

Handbook of Analytical Chemistry

# 分析化学手册

第三版

2

## 化学分析

王敏 主编

曾秀琼 副主编



化学工业出版社

# 分析化学手册

第三版

2

## 化学分析

王 敏 主 编

曾秀琼 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《分析化学手册》第三版在第二版的基础上作了较大幅度的增补和删减，保持原手册 10 个分册的基础上，将其中 3 个分册进行拆分，扩充为 6 册，最终形成 13 册。

《化学分析》是其中一个分册，根据化学分析的特点分为分离与富集、定性分析、定量分析三篇。在分离与富集部分，在传统分离方法的基础上突出了近几年发展较为快速的新型样品预处理技术。在定性分析与定量分析篇，除了传统的无机样品分析和有机样品分析，还增加了生物样品分析，包括氨基酸、蛋白质及糖类的分析。

本手册适合化学、材料、食品、环境、矿产、地质等相关领域的研究人员和技术人员学习与查阅。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学手册. 2. 化学分析/王敏主编. —3 版. —北京:  
化学工业出版社, 2016.10  
ISBN 978-7-122-27567-7

I. ①分… II. ①王… III. ①分析化学-手册②化学  
分析-手册 IV. ①O65-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 152905 号

---

责任编辑: 李晓红 傅聪智 任惠敏  
责任校对: 王素芹

文字编辑: 孙凤英  
装帧设计: 王晓宇

---

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: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 59 $\frac{3}{4}$  字数 1502 千字 2016 年 10 月北京第 3 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: 198.00 元

版权所有 违者必究

# 《分析化学手册》(第三版)编委会

主任:汪尔康

副主任:江桂斌 陈洪渊 张玉奎

委员(按姓氏汉语拼音排序):

- |     |                              |
|-----|------------------------------|
| 柴之芳 | 中国科学院院士<br>中国科学院高能物理研究所      |
| 陈洪渊 | 中国科学院院士<br>南京大学              |
| 陈焕文 | 东华理工大学                       |
| 陈 义 | 中国科学院化学研究所                   |
| 丛浦珠 | 中国医学科学院药用植物研究所               |
| 邓 勃 | 清华大学                         |
| 董绍俊 | 发展中国家科学院院士<br>中国科学院长春应用化学研究所 |
| 郭伟强 | 浙江大学                         |
| 江桂斌 | 中国科学院院士<br>中国科学院生态环境研究中心     |
| 江云宝 | 厦门大学                         |
| 柯以侃 | 北京化工大学                       |
| 梁逸曾 | 中南大学                         |
| 刘振海 | 中国科学院长春应用化学研究所               |
| 庞代文 | 武汉大学                         |
| 邵元华 | 北京大学                         |
| 苏 彬 | 浙江大学                         |
| 汪尔康 | 中国科学院院士<br>中国科学院长春应用化学研究所    |
| 王 敏 | 浙江大学                         |

吴海龙	湖南大学
许国旺	中国科学院大连化学物理研究所
严秀平	南开大学
杨峻山	中国医学科学院药用植物研究所
杨芑原	复旦大学
杨秀荣	中国科学院院士 中国科学院长春应用化学研究所
姚守拙	中国科学院院士 湖南大学，湖南师范大学
于德泉	中国工程院院士 中国医学科学院药物研究所
俞汝勤	中国科学院院士 湖南大学
张新荣	清华大学
张玉奎	中国科学院院士 中国科学院大连化学物理研究所
赵墨田	中国计量科学研究院
郑国经	北京首钢冶金研究院 (现北冶功能材料有限公司)
郑健	中华人民共和国科学技术部
朱俊杰	南京大学
庄乾坤	国家自然科学基金委员会化学科学部

# 序

分析化学是人们获得物质组成、结构及相关信息的科学，即测量与表征的科学。其主要任务是鉴定物质的化学组成及含量测定、确定物质的结构形态及其与物质性质之间的关系。分析化学是一门社会和科技发展迫切需要的、多学科交叉结合的综合性科学。现代分析化学必须回答当代科学技术和社会需求对现存的方法和技术的挑战，因此实际上已发展成为“分析科学”。

《分析化学手册》是一套全面反映现代分析技术，供化学工作者使用的专业工具书。《分析化学手册》第一版于1979年出版，有6个分册；第二版扩充为10个分册，于1996年至2000年陆续出版。手册出版后，受到广大读者的欢迎，成为国内很多分析化验室和化学实验室的必备图书，对我国科技进步和社会发展都产生了重要作用。

进入21世纪，随着科技进步和社会发展对分析化学提出的种种要求，各种新的分析手段、仪器设备、信息技术的出现，极大地丰富了分析化学学科的内涵、促进了学科的发展。为更好总结这些进展，为广大读者服务，化学工业出版社自2010年起开始启动《分析化学手册》(第三版)的修订工作，成立了由分析化学界30余位专家组成的编委会，这些专家包括了10位中国科学院院士、中国工程院院士和发展中国家科学院院士，多位长江学者特聘教授和国家杰出青年基金获得者，以及各领域经验丰富的专家。在编委会的领导下，作者、编辑、编委通力合作，历时六年完成了这套1800余万字的大型工具书。

本次修订保持了第二版10分册的基本架构，将其中的3个分册进行拆分，扩充为6册，最终形成10分册13册的格局：

- |    |           |    |              |
|----|-----------|----|--------------|
| 1  | 基础知识与安全知识 | 7A | 氢-1核磁共振波谱分析  |
| 2  | 化学分析      | 7B | 碳-13核磁共振波谱分析 |
| 3A | 原子光谱分析    | 8  | 热分析与量热学      |
| 3B | 分子光谱分析    | 9A | 有机质谱分析       |
| 4  | 电分析化学     | 9B | 无机质谱分析       |
| 5  | 气相色谱分析    | 10 | 化学计量学        |
| 6  | 液相色谱分析    |    |              |

其中，原《光谱分析》拆分为《原子光谱分析》和《分子光谱分析》；《核磁共振波谱分析》拆分为《氢-1核磁共振波谱分析》和《碳-13核磁共振波谱分析》；《质谱分析》新增加了无机质谱分析的内容，拆分为《有机质谱分析》和《无机质谱分析》，并对仪器结构及方法原理进行了全面的更新。另外，《热分析》增加了量热学方面的内容，分册名变更为《热分析与量热学》。

本版修订秉承的宗旨：一、保持手册一贯的权威性和典型性，体现预见性和前瞻性，突出新颖性和实用性；二、继承手册的数据查阅功能，同时注重对分析方法和技术的介绍；三、着重收录了基础性理论和发展较成熟的方法与技术，删除已废弃的或过时的内容，更新有关数据，增补各领域近十年来的新方法、新成果，特别是计算机的应用、多种分析技术联用、分析技术在生命科学中的应用等方面的内容；四、在编排方式上，突出手册的可查阅性，各分册均编排主题词索引，与目录相互补充，对于数据表格、图谱比较多的分册，增加表索引和谱图索引，部分分册增设了符号与缩略语对照。

手册第三版获得了国家出版基金项目的支持，编写与修订工作得到了我国分析化学界同仁的大力支持，全套书的修订出版凝聚了他们大量的心血和期望，在此谨向他们，以及在编写过程中曾给予我们热情支持与帮助的有关院校、科研院所及厂矿企业的专家和同行，致以诚挚的谢意。同时我们也真诚期待广大读者的热情关注和批评指正。

《分析化学手册》(第三版)编委会  
2016年4月

# 前 言

本分册第二版出版至今已过去了十多年,在此期间,分析化学学科及测试技术得到了进一步的发展。本分册以化学分析方法为主,虽然相对于仪器分析等方法,化学分析法发展空间有限,有许多方法已非常成熟,但在分析化学是当前发展得最快的化学学科的大背景下,有许多技术和方法还是在不断地进步,应用范围也在不断地扩大。

本分册内容主要为分离与富集(第一章~第六章)、定性分析(第七章~第九章)和定量分析(第十章~第十四章),共三篇。在分离与富集部分,在传统分离方法的基础上突出了近几年发展较为快速的新型样品预处理技术。在无机定性分析部分,重新强调了系统分析。在重量分析法中,除了沉淀重量法外,增加了其他重量法如挥发法的内容,更新了重量分析在国标中的应用。21世纪是生命科学的世纪,分析化学在生命科学中正在发挥着越来越重要的作用。顺应这一趋势,在定性分析和定量分析部分分别增加了生物样品分析的内容。在结构上,将原来分章叙述的酸碱滴定、络合滴定、氧化还原滴定和沉淀滴定整合在滴定分析法中(第十一章)。由于示波滴定法在这十几年来几乎没有进展,也鲜有在实际生产生活中的应用,在本分册中予以删除。在气体分析单独成章的基础上,又增加了水分析,突出环境污染和保护的相关内容。在各部分都增加了概述的内容,并对上一版中的错误进行了修正。

本分册由浙江大学化学系分析化学课程组组织编写。参加第一版编写工作的有:戚文彬、吕荣山、傅克廷、何圣凤、汤福隆、张孙玮、施清照和王国顺。参加第二版编写工作的有:郭伟强、戚文彬、张嘉捷、王国顺、傅克廷、施清照、陈秀华、宋俊峰和赵瑞。参加本次编写工作的有:郭伟强(第五、六章)、郭伟强和郭沁(第一、二、四章)、郭伟强和俞宪和(第三章)、张嘉捷(第八章)、王敏(第七、十、十一章)、曾秀琼(第九、十三、十四章)、王敏和曾秀琼(第十二章)。全书由王敏统编。化学系的研究生和本科生钟海刚、张莹莹、王波、王雷、蔡宇杰等也参与了资料收集与整理工作,在此表示感谢。

在这次修订中我们认真听取各方面的意见,争取新的版本既保持手册原有的特色和风格,又能反映分析化学学科的最新进展,以适应不同读者的需求。但由于编者知识面和水平有限,书中可能存在疏漏及不妥之处,热忱期待广大读者予以批评指正。

编 者  
2016年4月于杭州



# 目 录

## 第一篇 分离与富集

一、分离与富集的依据 .....	2	二、双水相萃取法 .....	151
二、分离富集的方法 .....	2	三、浊点萃取法 .....	154
三、分离效果的评价 .....	3	四、顶空液液萃取 .....	157
<b>第一章 萃取分离法</b> .....	<b>4</b>	五、基质固相分散萃取和分散固相萃取 .....	159
<b>第一节 概述</b> .....	<b>4</b>	六、同时蒸馏萃取 .....	161
一、分配系数 .....	4	七、加速溶剂萃取 .....	165
二、分配比 .....	4	八、超声辅助萃取 .....	169
三、分离系数 .....	4	九、微波辅助萃取 .....	170
四、萃取率 .....	5	十、超声-微波协同萃取 .....	171
五、萃取常数 .....	5	参考文献 .....	173
六、 $\text{pH}_{1/2}$ .....	6	<b>第二章 沉淀分离法</b> .....	<b>174</b>
<b>第二节 常用的萃取方法和装置</b> .....	<b>6</b>	<b>第一节 沉淀分离基础</b> .....	<b>174</b>
一、单级萃取的常用装置 .....	6	一、沉淀的生成 .....	174
二、连续萃取的常用装置 .....	7	二、沉淀分离的条件 .....	176
三、逆流萃取法及克雷格萃取装置 .....	9	<b>第二节 沉淀分离法</b> .....	<b>176</b>
<b>第三节 萃取体系及其基本性质</b> .....	<b>16</b>	一、利用无机沉淀剂分离 .....	176
一、螯合物萃取体系 .....	16	二、利用有机沉淀剂分离 .....	178
二、高分子胺类 .....	54	三、均相沉淀法 .....	184
三、形成离子缔合物的萃取体系 .....	63	四、元素和离子的沉淀分离法 .....	189
四、协同萃取体系 .....	73	<b>第三节 共沉淀分离法</b> .....	<b>194</b>
五、冠状化合物萃取体系 .....	74	一、无机共沉淀 .....	195
六、离子液体萃取体系 .....	77	二、有机共沉淀 .....	199
<b>第四节 萃取溶剂</b> .....	<b>79</b>	参考文献 .....	<b>201</b>
一、萃取溶剂的分类 .....	79	<b>第三章 离子交换分离法</b> .....	<b>202</b>
二、各类萃取溶剂的互溶性规律 .....	79	<b>第一节 离子交换材料的基本概念</b> .....	<b>202</b>
三、萃取溶剂的选用 .....	82	一、离子交换树脂的命名 .....	202
四、萃取用有机溶剂的物理常数 .....	82	二、离子交换树脂的性能指标 .....	203
<b>第五节 元素和离子的溶剂萃取分离法</b> .....	<b>86</b>	三、分配系数、分离因数及其他 .....	210
<b>第六节 固相萃取</b> .....	<b>126</b>	四、离子交换过程及条件控制 .....	234
<b>第七节 固相微萃取</b> .....	<b>134</b>	<b>第二节 离子交换与吸附剂</b> .....	<b>235</b>
<b>第八节 其他萃取方法</b> .....	<b>149</b>	一、无机离子交换/吸附剂 .....	235
一、超临界流体萃取 .....	149		

二、离子交换树脂	239
三、特种离子交换/吸附材料	253
四、离子交换膜技术及其应用	261
五、其他离子交换材料	269
第三节 离子交换与吸附材料的制备	273
第四节 离子交换与吸附分离的应用	275
一、元素和离子的离子交换分离法	275
二、有机物的离子交换分离法	300
参考文献	308
<b>第四章 基于相变的分离方法</b>	<b>310</b>
第一节 挥发法测定元素	310
第二节 蒸馏分离法	312
一、术语与概念	312
二、塔板理论	316
三、无机物的蒸馏分离	320
四、有机化合物的蒸馏分离	322
第三节 氢化物分离法	333
第四节 升华分离法	336
第五节 结晶与重结晶	338
第六节 区域熔融	340
参考文献	341
<b>第五章 其他分离法</b>	<b>342</b>
第一节 膜分离法	342
一、膜及膜分离的基本概念	342
二、膜材料	345
三、膜分离操作	351

四、液膜分离	354
五、分子印迹膜	357
六、酶膜反应器	358
第二节 浮选分离法	359
一、离子浮选法	360
二、沉淀和共沉淀浮选	362
三、吸附胶体浮选	363
四、溶剂浮选法	364
第三节 流动注射分离分析	366
第四节 仿生分子识别分离技术	371
第五节 场流分离	372
参考文献	374

<b>第六章 分离富集中表面活性剂的应用</b>	<b>375</b>
第一节 概述	375
一、表面活性剂的分类	375
二、表面活性剂的相关概念	377
第二节 用于分离富集的表面活性剂	390
一、常用的表面活性剂有机溶剂体系	390
二、有机溶剂萃取中表面活性剂的应用	392
第三节 水溶液中分离富集的表面活性剂	397
一、形成凝聚体的析相法	397
二、胶束增强的超滤法 (MEUF)	398
三、吸附胶束絮凝法	399
参考文献	399

## 第二篇 定性分析

<b>第七章 无机定性分析</b>	<b>402</b>
第一节 常用试剂与离子的反应	402
第二节 初步试验	408
一、灼烧试验	408
二、焰色反应	409
三、熔珠试验	409
四、溶解度试验	410
五、氧化还原性物质试验	410
第三节 元素和离子的化学鉴定法	412
一、系统分析	412

二、分别分析	413
参考文献	440

<b>第八章 有机定性分析</b>	<b>441</b>
第一节 初步试验	441
一、初步审查	441
二、灼烧和热解试验	442
三、高锰酸钾、溴-四氧化碳、三氯化铁及碘仿试验	444
第二节 元素定性分析	450

一、有机化合物中元素的鉴定法	451	三、电泳法	510
二、根据元素鉴定结果进行初步试验	452	四、其他分离提纯方法	510
第三节 官能团检验	457	第四节 氨基酸和蛋白质的化学反应与分析	510
第四节 衍生物的制备	461	一、茚三酮反应	511
参考文献	497	二、坂口反应	512
<b>第九章 生物样品分析</b>	498	三、米伦反应	512
第一节 生物样品的采集及制备	498	四、Folin-酚反应	513
一、生物样品的选择和采集	498	五、黄蛋白反应	513
二、生物样品的制备和前处理	500	六、双缩脲反应——蛋白质特有的反应	513
第二节 氨基酸和蛋白质的结构及物理性质	503	七、其他反应	513
一、氨基酸的结构及分类	503	第五节 糖的化学反应与分析	514
二、蛋白质的组成、结构及分类	504	一、 $\alpha$ -萘酚反应 (Molisch 反应)	514
三、氨基酸和蛋白质的物理性质	505	二、间苯二酚反应 (Seliwanoff 反应)	515
第三节 氨基酸和蛋白质样品的分离纯化	508	三、蒽酮比色法	515
一、沉淀法	508	四、费林试验 (Fehling 试验)	515
二、色谱法	509	五、巴弗德试验 (Barfoed 试验)	515
		参考文献	516

### 第三篇 定量分析

<b>第十章 重量分析法</b>	518	三、EDTA 滴定法中金属离子的掩蔽	679
第一节 概述	518	四、元素及离子的配位滴定法	692
第二节 沉淀重量法	518	第五节 氧化还原滴定法	705
一、重量分析中使用的一般沉淀剂	519	一、物质的预氧化和预还原	705
二、元素和离子的重量分析方法	520	二、氧化还原指示剂	707
三、常用的有机沉淀剂	536	三、元素及离子的氧化还原滴定法	719
第三节 挥发重量法	537	第六节 沉淀滴定法	731
第四节 重量分析法标准方法	538	第七节 非水滴定法	746
		一、非水滴定体系	746
<b>第十一章 滴定分析法</b>	542	二、非水滴定的应用	758
第一节 概述	542	参考文献	780
第二节 滴定分析中的基准物质和标准溶液	543	<b>第十二章 有机化合物的定量分析</b>	781
第三节 酸碱滴定法	558	第一节 有机元素的定量分析	781
一、酸碱滴定指示剂	558	一、试样的分解	781
二、酸碱滴定的 pH 突跃范围	575	二、碳和氢的测定	783
三、酸碱滴定法的应用	576	三、氧的测定	787
第四节 配位滴定法	578	四、氮的测定	788
一、配位滴定剂	578	五、卤素的测定	790
二、配位滴定指示剂	618		

六、硫的测定	794	第三节 分析气体的纯化	840
七、磷的测定	795	一、气体分析中使用的封闭液及 相关数据	841
八、其他非金属元素的测定	796	二、微尘及除尘法	842
九、金属元素的测定	797	三、除湿装置和抽引泵	843
第二节 有机官能团的定量分析	798	四、气体的纯化和吸收剂	843
一、酸碱滴定法	802	第四节 气体的检测方法	846
二、氧化还原滴定法	805	一、气体检测试纸	846
三、沉淀法	807	二、检气管	847
四、滴定测水法	808	三、气体容量法	850
五、气体测量法	808	四、气体分析仪	853
六、专属反应	809	五、常见气体的分析方法	855
七、其他分析方法	810	第五节 空气中有毒组分的分析	856
第三节 生物样品中的定量分析	811	一、大气样品的采集方法	856
一、生物样品中氨基酸含量的定量 分析	811	二、工作场所空气中化学物质的 允许浓度及检测方法	860
二、生物样品中蛋白质的定量分析	813	三、工作场所空气中粉尘容许浓度	868
参考文献	817	四、环境空气质量和空气质量指数	869
<b>第十三章 气体分析</b>	<b>818</b>	参考文献	874
第一节 气体和蒸气的物理化学常数	818	<b>第十四章 水分析</b>	<b>875</b>
一、常见气体和蒸气的密度、熔点和 沸点	818	第一节 样品中水的定量分析	875
二、气体的蒸气压	820	一、气体样品中水的定量分析	875
三、气体的临界常数	828	二、固体或液体样品中水分的定量 分析	879
四、气体的膨胀系数	830	第二节 水中污染物分析	882
第二节 气体分析中的基本计算	831	一、概述	882
一、气体浓度的表示方法及其换算	831	二、水中污染物的分析方法	905
二、气体分析中的计算	832	参考文献	916
三、气体容量分析中的计算	840	<b>主题词索引</b>	<b>917</b>
<b>主题词索引</b>	<b>917</b>	<b>表索引</b>	<b>929</b>
<b>表索引</b>	<b>929</b>		

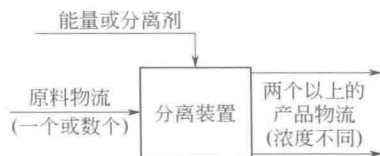
# 第一篇

## 分离与富集

干扰组分的分离、微量和痕量组分的富集及其与主成分的分离是分析化学工作中的重要环节之一。绝大多数物质（不论其是无机物还是有机物）都是以混合状态存在的，分离通常是分析的第一步，分离也是化学实验的重要中间步骤，合成、制备、检测等化学过程都离不开分离。

## 一、分离与富集的依据

Rony 曾言<sup>①</sup>：分离（separation）是一种假设的状态，在这种状态下，物质被分开（isolation）了，即含有  $M$  种化学组分的混合物被分成  $M$  个常量范围。从理论上讲，任何分离过程的目的是希望能把  $M$  个化学组分分成  $M$  个纯的形式，并把它们放在  $M$  个独立的容器中，但这在很多情况下是很难实现的。分离与混合是互为相反的过程，混合是自然界的熵增大过程，能自发进行。因此，分离富集需要消耗能量，还需要有合适的工具和方法。



分离往往需要利用目标物质与共存杂质所特有的某些物理或化学性质的差异才能实现。可以利用的物理性质通常有：力学性质（密度、摩擦系数、表面张力、质量等）；热力学性质（熔点、沸点、临界点、溶解度等）；电磁性质（电导率、介电常数、分子偶极矩、电荷、磁化率等）；传输性质（扩散系数、分子飞行速度、离子淌度、渗透系数）等。可利用的化学性质主要有：热力学性质（反应平衡常数、解离常数、电离电位等）；反应速度性质（反应速率常数）；生物学性质（生物学亲和力、生物学吸附平衡、生物学反应速率常数等）。

分离与富集有相似但也不同：“分离”是将待检测组分从混合物中提出，或将干扰组分从体系中移走，目的是提高后续检测的专一性；而“富集”则是将待检测组分从大量基体物质里集中到一较小体积的溶液中，目的是提高后续检测的灵敏度。在实际操作中，分离与富集又往往是同时进行的：分离掉杂质的同时也浓缩了样品，直接分离待测组分更是富集的过程。

分离主要有单一分离和组分离两种形式。单一分离是将某一组分以纯物质形式分离出来，如工业高纯度产品的制备或对映体的分离。而组分离则是将性质相似的组分一起从复杂基体中分离出来，如石油产品的分离。要将特定组分从复杂样品中提取出来往往需要多种分离手段的综合运用。如动物组织中瘦肉精的分析就需要采取“酸提取→乙醚脱脂→乙酸乙酯萃取→真空旋转蒸发除溶剂→固相萃取净化→离心分离”等多种方法的反复处理方能进行色谱分析。

## 二、分离富集的方法

分离富集的方法可以按被分离组分的性质、分离的过程、分离的装置和传质的不同而分成平衡分离、差速分离和反应分离，这些分离方法的本质都是在复杂样品体系中输入能量（包括合适试剂的化学能），利用合适的手段和工具来实现分离。

（1）平衡分离 利用互不相溶的两个相界面上的平衡关系对气体或液体的均相混合物进行分离。

<sup>①</sup>Peter R. Rony. The Extent of Separation: A Universal Separation Index. Separation Science, 1968, 3(3): 239-248.

(2) 差速分离 利用外加特殊梯度场(重力梯度、压力梯度、温度梯度、浓度梯度、电位梯度),从而利用由气-固、液-固、气-液所构成的均相(或非均相)混合物在相关介质中的传递速率的差异进行分离。当两相密度差较小时,需借用离心装置,采用超离效果更好。

(3) 反应分离 在产物和反应物共存时可利用化学反应将物质进行分离,如利用均匀沉淀法进行的相关沉淀分离。此类反应可以是可逆反应(离子交换所实现的硬水软化等)、不可逆反应(催化反应、有毒有害气体的溶剂吸收富集等)或分解反应(生物降解、废水厌氧菌处理等)。

分离富集的方法还可根据不同需求来分类:

(1) 按被分离物质的量可分为常量分离(工业分离为主)和微量分离(实验室分离为主);

(2) 按操作的方便程度可分为普通分离(如沉淀、萃取、交换、蒸馏、升华等)和特殊分离(如色谱分离、电泳分离、电渗析分离等);

(3) 掩蔽和解蔽虽不是严格意义上的分离操作,但其作用与分离类似,可视为广义的分离方法。

在实际的分离方法选择过程中,首先要考虑分析的任务和测定方法的特点,也要考虑所加入的分离试剂对后续测定的影响(不能引入有害杂质)。在不影响分离富集效果的前提下尽量选用简单快捷步骤少的方法。如果所选方法不能直接除去干扰,需要考虑多种分离方法的组合使用。

### 三、分离效果的评价

分离方法的选用最终是以实现有效分离为目的的,分离方法的好坏理论上可以用回收率、分离系数、富集倍数、准确性、重现性等指标进行评价,同时也要兼顾到操作成本、是否符合绿色化学原则等经济和社会效应指标。

(1) 回收率( $R$ ) 分离后得到的目标组分 A 的总量和原始样品中组分 A 的总量之比。该指标反映的是被分离物在分离过程中的损失情况,是分离方法准确度的表征。

$$R = \frac{\text{分离后测得A的量}}{\text{A的原始量}} \times 100\%$$

不同样品对回收率有不同的要求,含量>1%的通常要求  $R>99.9\%$ ;含量在 0.01%~1%之间的要求  $R>99\%$ ;微量组分(含量<0.01%)要求  $R>95\% \sim 92\%$ (甚至更低);实际分析过程中,75%~110%是可以接受的。

(2) 富集倍数( $R_i$ ) 被分离组分 A 的回收率与基体 B 的回收率的比值。由于分离的本意就是从基体 B 中将分离组分 A 有效地提取出来,因而对 B 的回收率通常很小而对 A 的回收率都较大,所以  $R_i$  通常都很大,可达  $10^4 \sim 10^5$ ,但实际工作中  $R_i$  为  $10^2 \sim 10^3$  也不错了。

$$R_i = \frac{\text{A的回收率}}{\text{B的回收率}}$$

(3) 分离系数( $S_{B/A}$ ) 共存于体系中的共存组分 B 的回收率与目标组分 A 的回收率的比值。 $S_{B/A}$  越小越好。

$$S_{B/A} = \frac{\text{B的回收率}}{\text{A的回收率}} = \frac{R_B}{R_A}$$

# 第一章 萃取分离法

## 第一节 概述

溶剂萃取分离法是将一种溶剂（如有机溶剂）加入待分离溶液（通常为水相）中，利用待分离组分在两相中的分配不同而进入有机相，其他组分仍留在原溶液中，从而达到分离的目的。若使物质由有机相回至水相，则称为反萃取。现在一些新型的萃取法已跳出了溶液萃取的基本模式，开启了一代全新的萃取分离方式。

### 一、分配系数

在一定的温度下，物质 A 在互不相溶的两种溶剂中达到分配平衡时在两相中的活度之比为常数，即为分配定律。

$$A_{\text{水}} \longrightarrow A_{\text{有}}$$
$$K_D = \frac{a_{A_{\text{有}}}}{a_{A_{\text{水}}}}$$

式中  $a_{A_{\text{水}}}$ ——物质 A 在水相中的平衡活度；

$a_{A_{\text{有}}}$ ——物质 A 在有机相中的平衡活度；

$K_D$ ——分配系数，与溶质、溶剂的特性及温度有关。

严格而言，只有当溶质 A 在水溶液中的浓度很小、在两相中的存在形式相同且没有离解和缔合等副反应存在时， $K_D$  在一定温度下才是常数，且与溶质在整个体系中的总浓度无关。在分析工作中，溶质常以浓度表示，则  $K_D$  与溶质在两相中的浓度  $[A_{\text{水}}]$ 、 $[A_{\text{有}}]$  的关系为

$$K_D = \frac{a_{\text{有}}}{a_{\text{水}}} = \frac{\gamma_{\text{有}} [A]_{\text{有}}}{\gamma_{\text{水}} [A]_{\text{水}}}$$

若体系中同时存在组分 A、B 等且都能在两相中发生分配作用，则分配系数  $K_{D(A)}$ 、 $K_{D(B)}$  等值并不因其他组分的存在而改变。

### 二、分配比

在实际分析工作中，溶质在溶液中往往因参与其他化学过程（如配位平衡、酸碱平衡等）而以不同的形态（离子或分子）同时存在，分配定律就不再适用，以分配比（ $D$  或  $K$ ）来表示溶质在两相中的分配更具实际意义。

$$D = \frac{\text{有机相中溶质A的各化学形态的总浓度}}{\text{水相中溶质A的各化学形态的总浓度}} = \frac{\Sigma [A]_{\text{有}}}{\Sigma [A]_{\text{水}}} = \frac{c_{(A)\text{有}}}{c_{(A)\text{水}}}$$

式中  $[A]_{\text{有}}$ 、 $[A]_{\text{水}}$ ——溶质 A 在有机相和水相中的不同化学形态的平衡浓度。

### 三、分离系数

当同一体系中有溶质 A 和 B，其分配比分别为  $D_A$  和  $D_B$ ，两数的比值称为分离系数（ $\beta$ ），



又称分离因数 ( $\beta$ )。

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} = \frac{c_{(A)有}/c_{(A)水}}{c_{(B)有}/c_{(B)水}} = \frac{c_{(A)有}/c_{(B)有}}{c_{(A)水}/c_{(B)水}}$$

当 $\beta=1$ ，即 $D_A=D_B$ 时，A和B不能分离。

当 $\beta>1$ ，即 $D_A>D_B$ 时，A和B可分离，且 $\beta$ 值越大，分离效果越好；

当 $\beta<1$ ，即 $D_A<D_B$ 时，A和B可分离，且 $\beta$ 值越小，分离效果越好。

在形成金属螯合物的体系中，两种金属M、N的分配比主要决定于金属螯合物的稳定常数 ( $K_{MR_n}$  和  $K_{NR_n}$ ) 及所形成螯合物在有机相中的溶解度 ( $s_{MR_n}$  和  $s_{NR_n}$ )，在选定的螯位剂和溶剂的萃取体系中，两种金属离子的分离系数为

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} = \frac{K_{MR_n} s_{MR_n}}{K_{NR_n} s_{NR_n}}$$

故两种金属离子萃取分离的情况不仅取决于它们所形成的螯合物稳定性的差异，同时也受它们所形成的螯合物在有机相中相对溶解度差异的影响。

#### 四、萃取率

在用有机溶剂萃取水溶液中的物质A时，如水溶液的体积为 $V_{水}$ ，有机溶剂的体积为 $V_{有}$ 时，萃取率 ( $E$ ) 为

$$\begin{aligned} E &= \frac{\text{A在有机溶剂中的含量}}{\text{A的总量}} \times 100\% \\ &= \frac{c_{(A)有} V_{有}}{c_{(A)有} V_{有} + c_{(A)水} V_{水}} \times 100\% \\ &= \frac{D}{D + V_{水}/V_{有}} \times 100\% \end{aligned}$$

若用等体积溶剂萃取，即 $V_{水}=V_{有}$ ，则

$$E = \frac{D}{D+1} \times 100\%$$

可见，萃取率由分配比 $D$ 和体积比 $V_{水}/V_{有}$ 所决定， $D$ 越大、 $V_{水}/V_{有}$ 越小，则萃取率越高。如果固定分配比 $D$ 而改变体积比 $V_{水}/V_{有}$ ，虽也可提高萃取率，但收效不显著，且因有机溶剂的体积增大使溶质在有机相中的浓度降低而不利于进一步分离和测定。因而宜采用小体积多次萃取法来提高萃取率，此时，萃取率为

$$E = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + DV_{有}/V_{水}} \right)^n \right] \times 100\% = \left[ 1 - \left( \frac{V_{水}}{DV_{有}/V_{水}} \right)^n \right] \times 100\%$$

#### 五、萃取常数

对螯合物萃取体系



反应的平衡常数，即萃取平衡常数 ( $K_{ex}$ ) 为

$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_{有} [H^+]_{水}^n}{[M^{n+}]_{水} [HL]_{有}^n} = \frac{K_{D(ML_n)} \beta_n}{[K_{D(HL)} K_{HL}^H]^n}$$