

The background of the cover features a collection of laboratory glassware, including a large Erlenmeyer flask with yellow liquid, a graduated cylinder with red liquid, a beaker with blue liquid, and various other vessels, all set against a dark blue background. The glassware is arranged in a way that suggests a busy laboratory environment.

# 实验室化学品 纯化手册

(原著第五版)

## Purification of Laboratory Chemicals

★ [澳] 威尔弗雷德 L.F. 阿玛瑞高  
Wilfred L.F. Armarego

★ [澳] 克里斯蒂娜 L.L. 柴  
Christina L.L. Chai

林英杰 刘 伟 王会萍 等译



化学工业出版社

# 实验室化学品 纯化手册

(原著第五版)

## Purification of Laboratory Chemicals

★ [澳] 威尔弗雷德 L.F. 阿玛瑞高  
Wilfred L.F. Armarego

★ [澳] 克里斯蒂娜 L.L. 柴  
Christina L.L. Chai

林英杰 刘 伟 王会萍 等译



化学工业出版社

·北京·

本书在介绍提纯相关技术（重结晶、干燥、色谱、蒸馏、萃取、衍生物的制备等）基础上，详细介绍了化学品的纯化方法，例如重结晶的溶剂选择，常压和减压蒸馏的沸点，纯化以前的处理手续等。从粗略纯化到高度纯化都有详细说明，并附参考文献。给出了几乎所有商品化有机化学品、无机化学品以及生化试剂的基本理化性质和纯化过程，包括名称、CAS 登录号、分子量、熔点、沸点、相对密度、溶解性、离子化常数等。

本书是广大实验室工作人员必备的工具书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

实验室化学品纯化手册/[澳]阿玛瑞高(Wilfred L. F. Armarego)等著;林英杰等译. —北京:化学工业出版社, 2006. 10

书名原文: Purification of Laboratory Chemicals

ISBN 978-7-5025-9436-7

I. 实… II. ①阿…②林… III. 实验室-化学品-提纯-技术手册 IV. TQ420-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 126777 号

Purification of Laboratory Chemicals, 5th Edition/by Wilfred L. F. Armarego, Christina L. L. Chai

ISBN 0-7506-7571-3

Copyright©2003 by Elsevier. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Elsevier.

本书中文简体字版由 Elsevier 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。  
未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号：01-2004-6789

---

责任编辑：杜进祥 李晓红  
责任校对：郑捷

文字编辑：刘志茹  
装帧设计：张辉

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装订：三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 42¼ 字数 1491 千字 2007 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：98.00 元

版权所有 违者必究

## 译者的话

自 1966 年《实验室化学品纯化手册》(第一版)出版以来,读者对该书的需求持续增加。作者多次对该书进行了补充修改,至 2002 年出版了该书的第五版。在现今的第五版中,《实验室化学品纯化手册》继续为实验室科学家提供纯化商品化学试剂和生物化学试剂的方法。在前四版的基础上,作者撰写并修订了描述化学物质的纯化和性质方面的六个章节。除了详细说明如结晶、蒸馏、色谱等物理方法和过程之外,作者也给出了纯化过程中所使用的化学方法和过程,包括以各种纯化方式对特定衍生物或化合物的转化以及原始材料的再生。本书也概述了合成领域的最新发展(例如组合化学、固相合成和氟化学等)和将会在数年中提供大量商品化的化学物质的相关的纯化过程。另外,作者基于他们多年的经验说明了令人感兴趣的纯化的未来远景。

本书的大量内容分别为商品化的有机化合物、无机和金属有机化合物、生物化学试剂及相关的化合物的纯化过程(摘自文献)提供了个别条目。这些条目依字母顺序排列,而且在大部分的同义字及/或缩写与 CAS (Chemical Abstracts Service) 登录号一致。物理性质如分子量、熔点和沸点及光学活性物质的旋光性等也被列入书中。常用溶剂的快速纯化过程也被包括其中。

在这一个新版本中,可电离化合物的离子化常数以  $pK$  的形式被引入。大量的纯度分析方法也被列于化合物的纯化过程之后。

本书的两位作者为澳大利亚国立大学约翰柯廷学院生物分子科学部的 Wilfred. L. F. Armarego 教授和澳大利亚国立大学化学系的 Christina. L. L. Chai 博士, Armarego 教授自第一版开始一直是本书的主要作者之一,而 Chai 博士则是第五版才加入进来的;两位作者在化学领域均有开拓性的建树。

《实验室化学品纯化手册》为我们提供了对可从市场上购买到的化学试剂和生物化学试剂进行纯化的方法,它填补了化学家们的参考藏书与实验室架子间的空白。对于国内化学和生物化学领域的研究人员及研究生是必需的,翻译成中文也是必要的。由于该书篇幅大、涉及的领域广、难度大,因而由吉林大学化学学院林英杰教授负责,《高等学校化学学报》编辑部刘伟副编审、孙晓波副编审、王会萍编辑、吉林大学生命科学学院李青山教授及吉林大学化学学院曹军刚老师参与共同翻译。林英杰和刘伟共同翻译了序言及第 1、2 章和第 5 章,还对全书进行了校对和统一符号用法。孙晓波翻译了第 3 章,王会萍翻译了第 4 章的前半部分并参与了部分校对,李青山翻译了第 6 章,曹军刚翻译了第 4 章的后半部分。由于我们的水平有限,在翻译过程中难免出现一些不准确、甚至是不正确的地方,敬请各位读者给予批评与指正。

我们感谢在本书的翻译过程中《高等学校化学学报》编辑部的陈忠才编审、段桂花编辑给予的大力支持和帮助。同时感谢吉林大学化学学院的苏清博士、郝宇硕士等在翻译当中给予的大力帮助。在本书的翻译和策划过程中,责任编辑做了很大的努力,花费了大量的时间,我们对他们认真的态度和一丝不苟的工作精神表示感谢。我们也感谢在翻译过程中给予我们

帮助的同事和学生。

林英杰 (吉林大学化学学院)  
刘 伟 (高等学校化学学报)  
王会萍 (高等学校化学学报)  
孙晓波 (高等学校化学学报)  
李青山 (吉林大学生命科学学院)  
曹军刚 (吉林大学化学学院)

2007年4月

# 第一版序言

我们相信肯定有些化学家或生物化学家们需要一本书来帮助他们提纯所使用的试剂。由于以前缺乏这种涉及各种物质处理的令人满意的集中的参考来源，这种需要显得尤为迫切。而这方面资料缺乏毫无疑问对于许多繁忙的研究工作者来说已经成为一个很大的障碍，他们需要花时间去想，是否需要纯化，是采取临时的可能的方法，还是去碰碰运气在化学文献的某个地方寻找一种方法或采取一些以前的研究者使用的方法？

虽然从市场上能购买到的化学品对于科学技术研究工作的大多数目的都可以买来即用，并能获得令人满意的结果，但对于许多应用来说，进一步的纯化是很有必要的。

由于这种考虑，目前本书是这样来安排的。首先通过摘录文献中的方法，把数千种不同的市场可购到的试剂的纯化方法制成表。其次，为了更好地使用这些信息，其中两章描述在实验室中目前更普遍使用的纯化过程，并且给出用得越来越多的相应的新方法全面细节。最后，对没有单独列上的物质，有一章将专门列出纯化其特定种类物质的常用方法。

为了让这本书方便携带，以及考虑到大多数的使用者都经过了实验室良好训练，我们舍弃了认为应该熟知的操作细节和详细的理论讨论。这些内容在别的书上很容易查到，例如 Vogel 出版的实用书《实用有机化学》(Longmans, London, 3rd ed., 1956), Fieser 出版的《有机化学实验》(Heath, Boston, 3rd ed., 1957)。

同样，本书只是限于各种可能出现的杂质种类的纯化以及检测方法。在许多情况下，这些信息很容易从目前的专题文章中获得。

实际上，目前的处理方法不是很详尽，我们也不认为摘自文献的各种方法是可用的最好的方法。然而，我们感觉这本书中内容可能有助于广大的实验工作者，包括物理化学家，无机化学家，搞研究的学生，生物化学家和生物学家。我们希望这本书对于有经验的有机化学家也有所帮助，虽然可能程度有限。

我们感谢 A. Albert 教授和 D. J. Brown 博士对本书提供的帮助。

D. D. P., W. L. F. A. & D. R. P.  
1966

## 第二版序言

自从本书第一版出版以后，纯化方法又取得了重大的进展。已经发展了许多敏感的方法来检测并除去含量不断降低的杂质。随着半导体技术、特殊合金制备以及高生物活性物质的分离等几方面的发展，对试剂纯度的要求越来越苛刻。将微克级及纳克级痕量杂质除去的需要使得超提纯技术显得越来越重要。为了满足这些需要，实验室化学品的纯度的范围也相应地有了扩展。因此对两个问题的回答对于各种化学品的提纯越来越关键——即从什么里进行提纯以及允许污染的程度是多少。如果能清楚明确地回答这些问题，则通常可设计出合适的提纯方法。

有几个杂志已经开始致力于超提纯及分离方面的工作。这些杂志包括“Progress in Separation and Purification” (Ed. E. S. Perry, Wiley-Interscience, New York, vols. 1~4, 1968~1971, 以及“Separation and Purification Methods” (Ed. E. S. Perry, and C. J. van Oss, Marcel Dekker, New York, vol. 1-, 1973-)。然而，在很广阔的领域里，不同程度地应用常规方法仍可以使许多化合物的纯度的级别得到普遍的提高。即使本书已经绝版好几年了，然而对于本书的持续需求表明人们仍然需要提纯现有实验室化学品的方法的方便的信息来源。

我们已经设法修改和更新了本书，删除了那些已经比较普通的或较不重要的部分，并加入了时下更受关注的材料。第3章和第4章的化合物的数目有了一些增加。也给出了第一版里列出的许多化合物的纯化和物理常数的更详细的信息。

借此机会，我们感谢第一版的使用者们，他们指出了第一版里的一些错误和疏漏，有的还就改进方法提了一些建议或指出应包含在内的另外一些材料。我们也很感谢 S. Schenk 夫人，她在退休后依然来为这个手稿打字。

D. D. P. , W. L. F. A. & D. R. P.  
1980

## 第三版序言

读者对本书的持续需求以及出版商的要求我们准备本书的新版本这些事实表明《实验室化学纯化手册》填补了许多化学家们的参考藏书与实验室架子间的空白。目前的这一本是更新的一版，它包含了比以前版本更详尽的信息，同时也增加了独立条目的数目，并新增了一章。

第1章和第2章增加了一部分内容，主要包括技术的最新进展（如 Schlenk-类型）以及色谱方法及材料。第3章仍是本书的核心部分，按字母顺序列出了大约4000个有机化合物的相关的信息。第4章列出了大约750个无机物及金属有机化合物，在这两章里共增加了约13%的词条。第5章也增加了一些内容。

我们目前见证了用物理方法来提纯大分子和高分子，尤其是那些来源于生物的大分子和高分子方面的重要进展。分子生物学的大幅度发展充分体现在分离和纯化关键生物化学品及高分子量物质的技术的提高上。在许多情况下，某些物质已经接近均一，这已经从电泳、免疫学以及其他的独立的标准得到了证明。因此，我们增加了一个新的部分——第6章，列出了100个以上的生物物质来举例说明它们当前的纯化方法。这一章里的详细内容被控制在最少，但包括了相关的参考文献。

第3章和第4章里列出的各个条目的长度是不等的，有只有一行的，也有约一页的，甚至更多，如溶剂乙腈，苯，乙醇和甲醇。有些条目还包括了如可能的污染物和储存条件等信息。大多数条目里插入了与物理性质有关的更多的信息 [如：熔点，沸点，折射率，密度，比旋光度（针对适用的化合物）和紫外吸收数据]。本书也包括了分子量，这对需要在进行相关反应时确定所用试剂的质量或准备分析用的溶液时非常有用。几乎所有的词条里都插有物质的化学文摘登录号，这对物质的确认应该有帮助。

在过去的10年里，实验室工作者们已经提高了实验室环境安全的意识。因此，我们在第1章的三处更加强调实验室安全的重要性。在第3章，第4章适当的地方，我们提请大家注意一些危险物质操作中涉及的危险。

由化学文摘服务（CAS在线）所提供的全世界范围内检索化学信息的便利使得获得物质的CAS（化学文摘服务）登录号变得相对容易一些，而本书的大多数的登录号就是通过CAS在线获得的。需要指出的是另外两种可供使用的文件是CSCHEM和CSCORP，它们分别提供了化学品信息和主要化学品供应商分部的地址和电话号码。

目前的版本是使用具有固定样式表的Microsoft Word (4.0) 文字处理程序，在一台IBM PC机和一台激光打印机上诞生的。这个软件允许使用各种字体及字体尺寸，因而使得该版本比以前的版本更具吸引力。通过改变格式并稍微增加了每页的大小使得本书的页数从568页减少到391页。因此，尽管总内容增加了约15%，然而页码数却减少了。

我们感谢那些给我们建议的读者们，他们的建议有助于我们提高本书的质量，我们也很感谢那些告知我们在使用以前版本所描述的纯化方法的经验尤其是他们所遇到的危险的实验工作者们。我们要深深感谢M. D. Fenn博士，他在终端花了好几个小时为我们提供了大量的CAS登录号。

没有David Clarke先生的特别支持，就不可能有这本书的产生，因为David先生花了大量的时间在计算机里安装必要的字体，并且建议我们中的一位作者W. L. F. A. 怎样一起运用微软的特质来使用它们。



## 第四版序言

前三版的目的是利用已出版的文献数据提供对可从市场上购买到的化学品和生物化学品的纯化方法，第四版延续了该目的。自从1988年出版第三版以来，化学品和生物化学品目录中的新的化学品和生物化学品的数目有了巨大的增加。因此需要相应地增加较新的有用的试剂以及化学和生物化学中间体的条目。考虑到这一点，也为了实现重新组织和更新一般的纯化方法的目的，尤其是针对生物大分子领域的需要，以及自前次出版后的时间推移，我们推出了第四版《实验室化学品纯化手册》。第1章里加入了一些更新的内容，采用较小的字体以使页码数比较合理。第2章和第5章比较相似，合为一章。第3章和第4章分别增加800条（增加25%）和350条（增加44%），第5章（第三版中是第6章）增加了400条（增加310%），共增加了5700条，最终使页码从391页增加到529页，增加了约35%。

许多涉及原始文献的参考资料都包含其中，让人们记住最好的参考资料恰恰是较早的文献。我们的每一次努力都是为了提供更好的参考资料，但这并不是在任何情况下都能够实现。在整个这一版本中都运用了列在第一页上的标准的缩写形式以优化版面。除非某些地方缩写也不会节省空间，就不采用缩写而用整词以提高句子的连贯性。

随着信息交流越来越便利，化学品、生物化学品及设备供应商把他们的商品目录发布到互联网上，例如，在互联网上通过网址 <http://www.sigma.sial.com> 就能有效地查到 Aldrich-Fluka-Sigma 的目录信息，通过网址 <http://www.lifetech.com> 也能查到 GIBCO BRL 的目录信息，当然我们也能通过定期更新的光盘资料而获得我们需要的信息。通过互联网可进行有关咨询、订货和付款。在互联网上可以使用化学文摘服务 (CAS) 的在线服务，并且现在也出了 CAS 数据的光盘版。同样，通过发送 SUBSCRIBE SAFETY John Doe 到 [listserv@uvmvm.uvm.edu](mailto:listserv@uvmvm.uvm.edu)，发送 SUBSCRIBE BIOSAFETYDE 到 [lirserv@mitvma.mit.edu](mailto:lirserv@mitvma.mit.edu) 及发送 SUBSCRIBE RADSAF 到 [listserv@romulus.ehs.uiuc.edu](mailto:listserv@romulus.ehs.uiuc.edu) 就能获得有关生物研究安全性内容的公告板信息；通过访问 <http://www.worksafe.gov.au/~wsal> 就能有效地获取有关职业健康和安全的消息。Sigma-Aldrich 也提供光盘版的原料安全信息一览表。

Douglas D. Perrin 博士因为患病未能参加当前版本的工作，这很令我们难过。他对以前的版本做出了重要的贡献，我们非常怀念他的干劲和坚韧。

因为第三版是在 IBM-PC 机上制作的，我们把以前的 IBM 文档转化成了 Macintosh 文档。现在这些文档在型号为 Macintosh LC575 的计算机上进行了重新排版，在第四版中增加的数据已增入这些文档中。用 Hewlett-Packard 4MV-600dpi 激光打印机打印的内容具有了更高的清晰度。

我感谢我的妻子 Pauline M. Armarego 博士所付出的艰辛的劳动。她也是一位有机化学家，她把新增加的数据输入相应的文档中，并花了大量的时间进行校读及更正文档打印错误。我应该感激我的读者们，感谢他们的任何意见、建议、更正及批评，这些均有可能在本版的再次印刷中体现出来。

W. L. F. Armarego  
1996年6月30日

## 第五版序言

自从第四版出版以来，对《实验室化学品纯化手册》的需求量一直没有减少，这能从印刷和销售的数量上体现出来。编辑要求出版本书的第五版使我们有机会提高本书的实验室用途。我们深感痛惜的是 Dougals D. Perrin 博士在第四版出版后不久就辞世了。他在前三版做了大量的工作，他的风采值得我们深切地怀念。我们需要新奇的、新鲜的，并且年轻的见解来提高本书的实用性，我们很荣幸的是 Christina L. L. Chai 博士——一个化学专业审稿人，同时也是一个有机和生物有机化学研究组的负责人，已经同意与我们合著第五版。下面将详细地说明第五版的新的特色。

第 1 章和第 2 章已经重新组织并进行了更新，以使其与近期的发展相一致。加入了新的一章“纯化的未来”。这一章概括了固相合成、组合化学以及离子液体在化学反应中的用途这三方面的进展。这些技术正变得越来越有用，越来越流行，以致许多将来可从市场上购买到的物质大多数可能通过本书所提供的那些方法制备出来。因此，了解这些方法的基本原则对于以后的许多纯化方法会非常有帮助。

第 4 章、第 5 章和第 6 章（在第四版中分别是第 3 章、第 4 章和第 5 章）是本书的主体部分。为了把许多在有机、无机和生物有机化合物合成中使用越来越多的并可从市场上购买到的试剂的纯化方法包括进来，我们增加了条目的数目。本书非常详尽地给出了常用液体如溶剂的几种纯化方法，但在大多数情况下，实验工作者们只需要一种简单、快捷并且有效的纯化方法，以便可马上使用。在这种情况下，我们在各个词条的最后插入了一种快速纯化方法，该方法应该能够很好地满足大多数使用目的。随着固相合成（甚至用于小分子的合成）用处的增加，以及液体介质中反应所使用的固体负载（如聚苯乙烯）的反应试剂的增加，越来越多的可用固体负载的化合物可从市场上购买到。这些已被插在各个条目的最后，并和上面所提到的快速纯化条目一起列在总索引里。

大多数物质在水溶液里会电离，因而了解它们的电离常数 [以  $pK(pK_a)$  值来表示]，不仅对它们的纯化很重要，对它们的反应性也很重要。文献可查到的电离常数值以  $pK'$  的形式插入到可电离的物质中，不能从文献中查到的则以  $pK_{Est}$ （估计的  $pK$  值）的形式出现。估计值通常跟真实值非常接近，因而不会严重影响纯化过程及反应性。因此本书将会是可电离物质的  $pK$  值的一个很好的汇编。

几乎第 4 章、第 5 章和第 6 章里的所有的条目对应的化学品都有 CAS 登录号来加以确认，这些号码包含在每一个物质名称后的方括号里。登录号与化学物质的名字不同，物质可以有不止一个同义的名字，而每一个物质的 CAS 登录号却只有一个（只有少量的例外，如物质可能在纯化前或者在绝对构型确定前有另外一个登录号）。为了简化查找某物质纯化的方法，在本书的最后的总索引里包含有具有相应页码的 CAS 登录号索引。这也使得读者能够很快地判断本书是否包含了某特定物质的纯化内容。简洁的总索引里包括方法和仪器的页码索引，化合物缩写的页码索引，如：TRIS，以及没有找到登录号的物质的名称。

本书也包含了物质和/或设备的经销商的网址索引，然而这些网址以后可能会变更。我们必须依赖经销商来通知使用者们注意网址的变更。

我们要感谢那些为本书提供建议及建设性批评意见，以及为本书内容提供新的信息的读者们。我们将感激那些将来给我们提供更好的评论、建议、修正及批评意见的读者们，这些内容将有可能被写进该版的第二次印刷。我们特别感谢 Ken-chi Sugiura 教授（日本东京都立大学理料研究生院），他根据自己的经验给我们提供了几个有机化合物纯化的信息。还要感谢 Joe Papa（理科

学士/理科硕士，EXAXOL in Clearwater，美国佛罗里达）不仅根据他的经验给我们提供了本书里许多无机物的纯化方法，而且给我们提供了几种盐在各个纯化阶段所含的其他金属杂质的含量分析结果。我们对于他们允许本书使用他们的报道致以崇高的敬意。我们向 William B. Cowden 博士表达我们的敬意，感谢多年来他提供的有关计算机硬件和软件方面的建议，以及提供给我们用于制作本书原版拷贝的苹果激光打印机（16/600PS）。我们也向 Bart Eschler 博士表达我们真诚的谢意，他也提供了许多有关计算机硬件和软件的建议并帮助我们配置了用于制作本书的计算机（iMac 和 eMAC）。

我们感谢 Paulin M. Armarego 博士，他在数据输入、校对、更正打印错误以及核对各个条目对应的 CAS 登录号等方面花了大量的时间，付出了艰辛的劳动。

著者之一 W. L. F. A 向澳大利亚国立大学化学研究学院的 Desmond J. Brown 博士表达感谢，感谢他几十年来的坚定支持和诸多建议。他给本书的该版以及对前四版都提供了珍贵的数据。

C. L. L. C 也向她以前和现在的许多研究生致以特别的谢意。因为他们坚定的支持、友谊和忠诚，使得她取得了现在的成就。C. L. L. C 也向她的家人表示感谢，特别以此书献给想成为科学家的哥哥 Andrew。

我们感谢 Joan Smith 夫人，她是一名澳大利亚国立大学化学研究院的一名图书管理员，她为我们解决了核对参考文献这项费力任务的许多问题。

**W. L. F. Armarego 和 C. L. L. Chai**  
**2002 年 11 月**

# 目 录

第 1 章 常用的物理纯化技术 .....	1
1.1 绪论 .....	1
1.2 纯度问题 .....	1
1.2.1 杂质的来源 .....	2
1.2.2 避免杂质的方法 .....	2
1.2.2.1 清洗方法 .....	2
1.2.2.2 玻璃器皿和塑料器皿的硅化 .....	3
1.3 实验室化学品纯化时的安全防范 .....	3
1.3.1 纯化及残渣回收时的一些危险 .....	4
1.3.2 安全声明 .....	5
1.4 试剂和溶剂的纯化方法 .....	5
1.4.1 溶剂萃取和分配 .....	5
1.4.1.1 电离常数和 pK 值 .....	5
1.4.1.2 pK 和温度 .....	6
1.4.1.3 pK 和溶剂 .....	6
1.4.2 蒸馏 .....	7
1.4.2.1 技术 .....	7
1.4.2.2 液体混合物的蒸馏 .....	7
1.4.2.3 蒸馏的类型 .....	8
1.4.3 重结晶 .....	11
1.4.4 升华 .....	13
1.4.5 色谱分离法 .....	14
1.4.5.1 气相色谱 (GC 或气液色谱) .....	14
1.4.5.2 液相色谱 .....	14
1.4.5.3 快速分离色谱 .....	17
1.4.5.4 离子对色谱法 (PIC) .....	17
1.4.5.5 离子交换色谱法 .....	17
1.4.5.6 凝胶过滤 .....	19
1.4.5.7 高效液相色谱 (HPLC) .....	20
1.4.5.8 其他类型的液相色谱 .....	20
1.4.6 干燥 .....	21
1.4.6.1 除溶剂 .....	21
1.4.6.2 除水 .....	21
1.4.6.3 常用干燥剂的强度和容量 .....	22
1.4.6.4 各种干燥剂的适用性 .....	22
1.4.6.5 分子筛 .....	23
1.4.7 其他技术 .....	24
1.4.7.1 冷冻-脱气-熔化和清洗 .....	24
1.4.7.2 真空管线、Schlenk 和手套箱技术 .....	24
1.5 缩写 .....	25
1.6 表格 .....	25
表 1 常见的不互溶的或微溶的溶剂对 .....	25

表 2 缓冲水溶液 .....	25
表 3A 预测的压力对沸点的影响 (一) .....	25
表 3B 预测的压力对沸点的影响 (二) .....	26
图 1 列线图 .....	27
表 4 热浴 .....	28
表 5 过滤滤纸 .....	28
表 6 微过滤器 .....	28
表 7 重结晶中常用溶剂 .....	29
表 8 可混溶溶剂对 .....	29
表 9 冷却浴用物料 .....	30
表 10 在气相色谱中用于固定相的液体 .....	30
表 11 TLC 斑点的显谱方法 .....	31
表 12 渐次变化的吸附剂和溶剂 .....	31
表 13 代表性的离子交换树脂 .....	31
表 14 用于离子交换的改性纤维素 .....	32
表 15 颗粒状离子交换填料 .....	32
表 16 用于干燥枪的液体 .....	32
表 17 与固态盐平衡的饱和水溶液的蒸气压 (mmHg) .....	32
表 18 用于不同类化合物的干燥剂 .....	33
表 19 几个被选液体的静态干燥 (25°C) .....	33
表 20 在 760mmHg 压力下一些常用气体的沸点 .....	34
表 21 在 760mmHg 压力下 HCl 和 NH <sub>3</sub> 溶解度/(g/100g 溶液) .....	34
表 22 量的前缀 .....	34
1.7 参考书目 .....	34
<b>第 2 章 化学纯化方法</b> .....	<b>43</b>
2.1 概述 .....	43
2.2 从试剂中除去痕量金属的方法 .....	43
2.2.1 金属杂质 .....	43
2.2.2 蒸馏 .....	43
2.2.3 使用离子交换树脂 .....	43
2.2.4 沉淀 .....	44
2.2.4.1 铅杂质的去除 .....	44
2.2.4.2 铁杂质的去除 .....	44
2.2.4.3 其他金属杂质的去除 .....	44
2.2.5 萃取 .....	44
2.2.6 络合 .....	44
2.3 金属氢化物的使用 .....	44
2.3.1 氢化铝锂 .....	45
2.3.2 氢化钙 .....	45
2.3.3 硼氢化钠 .....	45
2.3.4 硼氢化钾 .....	45
2.4 用衍生物的方法来提纯 .....	45
2.4.1 醇类 .....	45
2.4.2 醛类 .....	46
2.4.3 胺类 .....	46
2.4.3.1 苦味酸盐 .....	46
2.4.3.2 盐类 .....	46
2.4.3.3 复盐 .....	47

2.4.3.4	N-乙酰基衍生物	47
2.4.3.5	N-甲苯磺酰基衍生物	47
2.4.4	芳香烃类	47
2.4.4.1	加合物	47
2.4.4.2	磺化	47
2.4.5	羧酸类	47
2.4.5.1	4-溴苯甲酰甲基酯	47
2.4.5.2	烷基酯	47
2.4.5.3	盐类	48
2.4.6	氢过氧化物类	48
2.4.7	酮类	48
2.4.7.1	亚硫酸氢盐加合物	48
2.4.7.2	缩氨基脲	48
2.4.8	酚类	48
2.4.8.1	苯甲酸酯	48
2.4.8.2	乙酸酯	48
2.4.9	磷酸盐和磷酸酯	48
2.4.10	其他	48
2.5	各类化合物纯化的一般方法	49
2.5.1	方法	49
2.5.2	纯化的标准	49
2.6	某些类别的有机化合物纯化的一般过程	49
2.6.1	缩醛	50
2.6.2	酸类	50
2.6.2.1	羧酸类	50
2.6.2.2	磺酸类	50
2.6.2.3	亚磺酸类	50
2.6.3	酰基氯类	50
2.6.4	醇类	50
2.6.4.1	一元醇	50
2.6.4.2	多元醇	51
2.6.5	醛类	51
2.6.6	酰胺类	51
2.6.7	胺类	51
2.6.8	氨基酸类	51
2.6.9	酞类	52
2.6.10	类胡萝卜素类	52
2.6.11	酯类	52
2.6.12	醚类	53
2.6.13	卤化物类	53
2.6.14	烃类	53
2.6.15	酰亚胺类	54
2.6.16	亚氨基化合物类	54
2.6.17	酮类	54
2.6.18	大分子类	54
2.6.19	腈类	54
2.6.20	硝基化合物类	55
2.6.21	核酸类	55

2.6.22 酚类 .....	55
2.6.23 多肽和蛋白质类 .....	55
2.6.24 醌类 .....	55
2.6.25 有机盐类 .....	55
2.6.26 硫化物类 .....	56
2.7 参考书目 .....	56
<b>第3章 纯化的未来</b> .....	<b>58</b>
3.1 序言 .....	58
3.2 固相合成 .....	58
3.2.1 固相肽的合成 (SPPS) .....	58
3.2.2 固相脱氧核苷酸的合成 .....	59
3.2.3 固相低聚糖的合成 .....	59
3.2.4 固相有机合成 (SPOS) .....	59
3.2.5 聚合物负载反应物 .....	59
3.2.6 清除树脂 .....	59
3.2.7 树脂载体 .....	60
3.2.8 固相有机合成的树脂选择 .....	60
3.2.9 组合化学 .....	60
3.2.10 监控固相反应 .....	60
3.2.11 树脂上反应基的检出 .....	61
3.3 离子液体 .....	62
3.4 氟化学 .....	62
3.5 参考书目 .....	62
<b>第4章 有机化学品的纯化</b> .....	<b>65</b>
<b>第5章 无机化合物与金属有机化学品的纯化</b> .....	<b>366</b>
<b>第6章 生物化学品及其相关产品的纯化</b> .....	<b>469</b>
中文名称索引 .....	542
CAS 索引 .....	622

# 第 1 章 常用的物理纯化技术

## 1.1 绪论

纯度是一个程度问题。除了偶尔会有污染物像尘埃、纸纤维、蜡、软木塞等可能在制备时进入到样品中，所有商品化的化学物质多少都有一些杂质。所有反应的起始原料、中间体、副产品、异构体和相关的化合物都可能会存在于产品中，其存在量取决于制备产品时所采用的合成或分离方法。无机试剂可能会由于受损的包装（受硫酸作用的胶合内衬、被液氨从白色橡胶塞中萃取出来的锌）、腐蚀或长时间储存而变质。有机分子在储存过程中也会发生改变。在极个别情况下，容器上的标签可能贴错，或者给定的成分的用途会令人误解或不正确。在存在任何疑问的时候，通常用适当的点滴试验或者借助物理性质或光谱性质表例如 Sigma Aldrich 化学试剂公司出版的红外和核磁数据库来检查杂质。

重要的不是某物质是否纯，而是给定的样品的纯度能否满足特定需要。也就是说杂质是否会干扰要进行的工艺过程或测试。通过合适的处理通常可将杂质的含量降至可接受的限度，但绝对纯只是一种理想情况，无论多么接近，永远无法达到。物理或化学测试负结果只能说明一种物质中的某种杂质的含量在某种检测灵敏度的水平以下，而不能证明这种杂质完全不存在。

当开始纯化实验室的某个化学品时，起始原料最好是商品化产品中纯度级别最高的。通常的有机溶剂有一个纯度范围：从化学纯、光谱纯到色谱纯。许多化学品可以拿来即用。对于许多更常用的试剂，根据当前的文献我们可以知道可能存在的杂质、杂质的可能浓度以及这些杂质的检测方法。然而，更多时候并没有给出杂质的完全分析，因而可能会有大量未特别指明的杂质存在。

## 1.2 纯度问题

对于某个特定的用途来说可能很纯的溶剂及物质，事实上对于另一种用途来说它可能就相当不纯。绝对乙醇可能会含有微量的苯和增塑剂，因为痕量苯的存在使得乙醇不适合用来做紫外光谱分析用，而增塑剂的存在使得乙醇不适合用来进行溶剂萃取。

不管要纯化物质到什么级别，判断最终产品纯度的标准是至关重要的。最通常的标准包括如下几种。

① 物理性质的检测。如：

a. 熔点、凝固点、沸点以及凝固曲线（即缓慢持续降温时物质的凝固点随时间的变化曲线）。

b. 密度。

c. 在特定温度和波长时的折射率。在 589.26nm 处钠的 D 线（D<sub>1</sub> 线和 D<sub>2</sub> 线的加权平均数）是波长的常用标准，但从其他波长得到的折射率结果可以通过折射率对  $1/(\text{波长})^2$  所作的曲线图进行内插法处理。

d. 比电导率（例如，此值可用来检测非电解质中的水、盐、无机酸碱、有机酸碱等）。

e. 旋光性、旋光色散、圆二色性。

② 碳、氢、氮、灰分等的经验式分析。

③ 特定类型杂质的化学检测。例如：检测脂肪醚中的过氧化物（可用酸化的碘化钾）；检测溶剂中的水（用 Karl Fischer 方法可以进行定量检测，可参见 Fieser and Fieser, Reagent for Organic Synthesis J. Wiley & Sons, NY, Vol 1 pp. 353, 528, 1967, Library of Congress Catalog Card No. 66-27894）。

④ 特定类型杂质的物理检测。

a. 发射光谱和原子吸收光谱可用来检测有机杂质和金属离子。

b. 色谱，包括纸色谱、薄层色谱、液相色谱（高压、中压、正常压力）以及气相色谱。

c. 电子自旋共振，可用来检测自由基。

d. X 射线谱。

e. 质谱。



f. 荧光测定法。

⑤ 波谱性质的检测。

a. 核磁共振 ( $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{19}\text{F}$  核磁等)。

b. 红外光谱 (IR)。

c. 紫外光谱 (UV)。

d. 质谱 [电子电离(EI)、化学电离(CI)、电喷雾电离(ESI)、快原子轰击(FAB)、基质辅助的激光解吸电离(MALDI) 等]。

⑥ 电化学方法 (参见第 6 章的大分子部分)。

⑦ 核方法, 包括有机试剂、络合物或盐中所含的各种放射性元素。

当一个物质在进行进一步处理后其测试到的性质保持不变 (尤其与记载值一致) 时, 可认为其纯度是合格的。一般来说, 为了确保得到物质的最高纯度, 至少需要用两种不同的方法来进行处理, 例如重结晶和蒸馏。结晶操作可反复进行 (从同一种溶剂, 或是不同的溶剂, 后者效果更好), 直到其熔点或吸收谱恒定, 并且可在一个窄的、特定的温度范围内反复蒸馏出来。

对于液体来说, 在特定温度及波长下的折射率测定是检测其纯度的灵敏方法。但是要注意该方法对于溶于其中的气体, 比如氧气、氮气、二氧化碳气体也很敏感。在有利条件下, 凝固点曲线对杂质的敏感程度可达到  $10^{-5}$  mol。类似的熔化曲线或热容测量可比上述凝固点曲线方法敏感 10 倍。除了这几种检测方法以外, 大多数上述方法是非常不灵敏的。尤其是当物质和其中的杂质在化学结构及性质上相似时, 这种情况更为明显。有些时候, 样品中的杂质达到百万分之几也检测不到。

接下来将讨论的常用的纯化方法有蒸馏 (包括分馏、减压蒸馏、升华、水蒸气蒸馏)、结晶、萃取、色谱以及其他方法。有些时候, 易挥发的杂质以及其他杂质可简单地通过加热除去。有时一些杂质也可以通过生成衍生物而除去, 而纯化后的物质可从衍生物中回收 (参见第 2 章)。

### 1.2.1 杂质的来源

溶剂中一些更常见的污染来源于在金属桶及塑料容器中的储存以及与油脂及螺丝帽的接触。许多溶剂中含有水, 还有的含有痕量的酸性物质, 例如氯仿中含有盐酸。这两种情况都会导致桶的腐蚀, 因而痕量的金属离子尤其是  $\text{Fe}^{3+}$  会污染溶剂。分液漏斗的活塞及其他仪器中用来润滑磨口连接处的润滑油也可能在萃取和化学操作时污染溶剂。

一个更普遍的还没有引起注意的污染源来自用作管材和容器材料的塑料。增塑剂很容易被有机溶剂从聚氯乙烯及其他的塑料中萃取出来, 以致大多数溶剂不管级别如何 (包括光谱纯和超纯), 据报道都含有  $(0.1\sim 5)\times 10^{-6}$  的增塑剂 [de Zeeuw, Jonkman and van Mansvelt *Anal Biochem* **67** 339 1975]。当采用大量的溶剂萃取 (尤其是少量的化合物), 接着进行蒸发时, 就会引入大量的杂质, 甚至会超过真正的提取物的质量, 使得在气相色谱中出现以假乱真的峰 (例如脂肪酸甲酯) [Pascaud, *Anal Biochem* **18** 570 1967]。可能含有的杂质有邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯及邻苯二甲酸二丁酯, 但是有超过 20 种不同的邻苯二甲酸酯及己二酸酯、壬二酸酯、磷酸酯、环氧化物、聚酯和各种杂环化合物用作增塑剂。当溶剂通过塑料管时, 这些增塑剂将会进入到溶剂中。它们也会从储存的容器中或从用作瓶塞封口片上的塑料膜中进入到溶剂中。这些污染也会在溶剂制备或分装的任何时候发生。封口片塑料膜造成污染的问题可以通过用铝箔包裹的塞子来避免, 但在这种情况下我们也应注意铝箔也可以溶解于一些液体, 如苯胺和丙酸中。

当溶液和聚氯乙烯接触时会被聚氯乙烯在制备和成型时添加物中的微量的铅、钛、锡、锌、铁、镁或镉所污染。

当溶剂或生物材料与炭黑橡胶或氯丁橡胶接触时就会被里面的抗氧化剂 *N*-苯基-2-萘胺所污染。尽管它只是分离方法中的一个人工因素, 但 *N*-苯基-2-萘胺已经作为维生素 K 制剂的可见成分以及植物脂类、海藻、肝、脂、眼组织和肾组织的萃取物被分离出来 [Brown *Chem Br* **3** 524 1967]。

大多数上面提到的杂质可通过溶剂的预蒸馏除去, 但应注意尽可能避免使用塑料或炭黑橡胶。

### 1.2.2 避免杂质的方法

#### 1.2.2.1 清洗方法

实验室的玻璃器皿和 Teflon 材料制成的设备可通过浸入铬酸洗液 (由重铬酸钠与浓硫酸溶液制成) 中浸泡, 再用大量水冲洗, 最后用大量蒸馏水清洗, 可得到满意的清洗效果, 可满足大多数的使用要求。这是