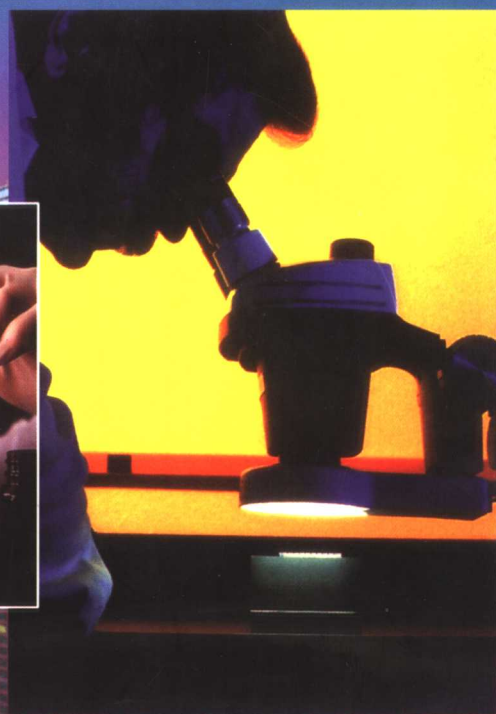




普通高等教育“九五”国家级重点教材
人民警察高等教育规划教材

火灾物证分析

公安部政治部 编



警官教育出版社

人民警察高等教育规划教材
“九五”国家级重点教材

火灾物证分析

公安部政治部 编

警官教育出版社

一九九九年·北京

人民警察高等教育规划教材

“九五”国家级重点教材

火灾物证分析

HUOZAI WUZHENG FENXI

公安部政治部 编

出版发行:警官教育出版社

地 址:北京市西城区木樨地南里公安大学 368 信箱

邮政编码:100038

印 刷:武警学院印刷厂

版 次:1999 年 8 月第 1 版

印 次:1999 年 8 月第 1 次印刷

印 张:30

开 本:787 毫米×1092 毫米 1/16

字 数:715 千字

印 数:0001 册—1500 册

ISBN 7-81062-183-1/D·96

定 价:42.50 元(公安机关 内部发行)

本社图书出现印装质量问题,由发行部负责调换

联系电话:(010)63274348

版权所有 翻印必究

E-mail:cpep@public.bta.net.cn

前 言

为适应公安工作形势、任务和培养公安专门人才的需要,努力提高公安高等教育的质量,根据公安高等教育各专业教学计划和《1995-2000年公安类专业教材建设规划》,我们组织公安机关、公安院校的专家、教授和业务技术骨干编写了一套人民警察高等教育教材,供公安高等院校教学、公安高等教育自学考试和广大公安民警、保卫干部自学使用。

这套教材以马列主义、毛泽东思想和邓小平理论为指导,以国家的法律、法规和公安部的有关文件规定为依据,针对社会主义市场经济对公安工作提出的新要求和人民警察高等教育的规律、特点以及公安工作的实际需要,理论联系实际,总结历史和现实公安工作经验,吸取国内外有关方面的研究成果,参考公安、政法院校有关教材和资料编写而成。在内容上力求正确阐述本学科及其相关学科的基本理论、基本知识和介绍有关资料,既有一定的理论深度,又注重理论与实际的结合,突出基本原理、基本知识在公安工作中的应用,力求使教材具有科学性、先进性、系统性和稳定性,以适应公安高等教育培养人才的需要。

这套教材是按照公安高等教育各专业课程的教学大纲(自学考试大纲)要求,在全国公安类专业教材编审委员会和公安部政治部的统一领导和组织下,分组集体编写的。每门教材经编写组多次研究讨论,集思广益,最后经全国公安类专业教材编审委员会组织的审定会、公安部业务局或聘请有关专家审核定稿。

各公安院校和广大读者在使用教材时,如发现有不当之处,应以国家的方针政策和现行法律、法规为准。

公安部政治部

1999年8月

编者的话

火灾物证分析是火灾事故调查中一项十分重要的工作,目前正面临许多新的课题。一些火灾由于物证分析工作跟不上,缺乏科学的认定依据,致使火灾原因难以确定,事故无法妥善处理。为适应消防部队火灾事故调查工作的需要,培养跨世纪的消防专业技术警官,根据消防工程专业教学计划和本课程教学大纲,在总结十几年教学、科研和分析大量火灾案例的基础上,经过一年多的努力,编写了这本教材。

本教材系统地介绍了火灾物证分析的基础知识、基本原理和基本技能。在内容的选择和编排上,我们力求体现本学科的基本规律,有较强的理论性、系统性和实用性。文字叙述尽量做到简明扼要、通俗易懂。本教材除可作为消防工程专业火灾物证分析课程的教材外,还可供消防部队和科研机构火灾事故调查人员学习参考。

本教材由中国人民武装警察部队学院消防指挥系火因鉴定教研室主任胡建国任主编。参加编写人员有:胡建国副教授(绪论,第四章第四、五节,第六、九章)、任松发教授(第一章至第三章,第四章第一、二、三节)、李建华副教授(第五、七、八章)和张辉讲师(第十章至第十三章)。全书由胡建国负责统稿。

本教材在编写过程中,得到公安部消防局有关部门的指导,公安部沈阳消防科研所的王希庆研究员和公安部天津消防科研所的耿惠民高级工程师对全书内容进行了审阅并提出了宝贵的修改意见,在此一并表示衷心的感谢。

由于我们水平有限,书中难免出现谬误,诚恳地希望广大读者给予批评指正。

编者

1999年8月

目 录

绪 论	(1)
-----	-----

第一篇 化学分析部分

第一章 火灾物证化学分析中常用的分离方法	(7)
第一节 液-液萃取分离法	(7)
第二节 薄层色谱法	(14)
第二章 气态物证的化学分析	(25)
第一节 气态物证存在的状态	(25)
第二节 气态物证的采样	(27)
第三节 气态物证的快速测定方法	(35)
第四节 常见气态物证的分析	(42)
第三章 液态物证的化学分析	(52)
第一节 液态物证的采样与分离净化	(52)
第二节 油类的检验	(55)
第三节 其他常见易燃性液体的检验	(67)
第四章 固态物证的化学分析	(75)
第一节 固态物证的提取	(75)
第二节 塑料的鉴定	(76)
第三节 炸药的鉴定	(88)
第四节 混凝土受热温度的鉴定	(98)

第二篇 仪器分析部分

第五章 热分析鉴定	(107)
第一节 热分析简介	(107)
第二节 差热分析	(120)
第三节 差示扫描量热法	(134)
第四节 联用技术	(138)
第五节 热分析在火灾物证鉴定中的应用	(140)
第六章 色谱分析法	(152)
第一节 色谱分析法及其特点	(152)
第二节 气相色谱法	(154)

第三节	固定相	(161)
第四节	检测器	(173)
第五节	气相色谱理论与柱操作条件的选择	(180)
第六节	定性与定量分析	(188)
第七节	高效液相色谱	(194)
第八节	色谱分析法在火灾物证鉴定中的应用	(199)
第七章	原子光谱分析	(211)
第一节	光谱分析法概要	(211)
第二节	原子发射光谱法	(213)
第三节	原子吸收光谱法	(229)
第八章	分子吸收光谱分析	(237)
第一节	分子吸收光谱简介	(237)
第二节	紫外及可见吸收光谱法	(238)
第三节	红外吸收光谱法	(251)
第九章	现代仪器分析方法简介	(273)
第一节	核磁共振	(273)
第二节	质谱	(287)

第三篇 金相分析部分

第十章	金属材料科学的基本理论	(298)
第一节	金属的结构	(298)
第二节	金属的结晶	(311)
第三节	金属的塑性变形和再结晶	(318)
第四节	二元合金相图	(325)
第五节	铁碳合金相图	(333)
第六节	钢的热处理	(345)
第十一章	光学金相显微分析技术	(357)
第一节	金相试样的制备	(357)
第二节	金相显微镜	(369)
第三节	金相试样的观察	(381)
第四节	金相显微照相	(387)
第五节	显微组织的定量分析	(392)
第十二章	电气火灾原因的鉴定	(405)
第一节	常用导电材料和电热材料	(405)
第二节	电气线路火灾的鉴定	(411)
第三节	常用电器火灾的鉴定	(424)
第十三章	电子显微分析技术	(446)
第一节	透射电子显微分析技术	(446)

第二节	扫描电子显微分析技术.....	(450)
第三节	俄歇能谱显微分析技术.....	(456)
参考文献.....		(461)

绪 论

火灾物证分析在火灾事故调查中具有重要作用,这项法律性和专业性很强的分析技术从无到有,逐步发展建立起来,有力地促进了火灾事故调查工作的开展。

一、火灾物证分析的概念和特点

火灾是一个复杂的物理和化学过程。在这个过程中,由于物质燃烧、热辐射等火灾的破坏作用,一些可燃物发生了质的变化,只留下炭化物、烟尘、灰烬;一些物质发生了熔融、变形、变色、断裂、移位等物理变化。发生火灾的原因不同,燃烧的物质种类以及燃烧的条件、时间长短和激烈程度不同,火灾造成的破坏程度和火灾现场的状态千差万别。

火灾痕迹物证是指能够证明火灾发生的原因和经过的一切物品,包括由于火灾的发生和发展而使火场上原有物品产生的一切变化和变动。在火灾诸证据中,从火灾现场直接提取的痕迹物证是最客观和最具有说服力的。一般来说,痕迹与物证是有区别的,痕迹是由于物体之间的相互作用、火灾的热辐射或烟气流动等在物体上所留下的印痕,或者由此而形成的物体之间的相对位置关系。它是以形状、大小、结构、颜色、状态等直观形貌特征起证明作用的,如“V”字形烟熏痕迹证明起火点的位置,室内木质桌椅的倾倒方向指明火源的方位等。火灾痕迹是火灾证据之一,其分析方法多采用直观或微观检验、比对的方法,并且需要丰富的实践经验。而物证还具有物质的内在属性,如组成、物理化学性质等,并依此属性证明火灾中的某些问题,需要采用化学或者仪器分析的方法。但也不尽然,许多情况下,痕迹依附在物质载体上,则这个物质载体就成为物证,并以形貌特征和物质属性共同起到证明作用。例如,金属导线的熔痕,从其形态、金相结构和组成上都能起到一定的证明作用。因此,有时火灾痕迹和物证并不严格区分,而是统称为火灾痕迹物证或火灾物证,其共同的特点就是对火灾的发生和发展具有一定的证明作用,其分析方法也是多种多样的。

火灾物证分析就是根据火灾的特点和规律,采用各种分析方法和技术手段,对火灾物证进行物理、化学、光学、机械、结构、形态等方面的检测,并根据对检验结果的分析和判断,得到证明火灾起因、引火物种类、起火方式、火灾温度等有关火灾信息的直接或间接证据的分析方法。

火灾物证分析的主要任务是查明痕迹物证的物质组成、含量、结构、火灾危险性参数、痕迹形成条件及原因等,以提供证明火灾原因的客观和科学认定依据。如分析起火点残留物中是否含有引起燃烧的易燃、自燃性的物质成分;分析火场燃烧烟痕中的挥发性组分、热分析产物,以鉴定火场中引起燃烧的原始物质的种类;测定混合物中各组分的含量,确定其能否发生自燃、爆炸或起火燃烧;测定某种物质的自燃点、燃点、闪点、分解温度、分解热、爆炸极限等火灾危险性参数;分析金属等固态物证的熔痕及金相显微组织特征,确定其受热及形成条件等。

火灾物证分析的主要特点:其一是分析对象广泛,需要采用的分析方法和技术手段多,几乎包括所有的现代分析技术,许多情况下,需要用几种分析方法对同一物证从各个侧面进

行分析,以保证鉴定结果的科学性、可靠性;其二是鉴定结果具有法律的严肃性和权威性,物证分析鉴定结论在火灾证据中最具有客观代表性,也是火灾事故调查中的主要证据之一(但不是唯一定案依据),物证分析鉴定的结果直接影响到火灾原因调查的结论和对火灾责任者的处理;其三是时间紧、任务重,火灾发生后,为尽快清理现场,恢复正常的生产和生活秩序,需要在尽可能短的时间内对火灾物证作出鉴定结论,以确定火灾原因。

二、火灾物证分析工作的过程

火灾物证分析工作是火灾事故调查工作的重要内容,是形成科学鉴定结论的基础。其分析过程如下:

(一)物证的采集

采集火灾物证是按照火灾现场勘查程序 and 规定,对火场上发现的痕迹物证的提取过程。正确地采集火灾物证是获得正确鉴定结论的前提。火灾物证的采集一般由火灾调查人员在现场勘查过程中进行。所采集的痕迹物证必须是与火灾有关的、从现场实际提取的。为确保其客观性并符合法律要求,在提取物证前要进行实地拍照和相应记录。采集物证检材的数量应满足检验和复检的要求。采集火灾物证是一项既艰苦又细致的工作,在火灾现场提取物证时,要做到全面、客观、一丝不苟,对于松散易碎的物品应细心收集,尽可能保持其现场原貌;对于烟痕应细心剥离和收集;对于易挥发的物证应采取密封措施;对于吸附、渗透到泥土和纤维中的液体试样应连同其载体一并采集。

采集的试样应分别盛装。包装物的外面应标明采集地点、试样名称或编号、数量、形态、采集方法、采集时间和采集条件等。

(二)物证的送检

将物证送交有关部门检验鉴定时,送检机关(如消防支队)需出具委托公函,写明送检样品名称、数量、检验项目、检验目的和要求,并由送检人(现场勘查的参加人员)向鉴定人员介绍火灾主要案情和物证提取过程等。

(三)物证的鉴定

火灾物证鉴定工作一般由专门的鉴定机构进行,必要时也可聘请具有专门知识的人员协助鉴定。鉴定人必须具有鉴定员以上职称的专业技术人员担任。鉴定人必须坚持实事求是的原则,忠实于事实真相,运用科学的方法,不受任何外界因素的影响,客观公正地作出鉴定结论。

1. 受理鉴定

受理鉴定的手续是查验送检单位委托公函,听取送检人员介绍火灾情况和鉴定要求,查验检材是否符合鉴定条件,核对其名称、数量。根据查验情况,确定是否接受委托、修改鉴定要求或补送检材。接受委托后,由送检人填写《委托鉴定登记表》。

2. 制定鉴定方案

根据送检单位要求和检材的具体情况,结合初步判断的结果、实验设备的特点和鉴定人员的特长,确定出使用检材的数量、采用的鉴定方法和程序。消耗性的检材要注意留存,以备复检。检材过少无法留存的,应事先征得送检单位同意,并在委托登记表中注明。鉴定的一般原则是:先宏观后微观,先无损后有损,先有机后无机,先定性后定量,由简到繁,由小到大。运用多种技术手段和检验方法,对检材进行鉴定。

3. 鉴定的实施

火灾物证的鉴定包括预检、分别检验、比对检验、综合评断。每个程序都应作出详细的客观记录。

预检是对检材的准备过程。现场提取的各种物证在检验前必须进行适当地预处理,才能使其符合检验条件,例如分析试样的截取,所选取的试样必须是反映火场信息量最多,而且具有一定的代表性;又如试样的提取和净化,由于火灾的热作用,可燃材料的原始成分保存甚少,有时浓度低于检测仪器的检测极限,需对试样进行提取和富集,常用的方法有溶剂萃取法、挥发蒸馏法、沉淀分离法等。另外,对于破坏物证外貌的检验方法,应在检验前进行拍照,必要时还应放置比例尺。

分别检验是对检材采用多种分析方法,通过各种参数的测定,从各个侧面进行分析鉴定的过程。采用仪器分析方法时,应注明所用仪器的型号,规格和分析操作条件。各种检验鉴定的结果是综合评断的客观依据。

比对检验是将待检试样与标准试样在相同鉴定条件下,比较其痕迹特征,或者测定比较其某些性能参数,以认定其同一性,检验中应注意操作条件的一致性,以确保检验结果的可比性。

综合评断是根据各种理化检验结果,在对各种测试结果给出合乎逻辑解释的基础上,结合现场情况所作出的综合鉴定结论。综合评断应采取谨慎负责的态度,客观、辩证地分析各种检验结果,作出符合事实的科学结论。结论用语应简明扼要、客观准确,不应模糊不清或模棱两可。例如,比对检验的结论,一般是“相同”、“不相同”或“同一”。当检材与标样之间主要成分或主要特征一致,而外部一些特征的差异可根据火场的情况作出合理的解释时,可作“相同”的结论;若检材与标本之间的一个或几个主要特征存在本质的差异,即使外部有些特征偶尔相符,也应视为“不相同”;如果检材与标样之间的成分、理化性质相同,其他的特征(如特殊的杂质、痕迹等)也相符时,可作“同一”的结论。

在鉴定中,由于技术水平或设备条件的限制,作不出结论,需要进行复核或重新鉴定的,应及时送交上级技术鉴定部门或其它有关部门复核或重新组织鉴定。复核鉴定,除按规定办理委托鉴定手续外,送检单位还应提供原鉴定书或检验报告,并说明要求复核的原因。

鉴定中遇有重大疑难问题或鉴定结论有分歧时,可邀请有关人员进行鉴定“会诊”。

(四)火灾技术鉴定书

火灾技术鉴定书又称鉴定报告,是火灾事故调查的证据之一。其主要内容包括绪论、检验、论证和结论四部分。

绪论:收检日期,送检单位,送检人,简要案情,检材名称、种类、数量、提取方法、载体及包装、运输情况,鉴定目的和要求。

检验:检材和标样的形态、色质、大小,检验、鉴定的步骤、方法、手段、数据、特征图形。

论证:对检材发现的特征、数据进行综合评断,论述结论的科学依据。

结论:鉴定的结果。

鉴定书由鉴定人签名,注明技术职称,并加盖“火灾技术鉴定专用章”。

鉴定结束后,应将鉴定书连同剩余的检材一并发还送检单位。鉴定单位需要留用进行研究时,应征得送检单位的同意,并商定留用时限和保管、销毁的责任。

三、《火灾物证分析》的主要内容

《火灾物证分析》是分析化学、痕迹学、证据学、刑事侦察学等学科知识和技术与火灾事

故调查工作的实际紧密结合,经逐步发展和完善起来的一门新的分析技术。经过十几年的教学、科研和实际工作的检验,它逐渐具有了消防专业的特色。从目前火灾物证分析的技术手段来划分,它主要由化学分析和仪器分析构成,金相分析应属于仪器分析的一部分,但考虑到金相分析方法在火灾物证分析中的特定研究对象和需要的金属学方面的基础知识,本书按照化学分析、仪器分析、金相分析的内容编排,并按照相关内容分为三篇。

火灾物证分析的化学分析(第一篇)是以分析化学的理论为基础,参照刑事技术专业的物证化学分析方法,结合火灾物证鉴定工作的实际而编写的。本篇内容分为四章(第一章至第四章),主要介绍了物证的采集、分离、净化和富集方法;根据特征化学反应鉴定火灾物证所含物质的种类、化学组成、含量,以及与火灾有关的一些性能参数。化学分析的理论 and 物证处理方法也是仪器分析的基础。

火灾物证分析的仪器分析(第二篇)是以物质的理化参数测定为基础,利用仪器分析的方法,确定火灾物证所含物质的种类、含量、结构等,以提供证明火灾原因的有关信息。本篇内容分为五章(第五章至第九章),系统介绍了热分析、色谱、光谱等鉴定方法的基本原理、基础知识和基本方法以及在物证鉴定中的应用。

火灾物证分析的金相分析(第三篇)是以金属材料科学为理论基础,根据受热方式、条件与金属熔痕及显微组织的对应关系,采用光学金相显微镜和电子显微镜分析手段,分析金属火灾痕迹的成因,获取证明起火原因、火灾温度等火灾信息的一门分析技术。本篇内容分为四章(第十章至第十三章),主要介绍了金属材料科学的基本理论,光学和电子金相显微分析技术的基本原理、方法,以及在常见电气火灾原因鉴定中的应用等。其分析的对象主要为火场中的金属材料或构件。金相分析方法在火灾原因技术鉴定,尤其是电气火灾原因鉴定中具有重要作用。

四、《火灾物证分析》的特点及学习方法

本书所述的分析方法是实际工作中常用的和有效的,有些方法还特别适合于火灾痕量物证的分析。在介绍每种分析方法时,注重于读者对基础知识、基本原理、基本方法的掌握,同时也紧密联系火灾物证鉴定工作的实际,融知识性和专业性于一体,内容简明扼要,通俗易懂,便于自学。本书采用分类编排的方法,系统性较强,便于广大读者学习和查找有关内容,既可以作为教材,也可以作为工具书使用。在编写过程中还注重各种分析方法的比较和对分析结果的评价,便于广大读者对分析方法的选择和对分析结果正确性的判断和比较。

在学习中既要掌握基本理论,也要掌握一定的实验方法,以及在火灾物证鉴定中的实际应用技术,注重动手能力的培养;注意各种分析方法的共性和特点,如光谱分析中应抓住能级跃迁这一共同点,注意区分不同的能级跃迁所产生的紫外、可见光、红外、核磁共振波谱的特点,注意各种分析方法所适应的分析对象,以便于对知识的系统理解和掌握。

五、火灾物证分析技术的发展方向

随着《中华人民共和国消防法》及相关法律法规制度的实施,科学技术水平的日益提高,火灾物证分析作为火灾事故调查中法律性、科学性较强的一项工作,在自身的发展建设中必将向着法制化、科学化、现代化方向发展。

火灾物证分析鉴定的法制化是以国家的法律作为前提和保障的,也是火灾物证鉴定工作发展到一定水平的标志。我国已经建立了国家级火灾原因鉴定中心,火灾物证鉴定已被广大消防工作者所重视。随着法律制度的不断完善,火灾物证分析鉴定在火灾事故调查中

越来越显示出重要性,火灾物证分析各环节的工作向着法制化方向发展是必然的趋势。

火灾物证分析的科学性决定了其在火灾事故调查中的重要地位,火灾物证鉴定结论必须是客观、公正、符合火灾实际情况的,只有这样,才能具有法律上的权威性。为此,火灾分析工作者除了自身应具备相应的科学理论知识和学术水平、丰富的消防实际工作经验以外,还应具有严谨的科学态度和敬业精神,严格按科学规律和规章制度办事,并运用高新科技手段和方法才能作出忠于事实真相的鉴定结论。除此以外,火灾物证分析所采用的程序、方法等在不断总结经验的基础上,也会趋于合理化、科学化。

随着仪器分析技术的不断发展,电子计算机技术的广泛应用,火灾物证分析的现代化程度将日益提高,火灾物证分析工作必将迈上新的高度。

第一篇

化学分析部分

第一章 火灾物证化学分析中常用的分离方法

如果一种分析方法具有特效性,即只有样品中的待测组分才发生分析反应或响应,那么这种分析方法应该是最理想的。然而,具有特效性的分析方法并不多。控制分析溶液的酸度或加入掩蔽剂等手段是提高分析方法选择性的有效途径,但当这些手段都不能奏效时,就需要采用分离技术,将待测组分与干扰组分分离。

从火灾现场采取的火灾物证大多数是混合物,待测组分含量往往很低,所以在进行分析之前,一般要采用适当的方法进行分离和富集。

在分离过程中,最重要的是要知道被测组分回收率的大小。回收率是被测组分分离后测得的量所占原来量的百分比。

回收率当然愈高愈好。在实际工作中,被测组分含量不同,对回收率的要求也不同。在一般情况下,对于含量在1%以上的组分,回收率应在99%以上;对于微量组分,回收率为95%、90%或更低一些也是允许的。

分析化学领域中所采用的分离和富集的方法很多,根据火灾物证分析的需要,在此主要介绍液-液萃取分离法和薄层色谱法。

第一节 液-液萃取分离法

液-液萃取分离法又叫溶剂萃取分离法,一般简称为萃取分离法。这种方法是利用与水不相混溶的有机溶剂同试液一起振荡,使一些组分进入有机相中,另一些组分仍留在水相中,从而达到分离的目的。

萃取分离法既适用于常量组分的分离和纯化,又适用于微量组分的富集。在火灾物证分析中萃取法是对检材进行分离和富集的最常用的分离方法之一。例如,散布在水中、土壤中、烟痕中、布和其它纤维中的少量易燃、易爆性油类物质就需要采取溶剂萃取法对其进行分离和富集。如果被萃取的组分是一种有色化合物,还可以在有机相中进行比色分析,这叫萃取光度法,萃取光度法有较高的灵敏度和选择性。

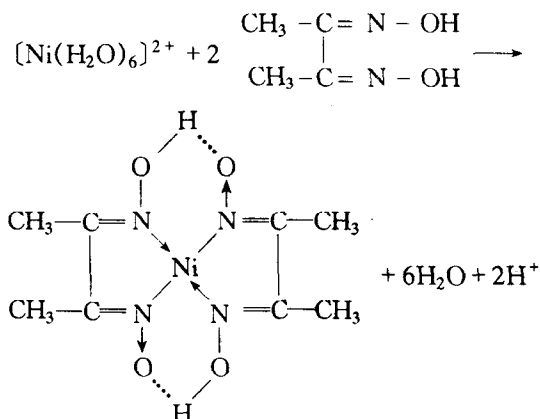
萃取分离法设备简单,操作快速,分离效果好,因而应用非常广泛。该方法的不足之处,就是手工操作工作量大,而且经常要接触一些有毒的和易燃、易挥发的有机溶剂,这就使它的应用受到限制。

一、萃取的基本原理

(一)萃取过程的本质

一些物质,如 NaCl 、 ZnSO_4 、蔗糖等易溶于水,通常把这类物质易溶于水而难溶于有机溶剂的性质叫物质的亲水性;许多有机化合物,如油脂、萘等却难溶于水而易溶于有机溶剂,把这种性质叫物质的疏水性。如果要在水溶液中将一些无机离子萃取到有机溶剂中,必须设法将其亲水性转化为疏水性。可见萃取的过程就是将物质由亲水性转化为疏水性的过程。

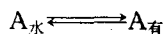
现在以 Ni^{2+} 的萃取为例,说明它是怎样由亲水性转化为疏水性的。 Ni^{2+} 在水溶液中以 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的形式存在,是亲水性的,要转化为疏水性必须中和其中的正电荷,引入疏水基团取代水分子,使其形成疏水性的、能溶于有机溶剂的化合物。为此可在氨性溶液中($\text{pH} \approx 9$),加入丁二酮肟使其与 Ni^{2+} 形成螯合物:



形成的螯合物不带电荷,且 Ni^{2+} 被疏水的丁二酮肟分子包围,因此具有疏水性,能被氯仿等有机溶剂萃取。有时需要把有机相中的物质再转入水相,如在上述镍—丁二酮肟螯合物的氯仿溶液中加入盐酸,使盐酸浓度为 $0.5 \sim 1\text{M}$,则螯合物被破坏, Ni^{2+} 又恢复了它的亲水性,从有机相返回水相中,这一过程称为反萃取。萃取和反萃取配合使用能提高萃取分离的选择性。

(二) 分配定律

物质在水相中和有机相中都有一定的溶解度。亲水性强的物质在水相中的溶解度大,在有机相中的溶解度较小;疏水性强的物质则与此相反。当溶质 A 与两种互不混溶的溶剂相接触时(这两种溶剂中一种是水,而另一种是与水不相混溶的有机溶剂),物质 A 就分配在这两种溶剂中而建立一种平衡:



当平衡时,物质 A 在两相中的浓度之比为一常数,以 K_D 表示,即:

$$K_D = \frac{[\text{A}]_{\text{有}}}{[\text{A}]_{\text{水}}} \quad (1-1)$$

$[\text{A}]_{\text{水}}$ 、 $[\text{A}]_{\text{有}}$ 分别表示物质 A 在水相和有机相中的浓度。 K_D 的值只随温度变化而变化,而与所用溶剂的体积及物质质量无关,这一关系称为分配定律。我们把 K_D 叫分配系数。 K_D 值愈大,则说明物质越容易进入有机相。例如,碘在四氯化碳和水中的分配系数相当大(大约等于 85),因此碘的水溶液用四氯化碳去萃取时,绝大部分碘进入四氯化碳层而与其它物质分离。

(三) 分配比

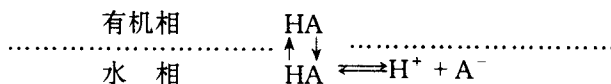
实验证明,分配定律只有在物质的浓度较低,且物质在两相中的存在形式相同,即物质在溶剂中不发生缔合、聚合、离解等化学反应的情况下才能适用。实际上,常遇到的物质在水相和有机相中具有多种存在形式。通常把溶质在有机相中各种存在形式的总浓度 $C_{\text{有}}$ 与在水相中各种存在形式的总浓度 $C_{\text{水}}$ 之比称为分配比。用 D 表示:

$$D = \frac{C_{\text{有}}}{C_{\text{水}}} \quad (1-2)$$

分配比与分配系数不同,它随被萃取物的浓度、溶液的酸度等条件不同而不同。只有在简单的萃取体系中,被萃取物在两相中的存在形式相同的稀溶液中,分配比 D 才等于分配系数 K_D 。例如,用四氯化碳萃取碘的水溶液,碘在水相和有机相中存在形式相同,则 K_D 和 D 相等:

$$K_D = D = \frac{[I_2]_{\text{有}}}{[I_2]_{\text{水}}}$$

然而,在复杂体系中, K_D 和 D 就不相同了。为此我们考虑用有机溶剂从水溶液中萃取一有机弱酸(HA)的情况。HA 在水相中可离解为 H^+ 和 A^- , 两种离子都不溶于有机相中。HA 在两相中分配情况如下:



达到平衡时:

$$K_D = \frac{[HA]_{\text{有}}}{[HA]_{\text{水}}} \quad (1)$$

$$K_a = \frac{[H^+]_{\text{水}} \cdot [A^-]_{\text{水}}}{[HA]_{\text{水}}} \quad (2)$$

K_a 为弱酸 HA 在水中的电离常数。而分配比为:

$$D = \frac{[HA]_{\text{有}}}{[HA]_{\text{水}} + [A^-]_{\text{水}}} \quad (3)$$

$$\text{由(1)得:} \quad [HA]_{\text{有}} = K_D \cdot [HA]_{\text{水}} \quad (4)$$

$$\text{由(2)得:} \quad [A^-]_{\text{水}} = \frac{K_a \cdot [HA]_{\text{水}}}{[H^+]_{\text{水}}} \quad (5)$$

将(4)、(5)代入(3)中并整理得到:

$$D = \frac{K_D \cdot [H^+]_{\text{水}}}{K_a + [H^+]_{\text{水}}} \quad (6)$$

由(6)式可以看出,分配比是溶液中 H^+ 浓度的函数。当 $[H^+] \gg K_a$ 时(强酸性溶液中萃取弱酸):

$$D \approx K_D \quad (7)$$

当 $[H^+] \ll K_a$ 时:

$$D = \frac{K_D [H^+]}{K_a} \quad (8)$$

对(8)取对数得:

$$\lg D = \lg K_D - \lg K_a + \lg [H^+]$$

$$\text{即:} \quad \lg D = \text{常数} - \text{pH} \quad (9)$$

例如,用乙醚萃取某脂肪酸($K_a \approx 10^{-5}$, $K_D = 10^3$),将所得结果以 pH 对 $\lg D$ 作图。结果如图 1-1 所示。

由图可知,在 $\text{pH} \leq 3$ 的强酸性溶液中分配比基本为一常数,约等于 K_D 。在 $\text{pH} > 5$ 的