏安法中的固体电极、死停终点法中的两个微铂电极也是指示电极。

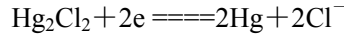
2. 参比电极

作为电位标准的参比电极，要求电极电位稳定、重现性好并且容易制备。电分析化学中常用的参比电极是饱和甘汞电极、银-氯化银电极和饱和硫酸亚汞电极。

(1) 饱和甘汞电极（SCE），它是由纯汞、Hg₂Cl₂-Hg 混合物和 KCl 溶液组成，附图 5-17 为饱和甘汞电极的示意图。



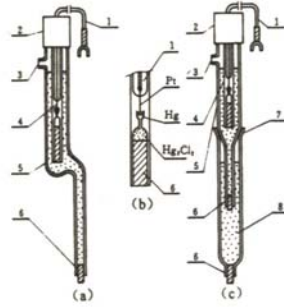
电极反应是



由于 KCl 的溶解度随温度而变化，电极电位与温度有关

$$\varphi = 0.2415 - 7.6 \times 10^{-4} (t - 25)$$

上式中 t 为温度 ($^{\circ}\text{C}$)。SCE 仅能在低于 80°C 左右的温度下使用。

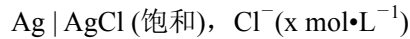


附图 5-17 饱和甘汞电极

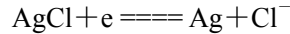
a. 单盐桥型 b. 电极内部结构 c. 双盐桥型

1. 导线 2. 绝缘帽 3. 加液口 4. 内电极 5. 饱和 KCl 溶液 6. 多孔性物质 7. 可卸盐桥磨口套管 8. 盐桥内充液

(2) 银-氯化银电极，在金属银丝或银片表面镀一层氯化银，浸在氯化钾的饱和溶液中，即制得银-氯化银电极。电极可表示为



电极反应为



电极电位决定于氯离子的浓度，在 25°C ，饱和 KCl 溶液中，银-氯化银电极的电位为 0.197V 。

这里介绍一种电镀氯化银的方法。取适当形状的银丝或银片作电极基体，用 $\text{HNO}_3(1+1)$ 洗净后，再用蒸馏水冲洗干净。在 HCl 溶液 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中，银丝接电池的正极，铂丝（或铂片）接电池的负极，使用 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度，电解至在银丝（或银片）表面呈棕黑色氯化银镀层为止。电极蒸馏水清洗，贮存在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中备用。

银-氯化银电极常在 pH 玻璃电极和其他各种离子选择电极中用作内参比电极。在高达 275°C 左右的温度下它仍能使用，且具有足够的稳定性，因此它可在高温下替代甘汞电极。

(3) 饱和硫酸亚汞电极，它是用汞、 Hg_2SO_4 和饱和的 K_2SO_4 组成。它的原理、结构和制造方法与饱和甘汞电极相似。在 25°C 时其电极电位为 0.620V 。当被分析的溶液中不能存在 Cl^- 时，可采用此电极为参比电极。

(二) pHS-3C 型 pH 计

PHS-3C 型 pH 计是一台精密数字显示 pH 计，它采用 3 位半十进制 LED 数字显示。该仪器可用于测定水溶液的酸度 (pH 值) 和离子选择性电极的电极电位 (mV 值)。仪器面板示意图 2-3。

1. 仪器使用前的准备：

仪器供电电源为交流电，交流电源插口的位置是在仪器的左后方，把仪器和搅拌器的电

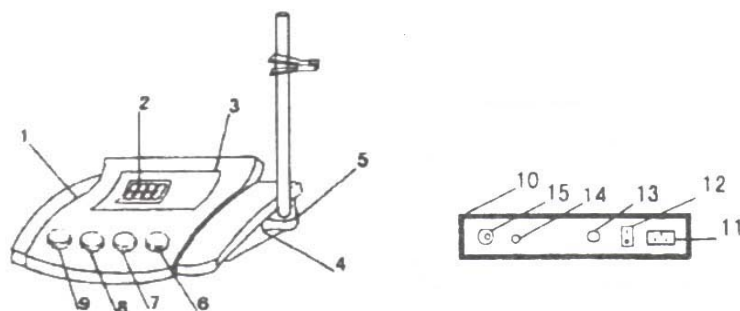
源三芯插头插在 220V 交流电源上。电极杆旋入电极杆插座调节电极夹到适当位置，然后将复合电极夹在电极夹上，拉下电极前端的电极套。

2. 开机：

按下仪器后板上的电源开关，接通电源后，预热 30 分钟，接着进行标定。

3. 仪器的标定：

仪器在使用之前，即测被测溶液之前，先要标定，但这并不是说每次使用之前都要标定。一般的来说在连续使用前，每天标定一次已能达到要求。



附图 5-18 PHS-3C 型精密 pH 计

- 1.机箱盖 2.显示屏 3.面板 4.机箱底 5.电极杆插座 6.定位调节旋钮
7.斜率补偿调节旋钮 8.温度补偿调节旋钮 9.选择开关旋钮 10.仪器后面板
11.电源插座 12.电源开关 13.保险丝 14.参比电接口 15.测量电极插座

仪器的标定可按如下步骤进行：

- (1) 把选择开关旋钮调到 pH 档；
- (2) 调节温度补偿旋钮，使旋钮白线对准溶液温度值；
- (3) 把斜率调节旋钮顺时针旋到底（即调到 100%位置）；
- (4) 把清洗过的电极插入 pH=6.86 的标准 pH 缓冲溶液中；
- (5) 调节定位调节旋钮，使仪器显示读数与该缓冲溶液当时温度下的 pH 值相一致（如用混合磷酸盐定位温度为 10℃时，pH=6.92）；
- (6) 用蒸馏水清洗电极，再插入 pH=4.00(或 pH=9.18)的标准缓冲溶液中，调节斜率旋钮使仪器显示读数与该缓冲溶液中当时温度下的 pH 值一致；
- (7) 重复(4) — (6) 直至不用再调节定位或斜率两调节旋钮为止。仪器完成标定。

4. 测量 pH 值

经标定过的仪器，即可用来测量被测溶液，被测溶液与标定时的标准缓冲溶液温度相同与否，测量步骤有所不同。

(1) 被测溶液与定位溶液温度相同时，测量步骤如下：

- ①用蒸馏水清洗电极头部，用被测溶液清洁一次；
- ②把电极浸入被测溶液中，用玻璃棒搅拌溶液，使溶液均匀，在显示屏上读出溶液的 pH 值。

(2) 被测溶液与定位溶液温度不同时，测量步骤如下：

- ①用蒸馏水清洗电极头部，用被测溶液清洁一次；
- ②用温度计测出被测溶液的温度值；
- ③调节“温度”调旋钮，使白线对准被测溶液的温度值；
- ④把电极插入被测溶液内，用玻璃棒搅拌溶液，使溶液均匀，在显示屏上读出溶液的

pH 值。

5. 测量电极电位 (mV) 值

- (1) 离子选择电极或金属电极和甘汞电极夹在电极架上;
- (2) 用蒸馏水清洗电极头部, 用被测溶液清洁一次;
- (3) 把电极转换器的插头插入仪器后部的测量电极插座内; 把离子电极的插头插入转换器的插座内;
- (4) 把甘汞电极接入仪器后部的参比电极接口上;
- (5) 把两种电极插在被测溶液内, 将溶液搅拌均匀后, 即可在显示屏上读出该离子选择电极的电极电位 (mV) 值, 还可自动显示正负极性。
- (6) 如果被测信号超出仪器的测量范围, 或测量端开路时, 显示屏会不亮, 并作超载报警。

(三) JP-303 型极谱分析仪

JP-303 型极谱分析仪, 是由专用微机控制的全自动智能分析仪。仪器采用彩色功能键和CRT显示器实现全汉字的人机对话, 通过屏幕菜单和提示行指导使用者进行操作。仪器的各种方法、参数, 全部由微机设定、控制并存储起来。在测试过程中实时显示极谱曲线、进行各种数据处理和统计学误差处理。是一种使用灵活、操作简便的自动测量仪器。

1. 仪器主要功能菜单

仪器设有 6 个功能菜单, 分别叙述如下:

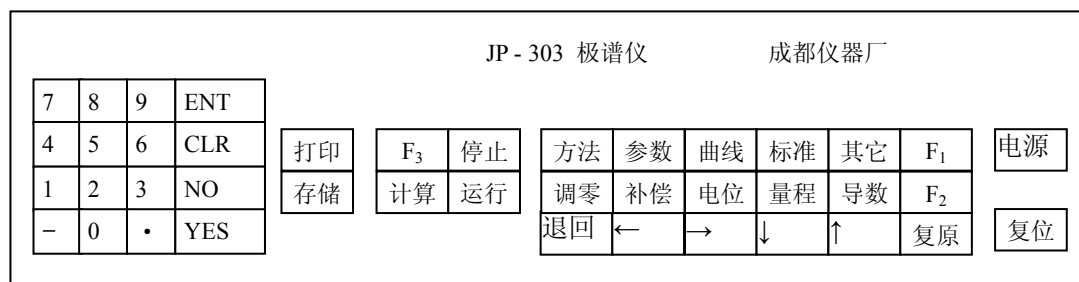
- (1) 运行方式菜单 它用来确定仪器的运行方式。包括使用当前方法、调用库存方法、新建测试方法、反演库存曲线、正弦扫描自检五个项目。
- (2) 方法参数菜单 在此菜单下可进行实验参数 (如扫描速率、起始电位、终止电位等) 的设置。
- (3) 其它参数菜单 菜单中包括含量单位、提前电位、本底曲线、扣除本底、自动校零、回归校零。
- (4) 曲线参数菜单 它主要用于设定极谱曲线采集、处理、显示过程中的一些参数。菜单中包括: 寻峰窗宽、最小峰高、数字滤波、数字微分、波峰反相。
- (5) 定量方法菜单 菜单中包括: 标准比较法、标准曲线法、标准加入法, 提供选择浓度含量自动计算所采用的计算方法。
- (6) 存储内容菜单 菜单中包括: 存储标准波峰数据、存储极谱曲线数据和存储测试方法参数。

2. 键盘

仪器设有 41 个触摸按键, 供选择测试方法、预置调整参数、启动运行指令之用。并不是任何时候这些键都起作用, 为了减少操作失误, 微机仅让当前可能需要操作的那部分键有效, 并将其显示在屏幕提示行。按压某一键, 当仪器发出“嘟”声时, 才表示仪器接受了指令。

任何时候按压“复位”键, 都将使仪器恢复成如同仪器刚接通电源时的状态, 这可用于纠正微机程序跑飞而造成的运行错误和失控。

为了醒目、方便，按键用不同的彩色按功能分成 5 组排布在 5 个区域，如图 12-5 所示。



附图 5-19 JP-303 极谱仪键盘

3. 操作方法

(1) 设置实验参数

以线性扫描极谱法测定镉为例说明操作步骤。接通电源，仪器显示器出现“设定日期”提示，按数字键输入年月，按 **YES** 键。此时显示运行方式菜单，按 **↓** **↑** 键选择“新建测试方法”项，按 **YES** 键。显示测试方法菜单，选择“线性扫描极谱法”，按 **YES** 键。显示方法参数菜单，设置以下参数：导数 0；量程 3；扫描次数 4；扫描速率 500；起始电位 -300；终止电位 -1300；静止时间 5。按 **曲线** 键，显示曲线参数菜单，设置以下参数：寻峰窗宽 400；最小峰高 2；数字滤波 3；本底曲线 0；扣除本底 NO；平均曲线 YES；数字微分 NO；波峰反相 NO。按 **标准** 键，显示定量发放菜单，选择“标准曲线法”，按 **YES** 键。

(2) 测量

采用三电极体系，以滴汞电极为工作电极，甘汞电极为参比电极，铂片电极为辅助电极。将电极与震荡器连接好，插入待测液中。升高汞池，调整汞池的高度，使汞滴自由滴落周期大于 8 秒，再将限位环移至汞池托处定位。

按 **运行** 键，启动仪器开始测量，根据屏幕上实时显示的极谱曲线，配合调整 **量程**、**补偿**、**调零** 等键，得到一个形状较好的常规极谱波。

按 **YES** 键进行数据处理，获得波峰数据。按 **←** **→** 键平移寻峰窗口，使极谱峰完整地处于窗口中，再按 **YES** 键，又一次进行数据处理，获得波峰数据。

按 **存储** 键，选择“储存标准波峰数据”项，按 **YES** 键，再用 **↓** **↑** 键选择峰电位对应数据项，用数字键（比如 0）确定标准系列号，再按 **YES** 键即可将极谱峰数据存入 0# 标准系列中。

按 **退回** 键，使仪器处于选择操作状态时，按 **打印** 键，然后设定打印编号即打印。

仪器使用完毕后，把电极充分冲洗干净，用滤纸吸干。让毛细管汞滴滴落几滴后，再把汞池降低，使汞不再滴落。试液中的汞倒入回收汞瓶中，切不可倒入下水道。

4. 滴汞电极的保养

滴汞电极是极谱分析的一种特殊电极。它有一根外径为 3-5mm，内径为 0.05-0.08mm 的毛细管，用塑料管与储汞瓶相连接。汞滴从毛细管底端自由滴落周期大于静止时间和扫描时间之和（7 秒）。一根保养得好的毛细管可以长期使用，最重要的是不允许任何种类的固体物

进入毛细管内部。电极在较大的正电位时由于汞的阳极氧化作用产生的亚汞盐，电解质溶液在毛细管内部干燥、以及灰尘等往往会使毛细管污染或堵塞。因此在实验操作时，一定要先将储汞瓶提高，待汞滴开始下滴时才能将毛细管浸入电解池中。测量完毕后，将毛细管提出溶液外，用大量蒸馏水冲洗（或用适当的溶剂，如乙醇、氨水、稀酸等先洗，最后用蒸馏水冲洗），用吸水纸吸干后，再将汞瓶放低。

三、色谱分析仪器及操作

（一）Autosystem XL 型气相色谱仪

1. 原理及仪器结构

气相色谱仪（简称 GC）是用于分离分析气体和可挥发性液体或固体样品的仪器。它具有分离能力强、分析速度快、灵敏度高、样品用量少等优点，是现代工业生产科学研究中应用最广的分析仪器之一。

气相色谱法实质上是利用样品在不同组分气相（载气）和固体吸附剂或液相（涂渍在载体上的固定液）中具有不同的分配系数，当这两相作相对运动时，即载气通过固定液时，被分析物在两相中的分配过程得以多次的重复，从而使那些分配系数只有微小差异的组分得到很好的分离。

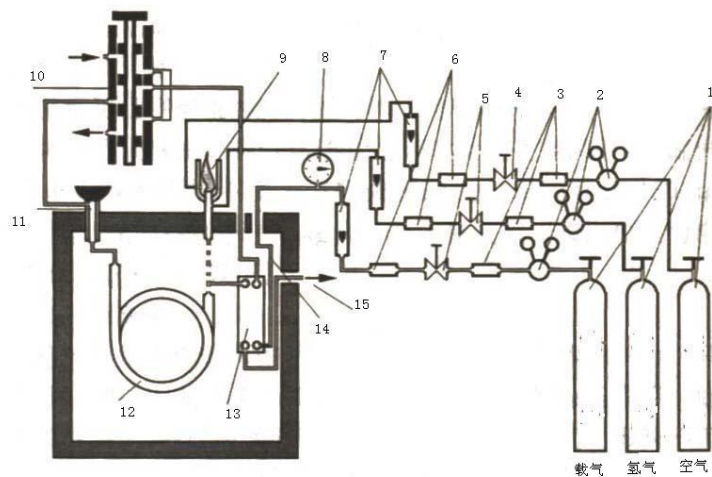
气相色谱仪是实验室和质检部门常用的多用途分析仪器，用于常量和痕量分析。对于气体以及沸点低于 400℃ 的液体和固体样品，原则上均能用气相色谱进行分离及测定。可根据分析任务的要求选用适当的检测器、分析柱和其他部件组成。与一般气相色谱仪类似，PE 公司 Autosystem XL 型气相色谱仪主要由以下几部分组成：

（1）气路控制系统

PE 公司 Autosystem XL 气相色谱仪为双通道双检测器系统，如图 5-20 所示。载气由高压钢瓶 1（或气体发生器）供给，经减压阀 2 减压后，进入净化干燥管 3，以除去载气中的水分或者说其他杂质。稳压阀 5 和柱前压力表 8 控制和指示载气的柱前压力。针形阀 4 和转子流量计 7 控制载气流量。试样注入样品口后，在气化器 11 气化，由载气携带进入色谱柱 12。分离后的各组分依次进入检测器 9 或 13，然后到放空口 15。当使用氢火焰离子化检测器时，还需要有氢气和空气气路配合工作。在气相色谱操作中，只有当整个气路处于完全正常状态之后，才能接通电源，这是色谱仪使用者必须牢记的一条守则！完全正常状态是指整个气路的密封性良好、管道不受污染、净化管效能良好、气流稳定。气体流速可用皂膜流量计精确测定。

（2）进样系统

PE 公司 Autosystem XL 型气相色谱仪有两个进样口，A 为毛细管进样口，B 为填充柱进样口，对于可挥发性液体或固体，或少量气体样品可采用微量进样器进样。



附图 5-20 Autosystem XL 型气相色谱仪气路系统示意图

1.高压钢瓶 2.减压阀 3. 载气净化器 4.空气针形阀 5. 稳压阀 6. 缓冲管 7. 转子流量计
8.柱前压力表 9.氢焰离子化器 10.六通阀 11.气化器 12.色谱柱 13.热导池 14.预热管 15. 放空口

(3) 色谱柱

PE 公司 Autosystem XL 色谱仪配有填充柱接头和毛细管接头,即可使用玻璃填充柱和不锈钢填充柱,也可使用各种毛细管柱。

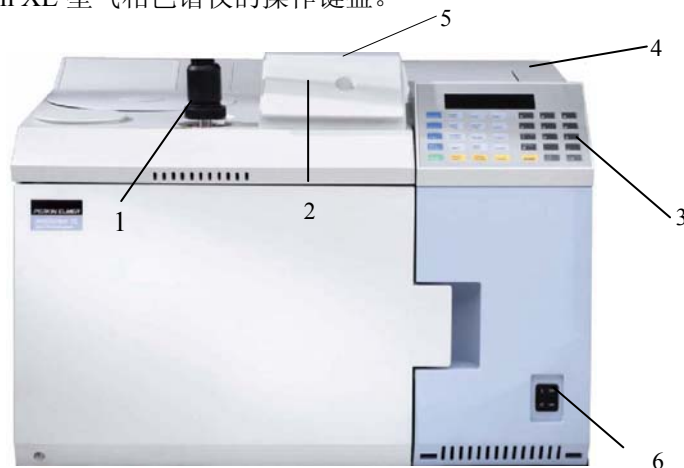
(4) 检测器

PE 公司 Autosystem XL 色谱仪的基本型配备有热导和氢火焰离子化两种检测器,此外还可配备电子捕获和火焰光度等检测器。

(5) 控制器

用于控制仪器进样口温度、柱温及检测器等各部分的温度、气体流量、检测器电压及信号的放大、衰减等。图 3-2 为 PE 公司 Autosystem XL 型气相色谱仪的示意图。

图 3-3 为 Autosystem XL 型气相色谱仪的操作键盘。



附图 5-21 Autosystem XL GC

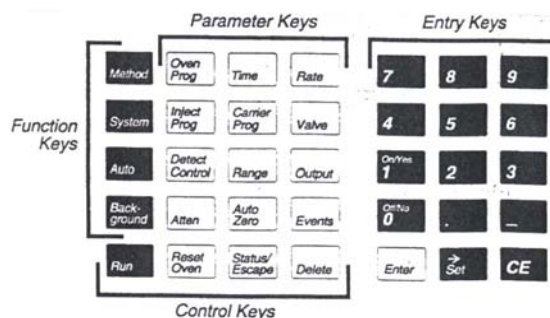
1.进样口 2.检测器罩盖 3.操作键盘 4.电子器件罩盖 5.气动控制板 6.电源开关

2. 仪器操作

(1) 基本操作

① 气体钢瓶的正确使用

气相色谱仪通常以钢瓶气体为气源，最常用的载气是氮气、氢气和氦气。在用氢火焰离子化、氮磷及火焰光度检测器时还用氢气和空气等辅助气体。氮气、氢气和空气有时也用氮气发生器、氢气发生器和空气压缩机提供。



附图 5-22 Autosystem XL GC 操作键盘

钢瓶气由气体厂提供，其纯度可分成普级（纯级）和高纯级。前者纯度为 99.9%以上，后者纯度为 99.99%以上。填充柱气相色谱一般使用普级即可满足要求，毛细管柱气相色谱则最好用高纯级气体作载气。气瓶颜色：氢气为绿底红字，氮气为黑底黄字，压缩空气（俗称冷气）为黑底白字，瓶上注明了纯级。

正常气瓶耐压限为 $1.5 \times 10^4 \text{kPa}$ ($150 \text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)。气瓶使用过久，质量下降者只能耐小于 $1.0 \times 10^4 \text{kPa}$ 的压力，这种钢瓶上标有“降压”字样。

氢气和氮气瓶不允许用完，以免有空气从瓶外反扩散到瓶内，造成重新充气时气体纯度下降。按减压表的使用要求，当气瓶中气压低于使用压力 ($(2-2.5) \times 10^2 \text{kPa}$) 之 2.5 倍时即无法获得稳定的气流。因此，当瓶内压力低于 500kPa 时即应停止使用。冷气瓶虽然没有受污染的问题，但从稳流要求出发亦不宜完全用完后才换气。

钢瓶的瓶嘴上有一阀瓣开关。用 8 号扳手顺时针方向旋转为关闭，逆时针旋转为开启。通常在瓶嘴安装上减压表后才能开启钢瓶。阀瓣开关里有一片聚四氟乙烯或钢制垫圈套保持开关的气密性。一般情况下，自气体厂运来的充好气的钢瓶其阀瓣开关的气密性是得到保证的，但个别情况下，特别是在多次开启、关闭之后，垫圈受到磨损，阀瓣开关的气密性会下降而产生漏气现象。所以，应掌握更换密封垫圈的技术。

更换密封垫圈时，8 号扳手将阀瓣开关固紧在顺时针尽头位置，用大活扳手将阀瓣的固紧螺母逆时针方向松开，自瓶嘴上取下固紧螺母和阀瓣，而后用新垫圈取代旧的，最后将阀瓣和螺母恢复到原来的位置，用活扳手顺时针方向旋紧螺母。垫圈可用固体化学试剂广口瓶里的密封内盖自行制作。

②减压表的安装与正确使用

气相色谱仪使用的各种气体压力为 200-400kPa。因此需要通过减压阀使钢瓶气源的输出压力下降。减压表一般分氢气表和氧气表两种。氧气表可以安装在除了氢、乙炔和其他燃气瓶以外的各种气瓶上。两种减压表的区别是：氢气表和氢气钢瓶嘴是反扣螺纹，逆时针方向旋紧，顺时针方向松开；而氧气表和氧气瓶嘴及其他气体的瓶嘴都是正扣螺纹。安装减压表的注意事项是：

A. 注意瓶嘴螺纹和减压表螺母是否匹配，不匹配的减压表应加工修改后才许安装到钢瓶上，否则表与钢瓶未扣紧可能导致严重事故。将减压表安装到钢瓶上时，一定要使二者密

合扣紧。瓶嘴螺纹一般有 7-8 圈，扣紧是指进入 6 圈以下。

B. 氧气减压表的表舌头呈半球形，伸入瓶嘴后压紧在瓶嘴里的凹形面上，靠减压表螺线 与瓶嘴螺纹扣紧的压力达到高压下的气密性。半球面应保持高的光洁度，黑铜的表舌头质地软，受到碰撞时会产生细小的沟隙，这种碰坏的减压表易漏气，因此在安装减压表时应防止碰伤表舌头。

减压表上装有两个弹簧压力表，分别指示钢瓶内和减压后的气体压力。减压后的气体压力可由 T 形阀杆调节。顺时针方向旋转增加出口压力，逆时针旋转则相反。在每次开启钢瓶阀瓣之前应先检查 T 形阀杆是否处于放松（关闭出口）位置。如果 T 形阀杆处于开启位置就开钢瓶的阀瓣阀门，则气路系统的气压骤增，容易损坏色谱仪中的阀门。

C. 净化管的清洗与装填

Autosystem XL 型气相色谱仪配有三个气体净化管，分别为净化氢气、氮气和空气。清洗空管可以用热的 NaOH(10%)溶液浸泡半小时，而后用自来水、蒸馏水洗至中性，烘干。净化管中可以装填 5A 分子筛，以便吸附气源的微量水和低摩尔质量的有机杂质。也可在管内 5A 分子筛之后装入少量变色硅胶。当分子筛失效不能吸收水分时，水开始被变色硅胶吸附。硅胶由蓝变红说明分子筛需要重新活化。5A 分子筛的活化方法是在 500-600℃（不应超过 600℃）加热 2-3h，或在真空条件下 130℃加热 1h。变色硅胶则应在 120℃加热活化。净化管出口和入口应加标志，出口应当用少量纱布或脱棉轻轻塞上，严防净化剂粉尘流出净化管进入色谱仪。有时还可在净化管中装入一些活性炭，以吸附摩尔质量较大的有机杂质。

D. 管道连接

Autosystem XL 型气相色谱仪的气路采用 $d=3\text{mm}$ 不锈钢管，靠螺母、压环和“O”型密封圈进行连接。有时也采用成本较低、连接方便的尼龙管或聚四氟乙烯管，但不如用金属管的效果好。特别是在使用电子捕获检测器时，为防止氧气通过管壁渗透进入仪器系统，应采用不锈钢或紫铜管。连接管路时应注意：

a 拧紧接头螺母时需要同时用两扳手，以免部件变形或损坏；

b 先用手拧螺母看其是否与螺丝匹配，是否入扣。到手拧不动时再用扳手紧固。不匹配或未入扣就直接用扳手拧紧，会把螺母或螺丝拧成滑扣，这样既不能保证气密性，又损坏了接头。安装色谱柱时同样应注意这些问题。

⑤检漏

色谱仪的气路要认真仔细的进行检漏，气路不密封将会使以后的实验出现异常现象，造成数据的不准确。用氢气作载气时，氢气若从柱接口漏进柱恒温箱，可能会发生爆炸事故。

最常用的检漏方法是皂膜检漏法。即用毛笔蘸上肥皂水涂在各接头处检漏，检毕用干布将皂液擦净。对于安装有转子流量计的仪器，还可将载气出口堵死，打开载气气路各阀门，如果转子流量计的转子下降到底，则表明自转子流量计以后一段气路不漏气，流量计以前的气路仍需用皂膜检漏法。转子若不能下降到底，则说明后一段气路有漏气处。这种方法为全程检漏。如果漏点不易查明，可将柱出口螺母旋开，堵上柱出口，看转子下降情况。这是所谓半程检漏。半程位置是任意的，并非一定要选在柱出口。

无论实验前还是实验过程中，一旦发现漏气，须立即关机。直到检修（如更换密封圈、螺母或管道）后检漏不再漏气，方可开机实验。

(二) Agilent 1100 型高效液相色谱仪

1、原理及仪器结构

高效液相色谱(简称 HPLC)是色谱法中最重要的一个分支。与气相色谱相比, HPLC 的分离模式更为多样化, 适用样品范围更广。它不仅能分离高沸点、强极性和热不稳定的化合物, 而且适合于离子性、大分子及具有生物活性的化合物的分离。据估计, 自然界 20% 的已知化合物能用气相色谱直接分析, 而 70% 以上都可用 HPLC 分析。另外, 经 HPLC 分离后的样品组分很容易收集, 故能用于制备分离。

HPLC 有多种分离模式, 但其仪器结构都基本相同, 仪器流程如下: 流动相置于储液瓶, 由四元泵输入系统, 样品用自动进样器从进样阀引入, 经色谱柱分离后进入检测器进流动池, 吸光度信号经放大后由记录仪记录。检测器则主要有 UV-VIS、二极管阵列、示差折光、荧光、电化学及质谱等。图 3-4 为 Agilent 1100 HPLC 仪器的结构示意图, 它主要由下面几部分组成:

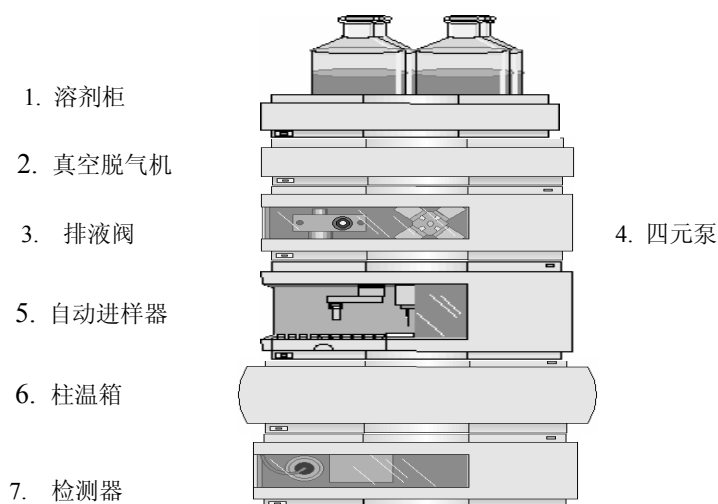
(1) 真空脱气机。高性能脱气, 避免了烦琐的操作, 可提高仪器的稳定性。

(2) 四元输液泵。Agilent 1100 泵是采用新的单向结构的活塞泵。流量设定范围从 0.2 至 $10\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 精度 $0.1\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。该泵可自动监测压缩性补偿值, 保持高压条件下的流量准确度。其压力上限可在 $0-4 \times 10^4\text{kPa}(0-6000\text{psi})$ 的范围内调节。

(3) 自动进样器。样品盘容量 $100 \times 2\text{mL}$, 样品进样体积为 $0.1-1500\mu\text{L}$ 。具有操作简便, 准确度高, 重现性好等特点。

(4) 柱温箱。控温范围: 低于室温 $10^\circ\text{C}-80^\circ\text{C}$, 可容纳 30cm 长的色谱柱, 样品在此分离。根据样品类型和分离模式, 可选用各种不同的液相色谱柱。

(5) 二极管阵列检测器 (DAD)。波长范围 $190-950\text{nm}$, 可变狭缝, 可进行自动峰检索, 利用紫外谱图进行峰确认。检测器的最高灵敏度为 $\pm 1 \times 10^{-5}\text{AU}$ (满量程为吸光度单位)。



附图 5-23 Agilent 1100 HPLC 仪器结构示意图

(6) 计算机化学工作站。用于记录色谱图及处理数据。

2、仪器操作

(1) 流动相准备。液相色谱对所用流动相要求纯度高, 所有溶剂, 包括水, 均须是 HPLC

级的。若仪器配有多元泵和梯度装置，则可将不同溶剂分别置于不同的储液瓶。若仪器只配单泵时，只能进行等度操作，故当流动相不是单一溶剂时，必须在使用前混合好，然后进行过滤和脱气处理。

溶剂过滤通常用专用过滤器。常用滤膜孔径有 0.45 和 0.22 μm 两种，使用常规色谱柱（2.1~4.6 mm I.D.）时用前者即可，使用微径柱时则应用后者。注意，滤膜有水相和有机相之分，分别用于相应的溶剂。若流动相不经过滤就使用，一些可能存在于流动相中的固体颗粒物质将会损坏 HPLC 泵及堵塞色谱柱。

溶剂脱气有多种方法，如加热脱气、真空脱气、超声波脱气和通氮气脱气。现在很多 HPLC 仪器都有内置脱气装置，但仍须在使用前除去流动相中溶解的气体（主要是空气和氧气），因为如不除去这些气体，就会在液路中形成气泡，干扰仪器的正常工作。此外，流动相中的氧气还可能与固定相或样品反应，这对分析都是不利的。建议使用超声波脱气方法，该法简便、易行，成本低。

注意：样品一般也应过滤处理，尤其是系统没有保护柱时。

(2) 四元泵的操作。Agilent 1100 四元泵采用四个进口，一个出口的可编程比例阀设定流量，操作简便直观。操作过程中应注意的问题是：

① 接通电源之前，将流量设为 0.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。先用 10 mL 专用注射器从排液阀（purge）抽去泵前管路中可能有的气泡，然后，接通电源，再按分析要求设定流量。

② 分析样品之前应设定压力上限，以保护色谱柱。一般一根长 25 cm 的色谱柱其压力上限可设为 400 bar ，这样当液路堵塞，压力超过上限值时，泵就会自动停止工作。发生这种情况时，操作者应找出压力升高的原因并排除故障。然后再启动泵重新工作。

(3) 手动进样器的操作。一般进样操作可按下面步骤进行：

① 将进样阀手柄置于“Load”（右边）位置；

② 将样品保持手柄置于开启（垂直）位置；

③ 取下样品保持塞，并将其插入进样阀门手柄上的孔中，这样可防止未加塞而进样。

④ 将已吸取样品的注射器插入进样口（插到底），把所需体积的样品注入进样阀的样品环中；

⑤ 拔出注射器，将样品保持塞插回原位；

⑥ 将样品保持手柄旋回关闭（水平）位置，再将进样阀手柄置于“Inject（进样）”位置，与此同时，按一下检测器上的标记按钮，开始记录色谱图。这样就完成了进样操作。

进样后（一般需数秒钟时间，样品环中的样品溶液可进入色谱柱），进样阀门手柄的位置应按以下原则放置：

如果是梯度洗脱、或者是等度洗脱时下一个样品尚未准备好，则让手柄留在“Inject”位置；如果是循环分析、或者是下一个样品已准备好，一旦此次样品分析完便可进样，则将手柄置于“Load”位置。

(4) 检测器操作。Agilent 1100 DAD 检测器的操作是在化学工作站上进行，只要设置合适的检测波长、狭缝大小等操作参数，就可记录下所需的色谱图。

DAD 检测器还具备内部自检功能以及多种信号控制功能，详细操作方法及注意事项请

附录六