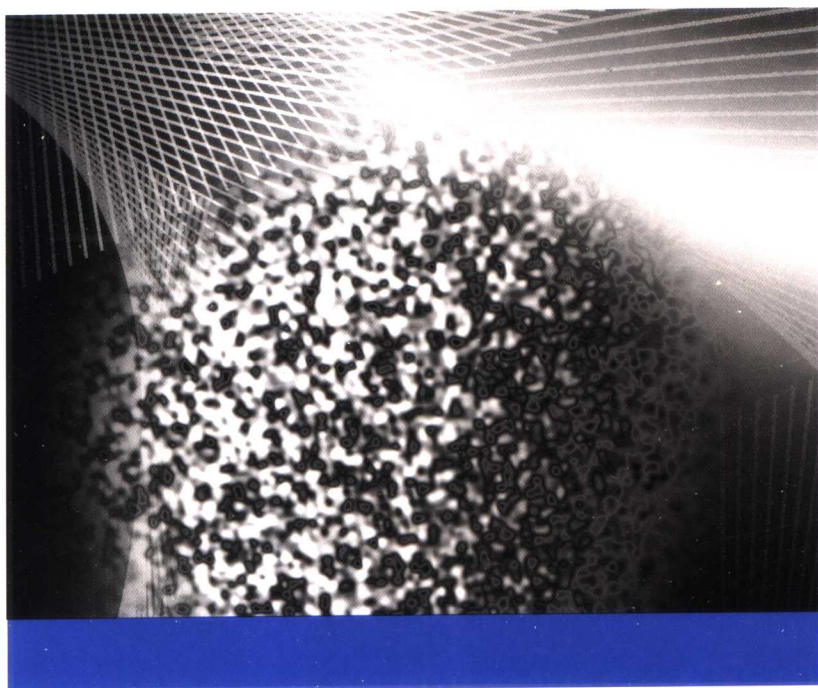


董慧茹 柯以侃 王志华 编著

复杂物质 剖析技术



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

复杂物质剖析技术

董慧茹 柯以侃 王志华 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

复杂物质剖析技术/董慧茹, 柯以侃, 王志华编著.
北京: 化学工业出版社, 2004. 4
研究生教材
ISBN 7-5025-5027-5

I. 复… II. ①董…②柯…③王… III. 分析 (化学)-分析方法-研究生-教材 IV. 0652

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 039887 号

复杂物质剖析技术

董慧茹 柯以侃 王志华 编著

责任编辑: 赵玉清

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 凌亚男

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 17¼ 字数 412 千字

2004 年 5 月第 1 版 2004 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5027-5/G·1336

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

凡是涉及化学的领域几乎都离不开剖析，剖析作为分析科学中的一个重要学科分支，在生产实践和科学研究中的地位日益重要，得到了分析科学界的共识，并广泛应用于化学、化工、农业、医药、材料科学、生命科学和环境科学等各个领域。

剖析作为分析科学的前沿学科之一，不仅有独特的工艺技术，而且有其基础理论体系。国内有关复杂物质剖析方面的专著，除洪少良写的《有机物剖析技术基础》和王敬尊等写的《复杂样品的综合分析——剖析技术概论》外，目前尚很少见。本书的写作目的有两个，一是作为高等学校工业分析专业学生的专业课教材，二是为分析工作者提供一本有实用价值的参考书。

剖析研究中的样品通常是组成复杂的混合体系，它们广泛来源于材料、能源、环境和生命等科学领域中的一些实际样品。不同的样品体系，其剖析程序、分离纯化及结构分析方法亦不完全相同。本书拟把一些体系和性质相近的样品归纳为一类，从各类复杂物质剖析的特点和要求入手探讨其剖析过程的特点，并以一些典型样品的剖析为例展示剖析工作的思路，揭示各种分离及结构鉴定方法的选用规律，供剖析工作者参考。

本书的特点之一是系统地介绍了各类复杂物质的剖析特点、剖析思路、剖析程序和剖析方法，具有可操作性，读者可从中获得启发与借鉴；特点之二，本书从材料科学、环境科学、能源科学和生命科学等领域中选取了大量典型的实际样品作为剖析实例，介绍其剖析技术的特点，提供剖析工作的一般程序，以期对分析学科中的一些综合分析难题，特别是材料科学和新产品的开发研究、引进产品的国产化研究等课题的解决，达到举一反三的功效。

因高等学校化学化工类专业普遍设置仪器分析课程，所以本书对气相色谱、高效液相色谱及用于结构鉴定的各种波谱分析方法不再单独进行介绍，而是直接用于各类复杂物质的剖析中。有关这一部分内容，读者可参阅有关专著。

本书共分十章。第一章、第二章、第三章、第四章（第一节、第二节）、第六章（第一节、第三节～第六节、第十节）、第八章、第九章、第十章由董慧茹编著；第四章（第三节）、第五章、第六章（第二节、第七节～第九节）由柯以侃编著；第七章由王志华编著。

本书可作为高等院校工业分析、应用化学、精细化工、高分子材料和环境化学等专业的教材，也可供从事新材料和精细化工产品等开发研究及与分析相关领域中的工程技术人员和

科研工作者参考。

本书引用的剖析实例部分来自文献，在这里，仅对这些文献的所有作者表示衷心的感谢！

本教材是北京化工大学 2003 年校级教材立项项目。

由于编者水平所限，书中可能存在着错误和疏漏之处，恳请读者批评指正。

编者
于北京化工大学
2004 年 1 月

内 容 提 要

本书从各类复杂物质剖析的特点和要求入手，并以一些典型样品的剖析为例，展示剖析工作的思路及一般剖析程序，揭示各种分离及结构鉴定方法的选用规律，具有可操作性，使读者可从中获得启发与借鉴。

全书共分十章，内容包括表面活性剂剖析，染料剖析，感光材料剖析，涂料剖析，新型化学品、助剂、添加剂等的剖析，高聚物剖析，药物剖析，环境样品中有机污染物的剖析和食品剖析等，系统介绍了上述各类物质的剖析特点、剖析思路、剖析程序和剖析方法，以期对分析学科中的一些综合分析难题、材料科学中新产品的开发、引进产品的国产化等课题的解决达到举一反三的功效。

本书可作为高等院校化学、化工类学生的教材，也可供从事新材料和精细化工产品等开发研究及分析相关领域中的工程技术人员和科研工作者参考。

目 录

前 言

第一章 绪论	1
第一节 剖析工作的特点及作用	1
第二节 剖析工作的一般程序	3
第二章 表面活性剂的剖析	18
第一节 概述	18
第二节 表面活性剂的分离与纯化	21
第三节 表面活性剂的结构分析	26
第四节 表面活性剂样品剖析实例	29
实例 1 Kieralon OL 净洗剂的剖析	29
实例 2 增稠剂的剖析	33
实例 3 进口合成纤维油剂的剖析	38
第三章 染料剖析	46
第一节 染料分类	46
第二节 染料的分离与纯化	47
第三节 染料的结构分析	48
第四节 染料剖析实例	50
实例 1 Resoline Red F3BS 染料的结构剖析	50
实例 2 Lanaset Violet B 染料的剖析	52
第四章 感光材料剖析	57
第一节 感光材料剖析的一般过程	57
第二节 感光材料中各种组分的分离与纯化	57
第三节 感光材料剖析实例	60
实例 1 计算机彩色静电复印液体显影剂剖析	60
实例 2 医用 X 光片涤纶片基蓝色分散染料的剖析	69
第五章 涂料的剖析	74
第一节 概述	74
第二节 涂料的分离与纯化	75
第三节 涂料的红外光谱特征	79

第四节 涂料剖析实例	82
实例 1 舰用 235 多功能环氧涂料的剖析	82
实例 2 紫外光固化清漆的剖析	86
第六章 新型化学品、助剂、添加剂等的剖析	91
第一节 纺织助剂的剖析	91
实例 1 氨基硅油柔软剂的剖析	93
实例 2 通用油剂 CKS 的剖析	95
第二节 石油制品中添加剂的剖析	99
实例 1 第三代合成航空润滑油中添加剂的剖析	100
实例 2 一种新型含磷极压剂的剖析	104
第三节 进口车蜡的剖析	106
第四节 日本机针抛光液剖析	109
第五节 蒸汽驱油用高温发泡剂 SD1020 的剖析	113
第六节 进口水溶性助焊剂的剖析	117
第七节 水泥泡沫剂的剖析	121
第八节 TRET-O-LITE DS-690 原油破乳剂的剖析	128
第九节 抛光剂的剖析	132
第十节 PDBP 磺化产物的分离及氧化组分的结构鉴定	135
第七章 高分子材料的剖析	141
第一节 高分子材料的简单定性分析	141
第二节 高分子材料的分离与纯化	145
第三节 高分子材料的结构分析	146
第四节 高分子材料中各种添加剂的分离与鉴定	152
第五节 高分子材料剖析实例	154
实例 1 一种聚酰亚胺复合材料制件的剖析	154
实例 2 塑料隔板成分剖析	155
实例 3 聚酰亚胺中溶剂成分的剖析	156
实例 4 一高分子弹性体的剖析	157
实例 5 轮胎硫化胶的剖析	160
实例 6 英国不饱和聚酯玻璃纤维增强模塑料剖析研究	164
实例 7 热敏蜡纸的剖析	167
实例 8 液态密封胶的剖析	168
第八章 药物剖析	170
第一节 样品的前处理	171
第二节 药物成分的分离与纯化	177
第三节 药物成分的定性鉴别方法	180
第四节 药物剖析实例	195
实例 1 肉苁蓉挥发性化学成分的剖析	195
实例 2 苦黄注射液中乙酸乙酯萃取物的剖析	198

实例 3 山柰挥发油的剖析	201
实例 4 竹节人参中氨基酸和皂苷特征组分的分析鉴别	203
实例 5 牛蒡叶中微量木脂体牛蒡子苷和牛蒡子苷元的分离与鉴定	205
第九章 环境样品中有机污染物的剖析	209
第一节 环境样品的前处理	209
第二节 环境样品的色谱分离及鉴定	213
第三节 环境样品剖析实例	215
实例 1 成都地区大气颗粒物中复杂有机物的剖析	215
实例 2 大气飘尘中微量有机物的剖析	217
实例 3 饮用水中挥发性有机污染物的剖析	220
实例 4 九江炼油厂污水中有机污染物的剖析	224
实例 5 北京近郊土壤中痕量半挥发性有机污染物的剖析	230
第十章 食品剖析	233
第一节 食品样品的前处理	233
第二节 食用化学品分析	234
第三节 食品样品剖析实例	248
实例 1 多菌种发酵无醇饮料中氨基酸的剖析	248
实例 2 新鲜草莓中水溶性维生素的剖析	249
实例 3 EF-11 食用蕈多糖的剖析	250
实例 4 甘草中抗氧化、抗黄曲霉有效成分的分离与结构鉴定	254
实例 5 玉米中黄曲霉毒素 B ₁ 的测定	256
实例 6 食品中残留农药的剖析	258
实例 7 蔬菜中残留菊酯类农药的剖析	261
参考文献	263

第一章 绪 论

第一节 剖析工作的特点及作用

在现代分析科学中,面临的最困难课题之一就是复杂体系样品的分析。所谓复杂体系,是指样品组分的多样性,如无机与有机化合物共存一体,高分子、大分子与小分子化合物共存一体,生命与非生命物质共存一体等。要对这种复杂体系的样品提供全面、准确的结构与成分表征信息,采用简单的分析方法和操作过程已不能胜任。要圆满完成一个复杂体系样品的全分析,几乎囊括了全部的现代分析方法,这就是所谓的综合分析,也简称为剖析。

剖析这个术语在材料科学特别是商品生产领域中已广泛使用。据悉国内外许多产业的开发研究系统中都利用剖析技术注视和跟踪本行业的最新研究成果与发展动态,以提供准确的科技情报与市场信息。剖析也是直接取得国外第一手先进技术资料的途径之一,各个企业要谋求生存和发展,一是要使产品质量稳步上升,二是要使产品品种不断更新换代,以适应市场竞争的需求,而发展新品种和新材料的多、快、好、省的途径就是剖析工作先行。

一、剖析工作的特点

剖析研究中的样品通常是组成复杂的混合体系,现代分析方法中没有一种方法能独立完成这些复杂的分析课题,必须采用多种方法进行综合分析,由此构成了剖析技术的一些鲜明特点。

1. 剖析对象的多样性

随着科学技术的发展,剖析研究的对象必须面对用途广泛的市场商品及材料科学、环境科学、生命科学、能源科学等诸多领域中的多种多样的样品,如许多复合材料常是由无机、有机和高分子等多种化合物成分构成。对这些复杂样品的剖析,已主要不是元素的组成,而是各种元素的连接与组合方式,即物质的分子结构、元素的价态和相态等的分析。另外,在复杂体系的样品中各组分的含量常相差悬殊,有时常量、微量与痕量组分共存于一体,而人们感兴趣的组分又可能是其中的微量、痕量组分。不同含量的组分要求不同的分析方法和分析过程。

样品中的某些组分在加工、贮存或应用过程中可能会发生某些变化,如高分子材料中的抗氧剂、交联剂等的剖析,通常得到的是发生某些反应后的产物,需由此反推其原始物质的状态及含量,这无疑增加了剖析工作的难度。

2. 剖析方法的综合性

现代分析科学领域中的许多分析方法,如元素分析、结构分析、成分分析、无机分

析、有机分析、生化分析等方法和仪器，都可能被剖析工作所利用。熟悉和采用最新的分析仪器和方法，提供更丰富、更准确的结构与成分信息，是提高剖析工作效率和准确性的重要措施，所以完善的仪器设备和综合分析能力是作好剖析工作的重要基础。

3. 剖析过程的复杂性

由于样品组成的多样性和剖析要求的特殊性，决定了剖析过程的复杂性。剖析工作通常包含三个重要过程：一是将样品中各组分逐一分离的分离、纯化过程；二是对分离开的各组分进行定性、定量及结构鉴定的分析过程；三是对推测的结构进行合成、加工及性能评价过程。所以整个剖析过程既是把分离分析、结构分析与成分分析相结合的一门综合分析技术，又是把分析信息与合成加工及应用技术紧密结合的一项系统工程。不同体系样品的剖析程序可能相差很大，增加了剖析研究过程的复杂性。

二、剖析工作的作用

在新产品的开发与国产化研究工作中，根据剖析给出的结构与组成信息，再通过自己的合成与加工工艺研究，一项新产品就可能应运而生。通过合成、加工以及试制品的应用性能评价，又可进一步检验剖析研究提供的信息是否准确，剖析结果是否有错误和遗漏，必要时还需对样品进行再一次剖析。因此剖析是与合成、加工及应用研究密切相关的一门交叉学科，是与科学和生产实践关系紧密的一种分析技术。

1. 在新产品开发研究中的作用

剖析工作与新产品的开发密切相关。据悉，在一些大的产业公司内，通常都是利用剖析技术密切注视市场最新产品的结构和成分信息，了解同行的研究动向、最新技术成就，以确定自己的研究方向。如我国的一些染料新品种就是在剖析基础上研制成功的。直接取材于市场上流通的优质商品进行剖析，是快速开发新产品的捷径之一。

2. 在商品质量检验中的作用

流通领域中的假冒伪劣商品一直困扰着人们，借助于剖析技术可识别各种货物的真伪。如某地曾从国外进口一批正辛醇，但外方提供的却是有侧链的异辛醇，用这种异辛醇制造的邻苯二甲酸酯农用塑料薄膜导致大面积农作物的死苗事故。我方经剖析提出确切的分析数据，逼迫外方给予了应有的经济赔偿；又如，通过剖析发现掺了回收废旧塑料的聚乙烯，造成加工材料的强度下降；掺了敌敌畏的“茅台酒”等。可以说，剖析是鉴别假冒伪劣商品的有效途径之一。

3. 在环境污染物鉴定中的作用

在环境污染物的鉴定与治理中，利用剖析技术对污染物的种类进行定性鉴别，一方面可以了解环境的污染程度，另一方面还可以追溯污染物的来源，从而做到从污染源头上进行治理与控制。

4. 剖析的局限性

剖析工作在生产和科学研究中的重要作用不言而喻，但需指出的是，并不是什么东西都能剖析，也不是任何样品都可准确剖析。在实践中发现，人工合成或复配的产品容易剖析，而天然产品（如中草药）的剖析难度就很大。在剖析研究中也并没有常胜将军，任何高明的剖析专家也会遇到解决不了的复杂体系分离和复杂结构鉴定的难题。即使剖析结果很完整、很成功，也可能无法制成预期性能的产品。这可能因为：第一，剖析的样品中，某些关键组分

由于在合成、加工或贮存过程中发生了变化或完全消失，已很难从产品中获得准确信息；第二，由于剖析技术与水平所限，某些微量组分可能在分离中丢失或得到的纯品纯度不够，提供信息不够准确，导致结论有误，或是采用仪器方法的灵敏度、准确度不够高，给出的结果不够全面；第三，许多产品的性能还受其合成、加工工艺的限制，如聚合物的结构规整度、支化度、分子量分布、结晶状态以及加入助剂在整体中的分布等对材料的性质均有很大影响，而这些结构信息很难通过剖析研究全部弄清。所以，在一些新材料研制中仅靠剖析技术是不够的，还必须发挥多学科的综合作用。

第二节 剖析工作的一般程序

由于剖析样品的体系不同，剖析的目的及侧重点不同，因而剖析工作程序的差异性可能很大，试图用一种简单的模式去适应并完成所有样品的剖析研究是不现实的。图 1-1 是以商品材料剖析为例概述了剖析工作的一般程序。

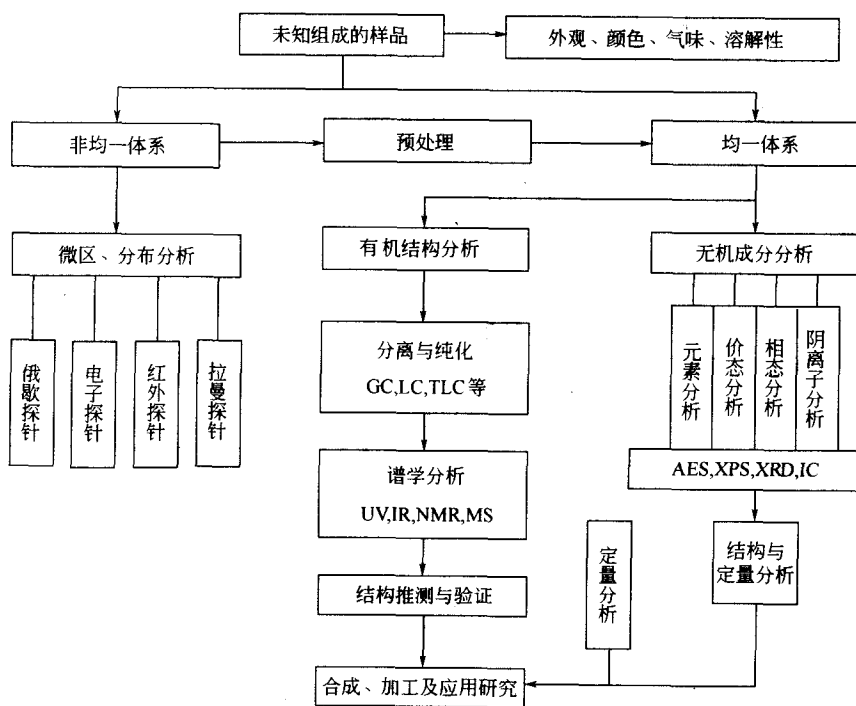


图 1-1 剖析工作的一般程序^[1]

一、对样品有关信息的了解

对剖析的样品进行了解和调查，这是剖析工作的第一步。接到剖析课题后，首先要了解样品的来源和用途，样品的固有特性、使用特性以及可能的组分。

对样品的用途、应用性能的了解，可给出一些重要的结构成分信息。许多商品材料的用途-结构-成分之间有着密切的关系。如高分子材料中高强度的聚合物大都是聚酰胺、聚甲醛

和聚碳酸酯等工程塑料；耐高温的高分子材料可能是含硅、氟或杂环聚合物等；能承受重力与压力、加热不变形的材料大多是交联结构的树脂。

剖析取样应注意厂家、商标、批号、包装、贮存条件等信息，以确保样品来源的可靠性和代表性。非均一体系还要按分析化学的标准方法正确取样。样品来源不准确、取样没有代表性、样品被污染或存放不合理而变质等都可能使剖析研究复杂化，甚至徒劳无功。

二、对样品的一般性质考察

1. 观察样品的物理状态

首先观察样品是固体还是液体。若是液体，还要观察其中是否有固体悬浮物或互不相溶的其他液相存在；若是固体，应从外观上大致判断出样品是高分子制品还是一般固体样品，一般的固体样品还需观察是粉末状、结晶状还是块状等。

通过仔细观察样品的物理状态，可判断样品是均一体系还是非均一体系。如为非均一体系，应尽量选用机械、物理和化学方法进行预分离，使处于不同相态的混合物相互分开。

2. 观察样品的颜色

大多数有机化合物本身是无色的。但有些化合物搁置后，见光或接触空气后氧化生成少量的有色杂质。例如芳香胺和酚，一般呈现黄色到褐色。

如果纯化合物具有颜色，该化合物必含有生色团，例如硝基、亚硝基、偶氮化合物或醌类化合物等，或者是含有四个以上双键的共轭体系。

有颜色的化合物，其颜色会掩盖其他无色化合物，在剖析时必须先分离出这些化合物，才能分别鉴定。

3. 鉴别样品的气味

有些有机化合物具有特殊气味，若能熟悉这些气味，即可据此识别出该化合物来。表 1-1 是若干有机化合物的气味分类。

表 1-1 若干有机化合物的气味分类^[2]

特征 气 味	典 型 化 合 物
醚香	乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙醇、丙酮
芳香	
苦杏仁香	硝基苯、苯甲醚、苯基腈
樟脑香	樟脑、百里香酚、黄樟素、丁(子)香酚、香芹酚
柠檬香	柠檬醛、乙酸沉香酯
香脂	
花香	邻氨基苯甲酸甲酯、萜品醇、香茅醇
百合香	胡椒醛、肉桂醇
香草香	香草醛、对甲氧基苯甲醛
麝香	三硝基异丁基甲苯、麝香精、麝香酮
大蒜臭	二硫醚、乙硫醚
二甲肿臭	四甲二肿、三甲胺
焦臭	异丁醇、苯胺、甲酚、愈疮木酚
腐臭	戊酸、己酸、甲基庚基酮、甲基壬基酮
麻醉味	吡啶、蒲勒酮
粪臭	粪臭素(3-甲基吲哚)、吲哚

4. 溶解性能检验

样品在不同溶剂中的溶解性能可提供有关该化合物性质和结构的有用信息。根据溶质与溶剂结构相似相溶的规律, 检验样品的溶剂行为, 还可为样品中各组分的预处理, 如萃取、重结晶、沉淀分离中溶剂的选择以及色谱法纯化样品时流动相的选择提供依据。

通过样品在水、乙醚、5%的 HCl、5%的 NaOH、5%的 NaHCO₃ 及浓 H₂SO₄ 中的溶解性能实验, 可以大致推测化合物的类型。

一般含有极性官能团的有机化合物能溶于水, 其溶解度随分子中烃基部分的增大而减小。

大多数有机化合物能溶于乙醚, 而强极性的磺酸盐不溶于乙醚, 易溶于乙醚的通常是非极性或中等极性的化合物。

酸性化合物能溶于5%的 NaOH 和5%的 NaHCO₃ 溶液。酸性较强的化合物, 如有机磺酸类, 在这两种溶液里都能溶解; 而酸性较弱的化合物, 如酚类、烯醇等, 只能溶于5%的 NaOH 溶液。

胺类、胍类和胍类等含氮有机化合物是碱性化合物, 能溶于5%的 HCl 溶液。不饱和烃和易磺化的芳香烃可溶于浓 H₂SO₄。

5. 燃烧性能试验

当剖析样品的量充足时, 通过燃烧试验, 观察生成火焰的颜色、分解气体的气味、残余物的状态等, 可给出一些有用的结构信息, 特别是对聚合物、纤维等类型的鉴别, 这是一种简便易行的方法。

燃烧试验比较简单, 取约 0.1g 样品, 放在一把不锈钢刮刀上, 隔火逐渐加热。样品着火时, 从火焰中拉出刮刀, 观察样品燃烧时的特性, 据此可初步识别化合物的类型。

样品燃烧产生清亮的火焰, 表明是脂肪族化合物; 产生冒黑烟的黄色火焰, 则为芳香族和一些不饱和化合物。

样品继续点火灼烧, 有机化合物都能烧净。若有残渣存在, 说明原样含有金属离子的无机盐或是金属有机化合物。

在燃烧过程中, 还可根据燃烧时释放出气体的气味识别化合物。例如, 聚乙烯、聚丙烯燃烧时的气味如同石蜡一样; 聚氯乙烯燃烧时有盐酸味; 聚硫样品燃烧时有难闻的臭鸡蛋味。

三、样品的分离、纯化及纯度鉴定

大多数待剖析的样品是混合物, 混合物的分离与纯化是剖析研究中的一个重要实验环节。对于一个组成复杂的样品, 不经分离, 任何一种现代化的分析仪器也无法直接给出全部表征信息。一般说来, 分离和纯化效果的好坏是决定分析鉴定成败的关键。分离纯化往往需要反复多次地试验, 其工作量通常占整个剖析工作量的一大半。

由于样品组成不同, 所用分离与纯化方法可能有很大差异。组成比较简单的样品, 通过简单的物理和化学方法即可得到分离与纯化。但是对大多数组成复杂样品的剖析, 需将各组分逐个分离, 得到纯品后才能进行组分的定性与结构的分析。

(1) 微量有机组分的分离与富集 固体样品中的微量组分, 通常采用适宜的溶剂在脂肪提取器中回流提取进行分离富集。液体中的微量组分, 如水中痕量无机元素常用离子交换树

脂进行分离富集，水中微量有机物则可用大孔树脂、烷基键合硅胶进行分离富集，也可采用通气溶剂浮选法进行分离富集。

(2) 非均一体系样品的分离 非均一体系的样品一般不宜直接进行仪器分析，因取样不均匀和样品中各组分的相互干扰，可能使分析结果的解析复杂化。气-液-固混合的复杂体系，可先用吸附、冷凝和吸收等方法将气液组分分开，再用萃取、蒸馏、过滤等方法将液固两相分开。固体混合物可用机械分离、溶剂萃取等方法将某些组分选择性分离。在得到均一体系后，可按沸点分离，或按溶剂的溶解性分离，也可按在吸附剂上的吸附活性强弱作组分分离。

(一) 常用的分离、纯化方法

1. 物理、化学分离法

(1) 蒸馏法 蒸馏是利用液体混合物中各组分挥发性不同而将其分离的方法。蒸馏是分离和提纯液态样品的最常用的有效方法之一。应用这一方法，不仅可以将挥发性物质与不挥发性物质分离，还可以将沸点和挥发度相差较大的组分以及有色杂质等分离。

最简单的蒸馏技术是通过加热使液体沸腾，产生的蒸气在冷凝器中冷凝下来，作为馏出物收集。简单的蒸馏一般只能做到部分分离，很难实现完全分离，有时需进行多次重复蒸馏。将多次蒸馏的复杂操作在一支分馏柱中完成，就叫做分馏。分馏可明显提高蒸馏效率，它是实验室中主要的蒸馏方法。一般说来，液体混合物沸点相差在 100°C 以上可用普通蒸馏法，相差在 25°C 以下则需采用分馏法，沸点相差越小，则需要的分馏装置越精密。分馏是在分馏柱中进行，分别收集不同温度间隔内的馏出液以使各组分分开。

减压蒸馏是在压力降低到低于大气压力条件下进行蒸馏分离的方法。很多有机化合物，特别是高沸点有机化合物，在常压下蒸馏往往会发生部分或全部分解。在这种情况下，采用减压蒸馏方法最有效。一般的高沸点有机化合物，当压力降低到 2.67kPa 时，其沸点要比常压下的沸点低 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

以上是常用的几种蒸馏方法，普通蒸馏和分馏法常用于分离性质相似的有机化合物，如用于分离苯-甲苯，己烷-庚烷等，但对微量样品不宜采用，因容器壁的黏附可能使样品受到严重损失。当样品中各组分的热稳定性不清楚时，应尽量避免过高的蒸馏温度，以免某些组分因受热而引起结构组成的改变，这时可采用减压蒸馏法。采用减压蒸馏可降低温度，但可能使一些易挥发的组分损失掉。当样品溶液中含有表面活性剂类物质时，蒸馏过程中因产生泡沫溢出而使实验失败，此时可取尽量少的样品溶液，加入一团经过净化处理的脱脂棉，然后在液浴上蒸馏。

(2) 溶剂萃取法 溶剂萃取是一种常用的、行之有效的分离富集方法，被分离的对象可以是液体，也可以是固体。前者称为液-液萃取；后者称为液-固萃取，亦称浸取或提取。

① 从溶液中萃取物质的方法 溶剂萃取是利用物质在互不相溶的两相中的不同分配特性进行分离富集的方法。通常是利用与水不混溶的有机溶剂，借助萃取剂的作用，使一种或几种组分进入有机相，而另外一些组分仍留在水相，从而达到分离富集的目的。实验室中常用分液漏斗进行溶剂萃取。

溶剂萃取法的关键是选择合适的溶剂。如果溶剂选择适当，就可以比较顺利地将主要组分分离提取出来。萃取溶剂的选择主要取决于被萃取物质本身的性质，一般根据“相似相溶”的原理。通常情况，难溶于水的物质用石油醚、正己烷等萃取；较易溶者，用乙醚和苯

萃取；易溶于水的物质用乙酸乙酯、丁醇或其他类似溶剂萃取。有时可适当改变溶液的 pH 值，使某些组分的极性和溶解度发生改变。例如，萃取分离含有羧酸、酚、胺和酮的混合水溶液，首先加入 NaHCO_3 溶液，用乙醚萃取，此时羧酸以钠盐形式留在水相，其余三种组分都转到乙醚层。分出乙醚层，加入 NaOH 溶液，酚以酚钠形式进入水相，乙醚层只剩下胺和酮。再向乙醚层加入 HCl 溶液，胺以胺盐形式进入水相，这时只有酮仍留在乙醚层。于是四种组分得到分离。

对于未知试样，可以采用极性由低到高的几种溶剂，如石油醚、苯、无水乙醚、氯仿、乙酸乙酯、丙酮、乙醇、甲醇、水、酸（碱）等依次进行液-液萃取，每一溶剂可提取数次，至可溶物质提尽为止。

选择溶剂不仅要考虑溶剂对被萃取物质的溶解度要大，对杂质的溶解度要小，而且还要考虑溶剂的沸点不宜过高，如选择不当，回收溶剂不易，还会使产品在回收溶剂时有所破坏。此外，被用来萃取的溶剂还要有一定的化学稳定性及小的毒性，密度亦要适当。

② 从固体中提取物质的方法 从固体混合物中提取所需要的物质，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放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，而被萃取出来。在实验室里，自固体中提取物质，通常是用脂肪提取器（索氏提取器）来萃取。通过溶剂回流及虹吸现象，使固体每次均为纯净的溶剂所提取，效率极高，又节省溶剂，只有对受热易分解或变色的物质不适用。提取后的溶剂经浓缩或减压浓缩后，将所得到的固体重结晶，即得纯品。通过选用不同极性的溶剂，依次将样品中各组分提取并实现初步分离。例如，高聚物与填料的分离、高聚物材料中微量助剂的提取与富集都常采用此法。微量样品的提取，可在 10mL 离心管内加入 6~8mL 溶剂，搅拌，离心，取出上层清液，经数次重复操作可实现微量组分的分离。

（3）结晶法与沉淀法

① 结晶法 结晶法是利用溶剂对有效成分与杂质在冷、热情况下溶解度的显著差异进行分离纯化的一种方法，常用于固体物质的分离与纯化。一般地说，从不是结晶状物质分离出结晶状物质，这一过程叫结晶；将不纯结晶经过反复结晶的过程得到高纯度的晶体，称为重结晶。

结晶法的基本原理是利用混合物中各组分在某种溶剂或某种混合溶剂中溶解度不同，而使它们互相分离。

采用结晶法应注意结晶的条件，如选择合适的溶剂、合适的温度和合适的时间等，其中最主要的是溶剂的选择。所选的溶剂对欲纯化组分热时溶解度要大，冷时溶解度要小，而对杂质应冷热都不溶或冷热都易溶，这样才能使欲纯化组分绝大部分都结晶出来，而杂质则在热时过滤除去或在冷时留在母液中。

结晶法包括以下几个主要步骤：将需要纯化的物质溶解于沸腾或近于沸腾的适宜溶剂中；将热溶液趁热过滤以除去不溶物；将过滤液冷却，结晶析出。

微量物质重结晶，可在小离心管中进行。热溶液制备后，即行离心，使不溶的杂质沉于管底，用吸管将上层清液移至另一小离心管中，任其结晶。晶体与母液分离可用离心法，一般以 2000~3000r/min 的速度离心，晶体坚实地沉淀于离心管底部，然后将母液吸出。晶体

若需洗涤,则可加入少量合适的冷溶剂,用细玻璃棒搅匀后,再离心,再吸除溶剂。若需再结晶,就在原来离心管内进行。为了除去附着于晶体表面的母液,可用滤纸条吸除,再缓慢小心地真空干燥。

② 沉淀法 以沉淀反应为基础的分​​离方法称为沉淀法。沉淀法是在样品溶液中加入沉淀剂,使某一组分以一定组成的固相析出,经过滤而与液相分离的方法。其原理简单,不需要特殊装置,是一种经典的分离技术,至今仍得到广泛应用。

沉淀法常用于高聚物的分离。一种操作方法是,在不断搅拌下,将乙醇(或石油醚,视高聚物极性而定)等沉淀剂滴入高分子溶液中,产生浑浊时,可加快其加入速度,使高聚物完全沉降下来,小分子的助剂则留在溶液内。乙醇(或石油醚)的用量约为高分子溶液量的十倍以上。另一种操作方法是,将高分子溶液滴入乙醇(或石油醚)等沉淀剂中,立即产生絮状物或细颗粒沉淀。离心或过滤取出沉淀物。然后用沉淀剂反复洗涤沉淀物或将沉淀物再次溶解,进行重复沉淀,这样就可以得到较纯的高聚物,而添加剂则留在滤液中。得到的沉淀物(即高聚物)可用显微熔点仪测定熔点与熔距,以判断其纯度,然后再用红外光谱法鉴定其结构。滤液置于红外灯下或水浴上慢慢蒸干,留待其他组分的分离鉴定。

(4) 膜分离法 对于液-固非均一体系的分离,当固体颗粒直径大于 $1\mu\text{m}$ 时,可用滤纸、滤布、助滤剂、玻砂漏斗等,在常压、加压或减压下过滤,将固液分开;而对于小于 $1\mu\text{m}$ 颗粒的胶体溶液,因其可穿透上述普通滤材,则需采用特制的过滤膜分离。用天然或人工合成的高分子薄膜,以外界能量或化学位差为推动力,对双组分或多组分的溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集的方法,统称为膜分离法。膜分离法可用于液-气分离、液相分离和液-固分离。对于液相分离,可用于水溶液体系、非水溶液体系、水溶胶体系以及含有其他微粒的水溶液体系。

近年来,膜分离法之所以能得到迅猛发展,其原因在于以下几点。

① 膜分离过程没有相变化,它不需要使液体沸腾,也不需要使气体液化,因而是一种低能耗、低成本的分离技术。

② 膜分离过程一般在常温下进行,因而对那些需避免高温分离、分级、浓缩与富集的物质,如果汁、药品等,显示出其独特的优越性。

③ 膜分离技术应用范围广,对无机物、有机物及生物制品等均适用。

④ 膜分离装置简单,操作容易,制造方便。

(5) 浮选分离法 浮选技术是利用气泡的作用使溶液中有表面活性的成分或能与表面活性剂结合的非表面活性的成分聚集在气-液界面与母液分离的方法,由于其分离快速、富集倍数大、回收率高和设备简单,因而近年来在分离富集和测定各种水质中的痕量元素及痕量有机组分方面获得了广泛应用。

常用的浮选技术有沉淀浮选法、离子浮选法和溶剂浮选法三种。

① 沉淀浮选法 是利用待测元素与加入的试剂生成沉淀或被吸附在胶体沉淀上而被浮选。沉淀浮选分为两类。第一类沉淀浮选需加入表面活性剂,但表面活性剂本身不与待测元素形成沉淀,而是当待测元素与加入的其他试剂形成沉淀时,表面活性剂帮助生成的沉淀上浮至液面。沉淀的形成,可经过两种途径:一是加入无机或有机试剂,使待测元素形成沉淀;二是利用胶状沉淀(氢氧化物、硫化物等)吸附待测元素,然后加入与沉淀带相反电荷的表面活性剂,通入惰性气体的小气泡,沉淀的表面和空隙由于捕集了许多小气泡上浮至液