

色层分析法

Ф.М. 舍勉金 Э.С. 米采洛夫斯基

Д.В. 罗曼诺夫 合著

化学工业出版社

7

电子学研究所图
5.2.647
347

色 層 分 析 法

Ф. М. 舍勉金 З. С. 米采洛夫斯基 А. В. 罗曼諾夫合著

蔣滋慧 馬立人 合譯
陶义訓 夏寿萱



最近几年来，苏联出版的色層分析法的專著計有B. B. 拉琴斯基和Г. В. 卡朋所著的“生物学中的色層分析法”，Г. В. 沙姆遜諾夫所著的“色層分析在生物化学中的应用”及本書等数种。其中以本書論述面最广，篇幅亦較多。

全書共分七章，除將苏联和其他各国学者在色層分析方面的工作有系統地加以整理、綜合外，亦列入了著者們自己的工作。在引言中列述了色層分析法的發展和应用范围，第二至第四章內对色層分析法的理論基础、所需器材、操作方法等作了全面扼要的介紹，而在其余数章中分別討論了無机物質和有机物質的色層分析，以及層析法在工業上的应用。

每章之末附有参考文献，可供讀者进一步查考之用。

本書可供科学研究人員、工厂試驗室技术人員、高等学校师生以及其他有关人員之用。

Ф. М. ШЕМЯКИН, Э. С. МИЦЕЛОВСКИЙ,

Д. В. РОМАНОВ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ

АНАЛИЗ

Госхимиздат(Москва, 1955)

色層分析法

蔣滋慧、馬立人、陶义訓、夏寿萱 合譯

化学工業出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市書刊出版業營業許可証出字第 092 号

北京新中印刷厂印刷 新华書店發行

开本：850×1168 $\frac{1}{2}$

1957年11月第1版

印張：6 $\frac{2}{3}$

1957年11月第1次印刷

字数：173千字

印数：1—1734

定价：(10)1.30元

書号：15063·0156

目 录

第一章 引言	5
文献.....	15
第二章 色層分析法的理論基础	16
概論.....	16
分子吸着分析.....	25
靜力学.....	25
动力学.....	31
力学.....	33
液体層析.....	41
离子交換吸着分析.....	45
靜力学.....	45
动力学.....	50
力学.....	52
分配層析.....	54
沉淀層析.....	55
节律性結構.....	58
热層析.....	60
文献.....	62
第三章 色層分析的主要器材	65
仪器.....	65
吸附剂.....	69
溶剂.....	91
文献.....	94
第四章 色層分析的各种变化形式	95
文献.....	103
第五章 無机物質的色層分析	104
定性色層分析.....	104
显層和显層剂.....	114
層析法在定量分析中的应用.....	120
同位元素混合物的分离.....	130
研究層析过程时物理化学分析方法的应用.....	131
文献.....	133
第六章 有机物質的色層分析	135

概論	135
烴	140
含氧化合物	145
醇, 醛及酮	145
碳水化合物	148
羧酸	150
酯, 油脂	153
含氮化合物	154
硝基化合物	154
胺和偶氮化合物	155
氨基酸	158
酶, 輔酶及蛋白質	169
杂环化合物; 生物鹼	172
維生素	174
脂溶維生素	174
水溶維生素	176
固醇, 激素及其类似物	178
固醇	178
性激素	180
植物界的激素	181
腎上腺素	182
天然色素	183
叶綠素	183
类胡萝卜素	185
卟啉类化合物(卟啉化合物)	191
蝶呤, 花色甙和其他色素	193
文献	196
第七章 色層分析在工業上的应用	200
水的軟化和脫鹽	200
矿物油和燃料的精制	203
油脂的分析	204
糖的精制	206
橡膠的分析和純化	207
藥物制剂的分析和純化	208
各种酒类的層析鑑定, 果汁的純化	212
文献	214

色 層 分 析 法

Ф. М. 舍勉金 Э. С. 米采洛夫斯基 А. В. 罗曼諾夫合著

蔣滋慧 馬立人 合譯
陶义訓 夏寿萱

化学工业出版社

最近几年来，苏联出版的色層分析法的專著計有B. B. 拉琴斯基和Г. В. 卡朋所著的“生物学中的色層分析法”，Г. В. 沙姆遜諾夫所著的“色層分析在生物化学中的应用”及本書等数种。其中以本書論述面最广，篇幅亦較多。

全書共分七章，除將苏联和其他各国学者在色層分析方面的工作有系統地加以整理、綜合外，亦列入了著者們自己的工作。在引言中列述了色層分析法的發展和应用范围，第二至第四章內对色層分析法的理論基础、所需器材、操作方法等作了全面扼要的介紹，而在其余数章中分別討論了無机物質和有机物質的色層分析，以及層析法在工業上的应用。

每章之末附有参考文献，可供讀者进一步查考之用。

本書可供科学研究人員、工厂試驗室技术人員、高等学校师生以及其他有关人員之用。

Ф. М. ШЕМЯКИН, Э. С. МИЦЕЛОВСКИЙ,

Д. В. РОМАНОВ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ

АНАЛИЗ

Госхимиздат(Москва, 1955)

色層分析法

蔣滋慧、馬立人、陶义訓、夏寿萱 合譯

化学工業出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市書刊出版業營業許可証出字第 092 号

北京新中印刷厂印刷 新华書店發行

开本：850×1168 $\frac{1}{2}$

1957年11月第1版

印張：6 $\frac{2}{3}$

1957年11月第1次印刷

字数：173千字

印数：1—1734

定价：(10)1.30元

書号：15063·0156

目 录

第一章 引言	5
文献	15
第二章 色層分析法的理論基础	16
概論	16
分子吸着分析	25
靜力学	25
动力学	31
力学	33
液体層析	41
离子交換吸着分析	45
靜力学	45
动力学	50
力学	52
分配層析	54
沉淀層析	55
节律性結構	58
热層析	60
文献	62
第三章 色層分析的主要器材	65
仪器	65
吸附剂	69
溶剂	91
文献	94
第四章 色層分析的各种变化形式	95
文献	103
第五章 無机物質的色層分析	104
定性色層分析	104
显層和显層剂	114
層析法在定量分析中的应用	120
同位元素混合物的分离	130
研究層析过程时物理化学分析方法的应用	131
文献	133
第六章 有机物質的色層分析	135

概論	135
烴	140
含氧化合物	145
醇, 醛及酮	145
碳水化合物	148
羧酸	150
酯, 油脂	153
含氮化合物	154
硝基化合物	154
胺和偶氮化合物	155
氨基酸	158
酶, 輔酶及蛋白質	169
杂环化合物; 生物鹼	172
維生素	174
脂溶維生素	174
水溶維生素	176
固醇, 激素及其类似物	178
固醇	178
性激素	180
植物界的激素	181
腎上腺素	182
天然色素	183
叶綠素	183
类胡蘿卜素	185
卟啉类化合物(卟啉族化合物)	191
蝶呤, 花色甙和其他色素	193
文献	196
第七章 色層分析在工業上的应用	200
水的軟化和脫鹽	200
矿物油和燃料的精制	203
油脂的分析	204
糖的精制	206
橡膠的分析和純化	207
葯物制剂的分析和純化	208
各种酒类的層析鑑定, 果汁的純化	212
文献	214

第一章 引 言

色層分析*是俄国植物学家 M. C. Цвет 氏在 1903 年首創的一種分離複雜混合物中各種成分的物理化學方法。

應用 Цвет 氏的方法，就可能把複雜的混合物在分析之前分離成它的個別組成成分，而將純粹狀態的這些成分加以進一步分析；這樣就增高了分析的準確性。

化學上不相同（組成上或結構上不同）的物質具有不同的吸附性，這就是色層分析法的基础。

在吸附時，混合物中易被吸附的物質首先被吸住；因此，連續地沖洗柱體就可自混合物中分離出它所含的各成分。

例如，含硫酸銅和硫酸鋁的溶液在層析時能完全被分開，獲得二份不相同的濾液，其中一份僅含鋁而另一份僅含銅。與此類似，正己烷和苯的混合物也可以被分離成兩部分，其中一份僅含苯而另一份僅含正己烷。

我們來看一下含二種有色成分的混合物的層析過程，仍然以硫酸銅和硫酸鋁的水溶液為例。將一適當大小（例如長 100 毫米，直徑 10 毫米）而下端狹細的玻管垂直放置，並裝入氧化鋁（吸附劑）至管高的一半。為了防止氧化鋁漏出，可在管的狹細部分置一棉花塞。將管用穿孔塞子固定在錐形瓶上，以後者為接受器，並在吸附劑上加入欲進行層析的溶液。Цвет 氏所建議儀器的全部裝置見圖 1。

在氧化鋁上銅離子的吸附性較強於鋁離子，因此前者就較易被氧化鋁所截留；鋁離子則仍繼續向下流動而與銅離子分開。此時，就形成了有色離子移動的二個前沿，在前的是鋁離子的前沿，其後是銅離子的前沿。由於各成分這樣不均勻分佈的結果，就在吸附劑柱上形成了層析譜(хроматограмма)。

*色層分析(хроматографический анализ)—詞系由希臘文“хромос”(顏色)和“графо”(記錄)二字併合而成，字面上的意義是“顏色的記錄”。

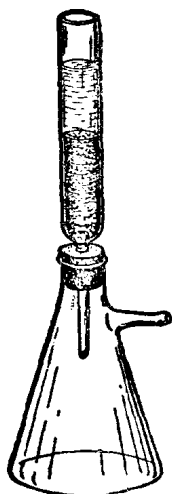


圖 1 色層分析
所用的最簡單的
儀器

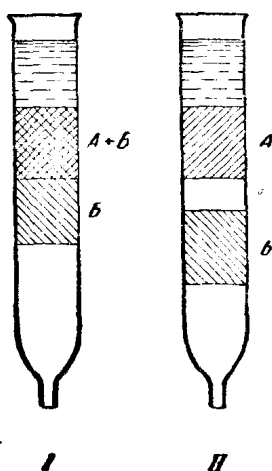


圖 2 層析譜的形成

I. 初步層析譜: $A+B$, 含 A 和 B 二種成分未分離的區帶;
 B , 仅含成分 B 的區帶。II. 显
層后的層析譜: A , 含成分 A
的區帶; B , 含成分 B 的區帶。

Цвет 氏指出: 形成層析譜的過程可以分為二步——獲得初步層析譜 (первичная хроматограмма) 和獲得显層后的層析譜 (проявленная хроматограмма)。當被層析的溶液通過吸附劑柱時, 就發生了混合物內各成分的吸附現象。吸附的程度與各成分的吸附能力有關; 而吸附能力則不僅是決定於各該成分的化學本質, 同時亦與吸附劑的化學組成和物理狀態有關。在上例中鈷離子與銅離子未被徹底分離。在溶液透入的吸附劑層內生成二個區帶 (圖 2I)。在上面緊接吸附劑柱的表面處的區帶中有銅離子及鈷離子同時存在, 因此該處的混合物未曾分離 ($A+B$)。這個區帶的顏色也與原溶液的色澤相同。在其下形成了第二個區帶 (B), 緊接着第一個區帶。 B 帶呈純粹的玫紅色, 因為它只含鈷離子。下面的區帶的寬度隨着溶液在吸附劑內的滲入而逐漸擴大, 這是因為銅離子移動的前沿總是大大地落后於鈷離子前沿的緣故。加入一定容積的溶液後, 每個區帶就達到一定的寬度。

若要使銅離子與鈷離子完全分開, 則以上所得的初步層析譜

須經“显層”(проявление)的手續。为此，可使純溶剂通过吸附剂柱，在上例中可用蒸餾水。

把一定量的水加至吸附剂上之后，水即滲入含銅离子及鈷离子混合物的区帶中，然后再滲入仅含鈷离子的区帶中。此时，鈷离子因吸附較差，即从上面的区帶中洗脫而轉移至下層中。如果讓足量的純粹溶剂透过吸附剂，就可以把上面区帶中的鈷离子完全洗脫，而只留銅离子于該处。

随着水的滲入，可以看到含銅离子和含鈷离子二个区帶的分离愈来愈清晰(圖 2II)。这可以从上面区帶的藍綠色的变化看出，它愈来愈变深(銅离子的顏色)；而 B 帶仍呈玫紅色(鈷离子的顏色)。繼續冲洗时，可將鈷离子自吸附剂柱上洗脫，而在接裝于層析管下面的錐形瓶中收集到硫酸鈷的溶液。

若是被分离的混合物中含有三种或更多的成分，則其層析譜也相应地更为复杂。含三种成分时，初步層析譜可分三層：上層含三种成分，中層含二种成分，而下層只含吸附能力最差的一种成分。用純粹溶剂使初步層析譜显層后就可以使混合物各成分徹底分清。此时，上層含吸附能力最强的成分，下層含吸附能力最弱的成分。

若被吸附成分是无色的，如鋅离子，則其区帶也就沒有可見的顏色。但这种区帶可以用适当的試剂显色、用紫外光照射或用其他方法使它成为可見。

除了在吸附柱上形成一系列相繼区帶的層析譜之外，还可以得到另一种形式的層析譜，称为液体層析譜。为此，可將吸附在柱上的混合物中的各成分依次洗脫，并使之呈单独部分从柱中流出而加以收集。

此后，可采用适当的方法(參閱 114 頁)来測定收集到的各部分液体中所含的物質。

層析法按照着几个方向發展，目前它通常可以再分为：吸附層析法、离子交換層析法、分配層析法、沉淀層析法和热層析法。

(адсорбционная хроматография) 利用选择性的

分子吸附現象；例如，在硅膠(силикагель)上飽和烴和芳烴吸附能力的差別。

离子交換層析法(ионообменная хроматография) 根据存在于溶液中的离子和吸附在固体吸附剂上的离子之間的交換現象；例如，鈣离子与鈉离子的交換（用于水的軟化）。离子交換服从于化学当量定律与質量作用定律。

分配層析法(распределительная хроматография) 根据各成分在二种不相溶混的液体中分配的不同来进行分离的方法。

將待試混合物在一种液体內所成的溶液載負于支撐剂(носитель)（紙）之上，而用另一液体冲洗。

举例來說，如果成分之一在氯仿中較在水中更易溶解，而另一种成分則相反，在水中較在氯仿中更易溶解；在用氯仿冲洗时，前一种成分沿冲洗液流动的方向移动的距离要較后一成分大些。若是連續冲洗一定的時間，即可达到混合物的完全分离。

沉淀層析法(осадочная хроматография) 此法的原理是生成的沉淀在給定溶剂中溶解度的不一致性。令混合物在溶剂中所成的溶液通过預先用沉淀剂溶液浸潤过的支撐剂。此时，混合物中各成分即依次被沉淀，而沉淀的順序則与其溶解度相对应。例如，碘化鉀溶液首先沉淀碘化銀，然后沉淀碘化鉛等。每一这些物質，各自形成位置上分离的区帶，每个帶中含相应的沉淀。

热層析法(термохроматография) 这是利用混合物（例如烴类）中各成分在温度改变时吸附能力的不同而获得分离的方法。它的操作方法是將环形烘爐沿着層析柱的上下移动，同时使溶剂也順着同一方向流动。

目前，在色層分析中不仅利用了分子或离子交換吸附現象，同时也利用被分离成分的其他各項物理学特性；例如，各成分在能部分地溶和的二种液体（氯仿和水）中分配的不一致性，以及沉淀溶解度的不同等。因此，根据物質特性的不同而能在位置上分离某些物質混合物中各成分的任何方法，在色層分析法中都可以利用。

色層分析法已經成為物理化學分析中的一個獨立部分，其重要性日益增加；在實驗室操作中和工業中都很有用。層析法成功的原因，在於它能使那些用普通方法很難進行分析的複雜混合物，如烴類、氨基酸或稀土金屬離子的混合物的分離，成為可能。它的優點是能分離組成上、構造上及性質上極相似的物質所構成的混合物。

層析法的發展是與研究吸附現象所獲得的成就不能分開的。

早在 1785 年，Т. Е. Ловиц 氏¹(1757—1804)就已經發現木炭能夠吸附溶液中的各種有色物質。在製備酒石酸的過程中，Ловиц 氏觀察到當溶液蒸發時其顏色轉深，因為酒石酸容易分解。在試用各種物質來脫除此顏色時 Ловиц 氏發現：如果將溶液與木炭粉一同振搖，它的顏色就會變淺。他說炭是使各種有色溶液脫色的通用物質。Ловиц 氏根據他自己的研究，在 1789 年即採用木炭來消除燒酒中不良的臭和味，而可免用蒸餾精製法。從那時起，木炭就在工業中得到了廣泛的採用，用來淨制糖和其他物質的有色溶液。

Т. Е. Ловиц 氏對炭粉吸收溶液中各種物質的特性，曾試圖作過了一些解釋。

1862 年 А. Я. Данилевский 氏 (1838—1923) 應用選擇吸附的方法從複雜的混合物中分離出易於分解的物質，例如自胰蛋白酶中分出淀粉酶²。他用胰液作為原料，而用新鮮沉淀的火棉膠（硝化纖維素）作為吸附劑。

1903 年 Михаил Семенович Цвет 氏³ (1872—1919) 完成了偉大的發現，並創立了基於吸附現象的新穎而卓越的分析方法。這一方法最早發表在“論新穎的吸附現象及其在生物化學分析中的應用”一文之內。

目前，Цвет 氏法的应用已愈來愈普遍。

Цвет 氏創立了色層分析的方法，在理論和實驗上作了論證，並在 1910 年詳細地描述了他在分離植物色素混合物（特別是葉綠素）時所得的實驗結果。如 Цвет 氏在他的經典著作“動植物界的

色素”⁴內所說，他是在用醚提取植物叶子中的叶綠素和研究叶綠素的選擇性溶解度時注意到色層分析法的。當有色物質（各種色素*）混合物的溶液滲經吸附劑層時，這些物質，即被層層分開，形成有色的區帶或色層；這樣就便于分別進行個別成分的定性和定量研究。Цвет 氏把這種分析方法稱為色層分析法，因為該法中總是有色層形成。

著者充分理會到他的方法也能用于分離無色的或“具有不可見顏色的”（用他的詞句）混合物。

Цвет 氏的目的是要建立一種分離混合物的物理學方法，應用這種方法在分離混合物的成分時，要保證不引起分子組成上即使是最輕微的變化。在下列詞句中 Цвет 氏給色層分析法下了明確的定義：

“當混合物溶液滲經吸附劑柱時，色素即被分成不同顏色的區帶。複雜色素中的各個成分依次地有規律地分佈在吸附劑柱上，好像光在光譜中一樣，這樣就有可能對它們進行定性和定量測定。我將這種彩色分層物定名為層析譜，而將這種分析方法稱為色層分析法”。

在“動植物界的色素”一書的序言中，M. C. Цвет 氏寫道：“這個新穎的分析方法，在 1901 年本人的俄文著作中即已有了萌芽，這一方法使我們在更確切地研究上述問題**時有了可能性，並使我們在這方面的觀念產生根本上的改變”。採用色層分析法來進行研究後，Цвет 氏立刻就解決了極困難的問題——證明叶綠素是混合物，而並不如學者們先前所想像的是一個單純物質。

M. C. Цвет 氏的特点是條理極為明確，深諳事理。他在研究色素這個困難的問題上具有深邃的科學-哲學態度。他創立了簡單而可靠的方法，得以保證色素的分離和分析。這一方法能使複雜混合物中各個別成分的原有組成保持不變，這點是十分重要

* Цвет 氏用“色素(пигменты)”一詞來表示自然界中的有機有色物質，例如，叶綠素、叶黃素、胡蘿卜素、花色素以及植物在生長過程中合成的其他物質。

** 論光合作用中有关色素的特性和本質。——著者註。

的。Цвет氏特別注意这个情况,因而選擇吸附法,認為它是分离复杂混合物很多可用方法中最适用的一个。Цвет氏用了这样的方法就能在分析前將混合物分离成个别成分。在Цвет氏的發現之前,为了分离混合物中的各个別成分,曾化費了不少努力。但是在試圖分离酶或維生素时,常只能做到确定这些物質的存在,而不能得到进一步的結果。应用層析法即能成功地解决这类的問題。

在最近期內,某些英美的学者曾試圖貶低 Цвет氏發現色層分析法的功績。М. М. Дубинин 氏⁵和 Б. А. Свешников 氏⁶指出了这些說法的荒謬和沒有根据。外国学者 Гоппельшредер, Шейбейн, Дей, Джилпин 等氏至多只是記述了个别事实,而未能了解所見現象的全部意义,同时也未曾創立像色層分析法那样的新穎科学方法。創造色層分析法的荣誉是完全歸属于 Цвет氏的。

1915年 Н. Д. Зелинский 院士⁷在吸附作用方面所做的工作,对于色層分析法以后的發展起了極重要的作用。自1919年起, Н. А. Шилов 氏⁸的經典研究以及他的学生 М. М. Дубинин, Л. К. Лепинь, К. В. Чмутов 和 М. Л. Чепелевецкий 等氏在空气中气体的吸附、电解質的吸附、混合溶剂中以及混合吸附剂上的吸附等方面的工作,使这个領域內有了基础性的实际材料。

Н. А. Шилов, К. В. Чмутов 二氏和 А. Н. Фрумкин 院士⁹研究了炭吸附强电解質的机理。Шилов 氏确定了有通式为 C_xO_y 的表面氧化物生成,后者的發現能解釋氧在炭上吸附的不可逆性。按照 Шилов 氏的意見,当炭与易离解的鹽的溶液相互作用时有交换反应發生,使鹽的陽离子和陰离子吸附于炭上。因此,他把强电解質在炭上的吸附看作是电解質的离子与炭的表面化合物所生成的离子之間的化学交换反应。

Фрумкин 氏認為:当炭与氧处于平衡状态时,其本身即如氧电极,并發生双电層,能吸附水中的酸。与此相类似,脫除气体的炭置于氫气中时犹如氫电极,能吸附鹼。

Шилов 和 Лепинь 二氏⁸研究了炭对电解質混合物的吸附,并确定:在水溶液中含有显著数量的不离解分子的無机鹽(例如

氯化汞或碘化鎘)是以分子狀態被吸附的。М. Л. Чепелевецкий 氏⁸在研究鹼土金屬氯化物的吸附時發現：炭與空氣處於平衡狀態時所吸附的二氧化碳使鹽的水解吸附過程複雜化，導致不溶性碳酸鹽的生成。

П. А. Ребиндер 院士¹⁰研究了表面現象領域內的其他吸附作用，他在觀察溶液表面層的特性時研究了兩液相分界面上的吸附；他指出：水對鹽說來是表面活性物質的一個典範的例子，正如脂肪酸對水一樣；他得到了水的吸附等溫漸近綫 (асимптотический изотерм адсорпции)，與 Шишковский 氏公式頗相符合。在表面層吸附時，水的偶極子的排列是：氧原子向着氣相，氫原子向着鹽。

應用固體吸附劑(支撐劑)的色層分析最為普遍。但 Цвет 氏即已指出在兩種液體分界面上的吸附現象在層析法中有被利用的可能。某些溶液的成份能被吸附於溶液與空氣所成的泡沫的表面(空氣與液體的界面)之上。

如所周知，Gibbs 氏從热力学的法則中推導出來的吸附方程式可以預測到在可逆性吸附過程中表面活性物質在分界面上的濃度會有所增高。

Ребиндер 氏¹⁰研究了液體表面上吸附某些溶質時的热效應；他得出了關於微分吸附热量 (дифференциальная теплота адсорбции)的热力学的結論，並肯定了吸附與溶質的本質之間的關係。物質降低吸附劑與溶劑界面上表面能的作用愈強的愈容易被吸附。這些物質有着所謂表面活性(表面張力對濃度的偏導數，取相反符號)。Ребиндер 氏作出了關於“極性平衡律”(правило уравнивания полярностей)的結論說：在兩相界面上，只有其極性介於兩相的極性之間的那些物質才發生吸附，而且這些相之間極性差數愈大則吸附作用也愈強。必須指出：早在1923年 Л. Г. Гурвич 氏¹¹就已將吸附劑分為疏水(炭)和親水(硅膠)或是極性和非極性二類；前者易自極性吸附劑中發生吸附，而後者則易自非極性溶劑中發生吸附。Цвет 氏在他最早的著作中就已經肯定了溶劑的