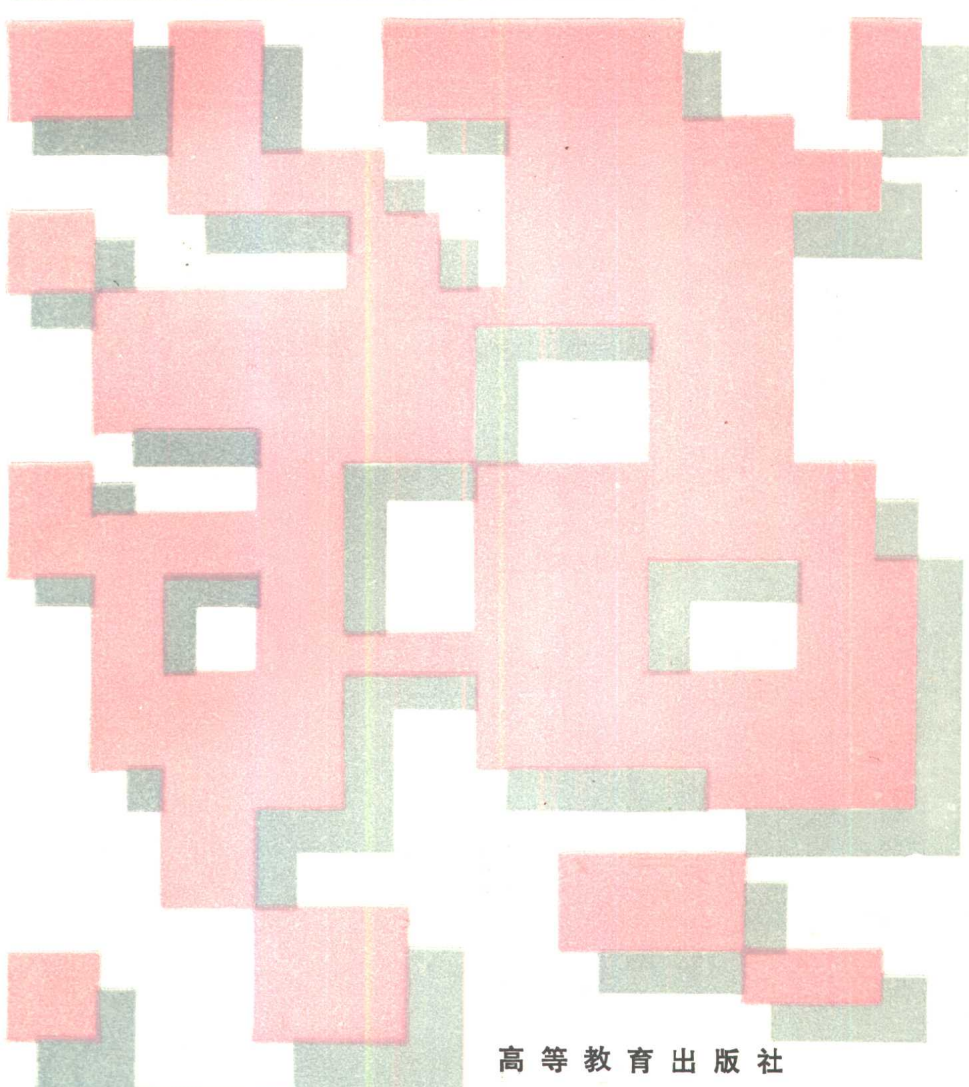


分离及复杂物质分析

(第二版)

邵令娴 编

A large, abstract geometric pattern composed of numerous small squares in red and green, arranged in a complex, non-repeating fashion, covering the central portion of the book cover.

高等教育出版社

分离及复杂物质分析

(第二版)

邵令娴 编

高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书是在1984年出版的《分离及复杂物质分析》的基础上修订而成的。

本书适当加强了薄层层析法、共价化合物的萃取机理、离子交换层析法等方面的内容，删去了原第六章掩蔽，增添了电泳法和泡沫浮选法二章，各章增加了应用实例。扩充了思考题和习题的数量，补充了一些灵活性、应用性强的题目，以达到增强启发性、扩大知识面的目的。全书使用了法定计量单位。

本书可作为高等学校化学、化工类专业师生的教学参考书，也可供从事有关工作的人员参考。

分离及复杂物质分析

(第二版)

邵令娴 编

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

中国科学院印刷厂印装

开本850×1168 1/32 印张11.5 字数290 000

1984年3月第1版

1994年3月第2版 1994年3月第1次印刷

印数0001—3 655

ISBN7-04-004601-6/O·1302

定价 6.00元

修 订 说 明

《分离及复杂物质分析》一书出版至今已近十年，在这十年中分离技术有了发展，学生基础也有了提高，因此有必要作些修改、更新和补充。

本书在第一版的基础上，主要做了如下修订：在沉淀分离一章中对无机沉淀剂分离法作了删减，有机沉淀剂分离法也作了一些修改。溶剂萃取一章中对无机共价化合物的萃取机理作了补充探讨；在形成螯合物的萃取中补充了萃取速率的讨论；在形成三元络合萃取中增加了冠醚作为萃取剂的萃取体系的内容；对于有机物萃取，增加了应用示例。薄层层析法近年来发展较快，在这种分离方法的各个方面都有所反映，因此在这一章的各节中对近年来的发展都作些简要介绍，最后又增加了萃取层析一节。在离子交换分离法一章中，对离子交换层析法作了修改和补充。

这次还新增了电泳法和泡沫浮选分离法二章。电泳法在生物化学中应用较多，在本书中也作了介绍，简单讨论了基本原理，聚丙烯酰胺凝胶，仪器装置，几种重要的凝胶电泳方法及纸电泳。泡沫浮选分离法近年来发展较快，是富集分离微（痕）组分的一种新方法。在泡沫浮选法一章中简单介绍了离子浮选法，沉淀浮选法，溶剂浮选法，浮选机理和影响浮选分离的因素。

上述修改和补充的内容都已经过数年的教学实践，新增加的二章则作为补充讲义在教学中使用了三年。

删去的内容有第一版中的第六章掩蔽，因为这章讨论的内容不是分离技术，而且这一章内容和无机化学有较多重复。本次修订后，全书篇幅略有增加。

在本次修订中，对第一版中的实验内容也作了删减和更新。更新的实验由顾克玲副教授预做，并经过教学实践。

本书承浙江大学宣国芳教授审稿，提出了宝贵意见，特此致谢。

由于本人的业务水平和教学经验有限，修改版中欠妥之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编 者

1992年12月

前 言

本书介绍了复杂物质分析中的试样采取、处理和常用的各种分离方法。由于目前分离方法已发展成为分析化学中的一个重要组成部分，因而在本书中对各种常用分离方法的理论基础和实际应用，都作了较为深入的介绍和讨论。在每一章末又分别介绍了数种复杂物质的分析实验，在实验中应用了相应的分离方法和一般常用的分析测定方法。

在本书编写过程中，力求理论联系实际，既注意到了各种分离方法之间的内在联系，又重视了各种分离方法的特殊个性，而以后者为主，因为在应用各种分离方法解决实际问题时，对于各种分离方法的特殊规律的了解是更为重要的。本书内容取舍上主要针对化工类各个专业在教学上的需要。书中介绍了较多的参考资料，有的安排在每章之后，有的安排在脚注中（前者大多为各种专著，后者多为原始文献），以便读者查阅。

本书可供化工类各专业用作教学参考书，也可供化工类各工厂从事分析工作的技术人员参考。

本书第二章由张济新同志执笔写了初稿。书中各个实验由顾克玲、方霞惠、钱新媛三同志协助进行了预做。本书于1980年完成初稿后在华东化工学院化学系作为专业课教材先后试用了三次，在此基础上又作了些修改，然后定稿。

本书承华南工学院宋清教授初审，浙江大学宣国芳副教授复审，并由华东化工学院朱明华副教授通读全稿，提出了宝贵意见，特此一并致谢。

由于本人业务水平、教学经验有限，本书内容恐不能满足实际需要，书中缺点错误也在所难免，恳切希望读者批评指正。

编者

1983年5月

目 录

引言	1
第一章 试样的采取、处理和解	3
§ 1-1 试样的采取	3
采样数量 采样方法	
§ 1-2 试样的处理	14
破碎 过筛 混和 缩分	
§ 1-3 试样的分解和溶解	17
溶解法 熔融法 烧结法 有机试样的分解 有机试样的溶解	
复习思考题一	31
习题一	31
参考资料	32
第二章 沉淀分离	33
§ 2-1 无机沉淀剂分离法	33
氢氧化物沉淀分离法 硫化物沉淀分离法	
§ 2-2 有机沉淀剂分离法	42
分析功能团 有机沉淀剂与有机沉淀反应	
§ 2-3 均相沉淀法	52
基本原理 均相沉淀法的沉淀途径	
§ 2-4 共沉淀分离法	57
无机共沉淀剂 有机共沉淀剂	
复习思考题二	65
习题二	66
实验一 合金钢中镍的测定	66
实验二 试液中微量铈的共沉淀分离和萃取光度 测定法	68
参考资料	71

第三章 溶剂萃取	72
§ 3-1 萃取分离的基本参数	72
分配系数和分配比 萃取百分数和分离系数	
§ 3-2 萃取过程和萃取体系的分类	78
萃取过程 萃取体系的分类	
§ 3-3 形成螯合物的萃取体系	88
萃取平衡 萃取条件的选择 萃取速率	
§ 3-4 形成离子缔合物的萃取体系	98
用氯化四苯肿为萃取剂萃取镧酸根离子 用乙醚萃取三氯化铁 ——锌盐萃取	
§ 3-5 三元络合萃取体系	103
通过整合、缔合形成三元络合物的萃取体系 协同萃取体系 形成高分子胺盐的三元络合萃取体系 冠状化合物作为萃取 剂的萃取体系	
§ 3-6 有机物的萃取	114
§ 3-7 萃取操作、设备和应该注意事项	116
间歇萃取法 连续萃取法	
§ 3-8 溶剂萃取应用示例	123
复习思考题三	132
习题三	134
实验一 钢铁中微量镍的测定	135
实验二 萃取分光光度法测定石煤或煤渣中的镓	137
实验三 烟道灰中微量锆的萃取分离与测定	140
实验四 河流底泥中氯酚的萃取分离和检测	143
参考资料	146
第四章 色层分析法	148
§ 4-1 概述	148
§ 4-2 柱层析	150
吸附柱层析 分配柱层析 柱层析的操作 应用示例	
§ 4-3 纸层析	162

一般介绍 层析条件的选择 点样和展开 显色和应用示例	
§ 4-4 薄层层析法概论	167
一般介绍 理论基础	
§ 4-5 薄层层析用的吸附剂和薄层	176
吸附剂 铺层方法 各种特制薄层	
§ 4-6 薄层层析中展开剂的选择、点样和展开	187
展开剂的选择 点样 展开	
§ 4-7 薄层层析的定性检出	200
显色方法和显色剂 R_f 值和定性检定	
§ 4-8 薄层层析的定量测定	205
目视比较半定量法 从薄层上将被测组分洗脱下来进行定量	
测定在薄层上用薄层色谱扫描仪直接扫描以进行定量测定	
§ 4-9 薄层层析的应用	216
试样分析 产品质量控制及杂质检验 反应终点的控制	
未知物结构剖析	
§ 4-10 萃取色层法	222
萃取色层的保留机制 萃取色层法的技术 应用示例	
复习思考题四	229
习题四	230
实验一 四环素质量的检验	230
实验二 α -氨基蒽醌的薄层层析分离与测定	232
实验三 α -蒽醌磺酸的薄层层析分离与测定	234
参考资料	236
第五章 离子交换分离法	237
§ 5-1 离子交换树脂的作用、性能和分类	237
离子交换树脂的性能和作用 离子交换树脂的分类	
§ 5-2 离子交换的基本理论	248
唐南理论 离子交换平衡 离子交换动力学	
§ 5-3 离子交换分离操作方法	259

离子交换树脂的选择 离子交换树脂的处理 仪器装置	
柱上操作	
§ 5-4 柱上离子交换分离法	264
交换过程及交换条件的选择 洗脱过程及洗脱条件的选择	
§ 5-5 离子交换分离应用示例	269
去离子水的制备 试样中总盐量的测定 干扰组分的分离	
痕量组分的富集	
§ 5-6 离子交换层析法的理论基础	274
塔板理论 速率理论——影响柱效能的因素 分离度	
§ 5-7 离子交换层析分离条件的选择	278
层析柱大小的选择 树脂交联度及粒度的选择	
洗脱液浓度的选择 洗脱液酸度的选择 洗脱液中络合剂	
的作用 洗脱液流速的选择	
§ 5-8 离子交换层析分离操作技术	285
层析柱的准备 交换和洗脱操作 流出液的分析	
§ 5-9 离子交换层析法应用示例	288
无机离子分离 有机物质分离 离子交换薄层层析	
复习思考题五	296
习题五	298
实验一 硼镁矿中硼的离子交换分离与测定	299
实验二 独居石中铈的离子交换分离与测定	301
实验三 Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} 离子的交换层析	
分离和测定	303
参考资料	307
第六章 电泳法	308
§ 6-1 基本原理	308
基本关系式 影响因素	
§ 6-2 聚丙烯酰胺凝胶	311
§ 6-3 仪器装置	315
水平板状凝胶电泳仪 垂直柱状凝胶电泳仪	

§ 6-4 电泳方法	317
连续电泳法 不连续盘状电泳法 SDS电泳法	
等电聚焦电泳法	
§ 6-5 纸电泳法	325
高压纸电泳 双向分离 在无机物分离上的应用	
复习思考题六	330
实验一 聚丙烯酰胺凝胶不连续盘状电泳法	
分离血清蛋白质	330
参考资料	335
第七章 泡沫浮选分离法	337
§ 7-1 引言	337
§ 7-2 装置与基本操作	339
§ 7-3 离子浮选法	342
§ 7-4 共沉淀浮选法	345
氢氧化物共沉淀浮选 有机试剂共沉淀浮选	
§ 7-5 溶剂浮选法	351
§ 7-6 浮选机理和影响浮选分离的因素	353
浮选机理 影响因素	
复习思考题七	355
实验一 水中痕量铜、镍、铅的富集与测定	356
参考资料	358

引 言

定量分析的试样通常是复杂物质，试样中其它组分的存在常常影响某些组分的定量测定，干扰严重时甚至使分析工作无法进行。这时必须根据试样的具体情况，采用适当的分离方法，把干扰组分分离除去，然后才能进行定量测定。如果要进行试样的全分析，往往需要把各种组分适当分离，而后分别加以鉴定或测定。而对于试样中的某些痕量组分，在进行分离的同时往往也就进行了必要的浓缩和富集，于是就便于进行测定。因此对于复杂物质的分析，分离和测定具有同样重要意义。

分离不但是复杂物质分析中不可缺少的步骤，而且也是化工生产过程中经常应用的操作过程，如酒精的蒸馏、天然药物的萃取、染料的分离、各种稀有金属的提炼等等，这些都是很早就已应用的分离过程。分离技术的发展往往有力地推动了化学、化工技术和生命科学的发展。例如石油化学工业的迅速发展是和气相色谱分离技术的发展和应用密切有关的。解决了 ^{235}U 和 ^{238}U 的分离问题，对于人类进入原子能时代起了极大的推动作用。现代化学领域中最活跃的、发展迅速的是生物化学，可是生物化学的发展是和各种色层分离方法的发展和应用密切联系在一起的，要不是各种色层分离方法的发展和应用，蛋白质化学、核酸化学等的现代发展是不可能的；各种天然产物，例如甾族化合物、萜烯类化合物、激素、维生素等等的研究同样也是不可能的。另一方面，水和大气污染问题的解决，在一定程度上也和分离问题的解决密切相关；而环保监测不但对分析方法，而且也对分离方法不断提出更新、更高的要求。

60年代以来，由于近代仪器分析方法的发展，使分析方法的选择性和灵敏度都大有提高，从而使某些样品不经分离即能直接获得准确的分析结果，但这并不能说明分离方法已失去了重要

性。因为目前由于科学技术的发展，要求分析其组成往往是十分复杂的试样，而试样中要求检测的组分又往往是微量或痕量的，这时预分离和预富集就成为十分重要的环节。另一方面，不少仪器分析的准确度和灵敏度又常常受到试样中大量基体组分或各种杂质的干扰，这时预分离也就成为必不可少的了。当然，由于仪器分析方法灵敏度和分辨率的提高，对于一些十分复杂的试样，预分离的要求已有所降低，一般只需按化学性质的不同将各组分粗略地分组，而不必（有时也是不可能）作系统的各组分的全分离。

分离方法种类不少，本书中仅对复杂物质分析中应用较多的介绍数种。各种分离方法各有其优缺点，在实际工作中应选用何种方法，应视分析对象、实验室条件及工作者对某种分离技术掌握程度而定。

第一章 试样的采取、处理和分解

这一章里主要讨论的三个问题——试样的采取、处理和分解，都是复杂物质分析中首先要碰到的问题。由于实际工作中要分析的物料是各式各样的，因此试样的采取、处理和分解方法也各不相同，其具体方法可参阅有关的工业分析书籍和各种产品的国家标准和部颁标准，在这里仅就一些共同性的原则性的问题，作一简单的介绍。

§ 1-1 试样的采取

试样的采取 (sampling) 是个十分重要的问题。在进行分析前，首先要保证所取得的试样具有代表性，即试样的组成和被分析物料整体的平均组成一致。否则，分析工作即使做得十分认真，十分准确，也是没有意义的。因为在这种情况下，分析结果只不过代表了所取试样的组成，并不能代表被分析物料整体的平均组成。更有害的是提供了错误的分析数据，可能导致科研工作上的错误结论，生产上的报废，材料上的损失，给实际工作带来了难以估计的不良后果。因此有必要扼要地讨论一下采样方法。

实际工作中要分析的物料各种各样，有矿石原料、金属材料、煤炭、石油、天然气、中间产品、化工产品，以及各种废气、废水、废渣等等。有的物料组成极不均匀，有的比较均匀。对于组成比较均匀的物料，试样的采取比较容易；对于组成不均匀的物料，要取得具有代表性的试样，即要使大批物料的每一部分被取入试样的机会都相等，是一件比较困难的事情。显然，采样技术与物料的物理状态、贮存情况以及数量多少等等条件有关。现在从采样数量和采样方法两个方面来加以讨论。

采 样 数 量

为了取得具有代表性的试样，采样量应为多少？在早期的分析化学书上一概介绍如下的采样公式：

$$Q = K \cdot d^a$$

式中： Q 是应采取试样的最低质量（单位为kg）； d 是物料中最大颗粒的直径（单位为mm）； K 、 a 为二个经验常数，随物料的均匀程度和易破碎程度而定，一般 K 在 0.02~0.15 之间， a 在 1.8~2.5 之间。

这个公式只考虑了应取试样的质量，而未考虑到采样点问题。实际上对于不均匀的物料，为了取得具有代表性的试样，从统计的角度来看，更重要的是考虑应选取多少个采样点（或称采样单元），而不是应取多少质量。因此在这里介绍另一种计算采样单元的采样公式。

采样单元的多少如何决定？根据统计学，采样单元多少由下列两个因素决定：

（1）试样中组分的含量和整批物料中组分平均含量间所容许的误差，亦即对采样准确度的要求问题。准确度要求愈高，误差愈小，采样单元应愈多。

（2）物料的不均匀性。物料愈不均匀，采样单元应愈多。物料的不均匀性既表现在物料中各颗粒的大小上，又表现在组分在颗粒中的分散程度上。

即采样的准确度要求愈高，物料愈不均匀，采样单元应愈多。它们之间的关系可分两种情况来加以讨论。

当然，在讨论采样数量时，也应同时考虑以后在试样处理上所花费的人力、物力。显然，应选用能达到预期准确度的最节约的采样单元。

一步采样公式 如果整批物料由 N 个单元组成，则采样单元数 n 应为：

$$n = \left(\frac{t\sigma'}{E} \right)^2 \quad (1-1)$$

式中：\$E\$为试样中组分含量和物料整体中组分平均含量间所容许的误差；\$\sigma'\$为各个试样单元间标准偏差的估计值；\$t\$是某选定置信水平下的或然率系数。

\$\sigma'\$值一般可由下列几种方式获得：

(1) 根据物料生产过程的统计规律预先估计；
(2) 根据以前各批类似物料在相同情况下取样时所得标准偏差估算；

(3) 如果无法获得估计值，可以预先测定。

\$t\$值在一般讨论误差的书中都备有表可查，现摘录部分数值列于表1-1中。

表 1-1 \$t\$ 表

测定 次数	自由度	置 信 水 平			
		50%	90%	95%	99%
2	1	1.000	6.314	12.706	127.32
4	3	0.765	2.353	3.182	5.841
6	5	0.727	2.015	2.571	4.032
8	7	0.711	1.895	2.365	3.500
10	9	0.703	1.833	2.262	3.250
21	20	0.687	1.725	2.086	2.845
\$\infty\$	\$\infty\$	0.674	1.645	1.960	2.576

从表中可见，在选定的置信水平下，随着测定次数的增加，\$t\$值减小；在一定的测定次数下，随着置信水平的增加，\$t\$值增大。因而物料愈是不均匀，\$\sigma'\$愈大；分析结果的准确度和置信水平要求愈高，即\$E\$愈小；而\$t\$愈大，采样单元数\$n\$就愈大。

例如当标准偏差的估计值为0.19%，置信水平定为95%时，容许的误差为\$\pm 0.15\$。如果测定的次数较多，从上表可见\$t\$值约

为2。于是取样单元 n 应为:

$$n = \left(\frac{2 \times 0.19}{0.15} \right)^2 = 6.3 \approx 7$$

即应从七个不同的采样点, 分别采取一份试样, 混和后经过适当处理, 送去分析; 也可以分别处理, 分别分析后取其平均值。

二步采样公式 某些类型物料的采样单元可分为基本的和次级的两种。例如一船化肥共有 N 包, 采样时首先选取若干包 (基本单元), 然后从这些包中分别各取试样若干份 (次级单元), 这种采样方法就是二步取样法。一般讲来, 整批物料明显地分成许多单元 (如桶, 箱, 坛, 捆等等), 或者可以人为地把它们分成许多单元的, 都可用二步采样法。这时采样单元数应用下列公式^① 计算:

$$n = \frac{N(\sigma_w'^2 + k\sigma_b'^2)}{kN \left(\frac{E}{t} \right)^2 + k\sigma_b'^2} \quad (1-2)$$

式中: n 为采取试样的基本单元数;

N 为整批物料总单元数;

k 是从每份试样的基本单元中采取试样的次级单元数;

$\sigma_b'^2$ 是各基本单元间方差 (标准偏差的平方) 的估计值;

$\sigma_w'^2$ 是各个基本单元内的各次级单元间方差平均值的估计值;

E 和 t 的意义同式(1-1)。

式(1-2)所说明的问题和式(1-1)基本上是一致的。即随着方差估计值的增大 (即试样愈不均匀), 容许误差 E 的减小 (即采样准确度要求愈高), 采样 “单元” 必须增加。

对于某种物料, 在某一特定的准确度要求 (即一定的 E 和 t)

① 公式(1-2) 参阅 I. M. Kolthoff, P. J. Elving, Treatise on Analytical Chemistry, 2nd Ed., Part 1, Vol. 1, 1978, p. 306.